

中華民國第 53 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

國中組 化學科

第二名

030207

神秘魔法石，銅銅抓起來

學校名稱：新北市立福和國民中學

作者：  國一 許維芳  國一 許維真	指導老師：  周柏成  許名智
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：大理石、吸附、銅離子

# 神秘魔法石，銅銅抓起來

## 摘要

學校及工業的硫酸銅廢液處理已有多種方法，然而我們研究出全新的方法，利用大理石吸附並去除水中的銅離子，不但可以使硫酸銅廢液達到放流標準，且可以回收硫酸銅晶體。

我們加入氨水使溶液呈深藍色，再用分光光度計測波長 590nm 的吸收度，發現大理石對各種銅鹽均可吸附而表面呈藍綠色，大理石質量越大、顆粒越小則飽和吸附量越大，初始 pH 值不影響飽和吸附量，低溫時，吸附速率及飽和吸附量均下降。

我們證明大理石吸附硫酸銅為化學吸附作用，表面藍綠色附著物為鹼式碳酸銅。我們又發現無灰粉筆也可以吸附銅離子，所以廢棄粉筆有了新用途。最後我們把已吸附銅離子的藍綠色大理石，利用硫酸洗出銅離子，經由再結晶得到硫酸銅晶體，回收率達 91% 以上。

## 壹、研究動機

有一天，我們在實驗室無意間發現浸在硫酸銅溶液中的大理石，表面好像長了青苔一樣，有著藍綠色的附著物，這附著物用清水洗不掉，我們好奇的想知道這藍綠色的附著物是怎麼生成的，於是設計實驗進行一連串的探討，在進行實驗時，我們又發現神秘的大理石竟然可以吸附銅離子，使我們想到每次做完鋅銅電池實驗後，都有一大桶硫酸銅廢液待回收處理，我們可不可以使用這神秘的大理石，設計一套回收硫酸銅再利用的可行方法。

## 貳、研究目的

- 一、探討大理石對鐵、鈷、鎳、銅、鋅等金屬陽離子的吸附作用。
- 二、探討大理石對銅離子去除率隨時間的變化。
- 三、探討大理石質量、顆粒大小及溶液 pH 值、溫度對大理石吸附銅離子的影響。
- 四、探討粉筆及硫酸鈣對銅離子的吸附力。
- 五、探討大理石對銅離子吸附作用的原理。
- 六、設計實驗室中回收硫酸銅的最佳方法。

## 參、研究設備及器材

**設備：**電子秤、分光光度計(光電比色計)、簡易型 pH 儀、離心機

**器材：**容量瓶(100mL、500mL)、燒杯(1000mL、100 mL)、錐形瓶(250mL)、滴瓶、

試管及試管架、滴管、玻璃棒、離心管、秤量紙、刮杓、漏斗及漏斗架、濾紙。

**藥品：**硫酸銅、氯化銅、硝酸銅、硫酸亞鐵、氯化亞鈷、硫酸鎳、硫酸鋅、碳酸鈣、

粉筆、氨水、硝酸、鹽酸、硫酸、硝酸銀、硫化鈉、氯化鋇、氫氧化鈉、赤血鹽

**其它：**大顆粒大理石(每顆 2~3 克)、小顆粒大理石(米粒大小)

## 肆、研究方法與結果

### 預備實驗：銅離子濃度的檢量線

#### 【步驟】

1. 取 20mL 濃氨水置於容量瓶中配置成 100mL 稀氨水溶液，再倒入滴瓶中備用。
2. 使用光電比色計的吸光度測量模式，選擇波長 590 nm。
3. 配置各種不同濃度的硫酸銅標準溶液，以量筒取 4 mL 標準溶液再滴入 1 mL 稀氨水，混合後置於光電比色計試樣槽中測吸光度。

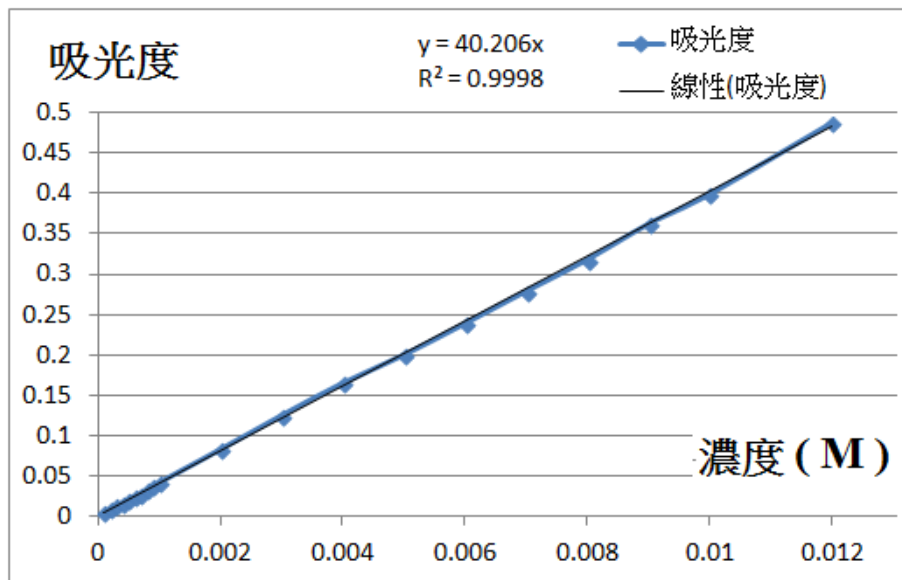
#### 【結果】

表一：硫酸銅溶液的吸光度、pH 值與濃度的關係

濃度 M	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009	0.001
吸光度	0.005	0.009	0.013	0.017	0.021	0.025	0.028	0.033	0.037	0.042
pH 值	6.2	5.9	5.8	5.7	5.7	5.6	5.6	5.5	5.4	5.4

濃度 M	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.012
吸光度	0.042	0.083	0.125	0.165	0.200	0.239	0.279	0.318	0.362	0.399	0.487
pH 值	5.4	4.9	4.8	4.5	4.3	4.3	4.2	4.1	4.0	3.9	3.9

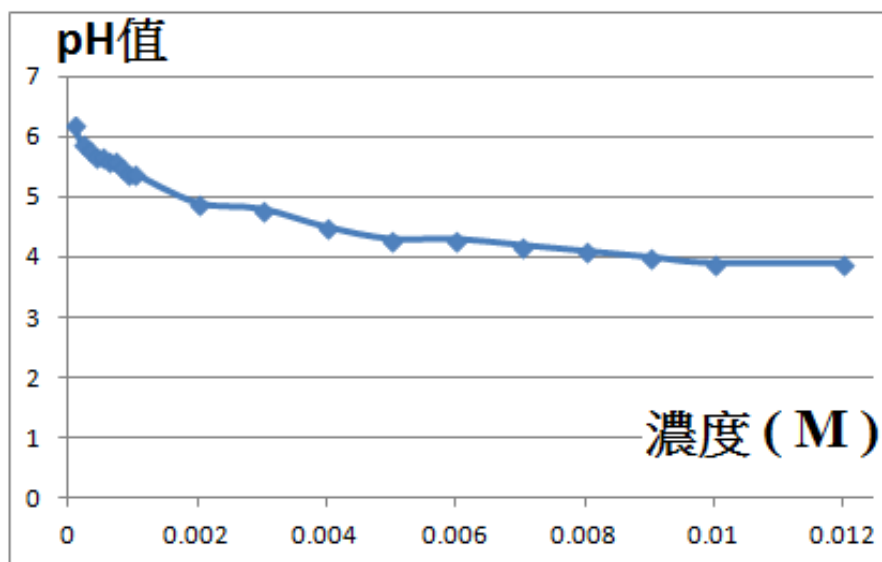
【註】 4 mL 硫酸銅 溶液 + 1 mL 稀氨水（濃氨水稀釋為原來的 1/5）測吸光度  
光電比色計 波長 590 nm



圖一：硫酸銅溶液濃度的檢量線

※ 硫酸銅溶液濃度與吸光度的關係式：

$$[\text{CuSO}_4] = \text{吸光度} \div 40.2$$



圖二：硫酸銅溶液的 pH 值與濃度的關係圖

**實驗甲：大理石對亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ )、亞鈷離子( $\text{Co}^{2+}$ )、鎳離子( $\text{Ni}^{2+}$ )、銅離子( $\text{Cu}^{2+}$ )、鋅離子( $\text{Zn}^{2+}$ )的去除率**

**【步驟】**

1. 取 5 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.100 M 的硫酸亞鐵、氯化亞鈷、硫酸鎳、硫酸銅、硫酸鋅溶液。
2. 分別加入 20.0 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 4 天後，以簡易 pH 儀測量溶液 pH 值，並測量 5 種溶液的濃度，計算出大理石對各種離子的去除率。

**【結果】**

表二： 20.0g 小顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 各種離子的去除率。

溶液種類	硫酸亞鐵	氯化亞鈷	硫酸鎳	硫酸銅	硫酸鋅
溶液顏色	黃褐色	紫紅色	綠色	藍色	無色
大理石表面	淺黃褐色	白色	白色	藍綠色	白色
初 pH 值	2.9	5.5	3.7	3.2	3.8
末 pH 值	5.6	6.8	7.4	5.9	6.1
初濃度	0.100 M	0.100 M	0.100 M	0.100M	0.100M
末濃度	0.0034 M	0.090 M	0.093 M	0.0037 M	0.0875 M
去除率	96.6%	10.0%	7.0%	95.5%	13.0%

(一) 硫酸亞鐵 ( $\text{FeSO}_4$ )

1. 大理石表面呈淺黃褐色 (圖片 A)。
2. 硫酸亞鐵溶液黃褐色變淡，且底部有深黃褐色沉澱。
3. 溶液靜置離心，取澄清液檢驗。

標準液：0.005 M 硫酸亞鐵 2mL + 0.01M 赤血鹽 2 mL，吸光度(584 nm)為 0.499

待測液：澄清液 2mL + 0.01M 赤血鹽 2 mL ， 吸光度( 584 nm)為 0.341

計算  $[FeSO_4] = 0.005 \times 0.341 / 0.499 = 0.0034$

去除率 =  $(0.1 - 0.0034) \div 0.1 = 96.6\%$

4. 深黃褐色沉澱加濃鹽酸，無氣泡產生，且深褐色沉澱大多不溶於鹽酸。

## (二) 氯化亞鈷 (CoCl<sub>2</sub>)

1. 大理石表面仍呈白色。
2. 氯化亞鈷溶液紫紅色變化不大。
3. 溶液澄清無沉澱，取澄清液檢驗。

標準液：0.100 M 氯化亞鈷溶液 ， 吸光度( 440 nm)為 0.133 。

待測液：澄清液 ， 吸光度( 440 nm)為 0.120 。

計算  $[CoCl_2] = 0.100 \times 0.120 / 0.133 = 0.090$

去除率 =  $(0.100 - 0.090) \div 0.100 = 10.0\%$

## (三) 硫酸鎳 (Ni SO<sub>4</sub>)

1. 大理石表面仍呈白色。
2. 硫酸鎳溶液綠色變化不大。
3. 溶液靜置離心，取澄清液檢驗。

標準液：0.100M 硫酸鎳溶液 ， 吸光度( 390 nm)為 0.421 。

待測液：澄清液 ， 吸光度( 390 nm)為 0.392 。

計算  $[NiSO_4] = 0.100 \times 0.392 / 0.421 = 0.0931$

去除率 =  $(0.100 - 0.093) \div 0.100 = 7.0 \%$

## (四) 硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub>)

1. 大理石表面呈藍綠色 (圖片 B)。
2. 硫酸銅溶液藍色變淡至接近無色，且底部有白綠色沉澱。
3. 溶液靜置離心，取澄清液檢驗

澄清液 吸光度( 590 nm)為 0.178

$[CuSO_4] = 0.178 \div 40.2 = 0.0044$

去除率 =  $(0.100 - 0.0044) \div 0.100 = 95.6\%$

## (五) 硫酸鋅 (ZnSO<sub>4</sub>)

1. 大理石表面仍呈白色。
2. 硫酸鋅溶液為無色，溶液底部有些許白色沉澱。
3. 將溶液以濾紙過濾，取濾液利用沉澱法檢驗。

(1) 取 30.0 mL 濾液 + 40.0 mL 0.1M 硫化鈉，生成白色硫化鋅沉澱。

以濾紙過濾混合液，再以 50 mL 冰水沖洗沉澱，濾紙自然乾燥，秤重。

(2) 取 30.0mL 0.100 M 硫酸鋅 + 40.0 mL 0.100M 硫化鈉，重複上述步驟。

	濾紙重	濾紙+沉澱重	硫化鋅重
大理石吸附後溶液	0.54	0.81	0.27
30 mL 0.1M 硫酸鋅	0.54	0.85	0.31

計算  $[ZnSO_4] = 0.100 \times 0.27 / 0.31 = 0.087$

去除率 =  $(0.100 - 0.087) \div 0.100 = 13.0 \%$



圖片 A：大理石吸附亞鐵離子表面呈黃褐色



圖片 B：大理石吸附銅離子表面呈藍綠色

## 實驗乙：大理石對含銅鹽類的吸附作用

### 一、小顆粒大理石對各種含銅鹽類的吸附作用

#### 【步驟】

1. 取 3 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.100M 的硫酸銅、氯化銅、硝酸銅溶液。
2. 分別加入 10.0 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，每隔 1 天，取出 1mL 溶液加蒸餾水稀釋至 10mL，再如預備實驗的方法測量吸光度。
3. 計算銅離子濃度： $[Cu^{2+}] = \text{吸光度} \div 40.2 \times 10$   
 去除率 =  $(0.100 - [Cu^{2+}]) \div 0.100 \times 100 \%$

#### 【結果】

1. 浸泡硫酸銅及硝酸銅的大理石表面呈帶點綠的藍色，浸泡氯化銅的大理石表面呈墨綠色(圖片 C)，而溶液藍色均逐漸變淡。

表三：10.0 g 小顆粒大理石加入 50.0mL 0.100M 銅離子，吸光度與時間的關係

吸光度	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天	6 天	7 天
硫酸銅	0.238	0.139	0.119	0.106	0.097	0.091	0.088
氯化銅	0.051	0.009	0.005	0.003	0.002	0.001	0.001
硝酸銅	0.346	0.227	0.137	0.081	0.011	0.006	0.003

表四： 10.0 g 小顆粒大理石對 50.0mL 0.100M 銅離子去除率與時間的關係。

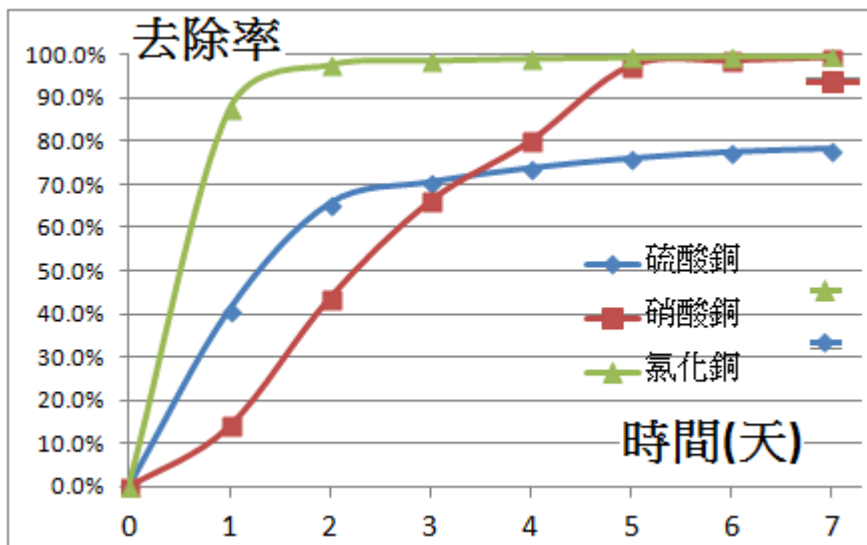
去除率	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天	6 天	7 天
硫酸銅	40.8%	65.4%	70.4%	73.6%	75.9%	77.4%	78.1%
氯化銅	87.3%	97.8%	98.8%	99.3%	99.5%	99.8%	99.8%
硝酸銅	13.9%	43.5%	65.9%	79.9%	97.3%	98.5%	99.3%

表五： 10.0 g 小顆粒大理石加入 50.0mL 0.100M 銅離子，pH 值與時間的關係

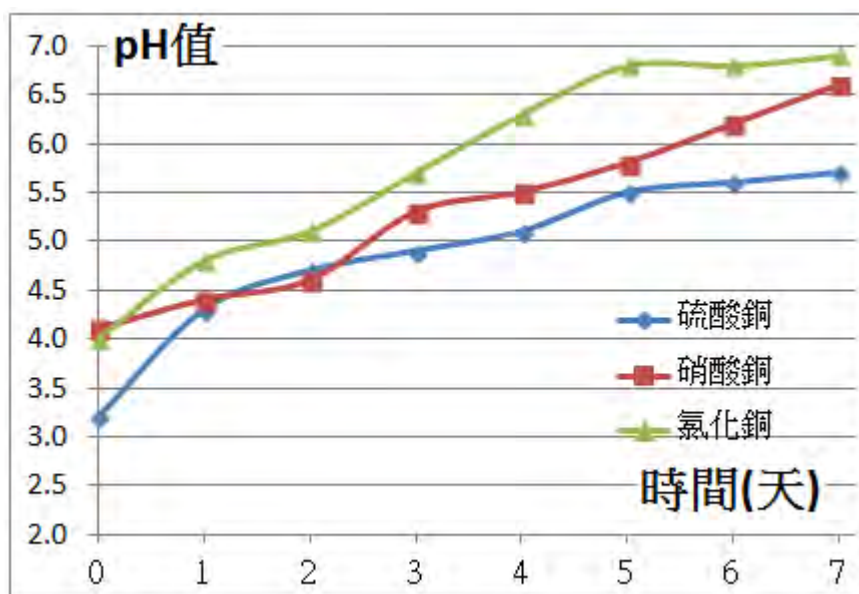
pH 值	0 天	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天	6 天	7 天
硫酸銅	3.2	4.3	4.7	4.9	5.1	5.5	5.6	5.7
氯化銅	4.0	4.8	5.1	5.7	6.3	6.8	6.8	6.9
硝酸銅	4.1	4.4	4.6	5.3	5.5	5.8	6.2	6.6



圖片 C： 10.0 克小顆粒大理石吸附氯化銅、硝酸銅、硫酸銅溶液



圖三： 10.0 g 小顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 銅離子去除率與時間的關係圖



圖四：10.0 g 小顆粒大理石加入 50mL 0.100M 銅離子，pH 值與時間的關係圖

## 二、大顆粒大理石對各種含銅鹽類的吸附作用

### 【步驟】

1. 取 3 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.100M 的硫酸銅、氯化銅、硝酸銅溶液。
2. 分別加入 10 克大顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，取出 1mL 澄清液加蒸餾水至 10mL，再如預備實驗方法測量吸光度，計算濃度及去除率。

### 【結果】

表六：10.0 g 大顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 硫酸銅、氯化銅、硝酸銅的去除率。

	銅離子初濃度	吸光度	銅離子末濃度	去除率
硝酸銅	0.100	0.022	0.0055	94.5%
氯化銅	0.100	0.219	0.0545	45.5%
硫酸銅	0.100	0.267	0.0664	33.6%

## 實驗丙：大理石質量對硫酸銅去除率的影響

### 【步驟】

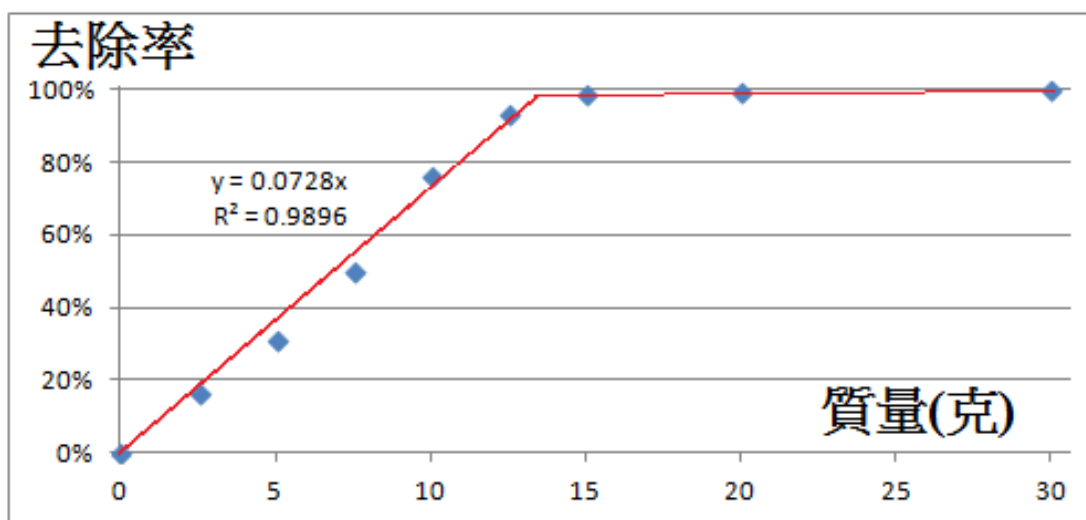
1. 取 5 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0 mL 0.100M 的硫酸銅溶液。
2. 分別加入 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、20.0、30.0 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，測量溶液銅離子的濃度，計算去除率，結果列於表七。
3. 另取 2 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.200M 的硫酸銅溶液。
4. 分別加入 10.0、20.0 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，測量溶液的濃度，計算出大理石對各種離子的去除率，結果列於表八。



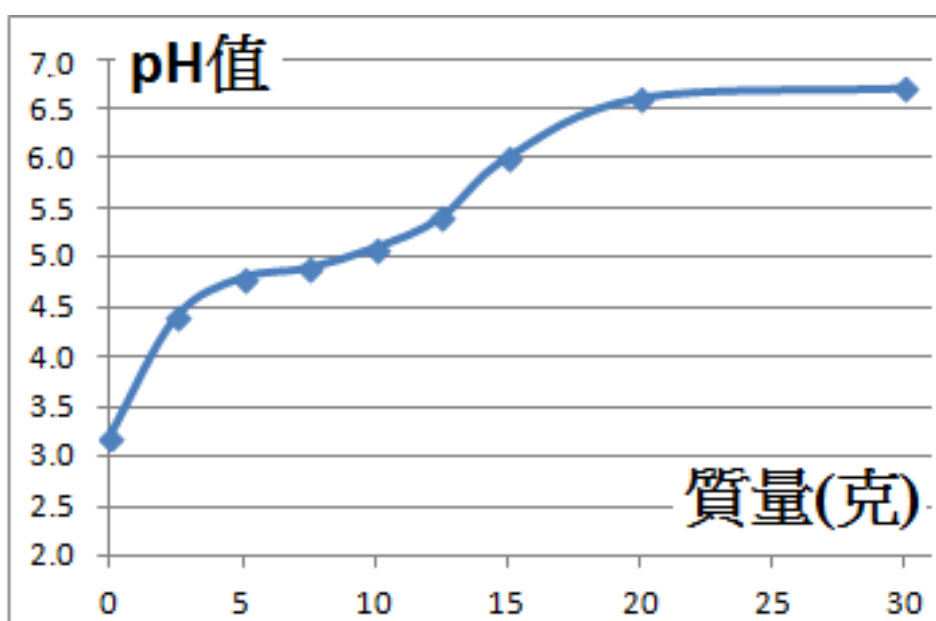
【結果】

表七：各種質量的小顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 硫酸銅的去除率。

大理石質量(克)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	20.0	30.0
pH 值	3.2	4.4	4.8	4.9	5.1	5.4	6.0	6.6	6.7
吸光度	0.399	0.335	0.276	0.198	0.096	0.026	0.004	0.003	0.001
[ CuSO <sub>4</sub> ]	0.100	0.0833	0.0687	0.0493	0.0239	0.0065	0.0010	0.0007	0.0002
去除率	0%	16.7%	31.3%	50.7%	76.1%	93.5%	99.0%	99.3%	99.8%



圖五：小顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 硫酸銅的去除率與大理石質量的關係圖



圖六：小顆粒大理石對 50.0 mL 0.100M 硫酸銅的 pH 值與大理石質量的關係圖

表八： 10.0、20.0 克的小顆粒大理石對 50.0mL 0.200M 硫酸銅的去除率。

大理石質量	銅離子 初濃度	吸光度	銅離子 末濃度	去除銅離 子莫耳數	去除率
10.0 克	0.100	0.088	0.0219	0.00391	<b>78.10%</b>
10.0 克	0.200	0.493	0.1201	0.00399	<b>39.90%</b>
20.0 克	0.200	0.156	0.0388	0.00806	<b>80.60%</b>

## 實驗丁：pH 值及溫度對大理石去除硫酸銅的影響

### 一、初始 pH 值對大理石去除硫酸銅的影響

#### 【步驟】

1. 利用硫酸調整配置 pH 值 = 2.0 濃度 0.1M 的硫酸銅溶液。  
利用氫氧化鈉調整配置 pH 值 = 4.5 濃度 0.1M 的硫酸銅溶液。
2. 取 3 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50mL 0.1M pH 值 = 2.0、3.2、4.5 的硫酸銅溶液。
3. 加入 20 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，取出 1mL 澄清液加蒸餾水至 10mL，測量溶液的濃度，計算出大理石對各種離子的去除率。

#### 【結果】

表九：大理石對 50mL 0.1M pH 值 2.0、3.2、4.5 的硫酸銅溶液的去除率

初 pH 值	末 pH 值	吸光度	末濃度	去除率
2.0	6.6	0.004	0.0010	<b>99.0%</b>
3.2	6.6	0.003	0.0007	<b>99.3%</b>
4.5	6.7	0.002	0.0005	<b>99.5%</b>

### 二、溫度對大理石去除硫酸銅的影響

#### 【步驟】

1. 取 2 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液。
2. 分別加入 10、20 克小顆粒大理石於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置於冰箱冷藏室最上層(溫度約 1°C)，7 天及 14 天後，各取出 1mL 澄清液加蒸餾水至 10mL，測量銅離子濃度，計算出去除率，結果列於表十。

#### 【結果】

表十：低溫(1°C)時，大理石對硫酸銅的去除率

時間(天)	7			14		
	pH 值	吸光度	去除率	pH 值	吸光度	去除率
10	4.8	0.255	<b>38 %</b>	5.0	0.180	<b>57%</b>
20	4.9	0.135	<b>69 %</b>	5.3	0.050	<b>90%</b>

## 實驗戊：碳酸鈣、硫酸鈣對銅離子去除率的比較 與粉筆對銅離子去除率的研究

### 一、碳酸鈣、硫酸鈣對銅離子去除率的比較

#### 【步驟】

1. 取 3 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.100M 的硫酸銅溶液。
2. 分別將 20.0g 碳酸鈣粉末、生石膏粉末、熟石膏粉末加入錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，各取出 1mL 澄清液加蒸餾水至 10mL，測量銅離子濃度。

#### 【結果】

表十一：20.0 g 碳酸鈣、生石膏、熟石膏粉末對硫酸銅的去除率

固體粉末種類	末 pH 值	吸光度	末濃度	去除率
碳酸鈣 (CaCO <sub>3</sub> )	7.6	0.001	0.0002	<b>99.8 %</b>
生石膏 (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	4.1	0.382	0.0955	<b>4.5 %</b>
熟石膏 (CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O)	4.7	0.357	0.0892	<b>10.8 %</b>

1. 碳酸鈣沉澱在底部，表面為白綠色。
2. 白色 CaSO<sub>4</sub> 沉澱在底部，表面仍為白色，無附著物。

### 二、粉筆對銅離子的去除率

#### 【步驟】

1. 取 2 支 250mL 錐形瓶，分別加入 50.0mL 0.100M 的硫酸銅溶液。
2. 取 2 支波爾多無灰白色環保粉筆 (碳酸鈣粉筆)，每支約 10 克，剪成 4 段。  
取 2 支自強雪白粉筆 (硫酸鈣粉筆)，每支約 7.5 克，剪成 4 段。
3. 分別將兩種粉筆加入於錐形瓶中，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天後，取出 1mL 澄清液加蒸餾水至 10mL，測量銅離子濃度。

#### 【結果】

表十二：硫酸鈣粉筆、無灰碳酸鈣粉筆對硫酸銅的去除率

粉筆種類	末 pH 值	吸光度	末濃度	去除率
碳酸鈣粉筆	6.1	0.012	0.0030	<b>97.0 %</b>
硫酸鈣粉筆	4.7	0.309	0.0769	<b>23.1 %</b>



圖片 D：硫酸鈣粉筆、無灰碳酸鈣粉筆對硫酸銅的吸附作用

1. 無灰碳酸鈣粉筆：粉筆表面有綠色附著物，溶液呈無色。
2. 硫酸鈣粉筆：表面仍為白色，溶液呈淡藍色。

## 實驗己：探討大理石對銅離子吸附作用的原理

### 一、大理石吸附硫酸銅溶液後，溶液的定性分析

#### 【步驟】

1. 將 20g 小顆粒大理石加入 250mL 錐形瓶中，再加入 50.0 mL 0.100M 的硫酸銅溶液，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天。
2. 倒出溶液，分離出大理石顆粒，將溶液置入離心管進行離心，得澄清液及沉澱。
3. 各取澄清液 1mL，分別加入 1mL 0.1M 硝酸、氯化鉍、硫化鈉、草酸鈉溶液。
4. 另取 20.0 g 小顆粒大理石加入 50mL 純水，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天，作為對照組。

#### 【結果】

表十三：大理石吸附硫酸銅溶液後，溶液的定性分析

	pH 值	加硝酸	加氯化鉍	加硫化鈉	加草酸鈉
實驗組	6.0	無氣泡	少量白色沉澱	無	少量白色沉澱
對照組	9.0	無	無	無	無
推論		不含碳酸根	含少量硫酸根	不含銅離子	含少量鈣離子

### 二、大理石表面附著物酸洗液的分析

#### 【步驟】

1. 將上述步驟分離出的藍綠色大理石，分別用 10mL 0.1M 的硝酸，加入藍綠色大理石並用玻璃棒攪拌。
2. 取出 1mL 酸洗液分別加入 1mL 0.1M 的氯化鉍溶液。
3. 取出 1mL 酸洗液分別逐滴加入稀氨水至呈深藍色澄清液，再加 1mL 0.1M 的草酸鈉溶液。

#### 【結果】

表十四：大理石表面附著物酸洗液的定性分析

溶液		加硝酸酸洗	加氯化鉍	加氨水、再加草酸鈉
硫酸銅	結果	大量氣泡	少量白色沉澱	深藍色溶液、少量白色沉澱
	推論	含碳酸根	含硫酸根	含銅離子、少量鈣離子

### 三、大理石表面附著物的分析

#### 【步驟】

1. 各取 5.3 克碳酸鈉粉末、12.25 克硫酸銅晶體置入 250mL 燒杯中，加 100mL 蒸餾水，攪拌生成藍綠色沉澱，以濾紙過濾。
2. 將碳酸鈉、硫酸銅生成的藍綠色沉澱置於試管中，以本生燈直接加熱。
3. 各取約 10 克小顆粒大理石、硫酸銅晶體混合均勻置入試管中，以本生燈加熱試管。

3. 各取約 10 克藍綠色大理石、白色大理石分別置於試管中，以本生燈加熱試管。

**【結果】**

1. 碳酸鈉與硫酸銅溶液生成藍綠色沉澱，加熱高溫下變成黑色。(圖片 E 左)  
小顆粒大理石、硫酸銅晶體混合後，加熱高溫下大理石表面呈灰白色。(圖片 E 右)



圖片 E：碳酸鈉、硫酸銅生成的藍綠色沉澱加熱後變黑(左)，  
大理石硫酸銅晶體混合後加熱(右)

2. 藍綠色大理石(圖片 F 右)，加熱高溫下大理石表面變成黑色(圖片 F 中)。試管口有水滴。  
白色大理石，加熱高溫下大理石表面呈淺灰白色(圖片 F 左)。



圖片 F：白色大理石加熱後(左)，藍綠色大理石加熱後變黑(中)，藍綠色大理石不加熱(右)

## 實驗庚：利用大理石對銅離子的吸附作用回收硫酸銅

### 及探討酸洗後大理石的再吸附力

#### 一、利用大理石對銅離子的吸附作用回收硫酸銅

##### 【步驟】

##### (一) 回收大理石表面的附著物

1. 將 20g 小顆粒大理石加入 250mL 錐形瓶中，再加入 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天。
2. 傾析出溶液，分離出大理石顆粒，將傾析液置入離心管進行離心，得澄清液及沉澱。
3. 將藍綠色大理石顆粒以蒸餾水沖洗乾淨。
4. 將 20mL 0.4M 硫酸置於 100 mL 燒杯，加入藍綠色大理石並用玻璃棒攪拌。
5. 直至 pH=3~4，以濾紙過濾，得藍色酸洗液。
6. 加熱酸洗液至乾，秤重。
7. 將藍色酸洗液稀釋成 100mL，再取出 1mL 稀釋成 10mL，測吸光度。
8. 剩餘 99mL 溶液置於蒸發皿，加熱至剩 10mL 後，自然蒸發至乾。

##### (二) 分析溶液底部沉澱物的含銅量

1. 將上述離心收集的沉澱物，加入 2mL 氨水，再離心一次。
2. 取出深藍色澄清液，稀釋成 100mL，測吸光度。

##### 【結果】

##### (一) 回收大理石表面的附著物

1. 酸洗液蒸乾後的固體重 0.635 克。
2. 固體含銅量

稀釋成 100mL，再取出 1mL 稀釋成 10mL，測吸光度為 0.183。

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.183 \div 40.2 \times 10 = 0.0455 \text{ M} \quad \text{莫耳數} = 0.04552 \times 0.1 = 0.00455 \text{ mol}$$

3. 回收率  $0.00455 \div 0.00500 = 91.0 \%$
4. 再結晶後得到藍色硫酸銅晶體(圖片 G)。



圖片 G：回收的硫酸銅再結晶後得到藍色硫酸銅晶體。



## (二) 分析溶液底部沉澱物的含銅量

### 1. 配置成 100mL 吸光度 0.109

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.109 \div 40.2 = 0.00271 \quad \text{莫耳數} = 0.0027 \times 0.1 = 0.00027 \text{ mol}$$

## 二、酸洗後大理石的再吸附力

### 【步驟】

1. 將酸洗後小顆粒大理石以蒸餾水沖洗後烘乾秤重。
2. 將上述大理石加入 250mL 錐形瓶中，再加入 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液，以封口膜封閉瓶口，靜置 7 天。
3. 取出 1mL 溶液稀釋成 10mL 測吸光度，計算溶液中銅離子的濃度及大理石的二次去除率。

### 【結果】

1. 酸洗後小顆粒大理石重 19.4 克。
2. 吸光度 = 0.004

$$\text{計算 } [\text{Cu}^{2+}] = 0.004 \div 40.2 \times 10 = 0.001 \text{ M}$$

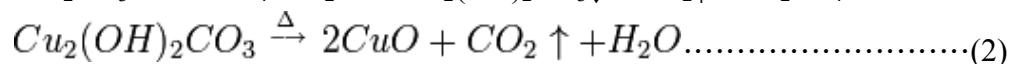
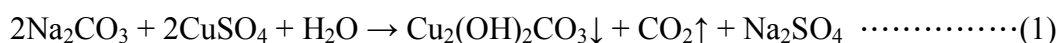
$$\text{去除率} = (0.100 - 0.001) \div 0.100 = 99.0 \%$$

## 伍、討論

1. 由預備實驗中發現，硫酸銅溶液呈酸性，隨著濃度越大，pH 越小，酸性越強。硫酸銅溶液為藍色，但稀薄時藍色非常淡，不易觀測，若加氨水混合，則呈非常明顯的深藍色，且在波長 590nm 有最大吸收度，由圖一可看出光電比色計吸光度與銅離子濃度有非常好的線性關係，兩者的關係式為  $[\text{CuSO}_4] = \text{吸光度} \div 40.2$ 。
2. 由實驗甲表二中得知，大理石對銅離子及亞鐵離子的去除率達到 95% 以上，遠大於對亞鉛離子、鎳離子、鋅離子的去除率。銅離子大部分被吸附在大理石表面，使大理石表面呈現藍綠色，僅少部分銅離子生成沉澱在瓶底。相反地，亞鐵離子僅少部分被吸附在大理石表面，使大理石表面呈現淡黃褐色，而大部分亞鐵離子生成沉澱在瓶底。因為銅離子對環境生態的衝擊遠大於亞鐵離子，所以我們將研究重點放在大理石對銅離子的吸附作用。
3. 由實驗乙得知無論陰離子種類為何，大理石對銅離子都有很好的吸附及去除作用，但陰離子種類會影響吸附物顏色、去除速率(快慢)、去除率(去除量)。
  - (1) 吸附物顏色：氯離子的存在，使吸附物偏綠色；其它陰離子存在，吸附物偏藍色。
  - (2) 去除速率：氯化銅 > 硫酸銅 > 硝酸銅。
  - (3) 去除率：大理石對硝酸銅的去除速率雖然最慢，但長時間之後，大理石對硝酸銅的去除率卻超越大理石對硫酸銅的去除率。
4. 由實驗乙圖四中看出，大理石使得含銅離子溶液的 pH 值隨時間增加而逐漸升高，此因大理石中主要成分碳酸鈣會中和酸性，且大理石表面看得到二氧化碳氣泡產生，而當溶液的 pH 值大於 6.5 時，大理石對銅離子的去除率就超過 99%。
5. 在實驗乙中，比較表四及表六可以看出，同質量的大理石，顆粒越大，總表面積越小，對銅離子的飽和(最大) 去除率(量) 越小。由表六可看出，顆粒大小相當、同質量(10 克)的大顆粒大理石對銅離子的飽和去除率：硝酸銅 > 氯化銅 > 硫酸銅。
6. 由實驗丙圖五中得知，去除率未接近 100% 時，大理石對硫酸銅的去除率與大理石質量成正比，本實驗所用的小顆粒大理石質量超過 14 克時，對 50.0mL 0.100M 硫酸銅的去除率

便可超過 99%；另外由圖五得知，大理石質量越大，最後溶液的 pH 值也越高。

7. 由表八，比較同樣 10 克的小顆粒大理石對 50mL 硫酸銅的飽和去除量，無論硫酸銅的濃度為 0.1M 或 0.2M，均約可去除 0.004 莫耳的銅離子，而大理石質量增為 20 克，去除的銅離子莫耳數也約增為 0.008 莫耳，所以同質量、同顆粒大小的大理石對銅離子的飽和去除量為定值，與銅離子濃度無關。
8. 由實驗丁表九中得知，溶液的初始 pH 值對最終的飽和去除率幾乎沒影響，這是因為大理石的主要成分碳酸鈣可中和酸。另外由表十結果得知，低溫時，大理石對硫酸銅的去除速率變得很慢，且飽和去除率也降低。
9. 由表十一得知，碳酸鈣粉末對硫酸銅的去除率非常高，碳酸鈣沉澱的表面呈現白綠色；而硫酸鈣粉末(生石膏、熟石膏) 對硫酸銅的去除率很低，硫酸鈣沉澱的表面仍為白色。
10. 常用的粉筆有兩種，無灰碳酸鈣粉筆及硫酸鈣粉筆，由表十二得知，無灰碳酸鈣粉筆與大理石同樣對銅離子有很好的去除效果，碳酸鈣粉筆表面吸附銅離子呈現綠色，所以學校使用過的廢棄碳酸鈣粉筆，可以廢物利用，用來吸附去除銅離子。
11. 由實驗己表十三中得知，當硫酸銅溶液被大理石接近完全去除後，溶液中就幾乎沒有銅離子及碳酸根存在，但是含有少量的鈣離子及硫酸根，然而硫酸鈣固體對水溶解度不大，所以錐形瓶底的沉澱應有硫酸鈣白色沉澱。
12. 由實驗己表十四中得知，大理石表面附著物除了含有大量的銅離子及碳酸根，也含有少量鈣離子及硫酸根。我們將碳酸鈉與硫酸銅溶液混合生成藍綠色鹼式碳酸銅沉澱（反應式 1），再加熱鹼式碳酸銅（ $Cu_2(OH)_2CO_3$ ）可分解成黑色氧化銅、二氧化碳和水（反應式 2），然而我們加熱大理石與硫酸銅晶體混合物，卻不易生成黑色氧化銅。



表面吸附銅離子的大理石不但與鹼式碳酸銅同樣是藍綠色，加熱後也都變成黑色，而且試管口有水滴生成；綜合以上推論出：大理石吸附硫酸銅是屬於化學吸附作用，表面的藍綠色附著物，是一層主要由碳酸銅、氫氧化銅形成的鹼式碳酸銅，及少量硫酸鈣組成的複鹽，而不是以硫酸銅結構附著在大理石表面的物理吸附作用。

13. 大理石顆粒表面的藍綠色附著物可溶於各種酸，而我們酸洗液選用硫酸，一方面是因為鹼式碳酸銅與硫酸會生成硫酸銅而溶於水（反應式 3），二方面是因為硫酸根與鈣離子生成硫酸鈣沉澱可以去除鈣離子，因此就算是要回收硝酸銅或氯化銅中的銅離子，也建議酸洗液選用硫酸而以硫酸銅晶體形式回收。



14. 酸洗藍綠色大理石至 pH 值約 3 至 4 之間最佳，若 pH 值太低，蒸發結晶時，過量的硫酸有吸水性使得水分不易蒸發，若 pH 值太高，會生成氫氧化銅沉澱。
15. 實驗庚中利用 20g 小顆粒大理石回收 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液，由大理石表面回收 91.0 % 的硫酸銅，若連同溶液底部沉澱物一起回收，總回收率可達 96.4 %  
總莫耳數 = 0.00455 + 0.00027 = 0.00482；回收率  $0.00482 \div 0.005 = 96.4 \%$
16. 質量 20.0 克小顆粒大理石吸附 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液，第一次去除率達 99.2 %，酸洗後回收的大理石質量 19.4 克，只減少 0.6 克，再次吸附 50mL 0.1M 的硫酸銅溶液，第二次去除率達 99.0 %，所以大理石可重複使用，消耗量很少。



17. 綜合本研究可發現利用大理石來吸附去除銅離子有以下優點

- (1) 成本低：大理石為學校實驗室、建築、工廠中常見且廉價的材料，甚至可用廢棄的無灰粉筆代替大理石。
- (2) 去除率高：去除率可達 99% 以上。
- (3) 可重覆使用，消耗量很少。
- (4) 可由測量 pH 值大小得知是否已完成，當 pH 值接近 7 時，去除率接近 100%。
- (5) 不會有化學添加沉澱劑添加過量的問題，也不會如有機吸附劑(農業廢棄物)造成水中有機物的污染。
- (6) 此方法不只可以去除水中的銅離子，更可以硫酸銅晶體的形式回收銅離子。

## 陸、結論

1. 大理石可以吸附並去除水中多種金屬離子，將大理石浸泡在銅離子溶液中，銅離子大部分被吸附在大理石表面，使大理石表面呈現藍綠色，而少部分銅離子生成沉澱在瓶底。
2. 大理石對各種含銅鹽類都有很好的吸附及去除作用，但陰離子種類會影響吸附物顏色、去除速率(快慢)及去除率(去除量)。
  - (1) 吸附物顏色：氯離子的存在，使吸附物偏綠色；其它陰離子存在，吸附物偏藍色。
  - (2) 去除速率：氯化銅 > 硫酸銅 > 硝酸銅
  - (3) 去除率：硝酸銅 > 氯化銅 > 硫酸銅
3. 大理石對硫酸銅的去除率與大理石質量及顆粒大小有關，質量越大、顆粒越小的大理石對硫酸銅的飽和去除率越大，10 克的小顆粒大理石約可去除 **0.004** 莫耳的銅離子。
4. 溶液的初始 pH 值對最終的飽和去除率幾乎沒影響，大理石中的碳酸鈣可中和酸，當溶液的 pH 值大於 6.5 時，去除率就超過 99%。
5. 低溫時，大理石對硫酸銅的去除速率變得很慢，且飽和去除率也降低。
6. 無灰碳酸鈣粉筆與大理石同樣對銅離子有很好的去除效果，碳酸鈣粉筆表面吸附銅離子呈現綠色，所以學校使用過的廢棄碳酸鈣粉筆，可以廢物利用，用來吸附去除銅離子。
7. 大理石吸附硫酸銅是屬於化學吸附作用，表面的藍綠色附著物，是一層主要由碳酸銅、氫氧化銅形成的鹼式碳酸銅，及少量硫酸鈣組成的複鹽，而不是以硫酸銅結構附著在大理石表面的物理吸附作用。
8. 先用大理石吸附溶液中的銅離子，再以稀硫酸酸洗表面藍綠色附著物，得到 pH 值約 3 至 4 之間的藍色溶液，自然蒸發後便可得硫酸銅結晶，回收率可達 91.0% 以上。
9. 利用大理石來吸附去除銅離子有以下優點：  
成本低、去除率高、可重覆使用、可由 pH 值判斷是否完成、以硫酸銅晶體的形式回收。

## 柒、參考資料

1. 陳秋炳 (2010)。高中基礎化學(一)。臺南市：翰林。
2. 鄭華生 (2007)。分析化學。國立清華大學出版社。
3. Daniel C. Harris 著；林維炤、李淵博譯 (2010)。分析化學第四版。學銘圖書有限公司。
4. 魏明通(2001)。無機化學。五南圖書出版股份有限公司。
5. 鹼式碳酸銅 (無日期)。維基百科。取自：  
<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E9%93%9C%E7%BB%BF>

## 【評語】 030207

利用大理石吸附重金屬離子的  $\text{Cu}^{2+}$  與  $\text{Co}^{2+}$  等。大理石主要成份為  $\text{CaCO}_3$ ，因此與  $\text{CaCO}_3$  粉筆的效果相當，作者探討吸附原因、少量的成分等頗有心得與成果。唯可在定量上更加精準，並應用在廢液當中，及標準檢量線不能再使用，須改成標準添加法。