

中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組 生活與應用科學科

佳作

最佳(鄉土)教材獎

040806

離子液體萃取電鍍廢水中的重金屬離子

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高二 洪建宇	指導老師： 鄭淑君 蕭明謙
---------------	---------------------

關鍵詞：離子液體、萃取、廢水

摘要

室溫離子液體(RTILs)已被用來做為新的溶劑，在有機合成、溶劑萃取及電化學應用方面以取代傳統的揮發性有機溶劑。由於離子液體提供較為安全的實驗環境且可回收再利用，能減低對環境的污染，因此被視為綠色溶劑。本研究有兩部分，首先利用微波配合超音波方式可，快速合成 1-丁基-3-甲基六氟磷酸[C₄mim][PF₆]離子液體，全程約需 62 分鐘，相較於傳統之合成方式可節省近 50 倍之時間。第二部分進行所合成的離子液體的萃取效果試驗，試驗結果顯示：用[C₄mim][PF₆]來代替傳統的有機溶劑液/液萃取重金屬離子萃取率接近 90%。並且，由於金屬離子與螯合劑的結合能力不同，可以利用某特定 pH 值，來分離水層中的金屬離子。當 pH 值為 2 時萃取率較低，而 pH 調至 3 以上，銅離子萃取至離子液體接近 90%，故藉由調整廢水之 pH 值可將廢水中之銅離子有效萃取至離子液體中再加以分離。

壹、 研究動機

台灣地區往年發生多起鎘米及銅木瓜的事件，讓消費者吃得心驚膽戰，除了食物，重金屬還可以通過多種途徑，如飲水、呼吸等方式進入人體，胎兒也會從母體和母乳中得到重金屬。重金屬進入人體後，會蓄積在人體的某些器官中，造成慢性累積性中毒，最後危害人體健康。雖然農政、衛生及環保單位為了防患未然，已經由源頭加以管制，針對有重金屬污水排放之虞的工廠列冊管理，並定期檢測其排水的重金屬污染現況，近來因有能力處理重金屬廢水及污泥的廠商並不多，造成污水無處可去，有些重金屬廢水的處理費用頗高，使得偷排污水、污泥的事件仍一再發生，著實令人憂心。在國科會化學中心的綠色/永續化學網路資源分享網的網頁中曾提及，利用新興的綠色溶劑—離子液體，可從廢水中有效萃取重金屬，且可避免傳統有機溶劑揮發之問題，引起了我的興趣，因此嘗試合成此液體，並測試其應用在萃取重金屬的效果，希望可以發展出簡單快速的新方法來解決廢水中的重金屬問題。

貳、 研究目的

- 1.傳統離子液體的合成需時甚久，嘗試利用微波及超音波快速合成離子液體。
- 2.探討利用離子液體應用在電鍍廢水萃取重金屬。

參、 研究設備及器材

一、實驗儀器

1. 平板試驗加熱器

2. 微波消化儀：



微波消化儀使用條件：

功率	240W	溴丁烷 (1mol)	32.6g
溫度	105°C	甲基咪唑(1mol)	17.4g
1- 甲基咪唑:1-溴丁烷的 mole 比(1:1)			

3. 天平

4. 分液漏斗

5. 火焰式原子吸收光譜儀：



6 酸鹼指示計 (pH meter)

7 離心機

8 減壓蒸餾機

二、實驗藥劑

1-methylimidazole (1-甲基咪唑) (純度 99%)

1-Bromobutane (1-溴丁烷) (純度 99%)

Potassium hexafluorophosphate (六氟磷酸鉀) (純度 99.5%)

ethyl acetate (乙酸乙酯)

Magnesium Sulfate Anhydrous (無水硫酸鎂)

螯合劑 EDTA (乙二胺四乙酸)

Acetone (丙酮)

肆、 研究過程及方法

一、文獻探討

(一)電鍍廢水的來源及危害性

近年來，半導體工業的製造和積體電路製程上的發展蓬勃，其後段製程愈來愈受到重視。銅是一種低電阻的金屬材料且易氧化，被運用在金屬化製程中，尤其以銅化學機械研磨技術運用最多 (Leah et al., 2003)，這些金屬大量使用產生含高濃度的含金屬廢水，金屬廢水不易處理，往往需花費較高成本改善水質。電鍍製程是工業製品完成過程中重要之加工部份，可提高產品之防蝕、耐磨、導電及光澤性…等，但電鍍製程中使用多種化學藥液，各程序間屢經清洗作業，廢液產量大、濃度低，實為工廠處置及成本上一大問題，尤其針對鍍鉻製程所產生之廢液，因為鍍鉻廢液中含有劇毒性的鉻酸物質 (Cr^{6+})，許多廠商為符合放流標準多以化學混凝方法處理，經由此法處理後雖可達放流水標準，但處理後所造成的污泥量大，各廠商需再委外固化處理增加製程成本。

電鍍工業為金屬表面處理業的一環，可增加物件的表面光澤與防蝕耐磨性以提昇物件的價值。電鍍工業之製程中所排放廢水的水質複雜，成分不易控制，通常含有毒性較大的鉻、銅、鎳、鎘、鋅、錫、金、銀等重金屬離子和氰化物、氯化物等陰離子，若未經妥善處理便任意排放，將會破壞自然環境並污染飲水水源，對人體健康造成危害。除此之外，在電鍍廢水中，也會出現一些會導致癌症、畸型或突變的劇毒物質，對人類或其他生物的危害性極大。

這些類劇毒物質可能來自所添加的光澤劑或是其它各類化學藥劑，此毒性物質的存在，不僅增加了電鍍廢水的複雜度，而且增加了處理上的困難度。電鍍產業對台灣的經濟發展確實有不可磨滅的貢獻。然而，在電鍍過程中，其所產生的廢水，富含各類高濃度的重金屬、毒性化學物質和酸、鹼溶液，若未經妥善處理即行排放，對環境生態所造成的衝擊和破壞甚為嚴重 (王建明，2006)。

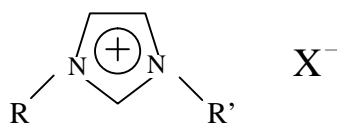
(二) 離子液體簡介

早期的化工生產和萃取分離以及化學反應過程往往需要使用大量有機溶劑，如苯、乙腈、二氯甲烷等。這些常規溶劑都有相當大的揮發性且具有毒性，對環境造成嚴重的污染。針對有機溶劑產生的污染，目前普遍採用綠色替代溶劑技術，如

用水和超臨界二氧化碳作溶劑。近年來，一種新型綠色溶劑 離子液體已引起了各國學者和企業的極大興趣。離子液體(Room Temperature Ionic Liquids, 簡稱RTILs)廣泛地被應用於合成與催化反應中，離子液體被應用於金屬離子的萃取上，其主要是為了取代傳統有機揮發溶劑(楊儒欣，2003)。

離子液體是指在室溫或接近室溫下呈現液態且完全由陰陽離子所組成的鹽，也稱為低溫熔融鹽。離子液體作為離子化合物，其熔點較低的主要原因是因其結構中某些取代基的不對稱性使離子不能規則地堆積成晶體所致(2007，任慧平)。離子液體有極低性的蒸氣壓、高極性、低熔點、耐強酸、不可燃性、高熱穩定性、高導電度、電化學性佳與較廣的液體溫度範圍(-96~400°C)等特殊性質。因此可替代一般揮發性有機溶劑(volatile organic compounds VOCs)，應用於化學合成，且離子液體可在常壓下操作，降低操作成本，消除VOCs對環境的污染，避免操作人員暴露於VOCs的風險，可再回收使用，因此是一種新穎的綠色溶劑(green solvent)(傅世剛，2008)。

目前所發現的離子液體已超過 200 多種，常用的離子液體結構如下圖：



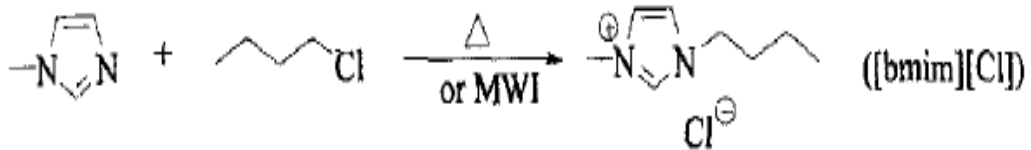
陽離子：咪唑(imidazolium) [R R' M] R 為不同烷基

X⁻陰離子：常用陰離子有 BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、CH₃CO₂⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)N⁻、CF₃CO₂⁻、OTs⁻、AuCl₄⁻、AlCl₄⁻(Gibbs, 1997)

(三)離子液體的合成

傳統合成離子液體的第一步驟為四級化(quaternization)反應，首先將三級胺與烷基陰離子進行四級化得到離子液體，例如胺(amine)或磷(phosphate)的四級化，該步驟的反應時間一般較長(48-72h)，反應須在有機溶劑(如三氯乙烷)中進行並於氮氣或氬氣保護下進行，此法稱為直接合成法；然而直接四級化的方法可能無法得到我們所想要的陰離子，需藉由陰離子的交換來獲得所需離子液體的方稱為兩步合成法。

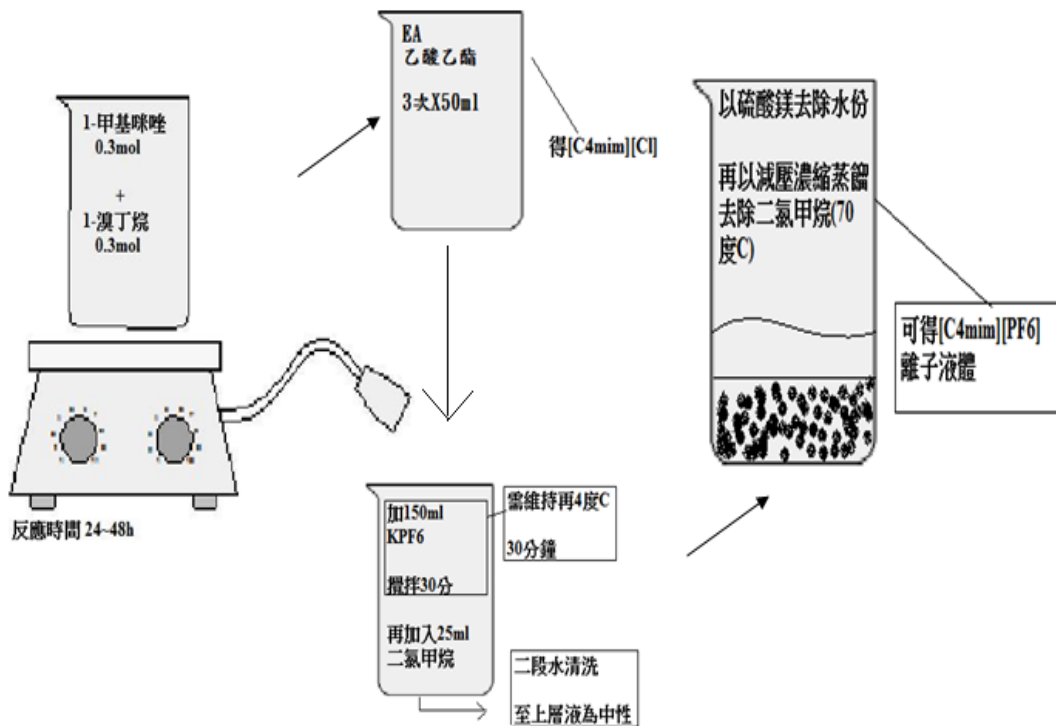
直接合成法，透過酸鹼中和反應或季銨化反應一步合成離子液體，操作經濟簡便，沒有副產物，產品易純化。如，硝基乙胺離子液體和鋁酸鹽離子液體就是透過中和反應製備的。



季銨化反應的離子液體 [bmim][Cl] 化學式

Hirao等用此法合成了一系列不同陽離子的四氟硼酸鹽離子液體。另外透過季銨化反應也可以一步製備出多種離子液體，如1-丁基-3-甲基咪唑 [bmim]、[CF₃SO₃]、[bmim][C]等(石家梅，2002)。

兩步合成法，經由季銨化反應製備出含目標陽離子的鹵鹽 ([陽離子][X型離子液體])；然後用目標陰離子Y⁻ 置換出X⁻ 離子或加入Lewis酸M_xY來得到目標離子液體。其次反應中，使用金屬鹽M_xY(常用的是AgY或NH₄Y)時，產生AgX沉澱或NH₃、HX氣體而容易除去；加入強質子酸HY，反應要求在低溫攪拌條件下進行，然後多次水洗至中性，用有機溶劑提取離子液體，最後真空除去有機溶劑得到純淨的離子液體。應特別注意的是：在用目標陰離子(Y⁻)交換X⁻陰離子的過程中，必須盡可能地使反應進行完全，確保沒有X⁻陰離子留在目標離子液體中，因為離子液體的純度對於其應用和物理化學特性的表徵至關重要(董均，2007)。



離子液體合成路徑

(四) 離子液體萃取重金屬離子

以離子液體萃取金屬離子時，常用的方法有兩種：一種是在離子液體的陽離子中引入配位元原子或配位元結構即合成功能化離子液體。另一種方法是加入萃取劑，離子液體作為稀釋劑(Chun, 2001)。大多數金屬離子具有水合性質，可以提供一個疏水區域使得金屬提取到RTILs以提高萃取效率(Rogers et al., 1997 ; Anderson and Nickless, 1967)。

將萃取劑加入離子液體中，可以明顯的增加離子液體對於金屬離子的萃取能力，對於重金屬的萃取方面：Seddom 和Hussey(1980)等人利用 chloroaluminate melt 離子液體為非水溶性與極性溶劑的特性，應用於過渡金屬錯合物之研究；Rogers 等實驗室團隊研究以咪唑陽離子環上引入脲基、硫醚或硫脲基團後與 [C₄m im][PF₆] 以 1:1 組成的混合液對水相 Cd²⁺、Hg²⁺ 的萃取性能，將 18-crown-ether 6 做為金屬螯合劑加入離子液體中，成功的萃取水層中的 Hg²⁺、Cd²⁺ 與鹼土族金屬離子，其中離子液體萃取 Hg²⁺ 的效率高於萃取 Cd²⁺。

Holbrey 等合成了含乙二醚單元的功能化離子液體，結果表明：其對 Hg²⁺ 和 Cs⁺ 的萃取效果優於二烷基咪唑類離子液體。Dai 等用離子液體作為萃取相，冠醚為萃取劑從水中萃取 Sr²⁺，發現冠醚的存在能顯著地提高萃取效率。Rogers 等也研究了以冠醚作為萃取劑從水溶液中萃取第 I、II 族金屬離子。

實驗中所用的離子液體以疏水性的 ([Bm im][PF₆]) 為主。研究包含離子液體在快速合成與萃取兩部分的應用。考慮傳統離子液體的合成需時甚久，首要嘗試利用微波及超音波快速合成離子液體；其次探討利用離子液體應用在電鍍廢水萃取重金屬之最佳化條件，最後並有效簡單分離出有價金屬。

二、研究方法

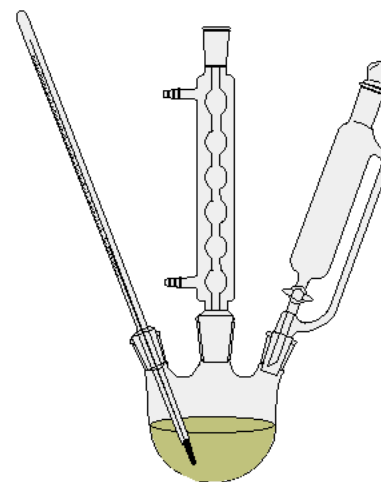
(一) 微波/超音波法合成離子液體

離子液體合成流程圖



第一階段合成步驟：

1. 分別取 1-methylimidazole 及 1-Bromobutane 各 0.3 mole，置入三孔玻璃反應器中混合。
2. 溫度 105°C 的環境下，以功率 240W 的密閉式微波分照射 1min、2min、3min、4min、5min，此時產生乳白色的黏稠液體。
3. 用 ethyl acetate 50ml 清洗 3 次，直到去除未反應物，得到第一段離子液體 [bmim][Br]
4. 70°C 下以減壓蒸餾方式乾燥 24 小時後稱重。



第二階段合成步驟：

1. 取第一階段合成的 [bmim]Br 與 Potassium hexafluorophosphate 置入三孔玻璃反應器中混合。
2. 在溫度 22~24°C 下，以輸出功率 47W、震動頻率 20KHz 的超音波振盪 40min、

50m in、60m in。

3.冷卻至室溫，加入等體積的 A cetone 並攪拌，然後以水清洗至水溶液呈中性為止。

4.以硫酸鎂去除殘留的水分，在 70°C 下以減壓蒸餾方式乾燥 24 小時後稱重。

(二) 離子液體萃取重金屬

合成離子液體步驟：

1. 取 1-m ethylim idazole 及 1-B rom obutane 各 0.3 m ole，置入三孔玻璃反應器中混合。
2. 在溫度 105°C 的環境下，以功率 240W 的密閉式微波分照射 2m in。
3. 以 ethyl acetate 50m l 清洗 3 次，直到去除未反應物。
4. 加入 Potassium hexafluorophosphate，在溫度 90°C 下，以輸出功率 47W、震動頻率 20KHz 的超音波 60m in。
5. 冷卻至室溫，加入等體積的 A cetone 並攪拌，然後以水清洗至水溶液呈中性，即可得 [bm in] [PF₆] 離子液體。

萃取金屬離子步驟：

1. 取實際之電鍍廢水 4.5m l
2. 配置金屬離子等莫耳數的螯合劑 EDTA (5*10⁻²M) 0.5 m l，再加入電鍍廢水含銅金屬離子水溶液中，並加入 1 毫升的離子液體
3. 震盪讓其充分混合，離心後取上層溶液
4. 用火焰式原子吸收光譜儀，偵測上層溶液之重金屬離子濃度
5. 估計金屬離子萃取效果萃取率 (%) = [原來金屬離子濃度減萃取後水層中金屬離子濃度] / [原來金屬離子濃度] × 100% (註:反應中可不使用螯合劑，去除效率應會上升)

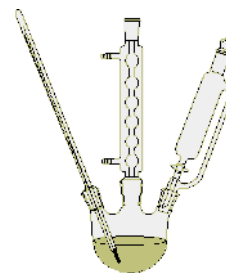
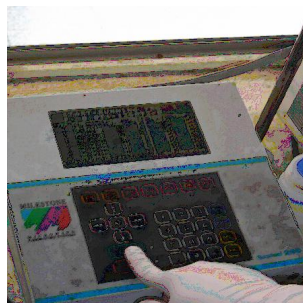
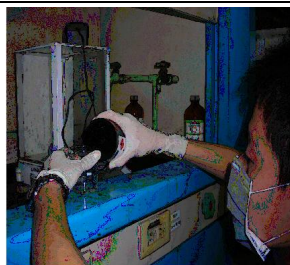


(三) 合成的離子液體之萃取效果試驗

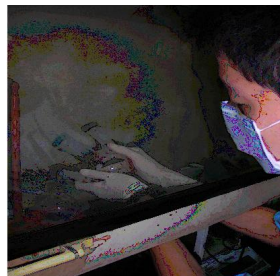
將以離子液體萃取後之重金屬廢水送至嘉南藥理科技大學，以驗證此研究之結果。

實驗過程圖片：

架設裝置→以微波消化儀進行反應



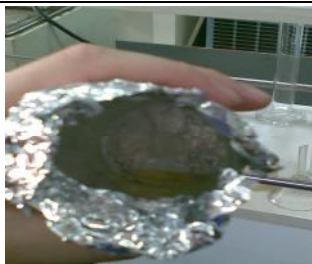
乙酸乙酯清洗數次



清洗後的液體放置乾燥箱→烘乾稱重→得到第一階段離子液體



KPF₆溶液加入離子液體中→超音波震盪→得到第二段離子液體成品



伍、 研究結果

一、離子液體的合成

(一)微波法合成第一階段離子液體

為求得 [bm im]Br 離子液體之合成最佳時間，實驗過程中以固定微波功率 240W，以 1-M ethylim idazole(0.3m ole)及 1-B rom obutane(0.3m ole)為定量試劑，來探討時間改變是否對產物的產率造成影響。

時間(分)	產物的重量(g)	產率(%)
1	42.0054	91
2	45.5010	99
3	44.2824	96
4	42.3317	92
5	40.4471	88

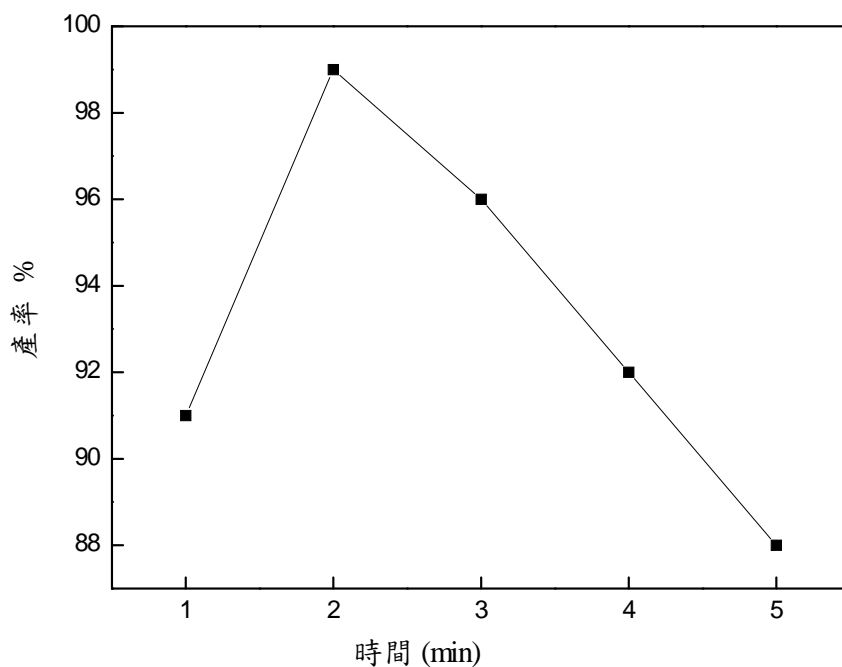


Fig.1 以微波輔助合成 [bm im]Br 離子液體不同時間對產率的影響

如圖1 所示。微波時間2 分鐘之後，能達到最佳的產率。與傳統水浴迴流耗費大量時間(24~48小時)相比較，節省了許多時間。

(二) 超音波法合成第二階段離子液體

將第一階段合成的 [bm in]Br 與 KPF_6 混合，以震頻 20kHz、功率 47W 的超音波震盪 40min、50min、60min，來探討時間改變是否對產物的產率造成影響。

探針直徑(mm)	反應時間(min)	產率(%)
13	60	96
13	50	85
13	40	65

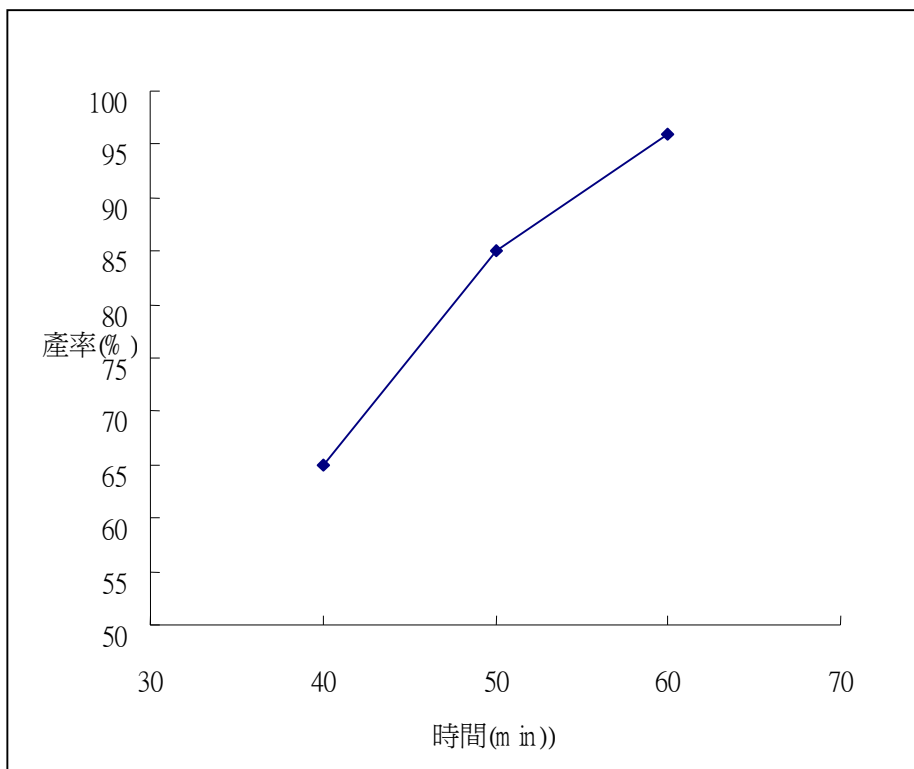


Fig.2 以超音波輔助合成 [C₄m in]PF₆ 離子液體不同時間對產率的影響

如圖2 所示，超音波震盪時間愈長，產率愈高。超音波時間60 分鐘之後，產率以接近90%。綜合以上的結果，我們採用微波時間2 分鐘，超音波震盪60 分鐘來合成萃取試驗中所需的離子液體。

二、以離子液體萃取Cu²⁺離子

(一) 加EDTA (5×10⁻³EDTA) (pH=2.53)

m in	處理前 Cu ²⁺ 濃度(m g/L)	加入離子液體後 Cu ²⁺ 濃度(m g/L)	萃取率(%)
1	66	7.8	88.2
2	66	7.8	88.2
3	66	7.8	88.2
4	66	9.6	85.5
5	66	7.8	88.2



Fig.3 以 [bmim]PF₆ 離子液體萃取重金屬對萃取效率的影響

如圖3 所示，利用離子液體配合EDTA 進行萃取後，銅離子的萃取率約接近90%。

(二) 不同pH 對萃取效率的影響 (加EDTA)

pH	處理前 Cu ²⁺ 濃度(m g/L)	加入離子液體後 Cu ²⁺ 濃度(m g/L)	萃取率(%)
2	66	21.78	67.0
3	66	6.6	90.0
4	66	7.48	88.7
5	66	6.31	90.4
6	66	6.16	90.7

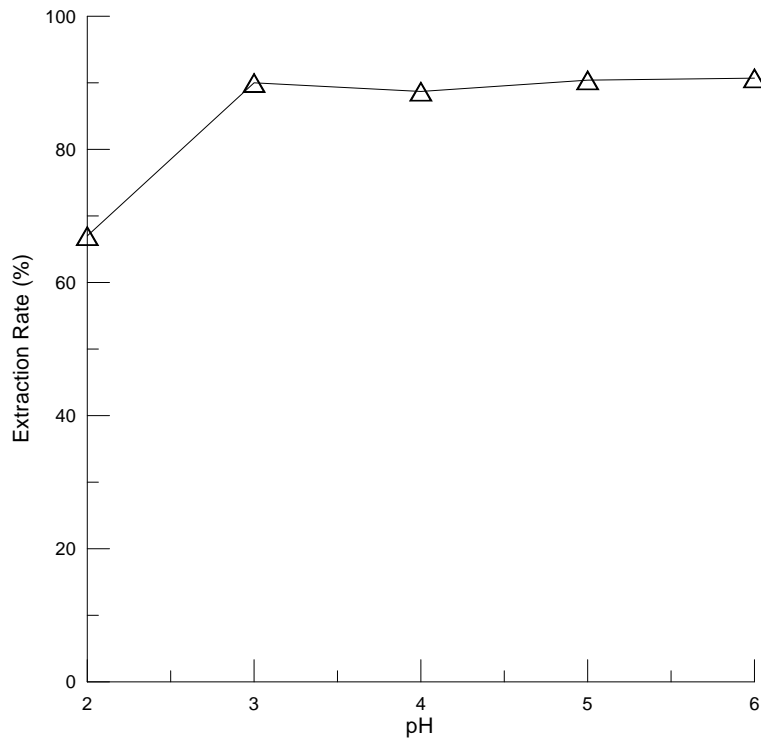


Fig.4 於不同 pH 下，以 [bm im]PF₆ 離子液體萃取重金屬對萃取效率的影響

如圖4所示，由於金屬離子與螯合劑的結合能力不同，可以利用某特定pH 值，來分離水層中的金屬離子。由表3可看出，當pH 值為2時萃取率約67%，而pH調至3以上，銅離子萃取至離子液體接近90%，故藉由調整廢水之pH值可將廢水中之銅離子有效萃取至離子液體中再加以分離。

陸、 討論

1. 微波是一種頻率在 300MHz-300GHz 的電磁波，具有輻射的高穿透力可使能量到達樣品內部，物質吸收微波能，分子高速轉動成爲激發態，這是一種高能量不穩定狀態，加強物質重新排列組合的能力；或者水分子本身釋放能量回到基態，所釋放的能量傳遞給其他物質分子，加速其熱運動，因此克服了傳統傳導加熱時溫度上升慢的缺點，保證了能量的快速傳導和充分利用，使得反應時間可以縮短至 1/50 以下。

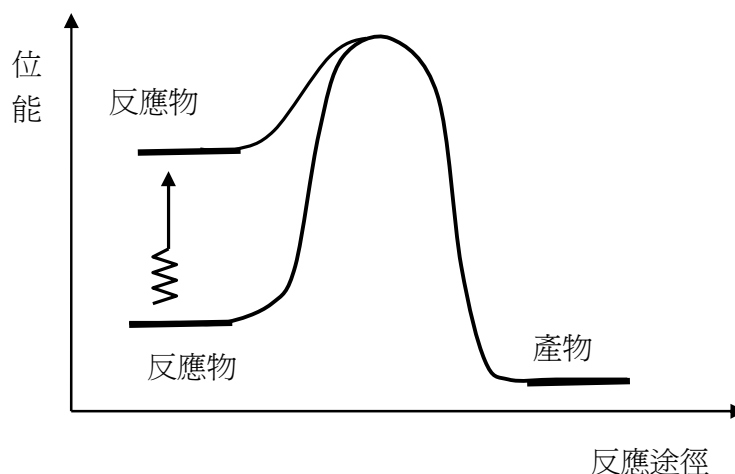


Fig.5 反應物單分子能量圖

2. 使用微波照射連續時間不可太長，否則容易引起溫度太高，造成反應物揮發，還會使其他不必要的反應發生，帶走目標產物，降低產率，在實驗中，微波時間 2 分鐘之後，能達到最佳的產率。
3. 超音波是頻率超過 20 KHz 以上的聲波，屬於機械性壓縮波，其傳遞原理和光波動雷同，當超音波傳入物質時，部分超音波能量會造成所傳遞路徑上的物質分子或晶格間互相摩擦和鬆弛效應，進而轉化成熱能，也會造成其周圍環境的壓力變化，斷裂分子物質結構，使反應容易產生。由於正負離子的作用力，使得離子液體黏度通常比水的黏度大很多，在進行第二階段的離子置換時，爲了使反應物質更能接觸產生反應，因此使用超音波導入，可將早期需要 3~4 小時的反應時間有效縮短至 60 分鐘。
4. 採用傳統加熱方法製備室溫離子液體，存在下面的一些缺點：1. 迴流加熱需要較長的反應時間及純化需要大量的有機溶劑萃取；2. 需要使用大量的有機溶劑作爲反應介質或用於洗滌純化；3. 產物的收率普遍較低。本實驗以微波法合成離子液體僅需數分鐘，且合成效率在 88% 以上，最高可達 99%，實爲一方便快速的製造方法。

柒、 結論

1. 一般合成離子液體時用加熱的方法，要使用有機溶劑且需數小時，使用一般加熱法來合成室溫離子液體，耗費時間、成本較高，而且未反應完全的前驅物和大量廢棄的鹵化物容易導致污染。故如何縮短反應時間，減少溶劑用量是很重要的研究方向。
2. 以微波法合成離子液體僅需數分鐘，而傳統水浴迴流耗費需要 24~48 小時，在時間上節省了許多；實驗中以微波配合超音波可快速合成萃取重金屬之 $[C_{4}M_{12}M^{+}][PF_6^{-}]$ 離子液體，全程僅 62 分鐘，約為傳統合成時間的 1/50。
3. 由以上測試果得知利用離子液體進行萃取後，銅離子的萃取率約可接近 90%。
4. 由於金屬離子與螯合劑的結合能力不同，可以利用某特定 pH 值，來分離水層中的金屬離子。由表 3 可看出，當 pH 值為 2 時萃取率約 67%，而 pH 調至 3 以上，銅離子萃取至離子液體接近 90%，故藉由調整廢水之 pH 值可將廢水中之銅離子有效萃取至離子液體中再加以分離。

捌、 參考資料及其他

- [1].Lévêque, J.M., "A general ultrasound-assisted access to room-temperature ionic liquids", *Ultrason. Sonochem.* 2006, 13 189-193.
- [2].Pandey, S., "Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts", *Anal. Chim. Acta.* 2006, 556 38 - 45.
- [3].Vama, R. S., Namboodiri, V. V., "An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves", *Tetrahedron Lett.* 2002, 43 5381 - 5383.
- [4].Wei, G. T., Yang, Z., Chen, C. J., "Room-temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions", *Anal. Chim. Acta.* 2003, 488 183 - 192.
- [5].Whitehead, J.A., Zhang, J., Pereira, N., McCuskey, A., Lawrence, G. A., "Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores", *Hydrometallurgy.* 2007, 88 109-120.
- [6].楊儒興(2003)，"室溫離子液體在萃取與催化之應用"，國立中正大學化學研究所，17-22。

- [7].張萌、徐曉冬、趙志紅、張密林(2005)， “微波輔助離子液體法在液相合成中的應用” ，
化學通報， 1-7。
- [8].王建明(2006)， “利用化學混凝沉澱法去除電鍍含鋅廢水中之重金屬” ，中華民國環境工
程學會-廢棄物處理技術研討會， 1-9。
- [9].台灣綠色生產力基金會，再生技術資料庫，經濟部工業局資源化工業網（2006）。
- [10].吳俊毅(2006)， “含銅污泥資源化模組處理之研究” ，中華民國環境工程學會-廢棄物處
理技術研討會， 1-11。
- [11].李長平、辛寶平、徐文國、朱慶榮、盧士香(2007)， “疏水性離子液體為溶劑對 Co^{2+} 和
 Cd^{2+} 廢水的萃取性能” ，過程工程通報， Vol.7 No.4 674-678。
- [12].任慧平(2007)， “綠色溶劑-離子液體合成、表征及應用” ，山東師範學院， 1-25。
- [13].董均(2007)， “離子液體的製備及在有機合成中的應用研究” ，中國西部科技， 12-14。
- [14].傅世剛(2008)， “金屬紫質咪唑鹽合成及氧化催化反應之研究” ，國立台灣大學理學院
化學系， 55-64。

【評語】 040806

利用微波配合超音波方式合成離子液體，較傳統方式大幅縮短時間，值得鼓勵。此方法利用調整廢水之 PH 值可將銅離子有效萃取而分離，對於環境保護很有幫助。如果能將離子液體的應用再加強，內容將更為豐富。