

中華民國第 53 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

040819

“鐵定有效”——奈米零價鐵還原六價鉻

學校名稱：雲林縣立斗南高級中學

作者： 高二 李尉賑 高二 林瑋翎 高二 黃彥翔	指導老師： 許如秀 江宜庭
---	-----------------------------

關鍵詞：重金屬、奈米鐵、氧化還原

摘要

台灣重工業發展帶給人們經濟奇蹟，但同時也對環境帶來了莫大的汙染。比如西元 1950 年在日本發生鎘中毒的痛痛病；1959 年的汞中毒引發水俣病等等…。如何去除水中金屬離子，一直是國人關心的議題。本研究主要利用高中所學之氧化還原及奈米材料等概念，探討零價奈米鐵(Fe^0)還原六價鉻(Cr^{6+})之還原反應現象及除汙能力。並進一步比較有機型分散劑(澱粉)以及無機型分散劑(奈米黏土 Laponite)對奈米鐵之穩定度。發現在比例 $\text{nanoFe}/\text{Cr}^{6+}$: 11.75(w/w)的情況下，空白組(未加入分散劑)之殘留率高達 34.51%，我們所製作之複合材料(以 $\text{pH}=6.64$ 之 laponite(aq) 0.25wt% 為分散液)仍然具有除汙能力(殘留率 $<0.02\%$)，已達環保署所訂定之排放流水之標準值(<0.5 ppm)。而所選擇之 pH 值為弱酸性，不會造成環境的二次汙染之外，其懸浮穩定性良好。相信在未來去除中水中以及土壤中之重金屬汙染的應用上，具有十足的潛力及應用性!

壹、研究動機

曾在電視上看過一部電影「永不妥協」，是 2000 年由茱莉亞羅勃茲主演電影。內容主要描述美國加州辛克利鎮(Hinkley)罹癌居民，控告「太平洋煤氣與電力公司」造成自來水六價鉻汙染一事，於 1996 年贏得 3.33 億美元和解金的故事。其中受害者對於環境之無奈及痛苦，令人印象深刻。由於環境安全常常牽著經濟發展連動，猶如天平兩端，要如何才能取得平衡是目前社會兩難的課題。根據我們的資料搜尋發現，六價鉻主要來自鋼鐵廠、紙漿廠、電鍍廠以及揉皮廠，並可透過遭受侵蝕的土壤和岩石汙染水源。而距離我們很近的中科科學園區也被報導過出現此汙染物。我們想試圖改善這個環境的一部分，畢竟這個環境是大家共同生存的，這個環境是要留給未來子孫的。為了解決周遭生活環境受到汙染的這項難題，我們想到利用氧化還原電位大小之不同來還原重金屬離子。

地殼元素之含量： $\text{O} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca}$ ，雖然 Al 為地殼中含量最多之金屬，但由於還原電位過高($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ $E_{\text{re}} = 1.71\text{V}$)。因此不易以一般方式製得。Fe 為地殼中含量第二高之金屬元素，製備方式簡易；取得材料方便而且相對便宜，就連廢鐵也有其效果！因此我們主要研究對象就選定以鐵為主。並利用奈米材料的高表面積特性進行重金屬之還原反應。

高中教材相關性：氧化還原，奈米科技與材料，錯離子

貳、研究目的

- 一. 探討以不同反應條件下，奈米鐵之除汙能力。
- 二. 探討以不同汙染物濃度下，奈米鐵之除汙能力。
- 三. 探討不同之分散劑比較。
- 四. 探討不同比例之分散劑對奈米鐵的穩定度影響。
- 五. 探討奈米鐵，奈米鐵/分散劑之除汙能力比較。
- 六. 探討複合材料在不同 pH 值環境下對其穩定性及除汙效果的影響。

參、研究設備及器材

一、奈米鐵 (Fe^0) 的製備之實驗器材與實驗藥品

(一) 實驗器材

1. 滴定管
2. 漏斗
3. 容量瓶
3. 錐形瓶
4. 燒杯
5. 超音波震盪儀
6. 電子天平 (精度: 0.001g)
7. 藥匙
8. 強力磁鐵
9. 安全吸球及吸量管
10. 秤紙
11. 離心機
12. 微量吸量管
13. 粉末 X 光繞射儀

(二) 實驗藥品

1. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. 蒸餾水
3. NaBH_4
4. 丙酮
5. 二苯基二胺脲



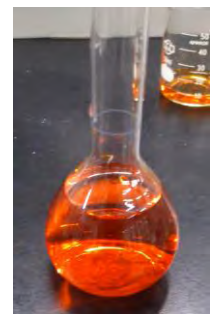
二、溶液的配製之實驗器材與實驗藥品

(一) 實驗器材

1. 乾燥的玻璃滴管
2. 量筒
3. 錐形瓶
4. pH meter
5. 其餘設備與奈米鐵 (Fe^0) 的製備相同

(二) 實驗藥品

1. 蒸餾水
2. 濃硫酸
3. 氫氧化鈉



三、不同顆粒大小的黏土 gal 情形之實驗器材與實驗藥品

(一) 實驗器材

1. 玻棒
2. 分光光度計 (Prema SP-830 PLUS)
3. 其餘設備與奈米鐵 (Fe^0) 的製備相同

(二) 實驗藥品

1. MMT
2. Mica
3. Laponiate
4. 蒸餾水

四、六價鉻污染物的配製之實驗器材與實驗藥品

(一) 實驗器材

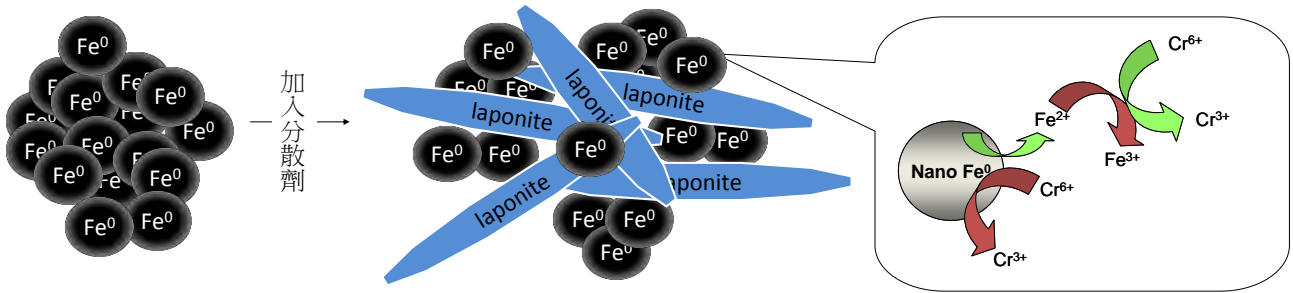
1. 設備與奈米鐵 (Fe^0) 的製備相同

(二) 實驗藥品

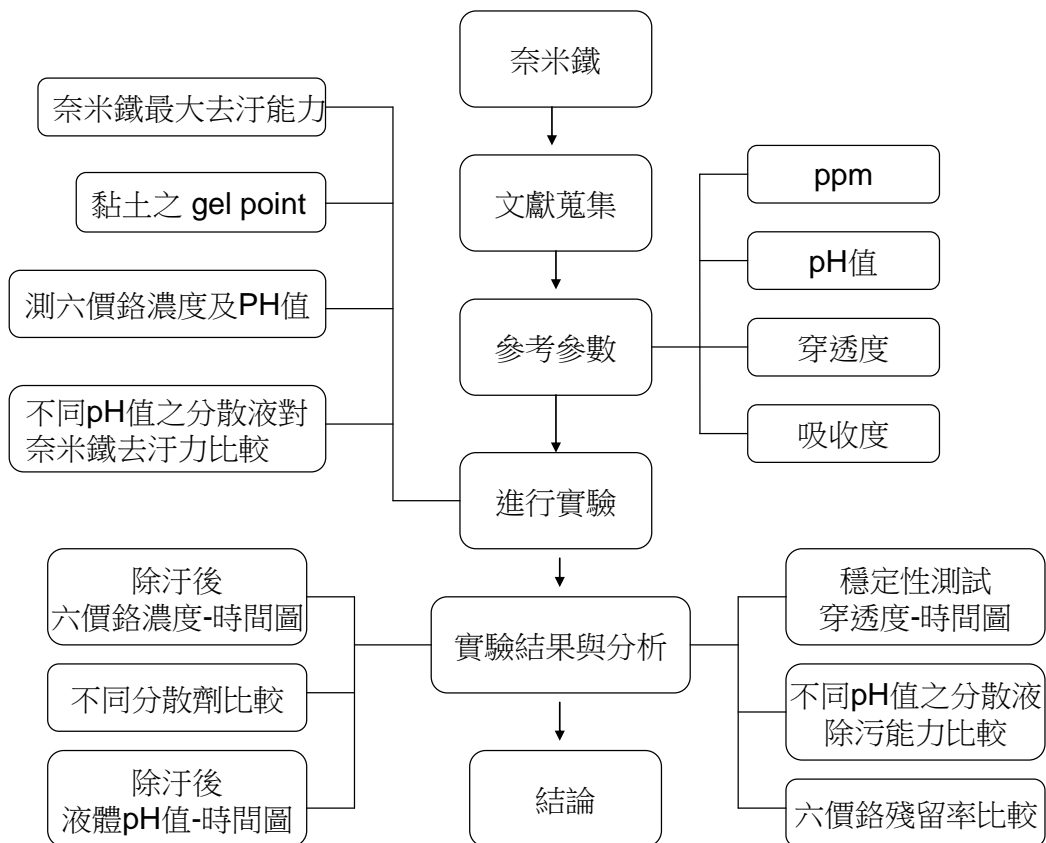
1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. 蒸餾水

肆、研究過程或方法

一. 簡易概念圖



二. 實驗研究流程圖如下



三. 硼氫化鈉水溶液的配製

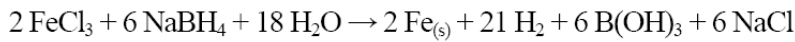
根據文獻所載配製 0.25M NaBH_4 水溶液，精秤 0.4771 克的硼氫化鈉以 25ml 吸量管加水至 50ml

<備註： NaBH_4 屬強還原劑容易與其他元素反應，故容器應潤洗相當乾淨且要在最後配製避免和空氣中的元素反應而失去其還原力>

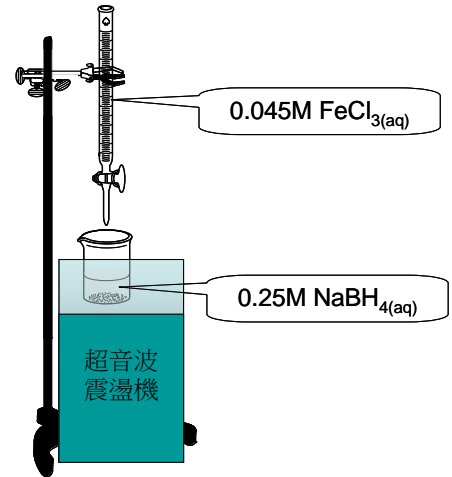
四. 氯化鐵水溶液的配製

根據文獻所載配置 0.045M FeCl₃ 水溶液，精秤 0.608 克的 FeCl₃ · 6H₂O 以 25ml 的吸量管加水至 50ml，約含有 0.126 克的 Fe

五. 製備奈米零價鐵



裝置方式如左圖所示，將 FeCl₃ 水溶液加入滴定管中，用 50ml 燒杯裝 NaBH₄ 水溶液後，置於超音波震盪儀中之滴定管正下方，開啟超音波震盪儀，以緩慢速率滴定(平均速率約 1/18mls⁻¹)，速度過快將造成奈米粒子合成速度過快而顆粒過大。滴定結束後，將溶液置於超音波震盪儀內約 5 分鐘後，等氣泡不在產生後，利用強力磁鐵把 Fe⁰ 吸下來，



固液分離，將液體倒入廢液桶，加入蒸餾水並以超音波震盪儀震盪一至二分鐘再次固液分離，重複清洗動作三次，確保無還原劑殘留。

<備註：因奈米鐵有磁性、且易氧化、在無分散劑的情況下易團聚，減少表面積，降低反應能力，所以本實驗在污染物配製完成後才製備奈米鐵，以避免 Fe⁰ 氧化及團聚>

六. 製備污染物-六價鉻之檢量線

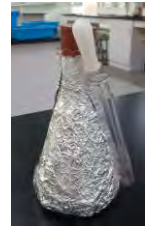
依據文獻，精秤約 0.057g 之 K₂Cr₂O₇，燒杯需要清洗乾淨，否則容易影響內含物質，以吸量管緩慢加入蒸餾水至 100 ML，即為 193.37ppm 為檢量線之標準液。

1. 利用吸量管分別吸取 1ml，3ml，5ml，7ml，10ml 之標準液後，分別加入標號 1，2，3，4，5 號之 100ml 之容量瓶中，每瓶皆約加水 50ml。
2. 滴入 18N 之濃硫酸 1 滴，使其 pH 值約在 1 左右，再加水至 100ml 之刻度
3. 滴入 2ml 以調配好之呈色劑於瓶 1~5 號
4. 呈色反應須一段時間，需等待約 10~15 分鐘後再進行測量
5. 將光度計之波長設定為 540nm，先用蒸餾水進行空白校正。
6. 分別吸取適量之樣本，進行量測

<備註:資料中顯示，六價鉻同時具有致癌性與非致癌性，其會形成基因鹼基共價鍵結物，也會造成基因突變，可視為基因毒物，是由於六價鉻分子結構與磷酸根、硫酸根很相似，在進入腸胃道後，會被送到其他的組織與器官內，包括血液、骨髓、腎臟、睪丸等等器官，而可能對這些器官產生致癌性與毒性，包括前列腺癌、淋巴瘤、血癌、骨癌、腎臟癌與生殖相關癌症等等。因此使用完必須確實洗手以避免誤食。>

七. 呈色劑的配製

六價鉻呈色劑為 0.25g 二苯基二胺脲，加入丙酮至 50ml。丙酮揮發性高，需密封之。呈色劑本身不可照光，所以需要錫箔紙包覆著，若發現容易褪色，需重新配置。



八. 不同 pH 值之分散液調配與實驗

以 0.045M 15ml 氯化鐵水溶液滴定 0.25M 15ml 硼氫化鈉水溶液，可得約 0.0378 克的奈米鐵，加入 18.9 克的溶劑可配出 2000ppm 的奈米鐵。溶劑分別為 pH=6.64、7.36、7.95 的 laponite(0.25wt%)水溶液和蒸餾水(空白組)。

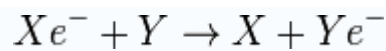
加入污染物，加入濃度約 0.8M 0.1ml 使其加入混合溶液濃度約為 220ppm，加入後隔一天再加入 0.8M 0.2ml 的汙染物，再隔一天再加入 0.8M 0.1ml 的汙染物，總共加入 0.8M 0.4ml，混合溶液末濃度為 878.3ppm。

九. 研究原理

(一). 氧化還原反應

反應前後元素的氧化數具有相應的升降變化的化學反應。這種反應可以理解成由兩個半反應構成，即氧化反應和還原反應。此類反應都遵守電荷守恆。在氧化還原反應裡，氧化與還原必然以等量同時進行。兩者可以比喻為陰陽之間相互依靠、轉化、消長且互相對立的關係。

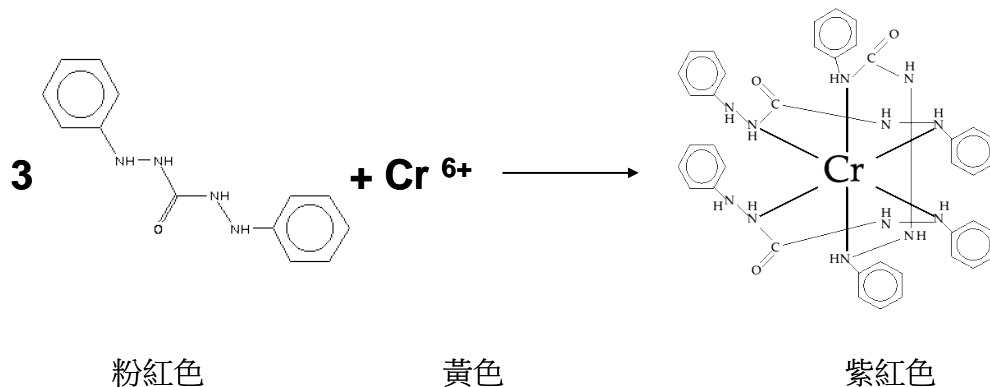
簡單來說：



X 被氧化 (oxidized)，Y 被還原 (reduced)。

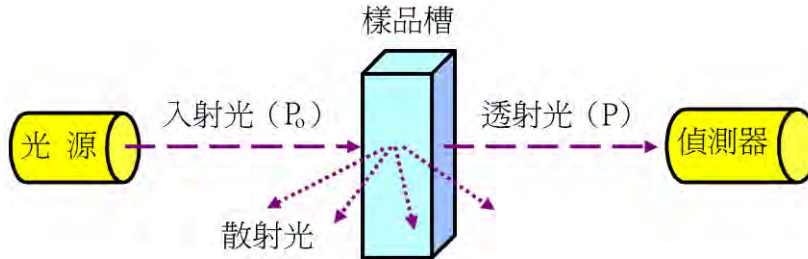
(二). 呈色原理

二苯基二胺脲，具有未共價鍵的氮原子，是一種雙牙基之螯合劑。在酸性溶液中，六價鉻可與三個二苯基二胺脲分子進行反應形成錯離子，其顏色為鮮明之紫紅色。



(三). 比爾定律(Beer's Law)

利用可見光及紫外光燈管作為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，在經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，射入樣本管中之水溶液，最後儀器將其轉化為電器訊號，藉由樣本及空白水樣間所吸收之光能差而計算出來。當一束光通過含吸收物種的溶液，光束強度由 P_0 調減至 P 。



入射光強度為 P_0 ，透射光強度為 P 。

定義介質的穿透率 (transmittance, 簡記為 T) 與介質的吸光值 (absorbance, 簡記為 A) 如下：

$$T = P / P_0$$

$$A = \log (P_0 / P) = -\log T$$

在單一頻率的光源中，吸光值正比於溶液濃度 c 、光徑長度 b 與物質的吸收特性，其關係式可表示如下：

$$A = \epsilon bc$$

(ϵ 為物質莫耳吸收係數(molar absorptivity))。

比爾定律(Beer's Law)的限制

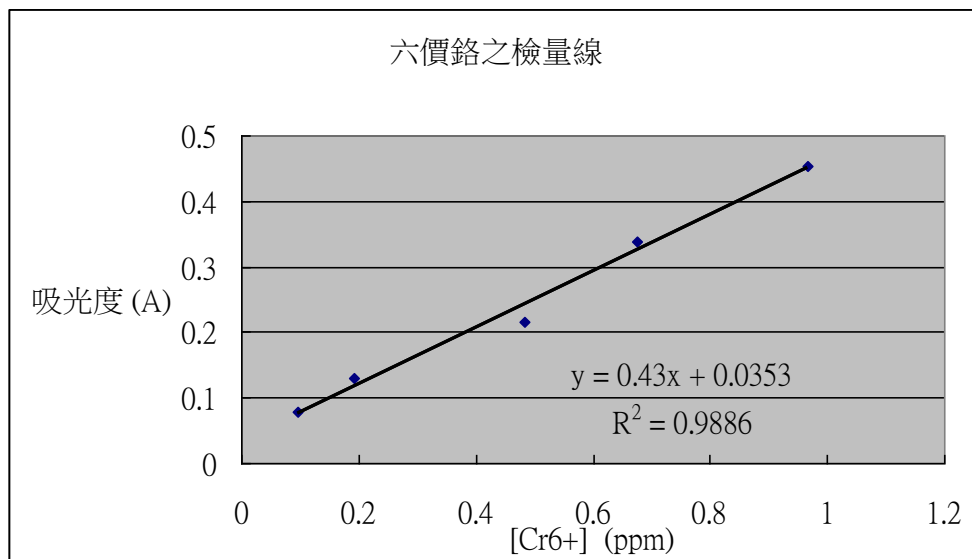
1. 溶液必須是一個均質的溶液，不能存在不均勻的現象。
2. 溶液當中的分子彼此之間不互相作用，例如稀薄溶液。
3. 溶質分子不會因入射光的照射而進行反應。
4. 溶液必須是澄清的，也就是說不能產生散射現象。
5. 僅考慮光的吸收，忽略光的散射、反射等行為。(需稀薄溶液)
6. 光源使用單色的平行光。就是每一束光是相同的波長，且通過相同長度的介質溶液，因為莫耳吸收係數會隨著波長而有所不同。

伍、研究結果

一. 檢量線之製作:

實驗數據如下:

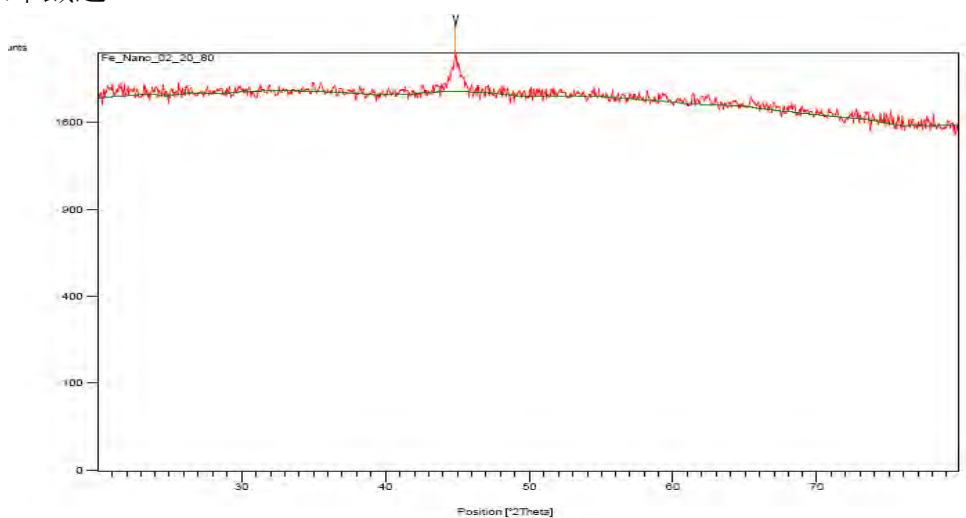
	標準液	540nm 之吸光度(A)	計算濃度(ppm)
1	1ml	0.079	0.09669
2	2ml	0.129	0.1934
3	5ml	0.215	0.4835
4	7ml	0.339	0.6768
5	10ml	0.454	0.9669



由數據中顯示其 $R^2=0.9886$ ，表示此範圍濃度內之污染物濃度與吸光度成高度正比。

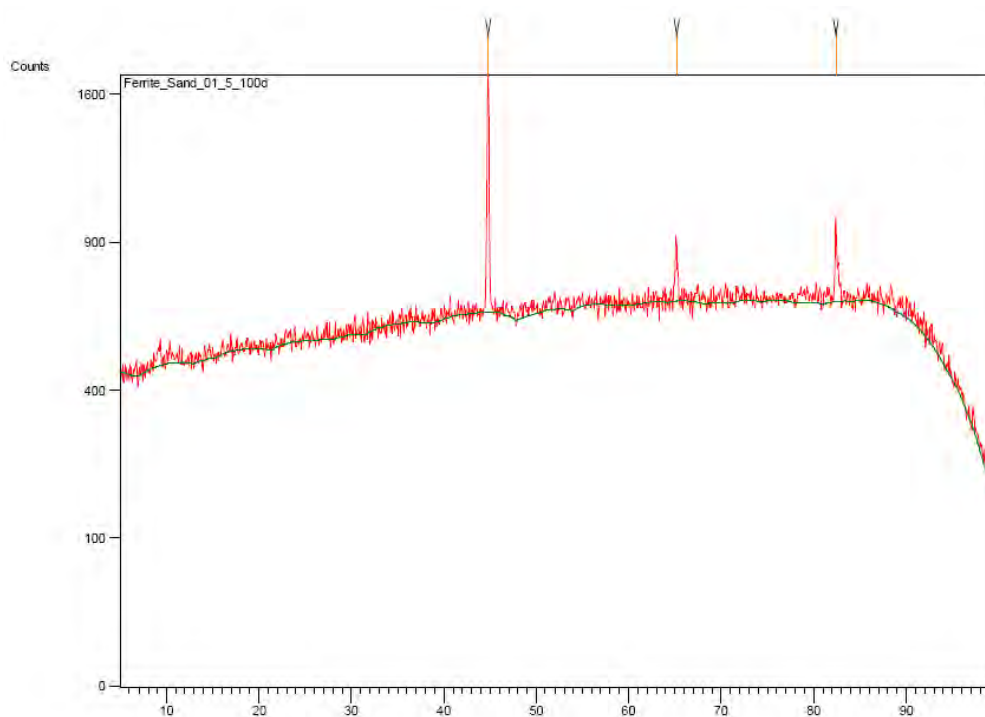
二. 奈米鐵之檢測:

(一). 奈米鐵之 XRD



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
44.8703	348.02	0.6432	2.01840	100.00

(二). 鐵砂之 XRD



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
44.7902	1067.82	0.2637	2.02350	100.00
65.1480	207.03	0.1978	1.43193	19.39
82.3861	301.65	0.2412	1.16960	28.25

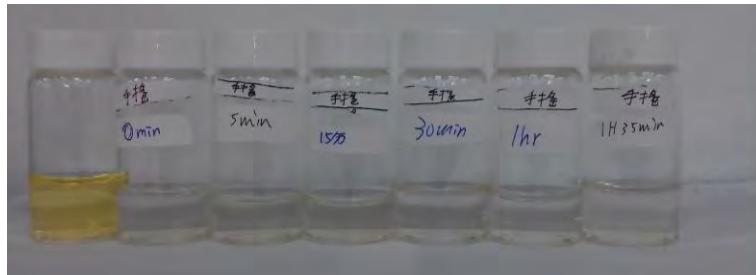
所合成之奈米鐵具有與鐵砂相同的特徵峰($2\theta = 44.8$)，由文獻中顯示之奈米鐵 XRD 也具有相同之結果，因此我們斷定此合成之奈米粒子成功。

三. 不同條件下，奈米鐵的反應性比較

為了解奈米鐵(2 g/l)的反應性，我們利用手搖動以及超音波震盪兩種方式是進行比較:

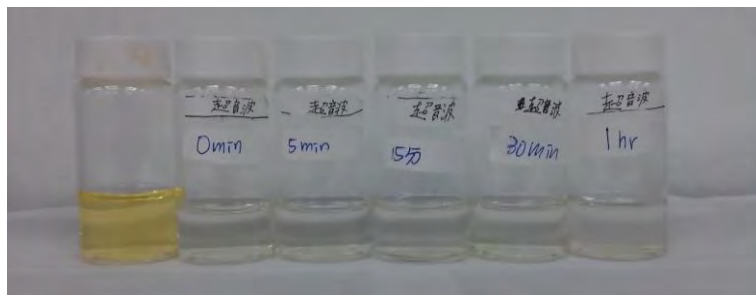
	吸光度 (A)	換算濃度 (ppm)
污染物	0.366(稀釋 100 倍)	$0.7416 \times 100 = 74.16$

(一). 手搖方式

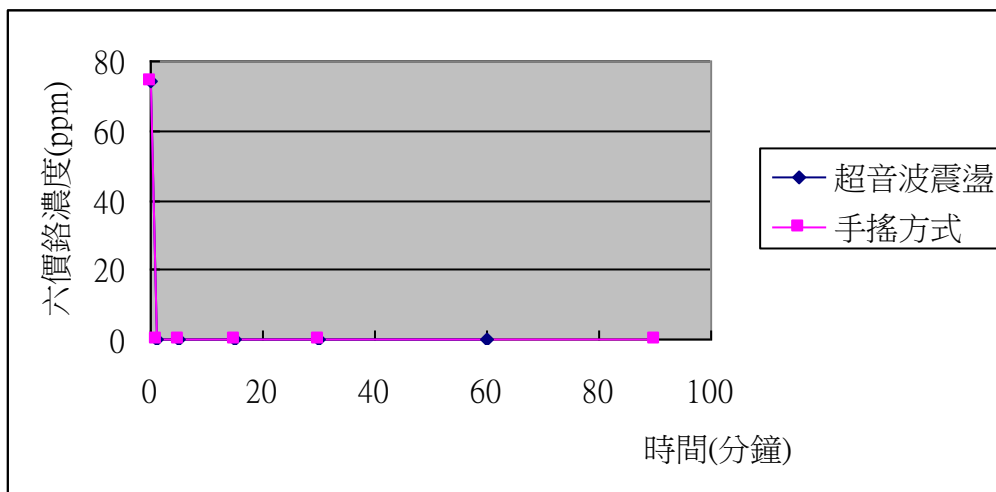


手搖時間	吸光度 (A)	殘留濃度 (ppm)
1 分	0.045	0.02
5 分	0.050	0.02
15 分	0.043	0.018
30 分	0.049	0.032
90 分	0.050	0.034

(二). 超音波震盪方式



震盪時間	吸光度 (A)	殘留濃度 (ppm)
1 分	0.031	≐ 0
5 分	0.035	≐ 0
15 分	0.038	≐ 0
30 分	0.037	≐ 0
60 分	0.031	≐ 0



奈米鐵之反應速率極快，不到一分鐘的時間，幾乎就已經完成反應。故後續實驗皆以手搖方式進行反應

四. 在相同奈米鐵濃度下，比較不同六價鉻之殘留率(C/C₀)

(一). 我們將不同濃度之六價鉻先進行光度計分析以計算濃度

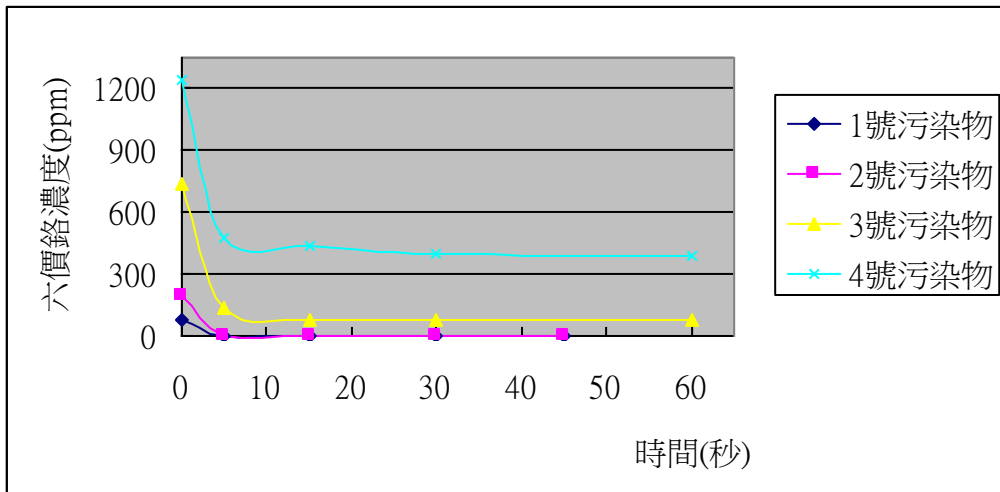
污染物	吸光度 (A)	換算濃度 (ppm)
1 號污染物	0.366(稀釋 100 倍)	$(0.7416 \times 100) = 74.16$
2 號污染物	0.130(稀釋 100 倍)	193.37
3 號污染物	0.352(稀釋 1000 倍)	736
4 號污染物	0.302(稀釋 2000 倍)	1241

(二). 在相同奈米鐵濃度(2 g/l)下，比較不同反應時間之六價鉻之吸光度/濃度變化

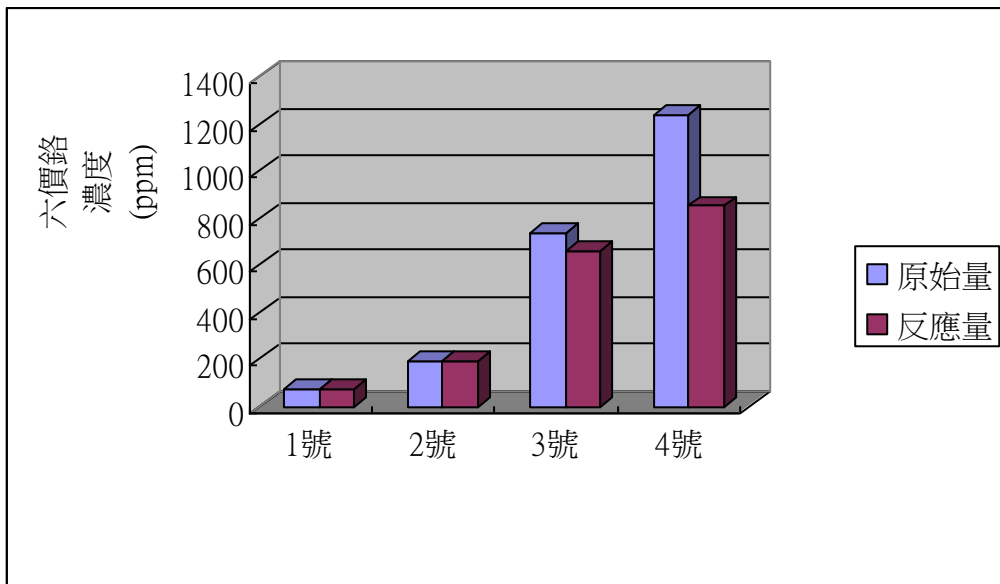
	1 號污染物		2 號污染物		3 號污染物		4 號污染物	
	吸光度 (A)	濃度 (ppm)	吸光度 (A)	濃度 (ppm)	吸光度 (A)	濃度 (ppm)	吸光度 (A)	濃度 (ppm)
原始	0.045 (x100)	74.16	0.130 (x100)	193.37	0.352 (x1000)	736	0.302 (x2000)	1241
5 分	0.050	0.020	0.123	0.204	0.603 (x100)	132	0.236 (x1000)	476
15 分	0.043	0.020	0.069	0.078	0.359 (x100)	75	0.222 (x1000)	434
30 分	0.049	0.018	0.095	0.139	0.357 (x100)	74	0.208 (x1000)	401

45 分	0.050	0.032	0.095	0.139	---	---	---	---
60 分	---	---	---	---	0.353 (x100)	73	0.202 (x1000)	387
去除量 (ppm)	74.13		193.2		663		854	

備註: 數據下方標示(x100)表示該六價鉻濃度過高, 導致吸光度超過檢量線之範圍, 故將其稀釋 100 被後再進行量測。



由上圖數據可知, 即便是在高濃度六價鉻的環境下, 奈米鐵之反應速率仍十分快速。

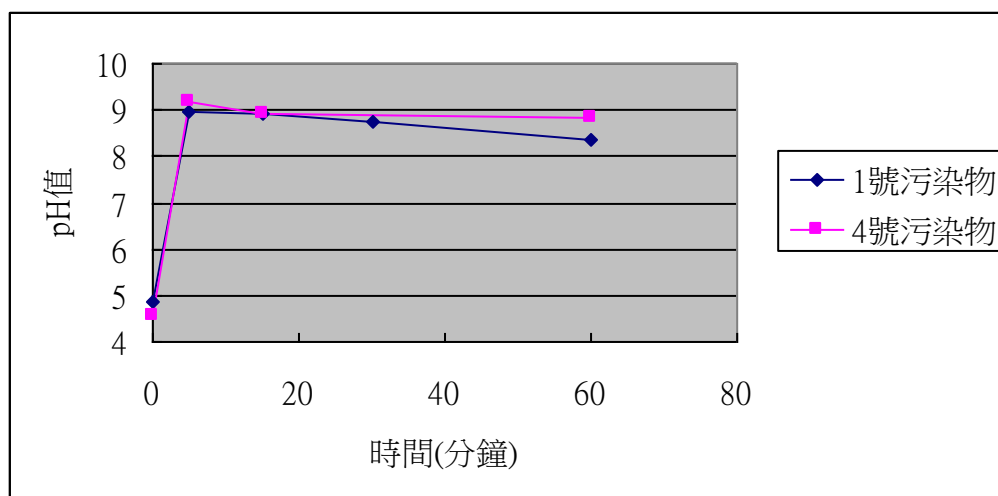


由上圖中顯示, 當使用奈米鐵 2 g/l 進行反應時

1. 其有效去除六價鉻濃度約為 663ppm
2. 當六價鉻濃度到達 736ppm 時, 其僅能去除 663ppm, 但當六價鉻濃度為 1241ppm 時, 相同濃度的奈米鐵之去除六價鉻能力卻超過 663ppm, 到達了 854ppm !

五: 觀察反應過程中 pH 值的變化

pH 值	1 號污染物	4 號污染物
原始	4.87	4.57
5 分	8.96	9.19
15 分	8.92	8.94
30 分	8.75	---
60 分	8.35	8.82



- (一). 先前實驗發現反應後期之六價鉻濃度幾乎不在變化, 但 pH 值卻隨時間持續緩緩下降
- (二). 我們也發現取出的澄清液中(將奈米鐵以強力磁鐵吸下後, 取上層之澄清液進行檢測), 在放置短時間後發現底部都有紅棕色的微量沉澱出現, 以磁鐵吸引之, 略有磁性。

六. 比較不同的分散劑

- (一). 比較不同粒徑大小之分散劑(奈米黏土)

	顏色	粒徑	1 wt% 狀態	Gel point	放置一天
Mica	白	1~5 um	白	>3 wt%	沉降最快
MMT	土黃	100 nm	土黃	3 wt%	沉降
Laponite	白	30 nm	透明	2 wt%	透明無沉降
澱粉	白	---	透明	>3 wt%	透明無沉降

由結果顯示可得知

1. 黏土本身之片徑越小, 其 gel point 越早出現。
2. laponite 以及澱粉在水溶液中之穩定度最好, 皆為透明無沉降。

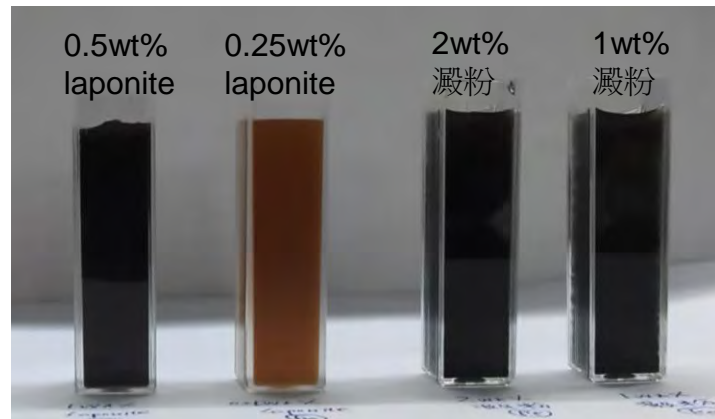
(二). 不同比例之 Laponite 對於 2 g/l 奈米鐵之穩定性

	0.1wt%	0.25wt%	0.5wt%	1wt%	2wt%	3wt%
Laponite	好分散	好分散	可分散	Gel	Gel	Gel
澱粉	好分散	好分散	好分散	好分散	好分散	好分散

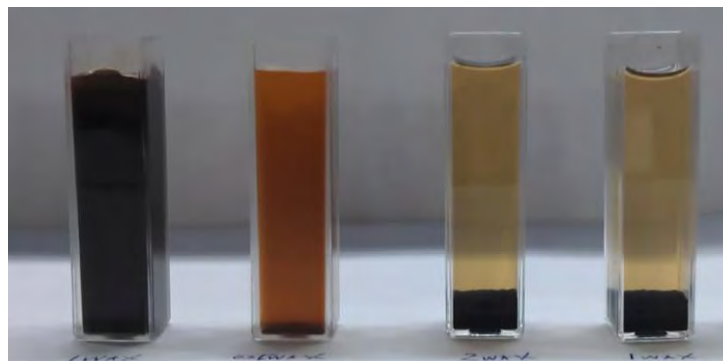
由結果顯示添加奈米鐵道 laponite 水溶液中，而 gel point 提早。0.5 wt%之 laponite 水溶液之效果最好，故以此為實驗對象。

(三). 比較不同分散劑對奈米鐵(2 g/l)之穩定度 (波長 550nm 進行穿透度實驗)

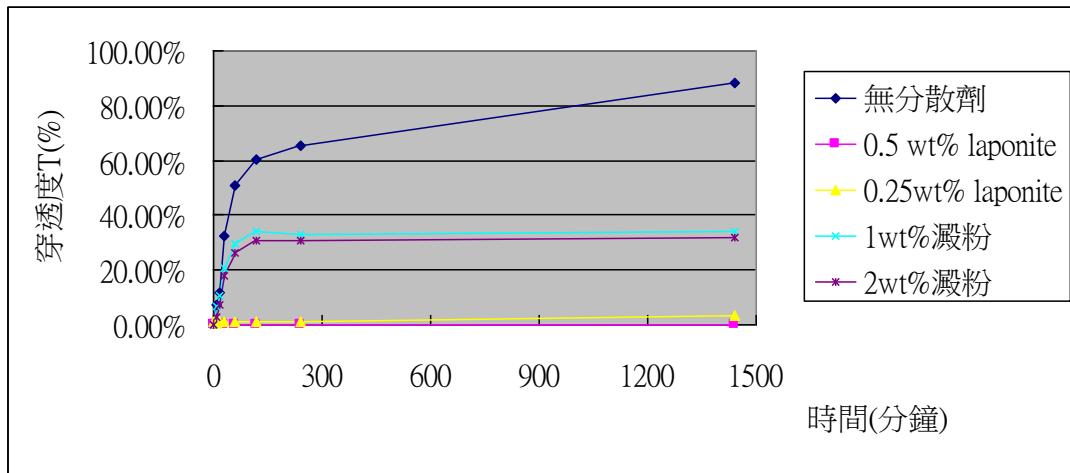
奈米鐵+分散劑 → (超音波震盪分散之) → 奈米懸浮液



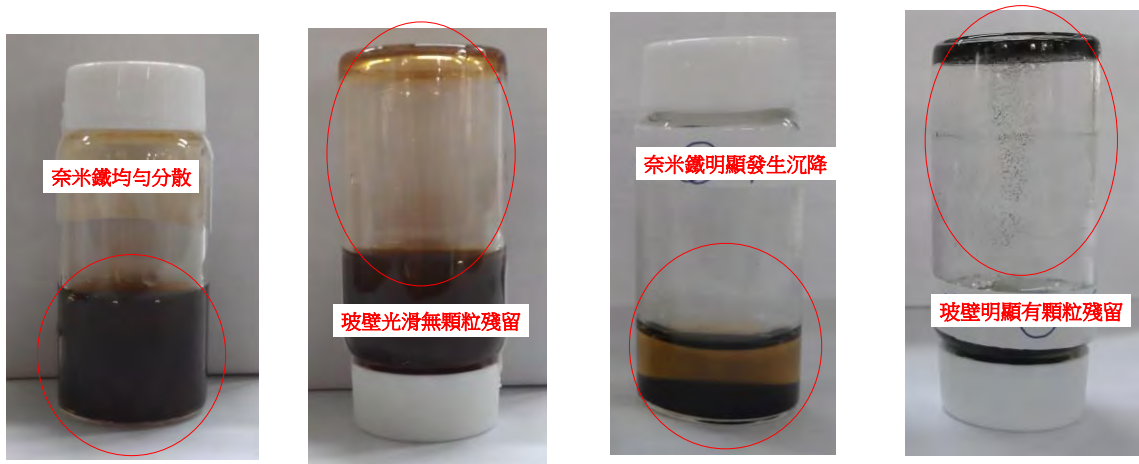
↓ 30分鐘後



	0分	10分	15分	30分	1hr	2hr	4hr	1day
無分散劑	0.18%	7.44%	12.0%	32.5%	51.1%	60.6%	65.4%	88.3%
0.5wt% laponite	0.103%	0.022%	0.03%	0.035%	0.034%	0.035%	0.034%	0.07%
0.25wt% laponite	0.874%	0.816%	0.85%	0.871%	0.96%	1.17%	1.26%	3.23%
澱粉-1%	0.202%	6.96%	10.6%	20.5%	29.7%	34.2%	32.9%	33.8%
澱粉-2%	0.172%	2.88%	7.02%	17.6%	26.1%	30.50%	31.0%	31.6%



在一開始因為鐵分散阻擋的關係，所以穿透度都很低，隨著時間慢慢經過，由於鐵會逐漸沉降，而導致穿透度逐漸上升，相對穩定度越差之分散劑，穿透度上升越快。



<好的奈米鐵分散情況>

<不好甚至沒分散力的情況>

七. 比較奈米鐵，鐵砂與奈米鐵/laponite 之除汙能力及六價鉻殘留率

	奈米鐵		奈米鐵/laponite	
	吸光度(A)	濃度(ppm)	吸光度(A)	濃度(ppm)
0	0.045(x100)	74.16	0.045(x100)	74.16
5	0.050	0.020	0.507	1.09
10	0.043	0.020	0.298	0.61
30	0.049	0.018	0.333	0.69
60 分	0.050	0.032	0.274	0.56
殘留率(C/C ₀)	0.027%		0.76%	

pH 值	奈米鐵	奈米鐵/laponite
5 分	8.96	9.73
15 分	8.92	9.58
30 分	8.75	9.50
60 分	8.35	9.35

雖然添加 laponite 會對奈米鐵其穩定度高，不易沉降且分散良好，但整體之除污效果仍較未添加分散劑之奈米鐵的效果差。且放置幾天過後，顏色轉為紅棕色懸浮液，磁性消失。

八. 不同 pH 值對奈米鐵/laponite 的影響

實驗七結果顯示奈米鐵雖能穩定懸浮於分散液中，但鹼性環境中會導致氫氧化鐵生成，使除污力下降，故調整其 pH 值，但考慮到實地應用的情況下，懸浮液之 pH 值仍以接近中性為主，故我們取 pH 值約為 6, 7, 8 三組進行量測，以避免環境二次污染。

分散液	水(空白組)	Laponite(aq)		
原始 pH	6.10	6.64	7.36	7.95
吸光度	0.166 (x1000)	0.097*	0.144*	無法測量
殘留[Cr ⁶⁺] (ppm)	303.1	0.144	0.253	---

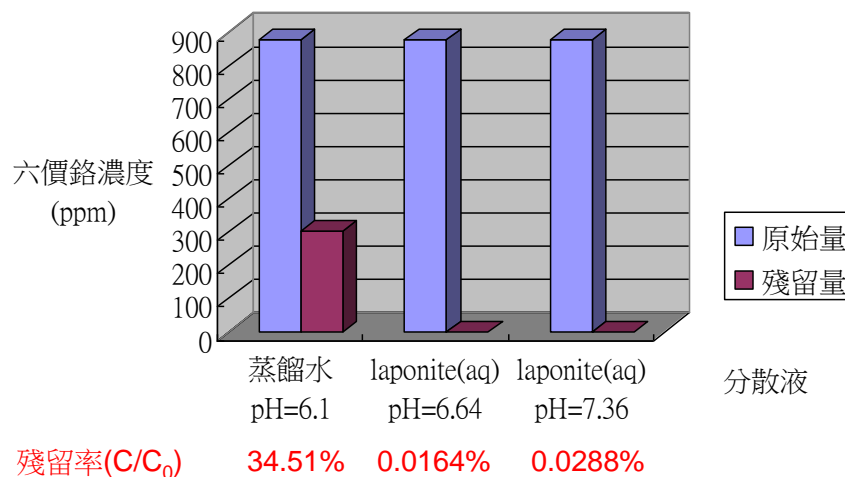
備註：1、nano Fe/Cr⁶⁺：11.75(w/w)

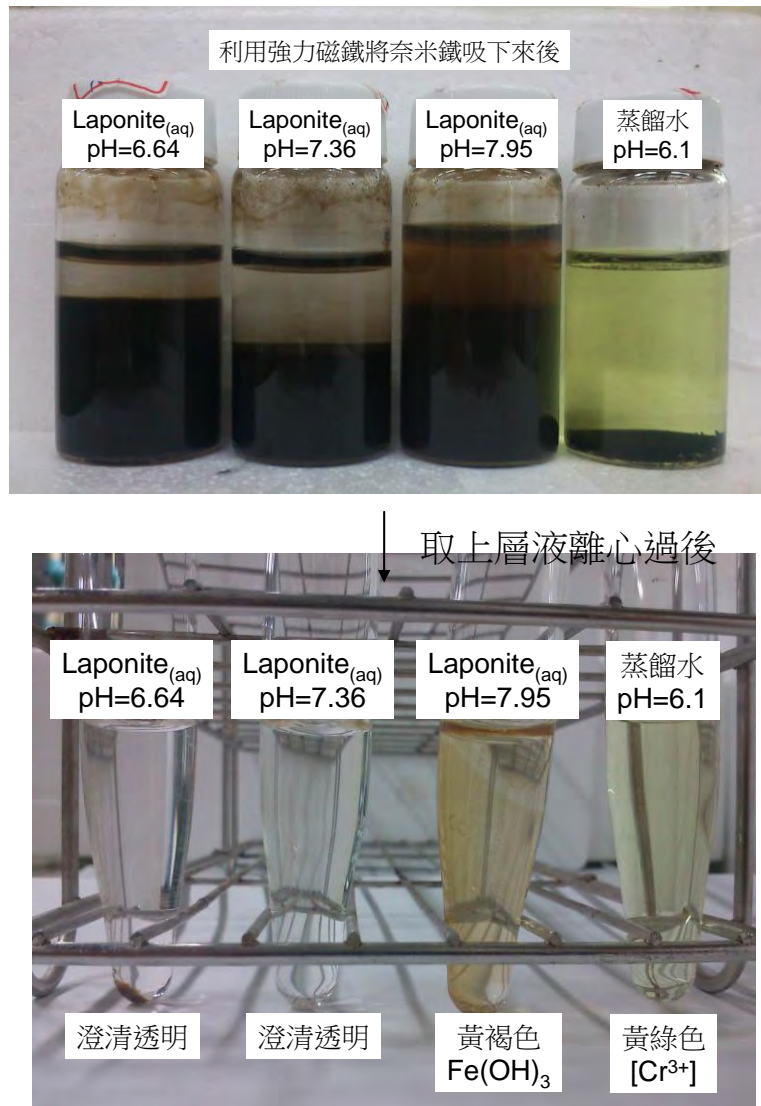
2、pH=7.95 因氫氧化鐵懸浮無法測量吸光度

*：以 0.25wt% laponite + 呈色劑為 Blank 測吸光度



<未添加分散劑下，奈米鐵聚集十分嚴重!>





1. 因為加入酸後，laponite 的 gel-point 會提前，所以改為使用 0.25wt% 之 laponite 水溶液實驗。
2. 實驗過程中發現，空白組之奈米鐵，其反應速度較慢，加入高濃度污染物後仍有顏色，而有分散劑者卻瞬間無色，但將其靜置一天後，也反應完全，轉為透明無色。因此重覆此步驟”添加→靜置”四次後，空白組顏色不再發生改變後進行濃度量測。
3. 反應發現，pH 值較高之分散液，較易形成氫氧化鐵，而使上層液呈現紅棕色。

	奈米鐵(2g/l)		奈米鐵(2g/l)/laponite	
	無分散劑		未調整 pH 值	調整 pH 值後
靜置時間(天)	0 天	兩天後	0 天	兩天後
汙染物濃度(ppm)	736	878.3	74.16	878.3
殘留濃度(ppm)	73	303.1	0.56	0.144
最大除污力(ppm)	663	575.2	73.6	>878.3

陸、討論

一.檢量線之製作:

- (一). 由數據中顯示其直線方程式: $y = 0.4299x + 0.0352$ 而其 $R^2=0.9886$ ，表示此範圍濃度內之污染物濃度與吸光度成高度正比。
- (二). 因為以檢量線作定量時，一定只有內插法可用，不可用外插法(亦即不可用原有的檢量線，原因是濃度越高越不可能線性關係)，濃度大於檢量線濃度，最簡單的方法就是稀釋，使之落在檢量線內。
- (三). 故往後之實驗濃度皆須進行稀釋，使其吸光度介於 0.079~0.454 之間才具有可信賴度

二. 奈米鐵之檢測:

- (一). 原本想利用 TEM 來進行奈米鐵之粒徑探討，但詢問老師後發現多數貴重儀器皆不接受磁性物質測量，故先利用 XRD 進行 Fe 之鑑定
- (二). 所合成之奈米鐵具有與鐵砂相同的特徵峰($2\theta = 44.8$)，雖無其他兩根特徵峰($2\theta = 65.1$ 與 $2\theta = 82.4$)，但經由文獻中之 XRD 也具有相同之結果，因此我們斷定此合成之奈米粒子成功。

三. 不同條件下，奈米鐵的反應性比較

為了了解奈米鐵(2 g/l)的反應性，利用手搖動反應以及超音波震盪兩種方式是進行比較

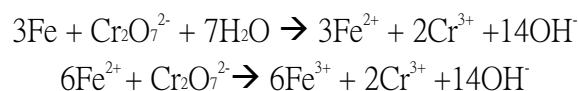
- (一). 我們發現奈米鐵與六價鉻反應，超音波震盪方式較手搖方式略快，但兩者之反應皆幾乎在瞬間就立即結束。
- (二). 奈米鐵反應速率極快，未來在現實生活中，並不需要特殊攪拌等方式，即可快速反應。

四. 在相同奈米鐵濃度下，比較不同六價鉻之殘留率(C/C₀)

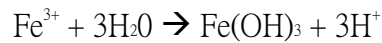
- (一). 即便是在高濃度六價鉻(>736ppm)的環境下，奈米鐵之反應速率仍十分快速。
- (二). 2 g/l 之奈米鐵，其有效去除六價鉻濃度範圍為 193.37ppm~736ppm 之間
- (三). 當六價鉻濃度到達 736ppm 時，2 g/l 之奈米鐵只能去除 663ppm 之六價鉻，令我們感到訝異的是當六價鉻濃度為 1241ppm 時，相同濃度的奈米鐵之去除六價鉻能力卻超過 663ppm，到達了 852ppm！
- (四). 綜合實驗三之結果，奈米鐵再還原六價鉻之速度極快，反應過程可能在表面會形成一層氧化物(可能為氧化鐵或是氧化鉻)，進而阻擋奈米鐵繼續反應，因此當奈米鐵被氧化物包覆住時，也就是反應結束的時候。在尚未完全包覆之前，都是極為有效的還原劑，因此接觸濃度高的六價鉻，反應也要多一些。

五. 觀察反應過程中 pH 值的變化

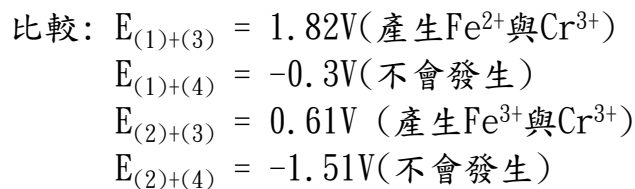
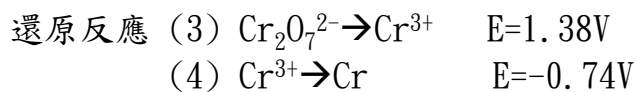
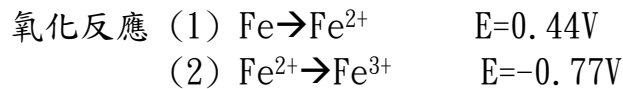
- (一). 反應結束後水溶液 pH 值極速上升之原因，推測為 Fe 或 Fe^{2+} 與二鉻酸根作用產生 OH^- ，水中氫氧根離子增加以至於 pH 值極速上升。



(二). 反應結束後水溶液 pH 值緩慢的速度下降之原因，推測為少部份之 Fe^{3+} 與水作用產生 H^+ ，導至於 pH 值下降。



(三). 六價鉻主要以 CrO_4^{2-} 的形式存在，反應會消耗 H^+ ，並產生氫氣和 OH^- ，導致反應使一開始 pH 值迅速上升。若零價鐵不完全氧化成三價鐵 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- E = 0.04$)，而生成二價鐵 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- E = 0.44$)，二價鐵也可以使六價鉻還原而生成三價鐵 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- E = -0.77$)。推測水中大多數之金屬離子應是二價鐵，三價鐵與三價鉻。



(四). 取出的澄清液中，在放置短時間後發現底部都有紅棕色的微量沉澱出現，以磁鐵吸引之，略有磁性的原因，應該是因為水中仍有懸浮的微量的懸浮奈米鐵，因無分散性保持其穩定性而聚集，與反應後產生之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 也隨之一起沉降。

<備註:因為原料不足，且沉澱之量不多，無法進行 XRD 分析，故由其現象及顏色加以推斷>

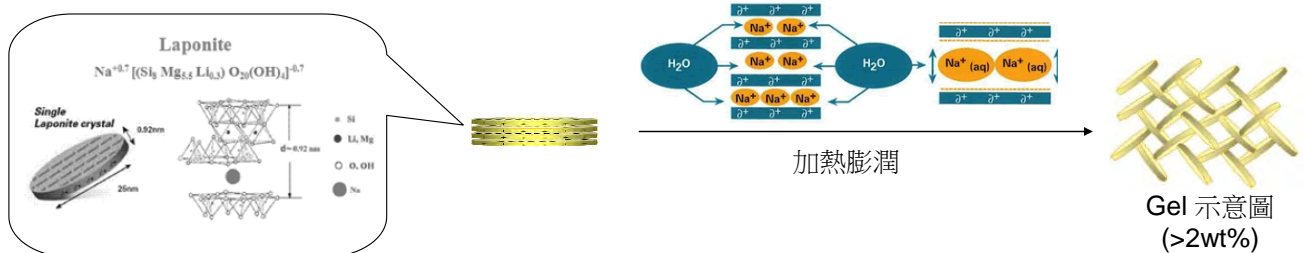
六. 比較不同的分散劑

(一). 比較不同粒徑大小之分散劑(奈米黏土)

1. 黏土本身之片徑越小，越容易因為表面積效應而產生 gel。
2. laponite 以及澱粉在水溶液中之穩定度最好，故選擇此為實驗對象

(二). 不同比例之 Laponite 對於 2 g/l 奈米鐵之穩定性

1. 經由資料搜查發現，Laponite 之負電集中在圓盤中間，圓盤周圍之電荷為正，因此粒子間之靜電力吸引強，當濃度高時，易發生 gel 的現象。而在加入奈米鐵後，因為奈米粒子的高表面積特性，導致粒子與粒子間的接觸面更多，吸引力也更高，所以 gel point 其前至 1wt% 時發生。故以 0.5 wt% 之 laponite 水溶液為實驗對象。



(三). 比較不同分散劑對奈米鐵(2 g/l)之穩定度 (波長 550nm 進行穿透度實驗)

1. 穿透度的結果顯示，在一開始因為奈米鐵分散而阻擋光線的關係，所以穿透度都很低，隨著時間慢慢經過，由於鐵會逐漸沉降，而導致穿透度逐漸上升，相對穩定度越差之分散劑，穿透度上升越快。此實驗可知添加物對奈米鐵之分散穩定度:

0.5wt% laponite > 0.25 wt% laponite > 2 wt% 澱粉 > 1 wt% 澱粉 > 無分散劑

2. 由實驗現象可知，好的奈米粒子懸浮液，在靜置的過程中，不應隨時間而產生大量沉降，將其溶液倒放時，玻壁應為澄清無顆粒殘留。此效果顯示出奈米鐵在懸浮液中具有良好的相對穩定性。

七. 比較奈米鐵與奈米鐵/laponite 之除汙能力及六價鉻殘留率:

- (一). 添加有 laponite 之奈米鐵，其反應速率略為下降，但對於 74.16ppm 之六價鉻污染物，仍可有效去除，使其殘留率已下降至 0.56ppm，但整體而言除汙效果仍不好，也因為水溶液偏鹼性，導致奈米鐵轉化為紅棕色氫氧化鐵，無磁性且無除汙能力。
- (二). 在相同的情況下，因為 laponite 水溶液本身為弱鹼性，故奈米鐵/laponite 其反應後之 pH 值相對於奈米鐵略高一些。

八. 比較不同 pH 值分散液對奈米鐵/laponite 的影響

- (一). 未添加分散劑之奈米鐵靜置兩天後實驗，可發現其聚集現象已經十分明顯，導致反應性較慢，因此第一次添加污染物時，仍為黃綠色，靜置一天後才完全反應完。
- (二). 利用調整 pH 值之 laponite 水溶液(25wt%)來保存奈米鐵(2g/l)，發現即便是放置 4~5 天，顏色仍為黑色奈米鐵(有磁性，有反應性，且未沉降)，並不會氧化變成紅棕色的氫氧化鐵(無磁性，無反應性)，由此可以此複合材料之分散性極佳(未沉澱)，且保存效果良好
- (三). 剛配置好之奈米鐵(未加入分散劑)其除汙力約 663ppm，靜置兩天後下降至 575.2ppm
- (四). 未調整 pH 值前之奈米鐵(2g/l)/laponite 其除汙力約為 74ppm 之間，改良後之除汙力 >878.3ppm，在 873.9ppm 之汙染物下，其殘留率<0.02%，且分散均勻，穩定度高。

柒、結論

- 一. 雖然六價鉻本身就有顏色(酸性時為黃色)，但是在低濃度時(<10ppm)，肉眼卻無法判斷出來，因此我們利用六價鉻與二苯基二胺脲會呈現紫色之反應進行檢量線製作，在極低濃度約 0.1 ppm 之六價鉻中，仍可檢測出，其吸光度 0.079。
- 二. 奈米鐵反應速率極快，未來在現實生活中，並不需要特殊攪拌等方式，即可快速反應。
- 三. 奈米鐵再還原六價鉻反應過程可能在表面會形成一層氧化物(可能為氧化鐵或是氧化鉻)，進而阻擋奈米鐵繼續反應，因此當奈米鐵被氧化物包附住時，也就是反應結束的時候。在尚未完全包覆之前，都是極為有效的還原劑，因此接觸濃度高的六價鉻，反應也要多一些。

- 四. 六價鉻反應會消耗 H^+ ，並產生氫氣和 OH^- ，使一開始 pH 值迅速上升
- 五. 結束反應後溶液 pH 值緩慢的速度下降的原因，應是反應產生之 Fe^{3+} 與水作用產生 H^+
- 六. 添加奈米鐵至 laponite 水溶液中，會因為奈米粒子的表面積效應，導致強大的凡德瓦力，使粒子與粒子間的作用力增多，使 gel point 提早。而添加物對奈米鐵之穩定度:

0.5wt% laponite > 0.25 wt% laponite > 2 wt% 澱粉 > 1 wt% 澱粉 > 無分散劑

- 七. 添加有 laponite 之奈米鐵，雖其反應性略為下降，但對於 74.16ppm 之六價鉻污染物，仍可有效去除，使其殘留率已下降至 0.56ppm，且其分散穩定性相對優異不沉降。
- 八. 此方法除了可應用在水中外，利用黏土本身表面帶有負電荷與土壤(矽酸鹽類)並不會互相吸引，又以本身層狀結構分隔奈米鐵，以避免其大規模聚集沉降，進而推論其在土壤中之遷移率應該會不錯，進而應用在土壤防治之中。
- 九. 未調整 pH 值之複合材料仍有其缺陷，因為在黏土(本身偏鹼性)添加的比例越大，零價鐵似乎會被部分氧化成紅棕色之氧化鐵/氫氧化鐵，而降低其除汙能力。
- 十. 在比例 nano Fe/Cr⁶⁺ : 11.75(w/w)的情況下，空白組(未加入分散劑)之殘留率高達 34.51%，我們所製作之複合材料 pH=6.64 之 laponite_(aq) 仍然具有除汙能力(殘留率<0.02%)，而且所選擇之 pH 值為若酸性，不會造成環境的二次污染。相信在未來去除中重金屬污染更具實用性!

捌、參考資料及其他

- 一. 洪志雄，奈米複合金屬製備及其對土壤/地下水污染整
- 二. 連興隆，奈米零價鐵的應用與原理
- 三. 洪儷璋，以廢鑄鐵還原電鍍廢液中高濃度六價鉻之研究
- 四. 謝榮忠，水中六價鉻含量之測定
- 五. Hsing-Lung Lien，Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles:Catalytic effects of palladium on Hydrodechlorination
- 六. Yu-Ting Wei，Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation:A field case study

【評語】 040819

實驗主題對於環境保護非常有幫助，團隊成員分工合作，充分投入，但實驗結果數據差異頗大，應多做一些實驗，比較能夠呈現統計上的意義。