2013 臺灣國際科學展覽會
優勝作品專輯

作品編號 **120019**

參展科別 **環境科學科**

作品名稱 **結合幾丁聚醣及聚麩胺酸對重金屬離子吸附之研究-研發吸附暨檢測之循環系統**

得獎獎項 **一等獎**

美國 ISEF 正選代表:美國第 64 屆國際科技展覽會

就讀學校　高雄市立高雄女子高級中學

指導教師　游宗穎、蕭米珍

作者姓名　李欣蓓

關 鍵 字　幾丁聚醣、聚麩胺酸、重金屬離子

作者簡介



我是來自高雄的李欣蓓，對於科學研究帶著熱情與執著。

從小就喜歡動手做實驗、摸索未知世界的我，考上高雄女中後，很幸運地有參與科展研究的機會。過程中雖然遇到各種疑問與實驗瓶頸，總因為自己的堅持，勇於面對問題、接受挑戰，冷靜思考，主動與師長、同學討論，尋求適宜的解決途徑。並以謙虛和感恩的心感謝所有幫助我人。

過程中學到很多，但是在無垠的科學領域中，也知道自己必須更加努力。期許未來能更上層樓，繼續學習、成長。。

摘要

本研究選擇以天然易分解的吸附劑－幾丁聚醣和聚麩胺酸（γ-PGA)，建立有效去除水中重金屬離子的方法。首先探討幾丁聚醣膜在各種條件下對鉻離子、銅離子的吸附。對鉻離子的吸附模式較符合等溫吸附式 Freundlich，於 30℃、pH=3 時具有吸附優勢。而後將幾丁聚醣黏附於多孔性泡綿，利用抽濾法提高吸附效率，使鉻、銅離子殘留率分別降至 2.08％、11.23％。幾丁聚醣與 γ-PGA 結合製成的複合材料泡綿，大幅提升對銅離子的吸附效果，其吸附模式較符合等溫吸附式 Freundlich，於 30℃下、pH=7，γ-PGA 與幾丁聚醣之比例為 6:5 時，對銅離子吸附最佳。

利用分光光度儀的設計原理，以光敏電阻建立可即時檢測有色重金屬離子的分析元件。將此檢測裝置結合吸附劑，研發一套可即時檢測、環保簡易的**重金屬離子吸附暨檢測之循環系統**。對於 2.0ppm、10.0ppm 之鉻、銅離子循環 2、3 小時後，殘留率分別降至 0.046％、0.074％，充分顯示此系統可有效去除水中重金屬離子。

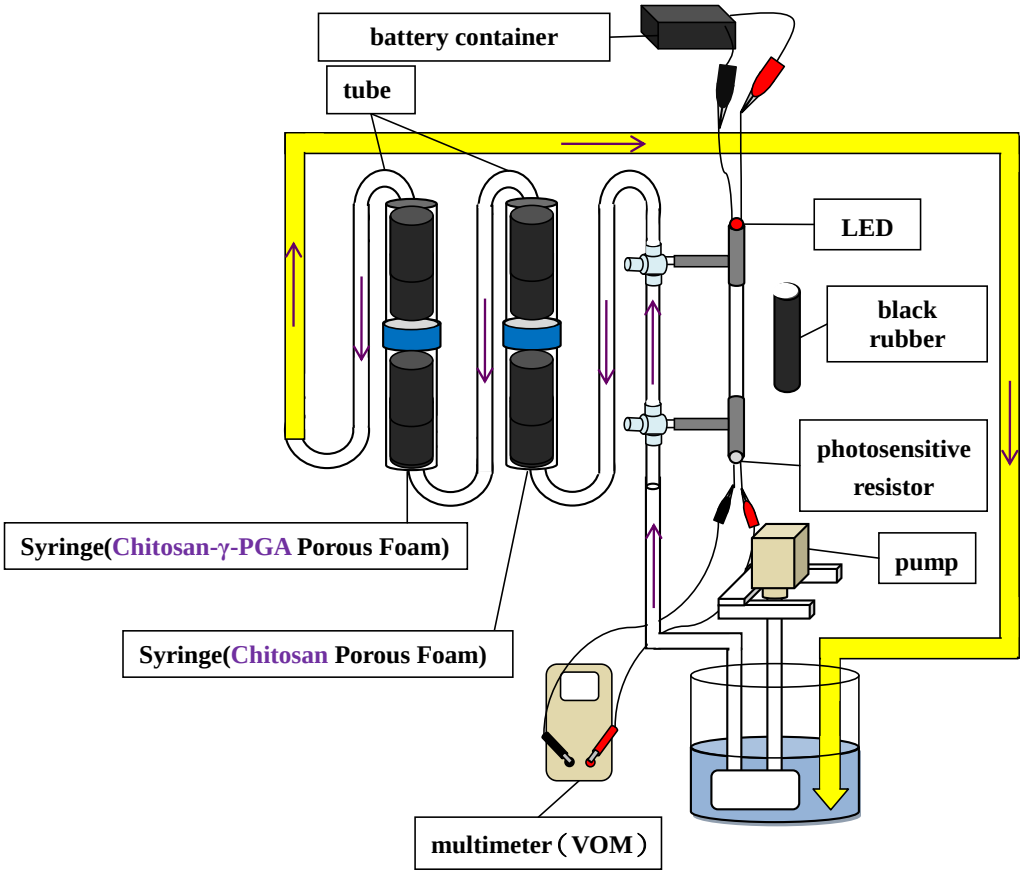
Abstract

Application of Chitosan and γ-PGA to Remove Heavy Metal Ions: Developing a Circulating System for Adsorption and Analysis

Biodegradable chitosan and γ-polyglutamic acid（γ-PGA) were used as adsorbents or establishing an effective way of removing heavy metal ions in water. First, dsorption of Cr（Ⅵ) and Cu（Ⅱ) on chitosan membranes was investigated. Chitosan was great at adsorbing Cr（Ⅵ) at 30℃, pH3, and its adsorption mechanism fit the Freundlich Isotherm. Chitosan was then applied to porous foam. Its adsorption efficiency was improved by vacuum-filtering, with the remaining concentration 2.08％, 11.23％ of $Cr^{6+}_{(aq)}$ and $Cu^{2+}_{(aq)}$. A novel complex material combining chitosan and γ-PGA improved the adsorption ability of Cu（Ⅱ). Its adsorption mechanism fit the Freundlich Isotherm. At 30℃, pH7 and the ratio 6:5 of γ-PGA to chitosan, C/P foam had the best adsorption of Cu（Ⅱ).

Furthermore, the theory of spectrophotometry was applied and developed into an instant analysis device with a photosensitive resistor. With the adsorbents investigated in the study, a green, simple, and effective circulating system for adsorption and analysis was developed. Respectively, 2.0 ppm Cr6+(aq) and 10.0ppm Cu2+(aq) remained its 0.046％, 0.074％ within 3 hours. The result indicates that the system has high efficiency for removing heavy metal ions in water.

A Circulating System for Heavy Metal Ions Adsorption and Analysis



壹、研究動機

重金屬具高毒性，其處理與檢測至今仍是重要研究主題。藉由探究重金屬離子的處理，提出更妥善的新方法，以提升環境品質。

目前重金屬移除法主要有：傳統的**化學沉澱法**[9]，須耗費大量的化學藥劑，留下重金屬汙泥，而且後續處理更加繁瑣。**活性碳吸附法**[9]，主要用來吸收有機及致癌物，可以去除少部份重金屬離子但效果不佳。**離子交換法**[9]，離子交換樹脂常為人工合成之含苯物質，不環保且生物不易分解。這些常見的方法，往往效果不彰，或造成更多汙染與不便。

本研究採用天然高分子生物吸附劑－**幾丁聚醣及聚麩胺酸**，利用兩者具有的特性官能基，針對重金屬離子進行吸附。研究進一步利用光敏電阻，改善繁複的重金屬檢測方式，研發出一套可以即時檢測、環保且簡易的**重金屬離子吸附暨檢測之循環系統**。

貳、研究目的

一、探討幾丁聚醣膜在不同條件下之吸附效果與機制

二、改變薄膜的形式以提升幾丁聚醣之吸附效果

三、研製新型「幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料」

四、探討複合材料在不同條件下之吸附效果與機制

五、建立簡易的光敏電阻分析法

六、增加應用性，自行設計一套「重金屬離子吸附暨檢測之循環系統」

參、器材及藥品

一、器材

表 1

儀器名稱	規格	數量
培養皿	玻璃、塑膠	數個
微量吸量管	1000-5000μL、20-200μL	數支
分度吸量管	1mL、5mL、25mL	數支
分光光度儀	日立 U-2100 型	一台
電子秤	Tscale THB-600	一台
磁石攪拌加熱器	Corning PC-420D	一台
恆溫槽	WISDOM-20℃～100℃	一台
超音波震盪儀	Delta 400H	一台
pH 測量儀	Model PHB-991	一台
超純水去離子機	水質（比電阻 ≧ 18 MΩ-cm）	一台
咖啡豆研磨機	百齡牌 KSM2	一台
重金屬離子吸附暨檢測系統	自製	一組

二、藥品

表 2

藥品名稱	廠牌
幾丁聚醣	誠麗實業股份有限公司
聚麩胺酸	味丹企業股份有限公司
冰醋酸	和光純藥工業株式會社
重鉻酸鉀	和光純藥工業株式會社
硫酸銅	島久藥品株式會社
硫酸	聯工化學股份有限公司
二苯基二胺脲 (1,5 – Diphenylcarbazide)	Choneye Pure Chemicals
丙酮	Choneye Pure Chemicals
鹽酸羥胺	片山試藥株式會社
檸檬酸納	Choneye Pure Chemicals
醋酸鈉	和光純藥工業株式會社
2,9-二甲基-1,10-二氮菲 (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline)	ACORS
甲醇	Choneye Pure Chemicals
氨水	Choneye Pure Chemicals
氫氧化鈉	島久藥品株式會社

肆、研究方法與過程

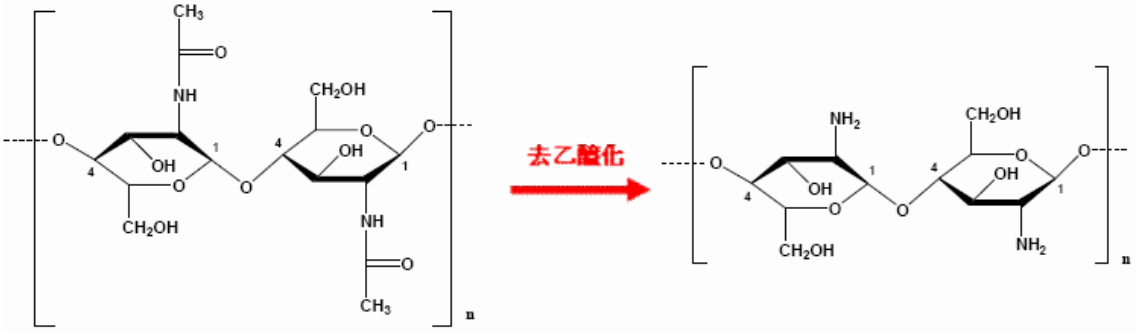
原理探討

一、重金屬離子濃度的選擇 [1,2]

參考各國重金屬汙染標準，作為本研究對**鉻的酸根離子** (以下簡寫為 Cr^{6+})、**銅離子** (以下簡寫為 Cu^{2+})**之標準濃度，分別為 2ppm 和 10ppm**[1,2]**。**

二、幾丁聚醣[8]

幾丁質是一種廣泛存在於自然界的含氮多醣類生物性高分子，一般由蝦蟹殼提煉出來。幾丁聚醣則是由幾丁質去乙醯化（deacetylation）後所得，含有大量胺基、乙醯胺基、羥基等配位官能基，對重金屬離子具有極佳的吸附效果。



幾丁質　　幾丁聚醣

圖 1　幾丁聚醣

三、γ-PGA[5]

聚麩胺酸(γ–PGA:如下圖)，是以麩胺酸(GA)單體為主原料。經微生物醱酵作用之後合成的聚合物，將麩胺酸單體內的γ位羧基，與另一麩胺酸單體的胺基連結，重複聚合稱為γ-PGA。聚麩胺酸是多價陰離子聚合物，一種良好的生物絮凝劑，能有效吸附重金屬離子。

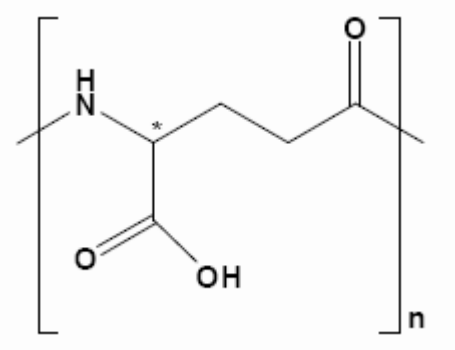


圖 2　聚麩胺酸(γ–PGA)

四、等溫吸附式[4, 9]

（一）Langmuir 等溫吸附式

$$\frac{x}{m} = X = \frac{X_{max} K C_e}{1 + K C_e}$$

x = 被吸附溶質的質量(mg)；

m = 吸附劑質量(g)；

Ce = 達平衡時，溶液中溶質的濃度(mg/mL)；

Xmax = 最大吸附量；

K = 實驗常數。

Xmax, K 值可以利用下列方法求得：

1. **將上式之左、右兩邊各取倒數乘上 Ce 得**

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{X_{max}} Ce + \frac{1}{X_{max} K}$$

2. **以 Ce/X 對 Ce 作圖，求出一迴歸曲線直線，直線的斜率為 1/Xmax，截距為 1/(Xmax K)。**

（二） Freundlich 等溫吸附式

$$x / m = X = K C_e^{1/n}$$

x = 被吸附溶質的質量(mg)；m = 吸附劑質量(g)；

X = 單位質量吸附劑所吸附的溶質質量(mg/g)；

Ce = 達平衡時，溶液中溶質的濃度(mg/mL)；

K = 吸附量指標，可作為吸附最大量 Xmax(mg/g)；

n = 吸附常數。

K, n 可以利用實驗結果加以求得，其方法如下：

1. **將上式之左、右兩邊各取對數 log 得　log(X) = logK + (1/n)logCe**
2. **以 log(X)對 log(Ce)做圖，求出一迴歸曲線直線，直線的斜率為 1/n，截距為 log(K)。**

五、比爾定律（Beer's law）[7]

當一束平行單色光通過均勻且無散射現象的溶液時，溶液吸光度與溶液的濃度及光徑長度的乘積成正比。

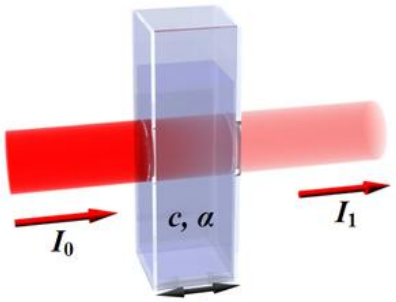


圖 3 比爾定律的吸收光束圖

比爾定律的方程式為 A =ε*b c*

A：溶液吸光度= $\log(I_0/I_1)$

（其中 I_0 為入射光的輻射強度，I_1 為透射光的輻射強度）

ε：莫耳吸光係數，為物質的特性常數；

b：光徑長度；*c*：待測樣品溶液的濃度

以 c 為 x 軸，A 為 y 軸，

建立檢量線 → 將測得的吸光度代入檢量線 → 求得濃度 → 求得殘留率

六、光敏電阻

強光時，光敏電阻電阻變小；弱光時，光敏電阻電阻變大。在一定頻率

或波長下，電阻值與待測試樣的濃度趨勢相同。

以濃度為 x 軸，電阻值為 y 軸，

建立檢量線 → 將測得的電阻值代入檢量線 → 求得濃度 → 求得殘留率

實驗架構

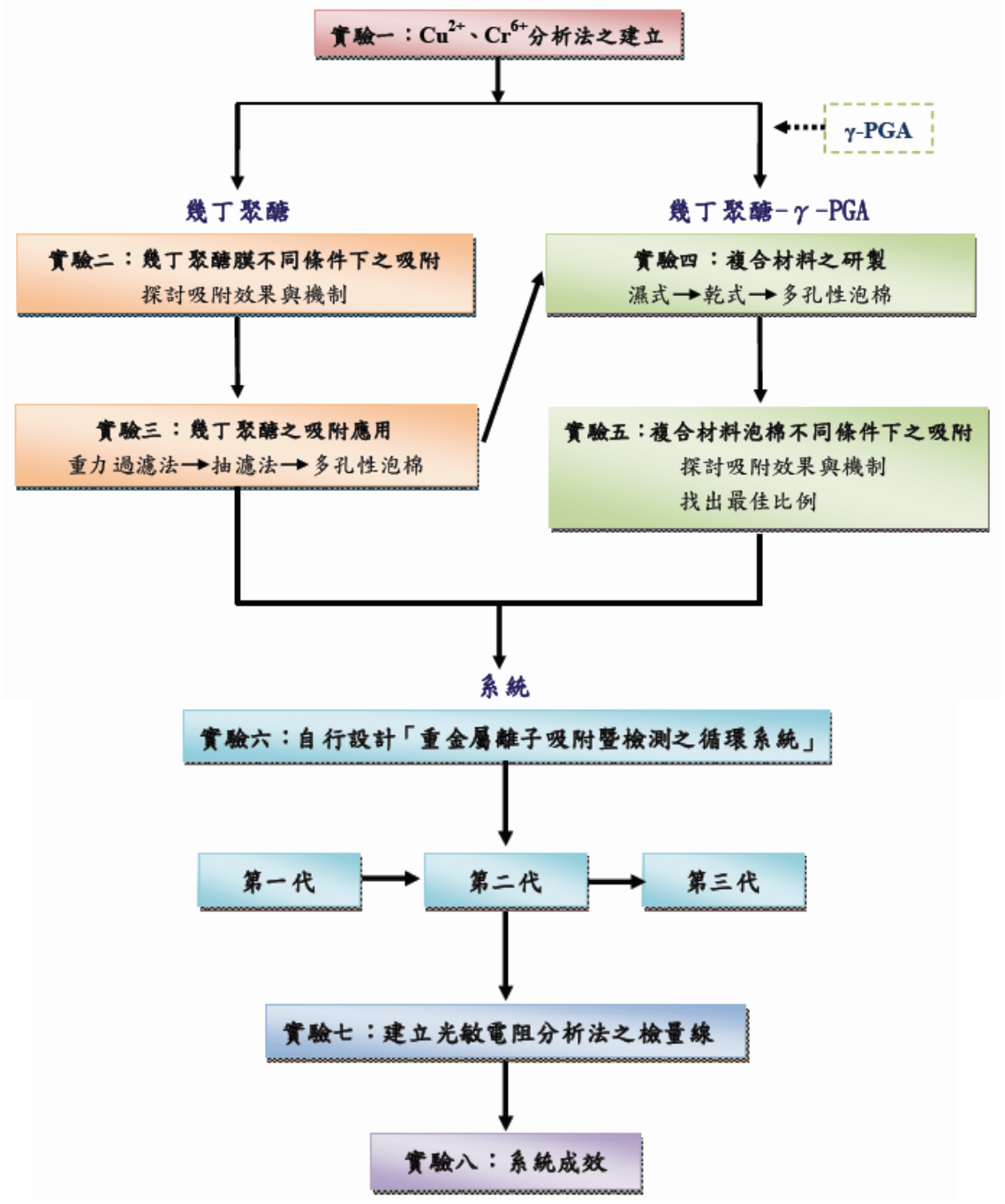


圖 4　實驗架構

實驗方法

一、鉻的酸根離子 Cr^{6+}、銅離子 Cu^{2+}分析法之建立 [11, 2]

（三）實驗試劑

1. **$Cr^{6+}_{(aq)}$** [11]

(1) 50.0 ppm 鉻標準溶液；

(2) 0.25M 硫酸溶液；

(3) 二苯基二胺脲溶液(顯色劑)：

以丙酮（Acetone）溶解 0.25 g 二苯基二胺脲（1,5 - Diphenylcarbazide）稀釋定容至 50 mL，並儲存於棕色瓶。

2. **$Cu^{2+}_{(aq)}$** [2]

(1) 1000 ppm 銅標準溶液；

(2) 0.1%(g/mL)鹽酸羥胺水溶液；

(3) 37.5%(g/mL)檸檬酸鈉溶液；

(4) 0.2%(g/mL)2,9-二甲基-1,10-二氮菲溶液(2,9-Dimethyl-1, 10-phenanthroline) (顯色劑)；

(5) 緩衝溶液：

以水溶解 100.00g 三水合乙酸鈉（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$），並加入 6g 之乙酸，混和均勻，稀釋定容至 250mL。

（四）實驗步驟

1. 1. Cr^{6+}

(1) 配成 0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0 ppm 等濃度的 **$Cr^{6+}_{(aq)}$試樣**。

(2) 加入 0.50mL 二苯基二胺脲溶液，混合均勻，靜置 15 分鐘。

(3) 以分光光度計讀取樣品在 540 nm 之吸光度。

(4) 重覆(1)～(3)二次，由三次數據取其平均值。

(5) 以吸光值對 Cr^{6+}濃度作圖，求出 $Cr^{6+}_{(aq)}$之校正曲線。

(6) **Cr^{6+}試樣之檢測：**取 12.50mL 之待測溶液，重複(2)～(4)，將測得的吸光度代入校正曲線再乘二倍求出離子濃度。

2. Cu^{2+}

(1) 取 13 個 25mL 之容量瓶分別加入適量之銅標準母液。

(2) 加入 1.50 mL 鹽酸羥胺溶液及 3.00 mL 檸檬酸鈉溶液，混合均勻。

(3) 加入緩衝溶液 3.00mL 使溶液 pH 值維持在 5.7±0.2，再加入 1.50mL 顯色劑稀釋至刻度，配成 0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 ppm 等濃度。

(4) 靜置 15 分鐘，以分光光度計讀取樣品在 460 nm 之吸光度。

(5) 重覆(1)～(4)二次，由三次數據取平均值。

(6) 以吸光值對 Cu^{2+}濃度作圖，求出 $Cu^{2+}_{(aq)}$之校正曲線。

(7) **$Cu^{2+}_{(aq)}$試樣之檢測：**取 12.50mL 之待測溶液，重複(2)～(4)，將測得之吸光度對應校正取線再乘二倍求出離子濃度。

幾丁聚醣膜之配製：

(1)取 10.00g 幾丁聚醣粉末緩緩加入 0.1M 醋酸水溶液 500ml，使幾丁聚醣粉末完全溶解，呈現淡黃色透明膠狀。

二、幾丁聚醣膜不同條件下之吸附

（一）探討時間對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

1. 控制變因：

幾丁聚醣薄膜一片、金屬離子濃度（2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$、10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$）、溫度 30℃（置於恆溫槽）、pH＝6.5±0.2（去離子水之 pH 值）、溶液體積 100.0mL。

2. 操縱變因：時間（1、2、3、5、10、30、60、120、180、240 min）。

3. 實驗步驟：

(1) 取 100mL 之 2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$置於 150mL 之燒杯中。

(2) 將幾丁聚醣薄膜置入溶液中至所需時間後將幾丁聚醣薄膜取出，並觀察膜之顏色變化。

(3) 改以 10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$，重複步驟(1)~(2)。

(4) 取出樣品並以標準 $Cu^{2+}_{(aq)}$、$Cr^{6+}_{(aq)}$之濃度分析法分析之。

（二）探討片數對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

改變不同片數（1、2、3），同(一)之實驗步驟(1)～(4)。

（三）探討溫度對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

改變不同溫度(10、20、30、40、50℃)，同(一)之實驗步驟(1)～(4)。

（四）探討 pH 值對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

改變不同 pH 值（pH=3.0、5.0、7.0、9.0 ±0.2），同(一)之實驗步驟(1)～(4)。

（五）探討濃度對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

改變不同濃度(0.5、0.75、1.0、1.5、2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$及 1.0、2.0、5.0、8.0、10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$)，同(一)之實驗步驟(1)～(4)。

將各原始濃度吸附後所測得之平衡濃度，代入 Langmuir、Freundlich 等溫吸附方程式，瞭解吸附形式進而求得最大吸附量。

三、幾丁聚醣之吸附應用

（一）探討「重力過濾法」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

理由：浸泡法效果雖好但吸附效率有待提升，

改以幾丁聚醣膜過濾並吸附重金屬溶液。

方法：將一片幾丁膜摺成漏斗狀，置於漏斗，如右圖。

將 50mL $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$、 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$分別倒入漏斗，收集濾液並記錄過濾時間。以標準濃度分析法分析之。

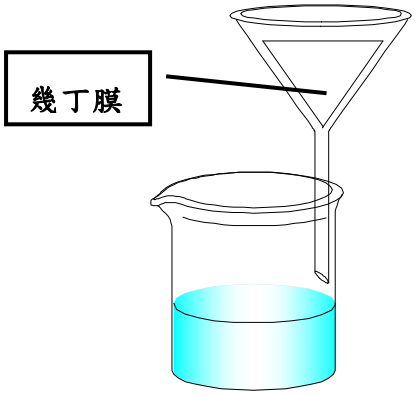


圖 5　重力過濾裝置

（二）探討「抽濾法」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

理由：以重力過濾的方式，吸附效率仍不理想，因此改以外力抽濾的方式進行，省時且省力。

方法：將幾丁膜平置於抽濾漏斗上。

打開抽濾裝置，將 50mL 之 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$、$\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$倒入，從抽濾瓶中取出濾液。

以標準濃度分析法分析之。

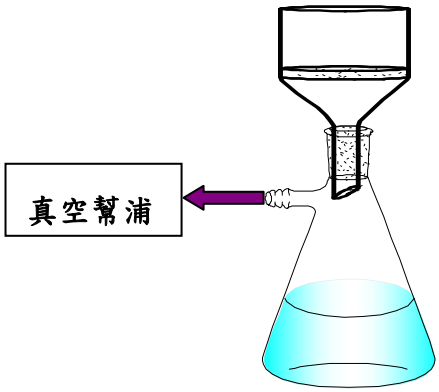


圖 6　抽濾裝置

（三）探討「幾丁聚醣泡綿」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

理由：因「抽濾法」薄膜吸水的問題有時無法完全平貼於抽濾漏斗上且易抽破。

於是嘗試幾種基材用以黏附上幾丁聚醣，再分別以浸泡與抽濾法進行吸附實驗。

方法：多孔性泡綿黏附幾丁聚醣後，先以浸泡法探討吸附效果。

為提升應用性及吸附效率，而後採用抽濾法，幾丁聚醣泡綿針筒於是產生。

幾丁聚醣泡綿針筒製作方法（簡稱「泡綿針筒」）

(1)將裁好長 13.0cm，寬 3.5cm，厚 0.5cm 的泡綿浸入配製的幾丁聚醣溶液中，完全沒入後，取出並晾乾，泡綿全乾後，以刷子沾取幾丁聚醣溶液刷在泡綿上。

(2)待泡綿全乾後，將其取下，以兩片泡綿為一單位捲成筒狀，再放入 50mL 針筒中使其和針筒壁完全密合，則完成**泡綿針筒**。

簡易抽濾裝置

(1)在藥罐蓋子上鑽洞裝上針筒接頭；側面鑽洞裝上 T 型閥分別以熱熔膠密封。

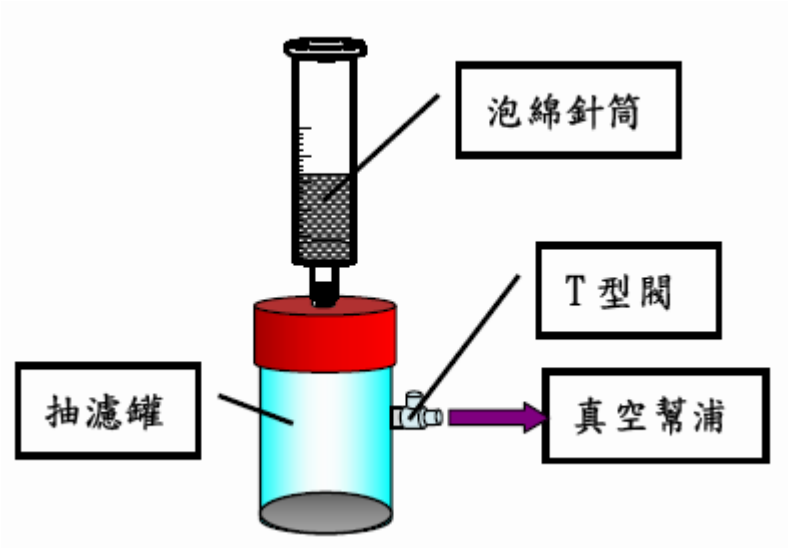


圖 7　自製簡易抽濾裝置

1. 探討浸泡法對「幾丁聚醣泡綿」之吸附效果影響

(1) 取 100mL 之 2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$置於 150mL 之燒杯中。

(2) 將幾丁聚醣泡綿置入溶液中至所需時間後(3、10、30、60、120、180min)將泡綿取出，

(3) 改以 10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$，重複步驟(1)~(2)。

(4) 取出樣品並以標準 $Cu^{2+}_{(aq)}$、$Cr^{6+}_{(aq)}$之濃度分析法分析之。

2. 探討抽濾法對「幾丁聚醣泡綿」之吸附效果影響

(1) 將幾丁聚醣泡綿針筒置於自製簡單抽濾裝置。

(2) 取 50mL 之 2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$倒入泡綿針筒中。

(3) 以不同抽濾次數 1、2、5、10、15、20 次將濾液倒回燒杯。

(4) 改以 10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$，重複(1)～(3)。

(5) 取出樣品並以標準 $Cu^{2+}_{(aq)}$、$Cr^{6+}_{(aq)}$之濃度分析法分析之。

四、幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料的研製

γ-PGA 溶液之配製

取 10 克 γ-PGA 粉末，加入 500mL 之去離子水，攪拌使 γ-PGA 粉末完全溶解。

γ-PGA 材料之製作：

(1)將布裁剪成和培養皿相同形狀、面積，並將布放置在培養皿上。

(2)以吸量管取 10mLγ-PGA 溶液倒入放置布的培養皿內，均勻分布，靜置待其完全乾燥。

結果：因為 γ-PGA 會黏於培養皿上不易操作而且溶於水，所以不能採取如同幾丁聚醣薄　膜之製備方法。但在實驗中，我們意外發現將幾丁聚醣和 γ-PGA 混合會產生不溶於水的白色**幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料**（後面簡稱「**複合材料**」），且吸附效果極佳。

本研究此後的應用皆以材料來進行。

（一）探討濕式複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

實驗步驟：

(1) 各取 5.0mL 的幾丁聚醣及 γ-PGA 溶液，混合並攪拌均勻，持續攪拌後會變為白色的複合吸附材料。

(2) 將(1)複合材料取出後分散成小球狀

(3) 加入 100 mL 之 2ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$，分別進行 3、10、30、60、120、180min 的浸泡。

(4) 改以 100mL 之 10ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$重複步驟 (3)。

(5) 利用標準 $Cu^{2+}_{(aq)}$、$Cr^{6+}_{(aq)}$之濃度分析法分析之。

（二）探討乾式粉末狀複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

實驗步驟：

(1) 各取 5.00g 之幾丁聚醣與 γ-PGA，混合並溶於 500mL 0.1M 之醋酸水溶夜中攪拌均勻，持續攪拌後會轉為白色的複合吸附材料。

(2) 將白色聚合物取出，置入烘箱以溫度 100℃烘乾。

(3) 乾燥後磨成粉末狀，取 0.2 克複合材料粉末裝入濾泡袋。

(4) 同四(一)之實驗步驟(3)～(5)。

（三）探討「複合材料泡綿」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

理由：由於前兩個實驗需要長時間或是接觸面積不夠大造成吸附效果不彰，所以採取和幾丁聚醣泡綿相同的模式，將複合材料附著在泡綿上，以增加吸附之表面積。

方法：複合材料泡綿先以浸泡法探討吸附效果。為提升應用性及吸附效率，而後採用抽濾法，複合材料泡綿針筒於是產生。

幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料泡綿針筒製作方法（簡稱「複合材料泡綿針筒」）

(1)將裁好長 13.0cm，寬 3.5cm，厚 0.5cm 的泡綿先浸入 γ-PGA 溶液中，再浸入幾丁聚醣溶液中，取出並晾乾。

(2)取下以兩片泡綿為一單位捲成筒狀，在外部塗上黏著劑，再放入針筒中使其和針筒壁完全密合，則完成**複合材料泡綿針筒**。

1. 探討浸泡法對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

將幾丁聚醣泡綿改為複合材料泡綿，同實驗三**(三)之 1.**

2. 探討抽濾法對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

將幾丁聚醣泡綿改為複合材料泡綿，同實驗三**(三)之 2.**

五、複合材料泡棉不同條件下之吸附

由實驗四，我們已找出複合材料泡綿為最佳吸附形式。接下來希望透過探討不同條件下之吸附效果，了解此材料的吸附特性與機制。

（一）探討溫度對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

將幾丁聚醣膜改為複合材料，同實驗二。（以 10℃、30℃、50℃為操縱變因）

（二）探討 pH 值對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

將幾丁聚醣膜改為複合材料，同實驗二。

（三）探討濃度對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

將幾丁聚醣膜改為複合材料，同實驗二。

（四）探討不同比例「複合材料泡綿」之吸附效果影響

理由：上述實驗中吸附效果較佳的複合材料泡綿，皆以 γ-PGA 與幾丁聚醣之重量比例 1:1 為實驗基礎。我們進一步考慮到，吸附效果可能隨 γ-PGA 與幾丁聚醣之含量差異而有所不同。

方法：以兩者不同的重量比例進行實驗，探討比例關係 1：2、3：4、5：6、6：5、7：8、8：7 的複合材料，在 30℃、pH＝6.5±0.2 下，對 2.0ppm Cr^{6+}、10.0ppm Cu^{2+}的吸附影響。

六、自行設計「重金屬離子吸附暨檢測之循環系統」

＜第一代＞自製簡易抽濾裝置

理由：幾丁聚醣泡綿因表面積增加，提高吸附效果。若以此泡綿進行抽濾應可提升應用性及吸附效率，因此設計此裝置。

方法：在藥罐蓋子上鑽洞，裝上針筒接頭；側面鑽洞裝上 T 型閥分別以熱熔膠密封。針筒接頭插上泡綿針筒，在 T 型閥接上真空幫浦，完成一個『**簡易抽濾裝置**』。(如圖 8 所示)

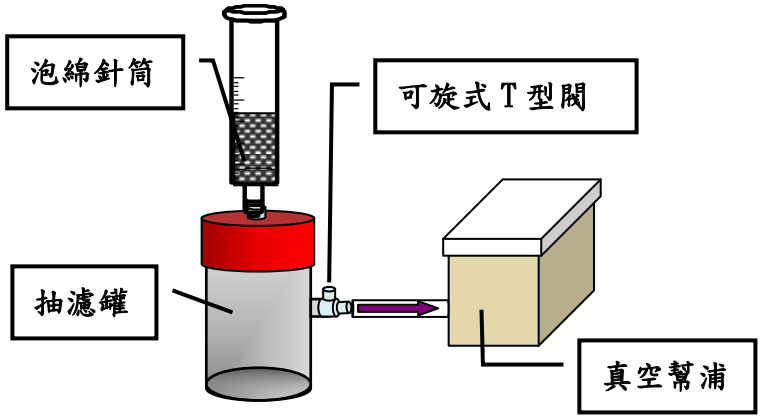


圖 8　簡易抽濾裝置

＜第二代＞自製循環系統

理由：由於第一代操作繁瑣、費時且會接觸到樣品，嘗試設計一個兼具第一代優點又可以重複循環之吸附系統。

方法：在切割過的針筒中置入泡綿後，兩兩相接，形成溶液通道。在針筒出口處接上水管，以水管連成由抽水馬達驅動的循環系統。待過濾的液體置於燒杯中，由馬達從下而上流動。針筒的水管末端則接回燒杯內，持續做過濾的流動循環。 (如圖 9 所示)

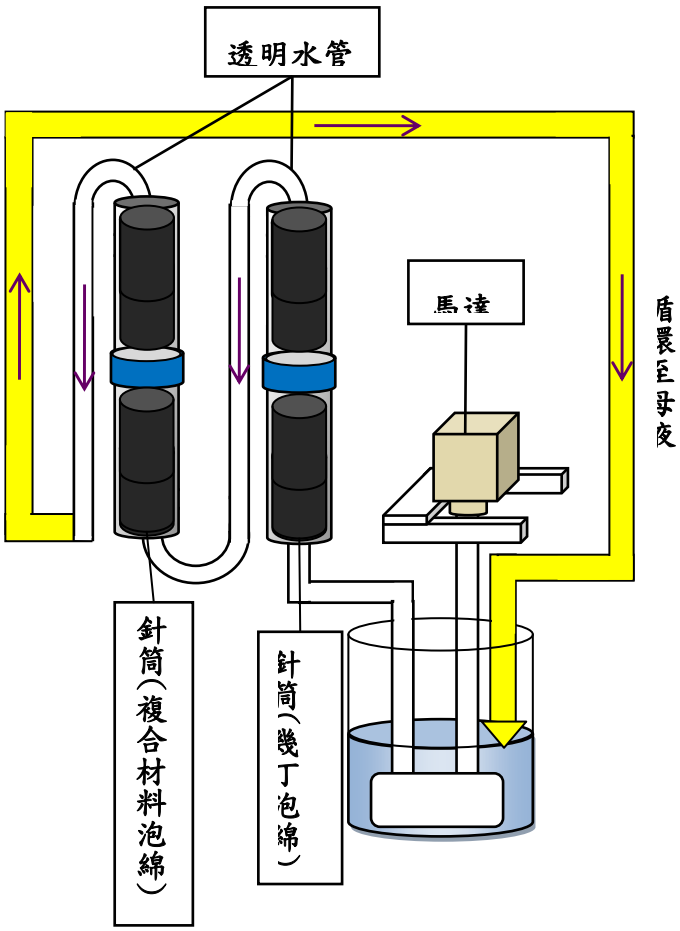


圖 9　自製循環系統

＜第三代＞自製循環暨檢測系統

理由：為了提升此吸附系統的實用性，希望在淨水過程中可以即時監控水質。所以在第二代系統，加裝一簡易的即時檢測裝置。(如圖 10 所示)

方法：利用低成本的光敏電阻，以 LED 燈(顏色由溶液顏色不同而進行互補色的調整)照射溶液，隨著測得電阻值的變化，可推知溶液不同的吸光度，進而得其濃度。因此在吸附系統的溶液回流後，接上一自製檢測裝置，如下頁圖所示，達成即時檢測的目標。另外在待測管接上可拆式黑色膠管，避免外來光干擾電阻值，且便於觀察和清洗。 (完整系統如下頁所示)

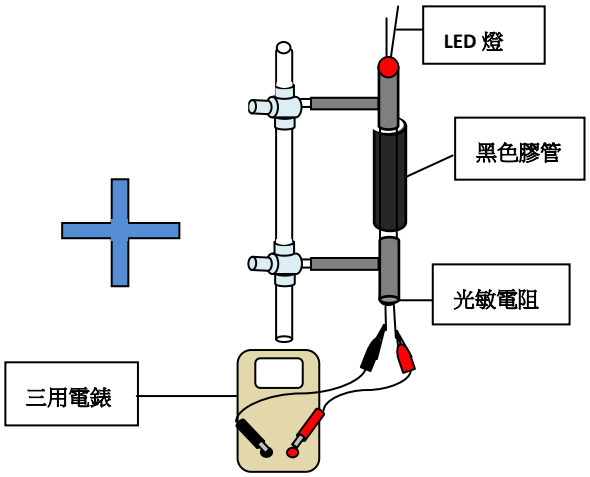
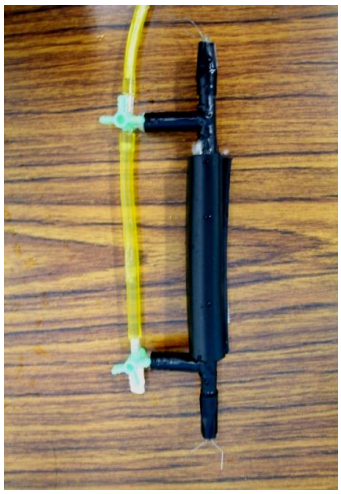


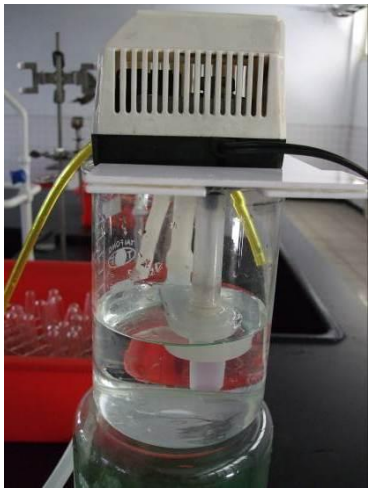
圖 10　即時檢測裝置



幾丁針筒



簡易光敏電阻分光光度儀



抽水馬達

圖 11

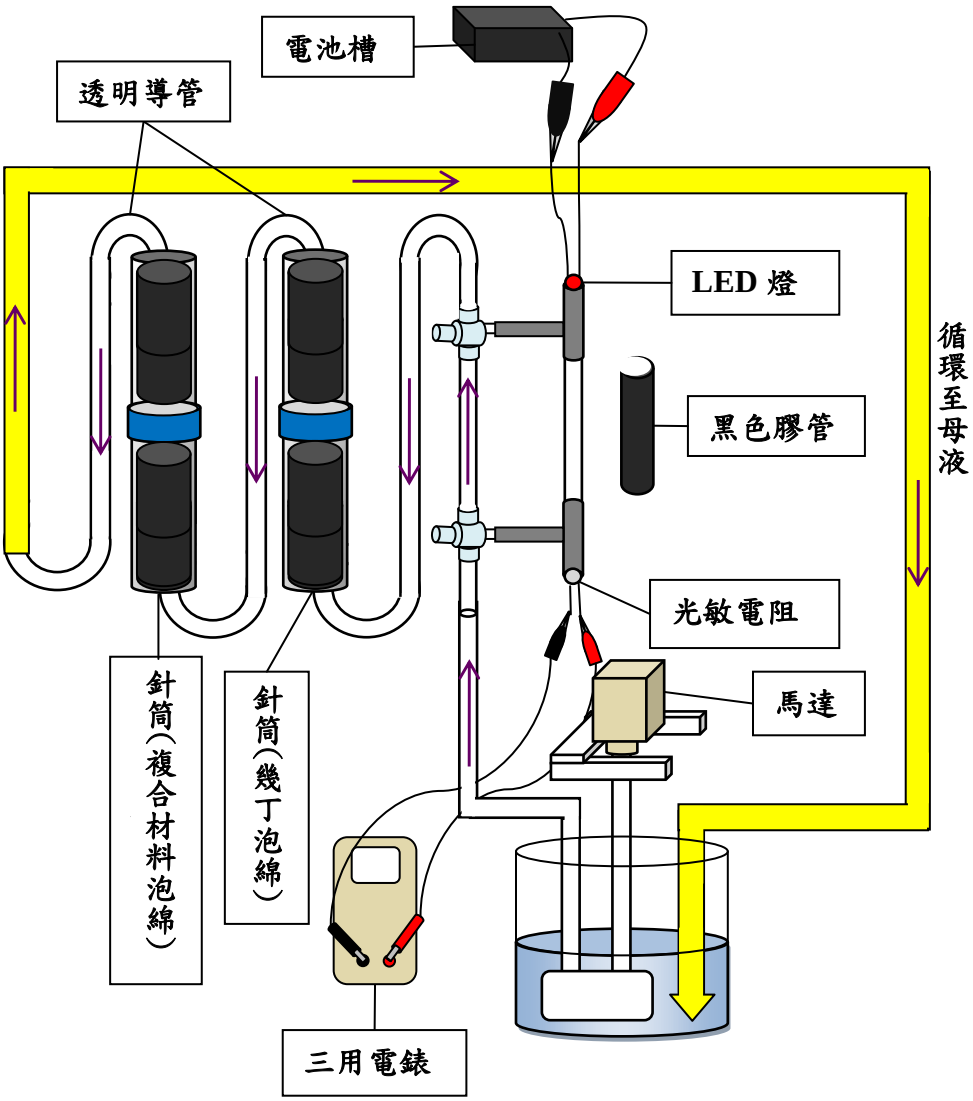


圖 12　重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統

七、建立光敏電阻分析法之檢量線

(1) 配置所需標準濃度之溶液 50mL，

$Cr^{6+}_{(aq)}$： 0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0 ppm

$Cu^{2+}_{(aq)}$： 0.1，0.15，0.25，0.5，0.75，1.0，1.5，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 ppm

(2) 將欲求之溶液以注射針筒注入，測量光敏電阻之電阻值，記錄其結果。

(3) 更換 LED 燈(分別有：紅、黃、綠、藍)，再次測其電阻值

並記錄。

(4) 重複(2)～(3)。

(5) 找出 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$、$\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$在何種波長光源下，電阻值與濃度呈現較佳線性關係且單位濃度電阻值變化量最大，即以該燈種之電阻值對濃度作圖而得到之方程式為檢量線。

八、循環系統的吸附成效

(1) 取 800mL 之 2.0ppm 的 $\mathbf{Cr^{6+}_{(aq)}}$，倒入 1000mL 燒杯作為母液。

(2) 開啟裝置，分別於 1、5、10、20、30、60、90、120、180min 分鐘取 25mL 之樣品

(3) 在同時間，以 T 型控制閥截斷回流使溶液進入自製的檢測裝置，測量其電阻值。

(4) 改以 800mL 之 10.0ppm 的 $\mathbf{Cu^{2+}_{(aq)}}$，重複(1)～(3)。

(5) 利用標準 $Cu^{2+}_{(aq)}$、$Cr^{6+}_{(aq)}$之濃度分析法分析之。

伍、研究結果與討論

一、的酸根離子 Cr^{6+}、銅離子 Cu^{2+}分析法之建立

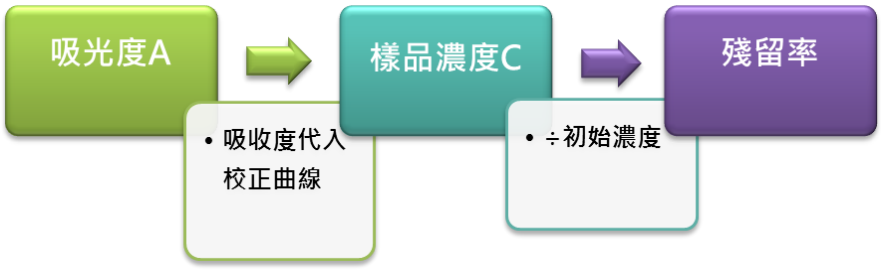


圖 13

1. $Cr^{6+}_{(aq)}$

[實驗結果]

表 3　依照標準分析法配製出的不同濃度 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸光度

濃度 (ppm)	0.005	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
吸收度 (Abs)	0.011	0.118	0.184	0.307	0.600	0.831	1.148	1.746	2.179

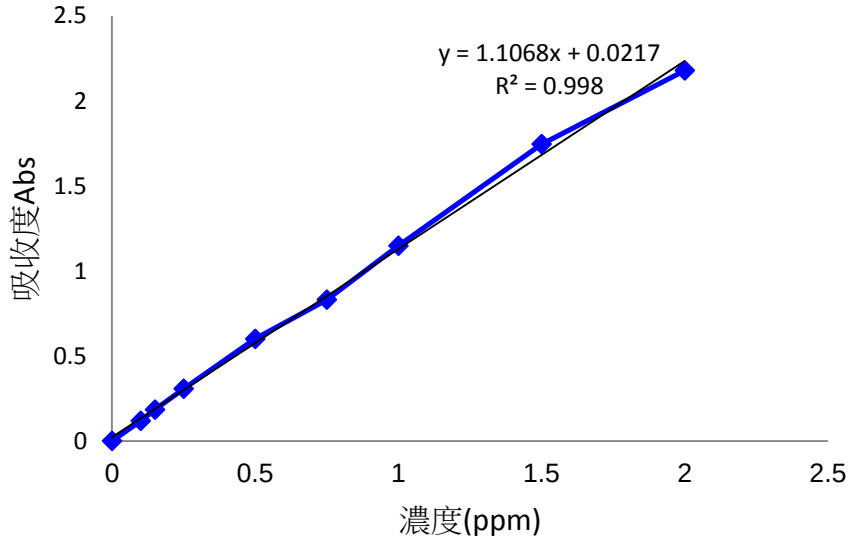


圖 14　(1)：$Cr^{6+}_{(aq)}$之檢量線

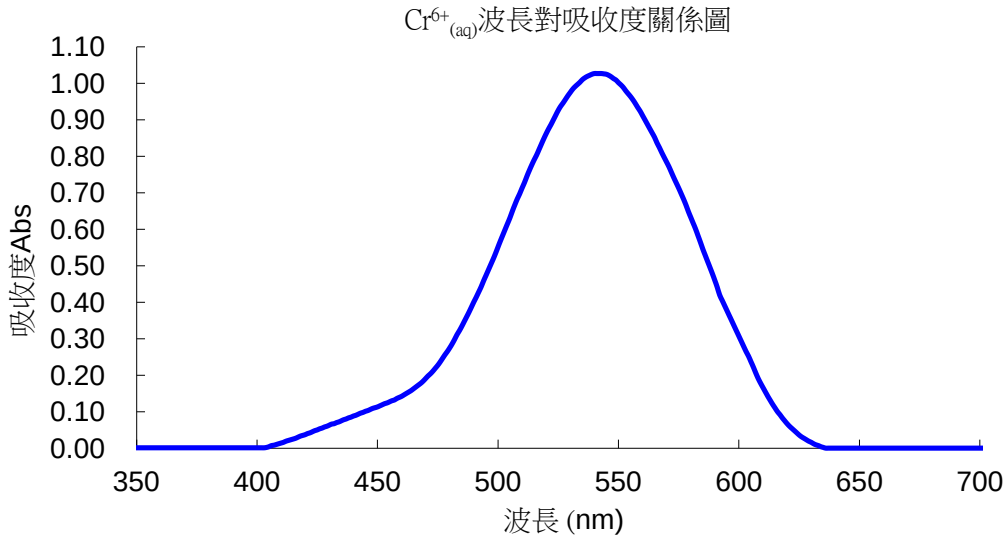


圖 14　(2): $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$全譜



圖 14 (3): 檢量試樣

[討論]

水中六價鉻(Cr^{6+})，在 pH=1.0±0.2 時主要以 $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$離子存在，並可以二苯基二胺脲（1,5 - Diphenylcarbazide）顯色後呈紫紅色；再以 UV-VIS 分光光度儀檢測**波長 540nm** 的吸收度，代入檢量線求得到 $Cr^{6+}{}_{(aq)}$ 的殘留量。

(1) 利用檢量線，建立鉻離子濃度測量的標準。

(2) 計算方法：實驗結果以鉻離子濃度**殘留率**，單位(%)來表示之。

2. $Cu^{2+}{}_{(aq)}$

[實驗結果]

表 4 依照標準分析法配製出的不同濃度 $Cu^{2+}{}_{(aq)}$之吸光度

濃度(ppm)	0.005	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸收度(Abs)	0.003	0.008	0.019	0.029	0.057	0.084	0.145	0.192	0.242	0.470	0.699	0.922	1.121

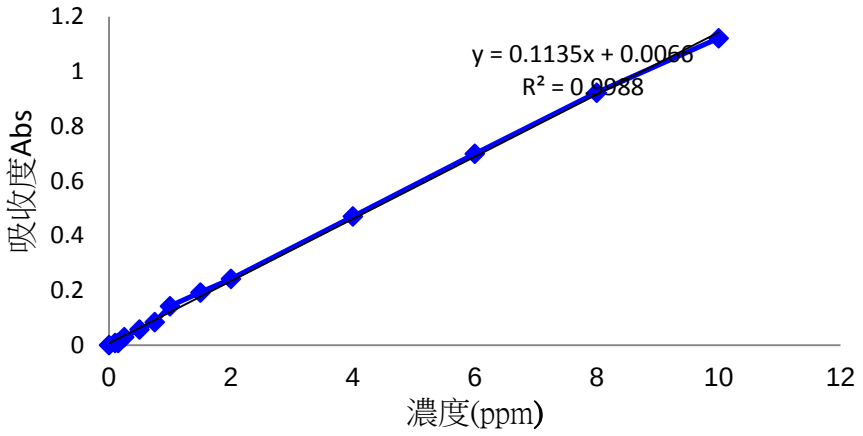


圖15 (1)：$Cu^{2+}{}_{(aq)}$之檢量線

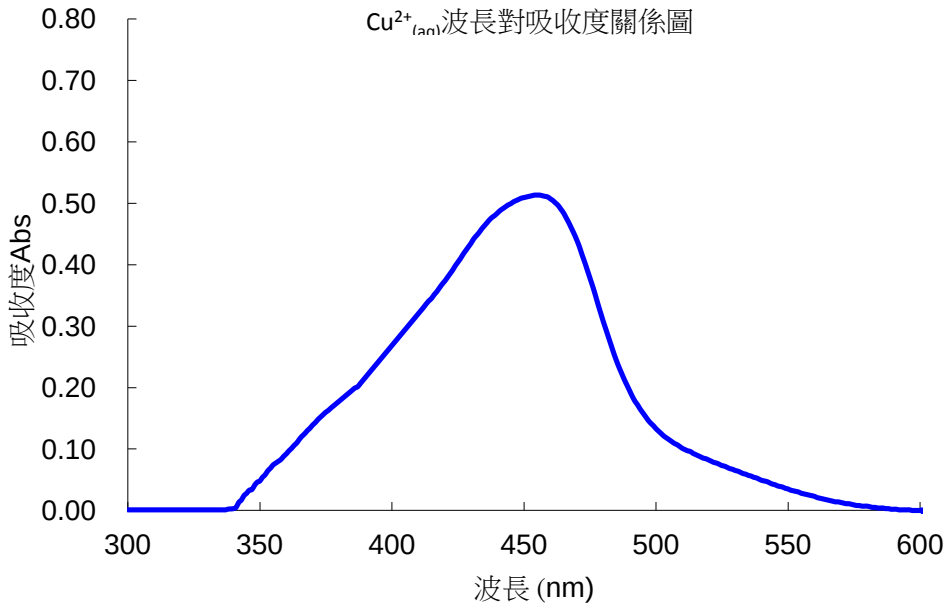


圖 15　(2)： $Cu^{+}_{(aq)}$全譜



圖 15　(3)：檢量試樣

[討論]

先以還原劑鹽酸羥胺將 $Cu^{2+}_{(aq)}$還原形成 $Cu^{+}_{(aq)}$，加入檸檬酸鈉控制以維持較穩定的顯色條件，加入緩衝溶液使溶液 pH=5.7(為最佳顯色環境)[2]，最後以 2,9-二甲基-1,10-二氮菲使之顯色後呈橙色；再以 UV-VIS 分光光度儀檢測波長 460nm 的吸收度，帶入檢量線求得到 $Cu^{2+}_{(aq)}$的殘留量。

(1)　利用檢量線，建立往後測量的標準。

(2)　計算方法：實驗結果以殘留率，單位(%)來表示之。

二、幾丁聚醣膜不同條件下之吸附

【討論－幾丁聚醣膜之吸附原理】

1. 1. Cr^{6+}

幾丁聚醣為幾丁質去乙醯化後所得之產物，含有大量胺基，胺基在酸中會質子化，故幾丁聚醣在酸中帶正電。本實驗使用之幾丁聚醣膜是由幾丁聚醣醋酸溶液製備，帶正電(如圖 16)，Cr^{6+}在水中以**二鉻酸根($Cr_2O_7^{2-}$)**及**鉻酸根(CrO_4^{2-})**的形式存在，帶負電。因此幾丁聚醣以靜電引力吸附水中之**鉻的含氧酸根陰離子**[10]，如圖 16 左所示。

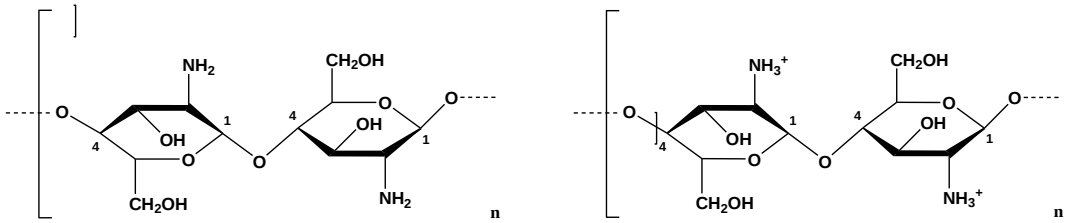


圖 16　幾丁聚醣示意圖：左圖表在**鹼**中、右圖表在**酸**中

2. Cu^{2+}

幾丁聚醣吸附以螯合(chelating)的錯合機制，形成五員環吸附水中之金屬離子[3]，其胺基及兩個羥基抓住金屬離子，而第四個位置可能是被幾丁聚醣環上第三碳原子上的羥基或水分子所佔據，如下圖 17 右所示。

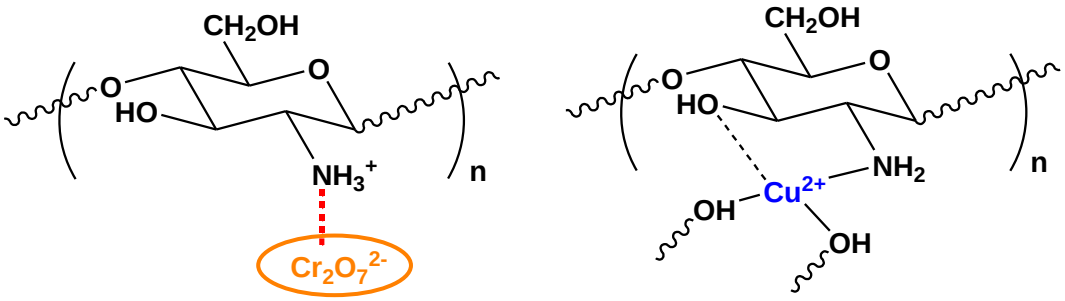


圖 17　幾丁聚醣與**鉻的酸根陰離子和銅(II)離子**螯合示意圖

以下分別針對幾個變因來探討幾丁聚醣膜對 $Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$吸附之影響：

（一）探討時間對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[實驗結果]

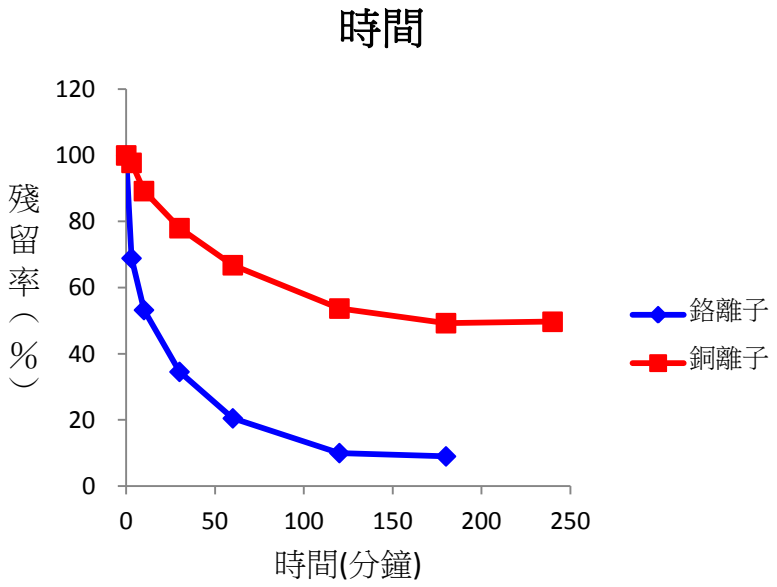


圖 18 不同時間對 $Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

(1) 由圖 18 可知，時間越長幾丁聚醣膜對 $Cr^{6+}_{(aq)}$或 $Cu^{2+}_{(aq)}$的吸附率越大，相對地殘留率也隨時間而遞減。

(2) 剛開始吸附的速率較快，後來吸附速率漸緩。主要是因為最後**吸附速率等於脫附速率**而達成平衡狀態。

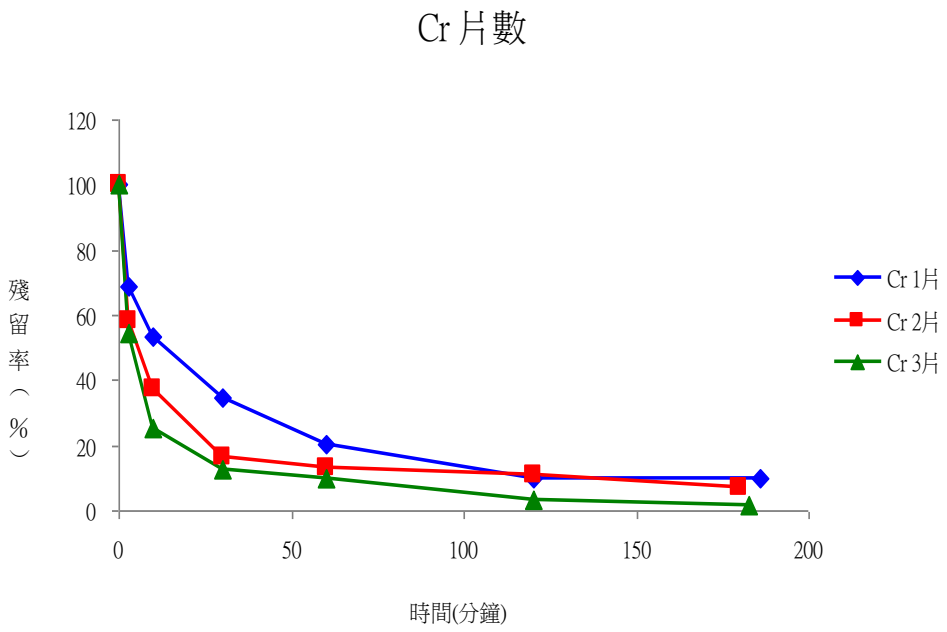
(3) 從圖可知在常溫下，幾丁聚醣對 $Cr^{6+}_{(aq)}$的殘留量於 3 小時後達到最小趨近於 10%，表示在水溶液中 3 小時就達到吸附－脫附平衡； 10ppm 之 $Cu^{2+}_{(aq)}$則在 4 小時達吸附-脫附平衡，殘留率趨近 48%，由此可知，幾丁聚醣對 Cu^{2+}的吸附效果較 Cr^{6+}差。(由此結果，以下實驗 $Cr^{6+}_{(aq)}$皆至 3 小時；

$Cu^{2+}_{(aq)}$皆至 4 小時)。

（二）探討片數對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

1. Cr^{6+}

[實驗結果]



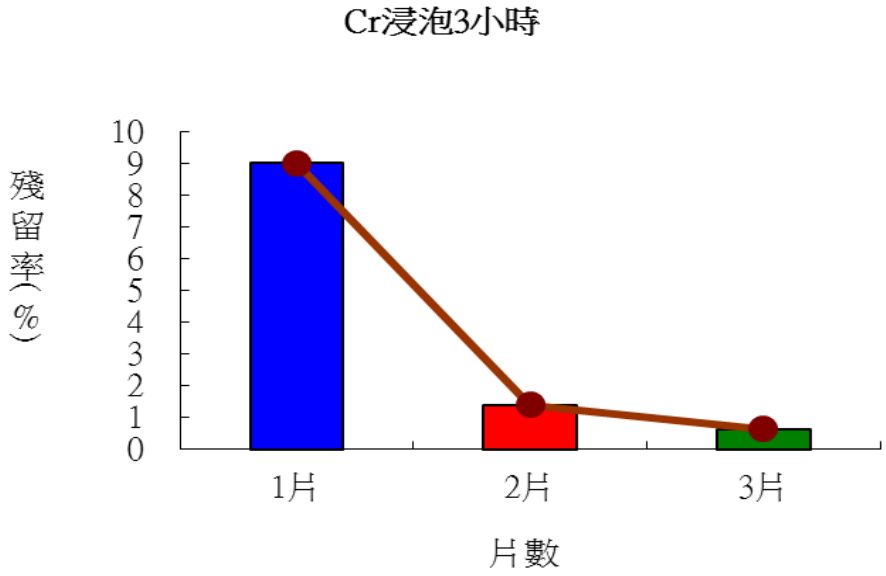


圖 19　不同幾丁膜的片數對 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

(1) 幾丁聚醣膜片數越多，對 $Cr^{6+}_{(aq)}$吸附效果越佳，殘留率也越低。

(2) 3 片膜經 2 小時之後殘留率趨近 0%，已達到相當程度的吸附效果。

(3) 2ppm 的 $Cr^{6+}_{(aq)}$，一片膜前 10 分鐘內平均速率約 0.1ppm/min，二片 0.125 ppm/min，三片 0.15 ppm/min

2. Cu^{2+}

[實驗結果]

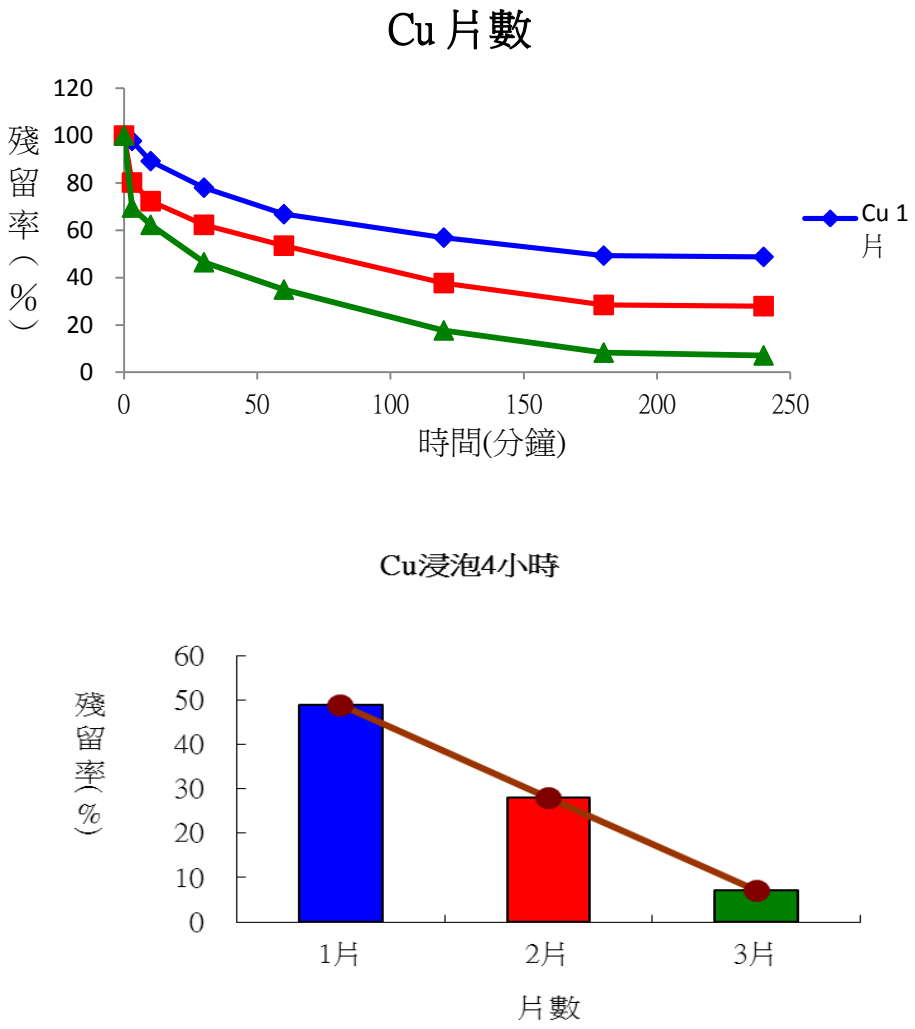


圖 20　不同幾丁膜的片數對 Cu^{2+}之吸附效果影響

[討論]

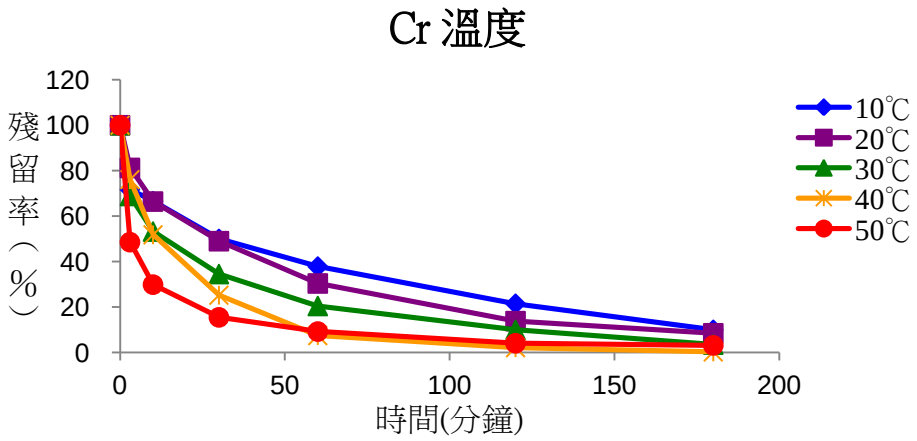
(1) 由圖 20 可知，幾丁聚醣膜數越多，吸附量和片數成正比。

(2) 片數越多吸附量越大。吸附至三片膜時，殘留率約為 7.13%較 **Cr^{6+}** 差。

（三）探討溫度對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

1. Cr^{6}

[實驗結果]



Cr浸泡2小時

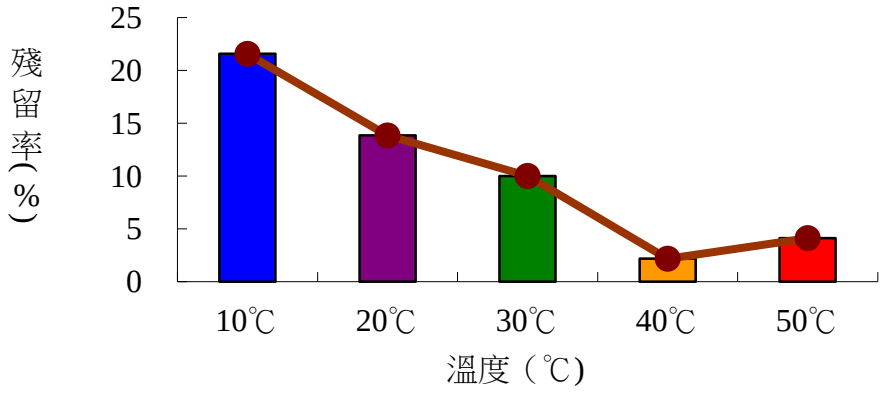


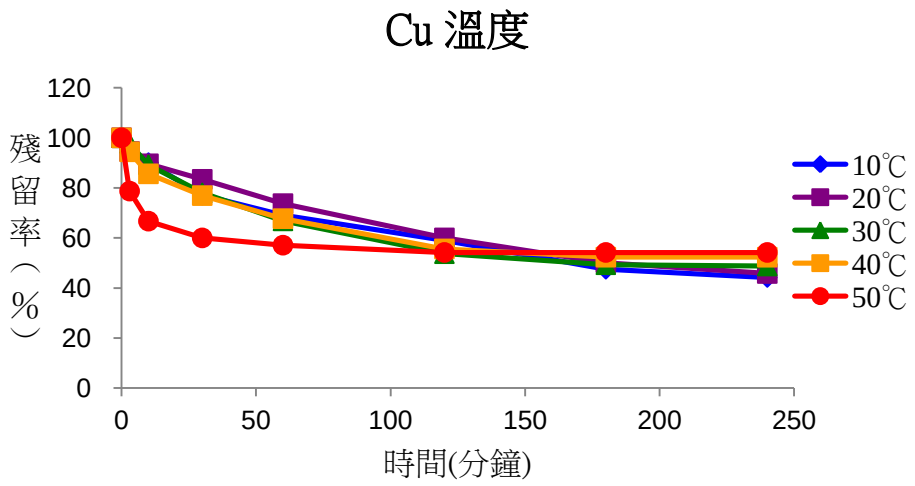
圖 21　不同溫度幾丁膜對鉻 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由圖 21 可發現，40℃和 50℃的殘留率曲線在 1 小時的點時交叉，由於吸附為放熱反應，雖然溫度升高能提高其吸附速率，但平衡常數 K 值變小，所以達平衡時低溫的吸附量反倒較多。因此當 10、20 和 30℃經過更長時間吸附之後達到平衡時，其吸附量將是 10℃>20℃>30℃>40℃>50℃，但若考慮到總吸附量和吸附速率兩個因素要同時兼顧，則會以 30℃為最佳的實驗條件。

2. Cu^{2}

[實驗結果]



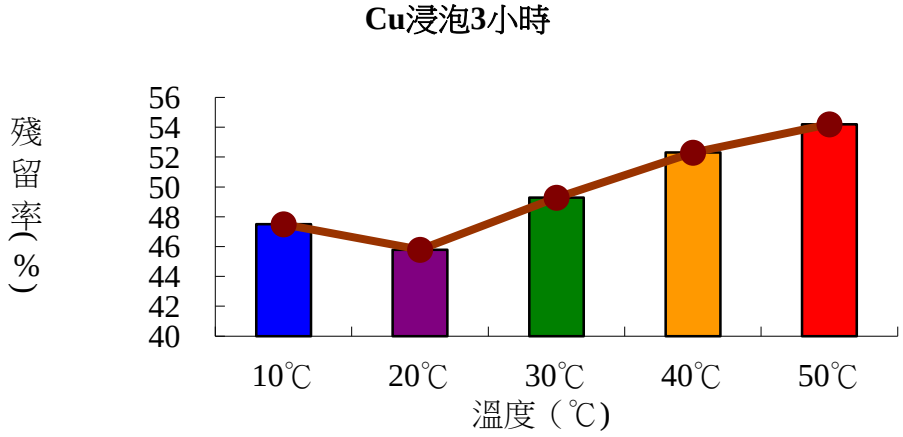


圖 22　不同溫度幾丁膜對 $Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由圖 22 可發現，50℃雖然剛開始的吸附速率較快，但到平衡時吸附量卻最低。因吸附為放熱反應，雖然溫度升高能提高其吸附速率，但達平衡時低溫狀況下之吸附量反而較高。若考慮總吸附量和吸附速率要同時兼顧，則會以 30℃為最佳的實驗條件。

（四）探討 pH 值對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

1. Cr^{6+}

[實驗結果]

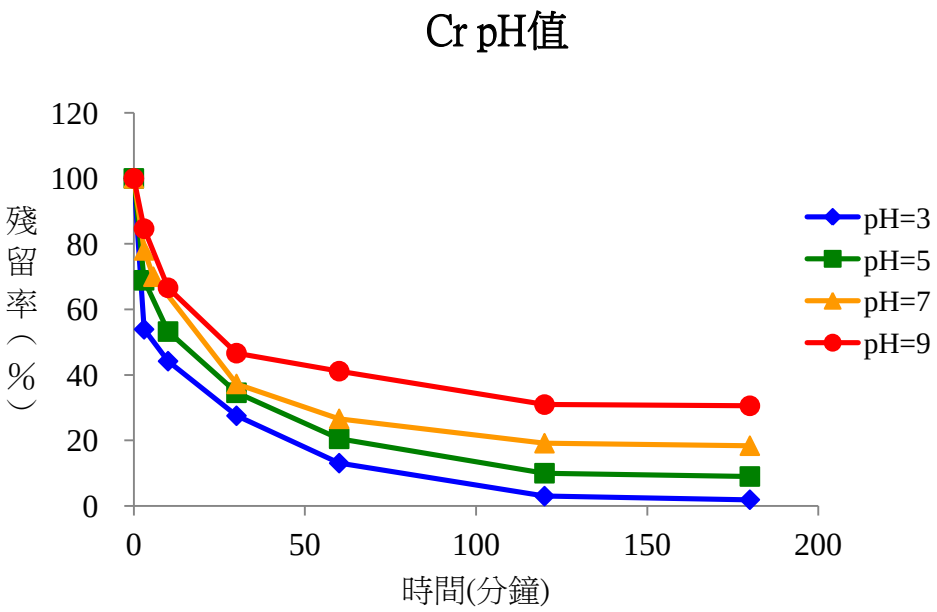


圖 23　不同 pH 值幾丁膜對 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由圖 23 可知，pH 值越低吸附效果愈佳，因為在越酸環性下，幾丁聚醣的胺基質子化的程度會越高，能吸附較多鉻的含氧酸根，但是過酸會使幾丁聚醣膜溶解，故 pH=1 無數據。

2. Cu^{2+}

[實驗結果]

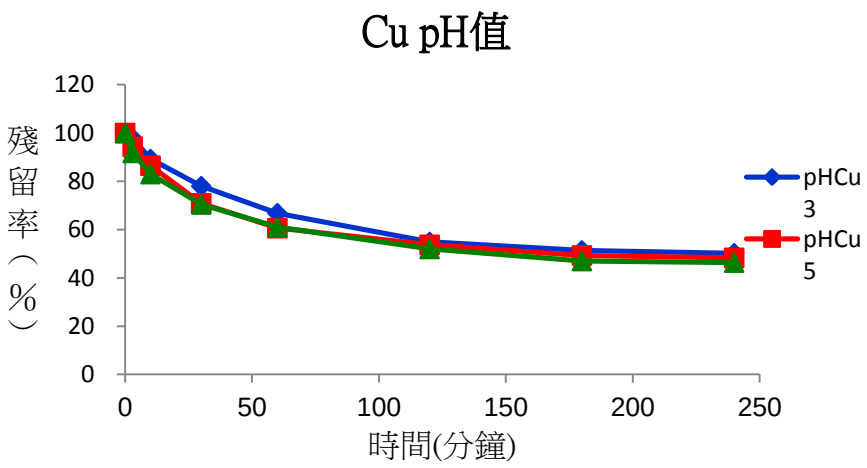


圖 24　不同 pH 值幾丁膜對銅 Cu^{2+}之吸附效果影響

[討論]

不論 pH=3、pH=5、pH=7 的殘留率皆約 48%，因為胺基是以螯合的錯合機制吸附銅 Cu^{2+}，所以 pH 值影響不大，但又以 pH=7 的效果稍好，因為胺基質子化程度越低才能有較多的官能基來螯合(註：鹼性環境下會有 $Cu(OH)_2$ 沉澱所以不探討)。

（五）探討濃度對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

1. Cr^{6+}

[實驗結果]

表 5

初濃度 (mg/L)	平衡濃度 C(mg/L)	被吸附重量 X(mg)	X/M (mg/g)	C/(X/M)	logC	log(X/M)
0.5	0.043	0.045	0.228	0.189	-1.364	-0.641
0.75	0.06	0.069	0.345	0.174	-1.222	-0.462
1.0	0.09	0.097	0.485	0.186	-1.046	-0.314
1.5	0.138	0.136	0.681	0.203	-0.860	-0.167
2.0	0.18	0.182	0.910	0.198	-0.745	-0.041

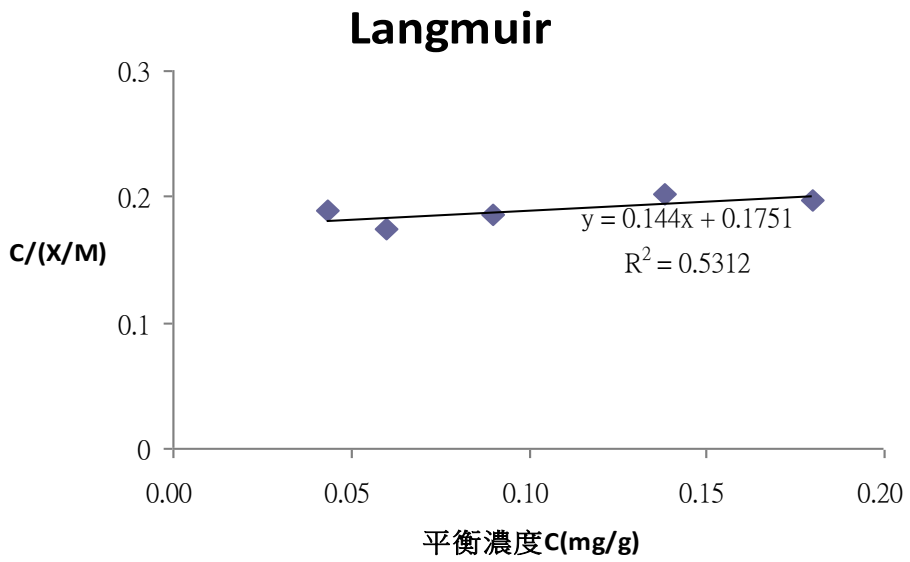


圖 25　(1)：幾丁膜對 Cr^{6+}之等溫吸附曲線 Langmuir

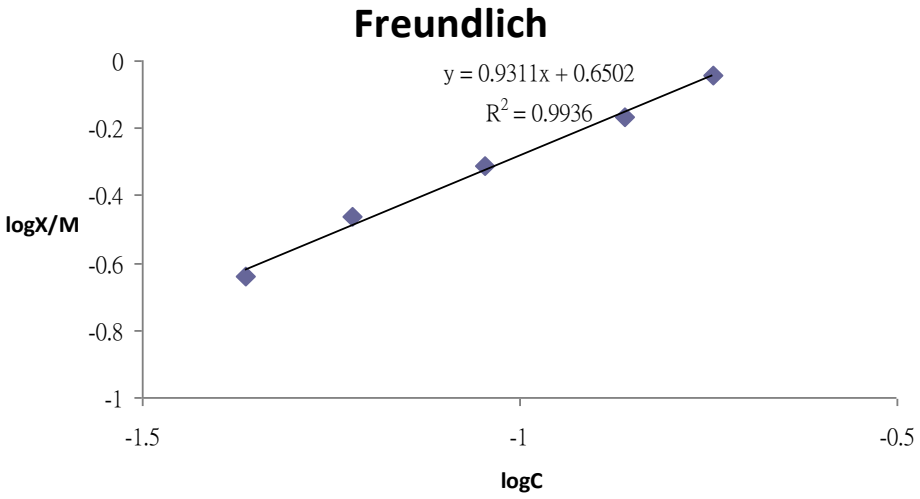


圖 25　(2)：　Freundlich

[討論]

由實驗結果可知，0.5~2.0ppm Cr^{6+}之 Langmuir 等溫吸附曲線，R^2 值 0.5312；而由 Freundlich 所求得的圖形呈現高度正相關，R^2 值 0.9936。此現象與先前探討的吸附機制相符合。主要以靜電引力進行吸附的 Cr^{6+}，較偏向物理吸附 Freundlich 等溫吸附式。由 Freundlich 求得最大吸附量為 4.47mg。

2. Cu^{2+}

[實驗結果]

表 6

初濃度 (mg/L)	平衡濃度 C(mg/L)	被吸附重量 X(mg)	X/M (mg/g)	C/(X/M)	logC	log(X/M)
1.00	0.19	0.081	0.405	0.469	-0.721	-0.393
2.00	0.31	0.169	0.845	0.367	-0.509	-0.073
5.00	2.37	0.263	1.315	1.802	0.375	0.119
8.0	4.36	0.359	1.795	2.429	0.639	0.254
10.0	4.97	0.463	2.315	2.147	0.696	0.365

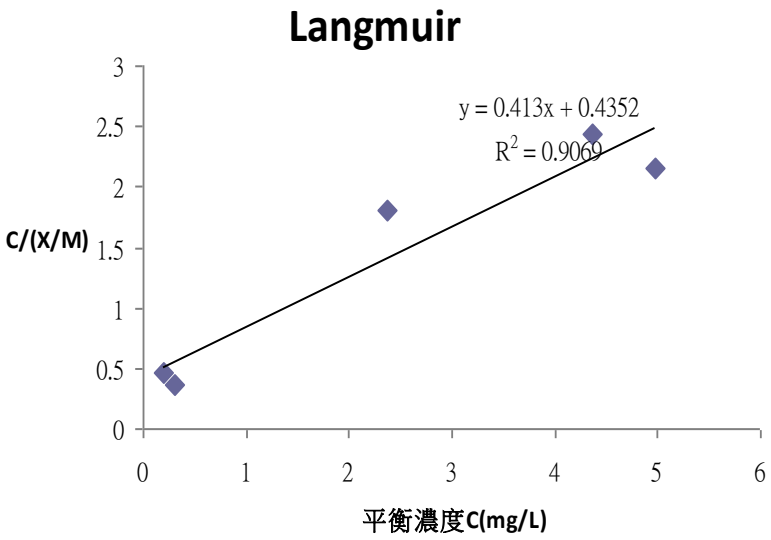


圖 26　(1)：幾丁膜對 Cu^{2+}之等溫吸附曲線 Langmuir

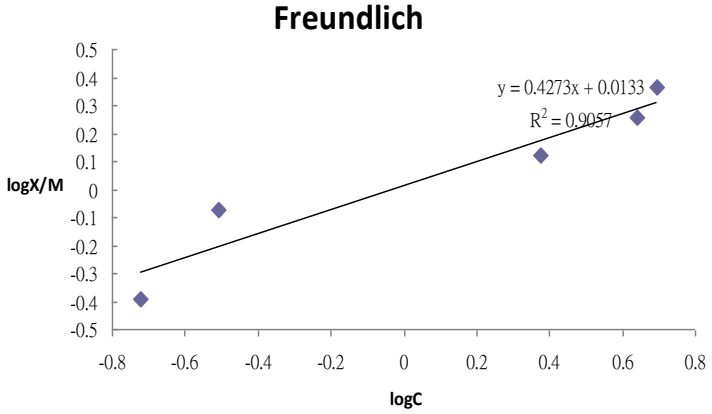


圖 26　(2)：Freundlich

[討論]

由實驗結果可知，1.0~10.0ppm Cu^{2+}之 Langmuir 等溫吸附曲線，R^2 值 0.9069；由 Freundlich 所求得的圖形，R^2 值 0.9057。兩者 R^2 值沒有太大差距，但 Langmuir 等溫吸附式更為符合，此現象可能與 Cu^{2+} 以螯合進行吸附有關，較偏向化學吸附的 Langmuir 等溫吸附式。由 Langmuir, Freundlich 分別求得最大吸附量為 2.42, 1.03mg。與 Cr^6 求得的最大吸附量比較，也顯示出幾丁聚醣吸附 Cu^{2+}的能力較差。

表 7　實驗二幾丁聚醣膜實驗整理

條件 / 重金屬種類	時間 (hrs)	片數 (片)	濃度 (等溫吸附模式)	溫度 (℃)	pH 值
Cr^{6+}最佳條件	3	3	Freundlich	30	3
Cu^{2+}最佳條件	4	3	Langmuir	30	7

三、幾丁聚醣之吸附應用

（一）探討「重力過濾法」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[實驗結果]

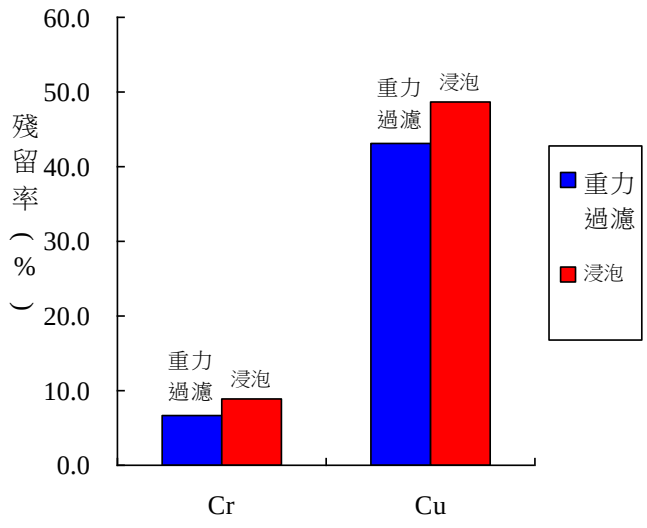


圖 27　重力過濾法和浸泡法對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[討論]

(1) 優點：經過一次重力過濾比起浸泡法達平衡時的吸附效果要好。主要是因為溶液少量分次與膜接觸增加吸附效果。

(2) 缺點：若要達到很好的吸附效果仍需長時間。

（二）探討「抽濾法」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[實驗結果]

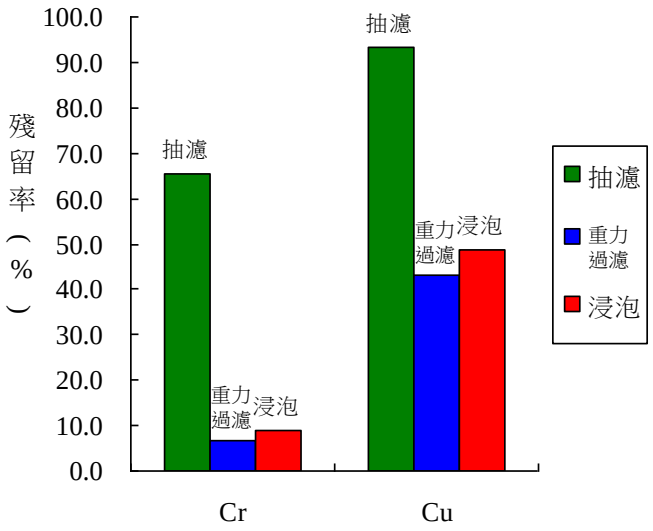


圖 28　抽濾法、重力過濾法和浸泡法對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[討論]

(1) 優點：溶液通過速率大為提升。

(2) 缺點：由於抽濾力道很強，抽一片即破，且流速快，離子來不及大量吸附於膜上細小孔洞，造成銅、鉻離子吸附效果不好。而抽濾 3 片時，又因膜過厚完全抽不過去。

（三）探討「幾丁聚醣泡綿」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[理由]

重力過濾法、抽濾法在吸附效果上都表現不佳，可行性不高。為了有效發揮吸附能力，試著另尋其他材料結合吸附劑。發現將幾丁聚醣黏附在多孔性泡綿（黏附的幾丁聚醣約 0.4g，相當於 2 片膜)上，效果極佳，因此下面改良實驗皆以此方式進行。

1. 探討浸泡法對「幾丁聚醣泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]

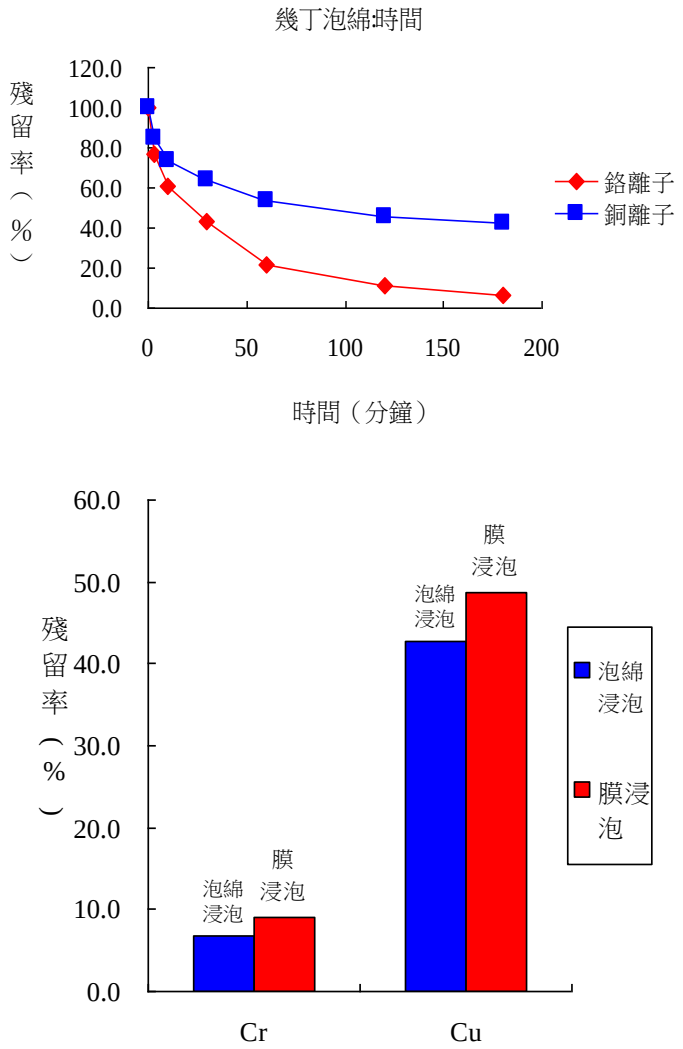
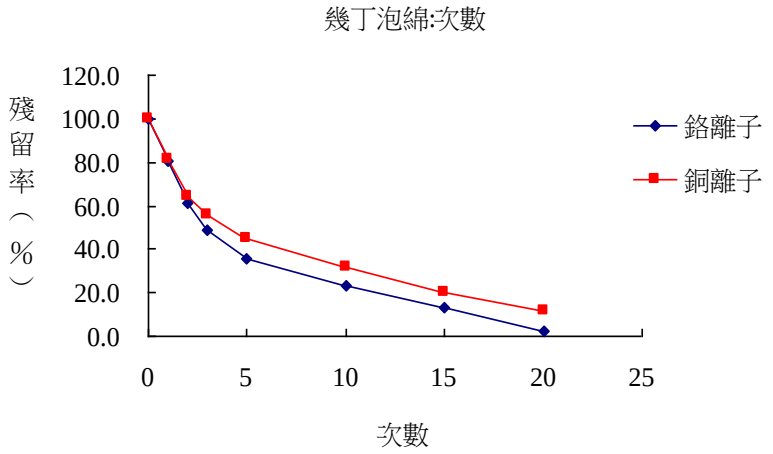


圖29　時間對「幾丁聚醣泡綿針筒法」對Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

註:時間越長，殘留率越低。達平衡時，Cr^{6+}殘留率 6.35%；Cu^{2+}殘留率 42.70%。

2. 探討抽濾法對「幾丁聚醣泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]



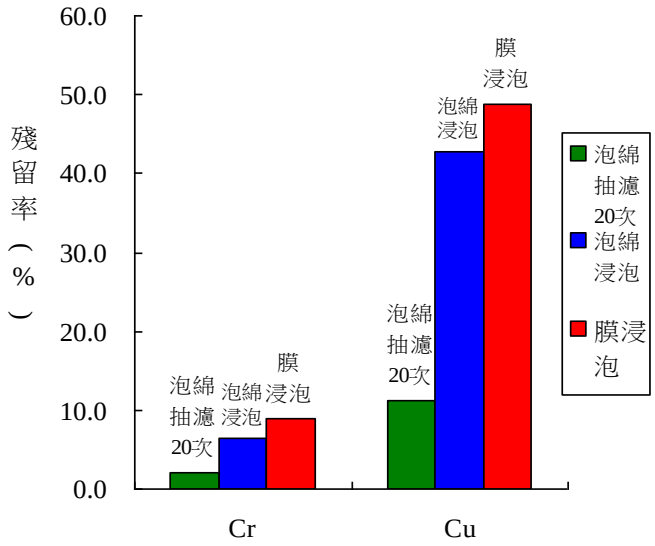


圖 30　抽濾次數對「幾丁聚醣多孔性泡綿針筒法」吸附 Cr^{6+}、Cu^{2+}之效果

註:抽濾次數越多，殘留率越低。抽濾 20 次，Cr^{6+}殘留率 2.08%；Cu^{2+}殘留率 11.23%。

[討論]

優點：因為幾丁泡綿的表面積，比單純的幾丁聚醣膜大得多，因此吸附效果極佳。自製的抽濾裝置，可讓溶液短時間內重覆接觸幾丁

聚醣，大幅提升吸附效率。

缺點：濃度越高，所需抽濾次數越多，此問題也促成之後系統的研究。

表 8　實驗三幾丁聚醣應用研究整理

條件 / 重金屬種類	重力過濾法	膜抽濾法	泡綿浸泡法	泡綿抽濾法
Cr^{6+}殘留率 (%)	6.73	65.30	6.35	**2.08**
Cu^{2+}殘留率 (%)	43.08	93.31	42.70	**11.23**

四、幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料之形成

【γ-PGA 之吸附機制】

γ-PGA 對二及三價的金屬陽離子有不錯的螯合效果，可吸附金屬陽離子。由於 γ-PGA 本身帶負電，因此可與正電之重金屬離子間產生靜電力之吸附；而 γ-PGA 本身又具有配位基可和重金屬形成螯合。在此二種效應加成下，γ-PGA 可提高 Cu^{2+}之吸附效果。(如圖 31)

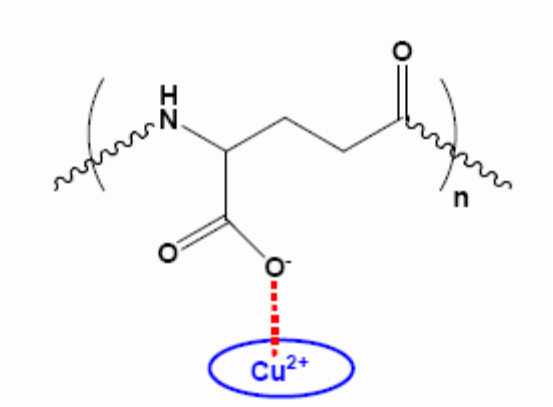


圖 31

＊探討 γ-PGA 膜對鉻離子、銅離子之吸附效果

[實驗結果]

γ-PGA 的親水性使重金屬溶液產生混濁物，故實驗結果發現浸泡之後的重金屬溶液之吸光度甚至大於尚未浸泡 γ-PGA 膜之重金屬溶液。

[討論]

我們放棄單純使用 γ-PGA 來進行重金屬離子吸附的想法。

嘗試將幾丁聚醣醋酸溶液和 γ-PGA 溶液混合會產生一種新的複合材料，且此種複合材料不但不溶於水，還能大部分保留幾丁聚醣和 γ-PGA 吸附重金屬的特性，故有關 γ-PGA 之相關研究均以此複合材料來研究。

【新型幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料】

[形成機制]

幾丁聚醣在酸中帶正電，γ-PGA 在水中帶負電。我們參考文獻[6]推測，將幾丁聚醣醋酸溶液和 γ-PGA 溶液混合時所產生的複合材料為幾丁聚醣和 γ-PGA 藉由靜電吸引力以凡得瓦爾力及氫鍵而成。

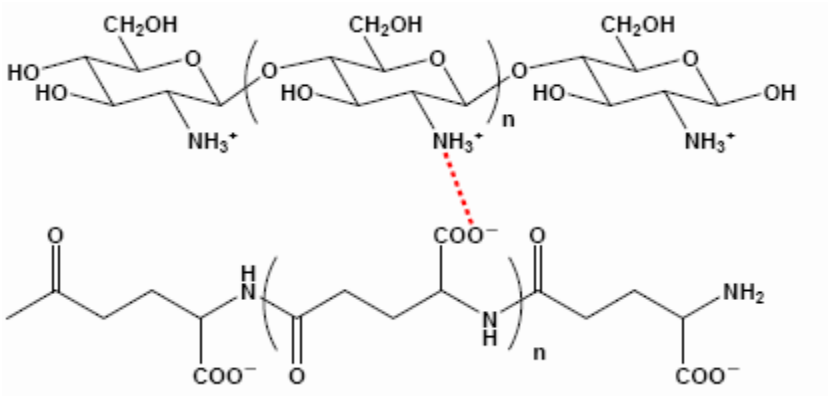


圖 32　新型幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料結構

以下我們分成三種不同形式的複合材料來進行其對重金屬離子的吸附研究：

（一）探討濕式複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[理由]

將直接混合而成的球狀白色複合材料，進行吸附探討。

[實驗結果]

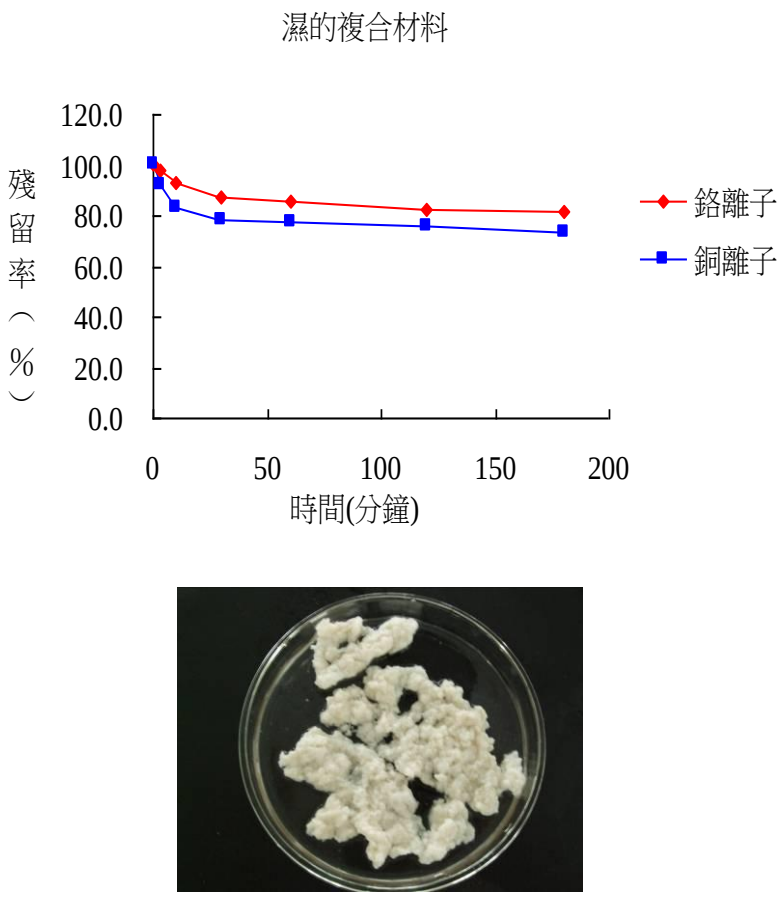


圖 33　濕式幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[討論]

時間越長，殘留量越低。Cr^{6+}在 2 小時殘留率接近 80%；銅 Cu^{2+}在 3 小時殘留率接近 70%。目前吸附效果明顯不甚理想，因為濕的複合材

料表面積小，與重金屬離子接觸面積較小，吸附量較少。

（二）探討乾式粉末狀複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[理由]

為了提高複合材料的表面積，我們將其烘乾磨成粉，希望增加吸附效果。

[實驗結果]

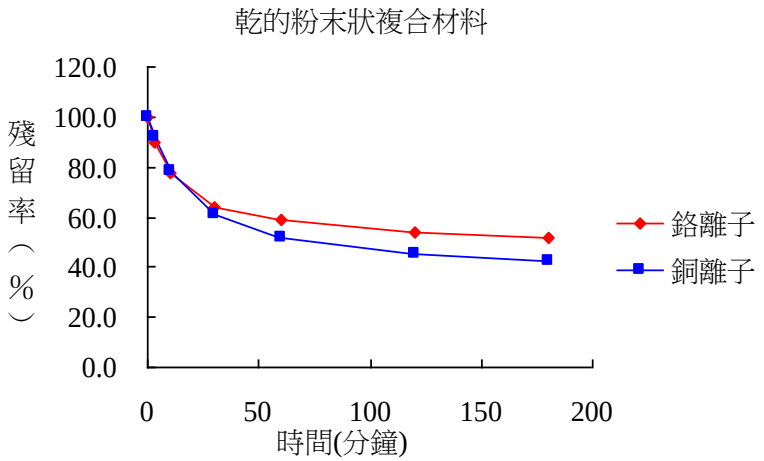




圖 34　乾式粉末狀幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

[討論]

(1) 優點：由於粉末狀的複合材料和重金屬離子的接觸面積較大，故吸附效果較佳。

(2) 缺點：粉末狀複合材料只能少量製作，成本較高。

（三）探討「複合材料泡綿」對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

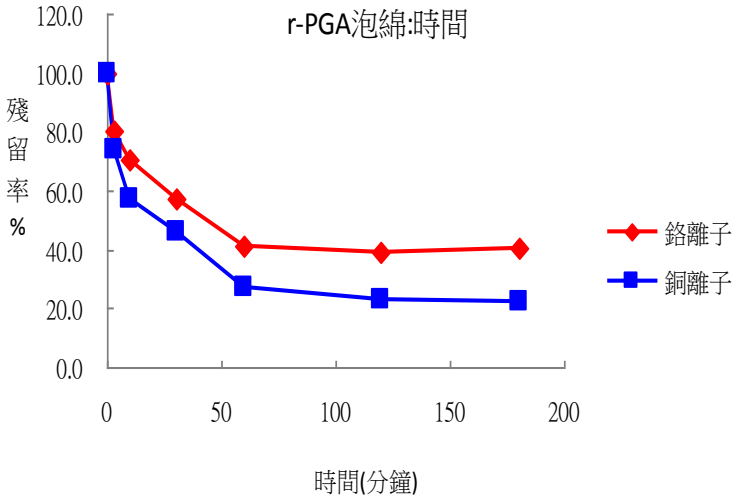
[理由]

尋找最節省成本且能提高接觸面積的方法。

我們採取與幾丁聚醣相同的研究，使複合材料黏附在多孔性泡綿上，進行吸附探討。

1. 探討浸泡法對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]



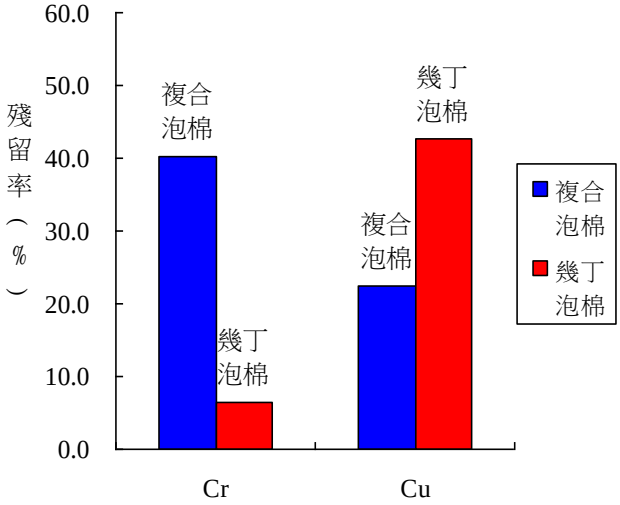
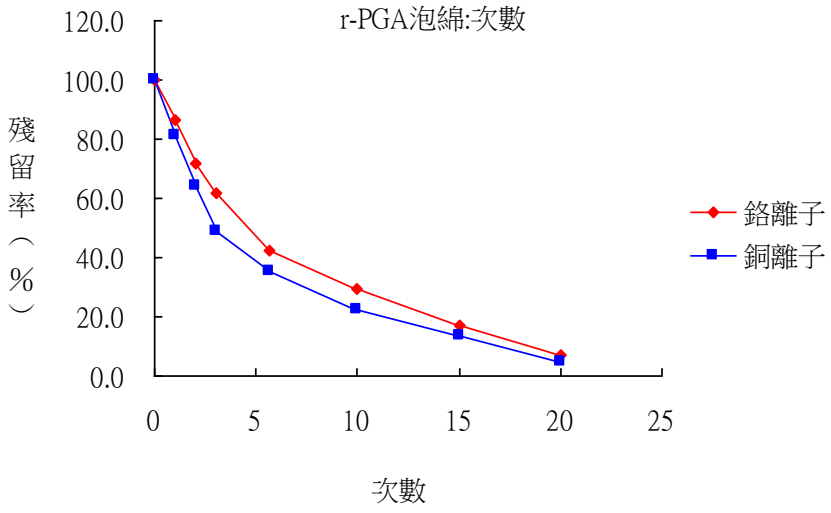


圖 35　複合材料泡綿浸泡法對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

註：時間越長，殘留率越低。達平衡時，Cr^{6+}殘留率 40.22%比幾丁聚醣泡綿(6.35%)差，Cu^{2+}殘留率 22.41%比幾丁聚醣泡綿(42.70%)佳。

2. 探討抽濾法對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]



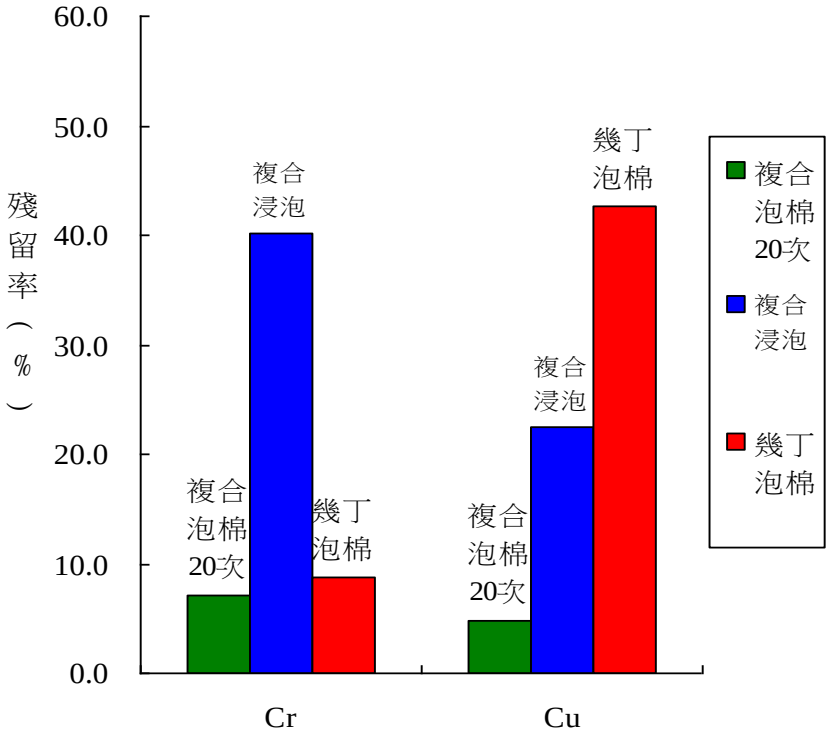


圖 36　複合材料泡綿抽濾法對 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸附效果

註：抽濾至 20 次時，鉻離子吸附至殘留率 7.05%，銅離子 4.80%。

[討論]

(1) 優點：泡綿與溶液的接觸面積較大，所以其吸附效果比濕

的或乾的複合材料好。以泡綿加抽濾的方式，不但效率高，且溶液重覆接觸大面積幾丁聚醣，吸附效果極佳。此外，複合材料吸附銅 Cu^{2+}效果較幾丁聚醣佳

(2) 缺點：濃度越高，所需抽濾次數越多，費力不便。

表 9　實驗四複合材料應用研究整理

條件 / 重金屬種類	濕式	乾式	泡綿浸泡法	泡綿抽濾法
Cr^{6+}殘留率 (%)	81.60	52.0	40.22	**7.05**
Cu^{2+}殘留率 (%)	73.60	42.50	22.41	**4.80**

五、複合材料泡綿之不同條件下之吸附

[吸附原理]

1. Cr^{6+}

複合材料保留幾丁聚醣吸附陰離子的特性，但由於部分質子化的胺基(銨離子 $-NH_3^+$)和 γ-PGA 以靜電吸引力相吸，故整體複合材料吸附 Cr^{6+}(含氧酸根)的能力較幾丁聚醣差。

2. Cu^{2+}

複合材料保留 γ-PGA 以螯合及靜電吸引力吸附 Cu^{2+}的特性，相較幾丁聚醣只能以螯合機制吸附銅離子，複合材料吸附 Cu^{2+}的能力明顯優於幾丁聚醣。

（一）探討溫度對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]

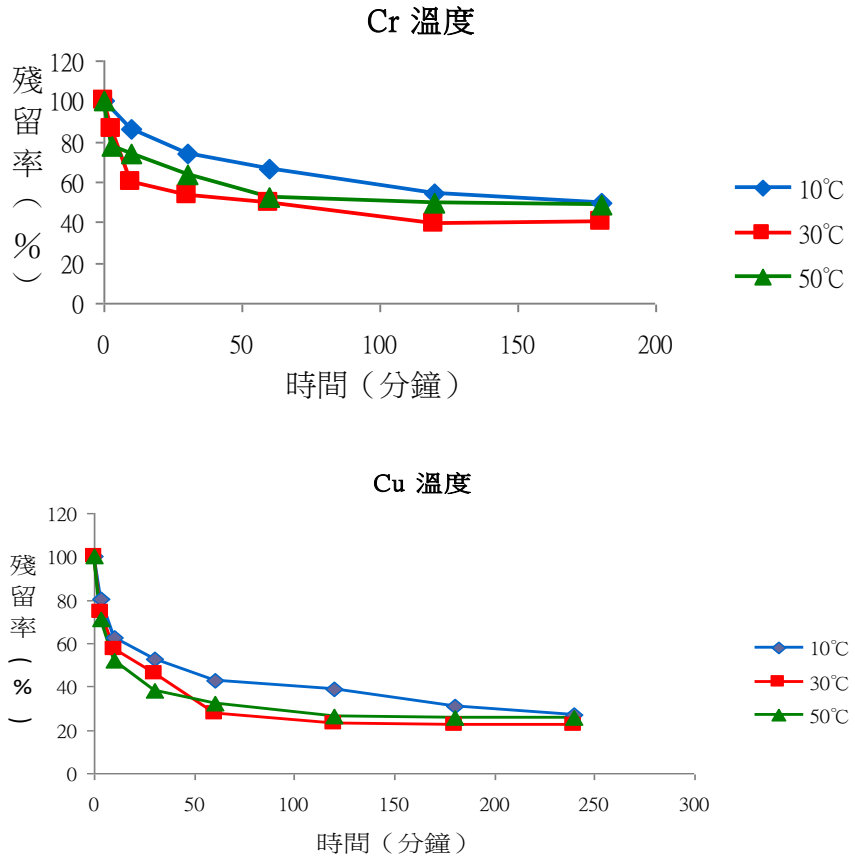


圖 37　不同溫度複合材料泡綿對 $Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

結果與幾丁聚醣吸附相似，溫度高時，複合材料雖然對 Cr^{6+}、Cu^{2+} 吸附較快，亦較快達平衡。但由於吸附反應為放熱反應所以達平衡時吸附量反而較少。至於溫度低時複合材料分別對於 Cr^{6+} 超過 3 小時、Cu^{2+} 超過 4 小時仍未達平衡。所以同時考量時間與吸附效果，選擇以 30℃最合適。

（二）探討 pH 值對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

[實驗結果]

1. Cr^{6+}

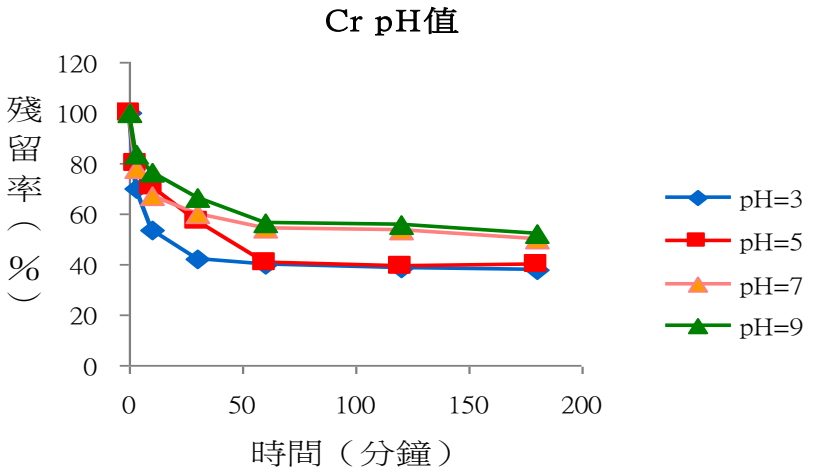


圖 38　不同 pH 複合材料泡綿對 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由圖 38 可知，在酸的環境下，Cr^{6+}之吸附效果較好。

此時 pH 值愈低（pH=3），質子化程度愈高，$-NH_3^+$變多，有助於吸附較多的**鉻的酸根陰離子**。但整體而言可能是複合材料之幾丁聚醣上銨離子 $(-NH_3^+)$和 γ-PGA 上的羧酸根 $(-COO^-)$正負相吸而減少，影響整體材料對 Cr^{6+}的吸附能力變差。

2.　Cu^{2+}

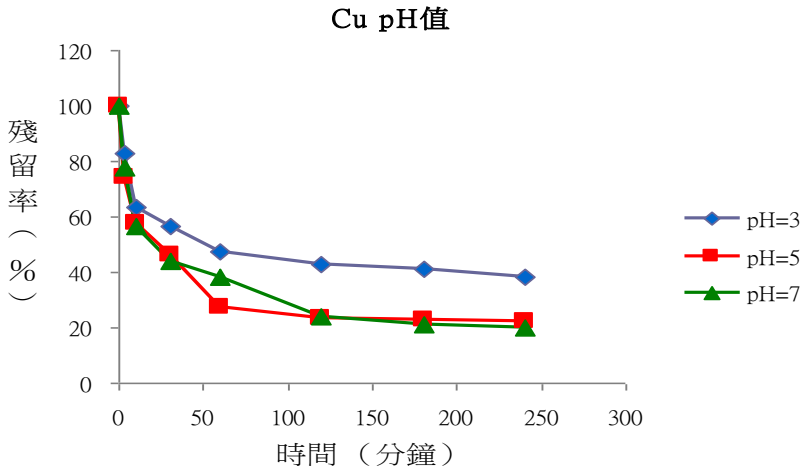


圖 39　不同 pH 複合材料泡綿對 $Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由圖 39 可知，酸性環境下複合材料對 Cu^{2+}之吸附能力明顯下降。

複合材料之 γ-PGA 上 COOH 官能基，中性條件下游離形成帶負電的羧酸根(－COO^-)，利用庫倫靜電引力吸附 Cu^{2+}。當 pH 值越低，－COO^-變少－COOH 的形式越多，造成 Cu^{2+}之吸附效果大幅降低。但是在 pH=7 時，不但有較多－COO^-，幾丁聚醣可進行螯合的 NH_2 官能基也增加，吸附效果最好。

（三）探討濃度對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

1. Cr^{6+}

[實驗結果]

表 10

初濃度 (mg/L)	平衡濃度 C(mg/L)	被吸附重量 X(mg)	X/M (mg/g)	C/(X/M)	logC	log(X/M)
0.5	0.130	0.037	0.093	1.405	-0.886	-1.034
0.75	0.145	0.061	0.151	0.959	-0.839	-0.820
1.0	0.286	0.071	0.179	1.602	-0.544	-0.748
1.5	0.401	0.110	0.275	1.460	-0.397	-0.561
2.0	0.804	0.120	0.299	2.689	-0.095	-0.524

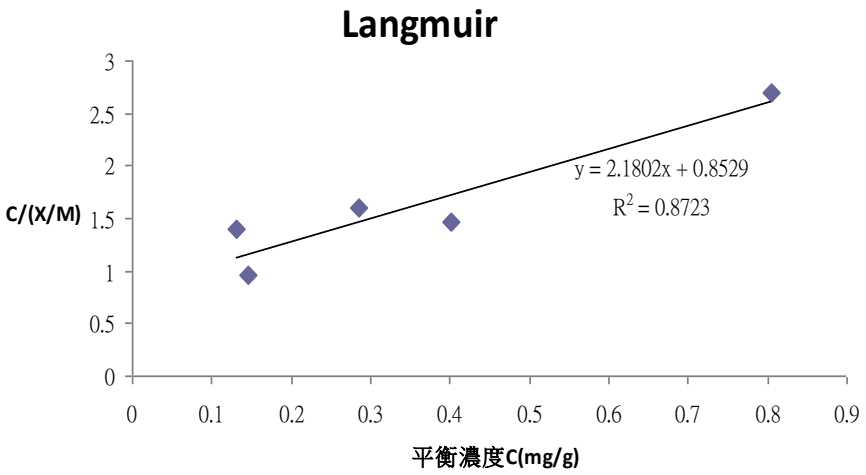


圖 40　(1)複合材料泡綿對 Cr^{6+}之等溫吸附曲線 Langmuir

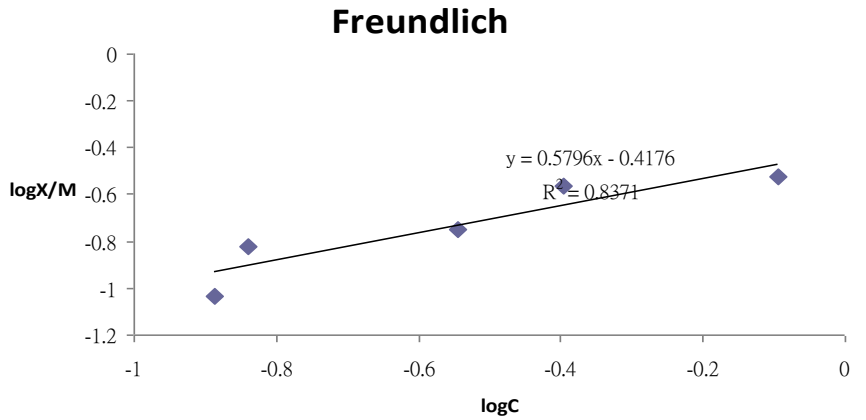


圖 40　(2) Freundlich

[討論]

由實驗結果可知，0.5~2.0ppm Cr^{6+}之 Langmuir 等溫吸附曲線，R^2 值 0.8723；而由 Freundlich 所求得的圖形，R^2 值 0.8371。兩者 R^2 值皆差不多，但皆未達 0.9 以上，表示對於 Cr^{6+}兩種吸附模式可能都存在。由 Langmuir、Freundlich 分別求得之最大吸附量為 0.46、0.38 mg/g。

2.　Cu^{2+}

[實驗結果]

表 11

初濃度 (mg/L)	平衡濃度 C(mg/L)	被吸附重量 X(mg)	X/M (mg/g)	C/(X/M)	logC	log(X/M)
1.0	0.126	0.087	0.219	0.577	-0.899	-0.661
2.0	0.294	0.171	0.427	0.689	-0.532	-0.370
5.0	1.042	0.399	0.997	1.046	0.018	-0.001
8.0	1.83	0.617	1.543	1.186	0.262	0.188
10.0	2.164	0.784	1.959	1.105	0.335	0.292

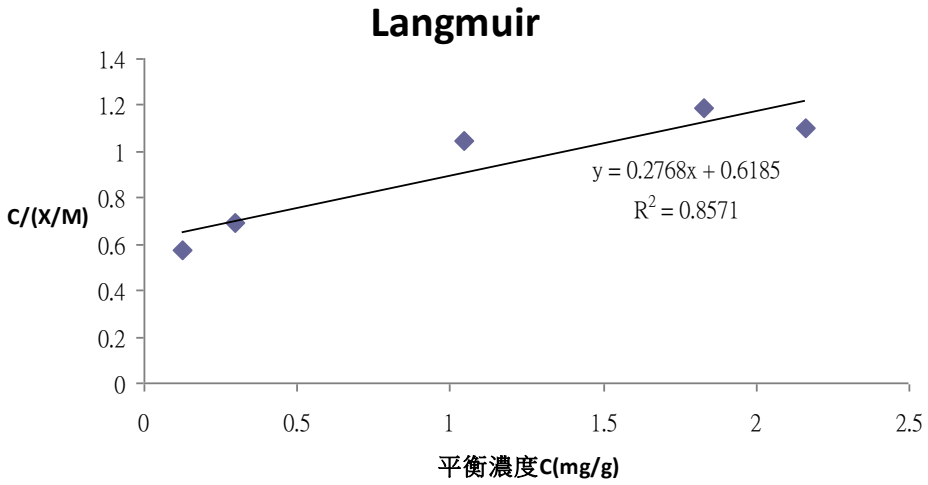


圖 41　(1)：複合材料泡綿對 Cu^{2+}之等溫吸附曲線 Langmuir

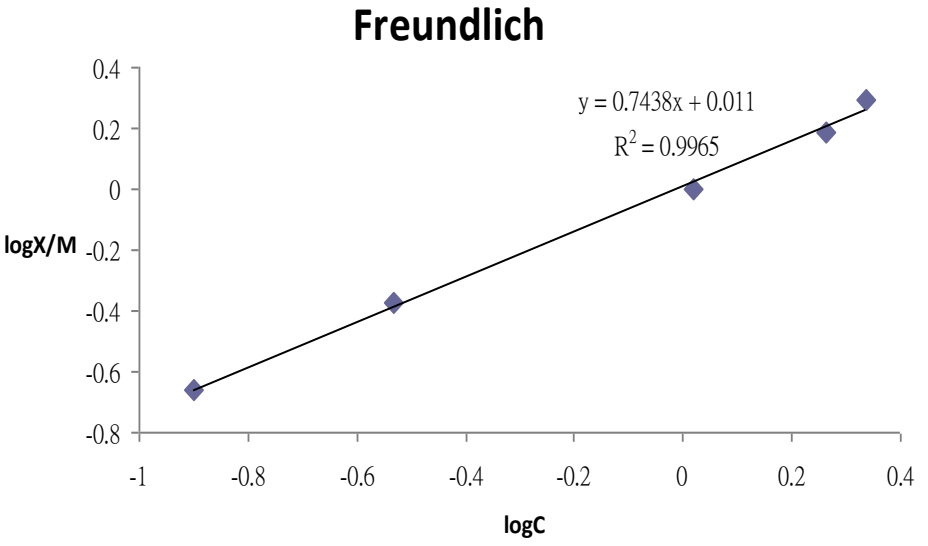


圖41　(1)Freundlich

[討論]

由實驗結果可知，1.0~10.0ppm Cu^{2+}之 Langmuir 等溫吸附曲線，R^2 值 0.8571；由 Freundlich 所求得的圖形，R^2 值 0.9965。Freundlich 等溫吸附式 R^2 值呈現高度正相關，主要因為 γ-PGA 之－COO^-以靜電引力吸附 Cu^{2+}，對 Cu^{2+}有很不錯的吸附能力。

（四）探討不同 γ-PGA 與幾丁聚醣重量比例對「複合材料泡綿」之吸附效果影響

1. Cr^{6+}

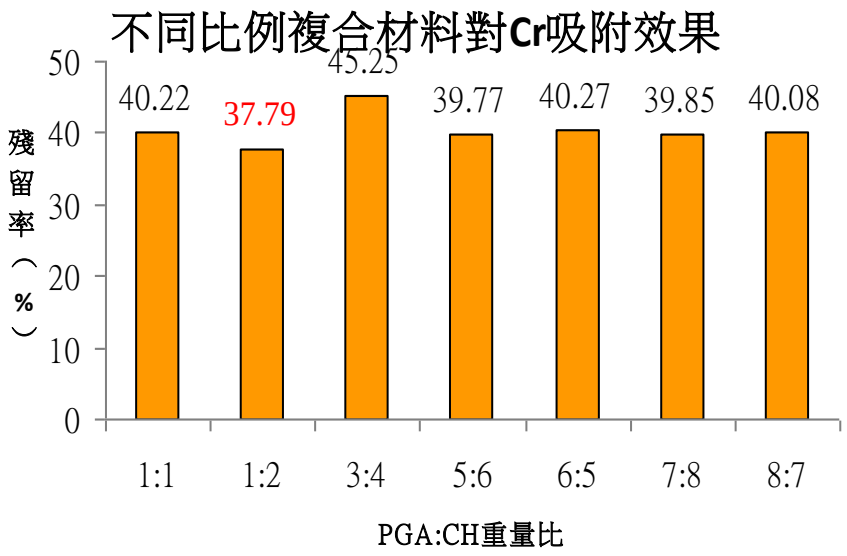


圖 42　不同 γ-PGA：幾丁聚醣(PGA:CH)重量比例

複合材料泡綿對 $Cr^{6+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

由實驗結果可知，對 Cr^{6+}而言，複合材料 γ-PGA 與幾丁聚醣之重量比例以 1：2 為最佳。經由計算（已考量幾丁聚醣約 90%之去乙醯程度），求出兩者含吸附官能基之單體量比(COOH：NH_2 官能基)約為 7:10，表示此時複合材料中，幾丁聚醣上之 NH_3^+比例較高，

因此對 Cr^{6+}的吸附能力最強，殘留率為 37.79%。(比例 1：1 之複合材料為 40.22%)

2. Cu^{2+}

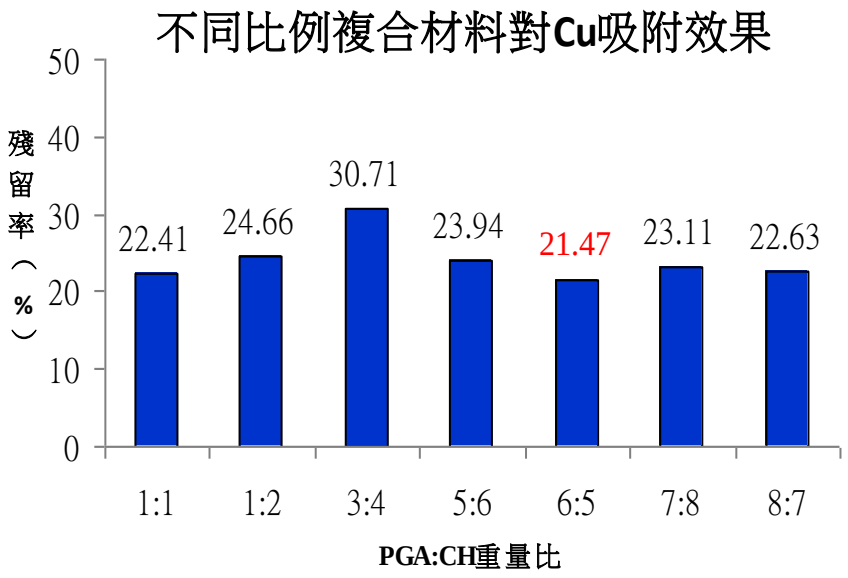


圖 43　不同 γ-PGA：幾丁聚醣(PGA:CH)重量比例複合材料泡綿對 $Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果影響

[討論]

結果對於 Cu^{2+}而言，複合材料 γ-PGA 與幾丁聚醣之重量比例以 6:5 為最佳。經由計算，求出兩者含吸附官能基之單體量比(COOH：NH_2 官能基)約為 5：3，表示此時複合材料中，γ-PGA 的官能基佔有較大的吸附優勢，可對 Cu^{2+}進行吸附至殘留率為 21.47%。另外比例為 3:4 之複合材料，無論對 Cr^{6+}、Cu^{2+}，吸附能力明顯下降，推論可能是因 γ-PGA 與幾丁聚醣之單體量接近 1：1，兩者藉庫倫引力結合後，少有多餘的官能基可進行吸附，因此殘留率較高。

表 12　實驗五複合材料泡棉應用研究整理

條件 / 重金屬種類	溫度 (℃)	pH 值	濃度 (等溫吸附模式)	比例 (PGA:CH)
Cr^{6+}最佳條件	30	3	R^2 皆未達 0.9	1:2
Cu^{2+}最佳條件	30	7	Freundlich	6:5

註：R^2 皆未達 0.9 可能 Langmuir 和 Freundlich 兩者吸附模式皆存在。

六、自行設計「重金屬離子吸附暨檢測系統」

[系統演進過程]

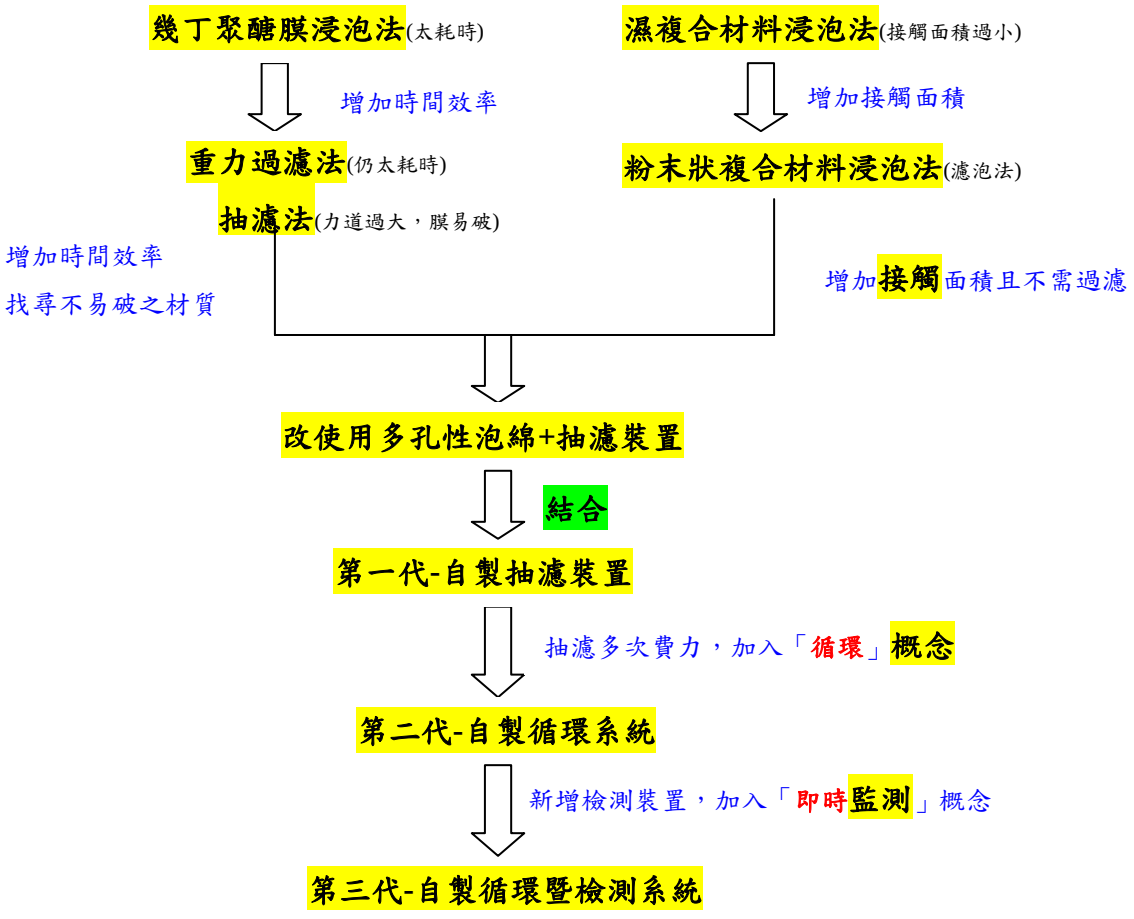


圖 44　系統演進過程

[討論]

1. ＜第一代＞自製簡易抽濾裝置

【系統優點】

(1) 改善應用實驗中抽濾法膜易破之缺點，同時能讓溶液快速通過，提高效率。

(2) 使用多孔性泡綿增加吸附劑的接觸面積，提升吸附效果。

2. ＜第二代＞自製循環系統

第一代的抽濾裝置重複多次吸附後效果極佳，但操作繁瑣。因此加入循環的概念。系統裝上抽水馬達，使待測溶液流經幾丁聚醣及複合材料針筒，反覆循環進行吸附。

【系統優點】

(1) 製成循環系統，省時又省力，且吸附效果佳。

(2) 幾丁聚醣與複合材料多孔性泡綿可重複多次使用，不造成多餘的資源浪費，切合環保、節約資源。

3. ＜第三代＞自製循環暨檢測系統

加入即時檢測概念，可改善目前分光光度儀繁複的檢測流程。

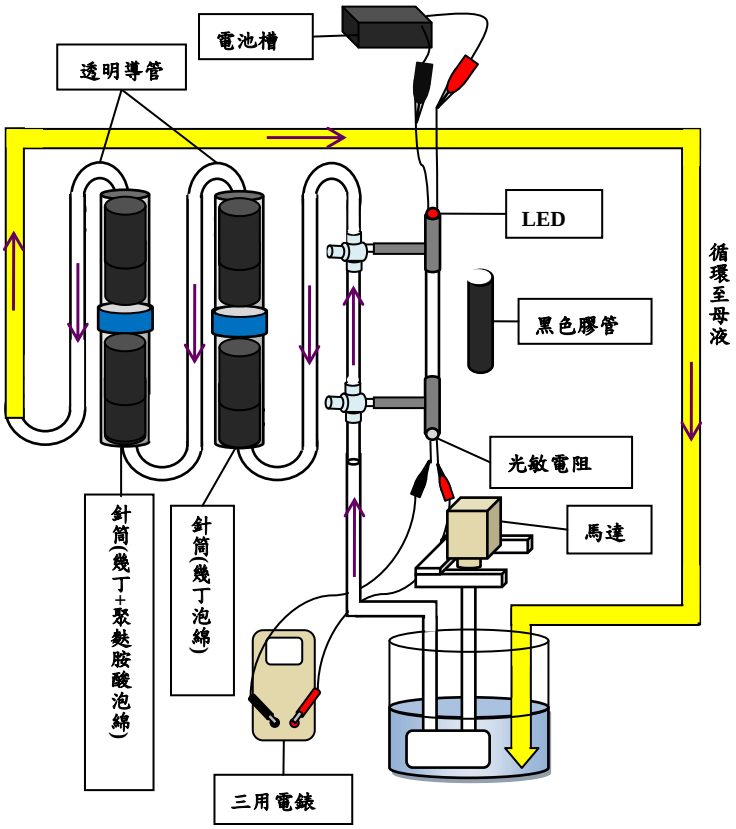
【即時檢測裝置之介紹】

溶液濃度越高，重金屬離子吸收的光就越多，透過的光線強度就越低，經由光敏電阻所呈現的電阻值就越大，即電阻值和離子濃度成正比趨勢。

【系統優點】

(1) 具即時性，能立即瞭解當時水中離子濃度，可進一步減少系統運轉時間，節省能源。

(2) 本系統使用的元件皆容易取得且價格低廉，降低處理重金屬的成本，可大為推廣。



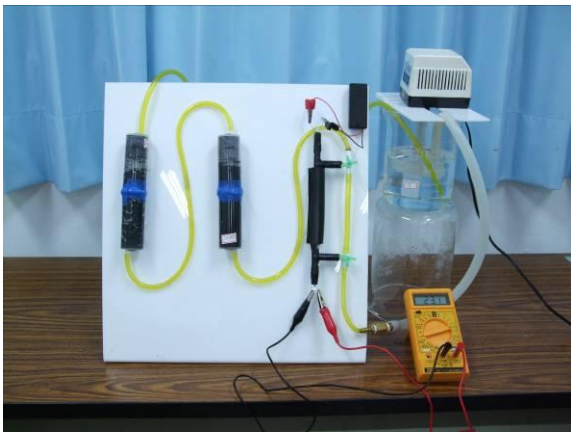


圖 45　自製結合幾丁聚醣及聚麩胺酸之重金屬離子吸附暨檢測系統

七、 建立光敏電阻分析法之檢量線

（一）自製簡易分光光度儀，$Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$ 電阻值分析法之建立

1. $Cr^{6+}_{(aq)}$

[實驗結果]

表 13　利用簡易分光光度儀(藍)，在不同濃度時所測得之電阻值

濃度 (mg/L)	0.00	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
電阻值 (Ω)	10.92	12.83	17.56	23.01	32.37	44.98	53.64	79.5	98.48

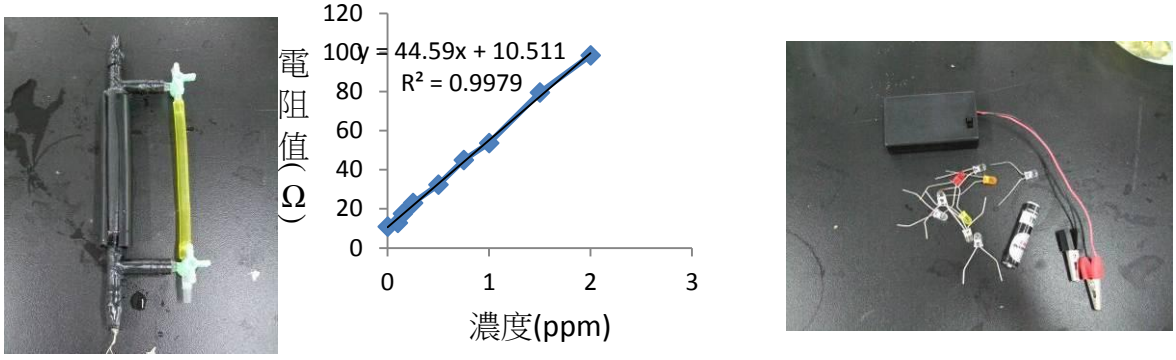


圖 46　$Cr^{6+}_{(aq)}$之檢量線

2.　$Cu^{2+}_{(aq)}$

[實驗結果]

表 14　利用簡易分光光度儀(黃)，在不同濃度時所測得之電阻值

濃度(mg/L)	0.00	0.10	0.15	0.25	0.50	0.75	1.0	1.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
電阻值(Ω)	105.6	106.2	106.7	107.2	108.5	109.1	112.6	117.3	123.4	134.5	147	156.8	171.6

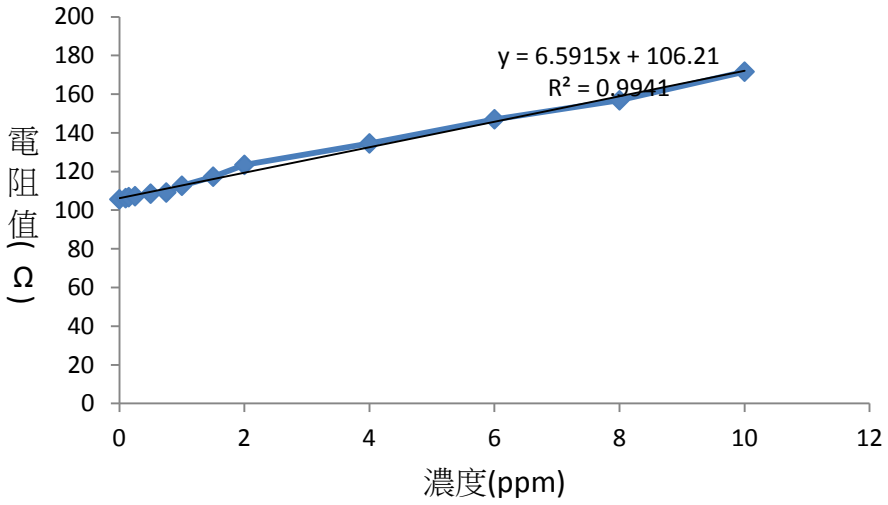


圖 47　$Cu^{2+}_{(aq))}$之檢量線

[討論]

比較不同顏色之 LED 燈，採用的光源為電阻值與濃度呈現較佳線性關係且單位濃度電阻值變化量最大者，其 $Cr^{6+}_{(aq)}$為**藍光**；$Cu^{2+}_{(aq)}$為**黃光**。決定檢量線光源後，將測得電阻值代入檢量線，可知溶液濃度。

八、循環系統的吸附成效

探討自製『重金屬離子吸附暨檢測系統』對 $Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果

[實驗結果]

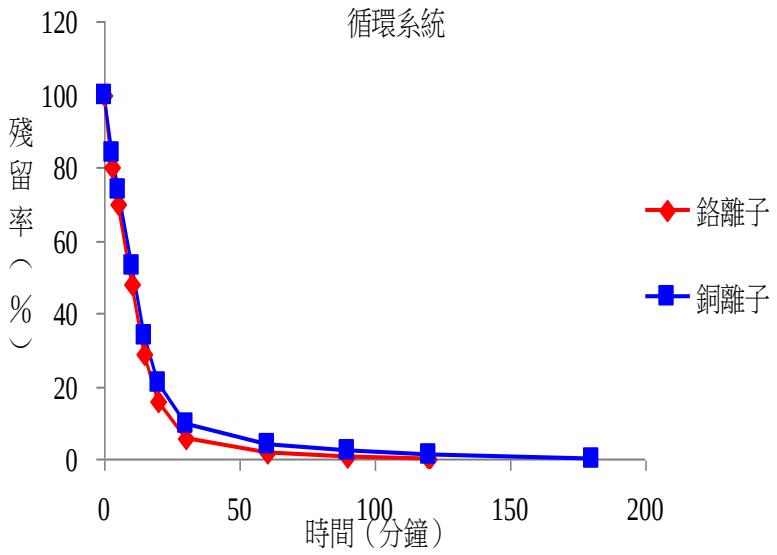


圖 48　**探討重金屬離子吸附暨檢測系統對 $Cr^{6+}_{(aq)}$、$Cu^{2+}_{(aq)}$之吸附效果**

[討論]

幾丁聚醣主要吸附 Cr^{6+}而複合材料主要吸附 Cu^{2+}，故整體系統不論吸附 Cr^{6+}或 Cu^{2+}效果俱佳。而且循環系統兼具浸泡法和抽濾法之優點，Cr^{6+}吸附 2 小時殘留率約為 0.046%，Cu^{2+}吸附 3 小時殘留率 0.074%。

陸、結論

一、幾丁聚醣以靜電引力吸附水中之 Cr^{6+}，在 30℃、pH=3 時，($-NH_3^+$)帶正電，為最佳吸附條件，極符合 Freundlich 等溫吸附曲線；幾丁聚醣的胺基($-NH_2$)及羥基($-OH$)與 Cu^{2+}螯合，在 30℃、pH=7 時吸附最佳，偏向 Langmuir 的單層化學吸附。

二、突破幾丁聚醣膜的吸附模式，運用多孔性泡綿增加吸附表面積，再加上自行設計的簡易抽濾裝置，成功提升幾丁聚醣對重金屬離子的吸附效果與效率。

三、研製**新的幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料**，兩者主要以庫倫靜電引力相結合。此材料大幅提升對 Cu^{2+}之吸附效果。

四、複合材料 γ-PGA 上的$-COO^-$吸附 Cu^{2+}，在 30℃、pH=7，**γ-PGA**：幾丁聚醣**重量比例**為 **6：5** 時，吸附效果最佳。

五、利用一個便宜的光電阻及電阻值與濃度的變化，以藍、黃光 LED 燈作為 Cr^{6+}、Cu^{2+}之吸收光源，研發一簡易的**重金屬離子檢測裝置，改善分光光度儀使用之不便性，達到即時檢測。**

六、綜合幾丁聚醣與複合材料的優點，加上一組簡易的檢測裝置，利用循環系統，**使 2.0ppm 之 $Cr^{6+}_{(aq)}$ 2 小時殘留率為 0.046%，10.0ppm 之 $Cu^{2+}_{(aq)}$ 循環 3 小時殘留率為 0.074%**。

成功研發**重金屬離子吸附暨檢測之自動循環系統**，**達到「環保簡易、即時應用、高效率」的特性**，為重金屬的處理提出妥善之道。

柒、未來展望

一、**幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料**對於重金屬陽離子之吸附具有極佳潛力，其循環系統中幾丁聚糖與複合材料的組合，也能有效地吸附水中重金屬離子。若使用在其他重金屬也將有相同的效益。

二、幾丁聚糖與複合材料黏附於**多孔性泡綿**，此種方法使吸附材料表面積增加，提升吸附效率，提供有別於膜或其他形式的吸附方法。將此種黏附於載體的方式運用到其他研究上，能有效減少化學品的使用和浪費。

三、**重金屬離子吸附暨檢測之循環系統**結合**即時檢測裝置、高效率吸附劑、生物可分解環保材料，和操作簡便循環系統**，此種應用概念可推廣於各種水質中重金屬離子的淨化處理。

捌、 參考資料

1. 行政院環境保護署(民 88 年)。放流水處理技術檢討-放流水標準平均值管制(計畫編號：EPA-88-U1G1-03-012)。
2. 瀋陽市環境檢測站(2008)。水質-銅的測定-分光分度法。
3. Domard, A., (1986), "pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan : application to Cu^{II}-polymer interactions."
4. Gautham P. Jeppu, T. Prabhakar Clement, (2012), "A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects.", *Journal of Contaminant Hydrology.*, 129–130, P.46–53
5. Guan-Huei Ho, Tong-Ing Ho, Kuo-Huang Hsieh, Yuan-Chi Su, Pi-Yao Lin, Jeng Yang, Kun-Hsiang Yang, Shih-Ching Yang, (2006), "Polyglutamic Acid Produced by *Bacillus subtilis* (natto): Structural Characteristics, Chemical Properties and Biological Functionalities.", *Journal of the Chinese Chemical Society.*, 53, P.1363-1384

6. Hsieh, C., Tsai, S., Wang, D., Chang, Y., Hsieh, H., (2005), “Preparation of γ-PGA/chitosan composite tissue engineering matrices.”, *Biomaterials.,* 26, P.5617

7. Karayannis, M.I.; Samios, D.N. and Gousetis, C.H.P., (1977), *Analytica Chimica Acta*, 93, P.275.

8. Muzzarelli, R. A. A., Rocchetti, R., (1985), “Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry.”, *Carbohydrate Polymer.,*5, P.461.

9. Saifuddin M. Nomanbhay, Kumaran Palanisamy, (2005), “Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal.”, *Electronic Journal of Biotechnology.*, 8, P.43-50

10. Udaybhaskar, P., Lyengar, L., Rao, A. V. S., (1990), “Hexavalent chromium interaction with chitosan.”, *J. Appl. Ploym. Sci.,* 39, P.739.

11. United States Environmental Protection Agency(1982). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. (EPA-600/4-82-055)

評語

將聚麩胺酸與幾丁聚醣兩種生物可分解之複合物質進行重金屬離子吸附之效果，研究內容豐富。後續可在題目中直接加入〝生物可分解〞以彰顯使用此兩個物質之目的。循環系統在不到 60 分鐘時，即已達到不錯之效果，因此不必延長至 2、3 個小時。

Novel Biodegradable Materials for Heavy Metal Removal: One-step Circulating System for Adsorption and Analysis

Lee, Hsin-Pei

Kaohsiung Municipal Kaohsiung Girls' Senior High School

Abstract

Heavy metal pollution in water has long been recognized as a serious environmental concern in Taiwan. Adsorption has been proved to be an excellent way to treat waste effluents, offering great feasibility and easy operation. Natural, biodegradable adsorbents were used in this study to develop a simple and effective circulating system for heavy metal adsorption and analysis. Cr(VI) and Cu(II) were chosen as target pollutants because they have been verified to be a public hazard in industrial wastewater; chitosan and C/P (chitosan/gamma-polyglutamic acid) complex were fabricated in the laboratory as adsorbents. To improve removal efficiency, chitosan and C/P complex were applied to porous foam, and vacuum-filtering was added. Furthermore, the theory of spectrophotometry was applied to establish a light dependent resistor (LDR) analysis method. Combining effective biodegradable adsorbents and the instant LDR analysis device, a one-step and instantaneous circulating system for adsorption and analysis was developed in which both cations and anions can be successfully adsorbed. Removal effect of the system under various conditions was also investigated and adsorption mechanisms of Cr(VI) and Cu(II) were discussed. Using chitosan and C/P foam for adsorption of 2.0 ppm Cr(VI) and 10.0 ppm Cu(II), a significant removal rate of 88.8 ~ 97.9% was observed in the batch study. The removal rate of 2.0 ppm Cr(VI) and 10.0 ppm Cu(II) with the system reached to 98.0 ~ 99.6% within 1.5 hrs. The efficient circulating system may provide a new, green and instant approach to effectively remove heavy metal ions in water.

Keywords: chitosan, gamma-polyglutamic acid, one-step circulating system

Introduction

Toxic heavy metal in water has caused serious environmental problems. Developing efficient treatments of heavy metal remains a significant issue. Various removal methods have been used, including chemical precipitation, ion exchange, and adsorption on activated carbon. Several limitations have been found. (Table. 1) [1] [2] Although adsorption has been proved to offer great feasibility, suitable adsorbents and effective applications are still being investigated. In addition, other than UV-visible and flame atomic absorption spectrophotometry, a simple and instant approach for detecting heavy metal ions in water has yet to be established.

I would like to find a better approach for heavy metal removal. Chitosan can be produced from chitin found in exoskeletons of crustaceans and cell walls of fungi. γ-polyglutamic acid (γ -PGA) is natural polymer from glutamic acid. (Fig. 1) Both biodegradable materials were used to fabricate effective adsorbents. Adsorption experiments were performed to investigate adsorption effect and mechanisms of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ). With biodegradable adsorbents and the establishment of LDR instant analysis device, a one-step circulating system (OCS) for adsorption and analysis was hence developed. OCS provides a green systematic way for efficient treatments of heavy metal.

Removal Methods	Chemical precipitation	Ion exchange resin	Adsorption on activated carbon
Limitations	1. High operational costs 2. Sludge pollution	1. Only targets at specified substances 2. Contains benzene	1. Not effective enough

Table 1 Limitations of heavy metal removal methods

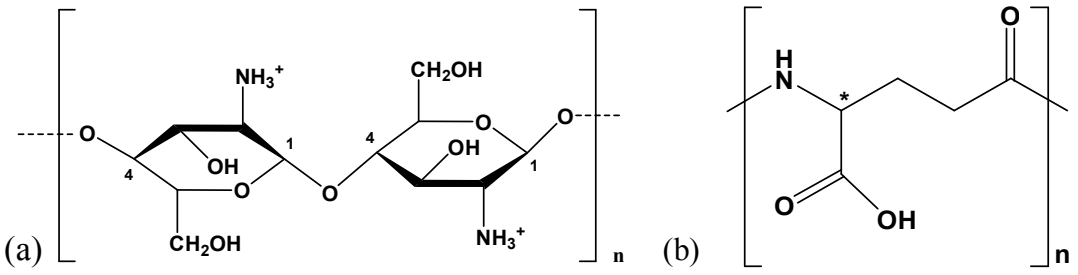


Figure. 1 Molecular structure of (a) chitosan (b) γ-PGA

Materials and Methods

Determining Adsorbents and Heavy Metal

Chitosan with a deacetylation percentage of approximately 90% and Na^+ form of γ-PGA were used for making into biodegradable adsorbents.

Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ), ionic forms of that in aqueous solution are anionic and cationic respectively, were chosen for investigation. Potassium dichromate and copper sulfate pentahydrate were dissolved into standard solution.

Preparation of Adsorbents

Chitosan (CH)

1. CH membranes

The solution of CH was made by dissolving 10.0g CH powder in 500.0mL 0.1M acetic acid solution in distilled water. Then 10.0mL of the pale yellow solution was poured into a petri dish. It was dried naturally at room temperature until a membrane (about 0.2g) was formed.

2. CH foam

Porous foam was cut in 13.0cm length, 3.5cm width and 0.5cm height. The cut foam was soaked into the solution of CH. Then it was taken out to dry at room temperature. The solution of CH was brushed on the foam to make sure it was evenly applied.

Chitosan/γ-PGA (CP)

1. Wet CP

First the solution of γ-PGA was prepared by dissolving 10.0g γ-PGA in 500.0mL distilled water. Then 5.0mL solution of CH and γ-PGA each was continually mixed until a white complex was formed. The complex was compressed to leave out surplus water.

2. Dry CP

Wet C/P was dried at 100℃ in a thermostat drier for 12 h. It was then crushed into powder with a coffee grinder.

3. CP foam

The cut foam was first soaked into the solution of CH and then into the solution of γ-PGA. The foam with complex applied was compressed to leave out surplus water. It was intensively washed with distilled water to remove unreacted adsorbents.

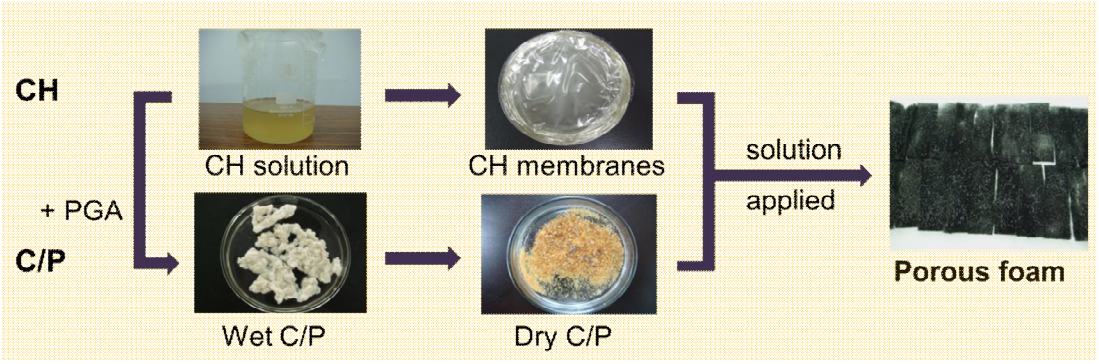


Figure. 2 Procedures of preparation of adsorbents

Analysis by Spectrophotometry

Cr(Ⅵ): For preparation of 25.0mL samples of different concentrations, acidification was made by adding 5.0mL 0.25 M sulfuric acid. Then 0.5mL color agent [0.5%(g/mL) 1,5-diphenylcarbazide dissolved in acetone] was added to each sample, which was measured at the wavelength of 540nm.

Cu(Ⅱ): For preparation of 25.0mL samples of different concentrations, 1.5mL hydroxylamine hydrochloride, 3.0mL sodium citrate, 3.0mL buffer [40%(g/mL) solution of sodium acetate] and 1.5mL color agent [0.2%(g/mL) 2,9-dimsethyl-1,10-phenanthroline dissolved in methanol] were added. Each sample was measured at the wavelength of 460nm.

A UV-visible spectrophotometer was used for measurements of absorbance. Calibration curves of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) were made with absorbance verses concentration. (Figure. 3)

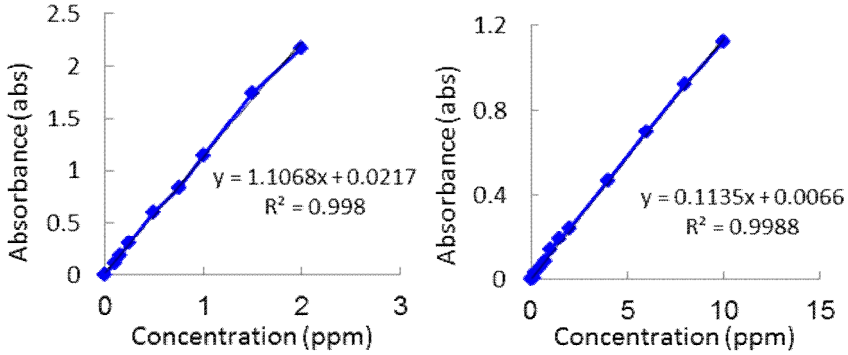


Figure. 3 Calibration curves of (a) Cr(Ⅵ) (b) Cu(Ⅱ)

Adsorption Experiments

Optimization of Adsorbents for Adsorption

1. CH

For optimization of chitosan for adsorption, five forms investigated are listed in the following: (A) CH membranes immersion

(B) CH membranes with filtering

(C) CH membranes with vacuum-filtering

(D) CH foam immersion

(E) CH foam with vacuum-filtering

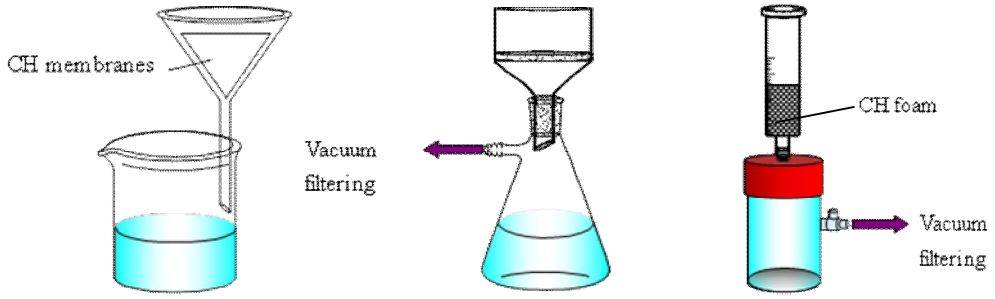
(A) CH membranes were immersed into 100.0mL 2.0ppm $Cr(VI)_{(aq)}$ and 10.0ppm Cu(Ⅱ) at 30℃ at pH6.5 at selected time intervals(1, 2, 3, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240min).

(B) CH membranes were set as filter papers to adsorb 50.0mL 2.0ppm $Cr(VI)_{(aq)}$ and 10.0ppm Cu(Ⅱ) (Figure. 4a).

(C) CH membranes were set as filter papers with vacuum-filtering for 20 times to adsorb 50.0mL 2.0ppm Cr(Ⅵ) and 10.0ppm Cu(Ⅱ) (Figure. 4b).

(D) Procedure (A) was followed by changing CH membranes to foam.

(E) Procedure (C) was followed by changing CH membranes to foam(Figure. 4c). (Details of the vacuum-filtering device are described later.)



a. CH membranes with filtering

b. CH membranes with vacuum-filtering

c. CH foam with vacuum-filtering

Figure. 4 Setup of adsorption experiments

2. CP

For optimization of CP for adsorption, four forms investigated are listed in the following: (A) Wet CP

(B) Dry CP

(C) CP foam immersion

(D) CP foam with vacuum-filtering

(A) 0.2g wet CP was immersed into 100.0mL 2.0ppm Cr(Ⅵ) and 10.0ppm Cu(Ⅱ) at 30℃ at pH6.5 at selected time intervals(3, 10, 30, 60, 120, 180, 240min).

(B) Procedure (A) was followed by changing wet CP to dry CP.

(C) Procedure (A) was followed by changing wet CP to CP foam.

(D) CP foam was vacuum-filtered for 20 times to adsorb 50.0mL 2.0ppm Cr(Ⅵ) and 10.0ppm Cu(Ⅱ).

Adsorption results were analyzed by UV-visible spectrophotometry.

Parameter-dependent Adsorption

Adsorption experiments of CH membranes [1(A)] and C/P foam [2(C)] in the *optimization of adsorbents for adsorption* were performed to investigate the influence of different dependent parameters—temperature, pH, and concentration. In the concentration experiment, Langmuir isothermal model was used to discuss adsorption mechanisms.

System Design

The system for adsorption and analysis went through three generations. Generation 1—*vacuum filtering device* was used throughout the experiments of 1(E) and 2(D) in the *optimization of adsorbents for adsorption.* Then batches of adsorbents were connected with tubes and a pump to develop a circulating system (Generation 2). For generation 3, a *LDR analysis device* was added.

Vacuum Filtering Device

Two pieces of CH or CP foam as one unit was placed into a syringe. The syringe was connected to a plastic can for vacuum filtering. A T valve was adhered on the side of the can to control the entry of the solution. (Figure. 5)

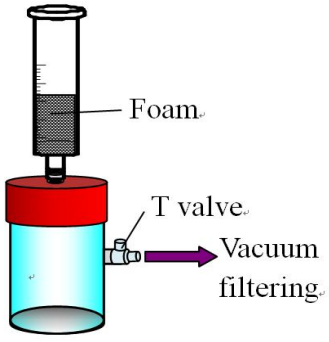


Figure. 5 Setup of vacuum filtering device

LDR Instant Analysis Device

LED is the source of light, which is absorbed by the solution. As the solute concentration drops, the penetrated light increases, and thus the resistance of LDR (light dependent resistor) rises. The multimeter was used to detect resistance.

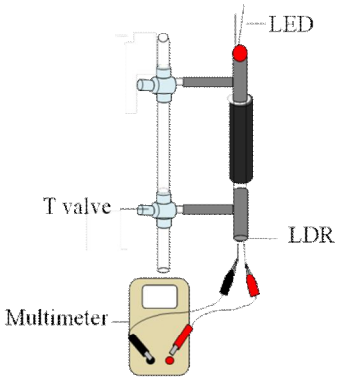


Figure. 6 Setup of LDR analysis device

One-step Circulating System (OCS)

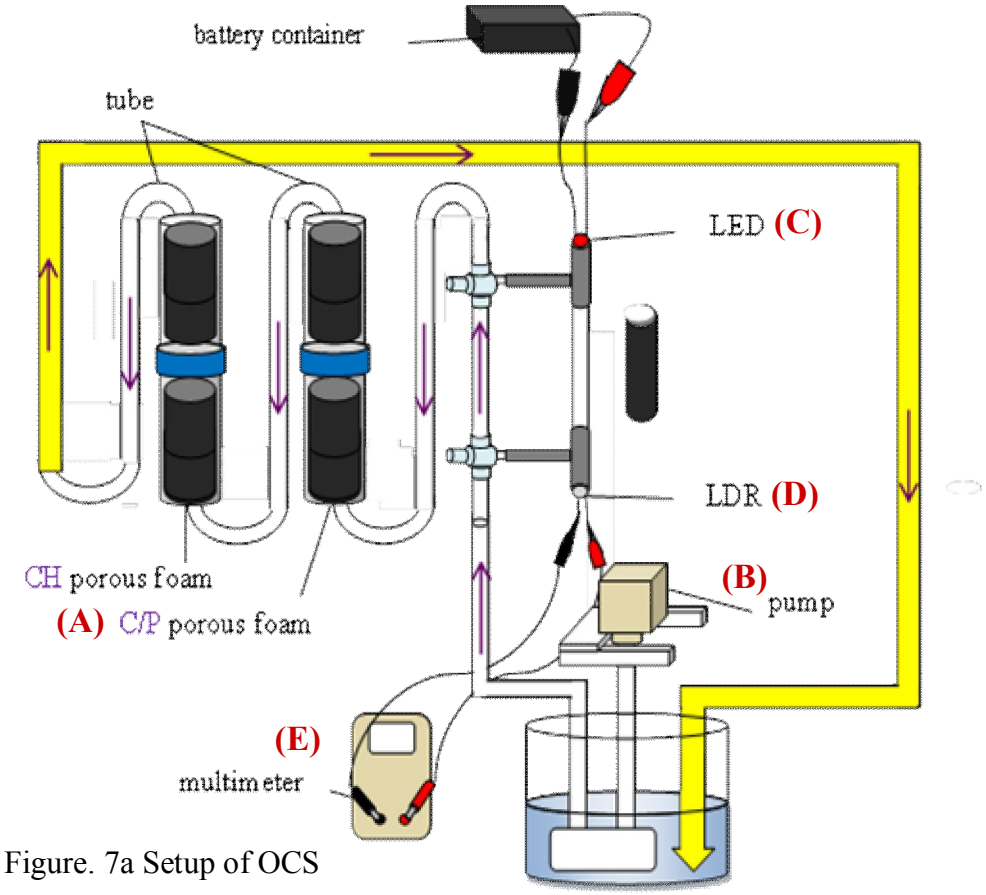


Figure. 7a Setup of OCS

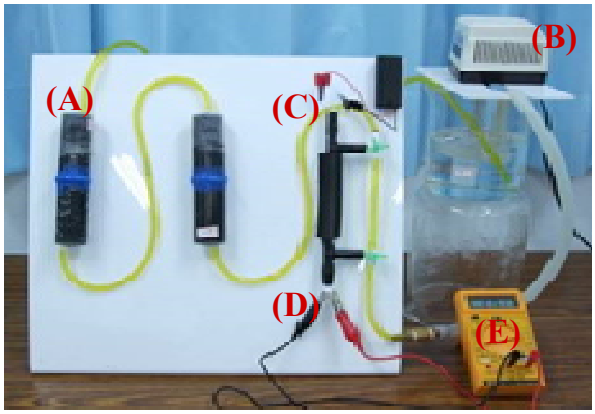


Figure. 7b Photo of OCS

(A) Biodegradable adsorbents

(B) Pump

(C) LED

(D) LDR

(E) Multimeter

Results and Discussion

A. Biodegradable Adsorbents

1.1 Optimization of CH for Adsorption

As shown in Figure. 9a, the remaining percentage of 2.0ppm Cr(Ⅵ) and 10.0ppm Cu(Ⅱ) adsorbing on CH membranes was near to 10% and 48% respectively. Although adsorption by *CH membranes immersion* was proved to be effective, adsorption time of 3 and 4 hours showed low efficiency.

Thus numerous ways for different CH adsorption forms have been attempted to improve efficiency. As shown in Figure. 9b, better adsorption in *CH membranes with filtering* was observed because same amount of solution could contact with more surface area of membranes at one time. However, the speed of solution passing membranes was not fast enough. Vacuum-filtering was operated to improve efficiency, but membranes were easily ruptured. Thus Figure. 9b shows that the remaining percentage of 2.0ppm Cr(Ⅵ) and10.0ppm Cu(Ⅱ) was only 65.30% and 93.31% respectively by *CH membranes with vacuum filtering.*

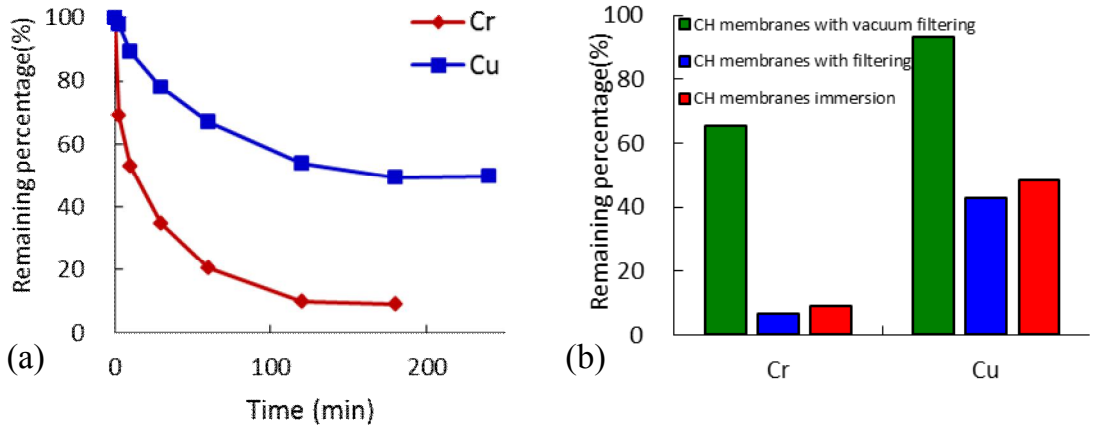


Figure. 9 (a) CH membranes adsorption with time.
(b) Adsorption effect of CH membranes, CH membranes with filtering, and CH membranes with vacuum-filtering.

Instead of membranes, ideal materials for CH adsorption were used. Porous foam with CH applied provided more space contact with solution. *CH foam immersion* showed effective adsorption in Figure. 10a. *CH foam with vacuum filtering* was operated by hand with my own-designed device. As shown in Figure. 10b, efficient

adsorption was observed after vacuum filtering for 20 times. The remaining percentage of 2.0ppm $Cr(VI)_{(aq)}$ and 10.0ppm $Cu(II)_{(aq)}$ could reach to 2.08% and 11.23% respectively. The whole manual operation took 90 minutes.

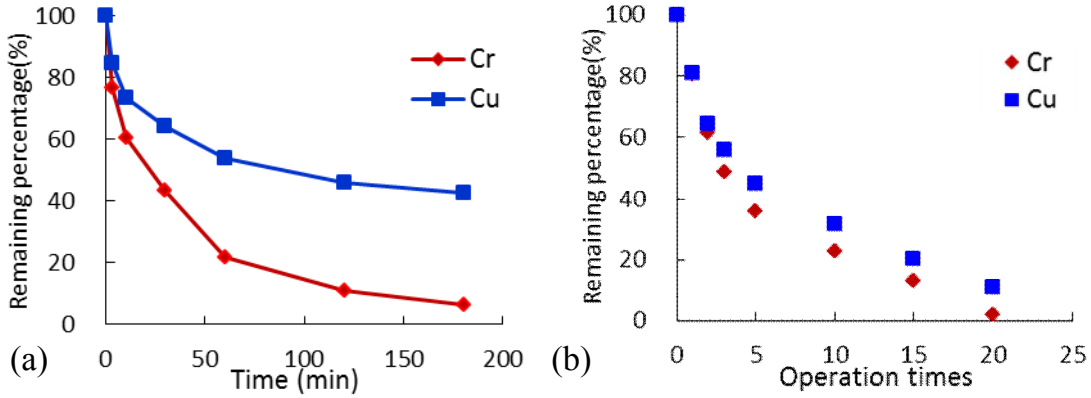


Figure. 10 (a) CH foam adsorption with time.
(b) CH foam adsorption with vacuum-filtering in different operation times.

1.2 Optimization of CP for Adsorption

γ-PGA was added to CH in hope of increasing adsorption ability of Cu(Ⅱ). The C/P complex was investigated in wet and dry form. As shown in Figure. 11a, remaining percentages of both wet and dry CP were high, mostly more than 50%. It was speculated that the lump shape of *wet CP* provided little contact space with the solution, resulting in poor adsorption. Although *dry CP* was powder, a great deal of CP would be required for the dry form to reach certain effects, and this may be costly for adsorption.

Similarly, CP was applied to porous foam. CP foam, with larger contact space with the solution, adsorbed better. Figure. 11a shows that the remaining percentage of 2.0ppm $Cr(VI)_{(aq)}$ and 10.0ppm $Cu(II)_{(aq)}$ was 40.22% and 22.41% respectively by *CP foam immersion.* As shown in Figure. 11b, the remaining percentage of 2.0ppm $Cr(VI)_{(aq)}$ and 10.0ppm $Cu(II)_{(aq)}$ could reach to 7.05% and 4.80% respectively by *CP foam with vacuum filtering.* The adsorption process was of high efficiency, taking 90 minutes.

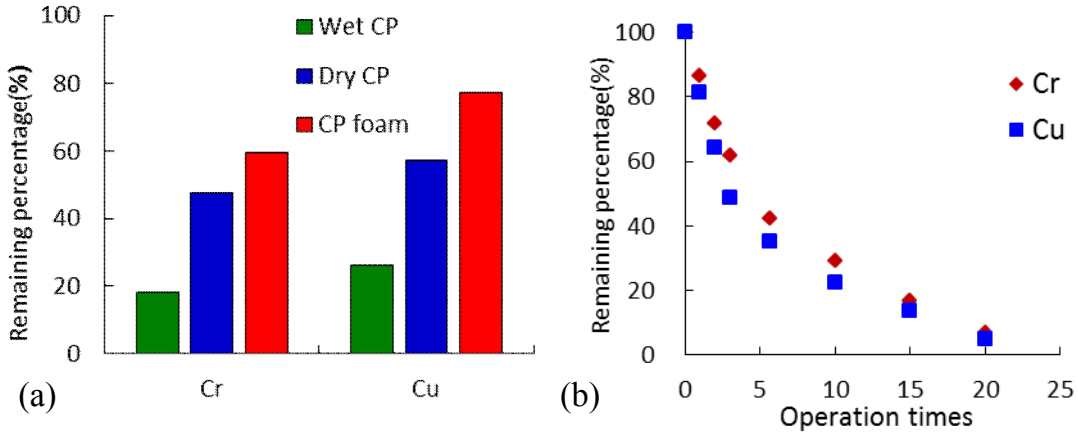


Figure. 11 (a) Adsorption effect of wet CP, dry CP and CP foam.
(b) CP foam adsorption with vacuum filtering in different operation times.

Summary 1

Optimization of biodegradable adsorbents for adsorption is**:**

(a) ***CH foam with vacuum filtering*** **(b)** ***CP foam with vacuum filtering***

Little consuming time and cost for better adsorption was achieved. It was also observed that CH and CP each showed different priorities of adsorbing Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) as shown in Figure. 12. This was interesting for later investigation.

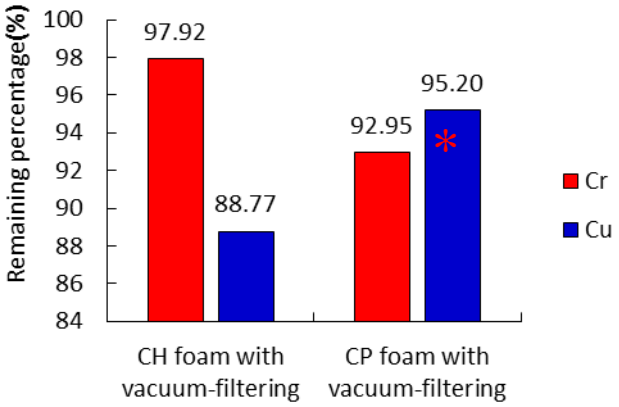


Figure. 12 Comparison of CH foam and CP foam with vacuum filtering.

2.1 Parameter-dependent Adsorption on CH

(1) 30℃ was found to be the optimum temperature for adsorption when considering both adsorption capacity and velocity.

(2) In the pH experiment, Figure. 13 shows that best adsorption of Cr(Ⅵ) occurred at pH3, and best adsorption of Cu(Ⅱ) occurred at pH7.

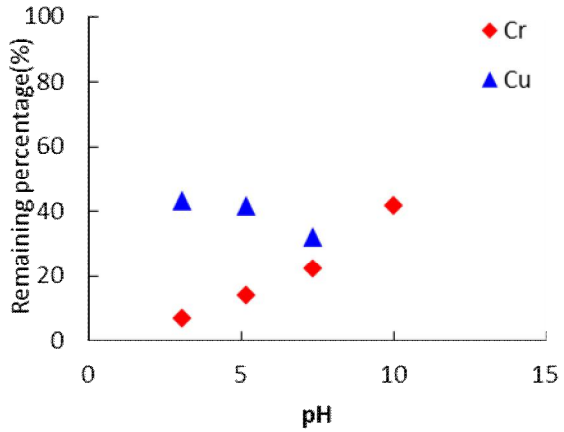


Figure. 13 CH adsorption on different pH of Cr(Ⅵ) andCu(Ⅱ)

(3) In the *concentration* experiment, equilibrium data was analyzed with Langmuir isotherm models to simulate adsorption modes. The Langmuir model could be described in the following equation,

$$X = \frac{X_{max} KC}{1 + KC} \quad \text{or} \quad \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{max}} C + \frac{1}{X_{max} K}$$

where X(mg/g) is the amount of solutes adsorbed by adsorbents, C(mg/L) is the equilibrium solute concentration, and K is a constant related to the energy of adsorption. Langmuir adsorption isotherms of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) on chitosan are shown in Figure. 14. High R^2 of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) (more than 0.85) was observed, indicating that adsorption Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) on CH fit the Langmuir Isotherm well. The maximum capacity of the former calculated was 2.89mg/g (0.056mmol/g), and of the latter was 2.42mg/g (0.038mmol/g).

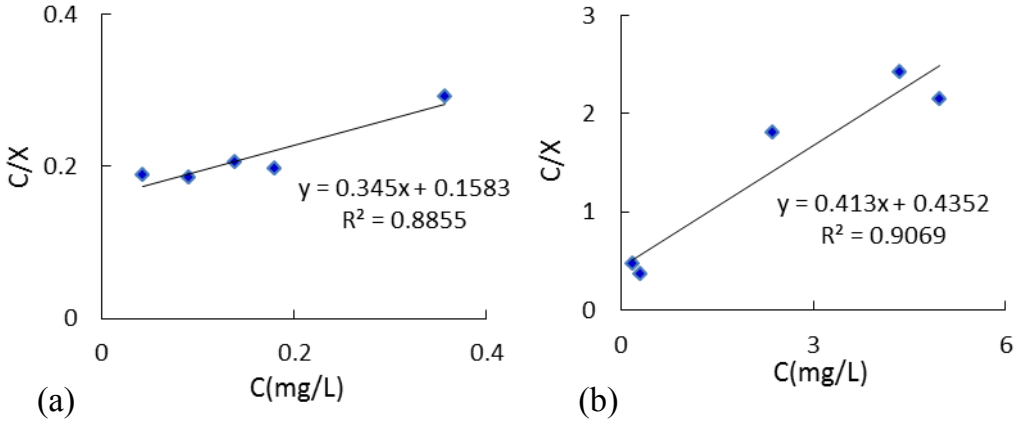


Figure. 14 CH adsorption linear plots of C/X versus C (a) Cr(Ⅵ) and (b) Cu(Ⅱ)

The results in Figure 13 and 14 may be discussed in the following. Because of the equation: $-NH_2 + H^+ \leftrightarrows -NH_s^+$ (1) occurred on CH, pH effects on adsorption can be observed.

For anions like $Cr_2O_7^{2-}$ (predominance species of Cr(Ⅵ) below pH 7), main mechanism of adsorption could be the electrostatic attraction between the anionic group and $-NH_3^+$ on CH (Figure. 15a). Consequently, when pH value decreases, reaction (1) is shifted to the left, resulting in better adsorption of $Cr_2O_7^{2-}$. [3]

For cations like Cu^{2+}, CH usually forms chelation with metal ions using lone pairs on –OH and $-NH_2$ functional group (Figure. 15b). When pH value increases, reaction (1) is shifted to the right, resulting in better adsorption of Cu_2^+. [4]

However, in normal conditions, the adsorption environment would be neutral or acidic because a majority of metal ions precipitate when pH value is higher than 7. According to pK_a of CH which ranges from 6.3 to 7.2 (Sorlier. Et. Al.), it means that more chitosan-NH_3^+ form could exist. This can explain lower adsorption capacity of Cu(Ⅱ) and demonstrate the priority to adsorbing Cr(Ⅵ) on CH.

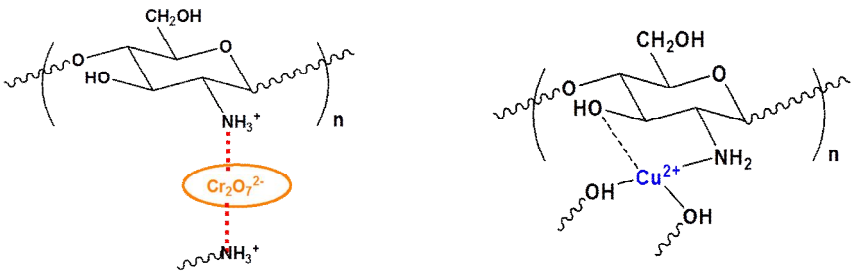


Figure. 15 Main mechanisms of CH adsorbing (a) Cr(Ⅵ) (b) Cu(Ⅱ) below pH 7

2.2 Parameter-dependent Adsorption on Chitosan/ γ-PGA

(1) 30℃ was found to be the optimum temperature for adsorption when considering both adsorption capacity and velocity.

(2) In the pH experiment, Figure. 17 shows that best adsorption of Cr(Ⅵ) occurred at pH3, and best adsorption of Cu(Ⅱ) occurred at pH7.

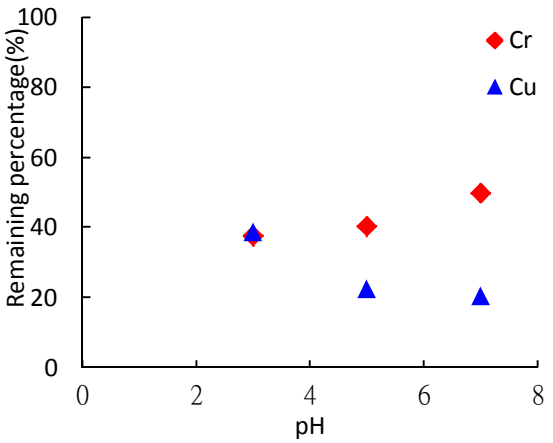


Figure. 16 CP adsorption on different pH of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ)

(3) In the *concentration* experiment, Langmuir adsorption isotherm of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) on chitosan are shown in Figure. 18. R^2 of Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) were more than 8.5 in the Langmuir linear plots. indicating that adsorption Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ) on CH fit the Langmuir Isotherm well. The maximum capacity of Cu(Ⅱ) calculated was 3.61mg/g (0.057mmol/g), matching the excellent adsorption capacity of Cr(Ⅵ) on CH (0.056mmol/g).

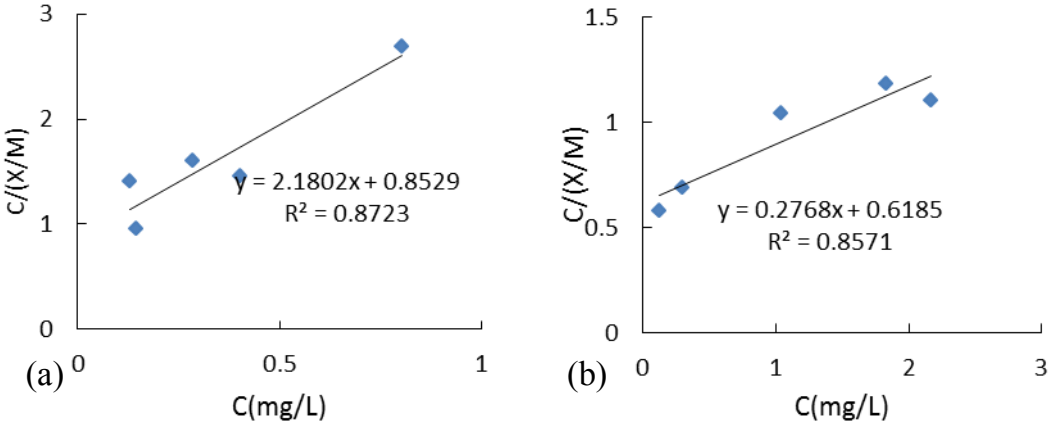


Figure. 17 CP adsorption linear plots of C/X versus C (a) Cr(Ⅵ) and (b) Cu(Ⅱ)

The results in Figure. 16 and 17 may be discussed in the following. Adsorption of Cr(Ⅵ) declined probably because there are less NH_3^+ groups after combing with γ -PGA. (Figure. 18a) Adsorption of Cu(Ⅱ) improved greatly due to the existence of COO^- groups on γ-PGA (Figure. 18b), especially at pH7, when NH_2 groups on chitosan increase as well. The equation that mainly involved in adsorption was proposed as: $-COO^- + H^+ \leftrightharpoons COOH$. Since the pKa of γ carboxyl group on γ-PGA is 4.3~4.5, which means there are a great deal of –COO- existed even when pH value is lower than 7, this makes the complex to be a more effective material for Cu(Ⅱ) adsorption than CH.

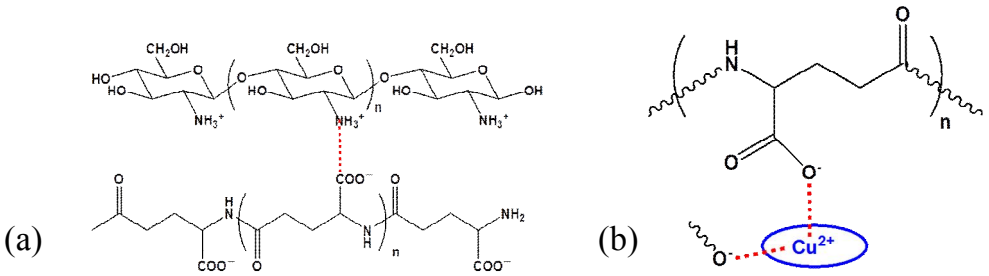


Figure. 18 (a) Combining structure of CP

(b) Main mechanisms of the γ -PGA part adsorbing Cu(Ⅱ) above pH 3.

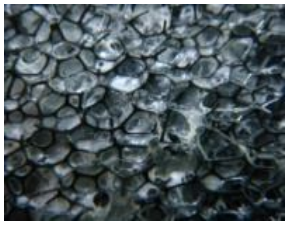


Figure. 19 CP foam fabricated in the study.

Summary 2

Due to the functional groups on CH and CP, two kinds of biodegradable materials were successfully fabricated to be suitable for **removing heavy metal in different ionic charges**.

B. System for Adsorption and Analysis

In part A, biodegradable adsorbents—CH foam and C/P foam were optimized and investigated. They were then applied for studies of systematic adsorption.

1. System development

(1) Generation 1— vacuum filtering device

Problem: In the adsorption experiments, CH and C/P foam were effective adsorbents but the process took a lot of time.

Solved: Vacuum filtering raised adsorption efficiency.



Figure. 20 photo of G1

(2) Generation 2— circulating system

Problem: G1 had to be operated repeatedly by hand, which may bring inconvenience and limitation of operation times.

Solved: Circulation was added to complete automatic adsorption.



Figure. 21 photo of G2

(3) Generation 3— OCS (one-step circulating system)

Problem: G2 achieved adsorption efficiency and practicality, but complicated analysis by spectrophotometry still could not be instantly made.

Solved: A LDR analysis device was added to detect heavy metal ions in water simultaneously.

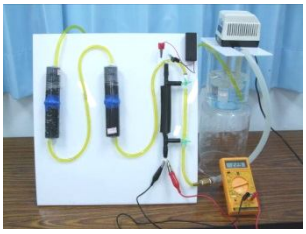


Figure. 22 photo of G3

2. Establishing LDR Analysis Method

The color of LED light should be determined by considering better linear relation and sensitivity between light absorbance (concentration) and resistance. Results showed that the best color for Cr(Ⅵ) was blue, and for Cu(Ⅱ) was yellow. Since the resistance is proportional to the solute concentration, calibration curves could be made. (Figure. 24) When the resistance detected by the multimeter was obtained, the concentration of heavy metal could be calculated instantly with the calibration curves.

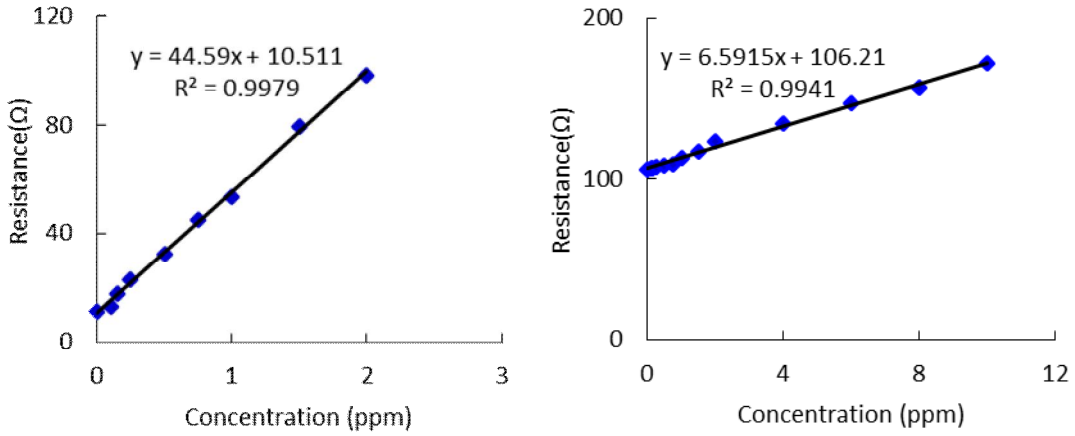


Figure. 23 Calibration curves by LDR analysis of (a) Cr(Ⅵ) and (b) Cu(Ⅱ)

3. *System Effect*

CH was excellent at adsorbing Cr(Ⅵ) and C/P mainly adsorbed Cu(Ⅱ). As shown in Figure. 25, the combination of the two materials in batches was proved to be effective. The remaining percentage of Cr(Ⅵ) was 0.046% after 2 hours and of Cu(Ⅱ) was 0.074% after 3 hours. The result also shows that the removal rate greatly increased with time. The removal rate reached to up to 96% within an hour, showing high efficiency for adsorption.

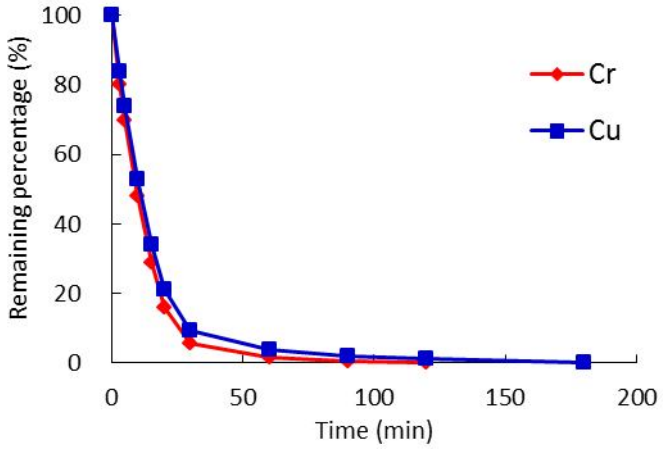


Figure. 24 Adsorption of OCS

Summary 3

Three generations of development brought to OCS for adsorption and analysis. The advantages of the system were: **(1) environmental friendly (2) economically feasible (3) simple to operate and (4) highly efficient.**

Conclusions

Table 2 Comparison of the heavy metal removal methods in the study

Methods / Metal ions	CH membrane immersion	CH foam vacuum filtering	CP foam vacuum filtering	OCS
2.0ppm Cr(Ⅵ)	91.00%	97.92%	92.95%	**99.96%**
10.0ppm Cu(Ⅱ)	51.30%	88.77%	95.20%	**99.93%**

1. Biodegradable adsorbents fabricated in the study, CH and CP foam, were effective at removing Cr(Ⅵ) and Cu(Ⅱ), respectively. CP increased Cu(Ⅱ) adsorption up to 50% compared to CH.
2. From immersion, vacuum filtering to the circulating system, OCS developed in the study provided a green, simple, low-cost and instant approach for efficient adsorption and analysis of heavy metal ions in water.

In the system, biodegradable materials—CH and CP foam, and the LDR analysis device were used to synchronize adsorption and analysis for heavy metal. OCS could deal with a variety of heavy metal ions, meanwhile required simple operation and showed high adsorption efficiency. The systematic greener removal method developed in the study may be significant for further applications in heavy metal treatments.

Bibliography

1. I. Ali, V.K. Gupta, (2007), “Advances in water treatment by adsorption technology”, Nature Protocols, 1, P 2661-2667.

2. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P.L. Cloirec(2002), “Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies, Environ. Sci. Technol., 36, P 2067-2073.

3. Udaybhaskar, P., Lyengar, L., Rao, A. V. S.(1990), “Hexavalent chromium interaction with chitosan”, J. Appl. Ploym. Sci., 39, P 739.

4. S. Hasan, T. K. Ghosh, D. S. Viswanath, V. M. Boddu(2008), “Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(Ⅱ) adsorption capacity”, Journal of Hazardous Materials, 152, P 826-837.