

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：何志松 博士

高鐵酸鉀應用於重金屬去除之研究

Removal of heavy metals by potassium ferrate (VI)

研究生：李定華 撰

中華民國 一百零六年七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 李定華 君所提供之論文

高鐵酸鉀應用於重金屬去除之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：何志松

日期：106年6月9日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 李定華 君所提供之論文

高鐵酸鉀應用於重金屬去除之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

賴碧蓮

洪東興

何志松

指導教授：

何志松

中華民國 106 年 6 月 29 日

致謝

這兩年實驗當中，首先謝謝我的指導教授，何志松老師，在論文所遇到的問題或瓶頸，細心的指導以及給予我新的方向和思維，讓我面對問題時可以順利的解決，並且完成碩士論文。感謝兩位口試委員，洪東興老師與粘譽薰老師，在口試上的互動，讓我有更多不一樣的想法，並且給予我研究之碩士論文的肯定。

我想，父母親開放式的教育以及背後的支持，不但幫助我能夠在學習上沒有負擔，更是我成長的原動力。有他們成為我的支柱，學習上不論是順境還是逆境，一切都值得了。

實驗室的生活，一路上互相陪伴的奕宏、文華、蕭涵、柏勳，以及其他實驗室的好朋友，不管是精神上的互相打氣，還是互相學習，都讓我有個好的實驗室回憶。

最後謝謝曾經幫助過我的人，沒有你們的幫助，就沒有今天的我，讓我能夠向未來繼續邁進。

摘要

近年來，高鐵酸鉀被廣泛地運用，它能用來消毒日常所需的飲用水、處理含有機物質的廢水和汙水的問題。高鐵酸鉀在水處理過程中不是個有害的物質，水處理過程中自身會被還原成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有良好的絮凝作用，可以吸附在水中的懸浮物、重金屬及多種有機物質。另外，高鐵酸鉀與重金屬反應可形成不溶的重金屬化合物 $\text{M}(\text{HFeO}_4)_2$ 或 $\text{M}(\text{FeO}_4)$ ，來降低水體中重金屬濃度以達到去除效果。最重要的是，水處理中所產生的副產物，對人體及環境是沒有任何危害的。因此，高鐵酸鉀被公認為一種綠色消毒劑。

本研究以次氯酸氧化法來製備高鐵酸鉀，其優點為反應時間短、反應溫度低、可大量製備、設備取得容易以及可合成出高純度高鐵酸鉀，所製備之高鐵酸鉀產率介於 35-93%，純度介於 35-87%。

再將自行合成之高鐵酸鉀應用於重金屬 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除。 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 在 UV/Vis 之吸收波長分別在 394、510 和 800 nm 附近。先調配不同成份的重金屬溶液，再添加高鐵酸鉀進行重金屬去除反應，最後利用 UV/Vis 測量反應前後重金屬在其特徵峰之吸光度，並計算重金屬去除率。

關鍵詞：重金屬去除、高鐵酸鉀、次氯酸氧化法

Abstract

Potassium ferrate (VI) is widely applied recently. It can be used to disinfect potable water, resolve waste water which contains organic compounds, and deal with sewage. Potassium ferrate (VI) is not a harmful substance for water treatment. It will be reduced to Fe(OH)_3 when it reacts during water treatment progress. Fe(OH)_3 has good flocculation which leads it to absorb suspension, heavy metals, and multiple organic compounds in water. In addition, potassium ferrate (VI) reacts with heavy metal solutions to form insoluble compounds such as $\text{M(HFeO}_4)_2$ or $\text{M(FeO}_4)$ to reduce the concentration of heavy metals in water. Above all, the by-product form in the process of water treatment is harmless to the human body and environment. For this reason, potassium ferrate (VI) is recognized as a green disinfectant.

In this study, hypochlorite oxidation method is used to prepare potassium ferrate (VI). Its advantages are short reaction time, low reaction temperature, production on large scale, readily available equipment, and high purity. The yield and purity of prepared K_2FeO_4 are in the ranges of 35-93% and 35-87%, respectively.

Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} are removed by synthesized potassium ferrate (VI). The UV/Vis absorption wavelength of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} are 394, 510, and 800 nm, respectively. Heavy metal solutions of different compositions are prepared and heavy metals are removed by adding potassium ferrate (VI). Heavy metal absorbances are measured by UV/Vis and removal efficiencies of heavy metals are calculated.

Keywords: removal of heavy metals, potassium ferrate (VI),
hypochlorite oxidation method

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究目的與動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 高鐵酸鉀性質探討.....	3
2.1.1 高鐵酸鉀介紹.....	3
2.1.2 高鐵酸鉀氧化效果.....	4
2.1.3 高鐵酸鉀穩定度.....	6
2.2 高鐵酸鉀製備方法.....	12
2.2.1 乾式氧化法.....	13
2.2.2 電解法.....	14
2.2.3 次氯酸氧化法.....	15
2.3 高鐵酸鉀分析.....	16

2.3.1 UV-Vis 分析.....	16
2.3.2 XRD 繞射分析.....	17
2.3.3 FTIR 分析.....	18
2.3.4 砷滴定法.....	19
2.3.5 鉻滴定法.....	20
2.4 高鐵酸鉀應用.....	21
2.4.1 有機物去除.....	21
2.4.2 無機物去除.....	23
2.4.3 消毒.....	24
2.4.4 重金屬去除.....	25
2.5 重金屬汙染.....	26
2.5.1 重金屬廢水處理技術.....	28
2.5.2 法規流放水標準.....	34
2.5.3 重金屬對人體危害.....	35
第三章 實驗方法及藥品.....	37
3.1 實驗流程.....	37
3.2 實驗藥品及耗材.....	38
3.3 高鐵酸鉀製備步驟.....	40
3.4 高鐵酸鉀產率計算.....	42

3.5 高鐵酸鉀純度分析.....	43
3.5.1 鉻滴定法.....	44
3.5.2 參考樣品純度分析.....	47
3.5.3 參考樣品 UV 校正曲線.....	48
3.6 重金屬去除.....	50
3.6.1 鎳、鈷和銅 UV/Vis 吸收波長.....	50
3.6.2 重金屬溶液配製.....	53
3.6.3 重金屬去除實驗步驟.....	55
3.6.4 去除率計算.....	56
第四章 結果與討論.....	57
4.1 高鐵酸鉀產率.....	57
4.2 高鐵酸鉀純度.....	59
4.3 重金屬去除.....	62
4.3.1 去除單一成分溶液之重金屬.....	62
4.3.2 去除混合溶液之重金屬.....	72
4.3.3 重金屬去除率比較.....	88
4.3.4 重金屬去除率綜合比較.....	96
第五章 結論.....	98
參考文獻.....	99

表目錄

表 1 用於水或廢水處理的不同氧化劑之氧化還原電位.....	5
表 2 排放重金屬與微量元素污染物質之工業類別.....	27
表 3 流放水標準.....	34
表 4 不同成份之重金屬溶液.....	53
表 5 高鐵酸鉀添加量.....	54
表 6 合成之高鐵酸鉀產率.....	58
表 7 合成之高鐵酸鉀純度.....	60
表 8 高鐵酸鉀合成之總效率.....	61
表 9 重金屬溶液 A 之 Ni^{2+} 去除率計算.....	65
表 10 重金屬溶液 B 之 Co^{2+} 去除率計算.....	68
表 11 重金屬溶液 C 之 Cu^{2+} 去除率計算.....	71
表 12 重金屬溶液 D 之 Ni^{2+} 去除率計算.....	74
表 13 重金屬溶液 D 之 Co^{2+} 去除率計算.....	74
表 14 重金屬溶液 E 之 Co^{2+} 去除率計算.....	78
表 15 重金屬溶液 E 之 Cu^{2+} 去除率計算.....	78
表 16 重金屬溶液 F 之 Ni^{2+} 去除率計算.....	82
表 17 重金屬溶液 F 之 Cu^{2+} 去除率計算.....	82
表 18 重金屬溶液 G 之 Ni^{2+} 去除率計算.....	86

表 19 重金屬溶液 G 之 Co^{2+} 去除率計算.....	86
表 20 重金屬溶液 G 之 Cu^{2+} 去除率計算.....	86

圖目錄

圖 1 高鐵酸鉀結構.....	3
圖 2 固態高鐵酸鉀在各種條件下保存之穩定度.....	6
圖 3 相同高解酸鉀含量於不同濃度的 KOH 溶液之穩定度.....	7
圖 4 pH 改變對於高鐵酸鹽在水中初始還原速率的影響.....	8
圖 5 溫度對高鐵酸鉀的影響.....	9
圖 6 添加雜質對於高鐵酸鉀水溶液穩定性的影響.....	10
圖 7 添加微量金屬對於高鐵酸鉀水溶液的穩定度.....	10
圖 8 高鐵酸鉀之 UV-Vis 光譜圖.....	16
圖 9 高鐵酸鉀之 XRD 繞射分析.....	17
圖 10 高鐵酸鉀之 FTIR 光譜圖.....	18
圖 11 硝基苯以高鐵酸鉀氧化去除.....	22
圖 12 實驗流程圖.....	37
圖 13 高鐵酸鉀線性回歸圖.....	49
圖 14 Ni ²⁺ 的 UVVis 光譜圖.....	51
圖 15 Co ²⁺ 的 UV-Vis 光譜圖.....	51
圖 16 Cu ²⁺ 的 UV-Vis 光譜圖.....	52
圖 17 重金屬去除之實驗步驟.....	55
圖 18 本研究之高鐵酸鉀 UV-Vis 光譜圖.....	57

圖 19 鉻滴定法達滴定終點變色情形.....	59
圖 20 重金屬溶液 A 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	63
圖 21 重金屬溶液 A 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	64
圖 22 重金屬溶液 A 之 Ni ²⁺ 去除率.....	65
圖 23 重金屬溶液 B 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	66
圖 24 重金屬溶液 B 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	67
圖 25 重金屬溶液 B 之 Co ²⁺ 去除率.....	68
圖 26 重金屬溶液 C 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	69
圖 27 重金屬溶液 C 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	70
圖 28 重金屬溶液 C 之 Cu ²⁺ 去除率.....	71
圖 29 重金屬溶液 D 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	72
圖 30 重金屬溶液 D 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	73
圖 31 重金屬溶液 D 之 Ni ²⁺ 及 Co ²⁺ 去除率.....	75
圖 32 重金屬溶液 E 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	76
圖 33 重金屬溶液 E 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	77
圖 34 重金屬溶液 E 之 Co ²⁺ 及 Cu ²⁺ 去除率.....	79
圖 35 重金屬溶液 F 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	80
圖 36 重金屬溶液 F 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	81
圖 37 重金屬溶液 F 之 Ni ²⁺ 及 Cu ²⁺ 去除率.....	83

圖 38 重金屬溶液 G 反應前 UV-Vis 光譜圖.....	84
圖 39 重金屬溶液 G 反應後 UV-Vis 光譜圖.....	85
圖 40 重金屬溶液 G 之 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Cu^{2+} 去除率.....	87
圖 41 單一成分溶液之重金屬去除率比較 1.....	88
圖 42 單一成分溶液之重金屬去除率比較 2.....	89
圖 43 Ni^{2+} 去除率比較 1.....	90
圖 44 Ni^{2+} 去除率比較 2.....	91
圖 45 Co^{2+} 去除率比較 1.....	92
圖 46 Co^{2+} 去除率比較 2.....	93
圖 47 Cu^{2+} 去除率比較 1.....	94
圖 48 Cu^{2+} 去除率比較 2.....	95
圖 49 重金屬去除率綜合比較 1.....	96
圖 50 重金屬去除率綜合比較 2.....	97

第一章 緒論

1.1 前言

隨著工業快速發展，環境與生態就越受破壞，大量工業廢水被排入海洋及河川當中，且不易被微生物降解，導致環境污染伴隨疾病的產生，而重金屬汙染更是不容忽視。重金屬廢水是對環境污染最嚴重和對人類危害最大的工業廢水之一，重金屬在環境中累積，進而對食物鏈產生影響，最後由人體吸收，對自然與人類都造成極大危害。所以必須處理水中過量的重金屬，有效減低重金屬濃度並減少危害。

高鐵酸鉀是個無害物質，可以分解有機化合物廢液及處理汙水，水處理中所形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有良好的絮凝作用，可吸附有害物質和懸浮物，重要的是，水處理過程及處理後的副產物，對人體與環境沒有危害。因此，高鐵酸鉀對於重金屬去除，可說是一大良藥。

另外，治理重金屬廢水有許多種方法，而高鐵酸鉀應用於重金屬去除，是形成不溶的重金屬化合物，藉此讓水中重金屬濃度降低，以達到去除的作用。

1.2 研究目的與動機

由於重金屬廢水排放及其他水汙染造成環境傷害，若是於污染前對水體進行去除或消毒，使水中有害物質減少，就可降低對人體及環境的危害。因此本研究將對重金屬廢水進行研究，先以次氯酸氧化法合成出高純度的高鐵酸鉀，將合成之高鐵酸鉀與配製的重金屬水溶液進行反應，使水中的重金屬濃度降低。

鎳金屬會經由工作環境有鎳的存在及配戴鍍鎳的手錶造成呼吸道和皮膚的損害；鈷金屬在醫療方面的使用，可溶性鈷慢性中毒的甲狀腺腫、關節置換術的神經病變及職業性暴露的呼吸系統損害，都對人體有傷害；銅粉塵所致的肺部感染、銅鹽造成的腎衰與使用銅器皿的銅中毒，也都有相當的嚴重性。因此以 10 mM 的重金屬 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 來配製不同混合模式的溶液，再添加高鐵酸鉀反應以生成不溶的金屬化合物，來探討溶液中重金屬的去除率。

第二章 文獻回顧

2.1 高鐵酸鉀性質探討

2.1.1 高鐵酸鉀介紹

高鐵酸鉀是一種無機物，化學式為 K_2FeO_4 ，純品外觀為深紫色粉末，極易溶於水，水溶液呈紫紅色。其結構為正四面體結構，Fe 原子位於四面體中心，4 個氧原子位於四面體的 4 個頂角上，如圖 1^[1]。

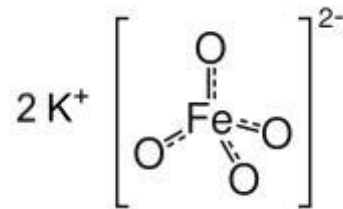


圖 1 高鐵酸鉀結構

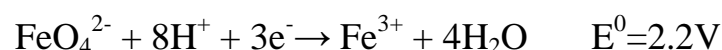
高鐵酸鉀靜置時會分解放出氧氣及氫氧化鉀沉澱，分解過程會使溶液 pH 值升高，而其熔點為 $198^\circ C$ 。固態的高鐵酸鉀，相對於水相中的 Fe (VI) 更為穩定，因此保存時若能隔絕空氣中的水分，即可大大減低自行分解速度^[2]。

2.1.2 高鐵酸鉀氧化效果

當今水污染日益嚴重的情形下，水質處理必須更加嚴格且處理範圍及物種也需更加廣泛，包含水中的細菌、有機或無機物、重金屬及微生物等等^[3]。而高鐵酸鉀中的六價鐵是新發展的氧化劑，利用其在酸性及鹼性環境下都有很高的氧化電位，亦即具有強氧化效果來去除這些一般常見的污染物質。其氧化電位高於臭氧和氯，在氧化反應的同時，還能還原成三價鐵進行混凝作用，增加去除污染物質的效果。

高鐵酸鉀在酸性及鹼性條件中反應式^[4]如下所示：

酸性條件：



鹼性條件：

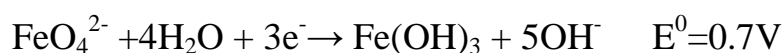


表 1 為不同氧化劑及高鐵酸鉀之氧化還原電位^[5]。其中高鐵酸鉀在酸性條件下，氧化電位為 2.2V，在鹼性條件下，氧化電位為 0.7V。

表 1 用於水或廢水處理的不同氧化劑之氧化還原電位

Oxidant	Reaction	E ⁰ (V)
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0.954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.076
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Chromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	0.70

2.1.3 高鐵酸鉀穩定度

高鐵酸鉀中鐵離子為六價，是比較不穩定的鐵離子型態，因此容易自身還原成比較穩定的三價鐵離子。一般而言固態高鐵酸鉀會比水相中的高鐵酸鉀來得穩定。Licht 的研究團隊指出^[6]：在氮氣中，於不同溫度下(5,25,45°C)保存固態高鐵酸鉀，保存 500 天後其純度幾乎沒有下降。另外在 25°C 下，於不同環境(N₂, HCN, air)中保存 14 天，發現其純度皆下降不到 3%。因此，保存固態高鐵酸鉀只要隔絕水分，即可保存很久。研究結果如圖 2 表示。

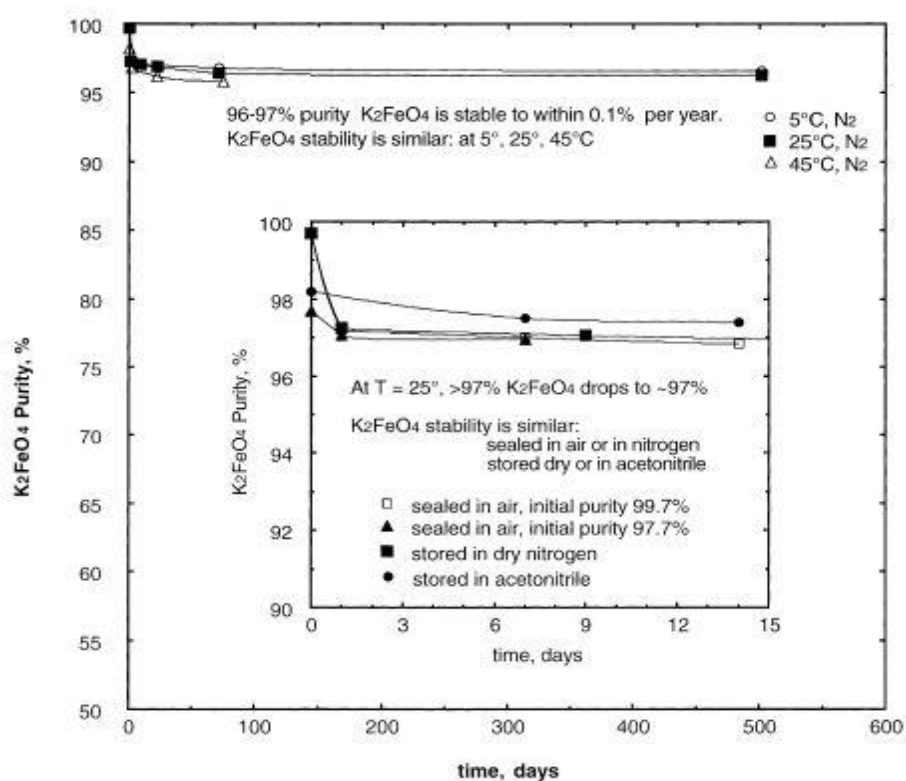
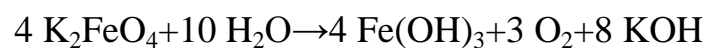


圖 2 固態高鐵酸鉀在各種條件下保存之穩定度

水溶液中的Fe(VI)離子在常態下很不穩定，溶於水會生成氧氣、氫氧化鐵及氫氧化鉀^[7]，並使自身還原成穩定的Fe(III)離子：



於水相中的高鐵酸鉀分解速率，會受 pH 值、初始濃度、水中離子種類、水溫等的影響，但不受光線影響^[8]。圖 3 顯示相同高鐵酸鉀含量(0.01 M)，於不同濃度 KOH 鹼性溶液中的穩定度。

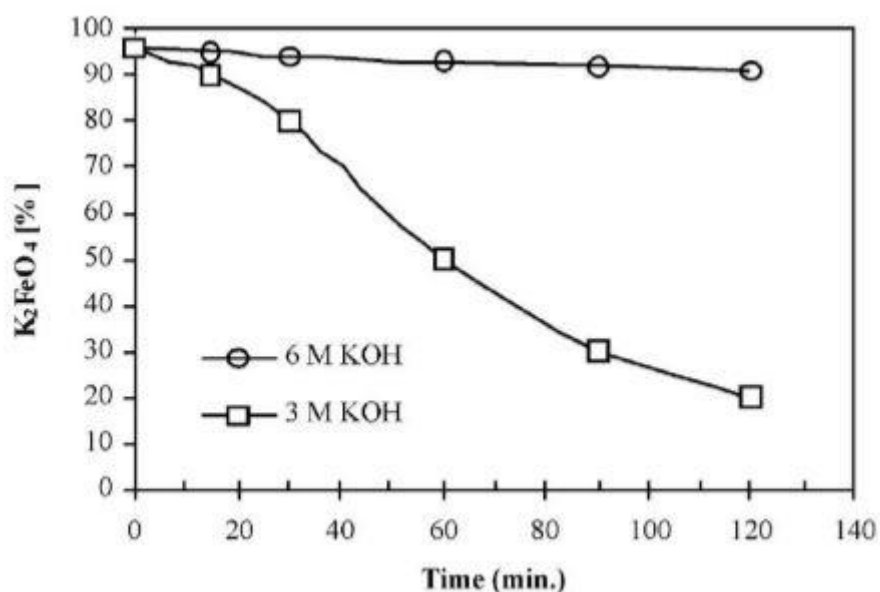


圖 3 相同高鐵酸鉀含量於不同濃度的 KOH 溶液之穩定度

由圖 3 可以看出，高鐵酸鉀於 6 M KOH 溶液中在 2 小時內幾乎沒有降解情形發生，而在 3 M KOH 溶液中經過 2 小時後降解約 80%。由此可知，pH 值對高鐵酸鉀解離有一定程度的影響，pH 值越高，高鐵酸鉀穩定性也就越高，而 pH 在 9.4 到 9.7 之間時，高鐵酸鉀的穩定性最高^[9]。如圖 4 所示。

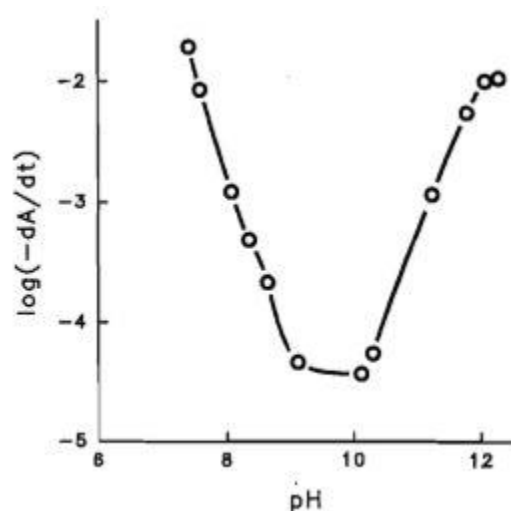


圖 4 pH 改變對於高鐵酸鹽在水中初始還原速率的影響(T=25°C)

對於初始濃度的影響，低濃度的六價鐵比高濃度的六價鐵來得穩定。若高鐵酸鉀初始濃度為 0.0019 M 時，經過 3.5 小時會降解 37.4%，但若初始濃度為 0.01 M 時，經過 2.5 小時就會降解 79.5%，而初始濃度大於 0.03 M 時，在相同時間內所有高鐵酸鉀都會分解^[10, 11]。

溫度影響高鐵酸鉀的穩定性，若初始濃度為 0.01 M 時，在 25°C 下經過 2 小時，約降解 10%；在 0.5°C 下經過相同時間，只降解 2%^[11]。

因此高鐵酸鉀在低溫時是比較穩定的。圖 5 為實驗結果。

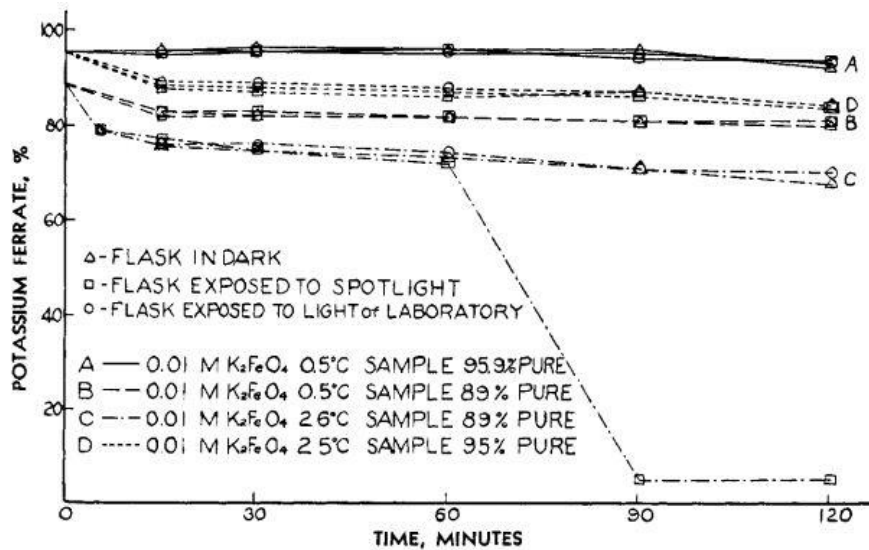


圖 5 溫度對高鐵酸鉀的影響

水中離子解離的影響，在高鐵酸鉀溶液中添加雜質，觀察對於高鐵酸鉀穩定性的影響程度，有一研究^[10]指出在 26°C 下，0.04 M 的高鐵酸鉀水溶液，分別添加 0.5 莫耳的 KCl、 KNO_3 、NaCl 及 FeOOH 離子，觀察高鐵酸鉀的穩定度，結果發現以添加 KCl 和 KNO_3 對於干擾的程度最明顯。如圖 6 所示。

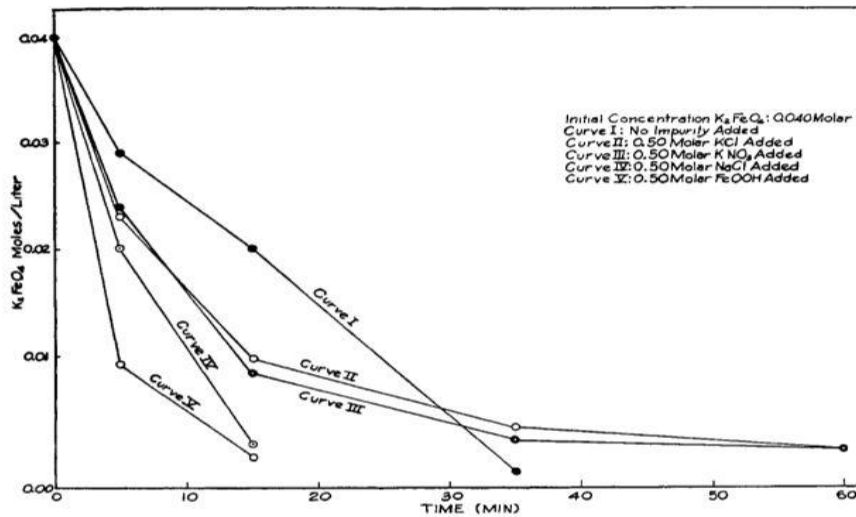


圖 6 添加雜質對於高鐵酸鉀水溶液穩定性的影響

若含有微量濃度 ($< 1 \mu M$) 的金屬 $Co(II)$ 跟 $Ni(II)$ ，金屬作用類似觸媒會加速反應，使高鐵酸鉀解離速度變快^[12,13]。如圖 7。

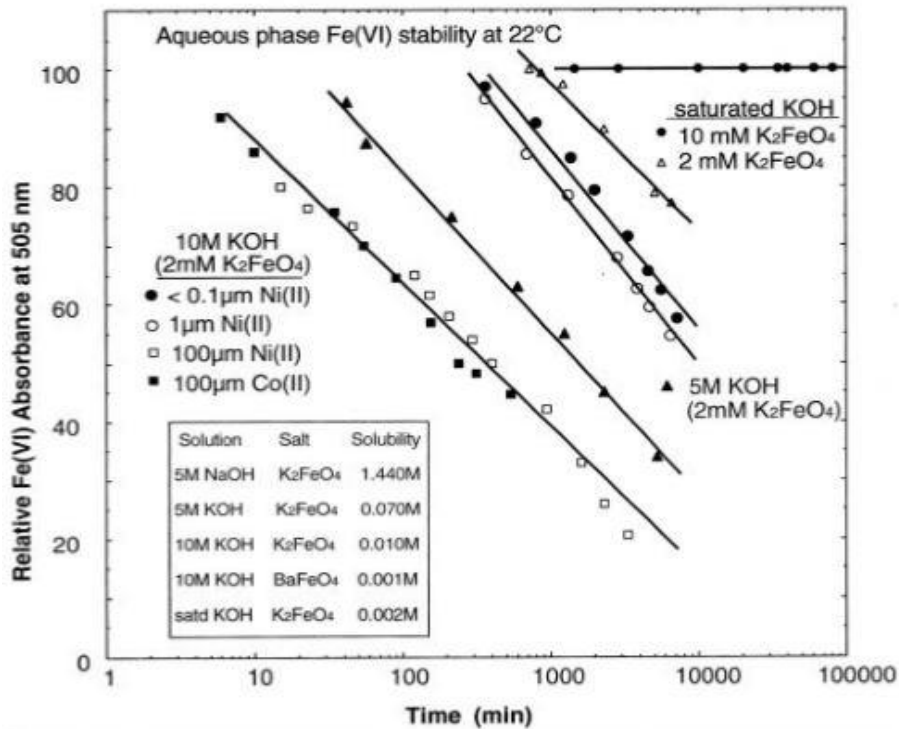


圖 7 添加微量金屬對於高鐵酸鉀水溶液的穩定度

若水中含有 Cu(II)、Fe(III)、Zn(II)、Pb(II)、Ba(II)、Sr(II)、Ca(II) 及 Mg(II)的硝酸鹽類，或者是其他鹽類，如 $K_2Zn(OH)_4$ 、 KIO_4 、 $K_2B_4O_9$ 、 K_3PO_4 、 $Na_4P_2O_7$ 、 Na_2SiF_6 、 Na_2SiO_3 、 Na_2MoO_4 和 Na_2WO_4 ，這些鹽類都不會對高鐵酸鉀有任何影響^[1,12]。

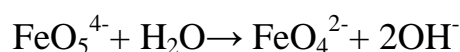
2.2 高鐵酸鉀製備方法

在 1702 年時，Stahl 將硝酸鐵及鐵屑進行反應時，發現一紅紫色且不穩定的化合物，大致將此化合物化學式判定為 K_2FeO_4 。1834 年 Eckenberg 和 Becquerel 在氫氧化鉀和鐵礦的實驗中，也發現相同顏色的化合物。隨後在 1840 年 Fremy 假設此化合物為鐵的高價位形式，組態為 FeO_3 。然而約在 100 年前，才有人開始系統化地進行六價鐵的製備^[1]。目前高鐵酸鉀的製備方法主要有三種，分別為乾式氧化法、電解法及次氯酸氧化法。

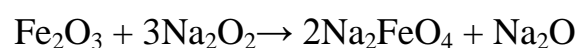
乾式氧化法優點為可大量製作，但設備取得不易，反應過程難以控制且必須在高溫高壓下反應，較為困難及危險。電解法優點在於若有適當的設備可大量製作且純度高，缺點為處理程序繁多、電鍍所需要的時間相當長及若沒有適當設備則成本過高。次氯酸氧化法缺點在於合成過程非常繁瑣，但由於其反應時間短、反應溫度低、設備取得容易、可大量製備而且經過幾次的再結晶也可合成出高純度的高鐵酸鉀。比較各個製備方法後，本研究採用較佳的次氯酸氧化法來製備高鐵酸鉀，嘗試合成出高純度的產物。以下為各製備方法原理。

2.2.1 乾式氧化法

乾式氧化法是製備高鐵酸鉀最古老的方法，但因為製備過程中在高溫下且需灌入純氧，可能會引起爆炸，因此被認為是危險及有困難度的製備方法。此一方法也經過改良，利用氧化鐵及過氧化鈉在 370 °C 下，進行氧化反應，並連續的灌入乾燥的氧氣，最後產物被認定為帶有 FeO_5^{4-} 的陰離子，將產物溶到水中會瞬間形成一個四面體離子 FeO_4^{2-} ，溶液呈現紅紫色^[13]。反應式如下：



另外從鍍鋅廢物中製備六價鐵^[14]，將鍍鋅廢物與氧化鐵在 800 °C 的爐中反應，取出冷卻並加入過氧化鈉加熱攪拌，此混合物會熔化並待冷卻後形成 Na_2FeO_4 ，反應式如下：



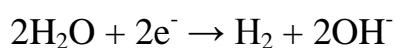
2.2.2 電解法

使用鑄鐵為陽極，當電解液為高濃度的 KOH 時，它會分解並氧化成 K_2FeO_4 。製備高鐵酸鉀的電解法基本反應如下：

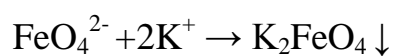
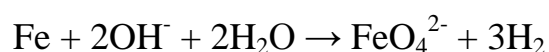
陽極：



陰極：



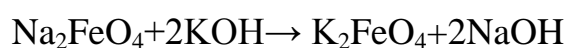
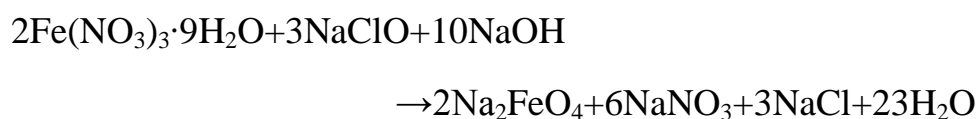
總反應：



其中電流密度、陽極材料及電解液的種類和濃度都會影響鐵酸鹽的產率。例如電流密度為 $3mA/cm^2$ ，電解液在 $30^\circ C$ 下會有最高的產率 40%^[15-18]。陽極材料若為高含量的碳，生成鐵酸鹽的效率也會增加 [19,20]。

2.2.3 次氯酸氧化法

此法是在高濃度的鹼性條件下，將鐵鹽氧化形成六價鐵，然而因為高鐵酸鹽溶液會快速分解，因此若想要得到穩定的高鐵酸鉀固體，沉澱、淋洗及乾燥的步驟是很重要的^[21, 22]。首先，將鐵鹽在鹼性溶液中與次氯酸鈉反應產生高鐵酸鈉溶液，利用離心將高鐵酸鈉溶液與雜質分離出來，再用過量的氫氧化鉀溶液將其轉換為高鐵酸鉀，分離、淋洗、純化、乾燥可得產物^[23]。經過改良後，鐵源以硝酸鐵九水合物進行反應，能得到較高的產率，反應式如下：



經過實驗研究^[23]後，使用次氯酸鈉來氧化鐵鹽，再加入KOH來配製成 K_2FeO_4 的六價鐵化合物，此種六價鐵化合物較為穩定，且成品可用再沉澱法取出。

2.3 高鐵酸鉀分析

高鐵酸鉀分析方法中，定性分析有 UV-Vis、XRD 及 FTIR，定量分析為砷滴定法與鉻滴定法。以下為各分析方法原理：

2.3.1 UV-Vis 分析

高鐵酸鹽的水溶液呈現紅紫色，在可見光及近紅外光波長分別約為 510 nm 及 800 nm 有特徵峰^[4,24]。利用 UV-Vis 光譜分析法來測定水溶液中六價鐵的含量及濃度，此一方法準確與再現性高，因此本研究採用此方法來測高鐵酸鉀。

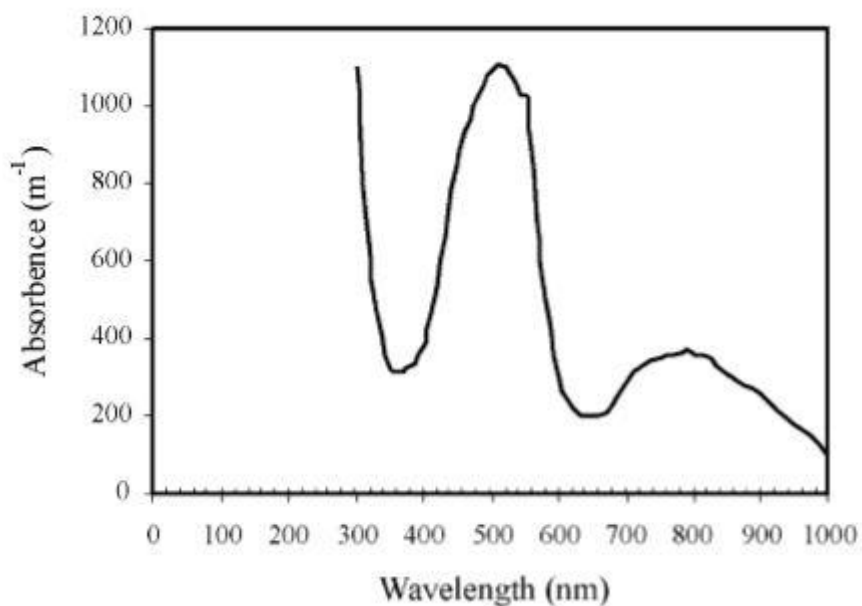


圖 8 高鐵酸鉀之 UV-Vis 光譜圖

2.3.2 XRD 繞射分析

研究^[25]指出，高鐵酸鉀繞射分析，散射角 2θ 分別為 29.97° 、 30.35° 、 28.95° 、 20.78° ，分別對照為(013)、(020)、(211)、(111)平面，如圖 9。

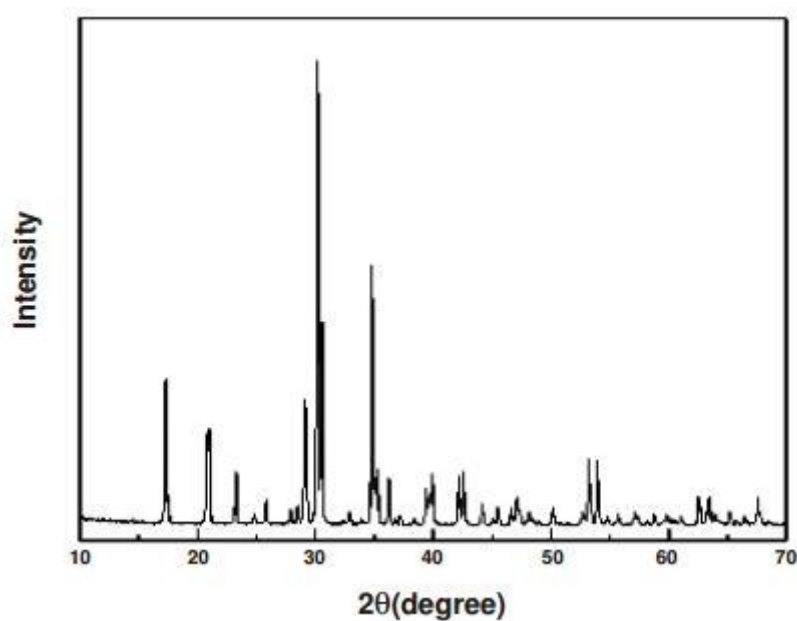


圖 9 高鐵酸鉀之 XRD 繞射分析

其研究結果顯示只有高鐵酸鉀單一相的存在，沒有其他任何結晶化合物，並可得知高鐵酸鉀為正交晶體結構，從下列式子計算出晶格常數為： $a=0.7722\text{ nm}$ 、 $b=0.5885\text{ nm}$ 、 $c=1.0363\text{ nm}$ 。

2.3.3 FTIR 分析

圖 10 為高鐵酸鉀 FTIR 分析結果^[25]。高鐵酸鉀的 FTIR 吸收光譜主要峰為 808 cm^{-1} 及 780 cm^{-1} ，是屬於 Fe-O 鍵的不對稱伸縮振動，而特徵振動峰值強度越強，代表高鐵酸鉀純度越高。其他峰值在 3450 cm^{-1} 與 1623 cm^{-1} 分別是屬於水的 H-O 鍵伸縮振動及彎曲振動；在 1420 cm^{-1} 與 890 cm^{-1} 是空氣中二氧化碳的 C-O 鍵伸縮振動；在 1100 cm^{-1} 可能為過濾時的殘留物乙醚伸縮振動所產生。

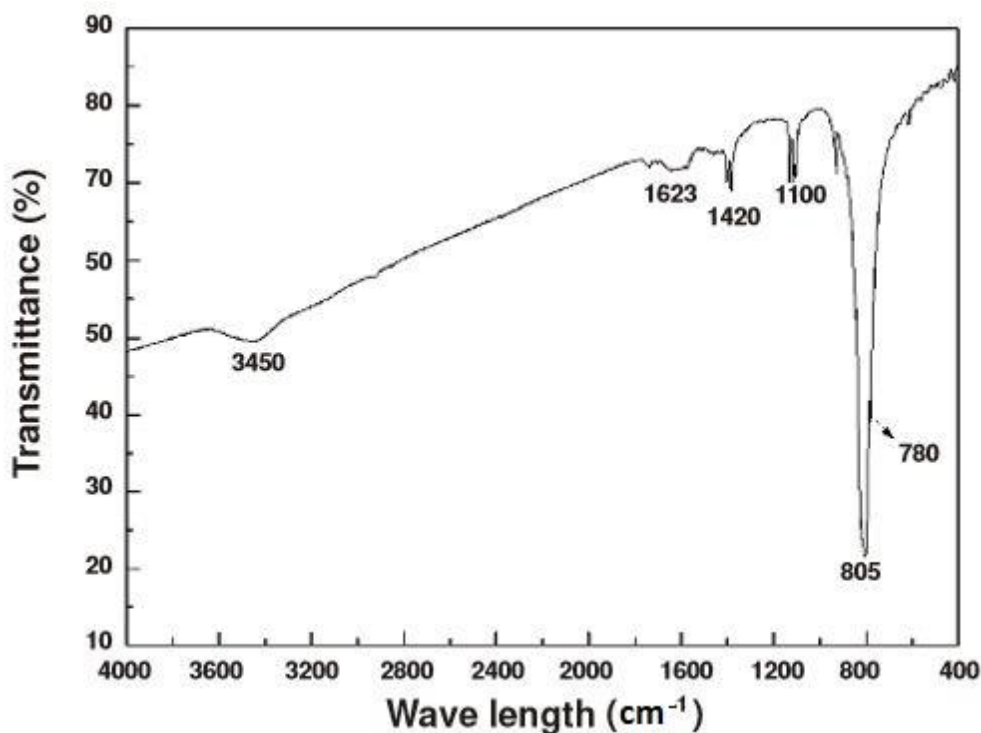
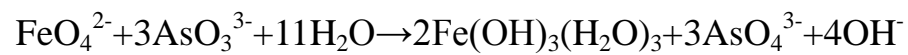


圖 10 高鐵酸鉀之 FTIR 光譜圖

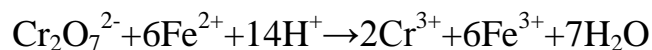
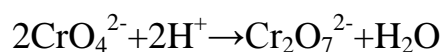
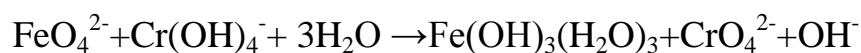
2.3.4 砷滴定法

此方法就是在高鹼度下，將六價鐵與大量的砷混合，使六價鐵全部還原成三價鐵，再以 BrO^{3-} 或 Ce^{3+} 滴定，達滴定終點時溶液會變成暗黑色^[26]，其反應過程如下：



2.3.5 鉻滴定法

鉻滴定法^[26]是將六價鐵溶於飽和NaOH溶液中，使三價鉻氧化成六價鉻酸根離子，再以硫酸和磷酸酸化，使鉻酸根離子變為重鉻酸根離子。再添加二苯胺磺酸鈉作為指示劑，以硫酸亞鐵銨溶液(FAS)當作還原劑，滴定重鉻酸根離子，達滴定終點時溶液會從紫色轉變成綠色，反應式如下：



鉻滴定法分析步驟簡單，快速且準確，因此本實驗於純度分析以鉻滴定法來測定。

2.4 高鐵酸鉀應用

高鐵酸鉀的強氧化性、對於環境的無毒性、水處理的氧化消毒混凝雙重效果和用來當乾電池陰極材料等許多方面上的應用，都可看出高鐵酸鉀的優點。其中在去除有機物質、重金屬和殺菌更是許多文獻記載，以下為高鐵酸鉀的應用。

2.4.1 有機物去除

Waite 等學者研究^[27]指出，高鐵酸鉀對於四種污染物：苯、氯苯、烯丙基苯和酚，在 pH 值小於 8 的情況下去除效果分別為 18~47%、23~47%、85~100%、32~55%，而其中最佳氧化效果是當高鐵酸鉀與污染物的莫耳比為 3：1 至 15：1。

美國國家環境保護局列出 129 種飲用水的汙染物質，其中五種汙染物質萘、三氯乙烯、硝基苯、溴二氯甲烷和鄰二氯苯選為實驗研究物質，以高鐵酸鉀進行氧化去除，而這些物質為不同結構、在水中穩定性強並皆可溶於水及有機溶劑，難以去除。研究^[28]結果顯示，在相同實驗條件下，萘和三氯乙烯可完全去除，且去除率和高鐵酸鉀添量成正比；硝基苯為氧化很慢；溴二氯甲烷和鄰二氯苯則完全不被氧化。因此顯示出高鐵酸鉀是具有選擇性氧化物質的氧化劑。

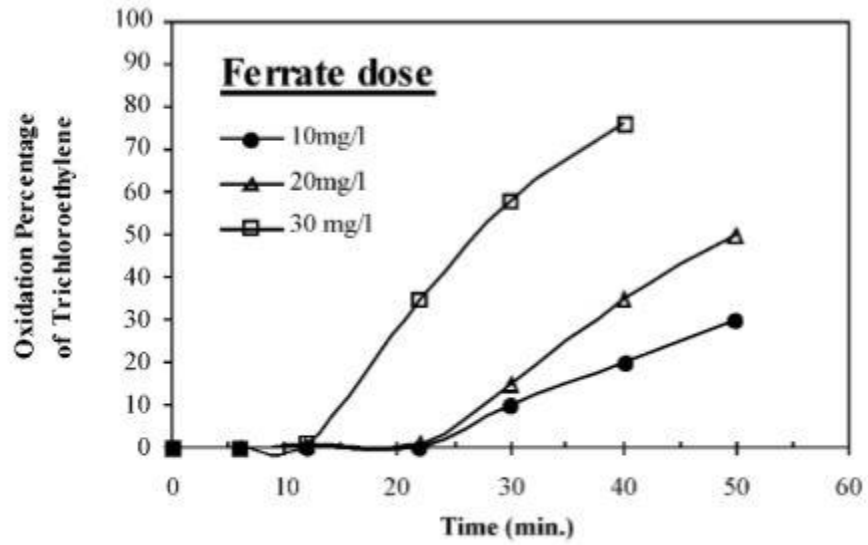


圖 11 硝基苯以高鐵酸鉀氧化去除

許多研究指出，大部分常見的水中有機污染物，可被六價鐵所氧化，例如酒精、有機碳、氨基酸、酚、硫等等，主要是決定在六價鐵加藥量的多寡，過量的六價鐵去除效果佳且不會產生危害。

2.4.2 無機物去除

地下水硫化氫的研究^[13,29]指出，當高鐵酸鉀與硫化氫的莫耳比為 1：1 的情況下，其去除率約有 99.9% 的良好成果。

在氰化物研究方面^[30]顯示，當 pH 為 8~12，溫度在 15~30°C 的條件下，10 mg/l 的高鐵酸鉀可將 5 mg/l 的氰化物完全去除。

氨的研究實驗^[31]指出，高鐵酸鉀與氨的莫耳比大於 1 時，有 22% 的氨被去除。

2.4.3 消毒

處理飲用水技術中，氯化是最常見的消毒技術。自從發現氯化時產生的副產物(CBP)對人體健康有危害的潛在影響^[32]，許多研究便開始優先消毒去除自然有機物或合成有機物，或者是消毒後去除副產物以達到副產物濃度的最小化。

而 Murmann 和 Robinson 最先發現高鐵酸鉀應用於此的消毒性能^[33]。使用高鐵酸鉀來去除實驗室培養的細菌菌種(Non-recombinant *Pseudomonas* and Recombinant *Pseudomonas*)，發現在六價鐵用量為 0-50 ppm 時，兩種菌種皆能被完全的消滅。

另一研究^[34]對於高鐵酸鉀去除大腸桿菌的結果，在 pH 為 8.2，六價鐵濃度為 6 mg/l，反應 7 分鐘去除率可達 99.9%；若濃度為 2.4 mg/l 時，則需 18 分鐘才能有相同的去除效果。

此外有利用二級處理的流放水以六價鐵來進行最後消毒^[35]，結果顯示在六價鐵濃度為 8 mg/l 時，可去除水中 99.9%的大腸桿菌數及 97%的總細菌數，最重要的是沒有殘留六價鐵。

現在大多使用氯氣和溴來消毒飲用水，但會殘留在水中，因此六價鐵可替代氯和溴來進行消毒的程序。

2.4.4 重金屬去除

研究^[33, 36]指出，高鐵酸鉀可去除金屬如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} ；有毒重金屬如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Hg^{2+} ，在高鐵酸鉀加藥量為 10-100 mg/l，對同濃度的重金屬可以完全氧化，但對於 Cr^{6+} 和 Zn^{2+} 是沒有去除效果的。

以河水進行高鐵酸鉀去除三價砷的研究^[37]，三價砷濃度為 0.52 mg/l，並控制河水樣品 pH 值為 8.4-9.0 間，以 4 mg/l 的高鐵酸鉀氧化去除，其去除率可達 100%。

同時去除重金屬及河川有機物質研究中^[38]，六價鐵濃度為 0.03-0.7 mM 分別對 0.1 mM 的 Cu、Mn 和 Zn 水溶液，去除率最高分別可達 99%、73% 及 100%。相同的六價鐵濃度同時去除重金屬(0.1 mM)和河川有機物質(10 mg/l)的混合溶液，Cu、Mn、Zn 及河川有機物質去除率最高分別可達 100%、81%、100% 及 86%。

有一研究^[39]以高鐵酸鉀去除水中 Cd(II)、Co(II)、Ni(II) 和 Cu(II)，在 pH 值為 6.6，Co、Ni 和 Cu 與 Fe 的加藥量為 1：2 可有效去除水中金屬濃度，而 Cd 與 Fe 的加藥量為 1：15 時會有 70% 的去除效果。

2.5 重金屬汙染

重金屬指比重大於 5 的金屬，例如金、銀、銅、鐵、鉛、鈷、鎳、錳等等。重金屬一般以天然濃度廣泛存在於自然界中，經過人類開採、冶煉、加工等商業製造活動後，造成重金屬進入水及大氣中，進入生態系統存留、累積和轉移，引起嚴重的環境汙染。重金屬汙染不同於有機化合物汙染，有機化合物汙染可以通過自然界或生物的淨化，使其造成的汙染減低甚至沒有汙染，而重金屬汙染具有累積性，很難在環境中降解。

重金屬由環境經過食物鏈的累積，無形進入人體內，在體內器官殘留而造成中毒，例如日本汞汙染的水俣病、台灣鎘汙染的毒米。

重金屬汙染途徑主要來源為工業汙染，其次是交通汙染及生活汙染。工業汙染為透過廢水、廢氣和廢渣排放；交通汙染主要為汽機車的廢氣排放；生活汙染為垃圾、電池等等。而工業汙染其水體可能包含多種工業汙染物及微量元素，考量其汙染分布及高毒性，表 2 為排放重金屬與微量元素汙染物質之工業類別^[40]。其中，排放鎳金屬的工業類別有鎳合金業、電鍍業和製玻璃瓶業等，排放鈷金屬有鈷礦、採礦、鈷合金生產業，排放銅金屬有鍍銅、通信器材、金屬冶煉等。

表 2 排放重金屬與微量元素污染物質之工業類別

汙染物	工業類別
鉻(Cr)	電鍍、鞣革、染料、化學工業、鋁極、冷卻水防蝕
鋅(Zn)	電鍍、橡膠黏膠絲、農業殺蟲劑、煉鋅
鉛(Pb)	電池製造、塗料、鉛礦、汽油、油漆
鎘(Cd)	煉鋅、鋅礦、電鍍、礦石
銀(Ag)	電鍍、照相
砷(As)	採礦、製革、塗料、藥品、玻璃、染料、羊毛浸洗、農藥
汞(Hg)	鹼氣工廠(水銀電槽)、紙業、農藥、塑膠工廠、溫度計、纖維、農藥
鎳(Ni)	提煉業、鎳合金業、電鍍業、焊接業、製玻璃瓶業
鈷(Co)	鈷礦、採礦、鈷合金生產業
銅(Cu)	鍍銅、金屬浸洗、銅礦、通信器材、金屬冶煉

2.5.1 重金屬廢水處理技術

重金屬只需微量且經過食物鏈在人體內長期累積，就會造成慢性中毒。水中的重金屬對環境及人體都會造成很大的傷害，因此必須對重金屬廢水進行相關整治。目前對於重金屬處理技術主要有三種：化學處理法(化學沉澱法、電化學法、重金屬捕集劑)、物理處理法(吸附法、離子交換法、膜分離法)、生物處理法(生物吸附法、生物絮凝法、植物修復法)^[41]。以下為各方法說明。

一、 化學處理法

1. 化學沉澱法

是經由化學反應使重金屬變成不溶性物質再沉澱分離出來，主要有中和沉澱法、硫化物沉澱法、鐵氧體共沉澱法。

中和沉澱法是將鹼性溶液加入重金屬廢水裡，利用 OH 與重金屬離子生成難溶的金屬氫氧化物沉澱，再進行分離。而 pH 值是影響沉澱效果的因素之一，由於不同重金屬離子生成氫氧化物沉澱時最佳的 pH 值都不同，若 pH 值過低，則重金屬不會完全沉澱，pH 值過高，金屬氫氧化物會有反溶的現象。

硫化物沉澱法即為在重金屬廢液加入硫化鈉溶液，使重金屬以硫化物的形式沉澱。相對於中和沉澱法，此法在 pH 值 7-9 之間可使重

金屬高度分離，處理後廢水不需再進行中和沉澱法，形成的金屬硫化物具有易脫水且穩定特性。缺點為硫化物顆粒較小，造成分離困難，且硫化物沉澱劑在酸性條件下會產生硫化氫氣體，對環境會造成二次傷害。

鐵氧體共沉澱法是在重金屬廢水裡加入鐵鹽，鐵鹽包含氯化亞鐵、硫酸亞鐵及高鐵酸鉀，經由控制 pH 值、氧化、加熱等條件，形成穩定的鐵氧體共沉澱物，因為此方法效果好、設備簡單，是目前應用較廣泛的處理方法。其中高鐵酸鉀適用於整個 pH 值範圍、可一次去除多種重金屬及去除效果佳，因此本研究以高鐵酸鉀去除溶液中的重金屬，高鐵酸鉀與重金屬反應後會生成不溶的重金屬沉澱物，達到重金屬去除的效果。

2. 電化學法

對重金屬廢水進行電解，使重金屬離子在電解時能夠從相對高濃度的溶液中分離出來，重金屬離子在陰極得到電子而還原成金屬，在電極表面或反應槽底部沉澱，達到降低重金屬含量。但缺點是水重的重金屬離子濃度不能降得很低，難以達到放流水標準，因此此法不適於處理重金屬濃度低的廢水。

3. 螯合沉澱法

使用重金屬捕集劑與大多數的重金屬離子發生螯合反應，對重金屬離子有良好的去除效果，常用的重金屬捕集劑主要是二硫代氨基甲酸類化合物(dithiocarbamate, DTC)的衍生物。此法優點為 DTC 有強力的螯合能力，pH 值適用範圍寬且能直接用於酸性廢水，處理方法簡單且沉澱物穩定性好。因此 DTC 廣泛應用於電鍍、電子、石化、金屬加工、垃圾焚燒處理、電廠煙道氣洗滌等行業的廢水處理。

二、 物理處理法

1. 吸附法

利用多孔性材料作為吸附劑，來吸附去除廢水中重金屬離子。吸附劑存在各種官能基，這些官能基與吸附的金屬離子形成離子鍵或共價鍵而達到吸附金屬離子的目的。其中 pH 值、溫度、吸附時間與吸附時的初始濃度等因素均會影響吸附量。活性炭是應用最廣的吸附劑，但因價格昂貴且使用壽命短，因此必須尋找其他替代性吸附劑，如甘蔗渣、玉米芯、茶葉等等。這些替代性吸附劑雖然經過研究對於重金屬離子均有不錯的吸附效果，但會導致 COD 增加的問題，需要經過改質才能大幅提高吸附量。

2. 離子交換法

是利用離子交換樹脂與重金屬離子進行離子交換，去除廢水中重金屬，優點為可去除重金屬陽離子及陰離子，使廢水淨化程度高，可去除難以分離的重金屬離子，從廢水中可選擇性的回收貴重金屬。其缺點為離子交換樹脂價格昂貴，再生費用也比較高，不適合用於大規模的廢水處理。

3. 膜分離法

膜分離法是利用一種特殊的半透膜，在外界壓力的作用下，不改變溶液中化學形態的基礎上，將溶劑和溶質進行分離或濃縮的方法。此法必須對重金屬廢水進行前處理，再將水中重金屬離子轉變成特定大小的不溶態顆粒，然後通過膜將重金屬離子去除。膜分離法可以達到零排放量或為排放量，而且節能、高效、無二次污染，但膜製作困難，容易被污染物堵塞，操作費用高，因此限制了它的應用。

三、 生物處理法

1. 生物吸附法

生物體經過一系列生物化學作用，因生物體具有特定化學結構及

成分特徵，利用這些特性來吸附水中重金屬離子。如藻類細胞壁具有多醣、蛋白質和脂類，具有黏性，且細胞壁上有多種官能基，透過離子交換或離子間配位作用來吸附重金屬離子；腐植酸其分子內有多種官能基，能形成穩定的螯合物；細菌細胞壁有負電荷，能與重金屬離子發生相互作用而被吸附。而生物吸附法對於重金屬離子的吸附能力與生物細胞的結構、pH 值、環境、溫度等有關，與其他吸附劑比較，生物吸附劑來源廣泛、價格低、吸附力強且不會有二次污染，不過其吸附能力容易受環境影響，對於重金屬離子有高選擇性，若要處理含多種重金屬的廢水，會受到限制。

2. 生物絮凝法

微生物絮凝劑主要是利用微生物技術，經由細菌、真菌等微生物的發酵、提取、精製而得的醣蛋白、黏多糖、蛋白質、纖維素和 DNA 等高分子物質所組成的水處理劑。目前已開發出具有絮凝作用的微生物有細菌、黴菌、放線菌、酵母菌和藻類等共 17 種，其中對重金屬有絮凝作用的有 12 種。由於微生物絮凝劑是帶電荷的生物大分子，針對不同的水質及絮凝條件，反應機制亦有所不同，其絮凝現象比較複雜。此方法優點為處理廢水安全方便無毒，絮凝效果好，不會有二次污染，但生產成本高，活體絮凝劑保存困難、難以進行工業

化生產。目前大部分的絮凝劑，對於廢水 pH 值、處理溫度和重金屬離子濃度等都還需深入研究。

3. 植物修復法

植物修復法是利用植物經由吸收、沉澱和富集作用以降低被污染的土壤或地表水的重金屬含量，以達到整治和修復環境的功用。技術上簡單、成本低且對環境擾動少，經濟上不僅美化和淨化環境，可以從富含金屬的植物殘體中回收貴金屬。不過處理效率低，難以清除土壤中所有的重金屬污染。雖有很大的應用潛能，但研究都是經過盆栽試驗推估而得植物修復潛力，若要產業化應用還需很長的研究時間。

2.5.2 法規流放水標準

不僅只有重金屬廢水，其他排放水最後都流入大海中，為了保護環境與永續發展，政府針對各行各業訂定流放水標準，防範超標的流放水流入河川及海洋，對環境及人體都是一種傷害，表 3 為流放水標準^[42]。其中，在化工業的流放水中，鎳含量標準為 1.0 mg/l、鈷含量標準為 2.0 mg/l、銅含量標準為 3.0 mg/l。

表 3 流放水標準

	化工業	光電材料業	半導體業	科學工業園 區污水下水道	石油化學 專業區污 水下水道
鎘	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
鉛	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
總鉻	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
六價鉻	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
總汞	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
銅	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
鋅	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
銀	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
鎳	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
砷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硼	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
鈷	2.0	-	-	-	-
鉍	1.0	-	-	-	-
銻	-	0.1	-	0.1	-
鎳	-	0.1	-	0.1	-
鉬	-	0.6	-	0.6	-

單位：mg/l

2.5.3 重金屬對人體危害

重金屬在人體內累積，經過長時間導致慢性中毒，重金屬對人體產生的危害，可能造成基因突變、細胞遺傳和癌症等影響，以下對各重金屬分述^[43-45]。

1. 鎳

是人體必需之微量元素。主要是吸入鎳及其鹽類粉塵所引起，對呼吸道和肺損害，嚴重會導致皮膚問題、高熱、昏迷及肺癌等問題。

2. 鈷

鈷中毒會影響呼吸、心臟、內分泌、血液及神經系統等等，也會對皮膚有放射性損傷。

3. 銅

大量吸入銅粉塵或服用過量銅鹽。會引起腹痛腹瀉、嘔血，嚴重者昏迷、痙攣及肝功能異常，中毒時間長會有溶血現象，接觸會有接觸性皮炎甚至壞死。

4. 鉻

六價鉻比三價鉻更具傷害性，是常見的致癌物質，會引起支氣管炎、皮膚潰瘍、休克甚至誘發癌症。是控制水污染物的重點之一。

5. 汞

是毒性最大的元素，經由食物鏈在體內累積，傷害腎臟及中樞系

統，水俣病即為甲基汞汙染所致。

6. 鋁

一般通過食物、飲水及鋁製用品進入人體，部分鋁會由尿液及糞便排出，但若腎臟有問題，就會累積在體內，造成智力下降、記憶力衰退和老年痴呆等問題。

7. 鉛

是毒性較大的金屬，易累積於血液及骨骼中不易排出，會導致生長發育遲緩、腎臟損傷、神經障礙。

8. 砷

是砒霜的成分之一，會對皮膚、神經系統等造成危害，破壞血管，發生出血，會致人迅速死亡。烏腳病可能就是由砷中毒所致。

9. 鎘

是劇毒元素，加速骨骼鈣質流失，造成肝、腎臟衰竭，嚴重引發癌症。痛痛病和毒米事件就是鎘汙染所致。

10. 錳

是人體必需之微量元素。超量時會使人甲狀腺機能亢進，會傷害重要器官，導致血便、腦動脈硬化、神經炎或神經衰弱。

第三章 實驗方法及藥品

3.1 實驗流程

本研究先以次氯酸氧化法來製備高鐵酸鉀，接著以紫外/可見光譜儀(Thermo Scientific™ GENESYS 10S UV-Vis spectrophotometer)對其做定性分析，再以鉻滴定法對其做定量分析，最後將高鐵酸鉀應用在 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 重金屬去除。實驗流程如圖 12 所示。

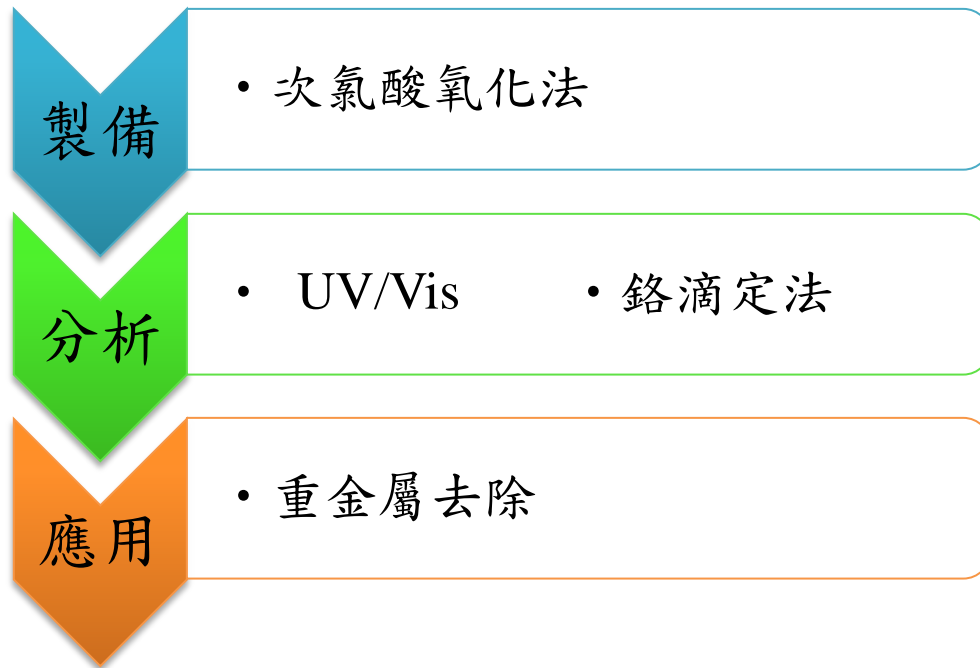


圖 12 實驗流程圖

3.2 實驗藥品及耗材

1. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide), NaOH, 97%, SHOWA
2. 次氯酸鈉 (Sodium hypochlorite), NaClO, 11~14%, ALFA
3. 硝酸鐵九水合物 (Nitrate enneahydrate), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%,
SHOWA
4. 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide), KOH, 85%, SHOWA
5. 玻纖濾紙 (Glass Microfibre Filters), GF/A, Whatman
6. 正己烷 (n-Hexane), C_6H_{14} , 99%, ALFA
7. 異丙醇 (Iso-Propyl Alcohol), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 95%, 聯工化學試藥
8. 六水合三氯化鉻 (Chloride hexahydrate), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 93%,
SHOWA
9. 硫酸 (Sulfuric acid), H_2SO_4 , 96%, ACROS
10. 磷酸 (Phosphoric acid), H_3PO_4 , 85%, SHOWA
11. 硫酸亞鐵銨 (Ferrous ammonium sulfate), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
99%, SIGMA
12. 二苯胺磺酸鈉 (Diphenylamine-4-sulfonic acid, sodium salt, ACS
reagent), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, ACROS
13. 醋酸銅一水合物 (Copper(II) acetate monohydrate),
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98.5%, KANTO
14. 醋酸鈷四水合物 (Cobalt(II) acetate tetrahydrate),

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.0% , KANTO

15. 醋酸鎳四水合物 (Nickel(II) acetate tetrahydrate),

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.0% , SHOWA

16. 玻纖濾紙 (Glass Microfibre Filters) , GC-50 , Advantec

3.3 高鐵酸鉀製備步驟

1. 在燒杯內加入 NaOCl (10~12%) 20 ml 並在冰浴下攪拌。
2. 緩慢加入 12 g NaOH 避免大量放熱，控制反應溫度不超過 20°C。
3. 待完全溶解後，將步驟 2.溶液進行離心，6000 rpm、15 分鐘，收集離心液。
4. 將步驟 3.離心液與 4 g 鐵源 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 反應，控溫在 40°C 並攪拌反應 40 分鐘。
5. 將步驟 4.進行離心，6000 rpm、15 分鐘，將沉澱物及液體分離並收集離心液。
6. 將步驟 5.之離心液倒入 50 ml、20°C 的飽和 KOH 溶液反應，攪拌 20 分鐘並控溫在 20°C。
7. 將步驟 6.溶液用玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾，將反應完低純度的高鐵酸鉀固體分離出來。
8. 將步驟 7.濾紙上低純度高鐵酸鉀固體刮下，溶於 12.5 ml 的 3 M KOH 溶液裡。
9. 將步驟 8.溶液再利用玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾，收集下方濾液。
10. 將濾液倒入 50 ml、20°C 的飽和 KOH 溶液反應，攪拌 20 分鐘並控溫在 20°C。
11. 將步驟 10.溶液用玻璃纖維濾紙進行抽氣過濾，將反應完高純度

的高鐵酸鉀固體分離出來。

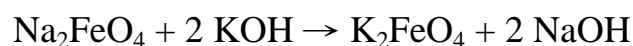
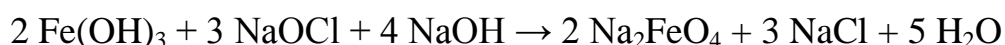
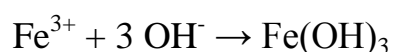
12. 再依序利用 3 ml 正己烷及 3 ml 異丙醇淋洗濾紙上之產物，將其餘鹽類去除。
13. 將濾紙上高鐵酸鉀固體刮至培養皿，用真空烘箱在 70°C 烘 40 分鐘，得高純度高鐵酸鉀固體。

3.4 高鐵酸鉀產率計算

合成之高鐵酸鉀產率計算如下：

$$\text{產率}(\%) = \frac{\text{實際產量}}{\text{理論產量}} \times 100\%$$

實際產量為合成之高鐵酸鉀產量，理論產量由下列反應式得之：



鐵源 Fe^{3+} 與高鐵酸鉀 K_2FeO_4 莫耳比為 1 : 1，而本實驗以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 為鐵源，完全反應後即可計算出理論產量。

$$\text{理論產量} = \frac{\text{硝酸鐵九水合物用量}}{\text{硝酸鐵九水合物分子量}} \times \text{高鐵酸鉀分子量}$$

本研究硝酸鐵九水合物用量為 4 g、硝酸鐵九水合物分子量為 404 g/mol、高鐵酸鉀分子量為 198.04 g/mol，計算出理論產量為 1.96 g。

3.5 高鐵酸鉀純度分析

由於市售高鐵酸鉀價格昂貴及不易取得，因此沒有高純度的高鐵酸鉀可當標準樣品，故本實驗以某次合成的高鐵酸鉀產物來當標準樣品。但由於高鐵酸鉀經過時間會開始降解，所以必須在合成完成後盡速進行純度的分析。本實驗以鉻滴定法來測定，再以分光光度計測量吸光度，並確認一自訂濃度範圍內高鐵酸鉀濃度與吸光度之決定係數接近 1。建立純度與吸光度之間關係，在自訂濃度範圍內即可依據線性關係，利用可見光譜快速分析高鐵酸鉀的純度。

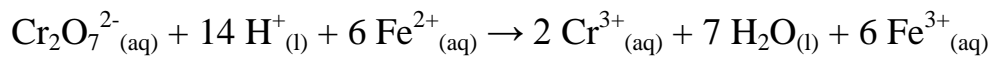
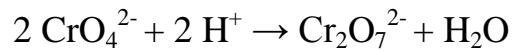
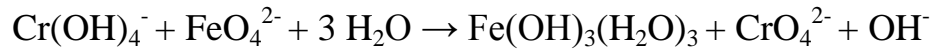
3.5.1 鉻滴定法

合成之高鐵酸鉀利用鉻滴定法來檢測其純度^[15]。首先將高鐵酸鉀與 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 反應，將三價鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 反應成六價鉻 CrO_4^{2-} 。再緩慢加入 H_2SO_4 、 H_3PO_4 以避免大量放熱，使 CrO_4^{2-} 在酸性環境中轉換成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。最後添加指示劑(二苯胺磺酸鈉)以硫酸亞鐵銨(FAS)進行滴定，溶液顏色由深紫色變成綠色，即為達滴定終點。滴定步驟如下：

1. 指示劑溶液配製：0.1 g 二苯胺磺酸鈉 + 20 ml 去離子水。
2. CrCl_3 溶液配製：30 ml 去離子水+ 3 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 。
3. $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 溶液配製：取 3 ml CrCl_3 溶液，加入 20 ml 飽和 NaOH 溶液。
4. 取 0.1 g K_2FeO_4 加入 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 溶液，攪拌至 K_2FeO_4 完全溶解。
5. 將 100 ml 去離子水、27.5 ml H_2SO_4 、12.5 ml H_3PO_4 倒入步驟 4. 溶液。
6. 取 2 ml 指示劑溶液加入步驟 5. 溶液。
7. 以硫酸亞鐵銨(FAS) 0.01 N 進行滴定，每 0.1 ml 觀察顏色變化。

經文獻^[23]指出，硫酸亞鐵銨濃度以 0.1 N、0.01 N 及 0.02 N 進行滴定並比較，0.01 N 滴定時每 0.1 ml 之誤差小於 0.1%，最為精準，故最後採用硫酸亞鐵銨 0.01 N 來滴定並檢測高鐵酸鉀純度。根據滴

定步驟其反應式如下：



其中 Fe^{2+} 為硫酸亞鐵銨(FAS)之二價鐵離子。

首先將 K_2FeO_4 加入 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 溶液中，將 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ，其反應式為 $\text{Fe}^{6+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$ 。再以 FAS 之二價鐵離子與 Cr^{6+} 反應，將 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} ，其反應式為 $3\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ 。

達滴定終點時，可藉由其反應式計算 Cr^{6+} 的量。其當量平衡式如下：

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

其中 N 為當量濃度，定義為：

$$\frac{\text{溶質莫耳數(mol)}}{\text{溶液體積(l)}} \times \text{氧化數(或還原數)改變量}$$

N_1 為硫酸亞鐵銨當量濃度， N_2 為 Cr^{6+} 當量濃度

V_1 為硫酸亞鐵銨滴定體積， V_2 為 Cr^{6+} 溶液體積

硫酸亞鐵銨分子量為 392.1(g/mol)

由於滴定終點時，反應物存在相同溶液中，故體積相等，FAS 當量濃度等於 Cr^{6+} 當量濃度。根據反應式 $3\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ ，其中 FAS 二價鐵離子從 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，氧化數改變量為 1，故 $1\text{N}=1\text{M}$ ，而 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} ，其氧化數改變量為 3，故 $1\text{N} = \frac{1}{3}\text{M}$ 。所以每消耗 1 莫耳之 FAS 可將 $\frac{1}{3}$ 莫耳 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} 。

再根據反應式 $\text{Fe}^{6+} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$ ，其中高鐵酸鉀之六價鐵離子從 Fe^{6+} 還原成 Fe^{3+} ，氧化數改變量為 3，故 $1\text{N} = \frac{1}{3}\text{M}$ 。而 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 之三價鉻離子從 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ，氧化數改變量為 3，故 $1\text{N} = \frac{1}{3}\text{M}$ 。所以每消耗 1 莫耳之高鐵酸鉀可將 1 莫耳 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} 。

參考樣品純度定義如下：

$$\text{參考樣品純度}(\%) = \frac{\text{達滴定終點之高鐵酸鉀莫耳數} \times \text{高鐵酸鉀分子量}}{\text{高鐵酸鉀用量}} \times 100\%$$

其中，高鐵酸鉀用量為步驟 3. 所用之高鐵酸鉀用量，其重量為 0.1g。

3.5.2 參考樣品純度分析

對某次合成之高鐵酸鉀進行純度檢測時，已知每消耗 1 莫耳之 FAS 可將 $\frac{1}{3}$ 莫耳 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} ，而 FAS 滴定體積為 103 ml，故 FAS 消耗之莫耳數為 $0.01 \text{ (M)} \times 0.103 \text{ (L)} = 0.00103 \text{ (mol)}$ ，即可將 $\frac{0.00103}{3} = 0.00034 \text{ mol}$ 的 Cr^{6+} 還原成 Cr^{3+} ，已知每消耗 1 莫耳之高鐵酸鉀可將 1 莫耳 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ，故有 0.00034 莫耳之高鐵酸鉀將 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} 。

經由參考樣品純度定義計算：

$$\text{參考樣品純度(\%)} = \frac{0.00034(\text{mol}) \times 198.04(\text{g/mol})}{0.1(\text{g})} \times 100\% = 67.99\%$$

3.5.3 參考樣品 UV 校正曲線

利用鉻滴定法計算出參考樣品純度後，再利用紫外/可見光譜儀 (Thermo Scientific™ GENESYS 10S UV-Vis spectrophotometer) 測量出不同濃度下高鐵酸鉀的吸光度，並做線性回歸線，而高鐵酸鉀在波長 510 nm 有特徵峰。其步驟如下：

1. 先取 33.66 g 的 KOH 溶於 100 ml 的去離子水中，攪拌均勻，配製出 6 M 的 KOH 溶液。
2. 秤量參考樣品 99.02 mg 溶於步驟 1. 的 6 M KOH 溶液，攪拌均勻，配製出 5 mM 的參考樣品溶液。
3. 將步驟 2. 溶液分別取出 2.5 ml、5 ml、10 ml、15 ml、20 ml，再用 6 M 的 KOH 溶液稀釋至 25 ml，其濃度分別為 0.5 mM、1 mM、2 mM、3 mM、4 mM。
4. 先以去離子水當空白溶液並校正，再測量不同濃度下，高鐵酸鉀於特徵峰 510 nm 的吸光度。
5. 將吸光度與高鐵酸鉀濃度做線性回歸圖，並得線性回歸線。如圖

13。

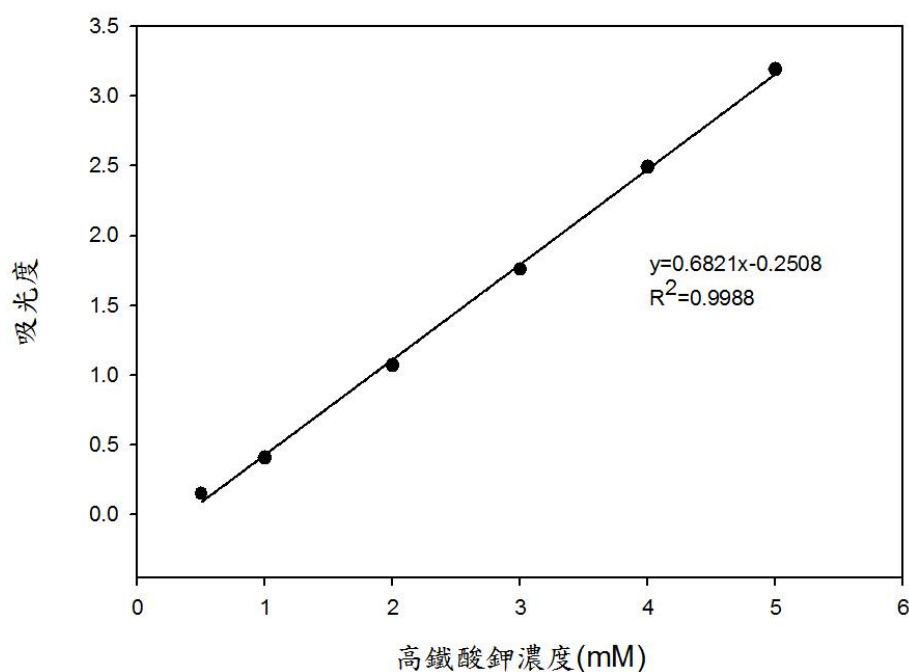


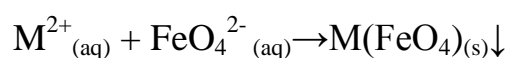
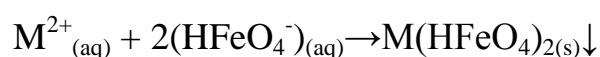
圖 13 高鐵酸鉀線性回歸圖

由圖 13 可得知，決定係數為 0.9988，表示高鐵酸鉀濃度在 0.5 mM 到 5 mM 之間與吸光度有極高的線性關係。往後若須分析純度，將該次高鐵酸鉀粉末配成 4 mM 溶液進行吸光度測量，再將參考樣品與高鐵酸鉀樣品在濃度為 4 mM 時的吸光度做比較，即可快速算出高鐵酸鉀樣品純度。計算方法如下：

$$\text{高鐵酸鉀樣品純度(\%)} = \frac{\text{高鐵酸鉀樣品吸光度}}{\text{參考樣品吸光度}} \times \text{參考樣品純度(\%)}$$

3.6 重金屬去除

將所合成之高鐵酸鉀粉末應用於重金屬去除方面，本實驗重金屬選用鎳、鈷和銅。將藥品配製成重金屬溶液，再加入高鐵酸鉀粉末進行反應，利用紫外/可見光譜儀(Thermo Scientific™ GENESYS 10S UV-Vis spectrophotometer)，測量該重金屬溶液在特定的特徵峰，反應前與反應後的吸光度，計算重金屬去除率。高鐵酸鉀與重金屬溶液反應之去除反應式如下：



3.6.1 鎳、鈷和銅 UV/Vis 吸收波長

本研究之重金屬去除實驗所使用的重金屬為鎳、鈷和銅，需要先確定其 UV/Vis 吸收波長，才可進一步判讀。以下為鎳、鈷和銅的文獻資料。

圖 14 為 Ni^{2+} 和 Ni^{2+} 與 cis-UCA 的複合物在不同 pH 值下的 UV-Vis 光譜圖^[46]，其中 Ni^{2+} 的 UV-Vis 特徵峰約在 390 nm。

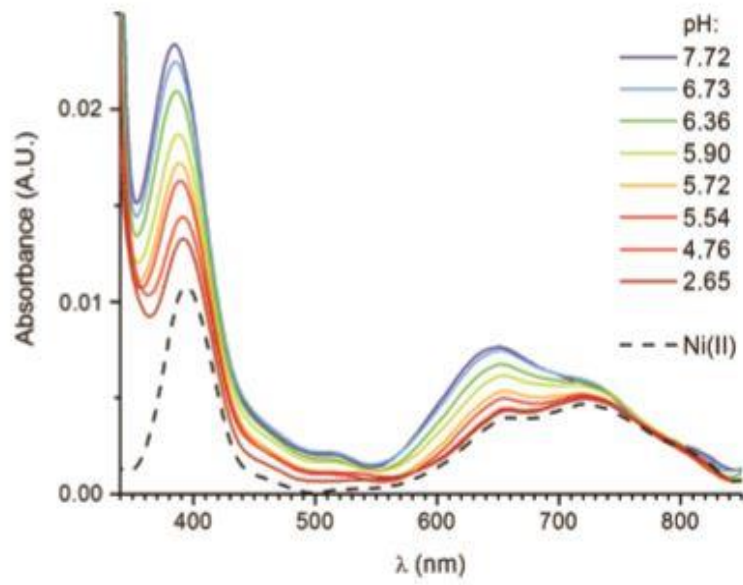


圖 14 Ni^{2+} 的 UV-Vis 光譜圖

圖 15 為不同濃度 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 UV-Vis 光譜圖^[47]，其中 Co^{2+} 的 UV-Vis 特徵峰在 510 nm。

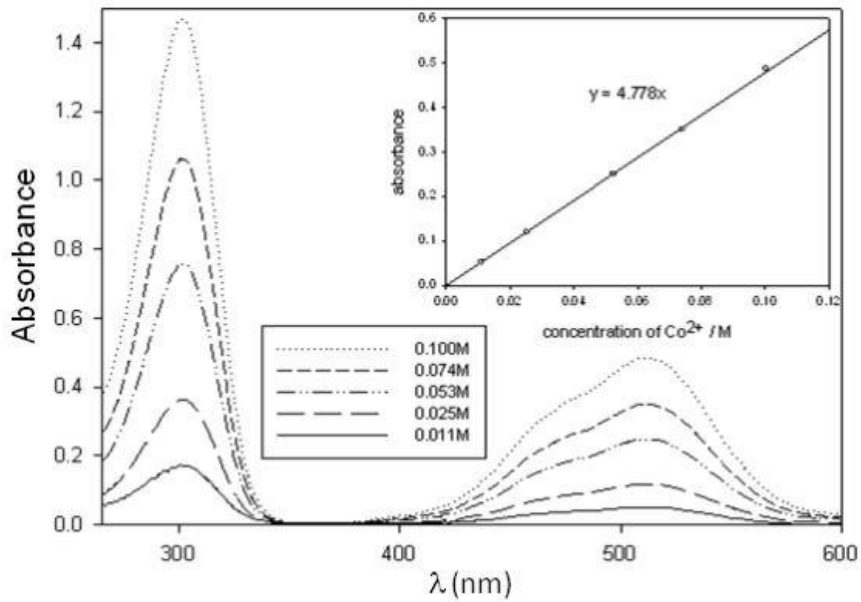


圖 15 Co^{2+} 的 UV-Vis 光譜圖

圖 16 中紫色線為 CuSO_4 溶液的 UV-Vis 光譜圖^[48]，其中 Cu^{2+} 的 UV-Vis 特徵峰約在 815 nm。

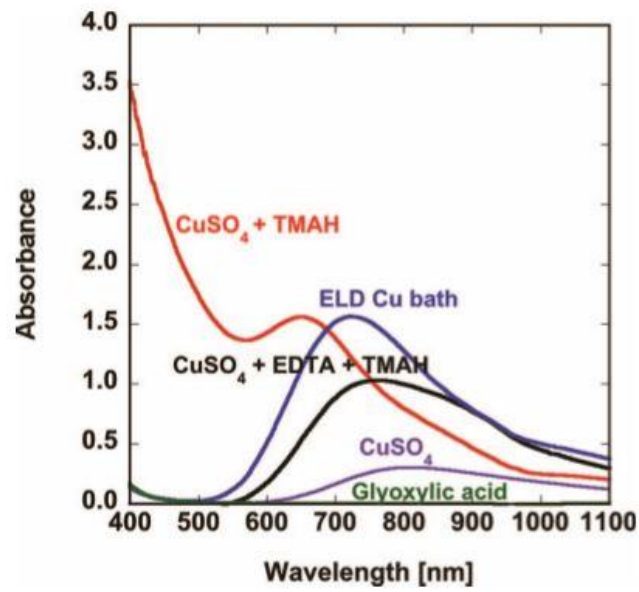


圖 16 Cu^{2+} 的 UV-Vis 光譜圖

3.6.2 重金屬溶液配製

選用三種重金屬化合物分別是醋酸鎳四水合物、醋酸鈷四水合物及醋酸銅一水合物，配製成七種不同混合方式的重金屬溶液，如表 4。配製重金屬溶液是將重金屬化合物溶於去離子水中，不同成份之重金屬溶液其重金屬濃度皆為 10 mM。

表 4 不同成份之重金屬溶液

重金屬溶液編號	不同成份之重金屬溶液(10 mM)
A	Ni^{2+}
B	Co^{2+}
C	Cu^{2+}
D	$\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$
E	$\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$
F	$\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$
G	$\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$

上述配製好的重金屬溶液，再分別添加不同的高鐵酸鉀劑量進行重金屬去除反應，高鐵酸鉀的添加量如表 5 所示。

表 5 高鐵酸鉀添加量

高鐵酸鉀添加量代號	添加量(mg)	高鐵酸鉀對應濃度(mM)
1	1.98	0.1
2	9.9	0.5
3	19.8	1
4	59.412	3
5	99.02	5
6	138.63	7
7	198.04	10

高鐵酸鉀添加量與對應濃度轉換如下：

$$\text{高鐵酸鉀對應濃度(mM)} = \frac{\frac{\text{高鐵酸鉀添加量(mg)}}{\text{高鐵酸鉀分子量(g/mol)}}}{0.1(\text{l})}$$

3.6.3 重金屬去除實驗步驟

圖 17 為重金屬去除之實驗步驟。實驗步驟如下：

1. 配製重金屬溶液，並取 100 ml 溶液待反應。
2. 添加高鐵酸鉀粉末進行反應。
3. 在 360 rpm 和 20°C 下攪拌 1 分鐘進行反應。
4. 在 60 rpm 和 20°C 下攪拌 20 分鐘使金屬化合物沉澱。
5. 將反應完成後之重金屬溶液以孔徑 0.5 μm 玻纖濾紙抽氣過濾。
6. 將反應前重金屬溶液與反應後之濾液利用 UV-Vis 測量重金屬於特徵峰的吸光度。

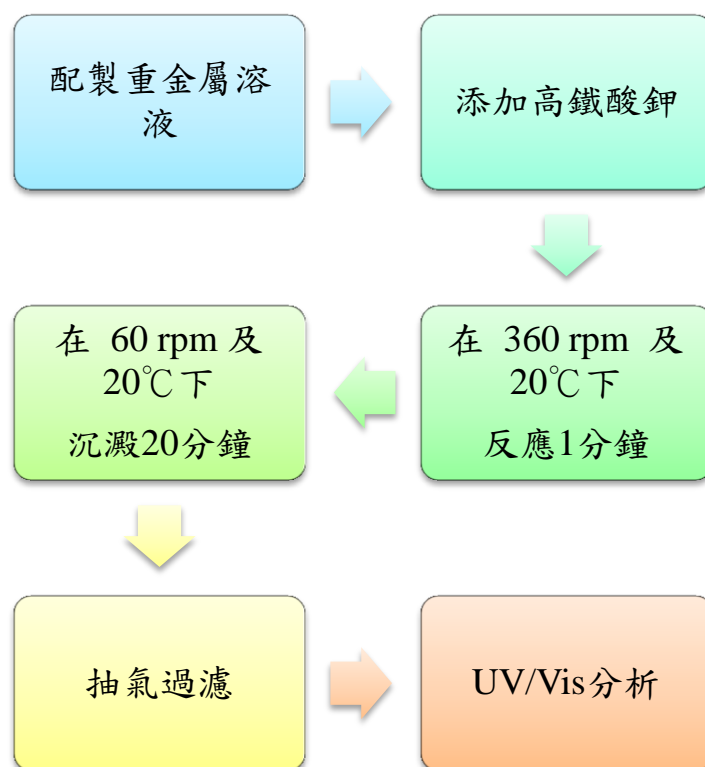


圖 17 重金屬去除之實驗步驟

3.6.4 去除率計算

先將反應前的重金屬溶液利用 UV/Vis 做定性分析來確認重金屬的種類，同時做定量分析得到反應前的吸光強度，再將反應後之濾液利用 UV/Vis 做定量分析得到反應後的吸光強度，最後將反應前及反應後的吸光度進行去除率的計算。

去除率定義如下：

$$\text{去除率(\%)} = \frac{\text{反應前吸光度} - \text{反應後吸光度}}{\text{反應前吸光度}} \times 100\%$$

第四章 結果與討論

4.1 高鐵酸鉀產率

本實驗以次氯酸氧化法來製備高鐵酸鉀，並以最佳的反應條件^[24]分別是：NaOCl 為 20 ml、鐵源 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 為 4 g、NaOH 用量為 12 g、反應溫度 40°C 及反應時間 40 分鐘。合成之高鐵酸鉀先以 UV-Vis 進行定性分析，在波長為 510 nm 有一明顯特徵峰，如圖 18。

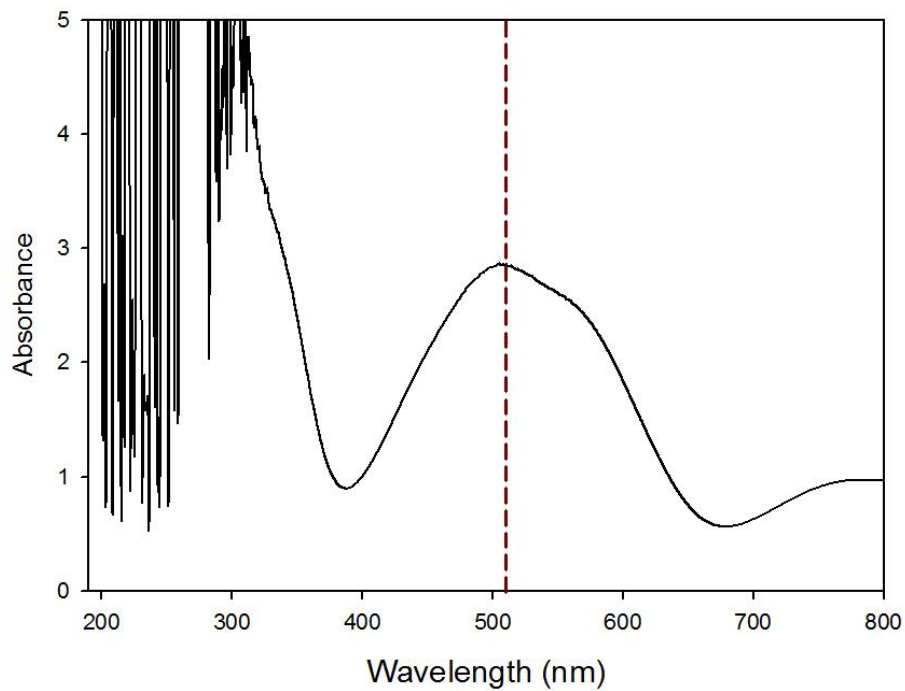


圖 18 本研究之高鐵酸鉀 UV-Vis 光譜圖

實驗合成之高鐵酸鉀產率整理如表 6。

表 6 合成之高鐵酸鉀產率

高鐵酸鉀合成編號	產率(%)	高鐵酸鉀合成編號	產率(%)
1	85.85	10	48.78
2	65.62	11	11.38
3	69.95	12	49.64
4	93.00	13	38.93
5	42.45	14	44.30
6	42.74	15	40.74
7	39.57	16	40.51
8	43.51	17	38.20
9	48.76	18	35.78

表 6 可看出，產率最高可到 93%，最低只有 11.38%，而大多落在 40-50%。產率偏高時，猜測其原因可能是飽和 KOH 溶液與高鐵酸鉀淋洗液反應時，反應溫度過低，導致 KOH 結晶的產生；產率偏低時可能為飽和 KOH 溶液與高鐵酸鉀淋洗液進行反應，反應溫度過高使得 KOH 溶液沒有達飽和，造成了高鐵酸鉀無法完全析出。因此需要對製備出來的高鐵酸鉀產物進行純度的分析。

4.2 高鐵酸鉀純度

首先利用鉻滴定法來測定高鐵酸鉀的純度，達滴定終點時，溶液顏色由紫黑色變成綠色，如圖 19。

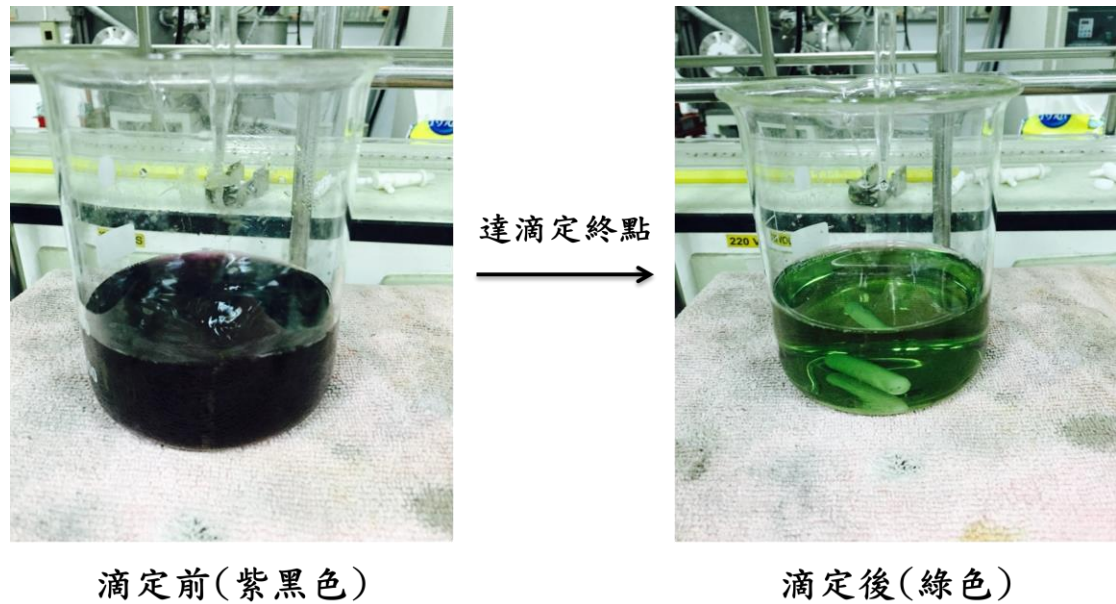


圖 19 鉻滴定法達滴定終點變色情形

達滴定終點時，顏色變化明顯，所以在判斷上非常容易。經由硫酸亞鐵銨滴定後，利用其滴定體積來計算合成之高鐵酸鉀純度。實驗結果如表 7。

表 7 合成之高鐵酸鉀純度

高鐵酸鉀合成編號	純度(%)	高鐵酸鉀合成編號	純度(%)
1	35.65	10	62.05
2	38.95	11	67.99
3	43.90	12	53.14
4	42.25	13	61.71
5	65.02	14	78.15
6	68.00	15	84.92
7	66.01	16	78.37
8	68.98	17	86.56
9	55.45	18	80.22

實驗所合成之高鐵酸鉀純度，最後可達到 80-90%，而高鐵酸鉀合成編號 1 到 4 為低純度的高鐵酸鉀，雖然產率高，但過多的雜質，可能為合成時手法不純熟所致。純度大多都在 50% 以上，甚至可達 80% 以上，而理想的實驗結果為高產率及高純度的產物，因此定義鐵源 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 之三價鐵轉換成六價鐵的總效率為：

$$\text{總效率}(\%) = \text{產率}(\%) \times \text{純度}(\%)$$

總效率經過整理後，如表 8。

表 8 高鐵酸鉀合成之總效率

高鐵酸鉀合成編號	產率(%)	純度(%)	總效率(%)
1	85.85	35.65	30.61
2	65.62	38.95	25.56
3	69.95	43.90	30.71
4	93.00	42.25	39.29
5	42.45	65.02	27.60
6	42.74	68.00	29.06
7	39.57	66.01	26.12
8	43.51	68.98	30.01
9	48.76	55.45	27.04
10	48.78	62.05	30.27
11	11.38	67.99	7.74
12	49.64	53.14	26.38
13	38.93	61.71	24.02
14	44.30	78.15	34.62
15	40.74	84.92	34.60
16	40.51	78.37	31.75
17	38.20	86.56	33.07
18	35.78	80.22	28.70

重金屬去除實驗中所使用之高鐵酸鉀，其產率介於 35-45%，純度介於 65-87%。

4.3 重金屬去除

將高鐵酸鉀粉末與重金屬溶液進行反應，再利用 UV-Vis 測量重金屬在特定波長的吸收度，比較反應前及反應後的吸光度，計算去除率。而本研究金屬測得的特徵峰，鎳的特徵峰在 394 nm、鈷的特徵峰在 510 nm、銅的特徵峰在 800 nm。

4.3.1 去除單一成分溶液之重金屬

一、單一 Ni^{2+} 溶液

重金屬溶液編號 A 為單一 Ni^{2+} 溶液，配製 7 組 100 ml 的 10 mM Ni^{2+} 溶液，其反應前 UV-Vis 光譜圖如圖 20 所示。圖 20 顯示，在 394 nm 有一明顯特徵峰，與圖 14 參考文獻的 Ni^{2+} 吸收波長相近，且反應前此 7 組 Ni^{2+} 的吸光度相近。

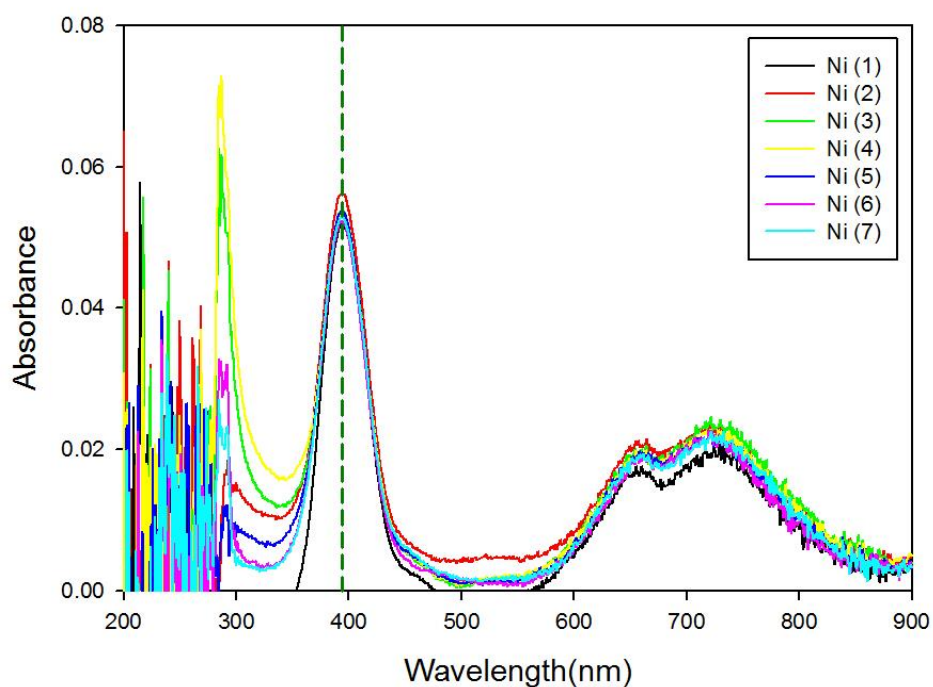


圖 20 重金屬溶液 A 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Ni^{2+} 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 21。由圖 21 可以看出， Ni^{2+} 在 394 nm 的吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降，且可觀察到溶液中的高鐵酸鉀與 Ni^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Ni^{2+} 含量降低所致。

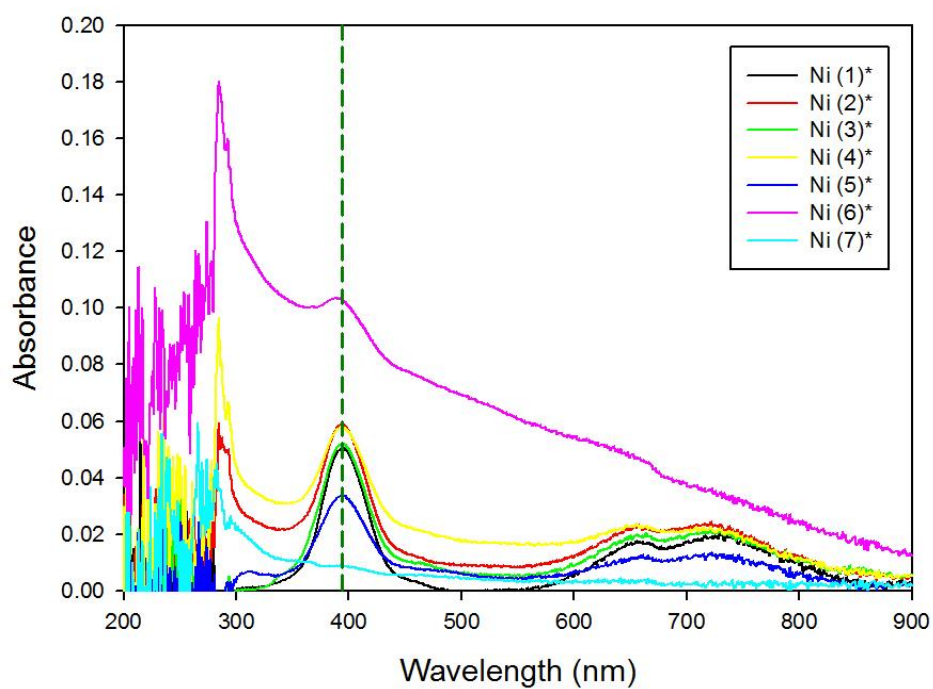


圖 21 重金屬溶液 A 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 A 之 Ni^{2+} 去除率計算結果如表 9。圖 22 為 Ni^{2+} 去除率對高鐵酸鉀劑量作圖。圖 22 顯示，當高鐵酸鉀劑量增加時，重金屬溶液編號 A 中的 Ni^{2+} 含量降低，去除率增加。在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 96.15%。

表 9 重金屬溶液 A 之 Ni²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Ni ²⁺ 反應前吸光度	Ni ²⁺ 反應後吸光度	去除率(%)
0.1	0.06601	0.053	0.052 ± 0.001	1.89
0.5	0.33005	0.054	0.051 ± 0.001	5.56
1	0.6601	0.053	0.049 ± 0.001	7.55
3	1.9803	0.051	0.042 ± 0.001	17.65
5	3.3005	0.053	0.03 ± 0.001	43.40
7	4.6207	0.051	0.013 ± 0.001	74.51
10	6.601	0.052	0.002 ± 0.001	96.15

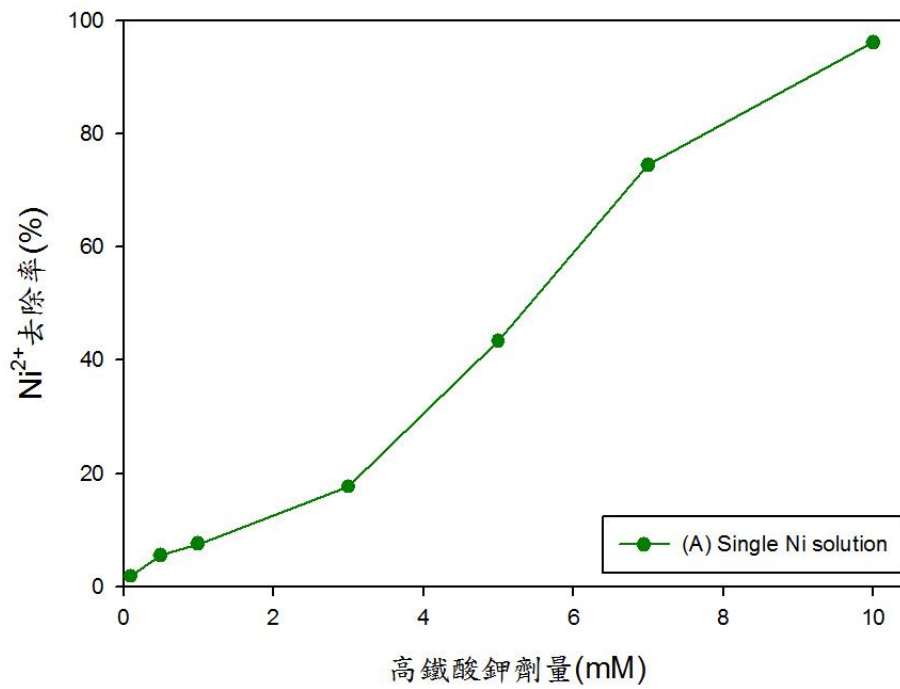


圖 22 重金屬溶液 A 之 Ni²⁺ 去除率

二、單一 Co^{2+} 溶液

重金屬溶液編號 B 為單一 Co^{2+} 溶液，配製 7 組 100 ml 的 10 mM Co^{2+} 溶液，其反應前 UV-Vis 光譜圖如圖 23 所示。圖 23 顯示，在 510 nm 有一明顯特徵峰，與圖 15 參考文獻的 Co^{2+} 吸收波長相同，且反應前此 7 組 Co^{2+} 的吸光度相近。

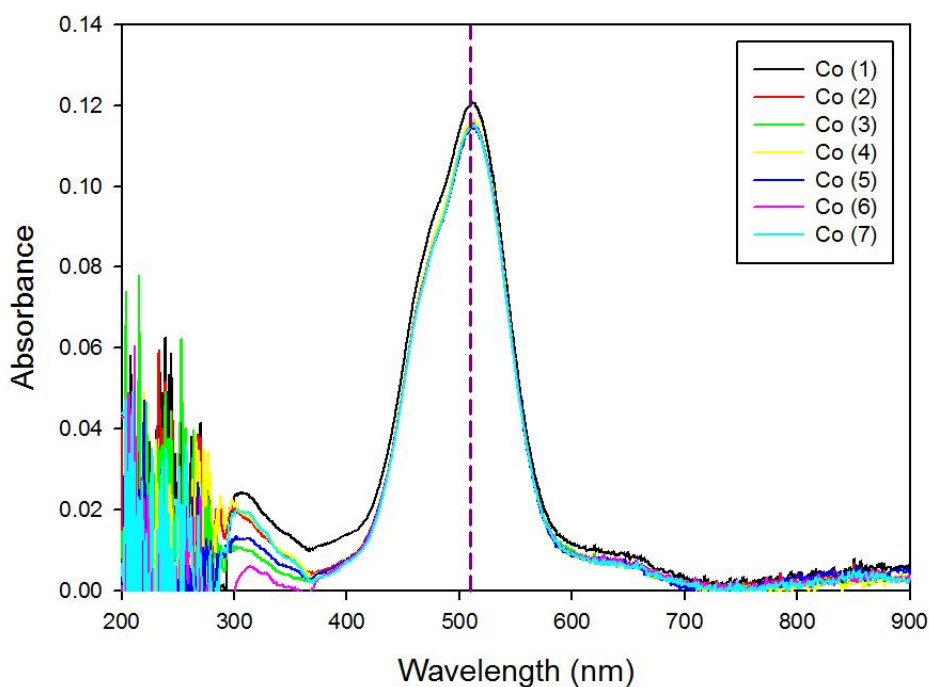


圖 23 重金屬溶液 B 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Co^{2+} 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 24。圖 24 可以看出， Co^{2+} 在 510 nm 的吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降，且可觀察到溶液中的高鐵酸鉀與 Co^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Co^{2+} 含量

降低所致。

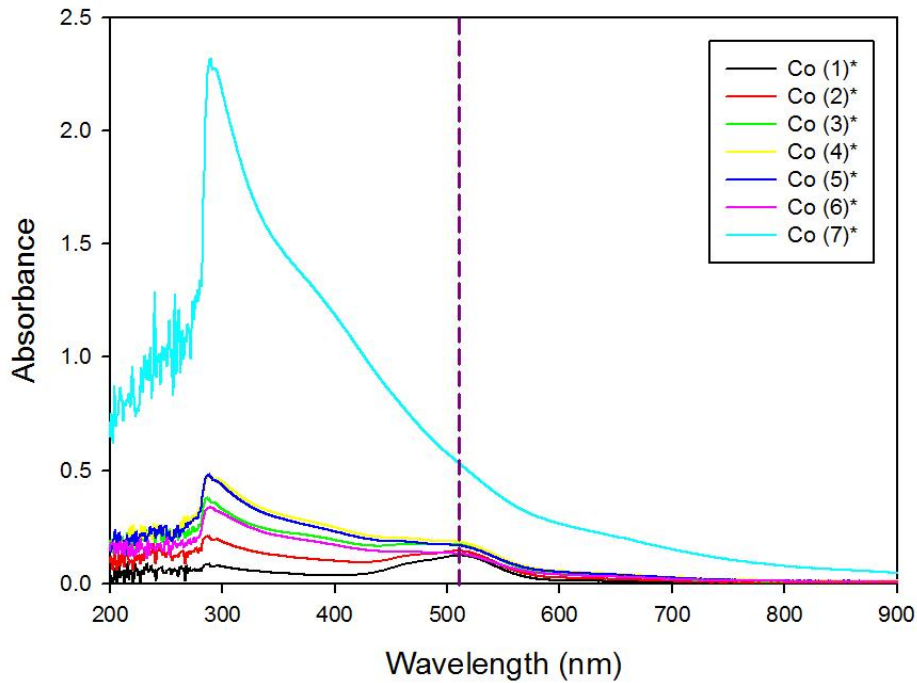


圖 24 重金屬溶液 B 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 B 之 Co^{2+} 去除率計算結果如表 10。圖 25 為 Co^{2+} 去除率對高鐵酸鉀劑量作圖。圖 25 顯示，當高鐵酸鉀劑量增加時，重金屬溶液編號 B 中的 Co^{2+} 含量降低，去除率增加。在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 92.98%。

表 10 重金屬溶液 B 之 Co^{2+} 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Co^{2+} 反應前吸光度	Co^{2+} 反應後吸光度	去除率(%)
0.1	0.07837	0.113	0.101 ± 0.001	10.62
0.5	0.39185	0.113	0.085 ± 0.001	24.78
1	0.7837	0.115	0.069 ± 0.001	40.00
3	2.3511	0.116	0.051 ± 0.001	56.03
5	3.9185	0.113	0.045 ± 0.001	60.18
7	5.4859	0.115	0.04 ± 0.001	65.22
10	7.837	0.114	0.008 ± 0.001	92.98

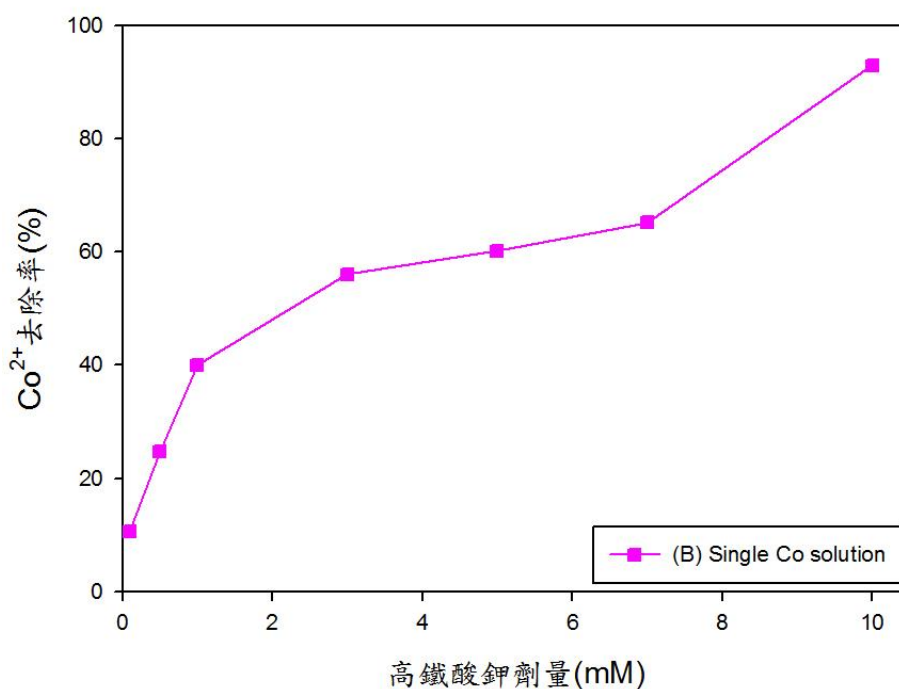


圖 25 重金屬溶液 B 之 Co^{2+} 去除率

三、單一 Cu^{2+} 溶液

重金屬溶液編號 C 為單一 Cu^{2+} 溶液，配製 7 組 100 ml 的 10 mM Cu^{2+} 溶液，其反應前 UV-Vis 光譜圖如圖 26 所示。圖 26 顯示，在 800 nm 有一明顯特徵峰，與圖 16 參考文獻的 Cu^{2+} 吸收波長相近，且反應前此 7 組 Cu^{2+} 的吸光度相近。

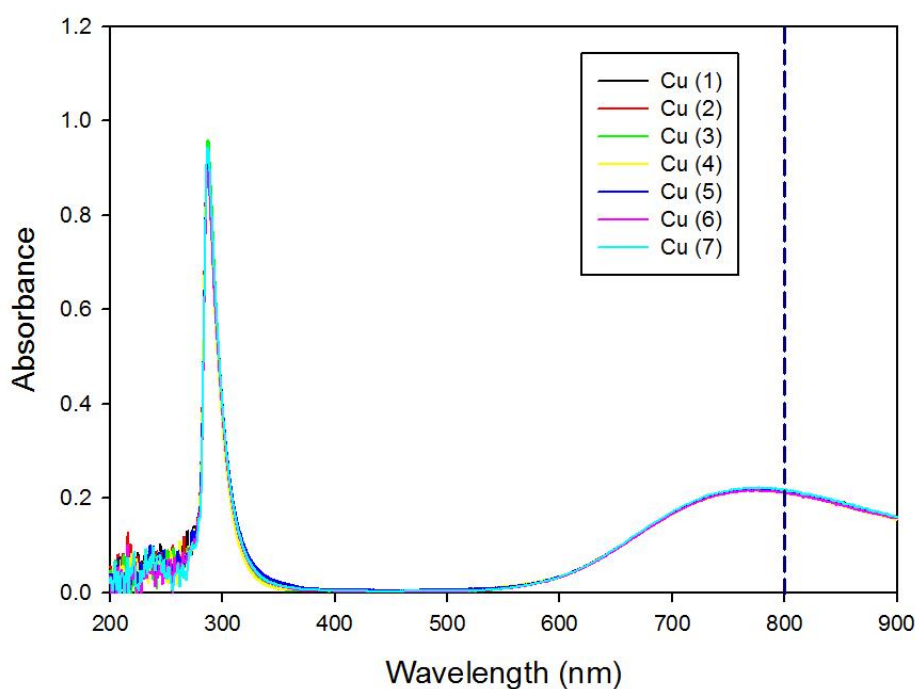


圖 26 重金屬溶液 C 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Cu^{2+} 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 27。圖 27 可以看出， Cu^{2+} 在 800 nm 的吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降，且可觀察到溶液中的高鐵酸鉀與 Cu^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Cu^{2+} 含量

降低所致。

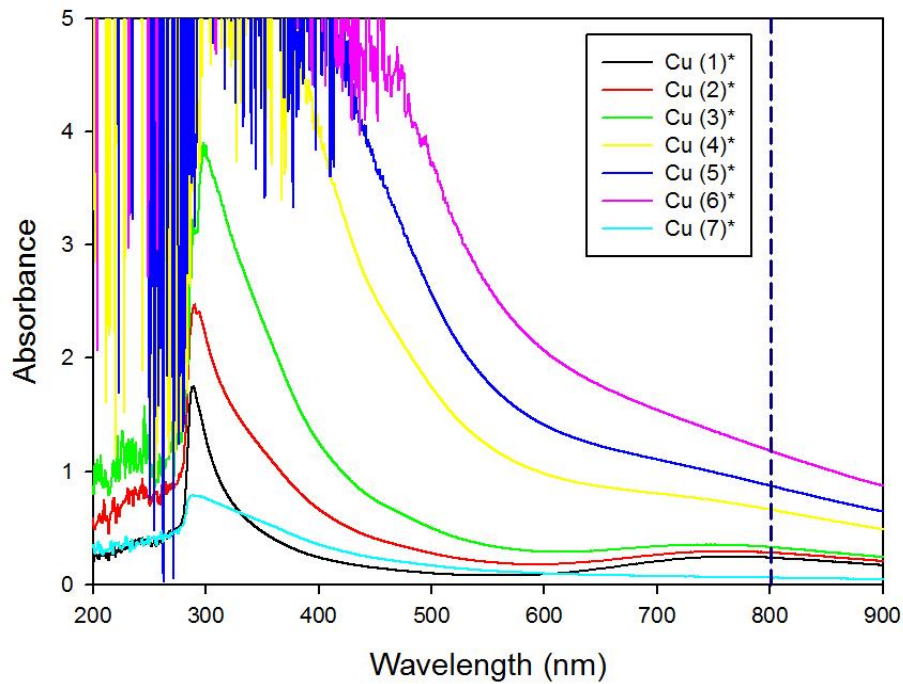


圖 27 重金屬溶液 C 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 C 之 Cu^{2+} 去除率計算結果如表 11。圖 28 為 Cu^{2+} 去除率對高鐵酸鉀劑量作圖。圖 28 顯示，當高鐵酸鉀劑量增加時，重金屬溶液編號 C 中的 Cu^{2+} 含量降低，去除率增加。在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%。

表 11 重金屬溶液 C 之 Cu^{2+} 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Cu^{2+} 反應前吸光度	Cu^{2+} 反應後吸光度	去除率(%)
0.1	0.068	0.216	0.16 ± 0.001	25.93
0.5	0.34	0.217	0.104 ± 0.001	52.07
1	0.68	0.212	0.073 ± 0.001	65.57
3	2.04	0.213	0.028 ± 0.001	86.85
5	3.4	0.215	0.006 ± 0.002	97.21
7	4.76	0.212	0	100
10	6.8	0.218	0	100

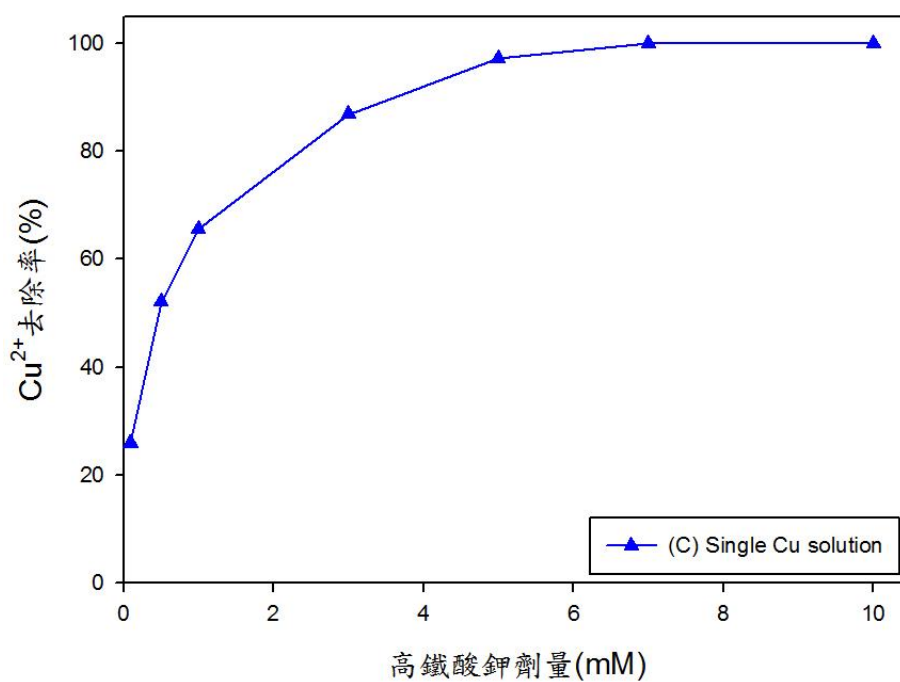


圖 28 重金屬溶液 C 之 Cu^{2+} 去除率

4.3.2 去除混合溶液之重金屬

一、Ni²⁺/Co²⁺重金屬溶液

重金屬溶液編號 D 為 Ni²⁺/Co²⁺ 溶液，配製 7 組 100 ml 的 Ni²⁺/Co²⁺ 溶液，溶液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 濃度分別皆為 10 mM，其反應前 UV-Vis 光譜圖，如圖 29。圖 29 顯示，在 394 nm 和 510 nm 分別有一明顯 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的特徵峰，且反應前此 7 組 Ni²⁺ 的吸光度相近，Co²⁺ 的吸光度也相近。

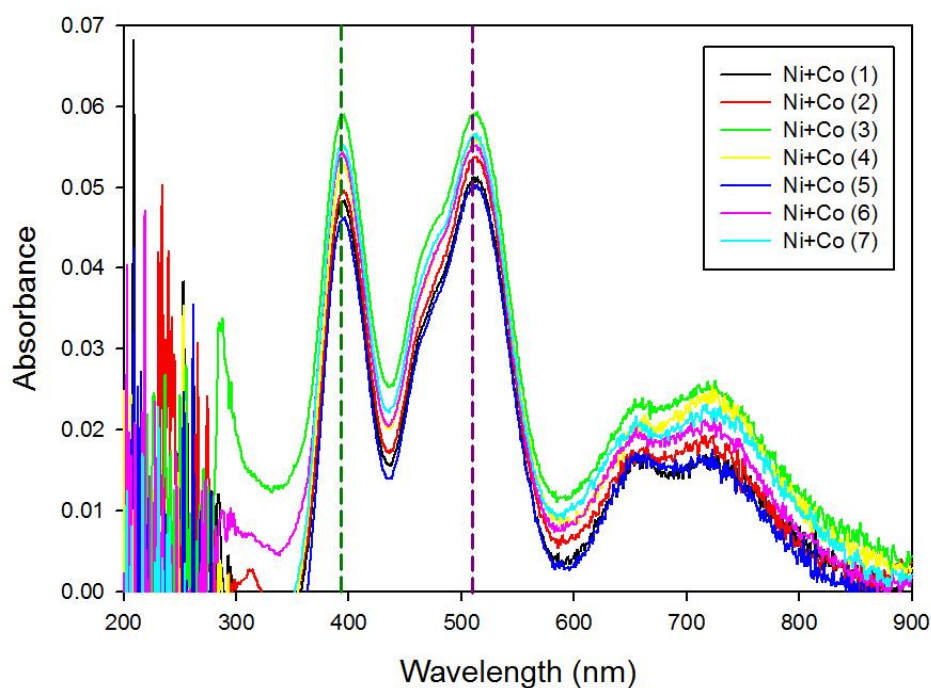


圖 29 重金屬溶液 D 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Ni²⁺/Co²⁺ 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 30。從圖 30 可以看到，Ni²⁺

的特徵峰會受到波長約 300 nm 的峰干擾，因此在判讀上較為困難。

反應後的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 吸光度都下降，且可觀察到溶液中的高鐵酸鉀與 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 含量降低所致。

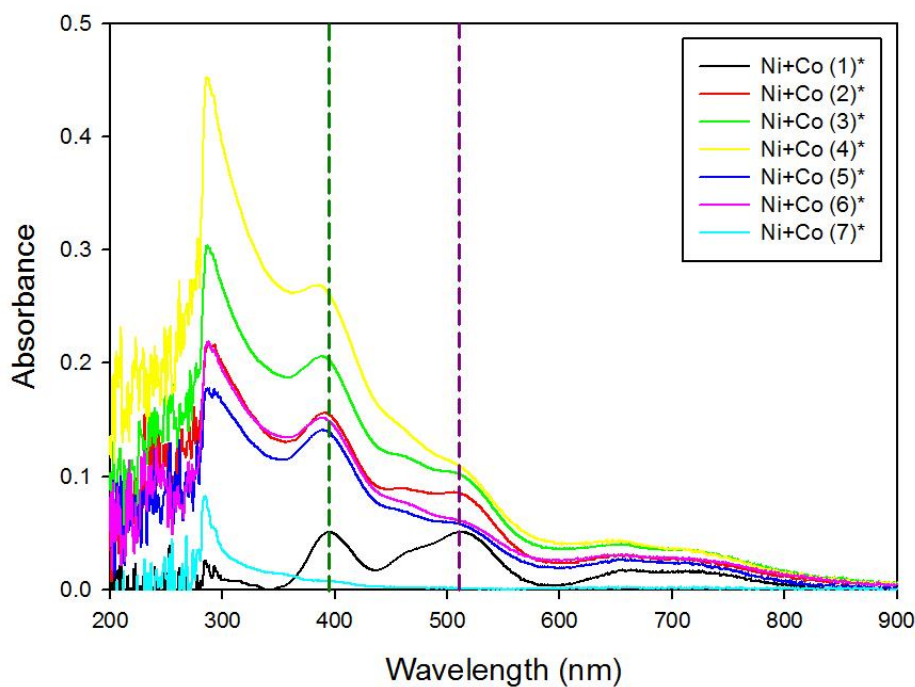


圖 30 重金屬溶液 D 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 D 之 Ni^{2+} 與 Co^{2+} 去除率計算分別如表 12 和表 13。圖 31 為去除率與高鐵酸鉀劑量作圖。圖 31 顯示，添加高鐵酸鉀反應後，重金屬溶液編號 D 中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 含量降低，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高只達 30.91%，而 Co^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高可達 100%。

表 12 重金屬溶液 D 之 Ni²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Ni ²⁺ 反應前 吸光度	Ni ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08022	0.048	0.046 ± 0.001	4.17
0.5	0.4011	0.049	0.044 ± 0.001	10.20
1	0.7815	0.047	0.044 ± 0.002	6.38
3	2.4066	0.053	0.042 ± 0.001	20.75
5	4.011	0.046	0.042 ± 0.001	8.70
7	5.4705	0.049	0.039 ± 0.001	20.41
10	7.815	0.055	0.038 ± 0.001	30.91

表 13 重金屬溶液 D 之 Co²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Co ²⁺ 反應前 吸光度	Co ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08022	0.043	0.04 ± 0.001	6.98
0.5	0.4011	0.043	0.027 ± 0.001	37.21
1	0.7815	0.041	0.022 ± 0.001	46.34
3	2.4066	0.042	0.007 ± 0.001	78.57
5	4.011	0.043	0.003 ± 0.001	93.02
7	5.4705	0.041	0.002 ± 0.001	95.12
10	7.815	0.04	0	100

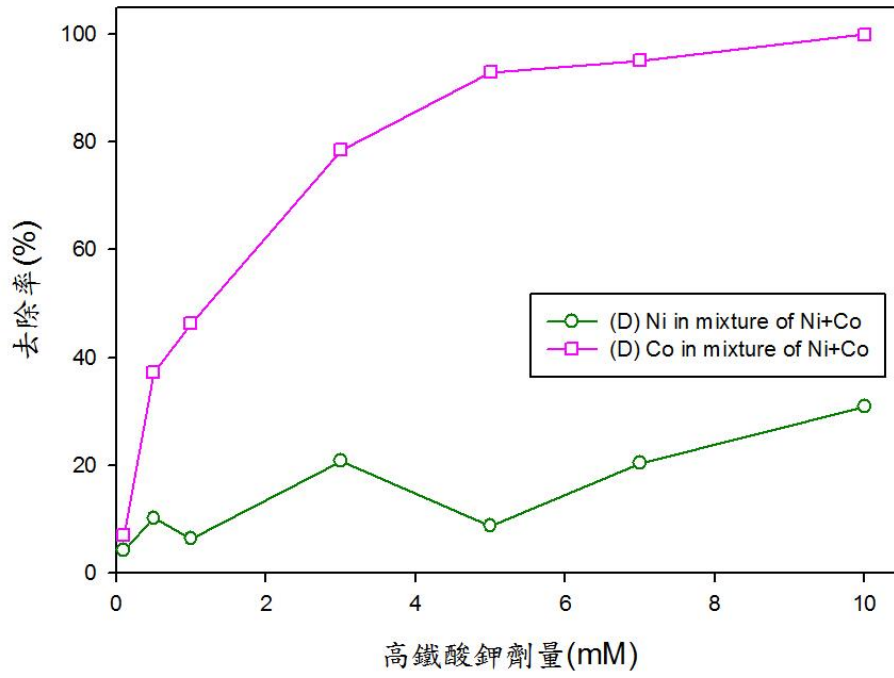


圖 31 重金屬溶液 D 之 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 去除率

二、 $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 重金屬溶液

重金屬溶液編號E為 $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液，配製7組100 ml的 $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液，溶液中 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 濃度分別皆為10 mM，其反應前UV-Vis光譜圖，如圖32。圖32顯示，在510 nm及800 nm分別有一明顯 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 的特徵峰，且反應前此7組 Co^{2+} 的吸光度相近， Cu^{2+} 的吸光度也相近。

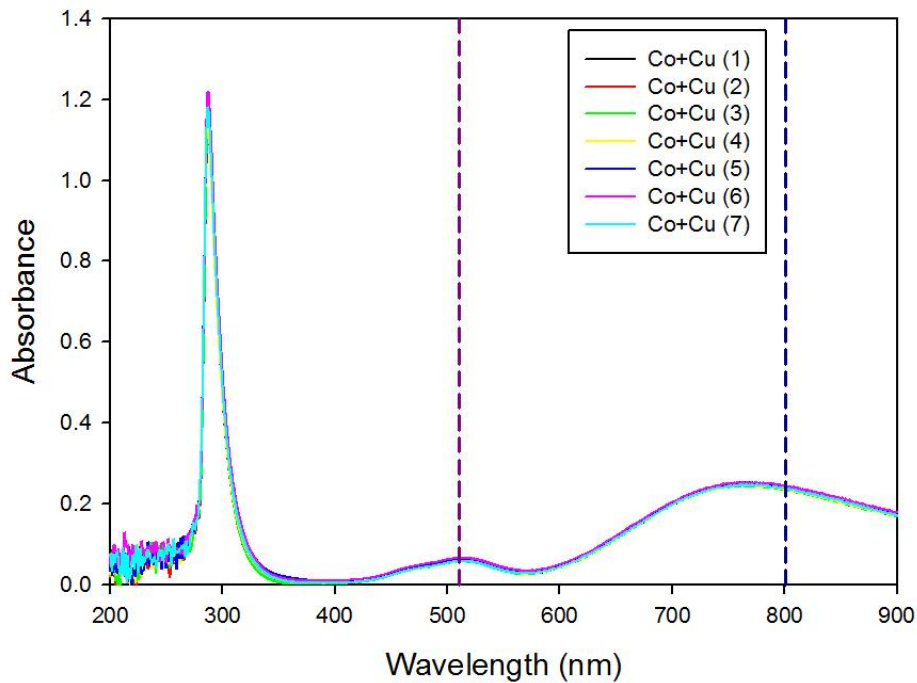


圖 32 重金屬溶液 E 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之7組 $\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表5所示，反應後的UV-Vis光譜圖，如圖33。圖33可以看出，反應後 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降。且可觀察到溶

液中的高鐵酸鉀與 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 含量降低所致。

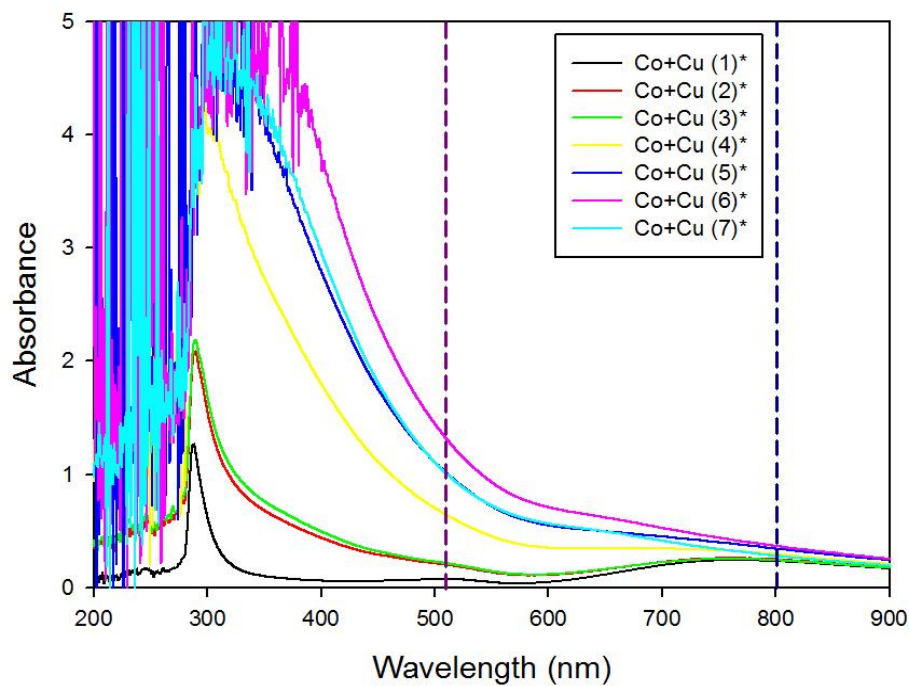


圖 33 重金屬溶液 E 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 E 之 Co^{2+} 與 Cu^{2+} 去除率計算分別如表 14 和表 15。圖 34 為去除率與高鐵酸鉀劑量作圖。圖 34 顯示，添加高鐵酸鉀反應後，重金屬溶液編號 E 中的 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 含量降低，去除率增加。 Co^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 3 mM 時，去除率最高可達 100%，而 Cu^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%。

表 14 重金屬溶液 E 之 Co^{2+} 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Co^{2+} 反應前 吸光度	Co^{2+} 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08492	0.039	0.034 ± 0.001	12.82
0.5	0.4246	0.039	0.007 ± 0.001	82.05
1	0.8492	0.039	0.005 ± 0.001	87.18
3	2.5476	0.039	0	100
5	4.246	0.039	0	100
7	5.6154	0.038	0	100
10	8.492	0.039	0	100

表 15 重金屬溶液 E 之 Cu^{2+} 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Cu^{2+} 反應前 吸光度	Cu^{2+} 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08492	0.113	0.106 ± 0.001	6.19
0.5	0.4246	0.111	0.092 ± 0.001	17.12
1	0.8492	0.11	0.087 ± 0.001	20.91
3	2.5476	0.111	0.038 ± 0.001	65.77
5	4.246	0.112	0.014 ± 0.001	87.50
7	5.6154	0.113	0	100
10	8.492	0.111	0	100

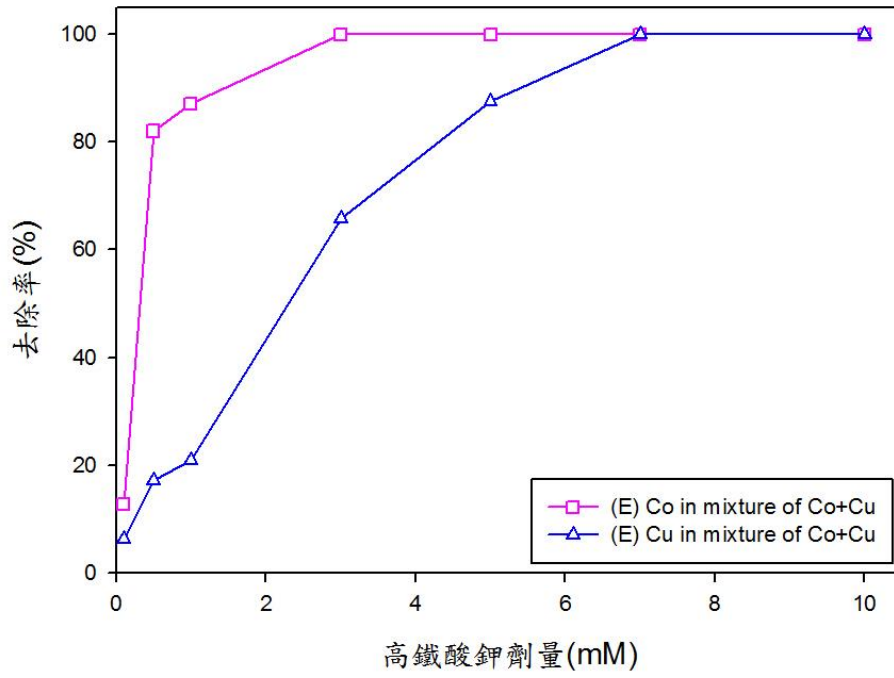


圖 34 重金屬溶液 E 之 Co^{2+} 及 Cu^{2+} 去除率

三、Ni²⁺/Cu²⁺重金屬溶液

重金屬溶液編號 F 為 Ni²⁺/Cu²⁺ 溶液，配製 7 組 100 ml 的 Ni²⁺/Cu²⁺ 溶液，溶液中 Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 濃度分別皆為 10 mM，其反應前 UV-Vis 光譜圖，如圖 35。圖 35 顯示，在 394 nm 及 800 nm 分別有一明顯 Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 的特徵峰，且反應前此 7 組 Ni²⁺ 的吸光度相近，Cu²⁺ 的吸光度也相近。

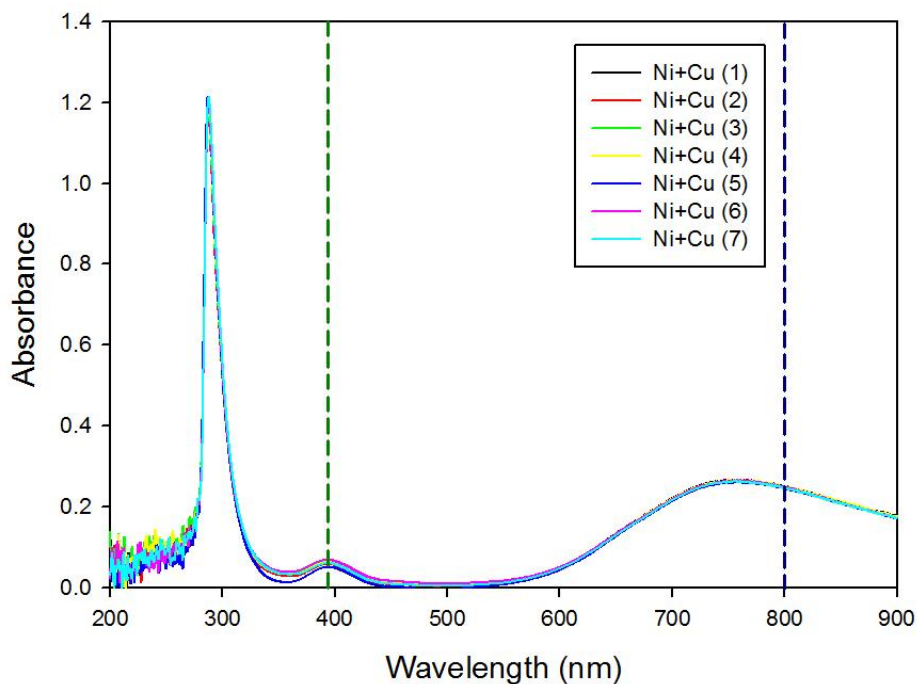


圖 35 重金屬溶液 F 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Ni²⁺/Cu²⁺ 溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 36。圖 36 可以看出，反應後的 Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降。且可觀察到溶

液中的高鐵酸鉀與 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 含量降低所致。

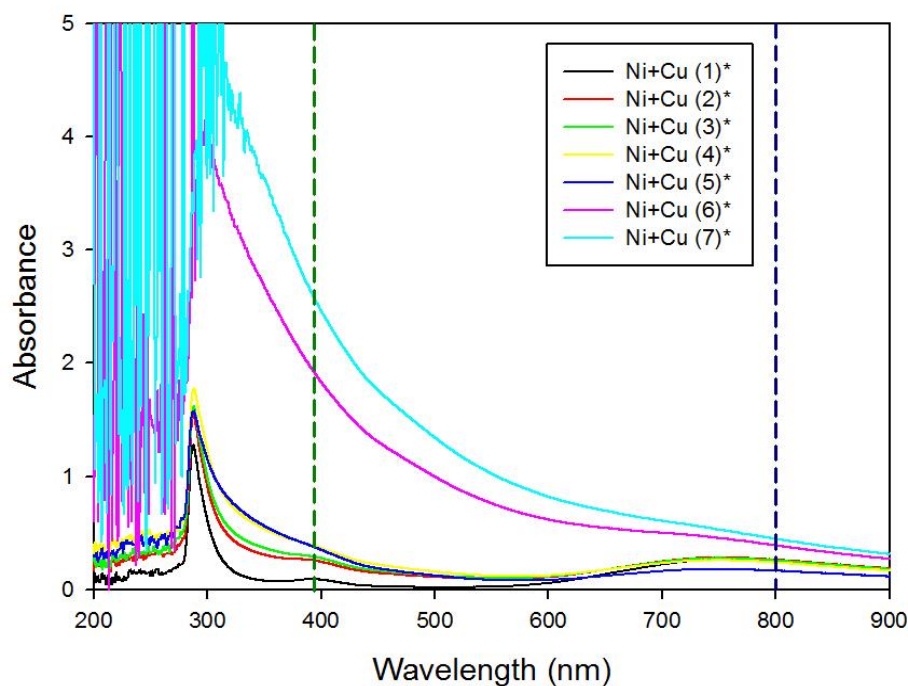


圖 36 重金屬溶液 F 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 F 之 Ni^{2+} 與 Cu^{2+} 去除率計算分別如表 16 和表 17。圖 37 為去除率與高鐵酸鉀劑量作圖。圖 37 顯示，添加高鐵酸鉀反應後，重金屬溶液編號 F 中的 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 含量降低，去除率增加。 Ni^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%，而 Cu^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 99.59%。

表 16 重金屬溶液 F 之 Ni²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Ni ²⁺ 反應前 吸光度	Ni ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.06502	0.037	0.033 ± 0.001	10.81
0.5	0.3251	0.041	0.028 ± 0.001	31.71
1	0.6502	0.039	0.02 ± 0.001	48.72
3	1.9506	0.038	0.011 ± 0.001	71.05
5	4.011	0.04	0.003 ± 0.001	92.50
7	4.5514	0.039	0	100
10	6.502	0.038	0	100

表 17 重金屬溶液 F 之 Cu²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Cu ²⁺ 反應前 吸光度	Cu ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.06502	0.245	0.231 ± 0.001	5.71
0.5	0.3251	0.244	0.17 ± 0.001	30.33
1	0.6502	0.243	0.155 ± 0.001	36.21
3	1.9506	0.244	0.044 ± 0.001	81.97
5	4.011	0.245	0.041 ± 0.001	83.27
7	4.5514	0.238	0.011 ± 0.001	95.38
10	6.502	0.242	0.001 ± 0.001	99.59

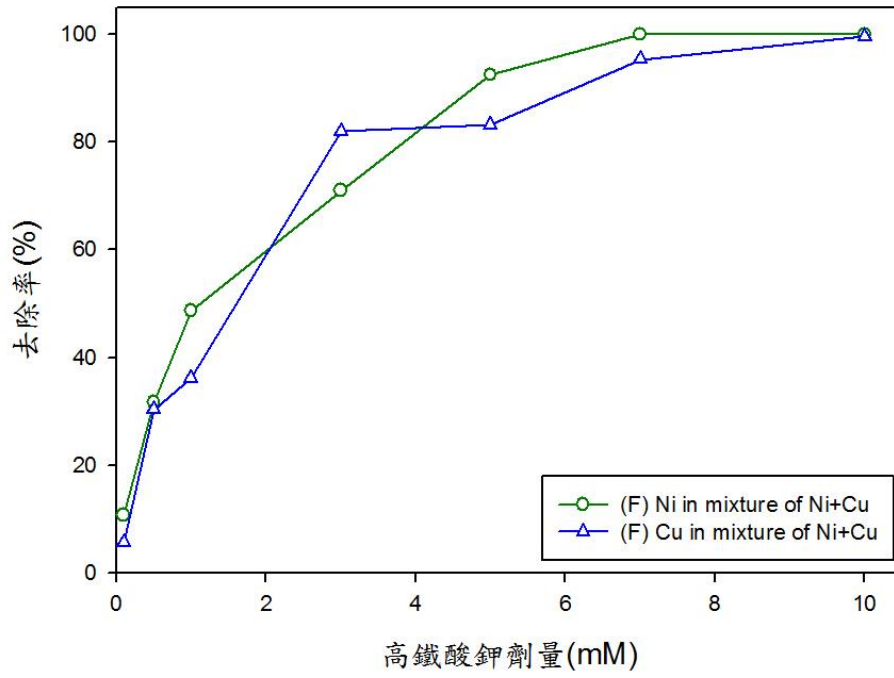


圖 37 重金屬溶液 F 之 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 去除率

四、Ni²⁺/Co²⁺/Cu²⁺重金屬溶液

重金屬溶液編號 G 為 Ni²⁺/Co²⁺/Cu²⁺溶液，配製 7 組 100 ml 的 Ni²⁺/Co²⁺/Cu²⁺溶液，溶液中 Ni²⁺、Co²⁺和 Cu²⁺濃度分別皆為 10 mM，其反應前 UV-Vis 光譜圖，如圖 38。圖 38 顯示，在 394 nm、510 nm 及 800 nm 分別有一明顯 Ni²⁺、Co²⁺和 Cu²⁺的特徵峰，且反應前此 7 組 Ni²⁺的吸光度相近，Co²⁺的吸光度相近，Cu²⁺的吸光度也相近。

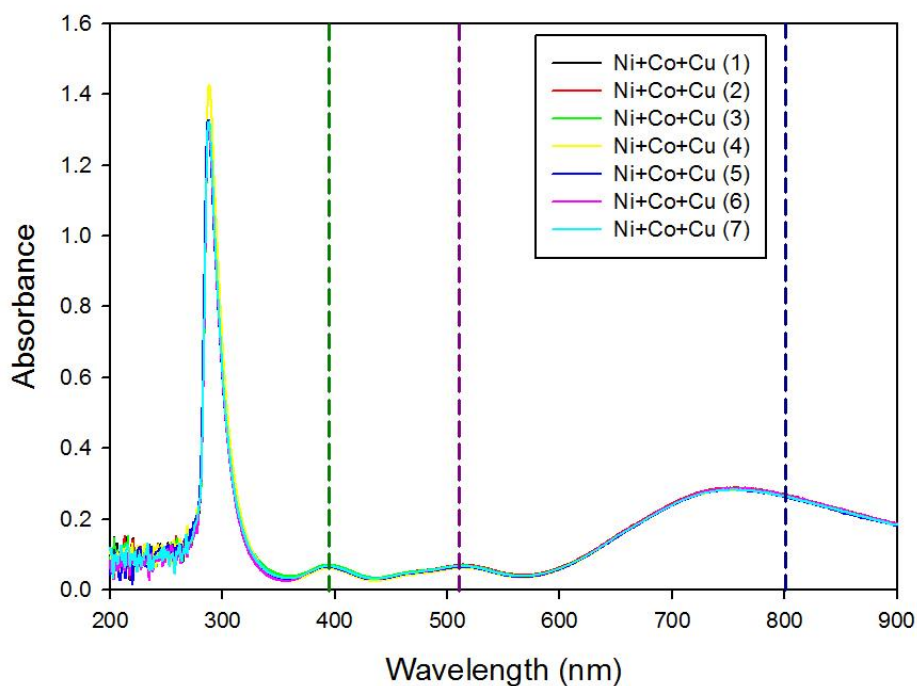


圖 38 重金屬溶液 G 反應前 UV-Vis 光譜圖

配製之 7 組 Ni²⁺/Co²⁺/Cu²⁺溶液分別添加不同高鐵酸鉀用量，劑量如表 5 所示，反應後的 UV-Vis 光譜圖，如圖 39。圖 39 可以看出，反應後的 Ni²⁺、Co²⁺和 Cu²⁺吸光度隨高鐵酸鉀添加量的增加而下降。

且可觀察到溶液中的高鐵酸鉀與 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 形成不溶的金屬化合物增多，使溶液中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 含量降低所致。

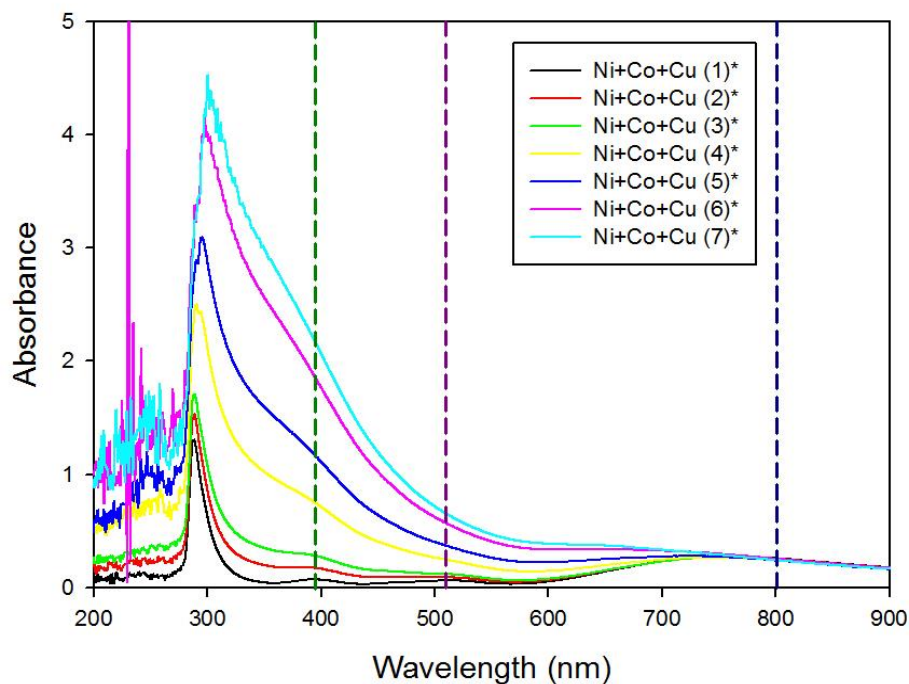


圖 39 重金屬溶液 G 反應後 UV-Vis 光譜圖

重金屬溶液編號 G 之 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率計算分別如表 18、表 19 和表 20。圖 40 為去除率與高鐵酸鉀劑量作圖。圖 40 顯示，添加高鐵酸鉀反應後，重金屬溶液編號 G 中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 含量降低，去除率增加。 Ni^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高只達 60%， Co^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 5 mM 時，去除率最高可達 100%，而 Cu^{2+} 在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 95.24%。

表 18 重金屬溶液 G 之 Ni²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Ni ²⁺ 反應前 吸光度	Ni ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08656	0.036	0.035 ± 0.001	2.78
0.5	0.4328	0.034	0.031 ± 0.001	8.82
1	0.8656	0.034	0.03 ± 0.001	11.76
3	2.4066	0.037	0.022 ± 0.001	40.54
5	4.328	0.036	0.021 ± 0.001	41.67
7	6.0592	0.039	0.016 ± 0.003	58.97
10	8.656	0.035	0.014 ± 0.003	60.00

表 19 重金屬溶液 G 之 Co²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Co ²⁺ 反應前 吸光度	Co ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08656	0.032	0.031 ± 0.001	3.13
0.5	0.4328	0.032	0.021 ± 0.001	34.38
1	0.8656	0.031	0.014 ± 0.001	54.84
3	2.4066	0.031	0.002 ± 0.001	93.55
5	4.328	0.032	0	100
7	6.0592	0.031	0	100
10	8.656	0.032	0	100

表 20 重金屬溶液 G 之 Cu²⁺ 去除率計算

高鐵酸鉀劑量 (mM)	六價鐵劑量 (mM)	Cu ²⁺ 反應前 吸光度	Cu ²⁺ 反應後 吸光度	去除率(%)
0.1	0.08656	0.127	0.124 ± 0.001	2.36
0.5	0.4328	0.126	0.116 ± 0.001	7.94
1	0.8656	0.128	0.108 ± 0.001	15.63
3	2.4066	0.127	0.082 ± 0.001	35.43
5	4.328	0.125	0.058 ± 0.001	53.60
7	6.0592	0.126	0.028 ± 0.001	77.78
10	8.656	0.126	0.006 ± 0.001	95.24

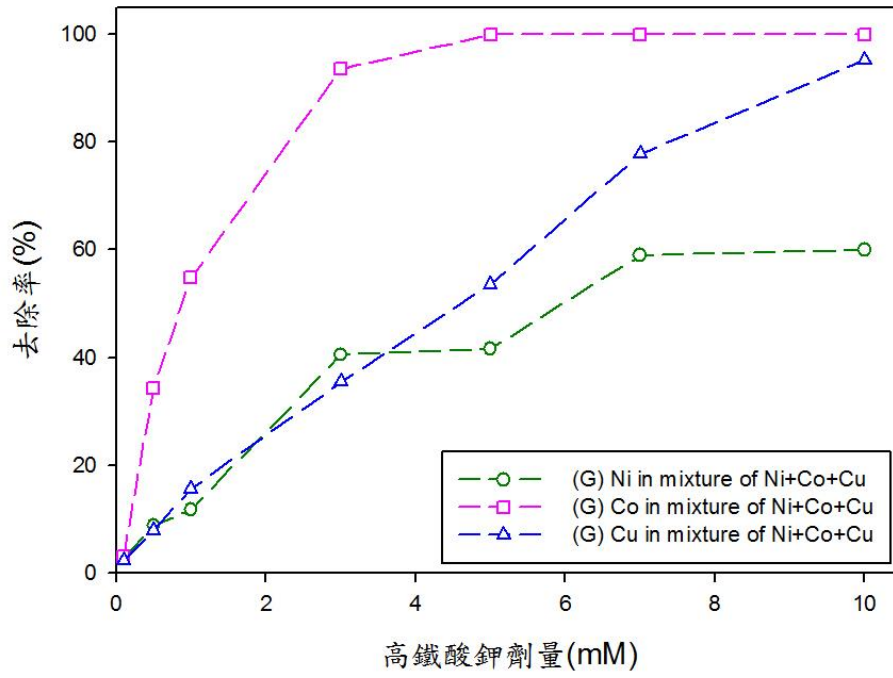


圖 40 重金屬溶液 G 之 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 及 Cu^{2+} 去除率

4.3.3 重金屬去除率比較

一、單一成分溶液之重金屬去除率比較

圖 41 為單一成分溶液之重金屬去除率比較。重金屬溶液編號 A 之 Ni^{2+} ，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 96.15%；重金屬溶液編號 B 之 Co^{2+} ，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 92.98%；重金屬溶液編號 C 之 Cu^{2+} ，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%。其中，以去除溶液編號 C 之 Cu^{2+} 效果最好。

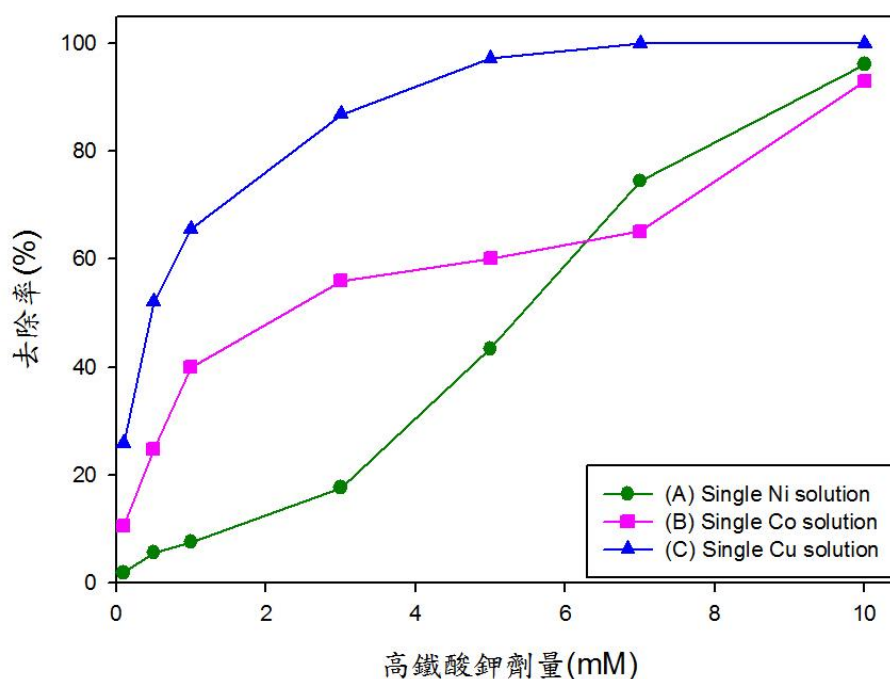


圖 41 單一成分溶液之重金屬去除率比較 1

每一重金屬溶液可能會使用不同次合成之高鐵酸鉀粉末，因此純度也可能不同。將高鐵酸鉀劑量換算成實際的六價鐵劑量，公式如下：

$$\text{六價鐵劑量(mM)} = \text{高鐵酸鉀劑量(mM)} \times \text{純度(\%)}$$

圖 42 是將圖 41 的高鐵酸鉀劑量轉換成六價鐵劑量作圖得到。溶液編號 A 之 Ni^{2+} ，在六價鐵劑量為 6.6 mM 時，有最高去除率 96.15%；溶液 B 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 7.84 mM 時，有最高去除率 92.98%；溶液 C 之 Cu^{2+} ，在六價鐵劑量為 4.76 mM 時，有最高去除率 100%。其中，以去除溶液編號 C 之 Cu^{2+} 效果最好。

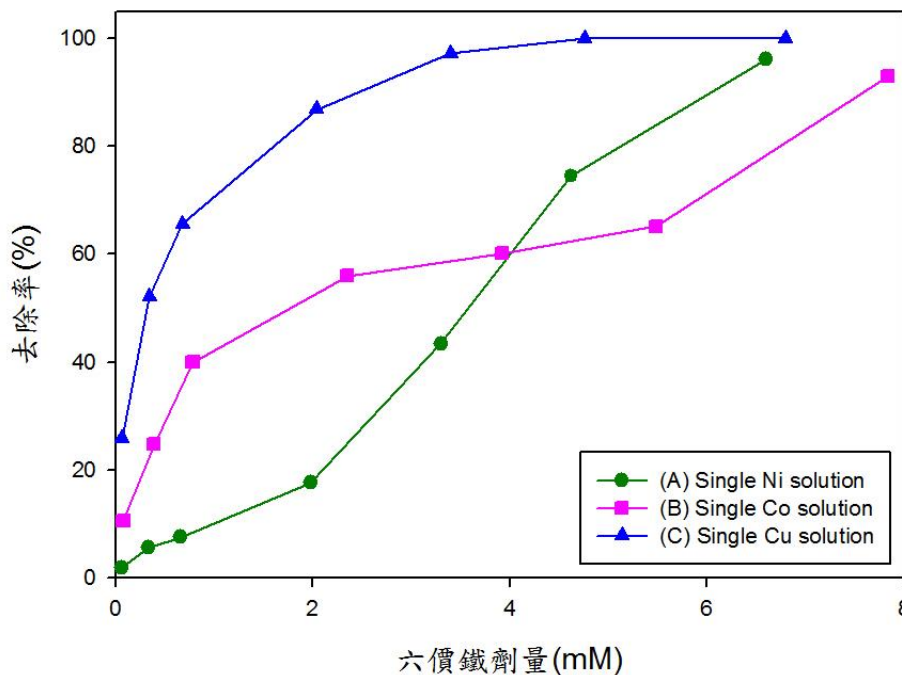


圖 42 單一成分溶液之重金屬去除率比較 2

二、Ni²⁺ 去除率比較

圖 43 為 Ni²⁺ 去除率比較。重金屬溶液編號 A 之 Ni²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 96.15%；重金屬溶液編號 D 之 Ni²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高只達 30.91%；重金屬溶液編號 F 之 Ni²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%；重金屬溶液編號 G 之 Ni²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 60%。其中，以去除溶液編號 F 之 Ni²⁺ 效果最好，以去除溶液編號 D 之 Ni²⁺ 效果最差。由結果可發現，Ni²⁺ 溶液若另外只含 Cu²⁺ 成分，其去除效果明顯提升。

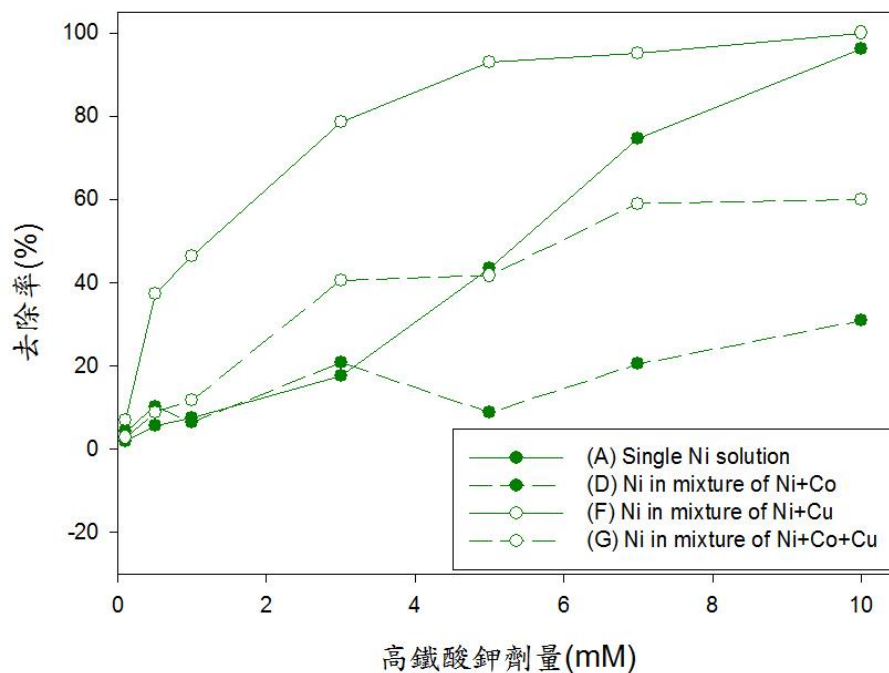


圖 43 Ni²⁺ 去除率比較 1

圖 44 是將圖 43 的高鐵酸鉀劑量轉換成六價鐵劑量作圖得到。溶液 A 之 Ni^{2+} ，在六價鐵劑量為 6.6 mM 時，有最高去除率 96.15%；溶液 D 之 Ni^{2+} ，在六價鐵劑量為 7.82 mM 時，去除率最高只達 30.91%；溶液 F 之 Ni^{2+} ，在六價鐵劑量為 4.55 mM 時，去除率最高可達 100%；溶液 G 之 Ni^{2+} ，在六價鐵劑量為 8.66 mM 時，去除率最高達 60%。其中，以去除溶液 F 之 Ni^{2+} 效果最好，以去除溶液 D 之 Ni^{2+} 效果最差。

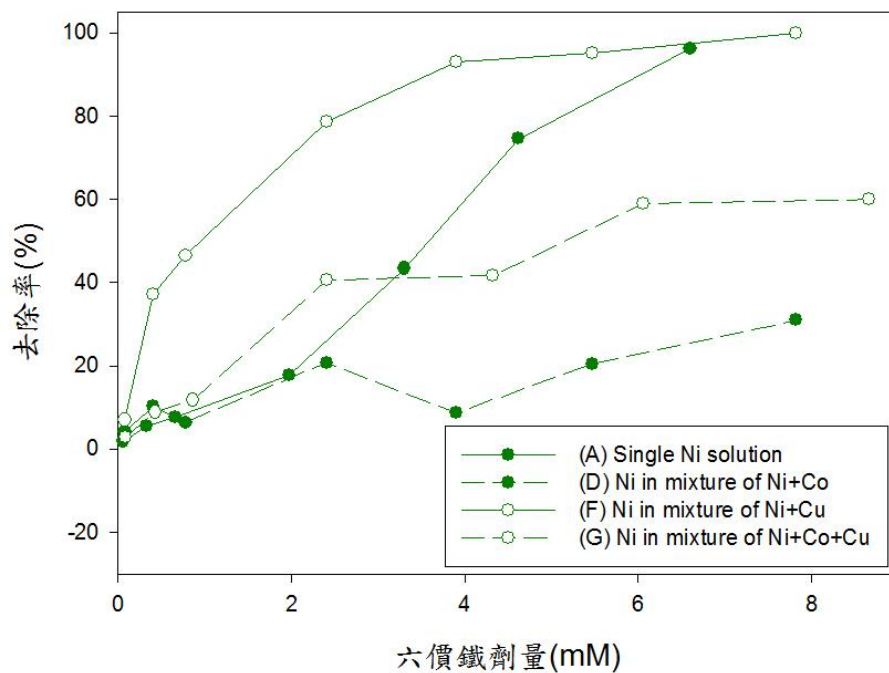


圖 44 Ni^{2+} 去除率比較 2

三、Co²⁺去除率比較

圖 45 為 Co²⁺ 去除率比較。重金屬溶液編號 B 之 Co²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 92.98%；重金屬溶液編號 D 之 Co²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高可達 100%；重金屬溶液編號 E 之 Co²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 3 mM 時，去除率最高可達 100%；重金屬溶液編號 G 之 Co²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 5 mM 時，去除率最高可達 100%。其中，以去除溶液編號 E 之 Co²⁺ 效果最好，以去除溶液編號 B 之 Co²⁺ 效果最差。由結果可發現，Co²⁺ 溶液若另外含有其它重金屬成分，其去除效果皆可提高。

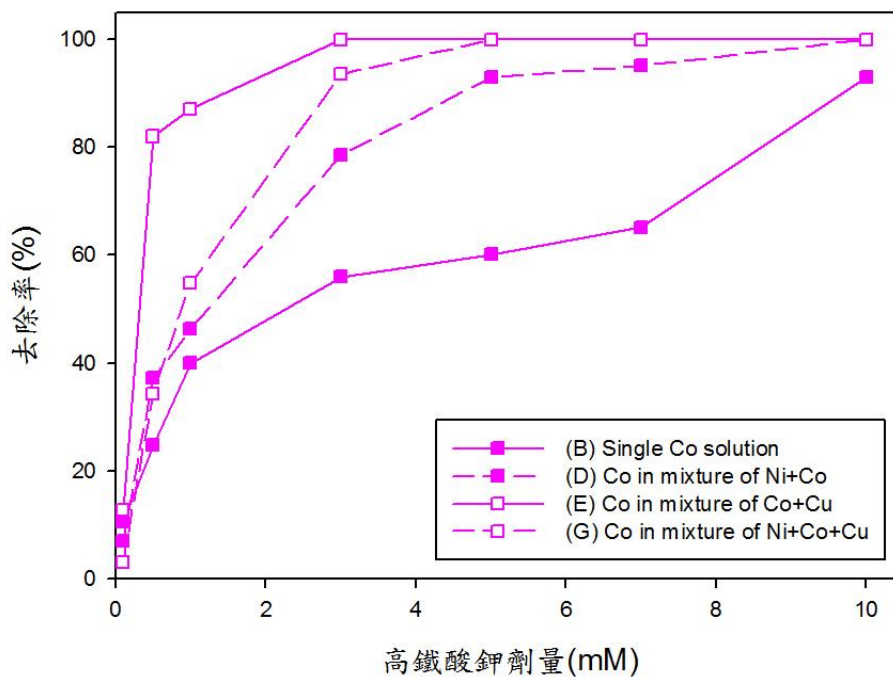


圖 45 Co²⁺ 去除率比較 1

圖 46 是將圖 45 的高鐵酸鉀劑量轉換成六價鐵劑量作圖得到。溶液 B 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 7.84 mM 時，有最高去除率 92.98%；溶液 D 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 7.82 mM 時，去除率最高可達 100%；溶液 E 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 2.55 mM 時，去除率最高可達 100%；溶液 G 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 4.33 mM 時，去除率最高可達 100%。其中，以去除溶液 E 之 Co^{2+} 效果最好，以去除溶液 B 之 Co^{2+} 效果最差。

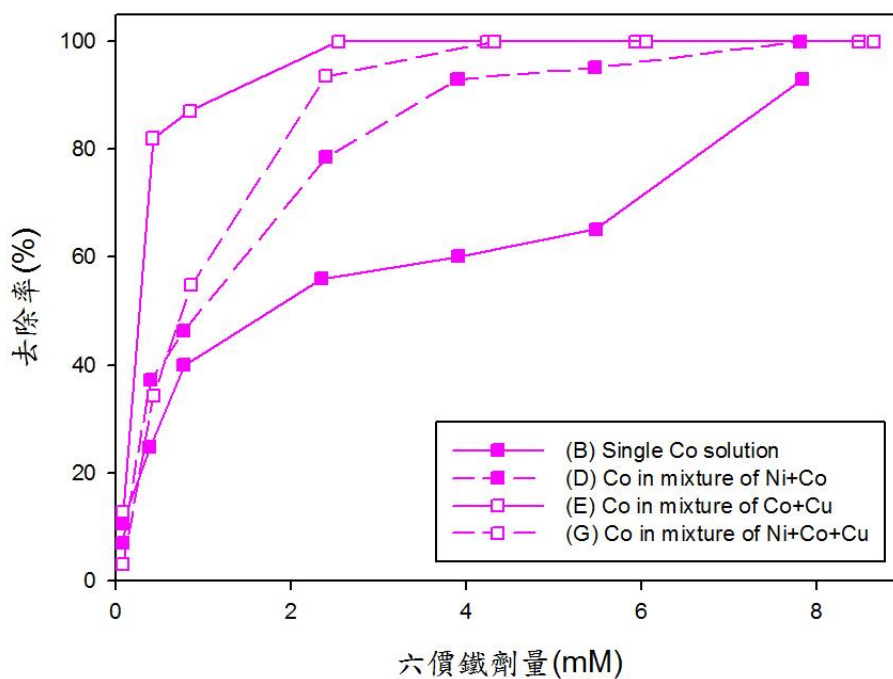


圖 46 Co^{2+} 去除率比較 2

四、Cu²⁺去除率比較

圖 47 為 Cu²⁺去除率比較。重金屬溶液編號 C 之 Cu²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%；重金屬溶液編號 E 之 Cu²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%；重金屬溶液編號 F 之 Cu²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 99.59%；重金屬溶液編號 G 之 Cu²⁺，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高達 95.24%。其中，以去除溶液編號 C 之 Cu²⁺效果最好，以去除溶液編號 G 之 Cu²⁺效果最差。由結果可發現，Cu²⁺溶液若另外含有其它重金屬成分，其去除效果皆會降低。

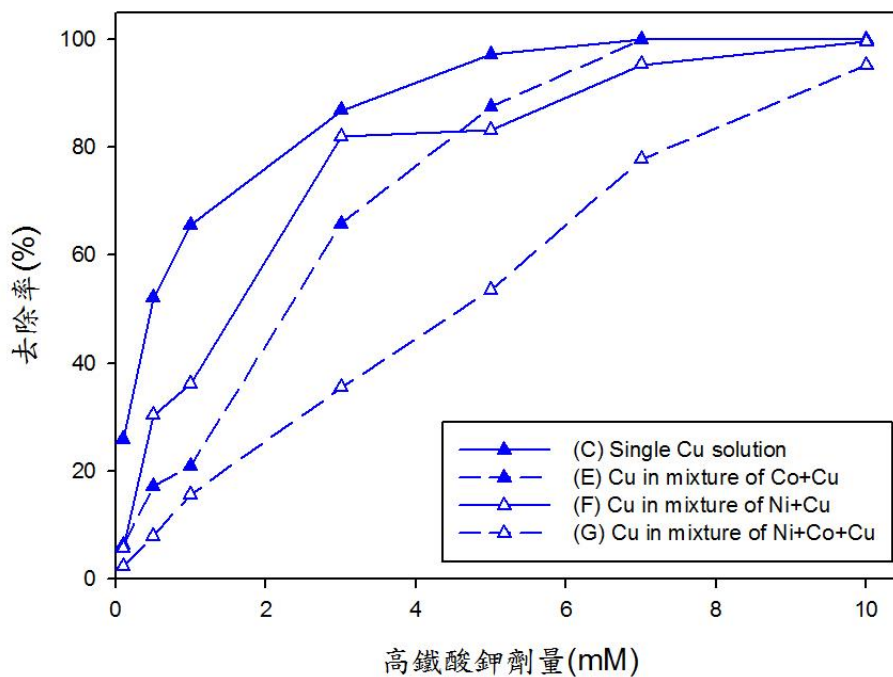


圖 47 Cu²⁺去除率比較 1

圖 48 是將圖 47 的高鐵酸鉀劑量轉換成六價鐵劑量作圖得到。溶液 C 之 Cu^{2+} ，在六價鐵劑量為 4.76 mM 時，有最高去除率 100%；溶液 E 之 Cu^{2+} ，在六價鐵劑量為 5.94 mM 時，去除率最高可達 100%；溶液 F 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 6.50 mM 時，去除率最高達 99.59%；溶液 G 之 Co^{2+} ，在六價鐵劑量為 8.66 mM 時，去除率最高達 99.24%。其中，以去除溶液 C 之 Cu^{2+} 效果最好，以去除溶液 G 之 Cu^{2+} 效果最差。

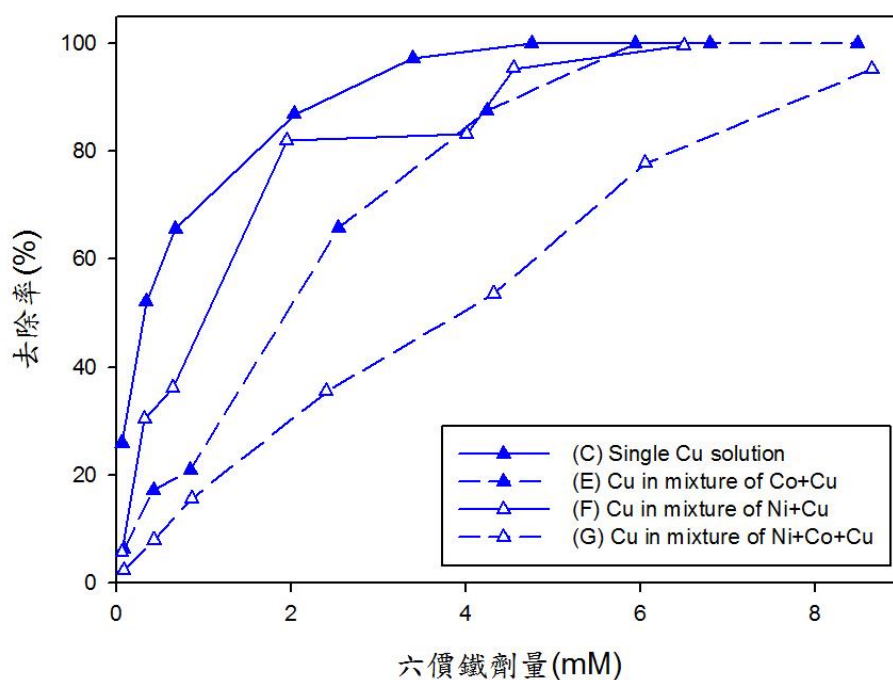


圖 48 Cu^{2+} 去除率比較 2

4.3.4 重金屬去除率綜合比較

圖 49 為所有重金屬在不同溶液中的去除率比較。其中，以去除溶液編號 E 之 Co^{2+} 效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 3 mM 時，去除率最高可達 100%。另外以去除溶液編號 D 之 Ni^{2+} 效果最差，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高只達 30.91%。

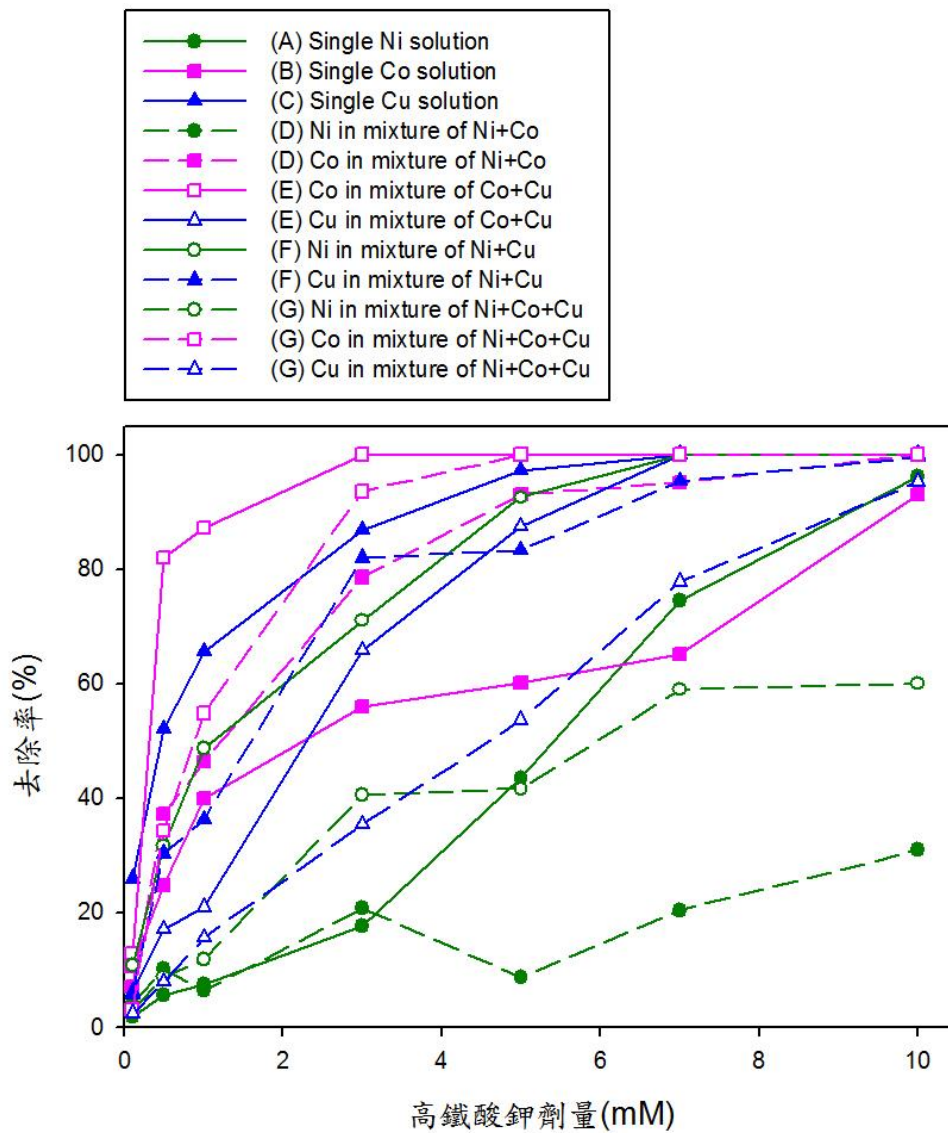


圖 49 重金屬去除率綜合比較 1

圖 50 是將圖 49 的高鐵酸鉀劑量轉換成六價鐵劑量作圖得到。其中，以去除溶液編號 E 之 Co^{2+} 效果最好，在六價鐵劑量為 2.55 mM 時，去除率最高可達 100%。另外以去除溶液編號 D 之 Ni^{2+} 效果最差，在六價鐵劑量為 7.82 mM 時，去除率最高只達 30.91%。

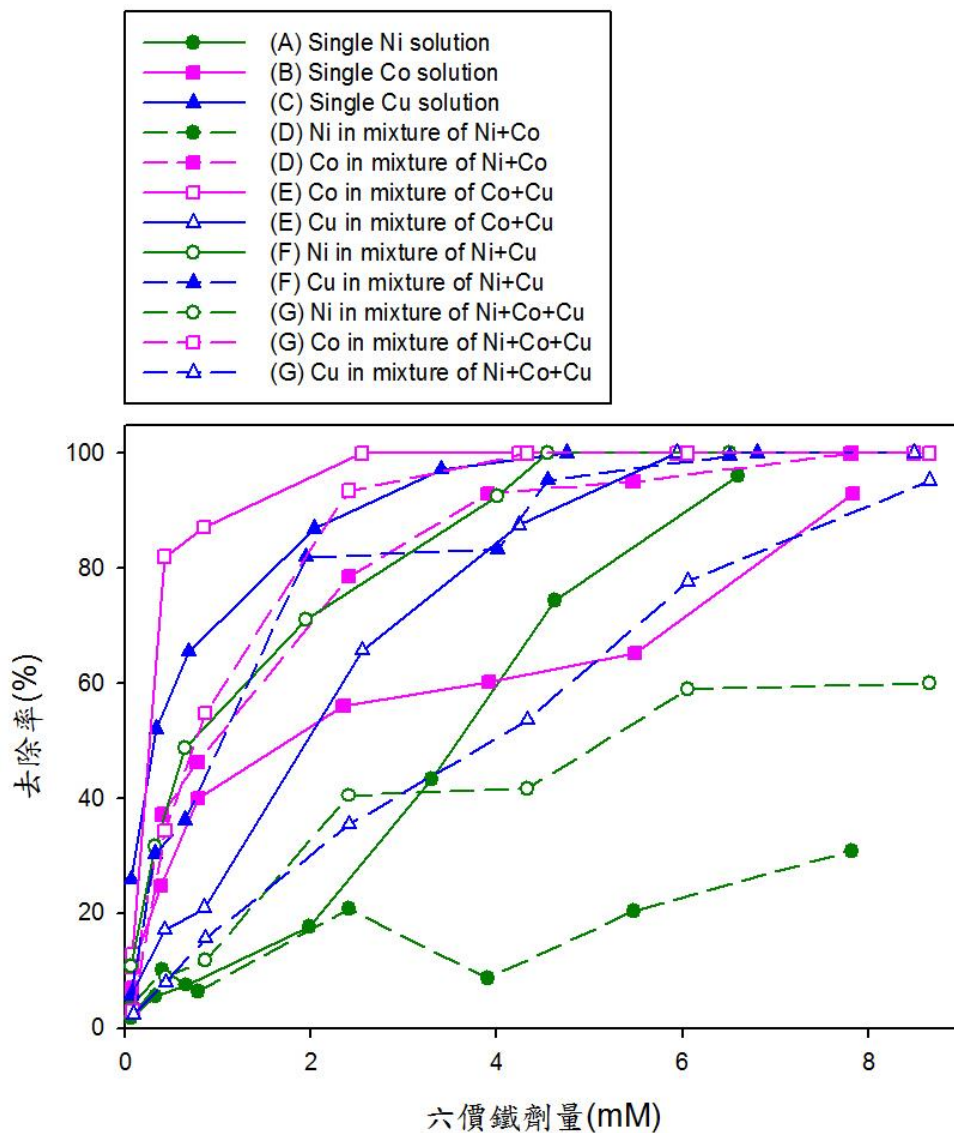


圖 50 重金屬去除率綜合比較 2

第五章 結論

1. 重金屬去除實驗中所使用之高鐵酸鉀，其產率介於 35-45%，純度介於 65-87%。
2. 比較單一成分溶液之重金屬去除率，結果發現溶液 C 之 Cu^{2+} 去除效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%。
3. 比較 Ni^{2+} 的去除率，以去除溶液 F 之 Ni^{2+} 效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高可達 100%。
4. 比較 Co^{2+} 的去除率，以去除溶液 E 之 Co^{2+} 效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 3 mM 時，去除率最高可達 100%。
5. 比較 Cu^{2+} 的去除率，以去除溶液 C 之 Cu^{2+} 效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 7 mM 時，去除率最高可達 100%。
6. 綜合比較所有重金屬在不同溶液中的去除率，以去除溶液 E 之 Co^{2+} 效果最好，在高鐵酸鉀劑量為 3 mM 時，去除率最高可達 100%。以去除溶液 D 之 Ni^{2+} 效果最差，在高鐵酸鉀劑量為 10 mM 時，去除率最高只達 30.91%。

參考文獻

1. Jiang, J. Q. & Lloyd, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water research*, 36(6), 1397-1408.
2. Wikipedia contributors. 「高鐵酸鉀」維基百科, 自由的百科全書. 維基百科, 自由的百科全書, 17 Oct. 2015. Web. 17 Oct. 2015. <<https://zh.wikipedia.org/w/index.php?title=%E9%AB%98%E9%93%81%E9%85%B8%E9%92%BE&oldid=37585790>>.
3. 林志彥, 「以高鐵酸鉀(六價鐵)應用於腐植酸去除之研究」, 碩士論文, 台北科技大學, 2004。
4. Wood, R. H. (1958). The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion. *Journal of the American Chemical Society*, 80(9), 2038-2041.
5. Tiwari, D. & Lee, S.M. (2011). Ferrate (VI) in the treatment of wastewaters: a new generation green chemical. In F. S. Garcia Einschlag (Eds.), *Waste Water - Treatment and Reutilization*, Chapter 12, pp. 241–276, InTech, Croatia.
6. Licht, S., Naschitz, V., Liu, B., Ghosh, S., Halperin, N., Halperin, L., & Rozen, D. (2001). Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe (VI) ferrate compounds. *Journal of power sources*, 99(1), 7-14.
7. Sharma, V. K. (2002). Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*, 6(2), 143-156.
8. Johnson, M. D. & Sharma, K. D. (1999). Kinetics and mechanism of

- the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorganica chimica acta*, 293(2), 229-233.
9. Lee, D. G. & Gai, H. (1993). Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by ferrate ion. *Canadian journal of chemistry*, 71(9), 1394-1400.
 10. Schroyer, J. M. & Ockerman, L. T. (1951). Stability of ferrate (VI) ion in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 23(9), 1312-1314.
 11. Wagner, W. F., Gump, J. R., & Hart, E. N. (1952). Factors affecting stability of aqueous potassium ferrate (VI) solutions. *Analytical Chemistry*, 24(9), 1497-1498.
 12. Licht, S., Wang, B., & Ghosh, S. (1999). Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery. *Science*, 285, 1039-1042.
 13. Kisselev, Y.M., Kopelev, N.S., Zav'yalova, N.A., Perfiliev, Y.D., & Kazin, P.E. (1989). The Preparation of Alkali Metal Ferrates VI. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 34, 1250-1253.
 14. Cici, M. & Cuci, Y. (1998). Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste. *Waste Management*, 17(7), 407-410.
 15. Bouzek, K. & Roušar, I. (1993). Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(12), 1317-1322.
 16. Bouzek, K. & Roušar, I. (1996). Influence of anode material on current yields during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(9), 919-923.

17. Bouzek, K., Roušar, I., & Taylor, M. A. (1996). Influence of anode material on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution Part II: Current efficiency during anodic dissolution of white cast iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 26(9), 925-931.
18. Bouzek, K. & Roušar, I. (1997). Influence of anode material on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution: Part III: Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 27(6), 679-684.
19. Bouzek, K. & Bergmann, H. (1999). Comparison of pure and white cast iron dissolution kinetics in highly alkaline electrolyte. *Corrosion science*, 41(11), 2113-2128.
20. Bouzek, K., Schmidt, M. J., & Wragg, A. A. (1999). Influence of anode material composition on the stability of electrochemically-prepared ferrate (VI) solutions. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 74(12), 1188-1194.
21. Ockerman, L. T. & Schreyer, J. M. (1951). Preparation of sodium ferrate (VI). *Journal of the American Chemical Society*, 73(11), 5478-5478.
22. Schreyer, J. M., Thompson, G. W., Ockerman, L. T., Douglas, B. E., Snyder, M. K., & Moeller, T. (1953). Potassium ferrate (VI). *Inorganic Syntheses*, 4, 164-168.
23. 李昕儒，「高鐵酸鉀產率及純度之研究」，碩士論文，東海大學，2016。

24. Carrington, A. & Symons, M. C. R. (1963). Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. *Chemical Reviews*, 63(5), 443-460.
25. Lei, B., Zhou, G., Cheng, T., & Du, J. (2013). Synthesis of Potassium Ferrate by Chemical Dry Oxidation and Its Properties in Degradation of Methyl Orange. *Asian Journal of Chemistry*, 25(1), 27.
26. Schreyer, J. M., Thompson, G. W., & Ockerman, L. T. (1950). Ferrate oxidimetry. *Analytical Chemistry*, 22(5), 691-692.
27. Waite, T. D. & Gilbert, M. (1978). Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron (VI) ferrate. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 50(3), 543-551.
28. DeLuca, S. J., Chao, A. C., & Smallwood Jr, C. (1983). Removal of organic priority pollutants by oxidation-coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), 36-46.
29. Sharma, V. K., Smith, J. O., & Millero, F. J. (1997). Ferrate (VI) oxidation of hydrogen sulfide. *Environmental science & technology*, 31(9), 2486-2491.
30. Sharma, V. K., Rivera, W., Smith, J. O., & O'Brien, B. (1998). Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide. *Environmental science & technology*, 32(17), 2608-2613.
31. Sharma, V. K., Bloom, J. T., & Joshi, V. N. (1998). Oxidation of ammonia by ferrate (VI). *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 33(4), 635-650.
32. Rook, J. J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.*, 23, 234-243.
33. Murmann, R. K. & Robinson, P. R. (1974). Experiments utilizing

- FeO_4^{2-} for purifying water. *Water Research*, 8(8), 543-547.
34. Gilbert, M. B., Waite, T. D., & Hare, C. (1976). An investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection. *Journal of American Water Works Association*, 68(9), 495-497.
35. Waite, T. D. (1979). Feasibility of wastewater treatment with ferrate. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 105(6), 1023-1034.
36. Bartzatt, R., Cano, M., Johnson, L., & Nagel, D. (1992). Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 35(4), 205-210.
37. Lee, Y., Um, I. H., & Yoon, J. (2003). Arsenic (III) oxidation by iron (VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation. *Environmental science & technology*, 37(24), 5750-5756.
38. Lim, M. & Kim, M. J. (2010). Effectiveness of potassium ferrate (K_2FeO_4) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4), 313-322.
39. Prucek, R., Tucek, J., Kolařík, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R. S., Sharma, V. K., & Zbořil, R. (2015). Ferrate (VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environmental science & technology*, 49(4), 2319-2327.
40. 江漢全(1996)，「水質分析」，三民書局，台北市。
41. 李忠光、劉新校、邱惠敏(2014)，重金屬廢水處理技術之進展，環

- 保簡訊，23(3)，1-3。
- 42.行政院環境保護署，流放水標準，民 105 年 1 月 6 日。
- 43.壹讀(2013)，科普知識：重金屬對人體的影響，2015 年 12 月 25 日。取自 <https://read01.com/6Bm2KA.html>
- 44.壹讀(2013)，水中重金屬，看不見的健康殺手，2016 年 11 月 23 日。取自 <https://read01.com/k0LGde.html>
- 45.行政院農委會畜產試驗所新竹分所，台灣地區人飲用水水質，2010 年 7 月 4 日。取自 www.tlrihc.gov.tw/dgek/酪農天地/dhi87/dhi87P38.htm
46. Wezynfeld, N. E., Goch, W., Bal, W., & Frączyk, T. (2014). cis-Urocanic acid as a potential nickel (II) binding molecule in the human skin. *Dalton Transactions*, 43(8), 3196-3201.
47. Sugihara, S., Armes, S. P., Blanz, A., & Lewis, A. L. (2011). Non-spherical morphologies from cross-linked biomimetic diblock copolymers using RAFT aqueous dispersion polymerization. *Soft Matter*, 7(22), 10787-10793.
48. Inoue, F., Philipsen, H., Radisic, A., Armini, S., Civale, Y., Shingubara, S., & Leunissen, P. (2012). Electroless Copper Bath Stability Monitoring with UV-VIS Spectroscopy, pH, and Mixed Potential Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7), 437-441.