

水中 Cr(VI) 之測定及其與 H₂O₂ 反應之探討

高中組化學科第二名

臺灣省立臺中女子高級中學

作者：何瑋立

指導教師：黃石谷、何武雄

一、研究動機

學過渡元素時，知道大部分的金屬有不只一種的氧化數，而因此具有不同的性質；如 Cr(VI) 毒性很強，有致癌性，危害大，但若是 Cr(III) 則沒有致癌性。而某些工業廢水中很可能含有 Cr(VI)，故為了解目前的檢驗方式而去查文獻，查到的方式雖靈敏卻麻煩，所以想利用 Cr(VI) 在紫外光或可見光區的吸收度，代入 Beer's Law 來迅速求出其含量，且使用對環境無害的 H₂O₂ 還原 Cr(VI) 為無致癌性的 Cr(III)，並對其反應來做探討。

二、研究目的

- (一) 將 Beer 定律應用於分光光度法分析水中 Cr(VI)，並測試其方法之實用法。
- (二) 由 Beer's Law 得到吸收度與濃度的關係，有助於化學物種的分析及相關應用，以增進對課本內容的了解。
- (三) 氧化還原反應的實際應用。
- (四) 提供一 Cr(VI) 廢水的處理方向。
- (五) 對以 H₂O₂ 還原 Cr(VI) 之反應速率變因做一系統探討。
- (六) 由化學反應速率的探討，有助於對高中化學關於化學動力學方面的了解。
- (七) 由溫度和反應速率的關係來體認活化能的觀念。
- (八) 由 Cr(VI) 和 H₂O₂ 反應了解計量關係的求法。
- (九) 應用電腦設備處理實驗數據、作圖，利用其軟體作 Beer 定律的校正曲線。

三、研究設備

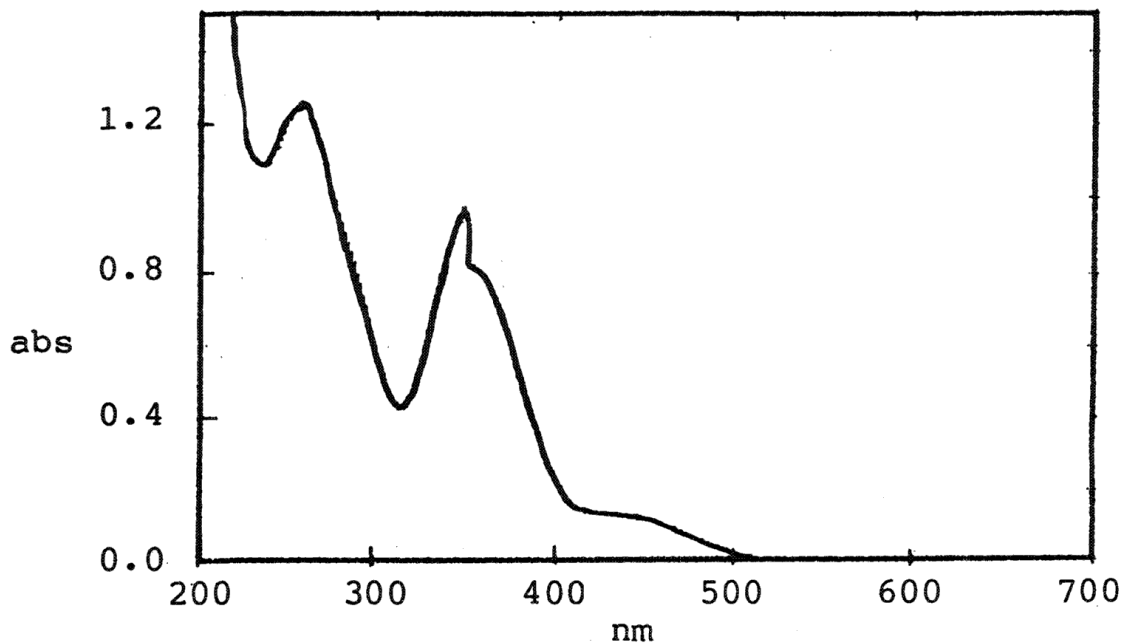
- (一) 分光光度計、分析天平、恆溫槽、量液瓶、K₂Cr₂O₇、H₂O₂、HClO₄、KMnO₄、Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O、H₂SO₄。

四、研究過程

- (一) Cr(VI) 分光光譜之測定。
- (二) Cr(VI) 在水中之定量。
- (三) Cr(VI) + H₂O₂ + HClO₄ 系統反應前後分光光譜之測定。
- (四) 在過量的 Cr(VI) 和 HClO₄ 與定量的 H₂O₂ 反應求反應計量。
- (五) 探討濃度、溫度對 Cr(VI) 與 H₂O₂ 反應速率之影響。

五、研究結果

(一) Cr(VI) 吸收度對波長作圖，見圖(一)。



圖(一) Cr(VI) 吸收度對波長

(二) 測出之克分子吸收度分別為：

1. Cr(VI) 在 258.5nm 波長下，吸收度是 $2074\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。
2. Cr(VI) 在 348.5nm 波長下，吸收度是 $1579\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

(三) 在酸性條件下，當 K₂Cr₂O₇ 濃度為 $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 時：

其在自來水中之回收率為 98 ~ 101% ，

在湖水中之回收率為 94 ~ 102% ；

而當 K₂Cr₂O₇ 濃度為 $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$ 時：

其在自來水中之回收率為 93 ~ 101% ，
 在湖水中之回收率為 94 ~ 101% ；見表(一)、表(二)。

表(一) $K_2Cr_2O_7$ 在自來水中之添加回收率
 於258.5nm波長下測定

添加量 ($10^{-4}M$)	回收量 ($10^{-4}M$)	回收率 (%)
1.0	0.99	99
1.0	1.00	100
1.0	1.00	100
1.0	1.01	101
1.5	1.42	95
1.5	1.51	101
1.5	1.51	101
1.5	1.51	101

於348.5nm波長下測定

添加量 ($10^{-4}M$)	回收量 ($10^{-4}M$)	回收率 (%)
1.0	0.98	98
1.0	0.99	99
1.0	0.99	99
1.0	0.99	99
1.5	1.40	93
1.5	1.49	99
1.5	1.48	99
1.5	1.49	99

表(二) $K_2Cr_2O_7$ 在湖水中之添加回收率
 於258.5nm波長下測定

添加量 ($10^{-4}M$)	回收量 ($10^{-4}M$)	回收率 (%)
1.0	0.98	98
1.0	0.96	96
1.0	1.01	101
1.0	1.02	102
1.5	1.44	96
1.5	1.49	99
1.5	1.51	101
1.5	1.52	101

於348.5nm波長下測定

添加量 ($10^{-4}M$)	回收量 ($10^{-4}M$)	回收率 (%)
1.0	0.96	96
1.0	0.94	94
1.0	0.99	99
1.0	1.01	101
1.5	1.41	94
1.5	1.46	97
1.5	1.48	99
1.5	1.49	99

(四)當 $K_2Cr_2O_7$ 濃度為 $2.5 \times 10^{-4}M$ 時，共存的幾種常見金屬離子，對 $Cr(VI)$ 的定量之誤差在 $-1.9\% \sim +0.37\%$ 之間；見表(三)。

表(三) $K_2Cr_2O_7$ 在他種金屬離子共存下之定量

$K_2Cr_2O_7(2.5 \times 10^{-4}M) + HClO_4(2.0 \times 10^{-3}M)$

於 $348.5nm$ 波長下測定：

共存金屬離子	濃度 (M)	吸收度	干擾誤差 (%)
0	0	0.806	0
Cu (II)	4.0×10^{-4}	0.808	+0.24
V (V)	4.0×10^{-4}	0.791	-1.9
Co (II)	4.0×10^{-4}	0.809	+0.37
Na (I)	4.6×10^{-4}	0.795	-1.4
Zn (II)	6.0×10^{-2}	0.798	-0.99
Pb (II)	9.6×10^{-2}	0.794	-1.5

(五) $Cr(VI) + H_2O_2 + HClO_4$ 反應系統適合在 $348.5nm$ 波長下由吸收度反映 $Cr(VI)$ 含量；在 $258.5nm$ 下則有干擾。

(六)測出 H_2O_2 與 $K_2Cr_2O_7$ 在酸性溶液中反應之 mole 數比為 $3.8:1$ 。

(七)增大 $K_2Cr_2O_7$ 濃度，會增加反應速率；增大 H_2O_2 濃度，會增加反應速率；增大 $HClO_4$ 濃度，亦會增加反應速率；其中以增大 H_2O_2 濃度所增加反應速率之效果最顯著；見表(四)。

(八)由 $10^\circ C$ 、 $15^\circ C$ 、 $20^\circ C$ 、 $25^\circ C$ 、 $30^\circ C$ 觀察溫度對 $Cr(VI) + H_2O_2 + HClO_4$ 系統之影響，知道溫度遞增反應速率反而遞減；見表(五)。

表(四) 在溫度21°C下，濃度與反應速率關係

一、 H_2O_2 ($1.2 \times 10^{-3}\text{M}$) + HClO_4 ($3.0 \times 10^{-3}\text{M}$)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10^{-4}M)	Abs(0)	Abs(20)	$\Delta A/\Delta t$ (10^{-3}s^{-1})
0.5	0.164	0.124	2.0
1	0.316	0.249	3.4
2	0.615	0.493	6.1
3	0.901	0.759	7.1
4	1.200	1.017	9.2

$n \approx 0.75$

二、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2.0 \times 10^{-4}\text{M}$) + HClO_4 ($3.0 \times 10^{-3}\text{M}$)

H_2O_2 (10^{-3}M)	Abs(0)	Abs(20)	$\Delta A/\Delta t$ (10^{-3}s^{-1})
0.6	0.615	0.542	3.7
0.8	0.615	0.507	5.4
1.2	0.615	0.479	6.8
1.6	0.615	0.404	10.6
2.4	0.615	0.302	15.7

$n \approx 1$

三、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2.0 \times 10^{-4}\text{M}$) + H_2O_2 ($1.2 \times 10^{-3}\text{M}$)

HClO_4 (10^{-3}M)	Abs(0)	Abs(20)	$\Delta A/\Delta t$ (10^{-3}s^{-1})
2	0.615	0.509	5.3
3	0.615	0.485	6.5
4	0.615	0.465	7.5
6	0.615	0.430	9.3
8	0.615	0.406	10.5

$n \approx 0.5$

得到反應速率關係式 $\text{Rate} = k[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{0.75}[\text{H}_2\text{O}_2]^1[\text{H}^+]^{0.5}$

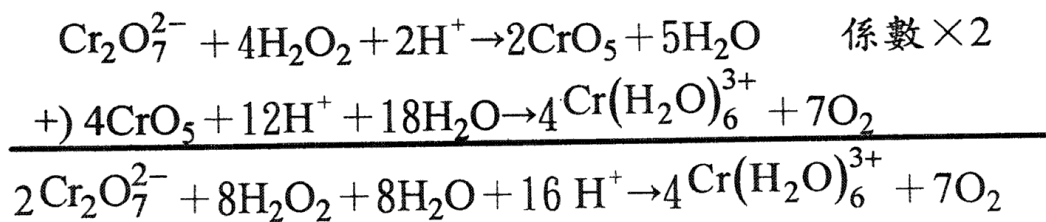
表(五) 在相同濃度下，溫度和反應速率關係
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2.5 \times 10^{-4}\text{M}$) + HClO_4 ($2.0 \times 10^{-3}\text{M}$) + H_2O_2 ($1.0 \times 10^{-3}\text{M}$)
 於348.5nm 波長下測定

t(°C)	Abs(0)	Abs(20)	$\Delta A/\Delta t$ (10^{-3}s^{-1})
10	0.803	0.669	6.7
15	0.806	0.704	5.1
20	0.806	0.715	4.6
25	0.805	0.742	3.2
30	0.791	0.754	1.9

註：Abs(0) 表示時間為 0，Abs(20) 表示反應 20 秒時之吸收度； $\Delta A/\Delta t$ 表示 $[\text{Abs}(0) - \text{Abs}(20)]/20$ ，其值和反應速率成正比；n 為反應級數。

六、討論及應用

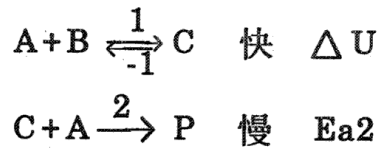
- (一) Cr(VI) 在波長為 258.5nm 與 348.5nm 時，各有一吸收波峰。
- (二) 在 Cr(VI) 濃度為 2.0×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-4} 、 6.0×10^{-4} 和 1.0×10^{-3} M，於波長 258.2nm 與 348.5nm 下測定吸收度，結果顯示與 Beer 定律相符合，且其線性關係非常好，表示適合在此濃度範圍測其吸收度用以定量 Cr(VI)。
- (三) 在波長 258.5nm 與 348.5nm 下，在自來水和湖水之添加回收率都很好，顯示此測定法之實用價值。
- (四) 在波長 348.5nm 下，幾種常見金屬離子對 Cr(VI) 定量的干擾都很小，也顯示此測定法之實用價值。
- (五) 通常鉻的定量大都測其總量，但由於 Cr(VI) 毒性大，人們有必要知道 Cr(VI) 在廢水中的含量，而此方法簡單迅速且相當準確。
- (六) 在 Cr(VI)+H₂O₂+HClO₄ 系統反應，H₂O₂、HClO₄ 及反應產物在 348.5nm 波長下，並不會干擾 Cr(VI) 定的定量，所以選 348.5nm 波長測定反應溶液之吸收度來探討 Cr(VI) 與 H₂O₂ 的反應。
- (七) 本實驗條件下，在酸性溶液中 Cr(III) 在 H₂O₂ 並存時不會被氧化成 Cr(VI)。
- (八) 本實驗得到在酸性溶液中 H₂O₂ 與 K₂Cr₂O₇ 反之 mole 數比為 3.8:1，與參考資料所查到的 4:1，可以認為是一致的。其反應方程式為：



- (九) Cr(VI) 本來以 Cr₂O₇²⁻ 形態存在是黃橙色，而在酸性溶液中與 H₂O₂ 作用迅速形成藍色的 CrO₅，漸漸褪為紫色、無色，最後 Cr(VI) 完全反應後還原成淡灰藍色的 Cr(H₂O)₆³⁺ 溶液；以上結果和文獻上看到的一致；此系統可以以顏色的變化觀察反應的過程。
- (十) 在 21 °C 作濃度對反應速率影響的探討，用初速率法來處理。K₂Cr₂O₇ 之反應級數介於 0 ~ 1 之間約為 0.75，H₂O₂ 之反應級數為 1，H⁺ 之反應級數介於 0 ~ 1 之間約為 0.5（見表四）；結果表示此反應系統為一相當複雜的

反應。

(二)溫度對 $\text{Cr(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_4$ 系統反應速率之影響異於常態，實驗結果顯示有效活化能會是負數。本系統可能是類似於：



當 ΔU 是較大負值， E_{a2} 是較小正值時會出有效活化能為負值。 $(E_{a(\text{eff})} = E_{a2} + \Delta U)$

(三)以 H_2O_2 除去 Cr(VI) 的產只有 Cr(III) 、 O_2 、 H_2O ，不會造成二次污染。

(四)但若要再去除 Cr(III) ，可加適量鹼產生 Cr(OH)_3 沉澱，使水中 Cr 含量減到最低。

七、結論

(一)由實驗得知 Cr(VI) 在 258.5nm 波長有一吸收峰，其克分子吸收度為 $2074\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ； Cr(VI) 在 348.5nm 波長有另一吸收峰，其克分子吸收度為 $1579\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ；可做為 Cr(VI) 定量。

(二)本定量 Cr(VI) 方法，簡單迅速又準確，有實用價值。

(三) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中與 H_2O_2 的反應，其反應機構很複雜；顏色的變化為：黃橙→藍→淡灰藍。

(四)欲去除水中 Cr(VI) ，需要保持酸過量，而 Cr(VI) 與 H_2O_2 之 mole 比需參照化學方程式之計量比。

(五)本反應系統三個反應物濃度之增大，都可增加反應速率，但其效應以 H_2O_2 最為顯著。

(六)本反應系統若增加溫度反而會使反應速率減慢。

(七)本結果可為去除水中 Cr(VI) 之需要者提供很有用的參考。

八、參考資料

(一)高中化學課本第二冊，國立編譯館，八十四年十版，1～10頁和57～58頁。

(二)大學普通化學實驗，台灣大學化學系出版，七十年，41～42頁。

(三)Qualitative Analysis And Ionic Equilibrium, G.H. Schenk; D.D. Ebbing; Houghton Mifflin Co., 1985, p.137.

- (四) Fundamentals of Analytical Chemistry, Fifth Edition D. A. Skoog; D. M. West; F.J.Holler; Saunders College Publishing, 1988, pp.466 ~ 472.
- (五) Chemistry, J.P. Birk; Houghton Mifflin Co., 1994, p.951.
- (六) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 16th Edition, 1985, pp.201 ~ 204.
- (七) Physical Chemistry, J.H. Noggle; Amvo Publishing Co., 1985, pp.521 ~ 522.

評語

探討鉻在水溶液中的化學，用各種不同的化學方法做定量與鑑定。特別在鉻與雙氧水的反應中利用光譜學的技術加上仔細的觀察可以發現一新的藍色物種，在反應機構的研究上提供一種中間體雖然其確定的結構仍有待鑑定，但仔細觀察的態度及細心的求證非常值得肯定。

在對鉻的毒性處理上亦有一些的創見未來或許有發展成爲污染處理的方法，因此在學術上及實用上都相當的價值。