中華民國第54屆中小學科學展覽會
作品說明書

國中組　化學科

佳作

030218

彙而不費

學校名稱：高雄市立立德國民中學

作者：	指導老師：
國二 蘇邗 國二 郭家豪 國二 張元誠	蕭虹 陳佳琪

關鍵詞：固相費頓試劑、自製即時監控循環儀器

摘要

目前工業上有許多分解有機物質的方法，傳統方法通常使用鐵離子(Fe^{3+})催化過氧化氫(H_2O_2)產生高活性自由基，並利用自由基降解污染物的方法稱為Fenton法。傳統Fenton法當中的鐵離子為液相催化劑，雖然會降解污水，但是通常會留下大量鐵污泥需待處理，造成環境污染。為了避免這個情形發生，本研究將傳統Fenton法中的液相催化劑，改利用聚丙烯酸(PAA)錯合鐵離子形成的固相催化劑，改善鐵離子會隨著降解後的污水排放缺點，並自製即時偵測儀器進行反應。實驗結果顯示，PAA在pH=3時，有較大鐵離子的吸附力，在此條件下進行反應，鐵離子不易脫附，也可減少大量鐵離子耗損，能達到避免氫氧化鐵污泥的污染二度公害，達到最高環保效益，朝向綠色化學邁進。

壹、研究動機

近年來由於環保意識抬頭，許多綠色化學或使用的催化劑也變得熱列討論，尤其近年固相催化劑得到諾貝爾化學獎，這些引起我們的興趣。什麼是固相催化劑呢？我們查尋資料發現，由於經濟及社會的蓬勃發展，產生了大量的工業及民生廢水，其中的有害物質，若不經處理排放，將對環境產生嚴重的危害，例如：前一陣子日月光排放污水事件就是活生生的例子。因此處理污染物成為重要的研究項目，而分解廢水常見的是費頓反應，但其缺點就是需要處理許多鐵污泥，而且鐵離子濃度必須小於 10 ppm 的排放標準的問題。因此，我們試想是否可以將原先的液相鐵離子催化劑變成固相催化劑進行反應，減少污染，所以進行以下的實驗。

貳、研究目的

1. 探討 pH 值、雙氧水及 PAA 對於亞甲藍溶液的吸附情形。
2. 探討 PAA 在不同 pH 值下吸附不同濃度的鐵離子，隨時間的變化情形及最佳條件。
3. 比較鐵離子與 PAA-鐵離子對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件。
4. 探討反應前後 PAA-鐵離子的脫附情形。
5. 自行設計一套循環淨水系統，探討對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件。

參、研究設備及器材

一、器材

燒杯	漏斗	石英管
錶玻璃	刮勺	分光光度儀
量筒	鑷子	研缽與杵
玻棒	滴管	電子秤
塑膠離心管	試管	烘箱
電池閥	pH 測量儀	電路板

二、藥品

亞甲藍溶液液	氯化鐵	硫酸	氫氧化鈉
雙氧水	硫氰化鉀	氯化亞鐵	聚丙烯酸 PAA
鹽酸			

三、相關知識：

(一)染料 (Dye)：

染料污染主要是來自染料工業和使用染料的下游企業的工廠排放，在大多數牽涉洗滌、漂白和染整的紡織工廠中，高色度廢水是其最大的污染源。染料廢水是一類高色度、高化學需氧量 (Chemical oxygen demand，COD) 的廢水，對環境的危害很大。

(二)染料污水的處理方法：

一般的廢水處理可大致區分為三類：**化學處理法**、**物理處理法**、**微生物處理法**。物理處理法如活性碳吸附，其設備成本高，雖可進行回收處理，但是回收亦需高成本。微生物處理法雖成本低，但處理時間較長和效率較差，因為大多數染料之毒性會抑制微生物呼吸而影響其活性，導致不能被生物所分解而降低生物處理效率。所以為改善放流水水質，化學氧化法必須考慮增設高級處理程序如臭氧反應、UV/TiO_2 法、**Fenton 反應**等，以降低放流水中色度與COD。

(三)四氧化三鐵試劑：四氧化三鐵奈米粒子表面的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 對過氧化氫分解有催化作用，可以幫助有效降解有機污染物，製作的成本低、操作簡單，其反應化學式為：$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$。四氧化三鐵奈米粒子作為非均相 Fenton 催化劑，可以避免因為處理過的廢水無法進行鐵離子回收而造成二次污染的困擾。

(四)聚丙烯酸(Polyacrylic acid)：聚丙烯酸由丙烯酸單體直接在水介質中自由基反應聚合而成能與金屬離子、鈣、鎂等形成穩定的化合物，對水中碳酸鈣和氫氧化鈣有優良的分解作用。對二及三價的金屬陽離子有不錯的螯合效果，可吸附金屬陽離子、清除重金屬。

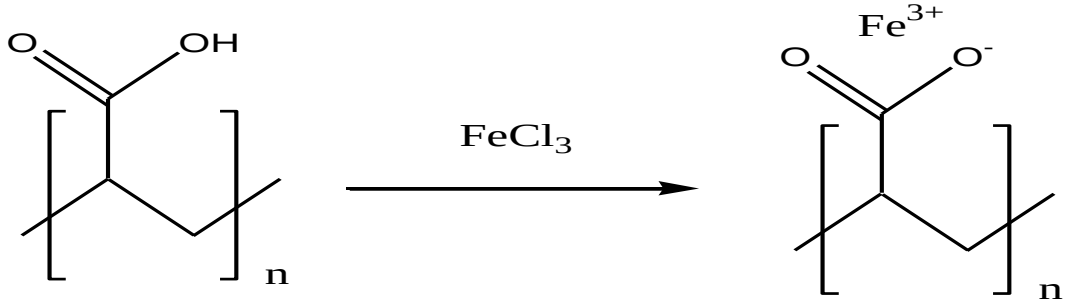


圖 1　聚丙烯酸吸附鐵離子的情形

(五)Fenton 淨水法：1894 年 Henry John Horstman Fenton 發現亞鐵離子/鐵離子催化過氧化氫，產生氧化酒石酸的能力，雖然過氧化氫有很高的氧化力，但活化能過高，需要鐵離子催化，產生高氧化性的氫氧自由基(·OH)，氫氧自由基可分解水中生物無法分解的有機物，將大分子分解為小分子，並破壞發色基團之鍵結，進而降低水體色度。另外，亞鐵離子(Fe^{2+})會氧化成鐵三價離子(Fe^{3+})，與氫氧根(OH^-)結合混凝沉澱，並藉此凝集污染物而排除，但也因此產生大量化學污泥，且液相的鐵離子催化劑會隨降解後污水排除，而環保署公告放流污水中只能含有 10 ppm 的鐵離子，因此還需加入鹼性溶液或凝集劑加以排除。

其反應機制可能為：

$\bullet OH + HR \rightarrow H_2O + R\bullet$

$R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+}$

$R\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + RH$

$\bullet OH + ROH \rightarrow \bullet OR + H_2O$

$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$

$RO_2\bullet + HR \rightarrow HRO_2 + \bullet R$

$HRO_2 + Fe^{2+} \rightarrow \bullet OR + Fe^{3+} + OH^{-}$

$R^{+} + OH^{-} \rightarrow ROH$

$2R\bullet \rightarrow R–R$

此外，Walling 認為三價鐵與過氧化氫也會進行反應：

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OOH + H^{+}$

故上式反應也應納入 Fenton 的反應機制。

(六)影響 Fenton 的因素：

由文獻可知，一般而言，對於 Fenton 試劑與有機化合物氧化能力的影響因素大致上可分為：

A. 三價鐵與亞鐵離子濃度。　　B. 過氧化氫濃度。

C. 溶液於反應時的反應溫度。　　D. 溶液中的 pH 值。

(七)比爾定律(Beer’s Law)：

公式為 $A = \varepsilon * b * c$，其中 ε：莫爾吸收係數(molar extinction coefficient)。A：吸收度，b：樣本瓶寬度(皆為 1 cm)，c：化合物體積莫爾濃度，在已知濃度的情況下可藉吸收度 $A = -\log T$，由測量不同重量百分濃度的溶液，並繪製檢量線，以回推溶液中化合物濃度。

肆、實驗步驟

實驗一、利用分光光度計偵測亞甲藍溶液在不同 pH 值、不同濃度的雙氧水及添加 PAA 的情形下，反應試劑對於亞甲藍溶液的吸附情形

(一)製作亞甲藍溶液的檢量線：

1. 本研究以亞甲藍溶液模擬有機廢液，以微量吸管取0.1%亞甲藍溶液（比重1，亞甲藍分子量319.85）32.0mL，再以去離子水於量瓶中稀釋到總體積為100mL。並配製成濃度為10^{-3} M標準溶液。
2. 將10^{-3} M亞甲藍溶液稀釋成1×10^{-4}M、2×10^{-4}M、3×10^{-4}M、…10×10^{-4}M等濃度，並利用分光光度計，測量波長 λ= 665 nm的吸收度(波長為665nm為亞甲藍溶液中可見光的最高吸收度)，並利用最高吸收峰之吸收度繪製檢量線。

(二)探討不同pH值下，對亞甲藍溶液吸收度的影響：

1. 利用硫酸及氫氧化鈉配置不同pH值的溶液。
2. 利用pH儀，分別將上述溶液的pH值配成pH=3、4、5、6、7、8、9等溶液。
3. 取出5 mL後，並加入1×10^{-3}M的亞甲藍溶液5 mL均勻混和後測量吸收光譜。

(三)探討不同濃度的雙氧水，對亞甲藍溶液吸收度的影響：

1. 配置不同濃度的雙氧水溶液(比重1.13、濃度35%)，各取1mL雙氧水分別加水39mL、395mL配製成1%及0.1%的雙氧水溶液。
2. 將1×10^{-3}M的亞甲藍溶液50 mL加入不同濃度的過氧化氫50 mL均勻混和，取適量以分光光度計測量吸收光譜。

實驗二、探討傳統方法(液相鐵試劑)對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)探討不同pH值對亞甲藍褪色速率的影響

1. 以H_2SO_4或NaOH配製不同pH值3~9的溶液50mL。
2. 以微量吸管固定吸取10^{-2}M $FeCl_3$溶液1mL，加入上述溶液中。
3. 再加入1×10^{-3}M的亞甲藍溶液1mL及1M雙氧水3mL後開始計時，每15秒採集一次數據，在波長665nm下，偵測亞甲藍溶液降解情形。
4. 同上述方法，分別測定pH值=4、5、6、7、8、9等溶液，並於在波長665nm下，偵測亞甲藍溶液降解情形。

(二)探討不同Fe^{3+}濃度對亞甲藍褪色速率的影響

1. 逐次分別加入0.2，0.4，0.6，0.8，1mL的10^{-2} M $FeCl_3$ 溶液到pH=3的溶液。
2. 再加入1×10^{-3}M的亞甲藍溶液1mL及1M H_2O_2溶液3mL後開始計時，每15秒採集一次數據，偵測亞甲藍溶液降解情形。。

(三)探討在 pH=3 情況下，不同鐵濃度與雙氧水濃度對亞甲藍溶液反應的情形。

1. 配製濃度為5×10^{-3}M、1×10^{-3}M、5×10^{-4}M、1×10^{-4}M、5×10^{-5}M的Fe^{3+}溶液。
2. 配製濃度為1M、0.1M、1×10^{-2}M、1×10^{-3}M、1×10^{-4}M的雙氧水溶液。
3. 將上述溶液兩兩混合，並分別加入pH=3的溶液50mL及1×10^{-3}M的亞甲藍溶液1mL，觀察其溶液褪色情形。

(四)製作$[Fe(SCN)]^{2+}$的檢量線：

1. 配製濃度為1×10^{-5}M、2×10^{-5}M、3×10^{-5}M……10×10^{-5}M的$[Fe(SCN)]^{2+}$溶液，並測量波長 $\lambda = 447$ nm 的吸收度，並繪製檢量線。(波長為447nm為硫氰化鐵溶液中可見光的最高吸收度)
2. 將實驗二-(二)，在不同Fe^{3+}濃度的溶液，經亞甲藍反應褪色完後，取出反應後的溶液5mL，再加入2×10^{-4}M KSCN 5mL，以分光光度計定量，了解鐵離子耗損情形。

實驗三、探討固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)探討固相鐵試劑(Fe_3O_4)並對亞甲藍溶液吸附的情形：

1. 取 2.16g的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 與 0.8 g的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 至三頸瓶，以 20 mL 的去離子水溶解。
2. 將溶液加熱到 80℃，以針筒緩緩注入10 mL的8M NH_4OH 溶液，溶液的顏色由橘黃逐漸轉變為黑色膠體溶液。
3. 持續加熱一個小時，靜置冷卻到室溫，利用釹磁鐵將氧化鐵奈米粒子吸至瓶底移除上清液，接著加入 100 mL 去離子水清洗一至兩次。
4. 取1×10^{-3}M的亞甲藍溶液1mL ，加入攪拌溶液進行吸附每5分鐘吸取溶液，以分光光度計定量。

(二)固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液降解的情形：

1. 取1×10^{-3}M的亞甲藍溶液50mL，加入上述固相鐵試劑(Fe_3O_4)，吸附穩定後，先偵測其吸收度。
2. 再加入不同濃度的過氧化氫進行降解反應，觀察在665nm 吸收峰，探討亞甲藍褪色效果。

實驗四、探討 PAA 在不同 pH 值下吸附不同濃度的鐵離子，隨時間的變化情形及最佳反應條件

(一)探討聚丙烯酸(PAA)吸附 Fe^{3+}能力

1. 探討不同時間下，PAA 對 Fe^{3+}吸附的效果
   (1)吸附Fe^{3+}能力測量：將0.5 g PAA加入50 mL $FeCl_3$ 0.1 M溶液，以磁石攪拌器反應5分鐘後抽氣過濾，改變反應時間5、10、15、20分鐘，將濾液加入過量KSCN，形成$[Fe(SCN)]^{2+}$呈血紅色，以分光光度計定量。
   (2)將不同重量PAA加入0.1 M 100 mL氯化鐵溶液中，反應15分鐘，抽氣過濾後烘乾，上述步驟重複4次。
   (3)將KSCN晶體加入濾液，再利用分光光度計測量吸收度，了解PAA吸附Fe^{3+}數量。

2.探討不同 pH 值下，PAA 對 Fe^{3+}吸附的效果

(1)在0.1MFe^{3+}加PAA在不同的酸濃度下進行吸附，並探討在4M～10^{-5}M的酸濃度下，探討其鐵離子的吸附效果及外觀顏色。

(2)取出烘乾後之產物0.1g加入上述之燒杯，並加入1×10^{-3}M亞甲藍溶液1 mL與3mL H_2O_2，比較其降解效果。

3.探討不同 Fe^{3+}離子的濃度下，PAA 對 Fe^{3+}吸附的效果

(1)配製 pH 值=3 溶液，不同濃度的 Fe^{3+} 50mL。

(2)將 0.5g 的 PAA 分別加到不同濃度的 Fe^{3+}，並探討其吸附的外觀及產物的產率。

實驗五、固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)不同 pH 值下，探討固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍溶液降解情形

1.配製 pH 值=3、4、5、6 的 H_2SO_4溶液 50mL

2.各取烘乾後之產物 0.5g 分別加入上述之六個燒杯

3.滴入 1×10^{-3}M 的亞甲藍溶液 1mL

4.加入 1M H_2O_2 3mL 後比較其褪色速率。

(二)探討不同重量固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍褪色速率的影響

1.逐次分別加入0.1，0.2，0.3，0.4，0.5克的固相「PAA-鐵離子」試劑，以H_2SO_4 微量調整pH值為3的溶液50mL，然後倒入100mL小燒杯中。

2.加入1×10^{-3}M的亞甲藍溶液1mL及1M H_2O_2溶液3mL，觀察其褪色情形，每15秒採集一次數據。

實驗六、探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解後鐵離子的脫附情形，以及鐵離子試劑再次利用之可能性

(一)探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解之後，再次利用

1.將0.5 g PAA加入50 mL $FeCl_3$ 0.1 M溶液中，反應15分鐘，形成固相「PAA-鐵離子」試劑試劑，並抽氣過濾後烘乾待用。

2.利用固相「PAA-鐵離子」試劑，加入50mL水中，利用磁石攪拌5、10、15、20分鐘後，再加入KSCN加入濾液，利用分光光度計測量波長 λ= 614 nm的吸收度，了解固相「PAA-鐵離子」試劑在水中是否會脫附。

3.利用固相「PAA-鐵離子」試劑，加入50mL，pH值=3的硫酸水溶液中，利用磁石攪拌5、10、15、20分鐘後，再加入KSCN加入濾液，利用分光光度計測量波長 λ= 614 nm的吸收度，了解固相「PAA-鐵離子」試劑在水中是否會脫附。

4.取0.5g固相「PAA-鐵離子」試劑，加入50mL，pH值=3的硫酸水溶液中，並滴入1×10^{-3}M亞甲藍溶液1 mL與1M H_2O_2 3mL，比較其降解效果。

5. 步驟 4 降解完後，過濾得到濾液及固相「PAA-鐵離子」試劑，並將固相「PAA-鐵離子」試劑再次加入 1×10^{-3}M 亞甲藍溶液 1 mL 與 1M H_2O_2 3mL，再探討其降解速率，重覆數次，觀察亞甲藍溶液降解情形。

(二)探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解後，鐵離子的脫附情形

1. 將上述每一步驟的濾液，在反應後吸取 2mL 並再加入 KSCN 形成血紅色的$[Fe(SCN)]^{2+}$。
2. 以分光光度計定量，了解每一次的鐵離子耗損情形(波長= 447nm)。

實驗七、自行設計一套循環淨水系統，探討儀器的可行性

(一)儀器的製作

1. 「自製比色管」(利用玻璃管、LED 燈、光敏電阻)，作為污水即時偵測系統
2. 利用「電路板」進行控製雙氧水槽的進水時機及流速控製。
3. 利用抽水馬達進行製作污水的循環系統。
4. 我們為了方便清洗的問題，我們製作水電分離裝置，並製作微型方便攜帶的儀器。

(二)製作亞甲藍溶液的檢量線：

1. 將1×10^{-3}M 亞甲藍溶液，在10mL 量瓶中以1/10，2/10，3/10，4/10，5/10，6/10，7/10，8/10，9/10的比例稀釋，置入比色槽中，以最佳的LED燈下，進行電阻值的測量。

(三)利用自製儀器，探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解的效果

1. 於循環系統的燒杯中並加入 300mL、1M 的亞甲藍溶液，配製成 pH=3 之溶液，並加入雙氧水後，並偵測其褪色情形。

(四)自製儀器在不同pH值下亞甲藍溶液降解情形

1. 利用自製儀器並放入的0.5g固相「PAA-鐵離子」試劑。
2. 配製 pH 值=3、4、5、6H_2SO_4溶液四杯，加入 1×10^{-3}M 的亞甲藍溶液後，再加入配製好相同 pH 值的 H_2O_2溶液 5 %，探討亞甲藍溶液降解的情形。

伍、實驗結果與討論

實驗一、利用分光光度計偵測亞甲藍溶液溶淺在不同 pH 值、不同濃度的雙氧水及添加 PAA 的情形下，反應試劑對於亞甲藍溶液的吸附情形

(一)製作亞甲藍溶液的檢量線：

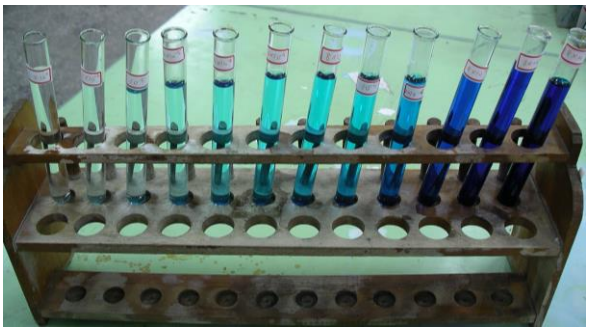


圖2　不同濃度的亞甲藍溶液

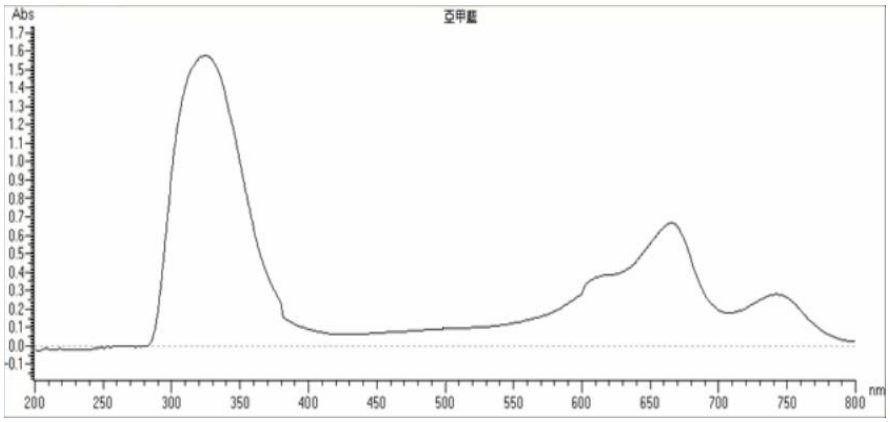


圖3 亞甲藍溶液的吸收光譜

(得知亞甲藍溶液液濃度在 10^{-5}M 時最大吸收波長為 665nm，實驗皆使用固定波長 665nm)

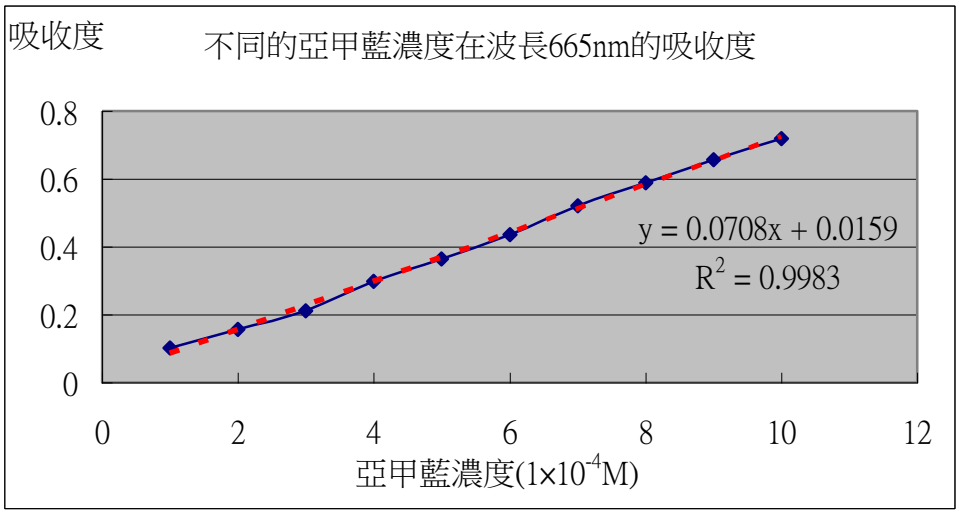


圖4　亞甲藍溶液濃度的檢量線

(二)探討不同pH值對亞甲藍溶液吸收度的影響：

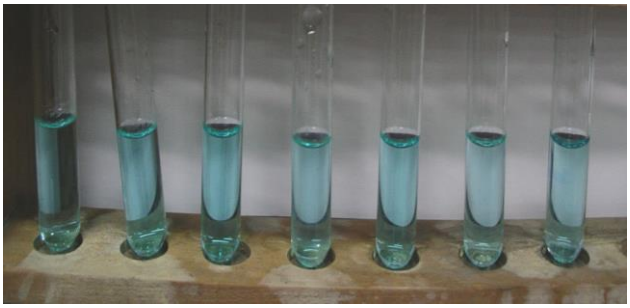


圖5 亞甲藍溶液在不同pH值下的顏色(依序為pH=3、4、5、6、7、8、9溶夜)

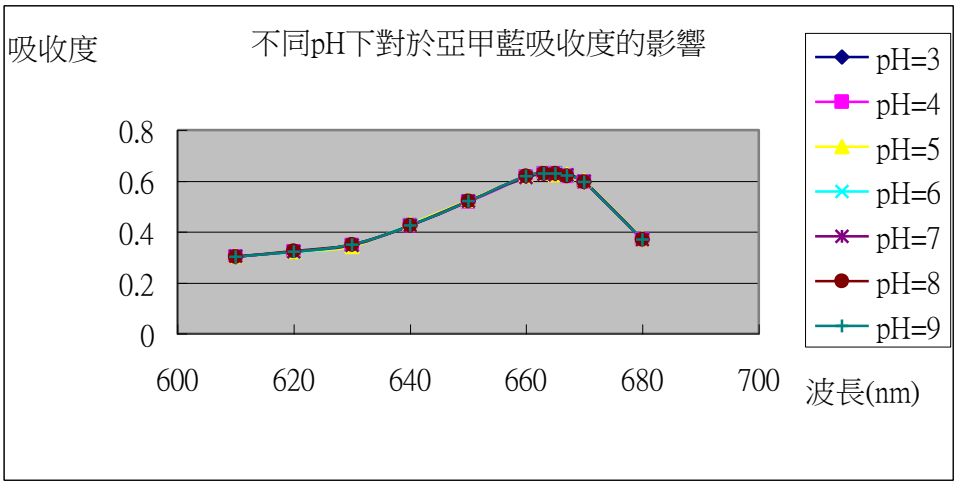


圖6 不同酸鹼值對亞甲藍溶液的吸收度並不會造成影響(依序為pH=3、4、5、6、7、8、9)

(三)探討不同濃度的雙氧水對亞甲藍溶液吸收度的影響

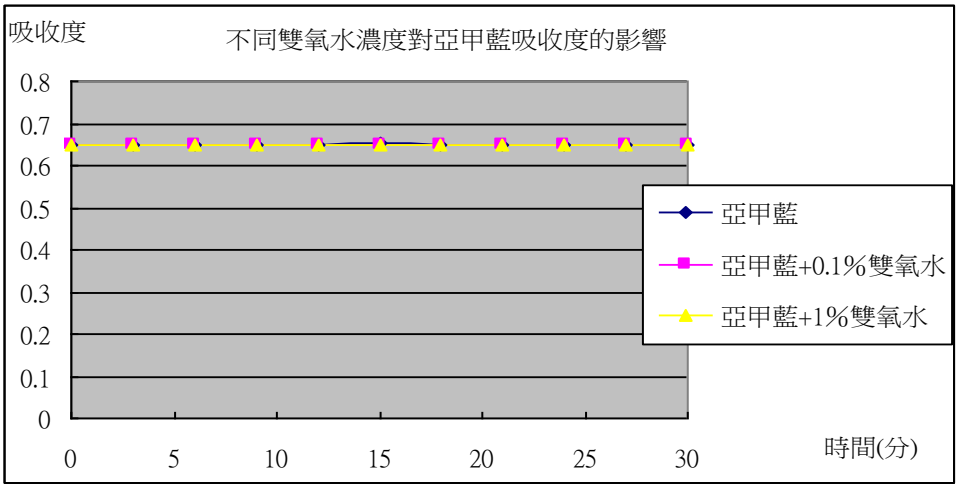


圖 7　不同濃度雙氧水濃度對亞甲藍溶液的吸收度並不會造成影響

結果與討論：

1. 不同濃度亞甲藍溶液的吸收光譜發現，其可見光最高的吸收峰在波長為665nm處。因此，我們下面進行降解的實驗，所需偵測亞甲藍溶液的波長就以665nm為主。
2. 亞甲藍溶液濃度的檢量線為，吸收度 = 0.0708 ×[亞甲藍溶液濃度×10^4] + 0.0159。
3. 通常很多的染料或是試劑會因pH值改變會有明顯的顏色變化。因此，我們將亞甲藍溶液試劑加入到不同的pH值溶液，結果發現，pH值=3-9之間的酸鹼性不會對亞甲藍溶液的吸收度造成變化。
4. 為了解亞甲藍溶液在過氧化氫溶液中是否會形成氧化態造成定量誤差，我們分別加入不同濃度的雙氧水，結果發現在還沒加入鐵離子前，亞甲藍溶液的吸收光譜(波長=665nm)，不隨時間改變，表示過氧化氫不會對亞甲藍溶液造成影響。

實驗二、探討傳統方法(液相鐵試劑)對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)探討不同pH值對亞甲藍褪色速率的影響

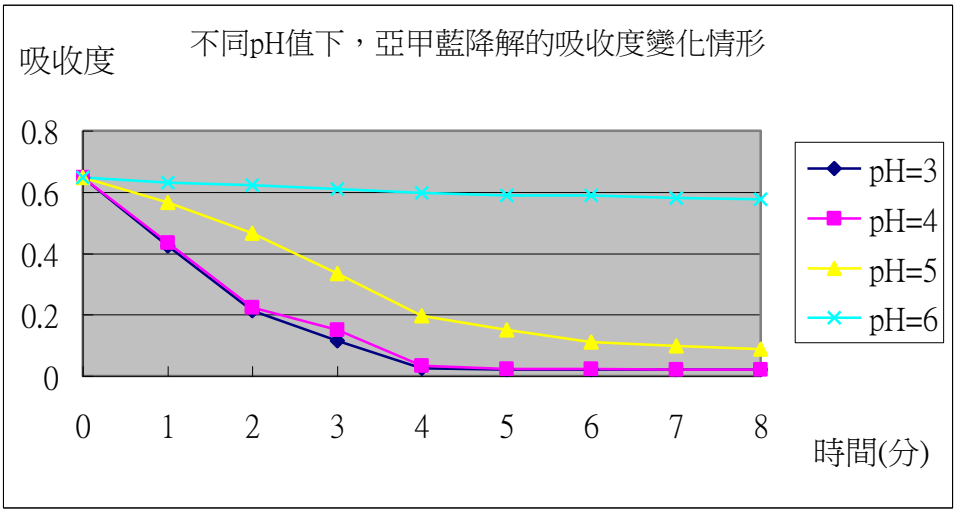


圖 8　在液相鐵催化下，不同 pH 值對亞甲藍溶液濃度的變化情形

(二)探討不同Fe^{3+}濃度對亞甲藍褪色速率的影響

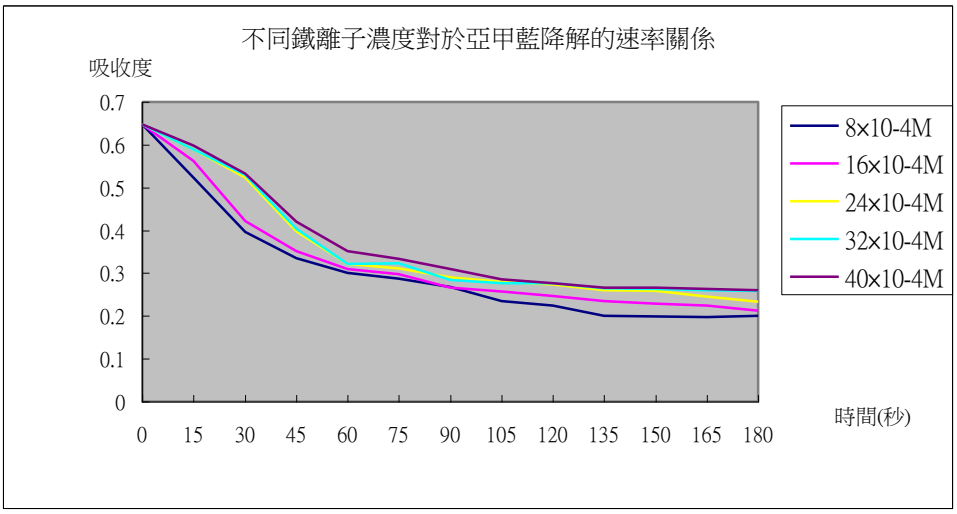


圖 9　pH=3 下，不同的鐵離子濃度下，亞甲藍溶液濃度的變化情形

(三)探討在 pH=3 情況下，不同鐵濃度與雙氧水濃度對亞甲藍溶液反應的情形。

表 1　pH=3 情況下，不同鐵濃度與雙氧水濃度對亞甲藍溶液反應的情形

[雙氧水] / [Fe^{3+}]	1M	0.1M	1×10^{-2}M	1×10^{-3}M	1×10^{-4}M
5×10^{-3}M	溶液呈**黃褐色**，產生氣泡，無法有效褪色	溶液呈**黃褐色**，產生氣泡，無法有效褪色	溶液呈**黃褐色**，有效褪色	溶液呈**黃褐色**，有效褪色	溶液呈**淡黃色**，有效褪色
1×10^{-3}M	溶液呈**黃褐色**，產生氣泡，無法有效褪色	溶液呈**黃褐色**，有效褪色	溶液呈**黃褐色**，有效褪色	溶液呈黃色，有效褪色	溶液呈**無色**，有效褪色
5×10^{-4}M	溶液呈**黃色**，無法有效褪色	溶液呈**黃色**，有效褪色	溶液呈**黃色**，有效褪色	溶液呈黃色，有效褪色	溶液呈**無色**，有效褪色
1×10^{-4}M	溶液呈**黃色**，有效褪色	溶液呈**黃色**，有效褪色	溶液呈**黃色**，有效褪色	溶液呈**淡黃色**，有效褪色	溶液呈**無色**，有效褪色
5×10^{-5}M	溶液呈**淡黃色**，有效褪色	溶液呈**淡黃色**，有效褪色	溶液呈**淡黃色**，有效褪色	溶液呈**無色**，有效褪色	溶液呈**無色**，有效褪色

(四)製作$[Fe(SCN)]^{2+}$的檢量線

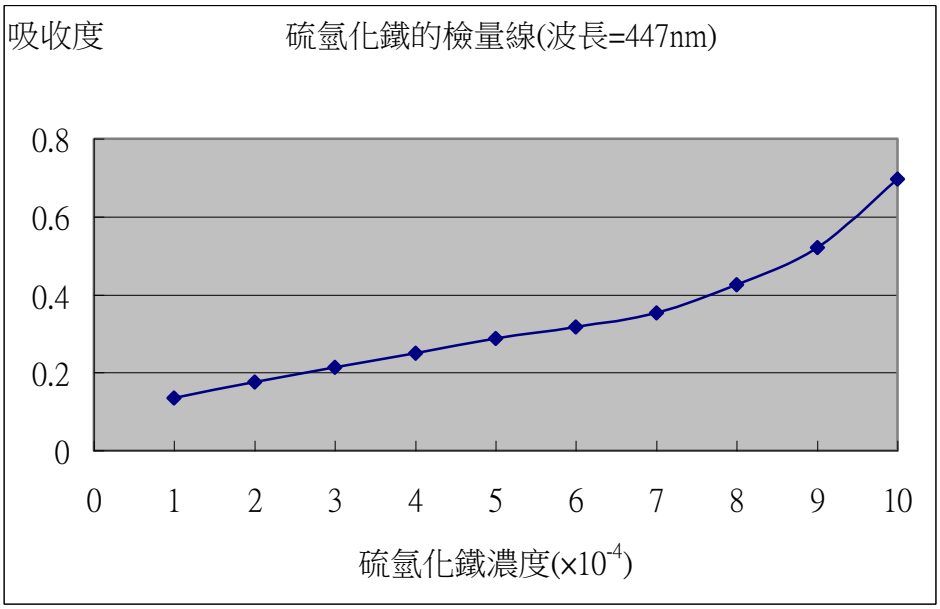


圖 10　硫氰化鐵溶液的檢量線

表 2　pH=3 情況下，不同鐵濃度在反應前後，其吸收度的差異

[Fe^{3+}]	5×10^{-4}M	4×10^{-4}M	3×10^{-4}M	2×10^{-4}M	1×10^{-4}M
反應前	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.312**	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.275**	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.217**	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.186**	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.137**
反應後	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.217**	溶液呈**淡黃色** **吸收度 0.103**	溶液呈**無色** **吸收度 0.056**	溶液呈**無色** **吸收度 0.045**	溶液呈**無色** **吸收度 0.043**

結果與討論：

1. 在液相鐵試劑催化下，亞甲藍溶液降解最佳反應條件在pH=3～4之間。
2. 當進行液相鐵試劑催化時，加入鐵離子後並無馬上降解，等加入過氧化氫後降解速率明顯提高。
3. 在不同的氯化鐵溶液濃度時，降解速度最快的為8×10^{-4}M，表示當鐵離子濃度增加時，降解速率不一定變快。
4. 根據以上的實驗推測：鐵離子在催化過氧化氫時除可進行降解污染物反應外，當鐵離子濃度過高，溶液容易成褐黃色，而當鐵濃度為5×10^{-3}M時，褪色效果比其他濃度來得差。
5. 當雙氧水濃度太濃，容易促進自身結合生成氧氣反應。在鐵濃度也較高的情況下，由於催化造成自由基產生過快，自由基太多容易自我結合而失去作用，反而不利污染物降解。
6. 由表1及表2可知，在進行亞甲藍降解時，溶液的顏色由原先亞甲藍及鐵離子混色，當亞甲藍褪色後，溶液應該呈現淡黃色，但結果顯示，我們發現溶液易呈無色，表示鐵離子可能會形成氫氧化鐵而沉澱於溶液，經文獻查證，當鐵離子形成氫氧化鐵時，會降低降解的反應效果。

實驗三、探討固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)探討固相鐵試劑(Fe_3O_4)並對亞甲藍溶液吸附的情形：

固相鐵試劑(Fe_3O_4)	固相鐵試劑(Fe_3O_4)利用磁鐵吸附效果

圖11　　固相鐵試劑(Fe_3O_4)

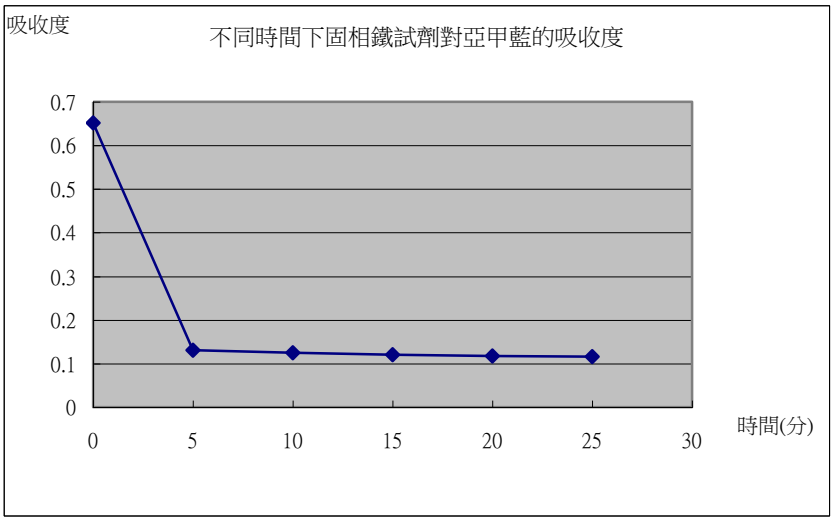


圖12　固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液吸附的情形

(二)固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液降解的情形：

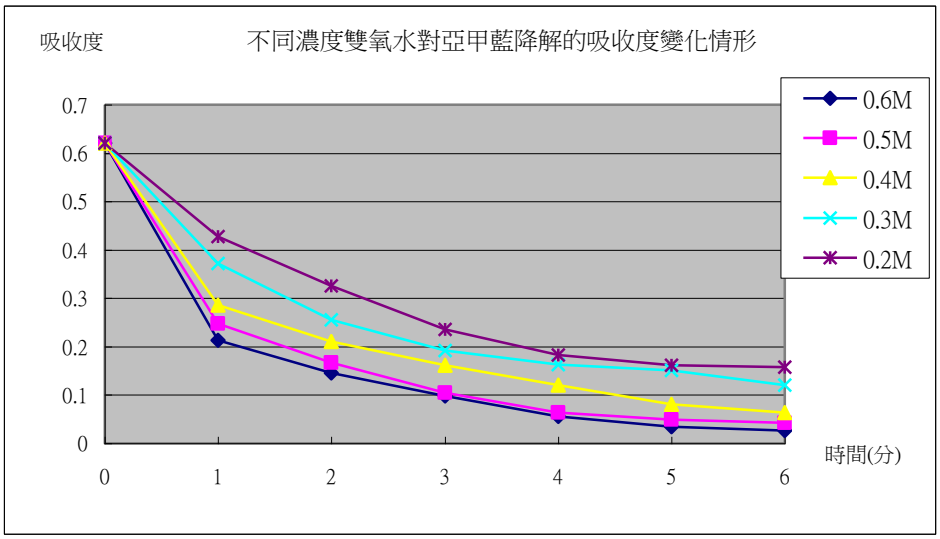


圖13　不同雙氧水濃度下，固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液降解的情形

結果與討論：

1. 我們利用固相鐵試劑(Fe_3O_4)進行亞甲藍溶液的降解實驗中，我們發現固相鐵試劑(Fe_3O_4)對亞甲藍溶液會有兩種反應：
   (1)固相鐵試劑(Fe_3O_4)在水溶液中會先吸附亞甲藍，而降低亞甲藍溶液的吸收度，
   (2)在加入雙氧水的情形下，固相鐵試劑(Fe_3O_4)仍可對亞甲藍進行降解。
2. 實驗結果顯示，固相鐵試劑(Fe_3O_4)可以在 0.4M 以上的雙氧水濃度才可以有效降解亞甲藍濃度，表示其催化所需要的雙氧水濃度較傳統費頓(液相鐵試劑)反應來得高。
3. 利用固相鐵試劑(Fe_3O_4)在進行費頓反應時，鐵離子不易產生沉澱，且可以用強力釹磁鐵進行吸收回覆再利用，且不具有排放問題。

實驗四、探討 PAA 在不同 pH 值下吸附不同濃度的鐵離子，隨時間的變化情形及最佳反應條件

一、探討聚丙烯酸(PAA)吸附 Fe^{3+}能力

(一)探討不同時間下，PAA 對 Fe^{3+}吸附的效果

圖 14　PAA 吸附鐵離子後所形成的固相「PAA-鐵離子」試劑

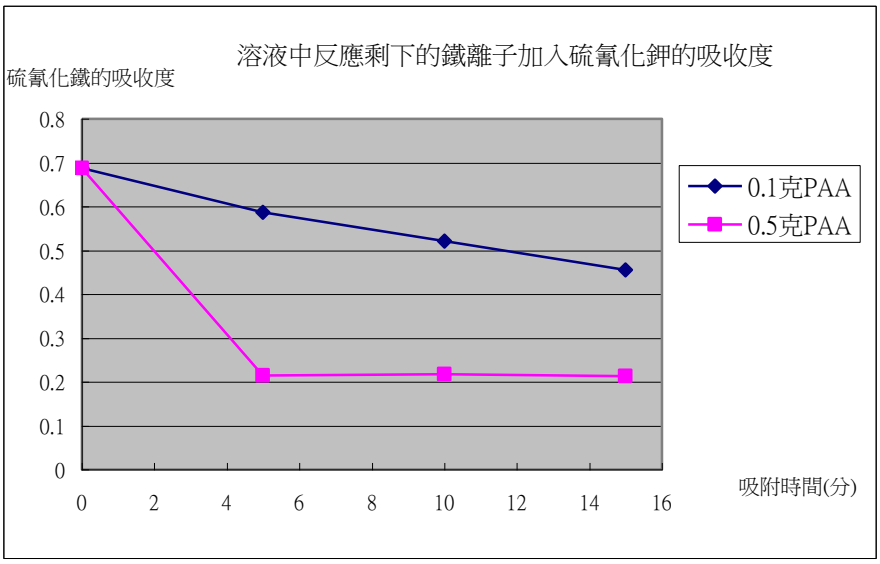


圖 15　加入不同重量的 PAA 於 0.1M $FeCl_3$溶液後，在不同的吸附時間下，吸取溶液中剩餘鐵離子的濃度，並加入硫氰化鉀後，偵測其吸收度的變化情形

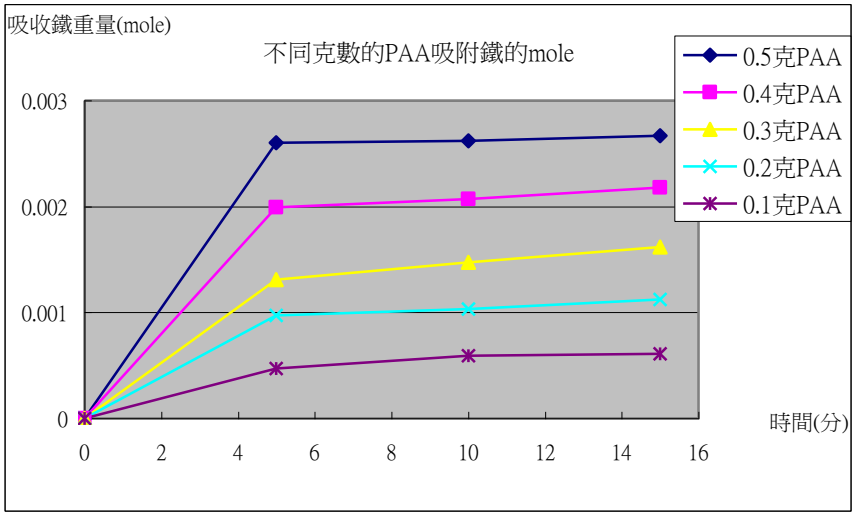


圖 16　加入不同重量的 PAA 於 0.1M $FeCl_3$ 溶液後，在不同的吸附時間下所吸附鐵離子的含量

結果與討論：

1. 聚丙烯酸(PAA)，藉由解離後產生的羧酸基(R-COO-)電荷互斥，並與水形成氫鍵，造成大幅的膨脹，在與鐵離子錯合後，鐵離子與羧酸基(R-COO-)的結合能力大於水，所以 PAA 吸附鐵離子後不會大幅膨脹。
2. 隨著 PAA 的重量增加，可以吸附的鐵離子約略成一個正相關，表示在固定量的 PAA 可吸附鐵離子。
3. 為了確保鐵離子對於 PAA 是屬於化學螯合，而不是物理吸附，我們將乾燥的 PAA-Fe^{3+}顆粒反覆以去離子水沖洗，並且將洗過的溶液，加入硫氰化鉀。結果洗過的溶液並沒變成血紅色，經由光譜得知並無吸收的現象，表示 PAA 螯合鐵離子不會被去離子水沖走，因此即可以作為固相催化劑做為後面的反應。
4. PAA 吸附鐵離子隨時間的變化曲線可知道，0.5 克的 PAA 在吸附 0.1M 的氯化鐵，在 5 分鐘內即可完成反應，表示此反應效果極快。
5. 由於費頓反應通常在酸性環境下進行實驗，所以接下來我們進行在不同 pH 值下，其 PAA 吸附鐵離子的效果。

(二)探討不同 pH 值下，PAA 對 Fe^{3+}吸附的效果

表 3　0.1M 氯化鐵加入 0.5 克的 PAA 在對不同濃度的[H^+]下，其 PAA 對鐵離子的吸附情形

[H^+]	4M	3M	2M	1M	10^{-1}M	10^{-3}M	10^{-5}M
顏色	白	白	淡白	淡黃	褐	褐	褐
鐵離子吸附率（%）	1.3	2.4	8.1	50.2	60.2	82.1	83.5

表 4 在 pH 值 2.0-4.5 下，0.1M 氯化鐵加入 0.5 克的 PAA 形成的產物重量，並加入雙氧水及亞甲藍溶液後，亞甲藍溶液的褪色情形

pH 值	PAA 螯合 Fe^{3+} 後的外觀	產物質量(g)	濾液顏色	亞甲藍溶液液褪色速度
2.0	紅棕色粉末	0.79g	澄清透明	沒有褪色
2.5	紅棕色粉末	0.84g	澄清透明	沒有褪色
3.0	紅棕色粉末	0.91g	澄清透明	褪色次之
3.5	紅棕色粉末	0.92g	澄清透明	褪色最快
4.0	紅棕色粉末	0.87g	澄清透明	褪色次之
4.5	紅棕色粉末	0.88g	澄清透明	褪色次之

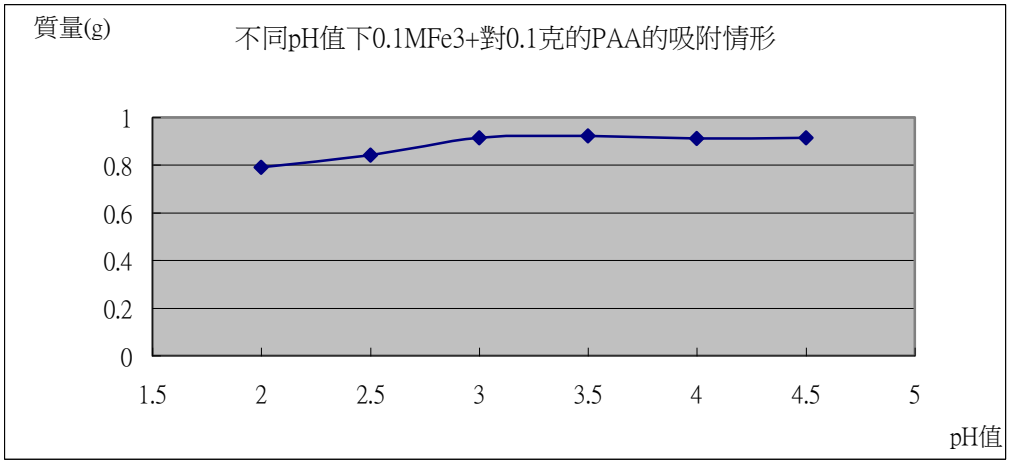
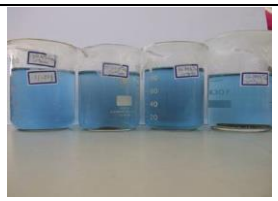
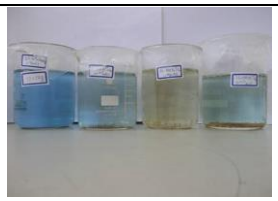
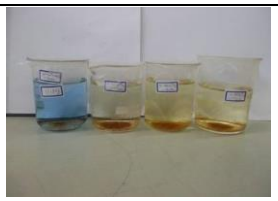


圖 17　pH=3 以上的情況下，PAA 對鐵離子有較大的吸收

表 5 圖中溶液由左到右為分別為 pH=2.5、3、3.5、4 下，利用 PAA-鐵離子試劑加入雙氧水及亞甲藍溶液後，亞甲藍溶液隨時間變化的褪色情形

反應時間	0 分	3 分	6 分	9 分
溶液中的情形				

結果與討論：

1. 酸性越高，越不利 PAA 對於鐵離子的螯合反應。在 pH 高於 3 以上時，此時 PAA 對於鐵離子的螯合能達到一個穩定值，表示在 pH 高於 3 以上時，酸的濃度不會影響到 PAA 對於鐵離子螯合。
2. 為了確保固相催化劑是否能有效進行亞甲藍溶液的褪色反應，因此在 pH=2.5～4.0 下，加入過氧化氫進行反應，結果發現其褪色效果良好，表示固相「PAA-鐵離子」試劑能有效進行催化。

(三)在 pH=3 下，0.5g 的 PAA 對不同濃度 Fe^{3+}的吸附效果

表 6 在 pH 值=3 下，0.5g 的 PAA 分別吸附不同濃度的 Fe^{3+}離子溶液後的情形

$[Fe^{3+}]$(M)	PAA 吸附 Fe^{3+}後的產物外觀	產物質量(g)	濾液顏色
10^{-1}	紅棕色粉末	1.25	土黃色
10^{-2}	焦糖色薄膜	1.21	橘色
10^{-3}	淡膚色薄膜	0.86	透明

$[Fe^{3+}]$	10^{-2} M	10^{-3} M	純水
產物及濾液			
產物外觀	紅棕色粉末	淡膚色薄膜	無色膠狀
濾液顏色	土黃色	無色	無色

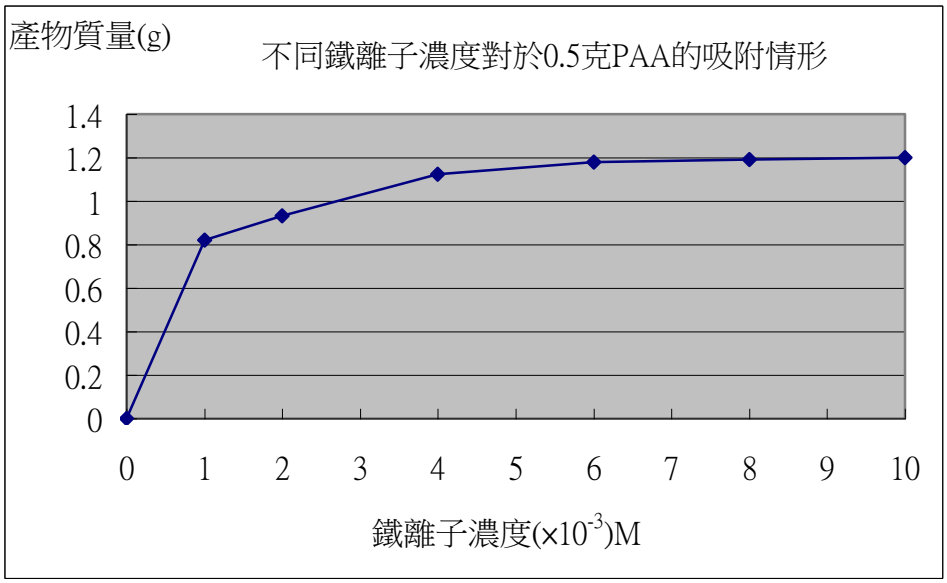


圖 18 0.5g PAA 在鐵離子濃度大於 8×10^{-3}M 後其產物質量達一穩定值

結果與討論：

1. 由於上述實驗，我們發現在 pH 值大於 3 以上時，不會對 PAA 吸附鐵離子造成影響，而且在 pH=3 時，PAA 吸附鐵離子的固體催化劑有很好的效果.
2. 我們在 pH=3 之下，進行不同鐵離子濃度對 0.5 克的 PAA 進行吸附，結果在 8×10^{-3}M 氯化鐵的濃度下，即可達到完全吸附。

實驗五、固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍溶液降解的情形及最佳反應條件

(一)固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解情形

1. 不同 pH 值下，探討固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍溶液降解情形

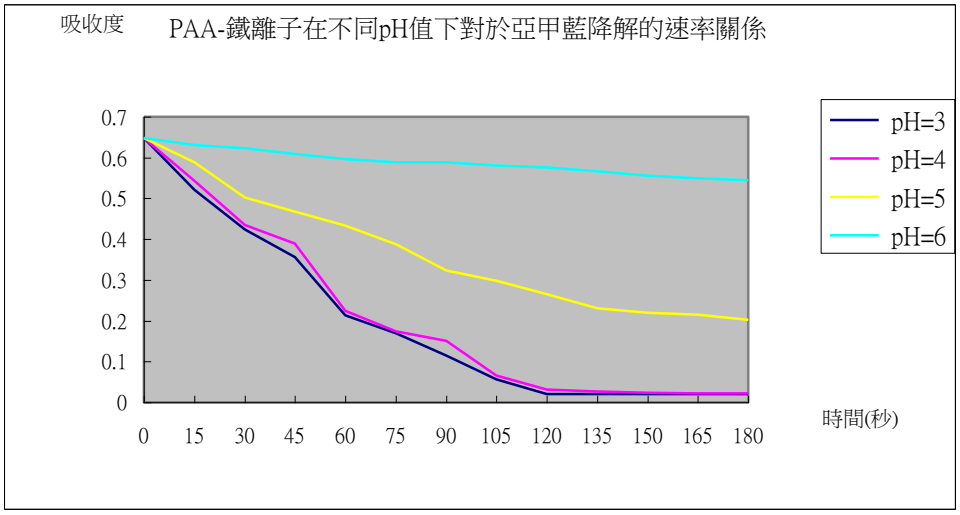


圖 19　固相鐵離子催化下，不同 pH 對亞甲藍溶液濃度的變化情形

2. 探討不同重量的固相「PAA-鐵離子」試劑對亞甲藍褪色速率的影響

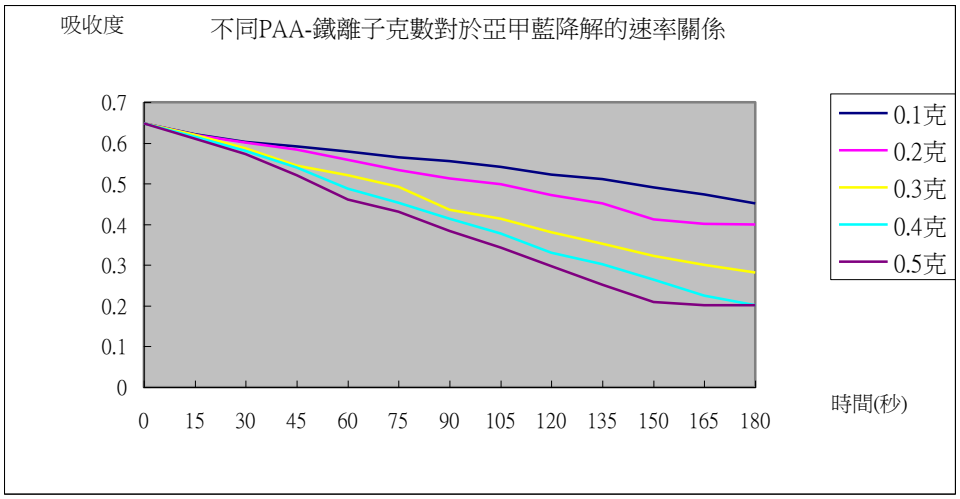


圖 20　在 pH=3 時，不同重量的固相「PAA-鐵離子」試劑催化下，亞甲藍溶液濃度的變化情形

結果與討論：

1. 在固相「PAA-鐵離子」試劑的催化下，反應仍在 pH=3-4 有較佳的反應條件，表示酸鹼值會影響過氧化氫形成氫氧根自由基的機制。
2. 在固相「PAA-鐵離子」試劑的催化下，其反應速率會隨著固相「PAA-鐵離子」試劑的克數增加而加快，但反應的時間則較液相鐵離子的催化慢一些，據推測可能為固相催化需要考慮接觸面的問題。

實驗六、探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解後鐵離子的脫附情形，以及鐵離子試劑再次利用之可能性

(一)探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解後，再次利用可能性

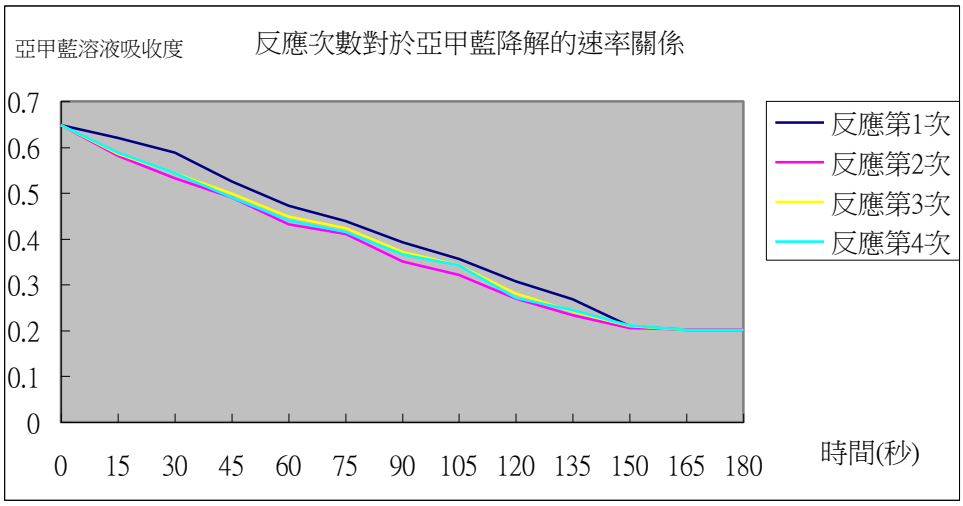


圖 21　在重新加入亞甲藍溶液及雙氧水下，反應次數對亞甲藍溶液濃度的變化情形

(二)探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解後，鐵離子脫附情形

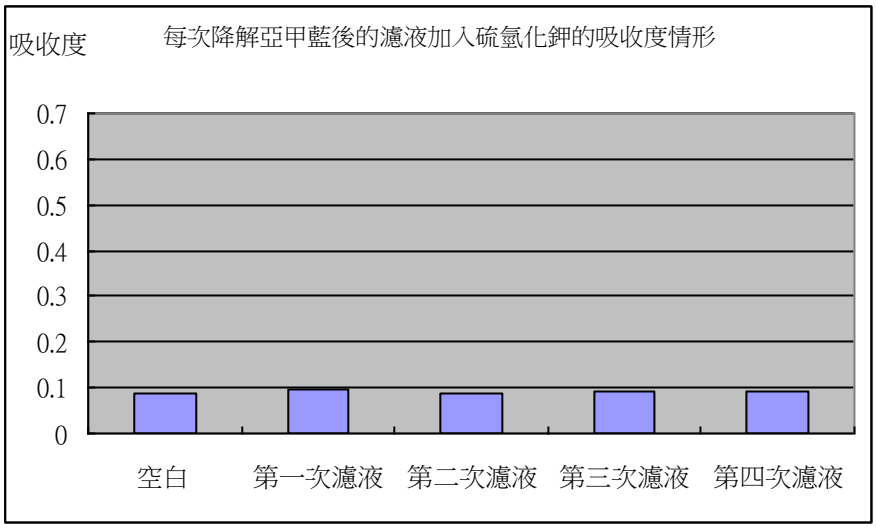


圖 22　重新加入亞甲藍溶液及雙氧水下，反應次數對鐵離子的脫附情形

結果與討論：

1. 傳統 Fenton 法中液相鐵離子催化劑會隨降解後污水排出的，造成催化劑的浪費，經本實驗合成的固相「PAA-鐵離子」試劑，經重覆性實驗發現，反應速率不會隨著反應次數而有降低的現象。
2. 在多次反應下，探討鐵離子在反應過程中是否會有脫附情形，結果發現，在反應後的濾液加入硫氰化鉀後，經由光譜實驗後，發現並無鐵離子脫附情形，表示固相「PAA-鐵離子」試劑在反應過程中亦不易脫附，為十分穩定之固相催化劑。

實驗七、自行設計一套循環淨水系統，探討儀器的可行性

(一)儀器的製作

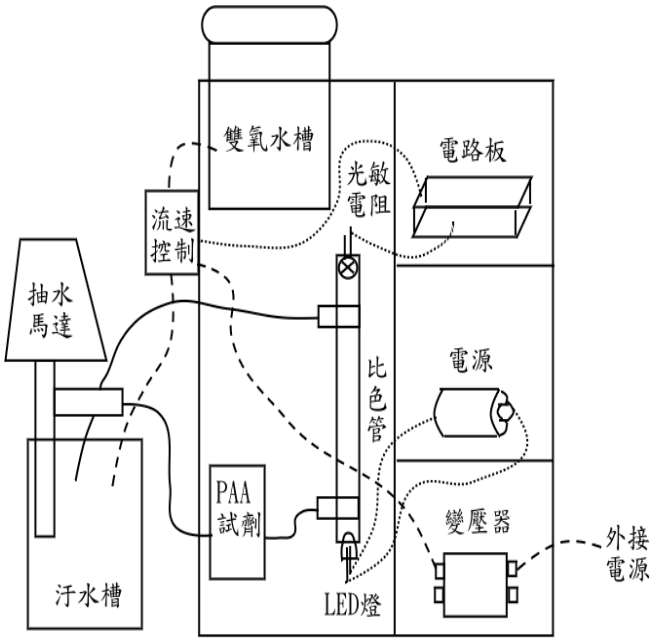


圖 23 儀器示意圖

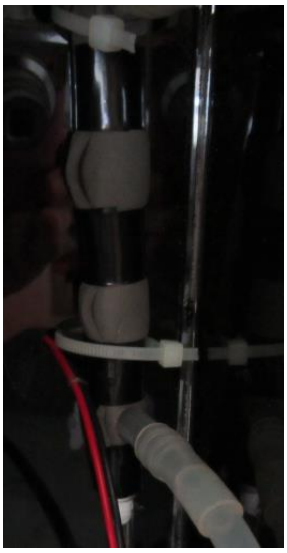
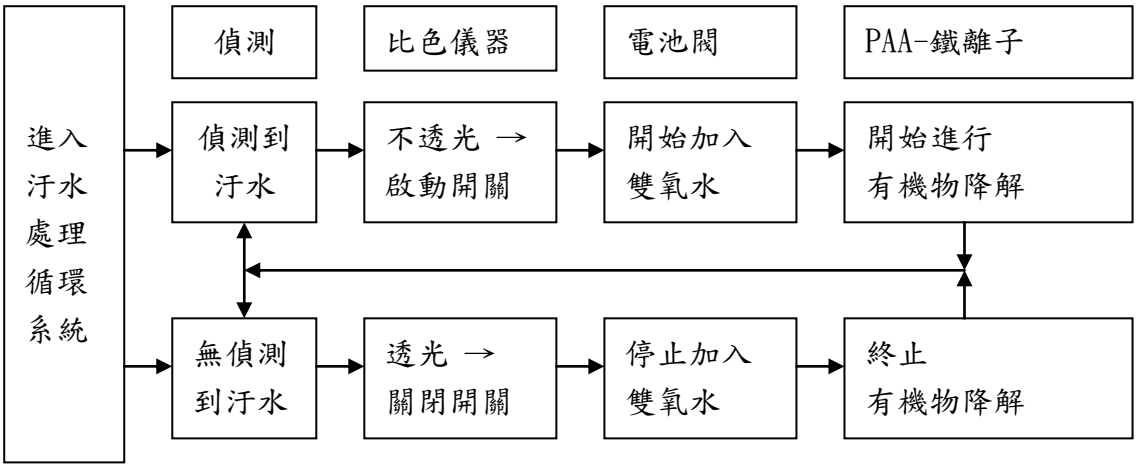


圖 24 比色管

圖 25 污水槽



結果與討論：

1.「自製比色管」(利用玻璃管、LED 燈、光敏電阻)，作為污水即時偵測系統

2.利用抽水馬達進行製作污水的循環系統。

3.我們為了方便清洗的問題，我們製作水電分離裝置，並製作微型好攜帶的儀器。

(二)製作亞甲藍溶液的檢量線：

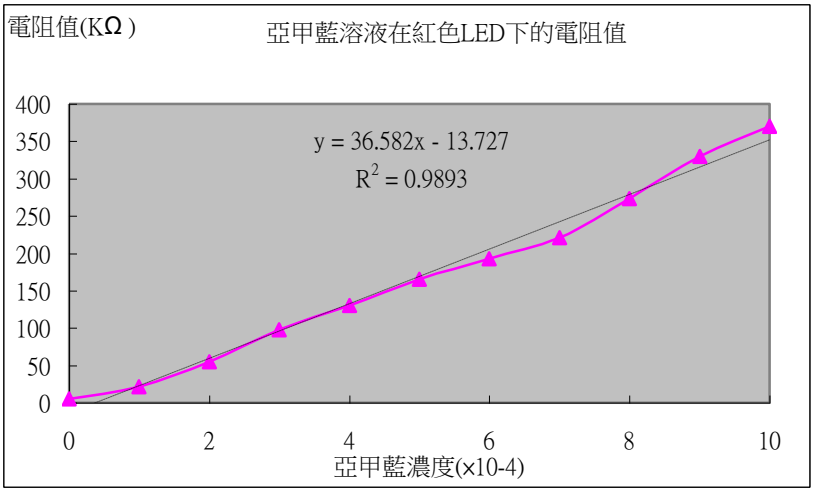


圖 26 亞甲藍溶液自製儀器紅色 LED 下的電阻值

(三)利用自製儀器，探討利用固相「PAA-鐵離子」試劑催化過氧化氫法對亞甲藍溶液降解的效果

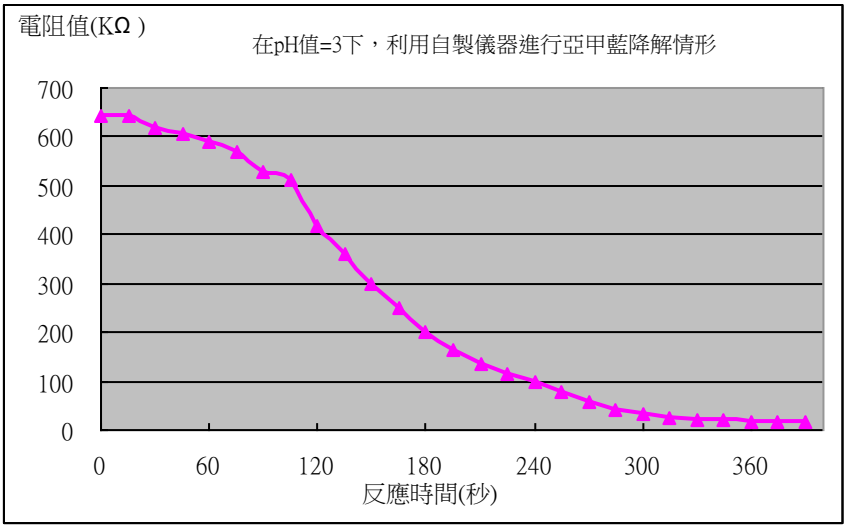


圖 27 在 pH 值=3 下，利用自製儀器進行亞甲藍溶液降解情形

（四）自製儀器在不同pH值下亞甲藍溶液降解情形

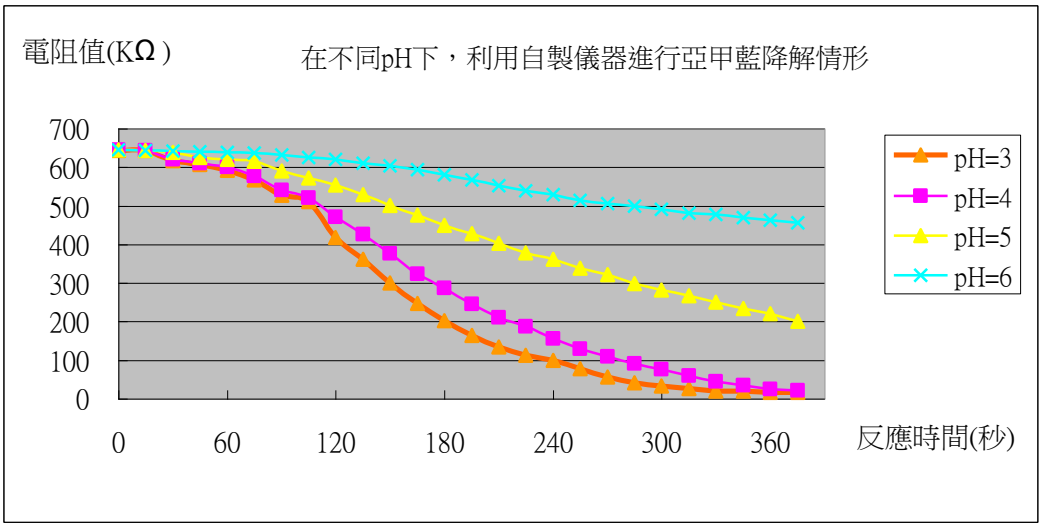


圖 28 在不同 pH 下，利用自製儀器進行亞甲藍溶液降解情形

結果與討論：

1. 我們進行本儀器的即時偵測系統，並利用亞甲藍溶液的檢量線(電阻值 = 36.582×[亞甲藍溶液濃度] - 13.727)，製作電路圖控制雙氧水的導入，當偵測到亞甲藍溶液濃度存在，即電阻值大於 20KΩ時，即通過繼電器，進行雙氧水的導入，配合固相「PAA-鐵離子」試劑，進行亞甲藍溶液的降解，以達到用量節省的目的。
2. 我們所製作循環系統，反應過程中約在 5 分鐘左右即可完全反應。
3. 在不同 pH 下，仍以 pH 值=3-4 有較佳的催化效果。

陸、結論

一、傳統Fenton法，添加過多的鐵離子將造成降解效率下降，而且會產生氫氧化鐵，降低反應速率的問題，而經PAA螯合Fe^{3+}下，在pH超過3以上時，其穩定度佳，在反應過程中也不易有脫附的情形。

二、比較傳統Fenton法的液態鐵試劑，PAA螯合Fe^{3+}的固相催化劑，反應仍可在5分內完成，在3分鐘後便能有降解率達到90%的效果。

三、比較另一種固相催化劑Fe_3O_4，雖然固相催化劑Fe_3O_4可以有效降解亞甲藍，且無排放污染的問題，但其反應機制有吸附及降解兩種都必需考慮，而偵測時需以強力的釹磁鐵吸附後，方能偵測，產生無法進行即時偵測的問題。

四、傳統Fenton法中的液相鐵離子在降解後會隨污水排出的缺點，而在固相「PAA-鐵離子」試劑方法中可以有效吸降鐵離子，並無排放污染的問題，不需傳統Fenton法在最後加入鹼性溶液以排除過多鐵離子的問題，節省該技術複雜度及操作難度。

五、因此鐵離子螯合後，在 pH=3-4 下有最佳的反應條件，經反應後也觀測不到產生氫氧化鐵的問題，試劑有很高的穩定度，能有效節省鐵離子的消耗，並維持降解效率，且相對於另一種固相催化劑 Fe_3O_4，我們利用自製即時偵測循環系統，可以進行即時偵測等優點。

六、我們自製即時偵測循環系統，除提供固相「PAA-鐵離子」試劑表面的接觸性，更能有效節省過氧化氫的用量，達到藥品節省及環保特性。

柒、參考資料

一、Fenton H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in presence of iron". *J. Chem. Soc., Trans.* 1894, 65, 899－911.

二、Barbusiński, K. "Fenton Reaction－Controversy concerning the chemistry"*Ecological Chemistry and Engineering* 2009, 16(3), pp 347－358.

三、.FENTON 法應用於處理染料廢水之研究”，秦興國，大同大學化學工程學系專題研究報告，民國九十二年。“

四、磁性氧化鐵奈米粒子應用於降解有機染料與檢測三磷酸腺苷”，中山大學碩士論文，吳素媚，民國一百零二年。

五、2010 台灣國際科學展覽會-應用吸水高分子螯合重金屬離子及奈米銀的製備

六、維基百科 http://en.wikipedia.org/wiki/Fenton%27s_reagent

【評語】030218

本作品係利用 PAA-鐵離子製成固相催化劑，用以改良液相法的 Fenton 試劑去除水中有機汙染物，以亞甲藍溶液當分析物，並以自製的自動化監測設備探討其功效，有其創意性。