

# 2020 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200011

參展科別 環境工程

作品名稱 改良鐵氧體法利用配體去除含鉻廢水

得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 國立新竹女子高級中學

指導教師 戴孟倫

作者姓名 劉冠伶、黃佩怡

關鍵詞 鐵氧體法、六價鉻、螯合配體

## 作者簡介



我們是劉冠伶和黃佩怡，目前就讀於國立新竹女子高級中學三年級。很高興有這次的機會可以來到國際科展的舞台。利用化學工程改善環境是我們的共同興趣，也在這次的科展報高中學習到很多東西。這也是我們第一次自己設計實驗、討論研究結果等。感謝一路上幫助過我們的老師還有研究科展的夥伴。

## 摘要

鐵氧體是一種有特定晶體結構的複合氧化物，不溶於酸、鹼、鹽溶液和水。

鐵氧體法是目前較高效率、低成本處理六價鉻廢水的方法，該方法是利用亞鐵離子提供的電子將水溶液中的六價鉻還原成三價鉻，三價鉻取代鐵離子進入鐵氧體晶格後，形成鉻鐵氧體並沉澱。但在此過程中亞鐵離子只能提供一次電子，無法再次還原六價鉻。

目前已有文獻利用鐵氧體法達到 99.68% 的二鉻酸根去除率(1)。而在另一份文獻中指出，藉由亞鐵反應後形成的鐵離子與特定配體螯合，配體會釋出一個電子並使其再次還原成亞鐵離子(2)。根據這份文獻所指出的反應對鐵氧體法做出改良，進而達成亞鐵離子重複利用。目的是利用較少的亞鐵達到一樣甚至較高的去除率。

在我們的實驗中選擇了兩種配體。第一種是 2,2'-聯吡啶，其是根據文獻的特定配體中選擇。第二種是乙二胺四乙酸二鈉，選擇它的理由是其對環境的危害較小。

## Abstract

Ferrite is a composite oxide with a specific kind of crystal structure that is insoluble in acid, alkali and salt solution and in water.

A ferrite technique is currently a more effective but less costly way to treat wastewater that contains  $\text{Cr}^{6+}$ . Through this technique, the electrons that  $\text{Fe}^{2+}$  provides will reduce  $\text{Cr}^{6+}$  to  $\text{Cr}^{3+}$  in solution, which will in turn replace  $\text{Fe}^{3+}$  and enter into ferroxplana, finally leading to the formation of chrome ferrite and precipitation. In this process, however,  $\text{Fe}^{2+}$  can provide electrons only once, which means that it cannot reduce  $\text{Cr}^{6+}$  again.

To date, a study has employed the ferrite technique to achieve 99.68% removal rate of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in wastewater. Another study has indicated that  $\text{Fe}^{3+}$ , a result of the chemical reaction of  $\text{Fe}^{2+}$ , chelates with specific ligands, which will release one electron and reduce  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  once again. According to the finding of the study, we modified the ferrite technique to make the reuse of  $\text{Fe}^{2+}$  possible in such a chain of chemical reactions. The present study aimed to reduce the amount of  $\text{Fe}^{2+}$  used in the ferrite technique and achieve the same, or even higher, removal rate.

In our experiment, we selected two types of ligands. One was 2,2'-bipyridyl, which was a specific ligand used in the previous study. The other ligand was EDTA-2Na, which was used in the present study because of its minor damage to the environment.

## 一、 前言

隨著經濟的快速發展，廢水的排放是不可避免的。然而這些廢水中的重金屬離子不僅會危害到水中動植物，更會產生生物放大作用，隨著土壤、食物鏈對人類的健康產生巨大威脅。其中，廢水內的鉻離子對人體的影響不容忽視。

在基礎化學(二)第四章中提到，工廠汗水中常含有鉻離子。鉻在水中主要以三價鉻和六價鉻的形式存在，這兩種離子與我們的健康密切相關。三價鉻是葡萄糖耐量因子的組成要件，為人體必需微量元素，毒性也相對較小。但六價鉻為強氧化劑，毒性高，極易被人體吸收，通過消化道、呼吸道、皮膚及黏膜進入人體，進而導致各種疾病，長期接觸有致癌危險。然而，六價鉻在水中不易以單獨形式存在，故本實驗以二鉻酸根進行研究。

目前處理含鉻廢水的方法有很多種，鐵氧體法為其中一種——利用亞鐵離子將六價鉻還原為毒性較低的三價鉻，同時在高溫、鹼性的環境下，三價鉻取代鐵離子進入鐵氧體晶格中，形成鉻鐵氧體。但在此過程中亞鐵離子只能提供一次電子，無法再次還原六價鉻。在文獻(2)中顯示，一些特定的配體可將鐵離子還原成亞鐵離子。我們試圖藉由這個反應維持亞鐵離子的存在，使其可持續地還原六價鉻，實現鐵氧體法中的亞鐵離子再利用。

此研究目的為以下三點：

- (一) 探討不同變因對二鉻酸根去除率的影響
- (二) 改良處理含鉻廢水的鐵氧體法
- (三) 證明在鐵氧體法中配體可完成亞鐵離子的再利用

## 二、 研究方法或過程

### (一) 製作檢量線

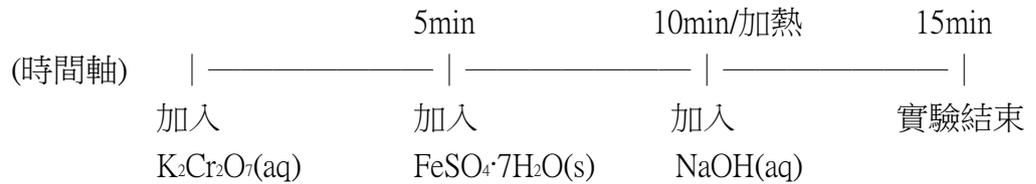
#### 1. 實驗步驟

- (1) 將鉻酸鉀( $K_2CrO_4$ ) 66.00mg 加入適量的蒸餾水中，待其完全溶解，再加入蒸餾水至 500ml，並定義此濃度為  $\alpha$
- (2) 分別配製 90%  $\alpha$ 、80%  $\alpha$ 、70%  $\alpha$ 、 $\dots$ 、10%  $\alpha$  的鉻酸鉀水溶液
- (3) 以分光光度計測量其吸收度

(二) 不同的加熱時間點對二鉻酸根去除率的影響

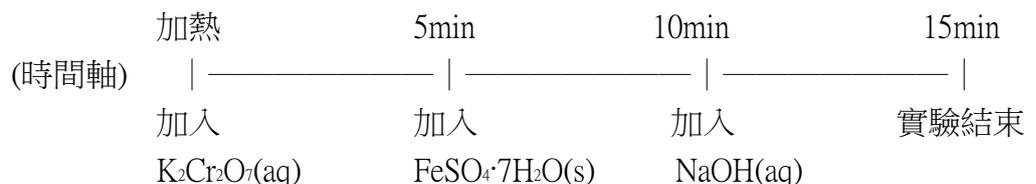
1. 在加入氫氧化鈉水溶液時開始加熱至反應結束

- (1) 在燒杯中加入 50ml 的二鉻酸鉀水溶液(100mg/L)，放置於電磁加熱攪拌機上(轉速：120 轉/分鐘)
- (2) 在實驗開始後五分鐘時加入  $1.7 \times 10^{-4}$ (mol)的硫酸亞鐵水合物
- (3) 在實驗開始後十分鐘時加入氫氧化鈉水溶液(5M)，將其 pH 值調至 9，並開始加熱，溫度控制在  $70^\circ\text{C}$
- (4) 在實驗開始後十五分鐘時反應結束
- (5) 將溶液過濾後，觀察其沉澱物顏色和磁性，並測量濾液的吸收度



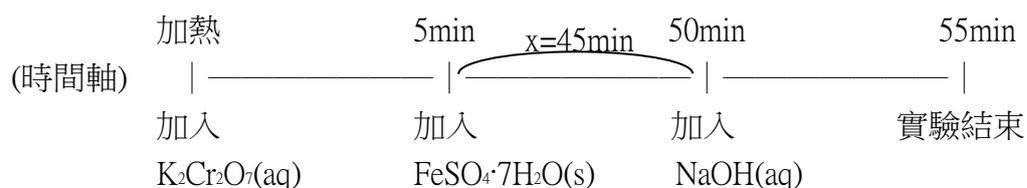
2. 實驗一開始加熱至反應結束

- (1) 在燒杯中加入 50ml 的二鉻酸鉀水溶液(100mg/L)，放置於電磁加熱攪拌機上(轉速：120 轉/分鐘)並開始加熱，溫度控制在  $70^\circ\text{C}$
- (2) 在實驗開始後五分鐘時加入  $1.7 \times 10^{-4}$ (mol)的硫酸亞鐵水合物
- (3) 在實驗開始後十分鐘時加入氫氧化鈉水溶液(5M)，將其 pH 值調至 9
- (4) 在實驗開始後十五分鐘時反應結束
- (5) 將溶液過濾後，觀察其沉澱物顏色和磁性，並測量濾液的吸收度，實驗記錄如**附錄 1**

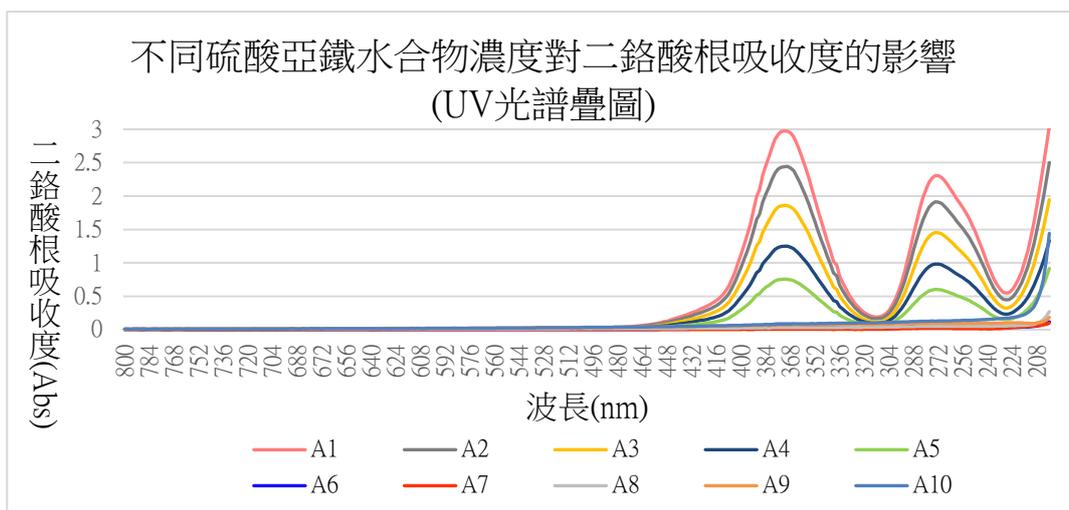


(三) 不同硫酸亞鐵水合物濃度對二鉻酸根去除率的影響

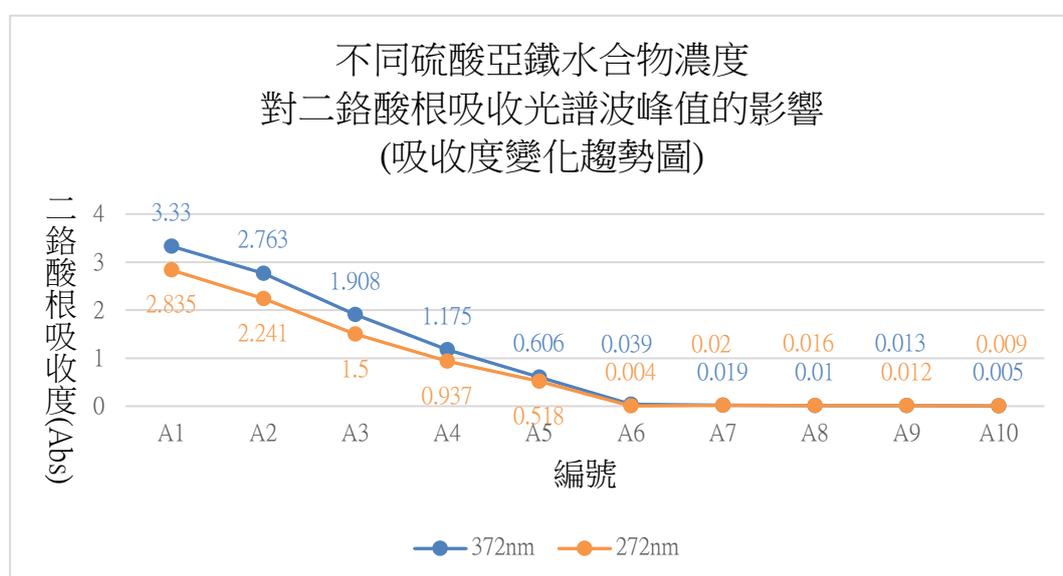
1. 配製十杯 50ml 的二鉻酸鉀水溶液(100mg/L)，依次編號為 A1、A2、…、A10
2. 定義  $1.7 \times 10^{-4}$ (mol)的硫酸亞鐵水合物為  $\beta$ ，並依比例量取 90%  $\beta$ 、80%  $\beta$ 、…、10%  $\beta$  的硫酸亞鐵水合物
3. 實驗步驟
  - (1) 將十杯二鉻酸鉀水溶液放置於電磁加熱攪拌機上(轉速：120 轉/分鐘)並開始加熱，溫度控制在  $70^{\circ}\text{C}$
  - (2) 在實驗開始後五分鐘時，A1 中加入 10%  $\beta$  的硫酸亞鐵水合物，A2 中加入 20%  $\beta$  的硫酸亞鐵水合物，以此類推至 A10
  - (3) 二鉻酸鉀水溶液和硫酸亞鐵水合物反應四十五分鐘(設反應時間為  $x$ ，即  $x=45\text{min}$ )
  - (4) 在實驗開始後五十分鐘時，A1~A10 加入氫氧化鈉水溶液(5M)，將其 pH 值調至 9
  - (5) 在實驗開始後五十五分鐘時，A1~A10 反應結束
  - (6) 將溶液過濾後，觀察其沉澱物磁性，並測量濾液的吸收度，實驗紀錄如**附錄 2**



將 A1~A10 測得的吸收光譜疊圖(圖 1)，並分析其吸收光譜波峰值(圖 2)



▲(圖 1)



▲(圖 2)

(四) 加入不同配體對二鉻酸根去除率的影響

1. 加入文獻(2)中提及可使亞鐵離子重複利用的配體——2,2'-聯吡啶

(1) 配製十杯 50ml 的二鉻酸鉀水溶液(100mg/L)，依次編號為 B1、B2、…、

**B10**

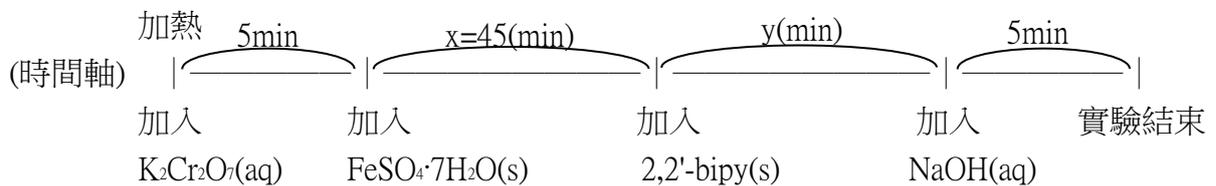
(2) 將十杯二鉻酸鉀水溶液放置於電磁加熱攪拌機上(轉速：120 轉/分鐘)並開始加熱，溫度控制在 70 °C

(3) 在實驗開始後五分鐘時，每杯加入 50% β(即 A5)的硫酸亞鐵水合物，反應

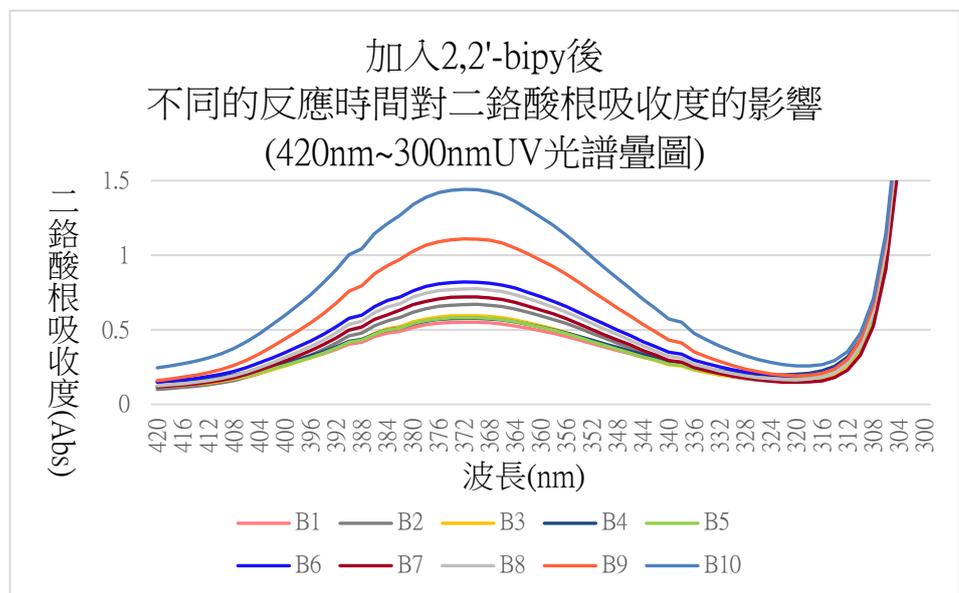
45 分鐘(即  $x=45\text{min}$ )

- (4) 在實驗開始後五十分鐘時，每杯加入 2,2'-聯吡啶  $2.55 \times 10^{-4}(\text{mol})$
- (5) 以五分鐘為單位，**B1** 五分鐘後加氫氧化鈉水溶液(5M)、**B2** 十分鐘後加氫氧化鈉水溶液(5M)，以此類推至 **B10**，找出加入 2,2'-聯吡啶後完全反應的時間(設為  $y \text{ min}$ )
- (6) 加入氫氧化鈉水溶液後將其 pH 值調至 9，再反應五分鐘，實驗結束
- (7) 將溶液過濾後，觀察其沉澱物磁性，並測量濾液的吸收度，實驗紀錄如附

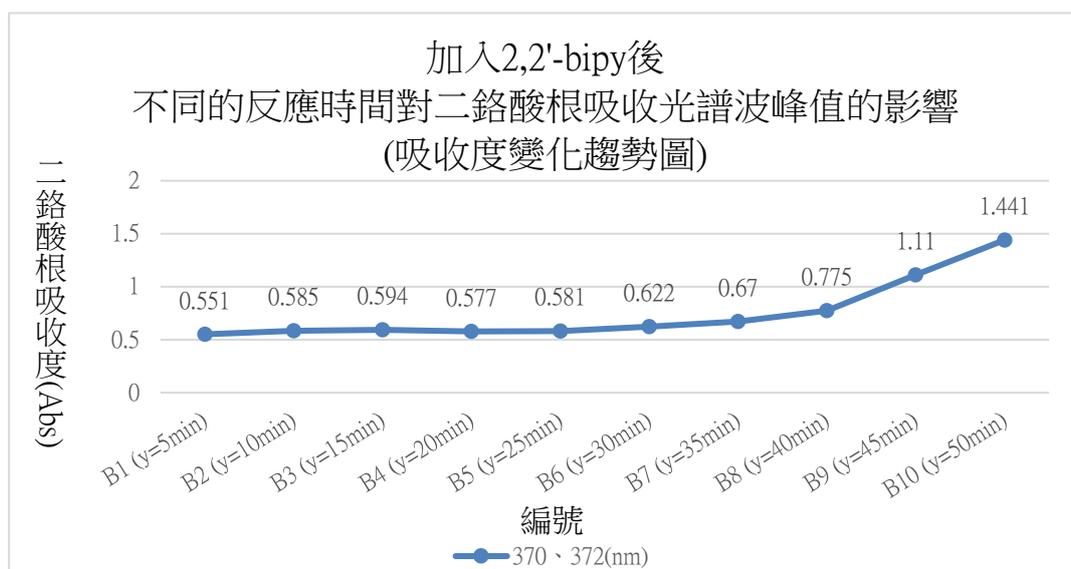
### 錄 3



將 **B1~B10** 測得的 420nm~300nm 吸收光譜疊圖(圖 3)，並分析其吸收光譜波峰值(圖 4)



▲(圖 3)



▲(圖 4)

2. 加入文獻(2)中未提及可使亞鐵離子重複利用的配體——乙二胺四乙酸二鈉

(1) 配製十杯 50ml 的二鉻酸鉀水溶液(100mg/L)，依次編號為 C1、C2、…、C10

(2) 將十杯二鉻酸鉀水溶液放置於電磁加熱攪拌機上(轉速：120 轉/分鐘)並開始加熱，溫度控制在 70 °C

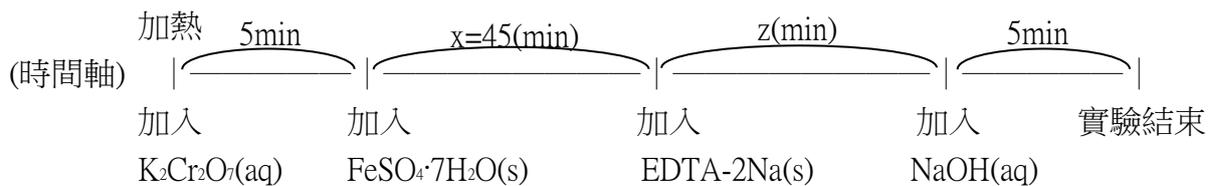
(3) 在實驗開始後五分鐘時，每杯加入 50% β (即 A5)的硫酸亞鐵水合物，反應 45 分鐘(即 x=45min)

(4) 在實驗開始後五十分鐘時，每杯中加入乙二胺四乙酸二鈉  $8.5 \times 10^{-5}$  (mol)

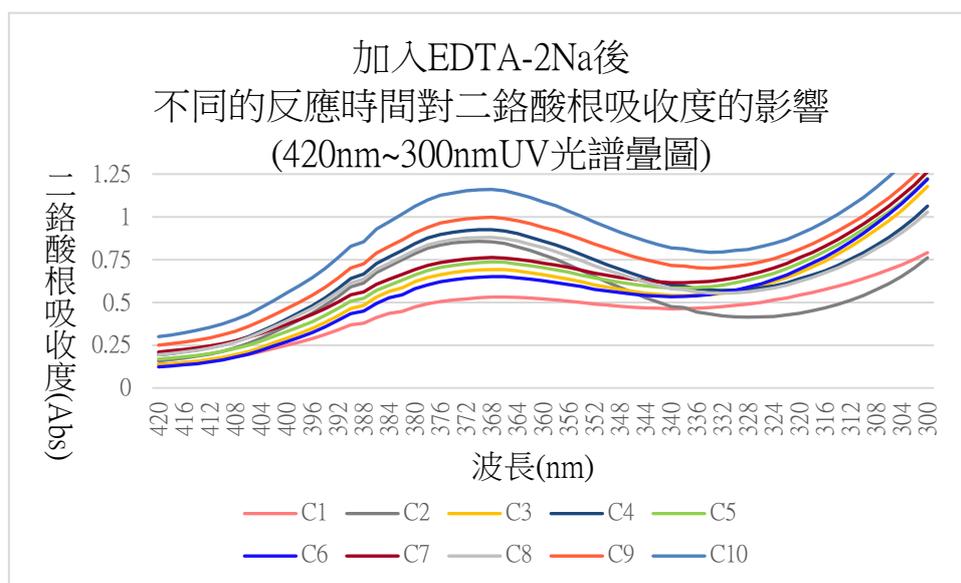
(5) 以五分鐘為單位，C1 五分鐘後加氫氧化鈉水溶液(5M)、C2 十分鐘後加氫氧化鈉水溶液(5M)，以此類推至 C10，找出加入乙二胺四乙酸二鈉後完全反應的時間(設為 z min)

(6) 加入氫氧化鈉水溶液後將其 pH 值調至 9，再反應五分鐘，實驗結束

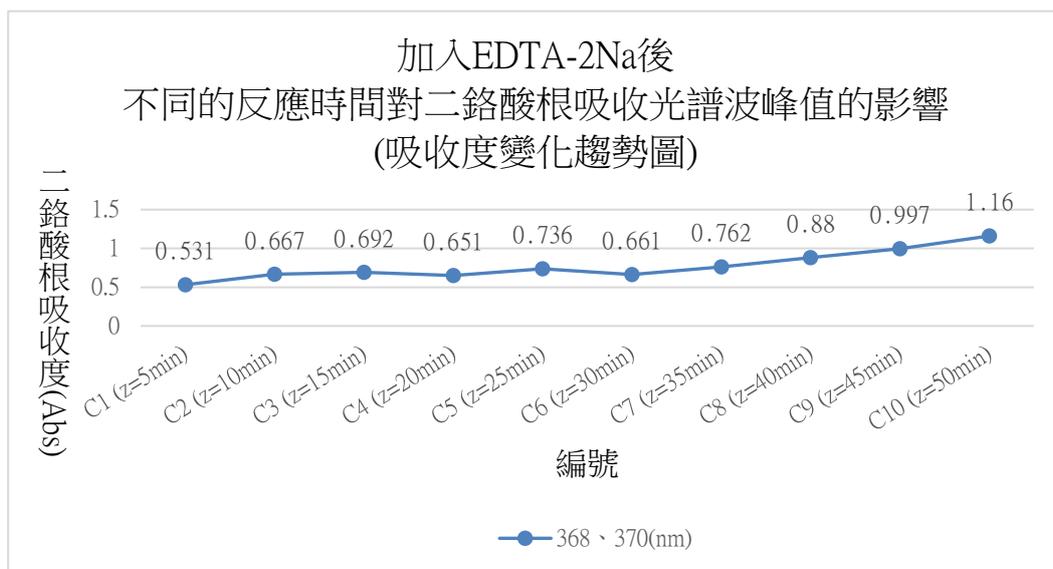
(7) 將溶液過濾後，觀察其沉澱物磁性，並測量濾液的吸收度，實驗紀錄如附錄 4



將 C1~C10 測得的 420nm~300nm 吸收光譜疊圖(圖 5)，並分析其吸收光譜波峰值(圖 6)



▲(圖 5)

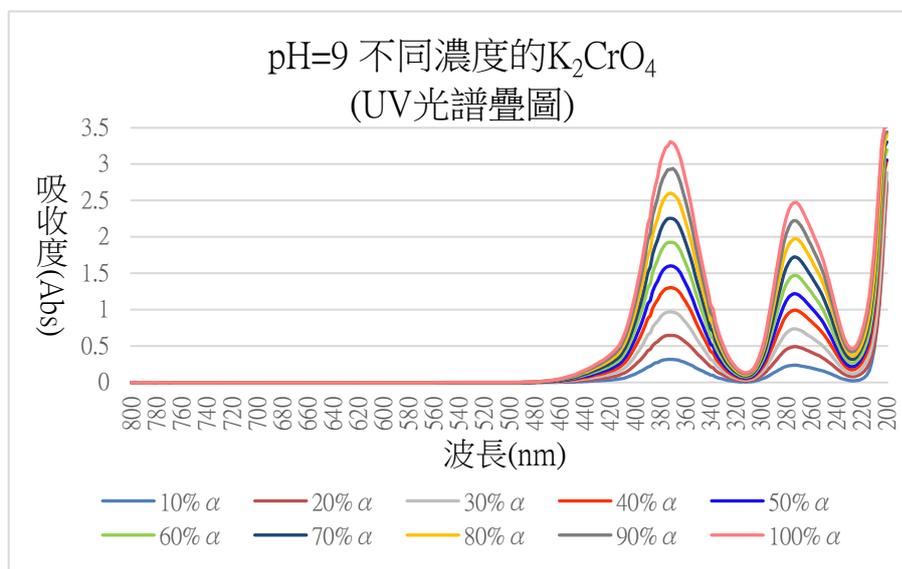


▲(圖 6)

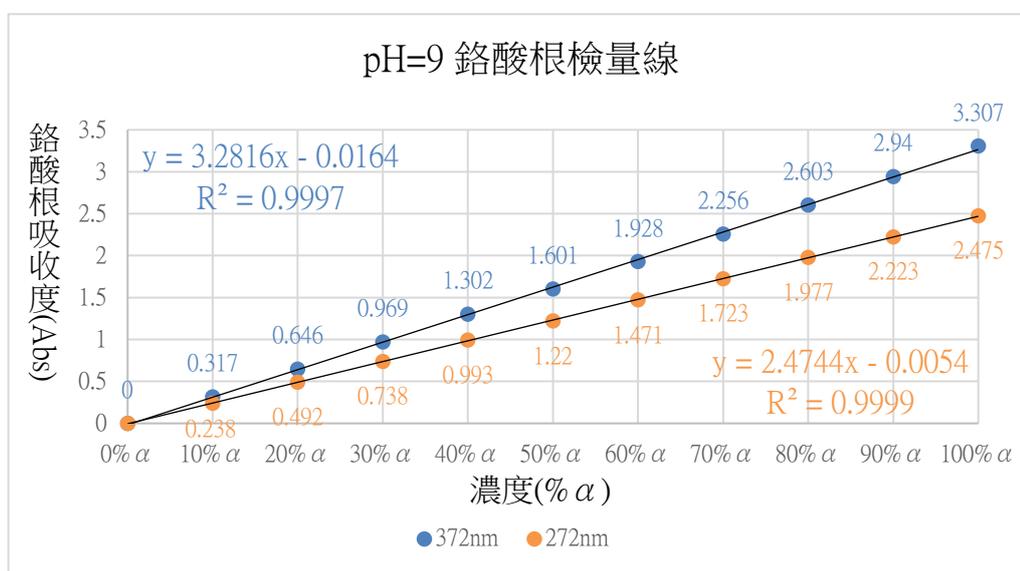
### 三、 研究結果與討論

#### (一) 製作檢量線

將檢測出的鉻酸鉀水溶液吸收度進行疊圖(圖 7)後，波峰分別位於 372nm 和 272nm，因此將兩波峰的吸收度各自做成檢量線(圖 8)，並計算出趨勢線方程式。



▲(圖 7)



▲(圖 8)

#### (二) 不同變因對二鉻酸根去除率的影響

##### 1. 不同的加熱時間點對二鉻酸根去除率的影響

將兩者的 UV 光譜圖疊圖後，發現兩實驗之整體吸收度差異不大。但是由沉澱物顏色判斷得知，一開始加熱所產生的鉻鐵氧體較多，故之後實驗將以一開始加熱進行。

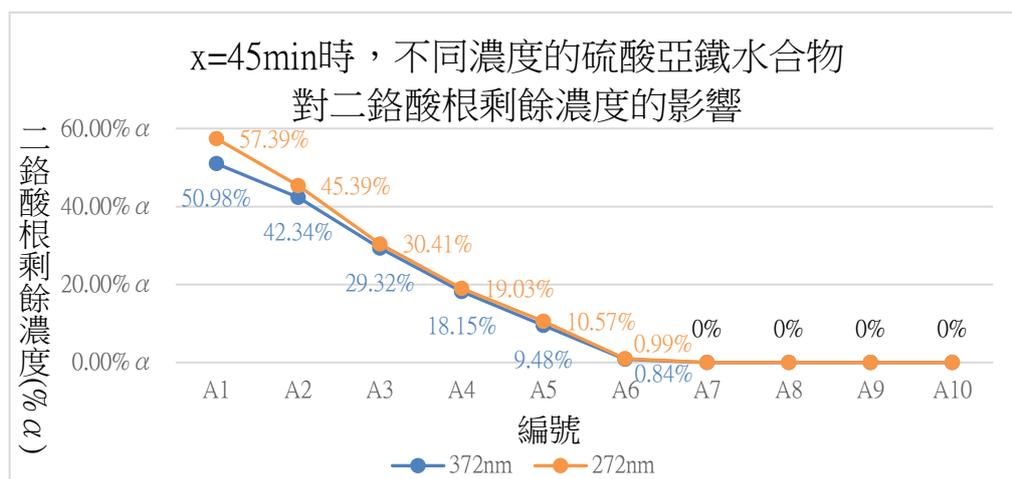
## 2. 不同硫酸亞鐵水合物濃度對二鉻酸根去除率的影響

將 A1~A10 測得的吸收光譜波峰值代入(圖 8)的檢量線中，換算成濃度(表 1)，二鉻酸根剩餘濃度越高，去除率越低。

編號	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% $\alpha$ )	沉澱物 磁性	編號	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% $\alpha$ )	沉澱物 磁性
A1	372 / 3.330 / 50.98% $\alpha$ 272 / 2.835 / 57.39% $\alpha$	無	A2	372 / 2.763 / 42.34% $\alpha$ 272 / 2.241 / 45.39% $\alpha$	無
A3	372 / 1.908 / 29.32% $\alpha$ 272 / 1.500 / 30.41% $\alpha$	無	A4	372 / 1.175 / 18.15% $\alpha$ 272 / 0.937 / 19.03% $\alpha$	無
A5	372 / 0.606 / 9.48% $\alpha$ 274 / 0.518 / 10.57% $\alpha$	無	A6	378 / 0.039 / 0.84% $\alpha$ 274 / 0.004 / 0.99% $\alpha$	無
A7	無波峰	無	A8	無波峰	無
A9	無波峰	有	A10	無波峰	有

▲(表 1)

由(表 1)可以發現，只有編號 A9 和 A10 的沉澱物有磁性(即有產生鉻鐵氧體)，故推測 A1~A8 無法產生鐵氧體的原因為亞鐵離子含量不夠多，而導致二鉻酸根被亞鐵離子還原成三價鉻的量變少。因此，亞鐵離子的濃度越低，二鉻酸根剩餘的濃度就越高(圖 9)。



▲(圖 9)

由 (表 1)和(圖 9)得知，A7~A10 無波峰，二鉻酸根剩餘濃度趨近零。

(三) 加入不同配體對二鉻酸根去除率的影響

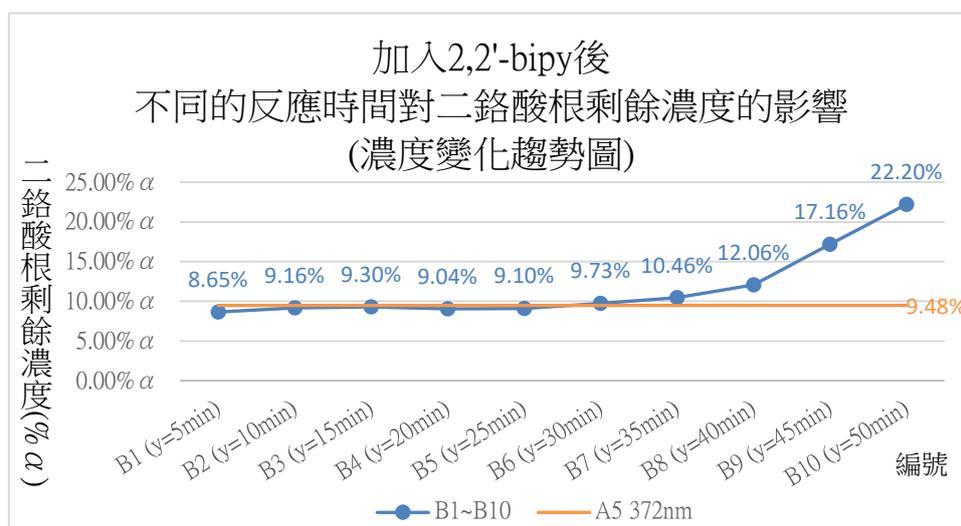
1. 加入文獻(2)中提及可使亞鐵離子重複利用的配體——2,2'-聯吡啶

將 B1~B10 測得的吸收光譜波峰值代入(圖 8)的檢量線中，換算成濃度(表 2)

編號	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% α)	備註	編號	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% α)	備註
B1	370 / 0.551 / 8.65% α	y=5 min	B2	370 / 0.585 / 9.16% α	y=10 min
B3	370 / 0.594 / 9.30% α	y=15 min	B4	372 / 0.577 / 9.04% α	y=20 min
B5	370 / 0.581 / 9.10% α	y=25 min	B6	372 / 0.622 / 9.73% α	y=30 min
B7	370 / 0.670 / 10.46% α	y=35 min	B8	370 / 0.775 / 12.06% α	y=40 min
B9	372 / 1.110 / 17.16% α	y=45 min	B10	372 / 1.441 / 22.2% α	y=50 min

▲(表 2)

將 B1~B10 的濃度趨勢做成圖表，並與 A5(未加配體)比較(圖 10)。



▲(圖 10)

由(圖 10)得知，2,2'-聯吡啶反應五分鐘(y=5min)時，二鉻酸根去除率最佳。

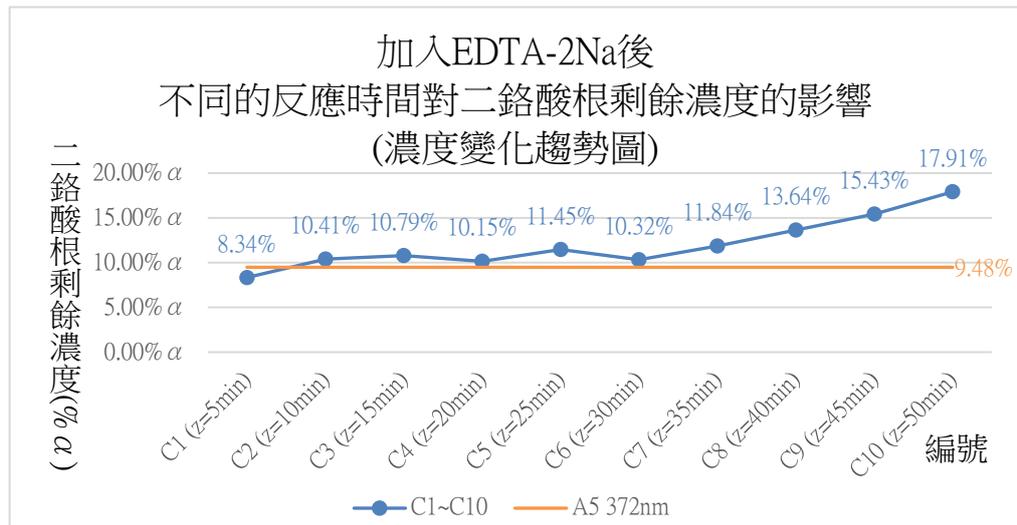
2. 加入文獻(2)中未提及可使亞鐵離子重複利用的配體——乙二胺四乙酸二鈉

將 C1~C10 測得的吸收光譜波峰值代入(圖 8)的檢量線中，換算成濃度(表 3)

編號	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% α)	備註	編號	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (波峰 nm/吸收度 Abs/ 剩餘濃度% α)	備註
C1	368 / 0.531 / 8.34% α	z=5 min	C2	370 / 0.667 / 10.41% α	z=10 min
C3	368 / 0.692 / 10.79% α	z=15 min	C4	366 / 0.651 / 10.15% α	z=20 min
C5	368 / 0.736 / 11.45% α	z=25 min	C6	370 / 0.661 / 10.32% α	z=30 min
C7	368 / 0.762 / 11.84% α	z=35 min	C8	368 / 0.880 / 13.64% α	z=40 min
C9	368 / 0.997 / 15.43% α	z=45 min	C10	368 / 1.160 / 17.91% α	z=50 min

▲(表 3)

將 C1~C10 的濃度趨勢做成圖表，並與 A5(未加配體)比較(圖 11)。

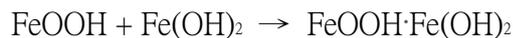
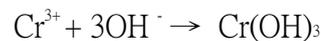
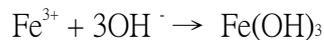
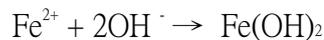


由(圖 11)得知，乙二胺四乙酸二鈉反應五分鐘(z=5min)時，二鉻酸根去除率最佳。

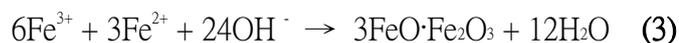
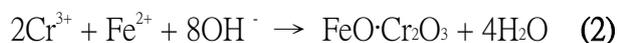
#### (四) 導論

##### 1. 鐵氧體法處理含鉻廢水之研究簡介

根據文獻(1)指出，在酸性條件下，六價鉻首先被亞鐵離子還原成三價鉻，然後調節廢水 pH 值至鹼性，使三價鉻、亞鐵離子、鐵離子發生沉澱，其反應如下：



三價鉻取代鐵離子進入鐵氧體晶格，總反應可表示為：

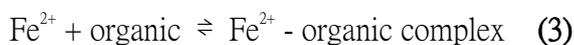
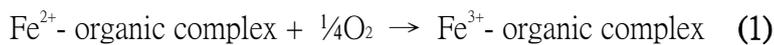


由反應(1)、(2)、(3)可知， $M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) : M(\text{Fe}^{2+}) = 1 : (6 + 1 + 3) = 1 : 10$ ，(M代表物質的莫耳數)，在完全去除鉻的情況下，亞鐵離子的理論投加莫耳數為二鉻酸根莫耳數的10倍。故在本次研究中，完全去除100mg/L濃度的二鉻酸鉀水溶液中的鉻，需要 $1.7 \times 10^{-4}$ (mol)的硫酸亞鐵水合物。另外，依據文獻(1)中指出：電磁加熱攪拌器在轉速為120轉/分鐘、pH值=9、溫度為70°C時，鉻的去除率最佳，以此為本次研究之控制變因。

## 2. 配體重復利用亞鐵離子之研究簡介

根據文獻(2)指出：亞鐵離子與一些特定配體可建立一系列的再利用系統，例如：2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridyl)、鄰二氮菲(1,10 orthophenanthroline)、紅菲咯啉(bathophenanthroline)、三吡啶基三嗪(tripyridyl triazine (TPTZ))。

以下是此系列的三個反應式：

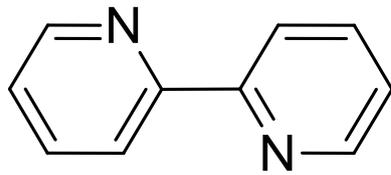


從此三個反應式可以發現，鐵離子可以氧化有機錯合物，經由反應(2)再生亞鐵離子，再通過反應(3)，完成了一個循環。

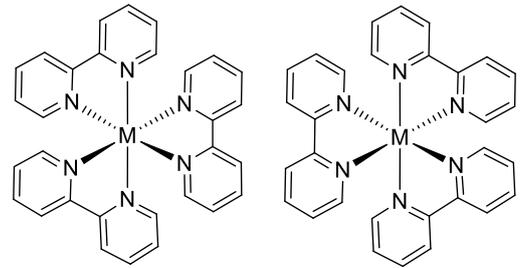
## 3. 實驗中使用到的配體之簡介

### (1) 2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridyl)

簡稱2,2'-bipy，結構如(圖12)，為一種雙齒整合配體。與金屬離子整合後會產生光學異構物(圖13，圖中M代表被整合的金屬離子)。一個金屬離子被整合需要的配體數量算法為(金屬離子配位數)/(配體整合齒數)。亞鐵離子為六配位的金屬離子，因此完全整合一個亞鐵離子需要 $6/2=3$ 個2,2'-聯吡啶。經換算後，整合 $8.5 \times 10^{-5}$ (mol)的硫酸亞鐵水合物需要 $2.55 \times 10^{-4}$ (mol)的2,2'-聯吡啶。



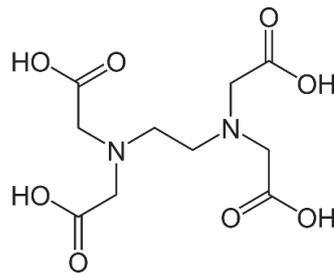
▲(圖 12)



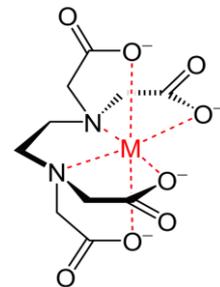
▲(圖 13)

(2) 乙二胺四乙酸二鈉(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate)

簡稱 EDTA-2Na，結構如(圖 14)，為一種六齒的螯合配體，可與多種金屬離子形成錯合物(圖 15，圖中 M 代表被螯合的金屬離子)。完全螯合一個亞鐵離子需要  $6/6=1$  個乙二胺四乙酸二鈉。經換算後，螯合  $8.5 \times 10^{-5}$  (mol) 的硫酸亞鐵水合物需要  $8.5 \times 10^{-5}$  (mol) 的乙二胺四乙酸二鈉。



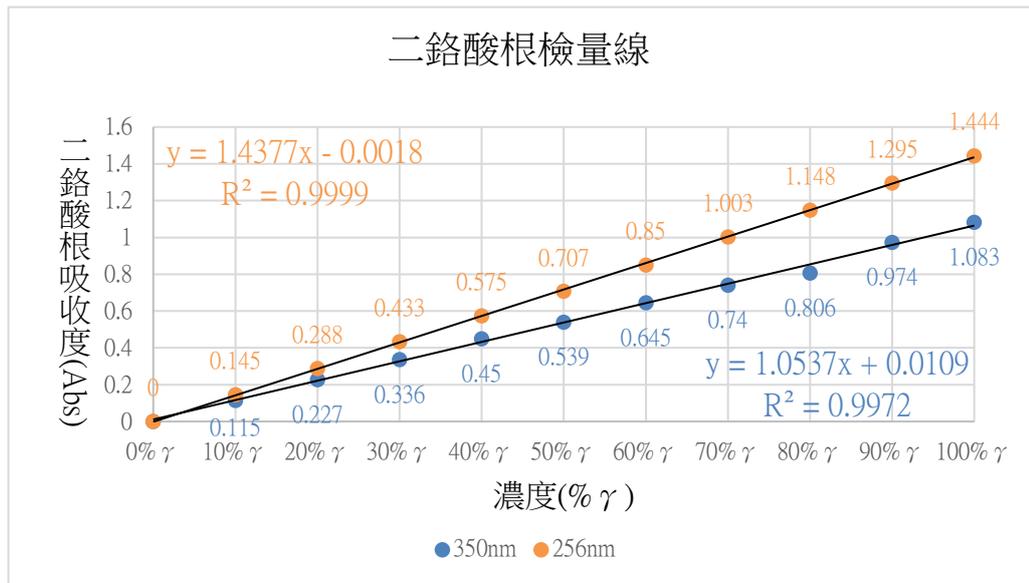
▲(圖 14)



▲(圖 15)

(一) 製作檢量線

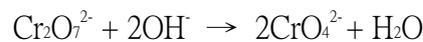
在最初的實驗，將二鉻酸鉀( $K_2Cr_2O_7$ ) 50.00mg 加入適量的蒸餾水中，待其完全溶解，再加入蒸餾水至 500ml，並定義此濃度為  $\gamma$ 。分別配製 90%  $\gamma$ 、80%  $\gamma$ 、70%  $\gamma$ 、...、10%  $\gamma$  的二鉻酸鉀水溶液，測量其吸收光譜波峰值後，製作了二鉻酸根的檢量線(圖 16)，卻在最後計算 A1~A10 的二鉻酸根剩餘濃度時，發現有二鉻酸根剩餘濃度大於 100%  $\gamma$  的情形。



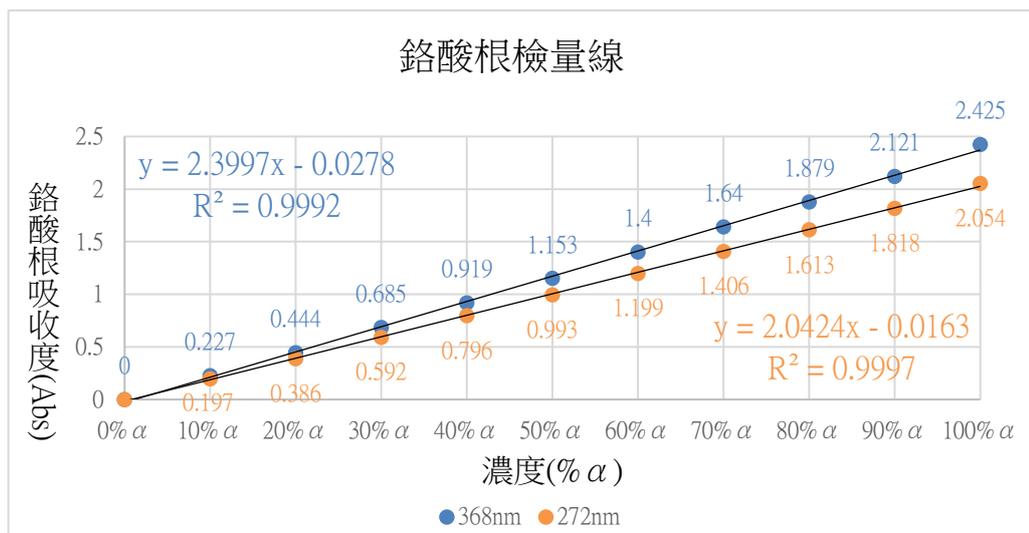
▲(圖 16)

研究後，造成此現象發生的原因為：

實驗中，為了使離子沉澱而加入的氫氧化鈉水溶液會導致整杯溶液呈鹼性。在鹼性環境中，反應平衡會由二鉻酸根趨向鉻酸根進行。



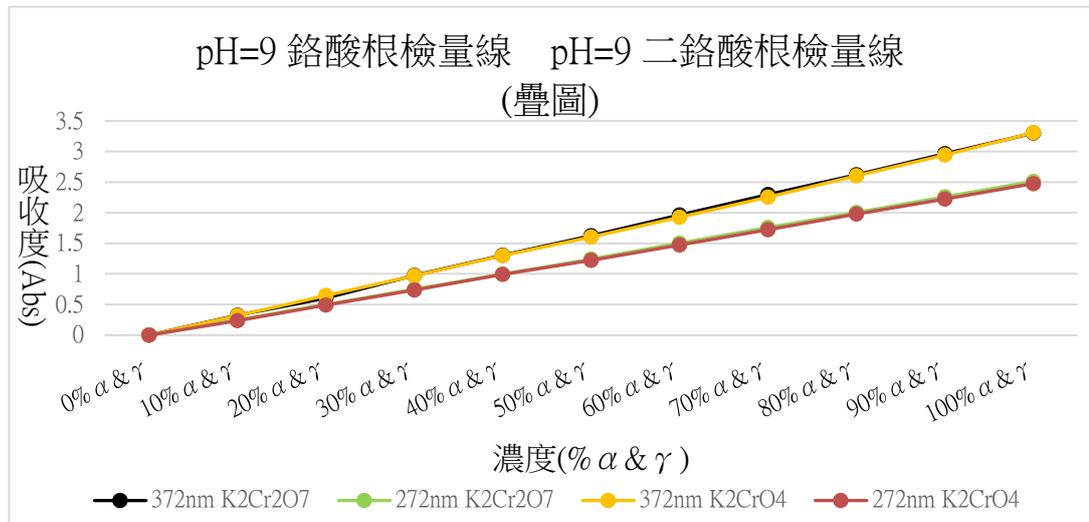
因此，如果以二鉻酸根檢量線(圖 16)計算鉻酸根剩餘濃度會不符合實際情形。在下一次實驗中修改了這個錯誤，重新製作了鉻酸根的檢量線(圖 17)。



▲(圖 17)

然而，A1 和 A2 經(圖 17)換算出的二鉻酸根剩餘濃度仍然大於 100% α，推論影

響因子為 pH 值。於是製作了 pH 值為 9 的二鉻酸根檢量線和 pH 為 9 的鉻酸根檢量線(圖 18)，並觀察到兩條線近乎重合。



▲(圖 18)

從(圖 18)得知，當二鉻酸根 pH 值調至 9 時，二鉻酸根大部分已反應成鉻酸根。所以最終採用了 pH 值為 9 的鉻酸根檢量線，換算出的剩餘濃度皆在合理範圍內。

另外，由反應式  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  得知，一莫耳的二鉻酸根會產生二莫耳的鉻酸根，故本次實驗製作檢量線需用 132mg/L 濃度的鉻酸鉀水溶液，而為了換算回最初的二鉻酸根濃度，最後的結果需除以二。

## (二) 不同變因對二鉻酸根去除率的影響

### 1. 不同的加熱時間點對二鉻酸根去除率的影響

從附錄 1 可以發現，不論是加氫氧化鈉後加熱或是一開始加熱，沉澱物皆有磁性(即有鉻鐵氧體產生)。然而沉澱物顏色卻不一樣：一開始加熱的沉澱物顏色為黑褐色(圖 19)，加氫氧化鈉後開始加熱的沉澱物顏色為紅棕色(圖 20)。由文獻(1)得知，磁性物質——鉻鐵氧體顏色為黑褐色，故一開始加熱產生的沉澱物含較多鉻鐵氧體。



▲(圖 19)



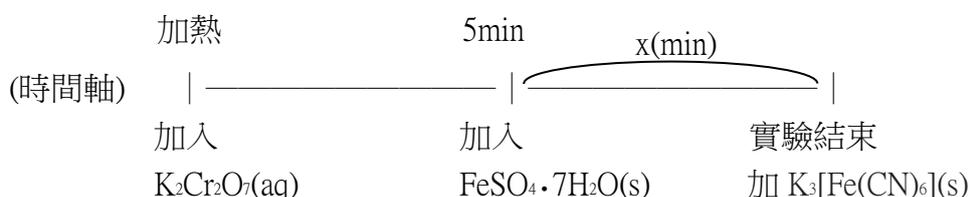
▲(圖 20)

## 2. 不同硫酸亞鐵水合物濃度對二鉻酸根去除率的影響

因為二鉻酸鉀和硫酸亞鐵水合物完全反應需要一段時間，因此利用鐵氰化鉀(赤血鹽)找出二鉻酸根和硫酸亞鐵水合物完全反應所需的時間(設為  $x$  min)。

由反應式  $2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$  (深藍色)可知，鐵氰化鉀會與亞鐵離子反應生成深藍色沉澱。將二鉻酸鉀水溶液和硫酸亞鐵水合物反應後的濾液加入鐵氰化鉀，如附錄 5。若顏色為藍色或綠色(因為二鉻酸鉀水溶液為黃色，黃色 + 藍色 = 綠色)，則代表溶液中還有亞鐵離子，表示未完全反應(D1~D8)。當溶液為黃色時，則代表溶液中沒有亞鐵離子，表示完全反應(D9~D10)。

實驗流程如下：



由附錄 5 可知， $x \geq 45(\text{min})$ 時，溶液呈黃色，代表完全反應，故後續實驗將以  $x=45(\text{min})$ 進行。

由(圖 9)可知，當硫酸亞鐵水合物濃度  $\geq 70\% \beta$  (A7)時，二鉻酸根近乎全部去除。進一步證實高於此濃度時，反應剩餘的亞鐵離子功能為形成鉻鐵氧體。

(三) 加入不同配體對二鉻酸根去除率的影響

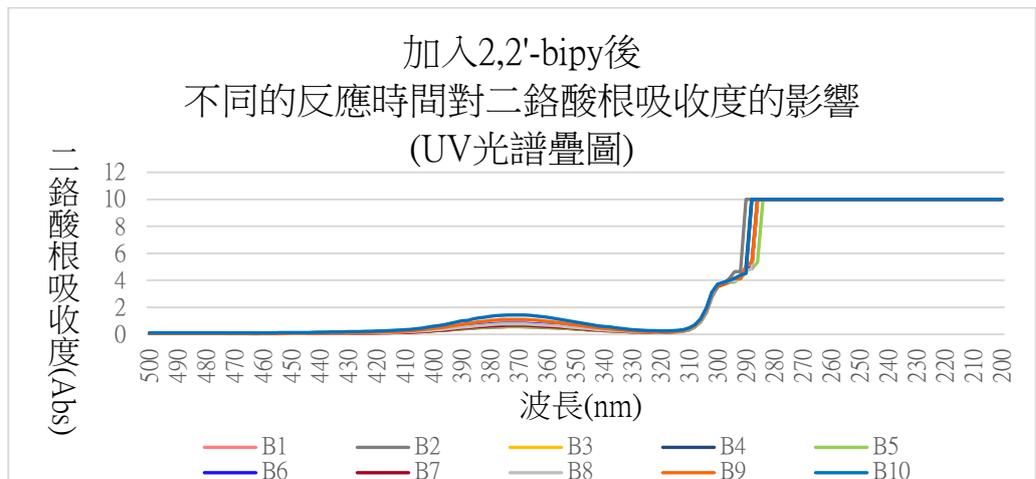
1. 加入文獻(2)中提及可使亞鐵離子重複利用的配體——2,2'-聯吡啶

(1) 選擇硫酸亞鐵水合物的濃度

由(圖 9)可知，A6~A10 的二鉻酸根剩餘濃度小於 1%  $\alpha$ ，故採用 A5(硫酸亞鐵水合物濃度為 50%  $\beta$ )做為 B1~B10 和 C1~C10 的控制變因。

(2) 波長為 280nm~200nm 時吸收度大於 10(Abs)

最初設定 2,2'-聯吡啶反應時間為五分鐘(即  $y=5\text{min}$ )，吸收光譜波峰值比未加入 2,2'-聯吡啶時低(即 B1 吸收光譜波峰值小於 A5)，但卻發現 280nm~200nm 的波長吸收度大於 10(Abs)。根據這個現象，推測應是給予 2,2'-聯吡啶的反應時間太短，導致反應不完全。然而隨著  $y$  值增加，波長為 280nm ~200nm 的吸收度仍然大於 10(Abs)(圖 21)，故推論吸收度大於 10(Abs)的原因與反應不完全無關。



▲(圖 21)

經研究後發現，在過渡金屬離子—配體體系中，鐵離子為電子接收體，2,2'-聯吡啶為電子給予體。在光激發下，發生電荷轉移(LMCT)，使紫外區產生吸收光譜，導致 200nm~280nm 的吸收度大於 10(Abs)。

另外，由於 LMCT 會影響波長為 273nm 的波峰，故 273nm 的波峰不列入後續的結果討論。

(3) 2,2'-聯吡啶反應時間越長(y 值越大)，吸收光譜波峰值越高

最初假設配體的反應時間越長，二鉻酸根的去除率會越高。但根據 B1~B10 發現，隨著 y 值變大，整體的吸收度趨勢卻提高，且在 y=50(min) 時，吸收光譜波峰值遠大於未加入配體(A5)時的吸收光譜波峰值。

根據這個現象，設計了實驗(附錄 6)。因為測量 E1~E5 濾液在波長 372nm 的吸收度時，只有 E1 小於 10(Abs)，其餘皆大於 10(Abs)，不易分析趨勢，因此將 E1~E5 的濾液稀釋為原濃度的 0.2%，並分析波長為 372nm 的吸收值趨勢(圖 22)。由(圖 22)得以證明，隨著 2,2'-聯吡啶反應時間增加，B1~B10 波峰吸收光譜波峰值越高。



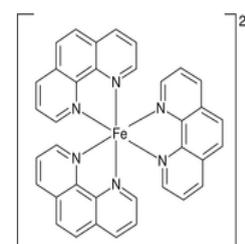
▲(圖 22)

(4) 濾液顏色——亞鐵離子重複利用

由(圖 23)可觀察到，濾液顏色為淡粉紅色，代表 2,2'-聯吡啶可完成亞鐵離子的再利用。在 x=45min 時，亞鐵離子和二鉻酸根全數反應完，由於與鐵離子相比，2,2'-聯吡啶較容易和亞鐵離子螯合，因此加入 2,2'-聯吡啶後，部分的 2,2'-聯吡啶會和鐵離子螯合並產生亞鐵離子，而亞鐵離子再和其他的 2,2'-聯吡啶螯合，產生紅色的有機錯合物 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (圖 24)，使濾液呈淡粉紅色。

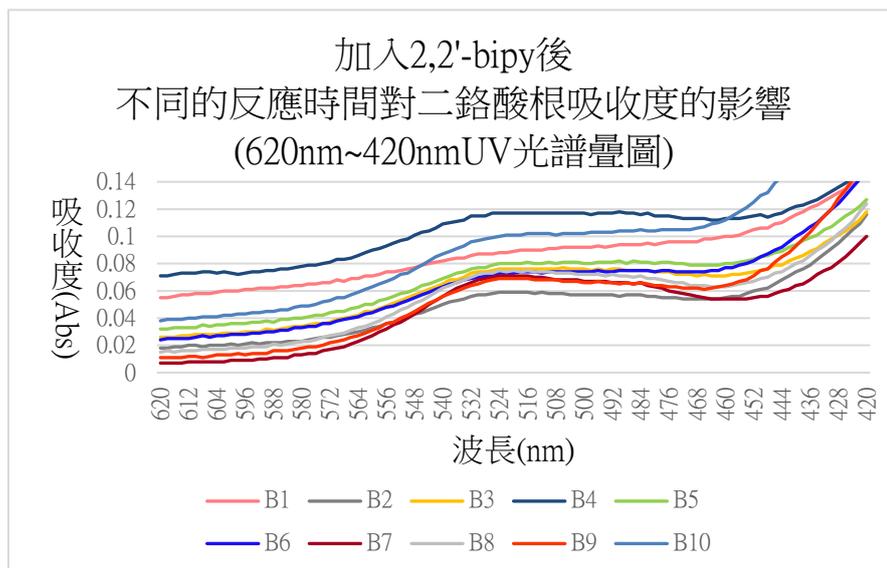


▲(圖 23)

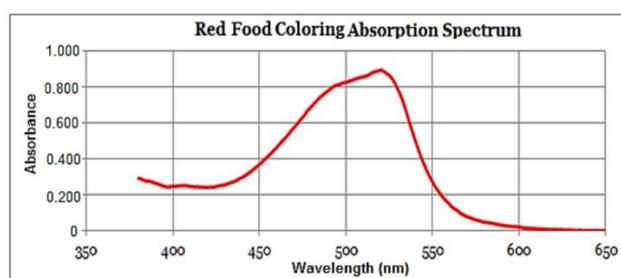


▲(圖 24)

B1~B10 吸收光譜除了在波長為 372nm 時有波峰外，在波長為 570nm~470nm 時，吸收度也有明顯變化(圖 25)。研究後發現紅色染料在波長為 525nm 時有最大吸收值(圖 26)，因此紅色錯合物 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 會影響 570nm~470nm 的吸收度。

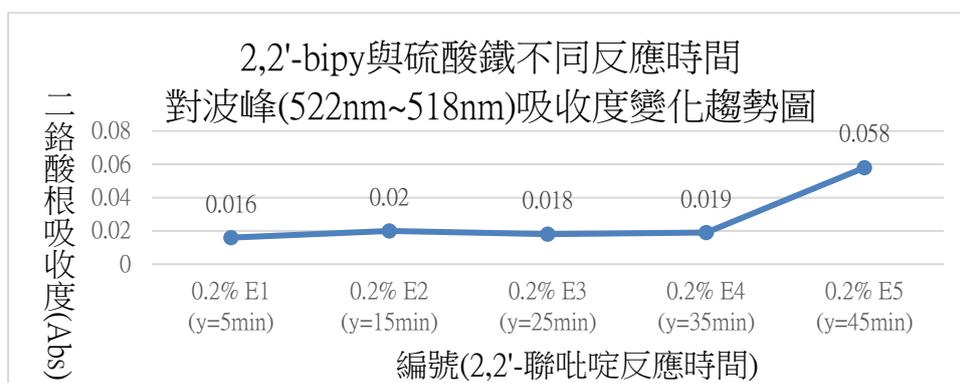


▲(圖 25)



▲(圖 26)

另外，根據附錄 6，將 E1~E5 的濾液稀釋為原濃度的 0.2%，並分析 522nm~518nm 的吸收光譜波峰值趨勢(圖 27)。由(圖 27)可知，配體反應時間越長，吸收光譜波峰值越大(即產生的紅色錯合物 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 越多)，因此此實驗進一步證實了 2,2'-聯吡啶可使亞鐵離子再利用。

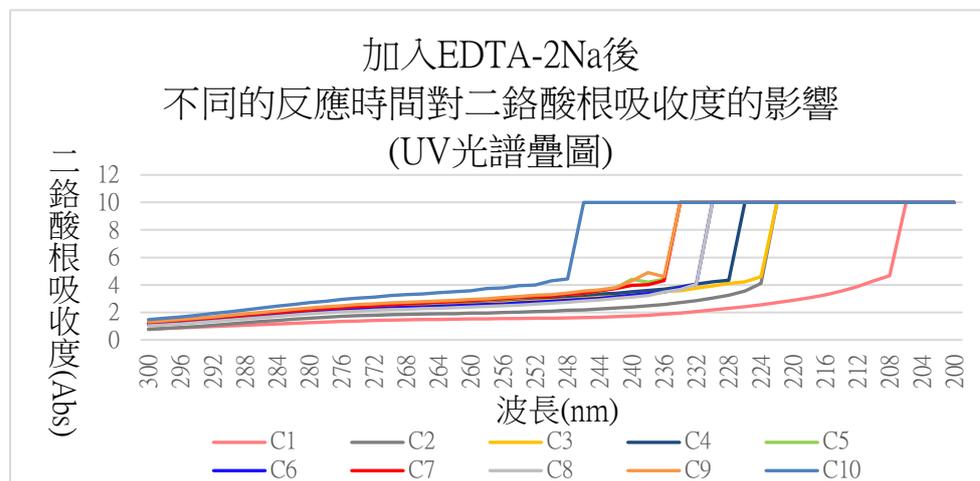


▲(圖 27)

2. 加入文獻(2)中未提及可使亞鐵離子重複利用的配體——乙二胺四乙酸二鈉

(1) 波長為 248nm~200nm 時吸收度大於 10(Abs)

一開始設定乙二胺四乙酸二鈉反應時間為五分鐘(即  $z=5\text{min}$ )，吸收光譜波峰值大小比未加入乙二胺四乙酸二鈉時低(即 C1 吸收光譜波峰值小於 A5)，但卻發現 248nm~200nm 的波長吸收度大於 10(Abs)。根據這個現象，最初推測是給予乙二胺四乙酸二鈉的反應時間太短，導致反應不完全。然而隨著  $z$  值增加，波長為 248nm~200nm 的吸收度仍然大於 10(Abs)(圖 28)，故推論吸收度大於 10(Abs)的原因與反應不完全無關。

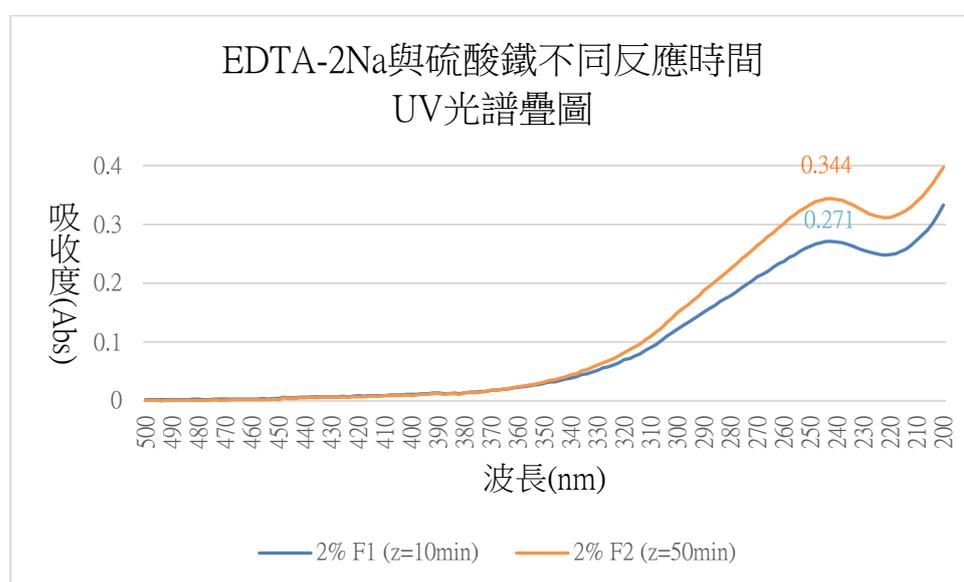


▲(圖 28)

由於 EDTA-2Na 能完成亞鐵離子的再利用，因此在過渡金屬離子—配體體系中，鐵離子即為電子接收體，而乙二胺四乙酸二鈉為電子給予體。在光激發下，同樣能發生電荷轉移(LMCT)，使紫外區產生吸收光譜，導致 248nm~200nm 的吸收度大於 10(Abs)。

(2) 乙二胺四乙酸二鈉反應時間越長(z 值越大)，吸收光譜波峰值越高

在 C1 實驗中，剩餘的二鉻酸根濃度比 A5 低。但整體的吸收度趨勢卻是隨著 z 值增加而變高，甚至在 z=10(min)後就比 A5 高。根據附錄 7，因為測量 F1~F2 濾液在 320nm~200nm 的吸收度大於 10(Abs)，不易分析趨勢，因此將 F1~F2 的濾液稀釋為原濃度的 2%。在只有鐵離子和乙二胺四乙酸二鈉的環境下，隨著配體反應時間增加，其整體吸收度呈現增加的趨勢(圖 29)。儘管在波長為 372nm 時吸收值變化不明顯，但在波峰 244nm 時吸收值明顯增加，進而導致 z 值越大波峰吸收光譜波峰值越高。



▲(圖 29)

(3) 濾液顏色

乙二胺四乙酸二鈉與亞鐵離子螯合能使溶液呈淡綠色，而與鐵離子螯合能使溶液呈土黃色，顏色較深，導致濾液顏色為土黃色。因此無法由濾液顏色得知乙二胺四乙酸二鈉能否完成亞鐵離子的再利用。

3. 比較 2,2'-聯吡啶和乙二胺四乙酸二鈉對二鉻酸根去除率的影響

由於在配體反應時間大於 10(min)的條件下，其吸收光譜波峰值會受到配體與鐵離子反應的影響(附錄 6、附錄 7)，因此只採用配體反應時間為 5(min)的實驗(B1、C1)與 A5(未加配體)比較(表 4)。

編號	A5	B1	C1
濃度(% $\alpha$ )	9.48% $\alpha$	8.65% $\alpha$	8.34% $\alpha$

▲(表 4)

由(表 4)可知，加入 2,2'-聯吡啶和乙二胺四乙酸二鈉皆可使二鉻酸根去除率提高，完成亞鐵離子的再利用，且兩者的效果差異不大。但由於 2,2'-聯吡啶與鐵離子、亞鐵離子形成的螯合物使吸收度增加，因此實際二鉻酸根吸收值較小，去除率較高。

然而，根據文獻(3)，乙二胺四乙酸二鈉螯合鐵現已利用在水草肥料中，對環境的危害低。而 2,2'-聯吡啶屬於有毒物質，對環境有一定的傷害，政府也有對排放量做出管制。綜合本實驗之研究，加入乙二胺四乙酸二鈉更適合應用於鐵氧體法處理含鉻廢水中的亞鐵離子再利用。

#### 4. 沉澱物磁性

在大部分的實驗 (A1~A8、B1~B10、C1~C10) 中，沉澱物都不具有磁性。經研究後，原因如下：

- (1) 亞鐵離子的多寡——亞鐵離子較多時更利於鐵氧體的形成。
- (2) 加入了濃度極高的氫氧化鈉水溶液(5M)使離子沉澱——在強鹼的條件下不利於鐵氧體的形成。然而加入濃度極高的氫氧化鈉水溶液是為了避免氫氧化鈉水溶液的體積影響到最後濾液的濃度，進而達到最精確的吸收度。

## 四、 結論與應用

### (一) 結論

1. 一開始加熱至實驗結束的沉澱物，生成的銻鐵氧體較多
2. 在未產生銻鐵氧體的情況下，亞鐵離子的濃度為 70%  $\beta$  時，二銻酸根近乎全部去除
3. 2,2'-聯吡啶和文獻中未提及的配體——乙二胺四乙酸二鈉皆可在鐵氧體法中完成亞鐵離子的再利用，使二銻酸根去除率提高
4. 乙二胺四乙酸二鈉對環境危害較小，更能實際應用在改良後的鐵氧體法中
5. 配體最佳反應時間為 5 分鐘
6. 由於螯合物使吸收度上升，故實際的二銻酸根吸收光譜吸收度較小，去除率較高

### (二) 應用及未來展望

1. 可分量加入配體以避免其與鐵離子以外的離子螯合
2. 加入其他配體探討其對二銻酸根去除率的影響
3. 可發展出一套處理含銻廢水的新系統
4. 實際應用中可利用電磁鐵將銻鐵氧體沉渣由廢水中分離

## 五、 參考文獻

1. Lu, J.; Wang, S. Treatment of Wastewater Containing Chromium by Ferrite Process. *Lanzhou Univ. Nat. Sci.* **2009**, *28*, 155 – 158.
2. Heaney, S. I.; Davison, W. The determination of ferrous iron in natural waters with 2,2 bipyridyl. *Limnol Oceanogr.* **1977**, *22*, 753 – 760.
3. 水草所需的鐵肥-沼澤缸之家  
<https://www.paludarium.net/aquarium/73> (accessed March 10, 2019)
4. Dimitrova, D.G. Iron Based Metal Organic Frameworks as Photocatalysts for Chromium (VI)

Degradation. Bachelor Dissertation, University College Utrecht, 2015.

5. Bruke, R. W.; Mavrodineanu, R. Acidic Potassium Dichromate Solutions as Ultraviolet Absorbance Standards. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1976**, *80A*, 631 – 636.
6. Metal to Ligand and Ligand to Metal Charge Transfer Bands.  
<https://reurl.cc/bD7nX> (accessed March 10, 2019) part of Chemistry LibreTexts.  
<https://chem.libretexts.org/> (accessed March 10, 2019).
7. Ligands.  
<https://reurl.cc/97V5n> (accessed March 10, 2019) part of Chemistry LibreTexts.  
<https://chem.libretexts.org/> (accessed March 10, 2019).
8. Tan, D.; Farley, M.; Hendrix, J.; Curtis, J.; Margerum, L. D. Effect of Ligand Substitution of Ruthenium (II) Complexes on Oxidation and MLCT Energy Gaps.  
<https://reurl.cc/g4ZzL> (accessed March 10, 2019).
9. Electronic Spectroscopy: Interpretation.  
<https://reurl.cc/L4Np3> (accessed March 10, 2019) part of Chemistry LibreTexts.  
<https://chem.libretexts.org/> (accessed March 10, 2019).
10. Spectroscopy of organic compounds.  
<https://reurl.cc/qrkOn> (accessed March 10, 2019) part of Encyclopedia Britannica.  
<https://www.britannica.com/> (accessed March 10, 2019).
11. Visible Spectroscopy.  
<https://ucirvine.instructure.com/courses/1095/files/362961> (accessed March 10, 2019).
12. Johanna. Comparing Tris-2,2' -bipyridine Complexes of Iron (II) and Ruthenium (II) through Spectroscopy and Electrochemistry.  
<https://www.odinity.com/comparing-tris-22-bipyridine-complexes-iron-ii-ruthenium-ii-spectroscopy-electrochemistry/> (accessed March 10, 2019). Part of Odinity.  
<https://www.odinity.com/> (accessed March 10, 2019).

## 附錄

附錄 1

$K_2Cr_2O_7$ 水溶液濃度 (皆取 50ml)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mol)	配體	pH 值	沉澱物顏色	$Cr_2O_7^{2-}$ 吸收光譜 波峰值 (波長 nm/abs)	加熱 時間點	沉澱物 磁性
100mg/L	$1.7 \times 10^{-4}$	無	9	紅棕	無波峰	加 NaOH(aq) 後	有
100mg/L	$1.7 \times 10^{-4}$	無	9	黑褐	無波峰	一開始	有

附錄 2

編號	$K_2Cr_2O_7$ 水溶液濃 度(皆取 50ml)	$FeSO_4 \cdot$ $7H_2O$ (mol)	配 體	pH 值	$Cr_2O_7^{2-}$ 吸收 光譜波峰值 (波長 nm/abs)	加熱 時間點	沉澱物 磁性	備 註
A1	100mg/L	$1.70 \times 10^{-5}$ (10% $\beta$ )	無	9	372 / 3.330 272 / 2.835	一開始	無	x=45 min
A2	100mg/L	$3.40 \times 10^{-5}$ (20% $\beta$ )	無	9	372 / 2.763 272 / 2.241	一開始	無	x=45 min
A3	100mg/L	$5.10 \times 10^{-5}$ (30% $\beta$ )	無	9	372 / 1.908 272 / 1.500	一開始	無	x=45 min
A4	100mg/L	$6.80 \times 10^{-5}$ (40% $\beta$ )	無	9	372 / 1.175 272 / 0.937	一開始	無	x=45 min
A5	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	無	9	372 / 0.606 274 / 0.518	一開始	無	x=45 min
A6	100mg/L	$1.02 \times 10^{-4}$ (60% $\beta$ )	無	9	378 / 0.039 274 / 0.004	一開始	無	x=45 min
A7	100mg/L	$1.19 \times 10^{-4}$ (70% $\beta$ )	無	9	無波峰	一開始	無	x=45 min
A8	100mg/L	$1.36 \times 10^{-4}$ (80% $\beta$ )	無	9	無波峰	一開始	無	x=45 min
A9	100mg/L	$1.53 \times 10^{-4}$ (90% $\beta$ )	無	9	無波峰	一開始	有	x=45 min
A10	100mg/L	$1.70 \times 10^{-4}$ (100% $\beta$ )	無	9	無波峰	一開始	有	x=45 min

附錄 3

編號	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 水溶液濃度(皆取50ml)	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (mol)	配體 (mol)	pH 值	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 吸收 光譜波峰值 (波長 nm/abs)	加熱 時間點	沉澱物 磁性	備註
B1	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	370 / 0.551	一開始	無	y=5 min
B2	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	372 / 0.585	一開始	無	y=10 min
B3	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	370 / 0.594	一開始	無	y=15 min
B4	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	372 / 0.577	一開始	無	y=20 min
B5	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	370 / 0.581	一開始	無	y=25 min
B6	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	372 / 0.622	一開始	無	y=30 min
B7	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	370 / 0.670	一開始	無	y=35 min
B8	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	370 / 0.775	一開始	無	y=40 min
B9	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	372 / 1.110	一開始	無	y=45 min
B10	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	372 / 1.441	一開始	無	y=50 min

附錄 4

編號	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 水溶液濃度(皆取50ml)	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (mol)	配體 (mol)	pH 值	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 吸收 光譜波峰值 (波長 nm/abs)	加熱 時間點	沉澱物 磁性	備註
C1	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	EDTA-2Na 8.50×10 <sup>-5</sup>	9	368 / 0.531	一開始	無	z=5 min
C2	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	EDTA-2Na 8.5×10 <sup>-5</sup>	9	370 / 0.667	一開始	無	z=10 min
C3	100mg/L	8.50×10 <sup>-5</sup> (50% β)	EDTA-2Na 8.5×10 <sup>-5</sup>	9	368 / 0.692	一開始	無	z=15 min

C4	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	366 / 0.651	一開始	無	z=20 min
C5	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	368 / 0.736	一開始	無	z=25 min
C6	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	370 / 0.661	一開始	無	z=30 min
C7	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	368 / 0.762	一開始	無	z=35 min
C8	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	368 / 0.880	一開始	無	z=40 min
C9	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	368 / 0.997	一開始	無	z=45 min
C10	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	EDTA-2Na $8.5 \times 10^{-5}$	9	368 / 1.160	一開始	無	z=50 min

#### 附錄 5

編號	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 濃度 (皆取 50ml)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mol)	加 K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 後溶液顏色	加熱時 間點	備註
D1	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=5 min
D2	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=10 min
D3	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=15 min
D4	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=20 min
D5	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=25 min
D6	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	綠	一開始	x=30 min
D7	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	黃綠	一開始	x=35 min
D8	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	黃綠	一開始	x=40 min
D9	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	黃	一開始	x=45 min
D10	100mg/L	$8.50 \times 10^{-5}$ (50% $\beta$ )	黃	一開始	x=50 min

附錄 6

編號	水溶液 (皆取 50ml)	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mol)	配體 (mol)	pH 值	吸收光譜波 峰值 (稀釋濃度% 波長 nm/abs)	波長 372nm 吸收值 (Abs)	沉澱物 磁性	備 註
E1	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	0.2% 518 / 0.016	0.006	無	y=5 min
E2	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	0.2% 522 / 0.020	0.007	無	y=15 min
E3	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	0.2% 520 / 0.018	0.007	無	y=25 min
E4	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	0.2% 518 / 0.019	0.007	無	y=35 min
E5	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	2,2'-bipy 2.55×10 <sup>-4</sup>	9	0.2% 518 / 0.058	0.043	無	y=45 min

附錄 7

編號	水溶液 (皆取 50ml)	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (mol)	配體 (mol)	pH 值	吸收光譜波 峰值 (稀釋濃度% 波長 nm/abs)	波長 372nm 吸收值 (Abs)	沉澱物 磁性	備 註
F1	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	EDTA-2Na 8.5×10 <sup>-5</sup>	9	2% 244 / 0.271	0.016	無	z=10 min
F2	水 (50ml)	8.50×10 <sup>-5</sup>	EDTA-2Na 8.5×10 <sup>-5</sup>	9	2% 244 / 0.344	0.016	無	z=50 min

## 【評語】 200011

本研究參考文獻中鐵氧體法高效率去除二鉻酸根之資料，選擇 2, 2'-聯吡啶與乙氨四乙酸鈉兩種配體，改良鐵氧體，不僅可以將亞鐵離子重複利用，也可以用比較少量的改良後鐵氧體達到一樣的二鉻酸高去除量。