

中華民國第 54 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

佳作

040215

又「吸」又「溶」－探討甲殼素的吸附與溶解

學校名稱：臺北市立中山女子高級中學

| | |
|---|------------------|
| 作者： 高二 李有儀 高二 李宜芸 高二 陳穎潔 | 指導老師： 鄭琪玟 |
|---|------------------|

關鍵詞：甲殼素、重金屬、錯合

摘要

本實驗主要探討甲殼素與金屬離子的作用，經過初篩後，選用 Cu^{2+} 為實驗的主要金屬離子，探討在不同變因下甲殼素吸附 Cu^{2+} 的能力，改變的變因為 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 濃度、甲殼素的克數以及環境的 pH 值。

接著探討甲殼素與 Fe^{3+} 的作用時，發現不溶於水的甲殼素很特別地會溶在 Fe^{3+} 溶液，因此深入探討 Fe^{3+} 濃度對甲殼素溶解的影響以及溶解的原因。推測甲殼素應與 Fe^{3+} 有錯合現象，而甲殼素與 Fe^{3+} 錯合的結構應與 Cu^{2+} 不同。

結合以上兩部分，比較甲殼素與 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的結合作用。發現吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素，置入 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中，有部分溶解的現象。

最後參考文獻（林等人，2012）製作甲殼素膜，實驗發現甲殼素膜對 Cu^{2+} 有吸附及通透的現象。改變製程，在甲殼素膜中摻雜鐵鹽，發現會增加甲殼素膜對水的溶解度。

壹、研究動機

在基礎化學（二）第二章有機化合物-生物體中的有機物質：醣類、蛋白質、脂肪、核苷酸中，我們看到了有關甲殼素的相關功能，其中有提到重金屬的吸附。同時又在今周刊 882 期民生社會專題-小心！你吃的泡麵幾乎都含重金屬（李等人，2013），看到泡麵中含有重金屬，因此，開始研究甲殼素吸附重金屬離子的問題。研究中使用 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 探討甲殼素與其作用時，無意間發現甲殼素會溶於其中，對此現象深感興趣，因此又開啟了我們對甲殼素溶於 Fe^{3+} 溶液的研究。

貳、研究目的

- 一、改變變因（金屬離子濃度、甲殼素重量、溶液 pH 值），探討甲殼素對銅離子吸附能力的影響
- 二、比較不同種類甲殼素的吸附能力（試藥級甲殼素、甲殼素膜、DHC 甲殼素）
- 三、探討甲殼素能溶於 Fe^{3+} 溶液的原因及甲殼素和 Fe^{3+} 可能產生錯合的位置
- 四、比較甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用
- 五、探討甲殼素膜對金屬離子的通透
- 六、測試摻雜鐵鹽的甲殼素膜的水溶性

參、研究設備及器材

一、實驗器材

| | | | |
|------------------------------------|-------|-------|--------------|
| 燒杯數個 | 烘箱一台 | 濾紙數張 | 刮勺數隻 |
| 電子秤一台 (ViBRA/AJ-320E) | 培養皿數個 | 漏斗數個 | 秤量紙數張 |
| parafilm | 錶玻璃數個 | 容量瓶數個 | micropipette |
| 分光光度計一台 (SP830 Simpo-Metertech) | | | |

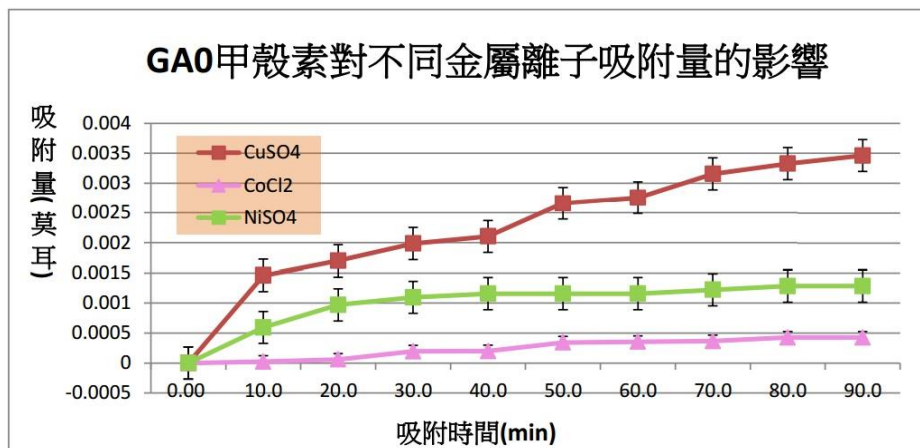
二、實驗藥品

| | | | |
|--|------------------|---------------------|---------------------|
| 試藥級甲殼素 ($C_8H_{13}O_5N$) _n | DHC 甲殼素 | 硫酸銅($CuSO_4$) | 鹽酸(HCl) |
| 硝酸鐵($Fe(NO_3)_3$) | 氯化鐵($FeCl_3$) | 氯化亞錳($MnCl_2$) | 氫氧化鈉(NaOH) |
| 丙酮(CH_3COCH_3) | 醋酸(CH_3COOH) | 硝酸鋁($Al(NO_3)_3$) | 硫酸鎳(II)($NiSO_4$) |

肆、研究過程與方法

一、研究過程

參考文獻，文獻（林等人，2012）中將甲殼素製成甲殼素膜並添加交聯劑—戊二醛。實驗吸附的重金屬溶液有硫酸銅、硫酸鎳、氯化亞錳，以硫酸銅吸附效果最好（圖一）。因此以 $CuSO_{4(aq)}$ 作為往後我們實驗主要使用的金屬離子溶液。

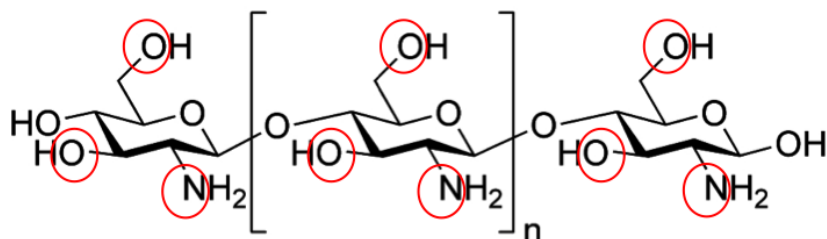


(圖一)

嘗試比較試藥級甲殼素、自製甲殼素膜、市售食品級 DHC 甲殼素三者對 $CuSO_{4(aq)}$ 吸附能力的差異，也比較甲殼素在中性和酸性環境下（pH=2，胃中環境）對 $CuSO_{4(aq)}$ 的吸附能力。

當研究進行至甲殼素對 Fe^{3+} 的吸附實驗時，意外發現甲殼素會溶於 $FeCl_{3(aq)}$ ，使用 $Fe(NO_3)_3(aq)$ 也有相同結果，確定為 Fe^{3+} 造成此溶解現象。推測可能為甲殼素與 Fe^{3+} 產生

錯合現象，(圖二)為甲殼素可能與 Fe^{3+} 產生錯合的位置。探討甲殼素溶於 Fe^{3+} 溶液的原因，尋找與 Fe^{3+} 有相似性質的離子來測試，例如：電子組態相同的 Mn^{2+} 、價數相同的 Al^{3+} ，實驗結果甲殼素不溶於 $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ 而溶於 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 。除此之外，我們也利用分光光度計，探討試藥級甲殼素溶解於不同濃度的 $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ ，其吸收度變化的關係(因甲殼素溶解於 Fe^{3+} 溶液後使原 Fe^{3+} 溶液顏色變深)。



(圖二)

參考相關文獻，發現能將甲殼素溶於醋酸，我們以此方法烘乾製成甲殼素膜，並著手進行有關甲殼素膜對 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的吸附與通透實驗。更進一步製作摻雜 FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的甲殼素膜，測試其在水中的溶解度是否增加。

二、研究方法

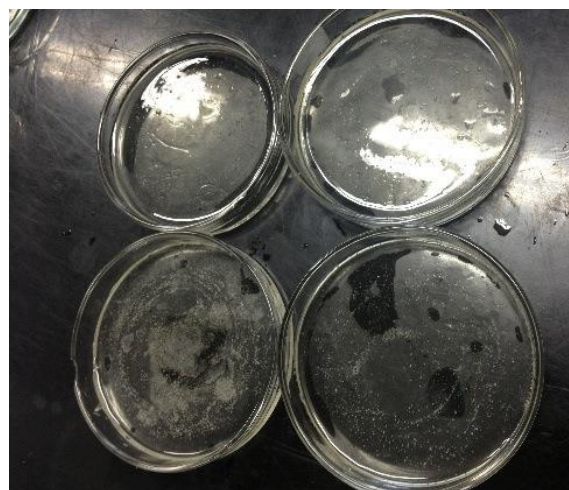
(一) 前置作業

1. 製作自製甲殼素膜

- (1) 在 100mL，0.25N 醋酸溶液中加入 2.5 g 試藥級甲殼素。
- (2) 攪拌至完全溶解後放入震盪器約 60 分鐘。(圖三)
- (3) 分別倒入四個培養皿約 0.4cm 高。(圖四)
- (4) 放入烘箱，以 80°C 烘 5 小時。
- (5) 加入 1% $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 各 25mL。
- (6) 90 分鐘後，將 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 倒掉，並加入蒸餾水。(使膜呈中性)



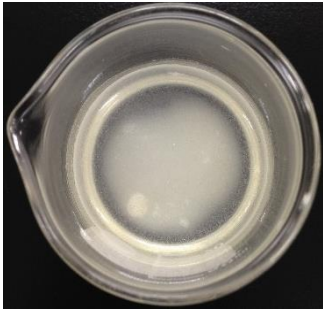
(圖三)



(圖四)

2. 測試甲殼素在水中的吸收度（空白實驗）

- (1) 將 0.1g 的甲殼素加入 20mL 的蒸餾水中。(圖五)
- (2) 靜置 1hr 後過濾，測濾液的吸收度(690nm)。



(圖五)

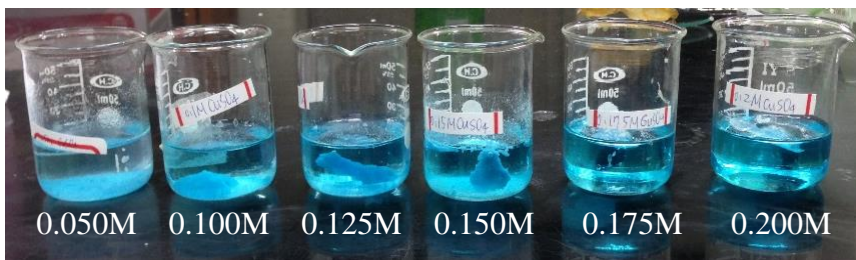
3. 觀察甲殼素吸附 Cu^{2+} 達飽和的時間

- (1) 在各杯 20mL, 0.1M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 分別加入甲殼素 0.1g。
- (2) 加入甲殼素 5 分鐘和 10 分鐘後，過濾溶液，測吸收度 (690nm)。之後每 10 分鐘過濾測一次吸收度直到 100 分鐘。

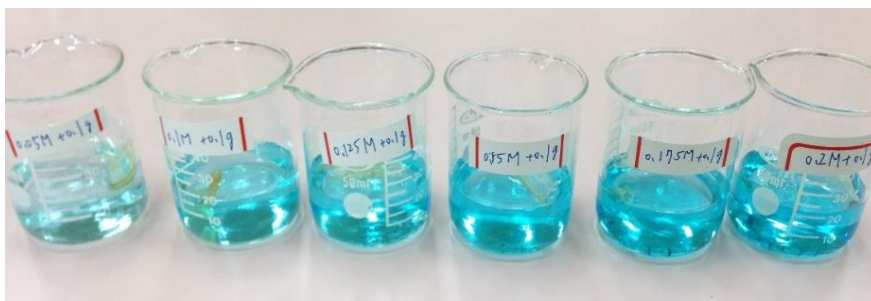
(二) 改變 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 濃度或甲殼素重量，觀察這兩種變因與甲殼素吸附銅離子的關係

1. 探討固定克數的甲殼素對不同濃度 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的吸附力

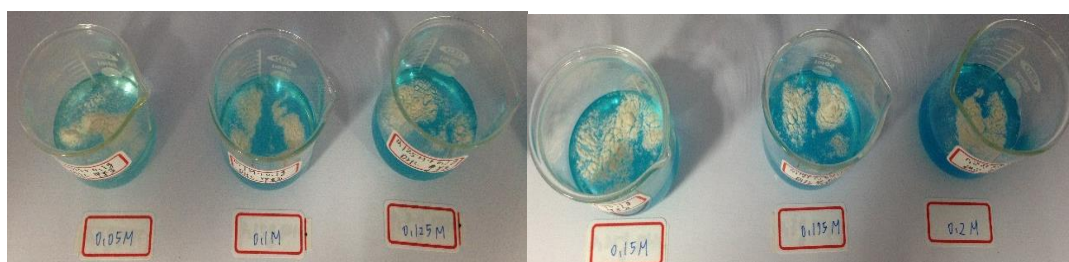
- (1) 在 6 杯 20mL 的 0.05M、0.1M、0.125M、0.15M、0.175M、0.2M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中分別加入試藥級甲殼素 0.1g。(圖六)
- (2) 靜置 1 小時，將溶液過濾，測澄清的濾液在分光光度計下的吸收度，測量波長為 690nm。
- (3) 將試藥級甲殼素改為 0.5g，重複以上步驟。
- (4) 將試藥級甲殼素改為甲殼素膜 (圖七)、DHC 甲殼素 (圖八)，重複步驟 (1) 到 (2)。



(圖六)



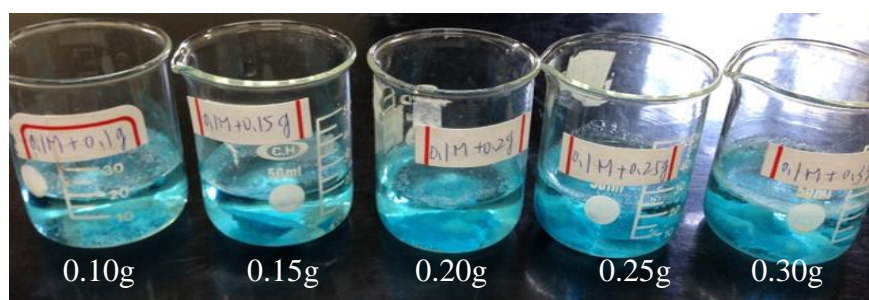
(圖七)



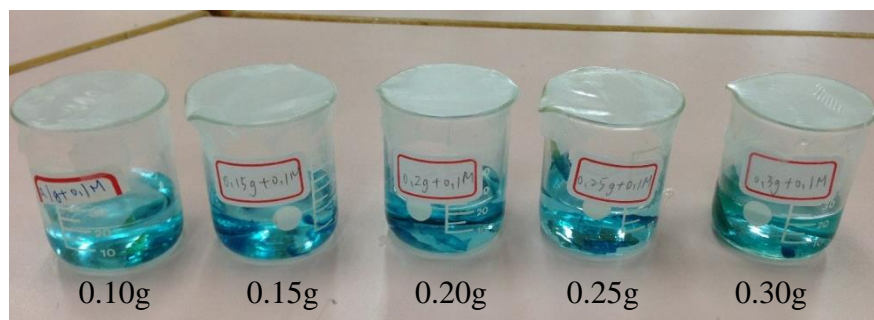
(圖八)

2. 探討不同克數的甲殼素對相同濃度 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的吸附力

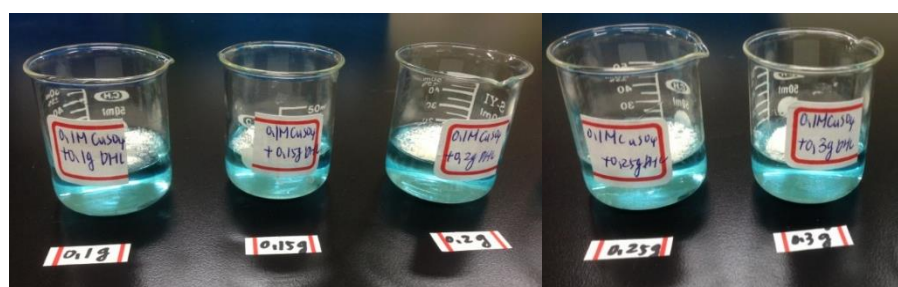
- (1) 在 5 杯 20mL, 0.1M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中, 分別加入試藥級甲殼素 0.1g、0.15g、0.2g、0.25g、0.3g。(圖九)
- (2) 靜置 1 小時, 將溶液過濾, 測澄清的濾液在分光光度計下的吸收度, 測量波長為 690nm。
- (3) 將試藥級甲殼素改成甲殼素膜(圖十)、DHC 甲殼素(圖十一)重複以上步驟。



(圖九)



(圖十)

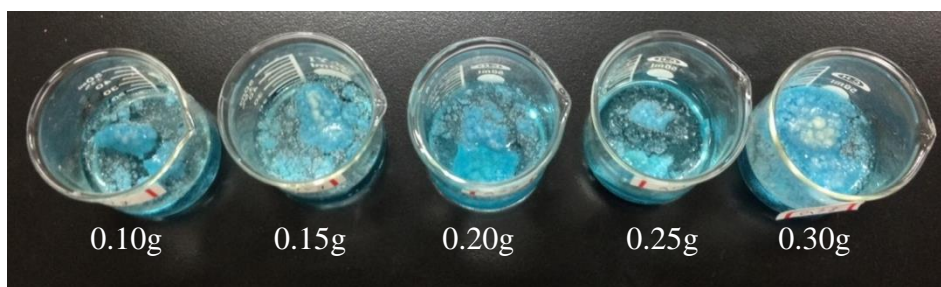


(圖十一)

(三) 探討試藥級甲殼素、DHC 甲殼素在 pH=2 HCl 中 (胃中環境) 吸附 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的能力

1. 觀察試藥級甲殼素、DHC 甲殼素在 pH=2 的環境下對 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的吸附情形

- (1) 在 5 杯 20mL, 0.1M pH=2 的 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中 (溶劑為 pH=2 的 $\text{HCl}(\text{aq})$), 分別加入試藥級甲殼素 0.1g、0.15g、0.2g、0.25g、0.3g。(圖十二)
- (2) 靜置 1 小時, 將溶液過濾, 測澄清濾液在分光光度計下的吸收度, 測量波長為 690nm。
- (3) 將試藥級甲殼素改為 DHC 甲殼素, 重複以上步驟。(圖十三)



(圖十二)



0.10g 0.15g 0.20g 0.25g 0.30g

(圖十三)

(四) 觀察試藥級甲殼素在 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 的溶解情形

1. 觀察試藥級甲殼素是否溶於 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$

- (1) 在 3 杯 20mL, 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中分別加入 0.01g 試藥級甲殼素。
- (2) 靜置 1 小時，觀察其溶解情形。
- (3) 將 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 改為 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 重複以上步驟。

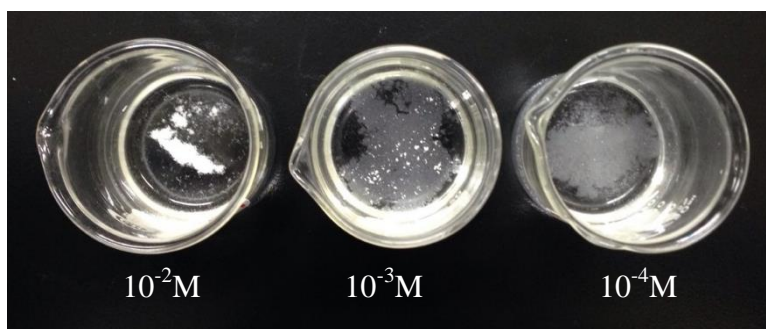
2. 改變 Fe^{3+} 溶液濃度，觀察甲殼素溶於 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 後吸收度的變化

- (1) 配置 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M 的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 各 20mL。
- (2) 加入 0.01g 試藥級甲殼素。
- (3) 靜置 1 小時，測該溶液在分光光度計下的吸收度，測量波長為 410nm。
- (4) 將 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 改為 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ ，重複以上步驟。

(五) 探討甲殼素溶解於 Fe^{3+} 溶液的原因

1. 觀察甲殼素是否會溶解於 $\text{MnCl}_2(\text{aq})$ 中 (因為 Mn^{2+} 的電子組態與 Fe^{3+} 相同)

- (1) 在 3 杯 20mL, 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M $\text{MnCl}_2(\text{aq})$ 中，分別加入 0.01g 試藥級甲殼素。(圖十四)
- (2) 靜置 1 小時，觀察其溶解情形。

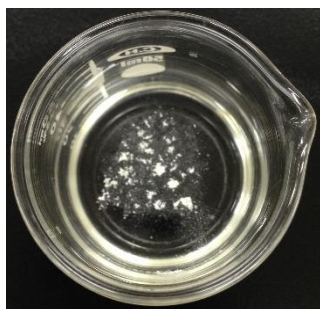


(圖十四)

2. 觀察甲殼素是否會溶解於 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 中 (因為 Al^{3+} 與 Fe^{3+} 同為正三價離子)

(1) 在 20mL, 0.1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$, 加入 0.01g 試藥級甲殼素。(圖十五)

(2) 靜置 1 小時, 觀察其溶解情形。



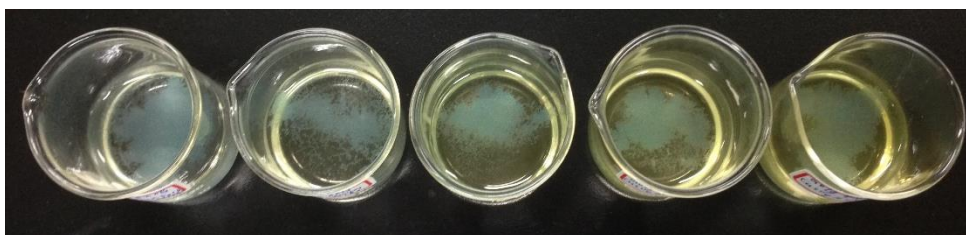
(圖十五)

(六) 探討甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用

1. 吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素與 Fe^{3+} 的作用

(1) 0.5g 試藥級甲殼素加入 0.2M, 20mL CuSO_4 吸附 1 小時後過濾烘乾, 得已吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素, 將此甲殼素 0.01g 分別加入 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 20mL 中。(圖十六)

(2) 靜置 1 小時, 過濾溶液, 將沈澱物烘乾秤重。



(圖十六) 左到右為 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 剛加入 0.01g 吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素

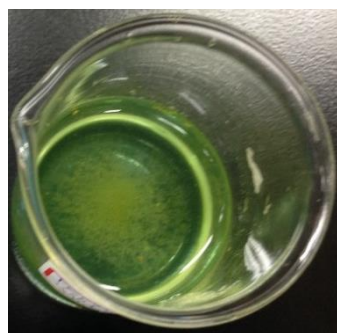
2. 比較甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用

(1) 在 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 0.01M 及 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 0.01M 的混合溶液 20mL 加入 0.01g 試藥級甲殼素。(圖十七)

(2) 靜置 1 小時, 過濾溶液, 將沈澱物烘乾秤重。(圖十八)



(圖十七)



(圖十八)

(七) 甲殼素膜的應用

1. 甲殼素膜對固定濃度 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的通透

- (1) 在 T 型管中加入 0.5M 的 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ ，並用甲殼素膜將其底端封住。
- (2) 用小燒杯裝 20mL 的蒸餾水，把 T 型管放進小燒杯中，使其甲殼素膜的底端浸泡至蒸餾水中。
- (3) 放置一天，測量小燒杯內蒸餾水的吸收度，測量波長為 690nm。

2. 測試自製含醋酸的鐵離子甲殼素膜是否會溶於水中

- (1) 在 10^{-2}M $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$ 0.4mL，加入 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 0.6g，配置成 40mL。
(此時 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}\text{M}$ ， $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25\text{N}$)
- (2) 加入 1g 甲殼素攪拌均勻。並震盪 60 分鐘，倒入培養皿，用烘箱 80°C 烘乾。
- (3) 加入 1% $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 各 25mL。
- (4) 90 分鐘後，將 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 倒掉，並加入蒸餾水。
- (5) 將步驟 (2) 改為取出 10^{-2}M $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$ 0.04mL 重複以上步驟。
(此時 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}\text{M}$ ， $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25\text{N}$)
- (6) 將 FeCl_3 改為 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，重複以上步驟。
- (7) 取 0.1g 含醋酸的鐵離子甲殼素膜。
- (8) 將其溶於 10mL 水中，觀察其溶解情形。
- (9) 靜置 5 小時，取出未溶完的膜，烘乾並秤重。

伍、研究結果

一、前置作業－甲殼素的吸收度

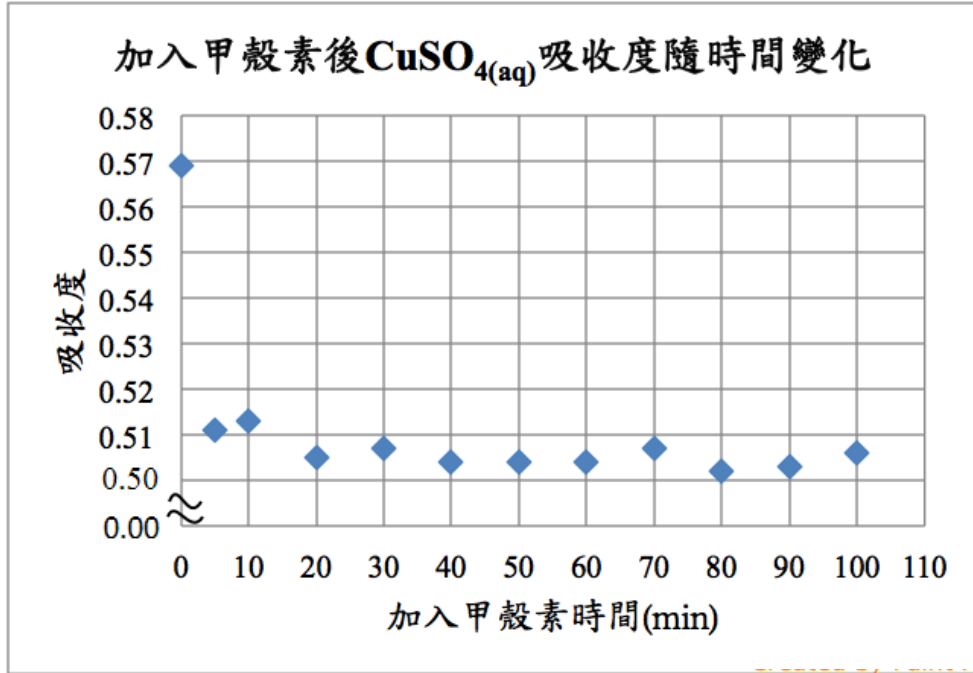
(一) 測試甲殼素在水中的吸收度 (空白實驗)

(表一)

| 蒸餾水吸收度 | 蒸餾水加甲殼素 1 小時過濾後吸收度 |
|--------|--------------------|
| 0.000 | 0.005 |

1. 由 (表一) 可知，蒸餾水加甲殼素過濾後，吸收度只有些微的提高，顯示甲殼素幾乎沒有造成背景吸收度。

(二) 觀察甲殼素吸附 Cu^{2+} 達飽和的時間

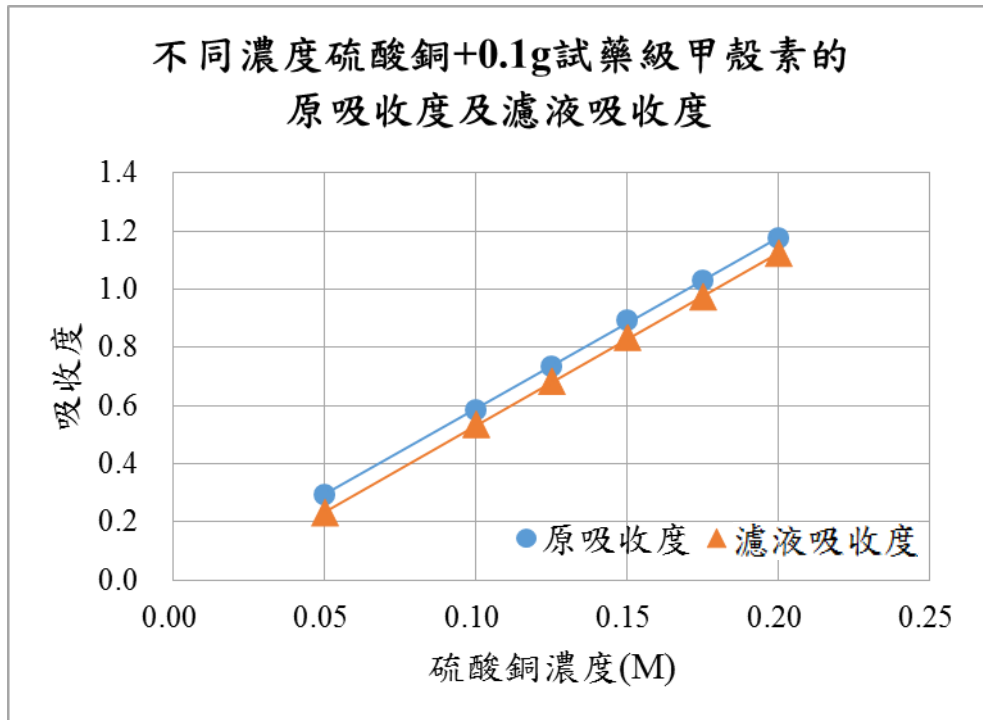


(圖十九)

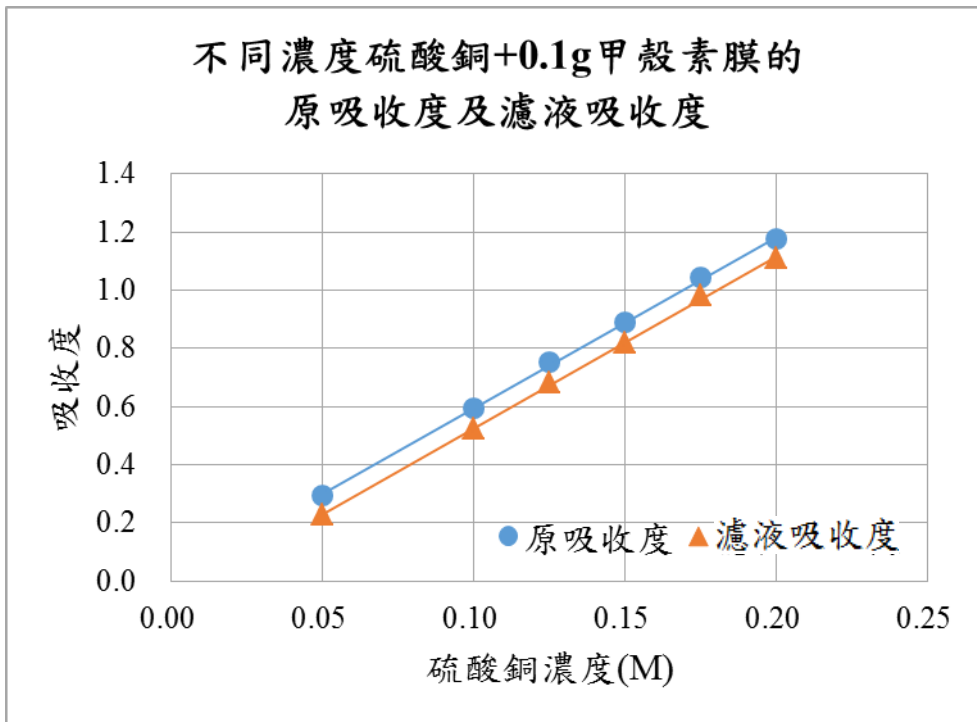
1. 由(圖十九)可知,大約 20 分鐘,甲殼素吸附 Cu^{2+} 即達穩定飽和。

二、改變 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 濃度或甲殼素重量,觀察這兩種變因與甲殼素吸附銅離子的關係

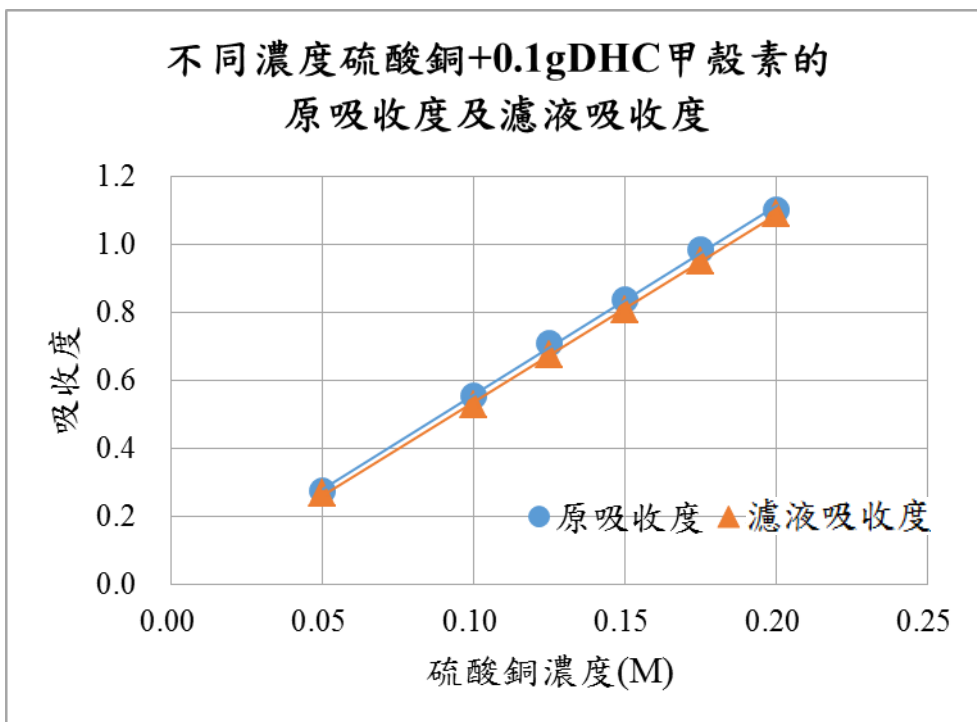
(一) 探討固定克數 (0.1g) 的甲殼素對不同濃度 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的吸附力



(圖二十)



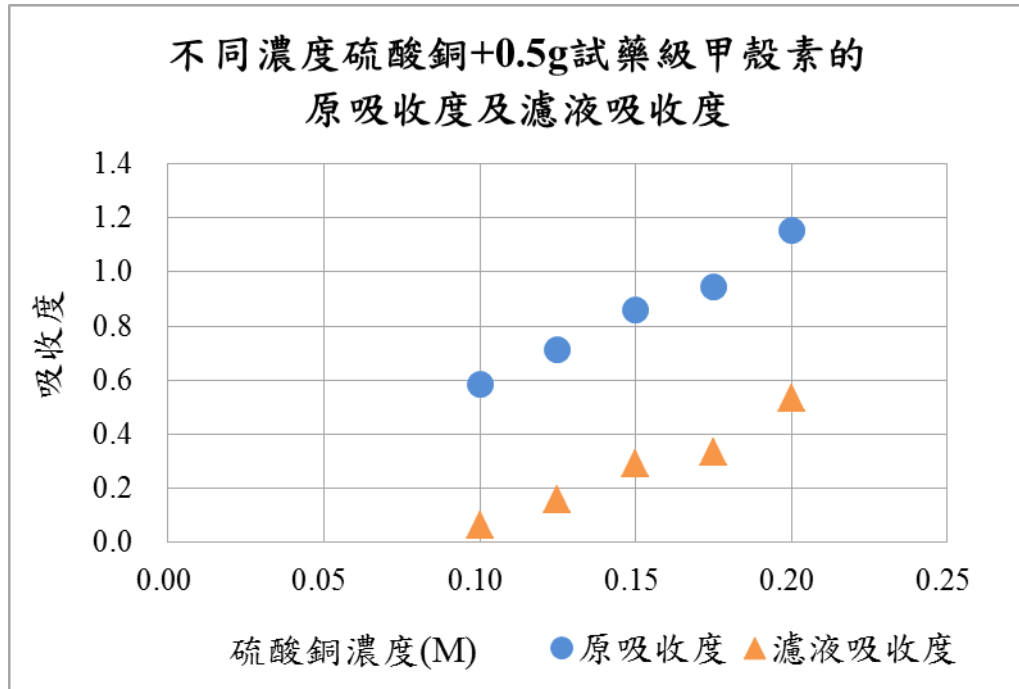
(圖二十一)



(圖二十二)

1.0.05M~0.2M CuSO_4 的濃度範圍內，加入 0.1g 的試藥級甲殼素、甲殼素膜、DHC 甲殼素，由 (圖二十)(圖二十一)(圖二十二) 我們發現，在不同濃度下，原吸收度與濾液吸收度比較，吸收度下降的幅度大致相等。

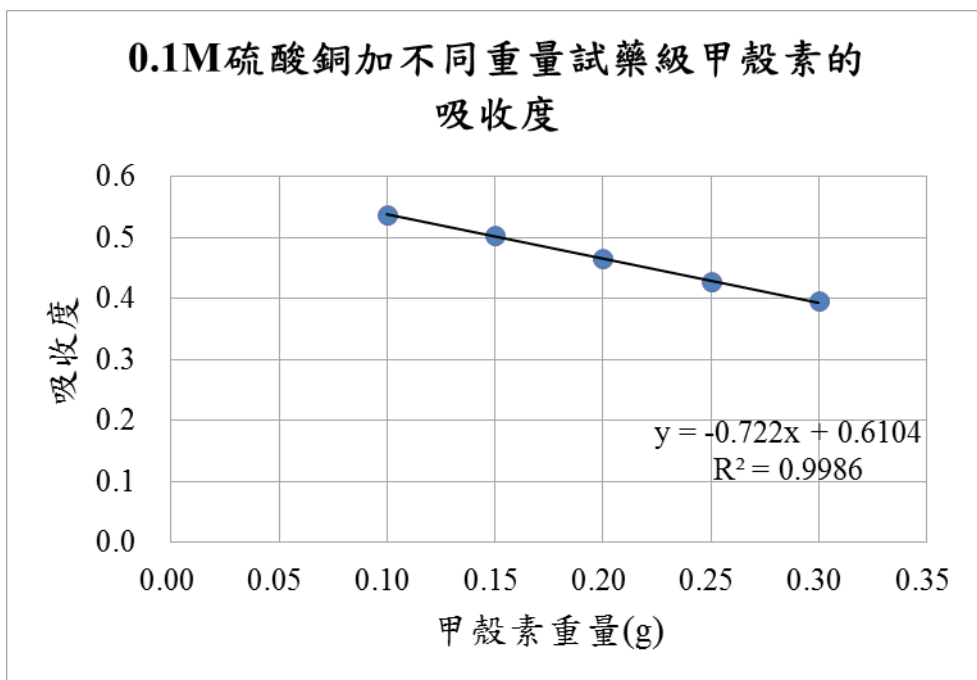
(二) 探討固定克數 (0.5g) 的甲殼素對不同濃度 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的吸附力



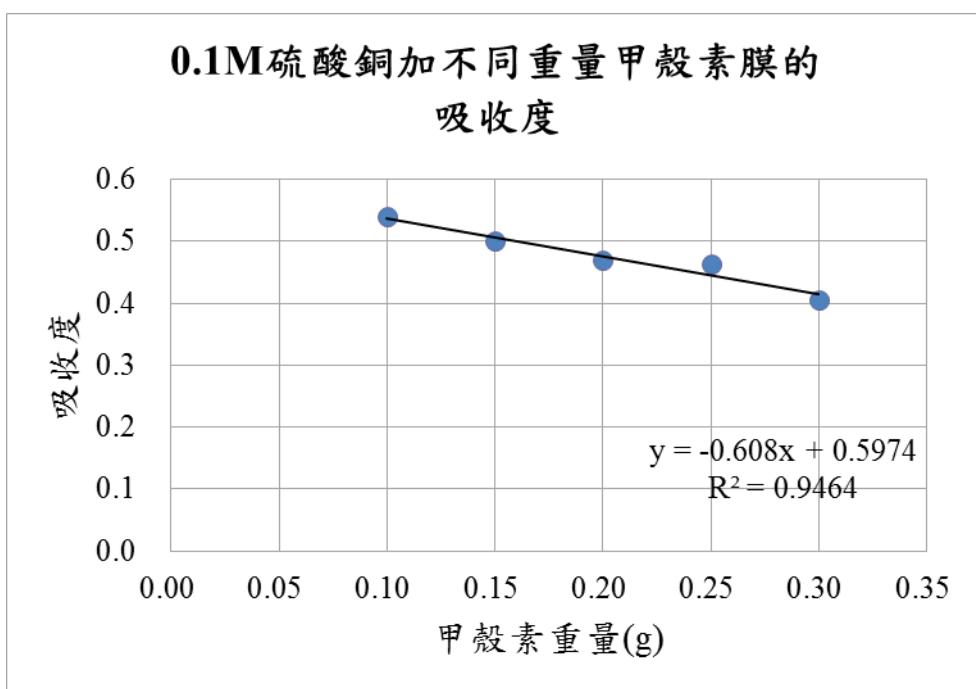
(圖二十三)

1. 由(圖二十三)我們發現，當甲殼素增加至 0.5g 時，對 Cu^{2+} 的吸附量會增加。我們將在討論中討論加入甲殼素為 0.1g 及 0.5g 時對 Cu^{2+} 的吸附力的差別。

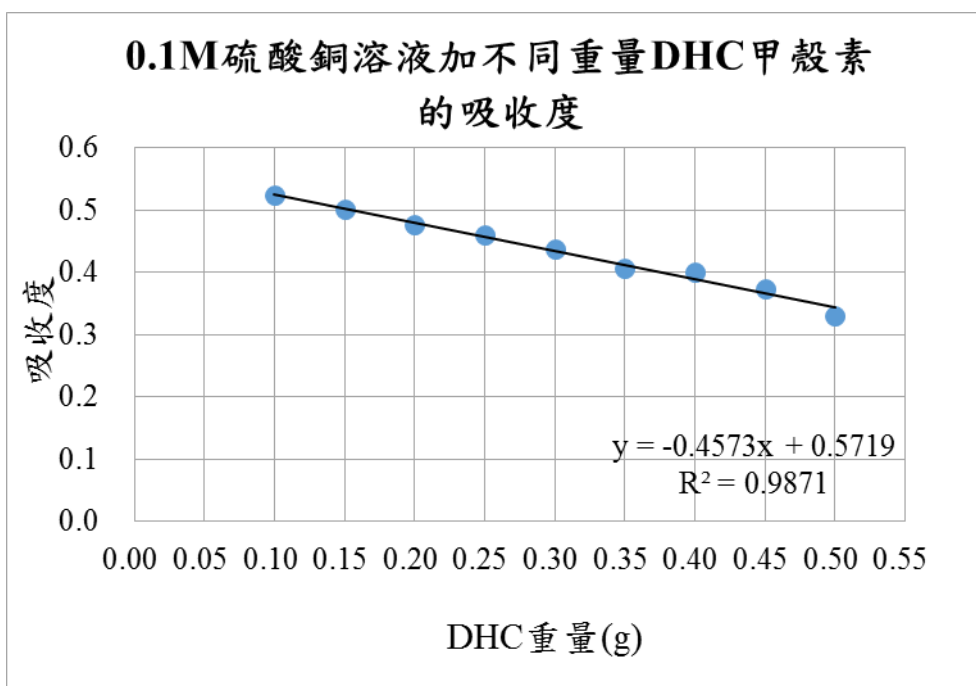
(三) 探討不同克數甲殼素對相同濃度 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的吸附力



(圖二十四)



(圖二十五)

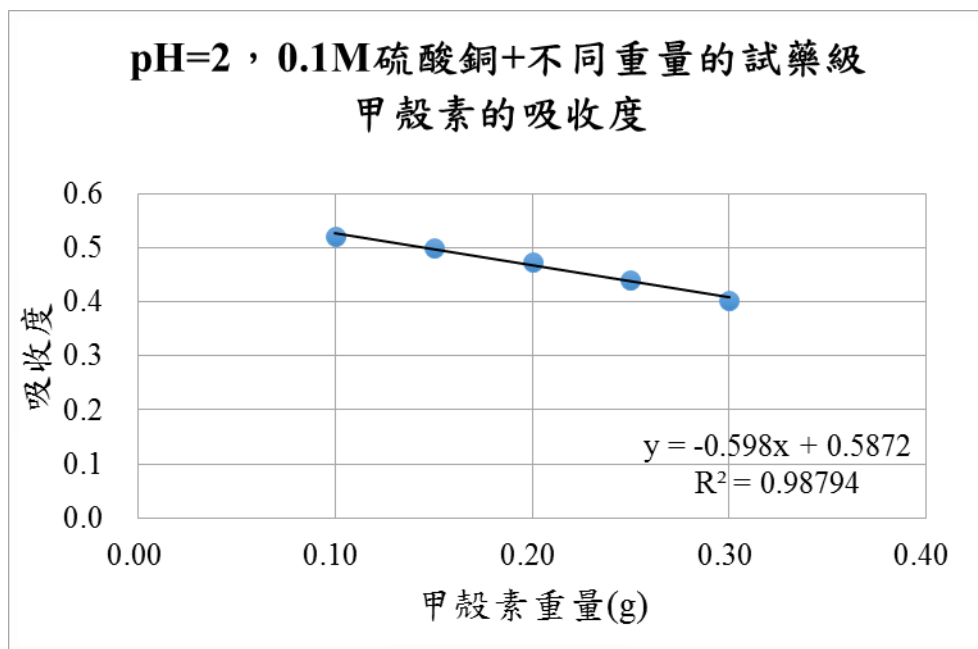


(圖二十六)

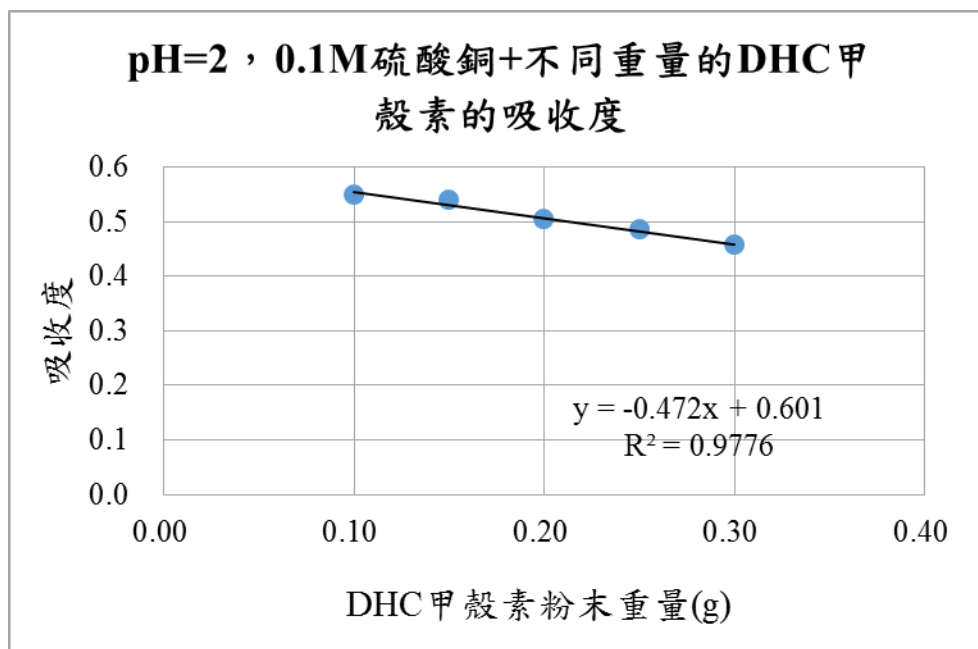
- 1.三種甲殼素都是加入甲殼素量愈多， $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 吸收度就下降愈多，吸收度與甲殼素的重量呈線性關係。

三、 探討試藥級甲殼素、DHC 甲殼素在 pH=2 HCl 中（胃中環境）吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的能力

(一) 觀察試藥級甲殼素、DHC 甲殼素在 pH=2 的環境下對 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的吸附情形



(圖二十七)

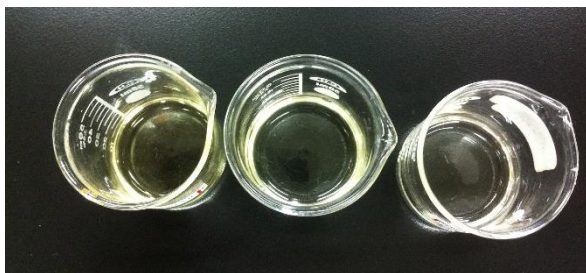


(圖二十八)

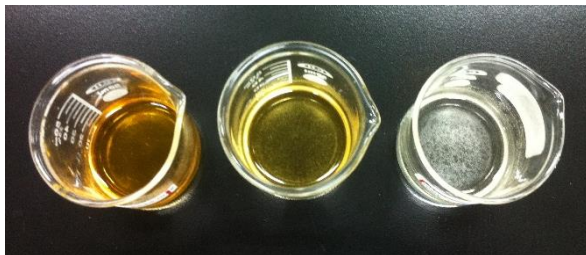
1. 由 (圖二十七) (圖二十八) 可知，在酸性環境下，加入愈多的試藥級甲殼素、DHC 甲殼素， $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 吸收度就下降愈多，情況與中性環境類似。

四、觀察甲殼素在 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 的溶解情形

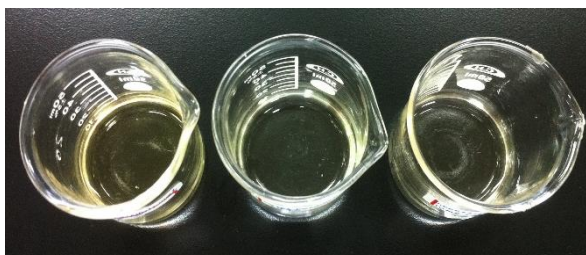
(一) 觀察試藥級甲殼素是否溶於 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$



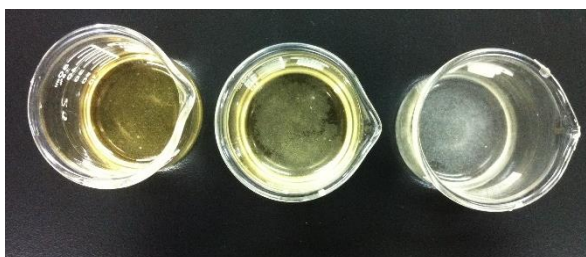
$\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 20mL，未加試藥級甲殼素（左到右濃度依序為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M ）
（圖二十九）



$\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 20mL，加試藥級甲殼素 0.01g 1hr 後（左到右濃度依序為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M ）
（圖三十）



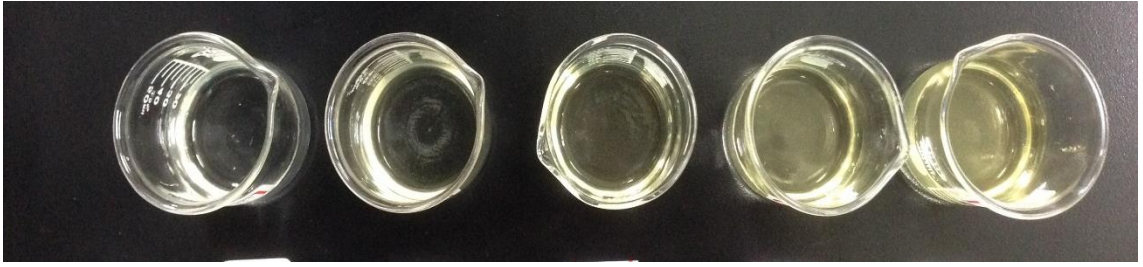
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 20mL，未加試藥級甲殼素（左到右濃度依序為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M ）
（圖三十一）



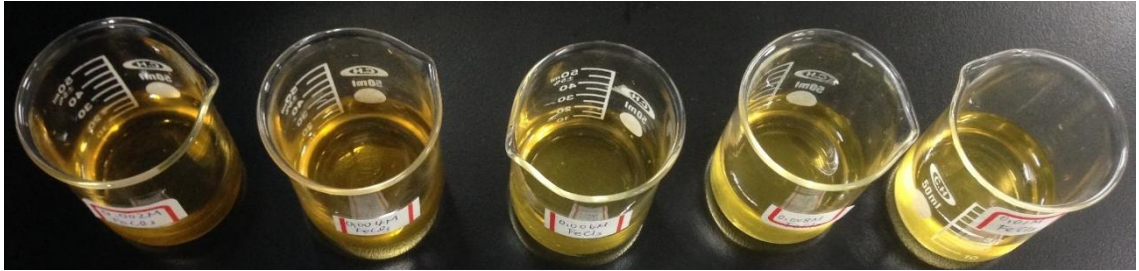
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 20mL，加試藥級甲殼素 0.01g 1hr 後（左到右濃度依序為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M ）
（圖三十二）

1. 由（圖三十）可知，試藥級甲殼素在 10^{-2}M 和 10^{-3}M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 溶得較佳。
2. 由（圖三十二）可知，試藥級甲殼素在 10^{-2}M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 溶得較佳。
3. 甲殼素溶解於 Fe^{3+} 溶液後， Fe^{3+} 溶液變深。

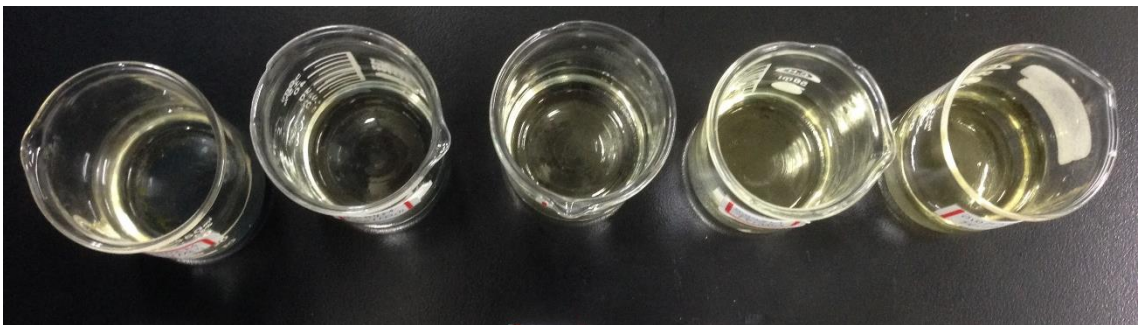
(二) 改變 Fe^{3+} 溶液濃度，觀察甲殼素溶於 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 後吸收度的變化



(圖三十三) 由左到右為 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M 的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$



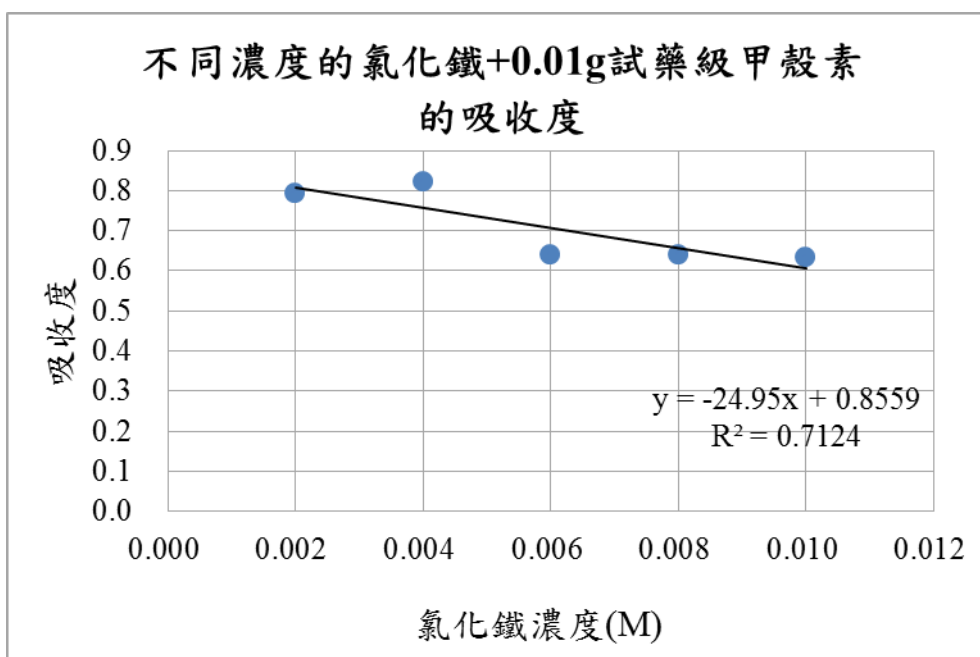
(圖三十四) 由左到右為 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M 的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$
—加甲殼素 0.01 克 1 小時後



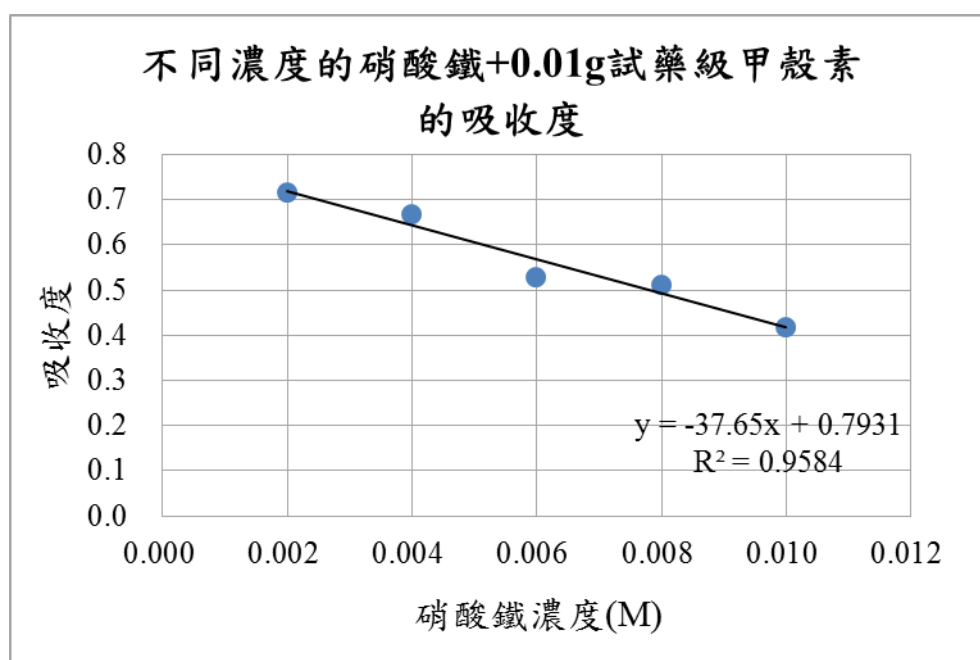
(圖三十五) 由左到右為 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$



(圖三十六) 由左到右為 0.002M、0.004M、0.006M、0.008M、0.01M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$
—加甲殼素 0.01 克 1 小時後



(圖三十七)

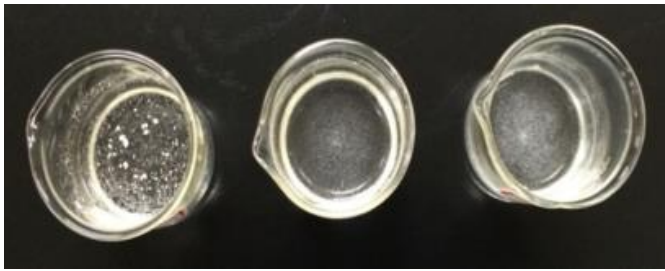


(圖三十八)

1. 不同濃度的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 加入相同克數的試藥級甲殼素後，顏色皆變深。
2. 原濃度愈高的 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ ，加入相同克數的試藥級甲殼素後，吸收度反而愈低。

五、探討甲殼素溶解於 Fe^{3+} 溶液的原因

(一) 觀察甲殼素是否會溶於 $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ 中

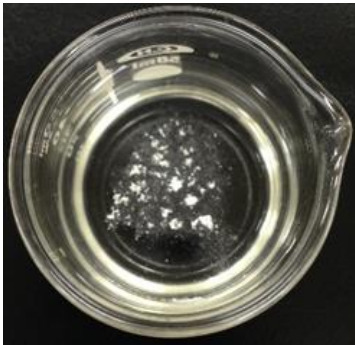


左到右為 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ 20mL，加 0.01g 甲殼素粉末靜置 1 小時。

(圖三十九)

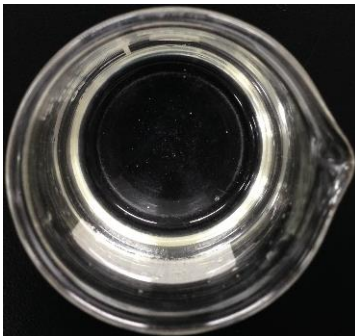
1. 由 (圖三十九) 可觀察出甲殼素粉末幾乎不會溶於 $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ 中。

(二) 觀察甲殼素是否溶於 $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}$ 中



0.1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}$ 20mL，加入 0.01g 試藥級甲殼素。

(圖四十)



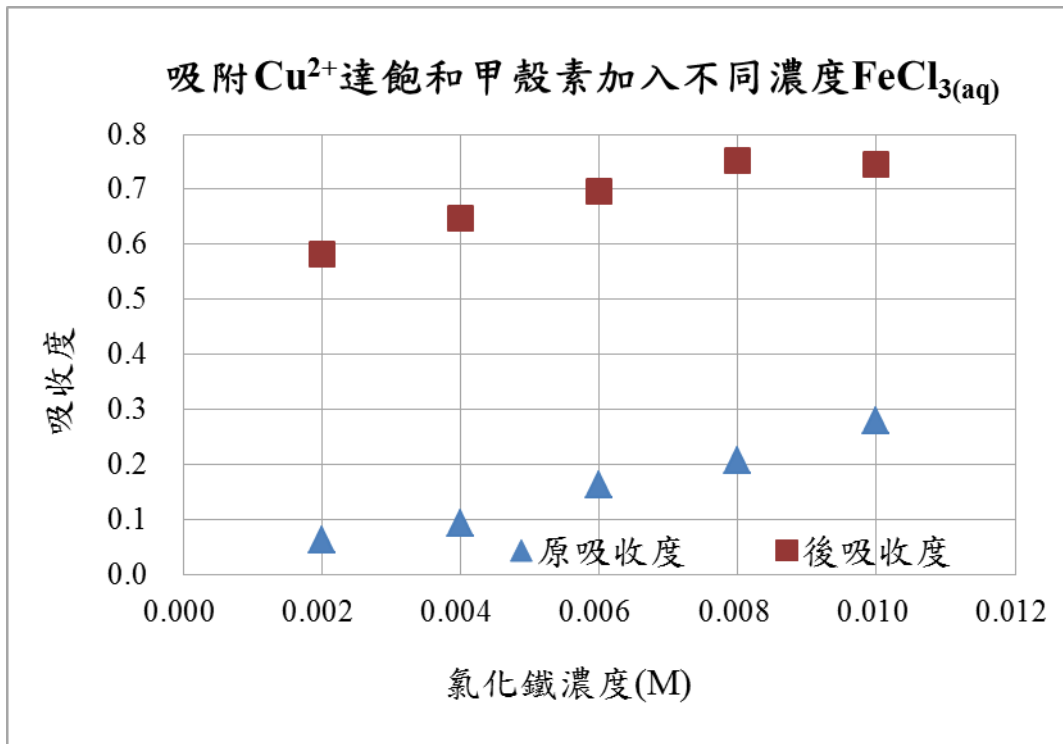
0.1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}$ 20mL，加入 0.01g 試藥級甲殼素靜置 1hr。

(圖四十一)

1. 0.01g 甲殼素會溶解在 0.1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_{3(\text{aq})}$ 20mL 中，且溶液呈現濃稠狀。

六、探討甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用

(一) 吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素與 Fe^{3+} 的作用



(圖四十二)

- 由(圖四十二)中可以看出將吸附 Cu^{2+} 達飽和的甲殼素加入不同濃度 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中，吸收度皆明顯上升，且吸收度上升幅度大致相等，代表有部分甲殼素溶於 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中。

(二) 甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用

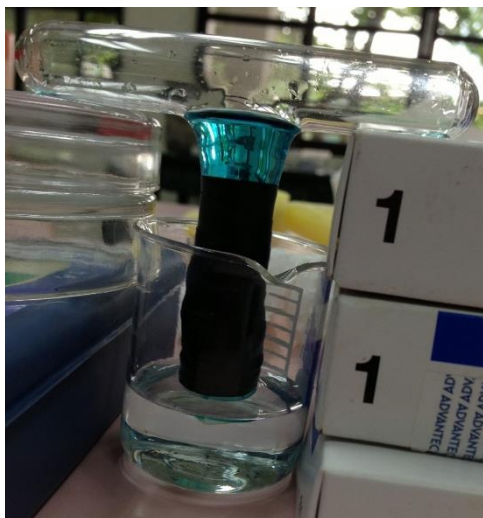
(表二)

| | 原甲殼素重量(g) | 靜置 1 小時後，過濾烘乾的甲殼素重量(g) | 重量差(g) |
|---|-----------|------------------------|--------|
| 0.01M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ | 0.050 | 0.061 | 0.011 |
| 0.01M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ | 0.050 | 0.000 | -0.050 |
| 0.01M $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ +0.01M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ | 0.050 | 0.049 | -0.001 |

- 甲殼素在 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 中重量增加，在 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 中完全溶解，在 CuSO_4 與 FeCl_3 混合溶液中重量變化介於以上兩者之間。

七、甲殼素膜的應用

(一) 甲殼素膜對固定濃度 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的通透



T 型管泡入小燒杯內蒸餾水
1 小時後。(圖四十三)



T 型管泡入小燒杯內蒸餾水
1 天後。(圖四十四)

1. 放置一天後，T 型管中 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 液面高低無明顯改變。
2. 放置一天後，小燒杯內溶液在 690nm 下測得吸收度為 0.637。

(二) 測試自製含醋酸的鐵離子甲殼素膜是否會溶於水中

0.1g 的含醋酸鐵離子的甲殼素膜，泡入 10mL 蒸餾水 5 小時後之重量，紀錄於 (表三)、(表四) 中

(表三)

| 氯化鐵濃度(M) | 膜重量(g) |
|-------------------|--------|
| 空白實驗 | 0.100 |
| 10^{-4}M | 0.080 |
| 10^{-5}M | 0.084 |

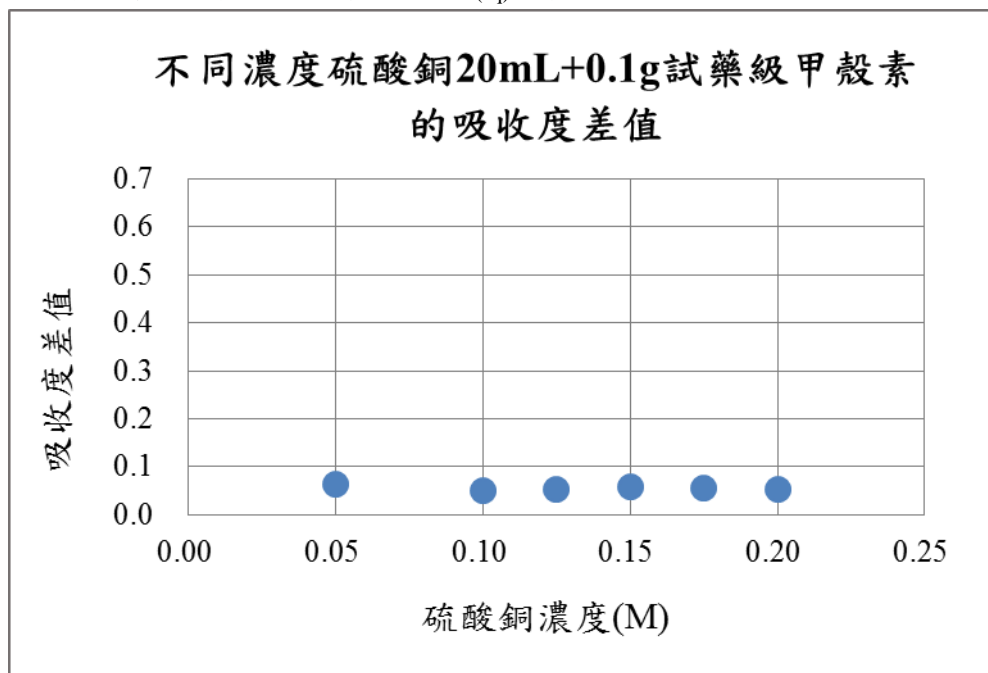
(表四)

| 硝酸鐵濃度(M) | 膜重量(g) |
|-------------------|--------|
| 空白實驗 | 0.100 |
| 10^{-4}M | 0.082 |
| 10^{-5}M | 0.086 |

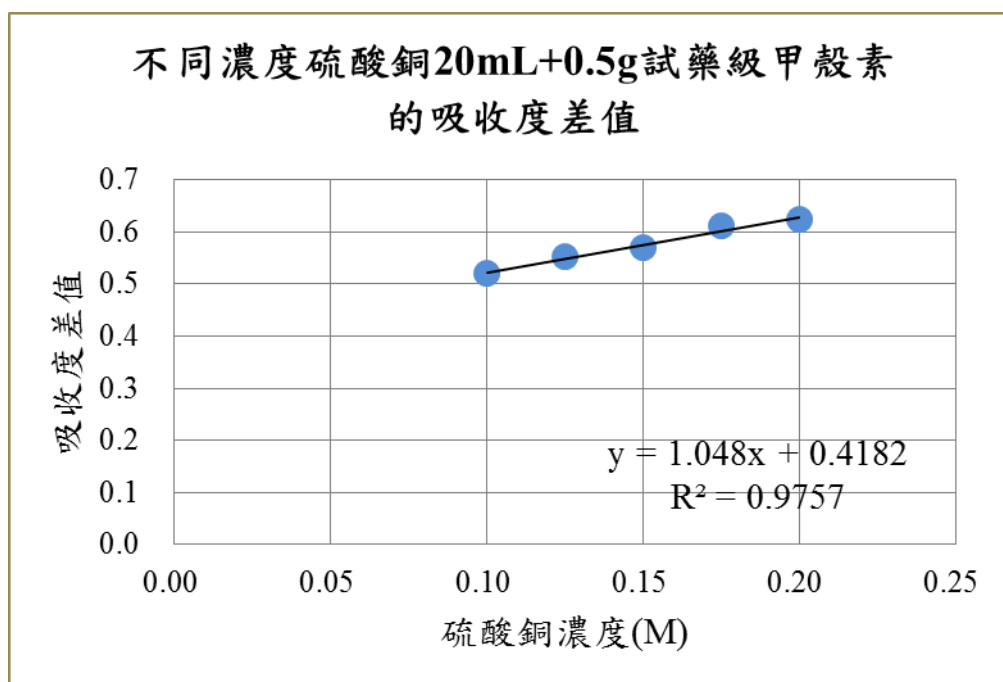
1. 無摻雜鐵鹽的甲殼素膜 (空白實驗)，泡入水中 5 小時後重量不變。
2. 摻雜鐵鹽的甲殼素膜，泡入水中靜置 5 小時後，膜的重量皆下降，水溶性增加。

陸、討論

一、探討固定克數的甲殼素對不同濃度 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的吸附力



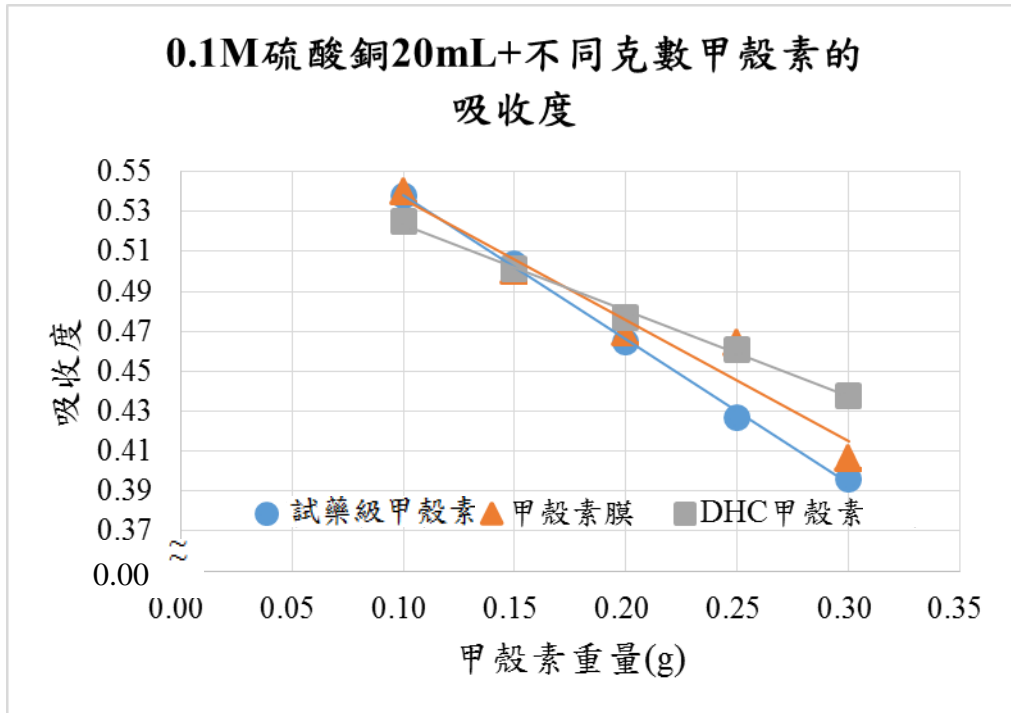
(圖四十五)



(圖四十六)

- (一) 甲殼素為 0.1g 時， $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的濃度幾乎不影響甲殼素對 Cu^{2+} 的吸附力；當甲殼素增加至 0.5g 時，對 Cu^{2+} 的吸附較不容易達到飽和，因此吸附力會隨 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的濃度而改變， $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 濃度愈大，甲殼素對 Cu^{2+} 的吸附量愈多，呈現正相關。

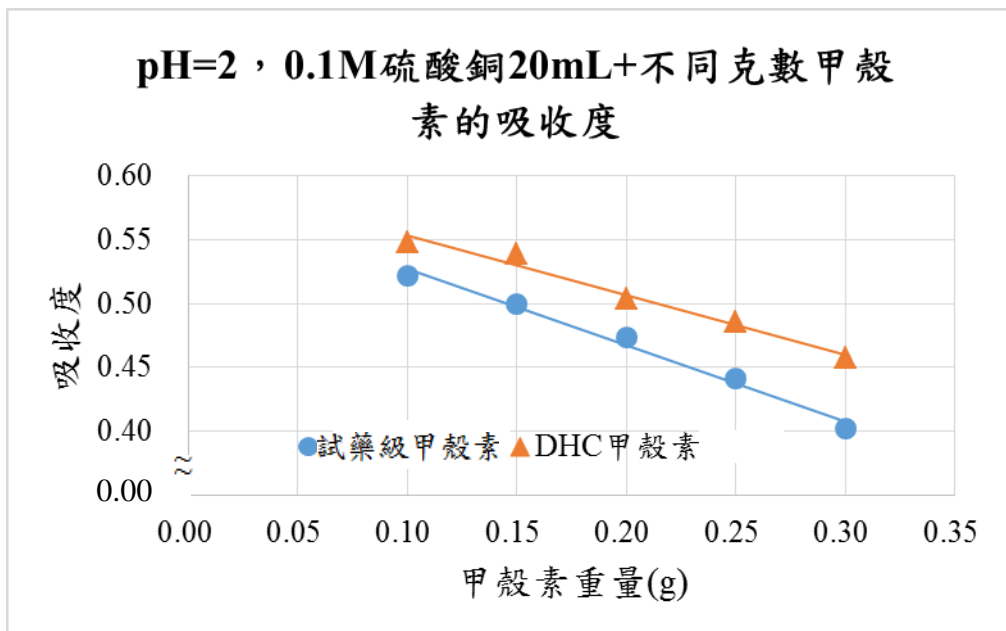
二、比較不同種類的甲殼素吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的能力



(圖四十七)

- (一) 由(圖四十七) $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 吸收度隨三種甲殼素重量的趨勢線可看出，加入試藥級甲殼素的吸收度下降幅度最明顯，其次是甲殼素膜，DHC 甲殼素下降幅度最小，表示吸附 Cu^{2+} 能力為試藥級甲殼素 > 甲殼素膜 > DHC 甲殼素。

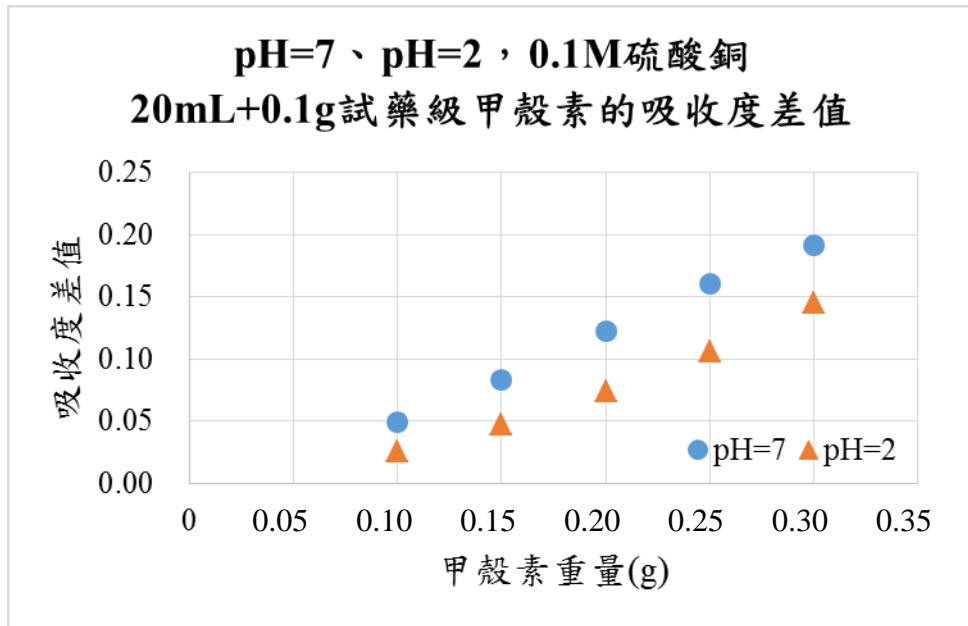
三、比較不同種類甲殼素在 pH=2 環境下的吸附力



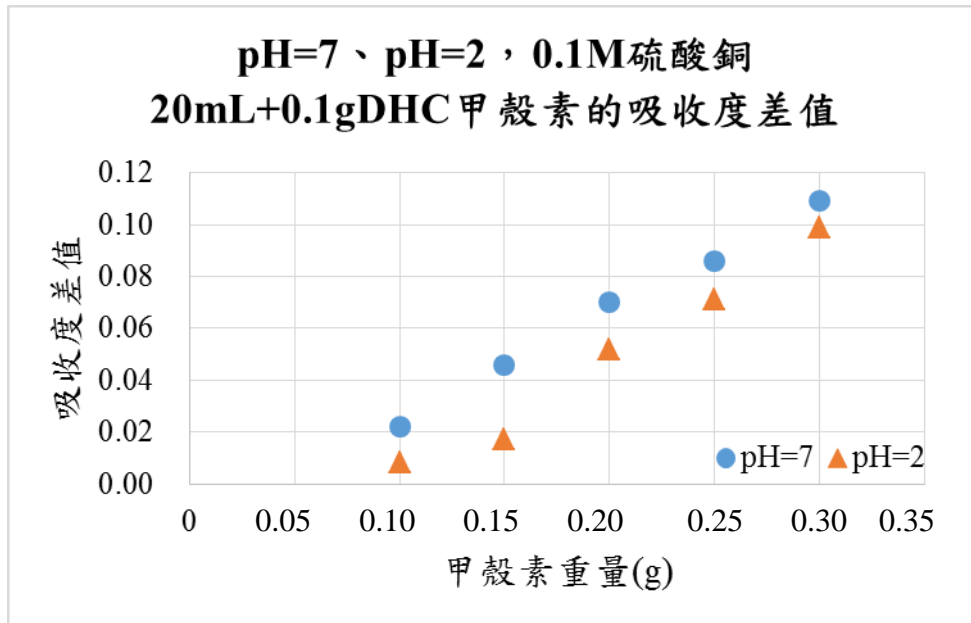
(圖四十八)

- (一) 由(圖四十八)可觀察出加入試藥級甲殼素的吸收度下降幅度較 DHC 甲殼素的大，因此在 pH=2 的環境也和中性環境一樣，試藥級甲殼素對 Cu^{2+} 的吸附能力比 DHC 甲殼素的好。推測試藥級甲殼素比 DHC 甲殼素的純度高。

四、比較酸性及中性環境下，甲殼素的吸附力

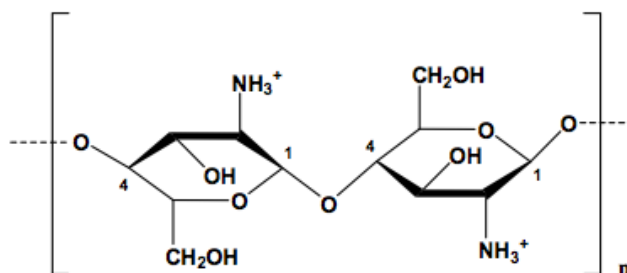


(圖四十九)



(圖五十)

- (一) 由(圖四十九)和(圖五十)可看出 pH=2 環境下，試藥級甲殼素及 DHC 甲殼素對 Cu^{2+} 吸附能力皆較中性時下降一些。
- (二) (圖五十一) 為甲殼素在酸中的結構。甲殼素在酸中吸附 Cu^{2+} 的能力較差，我們推測原因為甲殼素胺基部位得到氫離子變成 NH_3^+ ，使甲殼素與 Cu^{2+} 結合能力變弱。



(圖五十一)

五、利用 CuSO₄ 檢量線計算平均 0.1g 的甲殼素能吸附多少莫耳的 CuSO₄

(一) pH=7, 20mL 0.1M CuSO₄ 加試藥級甲殼素

(表五)

| 甲殼素粉重量 (g) | 濾液吸收度 | 吸收度差值 | 吸收的 CuSO ₄ (M) | 換算出每 0.1g 吸附的 CuSO ₄ (M) |
|------------|-------|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0.10 | 0.538 | 0.049 | 0.0082 | 0.0082 |
| 0.15 | 0.504 | 0.083 | 0.0140 | 0.0093 |
| 0.20 | 0.465 | 0.122 | 0.0206 | 0.0103 |
| 0.25 | 0.427 | 0.160 | 0.0270 | 0.0108 |
| 0.30 | 0.396 | 0.191 | 0.0323 | 0.0108 |

平均 0.1g 的試藥級甲殼素吸附 0.0099M CuSO₄, 即吸附 1.98×10^{-4} mol 的 CuSO₄

(二) pH=7, 20mL 0.1M CuSO₄ 加甲殼素膜

(表六)

| 甲殼素膜重量 (g) | 濾液吸收度 | 吸收度差值 | 吸收的 CuSO ₄ (M) | 換算出每 0.1g 吸附的 CuSO ₄ (M) |
|------------|-------|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0.10 | 0.540 | 0.047 | 0.0079 | 0.0079 |
| 0.15 | 0.500 | 0.087 | 0.0146 | 0.0098 |
| 0.20 | 0.469 | 0.118 | 0.0199 | 0.0099 |
| 0.25 | 0.464 | 0.123 | 0.0207 | 0.0083 |
| 0.30 | 0.406 | 0.181 | 0.0306 | 0.0102 |

平均 0.1g 的甲殼素膜吸附 0.0092M CuSO₄, 即吸附 1.84×10^{-4} mol 的 CuSO₄

(三) pH=7, 20mL 0.1M CuSO₄ 加 DHC 甲殼素

(表七)

| DHC 甲殼素重量 (g) | 濾液吸收度 | 吸收度差值 | 吸收的 CuSO ₄ (M) | 換算出每 0.1g 吸附的 CuSO ₄ (M) |
|---------------|-------|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0.10 | 0.525 | 0.022 | 0.0036 | 0.0036 |
| 0.15 | 0.501 | 0.046 | 0.0077 | 0.0051 |
| 0.20 | 0.477 | 0.070 | 0.0118 | 0.0059 |
| 0.25 | 0.461 | 0.086 | 0.0145 | 0.0058 |
| 0.30 | 0.438 | 0.109 | 0.0184 | 0.0061 |
| 0.35 | 0.407 | 0.140 | 0.0236 | 0.0068 |
| 0.40 | 0.400 | 0.147 | 0.0248 | 0.0062 |
| 0.45 | 0.373 | 0.174 | 0.0294 | 0.0065 |
| 0.50 | 0.330 | 0.217 | 0.0367 | 0.0073 |

平均 0.1g 的 DHC 甲殼素吸附 0.0059M CuSO₄, 即吸附 1.18×10^{-4} mol 的 CuSO₄

(四) pH=2, 20mL 0.1M CuSO₄ 加試藥級甲殼素

(表八)

| 甲殼素粉重量 (g) | 濾液吸收度 | 吸收度差值 | 吸收的 CuSO ₄ (M) | 換算出每 0.1g 吸附的 CuSO ₄ (M) |
|------------|-------|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0.10 | 0.522 | 0.025 | 0.0041 | 0.0041 |
| 0.15 | 0.500 | 0.047 | 0.0079 | 0.0052 |
| 0.20 | 0.473 | 0.074 | 0.0124 | 0.0062 |
| 0.25 | 0.441 | 0.106 | 0.0179 | 0.0071 |
| 0.30 | 0.402 | 0.145 | 0.0245 | 0.0082 |

平均 0.1g 的甲殼素粉吸附 0.0062M CuSO₄，即吸附 1.24×10^{-4} mol 的 CuSO₄

(五) pH=2, 20mL 0.1M CuSO₄ 加 DHC 甲殼素

(表九)

| DHC 甲殼素重量 (g) | 濾液吸收度 | 吸收度差值 | 吸收的 CuSO ₄ (M) | 換算出每 0.1g 吸附的 CuSO ₄ (M) |
|---------------|-------|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0.10 | 0.548 | 0.008 | 0.0012 | 0.0012 |
| 0.15 | 0.539 | 0.017 | 0.0028 | 0.0018 |
| 0.20 | 0.504 | 0.052 | 0.0087 | 0.0044 |
| 0.25 | 0.485 | 0.071 | 0.0119 | 0.0048 |
| 0.30 | 0.457 | 0.099 | 0.0167 | 0.0056 |

平均 0.1g 的 DHC 甲殼素吸附 0.0036M CuSO₄，即吸附 7.2×10^{-5} mol 的 CuSO₄

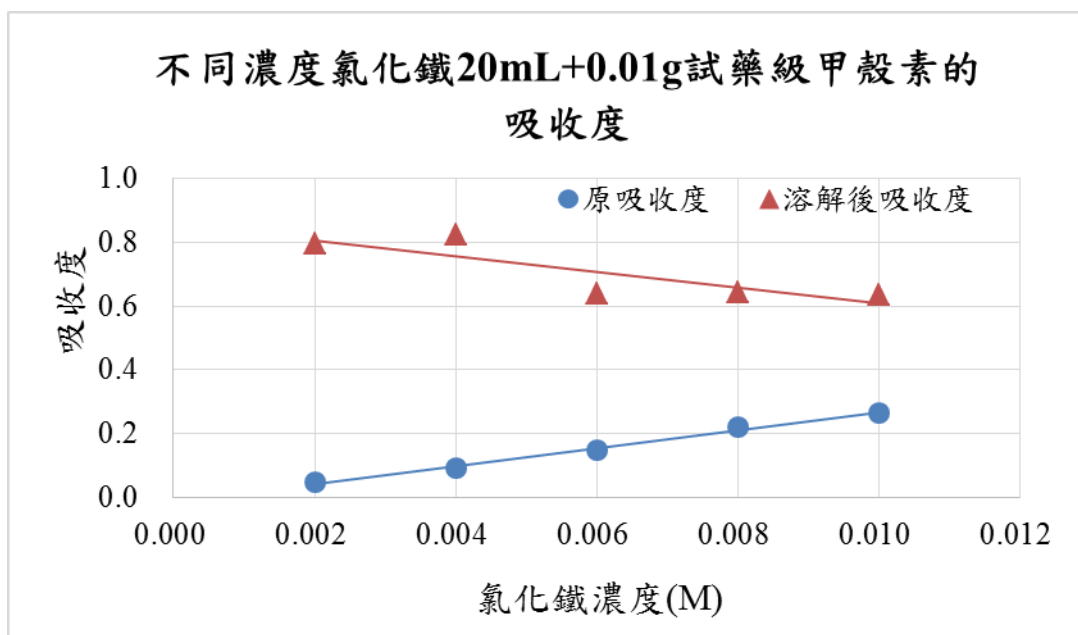
(表十)

| 甲殼素 | pH 值 | 平均 0.1g 吸附的硫酸銅 (M) | 平均 0.1g 吸附的硫酸銅 莫耳數 (mol) |
|---------|------|--------------------|--------------------------|
| 試藥級甲殼素 | 7 | 0.0099 | 1.98×10^{-4} |
| 甲殼素膜 | 7 | 0.0092 | 1.84×10^{-4} |
| DHC 甲殼素 | 7 | 0.0059 | 1.18×10^{-4} |
| 試藥級甲殼素 | 2 | 0.0062 | 1.24×10^{-4} |
| DHC 甲殼素 | 2 | 0.0036 | 7.20×10^{-5} |

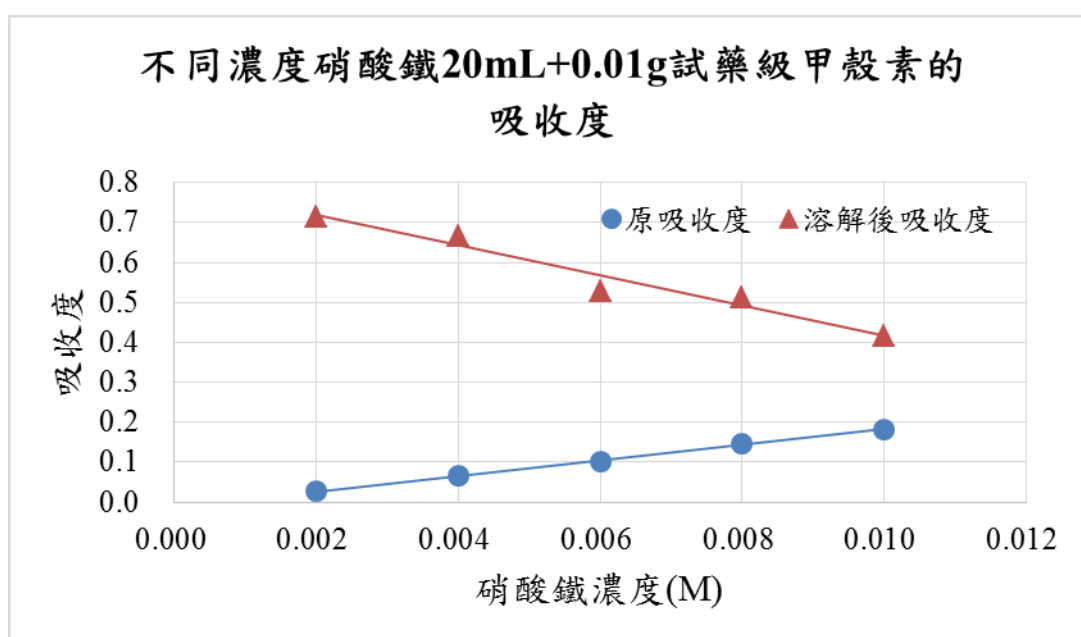
由 (表十) 可知：

1. 在 pH=7 的環境下，吸附 CuSO₄ 的能力為試藥級甲殼素 > 甲殼素膜 > DHC 甲殼素。
2. 在 pH=2 的環境下，吸附 CuSO₄ 的能力為試藥級甲殼素 > DHC 甲殼素。
3. 相同條件下，試藥級甲殼素及 DHC 甲殼素在 pH=7 的環境下對 CuSO₄ 的吸附能力都較 pH=2 的環境佳。

六、探討試藥級甲殼素在不同濃度的 $\text{FeCl}_{3(aq)}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(aq)}$ 溶解情形及吸收度變化



(圖五十二)



(圖五十三)

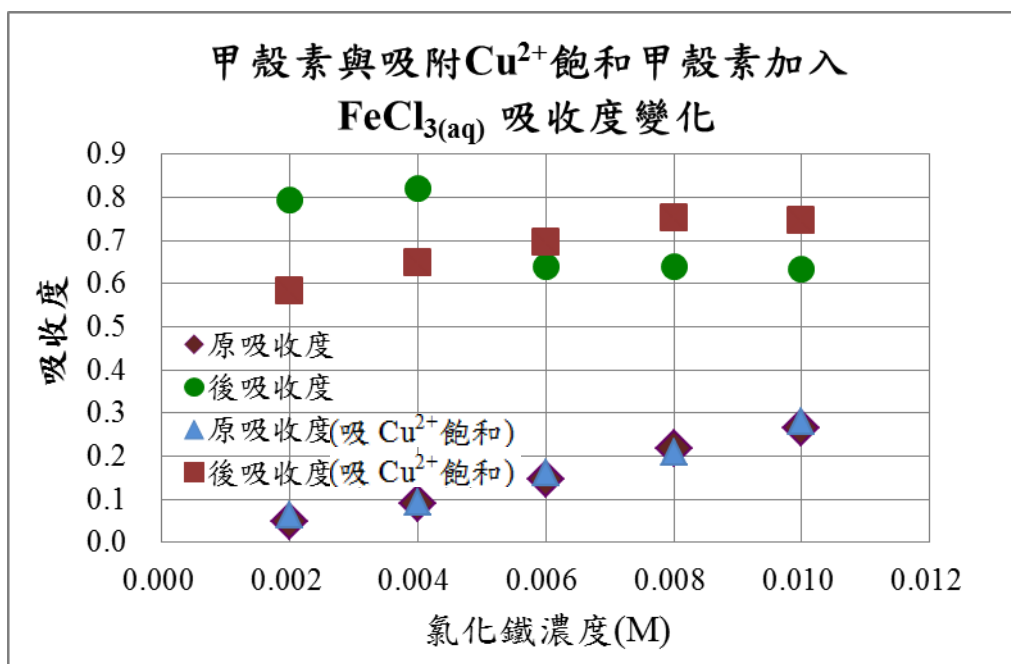
- (一) 在 $\text{FeCl}_{3(aq)}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(aq)}$ 中加入甲殼素，會使溶液變深，原本想利用吸收度的變化，推算鐵鹽溶液溶解甲殼素的多寡。但實驗後發現，並非溶解量相同，吸收度變化即相同。例如加相同質量的甲殼素至不同濃度的 $\text{FeCl}_{3(aq)}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(aq)}$ 中，溶液吸收度皆較原吸收度大，但原本濃度最低的溶液吸收度升至最高，濃度最高的溶液吸收度變最低。推測造成此現象的可能原因為各組甲殼素與 Fe^{3+} 數量比例不同，因此形成不同比例的錯合結構，使得顏色與吸收度變化不一。

七、甲殼素與金屬離子錯合的探討

為了找出具備何種特性的金屬離子與甲殼素錯合後能使其溶解，因此使用與 Fe^{3+} 電子組態相同的 Mn^{2+} ，及價數相同的 Al^{3+} 。發現甲殼素不溶於 $\text{MnCl}_{2(\text{aq})}$ 而溶於 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ 。推論金屬離子的電子組態並非使甲殼素溶解的主要原因。查閱資料，發現 Fe^{3+} (67pm) 與 Al^{3+} (54pm) 離子半徑較小，與 Mn^{2+} (91pm) 離子半徑相去較遠。金屬離子的價數或半徑也許與溶解情形有關。未來會嘗試把甲殼素加入其他正三價且與 Fe^{3+} 半徑相近的離子溶液中，例如： Co^{3+} (64pm) 溶液，測試是否會溶解。並使用 IR 偵測甲殼素與金屬離子作用的固體，分析可能的錯合結構。此外我們也會嘗試養出晶體，以進行 X-ray 單晶繞射。

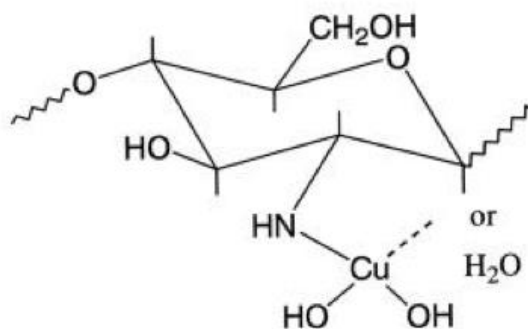
八、探討甲殼素與 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的結合作用

(一) 吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 達飽和的甲殼素，加入 $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$ 後吸收度的變化



(圖五十四)

1. 參考文獻 (顏棋鑫, 2002) 甲殼素是以一個胺基及兩個羥基與銅離子螯合，第四個位置則可能是被一個水分子或是環上第三個碳上的羥基所佔據，從 (圖五十五) 可以看出螯合的位置。因此我們將使用吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 達飽和的甲殼素，再加入 Fe^{3+} 溶液中，觀察沈澱或溶解，探討 Cu^{2+} 與 Fe^{3+} 對甲殼素的作用是否有競爭現象。

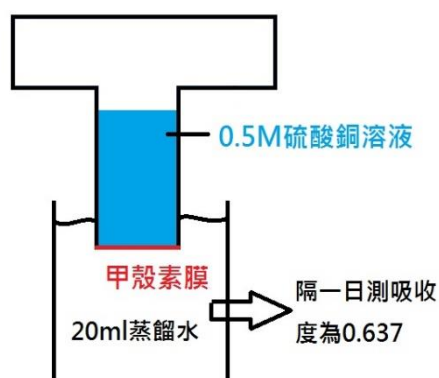


(圖五十五)

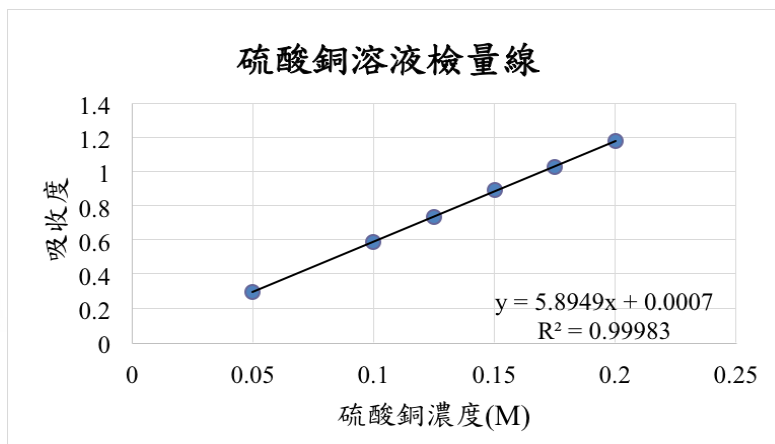
2. 甲殼素或吸附 CuSO_4 達飽和的甲殼素加入 Fe^{3+} 溶液中，吸收度皆上升。推測吸附

$\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 達飽和的甲殼素加入 $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$ 也有溶解現象。

九、甲殼素膜對 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的通透



(圖五十六)



(圖五十七)

1. 實驗中燒杯內溶液(原是蒸餾水)一天後在 690nm 下吸收度為 0.637。(圖五十六)
2. 利用硫酸銅檢量線 $y=5.8949x+0.0007$ (y 為吸收度, x 為濃度) 我們將測得的吸收度 ($y=0.637$) 帶入此檢量線當中, 得燒杯內溶液濃度為 0.108M。(圖五十七)
3. 為了證明 Cu^{2+} 會透過甲殼素膜而非漏液, 由以下計算說明。
利用 $C_1V_1=C_2(V_1+V_2)$, 小燒杯內的 CuSO_4 mol 相等來計算, (C_1 為 T 型管內 CuSO_4 濃度, C_2 為小燒杯內溶液濃度, 設 T 型管 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 流出量為 $V_1\text{mL}$, V_2 是燒杯內原溶液體積 20mL), 得 V_1 =流出量=5.51mL。
4. 從上述計算中我們可以知道, T 型管內液體必須流出大約 5.51mL 才能達到此吸收度, 但 T 型管內液面高度並沒有明顯改變, 因此我們推論銅離子會透過甲殼素膜。

柒、結論

- 一、試藥級甲殼素、甲殼素膜及 DHC 甲殼素皆具有吸附 Cu^{2+} 的能力, 且 0.05M~0.20M $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的濃度範圍內, 甲殼素對 Cu^{2+} 的吸附能力不受 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 濃度影響。當甲殼素改為 0.5g 時, 對 Cu^{2+} 的吸附力受 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 濃度影響, $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 濃度與甲殼素對 Cu^{2+} 的吸附量呈正相關。
- 二、吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 的能力為試藥級甲殼素>甲殼素膜>DHC 甲殼素。
- 三、在中性環境下甲殼素吸附 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ 能力較酸性環境下 ($\text{pH}=2$) 佳。
- 四、金屬離子的電子組態應該不是甲殼素能溶於鐵鹽溶液的主要原因, 而金屬離子的價數及離子半徑可能與甲殼素和 Fe^{3+} 的溶解有關。甲殼素溶於鐵鹽溶液中, 推測甲殼素可能與 Fe^{3+} 產生錯合現象, 而甲殼素與 Fe^{3+} 的錯合構型應和甲殼素與 Cu^{2+} 的不同。
- 五、甲殼素在 Cu^{2+} 與 Fe^{3+} 的混合溶液中, Cu^{2+} 與 Fe^{3+} 兩者會互相影響與甲殼素的作用。
- 六、甲殼素膜不但能吸附 Cu^{2+} , 同時也能通透 Cu^{2+} 。
- 七、在甲殼素膜中摻雜鐵鹽能增加甲殼素膜在水中的溶解度。

捌、參考資料及其他

Katrine Qvortrup, Andrew D. Bond, Anne Nielsen, Christine J. McKenzie, Kristine Kilså and Mogens Brøndsted Nielsen. Absorption and Fluorescence Spectra (2008) *The Royal Society of Chemistry*:(3) p2

王璿益、胡亞軒、黃浩倫、葉宇傑 (2010)。毒物終結者：甲殼素吸附金屬離子與色素之探討。中華民國第五十屆中小學科學展覽會作品說明書。

鄭曉云、李欣蓓、林紋真 (2012)。結合幾丁聚醣及聚麩胺酸對重金屬離子吸附之研究-研發全新吸附暨檢測之循環系統。中華民國第五十二屆中小學科學展覽會作品說明書。

李建興、許瓊文、郭淑媛、賴若函 (2013)。小心！你吃的泡麵幾乎都含重金屬。今周刊。第 882 期。70-74。

林孟頡、陳詩桓、練鴻裕 (2012)。甲若殼以結素重金屬汙染—甲殼素吸附重金屬水溶液。中華民國第五十二屆中小學科學展覽會作品說明書。

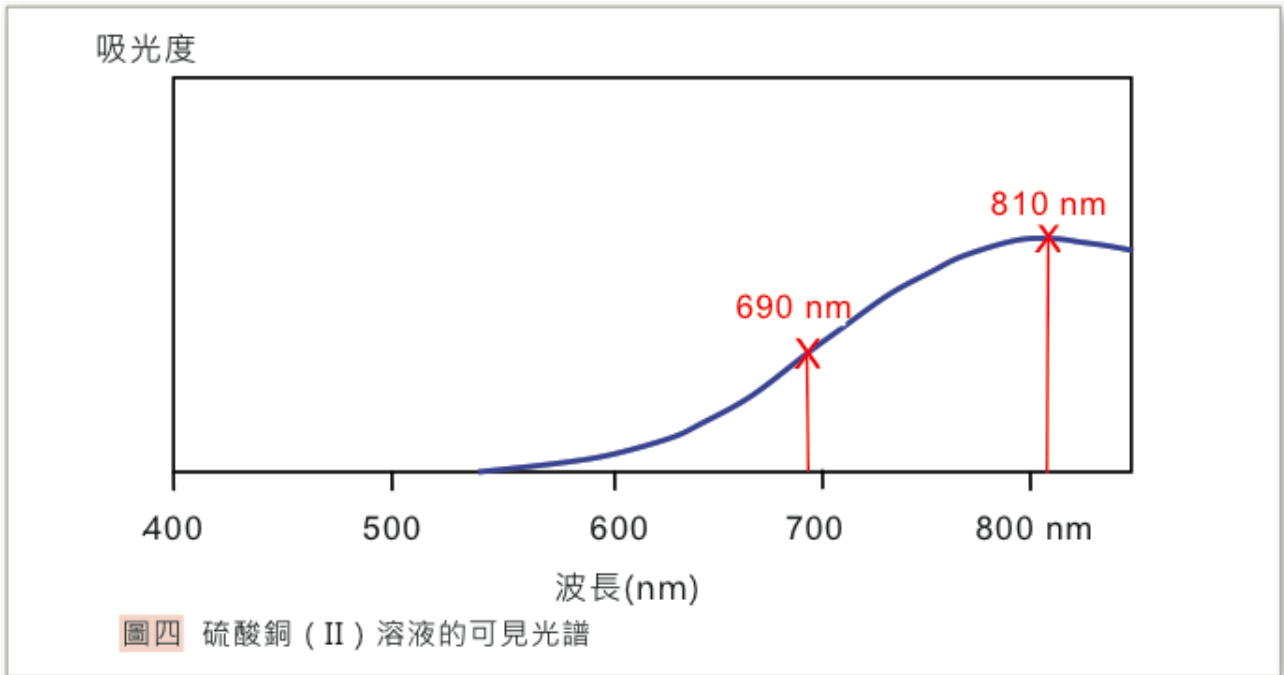
陳澄河 (2003)。蝦蟹殼傳奇。科學發展。第 369 期。63-67。

陳永發、麥建華。光譜學及其在化學分析和鑑別化學物質結構上的應用。81。

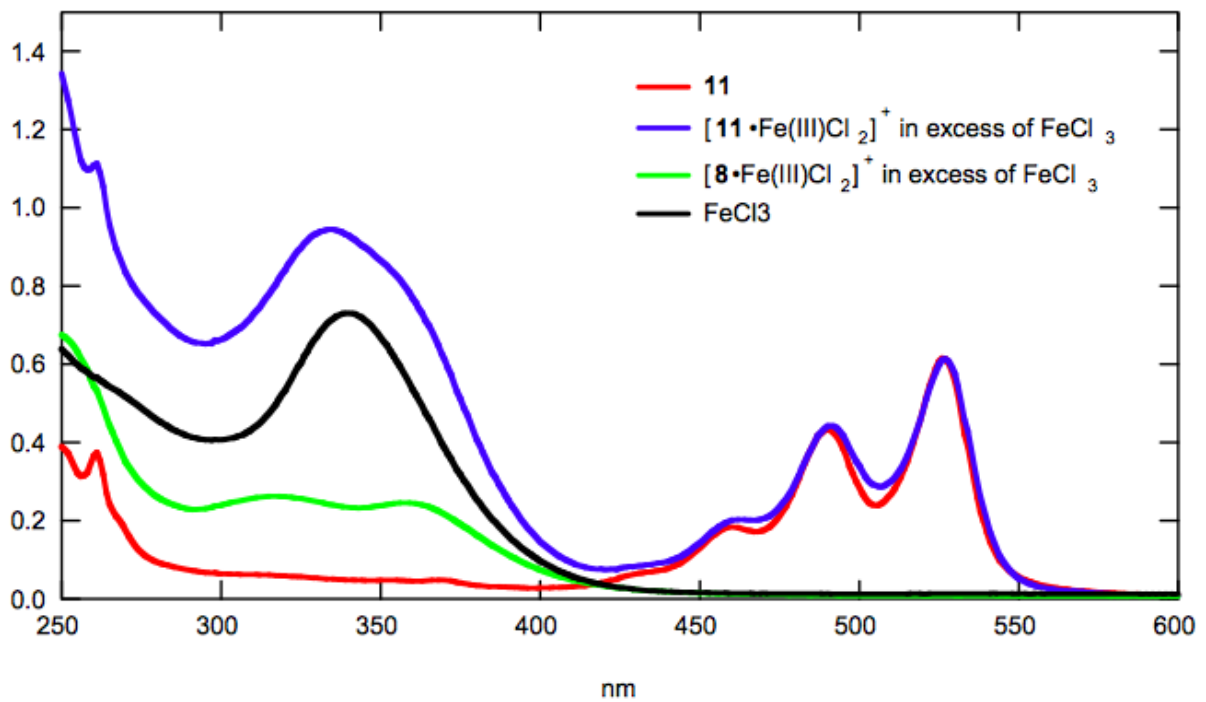
顏棋鑫 (2002)。幾丁聚醣顆粒吸附有害重金屬探討。朝陽科技大學應用化學系。台中市。

玖、附錄

一、 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 吸收度圖



二、 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ 吸收度圖



【評語】 040215

學生嘗試用含 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 溶液來對甲殼素吸附及溶解進行試驗，事實上 Fe^{3+} 可使水溶液變酸，因此溶解甲殼素，答案應不是 Fe 離子與甲殼素錯合。另 Cu^{2+} 也會使水溶液變酸，故應查 pH 值。