

中華民國第 58 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 生活與應用科學(二)科

032912

自製 SGAC 系列膠球於重金屬水溶液循環淨水
系統之研究

學校名稱：高雄市立陽明國民中學

作者： 國二 張峻豪 國二 陳宥融 國二 施權恩	指導老師： 蘇筱茵 翁郁凰
---	-----------------------------

關鍵詞：幾丁聚醣、淨水循環系統、

幾丁聚醣海藻酸鈉活性碳膠球

摘要

幾丁聚醣被證實可以有效的從水溶液中移除銅離子重金屬，幾丁聚醣具有生物可分解性、親水性、天然來源等特性，我們利用戊二醛與幾丁聚醣進行交聯反應，並改變交聯比、時間、pH 值、溫度，以增加對水溶液中重金屬的吸附量，並且進一步開發出海藻酸鈉幾丁聚醣膠球(SGA)、活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物(SGAC)，最後發現當活性碳、海藻酸鈉與幾丁聚醣粉以 0.5 : 5 : 4 克所製成的 SGAC1，靜置於 2500ppm 的 20mL 硫酸銅水溶液有高達 96.64% 的去除率。放入自製淨水循環系統後也可達 96.62% 的去除率。且對於紅色墨水亦有良好的去除效果，其去除率可達 81.3%。最後我們把已吸附銅離子的 SGAC1 膠球，利用水浴溫度 70°C、50mL、0.25M 的硫酸加熱 10 分鐘脫附出銅離子，回收率達 91.72%。

壹、研究動機

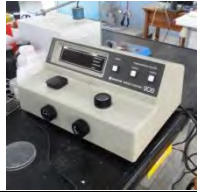







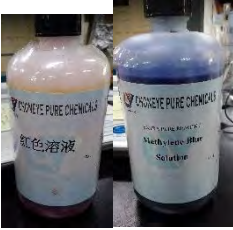

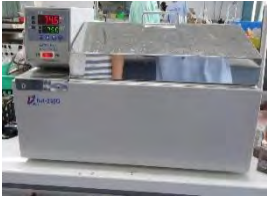

近日在網路媒體上，總會見到被重金屬及各種污染物所污染的水源。經過查詢後，我們發現活性碳是一種多用途的材料，可由農業廢棄物米糠經加工後製成，並可去除色素，幾丁聚醣則可以去除重金屬，再經由海藻酸鈉包覆，可使得結構更為穩定，達到回收再利用的環保效用，運用範圍更廣泛。因此本實驗想要利用自製米糠活性碳結合海藻酸鈉幾丁聚醣所製成的膠球去除水源中色素及重金屬，最後結合自製循環淨水系統而達到簡便、自動化及快速的效果。

貳、研究目的

- 一、探討自製米糠活性碳的最佳製備條件
- 二、探討幾丁聚醣膠球的最佳製備條件
- 三、建立銅氨錯離子、紅色溶液水檢量線
- 四、探討海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGA 複合物的製備與對銅離子的吸附情形
- 五、探討自製活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC 複合物的製備與對銅離子、紅色溶液的吸附情形
- 六、自製自動循環淨水系統及回收再利用的可能性

參、研究設備及器材

- 一、儀器：高溫加熱爐、烘箱、電子磅秤、加熱攪拌器、酒精燈、pH 值計、分光光度計、恆溫水槽。
- 二、藥品：氯化鋅、戊二醛、幾丁聚醣粉、亞甲藍、紅色溶液、醋酸、酒精、氫氧化鈉、硫酸銅、硫酸。
- 三、器材：燒杯、量筒、試管、100mL、250mL、500mL、1000mL 定量瓶、玻璃滴管、玻璃攪拌棒、秤量紙、鋁箔紙、保鮮膜、試管架、橡皮塞、括勺、玻璃漏斗、濾紙、溫度計、錐形瓶、口罩、手套、橡皮軟管、濾網、玻璃片、塑膠箱、攪拌磁石、碼錶、吹風機、廣用試紙、沉水馬達、針筒。
- 四、材料：細糠。

		
分光光度計	加熱攪拌器	電子磅秤
		
pH 值計	細糠	高溫爐
		
氯化鋅、硫酸銅	海藻酸鈉、氯化鈣	紅墨水、亞甲藍
		
戊二醛	恆溫水槽	烘箱

肆、研究過程及方法

一、吸附原理

(一)幾丁聚醣簡介

幾丁聚醣 (chitosan)，學名為 (1, 4) -2-氨基-2-去氧-β-D-葡聚醣，是由幾丁質去乙酰化後所得，具有羥基 (-OH)、乙醯胺基 (-NHCOCH₃)、胺基(-NH₂) 與孔洞性，所以具有吸附之活性位置，對於重金屬具有極佳吸附效果。

(二)活性碳簡介

活性碳主要由碳所組成，與少量的氮、氧、氫、硫化合而成，經常被使用在過濾水中有害化學物質及受汙染的空氣。活性碳具多微孔體積與高比表面積的性質。也因其具有高度發展的孔隙構造，因此是一種優良的吸附劑。

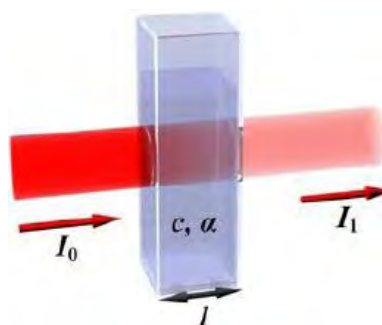
二、檢測原理

(一)分光光度計

分光光度計可以依據溶液的顏色，選擇適當波長，儀器發出不同波長的光，且使該光束穿透實驗樣本，最後測量出穿透樣本的吸光度為何？即可換算出穿透率與吸收值。其原理是採用比爾－朗伯定律(Beer-Lambert Law)，當一束單色光照射到樣品後，其部分光線將會被樣品給吸收，而其吸收度 A 將會與吸收樣品的濃度 c 和光徑長(光線通過樣品的寬度) l 成正比關係。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \log_{10} \frac{1}{T} = K \cdot l \cdot c$$

- A ：吸光度
- I_0 ：入射光的強度
- I_t ：透射光的強度
- T ：透射比，或稱透光度
- K ：吸收係數
- l ：吸收介質的厚度，一般以 cm 為單位
- c ：吸光樣品的濃度，單位可以是 g/L 或 mol/L



三、實驗流程與架構圖



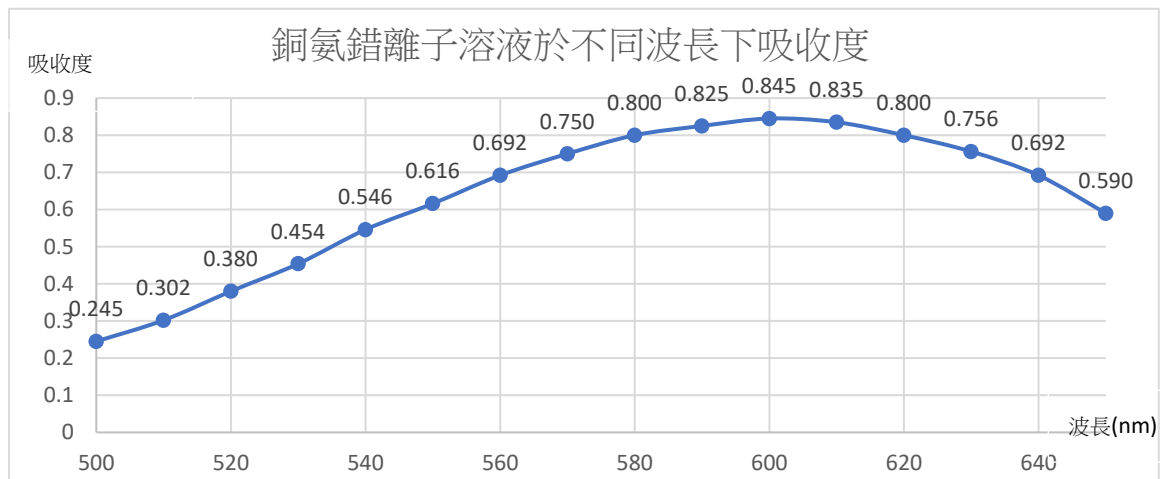
四、實驗方法

(一)由分光光度計建立銅氨錯離子的檢量線

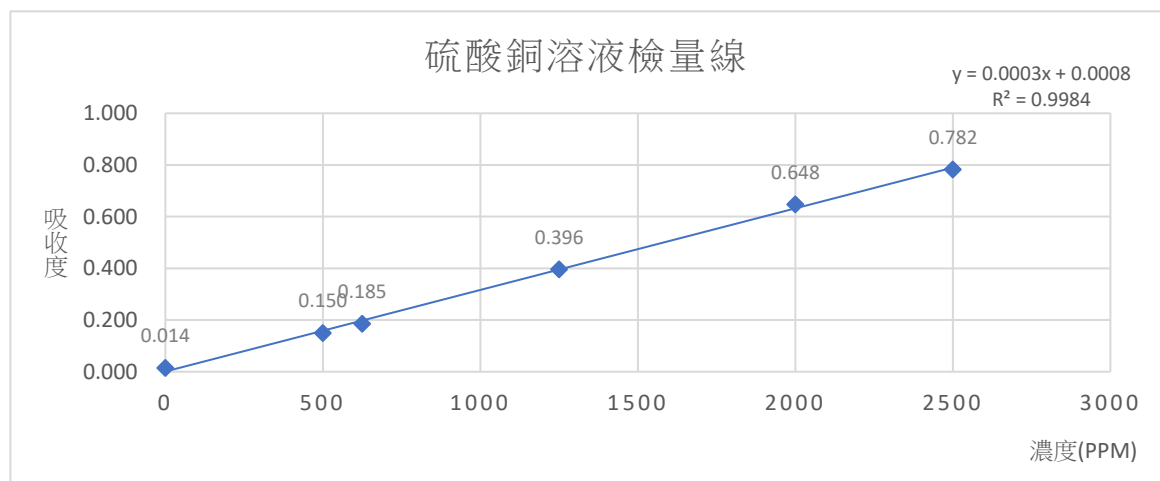
1. 銅氨錯離子檢量線

(1)取濃度 5000 ppm 硫酸銅 3mL，加上 20%氨水 3mL，做出濃度 2500ppm 之硫酸銅後，放入分光光度計，檢測最佳吸收度之波長，如圖(一)。

(2)配置不同濃度之硫酸銅溶液，濃度依序為 0 ppm、500 ppm、625ppm、1250 ppm、2000 ppm 及 2500 ppm，以最佳吸收度波長 600nm，使用分光光度計檢測並繪製成圖表，即不同濃度銅氨錯離子的檢量線，如圖(二)。



圖(一) 2500ppm 銅氨錯離子溶液於不同波長下之吸收度

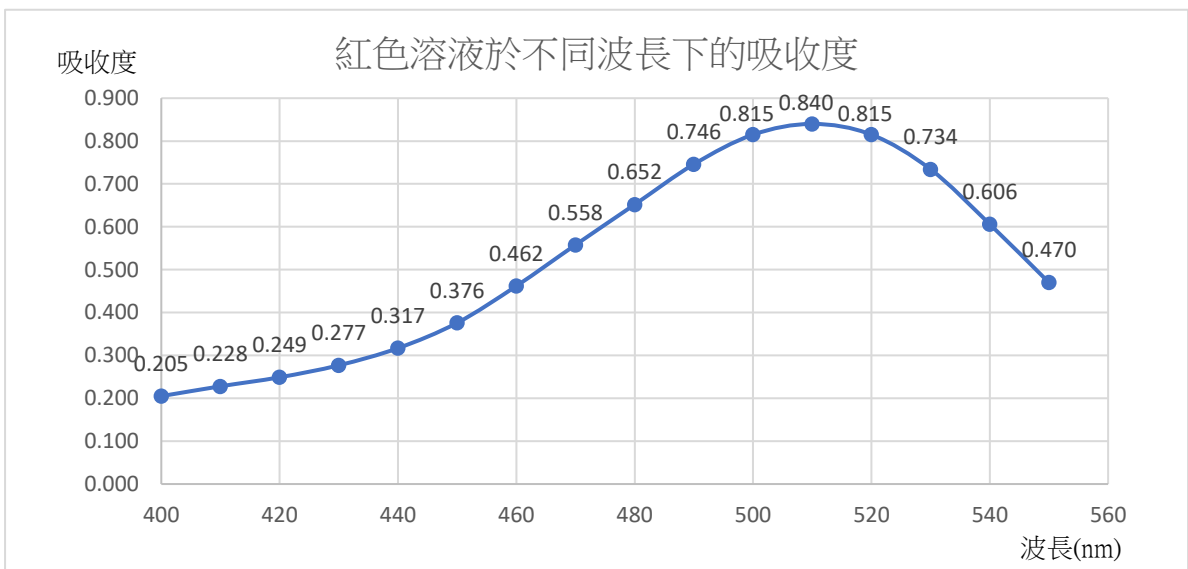


圖(二) 不同濃度銅氨錯離子溶液之檢量線

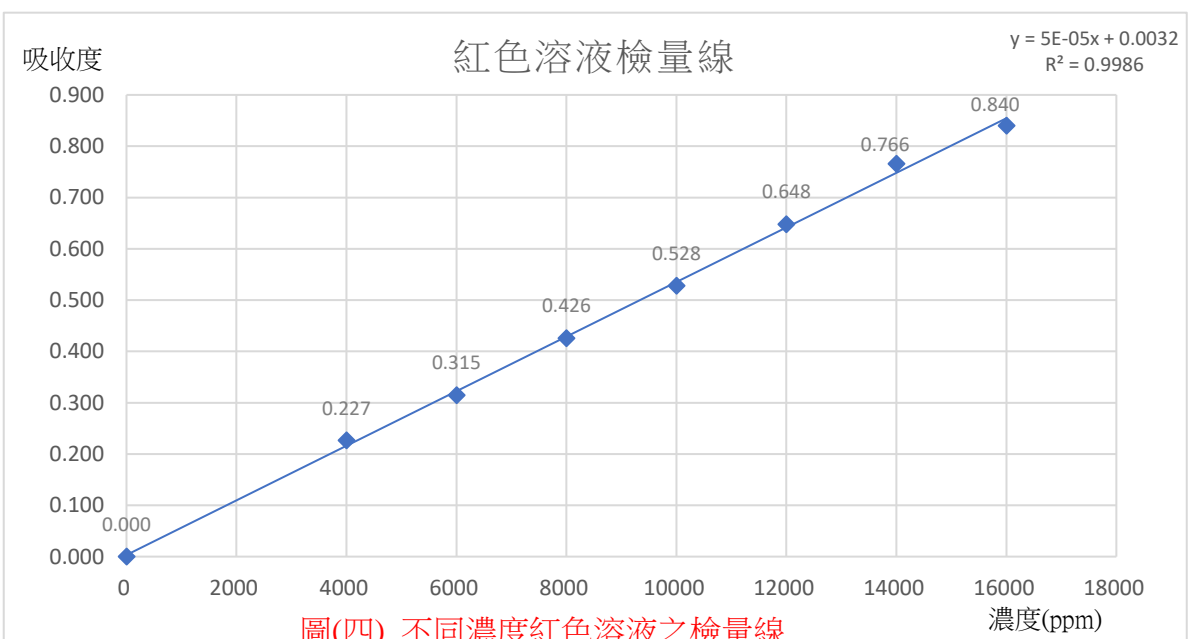
2. 紅色溶液檢量線

(1)取濃度 16000ppm 紅色溶液 6mL，放入分光光度計，檢測最佳吸收度之波長，如圖(三)。

(2)取紅色溶液原液 40g，加水定量至 100g，再依照比例配置出不同濃度之紅色溶液，濃度依序為 0 ppm、4000ppm、6000ppm、8000 ppm、10000 ppm、12000ppm、14000ppm 及 16000 ppm，以最佳吸收度波長 510nm，使用分光光度計檢測並繪製成圖表，即不同濃度紅色溶液的檢量線，如圖(四)。



圖(三) 16000ppm 紅色溶液於不同波長下之吸收度



圖(四) 不同濃度紅色溶液之檢量線

(二)探討米糠活性碳、幾丁聚醣膠球及活性碳幾丁聚醣膠球複合物的製備

1.製備米糠活性碳

- (1)將細糠浸泡在 1M $ZnCl_2$ 中 24 小時。
- (2)用抽氣過濾裝置過濾。
- (3)放入高溫爐中進行碳化，碳化溫度設為 $500^{\circ}C$ 後，乾餾 9 小時。
- (4)乾餾後即可完成自製米糠活性碳，如圖(五)



圖(五)活性碳製作過程

2.製備幾丁聚醣膠球

- (1)取 980mL 去離子水、20g 幾丁聚醣、10mL 醋酸放入加熱攪拌器(300rpm)攪拌至混合均勻後，靜置 1 天。
- (2)配置 40g 氫氧化鈉、400mL 的水並倒入 95%酒精 67mL，及不同濃度之戊二醛，濃度依序為 25% 0mL、25% 10mL、25% 15mL，使其攪拌均勻。
- (3)將已經配好之幾丁聚醣(1)放入滴定管依序滴入如(2)所配置的溶液中(呈 30 度傾斜並用 320rpm 攪拌)。
- (4)放入 $50^{\circ}C$ 熱水中沖洗，再使用清水將其沖洗至 pH=7。
- (5)用吹風機吹乾，即可完成自製交聯幾丁聚醣膠球，GA0、GA1、GA2。如圖(六)、(七)、(八)。



圖(六)GA0 幾丁聚醣膠球



圖(七)GA1 幾丁聚醣膠球



圖(八)GA2 幾丁聚醣膠球

3.製備海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物

SGA (X:Y) 膠球表示其含有藻酸鈉及幾丁聚醣的重量比例為 X:Y。

(1)各取 2.5%的戊二醛溶液 10mL，分別加入 2g、4g、6g 的幾丁聚醣，進行交聯。

(2)以大量去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，去除未產生交聯反應的戊二醛。

(3)將 5g 的藻酸鈉鹽(sodium alginate)溶解於 250ml 的去離子水，再將 2g、4g、6g 的幾丁聚醣粉末加入上述溶液並且混合均勻。

(4)將上述含有幾丁聚醣粉末的藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 1.0% 氯化鈣 (CaCl₂)水溶液中。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的藻酸鈣膠球。

(5)用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除，

(6)最後分別製得 SGA (X:Y)為 5:0、5:2、5:4 以及 5:6，分別命名 SGA0、SGA1、SGA2、SGA3，如圖(九)、(十)、(十一)、(十二)。



圖(九) SGA0-5:0 之
海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物



圖(十) SGA1-5:2 之
海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物



圖(十一) SGA2-5:4 之
海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物



圖(十二) SGA3-5:6 之
海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物

4.製備活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物

SGAC (X:Y:Z) 膠球表示其含有藻酸鈉、幾丁聚醣及活性碳的重量比例為 X:Y:Z。

- (1)各取 2.5%的戊二醛溶液 10mL，加入 4g 的幾丁聚醣，進行交聯。
- (2)以大量去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，去除未產生交聯反應的戊二醛。
- (3)將 5g 的藻酸鈉鹽(sodium alginate)溶解於 250ml 的去離子水，再分別將 4g 的幾丁聚醣粉末及自製活性碳 0.5g、1g、2g 加入上述溶液並且混合均勻。
- (4)將上述含有幾丁聚醣與活性碳粉末的藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 1.0% 氯化鈣(CaCl_2)水溶液中。藉此，水溶解性的藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的藻酸鈣膠球。
- (5)用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除。
- (6)最後分別製得 SGAC (X:Y:Z)為 5:4:0.5、5:4:1 以及 5:4:2，分別命名 SGAC1、SGAC2、SGAC3，如圖(十三)、(十四)、(十五)。



圖(十三) SGAC1



圖(十四) SGAC2



圖(十五) SGAC3

(三)幾丁聚醣膠球吸附實驗

1.不同戊二醛交聯比例幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

- (1)量 20 mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各三杯。
- (2)秤量之前製作的幾丁聚醣膠球 GA0、GA1、GA2 各取 1.0 克。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於室溫下(約 25 °C)。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 GA0、GA1、GA2，吸附 30 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3 mL，並加入 3mL 氨水後，加入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11)利用公式(A)算出銅離子去除率。

$$(A) \{ \text{去除率} = (\text{初始濃度} - \text{去除後的濃度}) / \text{初始濃度} \}。$$

2.不同時間對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

- (1)量 20 mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各六杯。
- (2)秤量 1.0 克之前製作的幾丁聚醣膠球 GA1。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於室溫下(約 25 °C)。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 GA1，吸附 30、60、90、120、150、180 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3 mL，並加入 3mL 氨水後，加入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11)利用公式(A)算出銅離子去除率。

3.不同 pH 值對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

- (1)配置 pH=2.5、pH=3.2、pH=4.2，20 mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各三杯。
- (2)秤量 1.0 克之前製作的幾丁聚醣膠球 GA1。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於室溫下(約 25 °C)。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 GA1，吸附 60 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3 mL，並加入 3mL 氨水後，加入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11)利用公式(A)算出銅離子去除率。

4.不同溫度對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

- (1)配置 pH=4.2，20mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各三杯。
- (2)秤量 1.0 克之前製作的幾丁聚醣膠球 GA1。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於不同溫度下 25 °C、35°C、45°C。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 GA2，吸附 60 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3 mL，並加入 3mL 氨水後，加入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11) 利用公式(A)算出銅離子去除率。

(四)幾丁聚醣複合物吸附實驗

1.不同海藻酸鈉比例幾丁聚醣球吸附銅離子的關係：

- (1)配置 pH=4.2，20mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各四杯。
- (2)秤量 1.0 克之前製作的不同海藻酸鈉比例幾丁聚醣球 SGA1、SGA2、SGA3。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於溫度約 25 °C。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 SGA1、SGA2、SGA3，吸附 60 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3mL，並加入 3mL 氨水後，加入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11)利用公式(A)算出銅離子去除率。

2.不同海藻酸鈉及活性碳比例幾丁聚醣球吸附銅離子的關係：

- (1)配置 pH=4.2，20mL 硫酸銅標準溶液 5000ppm 濃度各四杯。
- (2)秤量 1.0 克之前製作的不同海藻酸鈉及活性碳比例幾丁聚醣球 SGAC1、SGAC2、SGAC3。
- (3)測量未吸附前的吸光度。
- (4)放置於溫度約 25 °C。
- (5)分別加入幾丁聚醣膠球 SGAC1、SGAC2、SGAC3，吸附 60 分鐘。
- (6)待時間到時，分離幾丁聚醣膠球和溶液。
- (7)吸附後的溶液取 3mL，並加入 3mL 氨水後，放入分光試管中。
- (8)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值
- (9)每組數據測量三次並取平均值。
- (10)將數值帶入線性迴歸方程式，得到吸附後濃度，並計算出濃度差。
- (11)利用公式(A)算出銅離子去除率。

(五)自製循環水系統裝置實驗

1.自製水循環系統裝置示意圖：

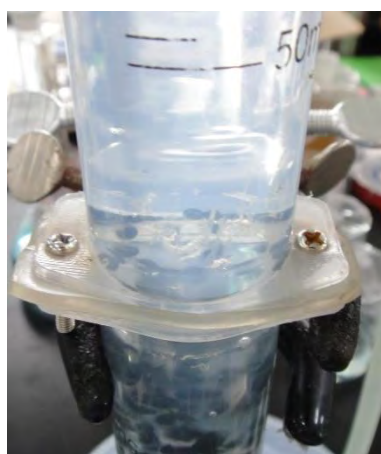
我們取兩隻 50mL 的塑膠針筒，在其兩開口接觸端放上墊片，並利用鑽孔機鑽孔，以螺絲和螺帽作為活動式固定器，即可完成重複性使用淨水器，如圖(十六)。



圖(十六)重複式淨水器製作示意圖

2.自製水循環系統實驗流程：

分別將 4g 的 SGAC1、SGA2 海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物填充至針筒內，將針筒上端兩側開口端以螺絲和螺帽進行固定，如圖(十七)，接著量取 1250ppm 的硫酸銅水溶液 320mL 置入 1000mL 塑膠燒杯內，並在兩針頭處接上水管後，利用抽水馬達達到循環過濾的功能，如圖(十八)。



圖(十七)針筒填充示意圖



圖(十八)循環水系統示意圖

(六)利用自製 SGAC1 膠球對銅離子的吸附作用回收硫酸銅及探討酸洗後膠球的再吸附作用

1.回收 SGAC1 膠球的附著物：

- (1)取出淨水循環系統中 4g 的 SGAC1 膠球。
- (2)將 50mL、0.5M 的硫酸置於 250mL 燒杯，加入(1)中的 SGAC1 膠球。
- (3)放置於不同的水浴溫度，分別為 30、40、50、60°C。
- (4)10 分鐘後，分離 SGAC1 膠球和酸洗溶液。
- (5)取 3mL 的酸洗溶液，並加入 3mL 氨水後，放入分光試管中。
- (6)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值。
- (7)將數值帶入線性迴歸方程式，得到酸洗後濃度，並計算出濃度差。
- (8)利用公式(A)算出銅離子回收率，求得:脫附後溶質重/脫附前溶質重。
(已知 1 克膠球可吸附硫酸銅溶質最大量為 100mg)。

2.酸洗後(SGAC1)幾丁聚醣膠球的再吸附能力：

- (1)酸洗後的 SGAC1 膠球以蒸餾水沖洗後烘乾秤重。
- (2)將(1)的 SGAC1 膠球放入自製淨水循環系統中，接著量取 1250ppm 的硫酸銅水溶液 320mL 置入 1000mL 塑膠燒杯內，並在兩針頭處接上水管後，利用抽水馬達達到循環過濾的功能。
- (3)循環吸附 6 小時後的溶液取 3mL，加入 3mL 氨水後，放入分光試管中。
- (4)以拭鏡布擦拭分光試管，再偵測其吸光值。
- (5)將數值帶入線性迴歸方程式，得到再次吸附後的濃度，並計算出濃度差。
- (6)利用公式(A)算出銅離子回收率，求得:脫附後溶質重/脫附前溶質重。
(已知 1 克膠球可吸附硫酸銅溶質最大量為 100mg)。

伍、實驗結果與討論

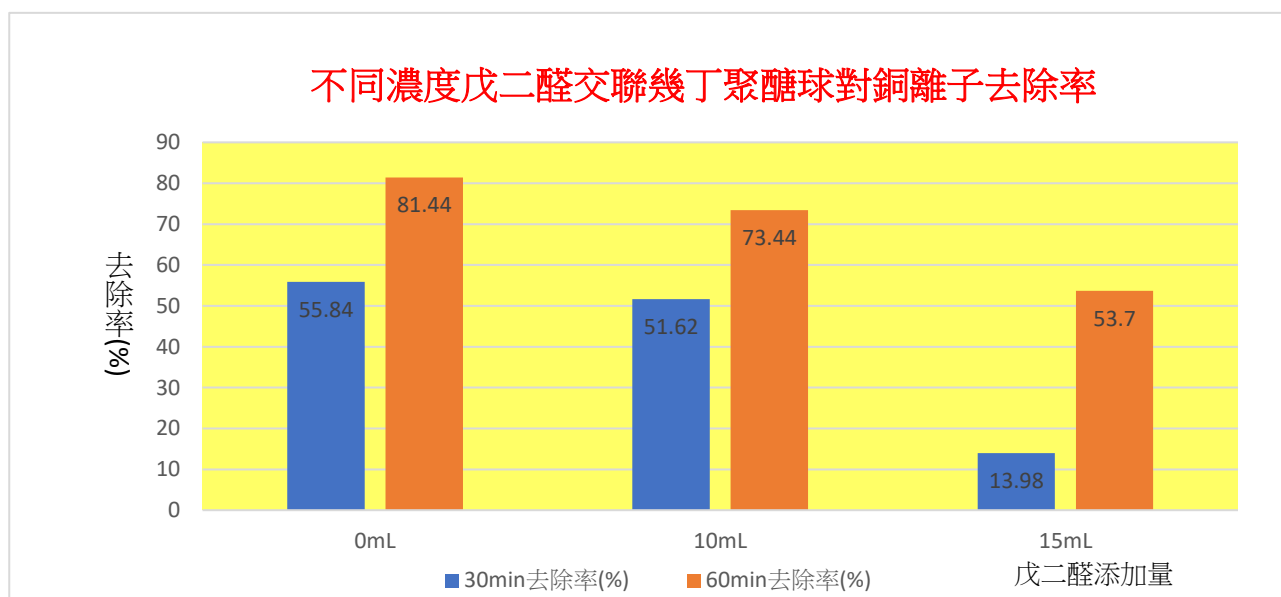
幾丁聚醣膠球最佳實驗條件探討

一、不同濃度戊二醛膠聯之幾丁聚醣膠球對銅離子吸附的影響

(一)實驗結果：幾丁聚醣膠球對銅離子吸附效果很好，未交聯的幾丁聚醣膠球放入硫酸銅水溶液中，雖有吸附效果，但發現靜置 30 分鐘後會開始溶出幾丁聚糖粉並沉澱，藉由戊二醛交聯的幾丁聚醣球可使膠球的結構更穩定，且根據實驗結果顯示添加 25% 10mL 戊二醛(簡稱 GA1)可使幾丁聚醣膠球有良好的穩定性，靜置 1 小時後對硫酸銅溶液中的銅離子去除率可達 73.44%，如表(一)、圖(十九)。

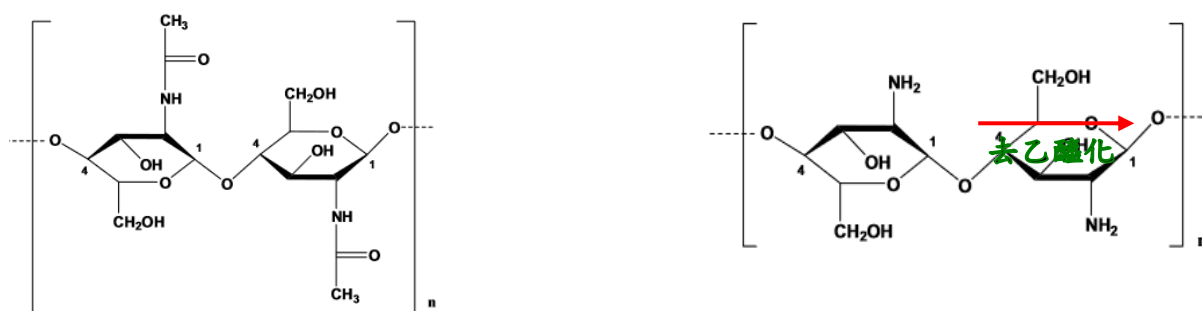
表(一)不同濃度戊二醛交聯幾丁聚醣球對銅離子去除率實驗結果

幾丁聚醣球	戊二醛添加量	0mL	10mL	15mL
	30min 吸光度	0.332	0.388	0.646
	濃度(ppm)	2208.00	2581.33	4301.33
	30min 去除率(%)	55.84	48.37	13.98
	60min 吸光度	0.14	0.2	0.348
	濃度(ppm)	928.00	1328.00	2314.66
	60min 去除率(%)	81.44	73.44	53.7

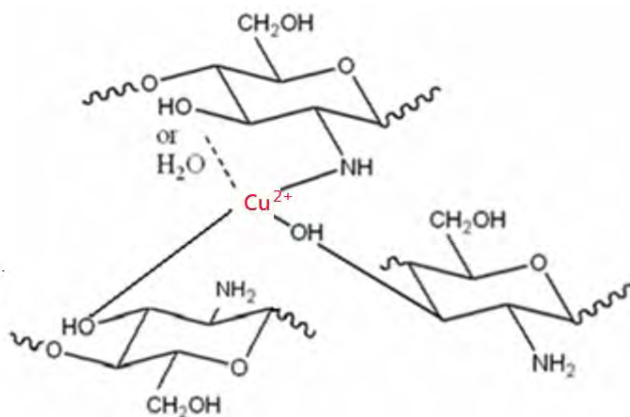


圖(十九) 不同濃度戊二醛膠聯之幾丁聚醣球對銅離子吸附的影響(GA0、GA1、GA2 幾丁聚醣球各 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、25℃、pH=4.2)。

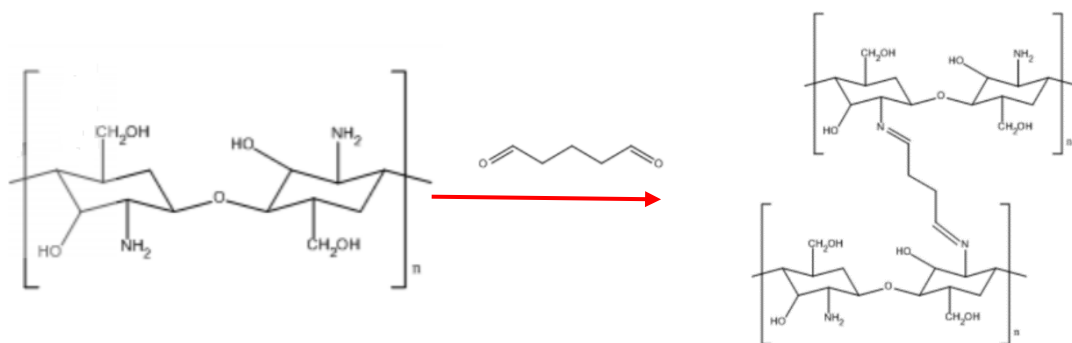
(二)實驗討論：幾丁聚醣是由幾丁質去乙醯化後所得的產物，如圖(二十)其結構上的胺基，對於重金屬 Cu^{2+} ，具有螯合作用，所以去乙醯化程度越高，胺基數量越多，對於重金屬 Cu^{2+} 的吸附效果越佳，如圖(二十一)，而在幾丁聚醣中添加適量的戊二醛進行交聯，使幾丁聚醣分子鏈間上的胺基可以彼此交聯，如圖(二十二)，因為交聯的效果，使得膠體內部的網狀結構及孔隙度更完整，對於幾丁聚醣的穩定性亦能有效提升。我們的實驗中，僅加入適量戊二醛，讓幾丁聚醣球結構更堅固，並保留一定數量的胺基。



圖(二十)幾丁質去乙醯化後所得產物幾丁聚醣結構



圖(二十一)幾丁聚醣和銅離子(II)螯合示意圖



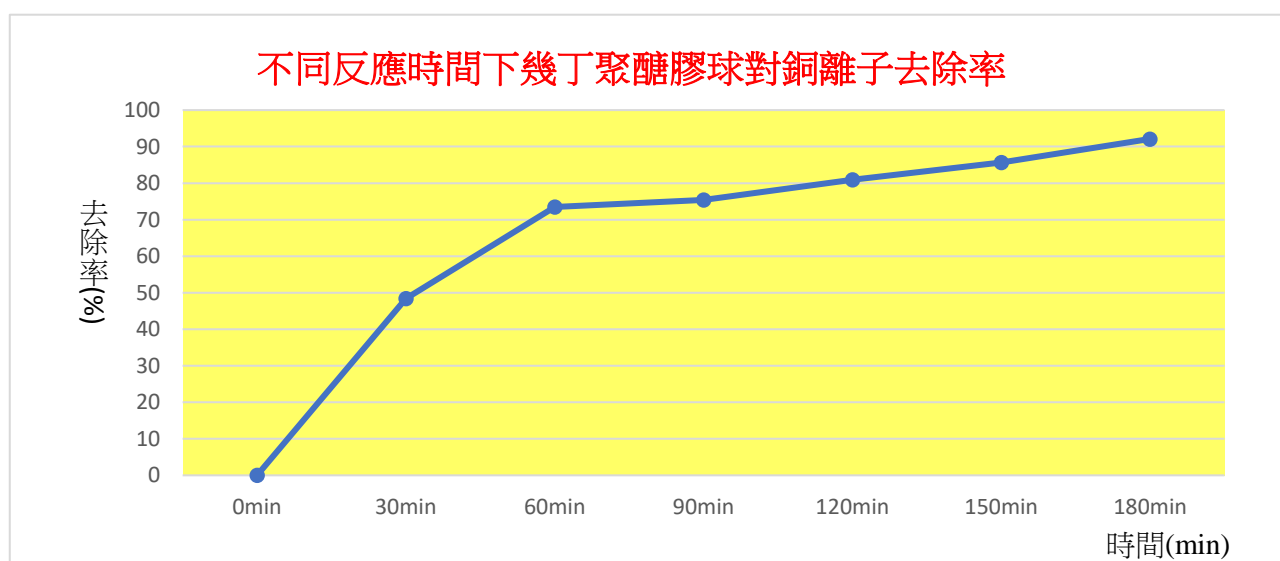
圖(二十二)幾丁聚醣和戊二醛交聯反應示意圖

二、不同時間對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係

(一)實驗結果：由上述結果(一)，以最佳交聯比的幾丁聚醣膠球 GA1，來尋找最短的吸附時間已達較大的去除率，在表(二)、圖(二十三)中，可以發現，GA1 在 0 分~60 分時吸附最為快速，在 60~90 分時，吸附大約呈現平衡，180 分時幾乎可達九成以上的去除效果，但此時幾丁聚醣膠球會開始出現水解現象，故以 60min 作為最佳條件探討。

表(二) 不同反應時間對幾丁聚醣膠球對銅離子去除率實驗結果

幾丁聚醣膠球	時間(min)	30	60	90	120	150	180
	吸光度	0.388	0.2	0.185	0.144	0.108	0.06
	濃度(ppm)	2581.33	1328.00	1228.00	954.67	714.67	394.67
	去除率(%)	48.37	73.44	75.44	80.9	85.7	92.1



圖(二十三) 不同反應時間下幾丁聚醣膠球對銅離子去除率的影響 (GA1 幾丁聚醣膠球 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、25°C、pH=4.2)。

(二)實驗討論：在 0 分~60 分時吸附最為快速，剛開始的時候，幾丁聚醣膠球內部胺基數量最多，吸附初期胺基與銅離子產生螯合作用，使得銅離子迅速進入膠體內部，在 60~90 分以後，吸附呈現平緩趨勢，此時膠體內部的胺基已達吸附銅離子最大量；而 GA1 在 90 分到 180 分，吸附情形又緩和上升，我們推論因為 GA1 在 90 分以後因為泡水過久出現膨脹的情形，膠體內部孔隙再度增加，讓銅離子越易進入膠體內，使得吸附量增加，

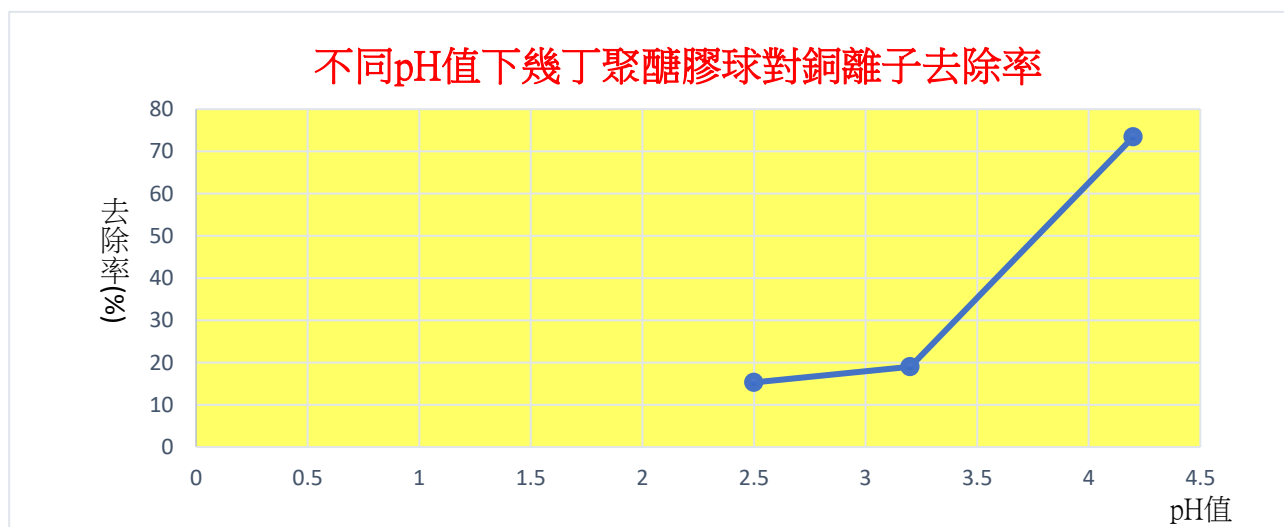
但也易造成水解現象。

三、不同 pH 值對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

(一)實驗結果：實驗過程中發現，硫酸銅在鹼性溶液下，溶解效果差，會使的溶液呈現混濁，這會造成分光光度計儀器有很大誤差，所以我們以在不同酸性溶液下進行實驗，而我們發現隨著溶液 pH 值降低，幾丁聚醣膠球對溶液中銅離子的吸附效果越差，去除率也越低，如表(三)、圖(二十四)。

表(三) 不同 pH 值下幾丁聚醣膠球對銅離子去除率實驗結果

幾丁聚醣球	pH 值	2.5	3.2	4.2
	吸光度	0.636	0.608	0.2
	濃度(ppm)	4234.67	4048.00	1328.00
	去除率(%)	15.3	19.04	73.44



圖(二十四) 不同 pH 值下幾丁聚醣膠球對銅離子去除率的影響 (GA1 幾丁聚醣球 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、25°C、時間 60min)。

(二)實驗討論：在 pH=4.2 時吸附最為快速，銅離子去除效果最佳，根據文獻探討幾丁聚醣可溶於酸中，且會使胺基去質子化，由 NH_2 轉為 NH_3^+ ，而結構上的胺基對於重金屬 Cu^{2+} 具有螯合作用，許多相關理論假說被提出，在螯合的過程中，胺基- NH_2 的數量多寡對於銅離子的螯合有其一定的相關性。在酸性溶液中幾丁聚醣的胺基會被質子化，這使得幾丁聚醣具有陽離子的性質，而其電性會吸引金屬陰離子，金屬離子和 ligand 的螯合作用會形成金屬陰離子，這會使得原本幾丁聚醣吸附金屬的螯合機制轉變成質子化胺基的

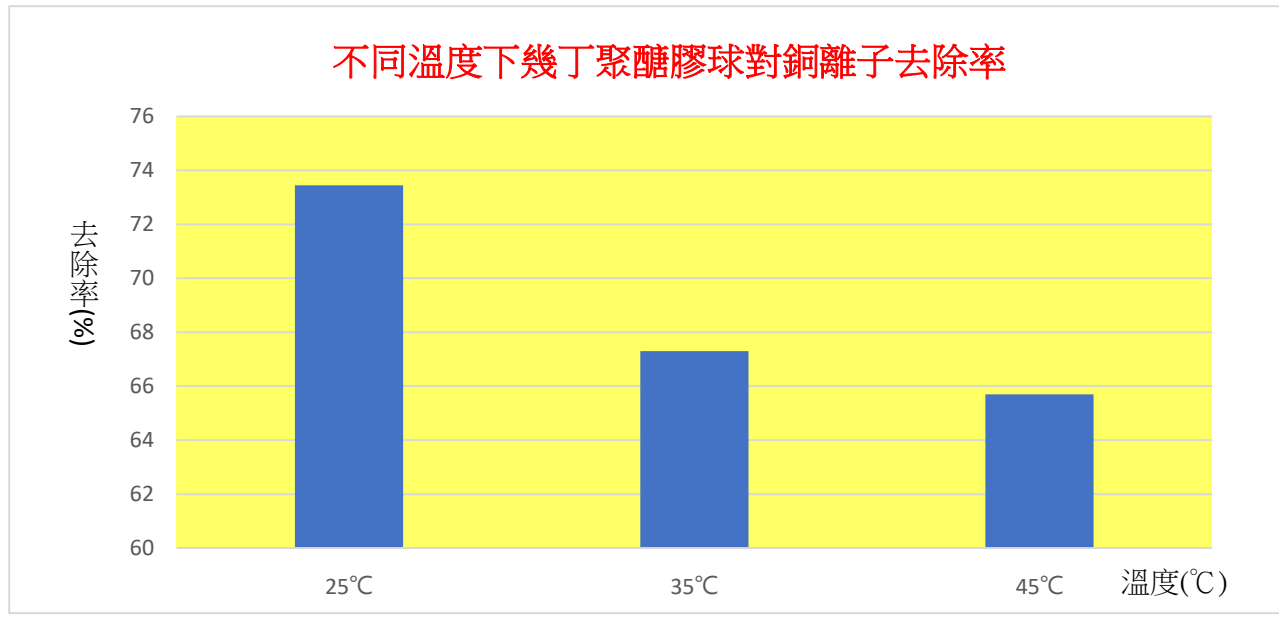
靜電吸附機制，不利於對 Cu^{2+} 的螯合吸附。故我們推論，當 pH 值越低其結構上的胺基數量越少，故對銅離子的吸附效果越差，去除率也越低。

四、不同溫度對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係：

(一)實驗結果：我們於不同溫度下，探討幾丁聚醣膠球對銅離子吸附量的影響，實驗過程中發現，隨著溫度越高，幾丁聚醣膠球對溶液中銅離子的吸附效果越差，去除率也越低，如表(四)、圖(二十五)。

表(四) 不同溫度下幾丁聚醣膠球對銅離子去除率實驗結果

幾丁聚醣球	溫度	25°C	35°C	45°C
	吸光度	0.2	0.246	0.258
	濃度(ppm)	1328.00	1634.67	1714.67
	去除率(%)	73.44	67.3	65.7



圖(二十五) 不同溫度下幾丁聚醣膠球對銅離子去除率的影響 (GA1 幾丁聚醣球 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、pH=4.2、時間 60min)。

(二)實驗討論：我們進行溫度對幾丁聚醣膠球吸附銅離子量的影響，發現隨著溫度增加去除銅離子的效果越差，我們推論這是因為溫度增加造成銅離子活動劇烈，難以被網狀結構內胺基結構吸引，導致吸附量下降。

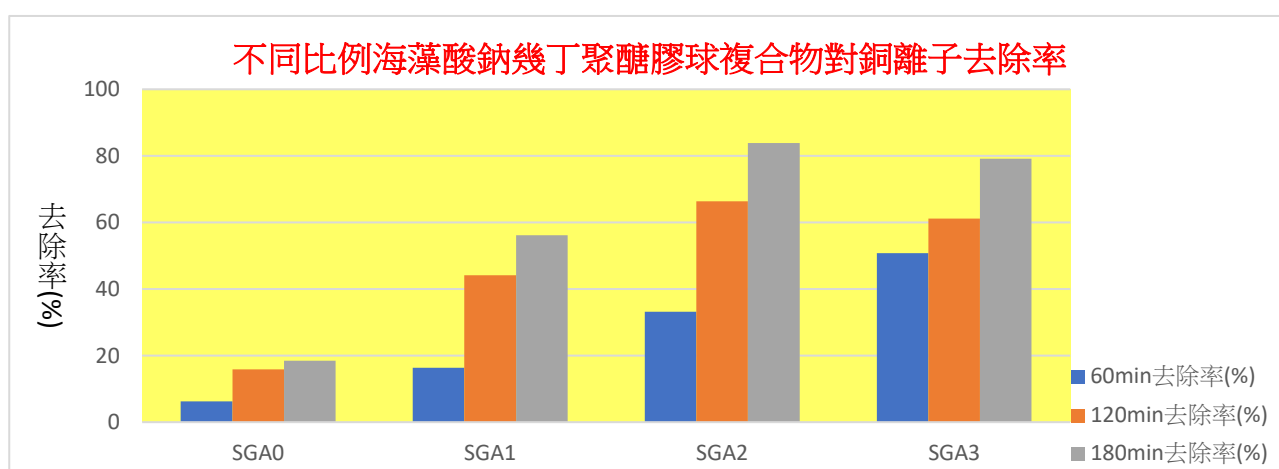
海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物最佳實驗條件探討

一、不同比例海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物

(一)實驗結果：於不同海藻酸鈉比例下的幾丁聚醣球 SGA1、SGA2、SGA3，探討其複合物對銅離子吸附量的影響，實驗過程中發現，在吸附初期 0~60 分時，隨著幾丁聚醣的克數越多，對銅離子的吸附量越大，但隨著混和幾丁聚醣粉的克數越多，膠球顆粒大小也就越大，當幾丁聚醣增加為 6g 時，所製成的 SGA3 膠球顆粒粒徑較大，在 60~180 分時，反而幾丁聚醣量為 4g 的 SGA2 膠球吸附效果較佳，如表(五)、圖(二十六)。

表(五) 不同比例海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物對銅離子去除率實驗結果

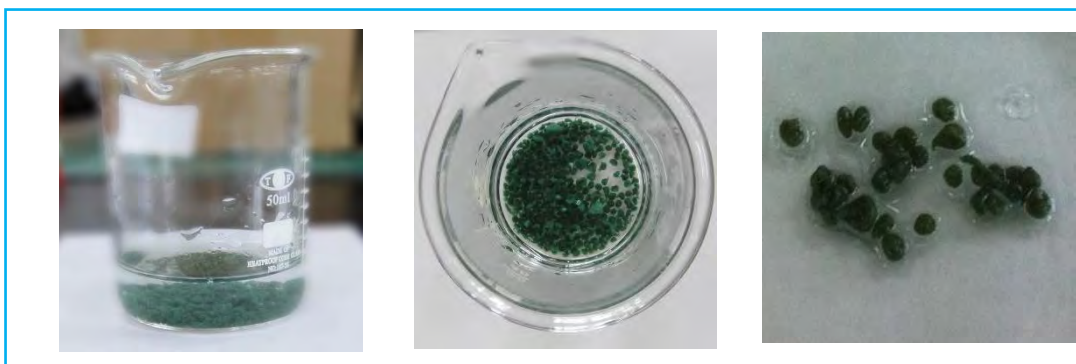
海藻酸鈉 幾丁聚醣球	SGA(X:Y)	SGA0	SGA1	SGA2	SGA3
	60min 吸光度	0.704	0.628	0.502	0.37
	濃度(ppm)	4688.00	4181.33	3341.33	2461.33
	去除率(%)	6.24	16.37	33.17	50.77
	120min 吸光度	0.632	0.420	0.253	0.292
	濃度(ppm)	4208.00	2794.67	1681.33	1941.33
	去除率(%)	15.84	44.1	66.37	61.17
	180min 吸光度	0.612	0.33	0.122	0.157
	濃度(ppm)	4074.67	2194.67	808.00	1041.33
	去除率(%)	18.5	56.16	83.84	79.17



圖(二十六) 不同比例海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物對銅離子去除率的影響 (不同比例海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、pH=4.2)。

(二)實驗討論：我們發現利用海藻酸鈉包覆幾丁聚醣粉末，可以使得膠球結構更為

穩定，雖會使得吸附平衡的時間增加，但其結構穩定，有利於進行自動化且大量水樣品的處理，更希望能達到重複回收利用的可能性。我們取實驗中吸附效率最佳的 SGA2 來作探討，發現放置 24 小時後，去除率達幾乎 94.64%，如圖(二十七)，我們推論海藻酸鈉可以穩定膠球結構，但其所包覆的幾丁聚醣粉末多寡會影響其顆粒大小，顆粒過大會使得比表面積下降，故在相同時間之下，減緩對銅離子的吸附度。



圖(二十七)SGA2 複合膠球對銅離子去除率的影響 (SGA2 取 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、pH=4.2、24 小時)。

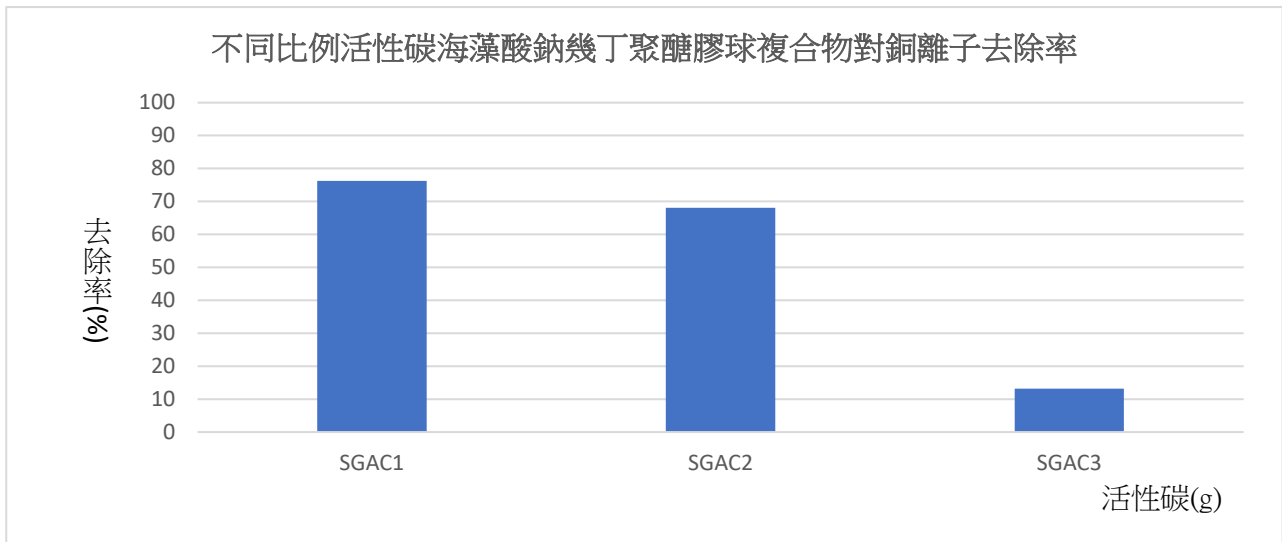
活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物最佳實驗條件探討

一、不同比例活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物

(一)實驗結果：於不同比例活性碳海藻酸鈉比例下的幾丁聚醣球 SGAC1、SGAC2、SGAC3，探討其複合物對銅離子吸附量的影響，實驗過程中發現，添加 0.5g 的自製活性於 SGA2 中所製成的 SGAC1，能夠大幅縮短吸附時間，並且保有結構穩定的效果，如表(六)、圖(二十八)。

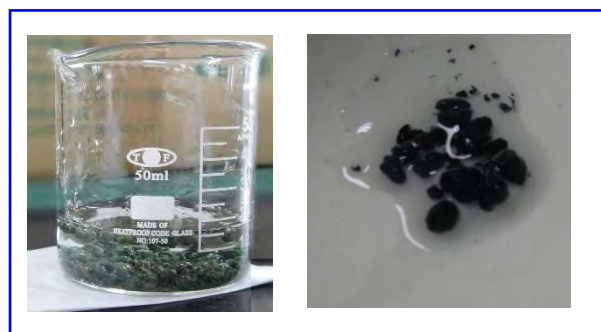
表(六)不同比例活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物對銅離子去除率實驗結果

海藻酸鈉 幾丁聚醣球	SGAC(X:Y:Z)	SGAC1	SGAC2	SGAC3
	60min 吸光度	0.179	0.24	0.652
	濃度(ppm)	1188.00	1594.67	4341.33
	去除率(%)	76.24	68.1	13.17



圖(二十八) 不同比例活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物對銅離子去除率的影響 (不同比例活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、60 分鐘、pH=4.2)。

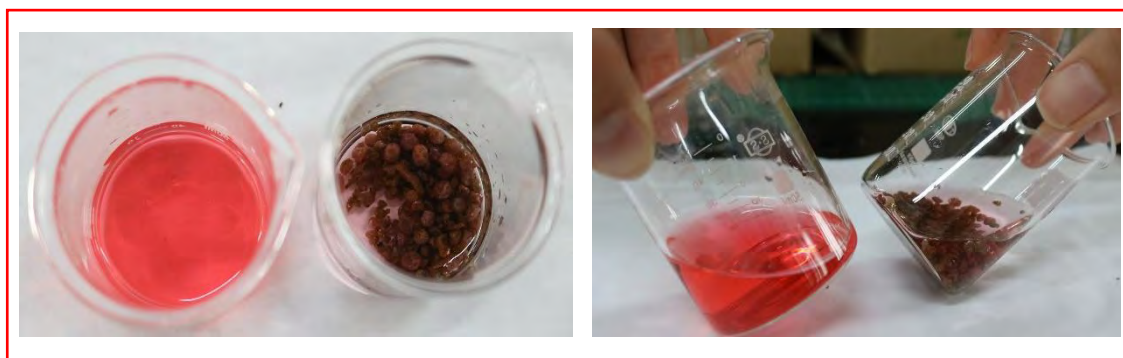
(二)實驗討論：我們發現添加適量的活性碳與海藻酸鈉包覆幾丁聚醣粉末，可以讓膠球結構穩定，並且減少吸附平衡的時間，我們取實驗中吸附效率最佳的 SGAC1 來作探討，發現放置 2 小時後，去除率可達幾乎 96.64%，如圖(二十九)，我們推論活性碳可與幾丁聚醣粉均勻分散在海藻酸鈉膠球中，並且使得海藻酸鈉膠球的結構性被粗略破壞，如此可以使得銅離子以較短的時間進入幾丁聚醣中，以螯合機制將銅離子吸附。根據文獻資料指出幾丁聚醣表面積低、孔洞性低、對於鹼性染料的親和性低，而活性碳對於種類繁多的污染物具有很強的吸附性，故對於水質處理應用範圍較廣泛，因此我們以此作為基礎，準備開發自製淨水循環系統。



圖(二十九)SGAC1 複合膠球對銅離子去除率的影響 (SGAC1 取 1.0 克、硫酸銅濃度 5000ppm、pH=4.2、120min)。

(三)實驗討論驗證：我們為了證實加入活性碳後膠球對於水樣品的處理可以更為深廣，我們配置了紅色水溶液，取 SGAC1 膠球 1g，靜置 2 小時後，發現其對有色色素的去除

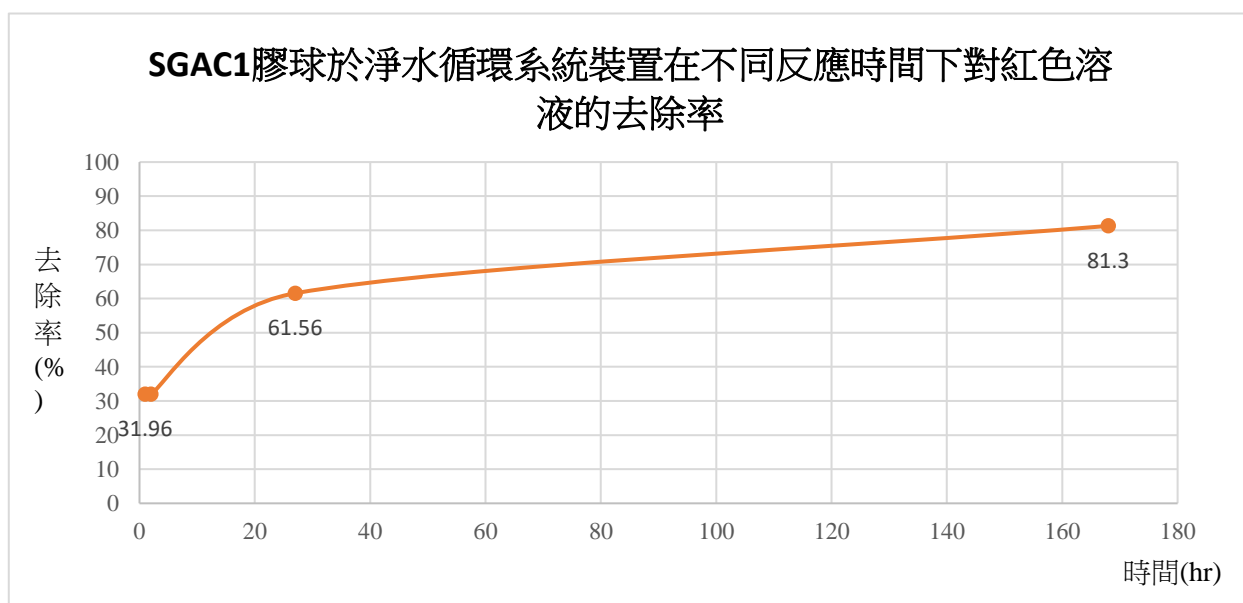
效果良好,如圖(三十)。將著將其放入於淨水循環系統中 168 小時,去除率可達到 81.3%,證明 SGAC1 膠球對有色色素亦有良好的去除效果。如表(七)、圖(三十一)。



圖(三十)SGAC1 複合膠球對紅色水溶液去除率的影響 (SGAC1 取 1.0 克、紅色水溶液 0.38%、pH=7、120min)。

表(七) SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置對紅色溶液去除率實驗結果

SGAC1 膠球	時間(hr)	1	2	24	168
	吸光度	0.148	0.148	0.085	0.043
	濃度(ppm)	2721.75	2721.75	1537.57	748.11
	去除率(%)	31.96	31.96	61.56	81.3



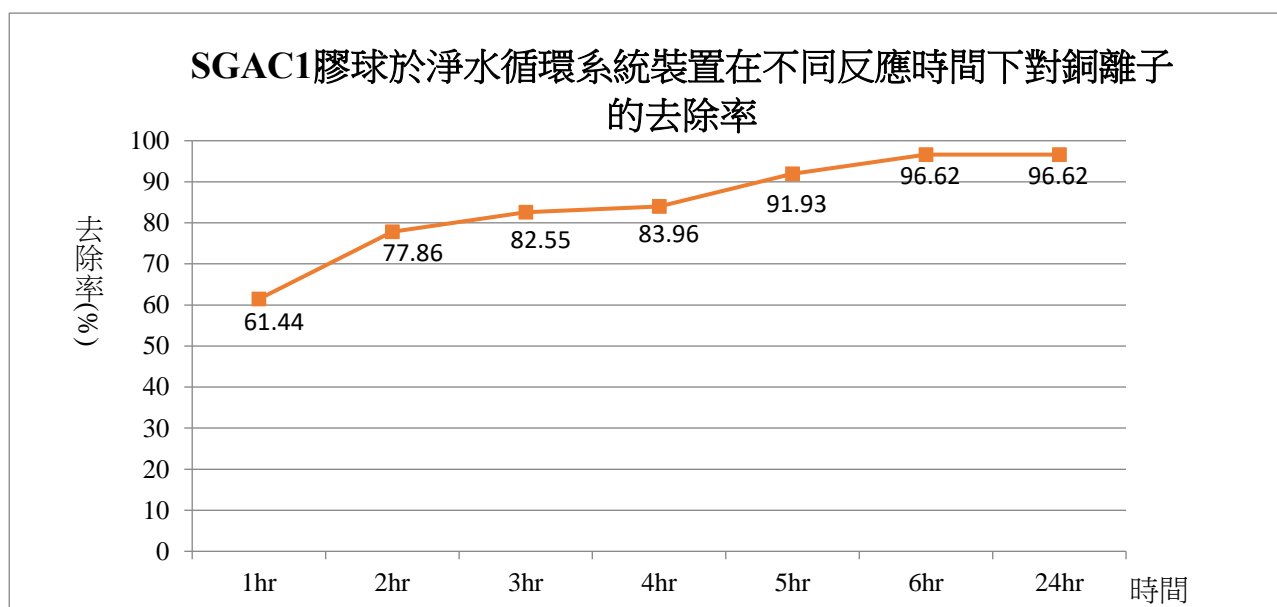
圖(三十一) SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置在不同反應時間下對紅色溶液的去除率 (SGAC1 取 4.0 克、4000ppm 的紅色溶液 320mL)。

活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物淨水裝置

(一)實驗結果：我們取 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1、填入上述圖(十五)的淨水器裝置，接著量取 1250ppm 的硫酸銅水溶液 320mL 置入塑膠水槽內，打開自動淨水器裝置，分別測試 1、2、3、4、5、6、24 小時後銅離子的去除率，我們發現 6 小時後，去除率可高達 96.62%，且已達到吸附平衡，如表(八)、圖(三十二)。

表(八)SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置在不同反應時間下對銅離子去除率實驗結果

SGAC1 膠球	時間(hr)	1	2	3	4	5	6	24
	吸光度	0.073	0.042	0.033	0.031	0.016	0.007	0.007
	濃度(ppm)	482.05	276.80	218.16	200.56	100.87	42.22	42.22
	去除率(%)	61.44	77.86	82.55	83.96	91.93	96.62	96.62



圖(三十二)SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置在不同反應時間下對硫酸銅的去除率 (SGAC1 取 4.0 克、1250ppm 的硫酸銅水溶液 320mL)。

(二)實驗討論：根據文獻探討，我們推估。在 SGAC1 膠球中，幾丁聚醣的主要作用為吸附二價銅離子而海藻酸鈣可提供膠球結構性的支撐。在本研究中，將非常小的幾丁聚醣粉末固定化於海藻酸膠球中可以顯著提升藻酸膠球的吸附能力。於海藻酸膠球內加入活性碳及交聯的幾丁聚醣，可以降低膠球的膨潤程度(degree of swelling)，使得結構更穩定，更適用於自動化淨水處理器。

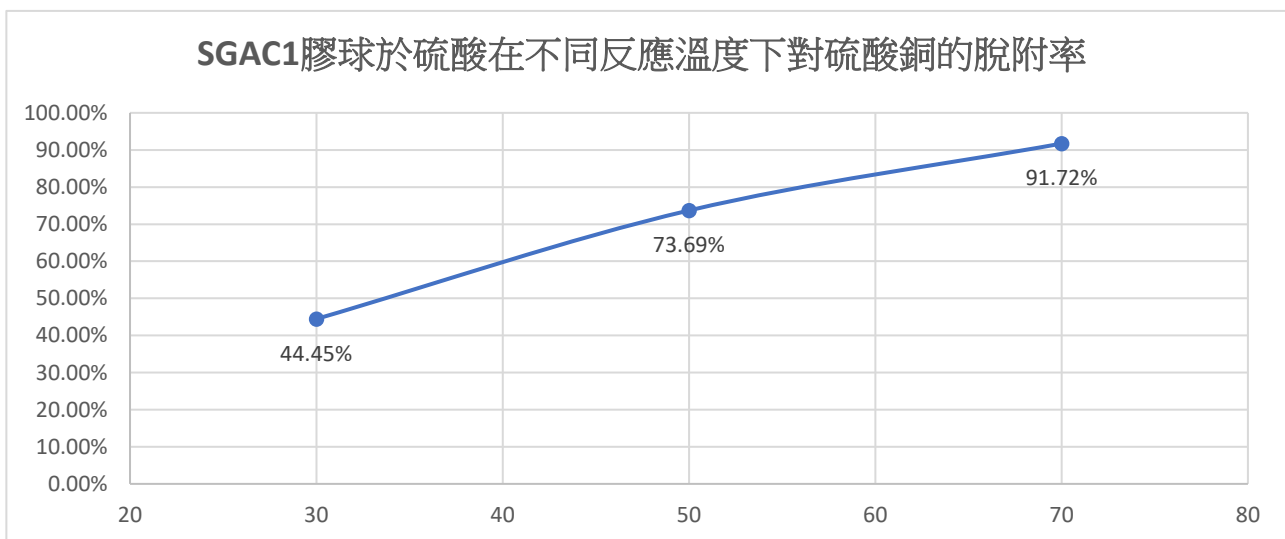
活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物脫附、再吸附結果

(一)實驗結果：我們取出進行 6 小時淨水循環後的 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1 置於 100 mL 燒杯中，接著加入 0.25M 的硫酸水溶液 50mL，分別在 30°C、50°C、70°C 溫度下進行 10 分鐘的脫附，我們發現當溫度為 70°C 時即可達到 91.72% 的脫附率，結果為表(九)、圖(三十三)，並且利用石墨碳棒作為電極，將回收的溶液進行電解實驗，如圖(三十四)，可以發現在負極上析出銅，故證明 SGAC1 能針對銅離子進行吸、脫附效用。

表(九)SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置 6 小時後於不同溫度下銅離子脫附率實驗結果 (0.25M 的硫酸水溶液 50mL、時間 10 分鐘)

球	SGAC1	溫度(°C)	30	50	70
		吸光度	0.449	0.743	1.064
		濃度(ppm)	2986.16	4950.74	7091.24
		脫附率(%)	38.62	73.69	91.72

圖(三十三) SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置 6 小時後於不同溫度下銅離子脫附率實驗結果(0.25M 的硫酸水溶液 50mL、時間 10 分鐘)。



圖(三十四) 回收硫酸銅溶液電解實驗

(二)實驗討論：根據文獻研究顯示，藻酸鈣膠球和經過交聯的幾丁聚醣皆已被證實在酸性環境下非常穩定。而吸附劑必須不溶解於酸性環境，才能以酸性溶液進行脫附，因此我們利用硫酸來進行再生及再使用，根據實驗結果發現經過脫附後的 SGAC1 膠球經淨水循環系統 6 小時處理後去除率降為 45.04%，我們推論酸洗脫附後的 SGAC1 膠球可能使部份結構遭到破壞，而降低對銅離子的螯合效果，造成去除率下降，因此，使用較高 pH 值酸洗液進行反洗脫附，可以提高 SGAC1 膠球的重複使用率。

陸、結論

- 一、我們利用銅離子加入氨水後產生銅氨錯離子當顯色劑，最大吸收波長在 600 nm 附近，以 Excel-軟體來畫出檢量線並計算出吸光度與溶液濃度的關係。
- 二、我們將紅色溶液放入分光光度計，最大吸收波長在 510 nm 附近，以 Excel-軟體來畫出檢量線並計算出吸光度與溶液濃度的關係。
- 三、經 10mL 戊二醛交聯過後得 GA1 可使得結構較穩定，並保持對銅離子的高度去除率。
- 四、GA1 吸附銅離子，其吸附量隨著時間增加而增加，在 60 分鐘至 90 分鐘時約達吸附平衡，在 90 分鐘至 180 分鐘間吸附量則出現緩慢增加。
- 五、在 pH=4.2 時，即不調整硫酸銅原液的 pH 值下，GA1 對銅離子吸附的量最佳。
- 六、隨著溫度的提升，幾丁聚醣膠球對銅離子的吸附效果下降，以 25°C 常溫狀況下有最好的吸附量。
- 七、海藻酸鈉幾丁聚醣膠球混合物可提高膠球的穩定性，SGA2 膠球靜置於溶液中 24 小時，對於銅離子的去除率幾乎可達 94.64%。
- 八、活性碳海藻酸鈉幾丁膠球複合物具有提高膠球的穩定性與縮短吸附時間的優點，SGAC1 膠球置於溶液中 2 小時，對於銅離子的去除率幾乎可達 96.64%。
- 九、活性碳海藻酸鈉幾丁膠球 SGAC1 對於紅色有色溶液，亦有良好的吸附效果。
- 十、填裝 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1 入淨水器裝置，打開自動淨水器裝置 3 小時後可將 320mL、1250ppm 的硫酸銅水溶液銅離子大幅吸附，對於銅離子的去除

率達 82.55%，6 小時後更可高達 96.62%，並由表(八)得知 6 小時後可達吸附平衡，其 SGAC1 膠球最大吸附量為 96.62mg/g。

十一、利用 0.25M、50mL 硫酸進行脫附，發現在水浴溫度 70°C，脫附時間 10 分鐘後，可達最大脫附量 91.72%。

十二、經過脫附後的 SGAC1 膠球經淨水循環系統 6 小時處理後去除率降為 45.04%，酸洗脫附後的 SGAC1 膠球可能使部份結構遭到破壞，而降低對銅離子的螯合效果，造成去除率下降，因此脫附時所使用的酸洗溶液 pH 的大小，會影響 SGAC1 膠球再吸附能力。

柒、未來展望

1. 於未來的實驗中，我們會嘗試用 SGAC 系列膠球吸附其他重金屬水溶液、有色溶液，並探討對吸附性質的影響。
2. 開發好用、簡易符合民生需求的淨水裝置。
3. 探討 SGAC 系列膠球回收再利用的可能性，並提高膠球的重複使用率。

捌、參考文獻

- 1.鄭曉云、李欣蓓、林玟真。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 52 屆中小學科學展會。(2012)
- 2.練鴻裕、林孟頡、陳詩桓。甲殼素以結素重金屬汙染－甲殼素吸附重金屬水溶液。中華民國第 52 屆中小學科學展覽會。(2012)
- 3.張煜欣。含幾丁聚醣吸附劑的製備與特性研究：重金屬移除。國立交通大學應用化學研究所博士論文(2008)。
- 4.秦千賀、姜又睿、姜又婕。「烯」手「銅」心-自製儀器偵測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附探討。中華民國第 56 屆中小學科學展覽會。(2016)
- 5.林辛源、翁梓庭、蕭湘雨『碳』個好『糠』－自製米糠活性碳於廢水溶液中之研究。2017 高雄市第 57 屆中小學科學展覽會。(2017)

【評語】 032912

本作品研發海藻酸鈉幾丁聚糖膠球(SGA)及其與活性碳之複合物(SGAC)，探討去除水中銅離子的可能性，並自製自動循環淨水系統探討水回收再利用的可能性。利用交聯的海藻酸鈉幾丁聚糖形成膠球進行水中重金屬的吸附，有很好的應用價值，但實驗設計中較缺乏多次重覆增加信度的作法，吸附實驗的時間點安排較不妥善，例如紅色色素的吸附只有 4 個點，且時間點的分佈跳太快。研究報告對國內已有的 SGA 研發與應用論文，收集與引用並不完整，建議應予改善。

摘要

幾丁聚醣被證實可以有效的從水溶液中移除銅離子重金屬，幾丁聚醣具有生物可分解性、親水性、天然來源等特性，我們利用戊二醛與幾丁聚醣進行交聯反應，並改變交聯比、時間、pH 值、溫度，以增加對水溶液中重金屬的吸附量，並且進一步開發出海藻酸鈉幾丁聚醣膠球(SGA)、活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物(SGAC)，最後發現當活性碳、海藻酸鈉與幾丁聚醣粉以 0.5 : 5 : 4 克所製成的 SGAC1，靜置於 2500ppm 的 20mL 硫酸銅水溶液 120 分鐘，有高達 96.64% 的去除率。放入自製淨水循環系統後也可達 96.62% 的去除率。且對於紅色墨水亦有良好的去除效果，其去除率可達 81.3%。最後我們把已吸附銅離子的 SGAC1 膠球，利用水浴溫度 70°C、50mL、0.25M 的硫酸加熱 10 分鐘脫附出銅離子，回收率達 91.72%。

壹、研究動機

近日在網路媒體上，總會見到被重金屬及各種汙染物所汙染的水源。經過查詢後，我們發現活性碳是一種多用途的材料，可由農業廢棄物米糠經加工後製成，並可去除色素，幾丁聚醣則可以去除重金屬，再經由海藻酸鈉包覆，可使得結構更為穩定，運用範圍更廣，因此本實驗想要利用自製米糠活性碳結合海藻酸鈉幾丁聚醣所製成的膠球去除水源中色素及重金屬，最後結合自製循環淨水系統而達到簡便、自動化及快速的效果。

貳、研究目的

- 一、探討自製米糠活性碳的最佳製備條件
- 二、探討幾丁聚醣膠球的最佳製備條件
- 三、建立銅氨錯離子、紅色溶液水檢量線
- 四、探討海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGA 複合物的製備與對銅離子的吸附情形
- 五、探討自製活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC 複合物的製備與對銅離子、紅色溶液的吸附情形
- 六、自製自動循環淨水系統及回收再利用的可能性

參、研究設備及器材

- 一、儀器：高溫加熱爐、自製光度實驗器、電子磅秤、加熱攪拌器、酒精燈、pH 值計、分光光度計、恆溫水槽、烘箱。
- 二、藥品：氯化鋅、戊二醛、幾丁聚醣粉、亞甲藍、紅色溶液、醋酸、酒精、氫氧化鈉、硫酸銅、硫酸。
- 三、器材：燒杯、量筒、試管、100mL 250mL 500mL 1000mL 定量瓶、玻璃滴管、玻璃攪拌棒、秤量紙、鋁箔紙、保鮮膜、試管架、橡皮塞、括勺、玻璃漏斗、濾紙、溫度計、錐形瓶、口罩、手套、橡皮軟管、濾網、玻璃片、塑膠箱、攪拌磁石、碼錶、吹風機、廣用試紙、沉水馬達、針筒、螺絲、螺帽、墊片。
- 四、材料：細糠。

分光光度計	加熱攪拌器	電子磅秤
pH 值計	細糠	高溫爐
氯化鋅、硫酸銅	海藻酸鈉、氯化鈣	紅墨水、亞甲藍
戊二醛	恆溫水槽	烘箱

肆、研究過程及方法

一、吸附原理

(一)幾丁聚醣簡介

幾丁聚醣(chitosan)，學名為(1, 4)-2-氨基-2-去氧-β-D-葡聚醣，是由幾丁質去乙醯化後所得，具有羥基(-OH)、乙醯胺基(-NHCOCH₃)、胺基(-NH₂)與孔洞性，所以具有吸附之活性位置，對於重金屬具有極佳吸附效果。

(二)活性碳簡介

活性碳主要由碳所組成，與少量的氮、氧、氫、硫化合而成，經常被使用在過濾水中有害化學物質及受汙染的空氣。活性碳具多微孔體積與高比表面積的性質。也因其具有高度發展的孔隙構造，因此是一種優良的吸附劑。

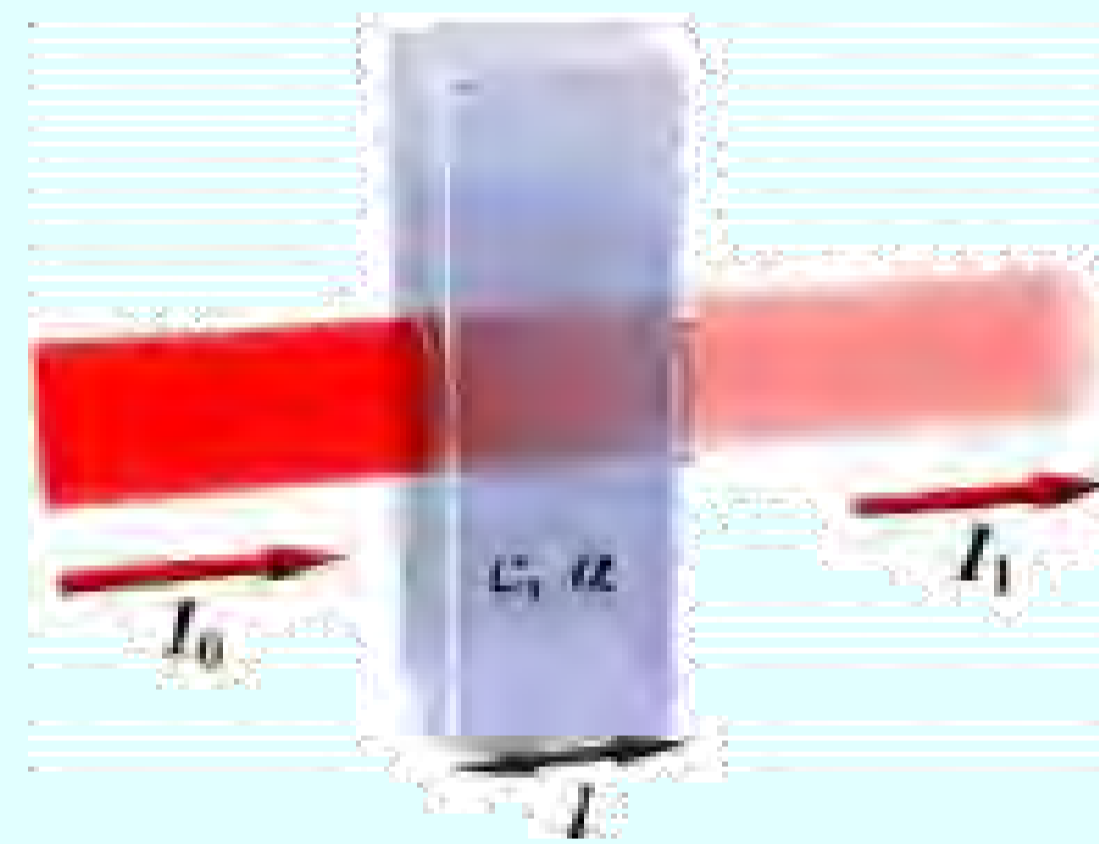
二、檢測原理

(一)分光光度計

分光光度計可以依據溶液的顏色，選擇適當波長，儀器發出不同波長的光，且使該光束穿透實驗樣本，最後測量出穿透樣本的吸光度為何?即可換算出穿透率與吸收值。其原理是採用比爾-朗伯定律(Beer-Lambert，其部分光線 Law)，當一束單色光照射到樣品後將會被樣品給吸收，而其吸收度 A 將會與吸收樣品的濃度 c 和光徑長(光線通過樣品的寬度)成正比關係。

- A:吸光度
- I₀:入射光的強度
- I:透射光的強度
- T:透射比，或稱透光度
- K:吸收係數
- l:吸收介質的厚度，一般以 cm 為單位
- c:吸光樣品的濃度，單位可以是 g/L 或 mol/L

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \log_{10} \frac{1}{T} = K \cdot l \cdot c$$

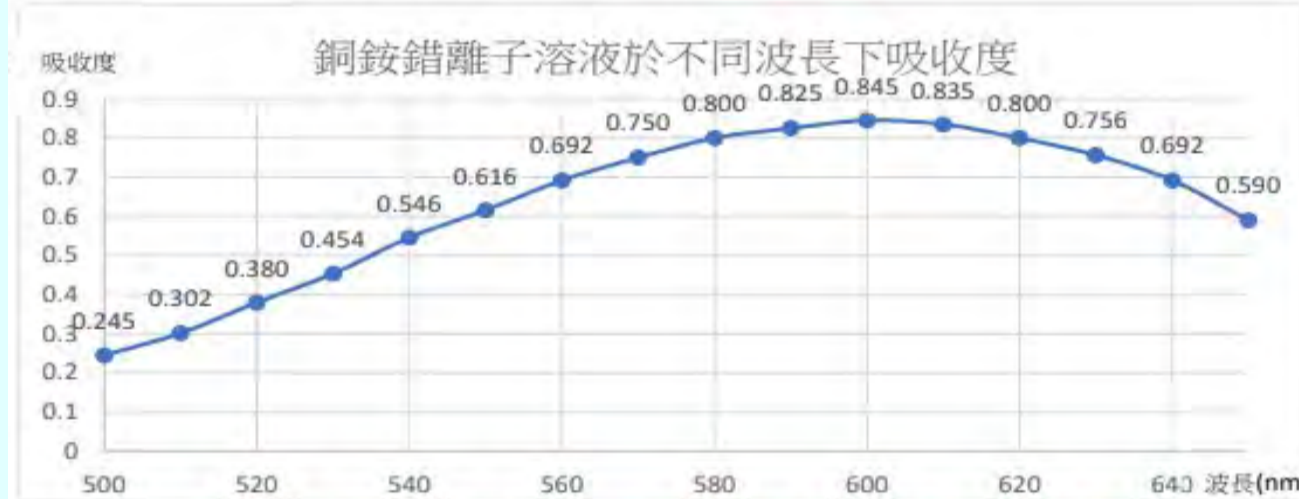


四、實驗方法

(一)由分光光度計建立銅氨錯離子、紅色溶液的檢量線

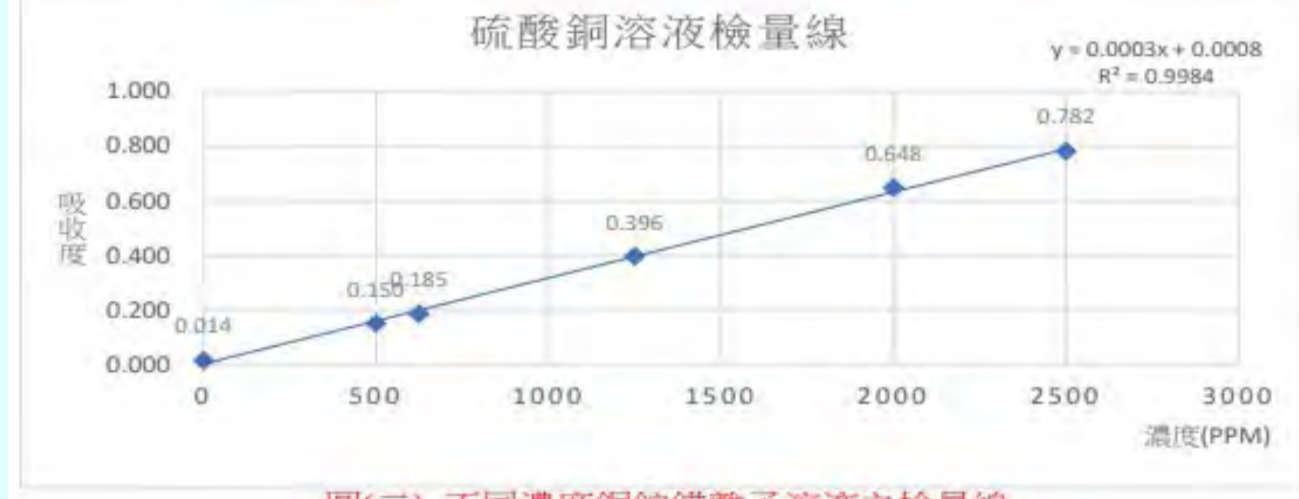
1. 銅氨錯離子檢量線

(1)取濃度 5000 ppm 硫酸銅 3mL，加上 20%氨水 3mL，做出濃度 2500ppm 之硫酸銅後，放入分光光度計，檢測最佳吸收度之波長，如圖(一)。



圖(一) 2500ppm 銅銨錯離子溶液於不同波長下之吸收度

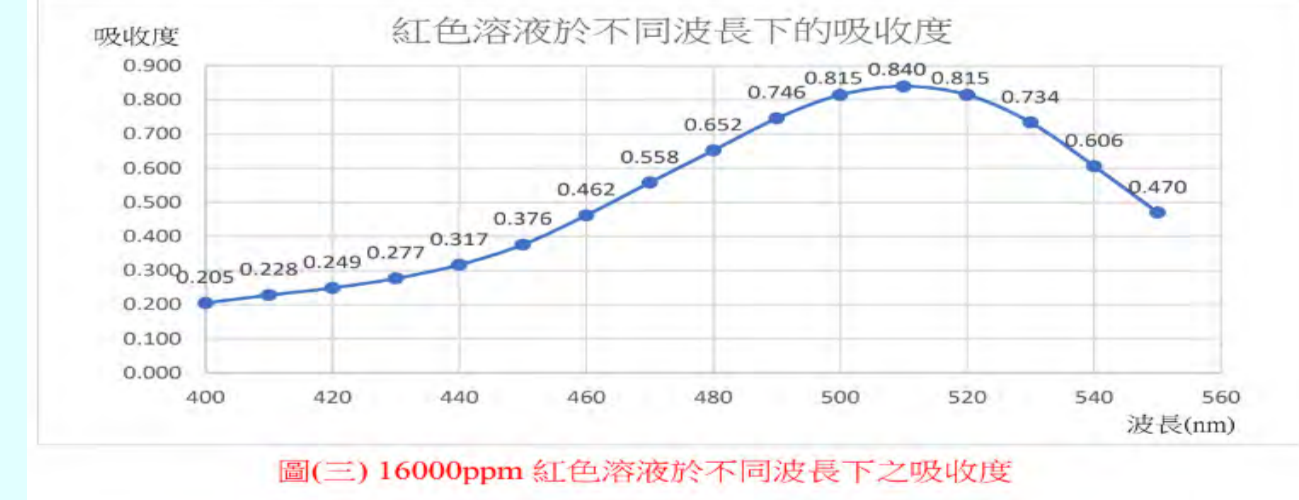
(2)配置不同濃度之硫酸銅溶液，濃度依序為 0 ppm、500 ppm、625ppm、1250 ppm、2000 ppm 及 2500 ppm，以最佳吸收度波 600nm，使用分光光度計檢測並繪製成圖表，即不同濃度銅氨錯離子的檢量線，如圖(一)、(二)。



圖(二) 不同濃度銅銨錯離子溶液之檢量線

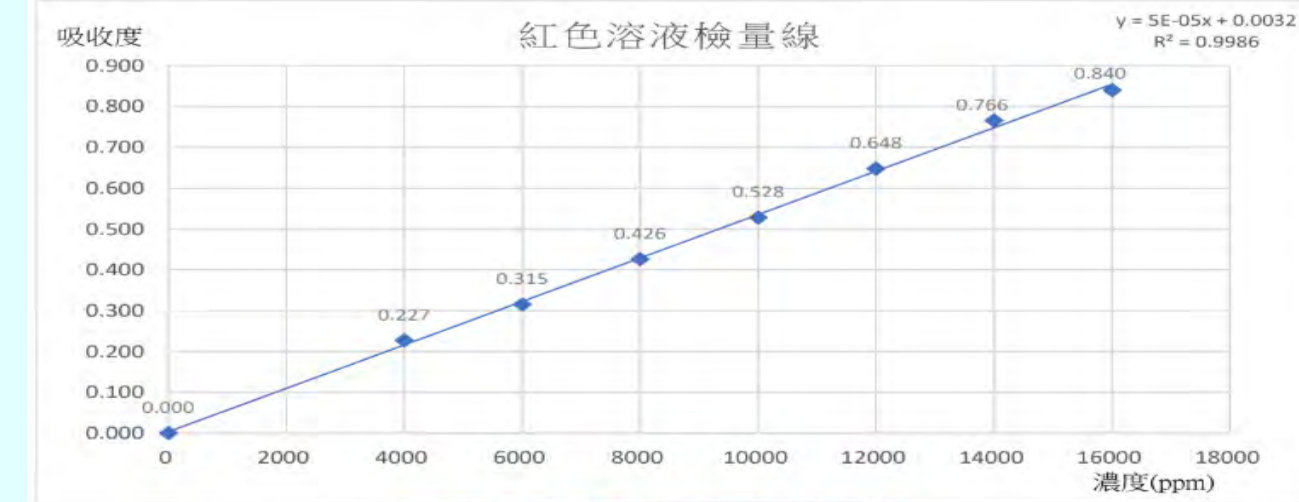
2. 紅色溶液檢量線

(1)取濃度 16000ppm 紅色溶液 6mL，放入分光光度計，檢測最佳吸收度之波長，如圖(三)。



圖(三) 16000ppm 紅色溶液於不同波長下之吸收度

(2)取紅色溶液原液 40g，加水定量至 100g，再依照比例配置出不同濃度之紅色溶液，濃度依序為 0 ppm、4000ppm、6000ppm、8000 ppm、10000 ppm、12000ppm、14000ppm 及 16000 ppm，以最佳吸收度波長 510nm，使用分光光度計檢測並繪製成圖表，即不同濃度紅色溶液的檢量線，如圖(四)。



圖(四) 不同濃度紅色溶液之檢量線

(二)探討米糠活性碳、幾丁聚醣膠球及活性碳幾丁聚醣膠球複合物的製備

1. 製備米糠活性碳

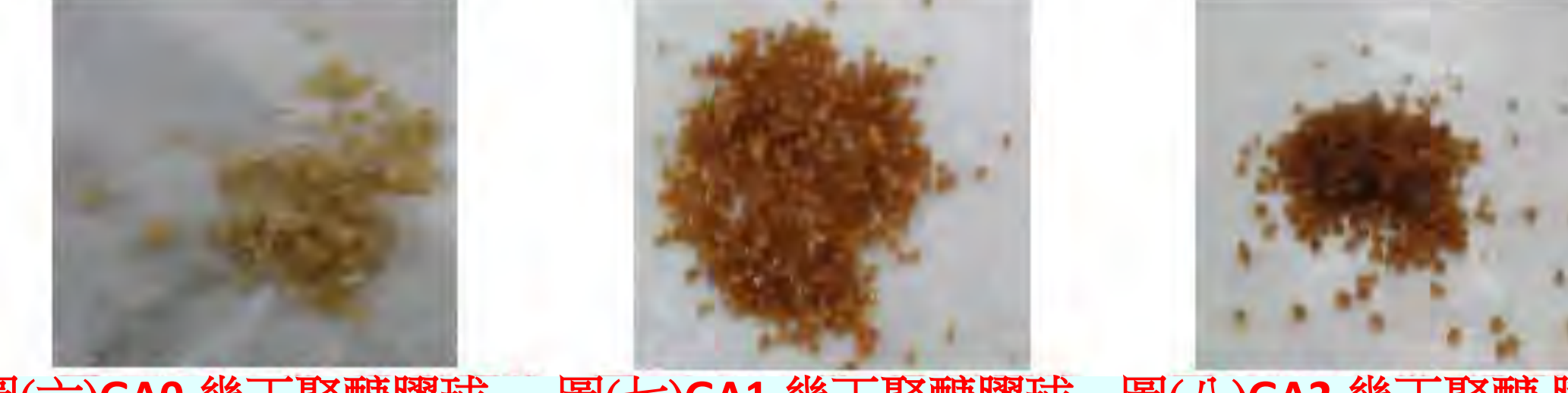
- (1)將細糠浸泡在 1M ZnCl₂ 中 24 小時。
- (2)用抽氣過濾裝置過濾。
- (3)放入高溫爐中進行碳化，碳化溫度設為 500°C 後，乾餾 9 小時。
- (4)乾餾後即可完成自製米糠活性碳。

2. 製備幾丁聚醣膠球

- (1)取 980mL 去離子水、20g 幾丁聚醣、10mL 醋酸放入加熱攪拌器(300rpm)攪拌至混合均勻後，靜置 1 天。
- (2)配置 40g 氫氧化鈉、400mL 的水並倒入 95%酒精 67mL，及不同濃度之戊二醛，濃度依序為 25% 0mL、25% 10mL、25% 15mL，使其攪拌均勻。
- (3)將已經配好之幾丁聚醣(1)放入滴定管依序滴入如(2)所配置的溶液中(呈 30 度傾斜並用 320rpm 攪拌)後，放入 50°C 熱水中沖洗，再使用清水將其沖洗至 pH=7。
- (4)用吹風機吹乾，即可完成自製交聯幾丁聚醣膠球，GA0、GA1、GA2。



圖(五)活性碳製作過程



圖(六)GA0 幾丁聚醣膠球 圖(七)GA1 幾丁聚醣膠球 圖(八)GA2 幾丁聚醣膠球

3. 製備海藻酸鈉幾丁聚醣膠球SGA (X : Y) 膠球表示其含有海藻酸鈉及幾丁聚醣的重量比例為 X:Y。

- (1)各取 2.5%的戊二醛溶液 10mL，分別加入 2g、4g、6g 的幾丁聚醣，進行交聯。
- (2)以大量去離子水洗滌幾丁聚醣粉末，去除未產生交聯反應的戊二醛。
- (3)將 5g 的海藻酸鈉鹽(sodium alginate)溶解於 250ml 的去離子水，再將 2g、4g、6g 的幾丁聚醣粉末加入上述溶液並且混合均勻。
- (4)將上述含有幾丁聚醣粉末的海藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 1.0% 氯化鈣(CaCl₂)水溶液中。藉此，水溶解性的海藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的海藻酸鈣膠球。
- (5)用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除。
- (6)最後分別製得 SGA (X : Y) 為 5 : 0、5 : 2、5 : 4 以及 5 : 6，分別命名 SGA0、SGA1、SGA2、SGA3。



圖(九) SGA0-5:0

圖(十) SGA1-5:2



圖(十一) SGA2-5:4

圖(十二) SGA3-5:6

4. 製備活性炭海藻酸鈉幾丁聚醣膠球SGAC (X : Y : Z) 膠球表示其含有海藻酸鈉、幾丁聚醣及活性炭的重量比例為 X : Y : Z。

- (1)同 3.之(1)、(2)
- (2)將 5g 的海藻酸鈉鹽(sodium alginate)溶解於 250ml 的去離子水，再分別將 4g 的幾丁聚醣粉末及自製活性炭 0.5g、1g、2g 加入上述溶液並且混合均勻。
- (3)將上述含有幾丁聚醣與活性炭粉末的海藻酸鈉水溶液裝入注射針筒，逐滴加入 1.0%氯化鈣(CaCl₂)水溶液中。藉此，水溶解性的海藻酸鈉可以被轉換成非水溶性的海藻酸鈣膠球。
- (4)用去離子水清洗膠球數次，以便將氯化鈣從膠球表面移除。
- (5)最後分別製得 SGAC1、SGAC2、SGAC3。



圖(十三) SGAC1

圖(十四) SGAC2

圖(十五) SGAC3

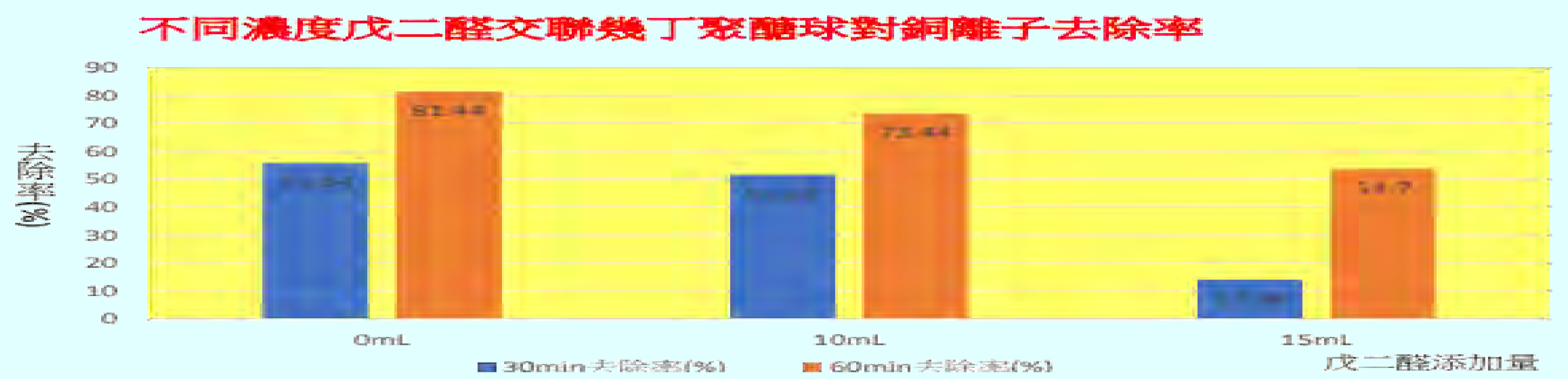
伍、實驗結果與討論

幾丁聚醣膠球最佳實驗條件探討【去除率公式：去除率 = (初始濃度 - 去除後之濃度) / 初始濃度】

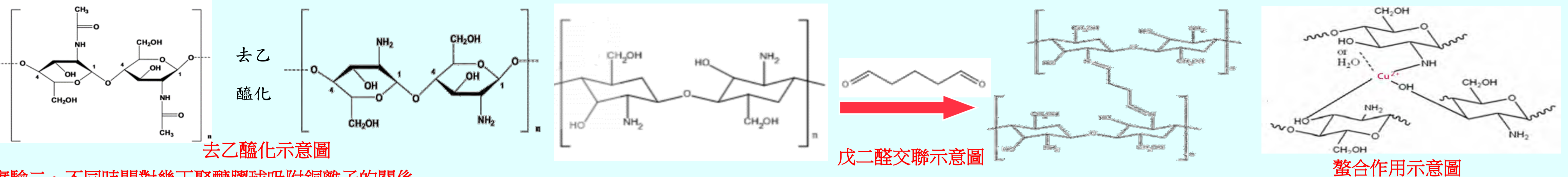
實驗一、不同濃度戊二醛膠聯之幾丁聚醣膠球對銅離子吸附的影響

(一)實驗結果：幾丁聚醣膠球對銅離子吸附效果很好，未交聯的幾丁聚醣膠球放入硫酸銅水溶液中，雖有吸附效果，但發現靜置 30 分鐘後會開始溶出幾丁聚醣粉並沉澱，藉由戊二醛交聯的幾丁聚醣膠球可使膠球的結構更穩定，且根據實驗結果顯示添加 25% 10mL 戊二醛(簡稱 GA1)可使幾丁聚醣膠球有良好的穩定性，靜置 1 小時後對硫酸銅溶液中的銅離子去除率可達 73.44%。

幾丁聚醣球	戊二醛添加量	0mL	10mL	15mL
	30min 吸光度	0.332	0.388	0.646
	濃度(ppm)	2208.00	2581.33	4301.33
	30min 去除率(%)	55.84	48.37	13.98
	60min 吸光度	0.14	0.2	0.348
	濃度(ppm)	928.00	1328.00	2314.66
	60min 去除率(%)	81.44	73.44	53.7



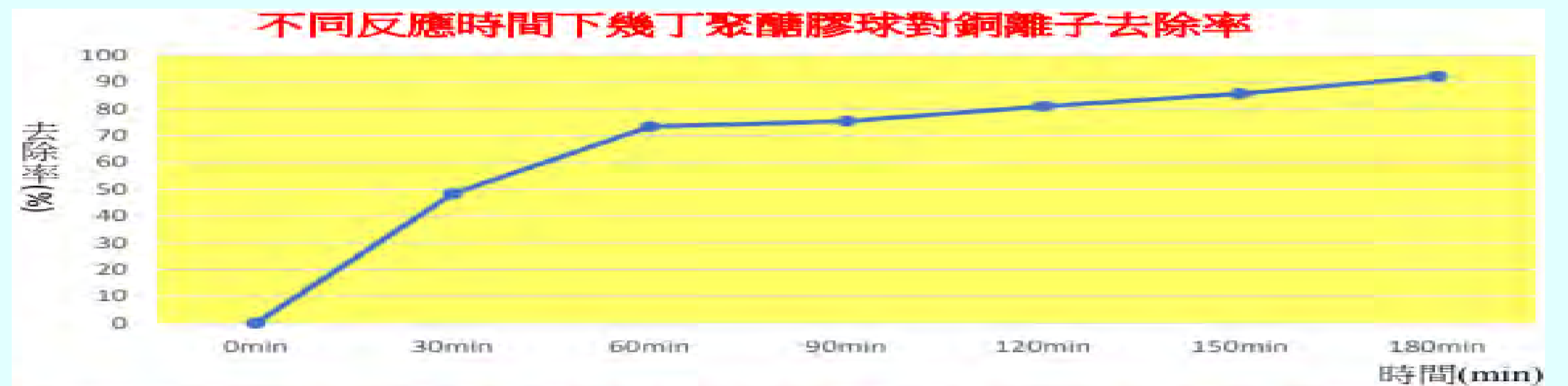
(二)實驗討論：幾丁聚醣是由幾丁質去乙酰化後所得的產物，其結構上的**胺基**，對於重金屬 Cu²⁺，具有**螯合作用**，所以去乙酰化程度越高，胺基數量越多，對於重金屬 Cu²⁺的吸附效果越佳，而在幾丁聚醣中添加適量的戊二醛進行交聯，使幾丁聚醣分子鏈間上的胺基可以彼此交聯，因為交聯的效果，使得膠體內部的**網狀結構及孔隙度更完整**，對於幾丁聚醣的**穩定性**亦能有效提升。我們的實驗中，僅加入**適量戊二醛**，讓幾丁聚醣球結構更堅固，並保留一定數量的胺基。



實驗二、不同時間對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係

(一)實驗結果：由上述結果(一)，以最佳交聯比的幾丁聚醣膠球 GA1，來尋找最短的吸附時間已達較大的去除率，在表(二)、圖(二十)中，可以發現，GA1 在 0 分~60 分時吸附最為快速，在 60~90 分時，吸附大約呈現平衡，180 分時幾乎可達九成以上的去除效果，但此時幾丁聚醣膠球會開始出現水解現象，故以 60min 作為最佳條件探討。

幾丁聚醣球	時間(min)	30	60	90	120	150	180
	吸光度	0.388	0.2	0.185	0.144	0.108	0.06
	濃度(ppm)	2581.33	1328.00	1228.00	954.67	714.67	394.67
	去除率(%)	48.37	73.44	75.44	80.9	85.7	92.1

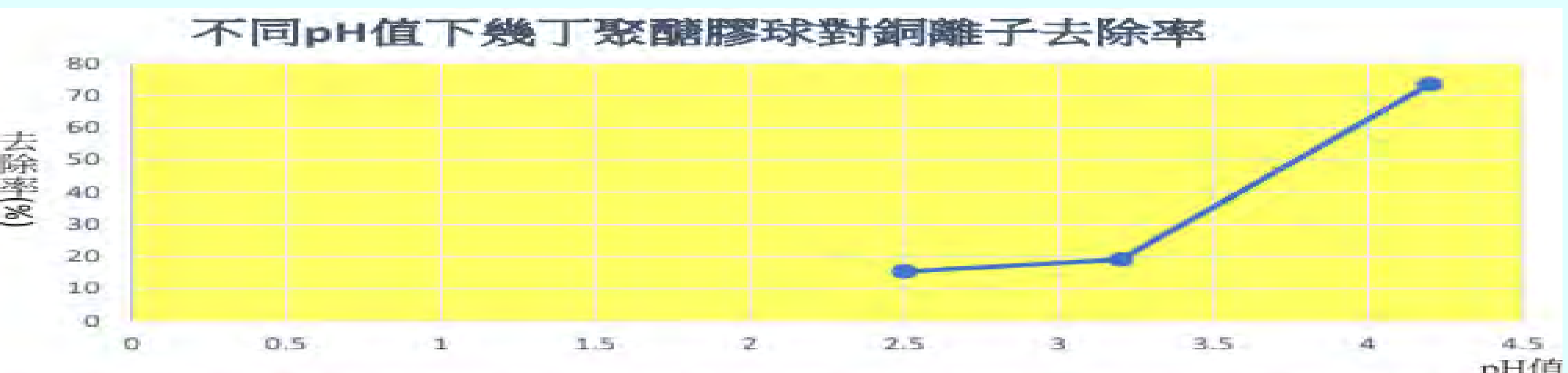


(二)實驗討論：在 0 分~60 分時吸附最為**快速**，剛開始的時候，幾丁聚醣膠球內部胺基數量最多，吸附初期胺基與銅離子產生螯合作用，使得**銅離子迅速進入膠體內部**，在 60~90 分以後，**吸附呈現平緩趨勢**，此時膠體內部的胺基已達吸附銅離子最大量；而 GA1 在 90 分到 180 分，吸附情形又緩和上升，我們推論因為 GA1 在 90 分以後因為**泡水過久出現膨脹的情形**，**膠體內部孔隙度再度增加**，讓銅離子越易進入膠體內，使得吸附量增加，但也易造成**水解**現象。

實驗三、不同 pH 值對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係

(一)實驗結果：實驗過程中發現，硫酸銅在鹼性溶液下，溶解效果差，會使的溶液呈現**混濁**，這會造成分光光度計儀器有很大誤差，所以我們以在不同酸性溶液下進行實驗，而我們發現隨著溶液 **pH 值降低**，幾丁聚醣膠球對溶液中銅離子的**吸附效果越差，去除率也越低**。

幾丁聚醣球	pH 值	2.5	3.2	4.2
	吸光度	0.636	0.608	0.2
	濃度(ppm)	4234.67	4048.00	1328.00
	去除率(%)	15.3	19.04	73.44



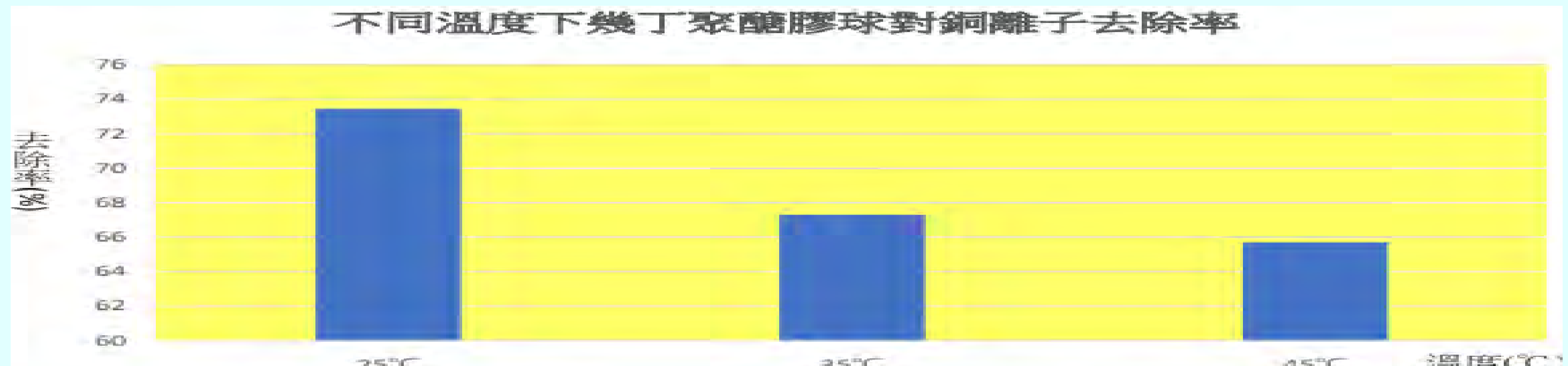
(二)實驗討論：在 **pH=4.2** 時吸附最為快速，**銅離子去除效果最佳**，根據文獻探討幾丁聚醣可溶

於酸中，且會使**胺基去質子化**，由 -NH₂ 轉為 -NH⁺，而結構上的**胺基**對於**重金屬 Cu²⁺具有螯合作用**，許多相關理論假說被提出，在螯合的過程中，**胺基-NH₂ 的數量多寡對於銅離子的螯合有其一定的相關性**。在酸性溶液中幾丁聚醣的胺基會被質子化，這使得幾丁聚醣具有陽離子的性質，而其電性會吸引金屬陰離子，金屬離子和 ligand 的螯合作用會形成金屬陰離子，這會使得原本幾丁聚醣吸附金屬的螯合機制轉變成質子化胺基的靜電吸附機制，不利於對 Cu²⁺的螯合吸附。故我們推論，當 **pH 值越低**其結構上的**胺基數量越少**，故對**銅離子的吸附效果越差，去除率也越低**。

實驗四、不同溫度對幾丁聚醣膠球吸附銅離子的關係

(一)實驗結果：我們於不同溫度下，探討幾丁聚醣膠球對銅離子吸附量的影響，實驗中發現，隨著**溫度越高**，幾丁聚醣膠球對溶液中銅離子的吸附效果越差，**去除率低**。

幾丁聚醣球	溫度	25°C	35°C	45°C
	吸光度	0.2	0.246	0.258
	濃度(ppm)	1328.00	1634.67	1714.67
	去除率(%)	73.44	67.3	65.7

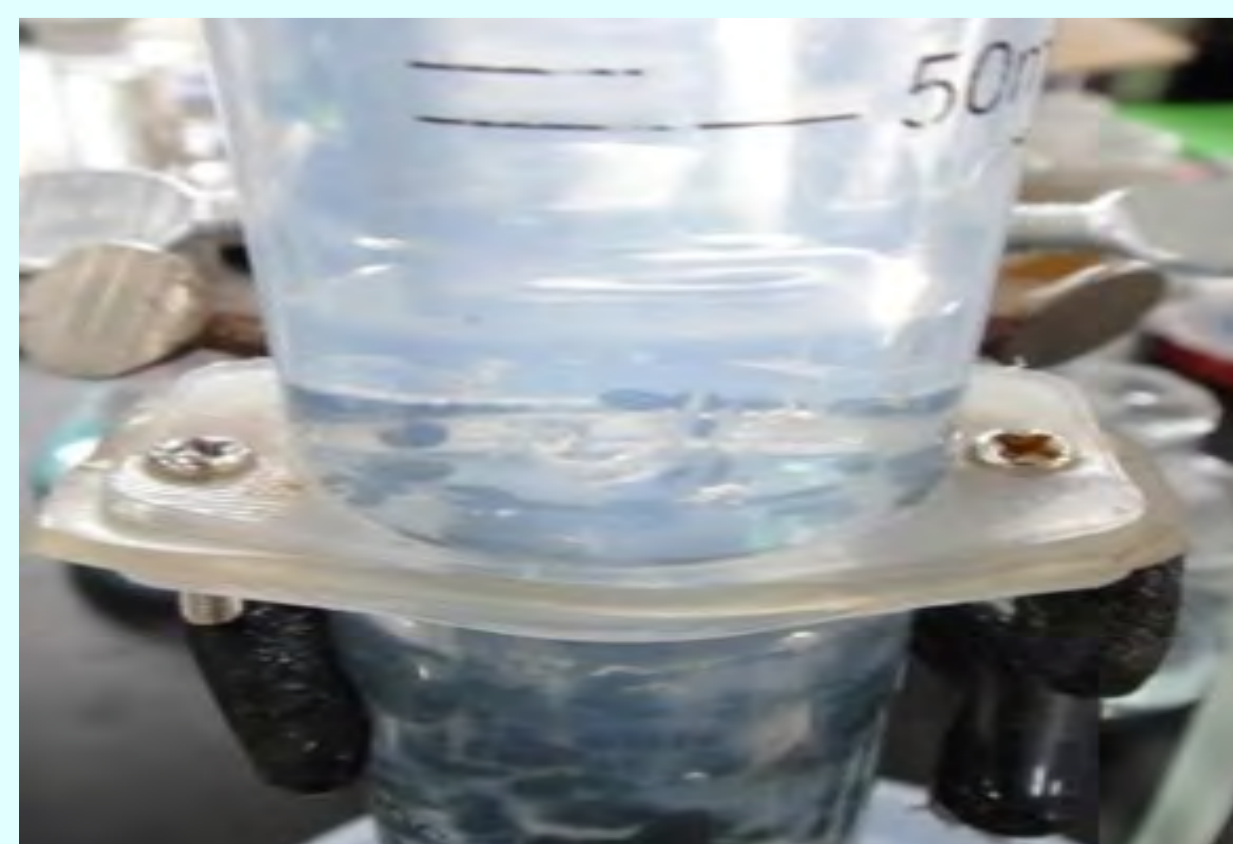


(二)實驗討論：我們進行溫度對幾丁聚醣膠球吸附銅離子量的影響，發現隨著溫度增加去除銅離子的效果越差，我們推論這是因為**溫度增加造成銅離子活動劇烈**，難以被網狀結構內胺基結構吸引，導致吸附量下降。

實驗五、自製循環水系統裝置實驗



圖(十六)重複式淨水器製作示意圖



圖(十七)針筒填充示意圖

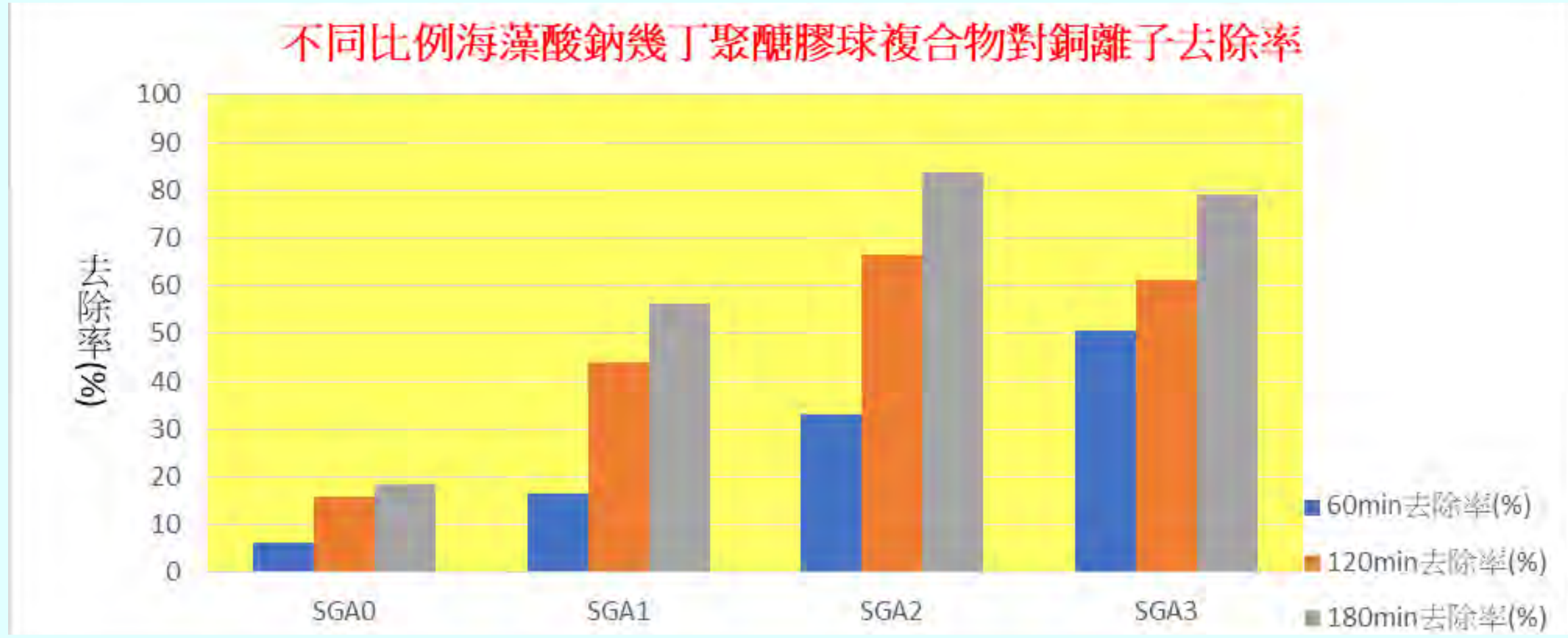


圖(十八)循環水系統示意圖

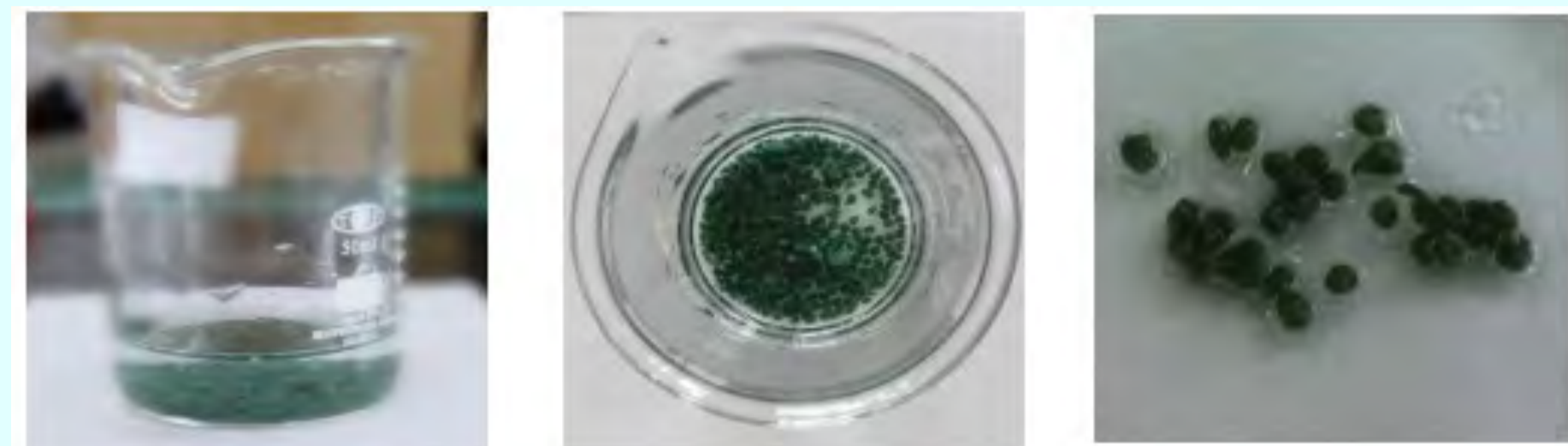
實驗六、不同比例海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物最佳實驗條件探討

(一)實驗結果：於不同海藻酸鈉比例下的幾丁聚醣球 SGA1、SGA2、SGA3，探討其複合物對銅離子吸附量的影響，實驗過程中發現，在**吸附初期 0~60 分時**，隨著**幾丁聚醣的克數越多，對銅離子的吸附量越大**，但隨著混和幾丁聚醣粉的**克數越多**，膠球顆粒**大小也就越大**，當幾丁聚醣增加為 6g 時，所製成的 SGA3 膠球顆粒粒徑較大，在 60~180 分時，反而**幾丁聚醣量為 4g 的 SGA2 膠球**吸附效果較佳。

幾丁聚醣	SGA(X:Y)	SGA0	SGA1	SGA2	SGA3
膠球	60min 吸光度	0.704	0.628	0.502	0.37
	濃度(ppm)	4688.00	4181.33	3341.33	2461.33
海藻酸鈉	去除率(%)	6.24	16.37	33.17	50.77
	120min 吸光度	0.632	0.420	0.253	0.292
膠球	濃度(ppm)	4208.00	2794.67	1681.33	1941.33
	去除率(%)	15.84	44.1	66.37	61.17
膠球	180min 吸光度	0.612	0.33	0.122	0.157
	濃度(ppm)	4074.67	2194.67	808.00	1041.33
膠球	去除率(%)	18.5	56.16	83.84	79.17



(二)實驗討論：我們發現利用**海藻酸鈉包覆幾丁聚醣粉末**，可以使得**膠球結構更為穩定**，但會使得吸附平衡的時間增加，我們取實驗中吸附效率最佳的 SGA2 來作探討，發現放置 24 小時後，去除率達幾乎 94.64%，我們推論海藻酸鈉可以穩定膠球結構，但其所包覆的幾丁聚醣粉末多寡會影響其顆粒大小，顆粒過大會使得比表面積下降，故在相同時間之下，減緩對銅離子的吸附度。



圖(十九)SGA2 複合膠球對銅離子去除率的影響

實驗七、不同比例活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物最佳實驗條件探討

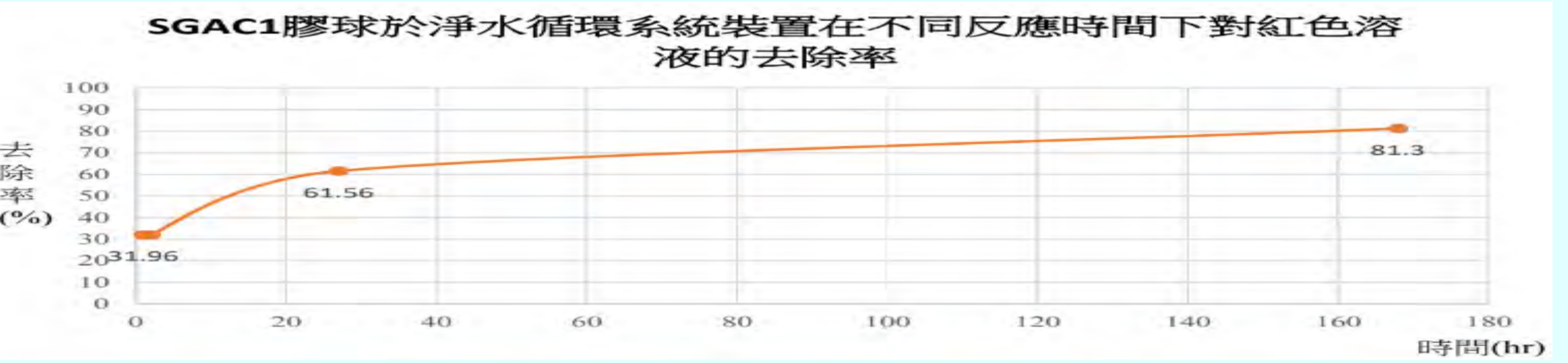
(一)實驗結果：於不同比例活性碳海藻酸鈉比例下的幾丁聚醣球 SGAC1、SGAC2、SGAC3，探討其複合物對銅離子吸附量的影響，實驗過程中發現，**添加 0.5g 的自製活性碳於 SGA2 中所製成的 SGAC1**，能夠大幅縮短吸附時間，並且保有結構穩定的效果。

幾丁聚醣	SGAC(X:Y:Z)	SGAC1	SGAC2	SGAC3
海藻酸鈉膠球	60min 吸光度	0.179	0.24	0.652
	濃度(ppm)	1188.00	1594.67	4341.33
膠球	去除率(%)	76.24	68.1	13.17



(二)實驗討論：我們發現添加適量的**活性碳與海藻酸鈉包覆幾丁聚醣粉末**，可以讓膠球結構穩定，並且**減少吸附平衡的時間**，我們取實驗中吸附效率最佳的 SGAC1 來作探討，發現放置 2 小時後，**去除率**可達幾乎 96.64%，我們推論活性碳可與幾丁聚醣粉均勻分散在海藻酸鈉膠球中，並且使得海藻酸鈉膠球的結構性被**粗略破壞**，如此可以使得**銅離子以較短的時間進入幾丁聚醣中**，以螯合機制將銅離子吸附。根據文獻資料指出幾丁聚醣表面積低、孔洞性低、對於鹼性染料的親和性低，而活性碳對於種類繁多的汙染物具有很強的吸附性，故對於水質處理應用範圍較廣泛，因此我們以此作為基礎，準備開發自製淨水循環系統。

SGAC1 膠球	時間(hr)	1	2	24	168
	吸光度	0.148	0.148	0.085	0.043
	濃度(ppm)	2721.75	2721.75	1537.57	748.11
	去除率(%)	31.96	31.96	61.56	81.3



(三)實驗討論驗證：我們為了證實加入活性碳後膠球對於水樣品的處理可以更為深廣，我們配置了紅色水溶液，取 SGAC1 膠球 1g，**靜置 2.4 小時後**，發現其對有色色素的去除效果良好。**將著將其放入於淨水循環系統中 168 小時**，去除率可達到 81.3%，證明 SGAC1 膠球對有色色素亦有良好的去除效果。

實驗八、SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置在不同反應時間下對銅離子去除率 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物淨水裝置

(一)實驗結果：我們取 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1、填入淨水器裝置，接著量取 1250ppm 的硫酸銅水溶液 320mL 置入塑膠水槽內，打開自動淨水器裝置，分別測試 1、2、3、4、5、6、24 小時後銅離子的去除率，我們發現 6 小時後，去除率可高達 96.62%，且已達到吸附平衡。

SGAC1 膠球	時間(hr)	1	2	3	4	5	6	24
	吸光度	0.073	0.042	0.033	0.031	0.016	0.007	0.007
	濃度(ppm)	482.05	276.80	218.16	200.56	100.87	42.22	42.22
	去除率(%)	61.44	77.86	82.55	83.96	91.93	96.62	96.62

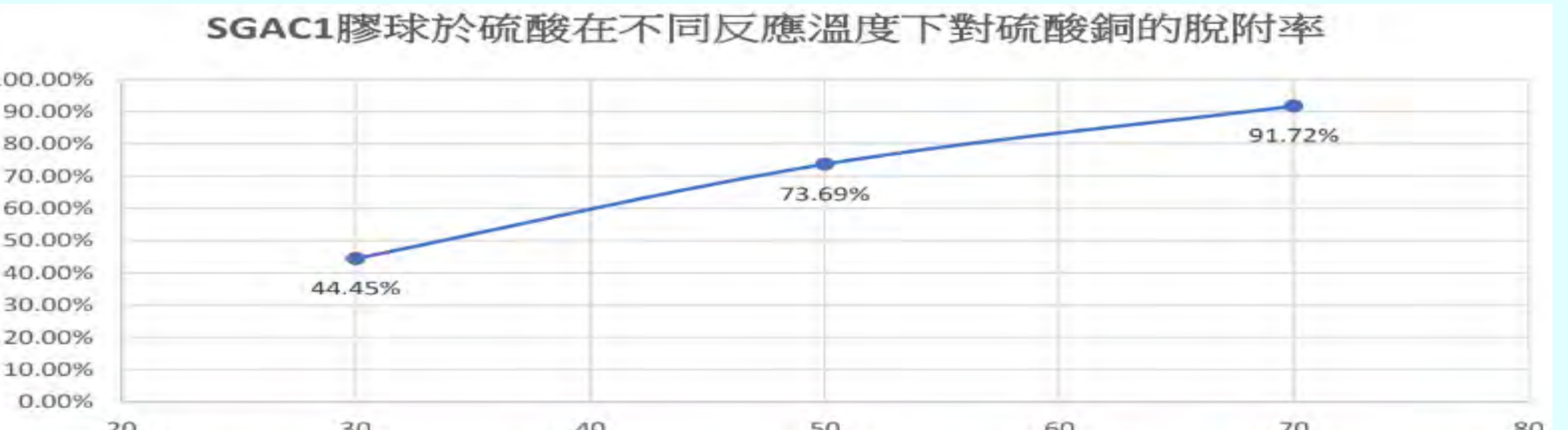


(二)實驗討論：根據文獻探討，我們推估。在 SGAC1 膠球中，幾丁聚醣的主要作用為吸附二價銅離子而海藻酸鈣可提供膠球結構性的支撐。在本研究中，將非常小的幾丁聚醣粉末固定化於海藻酸鈣膠球中可以顯著提升藻酸鈣膠球的吸附能力。**於海藻酸鈣膠球內加入活性碳及交聯的幾丁聚醣，可以降低膠球的膨潤程度(degree of swelling)，使得結構更穩定，更適用於自動化淨水處理器。**

實驗九、SGAC1 膠球於淨水循環系統裝置 6 小時後於不同溫度下銅離子脫附率 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球複合物脫附、再吸附結果

(一)實驗結果：我們取出進行 6 小時淨水循環後的 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1 置於 100 mL 燒杯中，接著加入 0.25M 的硫酸水溶液 50mL，分別在 30°C、50°C、70°C 溫度下進行 10 分鐘的脫附，我們發現當溫度為 70°C 時即可達到 91.72%的脫附率，並且利用石墨碳棒作為電極，將回收的溶液進行電解實驗，可以發現在負極上析出銅，故證明 SGAC1 能針對銅離子進行吸、脫附效用。

SGAC1 膠球	溫度(°C)	30	50	70
	吸光度	0.449	0.743	1.064
	濃度(ppm)	2986.16	4950.74	7091.24
	脫附率(%)	38.62	73.69	91.72



(二)實驗討論：根據文獻研究顯示，藻酸鈣膠球和經過交聯的幾丁聚醣皆已被證實酸性環境下非常穩定。而吸附劑必須不溶解於酸性環境，才能以酸性溶液進行脫附，因此我們利用硫酸來進行再生及再使用，根據實驗結果發現經過脫附後的 SGAC1 膠球經淨水循環系統 6 小時處理後去除率降為 45.04%，我們推論酸洗脫附後的 SGAC1 膠球可能使部份結構遭到破壞，而降低對銅離子的螯合效果，造成去除率下降，因此，使用較高 pH 值酸洗液進行反洗脫附，可以提高 SGAC1 膠球的重複使用率。

陸、結論

- 一、我們利用銅離子加入氨水後產生銅氨錯離子當顯色劑，其吸收最大吸收波長在 610 nm 附近，以 Excel-軟體來畫出檢量線並計算出吸光度與溶液濃度的關係。
- 二、經 10mL 戊二醛交聯過後得 GA1 可使得結構較穩定，並保持對銅離子的高度去除率。
- 三、GA1 吸附銅離子，其吸附量隨著時間增加而增加，在 60 分鐘至 90 分鐘時約達吸附平衡，在 90 分鐘至 180 分鐘間吸附量則出現緩慢增加。
- 四、在 pH=4.2 時，即不調整原液的 pH 值下，GA1 對銅離子吸附的量最佳。
- 五、隨著溫度的提升，幾丁聚醣膠球對銅離子的吸附效果下降，以 25°C 常溫狀況下有最好的吸附量。
- 六、海藻酸鈉幾丁聚醣膠球混合物可提高膠球的穩定性，SGA2 膠球靜置於溶液中 24 小時，對於銅離子的去除率幾乎可達 94.64%。
- 七、活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球具有提高膠球的穩定性與縮短吸附時間的優點，SGAC1 膠球置於溶液中 2 小時，對於銅離子的去除率幾乎可達 96.64%。
- 八、活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球對於紅色有色溶液，亦有良好的吸附效果。
- 九、填裝 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1 入淨水器裝置，打開自動淨水器裝置 60 分鐘後可將 320mL、1250ppm 的硫酸銅水溶液銅離子大幅吸附，對於銅離子的去除率達 81.14%。
- 十、填裝 4g 活性碳海藻酸鈉幾丁聚醣膠球 SGAC1 入淨水器裝置，打開自動淨水器裝置 3 小時後可將 320mL、1250ppm 的硫酸銅水溶液銅離子大幅吸附，對於銅離子的去除率達 82.55%，6 小時後更可高達 96.62%，並由表(八)得知 6 小時後可達吸附平衡，其 SGAC1 膠球最大吸附量為 96.62mg/g。
- 十一、利用 0.25M、50mL 硫酸進行脫附，發現在水浴溫度 70°C，脫附時間 10 分鐘後，可達最大脫附量 91.72%。
- 十二、經過脫附後的 SGAC1 膠球經淨水循環系統 6 小時處理後去除率降為 45.04%，酸洗脫附後的 SGAC1 膠球可能使部份結構遭到破壞，而降低對銅離子的螯合效果，造成去除率下降，因此脫附時所使用的酸洗溶液 pH 的大小，會影響 SGAC1 膠球再吸附能力。

柒、未來展望

- 一、於未來的實驗中，我們會嘗試用 SGAC 系列膠球吸附其他重金屬水溶液、有色溶液，並探討對吸附性質的影響。
- 二、開發好用、簡易符合民生需求的淨水裝置。
- 三、探討 SGAC 系列膠球回收再利用的可能性。