

嘉南藥理科技大學 95 年專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEE9509

計畫名稱：二價金屬離子對奈米級零價金屬還原處理硝酸鹽之影響

執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

整合型計畫

個別型計畫

計畫總主持人：

計畫主持人：蔡利局

子計畫主持人：



執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國 96 年 2 月 28 日

摘 要

本研究目的在於利用自行合成之二種奈米級零價金屬還原去除水中之硝酸鹽，並在不同起始 pH 值下，探討溶液中含有 Fe^{2+} 與 Cu^{2+} 時對於零價金屬還原去除硝酸鹽之影響。經實驗後發現奈米級的零價鎳對於水中之硝酸鹽並無去除效果，所以後續實驗主要以奈米級零價鐵進行探討。控制起始的 pH 值，並添加 Fe^{2+} 與 Cu^{2+} 於零價鐵去除硝酸鹽的溶液中時，發現在起始 pH 值為 2 的情況下，添加 1.0mM 的 Cu^{2+} 時，硝酸鹽有最佳的去除效果。 Cu^{2+} 會較顯著增加硝酸鹽之還原去除效果可能是由於 Cu^{2+} 在鐵金屬表面被還原 Cu^0 或 Cu^+ ，進而成為催化劑促進零價鐵還原能力。

關鍵詞：奈米級、零價鐵、二價金屬離子、硝酸鹽

ABSTRACT

The aim of this study is to explore the effect of different metal ions (such as Fe^{2+} and Cu^{2+}) on the reduction of nitrate by nanoscale zero-valent iron under various initial solution pH. Results indicate that nanoscale iron showed high reducing potential on nitrate whereas nanoscale nickel had no efficiency on the removal of nitrate. Under the condition of initial solution pH=2, additional dosing of Cu^{2+} could enhance the removal of nitrate more than Fe^{2+} , which might be due to the generation of Cu^+ or Cu^0 reduced from Cu^{2+} on the surface of iron by Fe^0 . Cu^+ or Cu^0 could catalyze the reduction potential of Fe^0 .

Key words: nanoscale, zero-valent iron, divalent metal ion, nitrate

前 言

地下水形成主要是由雨水、河川、湖泊的水滲透到土壤中，在地表下形成一個飽和層，而在這飽和層中所含的水即為地下水。地下水可說是一個優良的天然水庫，並為枯水期或乾早期的主要補充水源，其水質優良，通常地下水抽取後只需經過簡單的過濾消毒就可以供水。然而伴隨著科技的發展，許多的污染物常常被有意或無意的排放出來，不僅會影響到我們的生存環境，更是引起身體健康的危害，因此為避免地下水污染而影響到飲用水的品質，減少地下水污染及保護地下水資源實為一個重要的議題。

硝酸鹽(NO_3^-)為常見的地下水污染物之一，其主要污染來源有三：(1)農業利用科學的方法種植藉以提高作物的產率和土地的利用率，因此必需大量使用肥料以及農藥；(2)畜牧業以大規模集中養殖的方式來減少土地的使用，使得單位面積產生大量的排泄物，增加環境的負荷；(3)工業廢水及民生污水大多未經過處理便直接排入河川中。

近年來有關水中硝酸鹽的去除已經有許多的技術被發表，其中零價金屬已經

被逐漸運用於廢水或是地下水之有機污染物、氧化態的金屬離子或是硝酸鹽類的去除。此外，透水性反應牆也被應用來現地處理地下水污染物，為一種經濟又實用的整治技術。但其遭遇幾個重要的問題：(1)金屬因為表面鈍化而減少活性，(2)於較深的地下不易做金屬牆。為解決上述的問題，在本研究中將使用比表面積較大，活性較高之奈米級的零價金屬做為硝酸鹽去除還原反應的材料，探討有關硝酸鹽的去除效率及影響。

有關奈米級金屬製備的方法也不斷的被創新研發，但一般而言可以分為化學及物理兩大類。

(1)物理法製程其前後其化學組成並沒有改變，是利用機械的外力將固體細微化，如氣相冷凝法、物理粉碎法、機械球磨法等。

(2)化學法主要是藉由控制化學反應，以產生奈米粒子，如氣相沈積法、沈澱法、水熱合成法、溶膠凝膠法、微乳液法、電化學法及化學還原法等。

在上述許多的合成法中其中以化學還原法，最常於實驗中被利用，因其所需的成本以及人力、設備的花費比較低廉，而本研究中亦是利用此法取得奈米級金屬材料。

文獻^(1,2)中也提到奈米零價金屬的優勢為：(1)高的表面積。表面積的增加代表反應活性位置的增加，由此可顯著提高反應的活性；(2)減少毒性副產物的生成。利用奈米級零價鐵金屬可顯著降低還原脫氯反應過程中毒性中間產物之生成，特別是當存在催化金屬如鈀(palladium)之奈米複合金屬時，其效果特別顯著；(3)操作的機動與便利性。

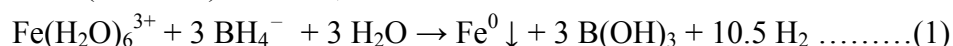
本研究目的在於探討自行合成之二種奈米級零價金屬對於去除水中硝酸鹽的影響，並在溶液中添加不同濃度之金屬離子(Fe^{2+} 及 Cu^{2+})，及調整溶液於不同起始pH值的情況下，藉此探討硝酸鹽去除的效果。

材料與方法

一. 奈米級零價金屬的製備及特性分析：

1. 奈米級零價鐵：

依參考文獻中的合成方法^(1,3,4,5)，將 0.045 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液及 0.2M NaBH_4 水溶液以體積比 1：1 的比例混合(反應式如下)，並均勻攪拌，經固液分離後將固體高溫乾燥，而在乾燥過程中通入高純度的氮氣減少其氧化。乾燥後之奈米級鐵粉分別以比表面積分析儀(BET)與場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)進行分析。



2. 奈米級零價鎳：

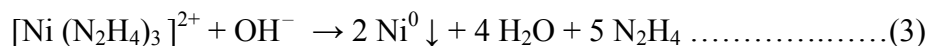
依參考文獻的合成方法⁽⁶⁾，配製 0.05 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 溶液 200mL，並以 Na_2CO_3 將此溶液 pH 值調於 10-12 之間並控制溫度於 85—95 °C，並於溶液中添加 10.03 M 之聯氨 10 mL，以及 0.4 % AgNO_3 作為成核劑，經固

液分離後真空烘乾，並進行分析。其反應主要分成兩個部分，其反應式為：

(1) 聯氨和鎳原子反應



(2) $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ 和氫氧根離子反應



二. 操作方法：

本研究以批次試驗進行，操作步驟如下：

1. 秤取 0.3618g 經隔夜烘乾後之 KNO_3 ，溶於二次水中並定量到 1L，可得含 50mg/L 硝酸鹽氮之溶液。並依實驗設計分別配置 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 濃度為 0.1 與 1.0 mM，並調整起始溶液之 pH 值為 2。
2. 於數個 30mL 的棕色反應瓶中注入 25mL 所調配之硝酸鹽氮水樣，隨後添加 0.05g 自行合成之二種奈米級金屬，並將棕色反應瓶固定在震盪器中(轉速 30 rpm)，在常溫下進行試驗。
3. 分別於反應時間 0min、10min、20min、30min、40min、50min 及 60min 時進行採樣，採樣後之水樣經過 0.22 μm 濾紙過濾後，分別測其硝酸鹽氮濃度、氨氮濃度、pH 值及 ORP 值。其中硝酸鹽氮與氨氮分別以環保署公告之標準方法測定^(7,8)。

結果與討論

一、合成奈米級金屬之特性

本研究自行合成的奈米級零價鐵其比表面積經過測定後為 $74.68 \pm 1.73 \text{m}^2/\text{g}$ ，並藉由場放射電子顯微鏡(FE-SEM)進行觀察，由所得影像(如圖 1 所示)可以明顯看出，鐵粒子均呈現球型且緊密排列，經量測後其粒徑均小於 100nm，遠較於一般市售之商用鐵粉粒徑小。

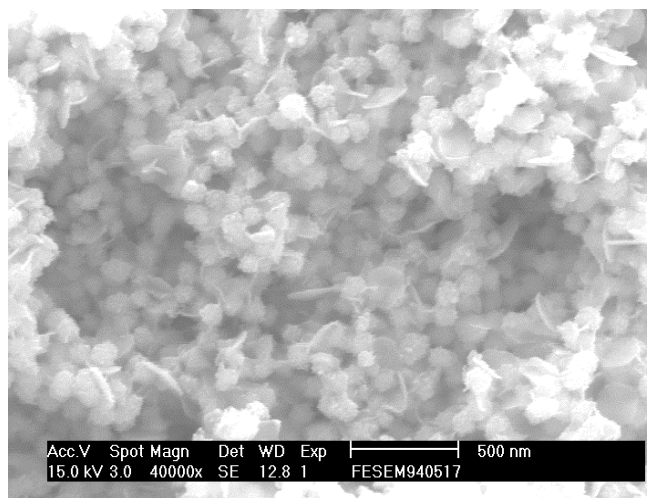


圖 1 自行合成奈米級零價鐵鐵放大 40000 倍之 FE-SEM 影像

自行合成之奈米級零價鎳其比表面積經過測定後為 $30.53 \pm 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且經 FE-SEM 觀察(如圖 2 所示)後，其粒徑均小於 100nm。

二、利用自行合成之奈米級零價金屬，對於硝酸鹽之還原處理之影響

在未控制起始 pH 值情況下，分別添加自行合成之奈米級鐵及奈米級鎳比較其對硝酸鹽還原之影響，如圖 3 所示。由圖中發現在經過六小時的反應後，奈米級零價鐵對硝酸鹽有 50% 的去除效果；而奈米級鎳在未控制起始 pH 值的情況下，對於硝酸鹽並沒有明顯的去除的效果。

在許多文獻^(9, 10, 11, 12)中指出，利用零價金屬處理污染物時在酸性條件下，會有較好的去除效果。因此，另外控制起始 pH 值為 2.0，比較奈米級鐵、鎳對硝酸鹽去除之效果。由圖 3 中顯示，調整起始 pH 值為 2.0 後，奈米級零價鐵去除硝酸鹽的效果大大的提升，反應 4 個小時後硝酸鹽即可被完全的去除。而奈米級零價鎳在控制起始 pH 值為 2.0 的情況下，對於硝酸鹽還是沒有去除的效果。

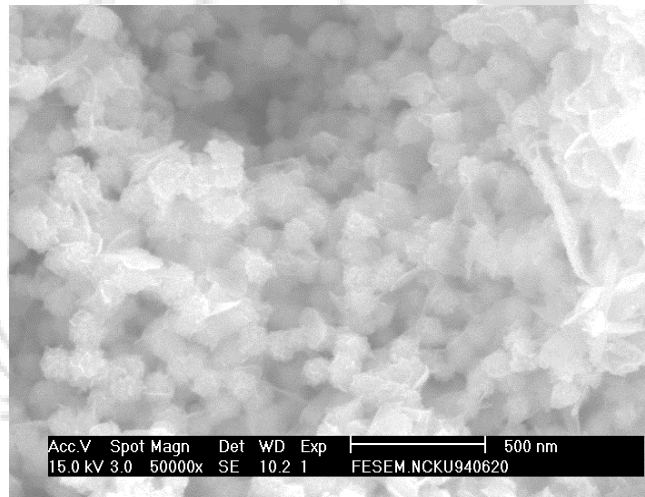


圖 2 自行合成奈米級零價鎳放大 50000 倍之 FE-SEM 影像

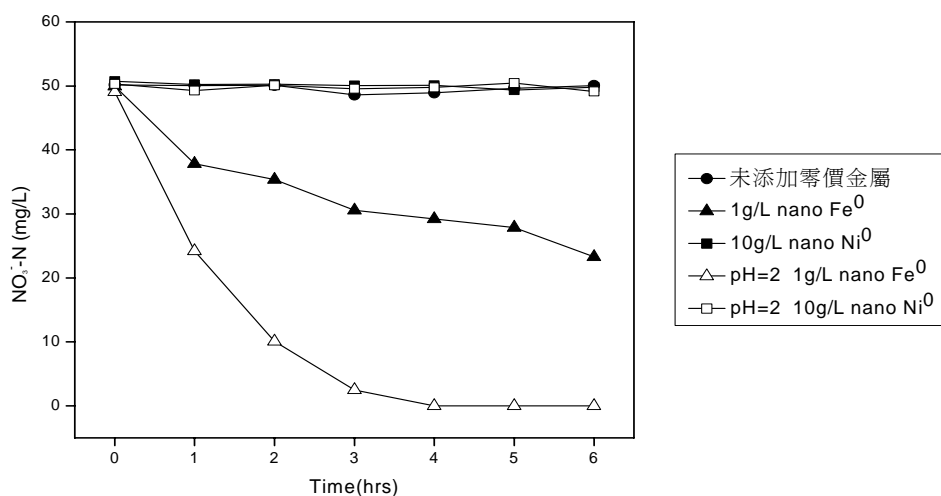


圖 3 分別添加奈米鐵與奈米鎳時， NO_3^- -N 隨時間之變化

綜合以上結果發現，自行合成之奈米級零價鐵，不論起始在酸性(pH 值=2.0)或未控制 pH 值的情況下，其對硝酸鹽均沒有任何的去除效果，因此在後面的實驗中將以自行合成之奈米級零價鐵在不同影響因素下探討其對硝酸鹽之去除效果。

三、不控制起始 pH 值情況下，添加 Fe²⁺ 與 Cu²⁺ 對於奈米級零價鐵還原處理硝酸鹽之影響

(1) 添加 Fe²⁺

在未控制起始 pH 值的情況下，添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Fe²⁺，其對奈米級零價鐵去除硝酸鹽之影響，如圖 4 所示。由圖中發現隨著 Fe²⁺ 添加濃度的增加，去除的 NO₃⁻-N 的效果越好。當添加 1.0mM 之 Fe²⁺ 可使 NO₃⁻-N 在 60 分鐘內被去除 94%，而添加 0.1mM Fe²⁺ 至反應結束只有 84% 的去除效果，未添加 Fe²⁺ 的去除效果更差只有 74% 的去除效果，顯示添加 Fe²⁺ 可以提高奈米級零價鐵對硝酸鹽之去除效率。

曾迪華等⁽¹³⁾的研究中，使用商用的鐵粉去除 TCE 時發現，添加 Fe²⁺ 能增加商用鐵粉對 TCE 的去氯效果；而未添加 Fe²⁺ 時，商用的鐵粉對 TCE 幾乎是沒有去氯的效果。上述之文獻結果和本研究結果一致，雖然其污染物不同，但 Fe²⁺ 皆能增加零價鐵對污染物之去除效果。而 Fe²⁺ 可以增加零價鐵對硝酸鹽處理能力可能是由於 Fe²⁺ 和零價鐵共同參與反應(如式 4 所示)。此外，Hung et al. ⁽¹⁴⁾ 則指出，溶液中如只有 Fe²⁺ 存在，並不會與硝酸鹽進行還原反應。

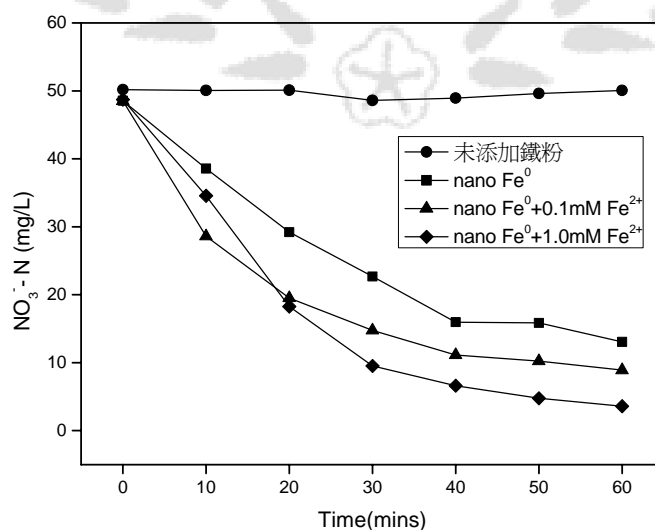
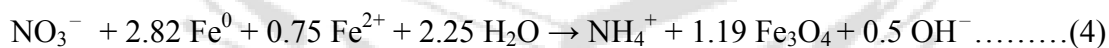


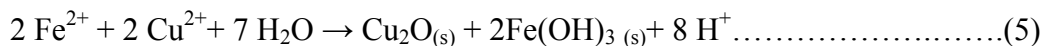
圖 4 未控制起始 pH 值下，添加 Fe²⁺ 對 NO₃⁻-N 隨時間變化之影響

(2) 添加 Cu²⁺

在未控制起始 pH 值的情況下，分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Cu²⁺，其對奈

米級零價鐵去除硝酸鹽之影響，如圖 5 所示。由圖中可發現添加 Cu^{2+} 可以提高奈米零價鐵對硝酸鹽之去除效率。當添加 1.0mM 之 Cu^{2+} 可使 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 在 40 分鐘內完全去，比添加 0.1mM Cu^{2+} (60 分鐘去除 88%) 或是未添 Cu^{2+} (60 分鐘去除 74% 去除) 時，對硝酸鹽有較好的還原效率。

Maithreepala and Doong⁽¹⁵⁾ 指出，利用綠銹(green rust)去除氯甲烷和氯乙烯的反應中，如添加 Cu^{2+} ，可以增加去氯的效果。而本研究之結果和上述文獻相符合，雖然文獻中並非利用零價鐵金屬去除，且污染物亦不同。但是，添加 Cu^{2+} 可以增加去除效果是一致的。而 Cu^{2+} 會增加去除效果可能是由於 Cu^{2+} 在鐵金屬表面被還原 Cu^0 或 Cu^+ 進而成為催化劑促進零價鐵還原能力。反應式如下：



四、控制起始 pH 值為 2 之情況下，添加 Fe^{2+} 與 Cu^{2+} 對於奈米級零價鐵還原處理硝酸鹽之影響

(1) 添加 Fe^{2+}

在控制起始 pH 值為 2 的情況下，分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Fe^{2+} ，其對奈米級零價鐵去除硝酸鹽之影響，如圖 6 所示。由圖中可發現添加 Fe^{2+} 僅可以稍微增加奈米級零價鐵對硝酸鹽之去除效果，增加的效果不不明顯。由此可知，在酸性條件下添加奈米級的零價鐵，已經能有效去除硝酸鹽，而 Fe^{2+} 的添加的有無，在此條件下對於奈米級零價鐵去除硝酸鹽的影響並不大，均可以在反應 40 分鐘後達到百分之百的去除效果。

Yang and Lee⁽³⁾ 指出，在低起始 pH 值情形下，奈米級零價鐵粉對於硝酸鹽有較好的去除效果。於 100mg/L 之硝酸鹽污染物中添加 2g/L 之奈米級零價鐵，在起始 pH 值為 2、3、4 的情況下，反應 30 分鐘後即可將硝酸鹽完全的去除；

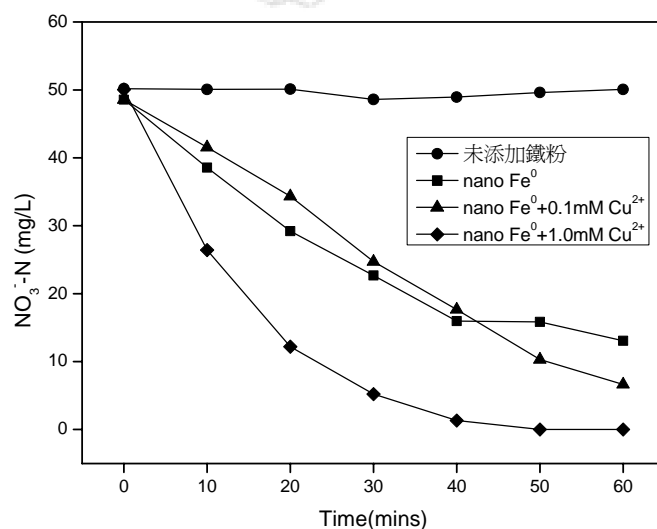


圖 5 未控制起始 pH 值下，添加 Cu^{2+} 對 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 隨時間變化之影響

而在起始 pH 值為 5 的情況下，於反應 1 個小時後僅去除 80% 的硝酸鹽。由此可見在奈米級零價鐵去除硝酸鹽的系統中，在起始 pH 值較低的情況下有較佳的去除效果。

(2) 添加 Cu^{2+}

在控制起始 pH 值為 2 的情況下，分別添加 0.1mM 及 1.0mM 之 Cu^{2+} ，其對奈米級零價鐵去除硝酸鹽之影響，如圖 7 所示。圖中顯示添加 Cu^{2+} 會增加奈米級零價鐵對硝酸鹽之去除效果，且隨 Cu^{2+} 濃度增加，硝酸鹽的去除效果則越好。在添加 1.0mM Cu^{2+} 時，硝酸鹽在 10 分鐘就被奈米級零價鐵完全去除，而添加 0.1mM Cu^{2+} 大約需要 20 分鐘、未添加 Cu^{2+} 則需要 30 分鐘奈米級零價鐵才能將硝酸鹽完全的去除。

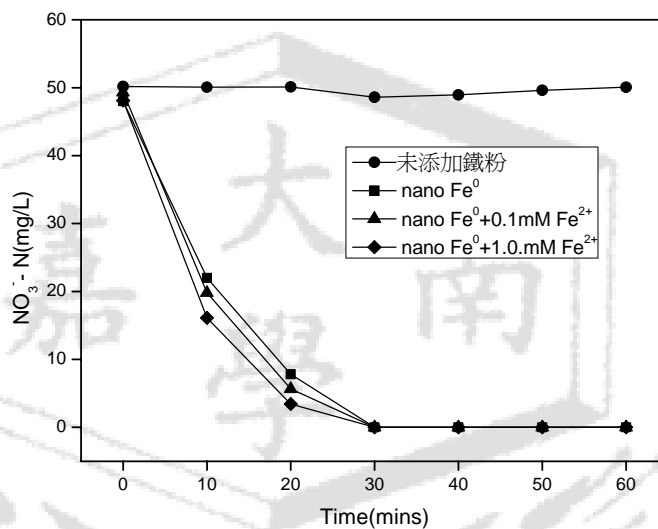


圖 6 控制起始 pH 值為 2.0 及添加 Fe^{2+} 的情況下，溶液中 NO_3^- -N 隨時間之變化

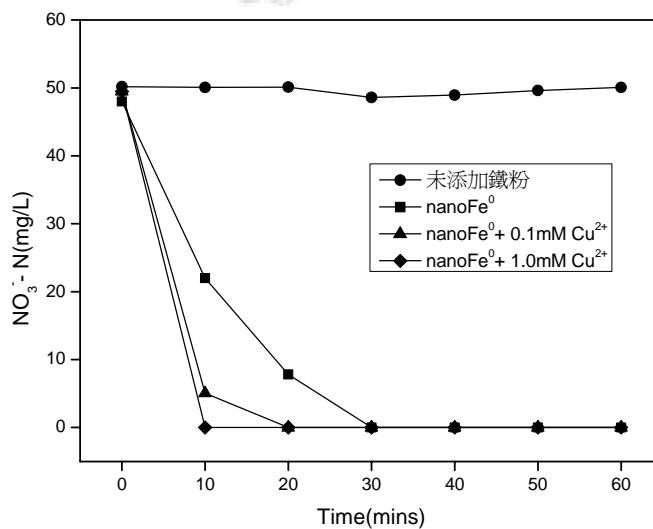


圖 7 控制起始 pH 值為 2、添加 Cu^{2+} 的情況下，溶液中 NO_3^- -N 隨時間之變化圖
在起始為酸性的環境確實能增加奈米級零價鐵去除硝酸鹽的效果，並且添

加 Cu^{2+} 後更明顯的縮短了所需的反應時間。並且與添加 Fe^{2+} 的作比較，添加 Cu^{2+} 對於奈米級零價鐵去除硝酸鹽的效果，較添加 Fe^{2+} 於奈米級零價鐵去除硝酸鹽中的效果好。

五、反應中氮之質量平衡

在不同起始 pH 值情況下，溶液中含氮物種之含量如圖 8 及 9 所示。圖 8 為未控制起始 pH 值；圖 9 為控制起始 pH 值為 2 的情況下。並由表 1 可以發現，氮平衡的部分大約介於 70-90% 之間，由此可見氮氣為大部分的最終產物。而氮平衡率不佳的可能原因，在未控制起始 pH 值的情況下，反應後 pH 值均超過 9.0 以上，氮易以氨氣(NH_3)、氮氣(N_2)或一氧化氮(NO)等氣體形態逸失(如式 6-9 所示)；於控制起始 pH 值為 2 的情況下，反應後其 pH 值約在 5-6 之間，氮則可能僅以氮氣或一氧化氮形態逸失，或是以其他氮化物的方式存在。在 Westerhoff and James⁽¹⁶⁾ 指出氮質量平衡不足可能原因：(1) 在高 pH 值 ($\text{pH} > 9$) 時，氮氣會逸失 (2) 銨離子或硝酸鹽吸附在鐵氧化物上 (3) 氮氣或一氧化氮未監控。

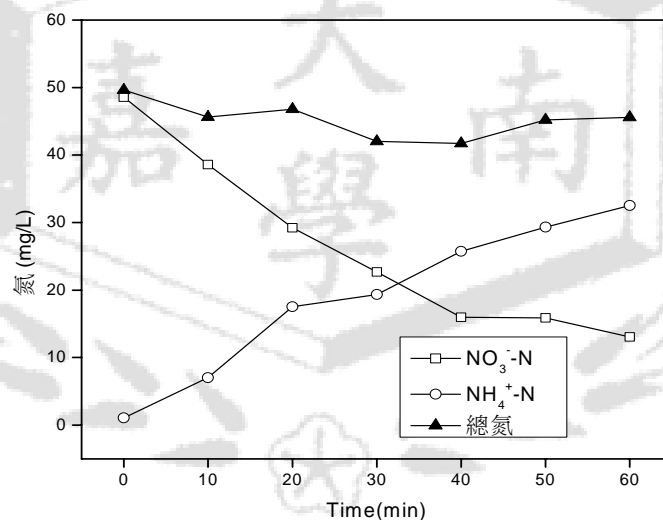


圖 8 在未控制起始 pH 值下，溶液中含氮物種之含量隨時間之變化圖。

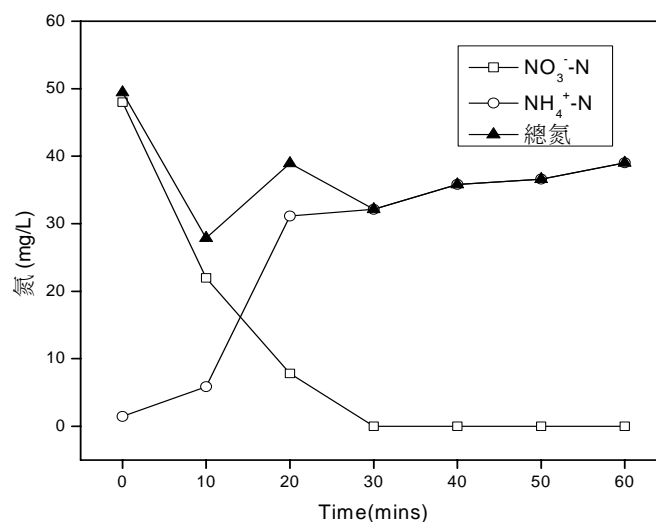


圖 9 在起始 pH 值為 2.0 的情況下，溶液中含氮物種之含量隨時間之變化圖。

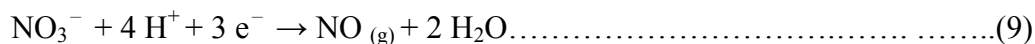
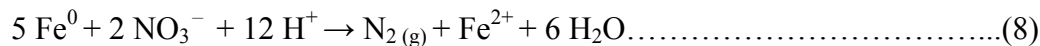
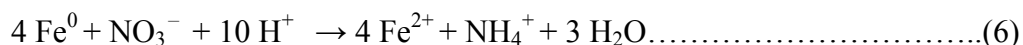
此外，Chen et al. ⁽⁹⁾ 指出，當系統最終 pH=8.5，其氮物種(包括硝酸鹽，亞硝酸鹽，銨離子)回收率接近 100%，而最終 pH 若為 6 左右回收率約 60%，而在最終 pH 若為 5.0 及 4.0，其回收率皆小於 45%，由此可知氮物種回收率隨 pH 值降低而減少，可能由於在低 pH 值的情況下產生其他未監控的含氮物種，例如 N₂，NO，N₂O，N₂H₄。而本研究除了對氮氮進行分析外，並未對其他含氮之產物進行監控(分析之困難度太高)，這可能是導致氮質量的平衡無法達到 100% 的主要原因。

表1 各種控制條件下氮之平衡

| 試程編號 | 起始 pH 值 | 添加離子 | 氮的平衡 ^b (%) |
|----------------|---------|------------------------|-----------------------|
| 1 ^a | 未控制 | 無 | 99.70 |
| 2 | 未控制 | 無 | 91.12 |
| 3 | 未控制 | 0.1mM Fe ²⁺ | 86.92 |
| 4 | 未控制 | 1.0mM Fe ²⁺ | 87.11 |
| 5 | 未控制 | 0.1mM Cu ²⁺ | 79.44 |
| 6 | 未控制 | 1.0mM Cu ²⁺ | 75.62 |
| 7 | 2.0 | 無 | 78.86 |
| 8 | 2.0 | 0.1mM Fe ²⁺ | 80.69 |
| 9 | 2.0 | 1.0mM Fe ²⁺ | 83.71 |
| 10 | 2.0 | 0.1mM Cu ²⁺ | 70.88 |
| 11 | 2.0 | 1.0mM Cu ²⁺ | 74.78 |

^a：此試程並未添加鐵粉

^b：氮的平衡率=(反應後 [NO₃⁻-N]+[NH₄⁺] / 反應前 [NO₃⁻-N]+[NH₄⁺])×100%



六、動力試驗結果之比較

在本研究中，以擬一階反應速率式(如式10所示)中 ln(C/C₀)對 t 進行線性迴歸求算反應速率常數(K_{obs})時，r²值大多在0.9以上。因此，本研究中奈米級零價鐵去除硝酸鹽反應可視為擬一階反應。

$$dC / dt = - K_{obs} C_0 \dots\dots\dots(10)$$

K_{obs}：反應速率常數，min⁻¹

C : 硝酸鹽濃度, mg/L

C₀: 硝酸鹽起始濃度, mg/L

t : 反應時間, min

將動力試驗數據整理如表2所示, 經比較可以發現下列幾點:

1. 未添加離子的情況下(試程 2 及 7), 未控制起始 pH 值的情況下, 其 K_{obs} 值大約介於 0.0226 min^{-1} 左右, 而控制起始 pH 值為 2 時, 其 K_{obs} 值增加至 0.0907 min^{-1} 左右, 顯見奈米級零價鐵在去除硝酸鹽的反應中, 較低的起始 pH 值有較佳的反應速率。

表 2 各種控制條件下動力反應之速率常數(k_{obs})值及半衰期($t_{1/2}$)

| 試程編號 | 起始 pH 值 | 添加離子 | K_{obs} (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) |
|----------------|---------|------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 1 ^a | 未控制 | 無 | — ^b | — ^b |
| 2 | 未控制 | 無 | 0.0226 | 30.67023 |
| 3 | 未控制 | 0.1mM Fe ²⁺ | 0.0274 | 25.29734 |
| 4 | 未控制 | 1.0mM Fe ²⁺ | 0.0457 | 15.16733 |
| 5 | 未控制 | 0.1mM Cu ²⁺ | 0.0336 | 20.62938 |
| 6 | 未控制 | 1.0mM Cu ²⁺ | 0.0641 | 10.81353 |
| 7 | 2.0 | 無 | 0.0907 | 7.642196 |
| 8 | 2.0 | 0.1mM Fe ²⁺ | 0.1082 | 6.406166 |
| 9 | 2.0 | 1.0mM Fe ²⁺ | 0.1319 | 5.255096 |
| 10 | 2.0 | 0.1mM Cu ²⁺ | 0.2276 | 3.045462 |
| 11 | 2.0 | 1.0mM Cu ²⁺ | 0.6897 | 1.004998 |

^a: 此式程為控制組, 未添加奈米鐵粉 ^b: 此式程並無反應

2. 添加 Fe²⁺ 能增加奈米級零價鐵與硝酸鹽的反應速率, 在未控制起始 pH 值的情況下, 分別添加 0.1mM 與 1.0mM 時, 其 K_{obs} 值分別為 0.0274 min^{-1} 與 0.0457 min^{-1} , 說明了添加較多的 Fe²⁺ 能促進奈米級零價鐵與硝酸鹽的反應速率; 而在起始 pH 值控制為 2.0 的情況下, 其反應速率也有增加, 但是增加的速率並不明顯, 可能是由於在起始 pH 值為 2.0 的情況下, 奈米級零價鐵去除硝酸鹽的效果已經非常的好, 所以添加 Fe²⁺ 的效果並不明顯。
3. 在添加 Cu²⁺ 的情況下, 也能促進奈米級零價鐵與硝酸鹽的反應速率, 且增加的效果更為添加 Fe²⁺ 好。在起始 pH 值為 2.0 的情況下, 添加 1.0 mM 的 Cu²⁺ 在所有試程有最佳的反應速率, 反應速率高達 0.6897 min^{-1} 。但是 Cu²⁺ 在環境中原本就是屬於重金屬污染物, 若貿然的添加 Cu²⁺ 於土壤或地下水中, 來促進零價鐵對於硝酸鹽的去除效果, 這樣可能會造成更嚴重的二次污染, 因此這部分目前可能只能在實驗室中進行, 並不適用於實際現地的復育。

結 論

1. 自行合成所得之奈米級零價金屬, 經過比表面積分析儀測定後發現, 奈米級

- 零價鐵比表面積為 $74.68 \pm 1.73 \text{ m}^2/\text{g}$; 而奈米級零價鎳的比表面積為 $30.53 \pm 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$, 兩者之比表面積值均遠大於一般自行購得之商用零價鐵粉與零價鎳粉。
2. 奈米級零價鐵在酸性的條件下對硝酸鹽有較好的去除效果, 而在未控制起始 pH 值的情況下大約只有 70% 左右的去除效果。
 3. 添加金屬離子, 有利零價鐵對於硝酸鹽的去除。而在本研究中所添加的二種金屬離子 (Fe^{2+} 及 Cu^{2+}), 其對硝酸鹽去除效率之影響以添加 Cu^{2+} 的效果較好。 Cu^{2+} 會較顯著增加硝酸鹽之還原去除效果可能是由於 Cu^{2+} 在鐵金屬表面被還原 Cu^0 或 Cu^+ , 進而成為催化劑促進零價鐵還原能力。
 4. 本研究除了對氮氣進行分析外, 並未對其他含氮之產物(例如 N_2 , NO , N_2O , N_2H_4) 進行監控(分析之困難度太高), 這可能是導致氮質量的平衡無法達到 100% 的主要原因。
 - 5.

參考文獻

1. Wang C.B. and W.X. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs", *Environmental Science & Technology*, 31, 2154-2156, 1997.
2. Lien H.L. and W.X. Zhang, "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 97-105, 2001.
3. Yang G. C.C., H.L. Lee, "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways", *Water Research*, 39, 884-894, 2005.
4. Choe S., Y.Y. Chang, K.Y. Hwang, J. Khim, "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron", *Chemosphere*, 41(8), 1307-1311, 2000.
5. Westerhoff P., J. James, "Nitrate removal in zero-valent iron packed columns", *Water Research*, 37, 1818-1830, 2003.
6. 黃國政, 化學還原法製備奈米鎳微粒之機制與其特性探討, 清華大學化學工程研究所碩士論文, 2001。
7. 中華民國行政院環保署, 環境檢驗所, NIEA W419.50A。
8. 中華民國行政院環保署, 環境檢驗所, NIEA W448.51B。
9. Chen Y. M., C.W. Li, S.S. Chen, "Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal", *Chemosphere*, 59, 753-759, 2005.
10. Huang C.P., H.W. Wang and P.C. Chiu, "Nitrate reduction by metallic iron", *Water Research*, 32(8), 2257-2264, 1998.
11. Choe S., H. M. Liljestrand, J. Khim, "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes", *Applied Geochemistry*, 19, 335-342, 2004.
12. Cheng F.I., R. Muftikian, Q. Fernando, N. Korte, "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron", *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695, 1997.
13. 曾迪華、劉志忠、王俊元, 二價鐵離子降解 TCE 之影響, 第二屆土壤地下水

研討會論文集，2004。

14. Huang Y. H., T. C. Zhang, P. J. Shea, S. D. Comfort , “Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal”, J. Environ Qual., 32, 1306-1315, 2003.
15. Maithreepala R.A. and R.A. Doong , “Enhanced dechlorination of chlorinated methanes and ethenes by chloride green rust in the presence of copper (II)”, Environmental Science & Technology, 39(11), 4082-4090, 2005.
16. Westerhoff P., J. James , “Nitrate removal in zero-valent iron packed columns”, Water Research, 37, 1818-1830, 2003.

