中華民國第54屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組　化學科

030211

石英砂表面修飾幾丁聚醣對金屬離子競爭吸附之探討

學校名稱：宜蘭縣立復興國民中學

作者：	指導老師：
國三 林鉉婷 國三 鄭全翊 國三 陳瑋軒	陳信璁 黃立宇

關鍵詞：幾丁聚醣、競爭吸附、石英砂

摘要

本實驗先選擇三種不同的石英砂顆粒，測量在水中的沉降速度及密度，選擇最適當的石英砂顆粒，蝦殼經去乙醯化反應後得到幾丁聚醣，溶於弱酸中，將石英砂顆粒，表面包覆 SiO_2，表面接附幾丁聚醣，製成石英砂幾丁聚醣顆粒，傳統都以 Fe_3O_4 為載體，表面接附官能基進化學反應，但 Fe_3O_4 易受到氧化或酸蝕而崩解且較為昂貴，實驗發現，抗酸鹼的能力較 Fe_3O_4 為佳，且石英砂相對便宜；實驗室中的廢水是許多金屬離子混合，本實驗探討 NaCl 和 Zn^{2+} 對 Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 吸附的影響，發現 NaCl 會因庫倫力對金屬離子的吸附產生影響，Zn^{2+} 會和 Cu^{2+}、Cr^{3+} 競爭錯合位址，由於離子半徑和帶電量相同的影響，Zn^{2+} 對 Cu^{2+} 吸附的影響較 Cr^{3+} 大，溶液中如果有離子競爭吸附時，目標吸附的重金屬離子移除率會有顯著的下降。

壹、研究動機

一次科學探究的課程中，我們試著製作之前學長姐的幾丁聚醣包覆鐵粉，對銅離子進行吸附實驗，初期使用的效果相當不錯，但放置一個多月後，我們發現居然有部分的粒子嚴重鏽蝕甚至崩解，原因是因為表面的二氧化矽剝落，或者是一開始二氧化矽並沒有包覆完整，導致其中的鐵粉生鏽，無法長久使用，如果裡面包覆的不會氧化且價格較鐵粉低廉的物質，可以使粒子使用長久且更有經濟價值；實驗室中的廢水不是只有一種金屬離子，我們也想了解廢液中如果有多種的金屬離子，對目標移除的重金屬離子會有怎樣的影響，開始了這次的實驗。

貳、研究目的

一、從蝦殼中萃取出幾丁質，經過去乙醯化產生幾丁聚醣。
三、探討幾丁聚醣分子修飾石英砂的狀況，製成石英砂幾丁聚醣顆粒。
三、了解石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子吸附能力的探討。
四、了解石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子競爭吸附的比較。

參、研究原理及方法

一、重金屬離子

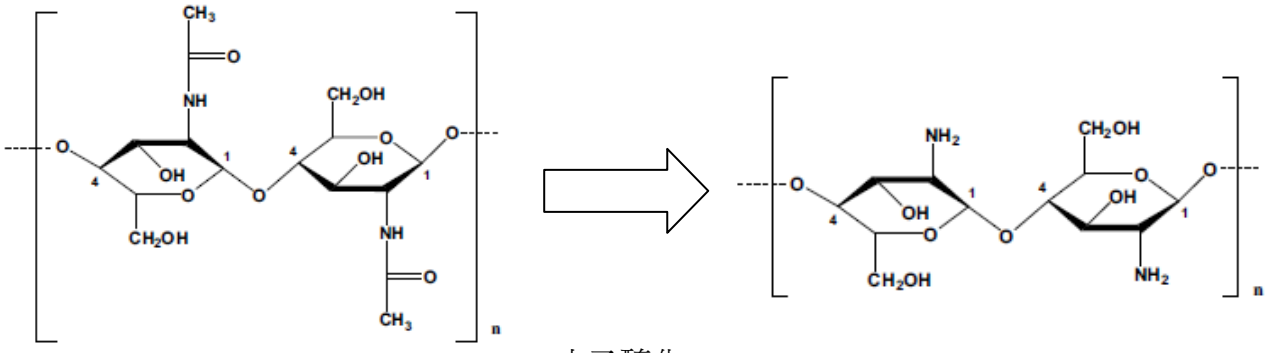
重金屬有許多種不同的定義。在日常生活中提到的重金屬多半是以環境污染領域的定義為準，對生物有明顯毒性的金屬或類金屬元素就視為重金屬，本實驗所說的重金屬主要是指對生物有明顯毒性的金屬元素或類金屬元素，如汞、鎘、鉛、鉻、鋅、銅、鈷、鎳、錫、砷等，此類污染物不易被微生物降解。

二、石英砂

石英砂是一種非金屬礦物質，是一種堅硬、耐磨、化學性能穩定的矽酸鹽礦物，
其主要礦物成分是 SiO2，石英砂的顏色為乳白色、或無色半透明狀，硬度 7，
石英砂是重要的工業礦物原料，非化學危險品，廣泛用於玻璃、鑄造、陶瓷及耐火材料、
冶煉矽鐵、冶金熔劑、冶金、建築、化工、塑膠、橡膠、磨料等工業。

三、幾丁聚醣

幾丁質是以 N-乙醯葡萄糖胺($C_8H_{15}NO_6$)為基本材料構成的巨大分子，將幾丁質在鹼性溶液裡加熱，可以轉化成另一種物質,也就是俗稱為甲殼素的幾丁聚醣($(C_6H_{11}O_4N)n$)在此過程中,幾丁質分子裡的乙醯基($-CH_3CO$)被移除，只剩下以葡萄糖胺($C_6H_{13}NO_5$)為組成單位所構成的長鏈。



去乙醯化

肆、研究設備及器材

(實驗器材)：電子秤、磨粉機、刮杓、量筒、試管、滴管、稱量紙、試管刷、分光光度計、往復恆溫震盪器、pH 計、低溫循環水槽、電動攪拌器、乾燥箱。

(實驗藥品)：三種不同種類石英砂、蝦殼、鹽酸(HCl)、四氧化三鐵(Fe_3O_4) 、氨水(NH_4OH) 、氫氧化鈉(NaOH) 、、鉬酸銨($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$)、乙醇($C_2H_5OH$) 、硫酸($H_2SO_4$) 、硫酸銅($CuSO_4$)、矽酸鈉($NaO\cdot NSiO_2$)、硝酸鉻($Cr(NO_3)_3$)

伍、實驗步驟

根據實驗目的及原理，我們設計以下的實驗

實驗一：石英砂粒徑及沉降速度的比較

1. 分別選取 3 種不同種類石英砂，將其編號分別為 A、B、C。
2. 置於顯微鏡底下觀察。
3. 將上述 3 種石英砂以清水反覆清洗，並過濾雜質。
4. 取大量筒加滿水，測量水柱高度，測量三種石英砂顆粒在水中的沉降時間。
5. 分別各量取 5g 石英砂，以排水法測量體積。

實驗二 製作石英砂幾丁聚醣顆粒

1. 將 100g 的蝦殼洗乾淨、烘乾，置於 100mL 2M 的鹽酸中一天，去掉碳酸鈣(產生二氧化碳)。
2. 取出蝦殼，用蒸餾水沖洗，直到蝦殼變成中性(pH 大約是 7)。
3. 靜置於 100mL 2.5M 的氫氧化鈉一天,去掉蛋白質，放入乾燥箱以 120℃烘乾。
4. 重複步驟二，以磨粉機磨成粉得到幾丁質粉末。
5. 取 10g 已去蛋白、去碳酸鈣的幾丁質，加入莫耳濃度 8M 的 NaOH 100mL，在攝氏 130 度下加熱 3 小時。
6. 將反應物倒入大燒杯加水使其反應停止。
7. 再反覆過濾以清水清洗，待其 pH 值降至 8 以下。
8. 將已去乙醯化的幾丁聚醣過濾泡入 1M 的醋酸中。
9. 在 1080ml 的蒸餾水中，取 20g 的石英砂混合，再加入 1M NaOH 混合液調其至 pH 9 並加熱。
10. 當加熱至 90℃時加入 10%矽酸鈉水溶液 120ml，攪拌 30 分鐘，再加入 2.5M H_2SO_4 調整至 pH 6，再攪拌 30 分鐘。
11. 將反應物以酒精與蒸餾水清洗，並放入乾燥箱中以 120℃烘乾。
12. 將得到的乾燥粒子，泡入溶有去乙醯化的幾丁聚醣醋酸溶液中，放置 24 小時，製成石英砂幾丁聚醣顆粒。
13. 取乾淨石英砂重複步驟 12。
14. 取 20g Fe_3O_4 重複步驟 1 至步驟 12。
15. 取步驟 12、步驟 13、步驟 14 所製造粒子 0.2g，分別加入 pH 值 2 ~ 12 的溶液 200ml，震盪 24 小時，取上層溶液 25ml，加入 1ml 的鉬酸銨及 0.5ml 的 HCl，將分光光度計波長調整至 490nm，測量其吸收度。
16. 分別取步驟 12、步驟 13、步驟 14 所製造粒子 0.2g，加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，24 小時後，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL 以分光光度計測量銅離子濃度。
17. 分別取步驟 12、步驟 13、步驟 14 所製造粒子 0.2g，加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，24 小時後，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量銅離子濃度。

實驗三　石英砂幾丁聚醣顆粒對銅離子的競爭吸附

1. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200ml 的銅離子溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
2. 調配 200ppm、200ml 的銅離子溶液 5 杯，並於此 5 杯溶液加入 NaCl，使這 5 杯銅離子溶液的 NaCl 濃度分別為 0.2(M)、0.4(M)、0.6(M)、0.8(M)、1.0(M)，取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別放五上述 5 杯溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
3. 調配 200ppm、200ml 的銅離子溶液 5 杯，並於此 5 杯溶液加入 $ZnSO_4$，使這 5 杯銅離子溶液的 $ZnSO_4$ 濃度分別為 0.2(M)、0.4(M)、0.6(M)、0.8(M)、1.0(M)，取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，，分別放五上述 5 杯溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。

實驗四 不同環境下石英砂幾丁聚醣顆粒對銅離子的競爭吸附

1. 以硫酸及氫氧化鈉調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 銅離子溶液 200mL，分別加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
2. 調製 10 杯 200ml 溶液，其中 NaCl 濃度為 0.2(M)、銅離子濃度為 200ppm，再以硫酸及氫氧化鈉使上述 10 杯溶液的 pH 值分別為(3~12)，加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
3. 調製 10 杯 200ml 溶液，其中 $ZnSO_4$ 濃度為 0.2(M)、銅離子濃度為 200ppm，再以硫酸及氫氧化鈉使上述 10 杯溶液的 pH 值分別為(3~12)，加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
4. 取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的銅離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
5. 調製 7 杯 200ml 溶液，其中 NaCl 濃度為 0.2(M)、銅離子濃度為 200ppm，放入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
6. 調製 7 杯 200ml 溶液，其中 $ZnSO_4$ 濃度為 0.2(M)、銅離子濃度為 200ppm，放入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，加入濃氨水 5mL，以分光光度計測量銅離子濃度。

實驗五　石英砂幾丁聚醣顆粒對鉻離子的競爭吸附

1. 取 0.2g、0.4g、0.6g、0.8g、1.0g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200ml 的鉻離子溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
2. 調配 200ppm、200ml 的鉻離子溶液 5 杯，並於此 5 杯溶液加入 NaCl，使這 5 杯鉻離子溶液的 NaCl 濃度分別為 0.2(M)、0.4(M)、0.6(M)、0.8(M)、1.0(M)，取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別放五上述 5 杯溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
3. 調配 200ppm、200ml 的鉻離子溶液 5 杯，並於此 5 杯溶液加入 $ZnSO_4$，使這 5 杯鉻離子溶液的 $ZnSO_4$ 濃度分別為 0.2(M)、0.4(M)、0.6(M)、0.8(M)、1.0(M)，取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別放五上述 5 杯溶液中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。

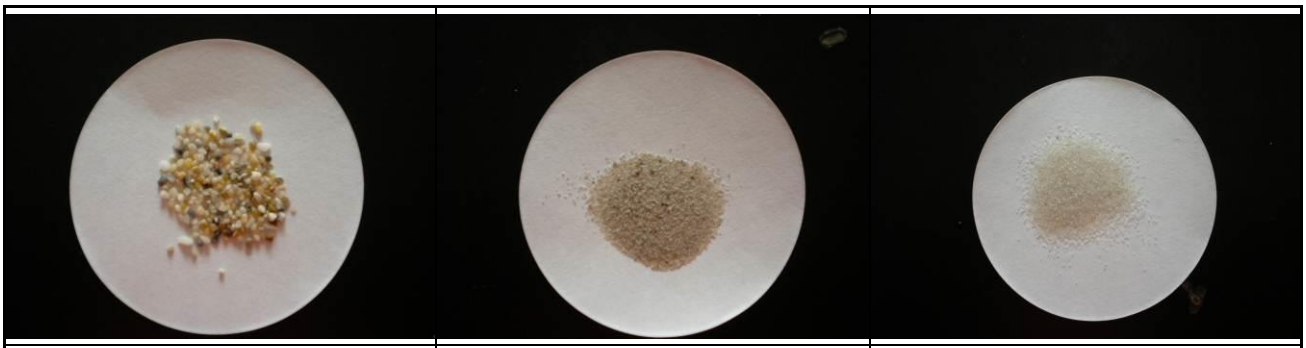
實驗六 不同環境下石英砂幾丁聚醣顆粒對鉻離子的競爭吸附

1. 以硫酸及氫氧化鈉調製不同 pH 值(3~12) 200ppm 鉻離子溶液 200mL，分別加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量銅離子濃度。
2. 調製 10 杯 200ml 溶液，其中 NaCl 濃度為 0.2(M)、鉻離子濃度為 200ppm，再以硫酸及氫氧化鈉使上述 10 杯溶液的 pH 值分別為(3~12)，加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
3. 調製 10 杯 200ml 溶液，其中 $ZnSO_4$ 濃度為 0.2(M)、鉻離子濃度為 200ppm，再以硫酸及氫氧化鈉使上述 10 杯溶液的 pH 值分別為(3~12)，加入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放入震盪器震盪，經過 24 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
4. 取 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，分別加入 200ppm、200mL 的鉻離子溶液中，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mLL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
5. 調製 7 杯 200ml 溶液，其中 NaCl 濃度為 0.2(M)、鉻離子濃度為 200ppm，放入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。
6. 調製 7 杯 200ml 溶液，其中 $ZnSO_4$ 濃度為 0.2(M)、銅離子濃度為 200ppm，放入 0.2g 石英砂幾丁聚醣顆粒，放置在溫度分別為 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃、85℃恆溫槽中，放入震盪器震盪，每隔 2 小時，取上層溶液 10mL，以分光光度計測量鉻離子濃度。

陸、研究結果

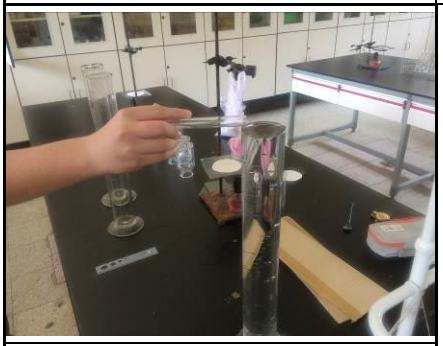
實驗一：石英砂粒徑及沉降速度的比較

(一)、測量不同種類石英砂的密度及沉降時間



石英砂 A	石英砂 B	石英砂 C

顯微鏡觀察石英砂 A（40 倍）	顯微鏡觀察石英砂 B（100 倍）	顯微鏡觀察石英砂 C（100 倍）



沉降時間測量

	石英砂 A	石英砂 B	石英砂 C
質量(g)	5	5	5
體積(ml)	2	1.9	2.1
密度	2.5	2.6	2.3
水中沉降高度	42cm	42cm	42cm
平均沉降時間	3.3 秒	9.6 秒	5 秒

(二)、以 Stokes Law 估計粒徑大小

石英砂 B 及石英砂 C 因為顆粒較小，沉降速度慢緩慢，以 Stokes Law 估計粒徑大小，推導如下

粒子在水中沉降所受阻力 F_r

$F_r = 6\pi\eta Rv$　　η：水黏滯係數 0.001(kgw/m^2·S)

v：沉降速度(m/s)　　R：粒子半徑(m)

粒子所受重力和水浮力的合力 F_g

$F_g = \frac{4}{3}\pi R^3(\rho_s - \rho_l)g$　　石英砂 C 2175(kgw/m^3)

ρ_s：粒子密度　　ρ_s：水密度 1000(kgw/m^3)

石英砂 B 2500(kgw/m^3)　　g：重力加速度 9.8(m/s^2)

當 $F_r = F_g$ 可推導 $v = \frac{2}{9}\frac{R^2 g}{\eta}(\rho_s - \rho_l)$ 又 $v = \frac{h}{t}$

可得 $\frac{h}{t} = \frac{2}{9}\frac{R^2 g}{\eta}(\rho_s - \rho_l)$ → $R = \sqrt{\frac{9h\eta}{2gt(\rho_s - \rho_l)}}$ 可由此式推估粒子半徑

	石英砂 A	石英砂 B	石英砂 C
半徑(mm)	3mm	0.11mm	0.2mm

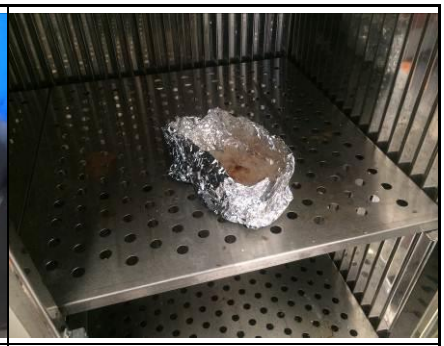
我們選用雜質較少，純度較高且沉降時間適中的石英砂 C 製作石英砂幾丁聚醣顆粒

實驗二：製作石英砂幾丁聚醣顆粒

(一)、製作石英砂幾丁聚醣顆粒

蝦殼以清水洗淨

泡入 HCl 及 NaOH 溶液中



放入乾燥箱中烘乾

以磨粉機粉碎

將磨碎蝦殼粉置於濃氫氧化鈉中加熱得到幾丁聚醣

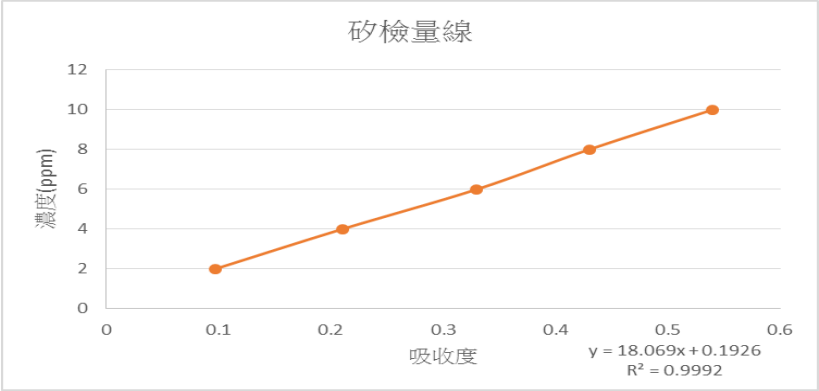
將幾丁聚醣溶於醋酸溶液中

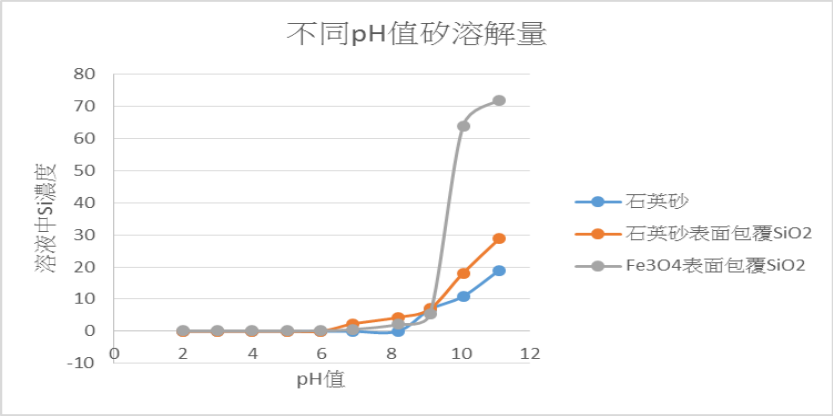
量取適量的 Na_2SiO_3 及石英砂	Na_2SiO_3 和石英砂混合加熱
以硫酸調整 pH 值=7 後，以蒸餾水清洗並置入乾燥箱乾燥	石英砂加入幾丁聚醣溶液中

(二)、不同幾丁聚醣粒子抗酸鹼能力

溶液中的矽和鉬酸鹽反應，生成黃色之矽鉬黃雜多酸	以分光光度計測量

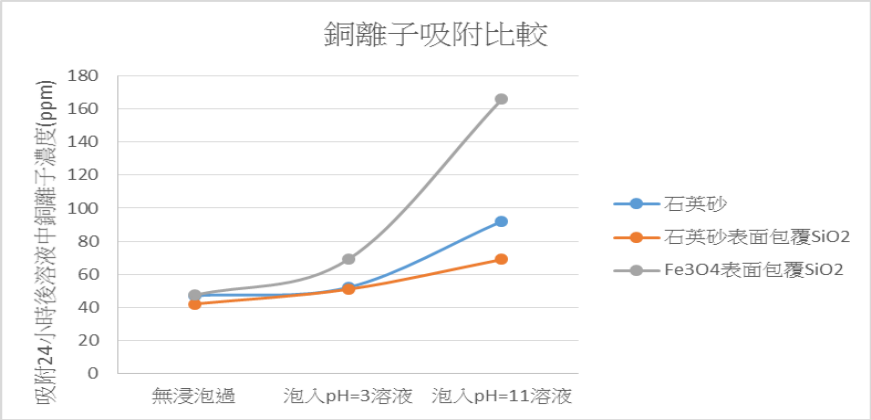
為了測量不同顆粒包覆 SiO_2 完整程度及抗酸鹼的能力，我們將其放置於不同 pH 值的環境中，測量溶液中矽的含量

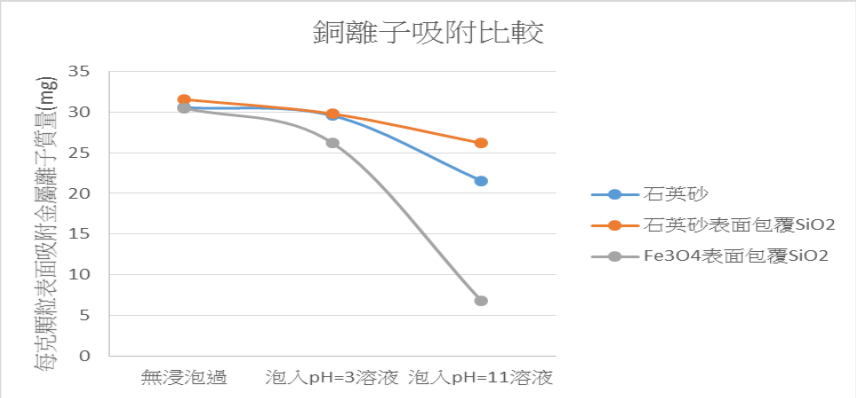


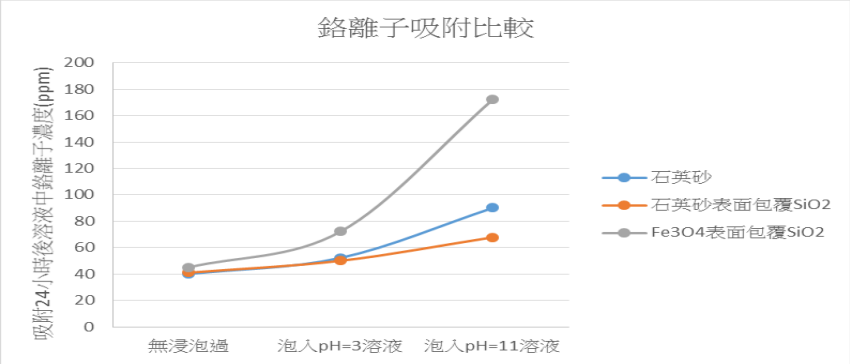


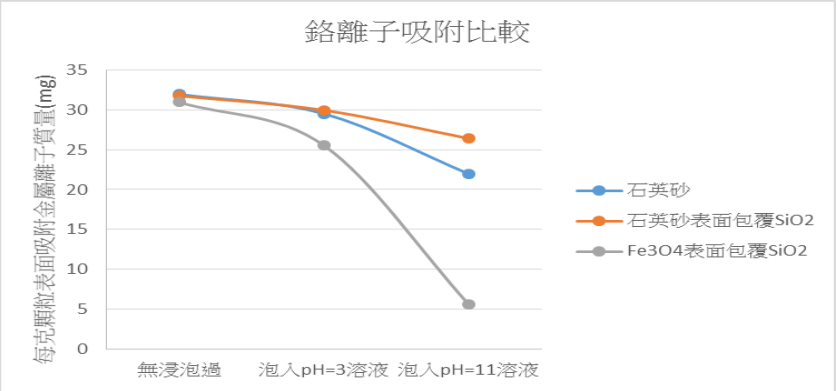
pH 值越大，二氧化矽越容易在溶解在溶液中。

(二)、不同種類幾丁聚醣粒子在酸鹼中對金屬離子吸附能力



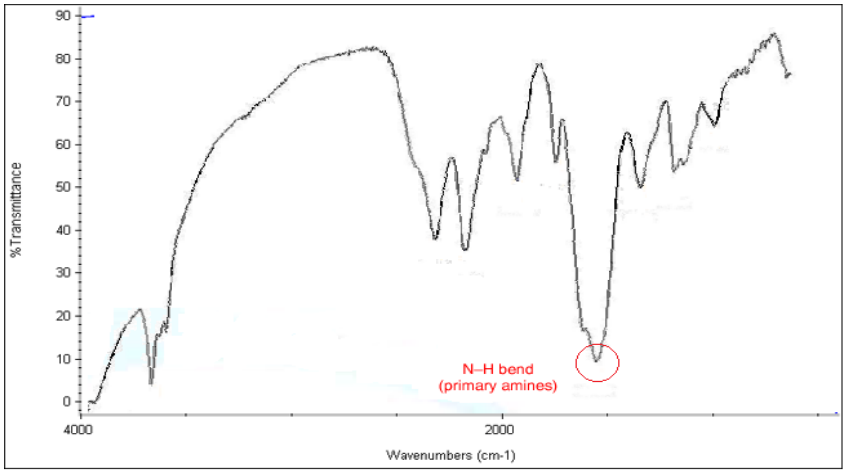






因為石英砂表面包覆 SiO_2，再接附幾丁聚醣對金屬離子吸附效果較好，因此我們採用此種方式製造的粒子，進行接下來的實驗。

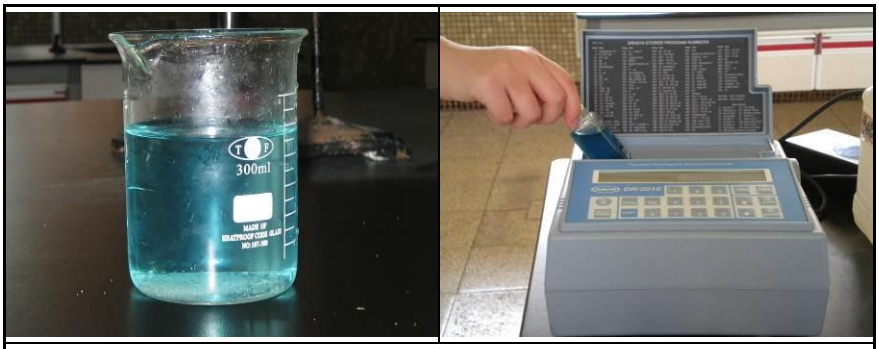
(三)、石英砂幾丁聚醣顆粒 FT-IR 圖



FT-IR 圖譜分析

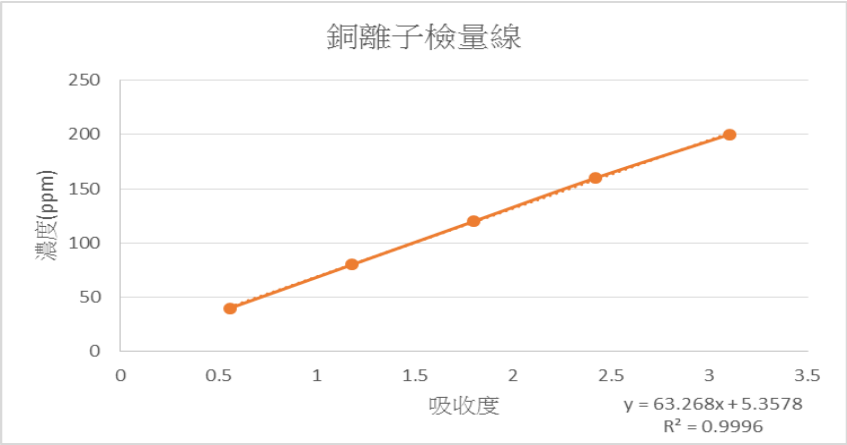
實驗三：石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的競爭吸附

(一)、不同質量石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的吸附

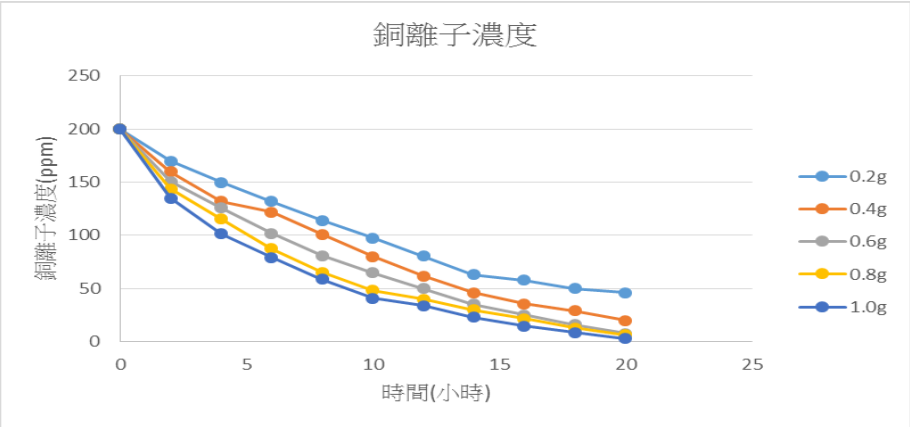


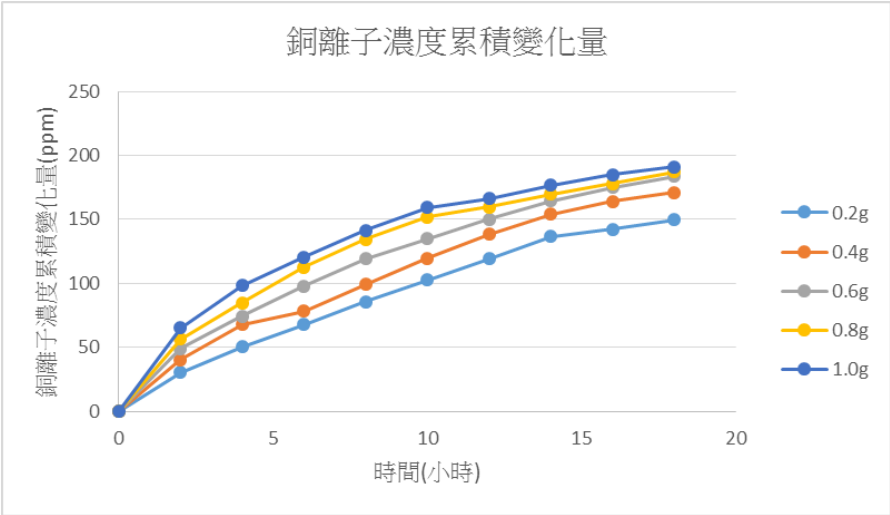
將石英砂幾丁聚醣顆粒加入 Cu^{2+} 溶液，再以分光光度計測量

銅離子顏色較淡，不易測量，故加入氨水會形成深藍色的銅氨錯離子，分別調配 200ppm、160ppm、120ppm、80ppm、40ppm、的 Cu^{2+} 溶液，加入適量的濃氨水，可得藍色的溶液，測量吸收度，繪製檢量線。

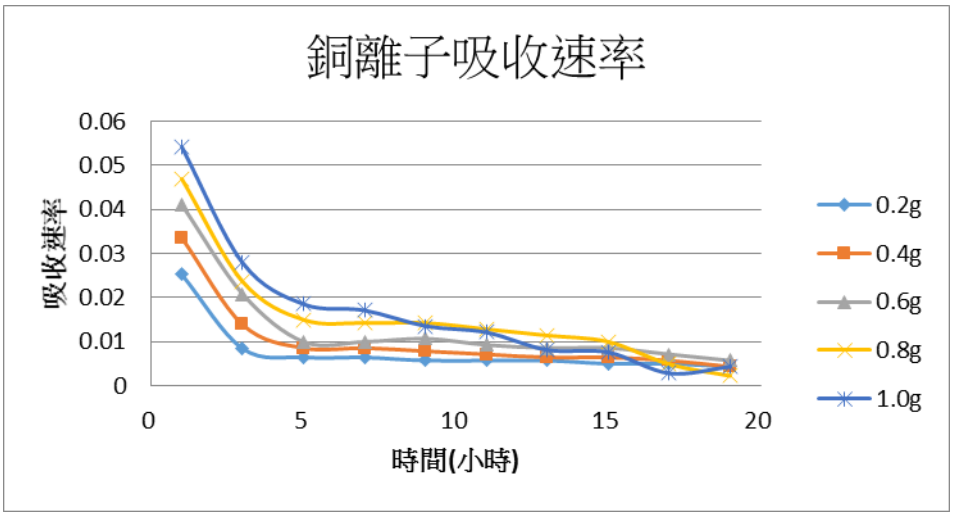


經檢量線可由吸收度換算銅離子濃度





將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



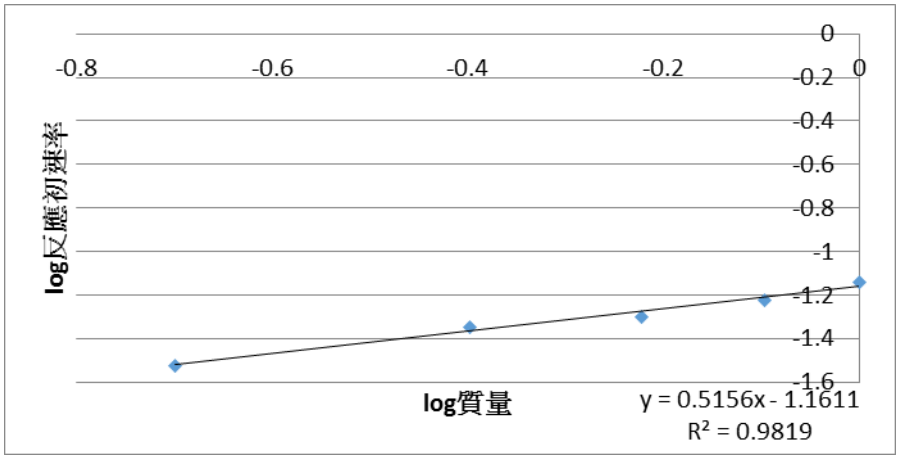
以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 t＝0 秒時的最初吸附速率：

顆粒質量	吸附初速率
0.2	0.030
0.4	0.045
0.6	0.05
0.8	0.06
1	0.072

上圖代表反應速率和濃度之間的關係，當反應物濃度增加時，反應速率會加快。因此在化學反應速率中，可用下列之通式表示:

$R = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \ldots$ 其中 R 為反應速率， k 為反應速率常數，[A], [B],...分別表示各反應物之濃度，a, b,...分別為實驗值。

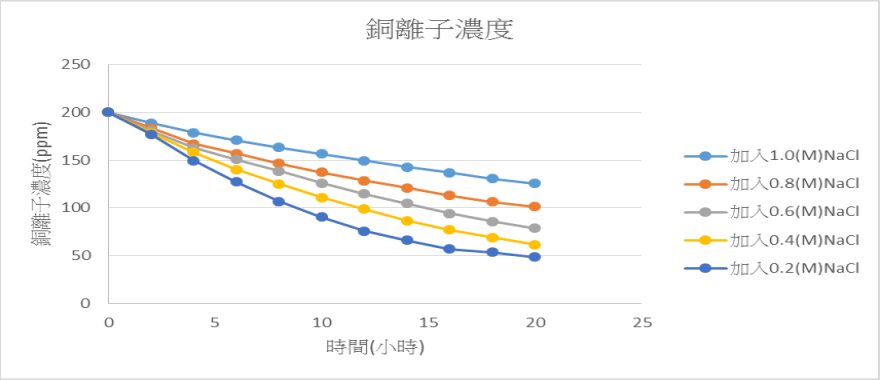
以濃度做 log 圖，如下所示：

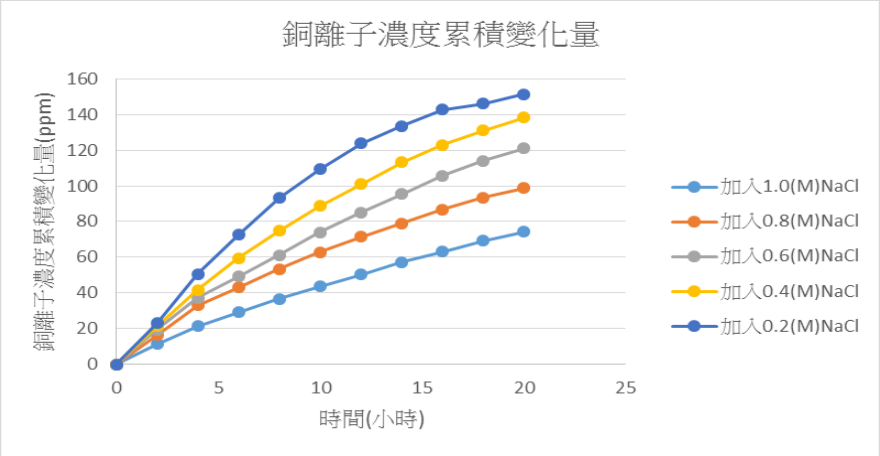


由方程式：y ＝ 0.5156x－1.1611

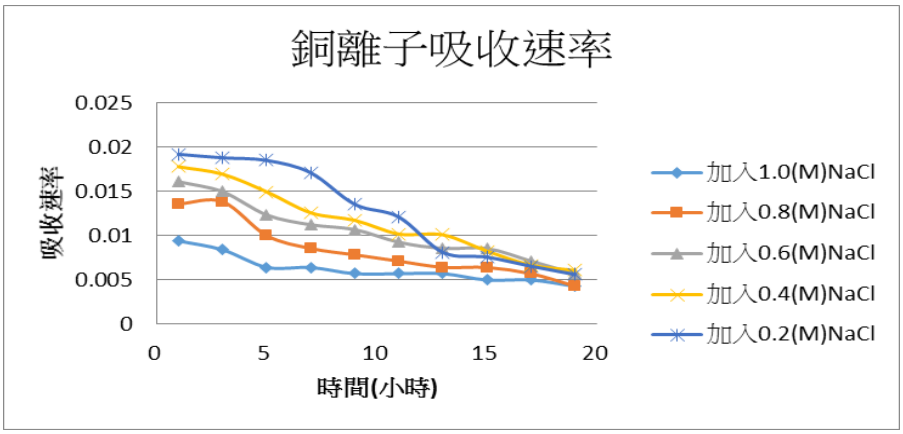
可得反應速率式：R＝0.0765×〔質量〕$^{0.5156}$ ，反應級數為 0.5156

(二)、石英砂幾丁聚醣顆粒在不同濃度 NaCl 溶液中對 Cu^{2+}的吸附



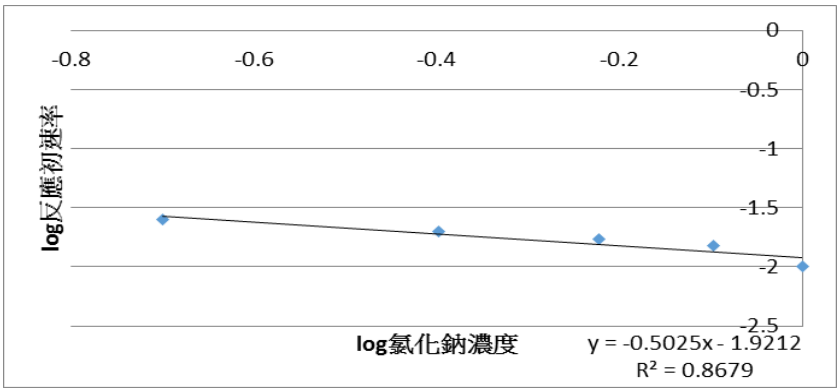


將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 t＝0 秒時的最初吸附速率：

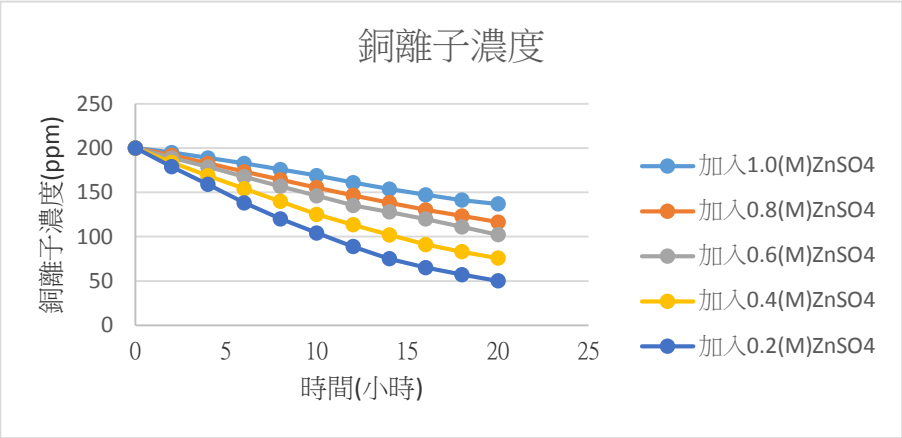
氯化鈉濃度	吸附初速率
0.2	0.025
0.4	0.020
0.6	0.017
0.8	0.015
1	0.01

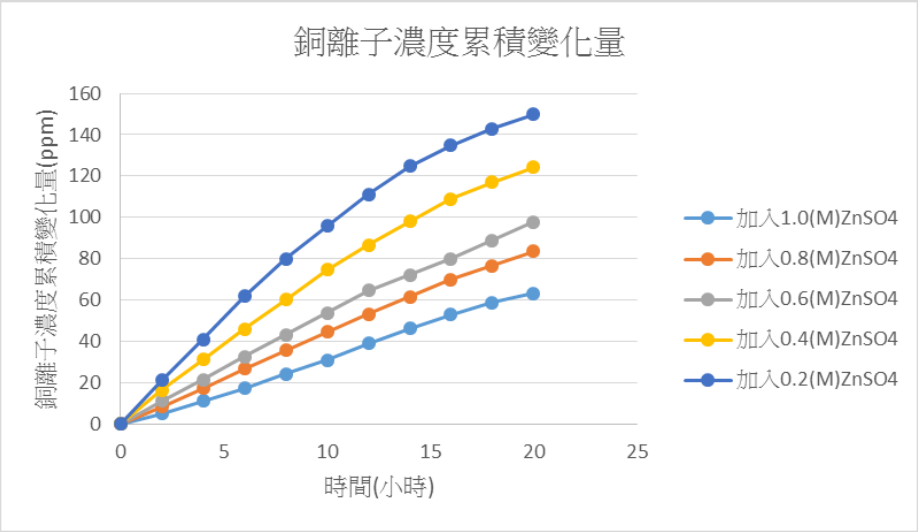


由方程式：y ＝ －0.5025x－1.9212

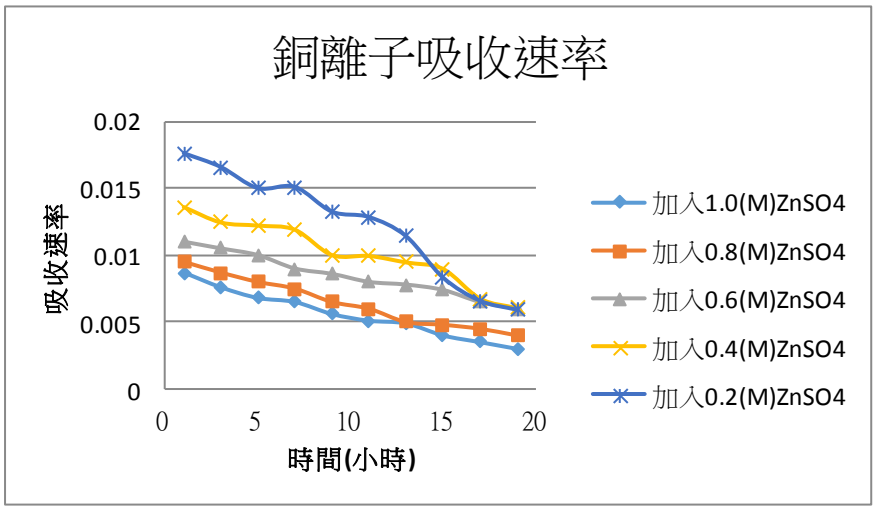
可得反應速率式：R＝0.01198×〔質量〕$^{-0.5025}$ ，反應級數為－0.5025

(三)、石英砂幾丁聚醣顆粒在不同濃度 $ZnSO_4$ 溶液中對 Cu^{2+}的吸附



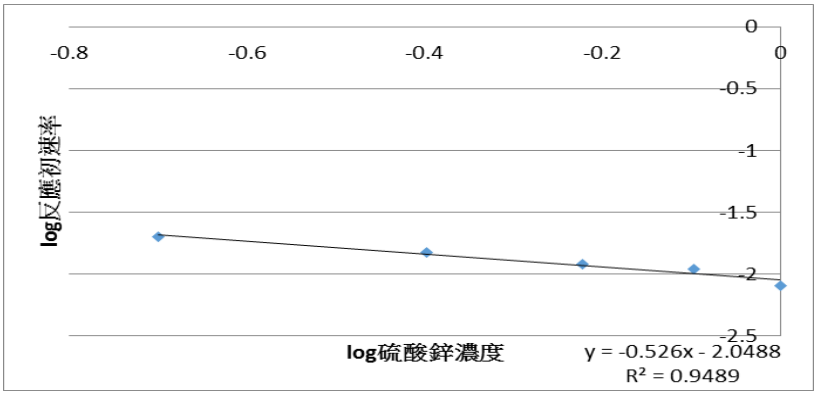


將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



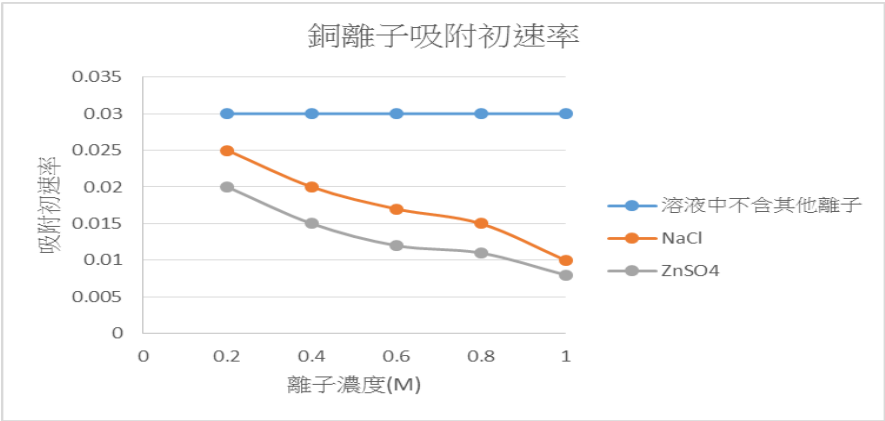
以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 T＝0 秒時的最初吸附速率：

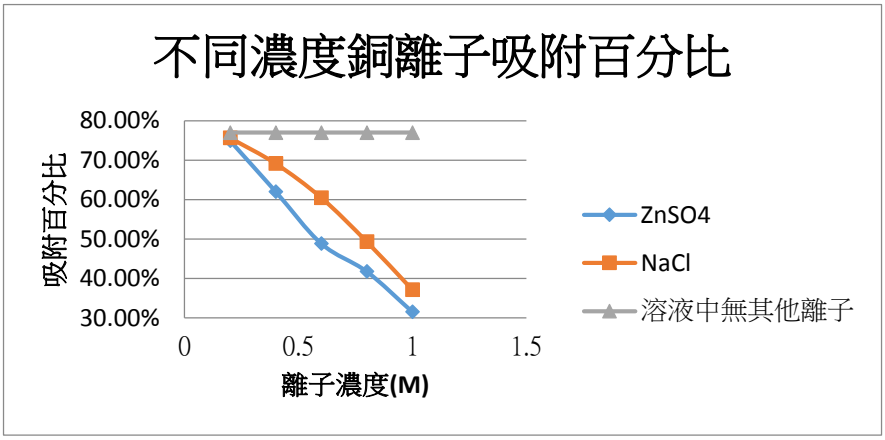
硝酸鋅濃度	吸附初速率
0.2	0.020
0.4	0.015
0.6	0.012
0.8	0.011
1	0.008

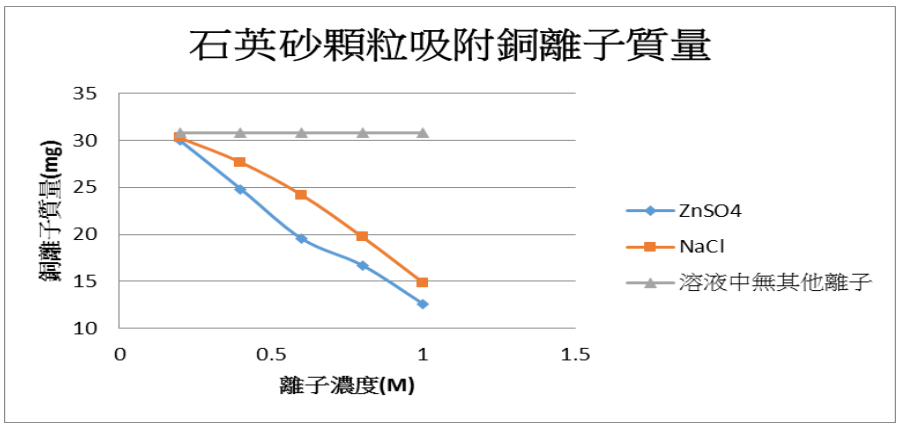


由方程式：y ＝ －0.526x－2.0488

可得反應速率式：R＝0.00893x〔質量〕$^{-0.526}$ ，反應級數為－0.526







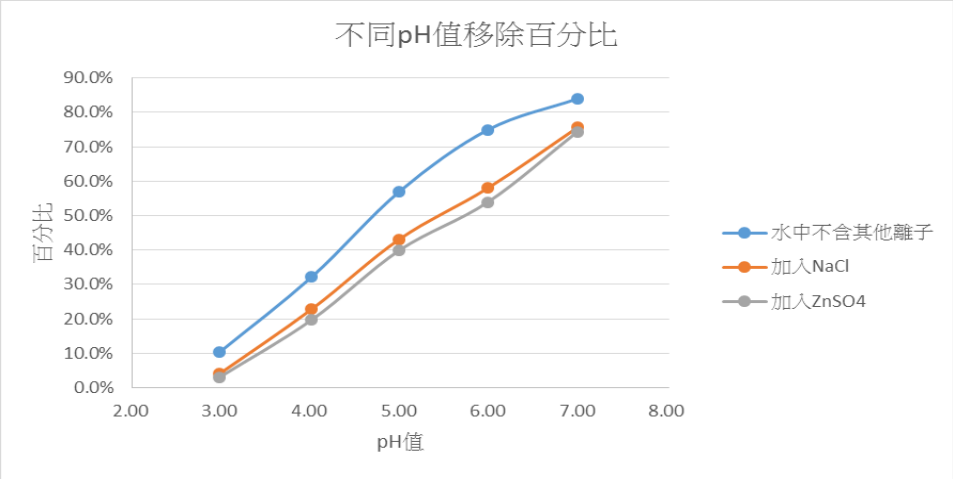
實驗四：不同環境下石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cu^{2+} 的競爭吸附

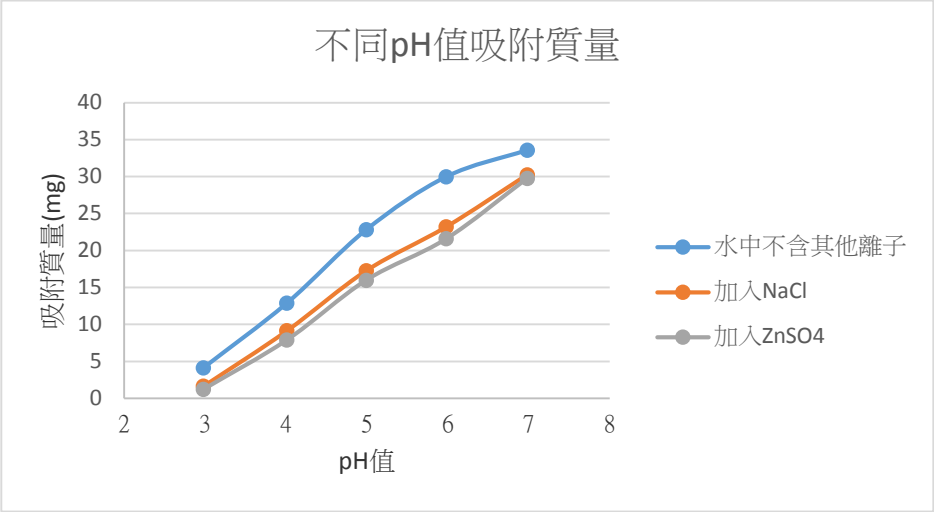
(一)、不同 pH 值石英砂幾丁聚醣顆對 Cu^{2+} 的競爭吸附

PH 值	2.98	4.01	4.99	5.98	6.98
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	179.3	135.6	86	50.11	32.1
吸附百分比	10.4%	32.2%	57.0%	74.9%	84.0%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	4.14	12.88	22.8	29.978	33.58
PH 值	8.02	8.99	10.12	11.01	12.08
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	3.1	4	5.1	3.2	3.3
吸附百分比	98.5%	98.0%	97.5%	98.4%	98.4%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	39.38	39.2	38.98	39.36	39.34

溶液中加入 NaCl					
PH 值	2.90	3.98	5.01	6.09	7.01
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	191.8	154.3	113.7	83.98	48.8
吸附百分比	4.1%	22.9%	43.2%	58.0%	75.6%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	1.64	9.14	17.26	23.204	30.24
PH 值	8.02	9.01	10.21	11.11	12.07
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	5	4.8	3	3	2.5
吸附百分比	97.5%	97.6%	98.5%	98.5%	98.8%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	39	39.04	39.4	39.4	39.5

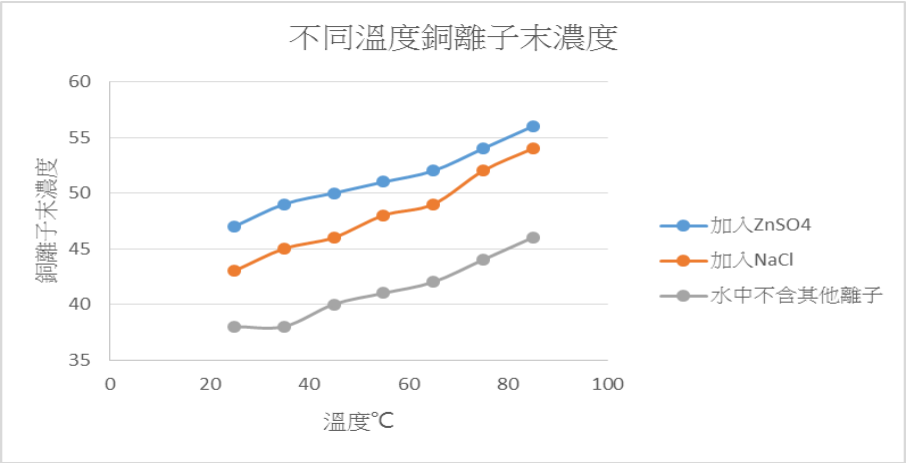
溶液中加入 $ZnSO_4$					
PH 值	2.99	4.01	4.99	6.1	7.04
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	193.87	160.54	120.11	92.11	51.23
吸附百分比	3.1%	19.7%	39.9%	53.9%	74.4%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	1.226	7.892	15.978	21.578	29.754
PH 值	8.03	8.9	10.01	11.1	11.89
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	10	6.5	4.1	4.2	5.1
吸附百分比	95.0%	96.8%	98.0%	97.9%	97.5%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附銅離子(mg)	38	38.7	39.18	39.16	38.98

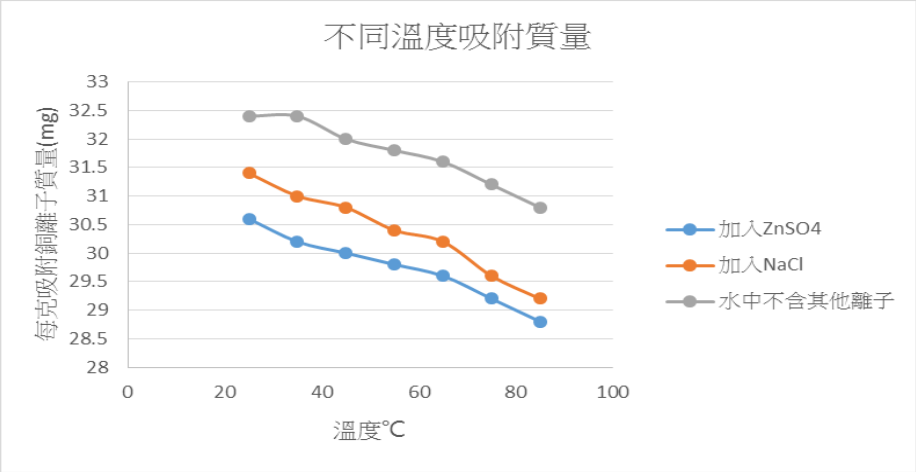




由上圖可以了解，pH 值越大，銅離子減少越多，但是當 pH 值大於 8 以後，有可能產生 $Cu(OH)_2$沉澱

(二)、不同溫度石英砂幾丁聚醣顆對 Cu^{2+}的競爭吸附

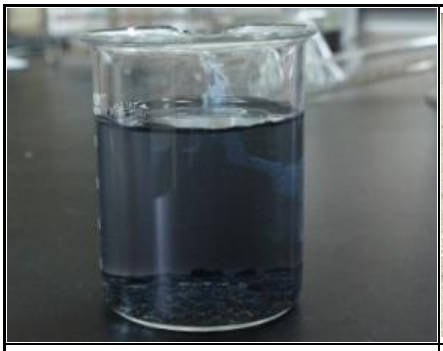




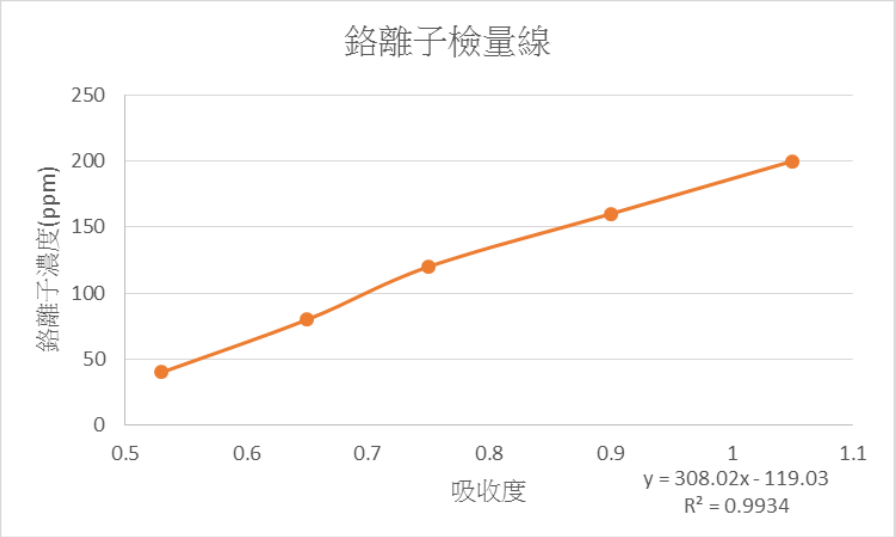
由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，吸附的速率越慢

實驗五：石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+}的競爭吸附

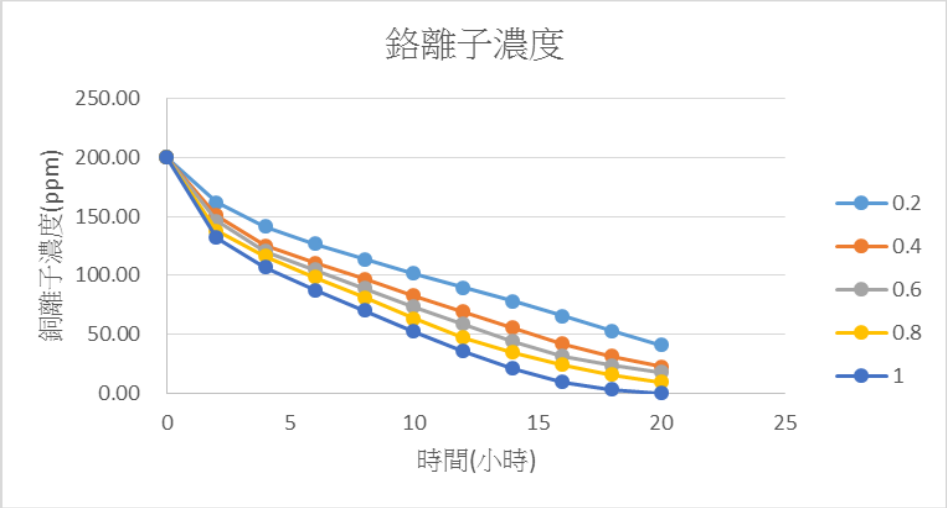
(一)、不同質量石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+}的吸附

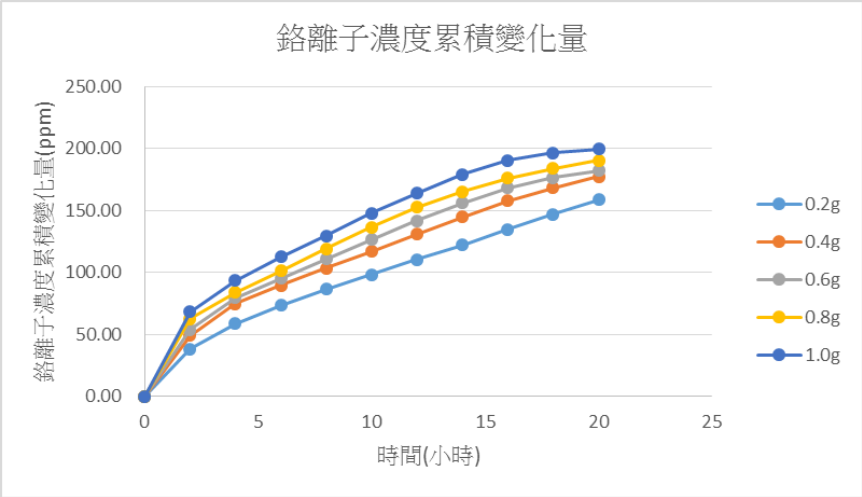
	
將石英砂幾丁聚醣顆粒加入 Cr^{3+}溶液	以分光光度計測量

分別調配 200ppm、160ppm、120ppm、80ppm、40ppm、的 Cr^{3+}溶液，，測量吸收度，繪製檢量線。

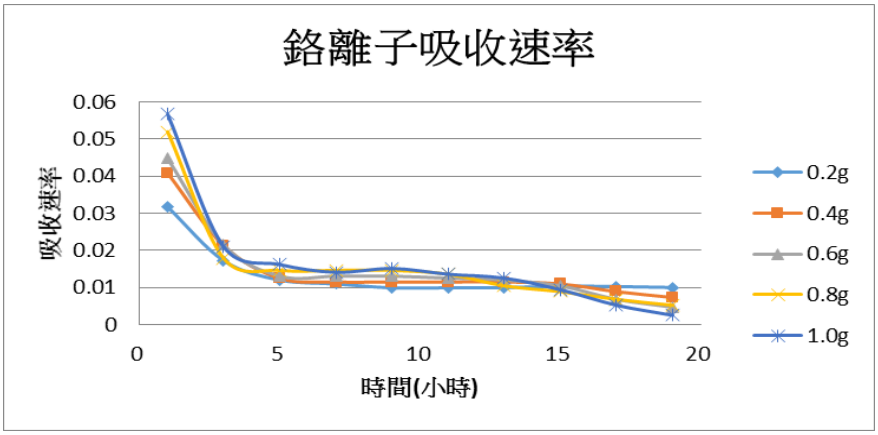


經檢量線可由吸收度換算銅離子濃度



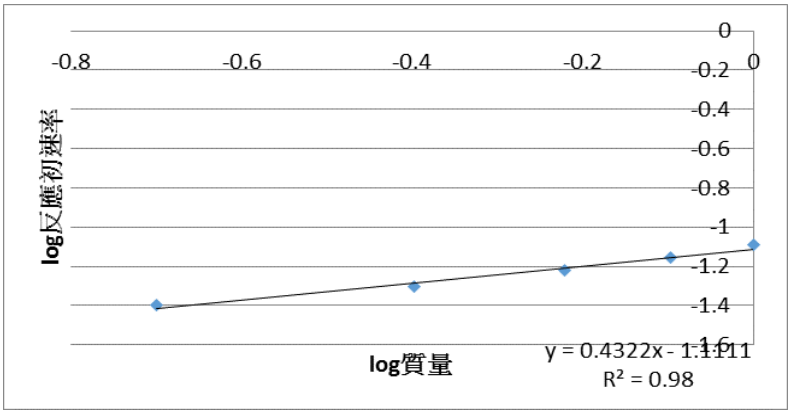


將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 t＝0 秒時的最初吸附速率：

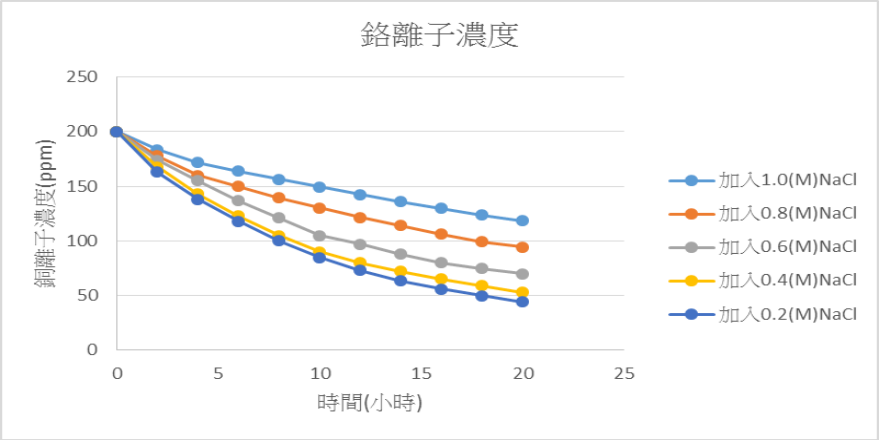
石英砂質量	吸附初速率
0.2	0.04
0.4	0.05
0.6	0.06
0.8	0.07
1	0.081

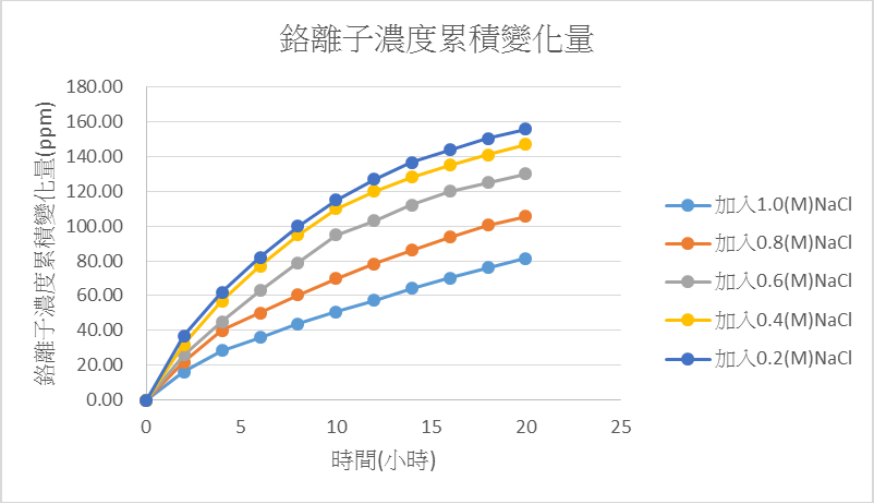


由方程式：y ＝ 0.4322x－1.1111

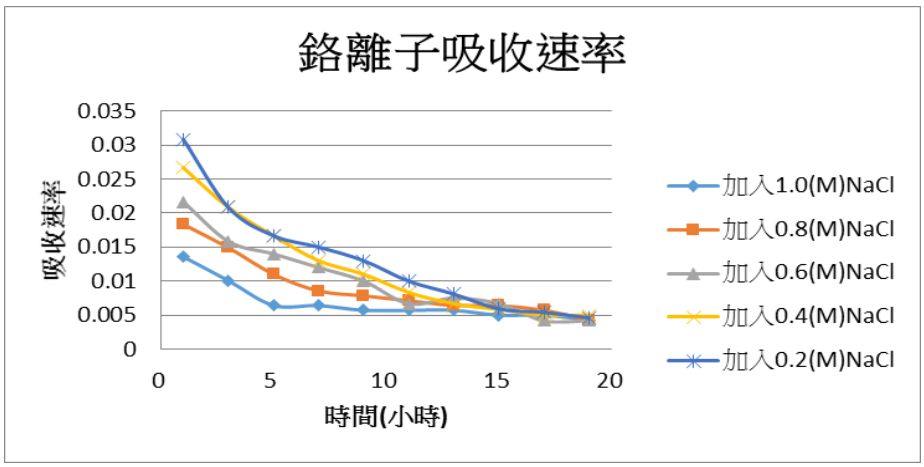
可得反應速率式：R＝0.0774×〔質量〕$^{0.4322}$ ，反應級數為 0.4322

(二)、石英砂幾丁聚醣顆粒在不同濃度 NaCl 溶液中對 Cr^{3+}的吸附



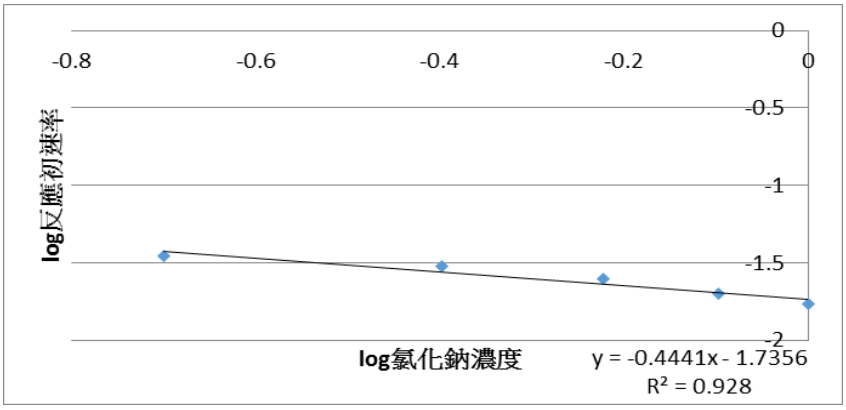


將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 t＝0 秒時的最初吸附速率：

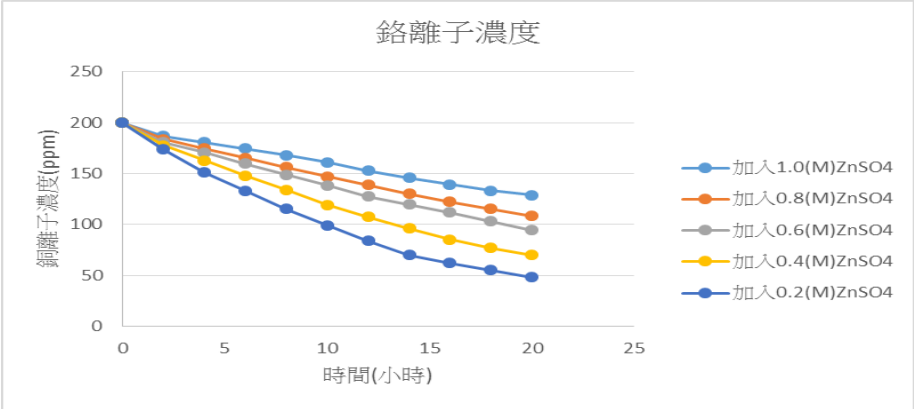
NaCl 濃度	吸附初速率
1	0.017
0.8	0.02
0.6	0.025
0.4	0.03
0.2	0.035

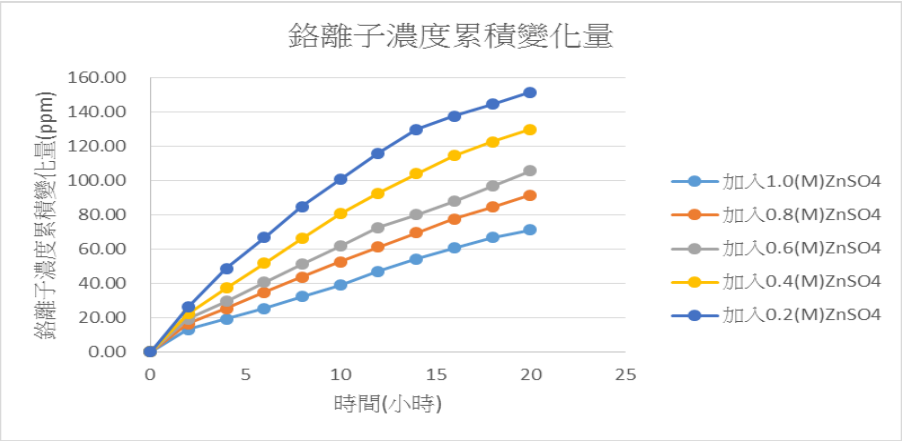


由方程式：y ＝ －0.4441x－1.7356

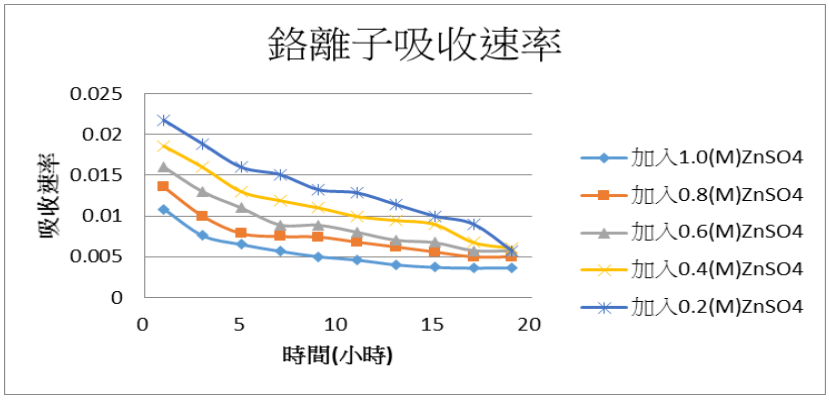
可得反應速率式：R＝0.0183x〔質量〕$^{-0.4441}$ ，反應級數為－0.4441

(三)、石英砂幾丁聚醣顆粒在不同濃度 $ZnSO_4$ 溶液中對 Cr^{3+}的吸附



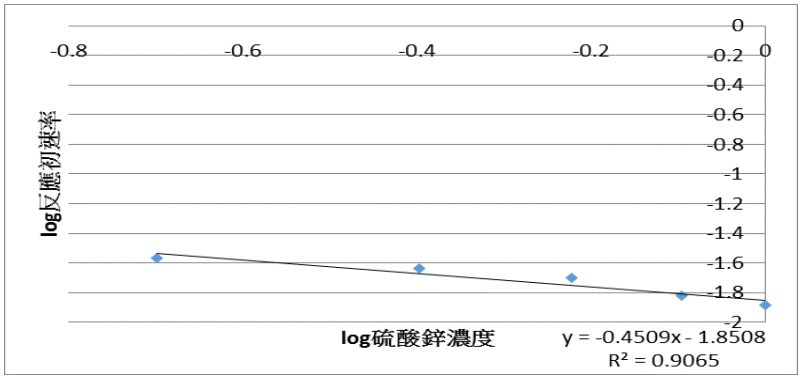


將相隔兩小時的濃度相減，再除以 2 小時，可得到 2 小時內的平均速率，並可將中點速率視為平均速率，可得出下圖：



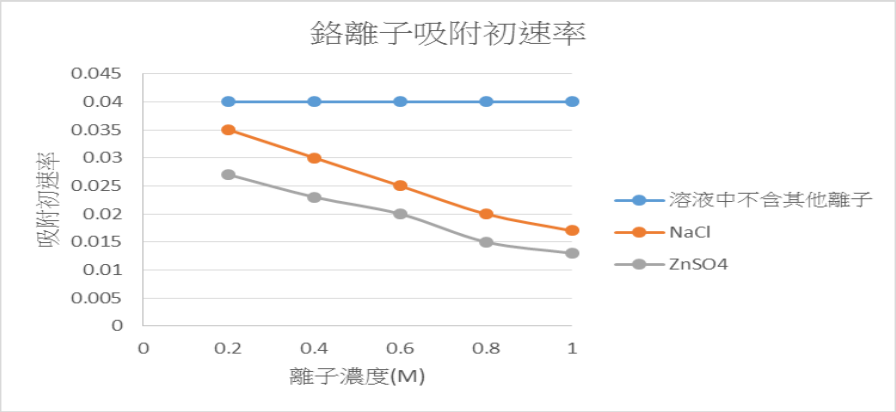
以 EXCEL 的線性迴歸功能，可求出 t＝0 秒時的最初吸附速率：

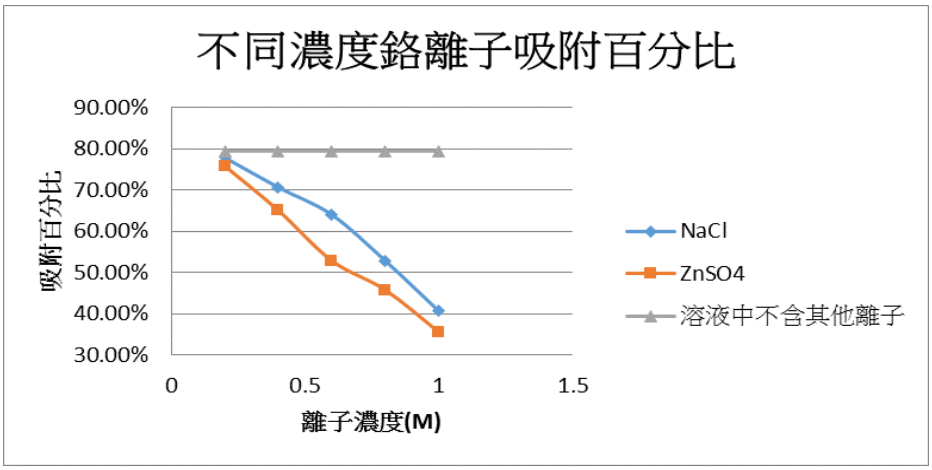
ZnSO4 濃度	吸附初速率
1	0.013
0.8	0.015
0.6	0.02
0.4	0.023
0.2	0.027

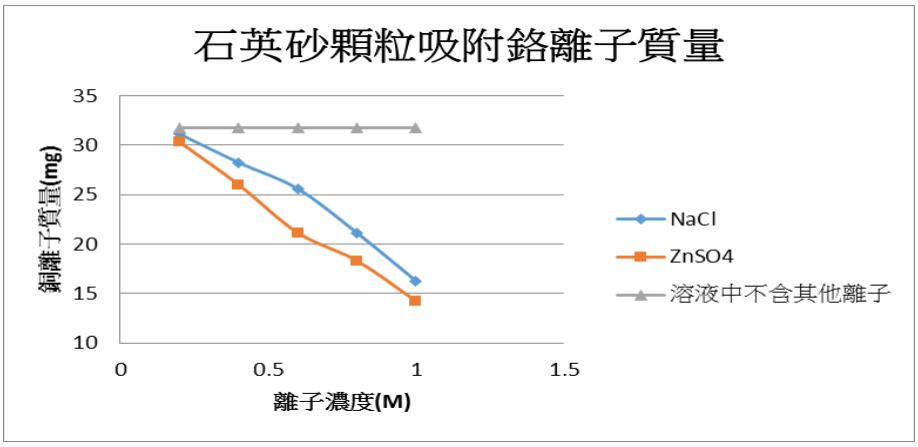


由方程式：y ＝ －0.4509x－1.8508

可得反應速率式：R＝x0.014〔質量〕$^{-0.4509}$ ，反應級數為－0.4509







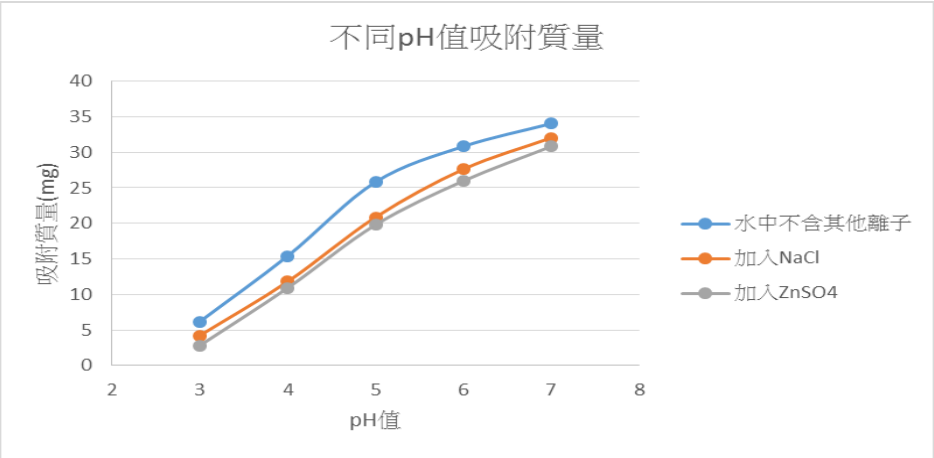
實驗六：不同環境下石英砂幾丁聚醣顆粒對 Cr^{3+} 的競爭吸附

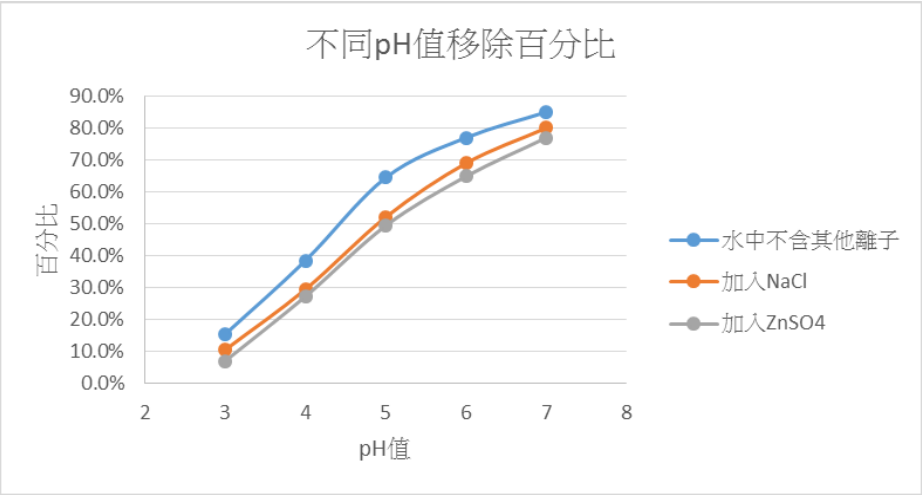
(一)、不同 pH 值石英砂幾丁聚醣顆對 Cr^{3+} 的競爭吸附

PH 值	2.89	3.91	5.03	5.95	7.06
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	168.99	122.87	70.87	45.88	29.81
吸附百分比	15.5%	38.6%	64.6%	77.1%	85.1%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	6.202	15.426	25.826	30.824	34.038
PH 值	7.99	8.90	9.97	10.99	12.01
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	2.98	2.99	2.56	2.32	2.43
吸附百分比	98.5%	98.5%	98.7%	98.8%	98.8%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	39.404	39.402	39.488	39.536	39.514

溶液中加入 NaCl					
PH 值	2.95	4.02	5.02	5.98	6.99
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	178.76	140.87	95.65	61.87	39.78
吸附百分比	10.6%	29.6%	52.2%	69.1%	80.1%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	4.248	11.826	20.87	27.626	32.044
PH 值	7.98	9.05	10.11	10.98	10.01
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	3.22	2.11	3.22	3.98	2.98
吸附百分比	98.4%	98.9%	98.4%	98.0%	98.5%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	39.356	39.578	39.356	39.204	39.404

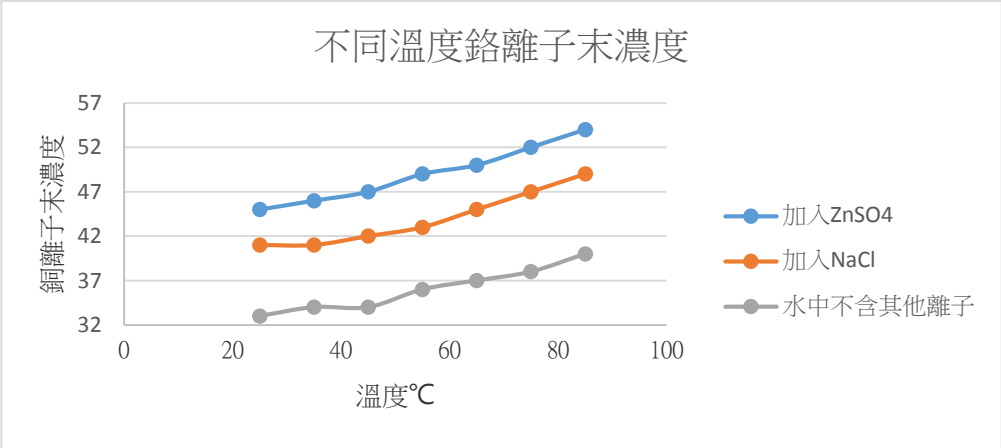
溶液中加入 $ZnSO_4$					
PH 值	3.03	4.1	5.09	6.04	6.98
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	185.78	145.34	100.98	70.11	45.87
吸附百分比	7.1%	27.3%	49.5%	64.9%	77.1%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	2.844	10.932	19.804	25.978	30.826
PH 值	8.02	8.98	10.02	11.09	12.01
初始濃度(M)	200	200	200	200	200
24 小時後濃度(M)	7.65	4.34	3.21	3.22	2.98
吸附百分比	96.2%	97.8%	98.4%	98.4%	98.5%
每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附鉻離子(mg)	38.47	39.132	39.358	39.356	39.404

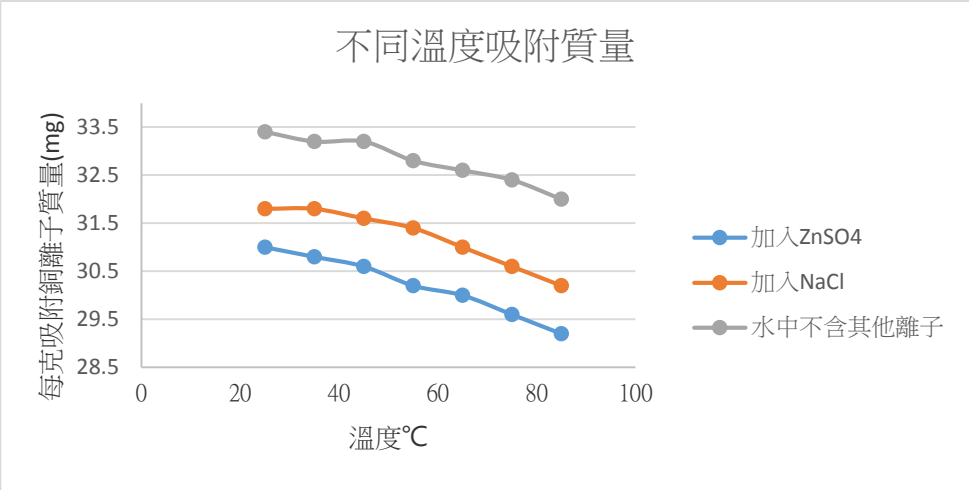




由上圖可以了解，pH 值越大，鉻離子減少越多，但是當 pH 值大於 8 以後，有可能產生氫氧化鉻沉澱

(二)、不同溫度石英砂幾丁聚醣顆對 Cr^{3+}的競爭吸附





由上面的實驗結果可知，當溫度越高時，吸附的速率越慢

柒、實驗討論

一、石英砂顆粒大小及沉降速度

1. 實驗中的石英砂顆粒大小，石英砂 A 以尺測量半徑約為 3(mm)，顆粒較小者以以 Stokes Law 估計分別約石英砂 B 為 0.11(mm) 及石英砂 C 為 0.2(mm)。
2. 石英砂 A 和石英砂 B 和石英砂 C 的密度分別為 2.5、2.6 及 2.17，原因是因為石英砂 A 和石英砂 B 含有較多的 Al_2O_3(3.97 g/cm^3)，因此密度較大，而石英砂 C 因 SiO_2(密度 2.2 g/cm^3)含量較大，故密度較小。
3. 在 42 公分的水中，石英砂 A 和石英砂 C 的沉降時間差距為 2 秒，因此吸附金屬離子後石英砂 A 較易以沉降的方式收集，但和石英砂 C 的差距不大。
4. 由顯微鏡觀察，石英砂 C 表面較為圓潤，利於二氧化矽的包覆及幾丁聚醣的接附，且 SiO_2 表面純度較高，因此我們選用石英砂 C 表面修飾幾丁聚醣。

二、石英砂表面修飾幾丁聚醣

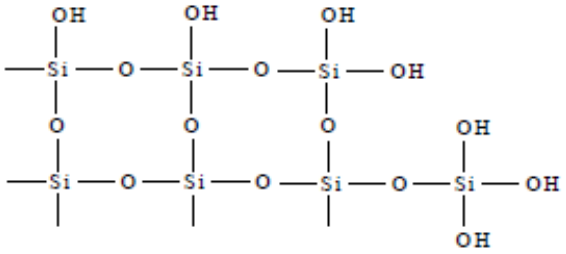
1. 石英砂的主要成分為 SiO_2，在 NaOH 中會溶解為矽酸鈉(Na_2SiO_3)其反應式如下：

$$xSiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O \cdot xSiO + H_2O$$

在酸中會膠結成矽酸，結構上會由原本的 Si－O－Si 變為 Si－OH。

$$Na_2O \cdot SiO_2 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + SiO(OH)_2$$

形成結構如下圖一



圖一

2. 將上述所得到的矽膠再加入 NaOH 中，表面的 Si－OH 會轉變為 Si－O－Si
其反應機制如下列方程式所示：

$$Si-OH + OH^- \rightarrow Si-O^- + H_2O$$

$$Si-O^- + HO-Si \rightarrow Si-O-Si + OH^-$$

3. 甲殼素去乙醯化反應可將幾丁質表面乙醯基(-CH_3CO)去除,剩餘大量胺基(-NH_2)及羥基(-OH)，形成幾丁聚醣。
4. 在反覆 pH 值改變的過程中，石英砂表面 Si–O–Si 會和幾丁聚醣結構產生共價鍵結，將石英砂顆粒表面連接上大量的幾丁聚醣。

5. 之前的研究是利用 Fe_3O_4 表面接附 SiO_2，再接上幾丁聚醣，我們分別測量三種不同製作方式的顆粒，表面接附幾丁聚醣，在強酸及強鹼中浸泡 120 小時，測量溶液中 Si 的溶出量及對金屬離子吸附的能力。
6. 因為 SiO_2 較易溶於強鹼中，在 pH 值較高的溶液中，矽的溶出明顯增加，SiO_2 與氫氧離子反應形成水溶性的偏矽酸根離子，Fe_3O_4 粒子表面矽的溶出量較石英砂高出很多，是因為 SiO_2 物理方式膠結於 Fe_3O_4 表面，石英砂表面的 SiO_2 則為共價鍵結。
7. 石英砂表面直接接附幾丁聚醣，較表面膠結一層 SiO_2 後，再接附幾丁聚醣吸附能力差，是石英砂表面除了二氧化矽，還有其他的成分(例如：Al_2O_3)，接附的幾丁聚醣數量較少，產生的鍵結也較不穩定。
8. 接下來的實驗，我們採取石英砂表面包覆 SiO_2，再接附幾丁聚醣所製成的粒子，對金屬離子吸附。
9. 製成的粒子由 FT-IR 圖可知表面有 N-H bond 的存在。

三、石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附

1. 幾丁聚醣去乙醯化反應，表面會產生大量胺基(-NH2) 和羥基(-OH)，金屬離子會和其產生錯合反應。
2. 石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子的吸附，銅離子反應級數為 0.5，鉻離子反應級數為 0.4，因為二氧化矽的密度較大，顆粒質量主要集中於石英顆粒，質量增加 2 倍，吸附初速率約增加 1.5 倍。
3. 當金屬離子的濃度低於 100ppm 左右，吸附率明顯下降，是因為溶液中的金屬離子濃度太低時，有效碰撞產生的機會較低。
4. pH 值對於胺基(-NH2) 和羥基(-OH)吸附金屬離子有很大的影響，胺基($-NH_2$)和金屬錯合反應式如下：

$$-NH_2 + M^{n+} \rightarrow -NH_2-M^{n+}$$

(1)pH 值較低時(pH＜5)，溶液中的 H^+的濃度較高，不利於錯合反應的進行；且胺基($-NH_2$)很容易和 H^+形成$-NH_3^+$

$$R\text{-}NH_2 + H^+ \rightarrow R\text{-}NH_3^+$$

帶正電的$-NH_3^+$也會和 Cu^{2+}產生排斥力，降低胺基($-NH_2$)對 Cu^{2+}吸附能力。

(2)在 pH 值在 5 到 8 之間，H^+的濃度沒有那麼高，胺基($-NH_2$)不易形成$-NH_3^+$，有利於吸附的進行，胺基($-NH_2$)對 Cu^{2+}吸附效果較好。

(3)當 pH 值超過 8 時，溶液中氫氧根離子的濃度太大，會直接和金屬離子產生沉澱，而無法測量石英砂顆粒的吸附情況。

5. 錯合反應為放熱反應，溫度上升會降低錯合能力，在 25℃~85℃，溫度越高，不利於反應的進行，溫度越低，每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附金屬離子質量越大。
6. 無論在高濃度或低濃度的 Cr^{3+}及 Cu^{2+}溶液中，石英砂幾丁聚醣顆粒對吸附 Cr^{3+}及 Cu^{2+}都有很好的效果，都可將金屬離子降低至 35ppm 以下。

	移除率	每克石英砂幾丁聚醣顆粒吸附金屬離子質量(mg)
銅離子	84.0%	33.58
鉻離子	85.1%	34.03

四、石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子的競爭吸附

1. 一般的廢水中多含有 Na^+、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}…等離子使水溶液具有較大的離子強度，可能導致吸附劑的吸附能力降低，故將水溶液中加入有 NaCl 時，觀察其對石英砂顆粒吸附金屬離子是否會造成影響。
2. 實驗室水溶液中尚存在其他重金屬離子的污染，例如: Zn^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}等。本實驗選擇 Zn^{2+}、來研究它與銅離子及鉻離子對吸附劑的競爭行為，主要原因是因為鋅離子亦屬於國內的管制毒性金屬，且為國中實驗中常見的金屬離子。
3. 當溶液中含有當 NaCl 濃度低於 0.4M 時，對金屬離子吸附的效果並沒有太大的影響，但是當 NaCl 濃度提高至 0.6M 以上時，此時的影響有明顯的差異，吸附的效果隨著 NaCl 的濃度提高而顯著下降。
4. 胺基(-NH_2)不易和 Na^+產生錯合反應，但因為胺基(-NH_2)跟 Na^+的作用，幾丁聚醣表面正電荷對金屬離子的庫倫排斥力，不利於金屬離子的吸附。
5. pH 值較低時，溶液中的 H^+濃度較大，幾丁聚醣表面胺基(-NH_2)大量轉變為-NH_3^+ ，吸附金屬離子的效果較差，故 NaCl 對金屬離子吸附的影響較小；當 pH 值接近 7 時，胺基(-NH_2)跟 Na^+的作用，幾丁聚醣表面正電荷對金屬離子的庫倫排斥力，故對吸附有較大的影響。
6. Zn^{2+}對金屬離子的吸附的影響較 NaCl 大，是因為 Zn^{2+}和胺基(-NH_2)會產生錯合反應，對 Cu^{2+}及 Cr^{3+}競爭幾丁聚醣的吸附位址。
7. 當 Zn^{2+}的濃度增加時，金屬離子的吸附能力明顯下降，原因有二，部分幾丁聚醣的表面吸附位址被 Zn^{2+}錯合，其次溶液中離子濃度較大，庫倫排斥力不利於表面胺基(-NH_2)對金屬離子錯合。
8. Zn^{2+}對 Cu^{2+}吸附的影響較 Cr^{3+}大，是因為原子量(Cu：63.5 g mol^{-1}、Zn：65.4g mol^{-1})與離子半徑的大小很相近，(Cu^{2+}：73pm、Zn^{2+}：74 pm、)，帶電量相同，故鋅離子可能造成石英砂顆粒對銅離子吸附的干擾。
9. Zn^{2+}對 Cr^{3+}吸附的影響較小，是因為 Cr^{3+}離子半徑明顯小於 Zn^{2+}(Cr^{3+}：61.5pm)，且帶電量較 Zn^{2+}大，易與胺基穩定錯合。
10. pH 值較低時，溶液中的 H^+濃度較大，幾丁聚醣表面胺基(-NH_2)大量轉變為-NH_3^+ ，吸附金屬離子的效果較差，故對 Zn^{2+}金屬離子吸附的影響較小。
11. 當 pH 值上升時，帶正電胺基數量變少，胺基對金屬離子的錯合能力上升，因為金屬離子競爭能力的關係，在 pH 值 4 至 7 時，Zn^{2+}對石英砂顆粒吸附 Cu^{2+}的干擾明顯大於 Cr^{3+}。
12. 石英砂幾丁聚醣顆粒對鉻離子及銅離子吸附，會明顯受到溶液中的離子濃度影響，移除率從 80%下降至 35%左右。

捌、結論

1. 由沉降速度實驗可以發現，我們所選用的石英砂，在溶液中下沉 42 公分，僅需約 5 秒鐘的時間，因此可以重力沉降的關係，快速將已吸附金屬離子的石英砂幾丁聚醣顆粒收集處理。
2. 以石英砂表面包覆 SiO_2，再接附幾丁聚醣，因共價鍵結及石英砂較佳抗繡蝕能力，較內部包覆 Fe_3O_4 能使用較長的時間，表面可接附較多幾丁聚醣，對金屬也有較佳的吸附能力。
3. 實驗室中的廢液，都含有多種金屬離子，因離子間庫倫力及競爭吸附位址，吸附的效果會低於溶液中只有一種金屬離子，我們在討論實驗是廢液回收時，須討論競爭吸附較符合實際情形。
4. 由實驗結果可知 Zn^{2+}和 Cu^{2+}對胺基($-NH_2$)的錯合能力相近，故對溶液中 Cu^{2+}的移除，須考慮 Zn^{2+}的影響，Cr^{3+}對胺基($-NH_2$) 的錯合能力優於 Zn^{2+}和 Cu^{2}，因此 Zn^{2+}對 Cr^{3+}不如 Cu^{2}顯著。
5. H^{+}會使胺基($-NH_2$)帶電，因 pH 值對吸附的情影響很大，結果顯示 pH 值等於 6 和 7 左右，有最好的移除能力，增加使用的便利性。
6. 溫度越高，吸附的速率越差，因此在常溫效果較佳。
7. 石英砂幾丁聚醣顆粒對金屬離子吸附，會受到溶液中其他離子濃度影響，移除率明顯下降。

玖、參考資料

一、國中自然與生活科技第二冊(酸鹼鹽、反應速率、有機化合物)。

二、龍騰高中基礎化學(化學反應速率)。

三、龍騰高中選修化學(有機化合物、錯合物)。

四、第 52 屆中小學科學展覽會國中組化學科／毒物終結者:甲殼素吸附金屬離子與色素之探討

五、環保署檢驗方法查詢網站 ~ 水中銅離子及矽酸鹽檢測 ~。

【評語】030211

實驗內容可見用心，惟此為三人作品，參與應盡量相同。作品說明書不正確部分宜改進，可使作品更有可看性。