

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

高鐵酸鉀產率及純度之研究

**Study of yield and purity of potassium ferrate (VI)**

研究生：李昕儒 撰

中華民國 一百零五年七月

## 誌謝

研究所的這兩年來，要感謝的人非常多，首先感謝我的指導老師，何志松老師，在論文上給予我想法，協助我解決瓶頸，最後順利完成碩士論文。感謝洪東興老師與粘譽薰老師在口試上的互動，讓我在完成論文後有更多的想法。

感謝實驗室古宇翔、林志謙以及汪宣宇同學，這兩年來，在忙碌的時候能互相幫助，一起努力。感謝實驗室的學弟妹，陳奕宏、許文華、李定華以及蕭涵，奉陪學長的任性。感謝 216 實驗室的，在實驗的期間，借我可見光譜分析儀，讓我的實驗能順利完成。

感謝這兩年陪伴我的朋友，昕蕙、庭立、怡辰、浩維、嘉祐還有其他人平常時間有你們在身邊，讓我在實驗期間不會無聊，。

最後感謝我的父母，因為有他們背後默默的支持，讓我求學過程中無後顧之憂，在未來的人生邁向一大步。

## 摘要

在自然界中，鐵通常都以  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  之化合物的狀態存。而高鐵酸鉀較為罕見，其中鐵以氧化態  $\text{Fe}^{6+}$  的形式存在，為目前能製備出最常見且較穩定之高鐵氧化態之化合物。

高鐵酸鉀經研究證明能有效去除水中之有機物、重金屬、細菌和藻類。且高鐵酸鉀分解之產物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  還具有良好的絮凝作用，可吸附有害物質和懸浮固體。做為水處理劑集氧化、殺菌、吸附、絮凝、助凝、脫色、除臭等功能於一體，在水處理方面顯示出良好的應用前景。然而市面上高純度之高鐵酸鉀售價昂貴，導致其應用價值較低。

本研究利用次氯酸氧化法，探討改變製備參數對高鐵酸鉀產率及純度之影響，研究改變參數主要分三部分。第一部分，固定次氯酸鈉溶液、硝酸鐵水合物用量、反應溫度、反應時間，發現氫氧化鈉最佳用量為 12 g。第二部分，固定次氯酸鈉溶液、氫氧化鈉用量、反應溫度、反應時間，發現硝酸鐵水合物最佳用量為 4 g。第三部分，固定次氯酸鈉溶液、氫氧化鈉、硝酸鐵水合物用量，發現最佳反應溫度、時間為  $40^\circ\text{C}$ 、40 分鐘。

**關鍵詞：**高鐵酸鉀、高鐵氧化態、次氯酸氧化法

## Abstract

Ferrous (II) and ferric (III) are general iron oxides which exist in nature. However, potassium ferrate (VI),  $K_2FeO_4$ , is an unusual iron oxide that its oxidation state of iron is +6. It is one of common ferrate which is more stable and easy to be synthesized.

Potassium ferrate (VI) is confirmed that it is valid to remove organic compounds, heavy metal, bacteria, and alga in water. When  $K_2FeO_4$  reacts in water, it will be reduced to  $Fe(OH)_3$ .  $Fe(OH)_3$  have good flocculation that can adsorb harmful substances and suspend solids in water. Potassium ferrate (VI) is good water treatment agent that widely applied for oxidization, adsorption, coagulation, disinfection, and deodorization. However, high purity potassium ferrate is less used due to its high price.

In this study, the hypochlorite oxidation method is applied to prepare  $K_2FeO_4$ . The influences of synthesis parameters on the yield and purity of  $K_2FeO_4$  are investigated. Changing of synthesis parameters is divided into three parts. In first part, the amounts of  $NaClO$  and  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , the reaction temperature, and the reaction time are fixed. The optimum amount of  $NaOH$  is 12 g. In second part, the amounts of  $NaClO$  and  $NaOH$ , the reaction temperature, and the reaction time are fixed. The optimum amount of  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  is 4 g. In third part, the amounts of  $NaClO$ ,  $NaOH$ , and  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  are fixed. The optimum reaction temperature and time are  $40^\circ C$  and 40 min, respectively.

**Keywords:** potassium ferrate, ferrate, hypochlorite oxidation method

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VI
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 高鐵酸鉀簡介.....	3
2.2 六價鐵離子態型態對 pH 值之變化.....	6
2.3 高鐵酸鉀之應用.....	7
2.3.1 有機物的去除效果.....	9
2.3.2 無機污染物之去除研究.....	13
2.3.3 殺菌、除藻效果.....	14
2.4 高體酸鉀的穩定性.....	15
2.4.1 初始濃度影響.....	16
2.4.2 水中離子種類影響.....	17

2.4.3 pH 值影響.....	18
2.5 高鐵酸鉀之合成.....	19
2.5.1 乾式氧化法.....	20
2.5.2 電解法.....	21
2.5.3 次氯酸氧化法.....	23
2.6 高鐵酸鉀定性、定量分析.....	26
2.6.1 XRD 繞射分析.....	26
2.6.2 紅外線光譜分析.....	28
2.6.3 可見光譜分析.....	29
2.6.4 體積滴定法.....	31
第三章 實驗方法及設備.....	32
3.1 高鐵酸鉀合成步驟.....	32
3.2 高鐵酸鉀產率分析.....	36
3.3 高鐵酸鉀純度分析.....	37
3.3.1 參考樣品純度分析.....	38
3.3.2 參考樣品 UV 光譜校正曲線.....	42
3.4 實驗藥品、耗材.....	45
第四章 結果與討論.....	46
4.1 NaOH 用量之影響.....	46

4.2 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量之影響 .....	55
4.3 改變反應時間及溫度之影響 .....	64
4.3.1 反應溫度 $20^\circ\text{C}$ .....	65
4.3.2 反應溫度 $30^\circ\text{C}$ .....	76
4.3.3 反應溫度 $40^\circ\text{C}$ .....	84
4.3.4 反應溫度 $50^\circ\text{C}$ .....	92
4.4 成本估算.....	103
第五章 結論.....	106
第六章 參考文獻 .....	107

## 表目錄

表 1 各種鐵氧化態之名稱.....	4
表 2 常見氧化劑之氧化電位.....	8
表 3 六價鐵應用於有機物的氧化反應速率常數 $K_p$ 和降解 50% 污染 物所需時間 $t_{1/2}$ .....	11
表 4 三種合成高鐵酸鉀之優缺點.....	25
表 5 NaOH 用量對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數.....	46
表 6 NaOH 用量為 6 g 之結果 .....	47
表 7 NaOH 用量為 8 g 之結果 .....	48
表 8 NaOH 用量為 10 g 之結果 .....	49
表 9 NaOH 用量為 12 g 之結果 .....	50
表 10 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定 參數.....	55
表 11 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量為 3 g 之結果.....	56
表 12 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量為 4 g 之結果.....	57
表 13 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量為 5 g 之結果.....	58
表 14 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量為 6 g 之結果.....	59
表 15 反應溫度 $20^\circ C$ 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數 .....	65



表 16 在 20°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果.....	66
表 17 在 20°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果.....	67
表 18 在 20°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果.....	68
表 19 在 20°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果.....	69
表 20 在 20°C 反應下反應時間 60 分鐘之結果.....	70
表 21 在 20°C 反應下反應時間 90 分鐘之結果.....	71
表 22 在 20°C 反應下反應時間 120 分鐘之結果.....	72
表 23 反應溫度 30°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數 .....	76
表 24 在 30°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果.....	77
表 25 在 30°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果.....	78
表 26 在 30°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果.....	79
表 27 在 30°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果.....	80
表 28 反應溫度 40°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數 .....	84
表 29 在 40°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果.....	85
表 30 在 40°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果.....	86
表 31 在 40°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果.....	87
表 32 在 40°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果.....	88
表 33 反應溫度 50°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數	

.....	92
表 34 在 50°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果.....	93
表 35 在 50°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果.....	94
表 36 在 50°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果.....	95
表 37 在 50°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果.....	96
表 38 不同反應溫度、時間之高鐵酸鉀產率及純度最佳值比較 .	104
表 39 高鐵酸鉀合成所需之成本.....	105

## 圖目錄

圖 1 高鐵酸鉀結構.....	5
圖 2 高鐵酸鹽在不同 pH 值得離子型態.....	6
圖 3 初始濃度對高鐵酸鉀溶液穩定性影響.....	16
圖 4 pH 值對高鐵酸鉀溶液穩定性影響.....	18
圖 5 高鐵酸鉀電化學法示意圖.....	22
圖 6 高鐵酸鉀次氯酸氧化法示意圖.....	24
圖 7 不同純度高鐵酸鉀之 XRD 圖.....	27
圖 8 高鐵酸鉀之 FTIR 光譜圖.....	28
圖 9 高鐵酸鉀之 UV 光譜圖.....	30
圖 10 次氯酸氧化法合成高鐵酸鉀流程圖.....	34
圖 11 次氯酸合成法參數改變之流程圖.....	35
圖 12 參考樣品之 UV 光譜校正曲線.....	43
圖 13 NaOH 用量與 $K_2FeO_4$ 產率關係圖.....	51
圖 14 NaOH 用量與 $K_2FeO_4$ 純度關係圖.....	52
圖 15 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量與 $K_2FeO_4$ 產率關係圖.....	60
圖 16 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用量與 $K_2FeO_4$ 純度關係圖.....	61
圖 17 $Fe(OH)_3$ 膠體形成圖.....	62

圖 18 殘留濾紙之粗產物.....	63
圖 19 反應溫度 20°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響.....	73
圖 20 反應溫度 20°C 下反應時間對高鐵酸鉀純度影響.....	74
圖 21 反應溫度 30°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響.....	81
圖 22 反應溫度 30°C 下反應時間對高鐵酸鉀純度影響.....	83
圖 23 反應溫度 40°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響.....	89
圖 24 反應溫度 40 度下反應時間對高鐵酸鉀純度影響 .....	91
圖 25 反應溫度 50°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響.....	97
圖 26 反應溫度 50 度下反應時間對高鐵酸鉀純度影響 .....	99
圖 27 反應溫度對高鐵酸鉀產率影響.....	102
圖 28 反應溫度對高鐵酸鉀純度影響.....	102

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

在消毒劑和淨水劑的主流市場分別為氯系消毒劑以及鋁系淨水劑。根據研究發現，氯系消毒劑在使用的過程中，雖可有效殺死細菌，但同時會與水中有機物如腐植酸等形成含氯有機物(如三氯甲烷、四氯化碳)，是造成人類患有胃腸癌的最大根源，而鋁系淨水劑可能導致老年性癡呆症等疾病。

高鐵酸鉀做為水處理劑可達到上述兩者的作用，還克服了他們的缺點。此外，高鐵酸鉀在整個 pH 值範圍內均具強氧化性，可有效去除水中難降解之有機汙染物及氰化物、硫化物，且無重金屬汙染，水解產物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  還具有良好的絮凝作用，可吸附有害物質和懸浮固體而達到淨水的目的。

此外，高鐵酸鉀能有效去除生物淤泥中的硫化氫、甲硫醇、氨等惡臭物質，做為水處理劑達到上述兩者的作用，還克服了他們的缺點。高鐵酸鉀集氧化、殺菌、吸附、絮凝、助凝、脫色、除臭等功能於一體,在水處理方面顯示出良好的應用前景。

## 1.2 研究目的與動機

目前已知主要合成高鐵酸鉀的方式有三種：乾式氧化法<sup>[1]、[2]</sup>、電解法<sup>[3]、[4]</sup>以及次氯酸氧化法<sup>[5]</sup>。乾式氧化法的缺點是須在高溫、高壓下反應，所需設備要求較高，且在高溫下高鐵酸鉀容易自行分解導致純度較差，優點是能大量製備。

電解法的缺點在於設備的好壞會影響高鐵酸鉀純度的高低，對設備要求較高，反應所需時間較長、耗能，且產率低，優點是產品純度高。

次氯酸氧化法的缺點在於合成的方式較為複雜，但反應溫度低所需設備較容易取得且反應時間短，能大量製造，反覆的再結晶也能得到純度較高的產物。

由於市面上販售之高鐵酸鉀單價極為昂貴，純度 93% 每公克之高鐵酸鉀售價為新台幣九千元。本論文根據次氯酸氧化法具有乾式氧化法能大量製備及和電解法純度高之優點，探討改變製備參數對高鐵酸鉀產率及純度之影響。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 高鐵酸鉀簡介

鐵是地球上儲量最豐富的金屬之一，也是生命過程的催化劑。同時，鐵的活性也被工業生產所利用。自然條件下，鐵有不同的離子狀態，任何生命的健康和正常生活的都離不開它，例如血液裡的血紅蛋白就存在二價鐵離子。

金屬的存在形式，取決與金屬原子的最外層含有的電子個數，它們叫價電子（正常時候一個鐵原子有 8 個價電子），鐵的價電子決定著鐵是如何與其它物質反應。

鐵通常都以化合物的狀態存在自然界中，其常見的氧化態如二價鐵(FeO)和三價鐵(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O...)。除此之外，鐵還有更高的氧化態，如 Fe<sup>4+</sup>、Fe<sup>5+</sup>、Fe<sup>6+</sup>、Fe<sup>8+</sup>，這些氧化態較高的化合物通稱高鐵酸鹽，如表 1 所示<sup>[6]</sup>。在這之中 Fe<sup>6+</sup>相對穩定，且容易製造。其中高鐵酸鉀為最常見之六價鐵，為紫黑色略有金屬光澤的粉末狀結晶體，極易溶於水形成深紫色溶液，不溶於一般有機溶液。乾燥過後的高純度高鐵酸鉀在室溫下相當穩定，198°C 以上開始分解。高鐵酸鉀晶體

屬於  $\beta\text{-K}_2\text{FeO}_4$  晶系，呈畸變扭曲的空間正四面體結構，如圖 1 所示。

表 1 各種鐵氧化態之名稱

化合物	名稱	Mineral/Salt
$\text{FeO}$	Ferrous oxide	Wuestite
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferric Oxide	Hematite
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ferrosferric oxide	Magnetite
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ferric oxide monohydrate	Goethite
$\text{FeO}(\text{OH})$	Ferric oxyhydroxide	Akaganeite
$\text{FeO}_2^{2-}$	Hypoferrite	$\text{Na}_2\text{FeO}_2$
$\text{FeO}^{2-}$	Ferrite	$\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{KFeO}_2$
$\text{FeO}_3^{2-}$	Ferrate(IV)	$\text{Na}_2\text{FeO}_3$
$\text{FeO}_4^{4-}$	Ferrate(IV)	$\text{Na}_4\text{FeO}_4$
$\text{FeO}_4^{3-}$	Ferrate(V)	$\text{K}_3\text{FeO}_4$
$\text{FeO}_4^{2-}$	Ferrate(VI)	$\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{FeO}_4$
$\text{FeO}_5^{2-}$	Ferrate(VIII)	$\text{Na}_2\text{FeO}_5$



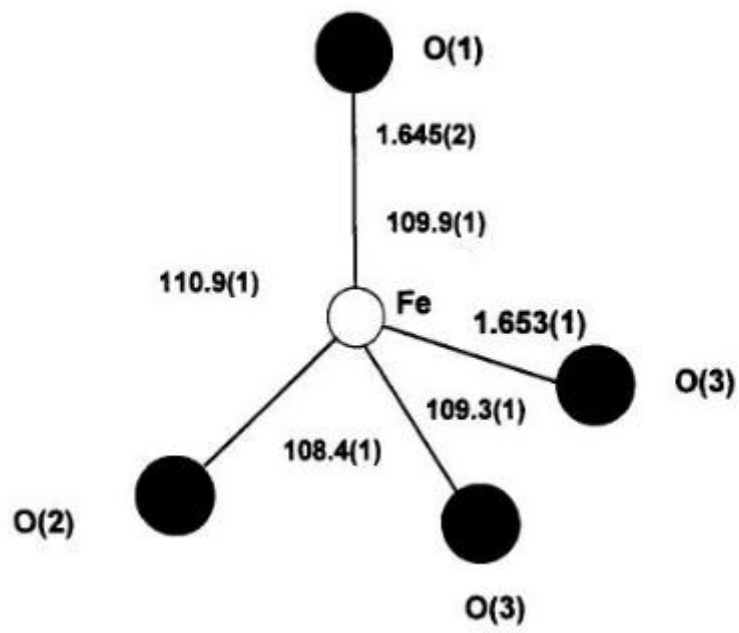


圖 1 高鐵酸鉀結構

## 2.2 六價鐵離子態型態對 pH 值之變化

如圖 2 所示<sup>[7]</sup>，在所有 pH 值範圍中有四種六價鐵離子態的存在，在酸性溶液中以  $\text{H}_3\text{FeO}_4^+$  及  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  為主要離子型態，在鹼性溶液中以  $\text{HFeO}_4^-$  及  $\text{FeO}_4^{2-}$  為主要離子型態，直到 pH 大於 10 時，以  $\text{FeO}_4^{2-}$  為主要離子型態。其解離方程式為：

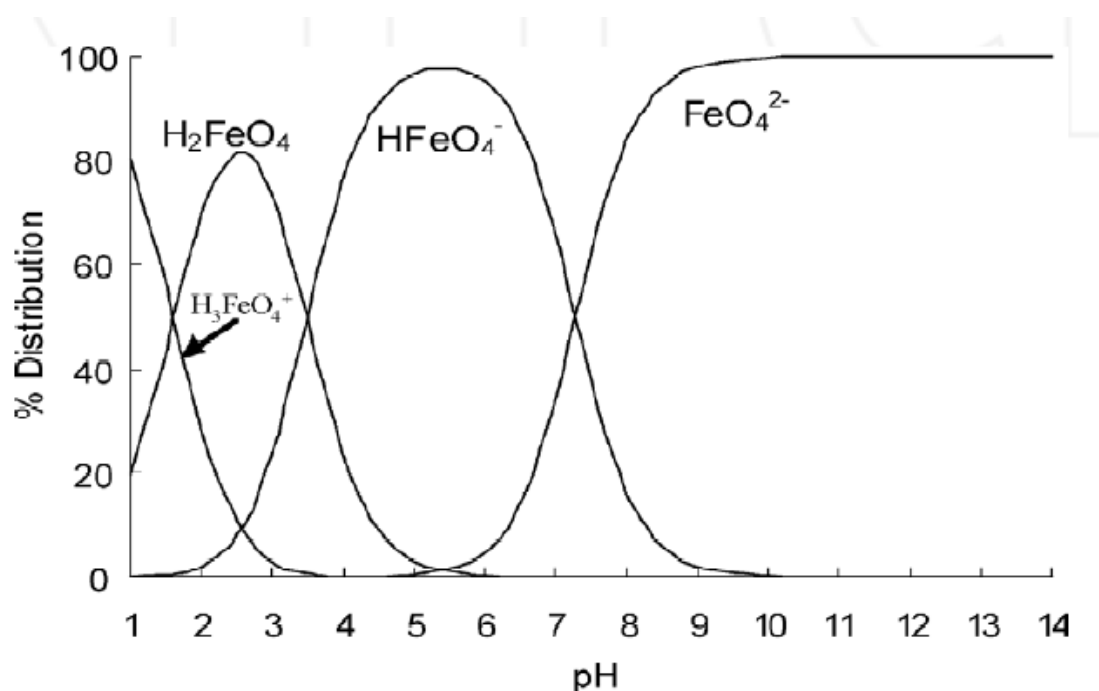
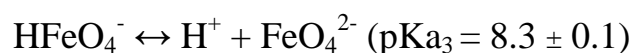


圖 2 高鐵酸鹽在不同 pH 值得離子型態

## 2.3 高鐵酸鉀之應用

高鐵酸鉀作為強氧化劑具有很高的氧化還原電位，其中在酸性環境下，高鐵酸鉀的氧化電位為 2.2V，在鹼性環境下，氧化電位為 0.7V，已證明在環境整治過程當作是綠色氧化劑、混凝劑、消毒劑、防污劑，在環境處理之後不會產生有毒的副產物，產物為  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在水的處理上常被當作氧化劑或混凝劑來去除水中的有機物、重金屬、細菌和藻類等，另外也被用於乾電池之陰極材料。高鐵酸鉀及常見氧化物之氧化電位如表 2 所示<sup>[6]</sup>。

表 2 常見氧化劑之氧化電位

氧化劑	反應式	E <sup>0</sup> (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

### 2.3.1 有機物的去除效果

根據相關研究<sup>[8]</sup>指出六價鐵可有效的氧化大部分水中常見的有機污染物質，其降解效果取決於六價鐵的用量之多寡，而且過量的六價鐵有較佳的去除效果，也不會因過量而產生危害。據研究顯示，在水中三鹵甲烷前驅物 Trihalomethanes formation potential (THMFP)的去除率可達 75% 以上，其去除率較加氯消毒方式佳，且不會有致癌物質如三鹵甲烷產生。

學者 Jiang 及其研究群<sup>[9]</sup>指出，pH 在 8~10 時對磺酸的去除效果是最佳的，去除效果隨著六價鐵用量的增加而提升，其用量 24mg/L 可去除 2mg/L 的磺酸 90%，然而在相同用量下水中吸光度的去除率為 95%。

當 pH 值 < 3 時，六價鐵在低 pH 值下降解速率快，無法與磺酸有良好的反應，以致去除效果較差，當 pH > 11 時六價鐵雖穩定，但氧化電位則太低。

另一研究<sup>[10]</sup>指出，利用六價鐵氧化去除分子結構複雜、水中持續力強且溶於水的石腦精油、三氯乙烯、硝基苯、溴二氯甲烷、鄰二氯苯，在相同實驗條件下進行反應 5~20 分鐘，石腦精油、三氯乙烯去除效果與六價鐵用量成正比，移除率可達 100%，而硝基苯氧化效率

慢，溴二氯甲烷、鄰二氯苯卻不能被氧化，顯示六價鐵是具有選擇性氧化物質的氧化劑。

陽離子介面活性劑( $C_{15}H_{31}N^+(CH_2)_{15}CH_3 \cdot H_2OCl$ , CPC)，是屬巨大分子結構的化合物，是很難被氧化去除或微生物分解它的，若在 pH=9.2 條件下以相同莫耳數的六價鐵來氧化此分子化合物，去除率可達 100%，TOC 去除率可達 95% 以上<sup>[11]</sup>。對照表 3 可得知<sup>[6]</sup>，六價鐵應用於分解多種有機物的氧化反應速率常數  $K_p$  和降解 50% 污染物所需時間  $t_{1/2}$ 。

表 3 六價鐵應用於有機物的氧化反應速率常數  $K_P$  和降解 50% 污

染物所需時間  $t_{1/2}$

有機物	pH	速率常數 $K_P (M^{-1}\cdot s)$	$t_{1/2}$
Aniline	9.0	$1.3 \times 10^4$	0.15s
Acetaldehyde	8.0	$4.0 \times 10^{-1}$	1.39h
Benzenesulfinate	9.0	$1.4 \times 10^2$	14.3s
Chloral	8.0	$6.0 \times 10^0$	5.55min
Cysteine	12.4	$7.6 \times 10^2$	2.6s
Cystine	12.4	$1.2 \times 10^2$	16.7s
Diethylamine	8.0	$7.0 \times 10^{-1}$	47.6min
Diethylsulfide	8.0	$1.0 \times 10^2$	20.0s
Dimethylamine	8.0	$2.0 \times 10^2$	10.0s
Dimethylsulphoxide	8.0	$1.0 \times 10^0$	33.3min
Dimethylglycine	8.0	$2.5 \times 10^0$	13.3min
Ethylene glycol	8.0	$4.0 \times 10^{-2}$	13.9h
Ethyl alcohol	8.0	$8.0 \times 10^{-2}$	6.94h
Formic acid	8.0	$4.0 \times 10^{-1}$	1.39h
Formaldehyde	8.0	$5.0 \times 10^{-1}$	1.11h
Glycine	8.0	$1.0 \times 10^2$	20.0s
Glycolaldehyde	8.0	$3.0 \times 10^0$	11.1 min
Glycolic acid	8.0	$4.0 \times 10^{-1}$	1.39h
Glyoxal	8.0	$3.0 \times 10^2$	6.7s
Glyoxalic acid	8.0	$7.0 \times 10^2$	2.9s
p-Hydroquinone	9.0	$2.0 \times 10^5$	10.0ms
Iminodiacetic acid	8.0	$1.0 \times 10^2$	20.0s
Isopropyl alcohol	8.0	$6.0 \times 10^{-2}$	9.26h
2-Mercaptobenzoic acid	10.0	$2.5 \times 10^4$	89.0ms
2-Mercaptoethanesulfonic acid	9.0	$3.0 \times 10^4$	66.7ms
Mercaptopropionic acid	9.0	$1.3 \times 10^4$	0.15s
Methylhydrazine	9.0	$9.8 \times 10^3$	0.20s
Methionine	9.0	$1.3 \times 10^2$	15.4s

Methylamine	8.0	$4.0 \times 10^1$	50.0s
Methyl alcohol	8.0	$3.0 \times 10^{-2}$	18.5h
N-methyliminodiacetic acid	8.0	$2.0 \times 10^0$	16.7min
Nitriloacetic acid	8.0	$2.0 \times 10^0$	16.7min
Neopentyl alcohol	8.0	$1.0 \times 10^{-1}$	5.55h
Oxalic acid	8.0	$1.0 \times 10^{-1}$	5.55h
Phenol	9.0	$8.0 \times 10^1$	25.0s
p-Hydroquinone	9.0	$2.0 \times 10^5$	10.0s
p-Toluidine	9.0	$1.3 \times 10^3$	1.5s
p-Aminobenzoic acid	9.0	$4.3 \times 10^1$	46.9s
p-Nitroaniline	9.0	$3.0 \times 10^1$	1.10min
Sarcosine	8.0	$1.2 \times 10^2$	16.7s
Thiodietanol	8.0	$1.0 \times 10^2$	20.0s
Thioxane	9.0	$5.8 \times 10^1$	34.5s
Trimethylaldehyde	8.0	$2.0 \times 10^0$	16.7min



### 2.3.2 無機污染物之去除研究

相對有機汙染物而言，高鐵酸鉀的強氧化性更容易氧化含硫( $S_6^+$ 、 $S_4^+$ 、 $S^{2-}$ )、氰( $CN^-$ )、砷( $As^{3+}$ )等無機物。高鐵酸鉀氧化水和廢水中的無機還原物的反應時間較短，一般以分鐘計，有些反應甚至幾秒鐘之內完成<sup>[12]</sup>。

當 pH=5.95，加入高鐵酸鉀濃度為 45 mg/L 時，水中  $S^{2-}$  濃度從 25.33 mg/L 降至 0.33 mg/L<sup>[13]</sup>。高鐵酸鉀對廢水中  $CN^-$  這種毒性極強的物質去除效果也十分顯著，當 pH=11.20，加入高鐵酸鉀濃度為 75 mg/L 時，水中  $CN^-$  濃度從 10.00 mg/L 降至 0.085 mg/L<sup>[14]</sup>。

另外，曲久輝等<sup>[15]</sup>研究表明高鐵酸鉀對飲用水中的氨氮也有一定的去除作用，當二者莫耳比為 4:1 時，對高濃度的氨氮(8~10 mg/L)去除率在 60% 左右；對較低濃度的氨氮(2.5~3.0 mg/L)去除率在 40% 左右。

### 2.3.3 殺菌、除藻效果

高鐵酸鉀能有效去除藻類。根據報導顯示，它對殺滅水華藍綠菌效果很好。除藻率可達 70~90%，藥劑投量少，見效快，無殘留毒性，特別適用於飲用水水源的除藻。

關於高鐵酸鉀用於殺菌消毒作用的研究，高鐵酸鉀的強氧化性能夠破壞細菌的細胞壁、細胞膜以及細胞結構中的酶，抑制蛋白質及核酸的合成，阻礙菌體的生長和繁殖，起到殺死細菌的作用。

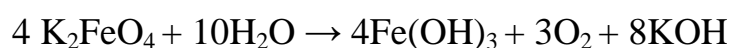
高鐵酸鉀溶液濃度為 10~40 mg/L 時，接觸時間為 5 分鐘即對細菌繁殖體，如大腸桿菌、金黃色葡萄球菌具有較強的殺滅作用，殺滅率達 100%<sup>[16]</sup>。

對真菌也有一定的殺滅作用，殺滅率達 99.50% 以上。覃長森等<sup>[17]</sup>在 37°C，加高鐵酸鉀到水樣中至濃度為 5.6~6.0 mg/L 時，處理 30 分鐘，其消毒殺菌效率為 99.95%~99.99%。

## 2.4 高鐵酸鉀的穩定性

乾燥後的高鐵酸鉀在常溫下可長期穩定存在，198°C以上開始分解。但含水分的高鐵酸鉀熱穩定性明顯下降，80°C迅速分解為Fe(OH)<sub>3</sub>，因此對高鐵酸鉀產品進行乾燥須注意溫度不超過80°C。

水溶液中的Fe(VI)離子在常態下很不穩定，容易從鄰近水分子中搶奪3或4個電子，生成氧氣、氫氧化鐵及氫氧化鉀，並使自身還原成穩定的Fe(III)離子：



於水相中Fe(VI)離子的分解速率，會受初始濃度、水中離子種類、水溫、pH值等的影響，但不受光線影響。在強鹼溶液中，高鐵酸鉀能穩定存在，在pH=10~11時，FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>表現非常穩定，當pH=8~10時，FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>穩定性也較好，在pH=7.5以下，FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的穩定性急遽下降。

### 2.4.1 初始濃度影響

由圖3看出<sup>[18]</sup>，對不同濃度之高鐵酸鉀溶液，其還原速率也不相同。在30分鐘內，高鐵酸鉀濃度隨著濃度越低，在溶液中分解也越快，其中0.05mM之高鐵酸鉀純度下降至40%左右，但1.25mM之高鐵酸鉀純度只下降至95%左右，幾乎沒有分解。可以看出，短時間內純度較高之高鐵酸鉀在溶液中穩定性較高。

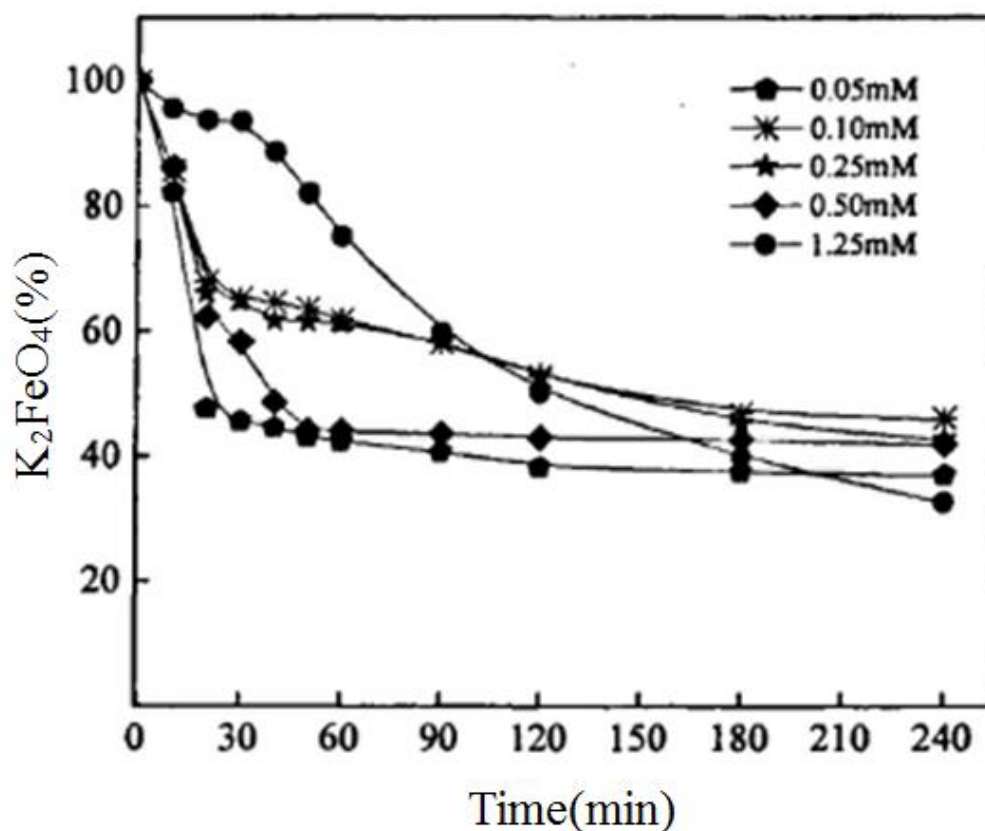


圖 3 初始濃度對高鐵酸鉀溶液穩定性影響

## 2.4.2 水中離子種類影響

Rose<sup>[19]</sup>認為KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>可延緩高鐵酸鹽的分解，而NaCl將加速其分解。Moser<sup>[20]</sup>提出高鐵酸鹽的稀薄溶液比其濃溶液更穩定，NaOH、KCl、KBr、KNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KClO<sub>3</sub>和NaClO<sub>3</sub>存在時可延緩高鐵酸鹽的分解。

Schreyer等<sup>[21]</sup>採用高純度的高鐵酸鹽樣品和定量分析方法，研究高鐵酸鹽在水溶液中穩定性及其影響因素，結果表明，高鐵酸鹽的初始濃度對高鐵酸根離子的分解有明顯的影響，溶液越稀薄越穩定，KCl、KNO<sub>3</sub>可加快高鐵酸鹽的分解，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O會促進高鐵酸鹽的完全分解。

甲漢東<sup>[22]</sup>等研究了溫度和Fe(OH)<sub>3</sub>存在對FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>穩定性的影響，認為新生成的Fe(OH)<sub>3</sub>對FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的分解有催化作用，且隨其量越多，催化作用加劇。其他條件相同時，FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的分解速率隨溫度上升而加快。

### 2.4.3 pH 值影響

高鐵酸鉀初始濃度為1 mmol/L，由圖4可以看出<sup>[6]</sup>，在相同時間下，高鐵酸鉀分解速率隨pH值下降而上升。pH在7以下時，高鐵酸鉀分解速率最為明顯。其中，在400秒內，pH=5時，高鐵酸鉀濃度以從1 mmol/L降至0.23 mmol/L左右。而pH=9以上時表現最為穩定，高鐵酸鉀濃度幾乎不隨時間增長而分解。

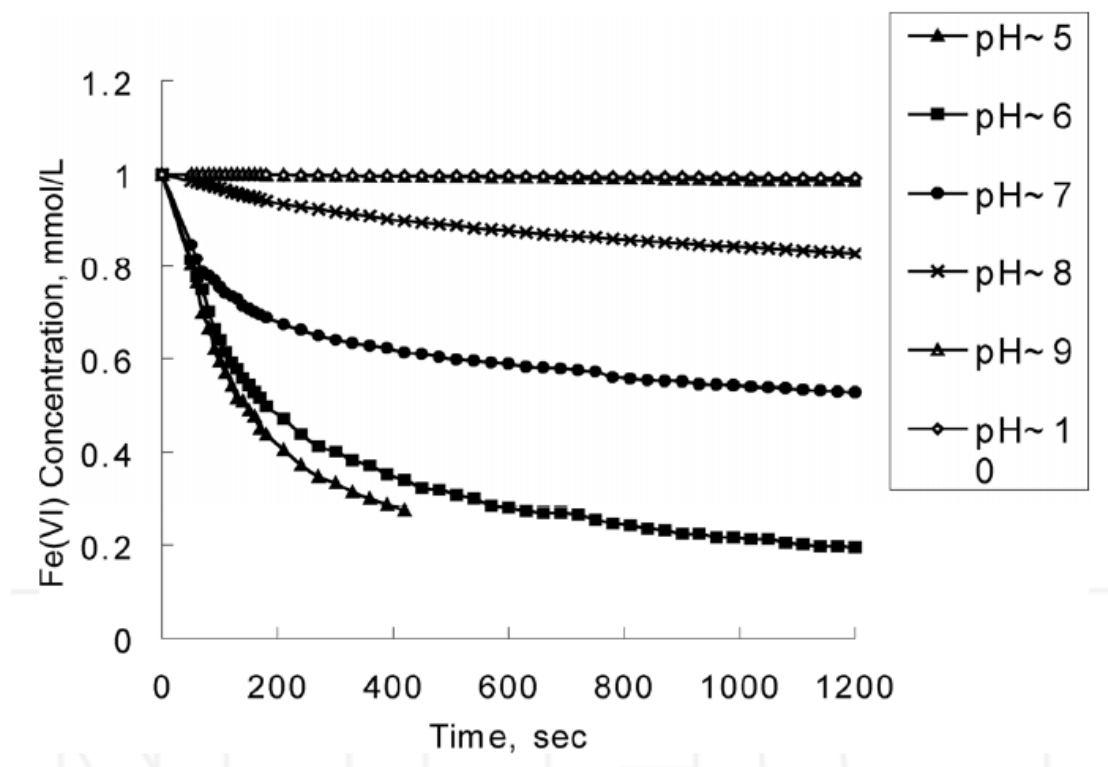
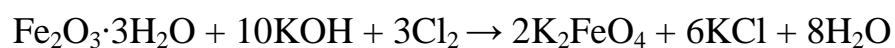


圖 4 pH 值對高鐵酸鉀溶液穩定性影響

## 2.5 高鐵酸鉀之合成

高鐵酸鉀最早在1702年被德國化學和物理學家Georg Stahl首次發現硝酸鉀與鐵粉混合點燃後生成的殘渣，可溶於水而成紫色溶液。到了1834年，由Eckeberg和Becquerel兩人共同發現三氧化二鐵與氫氧化鉀共熔融反應後，得到可溶於水的產物合成高鐵酸鉀。1841年Fremy首次將氯氣通入含有三氧化二鐵之氫氧化鉀溶液合成出高鐵酸鉀，其反應式如下：



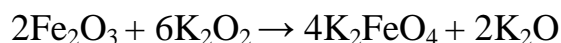
在1897年，由Moeser整理相關資料並描述高鐵酸鹽的化學性質，說明主要有三種高鐵酸鉀的製備方法：乾式氧化法、次氯酸氧化法和電解法。

### 2.5.1 乾式氧化法

又稱高溫熔融氧化法，以硝酸鉀或過氧化物等氧化劑在高溫下將鐵鹽或鐵的氧化物氧化成高鐵酸鹽。Martinez等<sup>[1]</sup>研究了Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和FeSO<sub>4</sub>在600~700°C，反應時間為一小時合成出高鐵酸鉀，總反應式如下：



Kiselev等<sup>[2]</sup>在通入氧氣流動下，控制溫度在350~370°C下，鍛燒Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之混和物之方法合成高鐵酸鉀。將K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>取代Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作為氧化劑，簡化了反應和反應完的處理過程，總反應式如下：



由於高溫熔融狀態下，高鐵酸鉀會自行分解，且反應物中的其它物質如鹼金屬等在反應後仍殘留在產物中，使產品不純。此外，該製備方法須在密閉的容器中進行，反應過程需要在高溫、高壓條件，故反應所需要的設備成本較高。



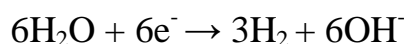
## 2.5.2 電解法

電解氧化法制備高鐵酸鉀的原理是在強鹼介質中，鐵陽極上發生氧化反應，使鐵或鐵離子氧化成高鐵酸根，陰極發生析氫反應，然後在溶液中加入氫氧化鉀，使高鐵酸鉀沉澱，如圖 5 所示。

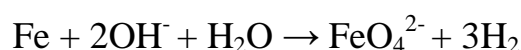
陽極反應：



陰極反應：



總反應：



Poggendorf<sup>[3]</sup>於 1841 年首次發現使用鐵電極在濃 NaOH 溶液中可電解合成高鐵酸鹽。1900 年，Haber 和 Pick 摸索了電解法製備高鐵酸鹽的必要條件，Deininger 等於 1984 年提出了隔膜電解法製備高鐵酸鹽的專利，此後電解法製備高鐵酸鹽一般都採用隔膜<sup>[4]</sup>。

電解氧化法的優點為操作簡單，原料消耗少，缺點為設備和工藝條件要求高，電能耗大，反應時間長。

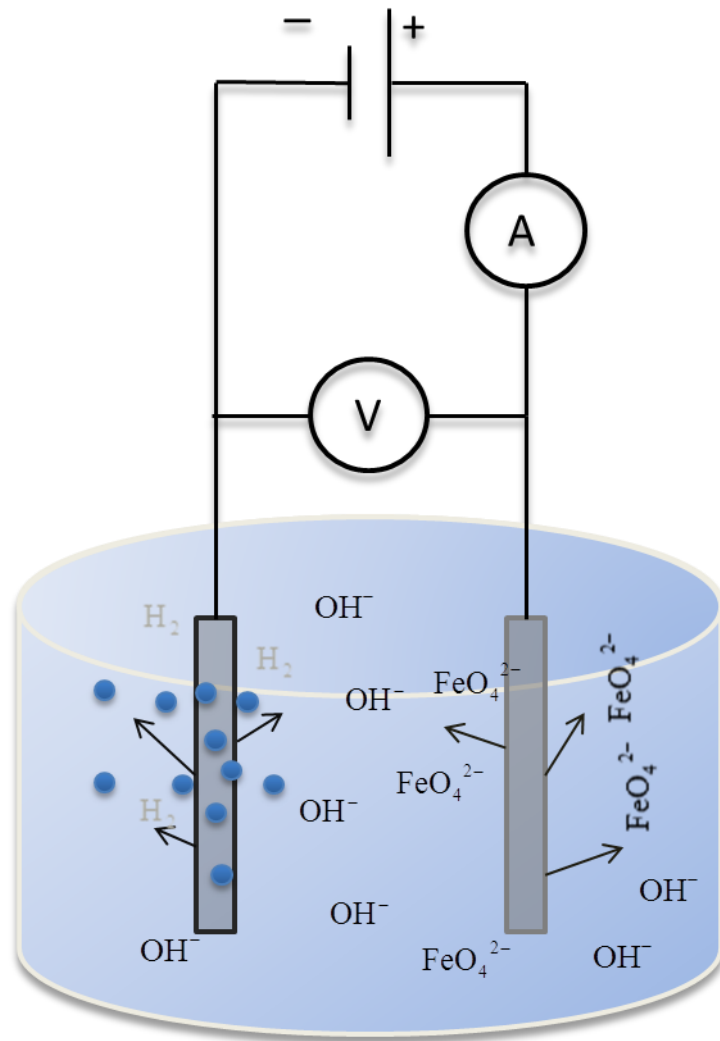
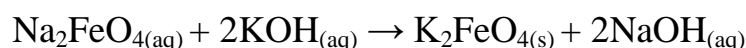
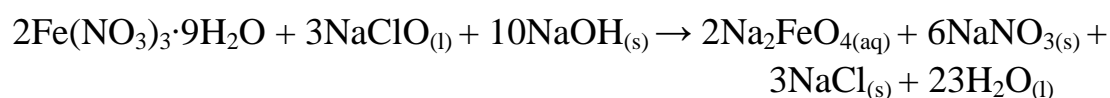


圖 5 高鐵酸鉀電化學法示意圖

### 2.5.3 次氯酸氧化法

首先使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，再用過量氫氧化鉀溶液將其轉換為高鐵酸鉀，分離、洗滌純化、乾燥可得產品。此法在 1950 年由 Hrostowski 和 Scott 提出，由 Thompson 等人改良後，硝酸鐵水合物能得到較高的產率<sup>[5]</sup>，其主要反應為：



然而，次氯酸氧化法在製作過程中，會有 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 與 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  同是六價鐵形態的化合物產生，而 $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ 本身分子的狀態相當不穩定，容易還原成三價鐵離子。故在製作過程中，是直接使用次氯酸鈉來氧化鐵鹽，再加入 $\text{KOH}$ 來配製成  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ 的六價鐵化合物，如圖6所示。此種六價鐵化合物較為穩定，且成品可用再沉澱法取出。

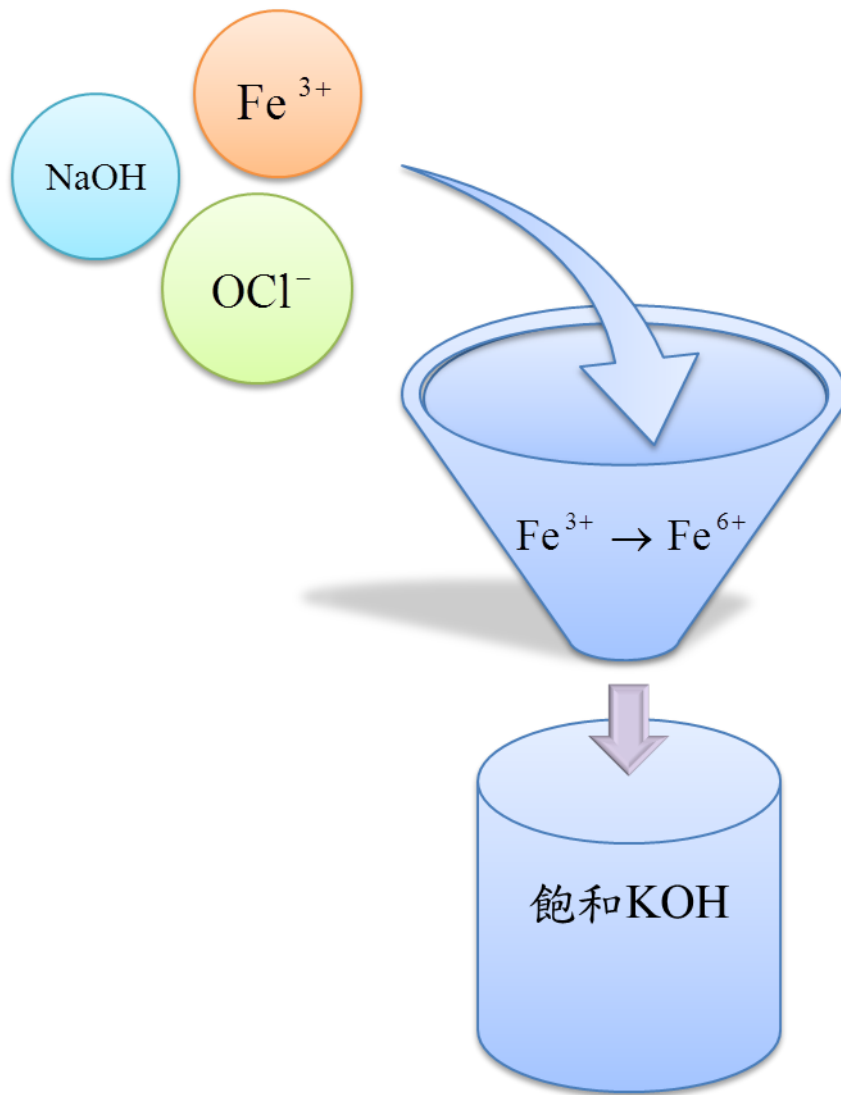


圖 6 高鐵酸鉀次氯酸氧化法示意圖

由上述三種合成高鐵酸鉀之方法整理比較其優缺點如表 4 所示，次氯酸氧化法具有能大量生產、產品純度高且所需設備要求不高，所以本研究決定以次氯酸氧化法製備高鐵酸鉀，探討改變製備參數對高鐵酸鉀產率及純度之影響。

表 4 三種合成高鐵酸鉀之優缺點

	優點	缺點
乾式氧化法	可大量生產	反應溫度高，所需設備費用高，純度低。
電解法	根據設備規格，純度可達 99%	反應時間長、耗電、產率低。
次氯酸氧化法	室溫下反應即可、可大量生產，根據步驟純度在 60%~99%	合成步驟複雜，雜質多，但可藉由過濾步驟改善。

## 2.6 高鐵酸鉀定性、定量分析

根據文獻記載，有對高鐵酸鉀組成、結構及純度之分析。以下列出文獻記載分析之方法：

### 2.6.1 XRD 繞射分析

根據文獻<sup>[23]</sup>記載，如圖7可以看出高鐵酸鉀之主要繞射峰為(0 0 2)、(1 1 1)、(2 1 1)、(0 1 3)，其散射角 $2\theta$ 位置分別在 $17^\circ$ 、 $21^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $30^\circ$ 附近。高鐵酸鉀純為75%、90%、99%時，最大峰(0 1 3)的強度分別為767、912、1001。

高鐵酸鉀的結構與 $K_2SO_4$ 相同，為四面體結構。其晶格常數 $a = 7.75\text{\AA}$ 、 $b = 5.86\text{\AA}$ 、 $c = 10.36\text{\AA}$ ，其關係式如下：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

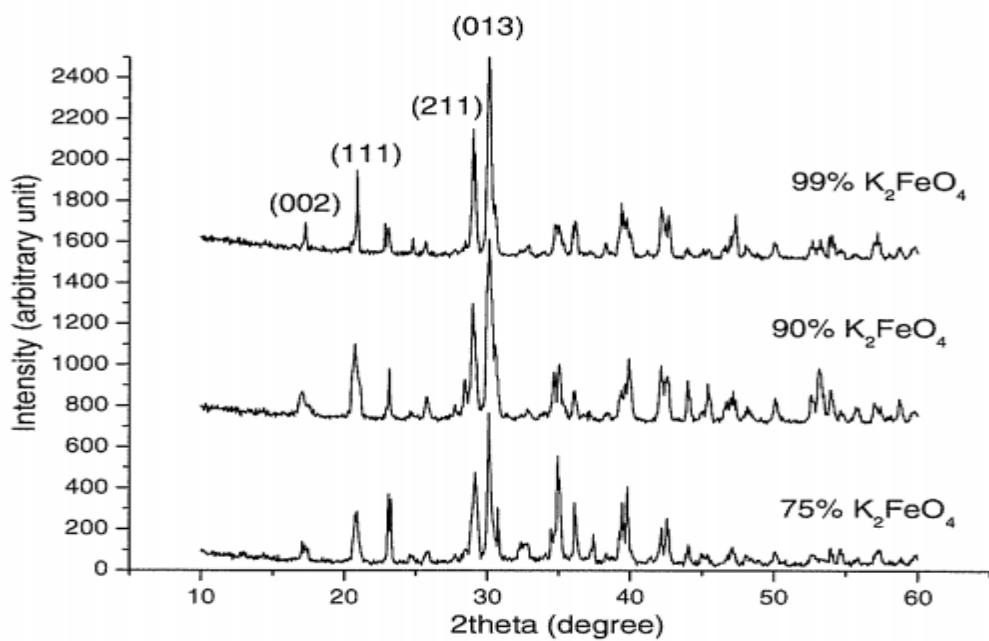


圖 7 不同純度高鐵酸鉀之 XRD 圖

## 2.6.2 紅外線光譜分析

利用紅外線光譜分析，在波長 $324$ 和 $800\text{ cm}^{-1}$ 的位置上具有高鐵酸鉀之特徵峰，如圖8所示<sup>[1]</sup>。

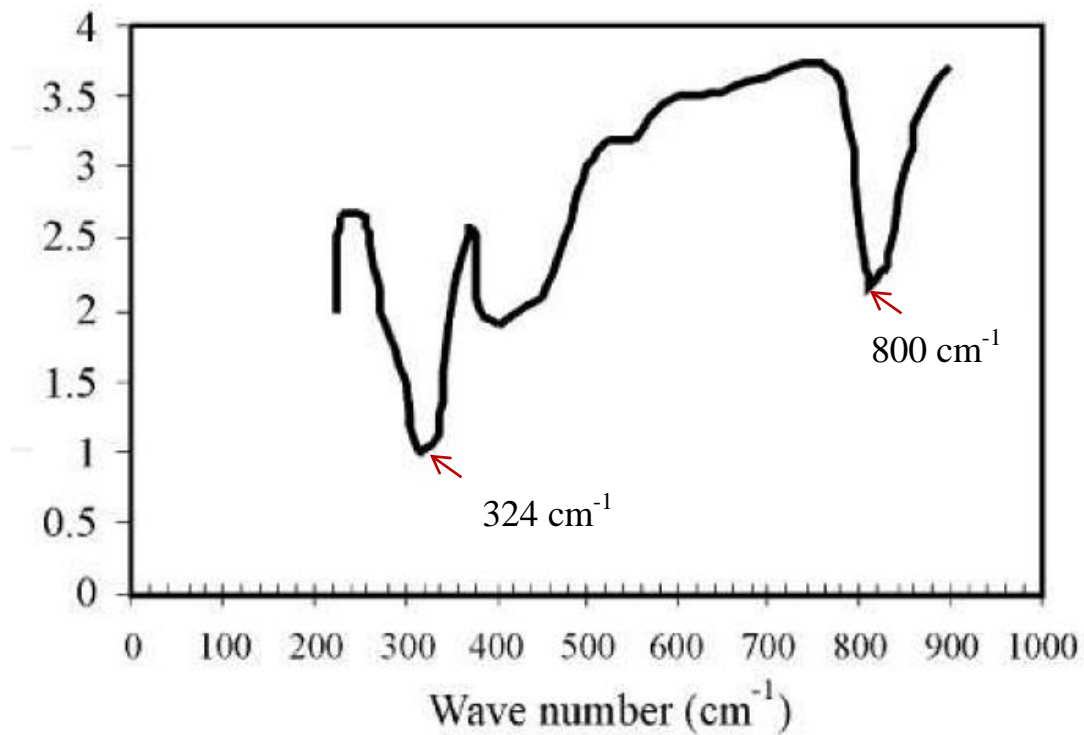


圖 8 高鐵酸鉀之 FTIR 光譜圖



### 2.6.3 可見光譜分析

高鐵酸鉀溶於水中以 $\text{FeO}_4^{2-}$ 存在，依據其他研究顯示UV/VIS在波長510 nm的位置有最大吸收光譜，如圖9所示<sup>[5]</sup>，由UV/VIS所測得高鐵酸鉀濃度遵守Beer-Lambert Law。在1987年經由Bielski and Thomas學者<sup>[24]</sup>研究表示莫耳吸收係數為 $1150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，而其他反應的物種如Fe(II)離子和Fe(III)離子，磷酸在波長510 nm位置不會互相干擾。Venkatadri進行了研究，發現在濃鹼溶液中的高鐵酸鉀，離心分離跟不離心分離分解之產物所測得吸光度相同，即分解產物不影響吸光度測定值。下列簡要說明Beer-Lambert Law公式：

$$A=ebc$$

A：吸收值(無單位， $A=\log\frac{P_0}{P}$ )

e：為莫耳吸收係數， $1150 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

b：石英槽光徑，單位為cm

c：高鐵酸鉀離子濃度，單位為 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

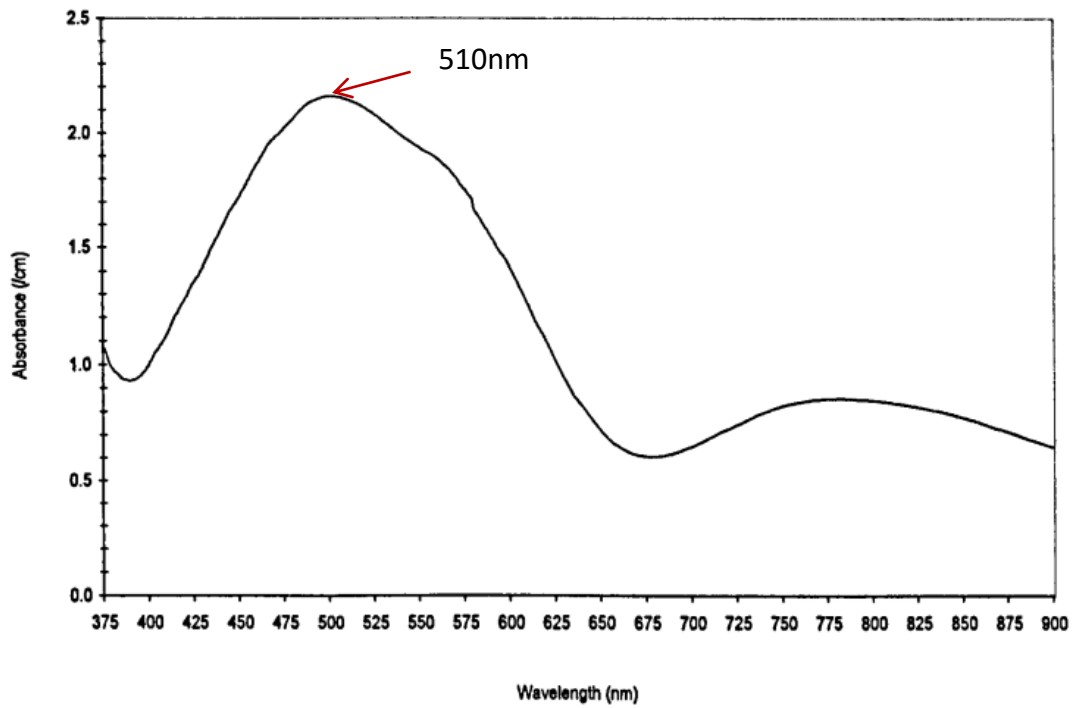


圖 9 高鐵酸鉀之 UV 光譜圖

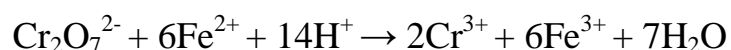
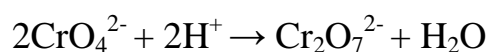
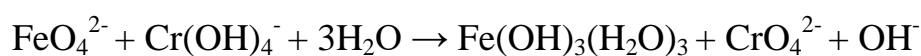
其中可見光譜分析為文獻記載中最常用之方法，具有方便、快速、準確性高，故本研究採用可見光譜分析來測量高鐵酸鉀。

## 2.6.4 體積滴定法

體積滴定法主要有兩種：鉻滴定法<sup>[25]</sup>，砷滴定法<sup>[25]</sup>

### (1) 鉻滴定法

鉻滴定法是將六價鐵溶於飽和NaOH溶液中，將溶液中的三價鉻氧化成六價鉻酸根離子，六價鐵離子因而轉移三個電子被還原成三價鐵離子，並以硫酸和磷酸酸化，使鉻酸根離子變為重鉻酸根離子。利用二苯胺磺酸鈉溶於水相中作為指示劑，以硫酸亞鐵銨溶液當作還原劑，滴定重鉻酸根離子達滴定終點時會由紫色轉變成綠色，反應式如下：



### (2) 砷滴定法

此種滴定方法需在高鹼度下使六價鐵與大量的砷均勻的混合，將六價鐵反應完全為三價鐵後，再用 $\text{BrO}_3^-$ 或 $\text{Ce}^{3+}$ 滴定，滴定至終點時，溶液顏色會變成暗黑色。反應式如下：



由於文獻上主要都以鉻滴定法進行分析，故本研究採用鉻滴定法分析高鐵酸鉀之純度。

## 第三章 實驗方法及設備

### 3.1 高鐵酸鉀合成步驟

本實驗是利用次氯酸氧化法合成高鐵酸鉀，其方法是首先將氫氧化鈉緩慢加入次氯酸鈉溶液中，將氯化鈉在 6000 rpm 下離心出來，目的是避免三價鐵氧化成六價鐵時影響反應的進行。

反應完後在 6000 rpm 下離心，將硝酸鈉離心出來，目的是避免在飽和氫氧化鉀溶液析出粗產物到純化的步驟時又將硝酸鈉帶回溶液，影響最後產物之純度。

接著將離心液倒入飽和氫氧化鉀溶液將高鐵酸鉀粗產物析出，再進行抽氣過濾將粗產物與廢液分離，利用 3M 氫氧化鉀溶液將粗產物淋洗再倒入飽和氫氧化鉀溶液再次析出獲得高純度高鐵酸鉀固體。

將高鐵酸鉀固體，用正己烷脫水、異丙醇及乙醚脫除鹽類，送入真空烘箱烘乾。

高鐵酸鉀合成步驟流程圖如圖 10 所示，其步驟如下<sup>[26]</sup>：

1. 在 50 ml 燒杯中加入 NaOCl(10~12% ) 20 ml。
2. 冰浴攪拌 NaOCl 溶液，並緩慢加入 12 g NaOH，避免大量放熱，

使反應溫度高於 20°C。

3. 將步驟 2. 溶液進行離心，轉速 6000rpm、15 分鐘，將液體與沉澱物分離，並收集離心液。
4. 將步驟 3. 離心液與 4 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  反應，控溫在 20°C，攪拌 30 分鐘。
5. 將步驟 4. 溶液進行離心，轉速 6000rpm、15 分鐘，將液體與沉澱物分離，並收集離心液。
6. 將步驟 5. 之離心液倒入 50 ml、20°C 飽和 KOH 溶液反應，控溫在 20°C，攪拌 20 分鐘。
7. 將步驟 6. 溶液用玻纖濾紙進行抽氣過濾，將反應完低純度的高鐵酸鉀固體分離出來。
8. 用 3M KOH 溶液 12.5 ml 淋洗濾紙上之粗產物並收集淋洗液。
9. 將步驟 8. 之淋洗液倒入 50 ml、20°C 飽和 KOH 溶液反應，控溫在 20°C，攪拌 20 分鐘。
10. 將步驟 9. 溶液用玻纖濾紙進行抽氣過濾，將反應完高純度的高鐵酸鉀固體分離出來。
11. 將濾紙上之產物以 3 ml 正己烷、3 ml 異丙醇、3 ml 乙醚淋洗將殘留鹽類去除。
12. 將濾紙上之產物刮至培養皿送入真空烘箱烘乾，控溫在 70°C，30

分鐘，得高純度之高鐵酸鉀產物。

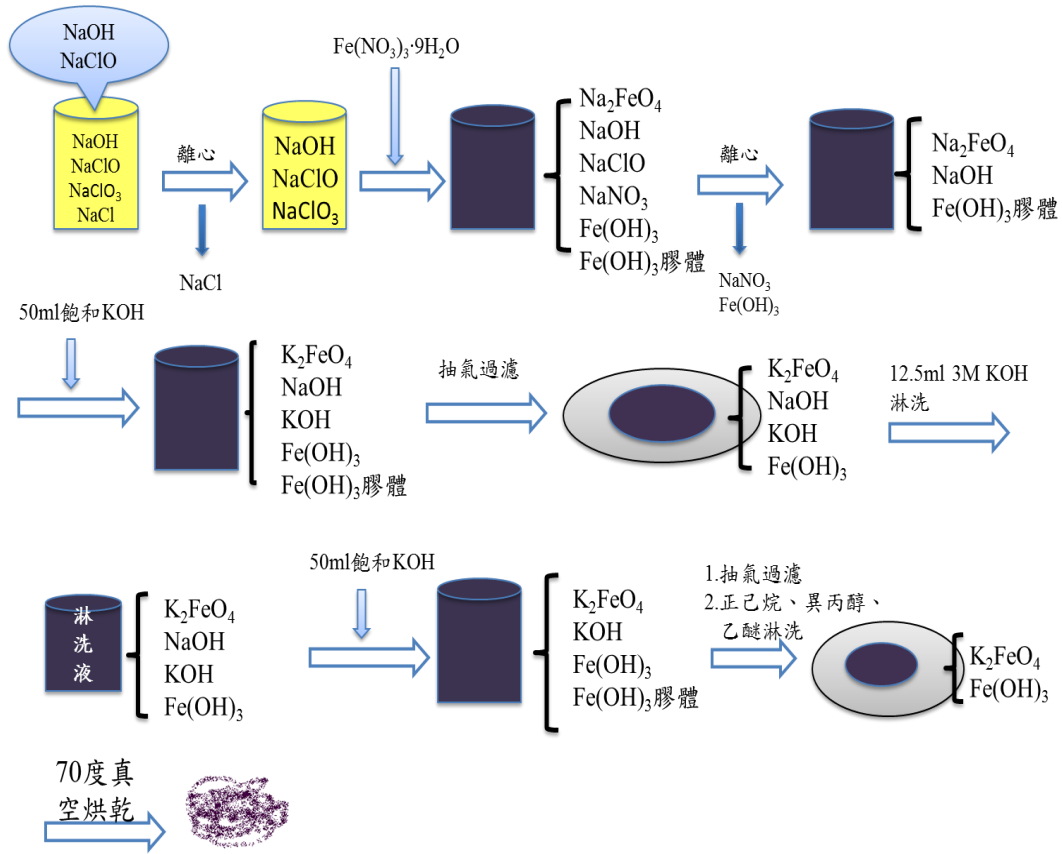


圖 10 次氯酸氧化法合成高鐵酸鉀流程圖

製備流程之實驗參數改變如下：第一部分，固定次氯酸鈉溶液、硝酸鐵水合物用量、反應溫度、反應時間，改變氫氧化鈉用量。第二部分，固定次氯酸鈉溶液、氫氧化鈉用量、反應溫度、反應時間改變硝酸鐵水合物用量。第三部分，固定次氯酸鈉溶液、氫氧化鈉、硝酸鐵水合物用量，改變反應溫度、反應時間。整個流程如圖 11 所示。

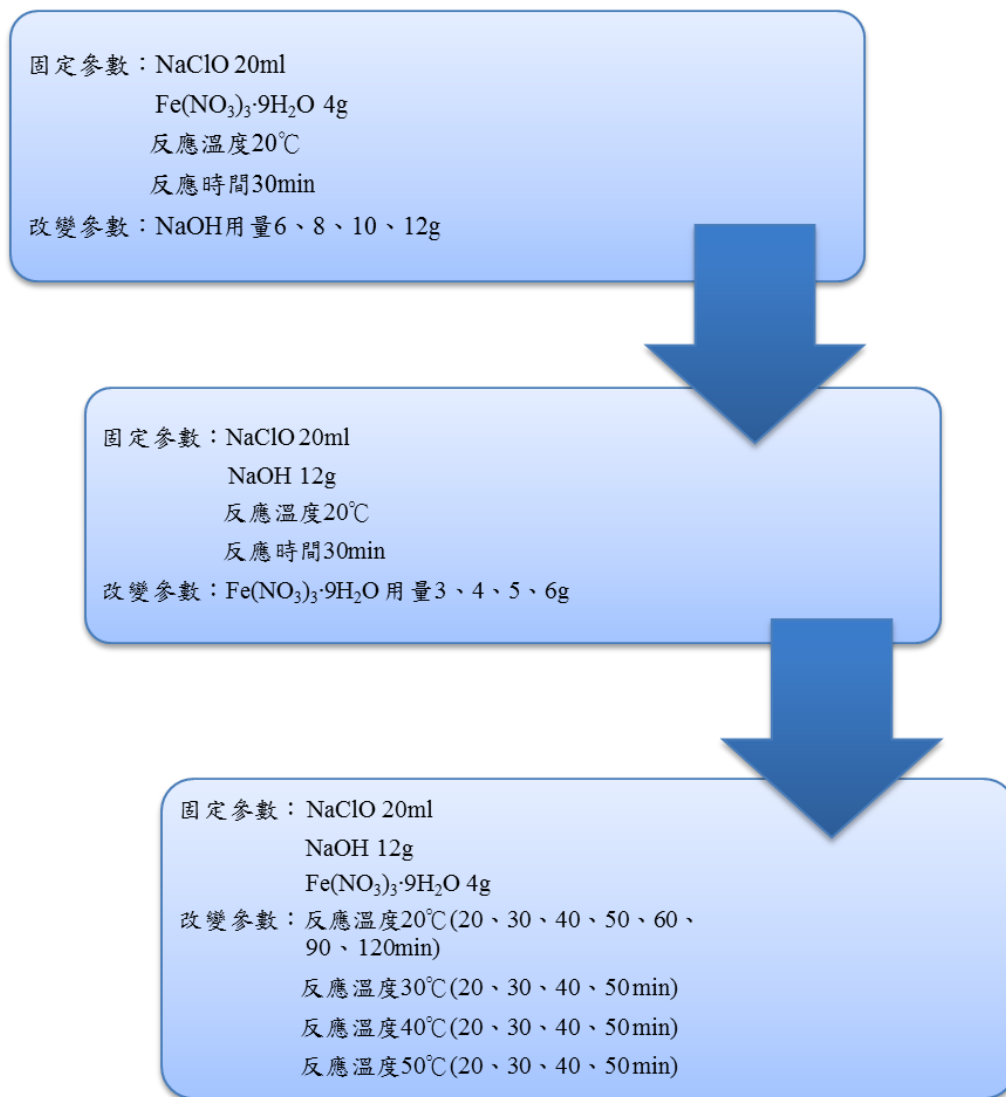


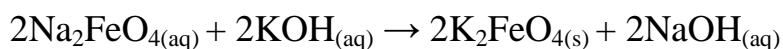
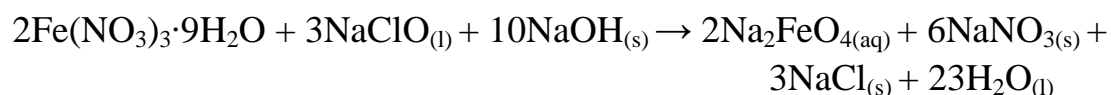
圖 11 次氯酸合成法參數改變之流程圖

## 3.2 高鐵酸鉀產率分析

高鐵酸鉀產率定義為：

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

其中實際產量為合成之產物經天平秤得之重量，理論產量可根據下列反應式計算獲得：



可以看出硝酸鐵水合物  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  與高鐵酸鉀  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  之莫耳比為 1:1，由此可計算出硝酸鐵水合物完全反應所得高鐵酸鉀之理論產量。

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

其中，硝酸鐵水合物分子量為 404 g/mol，高鐵酸鉀分子量為 198.04 g/mol。



### 3.3 高鐵酸鉀純度分析

製備完之高鐵酸鉀可藉由分光光度計測量其吸光強度，但無法測量產品純度高低，需要有已知純度之樣品作為參考樣品。由於反應條件為反應溫度 20°C，反應時間 60 分鐘第一次合成之樣品之吸光強度最高，故選擇作為參考樣品。

由於高鐵酸鉀放置於室溫一周會自行分解，吸光強度會比剛合成出樣品之吸光強度低，故滴定前需重新量測其吸光強度。將此參考樣品進行滴定，分析其純度。確認其純度後，再將該參考樣品稀釋配製不同濃度之樣品用分光光度計測量其吸光強度，並繪製回歸線確認其線性關係。在此濃度範圍內可依據其線性關係，利用可見光譜快速分析其他不同合成條件之高鐵酸鉀的純度。

### 3.3.1 參考樣品純度分析

利用鉻滴定法進行參考樣品純度之分析，首先將高鐵酸鉀與  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  反應，將  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  反應成  $\text{CrO}_4^{2-}$ 。再緩慢加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  之酸性溶液避免大量放熱，使  $\text{CrO}_4^{2-}$  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)以硫酸亞鐵銨進行滴定，達滴定終點。

其滴定步驟如下：

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

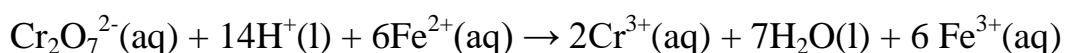
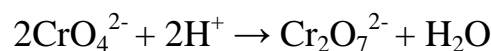
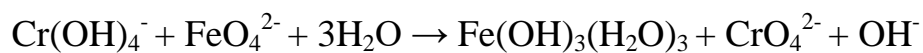
為避免硫酸亞鐵銨配製濃度過大導致滴定之誤差，除了以當量濃度為 0.1 N 進行滴定之外，還以當量濃度為 0.02 N、0.01N 進行滴定，以決定最佳滴定當量濃度。由於滴定管刻度大小為 0.1 ml，故希望滴定時，每滴定 0.1 ml 之誤差不大於 0.1%。

其中硫酸亞鐵銨當量濃度為 0.1 N 達滴定終點需 13.3 ml，其純度為 87.79%，若滴定終點為 13.4 ml 其純度為 88.46%，誤差為 0.67%。

硫酸亞鐵銨當量濃度為 0.02 N 達滴定終點需 66.1 ml，其純度為 87.27%，若滴定終點為 66.2ml 其純度為 87.40%，誤差為 0.13%。

硫酸亞鐵銨當量濃度為 0.01 N 達滴定終點需 132ml，其純度為 87.13%，若滴定終點為 132.1 ml 其純度為 87.20%，誤差為 0.07%。

比較上面結果發現，硫酸亞鐵銨濃度為 0.01 N 時，每 0.1ml 之誤差小於 0.1%，與其他濃度相比，最為精準，故最後採用硫酸亞鐵銨 0.01 N 滴定完之結果來計算參考樣品之純度。根據滴定步驟其反應式如下：



其中  $\text{Fe}^{2+}$  為硫酸亞鐵銨(FAS)之二價鐵離子。

首先將  $K_2FeO_4$  加入  $Cr(OH)_4^-$  溶液中，將  $Cr^{3+}$  氧化成  $Cr^{6+}$ ，其反應式為  $Fe^{6+} + Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{6+}$ 。

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  $3Fe^{2+} + Cr^{6+} \rightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+}$ 。

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：

$$N_1V_1=N_2V_2$$

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  $3Fe^{2+} + Cr^{6+} \rightarrow 3Fe^{3+} + Cr^{3+}$ ，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  $1N=1M$ ，而  $Cr^{6+}$  還原成  $Cr^{3+}$ ，其氧化數改變量為 3，故  $1N = \frac{1}{3}M$ 。所以每消耗 1 莫耳之 FAS 可將  $\frac{1}{3}$  莫耳  $Cr^{6+}$  還原成  $Cr^{3+}$ 。其中當量濃度為 0.01 N 之

FAS 滴定體積為 132 ml，故 FAS 消耗之莫耳數為  $0.01 \text{ M} \times 0.132 \text{ L} = 0.00132 \text{ mol}$ ，故有  $\frac{0.00132 \text{ mol}}{3} = 0.00044 \text{ mol}$  之  $\text{Cr}^{6+}$  還原成  $\text{Cr}^{3+}$ 。

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  $\text{Fe}^{6+}$  還原成  $\text{Fe}^{3+}$ ，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  $\text{Cr}^{3+}$  氧化成  $\text{Cr}^{6+}$ ，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  $\text{Cr}^{3+}$  氧化成  $\text{Cr}^{6+}$ ，故有 0.00044 莫耳之高鐵酸鉀將  $\text{Cr}^{3+}$  氧化成  $\text{Cr}^{6+}$ 。

參考樣品純度定義如下：

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

其中，合成之高鐵酸鉀用量為此節參考樣品純度分析之滴定步驟 3 所用之高鐵酸鉀用量，其重量為 0.1g。

$$\text{故參考樣品純度} = \frac{0.00044 \times 198.04}{0.1} \times 100\% = 87.13\%$$

### 3.3.2 參考樣品 UV 光譜校正曲線

首先開啟 UV 分光光度計，熱機 20 分鐘。以去離子水為空白樣品作為背景值，再用分光光度計測量不同濃度之參考樣品，其中 UV 光譜位置在 510 nm 上有高鐵酸鉀之特徵峰。其步驟如下：

1. 將參考樣品之固體取 0.06 g 溶於 6 M KOH 100 ml 溶液中，攪拌至混和均勻，配製出濃度為 0.00303 M 之參考樣品溶液。其算法為：

$$\frac{\frac{0.06\text{g}}{198.04\text{ g/mol}}}{0.1\text{ L}} = 0.00303\text{M}$$

其中，198.04 g/mol 為高鐵酸鉀之分子量

2. 將濃度為 0.00303 M 之參考樣品溶液分別用取出 20 ml、15 ml、10 ml、5ml 用 6 M KOH 溶液稀釋至 25ml，其濃度分別為 0.002424 M、0.001818 M、0.001212 M、0.000606 M。
3. 以去離子水為空白樣品，在 UV 光譜 510 nm 位置依序次測量其吸光度。
4. 以吸光度對高鐵酸鉀濃度進行線性回歸獲得線性方程式。其校正曲線如圖 12 所示。

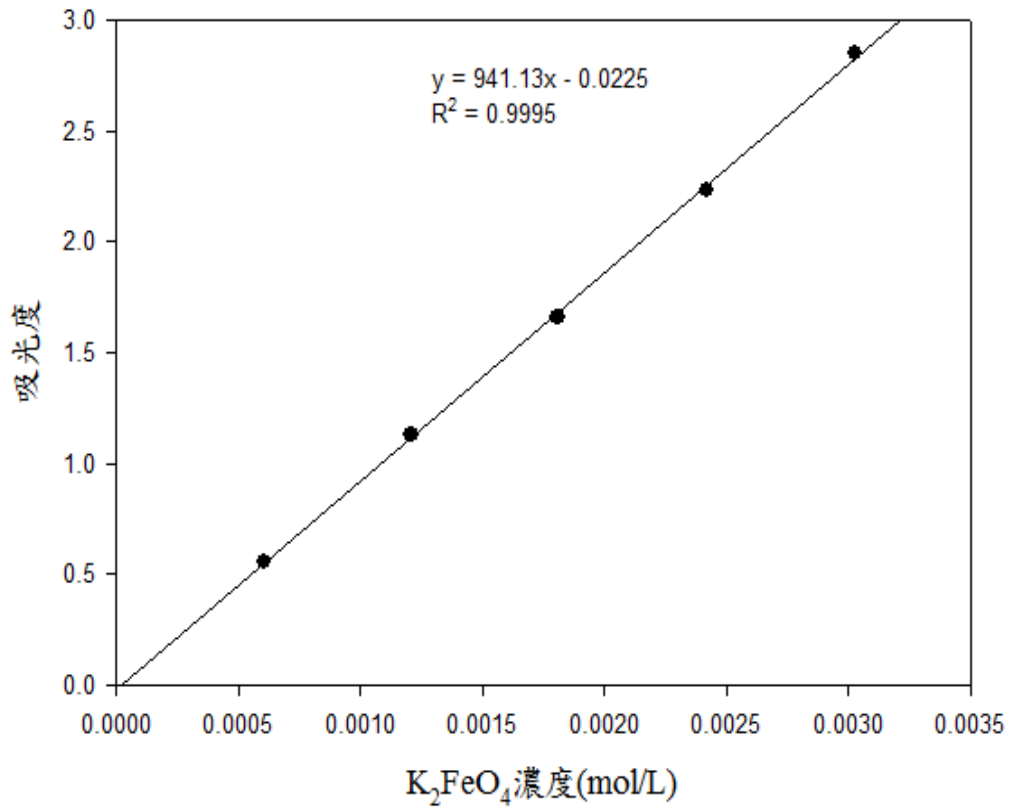


圖 12 參考樣品之 UV 光譜校正曲線

由校正曲線得到其決定係數(coefficient of determination)為 0.9995，表示高鐵酸鉀濃度在 0.000606 M 到 0.00303 M 之間與吸光強度呈現極高的線性關係。之後高鐵酸鉀待測樣品濃度皆配為 0.00303 M，以此濃度之吸光強度與參考樣品吸光強度做比較，計算出該樣品之純度。

其公式如下：

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



### 3.4 實驗藥品、耗材

1. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide), NaOH , 97% , SHOWA
2. 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide), KOH , 85% , SHOWA
3. 次氯酸鈉 (Sodium hypochlorite), NaClO , 11~14% , ALFA
4. 硝酸鐵九水合物 (Nitrate enneahydrate),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  , 99% ,  
SHOWA
5. 異丙醇 (Iso-Propyl Alcohol),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  , 95% , 聯工化學試藥
6. 正己烷 (n-Hexane),  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  , 99% , ALFA
7. 乙醚 (Ethyl Ether Anhydrous),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  , 99% , TEDIA
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),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , 96% , ACROS
10. 磷酸 (Phosphoric acid),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  , 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. 玻纖濾紙 (Glass Microfibre Filters) , GF/A , Whatman

## 第四章 結果與討論

### 4.1 NaOH 用量之影響

為了解 NaOH 用量對高鐵酸鉀產率及純度之影響，實驗第一部分固定參數為次氯酸鈉、硝酸鐵水合物之用量及反應時間、反應溫度，改變 NaOH 用量分別為 6、8、10、12 g，其實驗固定參數如表 5 所示。

表 5 NaOH 用量對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20 ml
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4 g
反應溫度	20 °C
反應時間	30 min

NaOH 用量為 6g 時，高鐵酸鉀產率僅有  $3.51\% \pm 0.56$ ，純度為  $50.67\% \pm 0.60$ ，如表 6 所示。

表 6 NaOH 用量為 6 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.0811	0.0602	0.065	0.0688	0.0109
產率(%)	4.14	3.07	3.32	3.51	0.56
吸光強度	1.664	1.636	1.674	1.658	0.020
純度(%)	50.85	50.00	51.16	50.67	0.60

NaOH 用量 8 g 時，產率大幅提升，其值為 $17.86\% \pm 0.41$ ，純度提升約 6%，其值為 $56.43\% \pm 1.24$ ，如表 7 所示。

表 7 NaOH 用量為 8 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.3520	0.3571	0.3413	0.3501	0.0081
產率(%)	17.96	18.22	17.41	17.86	0.41
吸光強度	1.814	1.892	1.833	1.846	0.041
純度(%)	55.44	57.82	56.02	56.43	1.24

NaOH 用量 10 g 時，產率與 NaOH 用量 8g 時差不多，產率為 17.66% ± 0.53，而純度提升約 3%，其值為 59.71 ± 0.86，如 8 所示。

表 8 NaOH 用量為 10 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.3343	0.3502	0.3537	0.3461	0.0103
產率(%)	17.06	17.87	18.05	17.66	0.53
吸光強度	1.978	1.960	1.923	1.954	0.028
純度(%)	60.45	59.90	58.77	59.71	0.86

NaOH 用量 12 g 時，產率與 NaOH 用量 10g 時差不多，其值為 17.48% ± 0.15，而純度提升約 6%，其純度為最大值，為 66.17% ± 0.54，如表 9 所示。

表 9 NaOH 用量為 12 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.341	0.3461	0.3408	0.3426	0.0030
產率(%)	17.40	17.66	17.39	17.48	0.15
吸光強度	2.151	2.159	2.185	2.165	0.0178
純度(%)	65.74	65.98	66.78	66.17	0.54

由圖13可以看出，NaOH用量6至8 g時高鐵酸鉀產率隨著NaOH用量增加而提升，NaOH用量8至10 g時，高鐵酸鉀產率趨勢已趨於平緩。

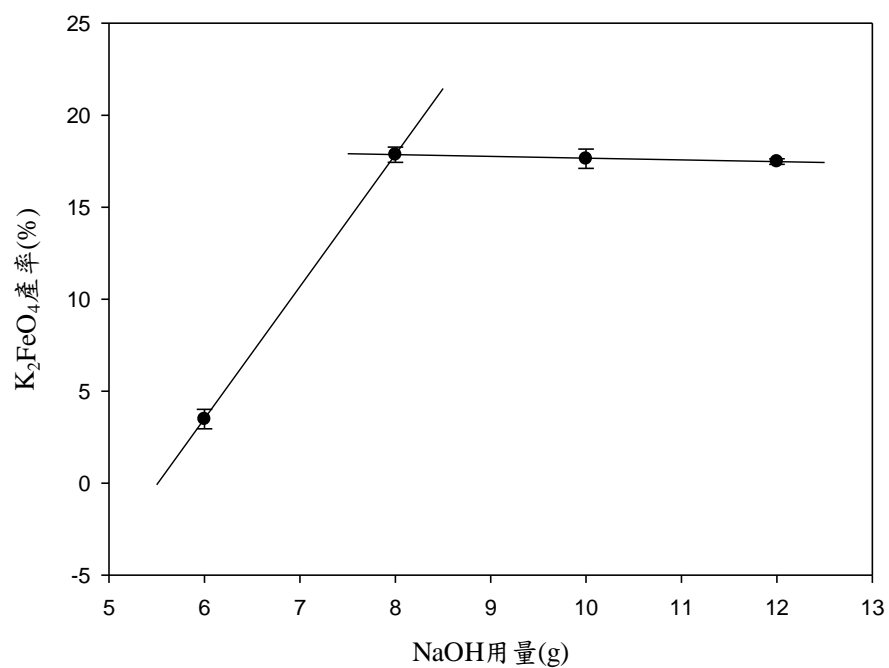


圖 13 NaOH 用量與 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 產率關係圖

由圖14可以看出高鐵酸鉀之純度隨著NaOH用量增加而持續增加當NaOH用量至12 g時，高鐵酸鉀純度為最大值，為66.17% ± 0.54。

但此時NaOH已達飽和不再溶解，推測NaOH用量再增加，高鐵酸鉀純度也不會提升。

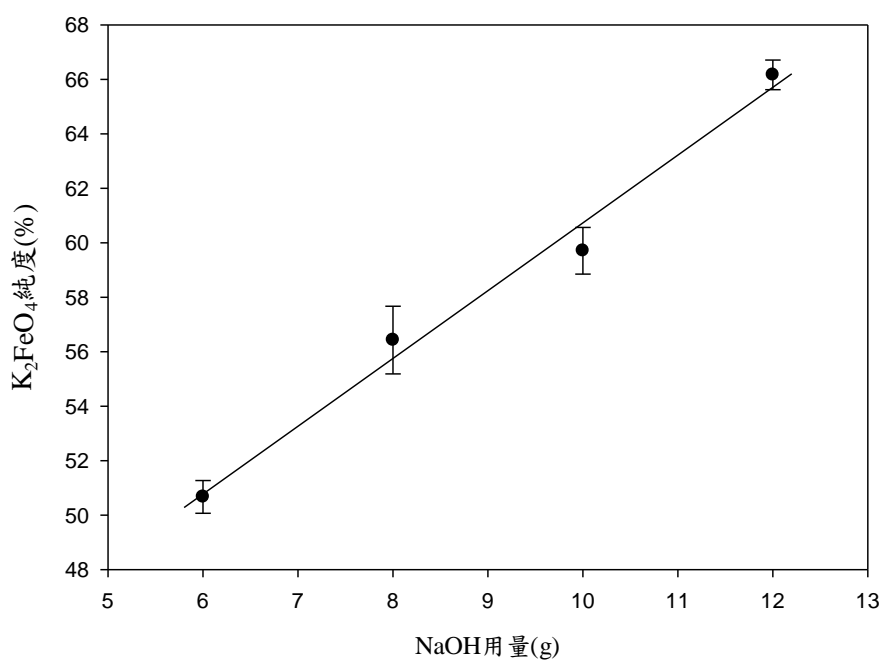
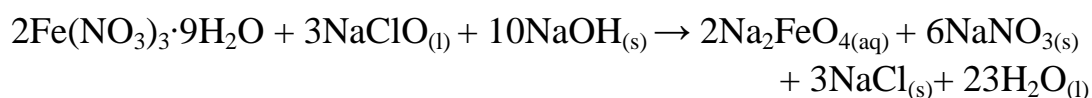


圖 14 NaOH 用量與 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 純度關係圖

由於圖 13 中 NaOH 的用量在 8 g 之後高鐵酸鉀產率已趨於平緩。而由圖 14 中在 NaOH 的用量在 12 g 時高鐵酸鉀純度最高，故最佳 NaOH 用量為 12 g。



從實驗得知在NaOH加入NaClO溶液時會發生沉澱，沉澱代表有化學反應發生。理論上NaClO濃度應該因此降低造成高鐵酸鉀產率的下降，但實際上與結果相反，根據反應式：



理論上  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  跟 NaOH 的莫耳比為 1 : 5，使用 4 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  僅需 1.98 g 之 NaOH 就足以反應，但實際上卻是添加 NaOH 至 8 g 以上才能獲得最高的產率。

在實驗步驟上是將 NaOH 緩慢加入 NaClO 溶液中，反應的過程中會放熱生成 NaCl。由於次氯酸鈉在較熱的條件下會發生歧化反應(自身氧化還原)生成氯化鈉及氯酸鈉其反應式為：



又  $\text{NaClO}_3$  的合成方法是將氯氣通入熱的高濃度氫氧化鈉溶液中，與實驗中添加 NaOH 至 NaClO 溶液中，這兩者有相同的環境，也就是濃鹼溶液中。推測實際將硝酸鐵氧化成高鐵酸鈉不是 NaClO 而是  $\text{NaClO}_3$ ，故添加 NaOH 至溶液飽和的目的在於生成最多的  $\text{NaClO}_3$ 。

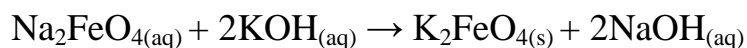
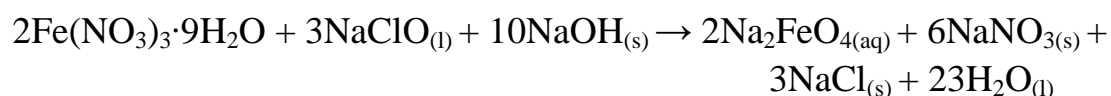
所以當 NaOH 用量為 6 g 時， $\text{NaClO}_3$  的濃度低，反應速率慢，因此產率低。

NaOH 用量至 8 g 時， $\text{NaClO}_3$  的濃度高，反應速率快，足以將硝酸

鐵氧化成高鐵酸鈉。

當NaOH用量大於8 g時，溶液中的NaOH開始接近飽和，此時NaOH微溶於溶液中，推測NaOH用量至10到12 g時，NaClO 反應成NaClO<sub>3</sub>的量並沒有NaOH用量在8 g時多，以至於產率趨勢在用量8到12 g時趨勢為平緩。

由於NaClO<sub>3</sub>在反應時間30分鐘內，NaClO<sub>3</sub>並未完消耗，在合成步驟4時離心液還存有NaClO<sub>3</sub>，以至於在合成步驟6時，Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>與KOH溶液反應生成K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>的同時，NaClO<sub>3</sub>也將離心液殘留之三價鐵生成Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>，此時反應同時進行，反應式如下：



然而NaOH用量在8到12 g時，隨著NaOH在溶液中越接近飽和，溶液中所含雜質越容易沉澱，所以在合成步驟5離心時，離心液所含雜質較少在步驟6持續反應的緣故以至於產率趨勢平緩但純度持續上升。

## 4.2 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量之影響

實驗第二部分固定參數為次氯酸鈉、氫氧化鈉之用量及反應時間、反應溫度。其中，氫氧化鈉用量由實驗第一部分已知最佳用量為 12 g。改變 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量分別為 3、4、5、6 g，探討 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量對高鐵酸鉀產率及純度之影響，其實驗固定參數如表 10 所示。

表 10 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20 ml
NaOH	12 g
反應溫度	20°C
反應時間	30 min

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 3 g 時，高鐵酸鉀產率為  $20.44\% \pm 1.20$ ，而純度為  $63.00\% \pm 1.60$ ，如表 11 所示。

表 11  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 3 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.2821	0.314	0.3051	0.3004	0.0165
產率(%)	19.2	21.36	20.76	20.44	1.12
吸光強度	2.002	2.101	2.081	2.061	0.052
純度(%)	61.18	64.21	63.6	63.00	1.60

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 4 g 時，與  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 3 g 相比，產率下降，其值為  $17.48\% \pm 0.15$ 。而純度提升 3% 左右，其值為  $66.17\% \pm 0.54$ ，如表 12 所示。

表 12  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 4 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.341	0.3461	0.3408	0.3426	0.0030
產率(%)	17.40	17.66	17.39	17.48	0.15
吸光強度	2.151	2.159	2.185	2.165	0.018
純度(%)	65.74	65.98	66.78	66.17	0.54

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量為 5 g 時，與用量為 4 g 相比，高鐵酸鉀產率持續下降其值為 14.1% ± 0.1。但純度與用量為 4 g 相比，下降約 5%，且標準差大，其值為 61.36% ± 3.01，如表 13 所示。

表 13 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量為 5 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.3431	0.3479	0.3458	0.3456	0.0024
產率(%)	14	14.2	14.1	14.1	0.1
吸光強度	1.902	2.097	2.024	2.008	0.099
純度(%)	58.13	64.09	61.86	61.36	3.01

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 6 g 時，產率依舊下降，其值為  $11.46\% \pm 0.53$ 。而純度與用量為 5 g 時差不多，其值為  $61.21\% \pm 2.81$  如表 14 所示。

表 14  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 6 g 之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.332	0.3582	0.3345	0.3416	0.0145
產率(%)	11.29	12.18	11.37	11.61	0.53
吸光強度	1.901	2.028	2.08	2.003	0.092
純度(%)	58.10	61.98	63.57	61.21	2.81

由圖 15 可以看出高鐵酸鉀產率隨  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量增加而下降，，最大產率發生在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 3 g 時，其值為  $20.44\% \pm 1.20$ 。

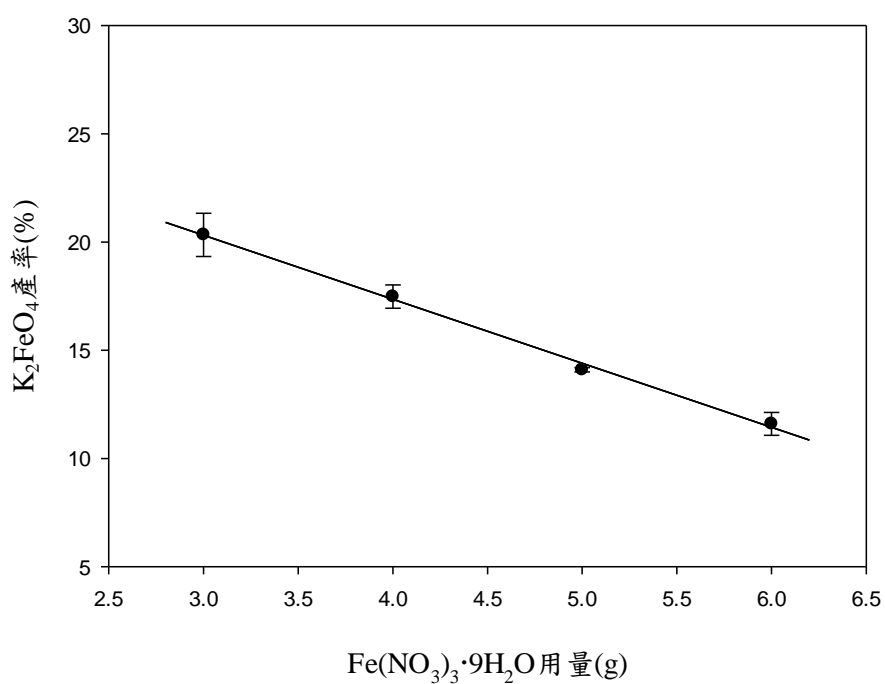


圖 15  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量與  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  產率關係圖



由圖 16 可以看出，高鐵酸鉀純度在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在用量為 3 到 4 g 時趨勢上升。但  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量 4 到 6 g 時趨勢下降，其純度最大值發生在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 4 g 時，其值為  $66.17\% \pm 0.54$ 。

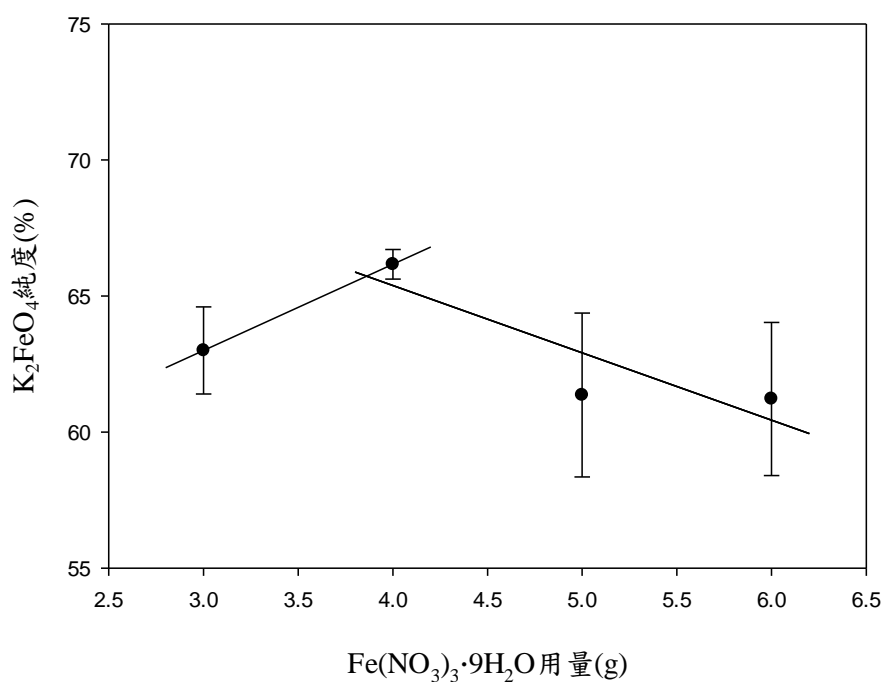
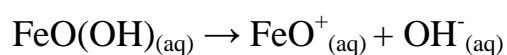
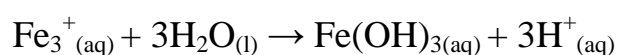


圖 16  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量與  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  純度關係圖

雖然隨著  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量增加，產率是下降的。但純度在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 4g 時最高，故決定  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  最佳用量為 4 g。

在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量為3 g時， $\text{K}_2\text{FeO}_4$ 純度的標準差較4 g大，可能是在合成步驟8用12.5 ml 3M KOH來淋洗對3g而言太多，反而將 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 淋洗至淋洗液，導致純度有偏差。而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量為5 g、6 g時標準差大，主要原因其一為： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 其中 $\text{Fe}^{3+}$ 是酸性陽離子，在水中會水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠體，其水解過程如下：



其膠體吸附過程如圖 17 (a)到(c)。

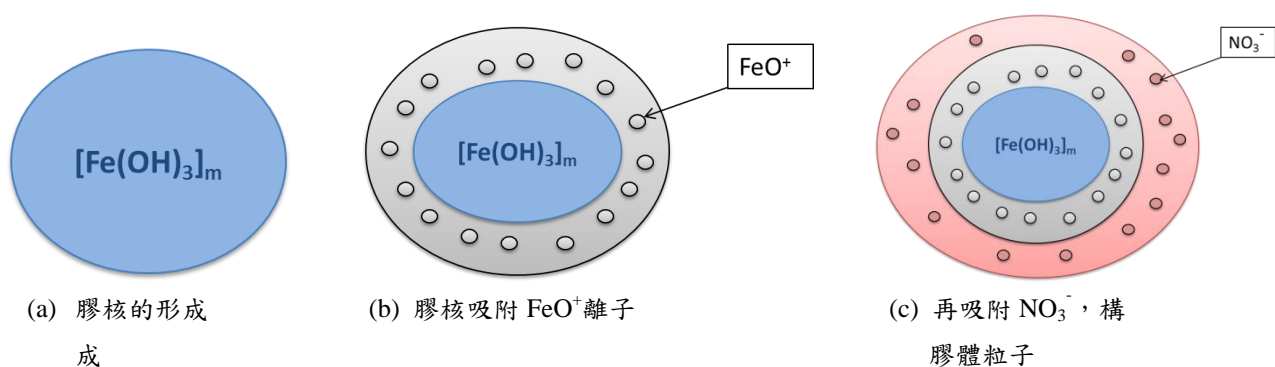


圖 17  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體形成圖

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在溶液中的濃度過高，使得  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體大量形成，容易迅速吸附  $\text{FeO}^+$  而帶正電，帶正電的膠核吸附  $\text{FeO}_4^{2-}$  形成粒子，加速分解合成步驟 4 所生成之  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ，進而減少後續步驟 6 之  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  生成，導致純度下降。

其二為： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  結晶顆粒大小不一，顆粒較小的反應速率快，優先轉化成  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  導致在反應的期間被膠核吸附。

其三為： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量為 5 g、6 g 時，合成步驟 7 之濾紙上大部分都是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  導致在步驟 8. 用 12.5 ml 3M KOH 淋洗時，會因為淋洗的方式有時將較多  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  淋洗至淋洗液，其淋洗完示意圖如圖 18 所示。淋洗時會在粗產物上形成路徑，淋洗液會往阻力較小的路徑移動，導致每次淋洗的攜帶量不一致，影響產率及純度，故在步驟上建議將淋洗的步驟改為將濾紙上之粗產物刮下溶於 12.5 ml 3M KOH 溶液，再進行抽氣過濾，收集濾液。



圖 18 殘留濾紙之粗產物

### 4.3 改變反應時間及溫度之影響

在氧化反應的過程中，伴隨著生成及分解的反應，其中生成的反應為 Fe (III) → Fe (VI)。理論上，溫度低，反應速率慢，產率低。反之，溫度高，反應速率快，產率高。

但隨著反應時間的增加或反應溫度的提升，氯酸鈉和高鐵酸鈉分解反應的影響也隨之增加。

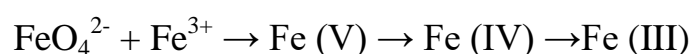
其一：次氯酸鈉、氯酸鈉的分解，反應溫度過高，加速次氯酸鈉、氯酸鈉在溶液中自行分解成氯化鈉及氧氣、氯氣，其反應式如下：



使反應中所含之氧化劑濃度下降。次氯酸鈉的分解速率大於高鐵酸鈉之生成速率使得產率下降。

其二：由 Fe (VI) → Fe (III)，反應溫度過高，使 Fe (VI) 穩定性下降，隨著反應時間增加自行分解成 Fe (III)。

其三：Fe(OH)<sub>3</sub> 膠體催化加速 Fe (VI) 分解<sup>[18]、[22]</sup>，由於 Fe (VI) 氧化 Fe (III) 成 Fe (V)、Fe (IV) 等中間型態，而中間型態又極不穩定迅速分解成 Fe (III)：



### 4.3.1 反應溫度 20°C

為了解改變反應時間對高鐵酸鉀產率及純度之影響，實驗第三部分固定參數為次氯酸鈉、氫氧化鈉及硝酸鐵水合物之用量和反應溫度，改變反應時間分別為 20、30、40、50 分鐘。其中硝酸鐵水合物用量由實驗第二部分已知最佳用量為 4 g。其次氯酸鈉、氫氧化鈉及硝酸鐵水合物之最佳用量比為 20 ml : 12 g : 4 g。

由於其它反應溫度下在 50 分鐘內可以找出高鐵酸鉀產率及純度之最大值。但反應溫度為 20°C 在 50 分鐘內，並未達到高鐵酸鉀產率及純度之最大值。故在反應溫度為 20°C 條件下，再追加反應時間 60、90、120 分鐘以找出高鐵酸鉀產率及純度之最大值，其實驗固定參數如表 15 所示。

表 15 反應溫度 20°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20 ml
NaOH	12 g
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4 g
反應溫度	20°C

反應時間為 20 分鐘時，高鐵酸鉀產率為 $12.39\% \pm 0.81$ ，其純度為 $60.91\% \pm 1.89$ ，如表 16 所示。

表 16 在 20°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.2424	0.2274	0.2589	0.2429	0.0158
產率(%)	12.37	11.60	13.21	12.39	0.81
吸光強度	1.952	2.064	1.963	1.993	0.062
純度(%)	59.66	63.08	60.00	60.91	1.89

反應時間為 30 分鐘時，高鐵酸鉀產率為 $17.48\% \pm 0.15$ ，上升了 5%左右。而純度為 $66.17\% \pm 0.54$ ，也提升約 5%左右，如表 17 所示。

表 17 在 20°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.341	0.3461	0.3408	0.3426	0.0030
產率(%)	17.40	17.66	17.39	17.48	0.15
吸光強度	2.151	2.159	2.185	2.165	0.0178
純度(%)	65.74	65.98	66.78	66.17	0.54

反應時間為 40 分鐘時，高鐵酸鉀產率持續上升約 5%，其值為 22.70% ± 0.54。但純度略降，其值為 65.72% ± 3.4，如表 18 所示。

表 18 在 20°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.434	0.4453	0.4552	0.4448	0.0106
產率(%)	22.14	22.72	23.22	22.70	0.54
吸光強度	2.268	2.136	2.047	2.150	0.111
純度(%)	69.31	65.28	62.56	65.72	3.4



到了反應時間為 50 分鐘時，高鐵酸鉀產率穩定上升，其值為 25.23% ± 1.18。而純度首次高於 80%，其值為 81.07% ± 1.59，如表 19 所示。

表 19 在 20°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.4851	0.5207	0.4775	0.4944	0.0231
產率(%)	24.75	26.57	24.36	25.23	1.18
吸光強度	2.593	2.689	2.676	2.653	0.052
純度(%)	79.25	82.18	81.78	81.07	1.59

反應至 60 分鐘時，高鐵酸鉀產率和純度趨勢還是持續上升，產率為  $29.27\% \pm 1.03$ ，此時高鐵酸鉀純度為最高值，其值為  $86.22\% \pm 1.63$ ，如表 20 所示。

表 20 在  $20^{\circ}\text{C}$  反應下反應時間 60 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.5529	0.5746	0.5933	0.5736	0.0202
產率(%)	28.21	29.32	30.27	29.27	1.03
吸光強度	2.882	2.8	2.782	2.821	0.053
純度(%)	88.08	85.57	85.02	86.22	1.63

反應至 90 分鐘時，此時高鐵酸鉀之產率為最高值，其值為 33.61% ± 0.89，但純度下降 4% 左右，其值為 82.63% ± 2.60，如表 21 所示。

表 21 在 20°C 反應下反應時間 90 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.6778	0.6550	0.6435	0.6588	0.0175
產率(%)	34.58	33.42	32.83	33.61	0.89
吸光強度	2.621	2.791	2.699	2.704	0.085
純度(%)	80.1	85.3	82.48	82.63	2.60

到了反應時間為 120 分鐘時，此時高鐵酸鉀產率及純度都開始下降，其產率為 $32.68\% \pm 0.47$ ，純度為 $80.38\% \pm 1.43$ ，如表 22 所示。

表 22 在 20°C 反應下反應時間 120 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.6328	0.6510	0.6380	0.6406	0.0093
產率(%)	32.29	33.21	32.55	32.68	0.47
吸光強度	2.618	2.591	2.682	2.630	0.047
純度(%)	80.01	79.18	81.97	80.38	1.43

由圖 19 之趨勢可以看出，反應時間 20 分鐘至 70 分鐘，高鐵酸鉀的產率隨著反應時間增加而上升。反應 70 分鐘至 120 分鐘時，高鐵酸鉀的產率趨勢些許下降。由圖中趨勢看出在 70 分鐘有最大產率，大約 34% 左右。

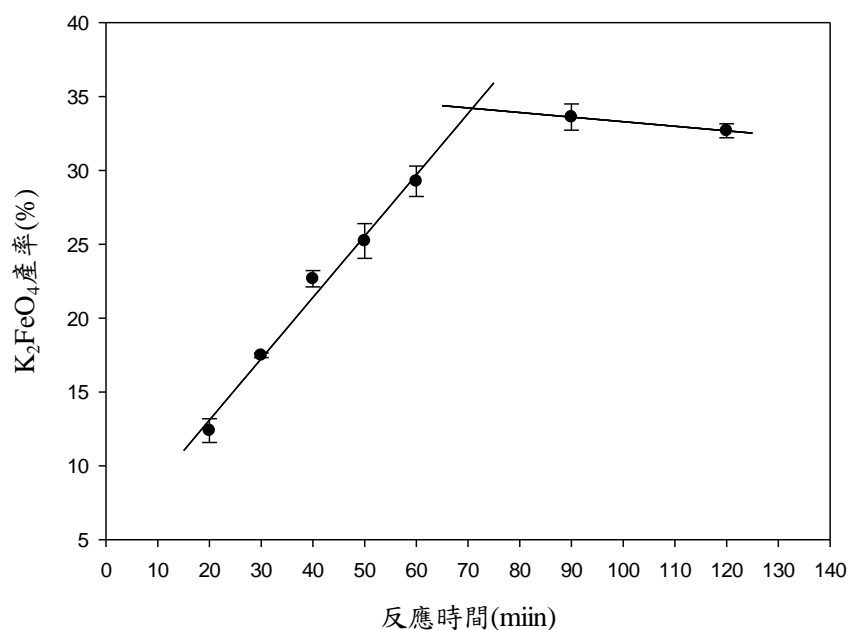


圖 19 反應溫度 20°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響

在反應 20 分鐘到 60 分鐘下，由於反應溫度為 20°C 下，高鐵酸鉀在溶液中較為穩定，隨著時間，次氯酸鉀持續消耗，過了 70 分鐘後，次氯酸鉀濃度降低，使高鐵酸鉀生成速率變慢。又反應時間過長，Fe(OH)<sub>3</sub> 膠體吸附 FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 聚集成較大粒子，在合成步驟 5 離心時離去，以至於產率下降。

由圖 20 看出，反應時間 20 分鐘至 60 分鐘，高鐵酸鉀之純度隨著反應時間增加而上升。反應 60 分鐘至 120 分鐘時，高鐵酸鉀之純度趨勢下降。其中，反應至 60 分鐘時有最大純度，其值為  $86.22\% \pm 1.63$ 。

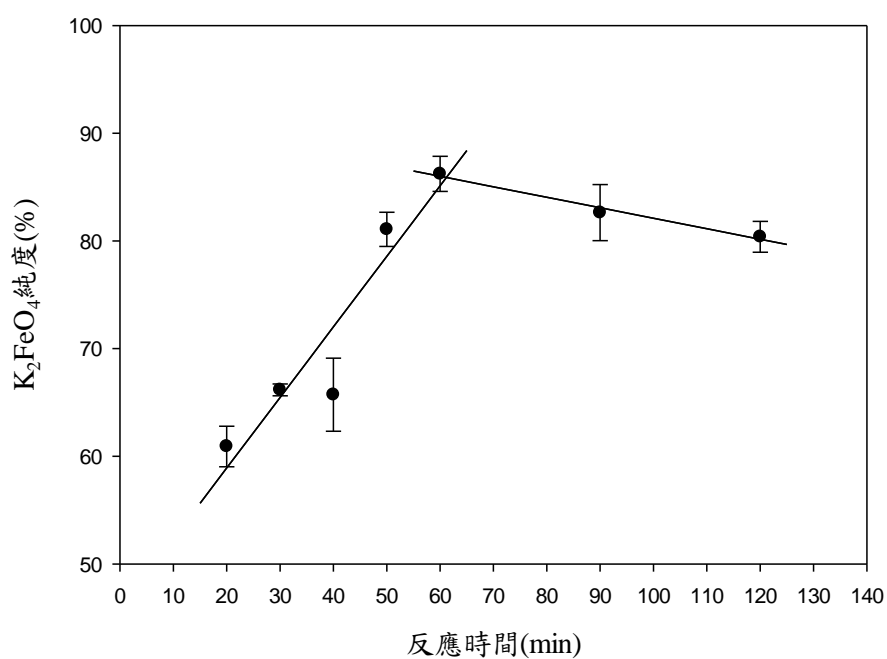
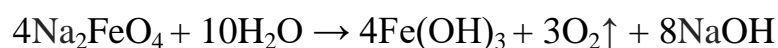


圖 20 反應溫度  $20^{\circ}C$  下反應時間對高鐵酸鉀純度影響

反應溫度為 20°C 時，在反應時間 40 分鐘時，純度比預期的還低了 5% 左右。在實驗中，預先備配製室溫的 KOH 飽和溶液用完，在配製的過程中，由於 KOH 溶於水會大量放熱，導致 KOH 溶液溫度過高，於是將該 KOH 溶液放入冰箱靜置冷卻，但拿出來時溫度遠低於室溫，於是又重新隔水加熱至 20°C，但加熱至 20°C 時，並未讓溶液在 20°C 時持續一段一間，已形成的結晶還未達平衡，並沒有完全溶解回溶液中，導致 KOH 溶液濃度比實際上 20°C KOH 飽和溶液濃度低，以致於合成步驟 6 有更多空間讓 Fe(OH)<sub>3</sub> 膠體存在且合成步驟 6、9 析出的高鐵酸鉀變少，導致純度降低。故建議配製 KOH 飽和溶液需靜置一天，等待溶液從混濁至澄清狀態，且結晶完全生成。

從圖 19、20 可以看出，反應在 20°C 下，次氯酸鈉在 60~70 分鐘已幾乎消耗，溶液中次氯酸鈉所含濃度過低，不足以將硝酸鐵反應成高鐵酸鈉。

反應至 60 分鐘後，(1) 溶液表面開始有氣泡出現，由於反應時間長，已生成之高鐵酸鈉開始自行分解，其反應式為：



(2) 高鐵酸鈉氧化溶液中所含之 Fe (III) 成 Fe (V)、Fe (IV) 等中間型態，而中間型態又極不穩定迅速分解成 Fe (III)。由於上述兩點，使高鐵酸鉀純度趨勢從 60 分鐘後開始下降。

### 4.3.2 反應溫度 30°C

為了解改變反應時間對高鐵酸鉀產率及純度之影響，實驗固定參數為次氯酸鈉、氫氧化鈉及硝酸鐵水合物之用量，此時反應溫度為 30°C，改變反應時間分別為 20、30、40、50 分鐘，其實驗固定參數如表 23 所示。

表 23 反應溫度 30°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20 ml
NaOH	12 g
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4 g
反應溫度	30°C



在環境溫度 30°C 下，反應時間為 20 分鐘時，高鐵酸鉀產率已高於 20%，其值為 24.75% ± 2.2，而純度為 66.33% ± 1.05，如表 24 所示。

表 24 在 30°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.4584	0.4621	0.5347	0.3621	0.0430
產率(%)	23.38	23.58	27.28	24.75	2.20
吸光強度	2.21	2.152	2.149	2.557	0.034
純度(%)	67.54	65.77	65.68	66.33	1.05

反應時間為 30 分鐘時，高鐵酸鉀產率為 $29.66\% \pm 0.76$ ，純度為 $70.15\% \pm 2.55$ ，如表 25 所示。

表 25 在  $30^{\circ}\text{C}$  反應下反應時間 30 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.5688	0.5979	0.5773	0.5813	0.0150
產率(%)	29.02	30.5	29.45	29.66	0.76
吸光強度	2.229	2.389	2.268	2.295	0.083
純度(%)	68.12	73.01	69.31	70.15	2.55

到了反應 40 分鐘，高鐵酸鉀產率為最大值，為 $34.79\% \pm 1.96$ ，此時純度為 $71.69\% \pm 1.49$ 。

表 26 在  $30^{\circ}\text{C}$  反應下反應時間 40 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.7156	0.6401	0.6902	0.6819	0.0385
產率(%)	36.51	32.65	35.2	34.79	1.96
吸光強度	2.3	2.397	2.44	2.379	0.072
純度(%)	70.29	73.26	71.51	71.69	1.49

反應至 50 分鐘時，高鐵酸鉀產率下降，其值為 $32.27\% \pm 1.59$ ，其純度為最大值，為 $80.52\% \pm 1.58$ 。

表 27 在  $30^{\circ}\text{C}$  反應下反應時間 50 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.6186	0.6107	0.6684	0.6326	0.0313
產率(%)	31.56	31.16	34.1	32.27	1.59
吸光強度	2.584	2.687	2.633	2.635	0.052
純度(%)	78.97	82.12	80.47	80.52	1.58

由圖 21 可以看出，反應溫度 30°C 下，反應時間 20 分鐘到 40 分鐘，產率趨勢上升。反應 40 分鐘到 50 分鐘，產率趨勢下降，其最大值發生在反應時間 40 分鐘，為 34.79% ± 1.96。

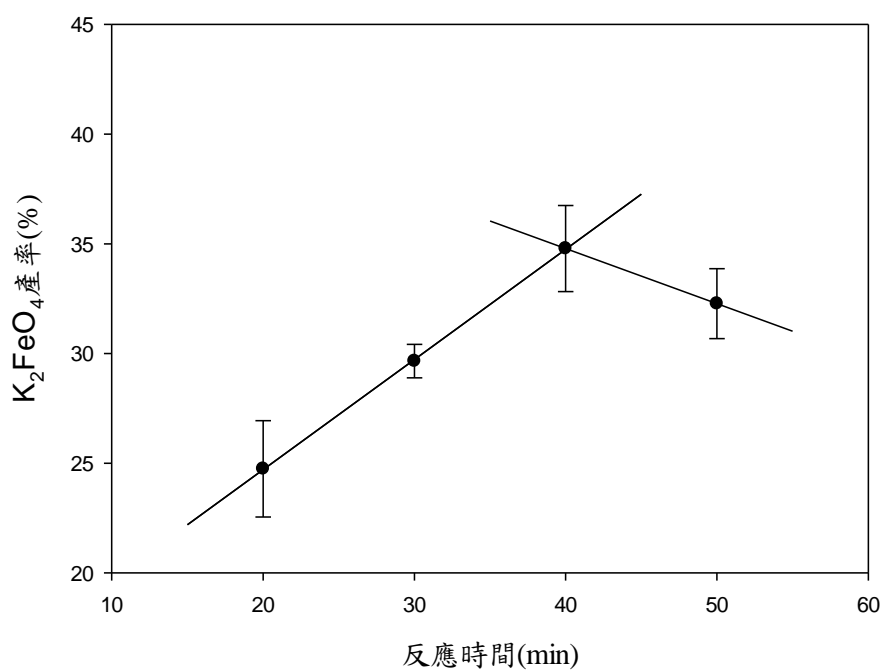


圖 21 反應溫度 30°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響

實驗中，反應至 30 分鐘後，溶液表面開始出現氣泡，可以推測在反應的過程中有分解反應發生。其反應式為：



但溫度提高，反應速率上升，此時高鐵酸鈉生成速率還是大於高鐵酸鈉分解之速率，所以產率為持續上升。

反應至 50 分鐘後， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體已有充分時間聚集，凝聚成更大的顆粒使合成步驟 5 離心時，殘留較少的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體在離心液中，使高鐵酸鉀產率下降。

由圖 22 可以看出，高鐵酸鉀純度持續上升，在反應時間為 50 分鐘時，其純度為  $80.52\% \pm 1.58$ 。

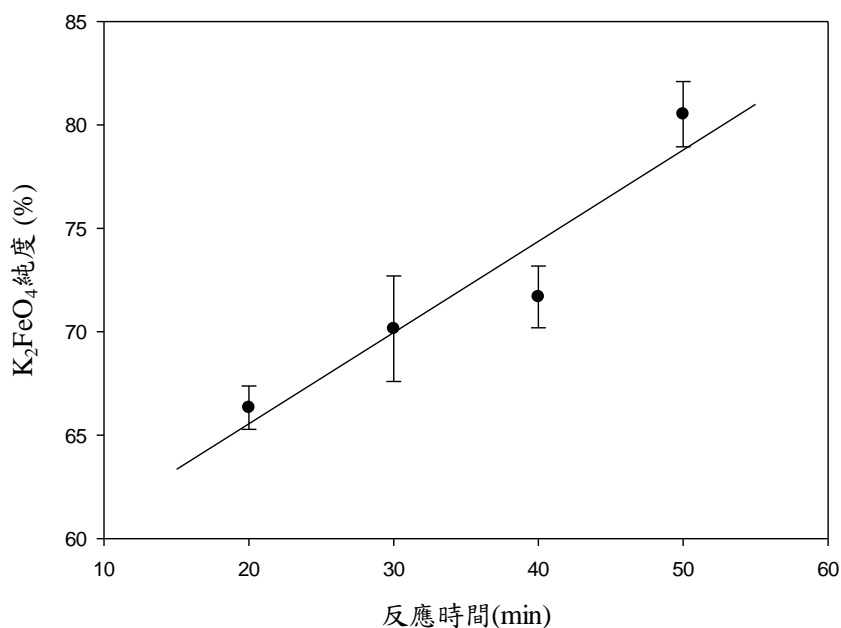


圖 22 反應溫度  $30^{\circ}\text{C}$  下反應時間對高鐵酸鉀純度影響

合成步驟 5 離心時，殘留較少  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  膠體在離心液中，避免六價鐵離子在步驟 6 反應時會吸附。且未反應完之  $\text{NaClO}_3$  在步驟 6 時，持續反應生成高鐵酸鉀。使純度上升。

### 4.3.3 反應溫度 40°C

為了解改變反應時間對高鐵酸鉀產率及純度之影響，實驗固定參數為次氯酸鈉、氫氧化鈉及硝酸鐵水合物之用量，此時反應溫度為 40°C，改變反應時間分別為 20、30、40、50 分鐘，其實驗固定參數如表 28 所示。

表 28 反應溫度 40°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20ml
NaOH	12g
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4g
反應溫度	40°C



在環境溫度 40°C 下，反應時間為 20 分鐘時，高鐵酸鉀產率已有 30% 以上，其值為 32.79% ± 1.51，而純度為 72.33% ± 1.39，如表 29 所示。

表 29 在 40°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.6792	0.638	0.6215	0.646	0.030
產率(%)	34.65	32.55	31.71	32.97	1.51
吸光強度	2.329	2.417	2.354	2.367	0.045
純度(%)	71.178	73.87	71.94	72.33	1.39

反應時間為 30 分鐘時，高鐵酸鉀產率些許上升，其值為  $33.6 \pm 2.56$ ，純度為  $76.25\% \pm 1.47\%$ ，如表 30 所示。

表 30 在 40°C 反應下反應時間 30 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.713	0.649	0.614	0.6587	0.0502
產率(%)	36.38	33.1	31.33	33.60	2.56
吸光強度	2.483	2.454	2.548	2.495	0.048
純度(%)	75.89	75	77.87	76.25	1.47

反應時間為 40 分鐘時，高鐵酸鉀產率首次高於 40%，為產率最大值，為 43.9% ± 1.05，其純度也來到最大值，為 84.58% ± 1.21，如表 31 所示。

表 31 在 40°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.8538	0.844	0.8835	0.8604	0.0206
產率(%)	43.56	43.06	45.07	43.90	1.05
吸光強度	2.741	2.749	2.813	2.768	0.039
純度(%)	83.77	84.01	85.97	84.58	1.21

反應時間為 50 分鐘時，高鐵酸鉀些許下降，仍維持 40% 以上，其值為  $43.75\% \pm 2.2$ ，但純度下降 8% 左右，其值為  $77.06\% \pm 0.74$ ，如表 32 所示。

表 32 在 40°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.8968	0.8115	0.8643	0.8575	0.0431
產率(%)	45.76	41.4	44.1	43.75	2.20
吸光強度	2.494	2.559	2.54	2.531	0.033
純度(%)	76.22	77.32	77.63	77.06	0.74

由圖 23 可以看出，高鐵酸鉀產率在 20 至 40 分鐘趨勢是上升。在 40 至 50 分鐘時趨於平緩，產率在 40 分鐘有最大值，為  $43.9\% \pm 1.05$ 。

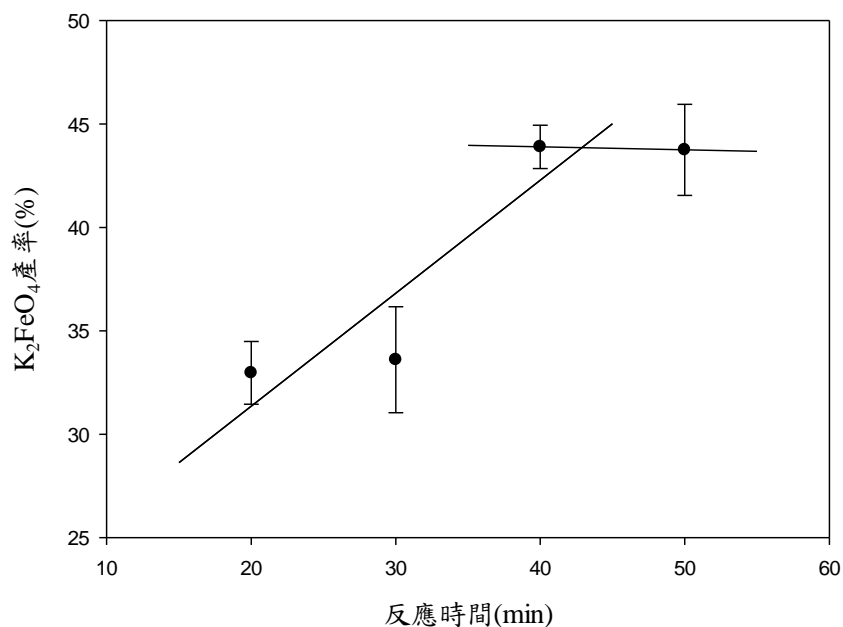


圖 23 反應溫度  $40^\circ C$  下反應時間對高鐵酸鉀產率影響

在反應時間為 30 分鐘這部分主要原因是因為天氣寒冷，導致原本室溫  $20^\circ C$  KOH 飽和溶液降至  $16^\circ C$  KOH 飽和溶液，使原本冰浴至  $20^\circ C$  反應變成加熱至  $20^\circ C$  反應，由於 KOH 飽和從  $16^\circ C$  加熱至  $20^\circ C$ ，其溶解度上升使溶液中有更多的空間存在  $Fe(OH)_3$  膠體，相對的，反應沉澱的  $Fe(OH)_3$  減少了，在合成步驟 4 離心液殘留較多  $Fe(OH)_3$  膠體，造成後續抽氣過濾時，殘留在濾紙上之  $Fe(OH)_3$  變多，又因為溶解度上升導致合成步驟 6 跟 9 能析出高鐵酸鉀的量變少，以致其結

果。

另外反應至 30 分鐘左右開始有劇烈氣泡產生，可以看出高鐵酸鈉已開始分解，但其中夾雜些許刺鼻味，推測反應至 30 分鐘的同時，由於環境溫度高， $\text{NaClO}$  也開始分解。

原本預期由於  $\text{NaClO}$  的分解，反應在 40 分鐘時產率會因為高鐵酸鈉自分解，使產率下降。推測  $\text{NaClO}$  反應  $40^\circ\text{C}$  下，自生氧化還原生成更多  $\text{NaClO}_3$ 。因此反應剛開始時，溶液中  $\text{NaClO}_3$  濃度上升，儘管  $\text{NaClO}$  在 30 分鐘後開始分解，但由於  $\text{NaClO}_3$  濃度夠高，反應在 30 分鐘後高鐵酸鈉生成速率還是大於分解速率，以至於反應在 40 分鐘產率還是上升。

反應至 50 分鐘時，可能是  $\text{NaClO}_3$  濃度過低，反應速率下降，使高鐵酸鈉生成速率小於分解速率，導致高鐵酸鉀產率趨於平緩，

由圖 24 可以看出高鐵酸鉀純度趨勢在 20 到 40 分鐘時持續上升。在 40 到 50 分鐘時，趨勢下降。在 40 分鐘時有最大值，為  $84.58\% \pm 1.21$ 。

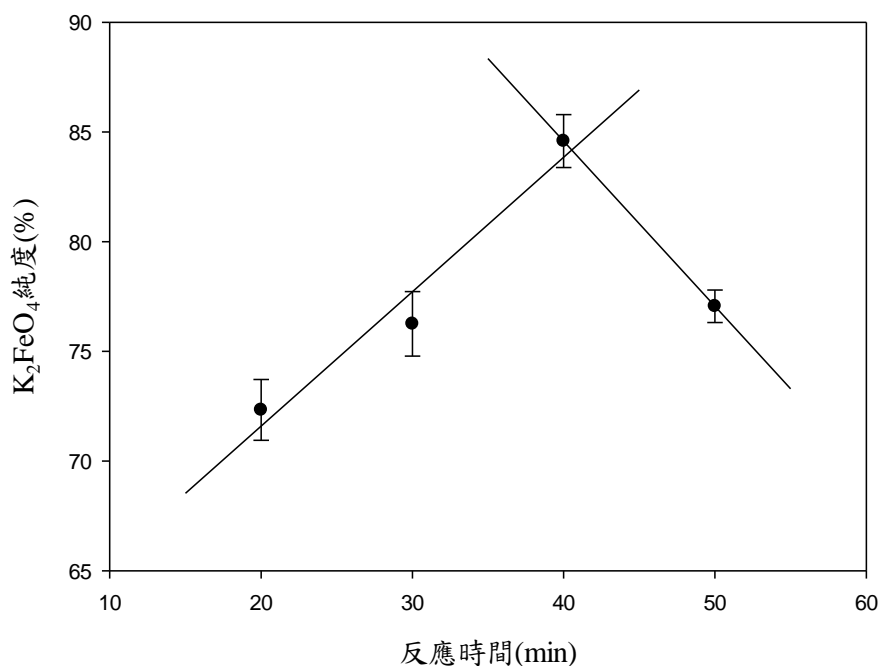


圖 24 反應溫度 40 度下反應時間對高鐵酸鉀純度影響

反應至 50 分鐘時，高鐵酸鉀生成速率小於高鐵酸鉀自行分速率和已生成之高鐵酸鉀被氫氧化鐵膠體吸附，導致純度下降。

#### 4.3.4 反應溫度 50°C

為了解改變反應時間對高鐵酸鉀產率及純度之影響，實驗固定參數為次氯酸鈉、氫氧化鈉及硝酸鐵水合物之用量，此時反應溫度為 50°C，改變反應時間分別為 20、30、40、50 分鐘，其實驗固定參數如表 33 所示。

表 33 反應溫度 50°C 對高鐵酸鉀產率及純度影響之實驗固定參數

固定參數	
NaOCl	20 ml
NaOH	12 g
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	4 g
反應溫度	50 °C



在環境溫度 50°C 下，反應時間為 20 分鐘時，高鐵酸鉀產率已有 40% 以上，其值為  $40.78\% \pm 0.05$ ，純度為  $80.53\% \pm 2.53$ ，如表 34 所示。

表 34 在 50°C 反應下反應時間 20 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.7982	0.8	0.7994	0.7992	0.0009
產率(%)	40.72	40.82	40.79	40.78	0.05
吸光強度	2.54	2.672	2.693	2.635	0.083
純度(%)	77.63	81.66	82.3	80.53	2.53

反應至 30 分鐘時，高鐵酸鉀產率與反應 20 分鐘時差不多，但標準差變大，其值為 $40.71\% \pm 6.41$ 。而純度為 $79.5\% \pm 2.03$ ，如表 35 所示。

表 35 在  $50^{\circ}\text{C}$  反應下反應時間 30 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.896	0.8414	0.6565	0.7980	0.1255
產率(%)	45.71	42.93	33.49	40.71	6.41
吸光強度	2.592	2.54	2.672	2.601	0.066
純度(%)	79.21	77.63	81.66	79.5	2.03

反應至 40 分鐘時，高鐵酸鉀產率開始下降，且標準差很大，其值為 $35.17\% \pm 5.10$ 。而純度為 $80.7\% \pm 4.15$ ，如表 36 所示。

表 36 在 50°C 反應下反應時間 40 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.7214	0.7693	0.5775	0.6894	0.0998
產率(%)	36.81	39.25	29.46	35.17	5.10
吸光強度	2.484	2.712	2.726	2.641	0.136
純度(%)	75.91	82.88	83.31	80.7	4.15

反應時間為 50 分鐘時，高鐵酸鉀產率持續下降，其值為 32.96% ± 2.77。且純度明顯下降，其值為 72.76% ± 3.87，如表 37 所示。

表 37 在 50°C 反應下反應時間 50 分鐘之結果

	第一次	第二次	第三次	平均	標準差
產量(g)	0.6187	0.6107	0.7086	0.646	0.0544
產率(%)	31.57	31.16	36.15	32.96	2.77
吸光強度	2.342	2.522	2.278	2.381	0.127
純度(%)	71.57	77.08	69.62	72.76	3.87

由圖 25 可以看出，反應 50°C 在 20 分鐘到 30 分鐘時趨勢為平緩，30 分鐘之後開始下降，反應 20 分鐘時高鐵酸鉀產率已達最大值，為 40.78% ± 0.05。

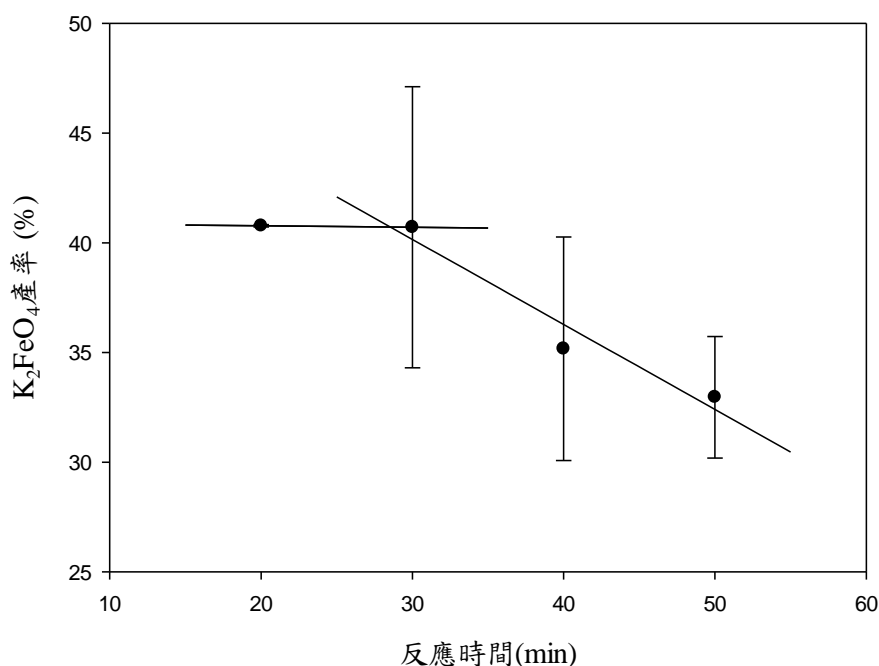


圖 25 反應溫度 50°C 下反應時間對高鐵酸鉀產率影響

從反應時間 20 分鐘跟反應時間 30 分鐘時產率及幾乎沒變，可以看出在反應溫度為 50°C 時，20 分鐘已完全反應。

反應時間在 30 分鐘時，由於反應溫度較高，帶正電之 Fe(OH)<sub>3</sub> 膠體足以克服正電相斥之原則，在溶液中加速聚集，在步驟 5 能離心出較多的 Fe(OH)<sub>3</sub>，導致產率偏差大。

隨著反應時間增加， $\text{Fe}(\text{OH})_3$  有更多時間充分聚集，所以在反應時間 40 及 50 分鐘時產率持續下降。

由圖 26 可以看出，反應 50°C 在反應 20 到 40 分鐘趨勢為平緩，其純度落在 80% 上下，反應過了 40 分鐘後，純度開始下降。

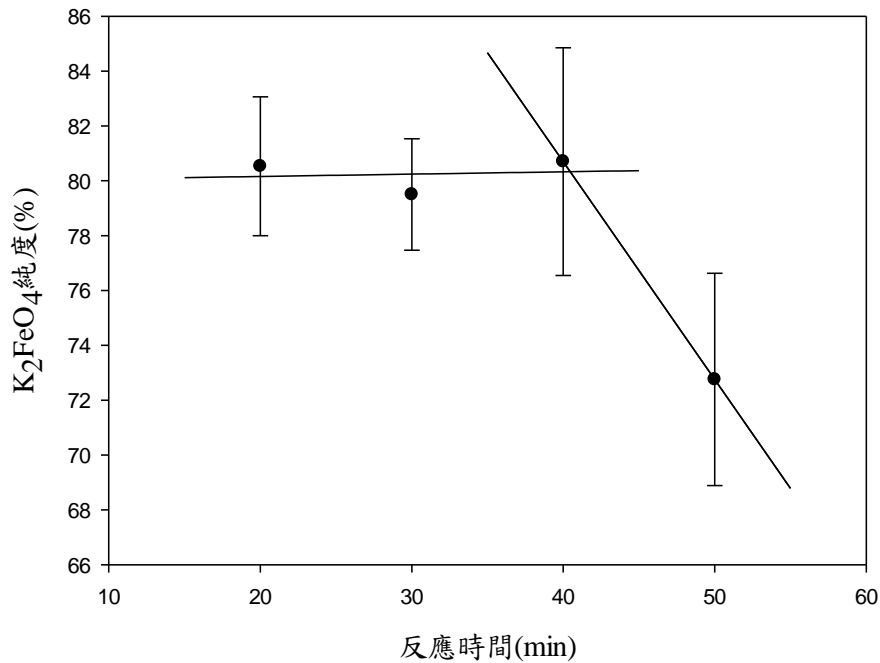
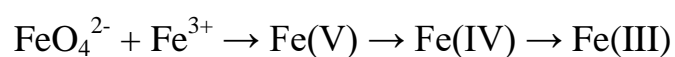


圖 26 反應溫度 50 度下反應時間對高鐵酸鉀純度影響

雖然由圖 26 看出在反應 40 分鐘純度為最高，但反應 20 分鐘之高鐵酸鉀純度與反應 40 分鐘之純度，皆在誤差範圍內，且標準差較小。故高鐵酸鉀純度在 50°C 反應下，反應 20 分鐘優於反應 40 分鐘，且產率反應 20 分鐘優於 40 分鐘，故 50°C 反應下，最佳反應時間為 20 分鐘。

從反應時間 20 分鐘跟 40 分鐘純度幾乎沒變，可以看出在反應溫度為 50°C 時，帶正電之 Fe(OH)<sub>3</sub> 膠體足以克服正電相斥之原則，在溶液中加速聚集，在合成步驟 5 能離心出較多的 Fe(OH)<sub>3</sub>，使合成步驟 6 中溶液所含 Fe(OH)<sub>3</sub> 較少，以至於純度落差不大。

反應至 40 分鐘後，由於反應環境溫度較高，生成之高鐵酸鈉快速氧化溶液中三價鐵，加速自身分解，反應式如下：



Fe(VI) 氧化 Fe(III) 成 Fe(V)、Fe(IV) 等中間型態，而中間型態又極不穩定迅速分解成 Fe(III)，導致純度快速下降。



將不同反應溫度之結果放在一起比較，如圖 27、28 所示。由圖 27 可以看出在反應時間在 20 分鐘跟 30 分鐘時，高鐵酸鉀產率隨溫度升高而增加。但在反應 40 分鐘和 50 分鐘時，除了反應溫度為 50 °C 之高鐵酸鉀產率開始低於反應溫度為 40 °C 之外，反應溫度 20、30、40 °C，在相同反應時間下，高鐵酸鉀產率仍維持隨溫度升高而增加趨勢。

由圖 28 可以看出，看出在反應時間在 20 分鐘跟 30 分鐘時，高鐵酸鉀純度隨溫度升高而增加。但過了 30 分鐘後看不出此趨勢。反應至 40 分鐘時，反應溫度為 50 °C 之高鐵酸鉀純度低於反應溫度為 40 °C。反應至 50 分鐘時，反應溫度 40 °C 及 50 °C 之高鐵酸鉀純度低於反應溫度 20 °C 及 30 °C。

由此可以看出(1)相同反應時間下，高鐵酸鉀在反應溫度 40 °C 內，高鐵酸鉀產率及純度成正比關係。(2)高鐵酸鉀熱穩定性差不利於長時間待在高於 40 °C 的環境。由圖 27、28 可以明顯看出反應溫度 40 °C 下，反應時間 40 分鐘能獲得最高產率及純度之高鐵酸鉀。

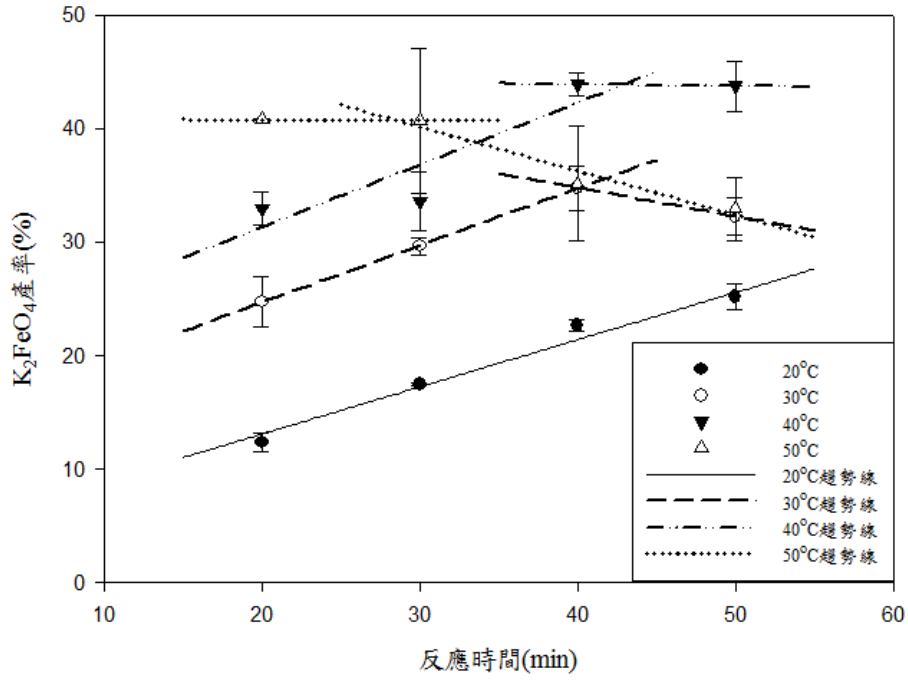


圖 27 反應溫度對高鐵酸鉀產率影響

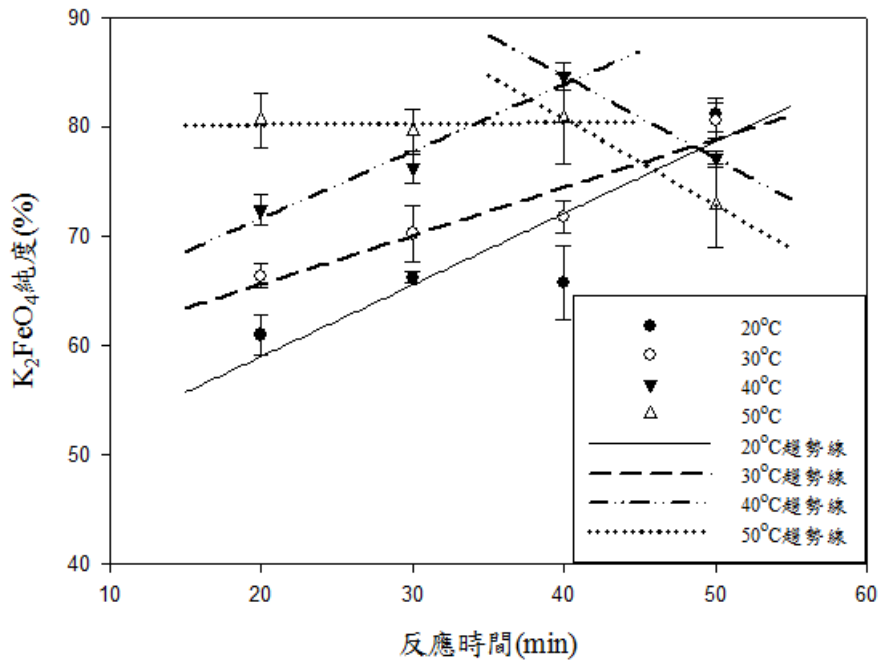


圖 28 反應溫度對高鐵酸鉀純度影響

#### 4.4 成本估算

由於反應溫度 30°C、40°C、50°C 在反應時間 50 分鐘內，可以看出產率的最大值及純度之最大值發生在反應溫度 40 度、時間 40 分鐘。但反應溫度 20°C 在 50 分鐘內，並未出現產率及純度之最大值，故將 20°C 之產率最大值其反應時間為 90 分鐘，及 20°C 之純度最大值其反應時間為 60 分鐘兩組反應條件，與反應溫度 40 度、時間 40 分鐘進行比較，如表 38 所示。

表 38 不同反應溫度、時間之高鐵酸鉀產率及純度最佳值比較

反應溫度 時間		第一次	第二次	第三次	平均	標準差	產率×純 度
20°C 60min	產 率	28.21	29.32	30.27	29.27	1.03	25.24
	純 度	88.08	85.57	85.02	86.22	1.63	
20°C 90min	產 率	34.58	33.42	32.83	33.61	0.89	29.12
	純 度	80.1	85.3	82.48	82.63	2.60	
40°C 40min	產 率	43.56	43.06	45.07	43.90	1.05	37.13
	純 度	83.77	84.01	85.97	84.58	1.21	

可以看出最佳反應條件為 NaClO 用量 20 ml、NaOH 用量 12 g、  
Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量 4 g、反應溫度 40°C，反應 40 分鐘。

根據此最佳參數分析高鐵酸鉀合成所需成本，與市面上販售之高鐵酸鉀進行比較，如表 39 所示。

表 39 高鐵酸鉀合成所需之成本

	總量	價錢(NT)	用量	金額(NT)
NaClO	500ml	590	20ml	2.36
NaOH	1kg	525	12g	6.3
KOH	1kg	600	110g	66
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	500g	1050	4g	8.4
玻纖濾紙	100 張	4980	2 張	99.6
總價(NT)				182.66

經過計算後，由最佳條件 NaClO 用量 20 ml、NaOH 用量 12 g、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 用量 4 g、反應 40°C、反應 40 分鐘下合成出高鐵酸鉀之產率及純度分別為 43.9%和 84.58%，其產量為 0.86g，所需合成材料之費用為 183 元。所以我們製備出純度 84.58%高鐵酸鉀 1 g，所需之費用為 213 元。相對於市面上 1g，純度 93%，售價 9000 元之高鐵酸鉀，可以大大下降其價錢，可使高鐵酸鉀售價更為市場所接受，提高它的運用價值。

## 第五章 結論

1. 固定次氯酸鈉、硝酸鐵水合物之用量及反應時間、反應溫度，NaOH 用量在 8 和 12 g 時的產率相近，但用量在 12 g 時純度最高，故 NaOH 最佳用量為 12 g。
2. 固定次氯酸鈉、氫氧化鈉之用量及反應時間、反應溫度， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量在 4g 時的純度最高，故  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  最佳用量為 4 g。
3. 最佳反應的藥品用量比為  $\text{NaClO}(\text{ml}) : \text{NaOH}(\text{g}) : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 20 : 12 : 4$ 。
4. 根據此最佳的用量比，改變反應溫度、反應時間。在反應溫度 40 °C、時間 40 分鐘時，同時有最大產率及純度，此為最佳反應條件。
5. 製備 1 g 純度為 84.58% 之高鐵酸鉀所需成本為 213 元。

## 第六章 參考文獻

- [1] Gilbert, M. B., Waite, T. D. and Hare C., “Analytical notes Fan investigation of applicability of ferrate ion for disinfection”, J. Am. Woks Assoc., (68), 495-497, 1976.
- [2] Hoppe, M. L., “Structure of Dipotassium Ferrate (VI)”, J. Acta Crystal Org., B38, 2237-2239, 1982.
- [3] Poggendorf, J. C., Pogg. Ann. 54, 372, 1841.
- [4] Deininger J. P., “Process for making potassium ferrate (VI) by the electrochemical formation of sodium ferrate”, US : 4405573, 1984.
- [5] Alexios, P., “Comparative Performance of Potassium Ferrate in Wastewater and Water Treatment”, UNIS, 2004.
- [6] Diwakar, T. and Lee, S. M., “Ferrate (VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical”, In Tech, 2011.
- [7] Lee, D. G. and Gai, A. H., Can., J. Chem., 71, 1394-1400, 1993.
- [8] Waite, T. D. and Gray, K. A., “Oxidation and coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate (VI) ion”, J. Env. Sci., 23, 407-420, 1984.
- [9] Jiang, J. Q. and Lloyd, B., “Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment”, J. Env. Eng. Sci., 18, 323-328, 2001.
- [10] DeLuca, S. J., Chao, A. C. and Smallwood, J. C., “Ames test of ferrate treated water.”, J. Env. Eng. ASCE, 109, 1159-1167, 1983.
- [11] Sharma, V. K., Yong, Y. E. and Ajay, K. R., “Ferrate (VI) Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant”, Chemosphere, 63(10), 1785-1790, 2006.
- [12] 劉偉, 「新型水處理藥劑高鐵酸鹽」, [M], 北京:中國建築工業出版社, 2007。
- [13] Sharma, V. K., Jeremy, O. S. and Frank, J. M., et al., “Ferrate (VI) oxidation of hydrogen sulfide”, J. Environ. Sci. & Technol., 31(9), 2486-2491, 1997.
- [14] Sharma, V. K., Jeremy, O. S. and Frank, J. M., et al., “Ferrate (VI) oxidation of hydrogen sulfide”, J. Environ. Sci. & Technol., 31(17),

2608-2613, 1997.

[15] 曲久輝、王立立、田寶珍，「高鐵酸鉀氧化絮凝去除飲用水中氮的研究」，環境科學學報，20(3): 280-283，2000。

[16] 凱娟、代麗萍、郝園林，「高鐵酸鉀消毒作用實驗觀察」，中國公共衛生，19(9): 1084-1085，2003。

[17] 覃長森、劉玉蓮，「非氯型消毒劑高鐵酸鉀的合成」，精細化工，14(5): 1-2，1997。

[18] 董捐，「化學氧化法製備高鐵酸鉀及其處理有機廢水的研究」，博士論文，東華大學，2009。

[19] Sharma, V. K., "Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant", *Adv. in Env. Res.*, 6(2), 143-156, 2002.

[20] Wanger, W. F., Gump, J. R. and Hart, E. N., "Factors Affecting the stability of Aqueous Potassium Ferrate (VI) Solution", *J. Anal. Chem.*, 24, 1497-1498, 1952.

[21] Ma, J. and Liu, W., "Effectiveness of ferrate (VI) peroxidation in enhancing the coagulation of surface waters", *Water Research*, 20(36), 4959-4962, 2002.

[22] 甲漢東、馬軍，「 $\text{FeO}_4^{2-}$ 離子在水溶液中穩定性研究」，鄭州大學學報(自然科學版)，31(1)，66-69，1999。

[23] Li, C., Li, X.Z. and Graham, N., *Chemosphere* 61, 537-542, 2005.

[24] Bishop, M. M., Rolan, A. T., Bailey, T. L., and Cornwell D. A. "Testing of Alum Recovery for Solids Reduction and Reuse", *J. AWWA*, 79(6), 76-83, 1987.

[25] Schreyer, J. M., Johnson, J. M. and Ockerman, L. T., Oxidation of Chromium (III) with Potassium Ferrate (VI), *J. Anal. Chem.*, 22, 1426-1427, 1950.

[26] 姚品全，「六價鐵於高濃度頑抗有機廢液處理技術之研究」，行政院原子能委員會委託研究計畫研究報告，2011。



- [27] Li, C., Li, X.Z. and Graham, N., *Chemosphere*, 61, 537-542, 2005.
- [28] 王萬林，「次氯酸鈉溶液穩定性研究」，*無機鹽工業*，(39)9，12-14，2007。
- [29] Carrington, A., Schonland, D. and Symons, M.C.R., *J. Chem. Soc.*, 659-665, 1957.
- [30] Jiang, J.Q. and Lloyd, B., *Wat. Res.*, 36, 1397-1408, 2002.
- [31] 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年。
- [32] 田國珍，「化學氧化法製備高鐵酸鉀循環生產可能性的試驗」  
環境化學，第18卷，第2期，1999。
- [33] 何冠賢，「以高鐵酸鉀去除苯環類化合物」，碩士論文，嘉南藥理大學，2006。
- [34] 尤美文，「六價鐵降解TNT與Tetryl之研究」，碩士論文，清華大學，2009。
- [35] Lionel, D. and Pierre, L., “A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI)”, *J. Org. Chem.*, 61, 6360-6370, 1999.
- [36] Wang, H., Liu, S. Q. and Zhang, X. Y., “Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate (VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment”, *J. Hazardous Materials*, 169, 448-453, 2009.
- [37] Neveux, N., Aubertin, N., Gerardin, R. and Evrard, O., “Stabilized ferrate (VI): Synthesis method and applications”, Berlin Heidelberg Springer, 95-103, 1994.
- [38] Sharma, V.K., Burnett, C.R. and Millero, F., *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2059-2062, 2001.
- [39] Bouzek, K. and Rousar, I., *J. Electrochim. Acta*, 38, 1717-1720, 1993.
- [40] Vicenteperez, S., Losada, J. and Hernandez, P., *Anales Quim*, B81,

93-99, 1984.

[41] Carrington, A., Schonland, D. and Symons, M.C.R., J. Chem. Soc., 659-665, 1957.

[42] Hrostowski and Scott, J. Chem. Physics, 18, 105, 1950.

[43] 宋瑩瑾，「不同型態鐵、錳之存在對於六價鐵製備的影響」，

碩士論文，嘉南藥理大學，2011。