

## 成果報告書

### 作品名稱

人在「氟」中、非減不可

**關鍵字：**聚氯化鋁鹼度、氟化鉀、減毒減廢

## 摘要

在乙級化學技術士術科檢定題目「聚氯化鋁中氧化鋁含量及鹼度之測定」中，將對環境及人體較具有危害性的氟化鉀減量及更換試劑成為氯化鉀、草酸鉀、EDTA、三乙醇胺，經實驗發現結果如下：氟化鉀替換成氯化鉀、草酸鉀、EDTA、三乙醇胺都無法順利獲得聚氯化鋁鹼度之測定，目前為止氟離子仍然此時實驗最為有效的遮蔽劑。但經由實驗發現鋁離子決定氟化鉀的劑量；實驗中原本加入 25mL 的 50%氟化鉀可以減量至 1.7mL，可以減少 93.2%的氟化鉀的用量且不影響檢定實驗之結果。此實驗的結果可以讓我們在進行此題目的練習時，應用相同實驗步驟以鋁的含量決定氟化鉀添加的用量，大幅度減少有劇毒的氟化鉀用量，且不影響分析實驗的結果，以達到綠色化學「減廢」及「減毒」的精神。

聚鋁試樣鹼度測定實驗中，添加氟化鉀最少體積之數學式：

$$V(\text{mL}) = \text{Al}_2\text{O}_3\% \times \text{試樣重} \times 2 \times \frac{1}{101.98\text{g/mol}} \times 6 \times \frac{1}{\text{氟化鉀體積莫耳濃度}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

## 壹、研究動機

乙級化學技術士檢定是化工科三年級時重要的專業證照考試之一，攸關專業術科能力的驗證以及技優升學兩件重要的事。所以皆利用非常多的時間進行準備及練習，藥品的接觸時間及實驗後所產生的廢棄溶液也多於其他一、二年級的基礎實驗。在今年度的檢定題目為「聚氯化鋁中氧化鋁含量及鹼度之測定」。

聚合氯化鋁（PACl）簡稱聚鋁，為一種介於  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之間的化合物，其型態分佈中含有大量的  $\text{Al}_{13}$  聚合物，投加入水中後對水解反應有一定的惰性，在相當的時間內與不同的 pH 環境中，可保持其形態不變。然而，此種水解穩定性亦非絕對不變，最終還是會水解轉化並沉澱，但與傳統鋁鹽混凝劑的自發水解相比較，預製備所得的  $\text{Al}_{13}$  在一定時間內保持原有的最佳有效型態，並可立即與膠體顆粒進行作用。由於其分子量較大且所帶正電值較高，因而趨向吸附的能力很強，將會優先結合到顆粒物上，再表面上繼續水解而轉化為膠體物而沉澱。因此可認為此種  $\text{Al}_{13}$  在水溶液中有一定時間內保持其形態而不繼續水解的穩定特性，促使在水處理混凝過程中可發揮更高的電中和及架橋絮凝作用，較傳統鋁鹽混凝劑具有更高的混凝效能，所以常用於工業廢水的處理。

「聚氯化鋁中氧化鋁含量及鹼度之測定」主要是利用 EDTA 鉗合滴定測定聚氯化鋁試樣中氧化鋁的含量，另外再利用酸鹼滴定方式測定其鹼度；而在鹼度測定時先需加入大量的氟離子來遮蔽鋁離子，避免鋁離子干擾酸鹼滴定之結果，可獲得較為準確的鹼度值。此實驗的氟離子來源為高濃度的氟化鉀，氟化鉀（化學式 KF）是氫氟酸的鉀鹽，是除了氟化氫外氟離子的主要來源。它屬於鹼金屬鹵化物，水溶液會腐蝕玻璃，生成可溶的氟矽酸鹽，氟化鉀可提供氟離子。近年研究表明，氟化物對人體的毒作用不侷限於骨與齒。氟是一種原生質毒物，易透過各種組織的細胞壁與原生質結合，具有破壞原生質的作用，氟汙染可以使動、植物中毒，影響農業和牧業生產。而氟離子與酸類反應放出具有腐蝕性、刺激性等更強的氫氟酸，氫氟酸有蝕骨水、白骨酸以及化骨水之稱，其所釋放的氟離子腐蝕力很強會直接穿透組織。接觸到氫氟酸一開始可能不會感到疼痛，且症狀可能會一直到幾個小時後氫氟酸與骨骼中的鈣反應時才會出現。如果不進行處理，可能導致心、肝、腎和神經系統的嚴重損害甚至可能造成致命傷，故又稱化骨水。其重要的特性及危害性整理如下表：

表一：氟化鉀的物理及化學性質表

氟化鉀	相關描述	備註
化學式	KF	

莫耳質量	58.10 g/mol	
外觀	無色晶體	
密度	2.48 g/cm <sup>3</sup>	
熔點	858 °C	
沸點	1505 °C	
溶解性(水)	92 g/100mL (18°C)	百度百科
直接危險性	氟化鉀可提供氟離子，因此具腐蝕性，吸入或吞食均對機體有害，皮膚接觸可能造成嚴重燒傷。在 NFPA704 健康危害程度歸類在等級 3：短時間的暴露可能導致嚴重的暫時性或持續性傷害。	對人體及環境影響極大
間接危險性	在酸性的環境之下： $F^- + H^+ \rightarrow HF$ (氟化氫，俗稱化骨水，更具備化學毒性)	對人體及環境影響極大
聚氯化鋁的鹼度測定實驗中，扮演的角色	$Al^{3+} + 6 F^- \rightarrow AlF_6^{3-}$ or $Al^{3+} + 3 F^- \rightarrow AlF_3(s)$ 提供過量的氟離子跟鋁離子產生安定的氟鋁錯離子或三氟化鋁，避免鋁離子與 OH <sup>-</sup> 形成 $Al(OH)_4^{-1}$ 的錯合物，而干擾鹼度測定實驗之結果。	

資料來源：維基百科

所以我們發現這個實驗大量使用氟化物，相較其他在高中階段的實驗室更具有危害性，因此我們試著研究乙級化學技術士檢定中的聚氯化鋁中氧化鋁含量及鹼度之測定。嘗試降低具有毒性的氟化鉀試劑用量，且有許多資料顯示 Al (III) 的水解物種有許多型態因此降低具有毒性的氟化鉀試劑用量就更加困難。而我們也想嘗試將氟化鉀試劑更換成為較不具有危害性的藥品，是否具有相同的化學反應作用及相同的分析結果？期望可以成功置換或減少氟離子的劑量，可以達到綠色化學「減廢」及「減毒」的宗旨。

## 貳、研究目的

- 一、熟悉聚氯化鋁中氧化鋁含量及鹼度之測定步驟。
- 二、聚氯化鋁試樣中鹼度之測定時減少氟化鉀用量的可能性探討。
- 三、聚氯化鋁試樣中鹼度之測定時置換氟化鉀試劑的可行性探討。

## 參、研究設備及器材

表二：研究設備及器材

項次	名稱	數量	規格
1	離心機	1 台	
2	加熱器	1 個	
3	錶玻璃	2 片	
4	球型吸量管	各 1 個	25mL、30mL、10mL
5	刻度吸量管	各 1 個	5mL、2mL
6	滴定管	1 個	50mL
7	漏斗	1 個	
8	燒杯	4 個	250mL
9	錐形瓶	3 個	
10	pH 計	1 台	
11	磁石	1 個	

表三：藥品清單表

項次	藥品名稱	項次	藥品名稱
1	鹽酸 0.25M	2	乙酸鈉
3	50% NaOH	4	NTA-3Na
5	50% 氟化鉀溶液	6	三乙醇胺
7	0.05M EDTA	8	草酸鉀
9	鋁標準溶液	10	1+12 硝酸
11	乙酸鋅	12	酚酞 (指示劑)
13	二甲酚橙(指示劑)		

## 肆、研究過程與方法

一、聚氯化鋁試樣中鹼度測定之標準步驟（化學乙級術科檢定標準步驟）：

- （一）取 1 g 聚鋁試樣置入 250mL 燒杯中，利用試劑水稀釋至 25mL。
- （二）精取 0.25M HCl 溶液 30.0mL 移入試樣燒杯。
- （三）覆蓋錶玻璃在水浴鍋中加熱 10 分鐘。
- （四）冷卻後，加入 50% KF 溶液 25mL 及 2 滴酚酞指示劑，再以 NaOH 溶液滴定至淡紅色。
- （五）重複上述步驟（一）→（四）做為空白試樣分析數據。
- （六）記錄實驗結果與數據。
- （七）利用實驗數據計算聚鋁試樣中鹼度之含量。

二、氟化鉀用量減量的可能性研究

我們從文獻上找到鋁離子與氟離子的反應式可能為： $\text{Al}^{+3} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_3$  或  $\text{Al}^{+3} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ ，我們可以從這個反應式中知道鋁離子跟氟離子的莫耳數是 1：3 的話會形成  $\text{AlF}_3$  白色沉澱。而離子跟氟離子的莫耳數是 1：6，也就是說一個鋁離子需要 6 個氟離子才能形成安定的錯離子。而我們以聚氯化鋁試樣溶液中鋁離子含有鋁離子的莫耳經過計算後來推測我們大概要加多少氟化鉀才可以達到莫耳數 1：6 甚至只要達到 1：3 就可以完全遮蔽鋁離子，而也可以得到相同的實驗結果。所以我們設計以下的實驗：

- （一）精取 0.1M 鋁標準溶液 10mL，逐次加入約為  $\text{Al}^{3+}$  劑量 1 至 6 倍的氟化鉀劑量。
- （二）將溶液倒入離心管放進離心機中，離心 2 分鐘，取上層澄清液繼續加入氟化鉀，直到不再混濁為止，記錄氟化鉀加入之用量。
- （三）適量精取聚氯化鋁試樣（已確定鋁含量之試樣），重複上述步驟，記錄氟化鉀加入之用量。
- （四）依聚氯化鋁試樣中鹼度測定之步驟，加入適量之氟化鉀劑量，進行鹼度測定之實驗，記錄實驗結果與數據。
- （五）利用實驗數據計算聚鋁試樣中鹼度之含量，並與標準步驟分析比較。

三、置換氟化鉀試劑的可行性研究

從相關的文獻資料中發現氟化鉀這個藥品具有很高的危害性，所以我們除了考慮氟化鉀的用量減少外，更換氟化鉀的可行性的研究更顯重要，例如：像 EDTA 這種專門抓金屬離子的配位基是否可以與氟化鉀類似的功能。之後我們從資料中知道鋁離子的半徑太小，而這個

原因可能會造成有些配位基無法發揮原本的功能，但氟離子的大小剛好可以當鋁離子的配位基。但同時我們也發現幾個可能可以替換氟離子的配位基，例如：草酸根等等也有一些藥品可以讓我們試試看是否可以替換氟化鉀，例如：草酸鉀、氯化鉀、三乙醇胺、NTA-3Na。當然我們也決定用 EDTA 來試試看是否可以替換氟化鉀。

- (一) 取 1 g 聚鋁試樣置入 250mL 燒杯中，利用試劑水稀釋至 25mL。
- (二) 精取 0.25M HCl 溶液 30.0mL 移入試樣燒杯。
- (三) 覆蓋錶玻璃在水浴鍋中加熱 10 分鐘。
- (四) 冷卻後，加入適量及適當的試劑及 2 滴酚酞指示劑，再以 NaOH 溶液滴定至淡紅色。
- (五) 重複上述步驟（一）→（四）做為空白試樣分析數據。
- (六) 記錄實驗結果與數據。
- (七) 利用實驗數據計算聚鋁試樣中鹼度之含量。

## 伍、研究結果與討論

一、聚氯化鋁試樣中鹼度測定之標準步驟（化學乙級術科檢定標準步驟）分析試樣結果如下，我們之後所有的分析數據皆以此數據為標準依據。

表四：聚鋁試樣氧化鋁及鹼度含量實驗結果表

試樣氧化鋁含量（%）	試樣中鹼度（%）
10.24	45.20

二、聚氯化鋁試樣鹼度測定實驗中氟化鉀減量之探討

從研究過程與方法中的第二項指出，氟離子的劑量應由鋁離子含量決定，因而我們以分析化學陽離子分析實驗的技巧用來找尋鋁離子與氟離子之間的關係，實驗結果如下：

表五：鋁離子與氟離子反應狀況表

項次	鋁離子劑量 (mmol)	氟化鉀劑量 (mmol)	$Al^{+3}$ 與 $F^-$ 混合	混合後離心 再加入 KF	備註
1	1	2	混濁	混濁	$Al^{+3} : F = 1 : 2$
2	1	3	混濁	混濁	$Al^{+3} : F = 1 : 3$
3	1	6	混濁	澄清	$Al^{+3} : F = 1 : 6$
4	1	8	混濁	澄清	$Al^{+3} : F = 1 : 8$
※鋁離子以硝酸鋁試藥配置(0.1M 硝酸鋁溶液 每次取 10mL)					

由表五可得知，氟離子的劑量約為鋁離子 6 倍時即可完全反應，有可能形成  $K_3AlF_6$  的固體沉澱，水中可能已無鋁離子存在。



表六：聚鋁試樣溶液與氟離子反應狀況表

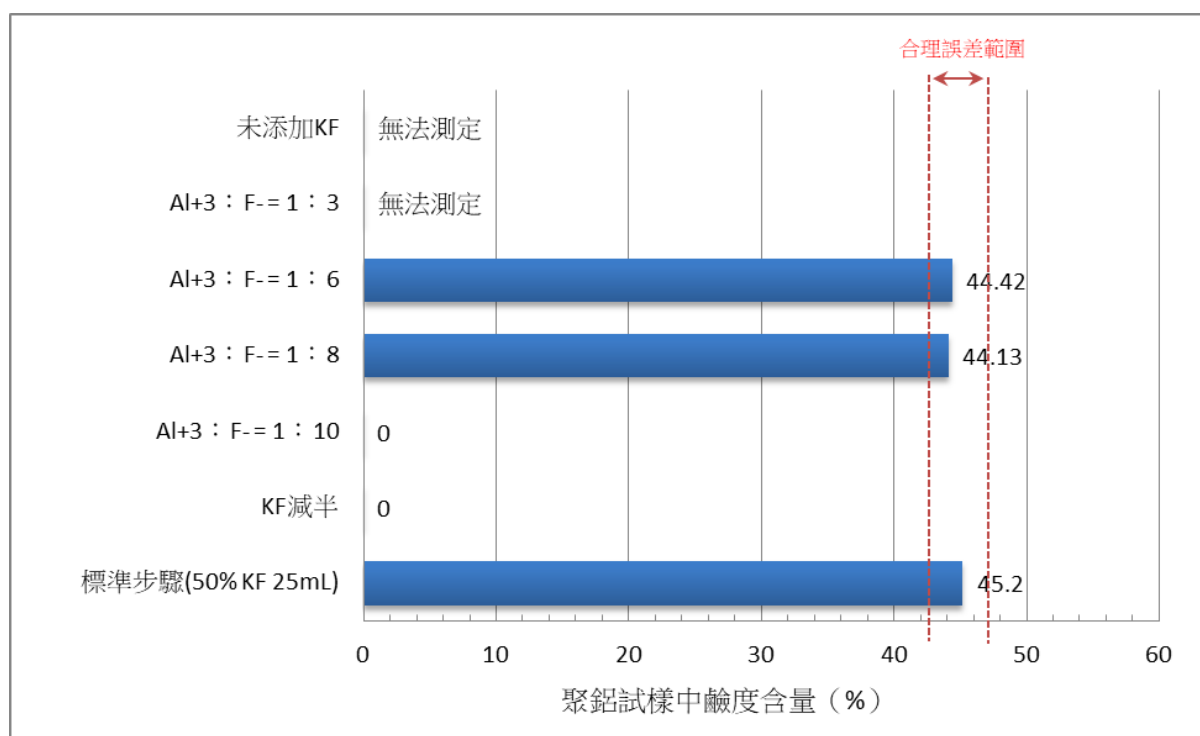
項次	聚鋁試樣 ( $\text{Al}^{+3}$ mmol)	氟化鉀劑量 (mmol)	$\text{Al}^{+3}$ 與 F <sup>-</sup> 混合	混合後離心 再加入 KF	備註
1	2.418	4.836	混濁	混濁	$\text{Al}^{+3} : \text{F} = 1 : 3$
2	2.418	14.508	混濁	澄清	$\text{Al}^{+3} : \text{F} = 1 : 6$
3	2.418	19.344	混濁	澄清	$\text{Al}^{+3} : \text{F} = 1 : 8$
※鋁離子由聚鋁試樣以檢定方式測定					

由表六亦可清楚得知，鋁離子與氟離子的比率約為 1：6，水中已無鋁離子存在，因而我們可以大膽假設氟化鉀的用量不需 50% 25mL 這麼多，應有減量的空間。因此我們就利用上述結果將氟化鉀減少至預估的劑量進行鹼度測定的實驗。

表七：氟化鉀減量聚鋁鹼度測定結果表

$\text{Al}^{+3} : \text{F}^{-}$ (mol 比)	50% 氟化鉀 (mL)	空白試樣 (水)	試樣溶液	鹼度 (%)	相對 誤差 (%)	備註
		NaOH 滴定 體積 (mL)	NaOH 滴定 體積 (mL)			
標準步驟	25	25.20	12.40	45.20	--	參考值
KF 減半	12.5					
1 : 10						
1 : 8	2.30	29.25	16.05	44.13	2.37	
1 : 6	1.70	29.20	15.90	44.42	1.73	
1 : 3	0.84	28.33	30.03	X	X	無法測定
1 : 0	0	31.90	59.20	X	X	無法測定

※聚鋁試樣中鋁離子的含量由表四計算得知



圖一：聚鋁試樣鹼度測定中氟化鉀減量數據結果圖

我們可以從表七與圖一可以得知聚鋁試樣鹼度的測定中，氟化鉀的添加劑量可以由鋁離子的劑量決定，當我們將氟化鉀減量至鋁離子的劑量的 6 倍時，其實驗與未減量的結果相近，因此我們推測氟化鉀與鋁離子可形成穩定的  $K_3AlF_6$  固體沉澱，所以僅需 6 倍的用量劑可完全避免鋁離子干擾鹼度滴定的分析。以本實驗而言，聚鋁試樣的氧化鋁含量為 10.24%，氟化鉀每人每次用量為 12.5g (50% 25mL)，可以將用量減少至 0.85g (50% 1.7mL)，即可獲得接近的試樣鹼度結果，大幅減少 93.2% 的氟化鉀用量，也減少氟化物廢液的產生。若將此減量結果應用至全國化學乙級技術士檢定上，每年一定可以減少可觀數量的氟化鉀用量，完成綠色化學減毒減量的目標。

氟化鉀添加劑量可以由下列數學式計算，並依計算結果加入此檢定的試驗中，能不影響實驗結果且快速得知添加氟化鉀之劑量。

聚鋁試樣鹼度測定中氟化鉀添加劑量為 V mL (高濃度的氟化鉀溶液)

$$V(\text{mL}) = \text{Al}_2\text{O}_3\% \times \text{試樣重} \times 2 \times \frac{1}{101.98\text{g/mol}} \times 6 \times \frac{1}{\text{氟化鉀體積莫耳濃度}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

### 三、替換氟化鉀（遮蔽鋁離子）可能性之探討

利用與鋁離子可形成穩定錯合物的配位基，如：氟離子、草酸根離子、三乙醇胺及 EDTA 等配位基，當作遮蔽劑進行替換實驗分析，其結果數據如下：

表八：更換氟化鉀(遮蔽劑)進行鹼度測定分析之結果表

項次	遮蔽劑	空白試樣 (水)	試樣溶液	鹼度體積值 (mL) (空白滴定體積－試樣滴定體積)	相對 誤差 (%)	備註
		NaOH 滴定 體積 (mL)	NaOH 滴定 體積 (mL)			
1	F <sup>-</sup>	33.25	22.95	10.30	X	參考值
2	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	26.10	39.70	X	X	
3	EDTA	51.90	49.10	2.80	88.14%	
4	TEA	26.50	57.00	X	X	
5	NTA-3Na	16.80	27.50	X	X	

從表八可以看出除了氟離子之外其餘的遮蔽劑無法獲得有效鹼度測定的結果，我們推測的原因主要有二點：

- （一）遮蔽劑與鋁離子結合能力小於 OH<sup>-</sup>，這些遮蔽劑無法有效遮蔽鋁離子。
- （二）遮蔽劑的溶解度不佳，未能完全形成鋁錯合物離子。

就目前看來仍以氟離子為最佳的鋁離子遮蔽劑，因此在替換氟化鉀的試劑，仍有改良進步的空間。但可以大幅減少氟化鉀用量，仍然符合綠色化學的精神。

## 陸、結論

一、除了氟離子之外其餘的遮蔽劑無法獲得有效鹼度測定的結果，目前看來仍以氟離子為最佳的鋁離子遮蔽劑，因此在替換氟化鉀的試劑，仍有改良進步的空間。但可以大幅減少氟化鉀用量，仍然符合綠色化學的精神。

二、從聚氯化鋁試樣鹼度測定實驗中氟化鉀減量之探討中，氟化鉀提供氟離子只要足夠與鋁離子形成錯合物，即可不影響鹼度測定的結果。以本實驗為例，50%氟化鉀 25mL 可以減量至 1.7mL，達到減少 93.2%的氟化鉀用量。

三、鋁離子的含量決定氟化鉀的用量，鋁離子與氟化鉀可形成  $K_3AlF_6$  固體沉澱，反應式為

$$Al^{+3} + 6KF \rightarrow K_3AlF_{6(s)} \downarrow + 3K^+$$

因此鋁離子與氟化鉀最佳及最少量的遮蔽比率為 1：6。

四、氟化鉀添加劑量可以由下列數學式計算，並依計算結果加入此檢定的試驗中，能不影響實驗結果且快速得知添加氟化鉀之劑量。

聚鋁試樣鹼度測定中氟化鉀添加劑量為 V mL（高濃度的氟化鉀溶液）

$$V(\text{mL}) = Al_2O_3\% \times \text{試樣重} \times 2 \times \frac{1}{101.98\text{g/mol}} \times 6 \times \frac{1}{\text{氟化鉀體積莫耳濃度}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

## 柒、參考資料

- 一、編輯：謝一榮（2016）。化學乙級學術科必勝秘笈修訂版二版。臺北市：台科大。
- 二、維基百科－氟化鉀。2017 年 11 月 23 日，取自  
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%9F%E5%8C%96%E9%92%BE>
- 三、維基百科－氫氟酸。2017 年 11 月 23 日，取自  
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%A2%E6%B0%9F%E9%85%B8>
- 四、為什麼用氟化鉀來遮蔽鋁離子（2011）。2017 年 11 月 23 日，取自  
<https://zhidao.baidu.com/question/214501395.html>
- 五、何謂氫氟酸對人體的傷害（2009）。2017 年 11 月 23 日，取自
- 六、維基百科－配體。2017 年 11 月 23 日，取自  
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%85%8D%E9%AB%94>
- 七、維基百科－草酸鈉。2017 年 11 月 23 日，取自  
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%8D%89%E9%85%B8%E9%88%89>
- 八、林志麟（2007）。聚氯化鋁水解物種之混凝行為：膠體去穩定機制及膠羽形成分析。交大環工所，博士論文。
- 九、黃志彬（2015）。自來水廠混凝操作效能提昇以降低清水殘餘鋁之研究。交大環工所，研究計畫。