



國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

四尾柵藻吸附水中稀土離子的性能研究

Recovery of Rare Earth Ions from Water by

Utilizing *Scenedesmus quadricauda*

廖藝霓

Yi-Ni Liao

指導教授：于昌平 教授

Advisor: Professor Chang-Ping Yu

中華民國 109 年 8 月

August, 2020



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

(四尾柵藻吸附水中稀土離子的性能研究)

(Recovery of Rare Earth Ions from Water by
Utilizing *Scenedesmus Quadricauda*)

本論文係廖藝霓君(學號 R07541138)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩(博)士學位論文，於民國 109 年 8 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

黃郁慈

黃郁慈博士
中原大學化學工程學系副教授

王清海

王清海博士
元智大學化材系助理教授

于昌平

于昌平博士
國立台灣大學環境工程學研究所教授


指導教授：

于昌平

所 長：

關蔭德


致謝



2018年，我第一次到台灣，有幸進入台大學習，很幸運也很高興進入了于昌平老師的實驗組。因為在本科階段一直在做的是化學方面的實驗，對於微生物方面的實驗說實在的有很多清楚卻又不熟悉的知識，於是在從碩一開始，關於碩論實驗方面的選題，就有一直在變更，感謝老師一直有讓我自己思考自己做主，給了我時間去探索自己想做的課題。由於第一次到台灣生活，其實有很多不習慣的地方，我雖然是個福建人但大學在北京生活了四年，到了台灣之後感覺就有很多地方不一樣，這裡的天很藍也很低，這裡的飯菜很甜不夠辣，這裡的老師說話溫柔又委婉。很感謝于老師有注意到我的不適應，然後主動關心我的學習跟生活，雖然我還是自己適應了，但是老師說過有困難都可以找他的話仿佛就像後盾一樣一直支撐著我面對一個個困難。

碩二上，在認真考慮之後確定了做厭氧污泥消化的實驗，實驗室裡缺少的實驗設備，于老師一直很支持我去訂購，還定制了專門的反應器，結果因為疫情原因我無法入台，做到一半的實驗只能擱置了，在難過自己的實驗材料只能被處理掉的同時也很愧對當時花了實驗室的錢購買的設備沒有好好的發揮它的用處。在我擔憂無法做實驗的時候，很感謝于老師一直沒有放棄我們，一邊打電話叮囑我們要保持心情平穩，另一邊又去聯繫廈門中科院替我們申請入所做實驗。不幸中的萬幸，一切都在有條不紊的進行，我也更換了實驗題目，改做四尾柵藻去吸附水中的稀土離子，一切都重頭開始，因為實驗條件更加艱苦，我又開始了不停歇的實驗日子。期間，于老師也是時刻關注我們的實驗進程，開會討論的時候指出實驗不足督促我們改進。最後，我終於可以成功完成我的碩論實驗。

在我的實驗生涯中還有很多對我幫助很多的人。感謝台大實驗室的學長學姐，教會了我用很多儀器。感謝實驗室裡的同學一直都沒有嫌棄我問題很多，彥琳每次都會很努力幫我，筱璇跟我一起相依為命的在中科院寄人籬下的奮鬥著，



還要麻煩俊華幫我印論文。感謝中科院的各位老師和同學，挪了空間讓我有地方做實驗，教我儀器的使用。感謝我的媽媽，因為我這階段的長時間實驗以及長時間坐在電腦前寫論文造成了過勞損傷，我媽就經常不嫌累的在客廳追著我跑要給我推拿肩膀，實在是太痛了我才跑的。感謝我的爸爸，很支持我的一切決定。感謝天一，承受了很多時候我突然的壞脾氣。

都在說 2020 年，是很困難的一年，但在我眼中也是創造奇跡的一年，每個國家都在努力的抵抗疫情，每個醫護人員都在用生命去挽救大家的生命。而我，是一個平平凡凡普普通通的環工碩士研究生，只能努力做好自己的研究，希望能多對這個世界作出一點點渺小的貢獻，這就是我能做到的奇跡。如果問一個盲人，光是什麼，花是什麼，顏色是什麼，她會說，光是熱，花是香，顏色是聽說。所以不管我們現在失去了什麼，用另一個角度看世界會發現，世界很美，來日方長。



摘要

近年來稀土產業鏈快速發展，全球稀土儲量大幅減少，稀土污染也隨之而至。利用環境生物技術從環境中回收稀土離子近年來得到了廣泛的關注。其中，利用藻類去吸附稀土離子是一種較為新穎的技術。

本研究利用四尾柵藻去吸附水中的稀土離子，以吸附率及微藻單位吸附容量為衡量指標，考察了在不同的反應條件下四尾柵藻對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附性能。研究發現，四尾柵藻對三種稀土離子的吸附動力學擬合較好的為擬二級動力學模型 ($R^2 \approx 0.999$)，表明了物質擴散步驟對吸附效率的影響可以忽略，限速步驟主要是化學吸附過程；吸附等溫線擬合較好的為 Langmuir 方程 ($R^2 \approx 0.999$)；而在熱力學研究中，擬合可得 ΔG^0 均為負值， ΔS^0 、 ΔH^0 均為正值，該吸附過程為自發吸熱過程。溶液初始 pH 值對微藻細胞壁的官能團的活性、稀土離子的化學形態有著顯著的影響，本研究發現，當溶液初始 pH 為 4~8 時，吸附容量隨著 pH 值的上升而增加，因為 pH 較低時，靜電作用導致 H^+ 與稀土離子競爭吸附位點，pH 較高時細胞表面官能團去質子化能更好吸附稀土。因為活藻吸附涉及主動運輸，研究發現光照條件下的吸附效果略好於黑暗條件。最後經由 SEM-EDX、FTIR 表征分析可知，微藻細胞上富含羥基、氨基、羧基、酰胺基、羰基，可與稀土離子發生離子交換、絡合作用。

此外，本研究進一步評估出在合適的環境下進行吸附實驗，即反應溫度為 30 °C、藻濃度為 0.3 g/L、初始稀土離子濃度約為 50 mg/L、初始 pH=8.00 (± 0.03) 時，微藻對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附容量分別可達 134.82 mg/L、150.66 mg/L、142.69 mg/L。在解吸研究中，發現使用 0.01 M EDTA 溶液可在不對微藻造成破壞性的前提下，有效脫附微藻所吸附稀土離子，解吸率分別為 97.66%、98.12%、98.01%。同時，在稀土離子對四尾柵藻的脅迫作用的研究中，發現低濃度稀土

離子可刺激微藻生長繁殖，而高濃度將會抑制其生長。三種離子中，對四尾柵藻毒性最強的為 Gd^{3+} 。

通過以上研究發現四尾柵藻是一種高效且低成本的生物吸附材料，對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附去除率可達到 99% 以上，而且可以利用 EDTA 溶液對稀土離子進行回收。

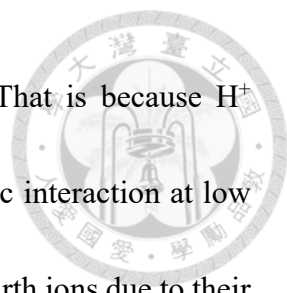
關鍵字：四尾柵藻、生物吸附、稀土離子、離子交換、吸附機制

Abstract



In recent years, the rapid development of the rare earth industry chain has led to a significant reduction in global rare earth reserves, which has also resulted in rare earth pollution. The use of environmental biotechnology to recover rare earth ions from the environment has received widespread attention, and the adsorption of rare-earth ions by algae is a new technology.

In this study, we successfully used *Scenedesmus quadricauda* to absorb rare earth ions from water. The adsorption rate and the unit adsorption capacity of microalgae were taken as the indexes to investigate the Nd^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} adsorption performance of *Scenedesmus quadricauda* under different reaction conditions. It is found that the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 \approx 0.999$) can better fit the Nd^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} adsorption kinetics of *Scenedesmus quadricauda*, which indicated that the speed limiting step is mainly a chemisorption process. The adsorption isotherms are well represented by both the Langmuir model ($R^2 \approx 0.999$). In the thermodynamic study, the fitting results show that ΔG^0 is negative, while both ΔS^0 and ΔH^0 are positive, proving that the adsorption process is a spontaneous endothermic reaction. The initial pH value of the solution significantly influences the activity of the functional groups and the chemical speciation of rare earth ions. It is found during the study that with increasing pH value of



the solution between 4 and 8, the adsorption capacity increases. That is because H^+ competes with rare earth ions for adsorption sites due to electrostatic interaction at low pH, and the functional groups on the cell surface better adsorb rare earth ions due to their deprotonization at high pH. The adsorption of living algae involves active transport, so it is found that the adsorption effect is slightly better in the light than in the dark. Finally, SEM-EDX and FTIR analysis shows that the microalgae cells contain a lot of hydroxyl, amino, carboxyl, amide, carbonyl groups, etc., which can react with the rare earth ions by exchange and complexation.

In addition, the adsorption experiments were carried out under the appropriate conditions. The experimental results show the Nd^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} adsorption capacity of 0.3 g/L microalgae reach 134.82 mg/L, 150.66 mg/L and 142.69 mg/L at 30 °C, the rare earth ion concentration of 50 mg/L and initial pH = 8.00 (± 0.03). It is found during the desorption study that 0.01 M EDTA solution could effectively desorb the rare earth ions adsorbed by microalgae without damage to microalgae, with the Nd^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+} desorption rate of 97.66%, 98.12% and 98.01%, respectively. Moreover, it is found during the study on the toxicity of rare earth ions to microalgae that low concentration rare earth ions stimulate microalgae growth and reproduction, whereas high concentration

inhibits microalgae growth. Gd^{3+} has the most toxic effects in *Scenedesmus quadricauda* among the three ions.



Through the above studies, it was found that *Scenedesmus quadricauda* is an efficient and low-cost bioadsorption material, in which the adsorption rate of Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} can reach more than 99%. After that we can use EDTA solution to recover rare earth ions.

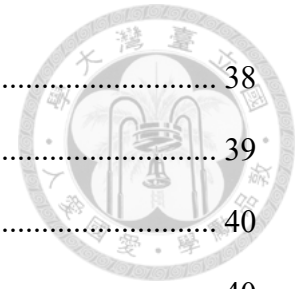
Key words: *Scenedesmus quadricauda*, Biological adsorption, Rare earth ions, Ions exchange, Adsorption mechanism

目錄



致謝	II
摘要	IV
Abstract	VI
目錄	IX
圖目錄	XIII
表目錄	XVI
第一章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究動機	3
1.3 研究目的	4
第二章 文獻回顧	5
2.1 稀土元素	5
2.1.1 稀土資源儲量及現狀	6
2.1.2 稀土元素的應用	10
2.1.3 稀土元素的危害	13
2.2 稀土元素污染及其整治	14
2.2.1 水中稀土元素污染現狀	15
2.2.2 水中稀土元素污染處理處置方法	15
2.3 生物吸附	15
2.3.1 生物吸附研究進展及現狀	15
2.3.2 生物吸附機理	17
2.3.3 影響因子	17
2.3.4 常見的生物吸附劑	18

2.3.5	微藻	18
2.4	稀土元素解吸	19
第三章	材料與方法	20
3.1	實驗藥品與設備	20
3.1.1	實驗藥品	20
3.1.2	實驗設備	23
3.2	實驗架構	24
3.3	藻類培養與生長分析	26
3.3.1	藻種	26
3.3.2	培養基	26
3.3.3	藻種培育	27
3.3.4	藻類生長之測定 (分光光度計法)	29
3.3.5	藻細胞比生長速率之測定	31
3.3.6	藻幹質量的測定	31
3.4	批次吸附實驗	32
3.4.1	吸附實驗公式	32
3.4.2	吸附劑的製備	32
3.4.3	實驗試劑的配置	33
3.4.4	吸附實驗方法	33
3.4.5	檢測分析方法	34
3.5	四尾柵藻對廢水中鈹、鎔、釷的吸附研究	35
3.5.1	吸附時間對吸附效果的影響	35
3.5.2	稀土離子初始濃度對吸附效果的影響	37
3.5.3	溫度對吸附效果的影響	37
3.5.4	溶液 pH 對吸附效果的影響	38



3.5.5	光照對吸附效果的影響	38
3.5.6	四尾柵藻在稀土離子脅迫下的生長分析	39
3.6	藻類表征分析	40
3.6.1	傅裡葉變換紅外光譜分析 (FTIR)	40
3.6.2	掃描電子顯微鏡—能譜分析 (SEM-EDX)	41
3.7	藻類解吸實驗	43
第四章	結果與討論	44
4.1	藻類生長曲線分析	44
4.2	藻類比生長速率分析	46
4.3	吸附動力學研究	47
4.3.1	吸附時間對吸附過程的影響	48
4.3.2	吸附動力學模型擬合	52
4.4	吸附等溫線研究	55
4.4.1	稀土離子初始濃度對吸附過程的影響	57
4.4.2	吸附等溫線擬合	60
4.5	吸附熱力學研究	63
4.5.1	溫度對吸附過程的影響	63
4.5.2	吸附熱力學參數計算	67
4.6	pH 對吸附過程的影響研究	68
4.7	光照條件對吸附過程的影響研究	75
4.8	四尾柵藻在稀土離子脅迫下的生長情況分析	77
4.9	FTIR 分析	80
4.10	SEM-EDX 分析	84
4.11	解吸附實驗分析	88
第五章	結論與建議	90

5.1 結論.....	90
5.2 建議.....	93
參考文獻.....	94



圖目錄



圖 2-1. 稀土元素發現史.....	6
圖 2-2. 地殼中稀土元素的豐度.....	7
圖 2-3. 全球稀土儲量結構 (%).....	10
圖 2-4. 2018 年全球 REEs 消費結構.....	11
圖 2-5. 綠藻細胞結構圖.....	19
圖 3-1. 實驗流程圖.....	24
圖 3-2. 四尾柵藻不同變種圖例 (比例尺=10 μm).....	26
圖 3-3. 培養微藻過程中的照明程序.....	28
圖 3-4. 智能光照培養箱 (開燈、關燈狀態).....	29
圖 3-5. 分光光度計.....	30
圖 3-6. 吸附批次實驗之搖床 (開燈狀態).....	34
圖 3-7. 電感耦合等離子體質譜儀儀器及操作單元.....	35
圖 3-8. 動力學實驗示意圖 (光照條件下).....	36
圖 3-9. 藻類吸附平衡實驗示意圖.....	37
圖 3-10. 吸附批次實驗之搖床 (關燈狀態).....	39
圖 3-11. FTIR 實驗圖.....	41
圖 3-12. 左：臨界點乾燥儀；右：場發射掃描電子顯微鏡.....	42
圖 4-1. 10 組四尾柵藻生長曲線.....	45
圖 4-2. 10 組四尾柵藻的比生長速率對比.....	46
圖 4-3. 低濃度下不同稀土離子的吸附率隨時間的變化.....	49
圖 4-4. 高濃度下不同稀土離子的吸附率隨時間的變化.....	49
圖 4-5. 四尾柵藻吸附 Nd ³⁺ 的動力學方程擬合.....	52
圖 4-6. 四尾柵藻吸附 Eu ³⁺ 的動力學方程擬合.....	52

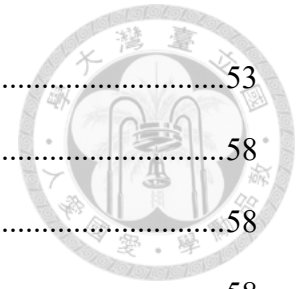
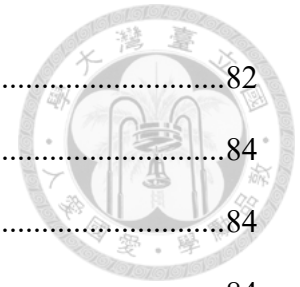


圖 4-7. 四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的動力學方程擬合	53
圖 4-8. 四尾柵藻吸附率隨 Nd^{3+} 初始濃度之變化	58
圖 4-9. 四尾柵藻吸附率隨 Eu^{3+} 初始濃度之變化	58
圖 4-10. 四尾柵藻吸附率隨 Gd^{3+} 初始濃度之變化	58
圖 4-11. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的吸附等溫線擬合	60
圖 4-12. 四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附等溫線擬合	60
圖 4-13. 四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附等溫線擬合	61
圖 4-14. 不同溫度下四尾柵藻對 Nd^{3+} 的吸附率隨時間的變化	64
圖 4-15. 不同溫度下四尾柵藻對 Eu^{3+} 的吸附率隨時間的變化	64
圖 4-16. 不同溫度下四尾柵藻對 Gd^{3+} 的吸附率隨時間的變化	65
圖 4-17. 不同溫度下四尾柵藻對稀土離子的平衡時吸附容量	65
圖 4-18. pH 值對四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的吸附率的影響	68
圖 4-19. pH 值對四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附率的影響	69
圖 4-20. pH 值對四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附率的影響	69
圖 4-21. pH 約為 8 時含不同稀土離子的藻液觀察圖	70
圖 4-22. 搖床中光照強度隨時間的變化	75
圖 4-23. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的吸附率的影響	75
圖 4-24. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附率的影響	76
圖 4-25. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附率的影響	76
圖 4-26. 低濃度稀土離子脅迫下四尾柵藻生長曲線	77
圖 4-27. 不同初始濃度下藻液吸附 Nd^{3+} 前後 OD_{680} 的變化	79
圖 4-28. 不同初始濃度下藻液吸附 Eu^{3+} 前後 OD_{680} 的變化	79
圖 4-29. 不同初始濃度下藻液吸附 Gd^{3+} 前後 OD_{680} 的變化	80
圖 4-30. IR：四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 前後對比 (40 mg/L, 2 h)	81
圖 4-31. IR：四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 前後對比 (40 mg/L, 2 h)	81

圖 4-32. IR：四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 前后对比 (40 mg/L, 2 h)	82
圖 4-33. SEM：四尾柵藻 $\times 5.00$ k	84
圖 4-34. SEM：四尾柵藻 $\times 50.0$ k	84
圖 4-35. SEM：四尾柵藻- Nd^{3+} $\times 5.00$ k	84
圖 4-36. SEM：四尾柵藻- Nd^{3+} $\times 50.0$ k	84
圖 4-37. SEM：四尾柵藻- Eu^{3+} $\times 5.00$ k	85
圖 4-38. SEM：四尾柵藻- Eu^{3+} $\times 50.0$ k	85
圖 4-39. SEM：四尾柵藻- Gd^{3+} $\times 5.00$ k	85
圖 4-40. SEM：四尾柵藻- Gd^{3+} $\times 50.0$ k	85
圖 4-41. EDX：四尾柵藻	86
圖 4-42. EDX：四尾柵藻- Nd^{3+}	87
圖 4-43. EDX：四尾柵藻- Eu^{3+}	87
圖 4-44. EDX：四尾柵藻- Gd^{3+}	87



表目錄



表 2-1. 世界稀土礦產量及儲量	9
表 2-2. 部分稀土金屬的某些性質	11
表 2-3. 生物吸附稀土離子的研究	16
表 3-1. 藥品清單	20
表 3-2. 實驗儀器與設備	23
表 4-1. 四尾柵藻吸附稀土離子的動力學擬合參數	53
表 4-2. 四尾柵藻吸附稀土離子的吸附等溫線擬合參數	61
表 4-3. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附熱力學參數	67
表 4-4. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 前後的 pH 值	71
表 4-5. 在不同條件下的稀土離子形態分佈	72
表 4-6. 吸附前後四尾柵藻各個元素的含量變化 (%)	87
表 4-7. 四尾柵藻對三種離子的吸附率、解吸率及光密度值變化	89

第一章 緒論



1.1 研究背景

在過於二十年中，現代社會經濟迅速發展，工業化程度不斷推進，人們的生活水平也逐漸提高。隨著新材料的發展，稀土元素及其相關化合物在現代科技中的重要性越來越明顯，它被譽為了“高科技產業的調味品”、“萬能之土”、“工業維生素”，世界上新的專利和新的發明中，每4~5個就有一個和稀土有關(Haxel,2002)。稀土元素可應用於汽車尾氣催化過濾中和劑、光纖、氧傳感器、螢光粉、超導體、照明、冶金、玻璃和陶瓷製造、激光和合成寶石結晶，以及製備長效和特殊用途的磁鐵。隨著世界經濟和社會格局的深刻變革，稀土已成為世界科技、經濟和國防競爭的制高點。

相對於其他元素，稀土金屬有自己獨特的物理和化學特性，它們的存在可以幫助高端技術發揮出更好的性能。關於未來稀土金屬供應的一個關鍵問題是稀土金屬的豐度和可採性。目前，大部分的稀土金屬都是通過高能耗工藝從原生礦中開採和提取的，而這些工藝要求地礦中需要有足夠濃度的稀土金屬，才能做到有價值不虧損的開採。很明顯，稀土金屬元素在全球的分佈並不均勻。稀土金屬作為不可再生的重要戰略資源，隨著近年來稀土礦被大量開採，全球儲量越來越少，中國等稀土儲量大國加強對於稀土資源和環境的保護，稀土開採和供應正在減少，從而導致了稀土價格的攀升，也使得稀土下游生產成本大幅提升。

隨著全球能源、軍工、製造業等領域對綠色環保、可持續發展產品的需求增大，越來越多的稀土資源被開採出來，隨之而來的稀土金屬污染問題也愈發嚴重，不僅污染環境也嚴重危害著人體健康。相對於其他毒性物質而言，稀土金屬與重金屬性質相類似，在環境中不易被代謝降解、容易被生物富集並沿著生物鏈逐級擴大等特點，對環境造成的危害就更加嚴重，因此回收水中稀土金屬離子具有重要的現實意義。2011年，世界上回收所得的稀土只佔了實際使用掉的稀土量

的 1% (Binnemans,2013)，因此提高稀土回收技術，也將是稀土再生行業發展的關鍵。所以，通過科學合理有效的技術將環境中的稀土資源進行回收開始被逐漸重視起來。

從廢水中獲取稀土元素的方法，通常有熱冶、水冶技術、沉澱法、液-液萃取法、電泳法等 (Panayotova & Panayotov, 2012)，但這些方法效率低下或需要大量成本。因此，生物吸附是一種更加高效且低成本的濃縮和回收稀土元素的方法。但是，與吸附重金屬離子相比，生物吸附劑對稀土的吸附潛力研究較少，只有很少的生物吸附劑被測試過其結合稀土的潛力，包括銅綠假單胞菌、多囊藻、扁虱尾葉粉和蟹殼。所以需要對更多的生物質進行測試，深化對稀土元素生物吸附的性能研究。



1.2 研究動機

用傳統回收金屬離子的工藝去處理低濃度稀土離子廢水費用昂貴，且會耗費大量勞力和時間，還容易造成二次污染。相比較之下，微藻吸附是非常有發展前景的一項技術。微藻吸附具有低成本、吸附快、效率高、綠色環保（對環境擾動最少）、適宜環境條件寬、對稀土離子有一定的親和性、適宜低濃度大規模污染的治理、易於原位環境修復等優點（Zeraatkar,2016）。

目前，針對微藻生物吸附的研究較多關注於處理重金屬污染問題上，而對於稀土廢水的處理研究較少，且不同藻類對稀土離子有著不同的吸附效果。查找文獻可知，關於四尾柵藻吸附稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的性能研究目前並沒有學者展開初步的實驗。因此本次研究選擇批次培育四尾柵藻，並將其用於吸附水中的 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ，研究其吸附作用及解吸附作用，以達到綠色環保回收水中的稀土離子。



1.3 研究目的

本研究選用四尾柵藻作為吸附劑，研究其對稀土離子的吸附性能及吸附過程中所涉及的吸附機制。其中項目包括：

1. 批次培育四尾柵藻，收集生長較為旺盛的藻液作為吸附劑。
2. 進行四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的批次實驗，更改實驗條件：吸附時間、稀土離子初始濃度、溫度、溶液初始 pH 值、光照，確定不同反應條件下吸附效果，研究吸附的動力學模型、吸附等溫線模型、熱力學參數等。
3. 考察吸附前後的微藻細胞的生理和物理變化，確定吸附過程中所涉及的吸附機理及稀土離子對微藻的脅迫作用。
4. 使用適宜的解吸劑回收微藻所吸附的稀土離子。

第二章 文獻回顧



2.1 稀土元素

稀土元素 (Rare earth elements, REE) 是指元素週期表中 17 種特殊元素的統稱，因為瑞典科學家在提取稀土元素時應用了稀土化合物，所以得名稀土元素，其中包括了 15 種鐳係元素——鐳 (La)、鈰 (Ce)、鐑 (Pr)、釹 (Nd)、鉕 (Pm)、釷 (Sm)、鈾 (Eu)、釷 (Gd)、錒 (Tb)、鐳 (Dy)、釹 (Ho)、鐳 (Er)、鐳 (Tm)、鐳 (Yb)、鐳 (Lu)，以及與鐳係元素密切相關的兩個元素釷 (Sc) 和釷 (Y) (Loges et al., 2013)。

然而稀土是歷史遺留下來的名稱。儘管一些稀土元素在地殼中含量的比例高於金、銅等，但是由於它的分佈十分零散且開採提煉技術昂貴，所以稀缺；且被開採後相當長時期內，難以再自然生成，所以稀少。稀土是從 18 世界末開始陸續發現，當時人們常把不溶於水的固體氧化物稱為土，因而得名“稀土”。由於稀土元素的化學性質十分相似，要分離出單一稀土化合物較為困難，再加上其化學性質十分活潑，不容易還原為金屬，所以 17 個元素的相繼發現從 1794 年一直到了 1947 年，經歷了近兩個世紀之久。

OTKRIVANJE ELEMENATA RIJETKIH ZEMALJA

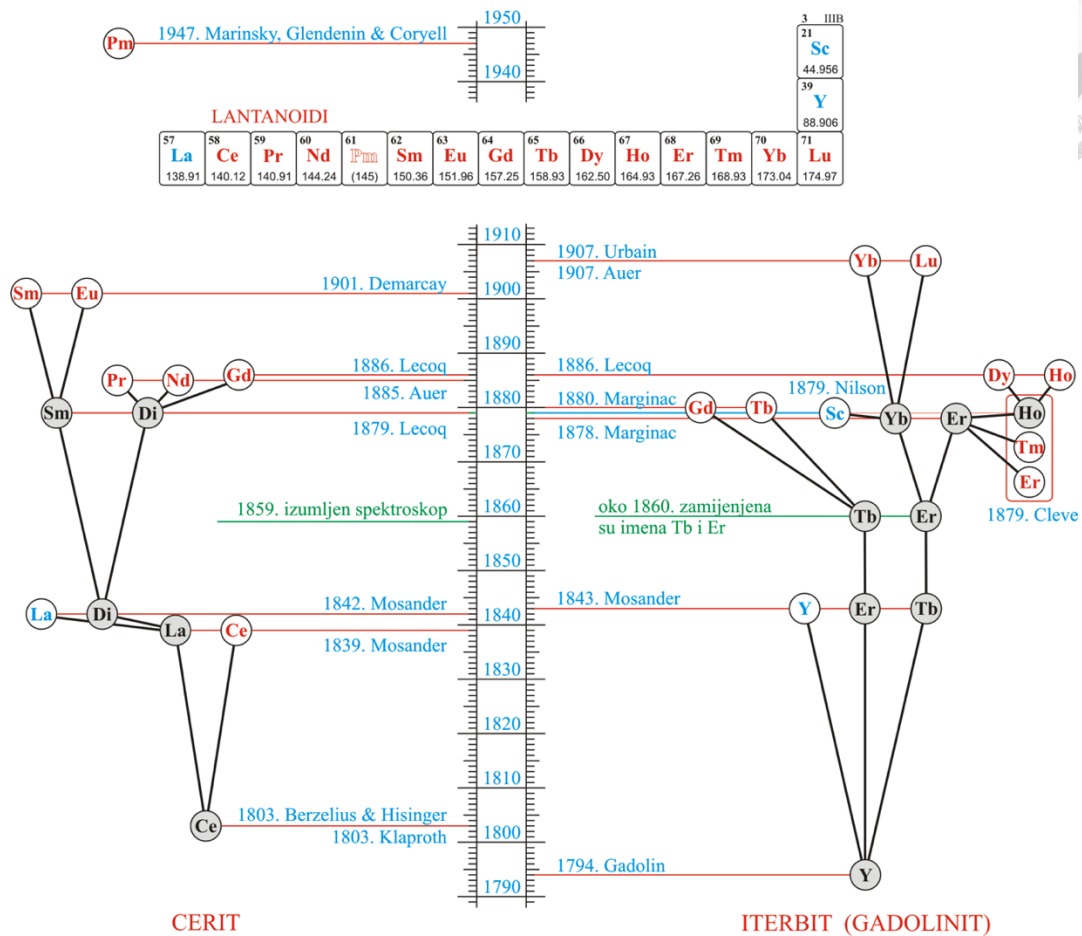


圖 2-1. 稀土元素發現史

Source: E.Generalic, https://www.periodni.com/rare_earth_elements.html

2.1.1 稀土資源儲量及現狀

稀土在地殼中相對豐富，只是它們大多以分散的形式賦存於某些礦物中，而且經常與其他金屬如鈦、鈾、釷、鈷、鋳、氟、磷、鋇等共生，其可開採的礦床比例卻普遍低於其他礦物 (Oddo,1914)。由圖 2-2 可以看出，除鉕 (Pm) 外，其餘十六種稀土元素在地殼中的相對豐度均高於貴重金屬。其中，最高的鈰 (Ce) 在地殼中化學元素相對豐度排序中可排至第 25，甚至超過鉛元素；最低的鐳 (Lu) 在地殼中的含量也遠比貴重金屬金 (Au) 高很多倍。稀土資源主要貯存於四種地質環境：碳酸鹽岩、鹼性火成岩、離子吸附型粘土礦和獨居石砂礦。碳酸

鹽岩和獨居石砂礦是輕稀土的主要來源。離子吸附型粘土礦是重稀土的主要來源。

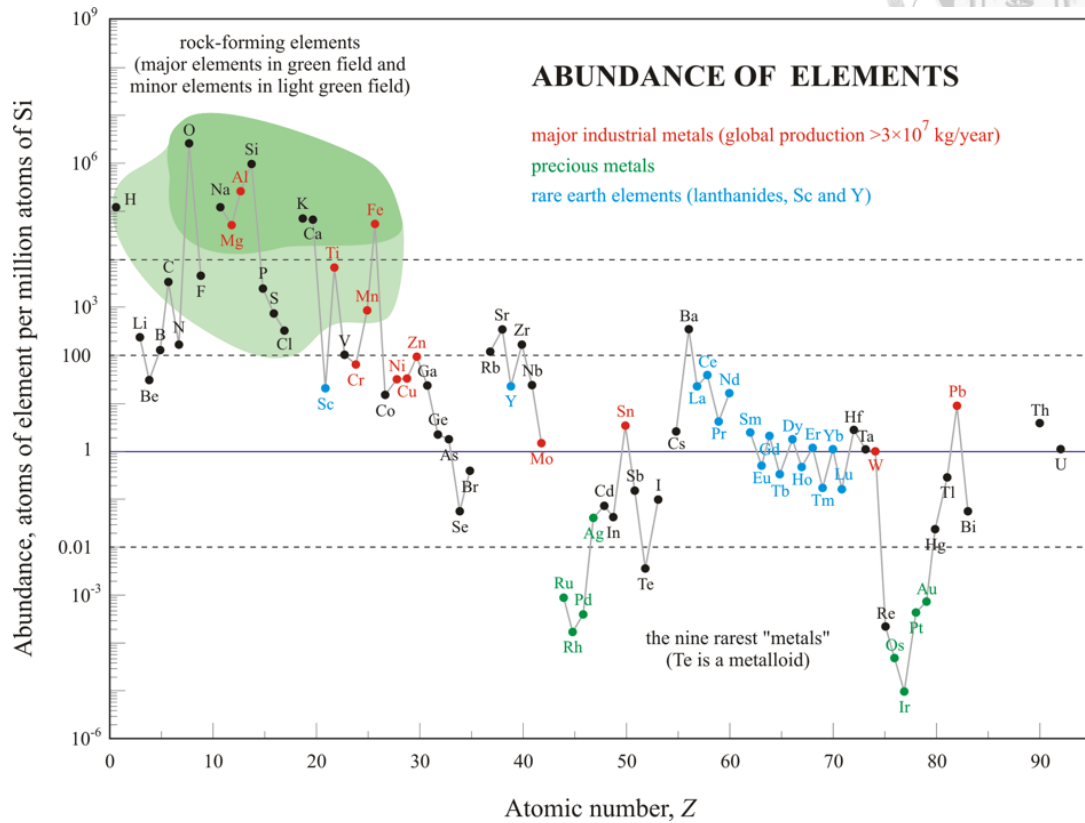



圖 2-2. 地殼中稀土元素的豐度

Source: E.Generalic, https://www.periodni.com/rare_earth_elements.html

截至 2019 年底，全球稀土礦儲量約為 1.2 億噸，主要分佈在中國、俄羅斯、巴西、印度、澳大利亞、越南、美國、加拿大等國家。中國是名副其實的世界第一大稀土資源國，已探明的稀土資源量約 4400 萬噸，約佔全球總儲量的 36.7%(季根源 et al.2018)。中國稀土資源不但儲量豐富，而且還具有礦種種類多、稀土元素齊全、稀土品質高及礦點分佈合理等優勢。1927 年，中國地質學家丁道衡在綏遠省發現了白雲鄂博大鐵礦，1957 年開始生產。經過幾十年的勘測，據統計，目前國內有 22 個省（區）發現有上千處稀土礦床/礦（化）點，其中內蒙古包頭、贛南、粵北、四川涼山為稀土資源集中產出區（李健初,2002）。巴西是世界最早開採稀土礦的國家，現在仍為世界稀土原料市場的主要供應商之一。



巴西的獨居石資源主要集中於東部沿海，礦床規模較大，其中 *Araxá* 項目資源量超過 4000 萬噸 (Sial et al.2015)。越南是世界上稀土儲備量排名第三的國家，但產量極小，以輕稀土為主，2019 年僅產 900 噸。俄羅斯稀土儲量很大，主要稀土來源位於 *Kola alkaline* 的稀土礦，以開採磷灰石中輕稀土元素為主 (Goryachev et al.2008)。印度主要礦床是砂礦，擁有的稀土資源約佔全球儲量的 5.7%，但是產量極低，生產的商用稀土也很少，缺乏的是下游處理供應鏈。澳大利亞是獨居石的生產大國，獨居石的化學式為 $CePO_4$ ，但獨居石中除鈾外，還含有其他輕稀土元素。澳大利亞稀土資源豐富，可是開發商有限，主要有萊納斯 (*Lynas Corp*) 和北方礦業 (*Northern Minerals Ltd*) 等。位於澳大利亞西部的 *Mount Weld* 的稀土礦床於 1988 年發現，但由於中國以低價銷售稀土元素，所以一直沒有進行開採，直到 2009 年萊納斯公司才決定開發此處礦藏。美國稀土資源主要由氟碳鈾礦、獨居石及在選別其它礦物時，作為副產品可回收黑稀金礦、硅鈹礦和磷鈹礦。位於加利福尼亞的聖貝迪諾縣的芒廷帕斯礦於 2018 年復產，主要產品為氟鐵鈾礦，其餘大部分依賴從中國等地進口。格陵蘭南部的 *Ilímaussaq* 含有大量鈾、稀土元素和鋅。經探查發現，此處有兩種非常優質的稀土元素礦床 *Kvanefjeld* 和 *Kringlerne*。與其他地區的礦床不同的是，該處稀土元素複合物的生成與酸性火成岩有關 (Van,2020)。

表 2-1. 世界稀土礦產量及儲量



國家	產量		儲量
	2018	2019	
美國	18,000	26,000	1,400,000
澳大利亞	21,000	21,000	3,300,000
巴西	1,100	1,000	22,000,000
緬甸	19,000	22,000	NA
佈隆迪	630	600	NA
加拿大	—	—	830,000
中國	120,000	132,000	44,000,000
格陵蘭	—	—	1,500,000
印度	2,900	3,000	6,900,000
馬達加斯加	2,000	2,000	NA
俄羅斯	2,700	2,700	12,000,000
南非	—	—	790,000
坦桑尼亞	—	—	890,000
泰國	1,000	1,800	NA
越南	920	900	22,000,000
其他國家	60	—	310,000
世界總量	190,000	210,000	120,000,000

(NA : not available)

Source : U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020

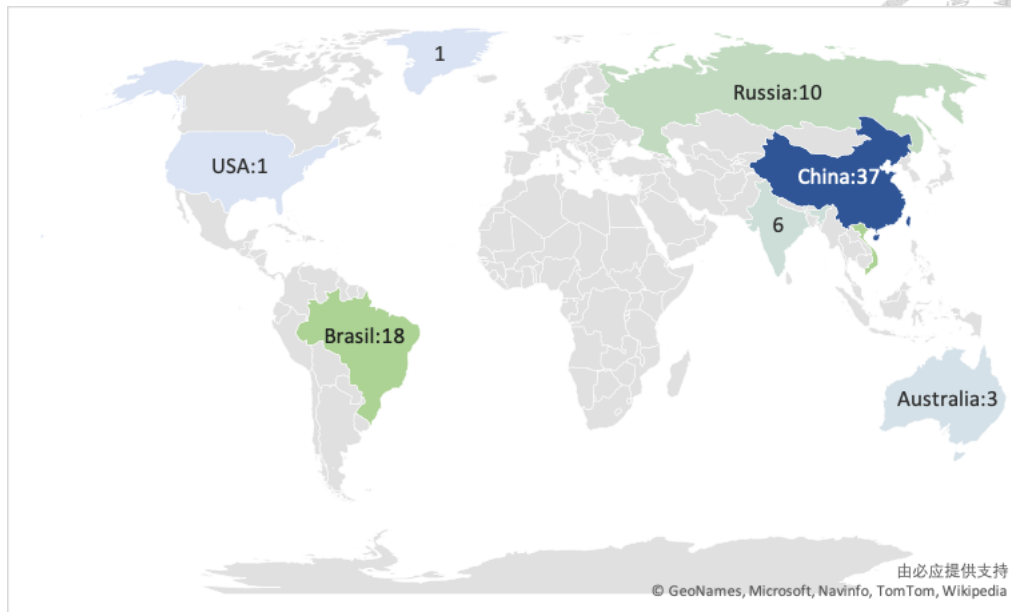


圖 2-3. 全球稀土儲量結構 (%)

2.1.2 稀土元素的應用

世界上 95% 以上的稀土礦產品是由中國主導加工的，由於新的清潔能源和國防相關科技的發展，稀土消耗量迅速增加。調查全球各國稀土消費需求可知，中國同樣是全球稀土資源消費大國，其消費量佔全球總消費量的 57%；第二名為日本，所佔比例為 21%；第三名為美國，所佔比例為 8%；歐洲所佔比例為 8%；東南亞各國共佔 3%（Humphries, 2010）。

從 19 世紀 80 年代稀土開始用於汽燈增光，科技發展至今，各國稀土元素已廣泛應用於生產發光材料、稀土金屬氫化物電池材料、電光源材料、永磁材料、儲氫材料、催化材料、精密陶瓷材料、激光材料、超導材料、磁致伸縮材料、磁致冷材料、磁光存儲材料、光導纖維材料和龐磁電阻材料等，在新能源汽車、風力發電、新型顯示與照明、機器人、電子信息、航空航天、國防軍工、節能環保及高端裝備製造等戰略性新興產業中均發揮著不可或缺的核心基礎材料的作用（Goonan, 2011）。根據最終使用進行分類，由圖 2-4 可知，永磁材料佔比高達 21%，燃料裂解催化劑可達 20%，冶金和合金材料使用佔比 18%。總而言之，稀土因此被許多國家列為一種重要的戰略資源。

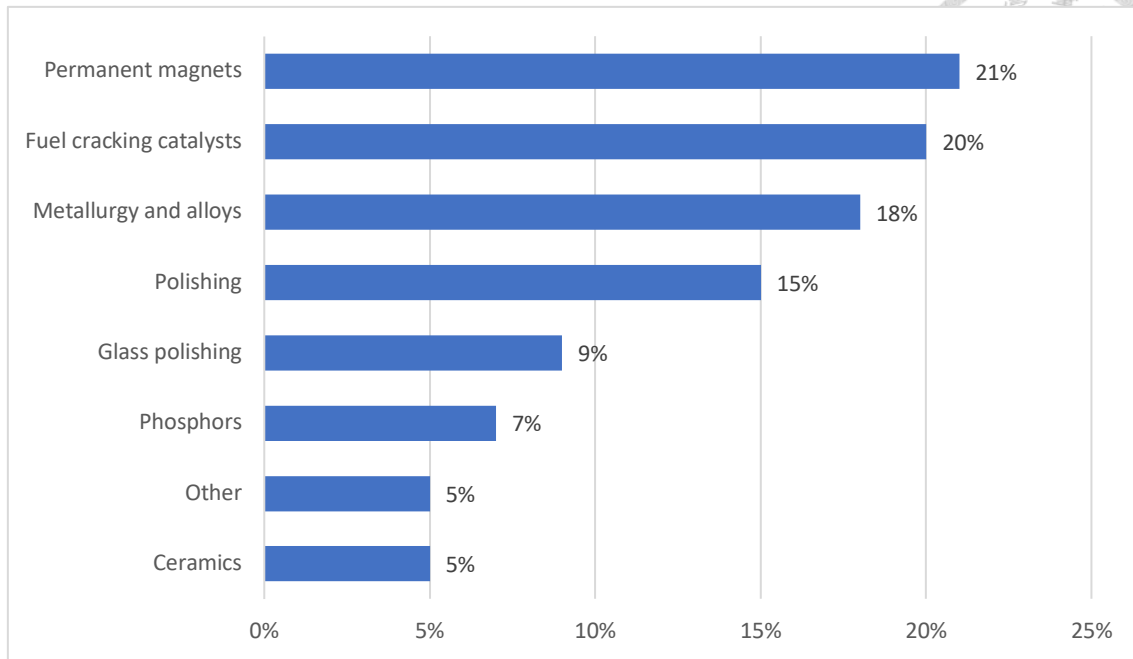



圖 2-4. 2018 年全球 REEs 消費結構

Source : Published by M. Garside, Feb 6, 2019

稀土金屬是典型的活潑金屬，活潑性與 Mg 相似，強於 Al。稀土的金屬性由鏷到鑄遞減，隨著原子序數的增加，原子半徑減少，失去電子的傾向變小。稀土金屬密度隨著原子序數增加而增大，但在原子半徑較大的 Eu 處出現了峰值。稀土金屬的熔點很高，也隨原子序數的增加而升高。但是 Eu 的熔點特別低，是由於它的原子的電子構型分別處於 $4f^{71}$ 的半滿和全滿狀態 (Voncken, 2016)，致使原子核對 6s 電子的吸引力減小，熔點降低。稀土金屬之間導電性能也有較大差異，其中釩最差。

表 2-2. 部分稀土金屬的某些性質

元素	原子序數	相對原子質量	原子半徑/pm	密度/ (g/cm ³)	熔點 /°C	沸點 /°C	三價離子 半徑/ pm	三價離子 顏色
Nd	60	144.24	182.1	7.00	1024	3127	99.5	紫紅
Eu	63	151.96	240.2	5.26	826	1597	95.0	淡粉紅
Gd	64	157.25	180.2	7.88	1312	3233	93.8	無色



釹 (Neodymium) 以其製成的非常堅固的永磁體而聞名：釹鐵硼磁體，也稱為釹磁體，它的化學式是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，於 1982 年由通用汽車公司和住友特殊金屬公司的佐川真人等人共同研發。釹鐵硼磁體磁能積高，是迄今具有最強磁力的永久磁鐵，也是目前商品化性能最高的磁鐵，被稱為磁王。因其優異的性能被廣泛應用於計算機零件、打印機、汽車工業、傳感器、電動燃油泵、各種精密儀器儀表、相機、耳機、手機、醫療行業等。釹還可被用作釹：鈮鋁石榴石激光器；碳電弧棒；原油裂解催化劑；無線電動工具；流體裂化催化劑；清潔能源技術；高性能磁體如揚聲器、混合動力汽車、插電式電動汽車、電容器、核磁共振成像儀等 (Yang et al.2017)。

鎔 (Europium) 的商業價值在於利用其正二價或正三價氧化態下的磷光性能。1974 年，荷蘭飛利浦公司的 *Verstegen* 等人合成了稀土鋁酸鹽藍粉 $\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Ba}, \text{Eu}$ (451 nm, 藍色)，加上綠粉 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}, \text{Tb}$ (543 nm, 綠色) 和氧化鈮紅粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (611 nm, 紅色)，共稱為燈用稀土三基色熒光粉，飛利浦公司將其商品化後在全球得到了推廣，從此照明進入了一個新時代。鎔很稀少，在稀土研究歷史進程中曾一度默默無聞，直到 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 被用於製造熒光粉，才使其名聲大振，進而成為計算機和各種顯示器及節能燈的熒光粉，從而成為了電子信息材料中的新貴 (Shinde & Dhoble, 2014)。

釷 (Gd) 有許多非常特殊的用途，雖然都不是大規模應用，比如釷可被製成中子吸收劑用於一些核反應堆裡的控制棒。在冶金方面，釷可改善鐵、鉻及相關合金的工作性能和耐高溫性以及氧化性。釷在室溫下可具有鐵磁性，居里點約為 293.4k 或 20.25 攝氏度 (Lide,2004)，這種性質使得釷在核磁共振成像 (MRI) 中非常有用。



2.1.3 稀土元素的危害

隨著稀土元素新物質的使用增加，人們也開始關注起了這些元素對人體健康是否會構成潛在風險。研究發現，接觸稀土元素會損害兒童的智力，也會導致動物的神經行為異常。通過人口調查和動物實驗驗證了，REEs 會導致神經系統缺陷。REEs 不會被皮膚吸收，而是緩慢地被腸胃和呼吸道吸收。吸收後，它們會集中在肝臟和骨骼中。皮膚接觸的話會產生刺激，進而發展為潰瘍、延遲愈合和肉芽腫的形成。眼部暴露可引起結膜炎、角膜損傷。吸入大量 REEs 粉塵可產生急性刺激性支氣管炎和肺炎。已有由 REEs 引起的肺纖維化和塵肺病的病例報告發表 (Pagano et al., 2015)。其中有几例與長期重複接觸照相、投影和探照燈操作中使用的含 REE 的碳弧燈的煙氣或煙霧有關。由於沒有足夠的信息來評估致癌潛力，REEs 尚未被歸類為致癌物。

大多數稀土金屬被認為是有輕度到中度毒性。比如，釹化合物具有中低毒性，但其毒性尚未得到徹底調查。釹粉塵和鹽類化合物對眼睛和粘膜具有很強的刺激性，對皮膚具有中度刺激性。氧化釹 (Nd_2O_3) 在大鼠口服試驗中， $\text{LD}_{50} > 5000 \text{ mg/kg}$ ；小鼠注射試驗中， $\text{LD}_{50} = 86 \text{ mg/kg}$ 。對於鎔的毒性調查中發現，與其他重金屬相比，沒有明確的跡象表明其毒性特別大。查閱文獻可知，科學家們已對氯化鎔 (EuCl_3)、含鎔硝酸鹽和氧化物進行了毒性測試。氯化鎔的急性 LD_{50} 為 550 mg/kg ，急性口服 LD_{50} 值為 5000 mg/kg 。硝酸鎔的急性 LD_{50} 略高，為 320 mg/kg ，但急性口服 LD_{50} 值大於 5000 mg/kg 。釷，作為一種游離離子，具有很強的毒性。由於釷被廣泛應用於核磁共振成像中的造影劑，所以值得我們加以關注探討。其毒性取決於螯合劑的強度。類過敏反應較為少見，發生率約為 $0.03 \sim 0.1\%$ (Pagano, 2016)。

植物在陸地和水生生態系統中是主要生產者，它們對外來礦物元素的反應可能會影響到生態系統的平衡。在中國農業上，經常使用含有大量稀土元素的肥料。儘管稀土元素對植物生長來說並不是重要元素，但多種植物已被明確證明會



吸收稀土元素甚至超富集植物能從土壤中溶解稀土元素，進而促使植物根系吸收稀土元素。

稀土元素在植物細胞中的作用機制仍未完全探究透徹，一些研究數據表明，由於 REEs 與 Ca 具有相似的離子半徑，可以被植物吸收 (Paoli et al., 2014)。因此，REEs 可能在植物生長過程中替代掉了 Ca 離子從而被吸收。儘管大部分植物表現出對稀土元素具有一定的耐受性，但耐受濃度較低，當稀土元素濃度較高時，會抑制植物根系發育並產生毒害作用，從而影響植物生長、光合速率。Paoli, L 曾研究發現，用含 Ce 溶液處理地衣可誘導 Ce 在細胞外和細胞內的生物富集，進而引起急性毒性，樣品表現出了活力下降，光合性能顯著下降和細胞結構巨大變化。

2.2 稀土元素污染及其整治

中國稀土儲量雖多，但僅為探明儲量，只是做到了簡單普查，現實可商業開採的儲量並非有這麼多。自 2016 年至今，中國稀土儲量一直保持為 REO 4400 萬噸，而中國稀土產量由 2018 年的 120000 噸上漲至 2019 年的 132000 噸，由於前半個世紀的超強度開採以及對全世界的廉價供應，我國的稀土可採儲量增長緩慢，資源消耗卻在逐漸增快，這也導致了中國稀土資源面臨“縮水”問題。當“開源”面臨重重困難時，人們逐漸將開始重視起了“節流”。稀土元素，包括鐳系元素、Y 元素以及 Sc 元素，在土壤、水和空氣中自然存在，濃度雖然比較低，但是在農業、畜牧業和工業應用廢物的人為丟棄後，便會在這些地方積累富集。由於這些元素的流動性較低，長期以來它們並不被認為是污染物，但隨著近幾年的過度開採及利用，由於它們在環境中的持久性和在生物種群中的生物積累性，以及它們對生物體的毒性，稀土元素的污染問題及處理回收問題逐漸引起了人們的關注。



2.2.1 水中稀土元素污染現狀

近幾年，通過一些研究報告數據可以知道，在世界各個地區，比如中國、加拿大、荷蘭和澳大利亞，土壤和水中的稀土元素濃度都有所增加（Guo & Zhou, 2006）。2006年，Ouyuan 等人從中國珠江三角洲經濟區的不同河道採集了 29 個水樣，通過測量分析發現，城市樣本中的稀土元素濃度遠高於農村樣本。而到了 2019 年 Ma, L. 等人再次通過測量中國珠江口地表水、懸浮顆粒和牡蠣中的稀土元素濃度，發現了 Pr、Nd、Dy 和 Ho 的濃度的異常升高，證實了該地區的現代稀土工業活動造成了水體和水中生物的稀土污染。Du 發現離子型稀土開採所排放的工業廢水中稀土離子的濃度在 1~150 mg/L。隨著稀土礦的進一步開採，污染程度則將進一步加深。

2.2.2 水中稀土元素污染處理處置方法

由於稀土元素與重金屬性質相近，因此水中稀土元素的處理與重金屬廢水的處理大致相似。分別有以下幾種方法（Wang & Ren, 2014）：

1. 物理方法：膜過濾法（超濾、納濾、反滲透、電滲析），離子交換法、吸附法等。
2. 化學方法：化學沉澱法，化學還原法，電化學混凝法，光催化法，膜電解法等。
3. 生物法：生物吸附法，生物沉澱法，生物絮凝法

2.3 生物吸附

2.3.1 生物吸附研究進展及現狀

使用各種物理化學方法去除水中污染物，存在效率低、成本高等難題。比如離子交換樹脂和活性炭早被研究出具有吸附污染物的能力，但是成本問題大大限

制了其商業價值。而生物吸附是大規模處理重金屬污染的低成本技術，具有很大的發展潛力。早在 18、19 世紀，活性微生物便被用來從水中吸附金屬。1902 年，Hecker 首次報道了 *Trilletia tritici* 和 *Ustilago crameri* 對銅離子有著一定的吸附性能開始，生物吸附技術開始進入人們的視野 (Park, 2010)。2004 年，Hussein 等人在使用不同的假單胞菌屬對 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的生物吸附研究中發現，鎳的最大吸附容量最高。2010 年，Chatterjee 等人從印度河中分離的 *Geobacillus thermodenitrificans* 作用於工業廢水中，評估其與金屬離子的結合能力，發現在合適條件下對 Fe^{2+} 的吸附率可達 91.31%。2013 年，Abdel 等人研究發現魚腥藻對 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附機制為化學吸附，且與藻類上的活性基團有關。隨著生物吸附重金屬離子的研究逐漸成熟，人們開始將生物吸附技術用於吸附稀土離子上。表 2-3 中列出了近年來的一些對稀土離子生物吸附的研究，可以發現一些微生物對大部分稀土離子都具有較強的吸附力，但目前的研究仍然偏少，在微生物吸附稀土元素的吸附機理上仍有待探索。

表 2-3. 生物吸附稀土離子的研究

吸附劑	稀土元素	參考文獻
Crab shell	Ce、Eu	Vijayaraghavan,2010
<i>Turbinaria conoides</i>	La、Ce、Eu、Yb	Vijayaraghavan et al.,2010
<i>Buccinum tenuissimum</i>	Lanthanides	Koto et al.,2010
<i>E. coli</i>	Yttrium group	Hosomomi et al.,2013
<i>Spirulina</i>	Ce	Sadovsky et al.,2016
<i>Chlorella vulgaris</i>	Nd	Kucuker et al.,2017
Heterotrophic Bacteria	Ce、Dy、Eu	Kazak et al.,2018
<i>Bacillus subtilis</i>	La、Sm	Coimbra et al.,2019



2.3.2 生物吸附機理

微生物吸附金屬離子的過程中涉及的吸附機理很多，主要有以下幾種機制：

1. 胞外沉澱：微生物在生長代謝過程中會分泌一些胞外聚合物，存在於細胞表面，可從溶液中捕獲一定量的金屬離子。
2. 靜電吸附：由於微生物表面官能團能夠提供電子使其呈電負性，因此對帶正電的金屬離子具有吸附作用。
3. 表面絡合：微生物細胞壁上的活性基團可與金屬離子以配位鍵結合形成複雜離子。
4. 離子交換：微生物體內的陽離子與金屬離子進行交換的作用。
5. 微沉積：金屬離子在細胞壁或細胞內形成沉澱物的過程。(Omar,2002)
6. 生物積累：首先通過物理、化學作用把金屬吸附到細胞表面，然後由依賴能量的轉運系統運送到胞內。

2.3.3 影響因子

影響生物吸附過程的重要因素主要有 (Das, N., & Das, D.,2013)：

1. pH 值：溶液的 pH 值將通過水解、絡合和氧化還原反應影響溶液中稀土離子的形態，還將影響結合位點的解離狀態。
2. 溫度：溫度將影響吸附劑的表面活性、吸附質動能，也可能破壞吸附劑的物理結構。
3. 初始稀土離子濃度：影響吸附劑活性和吸附的有效吸附位點。
4. 吸附時間：一般情況下，活性生物吸附金屬離子分為兩個階段。第一個階段為快速的被動吸附，第二階段為主動吸附，需要較長時間才能達到吸附平衡。
5. 共存離子：與所需要吸附的金屬離子競爭吸附位點。
6. 營養物質：通過影響微生物的生理代謝，從而影響吸附過程。



2.3.4 常見的生物吸附劑

由於微生物有著體積小、相對表面積大、高效的轉化能力、生長繁殖快等優點，所以目前研究較多的生物吸附劑為微生物吸附劑。可用於吸附稀土離子的微生物種類繁多，常見的有：枯草芽孢桿菌、地衣型芽孢桿菌、釀酒酵母、假絲酵母、黃綠青霉、褐藻、魚腥藻、小球藻等。

綜合考慮操作難度、吸附效果、商業價值等方面，其中微藻類吸附劑吸附稀土離子具有較好的應用前景。

2.3.5 微藻

微藻細胞微小，形態多樣，適應性強，分佈廣泛，凡是有陽光的地方就有藻類的存在。各種水域是大多數微藻主要生存的環境，但在某些極端環境條件下仍有一些特殊的藻類存在。

微藻細胞可分為原核 (*prokaryotic*) 和真核 (*eukaryotic*) 兩種類型。本研究所選用的藻類四尾柵藻屬於真核細胞。一般情況下，真核細胞 (見圖 2-5.) 通常含有一層由肽聚糖、蛋白質、脂類組成的細胞壁。細胞壁既可以保護細胞，也能提供有效基團、蛋白酶、離子通道以進行稀土吸附。細胞壁之內統稱為原生質體 (*protoplasm*)。緊貼在細胞壁內側而包圍細胞質的一層柔軟而富有彈性的半滲透膜為細胞質膜 (*plasmalemma*)。細胞中存在的細胞器有葉綠體 (*chloroplast*)、內質網 (*endoplasmic reticulum*)、高爾基體 (*Golgi body*)、線粒體 (*mitochondrion*)、細胞核、澱粉核 (*pyrenoid*) 等 (Dodge, 2012)。

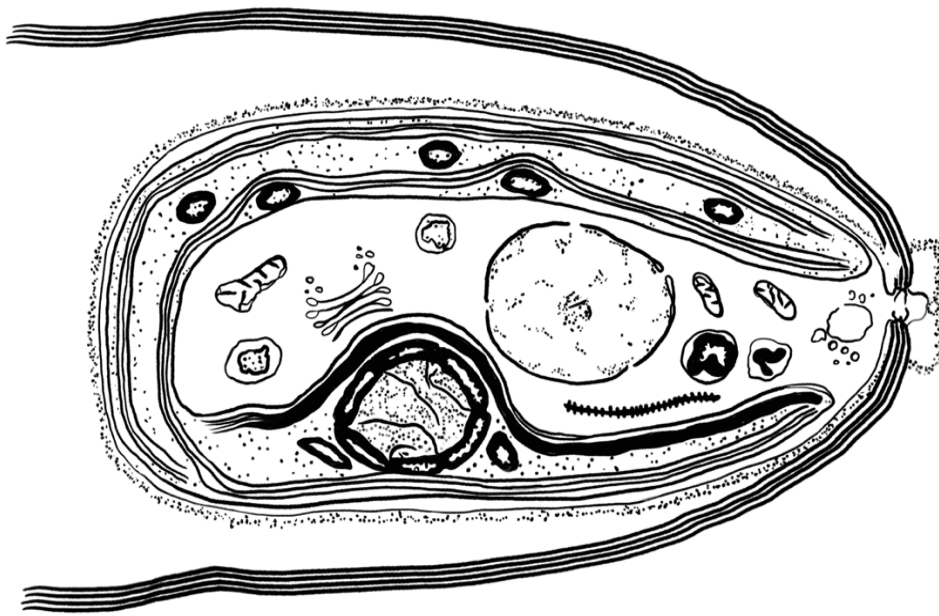


圖 2-5. 綠藻細胞結構圖

不同藻類對於稀土離子的吸附性能並不大相同。關於四尾柵藻對稀土離子的吸附效果、動力學、吸附等溫線、熱力學、吸附機理的研究尚未完整清晰。

2.4 稀土元素解吸

利用微生物吸附劑去回收稀土金屬的重要一步便是將從水溶液中吸附的稀土離子成功脫附出微生物細胞。解吸劑必須滿足對微生物無害、成本較低、綠色環保不造成二次污染、解吸效率高才可能有應用前景，生物吸附技術在稀土回收上才可能有商業推廣的意義。常見的解吸劑主要有酸、堿、絡合物等。Sar 使用 10 mM 碳酸鈣能有效從銅綠假單胞菌上脫附鎳，解吸率達 71%。Tunali 用 10 mM 氫氧化鈉溶液對 *Neurospora crassa* 真菌所吸附的六價鉻的回收率高達 95%。

第三章 材料與方法



3.1 實驗藥品與設備

3.1.1 實驗藥品

本研究使用之藥品如表 3-1 所呈列：

表 3-1. 藥品清單

藥品名稱 (中文)	英文名 (化學式)	廠牌	純度
鹽酸	Hydrochloric acid (HCl)	國藥試劑	36.0~38.0%
硝酸鈉	Sodium nitrate (NaNO ₃)	國藥試劑	≥99.0%
磷酸氫二鉀	Dipotassium hydrogen phosphate trihydrate (K ₂ HPO ₄)	國藥試劑	≥99.0%
硫酸鎂 七水合物	Magnesium sulfate heptahydrate (MgSO ₄ •7H ₂ O)	國藥試劑	≥99.0%
氯化鈣	Calcium chloride dihydrate (CaCl ₂)	國藥試劑	≥96.0%
檸檬酸	citric acid monohydrate (C ₆ H ₈ O ₇ •H ₂ O)	國藥試劑	≥99.5%

藥品名稱 (中文)	英文名 (化學式)	廠牌	純度
檸檬酸鐵銨	Ammonium Iron (III) citrate (C ₁₂ H ₂₂ FeN ₃ O ₁₄)	國藥試劑	以 (Fe) 計 20.5~22.5%
乙二胺四乙酸 二鈉二水合物	Ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt dihydrate, (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ •2H ₂ O)	國藥試劑	≥99.0%
碳酸鈉	Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)	國藥試劑	≥99.8%
硼酸	Boric acid (H ₃ BO ₃)	國藥試劑	≥99.5%
氯化錳 四水合物	Manganese (II) chloride tetrahydrate (MnCl ₂ •4H ₂ O)	國藥試劑	≥99.0%
硫酸鋅 七水合物	Zinc sulfate heptahydrate (ZnSO ₄ •7H ₂ O)	國藥試劑	≥99.5%
鉬酸鈉 二水合物	Sodium molybdate dihydrate (Na ₂ MoO ₄ •2H ₂ O)	國藥試劑	≥99.0%
硫酸銅	Copper (II) sulfate anhydrous (CuSO ₄)	國藥試劑	≥98.0%
硝酸鈷 六水合物	Cobalt (II) nitrate hexahydrate (Co (NO ₃) ₂ •6H ₂ O)	國藥試劑	≥99.0%
氫氧化鈉	Sodium hydroxide (NaOH)	國藥試劑	≥96.0%

藥品名稱 (中文)	英文名 (化學式)	廠牌	純度
硝酸銻 六水合物	Europium nitrate hexahydrate (Eu (NO ₃) ₃ •6H ₂ O)	Aladdin	≥99.9%
硝酸釷 六水合物	Neodymium nitrate hexahydrate (Nd (NO ₃) ₃ •6H ₂ O)	Aladdin	≥99.0%
硝酸釷 六水合物	Gadolinium (II) nitrate hexahydrate (Gd (NO ₃) ₃ •6H ₂ O)	Aladdin	≥99.0%
戊二醛	Glutaraldehyde (C ₅ H ₈ O ₂)	國藥試劑	25.0~28.0%
磷酸氫二鈉	Disodium hydrogen phosphate dodecahydrate (Na ₂ HPO ₄)	國藥試劑	≥99.0%
磷酸二氫鉀	Potassium dihydrogen phosphate (KH ₂ PO ₄)	國藥試劑	≥99.5%
無水乙醇	Ethanol absolute (C ₂ H ₆ O)	國藥試劑	≥99.7%
溴化鉀	Potassium bromide (KBr)	國藥試劑	≥99.0%
ICP 分析用： 多元素標準溶液	(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc)	國家有色 金屬測試 中心	介質 5% HNO ₃
硝酸	Nitric acid (HNO ₃)	國藥試劑	65.0~68.0%



3.1.2 實驗設備

本研究使用之儀器與設備如表 3-2 所呈列

表 3-2. 實驗儀器與設備

設備名稱 (中文)	型號	廠牌
超淨工作台	Laminar flow clean bench	廈門史維思
冰櫃	BC/BD-318HD	Haier
數控超聲波清洗器	KQ-500DE	昆山舒美
精密 pH 計	VB-7	DENVER
高壓滅菌鍋	MLS-3750	SANYO
分析天平	TB-214	DENVER
烘箱	XMTD-8222	精宏
冷凍乾燥機	FD-1A150	BIOCOOL
搖床	ZHWY-2102C、211B	上海智成
智能光照培養箱	PGX-250A	SAFU
電冰箱	BCD-539W7	Haier
紫外分光光度計	UV-5200	METASH
傅裡葉紅外光譜儀	IS10	Thermo Scientific
超純水系統	Milli-Q	MILLIPORE
場發射掃描電子顯微鏡	S-4800	HITACHI
光照計	MX2202	HOBO
臨界點乾燥儀	Samdri-PVT-3D	TOUSIMIS
電感耦合等離子體質譜儀	Agilest 7500cx	Agilent Technologies
台式高速冷凍離心機	HERAEUS MULTIFUGE X1R	Thermo Fisher



3.2 實驗架構

本研究可分為三個階段進行，詳細如圖 3-1 所示。

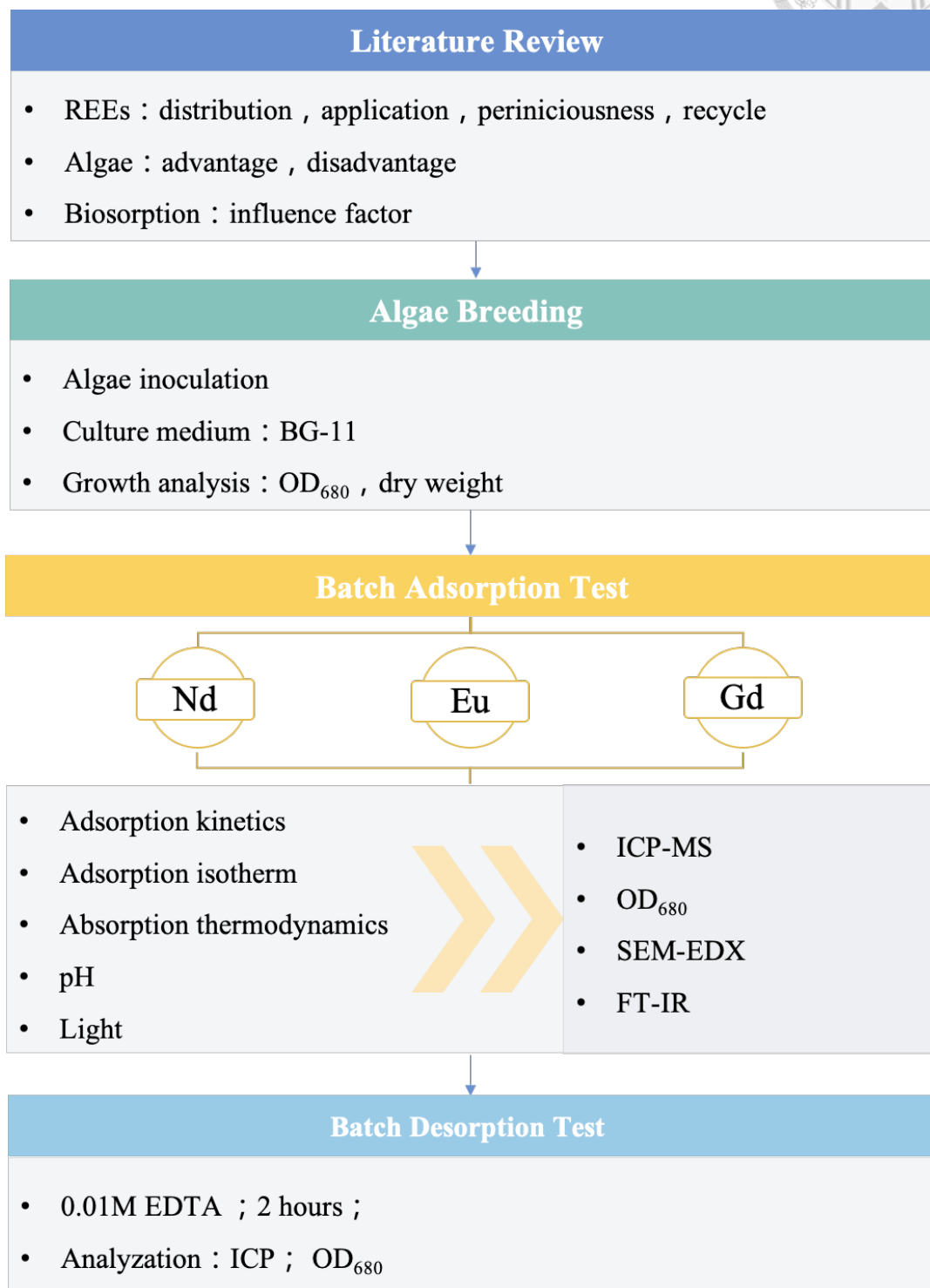


圖 3-1. 實驗流程圖



(1) 藻種培育：

通過 BG-11 培養基批次培育得到四尾柵藻，使用分光光度計測量其 OD_{680} ，研究其生長規律。培養完成後，靜置沉澱收集藻類生物質，測量藻類幹重及相關的表征分析。

(2) 活性綠藻吸附稀土離子：

從吸附時間、稀土離子初始濃度、溫度、pH 值、光照條件等方面研究四尾柵藻對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的去除效果，並對吸附後的綠藻進行表征分析及生長狀況分析，結合實驗數據，探討四尾柵藻的吸附動力學、吸附等溫線、吸附熱力學以及吸附機理。

(3) 解吸實驗

本實驗選用 0.01M EDTA 作為解吸附劑，將吸附有一定量的 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的四尾柵藻與其混合，充分振蕩 2h 後，通過解吸前後的稀土離子濃度及藻類 OD_{680} 值探究解吸效率。



3.3 藻類培養與生長分析

3.3.1 藻種

四尾柵藻，綠藻門，綠球藻目，柵藻科，柵藻屬。四尾柵藻分佈極廣，各種靜水水體中，尤以小水塘、溝渠、湖泊、水庫等大水體的淺水部分及水草間為多，生長盛期在夏季。集結體由 2，4 或 8 個細胞組成，直線排成一行。細胞長圓形或長圓柱形，兩端寬圓無齒，外側細胞兩端各具 1 根長而粗壯且略彎的刺，中間細胞無刺。其細胞較小，細胞直徑 3-8 μm ，長 7-22 μm ，刺長 7-15 μm 。國內主要分佈於浙江；湖北；重慶；河南；黑龍江；吉林；福建等。實驗所用四尾柵藻藻種購買於中國科學院淡水藻種庫，拉丁屬名 *Scenedesmus*，拉丁種名 *Scenedesmus quadricauda*，藻種編號：FACHB-1475，實驗室條件下儲藏。

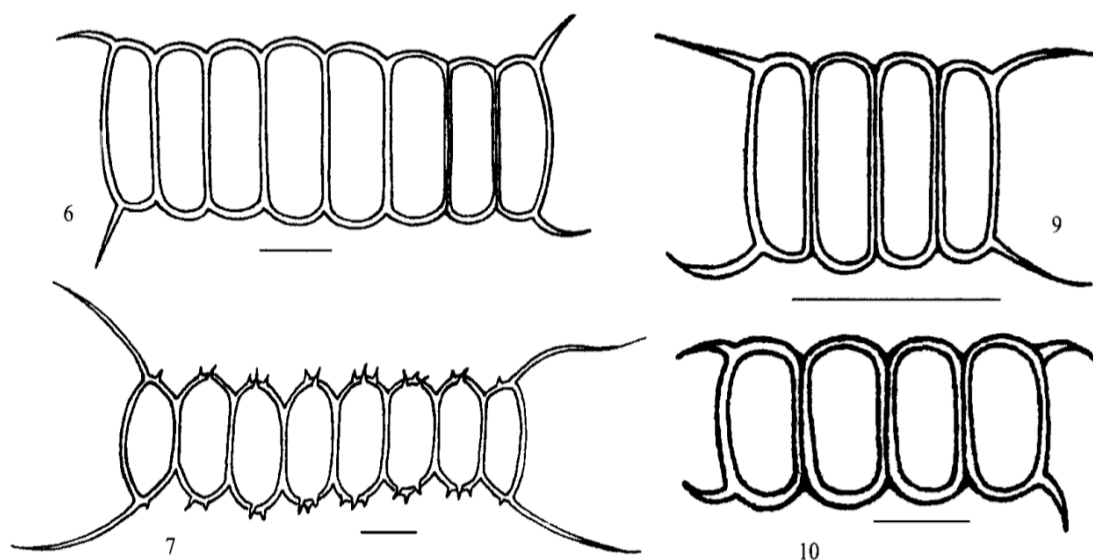


圖 3-2. 四尾柵藻不同變種圖例（比例尺=10 μm ）

Source：中國淡水藻志第七卷

3.3.2 培養基

本研究中四尾柵藻採用經高溫滅菌後的 BG-11（Blue-Green medium）培養基（Stanier et al., 1971）。培養基具體成分見表 3-3。

表 3-3. BG-11 配方

成分	濃度 (mg/L)	成分	濃度 (mg/L)
NaNO ₃	1500	K ₂ HPO ₄	40
MgSO ₄ ·7H ₂ O	75	CaCl ₂ ·2H ₂ O	36
Citric acid	6	Ferric ammonia nitrate	6
EDTANa ₂	1	Na ₂ CO ₃	20
H ₃ BO ₃	2.86	MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.86
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.22	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.39
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.08	Co (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05

*Adjust pH to 7.1 with 1 M NaOH or HCl.

3.3.3 藻種培育

1. 根據上述 BG-11 配方分別配置 5 瓶母液及 1 瓶微量元素溶液。每次按照順序配置一定量的 BG-11 培養基後，使用 1 M 的氫氧化鈉和鹽酸將其 pH 調整至 7.1±0.05。
2. 將調整 pH 後的培養基分裝至錐形瓶（錐形瓶應預先清洗乾淨並烘乾消毒）中，培養基液面不超過錐形瓶高度的 1/2，有利於空氣交換，分裝時注意不要使培養基沾染瓶口，防止引起污染。
3. 培養基分裝後覆蓋上透氣無菌濾膜，用橡皮筋綁緊，做好標記，採用 121 °C 高壓蒸汽滅菌 30 min 的方法進行滅菌。
4. 滅菌後，待其冷卻至室溫後，將全部培養基放於恆溫培養箱中過夜，次日若發現有微生物生長或培養基色澤異常，即棄去。餘下培養基則可進行接種步驟。

5. 選擇無污染、生長旺盛、顏色正常的藻液，3000 r/min 離心 10 min 後收集藻細胞進行接種，在滅菌的超淨工作台內吸取一定體積離心後的藻細胞到培養基中，藻液與培養基的比例約為 1：30，接種的時間為上午的 10 時~下午 1 時，接種完成後搖勻用移液槍吸取 1 mL 混合液於離心管中，測其 OD 值。(所有進入無菌工作台的物品都需要經過 75%的酒精消毒，接種前後的錐形瓶瓶口都需要經酒精燈烘烤消毒，以保證藻種不受污染。)
6. 完成後將其置於智能光照培養箱中進行培養 (如圖 3-4)，光照強度為 2400-4800 lux，光暗比 12 h：12 h，溫度為 25 ± 1 °C (見圖 3-3)。接種後每天定時搖晃錐形瓶 4 次，當藻類生長到後期時，增加每天搖動次數，利於瓶內外空氣交換以及防止微藻粘壁或沉澱。
7. 部分錐形瓶中的藻類進行完全培育，獲知其生長規律。餘下錐形瓶中的藻液，一般在 14~20 天時進行移樣以擴大培養進行後續吸附等實驗。

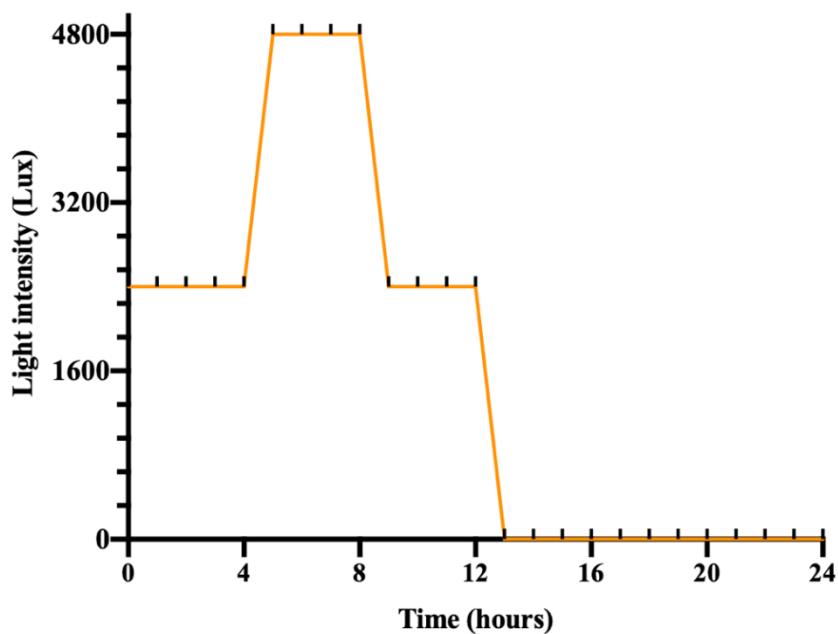


圖 3-3. 培養微藻過程中的照明程序



圖 3-4. 智能光照培養箱（開燈、關燈狀態）

3.3.4 藻類生長之測定（分光光度計法）

在藻類培育過程中，需要不斷檢測其生長狀況。由於細胞計數法、稱重法以及水滴計數法的工作量大，操作過程都較為麻煩，耗時較長，所以本實驗採用濁度法——即利用分光光度計（見圖 3-5）測定藻液光密度值（OD）來間接反映細胞密度。它的基本原理是建立在光與物質相互作用的基礎上的，當光子和某一溶液中吸收輻射的物質分子相碰撞時，就發生吸收，測量其吸光度值的大小可反映某種物質存在的量的多少。從各種微藻的 OD 值曲線可以看出，藻類的吸收光譜曲線具有明顯的相似性，最大吸收峰即光密度值位於 670~680 nm 處（Parab, N. D. T., & Tomar, V. 2012）。



圖 3-5. 分光光度計

故本實驗選用 680 nm 作為測量波長，詳細操作如下：

1. 分光光度計開機 15 min 後，將所測波長調至 680 nm，使用去離子水進行歸零。
2. 從藻液放入培養基後開始計時，分別於 0、2、4、7、10、14、17、22、26 天時將錐形瓶取置超淨臺內，搖晃均勻後用移液槍移取 1 mL 待測藻液至比色皿中。
3. 再用同一把移液槍移取 2 mL 去離子水於比色皿中（即將藻液稀釋 3 倍，當藻類生長到後期時應注意擴大稀釋倍數，保證待測 $OD_{680} \leq 0.6$ ），反復吸放 3 次，使其混合均勻。快速將混合後的比色皿置入分光光度計中，測得吸光數值 (OD_{680})。
4. 每個待測藻液均進行 3 重複後取平均值，然後繪製以藻類 OD_{680} 值為縱坐標、時間為橫坐標的關係圖，則得到藻類生長曲線，從而觀察到藻類不同生長時期的特點。



3.3.5 藻細胞比生長速率之測定

通過對藻類生長速度的測定，可以掌握微藻的生長狀況，為後續試驗提供依據。藻類比生長速率 (μ) 是在某一時間間隔內藻類生長的速率 (Schlesinger et al.1981)，其計算公式是：

$$\mu = \frac{\ln(N_2/N_1)}{t_2 - t_1} \quad (3-1)$$

式中， N_2 ——某一時間間隔終結時的藻類的細胞光密度值；

N_1 ——某一時間間隔開始時的藻類的細胞光密度值；

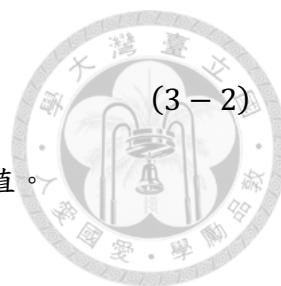
$t_2 - t_1$ ——某一時間間隔的天數。

按上式計算出每一錐形瓶的比生長速率以後，挑選出每瓶藻液的最大比生長速率值。然後將每組藻類培育的最大比生長速率平均，即可得到該實驗組的平均最大比生長速率 ($\bar{\mu}_{max}$)。

3.3.6 藻幹質量的測定

幹重法對淡水微藻的生長量的測量較為精確，為保證實驗準確性以便開展後續吸附實驗的數據計算，故每瓶收集後的藻液在進行稀土離子吸附前需先測定其藻幹質量，詳細步驟如下：

1. 將 0.45 μm 微孔濾膜移入 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘乾 24 h 後取出置於乾燥皿內冷卻至室溫，稱其重量。反復烘乾、冷卻、乾燥、稱重，直至兩次稱量的重量差 ≤ 0.2 mg，並取最後一次稱量結果的值，記為 W_1 。
2. 移取充分混合後且處於對數期的藻液 10 mL，用已預先烘乾並準確稱量的 0.45 μm 微孔濾膜進行過濾，去除培養液，藻泥經 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘乾 20 h 後稱重。重複烘乾、冷卻、乾燥、稱重步驟，直至兩次稱量的重量差 ≤ 0.4 mg，並取最後一次稱量結果的值，記為 W_2 。
3. 計算前後重量差值，根據公式，則可得到單位體積藻液中藻的幹質量。
公式如下：



$$C = \frac{W_2 - W_1}{V} \quad (3-2)$$

4. 每瓶藻液的藻幹質量的測定需進行二重複，取其平均值。

3.4 批次吸附實驗

3.4.1 吸附實驗公式

藻類吸附量：

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (3-3)$$

平衡吸附量：

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (3-4)$$

去除率：

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3-5)$$

式中， C_0 ——某一稀土離子的初始濃度(mg/L)；

C_t ——反應 t 時刻溶液中稀土離子的濃度(mg/L)；

C_e ——吸附平衡時溶液中稀土離子的濃度(mg/L)；


V ——反應溶液的體積 (mL) ；

W ——吸附劑用量即溶液中藻類細胞幹重 (g) ；

3.4.2 吸附劑的製備

四尾柵藻的製備過程如下：

1. 根據前面所繪製的四尾柵藻生長曲線可知，藻種於 BG-11 培養基中培育 14 天可生長至對數期，故將移液培養後的新鮮藻液按照前述培育步驟及方法培養 14 天。

- 
2. 培養完成後，將同批培養的錐形瓶移至于超淨臺內靜置沉澱，去上清液後，將收集到的四尾柵藻經高速冷凍離心機於 4000 rpm、4 °C 的條件下離心 15 min，收集到濃縮後的藻類生物質。
 3. 用 DI Water 洗滌前一步驟中所收集到的藻類生物質，並重複離心（4000 rpm，4 °C，15 min）。重複洗滌、離心三次（以去除培養液的干擾）。
 4. 將同一批培養的四尾柵藻收集完成後，測定其 OD 值及藻幹質量（以便後續實驗的數據討論），並立即進行後續的吸附實驗，防止藻細胞老化。

3.4.3 實驗試劑的配置

所用稀土離子溶液分別採用硝酸鉍、硝酸鎳和硝酸釷配置。為了配置 1 g/L 的稀土離子標準溶液，準確稱量 144.24 mg 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、151.96 mg 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、157.25 mg 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分別溶解在 100 mL 的容量瓶中，待完全溶解後，用 DI Water 分別定容至 100 mL，即可分別得到 1 g/L 的 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的標準儲備溶液，測量其 pH 皆小於 6，4 °C 冰箱中保存。

3.4.4 吸附實驗方法

1. 每次移取一定量的已測得 OD 值及 DW 值的新鮮藻液（即已經過製備步驟的藻液）於 250 mL 錐形瓶（已預先洗淨烘乾消毒）中。
2. 再加入一定體積經 DI Water 稀釋稀土儲備液而得到的一定濃度的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，用鹽酸和氫氧化鈉調整 pH 值後，以塑膠透氣膜對瓶口進行封口。
3. 根據設計的實驗參數，設定搖床溫度及轉速（180 r/min），在光照或黑暗條件下，在搖床（見圖 3-6）中振蕩一段時間，進行吸附實驗。
4. 吸附完成後，根據後續檢測技術的不同進行不同方法取樣。每組實驗皆做 2 組平行。



圖 3-6. 吸附批次實驗之搖床（開燈狀態）

3.4.5 檢測分析方法

與傳統分析技術相比，電感耦合等離子體質譜（ICP-MS）技術具有靈敏度高，檢出限低，動態線性範圍寬，干擾少，分析精密度高，樣品需要量少等優點（Thomas, R., 2013），於是本研究採用電感耦合等離子體質譜法（ICP-MS）來測定溶液中的稀土離子濃度，詳細步驟如下：

1. 當藻類吸附實驗完成，搖晃均勻後取 2 mL 混合溶液，經 0.45 μm 膜過濾後得澄清液於 15 mL 離心管中儲備。
2. 用移液槍移取 1 mL 步驟 1 中的澄清液，用 DI water 稀釋 10 倍後得到 10 mL 混合溶液。待混合均勻後，再次稀釋 10 倍，即得原樣品稀釋 100 倍後的新樣品於 15mL 離心管中，做好標記，於 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中儲存。

3. 吸取 ICP 分析用之多元標準溶液，用 DI water 分別配製成 0、0.1、0.5、1、2.5、5、10、25、50、100 ppb 的標準稀土離子混合液，做好標記，於 4 °C 冰箱中儲存。
4. 開機，清洗採樣錐、截取錐，點火，調整儀器指標，編輯測定方法及待測定元素，觀察內標靈敏度，符合要求後，按照編輯序列依次放入 DI water、標準溶液、樣品溶液，由計算機繪製標準曲線，計算回歸方程式，使其 $R^2 \geq 0.999$ ，並計算樣品中的待測元素濃度。



圖 3-7. 電感耦合等離子體質譜儀儀器及操作單元

3.5 四尾柵藻對廢水中鈹、鎔、釷的吸附研究

3.5.1 吸附時間對吸附效果的影響

1. 低濃度實驗：

吸取 20 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.5 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 2 mg/L 的溶液 100 mL，調節溶液 pH 值為 6.5 ± 0.05 左右，設置搖床



溫度為 25 °C、轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗，於 5、15、30、60、90、120、180、240 min 進行取樣，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度，研究吸附時間對吸附效果的影響。實驗設置平行對照組及空白對照組。

2. 高濃度實驗：

吸取 10 mL 四尾柵藻液（藻幹重濃度：1.5 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 10 mg/L 的溶液 100 mL，調節溶液 pH 值為 6.5 ± 0.05 左右，設置搖床溫度為 25 °C、轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗，於 2、5、15、30、60、90、120、180 min 時進行取樣，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度，研究吸附時間對吸附效果的影響。實驗設置平行對照組及空白對照組。

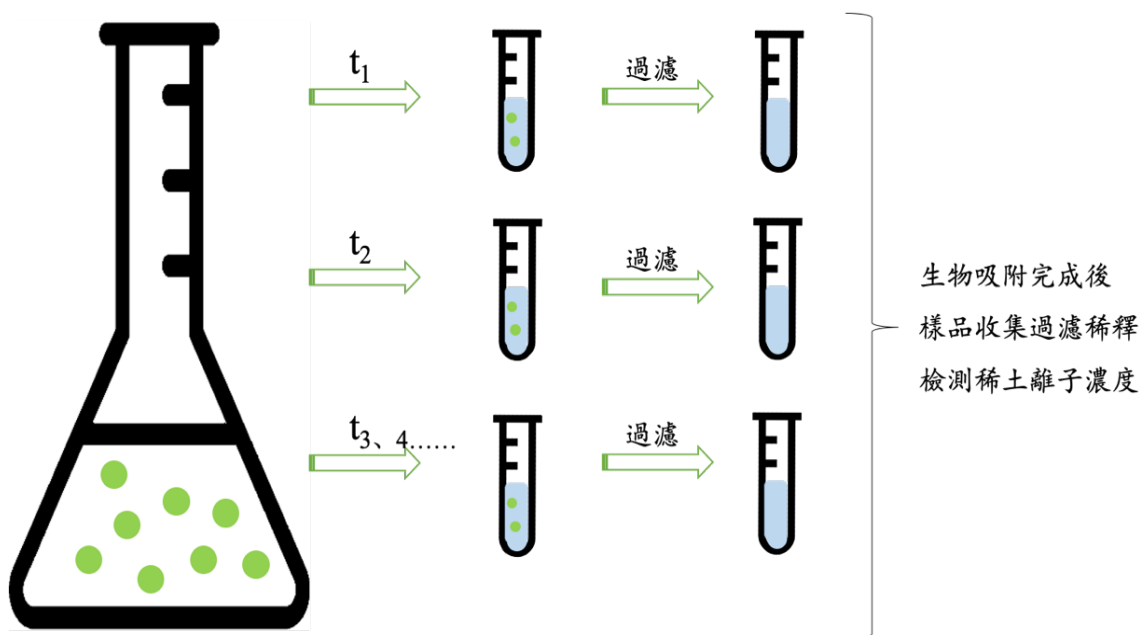


圖 3-8. 動力學實驗示意圖（光照條件下）



3.5.2 稀土離子初始濃度對吸附效果的影响

吸取 10 mL 四尾柵藻液（藻幹重濃度：1.75 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 10、20、30、40、50 mg/L 的溶液 50 mL，調節溶液 pH 值為 6.4 ± 0.05 左右，設置搖床溫度為 25 °C、轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗，於 120 min 後進行取樣，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度，研究稀土離子初始濃度對四尾柵藻吸附效果的影响，繪製吸附等溫線。實驗設置平行對照組及空白對照組。

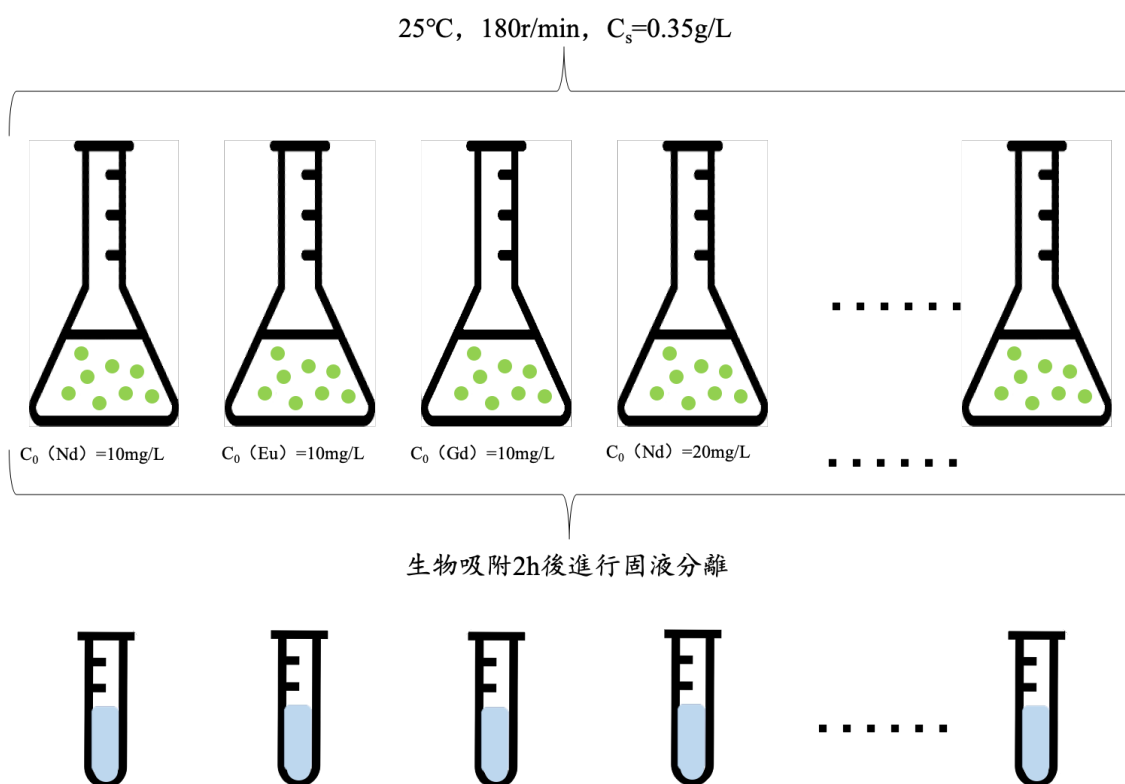



圖 3-9. 藻類吸附平衡實驗示意圖

3.5.3 溫度對吸附效果的影响

溫度不僅影响吸附質從溶液到達吸附劑的擴散速率，而且影响吸附質分子的溶解性。本實驗採用可調整溫度的振蕩培養箱，研究不同溫度對於微藻吸附稀土離子的影响。



吸取 10 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.5 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 40 mg/L 的溶液 50 mL，調節溶液 pH 值為 6.4 ± 0.05 左右，設置搖床溫度為 10 °C、25 °C 以及 40 °C，轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗，分別於 2、5、15、30、60、90、120、180 min 時進行取樣，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度，研究不同溫度對四尾柵藻吸附效果的影響。根據溫度影響實驗數據，進行熱力學研究以及模型擬合。實驗設置平行對照組及空白對照組。

3.5.4 溶液 pH 對吸附效果的影響

吸取 10 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.6 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 20、40 mg/L 的溶液 50 mL，調節溶液 pH 值為 4、5、6、7、8，設置搖床溫度為 25 °C、轉速為 180 r/min，黑暗條件下進行振蕩吸附實驗，於 120 min 後進行取樣，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度，研究混合液 pH 值對四尾柵藻吸附效果的影響。實驗設置平行對照組及空白對照組。

3.5.5 光照對吸附效果的影響

吸取 20 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.75 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，再用 DI Water 配置成 100 mL 的混合溶液，設置搖床溫度為 25 °C，將 HOBO 光照計浸沒在液面下，光照條件下靜置 120 min 後，取出光照計，連接電腦，通過 HOBO 相關軟件，即可得到光程圖。

為對比黑暗和光照條件下，四尾柵藻吸附稀土離子的效果的不同，吸取 10 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.75 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，按照 3.5.2 稀土離子初始濃度對吸附效果的影響的實驗中所述步驟進行吸附，實驗條件唯一改



變的是將搖床的光照條件改成黑暗條件（見圖 3-10）下進行。實驗設置平行對照組及空白對照組。



圖 3-10. 吸附批次實驗之搖床（關燈狀態）

3.5.6 四尾柵藻在稀土離子脅迫下的生長分析

用光密度 OD_{680} 值來反應稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 對四尾柵藻的生長影響。

在 3.5.1 吸附時間對吸附效果的影響的低濃度實驗中，分別於 0、5、60、120、180、240、1200 min 取 1 mL 混合均勻後的藻液進行 OD_{680} 值測量。

在 3.5.2 稀土離子初始濃度對吸附效果的影響的實驗中，分別取反應前及吸附反應完成後不同濃度的稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 脅迫下四尾柵藻的 OD_{680} 值進行測定。



3.6 藻類表征分析

3.6.1 傅裡葉變換紅外光譜分析 (FTIR)

傅裡葉變換紅外光譜 (FTIR) 是研究分子結構的重要工具，在生物吸附領域中被廣泛應用。傅裡葉紅外光譜法是通過測量干涉圖和對干涉圖進行傅裡葉變化的方法來測定紅外光譜。紅外光譜的強度 $h(\delta)$ 與形成該光的兩束相干光的光程差 δ 之間有傅裡葉變換的函數關係 (Movasaghi et al., 2008)。

本研究利用 FTIR 觀察了四尾柵藻細胞表面與稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 形成的配合物的結構特征、起作用的官能團，從而探討稀土離子吸附中微藻細胞表面起主要作用的基團，IR 樣品製備過程如下：

1. 取 40 mL 吸附反應後的藻液於 50 mL 離心管中，保存於 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱。
2. 待其完全凍結後，擰開瓶口，置於冷凍乾燥機內冷凍乾燥 (見圖 3-11 中的 A) 約 1~2 天，即可得到乾燥後的樣品 (見圖 3-11 中的 C)。
3. 將乾燥後的樣品、一定量的 KBr 置於 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中，5 h 後取出至乾燥皿中冷卻備用。
4. 取一定量已預先烘乾後的 KBr 晶體，在瑪瑙乳鉢中研細，取少量 KBr 壓片後測定 KBr 背景譜圖。
5. 取少量乾燥後的樣品，與一定量 KBr 混勻 (比例約為 1 : 200)，研細，壓片後測定 IR 譜。

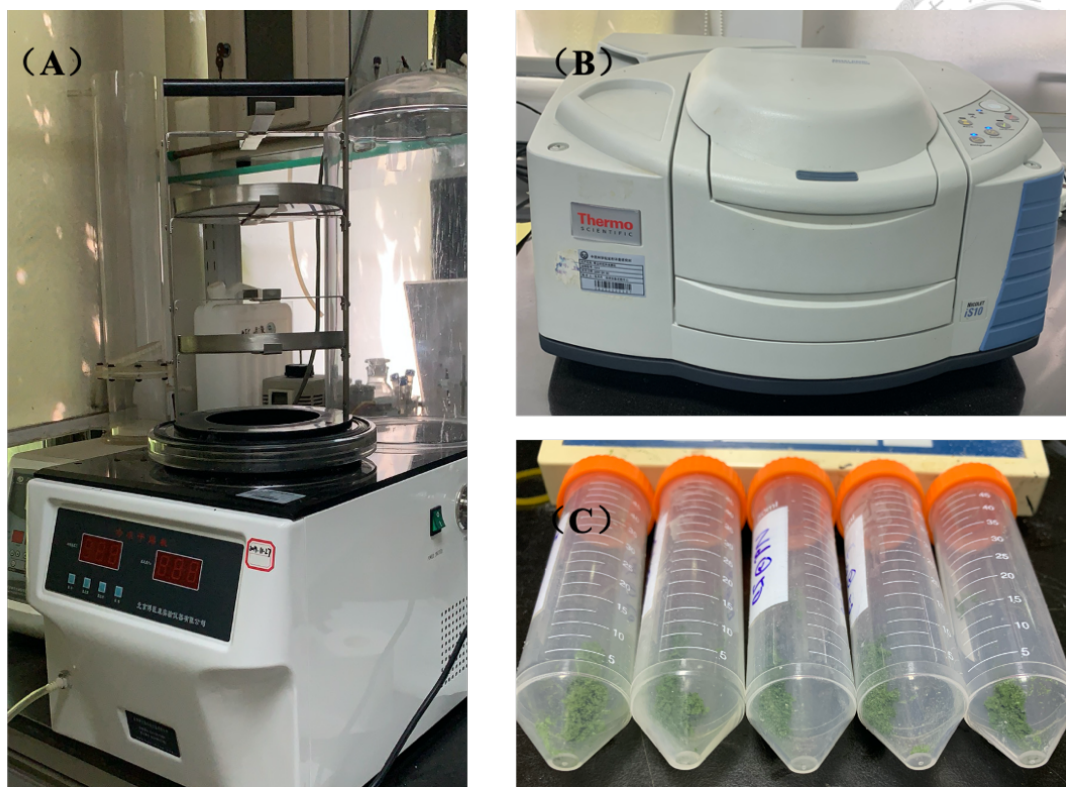


圖 3-11. FTIR 實驗圖

(A：冷凍乾燥機；B：傅裡葉紅外光譜儀；C：冷凍乾燥後的藻樣)

3.6.2 掃描電子顯微鏡—能譜分析 (SEM-EDX)

掃描電子顯微鏡—能譜 (SEM-EDX) 是目前應用最廣泛的表面分析技術，可以直觀地觀察樣品表面三維形貌，樣品表面元素分佈特征及半定量元素分析。本研究所使用的場發射掃描電子顯微鏡來自中國科學院城市環境研究所，規格型號為 s-4800。由於藻液不似固體顆粒物，不能直接取樣進行 SEM 分析，需先進行脫水乾燥，其詳細步驟如下：

1. 取樣：吸附前後的藻液直接取 40 mL 於 50 mL 離心管中，置入冷凍高速離心機中離心（轉速：3000 r/min，4 °C，10 min），去除上清液，加入適當 pH=7.2 的 0.1 M PBS 清洗，再次離心去上清液。重複清洗 2 遍。
2. 固定：取樣清洗後應立即固定，在去除上清液後的藻類中加入 2.5% 戊二醛固定 4 h（靜置於 4 °C 冰箱中）。再用 0.1 M PBS 清洗兩遍。

3. 梯度脫水：用乙醇的水溶液按 30%、50%、70%、80%、90%的濃度梯度對樣品進行脫水，每步 10 min，之後在 100%乙醇中脫水 10 min，重複兩次。
4. 乾燥：脫水後樣品薄塗於錫紙上，用濾紙包住，放入臨界點乾燥儀進行超臨界（見圖 3-12）乾燥 24 小時。
5. 進樣掃描：將樣本觀察面朝上，黏貼於電鏡載台上。鍍金後放入儀器中（見圖 3-12）進行表面形貌觀察拍攝及元素分析。

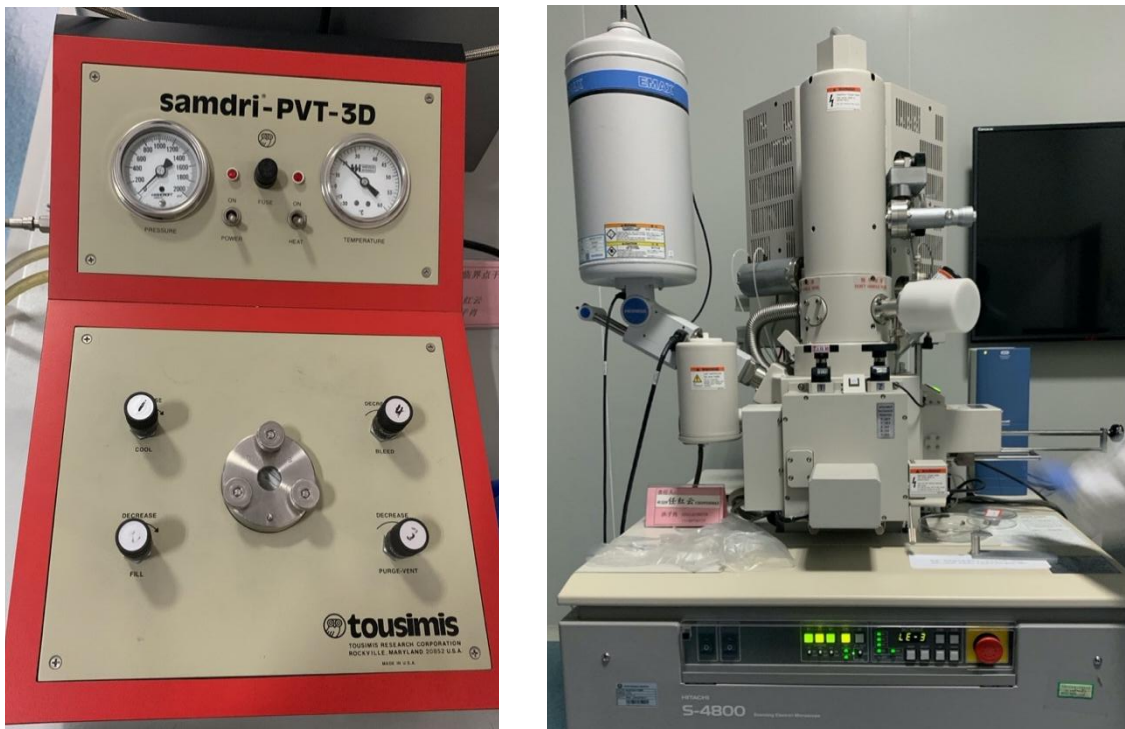


圖 3-12. 左：臨界點乾燥儀；右：場發射掃描電子顯微鏡



3.7 藻類解吸實驗

一種優秀的生物吸附材料既需要滿足能有效的吸附金屬離子，且穩定性好，也要滿足能將吸附所得的金屬離子進行回收，且回收過程無污染，因此為了了解四尾柵藻吸附三種稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 後是否能解吸，重新獲得稀土離子，而設置了解吸實驗。

EDTA 作為強絡合劑，對很多金屬離子都具有很好的絡合能力，可以與金屬離子形成 EDTA-M 絡合物，所以實驗選擇使用濃度為 0.01 M 的 EDTA 作為四尾柵藻吸附稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的解析劑。

實驗詳細步驟如下：

1. 吸附：吸取 10 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.50 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 50 mg/L 的溶液 50 mL，調節溶液 pH 值為 8.00 (± 0.05) 左右，設置搖床溫度為 30 °C、轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗。
2. 取樣：於 120 min 後進行取樣 1 mL，經 0.45 μm 膜過濾，稀釋，測量 OD 值以及利用 ICP-MS 測定吸附後溶液殘留的稀土離子濃度。
3. 解吸：配置 0.02 M EDTA 溶液，待吸附實驗完成後，取 49 mL 置入錐形瓶中，此時 EDTA 濃度為 0.01 M。將錐形瓶繼續放入搖床中進行解吸實驗。搖床設置參數如步驟 1 中所描述的。
4. 取樣：重複步驟 2 中的取樣操作，測量解吸後的藻液 OD 值即溶液中的稀土離子濃度。
5. 實驗設置平行對照組及空白對照組。

第四章 結果與討論



4.1 藻類生長曲線分析

分批培養的微藻的生長週期一般分為以下 4 個時期：

1. **遲緩期 (lag phase)：** 當微藻被接種到新鮮培養基後處於一個新的生長環境，在一端時間裡並不馬上繁殖，微藻數量維持恆定，或增加很少，這一時期即遲緩期 (lag phase)。此時胞內物質增多，功能性酶活躍，為繁殖做準備。產生遲緩期的原因，是由於微藻接種到一個新的環境，暫時缺乏足夠的能量和必須的生長因子，細胞未充分活化或接種時造成損傷。由圖 4-1 可知，本實驗所用四尾柵藻由於取用自實驗室儲備的循環移養的藻種，故所繪製的生長曲線中沒有明顯的遲緩期。

2. **對數期 (log phase)：** 對數期 (log phase) 又稱指數期 (exponential phase)。微藻經過遲緩期進入對數期，所有細胞的生長繁殖速率以幾何級數的方式分裂，所有細胞組分呈彼此相對穩定速率合成，生長速率最快。對數期藻類的代謝活性及酶活性較高，在吸附實驗中是較為理想的實驗材料。由圖 4-1 可知，本實驗所用四尾柵藻培養的 2-17 天都處於這一生長時期。

3. **穩定期 (stationary phase)：** 由於營養物質消耗，代謝產物積累和 pH 等環境變化，環境條件逐步不適宜微藻生長，導致微藻生長速率逐漸降低直至零。此時，新增長細胞數與死亡細胞量基本相等。由圖 4-1 可知，本實驗所用四尾柵藻培養的 17-26 天都處於這一生長時期，但 OD 值仍有所上升，可能是由於對微藻進行了振蕩，促進溶液中的含氧量，所導致穩定期較長且微藻數量仍有略微上升。

4. **衰亡期 (death phase)：** 當營養物質耗盡和有毒代謝產物的量積累時，微藻死亡裂解速率逐步增加而活藻數量逐步減少，則標誌了微藻生長進入了衰亡期，此時微藻代謝活性降低，進入內源呼吸階段。由圖 4-1 可知，本實驗所

用四尾柵藻並沒有出現衰亡期，可能是由於在實驗室條件下，生長環境較好，以及營養物質較好，所以藻與藻之間並沒有出現較明顯的營養競爭。

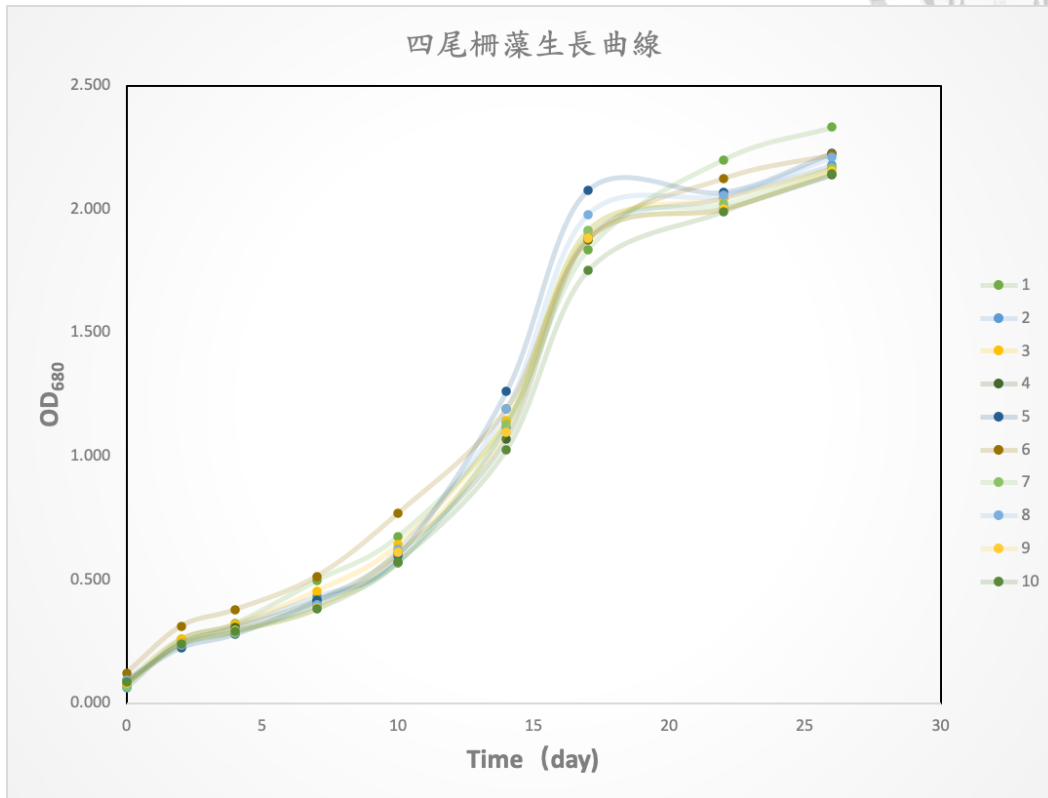


圖 4-1. 10 組四尾柵藻生長曲線



4.2 藻類比生長速率分析

由於式 (3-1) 只在對數期使用，故只計算四尾柵藻培養至第 2~17 天期間的比生長速率，根據公式，結果如下圖 4-2 所示。

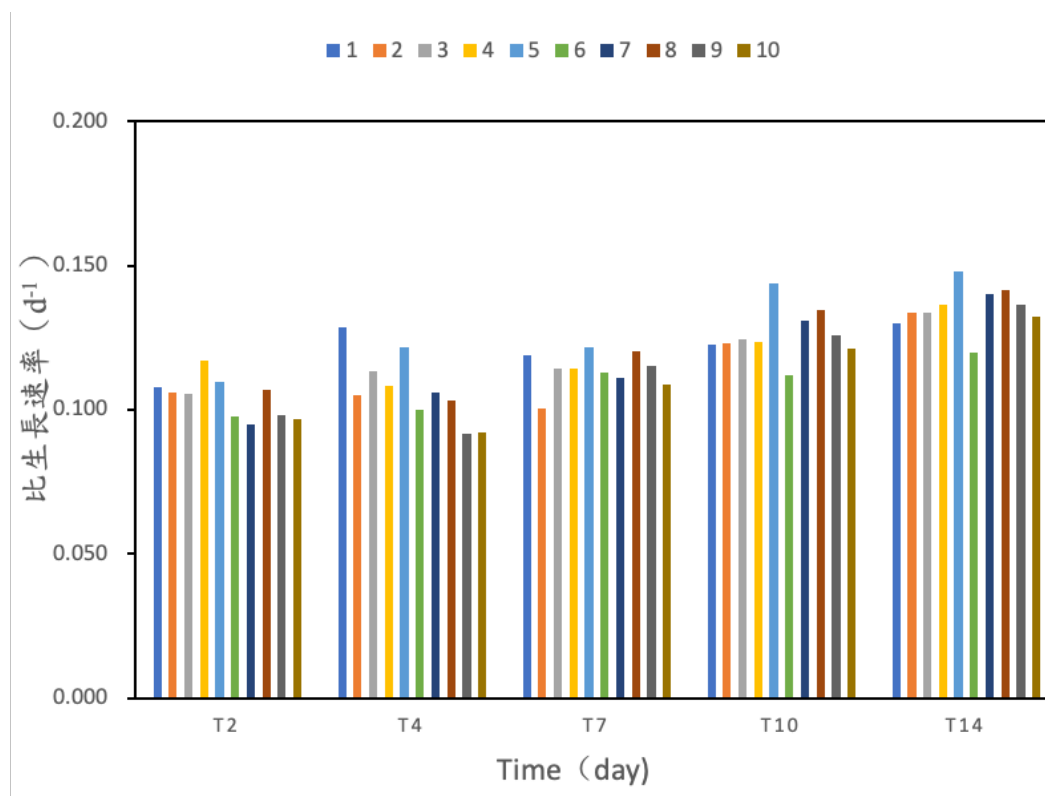


圖 4-2. 10 組四尾柵藻的比生長速率對比

由圖 4-2 可知，十組四尾柵藻的批次培養中，由第 2 天至第 14 天的比生長速率對比可以看出，四尾柵藻的比生長速率變化基本處於 $0.100\sim 0.150 d^{-1}$ 區間內，其中所有批次培養中的微藻的比生長速率均在第 14 天處於較高值。 $\mu_{(14)}$ 分別為： 0.130 、 0.133 、 0.133 、 0.136 、 0.148 、 0.120 、 0.140 、 0.141 、 0.136 、 $0.132 d^{-1}$ ， $\bar{\mu}_{max} = 0.135 d^{-1}$ 。因此為了後續吸附實驗中，藻類能夠保持較高代謝活性和酶活性，故統一選擇批次培養 14 天後的新鮮藻液作為吸附劑。



4.3 吸附動力學研究

生物吸附動力學研究是吸附實驗設計的基礎，並有助於探討藻類吸附機理。吸附速率是進行實驗設計的重要參數，動力學研究可以確定四尾柵藻對於稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的吸附速率。

生物吸附動力學模型中，常用的方程 (Ho, 2006) 如下：

1. 一級 Lagergren 方程

微分方程：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4-1)$$

積分方程：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4-2)$$

$$v_1 = k_1 q_e \quad (4-3)$$

其中， q_t —— t 時刻吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

q_e ——平衡態時的吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

k_1 ——一級 Lagergren 方程速率常數， min^{-1} ；

v_1 ——初始吸附速率。

2. 擬二級動力學方程

微分方程：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4-4)$$

積分方程：

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (4-5)$$

$$v_2 = k_2 q_e^2 \quad (4-6)$$

其中， q_t —— t 時刻吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

q_e ——平衡態時的吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；



k_2 ——二級動力學方程速率常數， $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ ；

v_2 ——二級動力學方程初始吸附速率， $mg \cdot (g \cdot min)^{-1}$ 。

3. Elovich 方程

積分方程：

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4-7)$$

其中， q_t —— t 時刻吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

α ——初始吸附常數， $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ ；

β ——解吸附常數， $g \cdot mg^{-1}$ 。

4. 內擴散方程

積分方程：

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4-8)$$

其中， q_t —— t 時刻吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

k_i ——顆粒內擴散模型的速率常數， $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ ；

C ——邊界層厚度常數， $mg \cdot g^{-1}$ 。

4.3.1 吸附時間對吸附過程的影響

1. 低濃度實驗：

本實驗採用四尾柵藻新鮮藻液 20mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，考察達到平衡時所需的反應時間。錐形瓶中溶液總體積共 100 mL，藻細胞濃度為 0.3 g/L，實際實驗過程中所使用的稀土離子初始濃度分別為： $C_0(Nd^{3+}) = 1.582 \text{ mg/L}$ 、 $C_0(Eu^{3+}) = 1.707 \text{ mg/L}$ 、 $C_0(Gd^{3+}) = 1.344 \text{ mg/L}$ ；設置的採樣時間點分別為：5、15、30、60、90、120、180、240 min。實驗結果如下圖所示。

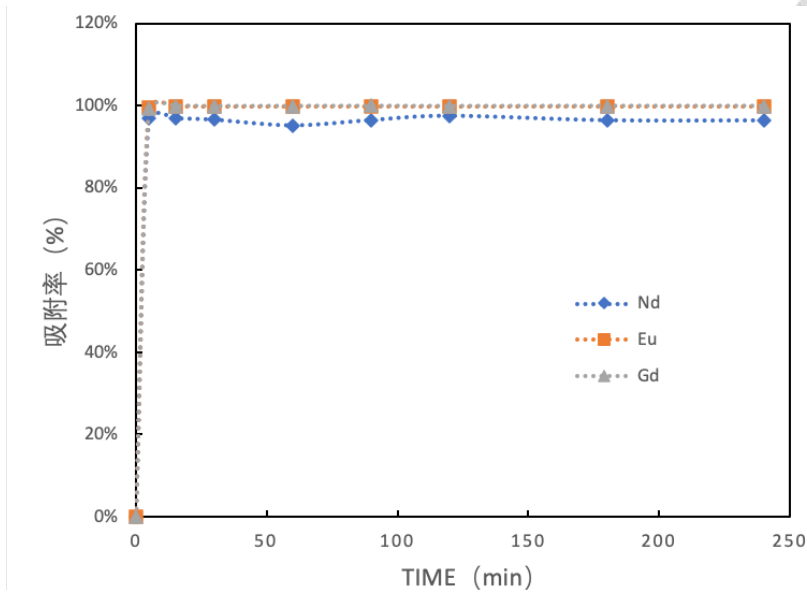


圖 4-3. 低濃度下不同稀土離子的吸附率隨時間的變化

2. 高濃度實驗：

本實驗採用四尾柵藻新鮮藻液 10 mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，考察達到平衡時所需的反應時間。錐形瓶中溶液總體積共 100 mL，藻細胞濃度為 0.15 g/L，實際實驗過程中所使用的稀土離子初始濃度分別為： C_0 (Nd^{3+}) = 8.036 mg/L、 C_0 (Eu^{3+}) = 9.683 mg/L、 C_0 (Gd^{3+}) = 8.010 mg/L；設置的採樣時間點分別為：2、5、15、30、60、90、120、180 min。實驗結果如下圖所示。

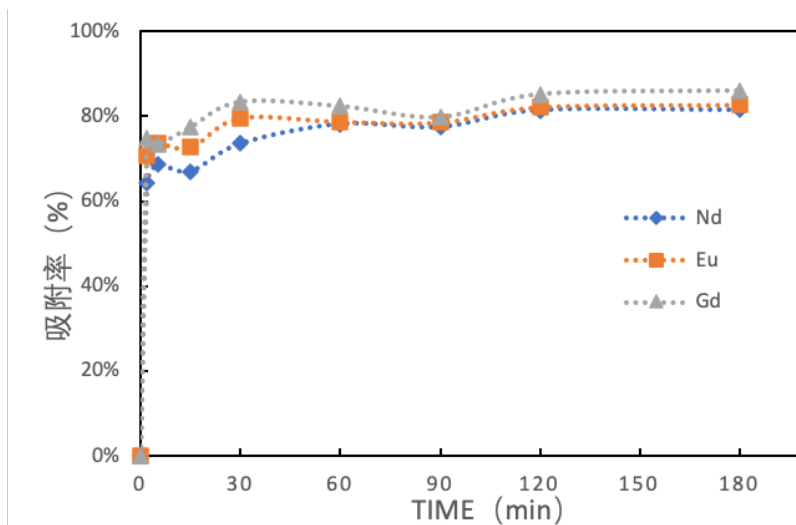


圖 4-4. 高濃度下不同稀土離子的吸附率隨時間的變化

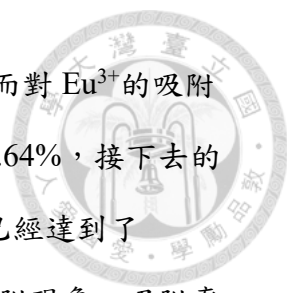


3. 實驗數據分析：

首先，研究吸附時間對吸附效果的影響，從而確認某一條件下，四尾柵藻對稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液的吸附平衡時間 t_e 。在此基礎上，才能開展後續的四尾柵藻吸附性能研究工作。

通過圖 4-3 可以看出，四尾柵藻對於三種稀土離子的吸附都十分的迅速，在 5 min 時，對 Nd^{3+} 的吸附率平均可達到 96.89%，對 Eu^{3+} 的吸附率平均可達到 99.66%，對 Gd^{3+} 的吸附率平均可達到 99.22%。隨著時間的增加，吸附率雖然有些波動，但波動範圍較小，基本判斷在 5min 內四尾柵藻對三種稀土離子的吸附已經達到平衡，後續時間內吸附率的波動可能是由於脫附現象的產生。其中，對 Nd^{3+} 的吸附率在反應至第 60 min 時下降至 95.20%，又逐漸上升，於 120 min 時，吸附率達到最高 97.55%；對 Eu^{3+} 的吸附率較為穩定，波動範圍基本維持在 0.30% 以內，吸附率最高可達 99.96%；對 Gd^{3+} 的吸附率也較為穩定，波動範圍基本維持在 0.76% 以內，吸附率最高可達 99.98%。由以上分析可以得出，由於實驗所設置的藻細胞含量偏多，稀土離子溶液濃度偏低，導致四尾柵藻吸附動力學研究實驗中，僅在 5 分鐘內便達到吸附平衡，甚至吸附接近完全，因此可以初步判斷四尾柵藻對三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 有著很好的吸附效果，但關於吸附動力學模型擬合，需要重新設置一個實驗，繪製更為明顯的吸附率隨時間變化的曲線。

在第二次四尾柵藻吸附動力學實驗中，降低了藻細胞的含量，提高了稀土離子的濃度以及提早了取樣時間點。通過圖 4-4 可以看出，由於提高稀土離子含量以及降低吸附位點，整體吸附率均低於低濃度實驗中的曲線，但四尾柵藻對較高一點濃度的三種稀土離子的吸附同樣在前 30 min 時吸附速率很快，30 min 後曲線逐漸趨於平穩，脫附現象所導致的波動範圍也較小。其中，對 Nd^{3+} 的吸附率，在第 2 min 時就已經達到了 64.31%，2~30 min 時吸附率仍有所上升，30 min 時吸附率達到 73.53% 後緩慢上升，期間有脫附現象產生，由 60 min 時的 78.14% 下降至



90 min 時的 77.44%，120 min 時達到 81.42%後曲線基本平穩。而對 Eu^{3+} 的吸附率，在第 2 min 時已經達到了 70.66%，30 min 後吸附率達到 79.64%，接下去的時間內曲線較為平穩。最後，對 Gd^{3+} 的吸附率，在第 2 min 時已經達到了 74.70%，30 min 後吸附率達到 83.42%，90 min 時出現明顯的脫附現象，吸附率下降至 79.81%，後又逐漸復吸，曲線趨於平穩。

結合以上兩次實驗的數據分析可以知道，四尾柵藻對稀土離子的吸附基本分為兩個階段，第一階段主要為被動吸附，在反應 30 min 後即可達到較高的吸附率，此時的吸附率均可達到總吸附率的 90%以上，在此階段不依賴新陳代謝能量，四尾柵藻細胞表面富含大量吸附位點，所以稀土離子可以被快速地吸附到微藻細胞表面。隨著時間的推移進入了第二階段，此時這些結合位點趨於飽和之後，吸附率增速逐漸下降，吸附能力降低，吸附量緩慢增加，一段時間後曲線趨於平穩，120 min 後基本不變，此階段為主動吸收，吸附在微藻細胞表面的稀土離子，通過主動運輸進入細胞內部，這一過程依賴於能量及代謝系統的調控，需要某些酶的特定參與。實驗表明，四尾柵藻吸附稀土離子主要依靠被動吸附，可能發生了離子交換、表面絡合、表面物理吸附、沉澱、轉化或還原等，為保證後續吸附實驗中吸附體系系統完全平衡，實驗設計吸附時間為 120 min。



4.3.2 吸附動力學模型擬合

本研究採用四種模型對四尾柵藻吸附稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的實驗數據進行擬合，分別是一級 Lagergren 方程、擬二級動力學方程、Elovich 方程及內擴散方程 (Ho & McKay, 1999)，擬合所得結果如下圖所示：

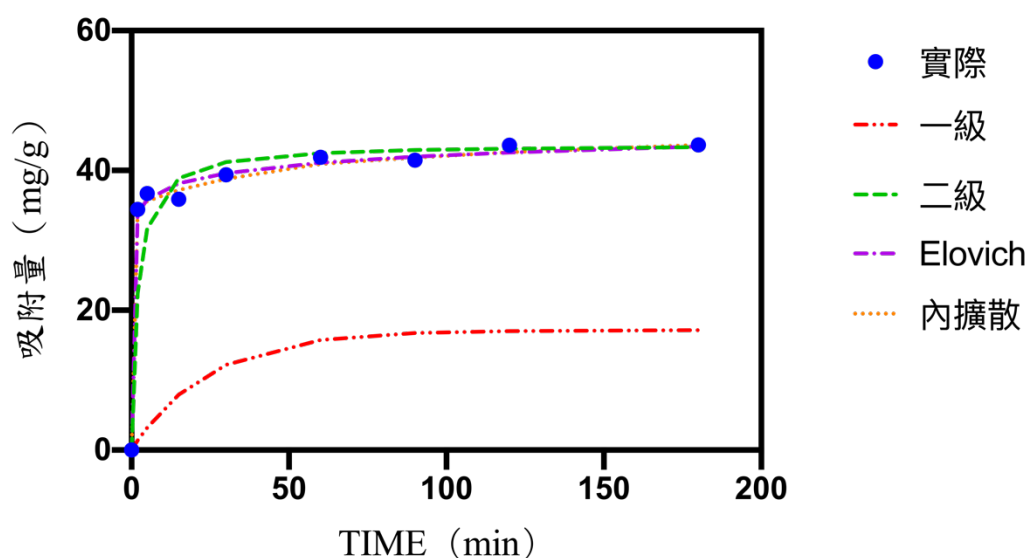


圖 4-5. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的動力學方程擬合

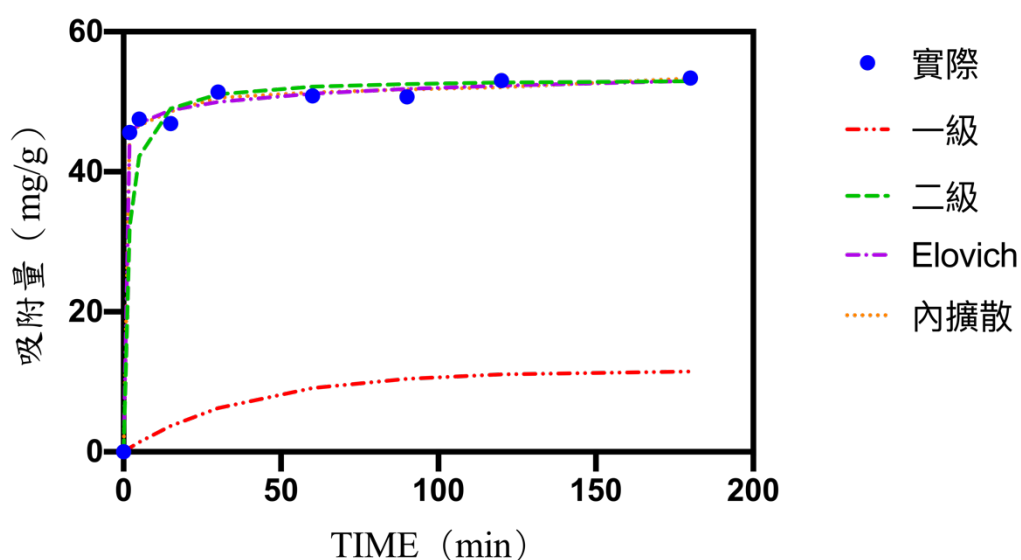


圖 4-6. 四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的動力學方程擬合

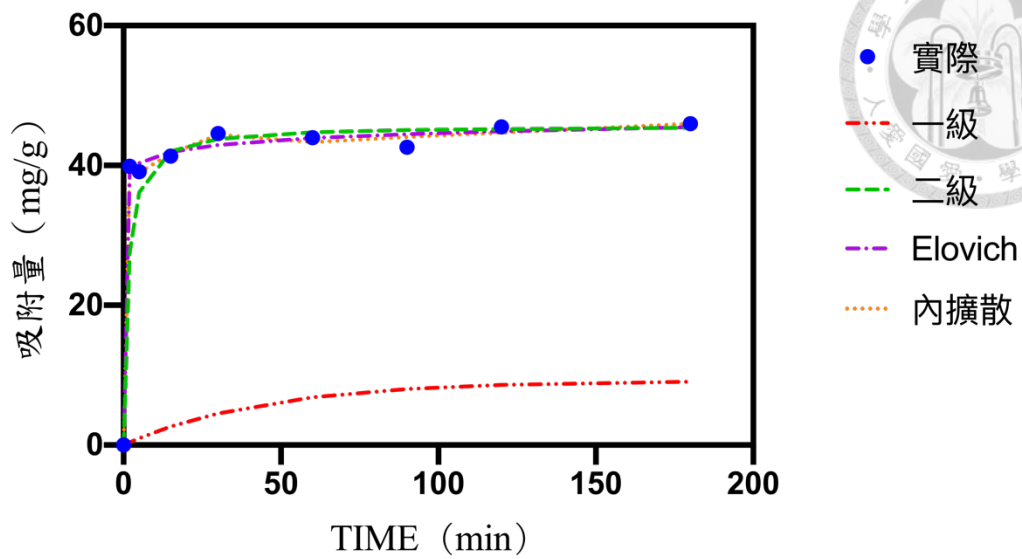
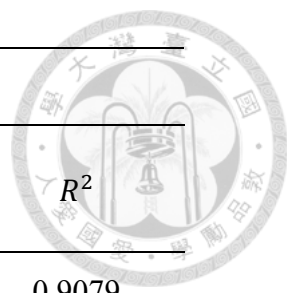


圖 4-7. 四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的動力學方程擬合

表 4-1. 四尾柵藻吸附稀土離子的動力學擬合參數

稀土離子	q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	一級動力學方程		
		k_1 (min^{-1})	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
Nd	43.6533	0.0415	17.1500	0.8008
Eu	53.4011	0.0258	11.5768	0.6713
Gd	45.9771	0.0224	9.2442	0.5688

稀土離子	q_{exp} ($mg \cdot g^{-1}$)	擬二級動力學方程		
		k_2 (min^{-1})	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
Nd	43.6533	0.0119	43.8212	0.9992
Eu	53.4011	0.0143	53.3049	0.9993
Gd	45.9771	0.0165	45.7247	0.9988




稀土離子	Elovich 方程		
	α ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	β ($g \cdot mg^{-1}$)	R^2
Nd	8.12E+06	0.4673	0.9079
Eu	3.70E+08	0.5924	0.8620
Gd	9.73E+09	0.6983	0.7971

稀土離子	Intra-particle diffusion		
	k_{i1} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	k_{i2} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	k_{i3} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)
Nd	8.12E+06	0.4673	0.9079
Eu	3.70E+08	0.5924	0.8620
Gd	9.73E+09	0.6983	0.7971

PS： q_{exp} 為實際實驗中所測得的平衡狀態下的吸附量。

利用公式 (4-2)、(4-5)、(4-7)、(4-8) 分別對四尾柵藻吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的實驗結果進行擬合而得到以上的擬合參數表。

結果表明，對於四尾柵藻吸附三種稀土離子的過程而言，一級動力學模型和 Elovich 方程的擬合效果較差，擬合線性相關係數分別處於 0.5688~0.8008、0.7971~0.9079 之間。由於一級動力學反應中，設定的是吸附質從溶液中到達吸附劑表面是受擴散步驟控制，吸附劑表面有且只有一種結合位點，所以對於活性四尾柵藻的吸附過程而言，其模型擬合效果較差，證明了微藻細胞表面對於稀土離子的吸附涉及多重反應。Elovich 方程描述的是包括一系列反應機制的過程，如溶質在溶液體相或界面處的擴散、表面的活化與去活化作用等，它證明了四尾柵藻吸附過程中活化能變化較小。而離子內擴散模型擬合分為三個階段，可以發現吸



附三種離子過程中的擴散速率皆滿足 $k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$ 。第一階段速率比較快是因為膜擴散和表面吸附引起的。第二階段開始變緩，是因為表面擴散和細胞內擴散引起的，被吸附在表面的稀土離子會進一步向細胞內擴散。最後一階段速率常數幾乎接近于0，表明了吸附這時候已經達到平衡，這與前述分析結果相一致。由圖中擬合曲線可以看出，一級動力學方程擬合的 q_e 值與實際試驗中的 q_{exp} 值相差較大；Elovich 方程在吸附後半階段擬合結果雖然較好，但是並不能很好的描述吸附初期的現象。

相比之下，擬二級動力學模型擬合效果最好。其中，擬二級動力學模型的擬合線性相關係數值分別為：0.9992、0.9993、0.9988，表明了物質擴散步驟對吸附效率的影響可以忽略，限速步驟主要是化學吸附過程。擬二級動力學方程對三種稀土離子（ Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} ）的 q_e 值的擬合結果分別為：43.8212、53.3049、45.7247 mg/L，與實際試驗中所得到的 q_{exp} 值：43.6533、53.4011、45.9771 mg/L 相比，差距很小。

綜上所述，四尾柵藻吸附稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的實驗數據的動力學模型擬合中，擬合效果最好的均為擬二級動力學模型（ $R^2 \approx 0.999$ ），擬合而得的吸附量也與實際所得的吸附量差距不大。根據二級動力學方程的假設條件，證明了活性四尾柵藻的吸附過程為化學吸附過程，受化學反應的控制。

4.4 吸附等溫線研究

平衡條件下，稀土離子的吸附量 q_e 是評價吸附劑性能的重要指標。確定生物吸附的吸附等溫線，是進行生物吸附劑評價的基礎。吸附等溫線描述了一種物質於某一常溫下在某種表面（通常在界面上）上的吸附平衡。它表明了束縛於表面（吸附質）上該種物質的量是該種物質在氣相或溶液中濃度的函數（Giles et al., 1974）。等溫吸附模型主要有兩類：經驗模型和機理模型。機理模型不僅能描述吸附行為，而且能解釋和預測生物吸附行為。



生物吸附實驗中，常用的模型（Gerente et al.,2007）如下：

1. Langmuir 等溫吸附平衡模型

Langmuir 假設：吸附劑表面均勻，各處的吸附能力相同；吸附具有單分子層特性，當吸附劑表面的吸附質達到飽和時，其吸附量達到最大值；在吸附劑表面上的各個吸附點間沒有吸附質轉移運動；達到動態平衡時，吸附和脫附速度相同。對於理想的單分子層生物吸附，Langmuir 方程可表示為

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4-9)$$

方程線性形式：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4-10)$$

其中， q_e ——平衡態時吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

C_e ——平衡態時的吸附質濃度， $mg \cdot L^{-1}$ ；

K_L —— Langmuir 常數， $L \cdot mg^{-1}$ ；

q_m —— 飽和吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ 。

2. Freundlich 等溫吸附平衡模型

Freundlich 模型並未限定是單層吸附，可用於非均相表面吸附，吸附質分子在吸附劑表面相互作用。同時，隨著吸附質濃度的增加，吸附容量可以無限增加。Freundlich 吸附方程是較理想的經驗等溫吸附方程，作為不均勻表面的一個經驗吸附等溫式是非常合適的。其方程是非線性的，可表示為：

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4-11)$$

方程線性形式：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4-12)$$

其中， q_e ——平衡態時吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

C_e ——平衡態時的吸附質濃度， $mg \cdot L^{-1}$ ；



K_F —— Freundlich 吸附係數，與吸附劑的性質和用量、吸附質的性質、溫度等有關， $L \cdot mg^{-1}$ ；

n —— Freundlich 常數，與吸附體系的性質有關，通常大於 1。 n 決定了等溫線的形狀，一般認為 $0.1 < 1/n < 0.5$ 時易於吸附， $1/n > 2$ 時則難以吸附。

3. Tempkin 等溫吸附平衡模型

Tempkin 模型考慮了吸附質/吸附劑之間間接相互作用，表面吸附熱隨吸附質分子在吸附劑表面的覆蓋度增加而線性下降，其方程式可表示為：

$$q_e = A + B \ln C_e \quad (4-13)$$

其中， q_e ——平衡態時吸附量， $mg \cdot g^{-1}$ ；

C_e ——平衡態時的吸附質濃度， $mg \cdot L^{-1}$ ；

A 、 B ——為常數， B 與吸附熱有關。

4.4.1 稀土離子初始濃度對吸附過程的影響

本實驗採用四尾柵藻新鮮藻液 10 mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，錐形瓶中溶液總體積共 50 mL，藻細胞濃度為 0.35 g/L，實際實驗過程中所使用的 Nd^{3+} 初始濃度分別為：8.04 mg/L、12.61 mg/L、20.65 mg/L、31.14 mg/L、40.45 mg/L； Eu^{3+} 初始濃度分別為 9.68 mg/L、13.51 mg/L、23.63 mg/L、39.22 mg/L、45.20 mg/L； Gd^{3+} 初始濃度分別為 8.01 mg/L、15.26 mg/L、24.43 mg/L、34.60 mg/L、42.81 mg/L。考察反應開始 120 min 後微藻的吸附量。實驗結果如下圖所示：

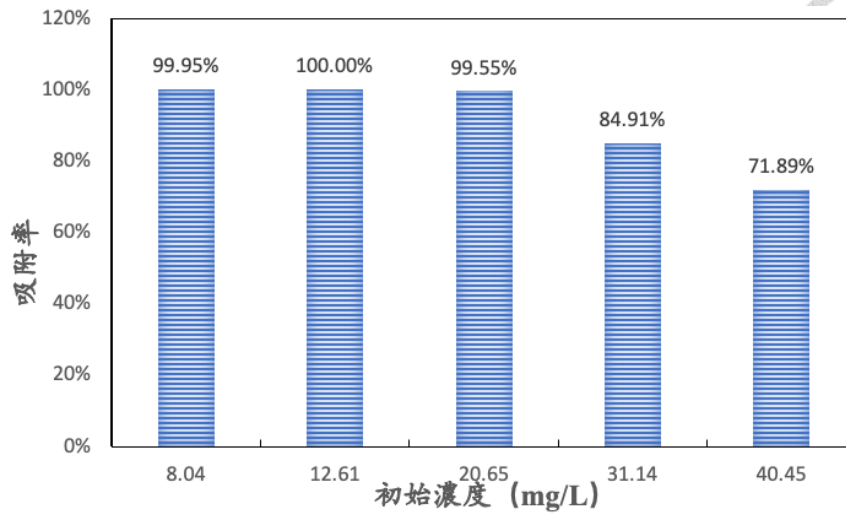
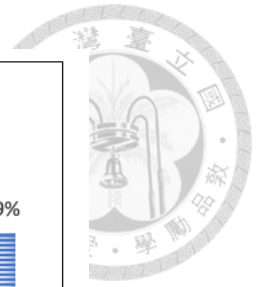


圖 4-8. 四尾柵藻吸附率隨 Nd^{3+} 初始濃度之變化

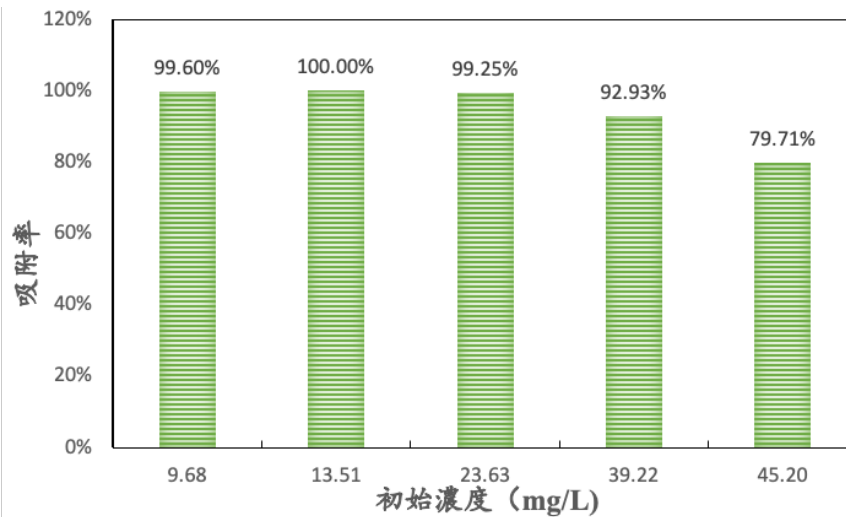


圖 4-9. 四尾柵藻吸附率隨 Eu^{3+} 初始濃度之變化

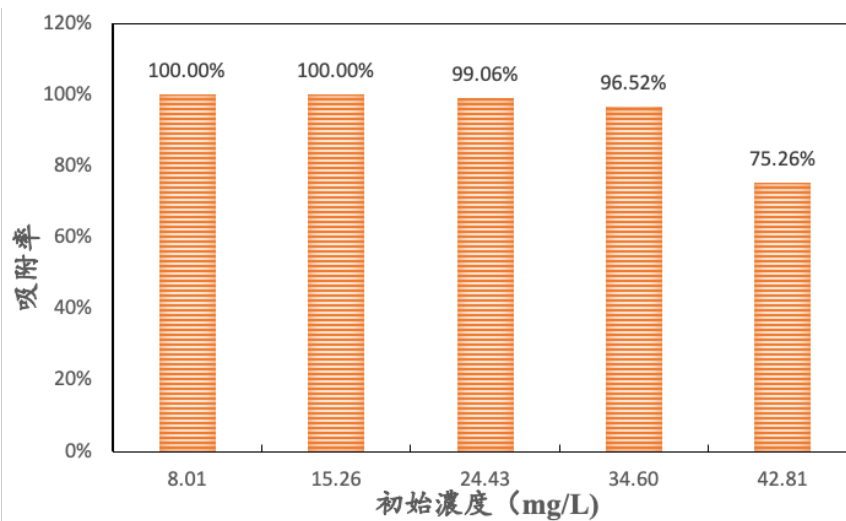
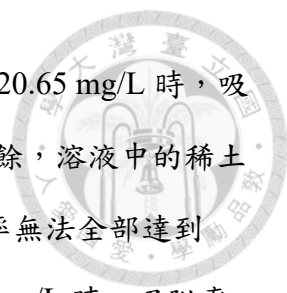


圖 4-10. 四尾柵藻吸附率隨 Gd^{3+} 初始濃度之變化



由圖 4-8、圖 4-9、圖 4-10 可知，當 Nd^{3+} 初始濃度為 8.04~20.65 mg/L 時，吸附率普遍大於 99.55%，可近似認為此時吸附劑上吸附位點富餘，溶液中的稀土離子被幾乎吸附完全，可能有個別脫附現象的發生，導致吸附率無法全部達到 100%，波動範圍小於 0.5%。而當 Nd^{3+} 初始濃度為 31.14~40.45 mg/L 時，吸附率隨著初始濃度的增加而下降，但吸附量緩慢增加，此時微藻細胞上的吸附位點已經飽和，吸附驅動力減弱。當 Eu^{3+} 初始濃度為 9.68~23.63 mg/L 時，與吸附 Nd^{3+} 的實驗結果相同，吸附率普遍大於 99.25%，可視為吸附較為完全的狀態。而當 Eu^{3+} 初始濃度增加至 39.22~45.20 mg/L 時，吸附率雖然也呈現下降趨勢，但下降幅度略低於 Nd^{3+} 溶液。當 Gd^{3+} 初始濃度為 8.01~24.43 mg/L 時，吸附率都大於 99.06%，當濃度提高至 42.81 mg/L 時，吸附率下降至 75.26%。

實驗結果表明，四尾柵藻對於三種離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的吸附性能，隨著初始濃度的不同，變化趨勢大體是相同的，當稀土離子濃度處於 8~25 mg/L 範圍時，四尾柵藻細胞表面吸附位點富餘，因此溶液中的稀土離子幾乎被完全吸附，但是單位吸附容量較小。當稀土離子濃度大於 30 mg/L 時，細胞表面液膜和溶液之間產生了較高的濃度差，迫使稀土離子靠近細胞表面，一段時間後微藻細胞表面吸附位點被充分利用，溶液中余有較多稀土離子，吸附率隨著濃度的增加而遞減，但吸附容量一直上升，只是增速減緩。相比於吸附動力學實驗中，三種稀土離子的吸附情況都有出現吸附率 100% 的情況，一方面是由於在這個實驗中提高了藻液濃度，使得微藻細胞與稀土離子更容易接觸；另一方面是由於相比動力學實驗，本實驗中的稀土離子濃度的增加，濃度梯度增加，驅動稀土離子更好的滲透入微藻細胞，從而提高了整體吸附性能。



4.4.2 吸附等溫線擬合

本研究採用三種模型對四尾柵藻吸附稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的實驗數據進行描述，分別是 Langmuir 等溫吸附平衡模型、Freundlich 等溫吸附平衡模型、Tempkin 等溫吸附平衡模型，擬合結果如下圖所示：

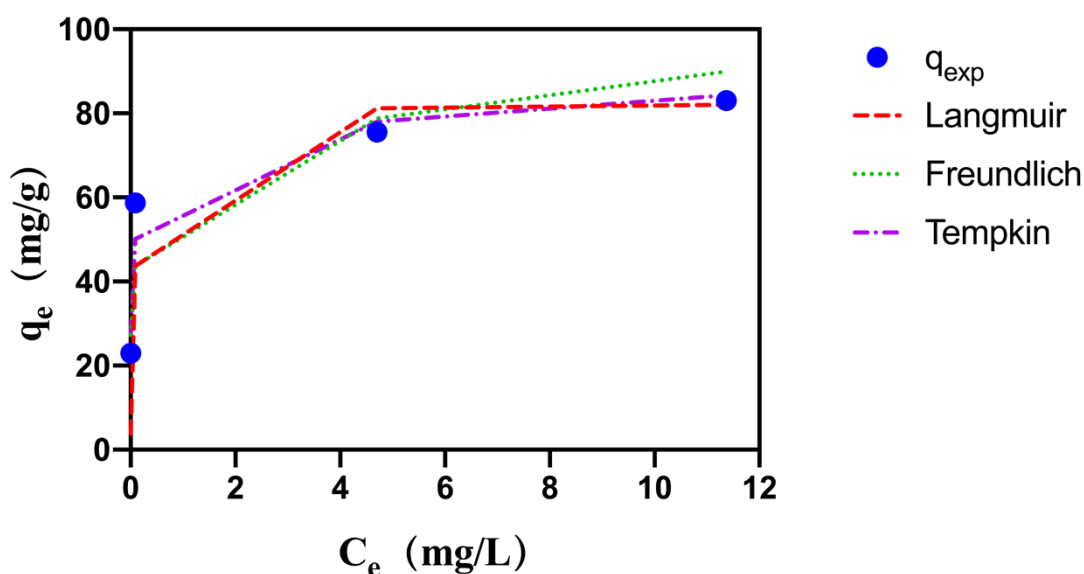


圖 4-11. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的吸附等溫線擬合

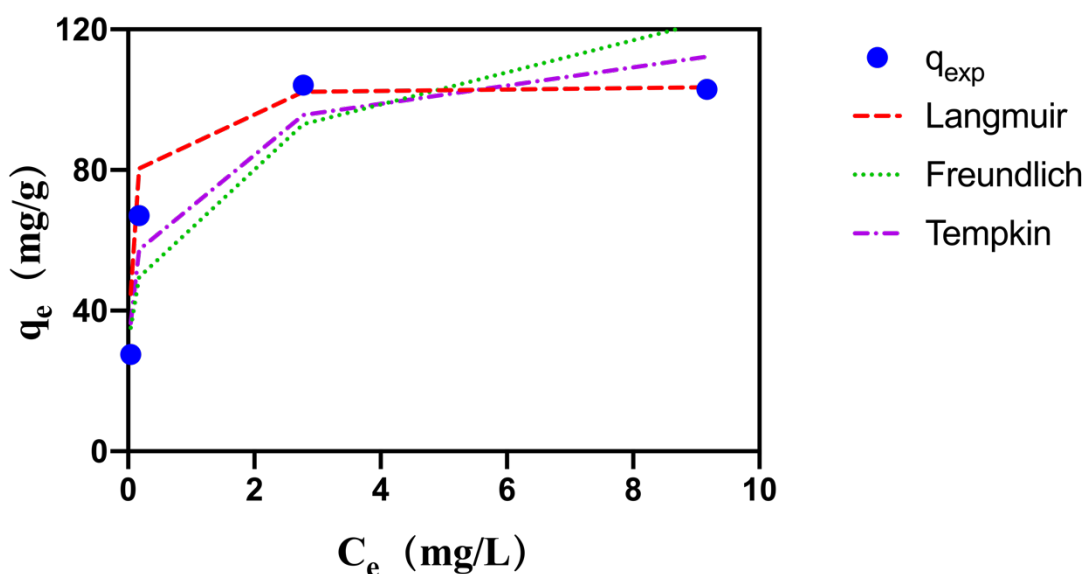


圖 4-12. 四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附等溫線擬合

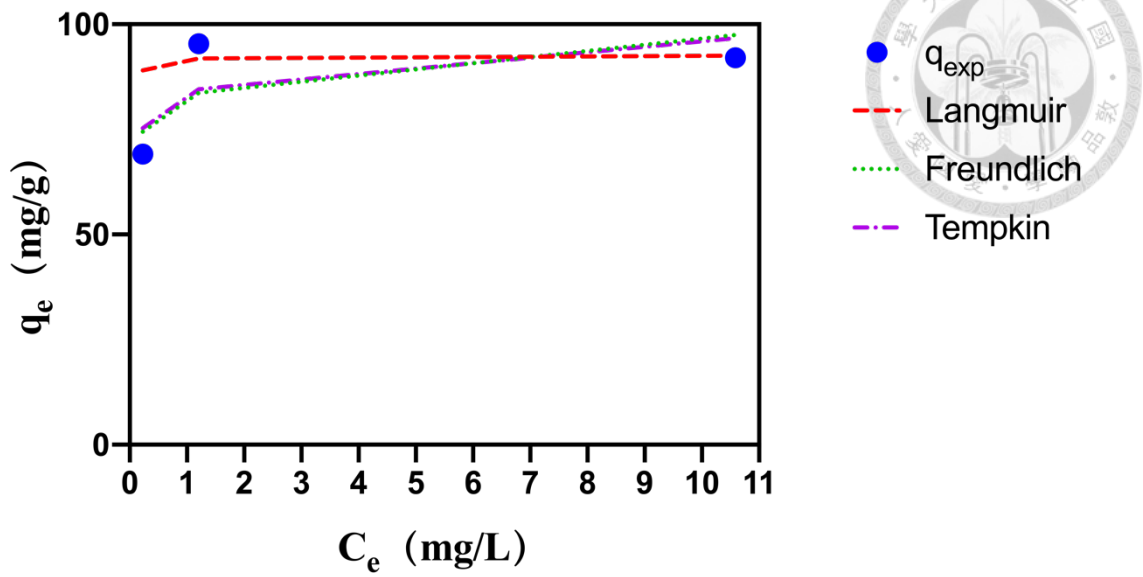
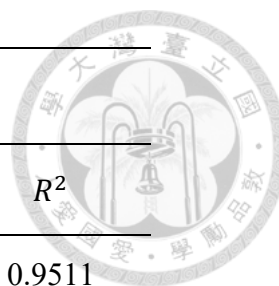


圖 4-13. 四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附等溫線擬合

表 4-2. 四尾柵藻吸附稀土離子的吸附等溫線擬合參數

Langmuir 方程			
稀土離子	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	k_L ($L \cdot g^{-1}$)	R^2
Nd	82.6446	12.1	0.9984
Eu	104.1667	19.2	0.9998
Gd	92.5926	108	0.9999

Freundlich 方程			
稀土離子	k_F ($L \cdot g^{-1}$)	n	R^2
Nd	62.4584	6.6667	0.8795
Eu	73.6630	4.3783	0.8351
Gd	82.5827	14.2653	0.5824



稀土離子	Tempkin 方程		R^2
	A	B	
Nd	67.02	7.10	0.9511
Eu	81.45	13.90	0.9159
Gd	83.53	5.60	0.5666

PS： q_{exp} 為實際實驗中所測得的平衡狀態下的吸附量。

利用公式 (4-10)、(4-12)、(4-13) 分別對四尾柵藻吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 的實驗結果進行擬合而得到表 4-2 之擬合參數表。由表 4-2 可以看出，當溫度為 25°C 時，Langmuir 方程擬合所得的平衡態下的吸附量與實際試驗中的數值差距並沒有很大，而且所得到的的線性相關係數值分別為 0.9984、0.9998、0.9999。由於 Langmuir 方程式建立在均勻表面假設上的，證明了活性四尾柵藻細胞表面基本是均勻的，其中，對三種離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 擬合的最大吸附量分別為：82.6446、104.1667、92.5926 mg/g，與實際平衡狀態下的吸附量差距不大，所以擬合的效果較好。

而適用於不均匀表面的吸附的 Freundlich 方程和 Tempkin 方程的擬合效果明顯較差。Freundlich 方程是一個基於吸附位點和能量指數分佈的經驗公式。同時假設了較強的結合位點被首先佔據，且結合強度隨位點佔據強度的增加而降低。 k_F 的值越高，說明結合能力越高，與稀土元素的親和力也較高。由表中的吸附等溫線擬合參數可以看出，四尾柵藻與三種稀土元素的結合能力和親和力按以下順序遞減： $Gd > Eu > Nd$ 。一般認為， n 值越大，吸附能力越強，當 $n > 1$ 時，吸附過程容易進行，當 $n < 0.5$ 時，吸附難以發生。從表 4-2 可知，三種稀土離子擬合所得的 n 值處於 4.3783 ~ 14.2653 之間，所以四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 是較容易發生的。Tempkin 方程只適用於化學吸附，因為其擬合結果一般，線性相



關係數處於 0.5666 ~ 0.9511 之間，所以證明了四尾柵藻吸附稀土離子涉及了物理吸附、化學吸附過程。

綜上所述，四尾柵藻吸附稀土離子的實驗數據的吸附等溫線的擬合中，對 Nd^{3+} 的吸附擬合程度最高的為 Langmuir 方程， $R^2 = 0.9984$ ；對 Eu^{3+} 的吸附擬合程度最高的為 Langmuir 方程， $R^2 = 0.9998$ ；對 Gd^{3+} 的吸附擬合程度最高的為 Langmuir 方程， $R^2 = 0.9999$ 。

4.5 吸附熱力學研究

眾所周知吸附是一種自發過程，是自由能減少的過程。因此，通過吸附熱力學的研究，可以了解吸附過程的程度和驅動力，也可以深入分析溫度對吸附過程的影響。

可利用如下方程獲得表觀熱力學參數，包括表觀 Gibbs 自由能變 (ΔG^0)、表觀焓變 (ΔH^0) 及表觀熵變 (ΔS^0) (Ho and Ofomaja, 2006)：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (4-14)$$

$$\ln K_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{S^0}{R} \quad (4-15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4-16)$$

其中， K_e^0 ——標準吸附平衡常數；

R ——氣體平衡常數， $8.314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1})$ ；

T ——絕對溫度參數， K 。

4.5.1 溫度對吸附過程的影響

本實驗在 313.15 K、298.15 K、283.15 K 下，採用四尾柵藻新鮮藻液 10 mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，錐形瓶中溶液總體積共 50 mL，藻細胞濃度為 0.3 g/L，實際實驗過程中所使用的 Nd^{3+} 初始濃度為：31.14

mg/L；Eu³⁺ 初始濃度為 39.22 mg/L； Gd³⁺ 初始濃度為 34.60 mg/L。設置的採樣時間點分別為：2、5、15、30、60、90、120、180 min。實驗結果如下圖所示：

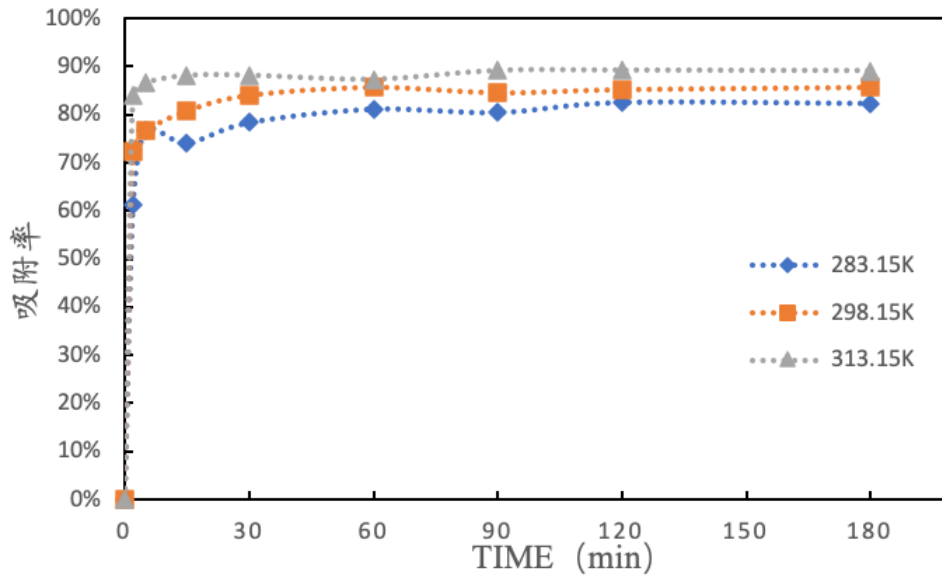
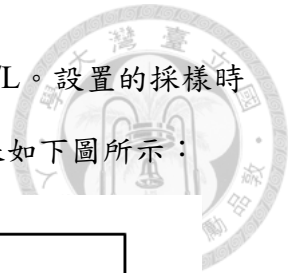


圖 4-14. 不同溫度下四尾柵藻對 Nd³⁺ 的吸附率隨時間的變化

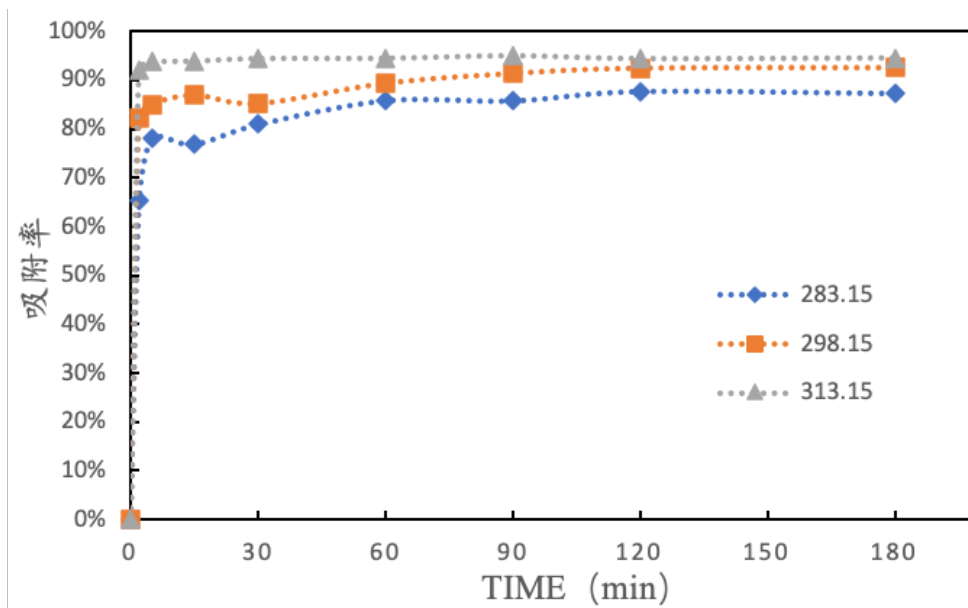


圖 4-15. 不同溫度下四尾柵藻對 Eu³⁺ 的吸附率隨時間的變化

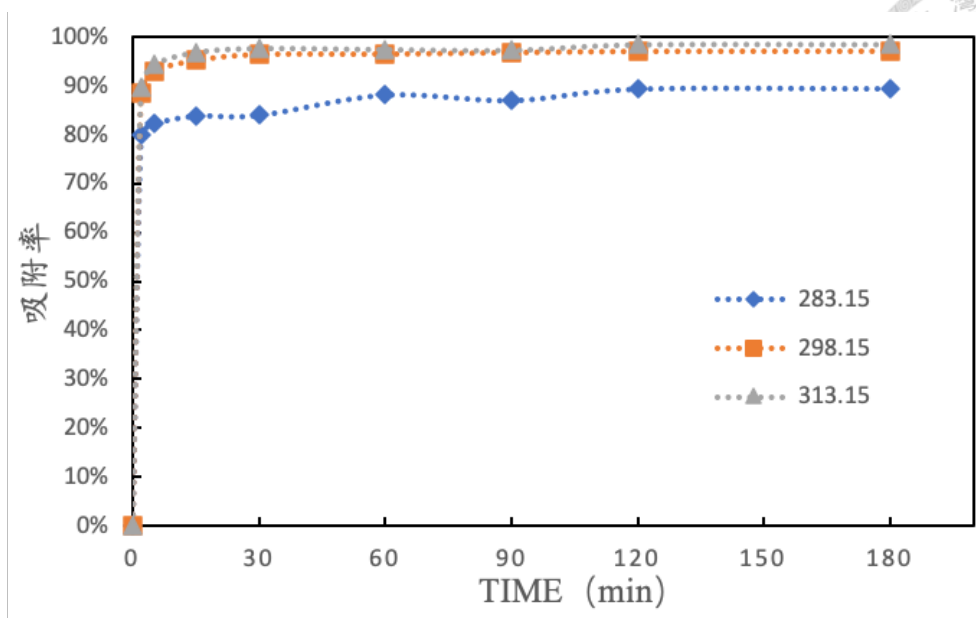
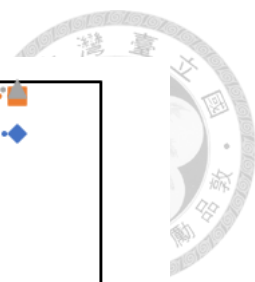


圖 4-16. 不同溫度下四尾柵藻對 Gd^{3+} 的吸附率隨時間的變化

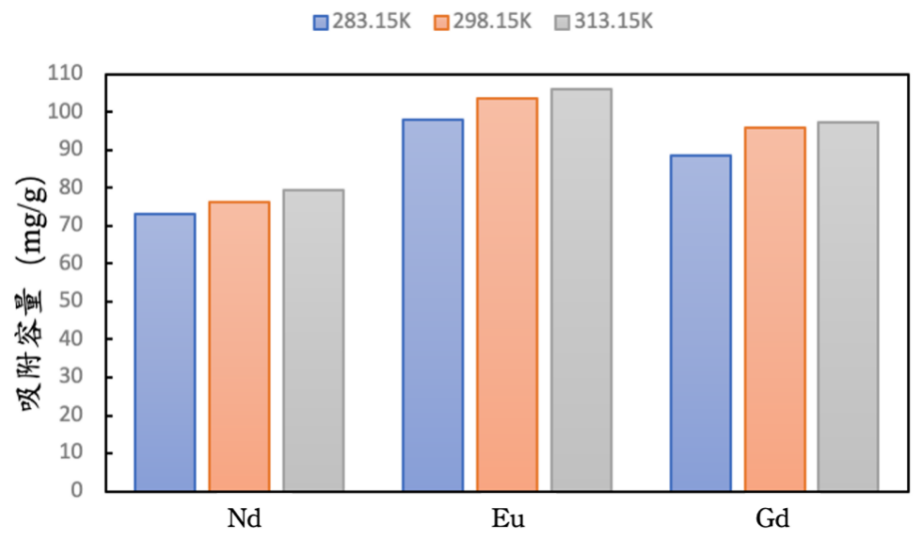
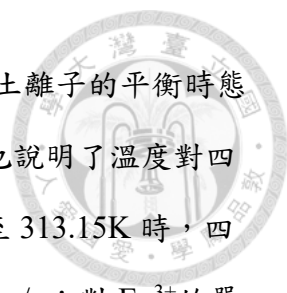


圖 4-17. 不同溫度下四尾柵藻對稀土離子的平衡時吸附容量

由圖 4-14、圖 4-15、圖 4-16 中可以看出，不同溫度下四尾柵藻對三種稀土離子的吸附率隨時間的變化曲線與之前所做的動力學實驗中所得出的結果大致相同，前 30 min 內吸附很快，基本達到總吸附率的 90% 以上，30 min 後曲線基本趨於平緩。同時可以看出，當溫度升高時，四尾柵藻對稀土離子的吸附率將更快達到平衡狀態，因為溫度的適當提高可以提高分子動能，增大了傳質過程的驅動力，從而加快吸附。



由圖 4-17 可以看出，隨著溫度的上升，四尾柵藻對三種稀土離子的平衡時態的單位吸附容量都有上升的趨勢，雖然提升的幅度不大，但是也說明了溫度對四尾柵藻的吸附容量有一定的影響。當反應溫度由 283.15K 上升至 313.15K 時，四尾柵藻對 Nd^{3+} 的單位吸附容量由 73.2673 mg/g 上升至 79.2887 mg/g；對 Eu^{3+} 的單位吸附容量由 97.8911 mg/g 上升至 105.9720 mg/g；對 Gd^{3+} 的單位吸附容量由 88.5212 mg/g 上升至 97.4023 mg/g。首先，查閱文獻可知，四尾柵藻屬於中溫性生物，而溫度 283.15 K、298.15 K、313.15 K 處於四尾柵藻可忍受的溫度範圍內，不會因為溫度過低或過高而引起四尾柵藻大量死亡現象的發生。第二，溶液溫度上升，酶活性隨溫度上升而增加，使得微藻細胞生理活性增加，因此證實了稀土離子的吸附涉及到了微藻細胞的主動吸收，依賴新陳代謝提供的能量，使得稀土離子通過主動運輸的方式進入細胞內部。第三，溫度會影響稀土離子的部分反應，因為稀土離子與許多不同蛋白質的配位行為，以及稀土離子與細胞壁上的官能團羥基等反應均屬於吸熱過程，所以溫度的適當提高，有利於反應的進行。

綜上所述，四尾柵藻吸附稀土離子是一個吸熱過程，並且提高反應溫度有助於稀土離子的吸附。



4.5.2 吸附熱力學參數計算

根據熱力學公式 (4-14)、(4-15)、(4-16) 對實驗數據進行擬合，最後得出四尾柵藻對於 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附熱力學參數，結果如表 4-3 所示。

表 4-3. 四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附熱力學參數

稀土 離子	溫度 (K)	ΔG^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔH^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
Nd(III)	283.15	-6.1261	0.0440	6.3957	0.9774
	298.15	-6.6126			
	313.15	-7.4467			
Eu(III)	283.15	-7.1026	0.0768	14.6080	0.9950
	298.15	-8.3972			
	313.15	-9.4079			
Gd(III)	283.15	-7.5284	0.0162	37.9587	0.9620
	298.15	-10.7874			
	313.15	-12.3773			

因為 ΔG^0 表明了吸附過程的自發性， ΔG^0 的值越小，自發程度越大。由表 4-3 中數據可知，不同溫度下，四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的 ΔG^0 均為負值，數值大小相近，約為 $-6.1261 \sim -12.3773 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，隨著溫度的增加， ΔG^0 的值逐漸減小，說明該吸附過程有著較好的自發性，且溫度越高，自發性越強。不同溫度下三種離子的熵變 ΔS^0 大於零，意味著吸附使得系統混亂度增加，即吸附過程中固液界面的無序度增加了。而焓變 ΔH^0 均為正值，說明該吸附過程為吸熱過程，



稀土離子與微藻細胞表面可能有強烈結合作用，這與實驗結果當溫度上升時，四尾柵藻對稀土離子的吸附容量有所上升相符。

4.6 pH 對吸附過程的影響研究

本實驗採用四尾柵藻新鮮藻液 10 mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，錐形瓶中溶液總體積共 50 mL，藻幹重濃度為 0.32 g/L，實際實驗過程中所使用的 Nd^{3+} 初始濃度分別為：12.61 mg/L、31.14 mg/L； Eu^{3+} 初始濃度分別為 13.51 mg/L、39.22 mg/L； Gd^{3+} 初始濃度分別為 15.26 mg/L、34.60 mg/L。考察在初始 pH 值約為 4~8 時，反應開始 120 min 後微藻對於稀土離子的吸附量。其中，含有 Nd^{3+} 的溶液 pH 值分別為：4.35、5.35、6.45、7.20、8.45 (± 0.03)；含有 Eu^{3+} 的溶液 pH 值分別為：4.02、5.25、6.20、7.20、8.20 (± 0.05)；含有 Gd^{3+} 的溶液 pH 值分別為：4.05、5.45、6.15、7.20、8.33 (± 0.03)。實驗結果如下圖所示：

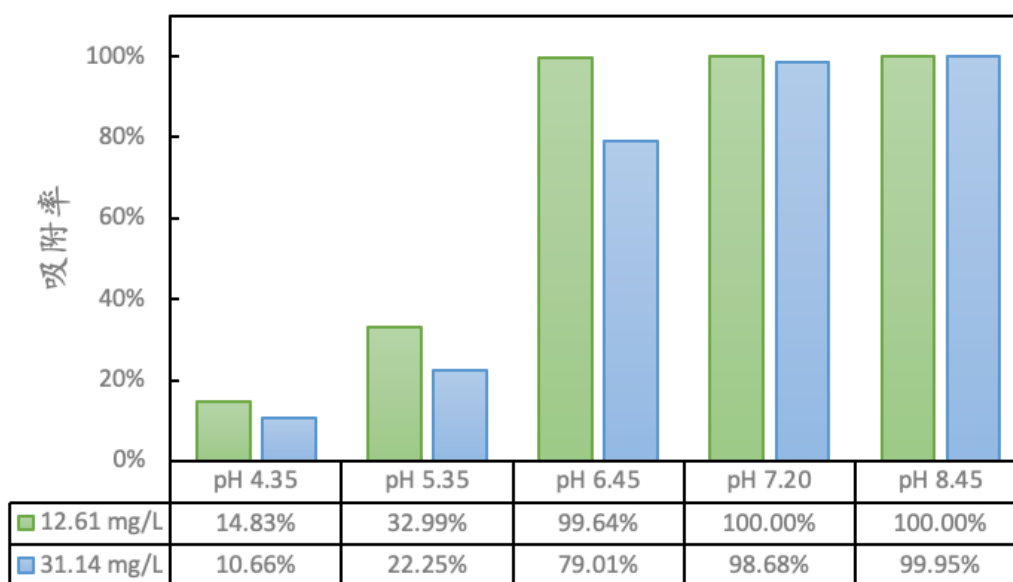


圖 4-18. pH 值對四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 的吸附率的影響

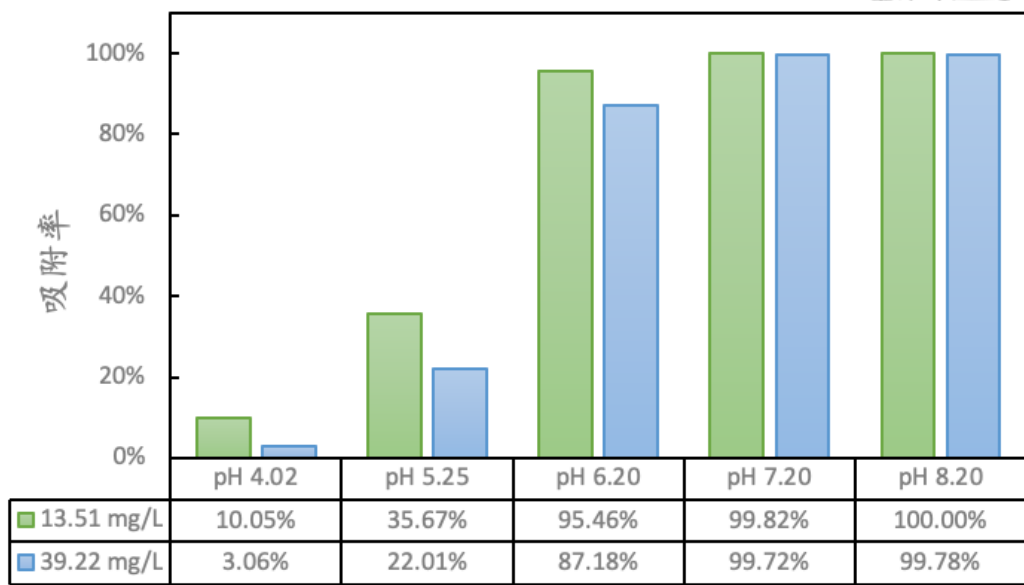


圖 4-19. pH 值對四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附率的影響

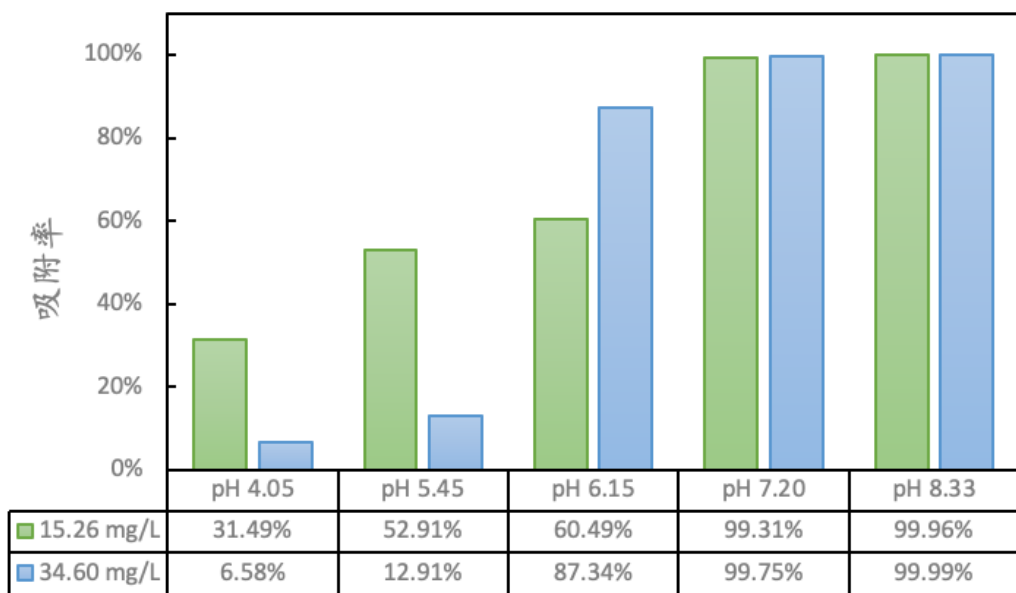


圖 4-20. pH 值對四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附率的影響

由圖 4-18、圖 4-19、圖 4-20 可以看出，當 pH 值為 4 時，四尾柵藻對三種稀土離子的吸附率都很低，此時溶液中的 H^+ 濃度較高，容易與 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 競爭表面吸附位，即細胞表面的吸附位點被質子化，因為相同的正電荷離子之間產生了排斥力，從而導致了不管稀土離子初始濃度高低如何，在低 pH 值的情況下，同樣帶正電的稀土離子難以被吸附。當 pH 在 4~8 範圍內時，隨著 pH 的升

高，微藻的吸附率也隨之增加，反應了當 pH 升高且處於適宜範圍時，一方面微藻細胞表面的官能團更多地帶上了負電荷，由於靜電作用，更好的促使了三價態的稀土離子吸附在細胞表面，另一方面碱性的水溶液環境更有利於藻類生存，因為碱性系統易於捕獲大氣中的二氧化碳，有利於主動運輸的發生，從而提高吸附量。

pH 值除了影響微藻表面的官能團，同時也會影響著稀土離子在溶液中的離子形態，而稀土元素的水化學行為受其溶液形態的強烈影響。當溶液的 pH 大於 7.31 時， Nd^{3+} 會產生紫紅色的 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 微沉澱；當 pH 值大於 6.82 時， Eu^{3+} 會產生白色的 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 微沉澱；當 pH 值大於 6.83 時， Gd^{3+} 會產生白色的 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 微沉澱（洪廣言，2016）。但是，在以上的吸附實驗中所設置的 pH 大於稀土離子沉澱 pH 時，觀察反應瓶中的溶液並未明顯出現上述的氫氧化物沉澱（見圖 4-21），且當實驗中 pH 處於 7~8 範圍時，三種稀土離子的吸附率都達到一個較高的值。造成這樣的原因，猜測可能是因為四尾柵藻在該 pH 值範圍內處於適宜生長狀態，藻類呼吸作用產生的 CO_2 溶於水中會促進 H^+ 的生成，使得溶液中的 pH 值下降，因此稀土離子並未出現氫氧化物沉澱。

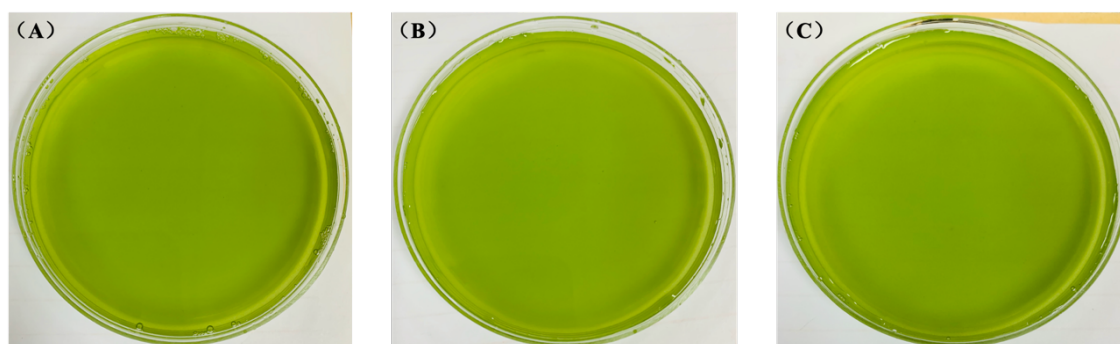


圖 4-21. pH 約為 8 時含不同稀土離子的藻液觀察圖

(A：含 Nd^{3+} 的藻液；B：含 Eu^{3+} 的藻液；C：含 Gd^{3+} 的藻液)

為驗證以上猜想，吸取 10 mL 四尾柵藻藻液（藻幹重濃度：1.50 g/L）於 250 mL 錐形瓶中，分別加入一定量的稀土離子（Nd³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺）溶液，再用 DI Water 配置成稀土離子濃度為 20 mg/L 的溶液 50 mL。此時混合溶液中藻幹重濃度為 0.30g/L，調節溶液 pH 值為 4~8 左右，設置搖床溫度為 25 °C、轉速為 180 r/min，光照條件下進行振蕩吸附實驗，於 120 min 後停止振蕩，測量吸附後的溶液 pH 值，研究溶液吸附前後 pH 值的變化，結果如表 4-4 所示。

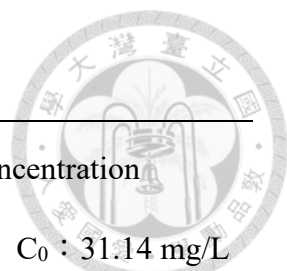
由表 4-4 可知，當溶液初始 pH 值較低時，溶液中游離的 H⁺ 確實會與稀土離子競爭微藻細胞表面的吸附位點，從而導致稀土吸附率極低且反應 2 h 後的溶液 pH 值有所升高。當溶液初始 pH 值較高但仍處於藻類耐受範圍內時，四尾柵藻啟動防禦機制，可能通過呼吸作用釋放二氧化碳或向環境中分泌藻酸鹽，從而調控溶液環境中的 pH 值，使其下降至自身生長旺盛時的 pH 值。

表 4-4. 四尾柵藻吸附 Nd³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺ 前後的 pH 值

稀土離子	pH 值		稀土離子	pH 值		稀土離子	pH 值	
	吸附前	吸附後		吸附前	吸附後		吸附前	吸附後
Nd ³⁺	4.48	5.46	Eu ³⁺	4.35	5.69	Gd ³⁺	4.56	5.43
	5.23	6.12		5.37	6.25		5.37	6.01
	6.37	6.53		6.15	6.69		6.19	6.10
	7.11	7.08		7.03	6.88		7.12	7.07
	8.14	7.30		8.27	7.64		8.17	7.59

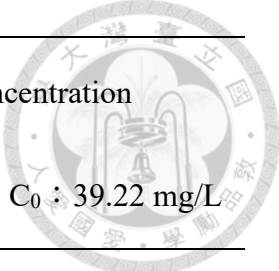
可以觀察到當溶液起始 pH 為 7~8 時，反應後的最終 pH 值仍高於稀土氫氧化物的沉澱 pH，因此利用 Visual-minTEQ 軟件對溶液中的水化學離子平衡進行計算，結果如表 4-5 所示。

表 4-5. 在不同條件下的稀土離子形態分佈



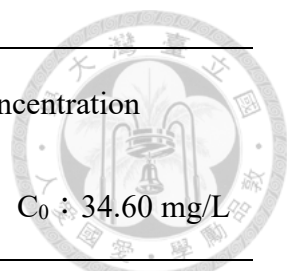
稀土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 12.61 mg/L	C ₀ : 31.14 mg/L
Nd ³⁺	7.20	Nd ³⁺	44.974	47.108
		Nd (CO ₃) ₂ ⁻	0.268	0.256
		NdCO ₃ ⁺	49.738	47.533
		Nd ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	0.011	0.029
		NdOH ²⁺	4.207	4.161
		NdNO ₃ ²⁺	0.084	0.202
		NdHCO ₃ ²⁺	0.718	0.71
Sum (%)			100	99.999

稀土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 12.61 mg/L	C ₀ : 31.14 mg/L
Nd ³⁺	8.45	Nd ³⁺	0.118	0.121
		Nd (CO ₃) ₂ ⁻	62.84	62.836
		NdCO ₃ ⁺	36.828	36.826
		NdOH ²⁺	0.183	0.185
		NdHCO ₃ ²⁺	0.031	0.032
Sum (%)			100	100



稀土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 13.51 mg/L	C ₀ : 39.22 mg/L
Eu ³⁺	7.20	Eu ³⁺	31.720	33.016
		Eu (CO ₃) ₂ ⁻	0.576	0.561
		EuCO ₃ ⁺	58.691	57.182
		EuOH ²⁺	8.074	8.063
		EuNO ₃ ²⁺	0.128	0.367
		EuHCO ₃ ²⁺	0.811	0.81
Sum (%)			100	99.999

稀 土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 13.51 mg/L	C ₀ : 39.22 mg/L
Eu ³⁺	8.20	Eu ³⁺	0.299	0.311
		Eu (CO ₃) ₂ ⁻	49.005	48.992
		EuCO ₃ ⁺	49.909	49.896
		EuOH ²⁺	0.713	0.724
		EuHCO ₃ ²⁺	0.072	0.073
Sum (%)			100	99.998



稀土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 15.26 mg/L	C ₀ : 34.60 mg/L
Gd ³⁺	7.20	Gd ³⁺	37.571	39.408
		GdCO ₃ ⁺	53.361	51.526
		GdHCO ₃ ²⁺	0.720	0.717
		GdOH ²⁺	7.853	7.822
		GdNO ₃ ²⁺	0.039	0.087
		Gd (CO ₃) ₂ ⁻	0.456	0.440
Sum (%)			100	100

稀土 離子	pH	Species name	% of total concentration	
			C ₀ : 15.26 mg/L	C ₀ : 34.60 mg/L
Gd ³⁺	8.33	Gd ³⁺	0.164	0.169
		GdCO ₃ ⁺	38.87	38.865
		GdHCO ₃ ²⁺	0.04	0.041
		GdOH ²⁺	0.438	0.443
		Gd (CO ₃) ₂ ⁻	60.488	60.481
Sum (%)			100	99.999

由表中數據可以看出，三種稀土離子在 pH=7~8 的溶液中，並未形成氫氧化物沉澱。綜上所述，當 pH=8.45 (±0.03)、Nd³⁺的起始濃度為 31.14 mg/L 時，單位吸附容量最大為 97.26 mg/L。當 pH=8.20 (±0.05)、Eu³⁺的起始濃度為 39.22 mg/L 時，單位吸附容量最大為 122.31 mg/L。當 pH=8.33 (±0.03)、Gd³⁺的起始濃度為 34.60 mg/L 時，單位吸附容量最大為 108.11 mg/L。



4.7 光照條件對吸附過程的影響研究

根據 HOBO 光照計測得搖床中的照明譜圖如下所示：

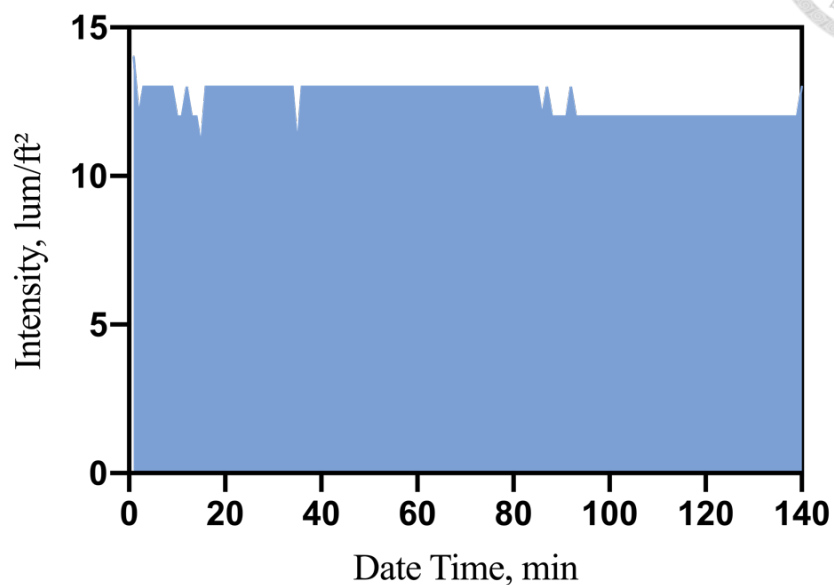


圖 4-22. 搖床中光照強度隨時間的變化

由光照計探測可知，搖床內平均光照強度為 13 lum/ft²，即 140 lux。

因為活性生物量對金屬離子的主動吸收階段依賴於能量代謝，所以往往對光照條件十分敏感。對比 3.5.2 與 3.5.5 兩個實驗的結果，如下圖所示：

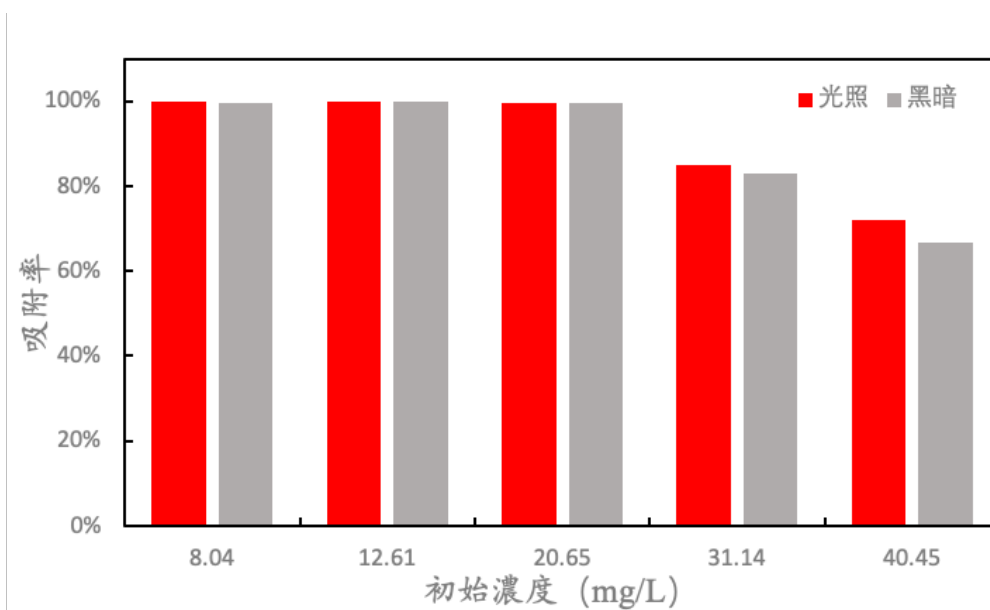


圖 4-23. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Nd³⁺ 的吸附率的影響

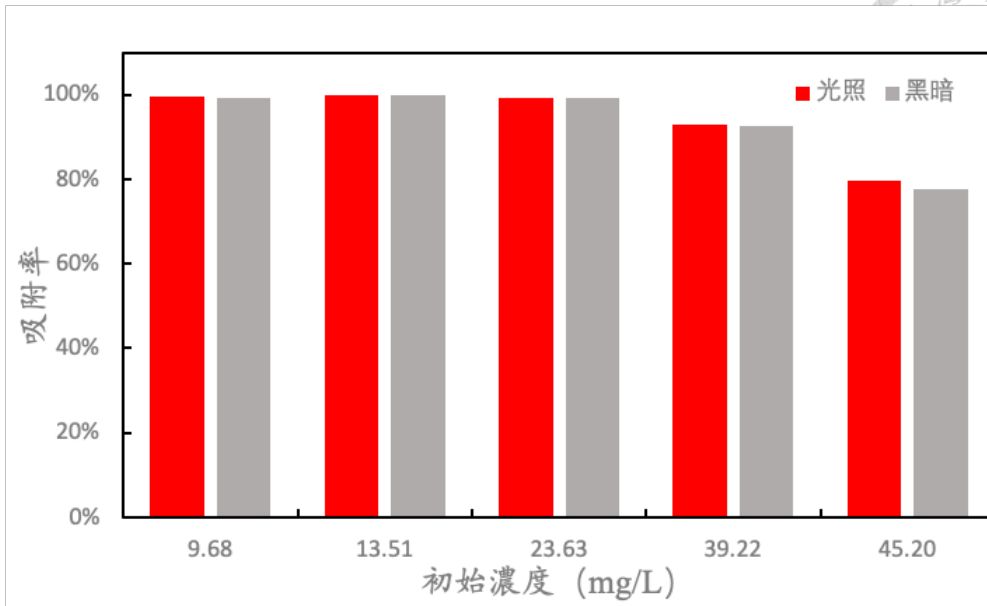


圖 4-24. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 的吸附率的影響

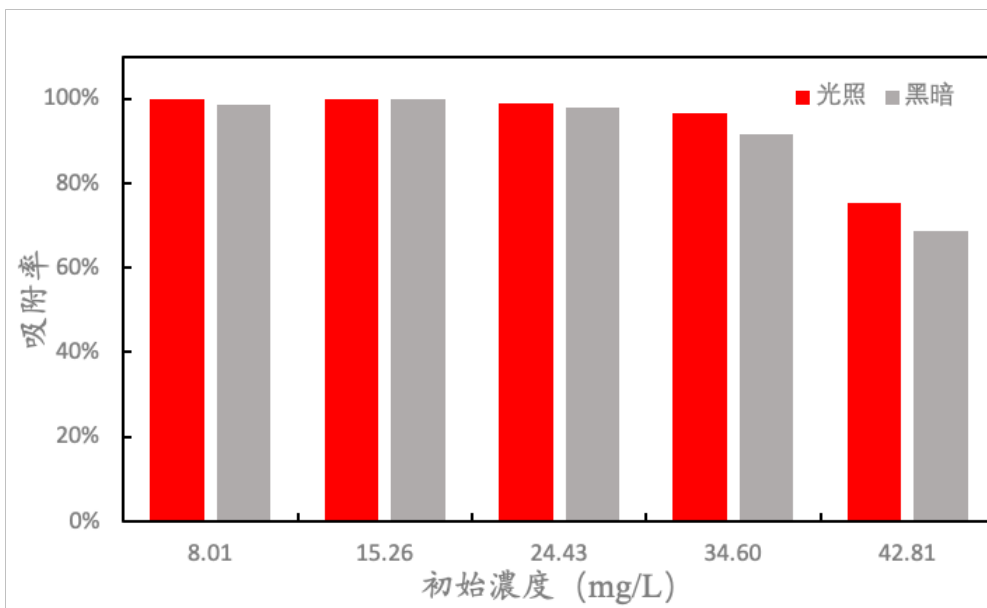


圖 4-25. 光照與黑暗條件下對四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 的吸附率的影響

由圖 4-23、圖 4-24、圖 4-25 可以看出當稀土離子初始濃度較低時，光照條件下與黑暗條件下的吸附率都差不多，幾乎都達到了 100%。但是當稀土離子的濃度提高至 30 mg/L 以上時，光照條件對四尾柵藻的吸附過程的優勢才體現出來，有光條件下的吸附率普遍皆大於黑暗條件下的實驗結果。由此證明了，當稀土離子濃度較低時，四尾柵藻對其吸附方式主要為被動吸附。但是當稀土離子增



高到一定濃度時，微藻細胞表面的吸附位點被充分利用之後，稀土吸附過程涉及的主動運輸的多少將開始影響最終吸附率。因為黑暗條件下，微藻無法進行光合作用，無法提供較多的能量供稀土離子進入細胞內部，所以黑暗條件下的吸附率較小。之所以兩者吸附率差距並沒有拉開很多，可能是因為搖床條件限制，使得實驗設置中所能給予的光照強度並不大，所以實驗結果差別較小。

4.8 四尾柵藻在稀土離子脅迫下的生長情況分析

查閱文獻可知，微量的稀土離子對於細胞生長有一定的促進作用，但當稀土離子的濃度過高時，則會對細胞產生毒害作用，會與正常的金屬離子爭奪細胞上的結合位點，會與細胞上的蛋白質、核酸和糖類等生物大分子以及構成它們的結構單元（氨基酸和核苷酸）等發生作用，從而對細胞產生毒性（Jin et al.,2009）。

為了研究在低濃度下，四尾柵藻在稀土離子的脅迫作用下的生長情況變化，對實驗 3.5.1 中的藻液於 0、5、60、120、180、240、1200min 時進行了 OD₆₈₀ 的測量（實驗步驟如 3.3.4 中所示），得到結果如圖 4-26 所示。

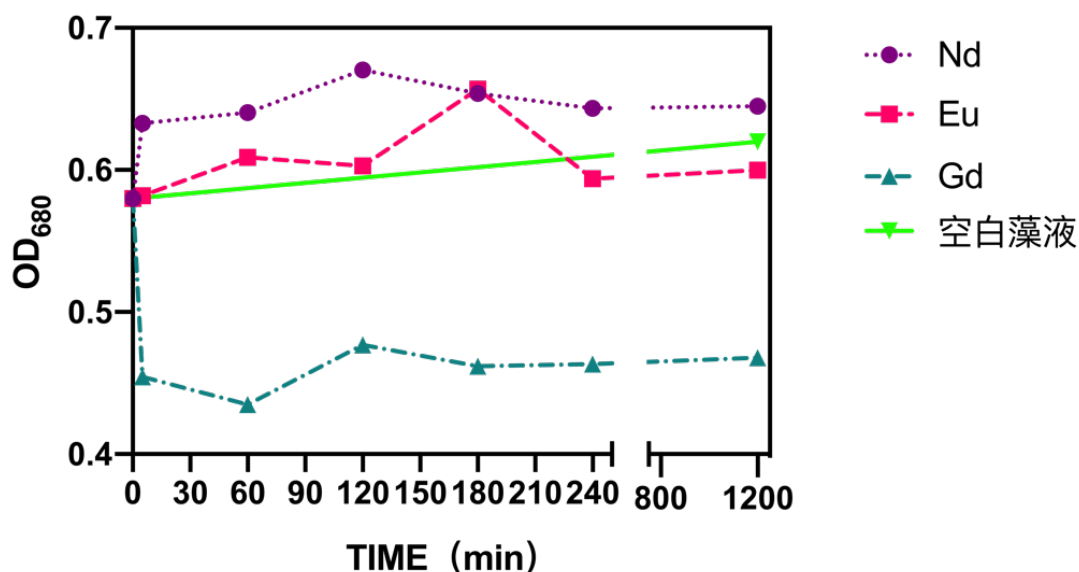
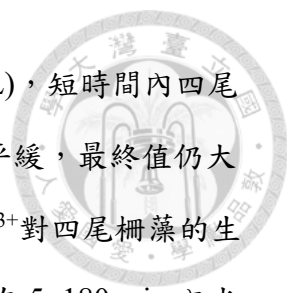


圖 4-26. 低濃度稀土離子脅迫下四尾柵藻生長曲線



從圖中曲線可以看出，當 Nd^{3+} 的濃度較低時 ($C_0=1.582 \text{ mg/L}$)，短時間內四尾柵藻的光密度值變化趨勢是隨時間延長而增大，然後逐漸趨於平緩，最終值仍大於起始值，且大於空白藻液的最終值。由此證明了低濃度的 Nd^{3+} 對四尾柵藻的生長有促進作用，其毒性較弱。當 Eu^{3+} 的濃度為 1.707 mg/L 時，在 $5\sim 180 \text{ min}$ 內光密度值有所增加；到 1200 min 時，其光密度值 $OD_{680}^{1200\text{min}} = 0.600$ ，略大於 $OD_{680}^{0\text{min}} = 0.580$ ，但略小於空白藻液的最終值 ($OD_{680}^{1200\text{min}} = 0.662$)，結合**實驗 3.5.1** 中的吸附率 ($\bar{\eta}(\text{Eu}) = 99.96\%$) 結果進行分析，此濃度下，通過化學吸附將稀土離子吸附到細胞表面後，可能發生由依賴能量的轉運系統運送到了胞內，利用蛋白質螯合稀土離子，以減少破壞性較大的游離態離子的存在，從而減少溶液中的稀土離子濃度，減弱毒性。雖然不會導致藻細胞死亡，但也輕微抑制了其生長。當 Gd^{3+} 的濃度為 1.344 mg/L 時，光密度值從一開始就驟降至 0.450 左右，但隨著時間的延長，抑制效果並沒有加劇，隨後的光密度值仍處於該值左右範圍內波動，甚至有輕微的上升趨勢。結合**實驗 3.5.1** 中的吸附率 ($\bar{\eta}(\text{Gd}) = 99.98\%$) 結果進行分析，此濃度下， Gd^{3+} 對四尾柵藻的生長有明顯的抑制作用，光密度值遠小於空白藻液，但此時間內的藻細胞應該不至於死亡，因為在後半段曲線中，光密度值有上升的趨勢，可能是生物解毒在發揮作用，雖然效果不大。相比較之下， Gd^{3+} 對四尾柵藻的毒性遠大於 Nd^{3+} 和 Eu^{3+} 。

為了研究四尾柵藻在不同濃度下稀土離子的脅迫作用，對**實驗 3.5.2** 中的藻液吸附稀土離子前後進行了 OD_{680} 的測量，得到結果如下圖所示。

從圖 4-27、圖 4-28、圖 4-29 可以看出，當稀土離子濃度處於 $8\sim 45 \text{ mg/L}$ 範圍內時，四尾柵藻生長受到明顯的抑制，幾乎不能生長。隨著濃度的增加，藻液光密度值卻沒有很明顯的下降趨勢，可能是由於金屬離子濃度過高，引起了部分藻類死亡，細胞裂解，結合**實驗 3.5.2** 中的不同濃度下四尾柵藻對三種離子的吸附率的結果進行分析，隨著離子濃度的升高，生物量下降，吸附率下降，吸附量卻有上升，可能是由於部分微藻死亡而導致更多官能團裸露，能更快、更多的與

溶液中的稀土離子進行絡合或離子交換。結合三圖的光密度值變化來看，可以明顯看出 Gd 的毒性較強。以此結論，再次分析實驗 3.5.2 與實驗 3.5.5 的實驗結果，可以發現光照條件下的吸附率與黑暗條件下的吸附率沒有拉開較大差距，除了前文分析的搖床光照條件不佳和在四尾柵藻吸附稀土離子過程中能量支配的吸附過程佔比少的原因，還可能是因為稀土離子濃度過高，抑制了藻類活性，降低藻類的光合作用。

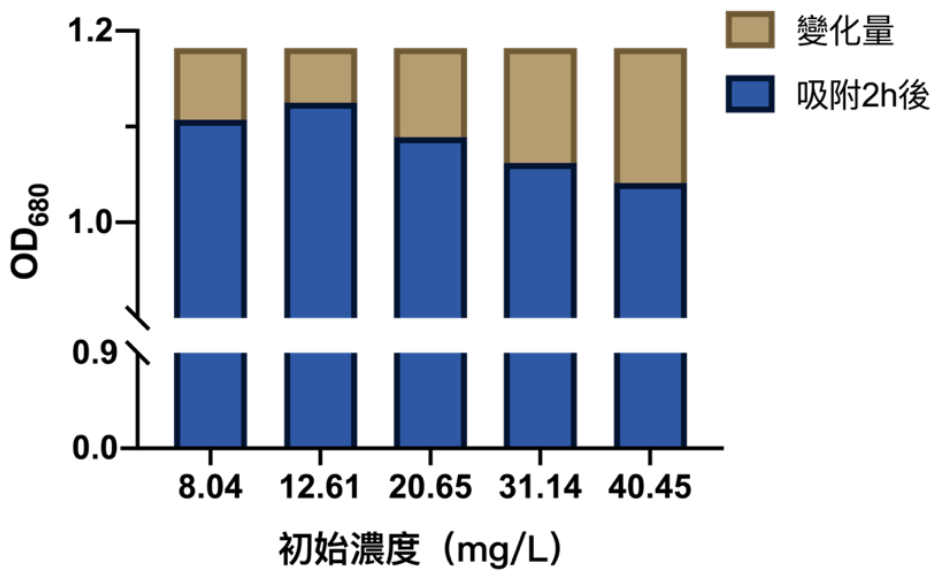


圖 4-27. 不同初始濃度下藻液吸附 Nd³⁺ 前後 OD₆₈₀ 的變化

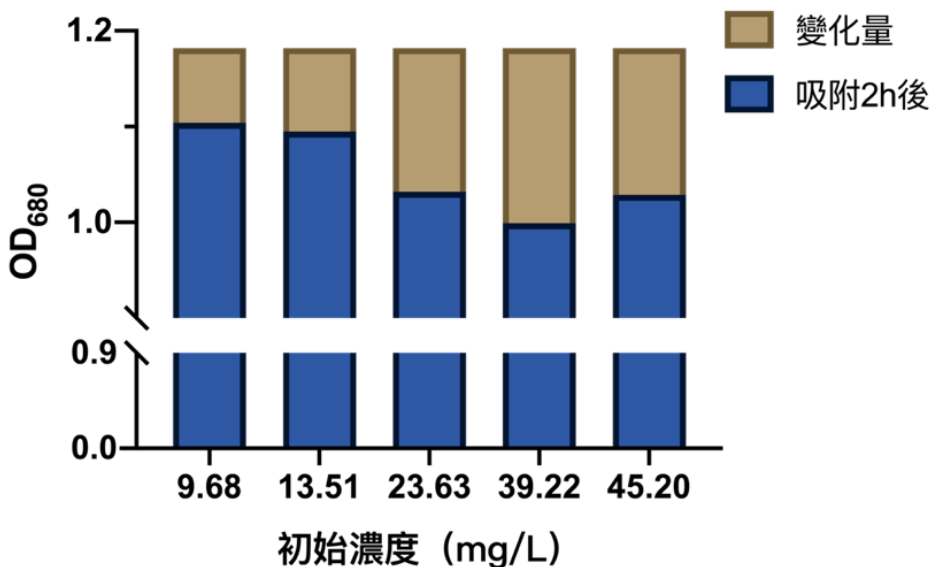


圖 4-28. 不同初始濃度下藻液吸附 Eu³⁺ 前後 OD₆₈₀ 的變化

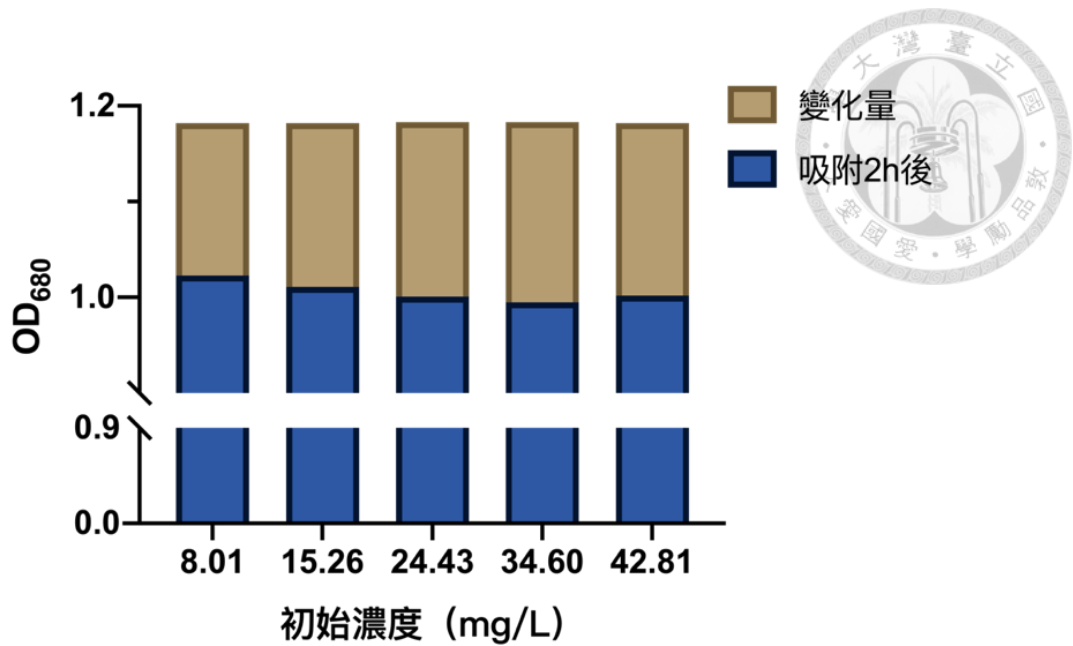


圖 4-29. 不同初始濃度下藻液吸附 Gd^{3+} 前後 OD_{680} 的變化

綜上所述，低濃度下的稀土離子能刺激四尾柵藻的生長，迫使其繁殖出更多的細胞對稀土離子進行生物解毒。而高濃度下的稀土離子會完全抑制四尾柵藻的生長，抑制藻類活性，甚至可能引起部分藻體裂解。比較三種稀土離子對於四尾柵藻的毒性，其中毒性最大的為 Gd^{3+} 。

4.9 FTIR 分析

本研究利用了 FTIR 考察了四尾柵藻細胞表面與 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 形成的配合物的結構特征、起作用的官能團，並對其在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 範圍內的主要吸收帶作了經驗歸屬，探討吸附過程中其主要作用的基團。實驗所得傅裡葉變換紅外光譜圖如下：

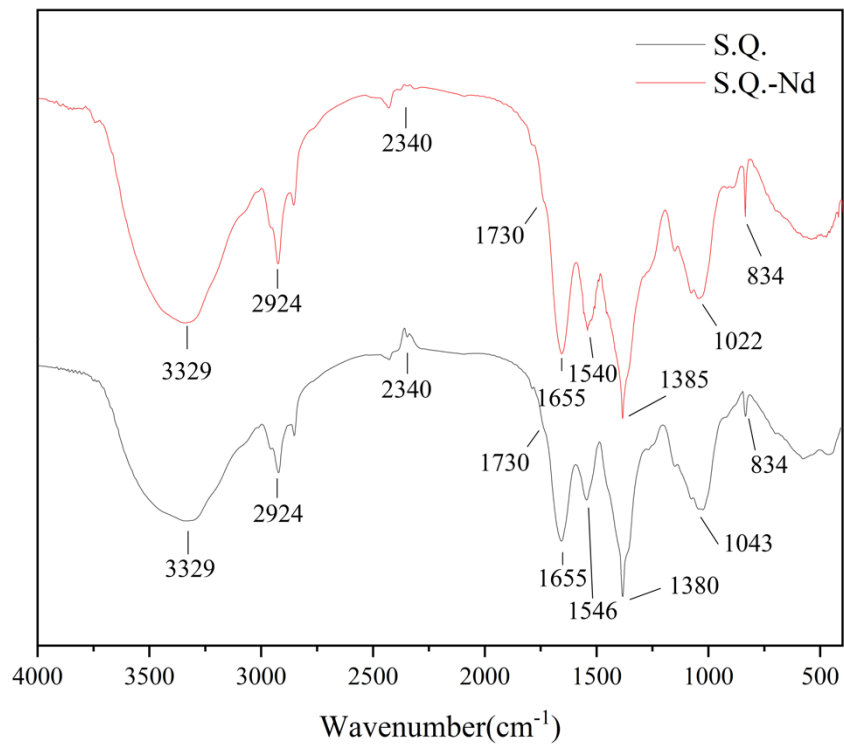


圖 4-30. IR：四尾柵藻吸附 Nd^{3+} 前后对比 (40 mg/L, 2 h)

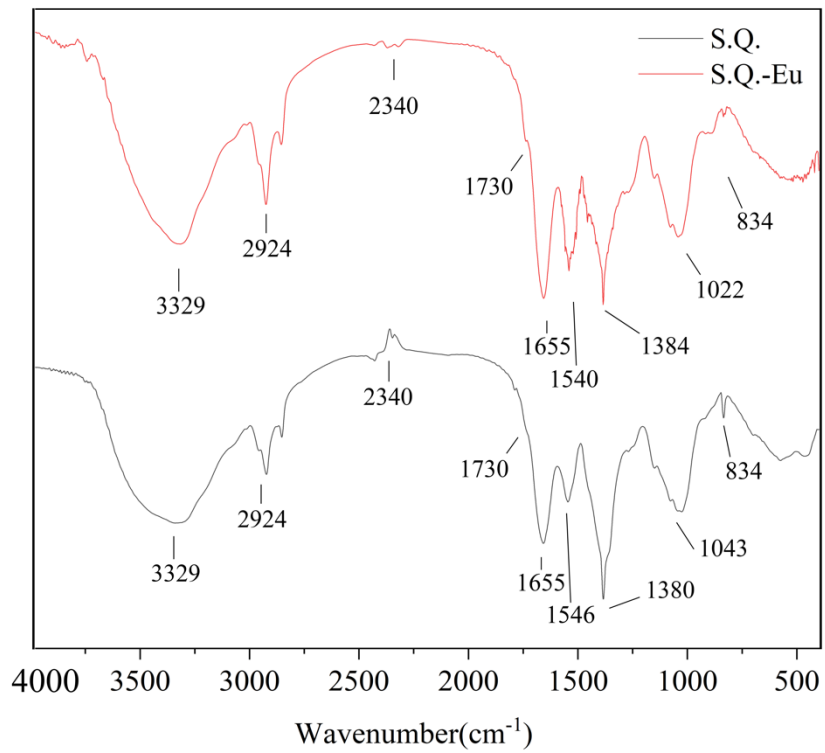


圖 4-31. IR：四尾柵藻吸附 Eu^{3+} 前后对比 (40 mg/L, 2 h)

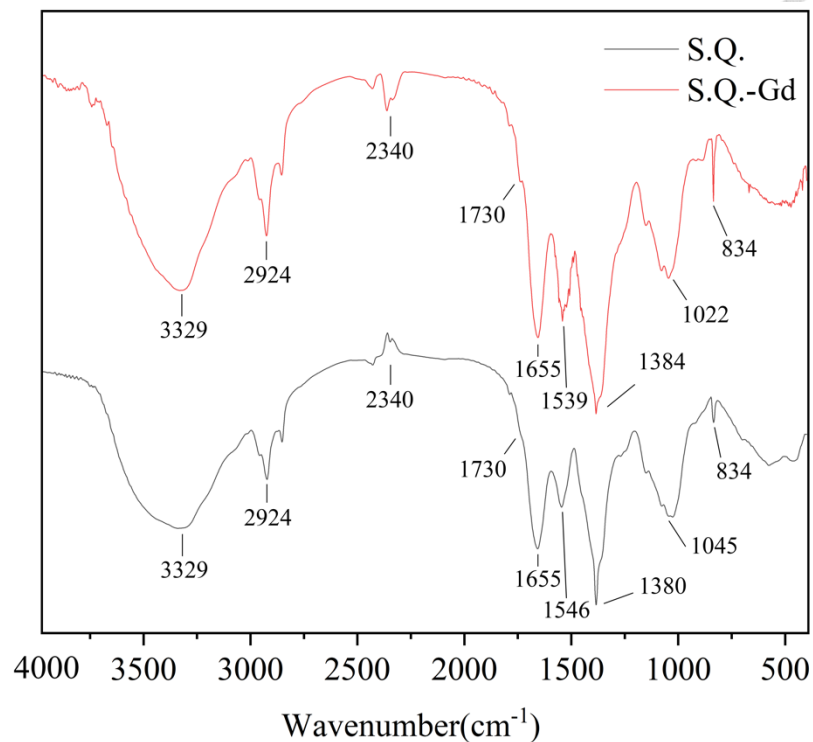



圖 4-32. IR：四尾柵藻吸附 Gd^{3+} 前后对比 (40 mg/L, 2 h)

觀察圖 4-30、圖 4-31、圖 4-32 可知，原始四尾柵藻細胞表面存在幾個較為明顯的特征吸收峰。在 $3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 處近出現有一寬吸收帶，該吸收帶歸屬於 $-OH$ 的伸縮振動，羥基分為游離羥基和水合羥基，因其締合程度不同，其吸收峰會有所變化，位於較高波數的吸收峰對應於游離羥基的伸縮振動，而位於較低波數的吸收峰則由水合羥基的伸縮振動所產生。因氨基和酰胺的 $-NH$ 伸縮振動也出現在 $3500\sim 3150\text{ cm}^{-1}$ 範圍內，所以該處也可能反應了 $N-H$ 鍵的伸縮振動。故該寬吸收峰指示細胞中羥基和胺的存在。該峰來自細胞內的蛋白質、多糖、脂肪酸等有機物。在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 處出現的多吸收峰為 $C-H$ 鍵相對伸縮振動所產生的，指示了 CH_3 、 $-CH_2$ 、 $C-H$ 基團的存在，由微藻細胞分子結構中的碳骨架造成的。在 2340 cm^{-1} 處的弱峰是空氣中二氧化碳濃度變化造成的干擾峰，可能是由於摺除背景和掃描樣品時間間隔太長所導致。在 1730 cm^{-1} 處有一弱肩峰，此峰歸屬於羧酸中的 $C=O$ 鍵伸縮振動，證實了四尾柵藻細胞中含有羧基。在 1655 cm^{-1} 處出現的吸收峰為 $C=O$ 鍵伸縮振動造成的，吸收強度強，指示了酰胺 I 帶



(O = N - H) 的存在，此峰主要來自於蛋白質中的酰胺結構。在 1542 cm^{-1} 處出現的吸收峰，為 N - H 鍵彎曲振動和 C - N 鍵伸縮振動的耦合，指示了酰胺 II 帶的存在。在 1384 cm^{-1} 處出現的吸收峰，吸收強度強，為 C - N 鍵伸縮振動所產生的，指示了酰胺 III 帶的存在。以上三個吸收帶共同歸屬於蛋白質的特征譜代。所指示的三種酰胺鍵可能來源於細胞壁表面蛋白質縮氨酸鍵或幾丁質聚 N-乙酰氨基葡萄糖。在 $850\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 處出現的寬吸收峰的歸屬較為複雜，其為多個結構的疊加峰，其中可能包括有 -C(=O)O - 鍵伸縮振動、S = O 鍵伸縮振動、P = O 鍵伸縮振動等。該處為多糖骨架振動吸收帶（通常範圍為 $1020\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ ），證實了四尾柵藻細胞的細胞壁中含有較多的糖蛋白等多糖結構。在 834 cm^{-1} 處出現的尖峰則對應烯烴或取代苯環上的 C - H 面外搖擺振動。

由以上原始四尾柵藻細胞在中紅外波長內的吸收指示了該微藻細胞含有較多蛋白質和多糖成分，其表面富含了大量官能團，如羥基、酰胺基、氨基、羧基、羰基、磷酸基、硫酸基等。

由四尾柵藻吸附稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 前後的紅外光譜對比可知，幾個主要的峰型、峰數較為一致，可認為吸附前後微藻細胞的主要成分和結構保持完整。歸屬於羥基和氨基的 ($3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$) 特征峰、歸屬於羰基的酰胺 I 帶 (1655 cm^{-1}) 在吸附前後雖然沒有明顯位移，但是峰的相對強度增加，指示了吸附後細胞中羥基、氨基羰基數量減少。而酰胺 II 帶 (1542 cm^{-1})、酰胺 III 帶 (1380 cm^{-1}) 發生了明顯的紅移和藍移，相對峰強增加，說明蛋白質中的酰胺結構與稀土離子發生配位，形成了稀土-蛋白質絡合物。多糖骨架振動吸收帶 (1043 cm^{-1}) 明顯紅移至 1022 cm^{-1} 處，指示細胞中的多糖成分是吸附稀土離子的主要活性位點之一。歸於于羧酸鹽中的 C = O 反對稱伸縮振動的 1546 cm^{-1} 處的吸收峰紅移至 $1539\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ 處，相對峰強增加，這是由於四尾柵藻細胞中原本的羧酸鈉、羧酸鉀與稀土離子發生了中心金屬交換反應，導致紅外吸收波長的改變。



綜上所述，在四尾柵藻吸附稀土離子過程中，羥基、氨基、酰胺基、羰基、羧基及多糖中 $-C(=O)O-$ 結構發揮了主要作用，為主要的活性基團。由於吸附三種不同稀土離子後的微藻細胞的紅外譜圖差別很小，基本認為四尾柵藻對這三種稀土的吸附機制相同。

4.10 SEM-EDX 分析

利用掃描電鏡中的二次電子像和背散射電子像，研究微藻細胞吸附稀土離子前後的細胞表面特性，可以提供不同的信息。掃描結果如下所示：

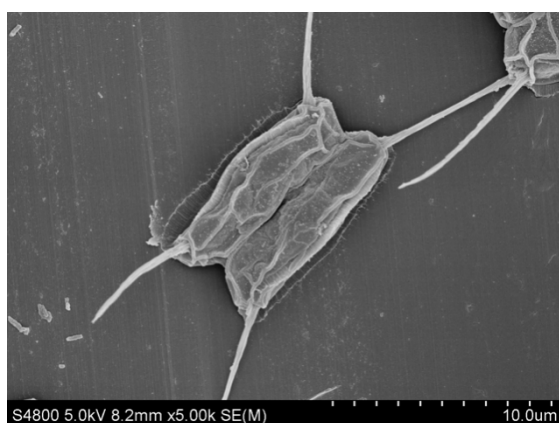


圖 4-33. SEM：四尾柵藻× 5.00 k

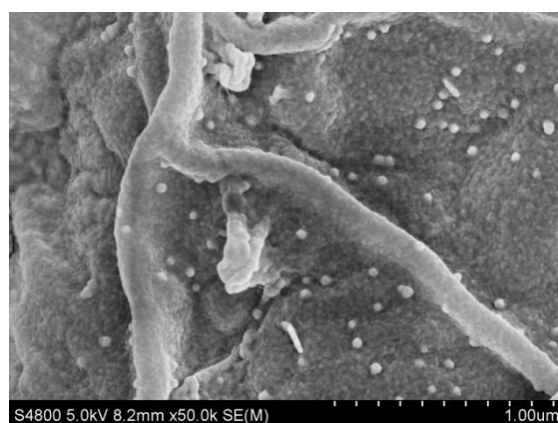


圖 4-34. SEM：四尾柵藻× 50.0 k

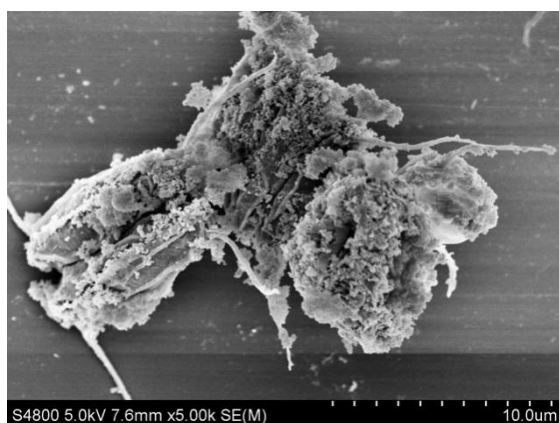


圖 4-35. SEM：四尾柵藻- Nd^{3+} × 5.00 k

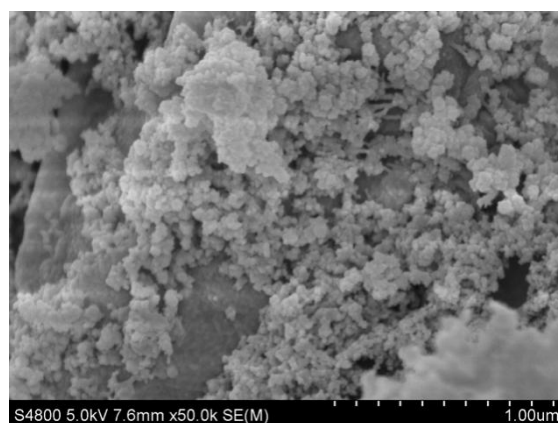


圖 4-36. SEM：四尾柵藻- Nd^{3+} × 50.0 k

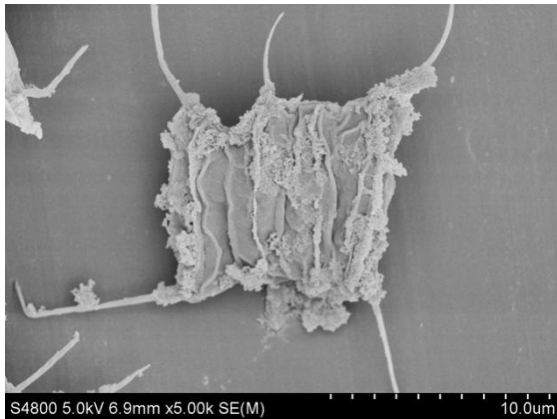


圖 4-37. SEM：四尾柵藻- Eu^{3+} $\times 5.00$ k

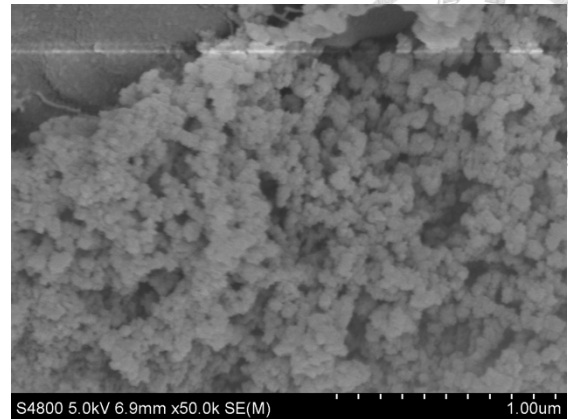


圖 4-38. SEM：四尾柵藻- Eu^{3+} $\times 50.0$ k

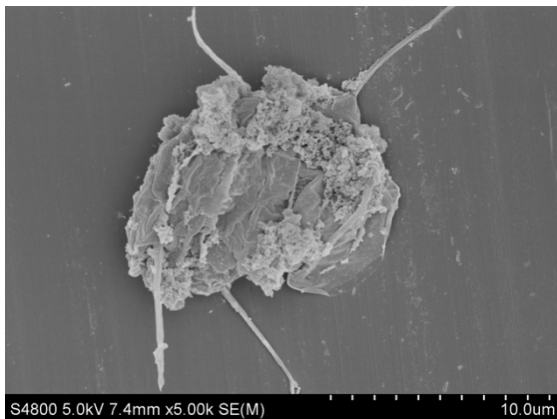


圖 4-39. SEM：四尾柵藻- Gd^{3+} $\times 5.00$ k

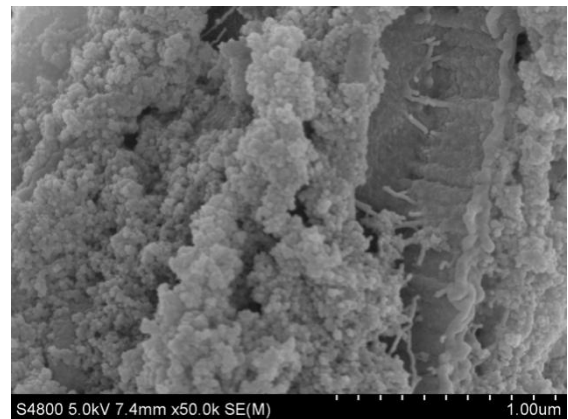


圖 4-40. SEM：四尾柵藻- Gd^{3+} $\times 50.0$ k

從四尾柵藻吸附稀土離子前後的掃描圖中可以對比看出，較低倍數下，原始四尾柵藻細胞形態與圖 3-2 中的圖繪相一致，細胞呈長圓形，集結體由多個細胞排列成一行所組成，外側細胞分別有兩根長刺，表面凹凸不平，褶皺較多，增大了與離子的接觸面積；較高倍數下，可以發現細胞表面附著物較少，僅有一些不規則的小顆粒，猜測可能為細胞生長過程中所吸附的一些金屬離子。而吸附稀土離子後，在較低倍數下，可以看見微藻細胞結構形態發生了巨大變化，在較高濃度的稀土離子的脅迫下，部分微藻細胞可能已經死亡，細胞結構扭曲變形；較高倍數下，可以明顯發現表面附著有大量顆粒物質，分佈不均勻，部分在表面形成了小圓柱狀突起，可能是稀土氫氧化物形成胞外沉澱物附著於微藻表面或通過晶



核作用沉積在細胞壁上 (尹華 et al.,2005)。由 FTIR 分析結果可知，細胞壁表面富含可以鍵合稀土離子的活性基團，因此可以合理推測這些顆粒物質為細胞從水溶液中絡合大量稀土離子到細胞表面，並改變細胞的微觀形態。

為了進一步了解四尾柵藻對三種稀土離子 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附機理，本研究利用 EDX 對吸附前後的四尾柵藻進行了元素分析，結果如下圖所示：

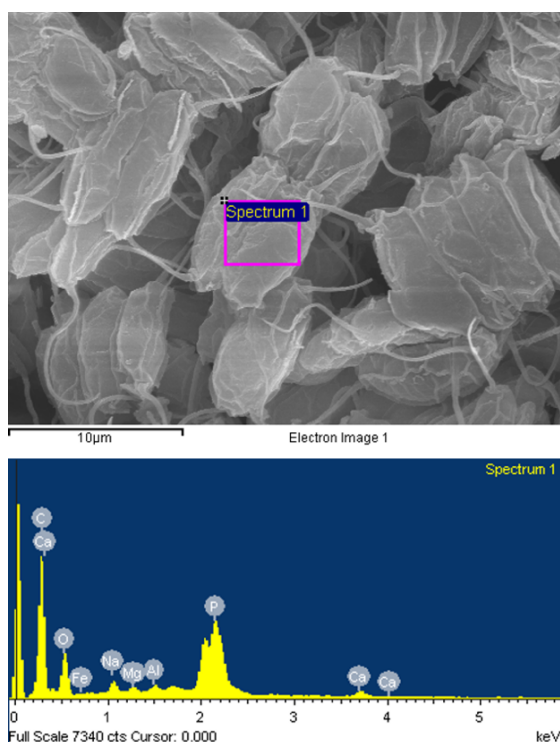


圖 4-41. EDX：四尾柵藻

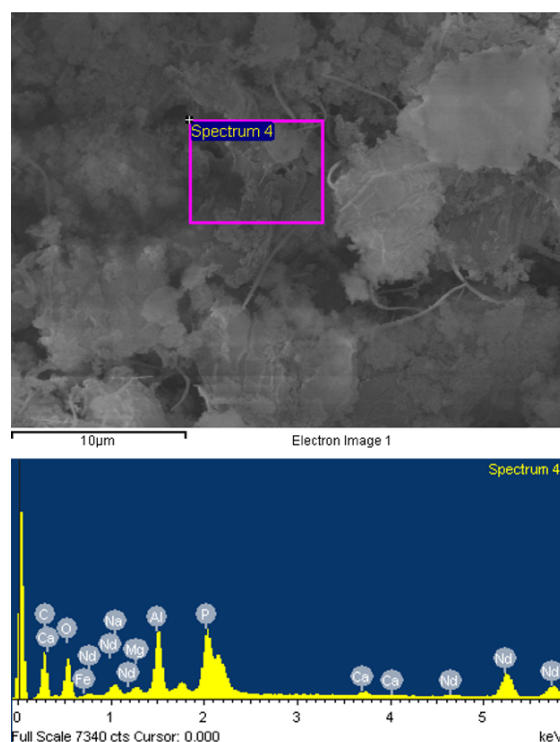


圖 4-42. EDX：四尾柵藻- Nd^{3+}

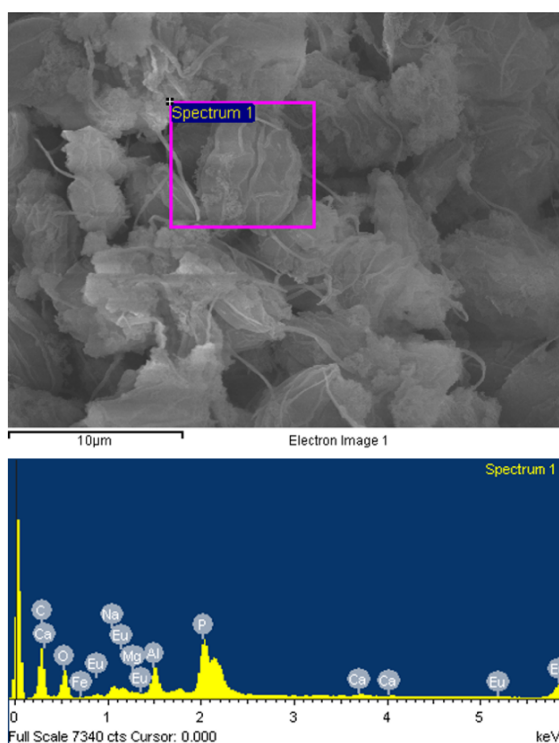


圖 4-43. EDX：四尾柵藻-Eu³⁺

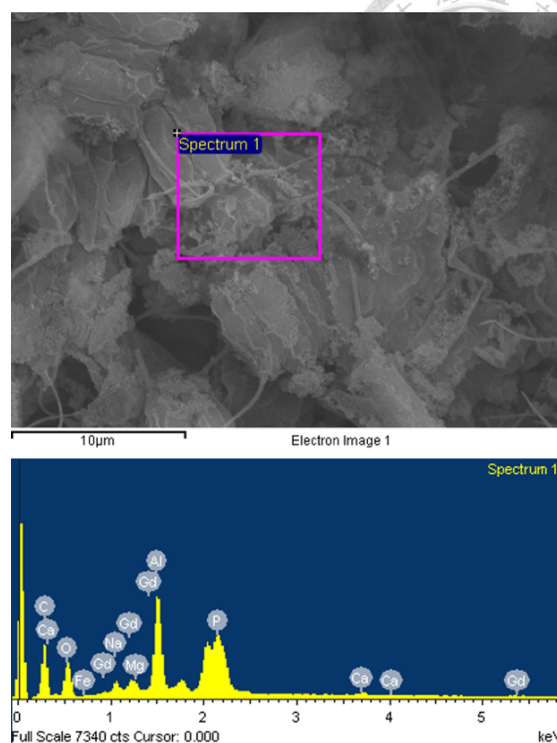



圖 4-44. EDX：四尾柵藻-Gd³⁺

表 4-6. 吸附前後四尾柵藻各個元素的含量變化 (%)

元素	O	Na	Mg	P	Ca	Fe	稀土離子
原始微藻	32.84	1.99	0.60	2.38	0.74	0.62	0
吸附 Nd ³⁺	24.74	1.81	0.91	6.35	0.53	0.34	17.01 (Nd ³⁺)
吸附 Eu ³⁺	23.50	1.56	0.32	6.45	0.50	0.37	15.75 (Eu ³⁺)
吸附 Gd ³⁺	23.74	1.69	0.62	3.53	0.36	0.24	13.76 (Gd ³⁺)

由圖譜中的元素峰及表中數據可知，原始四尾柵藻細胞內的主要元素有 C、O、Na、Mg、P、Ca、Fe（圖譜中的 Al 峰來自於樣品製作過程中的導電膠）。主要是因為微藻細胞壁是由纖維素、果膠質、藻多糖等多層微纖絲組成的。所以在原始微藻各個元素的含量中可以發現 C、O 含量較高。而吸附 Nd³⁺後，出現



Nd 峰，證明四尾柵藻對 Nd^{3+} 有吸附效果。同時細胞中 C、O 含量仍佔較大比例，但是 Na、Ca、Fe 含量有所減少，Mg、P 含量有所增加。微藻分別與 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 反應後，可以發現細胞中也出現了明顯的 Eu 峰、Gd 峰，證明四尾柵藻對 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 有吸附效果。此時，細胞中仍然保持大比例的 C、O 峰，但是 Na、Mg、Ga、Fe 含量有所減少，P 含量有所增加。以上的元素含量變化說明了 Na、Ga、Mg、Fe 離子可與稀土離子發生離子交換，從而導致細胞中含量減少；而 Mg、P 在微藻吸附 Nd^{3+} 的過程中也可發揮其他作用，可能與稀土離子形成了螯合型配合體，也可能是由於稀土離子的毒害作用導致部分微藻細胞解體，而仍存活下來的微藻細胞在稀土離子的脅迫作用下加快自身繁殖以增加耐受性，從而從溶液中吸收更多元素。

綜述所述，通過 SEM-EDX 結果分析可知，四尾柵藻細胞表面完整無明顯孔隙結構，因此對稀土離子的吸附並非依靠簡單的物理吸附至孔隙處。比較吸附前後的 SEM 圖、EDX 圖可以看出，四尾柵藻對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 的吸附過程涉及了離子交換機制、表面絡合機制。

4.11 解吸附實驗分析

本實驗採用四尾柵藻新鮮藻液 10 mL 分別吸附三種稀土離子 (Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+}) 溶液，錐形瓶中溶液總體積共 50 mL，藻細胞濃度為 0.30 g/L，實際實驗過程中所使用的稀土離子初始濃度分別為： $C_0(\text{Nd}^{3+})=40.45 \text{ mg/L}$ 、 $C_0(\text{Eu}^{3+})=45.20 \text{ mg/L}$ 、 $C_0(\text{Gd}^{3+})=42.81 \text{ mg/L}$ 。待吸附 2 h 後，取樣測量溶液中稀土離子濃度、藻光密度值，計算微藻吸附率。加入等體積的 0.02 M EDTA 溶液，此時錐形瓶中 EDTA 濃度為 0.01 M，反應 2 h 後，取樣取樣測量溶液中稀土離子濃度、藻光密度值，計算解吸率。結果如下所示：

表 4-7. 四尾柵藻對三種離子的吸附率、解吸率及光密度值變化

稀土離子	吸附率	解吸率	OD ₆₈₀		
			吸附前	吸附後	解吸後
Nd ³⁺	99.96%	97.66%	1.071	0.996	0.999
Eu ³⁺	99.88%	98.12%	1.039	0.981	0.990
Gd ³⁺	99.88%	98.01%	1.091	0.979	0.970

由上表數據可知，調整實驗初始 pH=8.00 (±0.03)、溫度為 30 °C、稀土離子初始濃度，能使得四尾柵藻對吸附稀土離子有較好的吸附效果，吸附率均 > 99%。其中，對 Nd³⁺ 的吸附容量達到了 134.82 mg/g；對 Eu³⁺ 的吸附容量達到了 150.66 mg/g；對 Gd³⁺ 的吸附容量達到了 142.69 mg/g。由前述關於溶液 pH 與稀土離子吸附效果的實驗結果分析中可知，pH 對四尾柵藻的吸附有著極大的影響。當 pH 較低時，吸附過程難以進行，溶液中的 H⁺ 將會與稀土離子競爭細胞表面的吸附位點，由於細胞的表面吸附是可逆的，所以可以利用該種特性，降低溶液 pH 以達到使稀土離子脫附的效果。因此，當四尾柵藻對稀土離子吸附完全後，加入提前配置好的 EDTA 溶液（呈弱酸性），以降低反應溶液的 pH 值，且 EDTA 可以與稀土離子形成較強的絡合物，從而與微藻細胞爭奪稀土離子。由實驗結果可知，解吸效果良好。觀察吸附前、吸附後、解吸後的藻液 OD₆₈₀，可以發現吸附後，在高濃度的稀土離子毒害下，微藻細胞光密度下降，這與前述實驗所得結果相一致。而在加入 EDTA 溶液進行脫附實驗時，並未再對微藻細胞產生破壞性，反而微藻細胞光密度值有輕微的回升。

綜上所述，0.01 M EDTA 溶液與吸附稀土離子後的藻液振動 2 h 後，可使得稀土離子脫附。其中，對 Nd³⁺ 的解吸率達到 97.66%，對 Eu³⁺ 的解吸率達到 98.12%，對 Gd³⁺ 的解吸率達到 98.01%，且解吸前後對微藻細胞無明顯的破壞性。因此 EDTA 可作為良好的解吸劑。

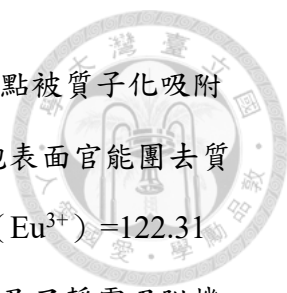
第五章 結論與建議



5.1 結論

本研究第一階段培育多批可用於吸附實驗的新鮮四尾柵藻，第二階段利用所收集的四尾柵藻進行批次吸附稀土離子實驗，通過改變實驗條件：吸附時間、稀土離子初始濃度、溫度、溶液初始 pH 值、光照條件，並且擬合吸附動力學模型、吸附等溫線、吸附熱力學模型以及進行微藻表征分析，來探討微藻的吸附機理。第三階段的實驗中，評估第二階段得出的各項較佳條件下吸附效果並進行解吸實驗。實驗結果如下：

1. 在批次培養四尾柵藻實驗中，培養至第十四天時可處於生長對數期， $\bar{\mu}_{max} = 0.135 d^{-1}$ 。
2. 在吸附動力學研究實驗中，四尾柵藻對三種稀土離子的吸附可分為兩個階段。第一階段主要為被動吸附，前 30 min 內即可達到較高的吸附率；第二階段為主動運輸，2 h 後可達到吸附平衡。動力學模型擬合結果以擬二級動力學的 R^2 最高，分別為：0.9992、0.9993、0.9988，表明了該吸附過程主要為化學吸附。
3. 在吸附等溫線研究實驗中，吸附率隨著稀土離子初始濃度的增加而遞減，但微藻的單位吸附容量增加。 $Q_{max} (Nd^{3+}) = 83.08 \text{ mg/g}$ ， $Q_{max} (Eu^{3+}) = 104.14 \text{ mg/g}$ ， $Q_{max} (Gd^{3+}) = 95.41 \text{ mg/g}$ 。等溫線擬合結果以 Langmuir 方程的 R^2 較高。
4. 在吸附熱力學研究實驗中，隨著溫度的上升，四尾柵藻的單位吸附容量有所上升。 $Q_{max} (Nd^{3+}) = 79.38 \text{ mg/g}$ ， $Q_{max} (Eu^{3+}) = 105.97 \text{ mg/g}$ ， $Q_{max} (Gd^{3+}) = 97.40 \text{ mg/g}$ 。熱力學參數計算可得， ΔG^0 均為負值，且隨著溫度的增加而減小，說明溫度越高，吸附自發性越強； ΔS^0 、 ΔH^0 均為正值，說明該吸附過程為吸熱過程。

- 
5. 在 pH 的影響實驗中，當初始 pH 較低時，細胞吸附位點被質子化吸附效果較差；當初始 pH 較高時，促進藻類活性，且細胞表面官能團去質子化，吸附效果好。 $Q_{\max}(\text{Nd}^{3+})=97.26 \text{ mg/g}$ ， $Q_{\max}(\text{Eu}^{3+})=122.31 \text{ mg/g}$ ， $Q_{\max}(\text{Gd}^{3+})=108.11 \text{ mg/g}$ 。證明了吸附過程涉及了靜電吸附機制、主動運輸等。
 6. 在光照條件的影響實驗中，高濃度下，光照條件下的吸附率及微藻單位吸附容量均略大於黑暗條件下的實驗結果，而低濃度下兩者結果基本一致。證明了當稀土離子濃度較低時，微藻以被動運輸為主；當稀土離子濃度較高時，微藻的主動運輸能力會影響吸附結果。
 7. 在 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 對四尾柵藻的毒性研究實驗中，可以發現低濃度下的稀土離子可以刺激微藻生長繁殖，而高濃度下會抑制細胞生長，甚至會導致細胞死亡。其中 Gd^{3+} 的毒性最強。
 8. 經吸附前後微藻細胞的 FTIR 分析，發現微藻細胞表面富含活性基團，可與稀土離子發生絡合、離子交換、靜電吸附等作用。其中起主要作用的化學基團有羥基、氨基、酰胺基、羰基、羧基等。
 9. 經吸附前後微藻細胞的 SEM-EDX 觀察，發現吸附稀土離子可導致微藻細胞結構扭曲變形，表面附著有大量顆粒物質。細胞內的金屬離子可與稀土離子進行離子交換，細胞壁上的蛋白質等複合體可與稀土離子發生絡合作用。
 10. 評估整合各項最佳實驗條件下的實驗結果，可以發現 30°C 下，初始 pH=8 左右，初始稀土離子濃度為 40~45 mg/L 時，微藻單位吸附量可達到較大值。 $Q_{\max}(\text{Nd}^{3+})=134.82 \text{ mg/g}$ ， $Q_{\max}(\text{Eu}^{3+})=150.66 \text{ mg/g}$ ， $Q_{\max}(\text{Gd}^{3+})=142.69 \text{ mg/g}$ 。

11. 批次解吸實驗中，可以發現 0.01 M EDTA 溶液具有良好的解吸效果且對
吸附劑不造成明顯的破壞。對 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 解吸率可達 97.66%、
98.12%、98.01%。

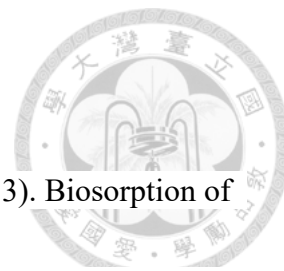




5.2 建議

1. 在現實情況中，稀土廢水污染往往是存在多種稀土離子，具有復合性和多樣性，當多種稀土離子共同作用於微藻細胞時，其效果與單一稀土離子暴露有很大的不同，因此可以開展研究四尾柵藻對混合稀土離子溶液的吸附效果。
2. 從吸附等溫模型擬合結果可以看出，雖然擬合 Langmuir 等溫吸附平衡模型效果較好，但對於平衡濃度較低時的 q_e 的擬合結果與實際量有所偏差。因此可以研究等溫模型，對參數進行修正，建立成功的吸附模式。
3. 本研究對吸附劑的預處理僅使用了普通清洗以去除雜質，為了有效地改善和提高吸附效果，可以增添吸附劑預處理步驟。
4. 對解吸後的微藻細胞可作表征分析，並做復吸實驗，能更加具體的判斷吸附劑的再生結果。

參考文獻



- Abdel-Aty, A. M., Ammar, N. S., Ghafar, H. H. A., & Ali, R. K. (2013). Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. *Journal of advanced research*, 4(4), 367-374.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22.
- Chatterjee, S. K., Bhattacharjee, I., & Chandra, G. (2010). Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 117-125.
- Coimbra, N. V., dos Santos Gonçalves, F., Nascimento, M., & Giese, E. C. (2019). Study of adsorption isotherm models on rare earth elements biosorption for separation purposes. *Cell*, 11(13), 16.
- Das, N., & Das, D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. *Journal of rare earths*, 31(10), 933-943.
- Dodge, J. D. (2012). *The fine structure of algal cells*. Elsevier.
- Du, X., & Graedel, T. E. (2011). Global in-use stocks of the rare earth elements: a first estimate. *Environmental Science & Technology*, 45(9), 4096-4101.

Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L., & McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 37(1), 41-127.

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.

Goonan, T. G. (2011). *Rare earth elements: End use and recyclability* (p. 15). Reston: US Department of the Interior, US Geological Survey.

Goryachev, N. A., Vikent'eva, O. V., Bortnikov, N. S., Prokof'ev, V. Y., Alpatov, V. A., & Golub, V. V. (2008). The world-class Natalka gold deposit, northeast Russia: REE patterns, fluid inclusions, stable oxygen isotopes, and formation conditions of ore. *Geology of Ore Deposits*, 50(5), 362.

Guo, G. L., & Zhou, Q. X. (2006). Evaluation of heavy metal contamination in Phaeozem of northeast China. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(4), 331-340.

Haxel, G. (2002). *Rare earth elements: critical resources for high technology* (Vol. 87, No. 2). US Department of the Interior, US Geological Survey.



- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689.
- Hosomomi, Y., Baba, Y., Kubota, F., Kamiya, N., & Goto, M. (2013). Biosorption of Rare Earth Elements by *E. coli*. *Journal of chemical engineering of Japan*, 13we031.
- Humphries, M. (2010). *Rare earth elements: the global supply chain*. Diane Publishing.
- Hussein, H., Ibrahim, S. F., Kandeel, K., & Moawad, H. (2004). Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electronic journal of Biotechnology*, 7(1), 30-37.
- Jin, X., Chu, Z., Yan, F., & Zeng, Q. (2009). Effects of lanthanum (III) and EDTA on the growth and competition of *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*. *Limnologica*, 39(1), 86-93.
- Kazak, E. S., Kalitina, E. G., Kharitonova, N. A., Chelnokov, G. A., Elovskii, E. V., & Bragin, I. V. (2018). Biosorption of Rare-Earth Elements and Yttrium by Heterotrophic Bacteria in an Aqueous Environment. *Moscow University Geology Bulletin*, 73(3), 287-294.

Koto, Y., Kano, N., Wang, Y., Sakamoto, N., & Imaizumi, H. (2010). Biosorption of lanthanides from aqueous solutions using pretreated *Buccinum tenuissimum* shell biomass. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010.



Kucuker, M. A., Wieczorek, N., Kuchta, K., & Coptý, N. K. (2017). Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. *PLoS One*, 12(4), e0175255.

Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85). CRC press.

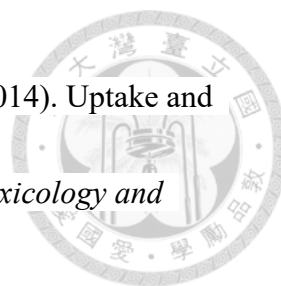
Loges, A., Migdisov, A. A., Wagner, T., Williams-Jones, A. E., & Markl, G. (2013). An experimental study of the aqueous solubility and speciation of Y (III) fluoride at temperatures up to 250 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 403-415.

Ma, L., Dang, D. H., Wang, W., Evans, R. D., & Wang, W. X. (2019). Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environmental Pollution*, 244, 190-201.

Movasaghi, Z., Rehman, S., & ur Rehman, D. I. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 134-179.



- Oddo, G. (1914). Die molekularstruktur der Radioaktiven atome. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 87(1), 253-268.
- Omar, H. H. (2002). Adsorption of zinc ions by *Scenedesmus obliquus* and *S. quadricauda* and its effect on growth and metabolism. *Biologia plantarum*, 45(2), 261-266.
- Ouyang, T. P., Zhu, Z. Y., Kuang, Y. Q., Huang, N. S., Tan, J. J., Guo, G. Z., ... & Sun, B. (2006). Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental geology*, 49(5), 733-742.
- Pagano, G. (2016). *Rare earth elements in human and environmental health: at the crossroads between toxicity and safety*. CRC Press.
- Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F., & Oral, R. (2015). Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and environmental safety*, 115, 40-48.
- Panayotova, M., & Panayotov, V. (2012). Review of methods for the rare earth metals recycling. *University of Mining and Geology*.



- Paoli, L., Fiorini, E., Munzi, S., Sorbo, S., Basile, A., & Loppi, S. (2014). Uptake and acute toxicity of cerium in the lichen *Xanthoria parietina*. *Ecotoxicology and environmental safety*, *104*, 379-385.
- Parab, N. D. T., & Tomar, V. (2012). Raman spectroscopy of algae: a review. *J. Nanomed. Nanotechnol*, *3*(131137), 24.
- Park, D., Yun, Y. S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *15*(1), 86-102.
- Sadovsky, D., Brenner, A., Astrachan, B., Asaf, B., & Gonen, R. (2016). Biosorption potential of cerium ions using *Spirulina* biomass. *Journal of rare earths*, *34*(6), 644-652.
- Sar, P., Kazy, S. K., Asthana, R. K., & Singh, S. P. (1999). Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. *International biodeterioration & biodegradation*, *44*(2-3), 101-110.
- Schlesinger, D. A., Molot, L. A., & Shuter, B. J. (1981). Specific growth rates of freshwater algae in relation to cell size and light intensity. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, *38*(9), 1052-1058.



Shinde, K. N., & Dhoble, S. J. (2014). Europium-activated orthophosphate phosphors for energy-efficient solid-state lighting: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(6), 459-479.

Sial, A. N., Campos, M. S., Gaucher, C., Frei, R., Ferreira, V. P., Nascimento, R. C., ... & Rodler, A. (2015). Algoma-type Neoproterozoic BIFs and related marbles in the Seridó Belt (NE Brazil): REE, C, O, Cr and Sr isotope evidence. *Journal of South American Earth Sciences*, 61, 33-52.

Stanier, R. Y., Kunisawa, R., Mandel, M., & Cohen-Bazire, G. (1971). Purification and properties of unicellular blue-green algae (order Chroococcales). *Bacteriological reviews*, 35(2), 171.

Takehara, L., Silveira, F. V., & Santos, R. V. (2016). Potentiality of rare earth elements in Brazil. *In Rare Earths Industry* (pp. 57-72). Elsevier.

Thomas, R. (2013). *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. CRC press.

Tunali, S., Kiran, I., & Akar, T. (2005). Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering*, 18(7), 681-689.

Van Oss, H. G. (2020). US Geological Survey. *Mineral commodity summaries, 2020*.

Government Printing Office.



Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2010). Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles. *Chemical Engineering Journal, 163*(3), 337-343.

Vijayaraghavan, K., Sathishkumar, M., & Balasubramanian, R. (2010). Biosorption of lanthanum, cerium, europium, and ytterbium by a brown marine alga, *Turbinaria conoides*. *Industrial & engineering chemistry research, 49*(9), 4405-4411.


Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Springer International Publishing.

Wang, H., & Ren, Z. J. (2014). Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review. *Water research, 66*, 219-232.

Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Güth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., ... & Binnemans, K. (2017). REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy, 3*(1), 122-149.

Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R., & McHenry, M. P. (2016). Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of environmental management, 181*, 817-831.

尹華, 盧顯妍, 彭輝, 葉錦韶, 黃報遠, & 張娜. (2005). 復合誘變原生質體選育重金屬去除菌 (*Doctoral dissertation*).

- 
- 李健初. (2002). 丁道衡——中國地質找礦的先行者. In *地質學史論叢. 中國會議*.
北京: 地質出版社 (Vol. 2).
- 季根源, 張洪平, 李秋玲, & 夏浩東. (2018). 中國稀土礦產資源現狀及其可持續發展對策. *中國礦業*, 27(8), 9-16.
- 洪廣言. (2016). *稀土化學導論*. 科學出版社.
- 魏印心. (2003). 中國淡水藻志 (第七卷) 綠藻門雙星藻 中帶鼓藻科 鼓藻目 鼓藻科.