

# 中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 環境學科

團隊合作獎

052604

蝦包了！鐵之呼吸—磁性粒子清除水汙染

學校名稱：國立屏東高級中學

作者：  高二 王耕宥  高二 孫奇睿  高二 蔡承熹	指導老師：  羅俊彥
---	------------------

關鍵詞：水汙染、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子、幾丁聚醣

## 壹、摘要

我們製備了兩種再生材料，用於去除水中污染物：一、將鐵鏽轉化成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，此粒子可以有效率地吸附水溶液中的磷酸鹽(10 分鐘可達 85.5% 的去除率)，且在酸性條件下 ( $\text{pH} = 4$ ) 有最佳的效果。吸附後粒子取至鹼性的水溶液 ( $\text{pH} = 13$ ) 中，磷酸鹽即可脫附分離。二、由蝦殼中提煉幾丁聚醣並將其包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，此種粒子則是針對水溶液中銅離子進行有效率的吸附(5 分鐘可達 80% 的去除率)。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在水溶液 ( $\text{pH} = 4.7$ ) 中吸附銅離子後，將吸附後的粒子轉移至 6 M 氫氧化鈉水溶液或濃氨水中，銅離子可脫附分離。

## 貳、研究動機

基礎化學(二)的上課內容中，提到了綠色化學的概念，於是我們開始思考日常生活中有什麼廢棄物可以進行再利用，再製成有用途的材料。在那之後，又有位同學提到之前看了一個日本節目叫”環保綜藝池水抽光好吃驚”：一個團隊接受各地清理水池的請求，方法是先把水池抽乾再來進行清理，當時看的那一集，那個團隊花了共 3 天 3 夜才把水池清理乾淨，這時我們又開始思考有沒有能更簡單有效的方法來處理水污染問題。就這樣，開啟了我們的研究之路……

## 參、研究目的

- 一、開發製程：利用生鏽鐵製品製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子。
- 二、利用廢棄蝦殼製備幾丁聚醣，並進一步將幾丁聚醣包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，製得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。
- 三、探討  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子對於磷酸鹽類與銅離子的吸附效果，並開發出快速清除水污染之清除流程。
- 四、利用 pH 值的改變或脫附劑，將吸附於磁性粒子上的磷酸鹽或銅離子進行分離脫附。

## 肆、研究設備及器材

- 一、加熱攪拌器
- 二、25mL、50mL、100mL、250mL、500mL、1000mL 燒杯
- 三、IR 紅外線光譜儀(Agilent Technologies Cary 630 FTIR)
- 四、20ml、30ml、50ml 樣品瓶

- 五、鹽酸
- 六、氫氧化鈉
- 七、硫酸
- 八、酒石酸銻鉀
- 九、純水
- 十、維生素 C



圖一、UV 分光光度計

- 十一、抽濾漏斗
- 十二、鉬酸鉍
- 十三、烘箱
- 十四、生鏽衣架
- 十五、蝦殼
- 十六、UV 分光光度計(UH5300)



圖二、試管震盪器

- 十七、試管振盪器(VM-2000)
- 十八、醋酸
- 十九、酒精

- 二十、丙酮
- 二十一、磷酸二氫鉀
- 二十二、硫酸銅
- 二十三、抽氣櫃
- 二十四、強力磁條、強力磁鐵
- 二十五、保鮮膜、鋁箔紙



圖三、(左)針筒 (右)針筒過濾器

- 二十六、電子天秤
- 二十七、滴管
- 二十八、洗滌瓶
- 二十九、老虎鉗

三十、秤量紙

三十一、針筒

三十二、針筒過濾器(過濾孔徑  $0.22 \mu\text{m}$ )

## 伍、研究過程或方法

### 一、研究背景

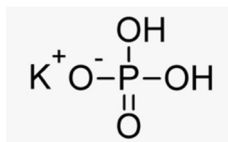
#### (一) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由  $\text{FeO}$  與  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  組成，其中含有  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$ ，推測  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  應可與富含孤電子對的分子或離子(根)產生作用力，理由如下：

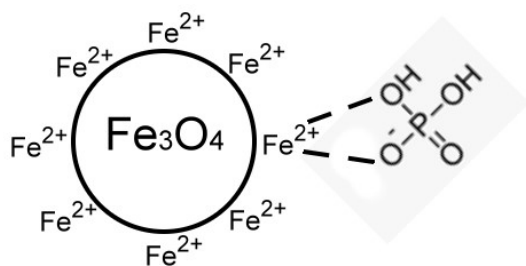
(1) 藉由  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  的空價軌域與外來的孤電子對形成配位共價鍵或

(2)  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Fe}^{3+}$  與分子或離子(根)之間產生正負電吸引力或凡得瓦力，因此進一步推測  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子可吸附與去除水溶液中的磷酸鹽類。

我們選擇磷酸二氫鉀水溶液模擬含磷酸鹽類、優養化的水溶液，探討我們所製備的材料是否可有效地去除其中的磷酸鹽類。磷酸二氫根結構式與吸附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面示意圖如下：



圖四之 1、磷酸二氫鉀 (註:氧原子上具有數對孤對電子對)



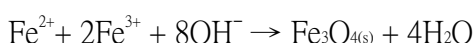
圖四之 2、磷酸二氫根吸附於  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面

又因  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有磁性，在吸附磷酸二氫根後，可輕易地以外加磁場將  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /磷酸二氫根磁性粒子從水溶液中分離出來，完成清除的程序。

2. 為何選擇鐵鏽進行化學反應，製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子？

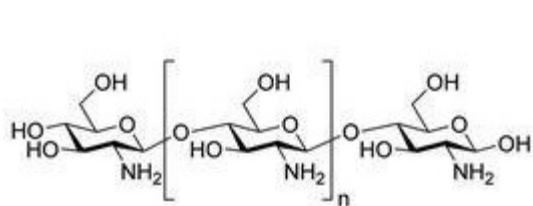
在日常生活中隨處可見生鏽鐵製品廢棄物，隨手可得，零成本。若能加以再製利用，符合現今環保潮流與綠色化學精神。

實驗室中最常見製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子的方法是採用共沉澱法：以  $\text{FeCl}_3$  及  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  作為前驅物，分別提供  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  離子參與反應，並加入氫氧化鈉產生共沉澱反應，形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子。然而我們在上化學課時，老師提及鐵的生鏽過程是一種氧化還原反應，可以得到  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ；而在水和氧氣充足的條件下， $\text{Fe}(\text{OH})_2$  可再進一步反應生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。換句話說，鐵鏽內即含豐富的  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  離子，利用鹽酸，溶出鐵鏽中的  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  離子，即可進一步混合氫氧化鈉或氨水進行反應，產生共沉澱形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，反應式如下：

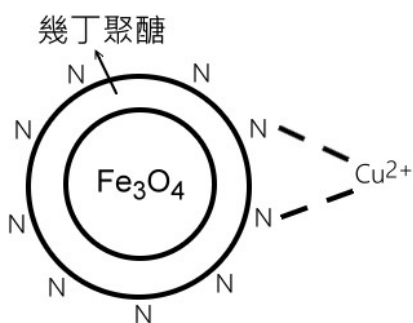


## (二) 幾丁聚醣

幾丁聚醣結構中，氮原子與氧原子上皆具有孤對電子對，推測應可利用與上述相同的原理(配位共價鍵、正負電吸引力、凡得瓦力)吸附水溶液中的重金屬陽離子，如  $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$ ...等。於是我們將利用酸鹼改變的過程，使幾丁聚醣先行溶解於醋酸，混合  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子後裝入噴灑器中，噴進氫氧化鈉水溶液中使幾丁聚醣固體再行析出(幾丁聚醣可溶解於硫酸、有機酸及弱酸水溶液，不溶於水或鹼液)，讓幾丁聚醣強行包附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，製得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，進而用於吸附水溶液中的重金屬離子。吸附後，仍可輕易地以外加磁場將  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子從水溶液中分離出來，完成清除的程序。示意圖如下：



圖五之 1、幾丁聚醣結構式



圖五之 2、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附銅離子

### (三) 比色法

先行檢測物質在紫外/可見光波長範圍內的最大吸收波長，再將此一物質配製成已知濃度的標準溶液，以最大吸收波長的光進行照射，分別測出吸收度。利用吸收度為 y 軸座標，濃度為 x 軸座標作出線性回歸曲線，此回歸曲線稱為檢量線。(p.s. 濃度太大時，吸收度與濃度會偏離線性關係。吸收度與濃度的相關係數需為 0.99 以上。)測定未知濃度的此物質水溶液吸收度，並將此吸收度內插至上述檢量線，即可求出溶液濃度。

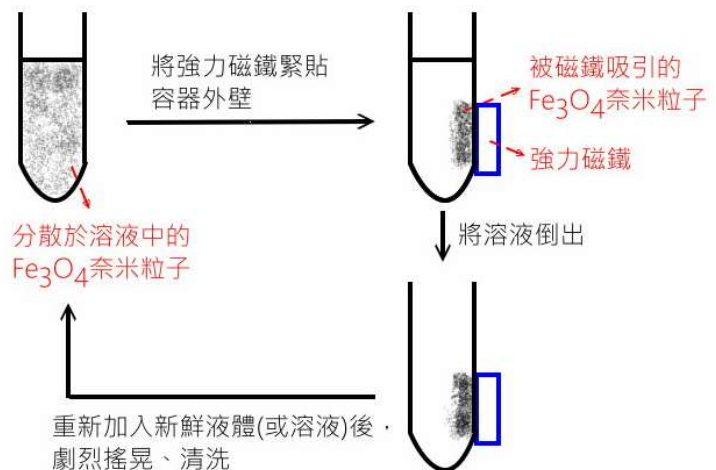
## 二、研究過程

### (一) 製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子

1. 在 500 mL 的燒杯中置入生鏽衣架鐵條、200 mL，2 M 鹽酸，攪拌反應 2 小時後，取出生鏽鐵條。
2. 在取出生鏽鐵條後的溶液中加入 50 mL，14% 氨水，繼續攪拌反應 3 小時，反應後即可生成黑色沉澱物，即為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子。
3. 取強力磁鐵將粒子吸至燒杯底部，待沉澱完全後倒掉廢液，再加入純水劇烈搖晃清洗，以上述清洗過程清洗  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子數遍後(如圖七，研究中所製備反應或吸附後的磁性粒子材料均以此相同流程清洗)，將其放入烘箱以  $120^\circ\text{C}$  烘乾，得乾燥  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子待用。



圖六、(上)鏽蝕鐵衣架



圖七、清洗磁性奈米粒子的流程

### (下)將衣架裁剪為數段鏽蝕鐵條作為反應物

### (二) 製造幾丁聚醣

1. 將蝦殼加入 300 mL，2 M 鹽酸中，攪拌、反應約 24 小時，以溶解、去除蝦殼中的  $\text{CaCO}_3$ 。

2. 用純水清洗反應後的蝦殼數遍後，將其置入 300 mL 丙酮中攪拌、反應約 24 小時，以溶解、去除蝦殼中的蝦紅素。
3. 用純水清洗反應後的蝦殼數遍，將其置入 300 mL，2 M 氫氧化鈉溶液中，並於 85°C 下攪拌、反應約 24 小時，以溶解、去除蝦殼中的蛋白質。最終可得白色半透明的產物，即為幾丁質。
4. 用純水清洗幾丁質數遍，將幾丁質置入 300 mL，重量百分濃度 60%的氫氧化鈉溶液中，並於 90°C 下攪拌、反應約 24 小時，即可反應製得幾丁聚醣。以丙酮及純水輪流清洗數次，放入烘箱以 70 度烘乾後待用。

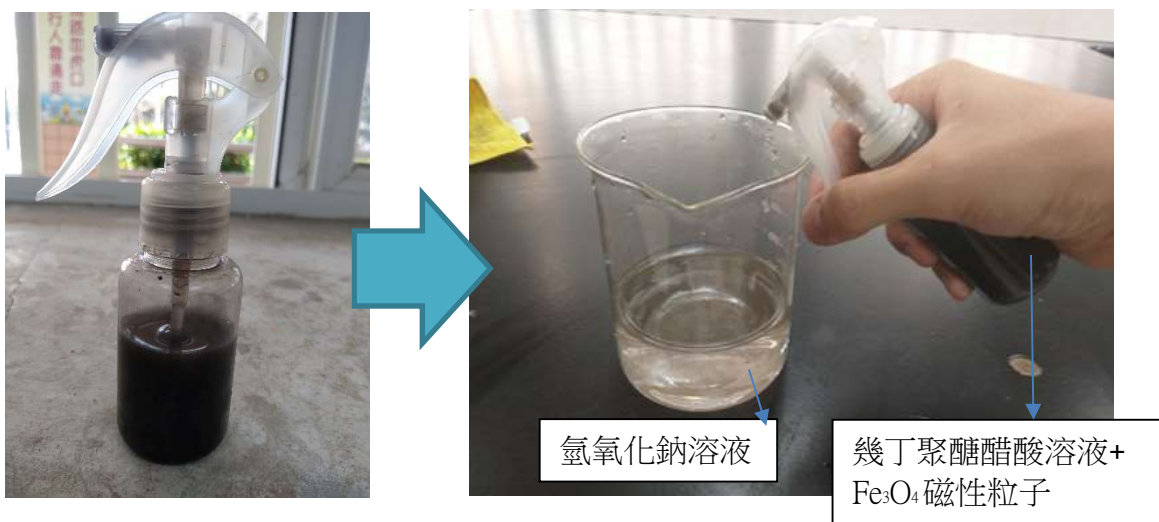
(三) 於  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面包覆幾丁聚醣

1. 方法一：

將 0.4g 幾丁聚醣溶解進 1 L，重量百分濃度 1% 醋酸溶液中，再加入 1.5 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子後攪拌、反應約 24 小時，接著以純水進行清洗，乾燥後得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。

2. 方法二：

將 0.4 g 幾丁聚醣溶解在 100 mL，重量百分濃度 1%醋酸中，再加入 1.5 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，混合均勻後以噴霧器噴灑進 800 mL，0.1 M NaOH 溶液中，攪拌、反應 20 分鐘後，即得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，如下圖所示。以純水清洗粒子後，置於烘箱中以 90 度烘乾，將其搗碎待用。



圖八、以方法二製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子

以紅外線吸收光譜儀測量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子和幾丁聚醣之紅外線光譜，並進行比較。

#### (四) 製作磷酸二氫鉀標準溶液檢量線

1. 先取 0.2197 g 無水磷酸二氫鉀溶解進 1 L 純水中，再取此溶液 100 mL 以純水稀釋至 1 L，的 20 ppm 磷標準溶液後，再取出部分稀釋，得 5、4、3、2、1 ppm 磷標準溶液。
2. 配製顯色劑：50 mL，5 N 硫酸 + 5 mL 酒石酸銻鉀溶液 + 15 mL 鉬酸銨溶液 + 30 mL 維生素 C 溶液配成 100 mL 的鉬藍顯色劑，由於此試劑具極高度的不穩定性，皆於使用前 5 至 10 分鐘前配製。

※酒石酸銻鉀溶液：

將 1.3715 g 酒石酸銻鉀溶解於少量純水，再稀釋至 500 mL。儲藏於包有鋁箔紙的密封容量瓶中，以 4°C 保存。

※鉬酸銨溶液：

溶解 20 g 鉬酸銨於少量純水中，再稀釋至 500 mL。儲存於密封容量瓶中以 4°C 保存。

※維生素 C 溶液：

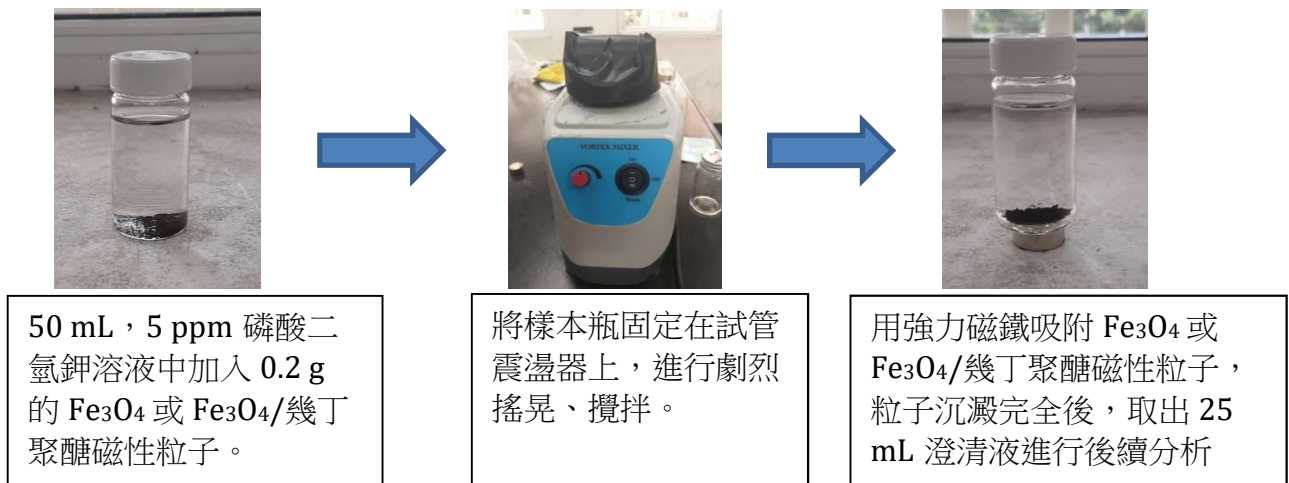
溶解 1.76 g 維生素 C 於少量純水，再稀釋至 100 mL。於使用前配製。

3. 取 5、4、3、2、1 ppm 磷標準溶液各 50 mL，加入 8 mL 鉬藍顯色劑，攪拌後進行 UV 光吸收度檢測，得出檢量線。

#### (五) 測試過程(一)、(三)製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附磷酸鹽的效果

1. 在樣品瓶中加入 50 mL，5 ppm 磷標準溶液與 0.2 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。
2. 利用試管振盪器上劇烈搖晃上述溶液 5、10 或 30 分鐘後，以強力磁鐵使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子沉澱，吸取 25 mL 澄清液，如下頁圖九所示。25 mL 澄清液中加入 4 mL 鉬藍顯色劑並測定在波長 880 nm 的吸收度。
3. 將吸收度代入研究過程(四)所求得的檢量線，計算反應後溶液中的磷酸二氫根濃度。





圖九、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附水溶液中磷酸鹽流程

#### (六) 檢測銅離子的吸光度

1. 配製 0.01 M 的硫酸銅水溶液，利用分光光度計測量各種波長的吸收度，找出最大吸收波長。
2. 測量 0.002、0.004、0.006、0.008、0.01 M 的硫酸銅水溶液在最大吸收波長的吸收度，來製作檢量線。

#### (七) 測試過程(一)、(三)製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附銅離子的效果

將 0.2 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子放入 30 mL 樣品瓶中與 20 mL, 0.01 M 硫酸銅溶液於試管振盪器上搖晃 1、5、30 分鐘後，以強力磁鐵使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子沉澱，吸取其澄清液，並進行 UV 檢測，得出吸光度後帶回上述(六)檢量線中，得出對應濃度。

#### (八) 脫附 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子上的磷酸二氫根

1. 配製 5 ppm 磷標準溶液，並以鹽酸或氫氧化鈉水溶液將此標準溶液調至不同酸鹼度(pH = 1, 4, 7, 10, 13)。同過程(五)，測試  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子在不同酸鹼度條件下吸附磷酸鹽的效果。
2. 在 pH = 4 條件下進行磷酸二氫根吸附和萃取後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子以純水清洗數次。清洗後廢液與鉬藍顯色劑以體積比約 6:1 的比例混合，觀察顏色變化。
3. 將清洗後的粒子加入 pH = 13 的水溶液中，均勻搖晃混合，以外加磁場吸引磁性粒子至杯底或杯壁，再取出上層澄清液。取出的澄清液與鉬藍顯色劑以體積比約 6:1 的比例混合，觀察顏色變化。

#### (九) 脫附 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子上的銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )

將過程(七)吸附萃取完銅離子的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子混合 6 M 氫氧化鈉水溶液或濃氨水，均勻搖晃混合後，以外加磁場吸引磁性粒子至杯底或杯壁，觀察上層澄清液的顏色變化。

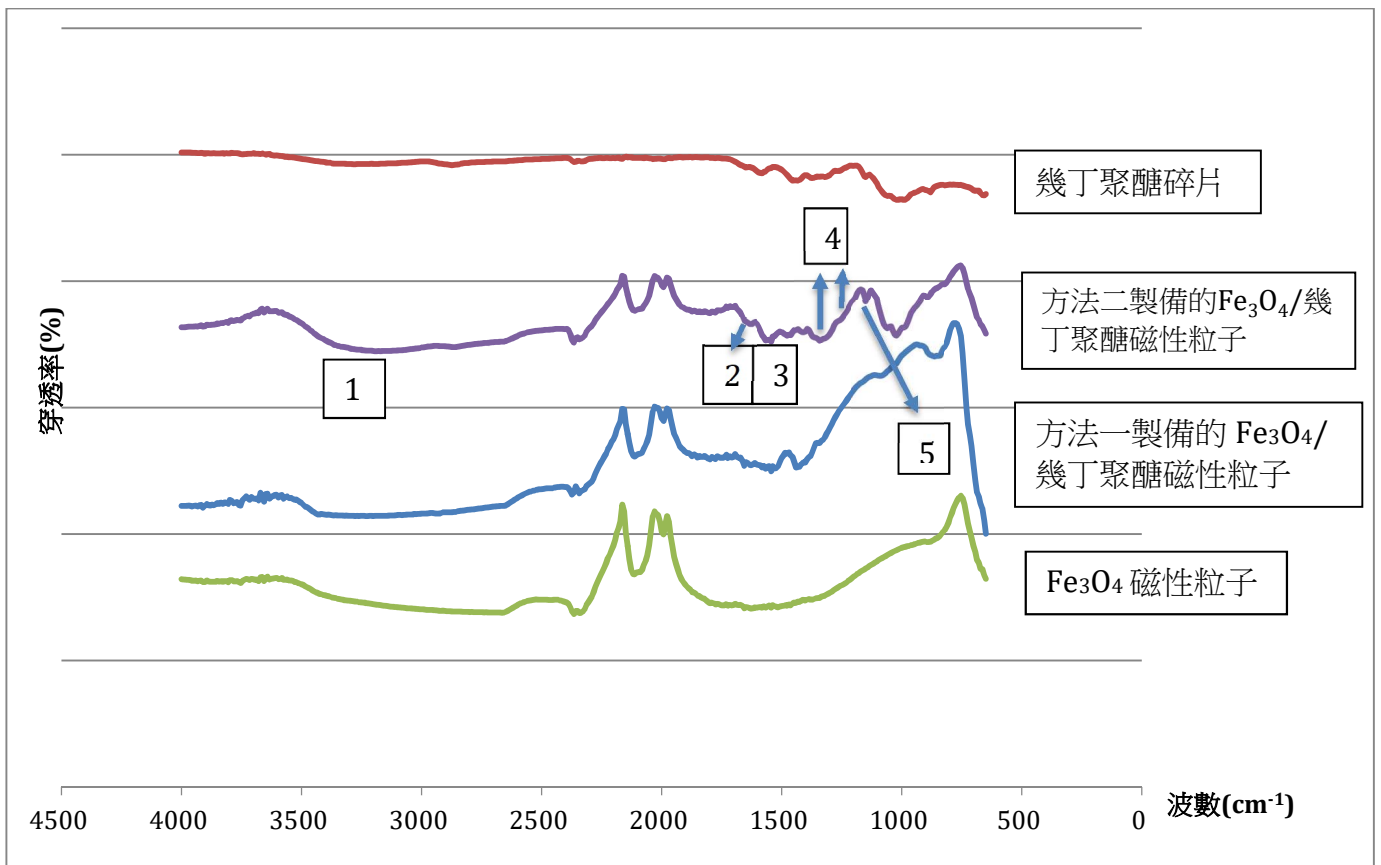
## 陸、研究結果

一、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子、幾丁聚醣碎片與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子外觀如照片所示： $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子相較於純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子顏色比較沒這麼黑，磁性稍弱。



圖十、(左)純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子；(中)純幾丁聚醣碎片；(右)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子

二、下頁圖十一為幾丁聚醣，方法二製備之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子鐵粉，方法一製備之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子紅外線光譜圖。



圖十一、由上而下依序為幾丁聚醣，方法二製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，方法一製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子之紅外線光譜圖(IR 圖)

由 IR 圖可看出由方法二製備的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子明顯具有幾丁聚醣的特徵吸收峰，其對應之官能基如下：

吸收峰 1：3200~3400 $\text{cm}^{-1}$  寬廣吸收峰為醇類之 O-H

吸收峰 2：1650 $\text{cm}^{-1}$  吸收峰為醯胺基之 C=O

吸收峰 3：1560~1640 $\text{cm}^{-1}$  吸收峰的為胺基之 N-H

吸收峰 4：1380 和 1260(較不明顯) $\text{cm}^{-1}$  兩個吸收峰為烷基之 C-H

吸收峰 5：1120 $\text{cm}^{-1}$  為醚基之 C-O

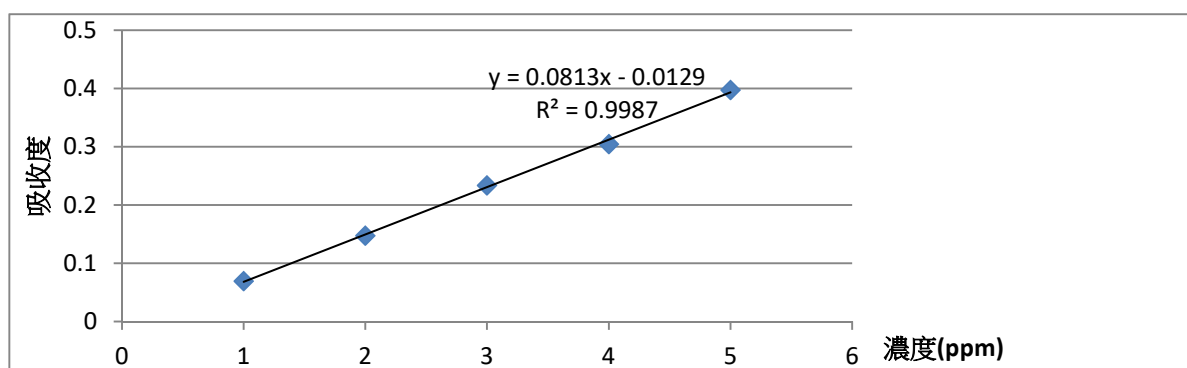
而方法一製備的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子的幾丁聚醣特徵吸收峰較不明顯，因此我們認為第二種方法能更好地將幾丁聚醣包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的表面上，所以我們決定採用方法二製備的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子進行後續的應用與研究。

### 三、分析磷酸二氫鉀標準溶液濃度與吸收度間的線性關係(製作檢量線)

(一) 由參考資料可知磷酸二氫鉀標準溶液混合鉬藍顯色劑後，在波長 880 nm 處有最大吸收度。

(二) 不同濃度的磷酸二氫鉀標準溶液混合鉬藍顯色劑後，在波長 880 nm 處的吸收度如下：

	濃度(ppm)	在波長 880 nm 處吸光度
樣本 1	1	0.07
樣本 2	2	0.148
樣本 3	3	0.234
樣本 4	4	0.305
樣本 5	5	0.398



圖十二、磷酸二氫鉀標準溶液濃度與吸收度線性關係圖(檢量線)

線性回歸曲線的相關係數平方( $R^2$ )達 0.999，由此可見濃度 1~5 ppm 範圍中吸收度與濃度具有優良的線性關係，符合比爾定律，可以此作為磷標準溶液的檢量線

#### 四、測試 $Fe_3O_4$ 與 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附磷酸鹽效果

下表為磷酸二氫鉀溶液在經過吸附過程並混合鉬藍顯色劑後，在波長 880 nm 處的吸收度與對應濃度。

使用材料	吸附時間(分鐘)	吸附後溶液在 880nm 的吸收度	對應濃度(ppm)
$Fe_3O_4$	5	0.415	5.26
$Fe_3O_4$	10	0.046	0.724
$Fe_3O_4$	30	0.042	0.675
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	5	0.431	5.46
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	10	0.436	5.52
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	30	0.396	5.02

可以看出  $Fe_3O_4$  磁性粒子在經過 10 分鐘的吸附即可去除溶液中大部分的磷酸鹽類(去除率=85.5%)，效果甚佳，甚至拉長吸附時間，可以有更高的去除率(30 分鐘後去除率可達 86.5%)。然而  $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子則幾乎沒有任何的去除效果。

註：去除率 =  $\frac{\text{反應(或吸附)前濃度} - \text{反應(或吸附)後濃度}}{\text{反應(或吸附)前濃度}} \times 100\%$

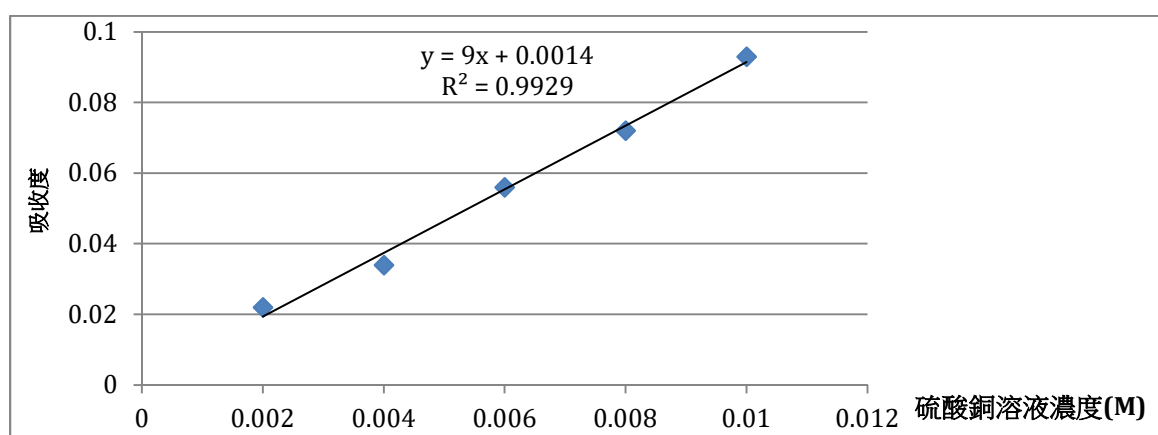
#### 五、分析銅離子濃度與吸收度間的線性關係(製作檢量線)

(一) 經測驗得知銅離子在波長 810 nm 處有最大吸收度，而後測量不同濃度的銅離子標準溶液在波長 810 nm 處的吸收度

(二) 不同濃度的銅離子標準溶液在波長 810 nm 處的吸收度如下：

	濃度(M)	吸光度
樣本 1	0.002	0.022
樣本 2	0.004	0.034
樣本 3	0.006	0.056
樣本 4	0.008	0.072
樣本 5	0.01	0.093

以 0.002、0.004、0.006、0.008、0.01 M 的硫酸銅求其檢量線如下圖



圖十三、硫酸銅標準溶液濃度與吸收度線性關係圖(檢量線)

#### 六、測試 $Fe_3O_4$ 與 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附銅離子效果

下表為硫酸銅水溶液在經過吸附過程後，在波長 810 nm 的吸收度與對應濃度。

	吸附時間(分鐘)	吸附後溶液在 810nm 的吸收度	對應濃度(M)
$Fe_3O_4$	1	0.097	0.01
$Fe_3O_4$	5	0.088	0.009
$Fe_3O_4$	30	0.088	0.009
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	1	0.022	0.002
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	5	0.013	0.001
$Fe_3O_4$ /幾丁聚醣	30	0.012	0.001

可以看出  $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在經過 1 分鐘的吸附後即可去除溶液中大部分的銅離子(去除率=80%)，效果甚佳，甚至拉長吸附時間，可以有更高的去除率(5 分鐘後的去除率可達 90%)。然而  $Fe_3O_4$  磁性粒子則幾乎沒有任何的去除效果。

#### 七、脫附 $Fe_3O_4$ 磁性粒子上的磷酸二氫根

(一) 測試  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子在不同酸鹼度(pH 值)環境中吸附磷酸鹽的效果:

pH 值	吸附後溶液在波長 880nm 的吸收度	對應濃度(ppm)	吸附效果
3	0.508	3.312 (註)	
4	0.181	1.162	好
7	0.394	2.562	↕
10	0.568	3.395	
13	0.796	5.205	差

由上表可知在 pH = 4 ~ 13 的範圍內，pH 值越小， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子對磷酸二氫根的吸附效果越好，因此我們可以選擇在 pH = 4 的條件下進行吸附萃取，再利用 pH = 13 的水溶液將粒子上的磷酸二氫根脫附下來。

(註： $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子在  $\text{pH} \leq 3$  的水溶液中，會有溶解的現象。也因此溶解現象，導致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子吸附能力大幅下降。)

(二) 在 pH = 4 的條件下完成吸附磷酸二氫根的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子：1. 先以純水清洗，收集清洗後廢液；2. 再以 pH = 13 的水溶液進行沖洗，收集沖洗後廢液。分別將上述兩種廢液與鉍藍顯色劑混合，溶液顏色變化如圖十四所示。

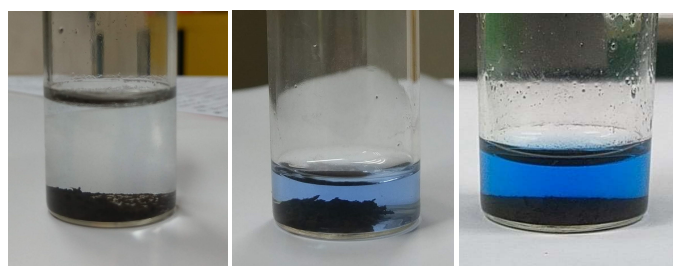


圖十四、清洗  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /磷酸二氫根磁性粒子後，清洗廢液混合鉍藍顯色劑

由圖十四可知 pH=13 水溶液可將  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子上的磷酸二氫根脫附下來，因此加入鉍藍顯色劑後使得水溶液變為藍紫色。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子和磷酸二氫根分離後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子即可取出重複利用，脫附後的磷酸鹽也可進行後續的再製利用。

八、脫附  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子上的銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )

將過程(七)吸附萃取完銅離子的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子混合 6 M 氫氧化鈉水溶液或濃氨水，均勻搖晃混合後，以外加磁場吸引磁性粒子至杯底或杯壁，上層澄清液的顏色變化如圖十五所示。



圖十五、(左)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入純水清洗  
(中)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入 6 M 氫氧化鈉水溶液  
(右)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入濃氨水

從圖十五的結果可看出，吸附銅離子之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在加入濃氫氧化鈉水溶液或濃氨水後，溶液轉為深藍色，我們推斷銅離子從  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子的表面脫附下來，與氫氧根或水分子形成錯離子進而使水溶液呈現非常明顯的深藍色， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子和銅離子分離後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子即可取出重複利用，脫附後的銅離子也可進行後續的再製利用。

## 柒、討論

### 一、為何要在奈米鐵粒子上包覆幾丁聚醣？

在研究團隊的討論初期，是希望能夠去除水污染中的磷酸鹽污染物，因此發展出新的製程方法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，希望透過金屬離子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )和磷原子上的作用力以及粒子本身所具有的磁性，可以快速有效地去除水溶液中的磷酸鹽。

接著我們也希望能夠去除水污染中的重金屬離子，於是就想到了利用在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上包覆幾丁聚醣，利用其中的氮原子和重金屬離子的作用力以及粒子本身所具有的磁性，應可以快速有效地去除水溶液中的重金屬離子。

### 二、為何後來選擇使用噴霧器進行幾丁聚醣的包覆而非直接攪拌？

幾丁聚醣可溶解於硫酸、有機酸（如 1% 醋酸溶液）及弱酸水溶液，不溶於水或鹼液，因此我們推測本來溶解於醋酸的幾丁聚醣噴灑至氫氧化鈉水溶液後，應該會立即析出，如圖十六所示，若是同一時間水溶液中有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子的存在，即會被析出之幾丁聚醣緊密地包覆著。



圖十六、  
幾丁聚醣醋酸水溶液噴灑至氫氧化鈉水溶液，產生毛絨狀固體之幾丁聚醣析出(此水溶液中不含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子)

### 三、紅外線光譜圖之分析討論：

利用紅外線光譜圖確認我們的包覆製程可以成功地將幾丁聚醣包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，甚至  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子紅外線光譜中的幾丁聚醣特徵吸收峰比幾丁聚醣碎片紅外線光譜的更明顯，可能是因為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子體積小，可提供大比表面積，而增強了紅外線光譜的訊號。

### 四、方法二製備的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子不易保存

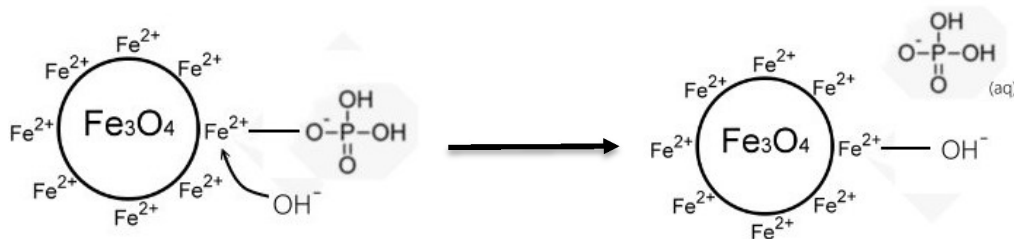
雖然用方法二可以將幾丁聚醣很好的包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，以製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，然而似乎有保存上的問題。我們發現在常溫常壓、與空氣接觸的保存條件下，經過約一個月後，幾丁聚醣會開始由粒子表面上脫落，目前正在嘗試著如何能夠延長保存期限。



圖十七、片狀幾丁聚醣從粒子表面上剝落

五、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子可在酸性環境下吸附，而在鹼性環境下脫附磷酸二氫根的原理為何？

研究團隊經由討論後，推測在酸性的環境中， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上的  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  較能維持其原始正電荷的狀態，而能夠與磷酸二氫根形成鍵結，進而將磷酸二氫根吸附至其表面上。然而在鹼性的水溶液環境中，過量的氫氧根離子( $\text{OH}^-$ )取代磷酸二氫根，進而與  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  形成鍵結，磷酸二氫根也因此脫附至水溶液中，如圖十八所示。



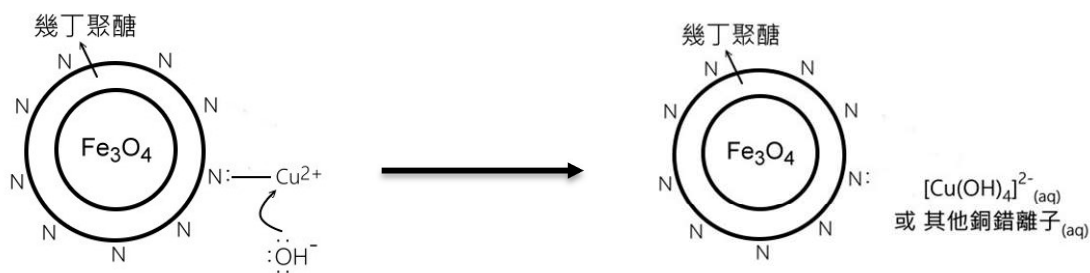
圖十八、鹼性溶液中，氫氧根離子取代  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上的磷酸二氫根

六、為何不使用酸性溶液(提供  $\text{H}^+$ )脫附  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子表面上的銅離子，而是使用濃氫氧化鈉溶液或氨水？

0.01 M 的銅離子水溶液的 pH 值約 4.7，在此酸鹼條件下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子可順利地吸附溶液中的銅離子。理論上，將吸附後的粒子加入過量酸性的水溶液中，過量  $\text{H}^+$  會取代粒子表面上的銅離子，使銅離子進行脫附溶解至水溶液中；實際上， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子是會溶解在  $\text{pH} \leq 3$  水溶液中，而無法達到預期的脫附分離效果。

但是，我們可以利用銅離子易與氫氧根( $\text{OH}^-$ )或氨分子( $\text{NH}_3$ )形成錯離子的特性，將吸附後的粒子加入至濃氫氧化鈉水溶液或濃氨水中，即可脫附粒子表面上的銅離子，如圖十九所示。





圖十九、濃氫氧化鈉水溶液中，氫氧根離子可和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子表面上的銅離子形成錯離子

## 捌、結論

- 一、我們利用廢棄物（生鏽鐵製品和蝦殼）和一些簡單、易取得的化學物質（如鹽酸、氨水、醋酸、氫氧化鈉等），以近乎零成本的方式成功合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，而且整個製程非常簡單，不需要任何特殊的實驗儀器或技巧。
- 二、結果如我們所預測的， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子可以吸附、清除水溶液中的磷酸鹽類，具有解決優養化問題的潛力；而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子則可以吸附、清除水溶液中的重金屬離子（銅離子），具有解決重金屬污染的潛力。且吸附與清除的流程非常簡單與快速，僅需 10 分鐘以內即可將大部分的汙染物質吸附與清除完成。
- 三、用高濃度氫氧化鈉水溶液清洗吸附磷酸鹽的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子後，可將磷酸鹽分離脫附；用高濃度氫氧化鈉水溶液或濃氨水清洗吸附銅離子的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子後，可將銅離子分離脫附。僅使用氫氧化鈉水溶液即可簡單、快速地進行脫附，脫附後的磁性粒子可再重複利用，磷酸鹽或銅離子則可再製使用，真正落實綠色化學的精神，以達環境永續發展的目標。
- 四、未來展望：
  - (一) 利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附與清除更多種類的水中汙染物，並比較其吸附效果。
  - (二) 嘗試著找出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子的最佳保存方法，以延長其保存期限。
  - (三) 針對從磁性粒子表面上脫附的汙染物（磷酸二氫根和銅離子）加以定量，確認本研究脫附方法的效率。

## 玖、參考資料

一、【植根法律網】水中磷檢測方法－維生素 C 比色法 (2019 年 7 月 6 日)

<http://www.rootlaw.com.tw/LawArticle.aspx?LawID=A040300081031500-0830309>

二、【單篇研究】Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption (2019 年 12 月 17 日)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153216300125>

三、【工程科技推展中心】成果報告 (2019 年 12 月 20 日)

<http://www.etop.org.tw/index.php?c=adm11252&d=adm&i=268075>

## 【評語】 052604

本作品探討(1)將鐵鏽轉化成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，以吸附水溶液中的磷酸鹽；(2)由蝦殼中提煉幾丁聚醣並將其包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上，形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，以吸附水溶液中之銅離子，兩者均利用 pH 值的改變或脫附劑，將吸附於磁性粒子上的磷酸鹽或銅離子進行分離脫附。本作品具有創新性與資源循環概念，有助於提升資源效益與環境保護的目的。整體研究品質佳，但應加強了解水中污染物的複雜性並藉由實驗釐清奈米磁性鐵氧化鐵與其去除磷酸根與銅離子可能會面對的問題，實驗設計因子相對單純可再加強不同環境條件對奈米磁性鐵氧化鐵與其去除磷酸根與銅離子的影響以及未來應用可能遇到的實際問題，且缺乏對所製作的吸附材料之物化特性與磁性性質的探討；對吸附溫度之重要參數並未加以控制或列為實驗參數；對實驗結果也缺乏相關之吸附模式加以驗證參考。研究並未使用統計方法針對實驗結果進行分析，討論部分建議可以再加強研究結果與文獻之討論比較，並增加文獻回顧中蝦殼成分與前人研究的可應用性作為本研究假設。

## 作品海報

# 壹、摘要

我們製備了兩種再生材料，用於去除水中汙染物：一、將鐵鏽轉化成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子，此粒子可以有效率地吸附水溶液中的磷酸鹽（10分鐘可達85.5%的去除率），且在酸性條件下（ $\text{pH} = 4$ ）有最佳的效果。吸附後粒子取至鹼性的水溶液（ $\text{pH} = 13$ ）中，磷酸鹽即可脫附分離。二、由蝦殼中提煉幾丁聚醣並將其包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子表面上，形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。此種粒子則是可以針對水溶液中銅離子進行有效率的吸附（5分鐘可達80%的去除率）。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在水溶液（ $\text{pH} = 4.7$ ）中吸附銅離子後，將吸附後的粒子轉移至6 M氫氧化鈉水溶液或濃氨水中，銅離子可脫附分離。

# 貳、研究動機

基礎化學(二)的上課內容中，提到了綠色化學的概念，於是我們開始思考日常生活中有什麼廢棄物可以進行再利用，再製成有用途的材料。在那之後，又有位同學提到之前看了一個日本節目叫“環保綜藝水抽光好吃驚”：一個團隊接受各地清理水池的請求，方法是先把水池抽乾再來進行清理，當時看的那一集，那個團隊花了共3天3夜才把水池清理乾淨，這時我們又開始思考有沒有能更簡單有效的方法來處理水汙染問題。就這樣，開啟了我們的研究之路……

# 參、研究目的

- 一、開發製程：利用生鏽鐵製品製備  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子。
- 二、利用廢棄蝦殼製備幾丁聚醣，並進一步將幾丁聚醣包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子表面上，製得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。
- 三、探討  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子對於磷酸鹽與銅離子的吸附效果，並開發出快速清除水汙染之清除流程。
- 四、利用 $\text{pH}$ 值的改變或脫附劑，將吸附於磁性粒子上的磷酸鹽或銅離子進行脫附，以使磷酸鹽或銅離子可被回收利用。

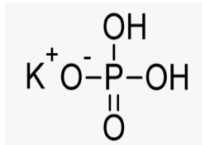
# 肆、研究設備及器材

實驗器具	加熱攪拌器、燒杯、抽濾漏斗、烘箱、樣品瓶、試管振盪器、抽氣櫃、強力磁條、強力磁鐵、保鮮膜、鋁箔紙、電子天秤、滴管、洗滌瓶、老虎鉗
實驗藥品	鹽酸、氫氧化鈉、硫酸、酒石酸銻鉀、純水、維生素 C、鉬酸銨、蝦殼、醋酸、酒精、丙酮、磷酸二氫鉀、硫酸銅
檢測器具	UV 分光光度計、IR 紅外線光譜儀
磁性奈米粒子原料	生鏽衣架

# 伍、研究過程及方法

## 一、欲清除水汙染之種類

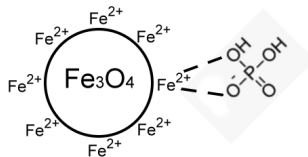
1. 磷酸二氫鉀(模擬磷酸鹽類)



磷酸二氫鉀結構式

## 二、方法設計與理論基礎

1. 磷酸二氫根富含孤電子對(氧原子中)，可提供孤電子對與氧化鐵中的鐵離子形成作用力，進而吸附於氧化鐵磁性粒子表面上。

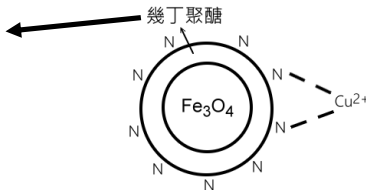
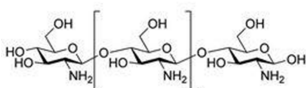


$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子吸附磷酸二氫根

2. 銅離子： $\text{Cu}^{2+}$

2. 銅離子可提供空價軌域，與 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子表面上幾丁聚醣(結構式如下圖所示)中的氮(或氧)原子孤電子對形成作用力，進而吸附在粒子表面上。

### p.s. 幾丁聚醣結構式

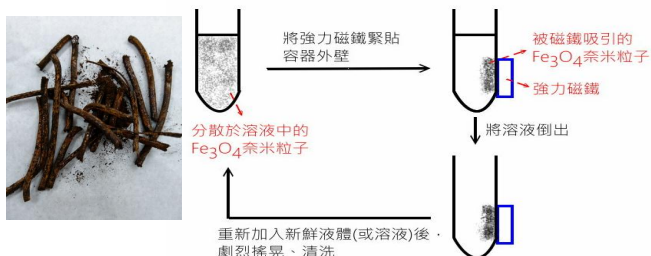


$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附銅離子

## 三、研究過程

### (一)製備 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子(原始反應物-鐵條與清洗產物流程如右圖所示)

1. 在燒杯中置入生鏽鐵條，2 M鹽酸，反應2小時後，取出生鏽鐵條。
2. 在取出生鏽鐵條後的溶液中加入14 M氨水，繼續反應3小時，反應後即可生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子。
3. 取強力磁鐵將粒子吸至燒杯底部沉澱完全後，清洗並乾燥，可得乾燥 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子。



## (二) 製造幾丁聚醣

將蝦殼加入300 mL, 2 M鹽酸中, 攪拌、反應約24小時

將其置入300 mL丙酮中攪拌、反應約24小時

將其置於300 mL, 2 M氫氧化鈉溶液中, 並於85 °C下攪拌、反應約24小時,

置入300 mL, 重量百分濃度60%的氫氧化鈉溶液中, 並於90 °C下攪拌、反應約24小時後, 進行清洗乾燥。

## (三) 於 $Fe_3O_4$ 磁性粒子表面包覆幾丁聚醣

### 方法一:

將0.4 g幾丁聚醣溶解於1 L, 重量百分濃度1%醋酸溶液中, 再加入1.5 g的 $Fe_3O_4$ , 攪拌、反應約24小時、接著以純水進行清洗, 乾燥後得 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。

### 方法二:

步驟1:  
0.4 g幾丁聚醣溶解在100 mL, 重量百分濃度1%醋酸中, 再加入1.5 g  $Fe_3O_4$  磁性粒子



步驟2:  
將步驟1的溶液均勻噴灑至0.1 M的氫氧化鈉溶液中



以紅外線吸收光譜儀測量 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子和幾丁聚醣之紅外線光譜, 並進行比較。

## (四) 製作磷酸二氫鉀標準溶液檢量線

1. 配製5、4、3、2、1 ppm磷標準(磷酸二氫鉀)溶液。
2. 配製顯色劑: 50 mL, 5 N 硫酸 + 5 mL 酒石酸錫鉀溶液 + 15 mL 鉬酸鉍溶液 + 30 mL 維生素C溶液。
3. 取各標準濃度磷標準溶液50 mL, 加入8 mL混合試劑, 攪拌後測量UV光吸收度(波長880 nm處), 以吸收度對濃度作圖得出檢量線。

## (五) 測試過程(一)、(三)製備的 $Fe_3O_4$ 和 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附磷酸鹽的效果



50 mL, 5 ppm磷酸二氫鉀溶液中加入0.2 g的 $Fe_3O_4$ 或 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子。



將樣本瓶固定在試管震盪器上, 進行劇烈搖晃、攪拌。



用強力磁鐵吸附 $Fe_3O_4$ 或 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子, 粒子沉澱完全後, 取出25 mL澄清液進行後續分析。

## (六) 製作銅離子標準溶液檢量線

1. 配製0.002、0.004、0.006、0.008、0.01 M銅離子標準溶液。
2. 測量標準溶液在波長810 nm處的吸收度, 以吸收度對濃度做圖得出檢量線。

## (七) 測試過程(一)、(三)製備的 $Fe_3O_4$ 和 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附銅離子的效果

實驗流程如同(五), 然測試水溶液置換為20 mL, 0.01 M硫酸銅溶液, 吸附後取澄清液進行後續分析。

## (八) 脫附 $Fe_3O_4$ 磁性粒子上的磷酸鹽

1. 配製5 ppm的磷標準溶液, 再以鹽酸或氫氧化鈉溶液調整溶液的pH值(pH=1, 4, 7, 10, 13), 比較 $Fe_3O_4$ 磁性粒子在不同pH環境下的吸附效果。
2. 在pH=4條件下進行吸附後, 將吸附磷酸二氫根的 $Fe_3O_4$ 磁性粒子以純水清洗數次。在最後一次清洗後的澄清液中加入鉬藍顯色劑(6:1)混合, 觀察其顏色變化。
3. 同步驟2.進行吸附和純水清洗, 將清洗後的粒子加入pH = 13的水溶液中, 均勻搖晃混合, 以外加磁場吸引磁性粒子至杯底或杯壁, 再取出上層澄清液。取出的澄清液與鉬藍顯色劑以體積比約6:1的比例混合, 觀察顏色變化。

## (九) 脫附 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子上的銅離子

將過程(七)吸附萃取完 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子混合6M氫氧化鈉水溶液或濃氨水, 均勻混合後, 以外加磁場將磁性粒子吸引至杯底, 觀察上層澄清液的顏色變化。

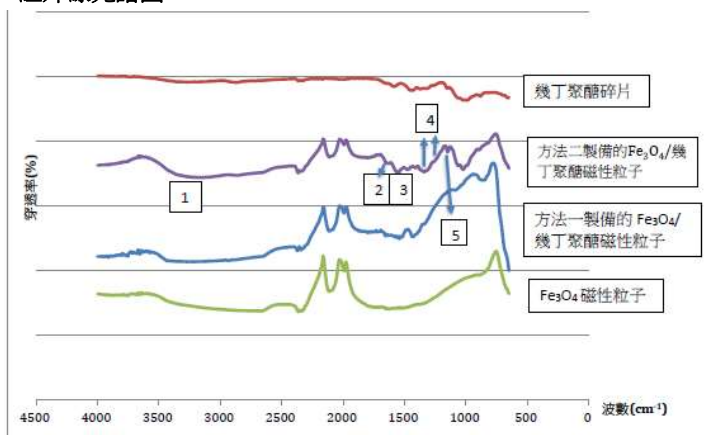
# 陸、研究結果

## 一、材料成品:



(左)純 $Fe_3O_4$ 磁性粒子;  
(中)純幾丁聚醣碎片;  
(右)  $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子, 顏色較純 $Fe_3O_4$ 磁性粒子淺淡

## 二、紅外線光譜圖



吸收峰1: 3200~3400 $cm^{-1}$ 寬廣吸收峰為醇類之O-H

吸收峰2: 1650 $cm^{-1}$ 吸收峰為醯胺基之C=O

吸收峰3: 1560~1640 $cm^{-1}$ 吸收峰的為胺基之N-H

吸收峰4: 1380和1260(較不明顯) $cm^{-1}$ 兩個吸收峰為烷基之C-H

吸收峰5: 1120 $cm^{-1}$ 為醚基之C-O

方法一製備的 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子的幾丁聚醣特徵吸收峰較不明顯, 因此我們認為第二種方法能更好地將幾丁聚醣包覆 $Fe_3O_4$ 粒子的表面上, 因此我們決定採用方法二製備的 $Fe_3O_4$ /幾丁聚醣磁性粒子進行後續的應用與研究。

### 三、吸附和脫附水污染物質的效果測試

#### (一) 15 ppm 磷酸鹽水溶液經 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附後的濃度

使用材料	吸附時間(分鐘)	吸附後溶液在 880nm 的吸收度	對應濃度(ppm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	5	0.415	5.26
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	10	0.046	0.724
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	30	0.042	0.675
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	5	0.431	5.46
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	10	0.436	5.52
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	30	0.396	5.02

#### (二) 0.01 M 銅離子水溶液經 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附後的濃度

使用材料	吸附時間(分鐘)	吸附後溶液在 810nm 的吸收度	對應濃度(M)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1	0.097	0.01
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	5	0.088	0.009
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	30	0.088	0.009
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	1	0.022	0.002
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	5	0.013	0.001
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣	30	0.012	0.001

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子在經過30分鐘的吸附後，即可去除溶液中大部分的磷酸鹽類(去除率可達86.5%)。然而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子則幾乎沒有任何的去除效果。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在經過5分鐘的吸附後，即可去除溶液中大部分的磷酸鹽類(去除率可達90%)，效果甚佳，然而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子則幾乎沒有任何的去除效果。

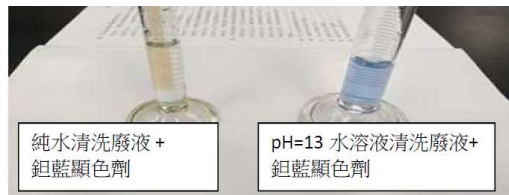
#### (三) 測試 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子在不同酸鹼度(pH值)環境中吸附磷酸鹽的效果

pH 值	吸附後溶液在波長 880nm 的吸收度	對應濃度(ppm)	吸附效果
3	0.508	3.312 (註)	
4	0.181	1.162	好
7	0.394	2.562	↑
10	0.568	3.395	↓
13	0.796	5.205	差

(註： $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子在  $\text{pH} \leq 3$  的水溶液中，會有溶解的現象。也因此溶解現象，導致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子吸附能力大幅下降。)

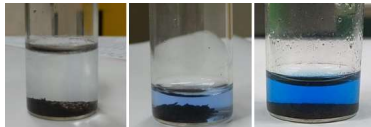
#### (四) 脫附 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子上的磷酸二氫根

分別以純水和濃氫氧化鈉水溶液( $\text{pH}=13$ )去清洗  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /磷酸二氫根磁性粒子，再行收集清洗廢液。將清洗廢液混合鉬藍顯色劑後，發現  $\text{pH}=13$  水溶液可將  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子上的磷酸二氫根脫附下來，因此加入鉬藍顯色劑後使得水溶液變為藍紫色(如下圖)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子和磷酸二氫根分離後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子即可取出重複利用，脫附後的磷酸鹽也可進行後續的再製利用。



#### (五) 脫附 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子上的銅離子

吸附銅離子之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子在加入濃氫氧化鈉水溶液或濃氨水後，溶液轉為深藍色，我們推斷其顏色應是銅離子從  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子的表面脫附下來，與氫氧根或氨分子形成錯離子進而使水溶液呈現非常明顯的深藍色(如下圖)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子和銅離子分離後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子即可取出重複利用，脫附後的銅離子也可進行後續的再製利用。



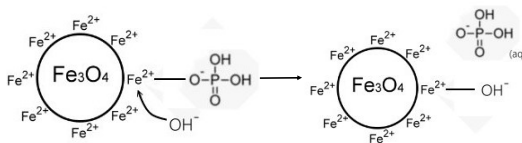
(左)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入純水清洗  
(中)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入 6 M 氫氧化鈉水溶液  
(右)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣/ $\text{Cu}^{2+}$  磁性粒子加入濃氨水

## 柒、討論

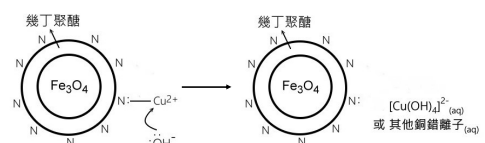
#### 一、為何使用方法2的製程可以有效地將幾丁聚醣包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性粒子表面上？

幾丁聚醣可溶解於硫酸、有機酸(如1%醋酸溶液)及弱酸水溶液，不溶於水或鹼液，因此我們預測本來溶解於醋酸的幾丁聚醣噴灑至氫氧化鈉水溶液後，應該會立即析出，若是同一時間水溶液中有均勻分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子，即會被析出之幾丁聚醣緊密地包覆著。

#### 二、試推測脫附水污染物質(磷酸二氫根和銅離子)的原理。



鹼性溶液中，氫氧根離子取代  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子表面上的磷酸二氫根



濃氫氧化鈉水溶液中，氫氧根離子可和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子表面上的銅離子形成錯離子

## 捌、結論

- 我們利用廢棄物(生鏽鐵製品和蝦殼)和一些簡單、易取得的化學物質(如鹽酸、氨水、醋酸、氫氧化鈉等)，以低成本的方式成功合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子，而且整個製程非常簡單，不需要任何特殊的實驗儀器或技巧。
- 如我們所預測的， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性粒子可以吸附、清除水溶液中的磷酸鹽類，具有解決營養化問題的潛力；而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子則可以吸附、清除水溶液中的銅離子，具有解決重金屬污染的潛力。且吸附與清除的流程非常簡單與快速，僅需10分鐘以內即可將大部分的汙染物質吸附與清除完成，吸附劑( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子)和水汙染物質也可以輕易地進行回收再利用。
- 未來展望：利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /幾丁聚醣磁性粒子吸附與清除更多種類的水中汙染物質，並比較其效果。

## 玖、參考資料

- 【植根法律網】水中磷檢測方法—維生素C比色法(2019年7月6日)  
<http://www.rootlaw.com.tw/LawArticle.aspx?LawID=A040300081031500-0830309>
- 【單篇研究】Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption (2019年12月17日) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153216300125>