

# 嘉義市第 37 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

科 別：化 學

組 別：國中組

作品名稱：水中六價鉻離子含量檢測  
及回收方法研究~~以牛稠溪水樣為例

關 鍵 詞：六價鉻離子、比色法、沉澱法

編 號：

# 水中六價鉻離子含量檢測及回收方法研究 ~~以牛稠溪水樣為例

## 摘要

本研究主要探討溪水中六價鉻離子之檢測與回收方法研究，我們採集經過民雄與頭橋兩工業區的牛稠溪水樣，以比色法檢測牛稠溪汗水中六價鉻離子含量；並以化學沉澱法、元素鐵吸附法、亞硫酸鹽還原法、硫酸亞鐵還原法、活性碳吸附法及陽離子吸附法，對六價鉻離子做回收處理，計算去除率，並比較各回收方法的優缺點。

經初步檢測得知，目前華興橋段的牛稠溪水樣六價鉻重金屬離子含量約為 10ppm.；經以化學沉澱法、元素鐵吸附法等七種方法，分別做回收處理，去除率均在 80%以上；去除率以陽離子樹脂交換法最高達 99.7%；硫酸亞鐵還原法最低僅 80%。

## 壹、研究動機

前陣子看見新聞報導，發現現今的水質污染十分嚴重，工廠將含有六價鉻金屬離子之廢水排入河川，不僅影響自然生態，對人體的危害也極大。我們希望藉由這次實驗，檢測水中六價鉻離子濃度是否超過標準，並且嘗試多種方法做回收處理，使環境能不再惡化，為環境保護盡一份心力。

## 貳、研究目的

- 一、六價鉻金屬離子之檢測方法研究。
- 二、六價鉻金屬離子之回收方法探究。
- 三、各種回收方法優劣點比較。
- 四、喚起大家對水質含重金屬離子之了解與重視。

## 參、研究設備及器材

二鉻酸鉀、二苯基二氨試劑、蒸餾水、硫酸、磷酸、丙酮、鐵粉、氫氧化鋇、硝酸鉛、平底試管、試管、漏斗、玻棒、燒杯、量筒、微量吸管、錐形瓶、濾紙、分析天平、容量瓶、烘箱、加熱攪拌器、pH 及導電度計、分光光度計。






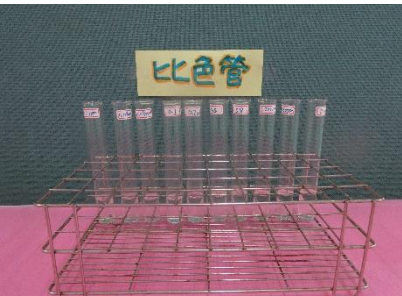


	
<p>a. 攜帶型水質檢測計</p>	<p>b. 分析天平(可精秤至 0.1mg)</p>
	
<p>c. 分光光度計</p>	<p>d. pH 計</p>
	
<p>e. 微量滴管(1~1000 <math>\mu</math>l)</p>	<p>f. 比色管</p>
	
<p>g. 重金屬離子測定藥劑</p>	<p>h. 本實驗檢測之相關藥劑</p>

圖 1. 研究設備及器材

## 肆、研究過程及方法

### 一、實驗流程：(圖 2.)

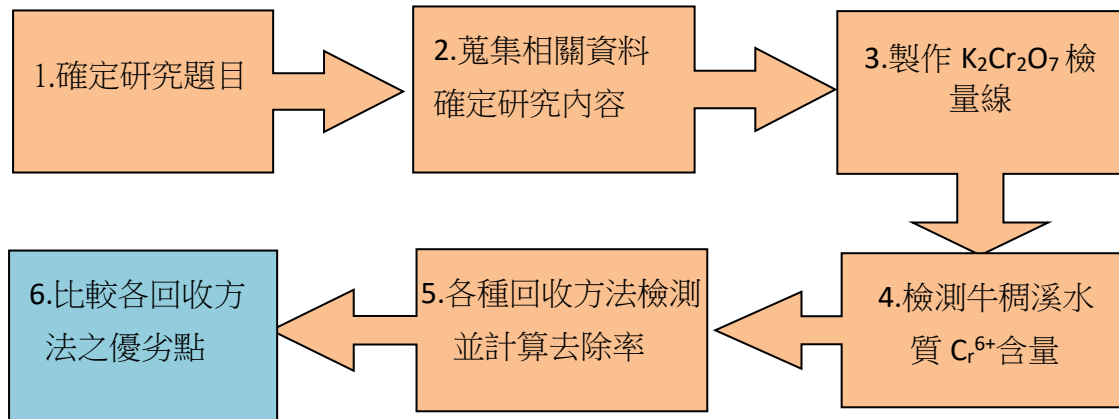


圖 2. 實驗流程

### 第壹部分：六價鉻金屬離子之檢測方法研究

#### 檢測方法：使用比色法

##### 一、方法概要：

在酸性溶液中，六價鉻與二苯基二氨（1,5-Diphenylcarbazide）反應生成紫紅色物質，以分光光度計在波長 540 nm 處，量測其吸光度並定量之。

##### 二、檢測試劑(二苯基二氨溶液)配製：

溶解 0.25 g 二苯基二氨於 50 mL 丙酮，儲存於棕色瓶，本溶液如褪色應棄置不用。

##### 三、鉻儲備原液配製：

在 1000 mL 量瓶內，溶解 0.1414 g 重鉻酸鉀（ $K_2Cr_2O_7$ ）於蒸餾水，稀釋至刻度，即為 50ppm 濃度。

##### 四、檢量線製備步驟(圖 3)

(一)取 100ml 原液加入約 0.25 mL 的濃磷酸，並先以濃硫酸調至偏酸後，再以 0.2 M 硫酸溶液及 pH 計，調整水樣之 pH 至  $1.0 \pm 0.3$ 。

(二)稀釋成：4，8，12，16，20 mg/L，五個不同濃度標準溶液。

(三)取上列不同濃度標準溶液各 2ml，加入 0.5 mL 二苯基二氨試劑，混合均勻，靜置避光 30 分鐘後以分光光度計於波長 540 nm 讀取吸光度。

(四)以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線。


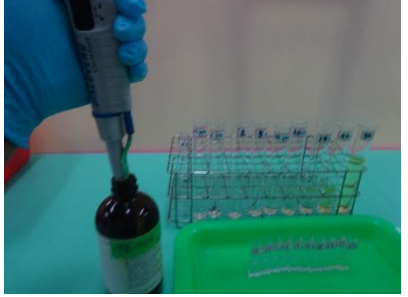


	
<p>a. 鉻儲備原液配製</p>	<p>b. 不同濃度標準溶液 2ml. 加入 0.5 mL 二苯基二氨試劑顯色</p>
	
<p>c. 靜置避光 30 分鐘</p>	<p>d. 測吸光值製作檢量線</p>

圖 3. 檢量線製作實驗情形

## 五、牛稠溪水樣六價鉻含量檢測

(一)採樣日期與氣候：108.01.26、晴天、氣溫 20、旱季。

(二)採樣地點：牛稠溪華興橋段

(三)說明：牛稠溪華興橋段上游緊鄰嘉義縣頭橋工業區與民雄工業區，有電鍍廠、機械廠、五金回收廠、食品加工廠、汽車修護廠等各類工廠廢水皆排入牛稠溪。

(四)實驗步驟：(圖 4)

1.取牛稠溪水樣 10ml 加入約 0.25 mL 的濃磷酸，並先以濃硫酸調至偏酸後，再以 0.2 M 硫酸溶液及 pH 計，調整水樣之 pH 至  $1.0 \pm 0.3$ 。

2.取上列水樣 2ml，加入 0.5 mL 二苯基二氨試劑，混合均勻，靜置 3 分鐘後以分光光度計於波長 540 nm 讀取吸光度。

3.由檢量線求得牛稠溪水樣含鉻濃度 (mg/L)。

	
<p>a.到牛稠溪取水樣回實驗室</p>	<p>b.準備儀器藥品</p>
	
<p>c.加入適量硫酸酸化水樣</p>	<p>d.水樣調整 pH=1</p>
	
<p>e.加入二苯基二氨顯色劑</p>	<p>f.靜置避光 30 分鐘</p>
	
<p>g.反應完成準備測吸光值</p>	<p>h. 檢測吸光值</p>

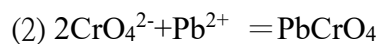
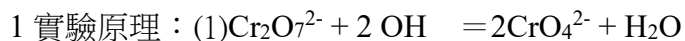
圖 4. 牛稠溪水樣六價鉻含量檢測



## 第貳部分：六價鉻金屬離子之回收方法研究～以牛稠溪水樣為例

### 一、化學沉澱法

(一)利用重金屬回收的  $\text{Pb}^{2+}$  與含鉻廢棄溶液混合反應形成鉻酸鉛沉澱(圖 5)



2. 實驗步驟：(1)取牛稠溪水樣 20ml。

(2)加入可溶性的鉛鹽或回收  $\text{Pb}^{2+}$  的溶液。

(3)兩者充分攪拌混合後靜置後可得  $\text{PbCrO}_4$  沉澱。

(4)過濾取出  $\text{PbCrO}_4$  沉澱。

(5) 檢測濾液中殘留的  $\text{Cr}^{6+}$  濃度

(6)重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

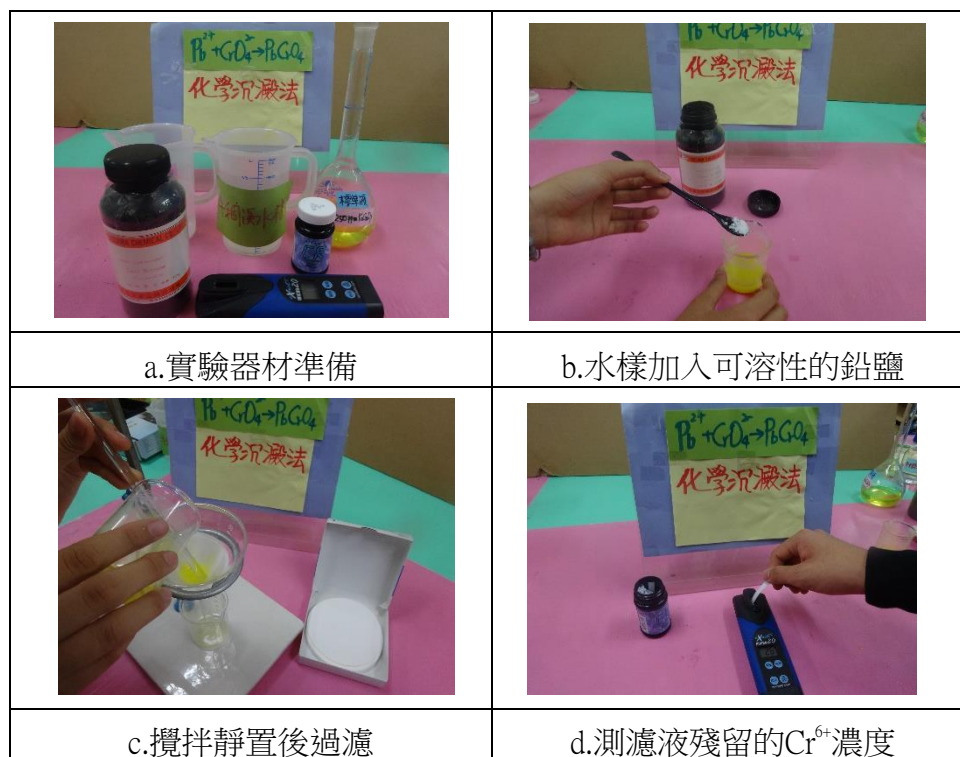


圖5. 加入  $\text{Pb}^{2+}$  化學沉澱法實驗情形

(二)使用  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  與鉻廢棄溶液形成沉澱(圖 6)

1.實驗原理： $(1)\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$(2)2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCrO}_4$

2.實驗步驟： $(1)$ 取牛稠溪水樣 20ml。

$(2)$ 加入可溶性的鉀鹽。

$(3)$ 兩者充分攪拌混合靜置 10min.後可得  $\text{BaCrO}_4$  沉澱。

$(4)$ 過濾取出  $\text{BaCrO}_4$  沉澱後，濾液測  $\text{Cr}^{6+}$ 之殘餘濃度。

$(5)$ 重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

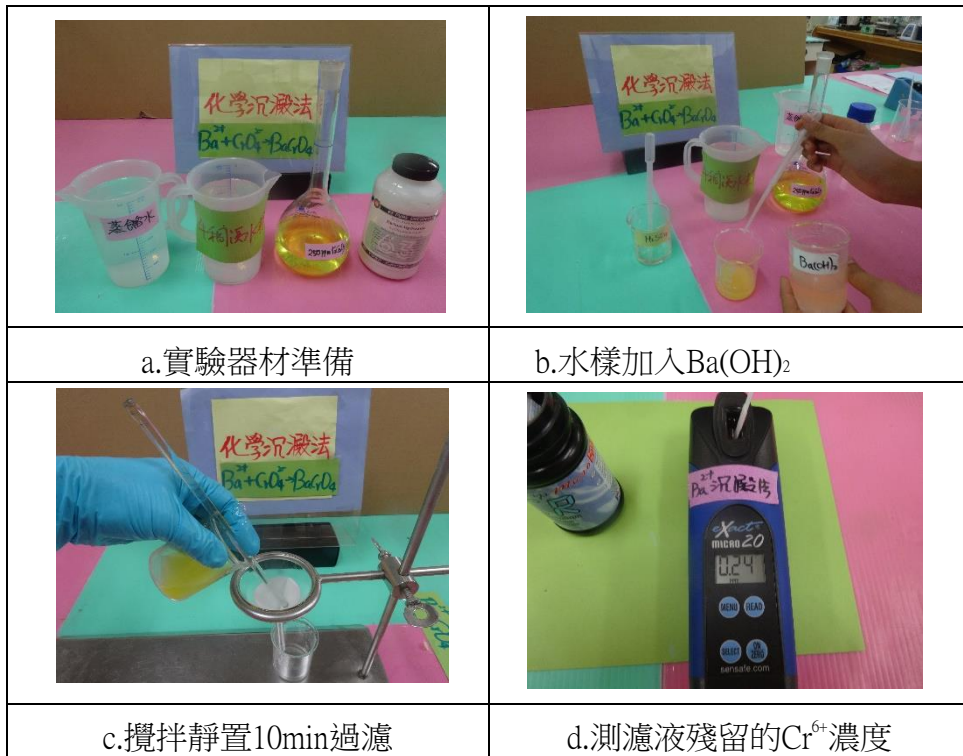


圖 6.加入  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  化學沉澱法實驗情形



## 二、元素鐵吸附還原法(圖 7)

(一)實驗原理：元素鐵還原水中六價鉻原理係於一定的反應條件下，添加元素鐵顆粒或粉末，進行氧化還原反應使六價鉻轉化為三價鉻。

(二)實驗步驟：

- 1.取牛稠溪水樣20ml。
- 2.加入硫酸調整pH值=1~1.5。
- 3.用分析天平秤重鐵粉0.200g加入待測溶液中。
- 4.電磁攪拌10分鐘後，過濾剩餘之鐵粉。
- 5.鐵粉放入烘乾箱烘乾後秤重並記錄，濾液測 $\text{Cr}^{6+}$ 之殘餘濃度。
- 6.重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

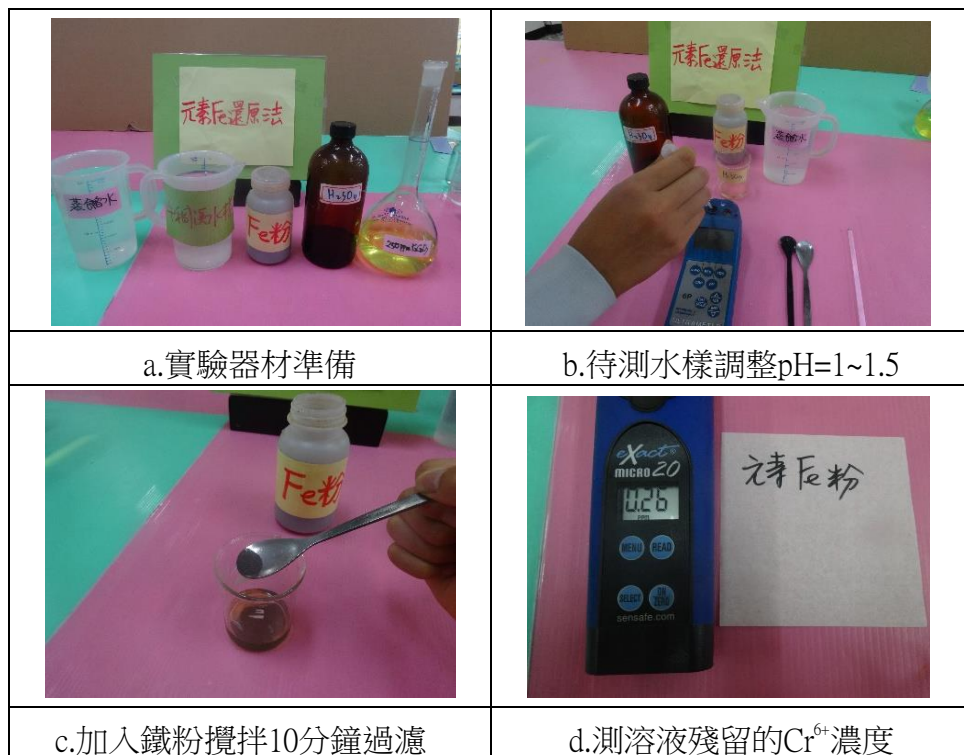
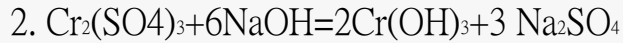
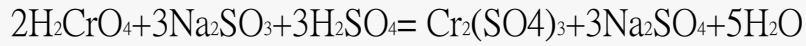
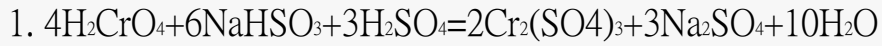


圖7.元素鐵吸附還原法實驗情形

### 三、亞硫酸鹽還原法(圖8)

(一)實驗原理：目前電鍍廠含鉻廢水化學還原處理常用亞硫酸氫鈉或亞硫酸鈉作為還原劑，反應式如下：



(二)實驗步驟：

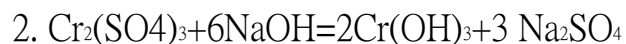
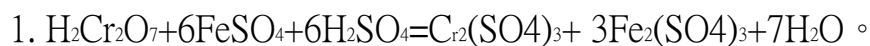
- 1.取牛稠溪水樣20ml。
- 2.加入硫酸調整廢水 pH 為 2~3。
- 3.加入亞硫酸氫鈉，用量之重量比為亞硫酸氫鈉：六價鉻=4:1。
- 4.還原反應約30min後，用石灰、碳酸鈉或氫氧化鈉中和。
- 5.反應時調整溶液的 pH=7~9使完全沉澱。
- 6.重複實驗三次，計算平均去除率(%)。



圖8.亞硫酸鹽還原法實驗情形

#### 四、硫酸亞鐵還原法(圖 9)

(一)實驗原理：



(二)實驗步驟：

- 1.取牛稠溪水樣 20ml。
- 2.加入硫酸調整廢水 pH 為 2~3。
- 3.加入硫酸亞鐵，用量之重量比為硫酸亞鐵：六價鉻=6:1。
- 4.還原反應約30min後，用石灰、碳酸鈉或氫氧化鈉中和。
- 5.反應時調整溶液的 pH=7~9使完全沉澱。
- 6.重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

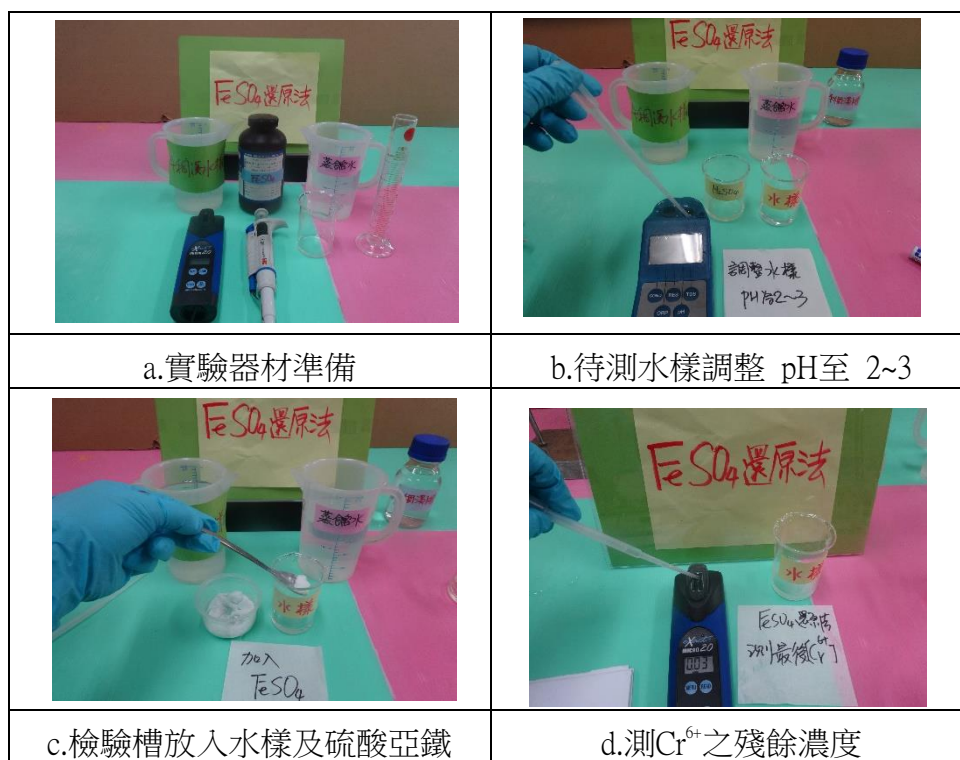


圖9.硫酸亞鐵還原法實驗情形

## 五、活性碳吸附法(圖10)

(一)實驗原理：本方法是以活性碳吸附水樣中的鉻離子。

(二)實驗步驟：

- 1.取牛稠溪水樣 20ml。
- 2.將活性碳置入牛稠溪水樣中。
- 3.以電動攪拌機攪拌 30 分鐘。
- 4.靜置5分鐘後過濾。
- 5.再以分光光度計測溶液吸光度。
- 6.重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

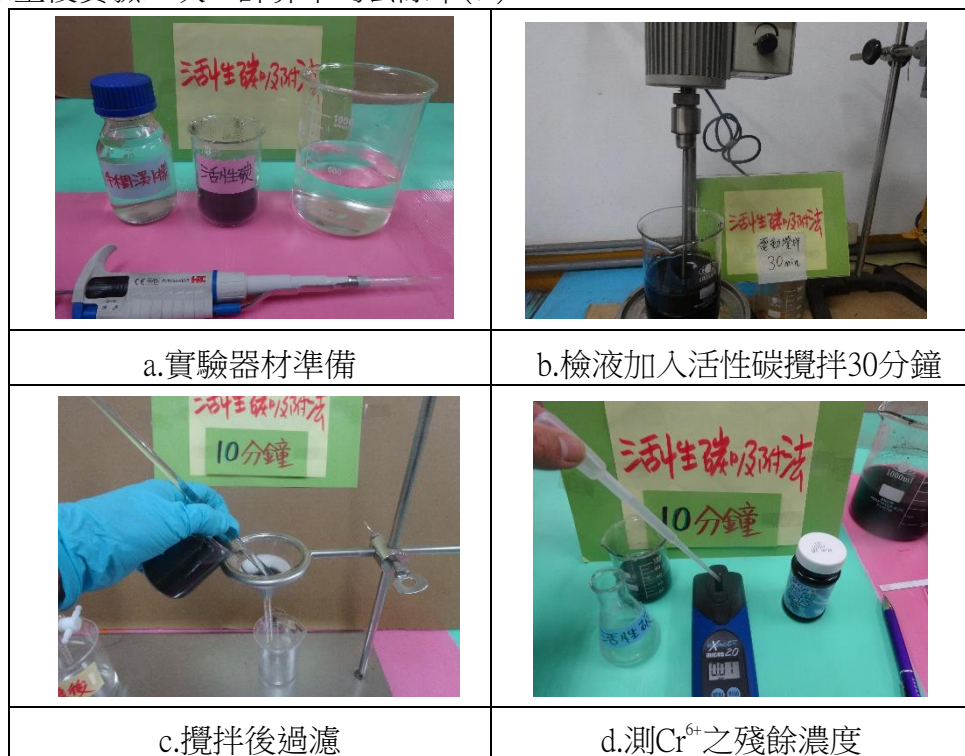


圖10. 活性碳吸附法實驗情形

## 六、陽離子交換法(圖11)

(一)實驗原理：本方法是以陽離子交換樹脂取代廢水中的鉻離子。

(二)實驗步驟：

- 1.取牛稠溪水樣 20ml。
- 2.將陽離子交換樹脂置入長圓柱形玻璃管中。
- 3.倒入牛稠溪水樣。
- 4.靜置約30min後，打開管柱開關收集溶液。
- 5.再以分光光度計測溶液吸光度。
- 6.重複實驗三次，計算平均去除率(%)。

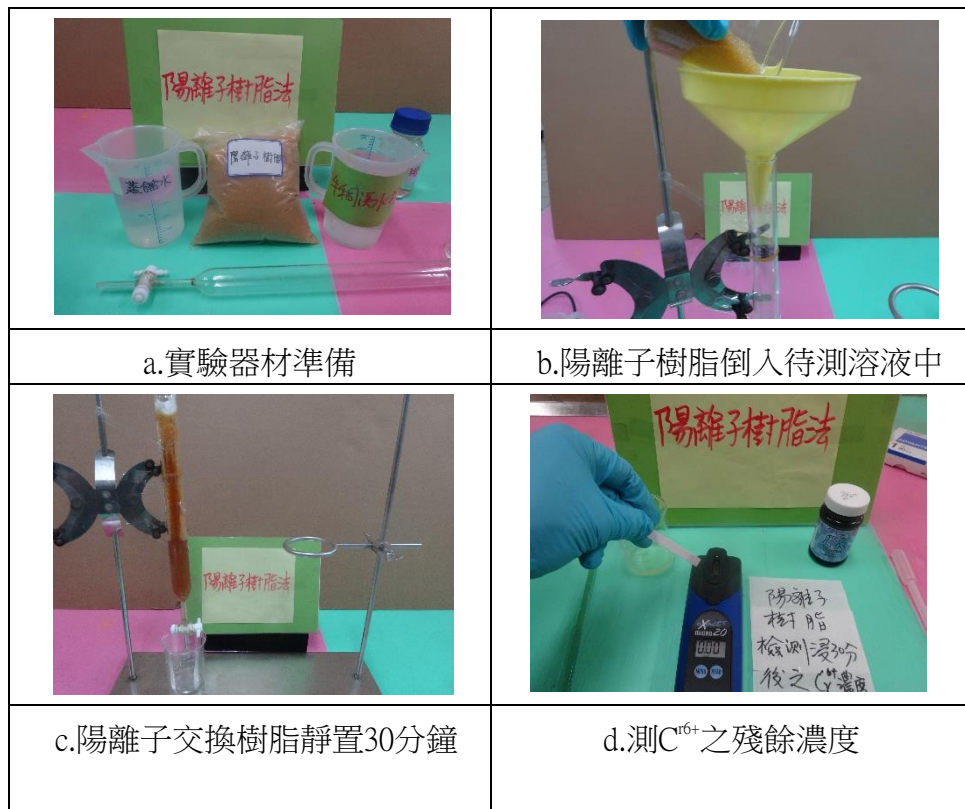


圖 11. 陽離子交換法實驗情形



## 伍、研究結果

### 第壹部分：六價鉻金屬離子之檢測方法研究

#### 一、 $K_2Cr_2O_7$ 標準檢量線製作

(一)實驗記錄：表 1

表 1.  $K_2Cr_2O_7$  標準液吸光值

濃度		0	4	8	12	16	20
吸光值	1	0.213	0.219	0.221	0.228	0.239	0.245
	2	0.211	0.220	0.227	0.229	0.237	0.246
	3	0.209	0.215	0.224	0.233	0.235	0.241
平均吸光值		0.211	0.218	0.224	0.230	0.237	0.244

(二)實驗結果： $K_2Cr_2O_7$  標準檢量線：圖 12

(三)實驗說明：1.本檢量線是精取 50ppm 之鉻標準溶液，由高濃度至低濃度序列稀釋成 0.0，4.0，8.0，12.0，16.0，20.0 mg/L 六組不同濃度（含空白）之檢量線備用溶液。

2.依檢量線製備步驟(圖 3)操作並讀取吸光度，以標準溶液濃度為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製而成之檢量線。

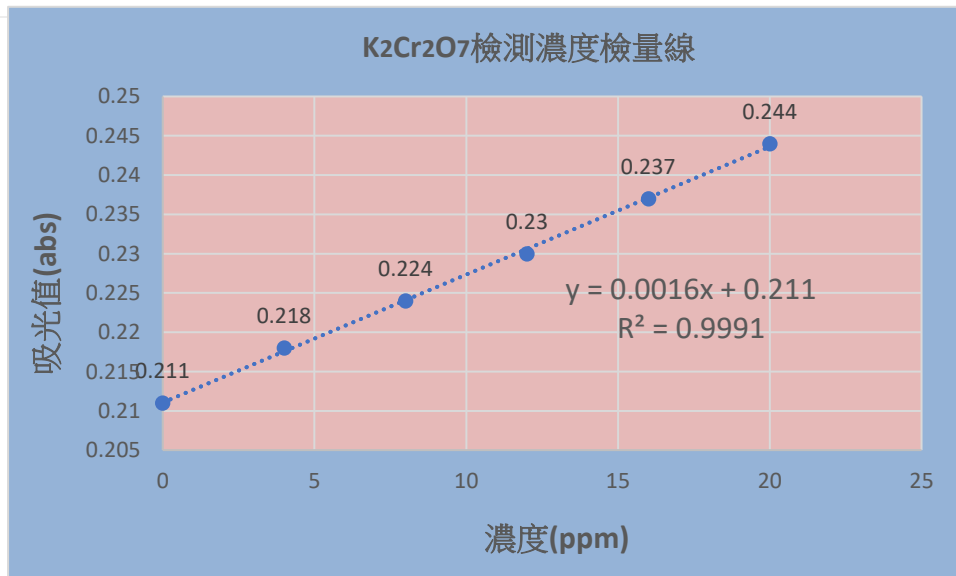


圖 12.  $K_2Cr_2O_7$  檢量線



## 二、牛稠溪水樣六價鉻含量檢測(分光光度計法)

1.實驗記錄：表 2

2.實驗結果：1.測得牛稠溪水樣(原水)平均吸光值=0.227

2.由圖 12 檢量線回歸方程式  $y=0.0016X+0.211$ ，

推算牛稠溪水樣六價鉻含量=10ppm.

表 2.牛稠溪水樣六價鉻含量檢測的吸光值

吸光值				
實驗次數	1	2	3	平均
空白組(純水)	0.213	0.211	0.209	0.211
牛稠溪水樣	0.230	0.228	0.223	0.227
六價鉻含量	----	----	----	10ppm

## 第貳部分：六價鉻金屬離子之回收方法研究

1.實驗記錄：表 3

2.實驗說明：(1)牛稠溪水樣處理前六價鉻含量 = 10 ppm.。

(2)以沉澱法、元素 Fe 吸附法等七種方法，回收處理六價鉻，去除率以陽離子樹脂交換法最高 99.7%；硫酸亞鐵還原法最低僅 80%。

(3)  $Pb^{2+}$ 沉澱法、 $Ba(OH)_2$  沉澱法、元素 Fe 吸附法、亞硫酸鹽還原法及陽離子樹脂交換法，去除率均超過 90%。

表 3.牛稠溪水樣處理前後六價鉻含量(ppm)測定

回收方法	水樣處理前 ppm	水樣回收處理後 ppm	去除率(%)
$Pb^{2+}$ 沉澱法	10	0.08	99.2
$Ba(OH)_2$ 沉澱法	10	0.24	97.6
元素 Fe 吸附法	10	0.26	97.4
亞硫酸鹽還原法	10	0.83	91.7
硫酸亞鐵還原法	10	2.00	80.0
活性碳吸附法	10	1.21	87.9
陽離子樹脂交換法	10	0.03	99.7

## 陸、討論

### 第壹部分：六價鉻金屬離子之檢測方法研究

一、六價鉻化合物具有鮮豔的色彩，鉻酸鉛為黃色、鉻酸銀為磚紅色、鉻酸鉀為橘紅色，故六價鉻化合物常被作為無機染料；六價鉻可軟化皮革，亦被使用於皮革業；由於鉻具有高硬度、高熔點、抗腐蝕等特性，故也用於電鍍業、鋼鐵業、木材防腐、冷卻水塔防鏽添加劑等其他工業製程。六價鉻很容易經由淋洗作用進到表面水體或地下水中汙染環境水體。

二、水樣前處理：取 500 mL 水樣以磷酸溶液及 pH 計調整 pH 至 4 左右，將水樣加熱蒸餾，收集蒸餾液至 450 mL 後，停止加熱加入 50 mL 熱蒸餾水於蒸餾瓶中，繼續加熱蒸餾至蒸出液為近 500 mL。若蒸出液呈混濁，可將其以磷酸溶液酸化後再行蒸餾。

三、以比色法測定時，若溶液成混濁狀態，則在加入二苯基二氨溶液前讀取吸光度，並自最終顏色溶液之吸光度讀取中扣除而予校正。

四、水樣中含六價鉍或汞鹽濃度大於 200 mg/L、鈾鹽濃度大於六價鉻濃度 10 倍時，會形成干擾；不過六價鉍或汞鹽在本方法指定的 pH 範圍內干擾程度不高。另若有上述干擾的六價鉍、鈾鹽、鐵離子、銅離子等水樣，可藉氯仿萃取出這些金屬生成的銅鐵化合物（Cupferrates）而去除之，惟殘留在水樣的氯仿和銅鐵混合物（Cupferron）可用酸分解

五、結果處理：由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中六價鉻濃度（mg/L），再依下式計算樣品中六價鉻濃度。

A(樣品中六價鉻之濃度) = B(由檢量線求得樣品六價鉻濃度)×C(稀釋倍數)。

## 第貳部分：六價鉻金屬離子之回收方法研究

一、鉻系廢液主要是指含有六價鉻離子的工業廢水，鉻為銀白色金屬，本身無毒，但其鹽類具強氧化力，在水環境中會以穩定的三價鉻或六價鉻存在，鉻酸鹽會滲入皮膚，引起潰瘍、浮腫；大量攝食將會引起嘔吐、腹瀉甚至死亡，六價鉻在體內可溶於血液中，進而損害肝臟，其黃氣經呼吸器官吸入時會造成肺腫，且會造成呼吸系統的癌症；故行政院環保署公告對於公共給水之最高鉻濃度限制定在 0.05 mg / L。鉻系廢液產生的主要來源包括電鍍、皮革工廠、染料等化學工業所產生。

二、化學沉澱法、硫酸亞鐵、活性碳吸附法、陽離子交換樹脂等，其中以化學沉澱法較為簡單、實行較容易，卻會產生大量的污泥，所產生的污泥在運送及處理上有困難，而且若處理不當極易造成二次污染；基於環保意識日益提高，應尋找符合經濟效益與環保概念的方法去除廢水中的鉻離子。

三、以離子交換樹脂來處理廢水中的有害物質或重金屬，具有可處理低濃度有害物質或重金屬含量之大量廢水，以及樹脂可回收重複使用等多項優點，已逐漸為學者與業界所重視。且處理後，廢水中鉻離子的濃度可降低至 ppb 的程度，可直接排放而不會造成水污染的優點；另外樹脂可利用脫附回收重覆使用，既可降低處理成本亦不會造成二次污染。

四、硫酸亞鐵還原法處理含鉻廢水是一種成熟的較老的處理方法。由於藥劑來源容易，若使用鋼鐵酸洗廢液的硫酸亞鐵時，成本較低，除鉻效果也很好。硫酸亞鐵中主要是亞鐵離子起還原作用，在酸性條件下（pH=2~3），其還原反應為：
$$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{FeSO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$$
用硫酸亞鐵還原六價鉻，最終廢水中同時含有  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ，所以中和沉澱時  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  一起沉澱，所得到的污泥是鉻與鐵氫氧化物的混合污泥，產生的污泥量大，且沒有回收價值，這是本法的最大缺點。

五、去除率比較，元素鐵吸附法高於化學沉澱法。而比色法檢測方法，快速且準確，值得推廣使用。

## 柒、結論

台灣近年鋼鐵、機械、電鍍及石化等重工業快速發展，在工業操作的過程中容易產生嚴重的重金屬汙染，對於找出有效處理重金屬汙染的方法，實有迫切的需要。以鉛離子沉澱法、氫氧化鋇沉澱法、元素鐵吸附法及陽離子樹脂交換法等方法，回收六價鉻重金屬離子，去除率均在 95% 以上；去除率更以陽離子樹脂交換法高達 99.7%。

重金屬離子之回收處理，除了要選擇具高去除率的方法外，更應兼具符合經濟效益與環保概念的方法，以免處理不當而造成二次污染；陽離子樹脂交換法去除率高達 99.7%，又具有可處理低濃度有害物質或重金屬含量大之廢水，處理後樹脂可回收重複使用等多項優點，值得我們推廣運用並作更深入的探討研究。

## 捌、參考資料

- 一、行政院環境保護署環署檢字第 0910083647 號公告，水中六價鉻檢測方法—比色法，民國 91 年 11 月 28 日公布。
- 二、陳孝行，翟寶璇，鄭自佑，唐志慧，零價鐵流體化床程序於含鉻電鍍廢水處理之應用，臺北科技大學環境工程與管理研究所論文。
- 三、李安成，陳俊六，王豐傑，郭叮坤，陳伯宏，吸附在廢水處理之應用(II)  
—以陰離子交換樹脂去除廢水中的鉻離子，民國94年6月，國立高雄應用科技大學化學工程系南部科學園區管理局，工程科技與教育學刊。
- 四、環保署，重金屬檢測方法總則，2012 年 7 月 31 號公布。
- 五、李中光，劉新校，邱惠敏，環保資訊第23期，重金屬廢水處理之技術進展
- 六、環保署，化工業排放水標準，2016年1月6號公布。
- 七、經濟部工業局，金屬表面處理業整治性汙染防制技術手冊-電鍍業，台北，2002，第2-1~2-20頁。