

奈米級零價鐵金屬去除混合性污染物之研究

卓裕盛，連興隆*

國立高雄大學土木與環境工程學系
811 高雄市楠梓區高雄大學路 700 號

Tel: 07-591-9221, Fax: 07-591-9376, E-mail: lien.sam@nuk.edu.tw

摘要：本論文為一概念驗證型之研究，探討奈米級零價鐵金屬利用現地已存在之污染性重金屬生成奈米級複合金屬，來達到加速降解含氯有機污染物之可行性。實驗室合成之奈米級複合金屬透過催化性複合金屬的作用，已被證實可加速含氯有機物之去除；另一方面，地下水同時遭受重金屬與有機物之污染也時有所聞，如果這些重金屬具有催化作用，則透過現地合成奈米級複合金屬，將是一項可同時處理多種污染物與降低成本的地下水復育技術。本研究利用批次實驗探討在同時存在含氯有機物與重金屬的情況下，奈米級零價鐵金屬之處理效率。實驗所使用之重金屬有五價砷、六價鉻、二價鉛與二價銅；有機污染物為四氯化碳。反應動力學實驗指出，系統中存在還原電位較亞鐵為低之重金屬如五價砷、六價鉻，不會形成複合金屬，因此，與單獨之奈米級零價鐵降解四氯化碳相較，反應速率並未提升；重金屬如二價鉛、二價銅，由於還原電位較亞鐵為高，故可透過氧化還原反應 ($M^{n+} + Fe^0 \rightarrow M^0 + Fe^{2+}$, $M^{n+} = Pb^{2+}, Cu^{2+}$) 生成奈米級複合金屬，並顯著提升四氯化碳降解速率。同時，此類於模擬重金屬污染之水溶液中形成之奈米級複合金屬與實驗室預先合成之奈米級複合金屬，對四氯化碳之還原脫氯作

用並無顯著差異。此一結果建議，對同時遭受重金屬與含氯有機物污染之地下水，應用單獨之奈米級零價鐵金屬於現地復育應已足夠。

關鍵詞： 奈米技術、重金屬污染、含氯有機溶劑、地下水整治、零價鐵

Nanoscale Iron for Remediation of Mixed Contaminants

Yu-Sheng. Jhuo, and Hsing-Lung Lien*

Department of Civil and Environmental Engineering

National University of Kaohsiung

811 Kaohsiung, Taiwan ROC

Tel: 07-591-9221, Fax: 07-591-9376, E-mail: lien.sam@nuk.edu.tw

Abstract:

A proof-of-concept study was conducted to investigate the feasibility of in situ formation of bimetallic nanoscale iron particles (BNIPs). The laboratory synthesized BNIPs (LS-BNIPs, e.g., Pd/Fe, Ag/Fe, Ni/Fe) have been shown an excellent performance for the degradation of chlorinated organic compounds because of the catalytic behavior of bimetallic structure. The contamination of heavy metals (e.g., As⁵⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺) in the subsurface has often been reported. It is not an unusual case that the mixed contamination of heavy metals and organics such as chlorinated solvents occurs in the same site. The presence of heavy metals in contaminated sites could be capable of serving as the source of catalytic metals resulting in the formation of BNIPs in situ. In this study, a batch system containing both chlorinated organic solvents and heavy metals was conducted to mimic a mixed contamination site. Different kinds of heavy metals were tested including As⁵⁺, Cr⁶⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺, and carbon tetrachloride (CT) was selected as a model compound to evaluate the performance of in situ formed BNIPs (IS-BNIPs) in the mimic system. Kinetic study indicates that in the presence of heavy metals (As⁵⁺ and Cr⁶⁺) with reduction potential more negative than that of ferrous iron, which is -0.447V, showed no promotion effect of CT degradation with nanoscale iron. However, the rate of CT degradation with nanoscale iron increased significantly in the presence of heavy metals (Cu²⁺ and Pb²⁺) with reduction potential less negative than that of ferrous iron. This can be attributed to the in situ formation of bimetallic structure onto the iron

surface (i.e., the formation of bimetal) through redox reaction of $M^{n+} + Fe^0 \rightarrow M^0 + Fe^{2+}$ ($M^{n+} = \text{e.g., Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). Further, no significant difference between IS-BNIP and LS-BNIP systems in terms of product distribution and reaction rates was found. This suggests that implementation of nanoscale iron for remediation of a mixed contamination site is sufficient.

Keywords: nanotechnology, heavy metal contamination, chlorinated organic solvent, groundwater remediation, zero-valent iron

壹、 緒言

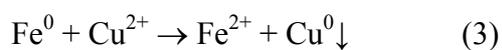
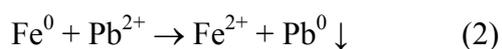
含氯有機化合物是地下水中常見之污染物，由於地下水特殊的地質與水文環境，加上分布相當廣泛，一旦遭受污染，皆為大規模範圍，且污染濃度偏低，無法快速定位污染源(hot spot)及其範圍，造成地下水整治復育的極大挑戰。奈米級零價鐵金屬(nanoscale zero-valent iron)為是傳統零價鐵金屬(zero-valent iron)之創新延伸，傳統零價鐵金屬已被證實可處理多種污染物如重金屬、有機氯與放射性核種等[1-4]。就含氯有機化合物之去除而言，零價鐵金屬做為還原劑，藉由還原脫氯反應(reductive dechlorination)達到去除有機氯污染物之目的[1]：



奈米級零價鐵金屬是奈米科技應用於環境污染整治之最新技術之一[5-7]。利用還原法製成零價鐵的粒徑大小約僅 10–100 nm，比表面積約 35 m²/g[5]，由於顆粒粒徑為奈米尺度，易隨著流體移動，因此它除了具有傳統零價鐵金屬可處理多種污染物之優點外，其較傳統零價鐵為高之比表面積更可提升處理效率，且可利用直接注入法(direct injection)將奈米金屬注入地下水中形成透水性反應牆(permeable reactive barrier)，達到低成本之生態化地下水現地整治之目的[7]。

利用實驗室合成之複合金屬 (bimetals) 例如 Pd/Fe、Cu/Fe、Ni/Fe，也就是在零價金屬表面上再鍍上一層不同的金屬，則已被證實可進一步提高還原脫氯反應速率，降低有害中間產物之生成[8-9]。一般而言，第二層金屬之還原電位較高，使用量極少 (e.g., <1 wt%)，具有催化與保護第一層 (鐵) 金屬之功能。奈米級複合鐵金屬 (nanoscale bimetallic iron) 則同時結合了奈米顆粒與複合金屬的優勢，成了極具競爭潛力之地下水復育技術。例如，以奈米 Pd/Fe 複合金屬處理三氯乙烯而言，其標準化表面反應速率常數 (normalized surface rate constant) 是一般鐵金屬顆粒之 23 到 646 倍，而比表面積則介於 35 到 350 倍之間，故其總反應速率 (apparent rate) 將比一般鐵金屬顆粒高 3 至 4 個數量級以上[6]。

然而，就實際之現地地下水污染而言，同時遭受重金屬及有機化合物之污染的情形已時有所聞[10]。考慮受污染的地下環境本身可能已存在重金屬離子如鉛 (Pb^{2+}) 或銅 (Cu^{2+}) 之污染，則利用奈米級零價鐵金屬除了可將這些污染性重金屬還原安定於鐵金屬表面之外[8, 11]，同時也將使奈米級零價鐵金屬形成奈米級複合金屬：



透過此一現地合成機制，不但可以利用奈米級零價鐵金屬來處理重金屬之污染，同時可現地合成奈米級複合金屬。如果此一方式可行且合成之複合金屬可加速含氯有機污染物之分解，則將可以達到節省復育成本之目的。本研究之主要目的即是要證明此現地合成奈米級複合金屬之構想的可行性，利用多種重金屬離子 (As^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+})，並比較預先合成之複合金屬與模擬現地條件下生成之複合金屬對四氯化碳降解速率之差異。

貳、 材料及方法

一、 藥品

所有實驗之化學藥品皆為試藥級 (Reagent Grade) 以上。四氯化碳 (carbon tetrachloride, 99.5%) 購自 SHOWA，氯仿 (chloroform, 99%) 與二氯甲烷 (dichloromethane, 99.9%) 購自 J. T. Baker。氣體標準品分別含 1% 甲烷、乙烷、乙烯及乙炔購自 Supelco。還原劑 (NaBH_4 , 98%) 購自 Lancaster，五價砷之標準品取 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker) 以去離子水配製所需濃度。

二、 奈米級零價鐵金屬之合成

奈米金屬之基本合成方法如下：使用體積比 1:1 之 NaBH_4 (0.25 M) 加至 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.045 M) 之水溶液中，快速攪拌後生成奈米級零價鐵顆粒。



三、奈米級複合鐵金屬之合成(預先合成奈米級複合鐵金屬)

依所需之第二層金屬種類，分別將奈米級零價鐵顆粒置入含一定量之金屬鹽類水溶液如 CuSO_4 、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 中，快速攪拌 3 分鐘，利用氧化還原作用將金屬沉澱在奈米級零價鐵顆粒表面以形成奈米複合金屬(Cu/Fe 、 Pb/Fe)。

四、批次實驗

1. 四氯化碳降解反應之產物分析與動力學

實驗於 150 ml 之氣密式玻璃反應器 (Wheaton，實際體積為 162 ml) 內進行，內含 100 ml 之水樣與 0.25g 之奈米級金屬，四氯化碳之初始濃度約為 31.8 mg/l，實驗溫度 22.5°C，震盪速率為 50 rpm，一批次反應所需時間為數小時至一天。

模擬現地合成奈米級複合金屬實驗則利用水溶液中分別含 Na_2HAsO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 CuSO_4 及 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 等做為標的污染性重金屬，於加入 0.25g 之奈米級零價鐵之後，同上述之實驗進行四氯化碳降解之分析。實驗所用之重金屬濃度計有 25 mg/l 及 2.5 mg/l 兩組，假設完全複合於鐵金屬表面，則其所佔鐵之重量比分別為 1%與 0.1%。

2. 五價砷吸附之批次實驗

實驗於 250 ml 之棕色瓶內進行，內含 200 ml 之水樣。奈米級零價鐵金屬之添加量為 0.25g，實驗溫度 22.5°C，震盪速率為 50 rpm，由動力學實驗發現五價砷吸附平衡所需之時間約為 160 小時。每一批次實驗取出約 5 ml 之樣品後，以濃硝酸酸化冷藏保存，再以 ICP 檢測分析。

五、分析方法

1. 含氯有機物與碳氫化合物之分析

使用 HP-4890 機型之氣相層析儀附火焰離子化偵測器(FID)，配置 GS-GASPRO 管柱 (30m×0.32mm, J&W) 同時進行含氯有機物與碳氫化合物之檢測分析。每隔一定時間利用氣密針(gas tight syringe)於玻璃反應器中取出 50 μ l 的氣體樣品進行分析。注射區與偵測器之溫度條件分別為 200°C 及 300°C，GC 烘箱(oven)之升溫模式為：35°C 定溫五分鐘，再以 10°C/min 階段升溫至 130°C，停留時間五分鐘，每一次分析所需時間為 19.5 分鐘。

2. 水中砷離子濃度之分析

使用感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Perkin Elmer Optima 2000DV) 進行水中總砷離子濃度之測量。選定之砷離子波長為 193.696 nm 及 188.979 nm 兩個靈敏波段，電漿流量為 15 l/min，使用氣體為超純 Ar、N₂ 及空氣。

3. 反應動力學分析

本實驗利用假一階速率反應式 (pseudo-first order) 來進行反應速率之分析：

$$\frac{dC}{dt} = -k_a C \quad (5)$$

其中 C 是污染物濃度、 k_a 是假一階速率常數(hr^{-1})、 t 是反應時間(hr)，利用濃度對數值 ($\ln C$) 對時間 t 之作圖可求得速率常數。

參、 結果與討論

以奈米級零價鐵金屬降解四氯化碳之結果如圖一所示，超過 99% 之四氯化碳被轉化成其他產物包括氯仿 (40%)、二氯甲烷 (18.7%)、甲烷 (14%) 等。微量之乙烷、乙烯以及乙炔於反應過程中出現，其中僅乙烷 (< 2%) 之生成量較顯著且具累積性，乙炔僅於反應過程中出現。於實驗結束時 (24 小時) 之總碳的質量平衡約為 77%，利用方程式 (5) 得知反應數常數為 0.13 hr^{-1} ($R^2 = 0.98$)。

利用奈米級零價鐵金屬於含有 25 mg/l 之不同成分的重金屬 (As^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+}) 水溶液中，分別進行四氯化碳降解實驗，所得之結果如表一所示。其中五價砷和六價鉻與對照組 (圖一) 相比，不但並未提升其降解速率，當溶液存在六價鉻時，反而抑制了四氯化碳的降解。另一方面，銅離子與鉛離子的存在

則有助於加速還原脫氯反應的進行。此一結果可以零價鐵金屬是否有能力利用重金屬離子形成複合金屬予以解釋。一般而言，零價鐵金屬對重金屬的去除主要以表面吸附、沉澱、共沉澱與氧化還原反應為主(表二)，當重金屬之還原電位較亞鐵還原成零價鐵之還原電位(-0.447V)為低時，就熱力學上而言，重金屬例如五價砷無法於鐵表面形成複合金屬(表一)，因此，其去除機制以表面吸附、沉澱或共沉澱為主而非氧化還原反應。反之，當重金屬之還原電位高於亞鐵還原成零價鐵之還原電位時，還原重金屬離子以形成複合金屬便成為重要之去除機制，此類之污染性重金屬有 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等[8, 11]。以此觀之，鉻與砷無法促進四氯化碳的降解可歸因於還原電位過低，未能與零價鐵形成複合金屬；銅與鉛則是由於相對較高的還原電位，生成銅鐵或鉛鐵複合金屬而加速了還原脫氯反應的進行(表一)。值得一提的是，六價鉻在零價鐵系統中可輕易還原成毒性較低之三價鉻，這是安定化鉻污染的方法之一，然而三價鉻無法再進一步還原成零價鉻[11]。其中，六價鉻的還原是否是造成奈米級零價鐵降解四氯化碳速率降低之原因，需要進一步探討。

由於重金屬砷之去除以吸附與沉澱為主，因此零價鐵金屬對砷之去除存在飽和吸附量[17-19]，換言之，有效吸附面積的大小將是影響應用奈米級鐵金屬需要量與復育成本的重要因子。圖二為利用奈米級零價鐵金屬吸附去除水中五價砷離子之批次實驗結果，並利用 Langmuir 等溫吸附模式來推估其飽和吸附量：

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+aC_e} \quad (6)$$

其中 x 為砷被吸附量(mg)， m 是奈米級零價鐵之重量(g)， C_e 是達吸附平衡後砷之濃度(mg/l)， a 是吸附常數， b 是 Langmuir 飽和吸附量(mg/g)。線性化 Langmuir 等溫吸附方程式後得奈米級零價鐵金屬之飽和吸附量為 38.2 mg-As/g-Fe ($R^2 = 0.98$)，吸附常數為 1.06。由文獻可知，一般零價鐵金屬對砷之飽和吸附量在 0.47-1.15 mg-As/g-Fe 之間[17-19]，因此，使用奈米級零價鐵可顯著提高對砷的吸附量。另一方面，由於奈米級零價鐵的比表面積(約 35 m²/g)為一般零價鐵之 30-60 倍，若考慮比表面積之影響，將吸附容量以比表面積標準化後，得到之單位面積吸附容量的差異便有限，此一結果間接證明五價砷離子之去除為表面吸附或沉澱之結果，表面積越大吸附量越高。

圖三與圖四為探討預先合成之複合金屬與模擬現地條件下生成之複合金屬對四氯化碳降解速率之差異。由表一可知，本研究所選定之四種重金屬中，僅鉛與銅離子可與零價鐵生成複合金屬，因此圖三與圖四分別為使用 25 mg/l 之鉛離子與銅離子對奈米級零價鐵還原脫氯反應的結果。就鉛離子而言，預先合成之奈米級鉛鐵(Pb/Fe)複合金屬降解四氯化碳之結果如圖三(a)所示，氯仿與二氯甲烷為主要之中間產物，甲烷的生成量不及 10%。圖三(b)為模擬現地合成奈米級鉛鐵複合金屬降解四氯化碳之結果，與圖三(a)相似，氯仿與二氯甲烷為主要之中間產物，甲烷的生成量亦不及 10%。

就銅離子而言，預先合成之奈米級銅鐵(Cu/Fe)複合金屬降解四氯化碳後，對甲烷(26%)之生成量明顯較前述鉛離子的影響顯著；氯仿與二氯甲烷之生成量分別各為 15%(圖四(a))。模擬現地合成奈米級銅鐵複合金屬降解四氯化碳之結果，也與圖四(a)相似，甲烷、氯仿與二氯甲烷之生成量分別各為 26%、7%與 11%(圖四(b))。此外，與圖一之實驗結果相似，上述實驗皆有微量之 C2-C3 之碳氫化合物的生成。圖三與圖四的結果顯示，利用預先合成之複合金屬與模擬現地合成之複合金屬對四氯化碳的降解並無顯著差異。

由於現地重金屬污染的濃度通常不高(數十 ppb 至 ppm 範圍)，本研究設計以不同重金屬濃度(25 mg/l 與 2.5 mg/l)探討其對奈米級零價鐵之還原脫氯速率的影響(圖五)，假設重金屬離子完全複合於鐵表面，其所佔之重量比分別為 1%與 0.1%。實驗結果顯示，不論是 1%或 0.1%、預先合成或模擬現地，奈米級複合金屬皆較單獨之奈米級零價鐵金屬在降解四氯化碳時之速率為快。金屬離子的種類與合成方法對降解速率的影響並不顯著，然而，0.1%的複合金屬對四氯化碳的降解速率明顯高於 1%的複合金屬，此一結果暗示複合於鐵表面之元素態重金屬具有催化效果。整體而言，對同時受還原電位較高之重金屬離子(如鉛、銅、鎳等)與含氯有機物污染之地下環境，直接使用奈米級零價鐵進行復育工作，可藉由現地生成複合金屬的優勢，來提升處理效果，應是較符合經濟效益的作法。

肆、 結論

利用奈米級複合金屬(如 Pd/Fe、Ag/Fe)來降解含氯有機化合物，已被證實較不存在催化金屬之奈米級零價鐵金屬的反應速率為高，此一結果顯示在零價鐵金屬表面，鍍上少量催化金屬 (e.g., <1 wt%) 將有助於加速還原脫氯反應之進行。一般常用之催化金屬如鈀 (Pd) 為價格昂貴之稀少金屬，雖可提升反應速率，但也增加整治成本。對於地下環境中同時遭受重金屬與含氯有機化合物之污染的場址，如果污染性之重金屬具有催化金屬之功能，則透過現地污染之金屬離子還原吸附於奈米級零價鐵金屬表面形成奈米級複合金屬，則不但可同時解決重金屬污染問題，更可提升還原脫氯之效率，同時，也節省了整治材質所需之成本。本研究則驗證了此一構想的可行性，批次實驗結果整理說明如下：

- (1) 反應動力學實驗分析顯示，系統中存在還原電位較亞鐵為低之重金屬如 As^{5+} 、 Cr^{6+} ，不會形成複合金屬，因此與單獨之奈米級零價鐵降解四氯化碳相較，反應速率並未提升。
- (2) 奈米級零價鐵金屬對 As^{5+} 之去除存在飽和吸附量，利用 Langmuir 等溫吸附模式求得其飽和吸附量為 38.2 mg-As/g-Fe ($R^2 = 0.98$) 較一般零價鐵金屬對砷之飽和吸附量提高約 30-80 倍。此一結果可歸因於奈米級零價鐵金屬具有相對較高之比表面積所致 (為一般零價鐵之 30-60 倍)。
- (3) 系統中存在還原電位較亞鐵為高之重金屬離子如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等，透過還原反應 ($\text{M}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{M}^0 \downarrow + \text{Fe}^{2+}$) 可形成複合金屬。此類於模擬污染條件下生

成之奈米級複合金屬降解四氯化碳的速率明顯較單獨之奈米級零價鐵為高。

- (4) 於模擬污染條件下生成之奈米級複合金屬與預先合成之奈米級複合金屬，不論使用之重金屬是 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} ，對四氯化碳之降解效果沒有顯著差別，但使用重金屬含量 0.1wt% 者較 1wt% 者之降解速率為快。此一結果顯示，利用現地原有的金屬離子來提升奈米級零價鐵金屬之處理效果（也就是現地合成奈米級複合金屬），不但具可行性，也較具經濟有效性。
- (5) 由於現地重金屬的污染濃度一般而言仍較本研究所操作之範圍為低，探討更低濃度的重金屬離子對含氯有機物去除的影響是有必要的。

誌謝

本研究感謝國科會經費支援（計畫編號：92-2211-E-390-003-），同時對陳建良與蔡郁佳同學支援 ICP 之分析，在此致上最大之謝意。

伍、 參考文獻

1. Gillham, R. W., O'Hannesin, S. F. *Ground Water* **1994**, 32, 958.
2. Vogan, J. L., Focht, R. M., Clark, D. K., Graham, S. L. *J. Haz. Mat.* **1999**, 68, 97.
3. Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennet, T. A., Puls R. W. *J. Contaminant Hydrol.* **2000**, 45, 123.
4. Morrison, S. J., Metzler, D. R., Dwyer, B. P. *J. Contaminant Hydrol.* **2002**, 56, 99.
5. Wang, C. B., Zhang, W. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2154.
6. Lien, H-L., Zhang, W-X. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **2001**, 191, 97.
7. Zhang W-X. *J. Nanoparticle Research* **2003**, 5, 323.
8. Fennelly, J. P., Roberts, A. L. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 32, 1980.
9. Grittini, C., Malcomson, M., Fernando, Q., Korte, N. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2898.
10. Puls, R. W., Blowes, D. W., Gillham, R. W. *J. Haz. Mat.* **1999**, 68, 109.

11. Ponder, S. M., Darab, J. G., Mallouk T. E. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2564.
12. Lide, D. R. Editor-in-chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th. CRC Press, **1993-1994**.
13. Farrell, J., Wang, J., O'Day, P., Conklin, M. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2026.
14. Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., Yarmoff, j. A. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 5455.
15. Melitas, N., Conklin, M., Farrell, J. *Environ Sci Technol.* **2002**, 36, 3188.
16. Su, C., Puls, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5224.
17. Lackovic, J. A., Nikolaidis, N. P., Dobbs, G. M. *Environ. Eng. Sci.* **2000**, 17, 29.
18. Nikolaidis, N. P., Dobbs, G. M., Lackovic, J. A. *Wat. Res.* **2003**, 37, 1417.
19. Su, C., Puls, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1487.

Captions

圖一：奈米級零價鐵金屬降解四氯化碳之反應過程。

Figure 1. Reactions of nanoscale iron particles with carbon tetrachloride.

圖二：五價砷在含 1.25g/l 的奈米級零價鐵金屬水溶液中之等溫吸附情形。實線為以 Langmuir 方程式模擬之等溫吸附曲線，實驗結果以黑色圓點表示。

Figure 2. Isothermal adsorption of arsenate in aqueous systems containing 1.25g/l of nanoscale iron particles. The dark line is the Langmuir isotherm and solid circles represent the experimental data points.

圖三：四氯化碳還原脫氯降解反應之情形。(a)在奈米級Pb/Fe複合金屬(Pb, 1wt%)系統，(b)使用奈米級零價鐵金屬在模擬 25 mg/l 的 Pb^{2+} 污染系統。

Figure 3. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with (a) nanoscale Pb/Fe bimetallic particles (Pb, 1 wt%) and (b) nanoscale iron particles in the presence of 25 mg/l of Pb^{2+} .

圖四：四氯化碳還原脫氯降解反應之情形。(a)在奈米級 Cu/Fe 複合金屬 (Cu, 1wt%) 系統, (b)使用奈米級零價鐵金屬在模擬 25 mg/l 的 Cu^{2+} 污染系統。

Figure 4. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with (a) nanoscale Cu/Fe bimetallic particles (Cu, 1 wt%) and (b) nanoscale iron particles in the presence of 25 mg/l of Cu^{2+} .

圖五：比較不同重金屬(Pb^{2+} 、 Cu^{2+})含量及奈米級複合金屬合成方法對四氯化碳降解速率之影響。(I)、(III)為預先合成之奈米級複合金屬；(II)、(IV)為模擬現地重金屬污染而形成之奈米級複合金屬。

Figure 5. Comparison of both different heavy metal contents (Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) and synthetic methods of nanoscale bimetallic particles for degradation of carbon tetrachloride. (I) and (III) indicate nanoscale bimetallic particles were prepared before employed; (II) and (IV) represent nanoscale bimetallic particles were formed during reactions in the presence of heavy metals.

表一：不同重金屬離子的標準還原電位[12]及對奈米級零價鐵金屬降解四氯化碳之影響

Table 1. The standard reduction potential of various heavy metals and its impact on degradation of carbon tetrachloride with nanoscale iron.

表二：零價鐵金屬去除地下水中污染物之可能機制

Table 2. Possible removal processes of contaminants in groundwater with zero-valent iron systems.

表一 不同重金屬離子的標準還原電位[12]及對奈米級零價鐵金屬降解四氯化碳之影響

重金屬離子	化學反應式	標準還原電位 (V)	降解速率常數(hr ⁻¹)
As ⁵⁺	$AsO_4^{3-} + 4H_2O + 5e^- \rightarrow As^0 + 8OH^-$	-1.39	0.14
Cr ⁶⁺	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.232	0.07
	$CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow Cr^0 + 4OH^-$	-1.2	
Pb ²⁺	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	-0.1262	0.16
Cu ²⁺	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+0.3419	0.25
Fe ²⁺	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$ (零價鐵)	-0.447	0.13

表二：零價鐵金屬去除地下水中污染物之可能機制

去除程序	說明	污染物	範例	文獻		
氧化還原反應 (redox reaction)	還原反應	含氯有機物	四氯化碳、三氯乙烯、PCBs	本研究、[5]、[6]		
		無機物	硝酸根	[13]		
		重金屬	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^0 \downarrow$ $Cr^{6+} + 3e^{-} \rightarrow Cr^{3+}$ $As^{5+} + 2e^{-} \rightarrow As^{3+}$ (不顯著) $As^{3+} + 3e^{-} \rightarrow As^0$ (未發現) $As^{3+} \xrightarrow{\text{oxidants}} As^{5+}$ (oxidants = e.g., carbonate green rust, maghemite)	[11] [11] [13-15] [13-15] [16]		
表面吸附(surface adsorption)	透過如表面錯合 (surface complexation) 等之反應將重金屬立體鍵結於礦物或零價金屬表面上。	重金屬	重金屬例如砷吸附於零價鐵金屬或其腐蝕氧化物表面形成表面鍵結的砷。	[14, 15, 17]		
		沉澱作用 (precipitation)	利用成核作用(nucleation)將重金屬以重複的分子單位在固相上生成。	重金屬	Symplesite ($Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$) Realgar (As_4S_4)	[17]
		共沉澱作用 (co-precipitation)	於礦物形成過程中，將重金屬以次要組成份結合於礦物。	重金屬	砷與 Carbonate green rust ($Fe_4(II)Fe_2(III)(OH)_{12}CO_3 \cdot xH_2O$)發生共沉澱。	[18]