

中華民國第四十八屆中小學科學展覽會
作品說明書

國中組 生活與應用科學科

佳作

030803

色解(ㄌ一せゝ)一以比色法測量奈米光觸媒分解染料色度之
研究

學校名稱：臺中市立居仁國民中學

作者： 國二 劉育嘉 國一 蘇啓元 國一 陳泓霖 國二 湯仕安	指導老師： 陳科登 葉騰懋
---	-----------------------------

關鍵詞： 奈米光觸媒、染料、比色法

色解(ㄐ一せゝ)—以比色法測量奈米光觸媒分解染料色度之研究

摘要

環保署對於染料廢水之色度訂有排放管制標準，因此將染料廢水脫色再排放才能符合環保規範。本研究是利用奈米光觸媒置入染料溶液中，探討經紫外光照射後，不同 pH 值與觸媒劑量對染料之脫色速率之影響，找出最適化的條件。並利用最簡單、低成本之比色法原理，將初始染料濃度與脫色之染料濃度高度比例可計算出其相對濃度。結果顯示 TiO₂ 與 ZnO 兩種光觸媒處理孔雀石綠與莧菜紅溶液之脫色，都可有效降解此兩種染料。使用不同光觸媒處理染料溶液之脫色，在不同 pH 值下，皆有個別最佳使用量，因此處理時應視染料及奈米光觸媒種類而定，尋找出最佳化條件，以確保在最少光觸媒用量及最短時間內完成。藉此結果希望能夠運用在染料廢水處理上，以得環境保護之效應。

壹、研究動機

國一時，在自然與生活科技課程提到人類科技文明，造成許多破壞自然環境的現象，例如水污染、空氣污染等。而在國二理化課程，學到衣服纖維為有機化合物，老師也提到於染整工業製程中，包括尼龍、毛織品、棉與蠶絲等製程，每年約可產生70萬噸廢水，並且含有高濃度的污染物質，其色度與化學需氧量(Chemical Oxygen Demand; COD)皆高，需要處理後排放，才可符合環保規定。因此便想深入探討如何處理這些污染物質，而本研究是擬探討以奈米光觸媒處理染料溶液，尋找出最佳化條件，以確保在最少光觸媒用量及最短時間內完成。藉此結果希望能夠運用在染料廢水處理上，以得環境保護之效應。

貳、研究目的

- 一、以簡易的方法處理染料溶液，進而達到少花錢又可以環保的效果。
- 二、以日常生活中常見的奈米光觸媒加入各種不同染料溶液中並觀察其變化。
- 三、利用課本所學到的比色法比較標準液與樣品液的濃度比例，判別濃度的變化。
- 四、探討各種變因並找出奈米光觸媒催化反應之最佳化條件。
- 五、統整實驗結果，並提供應用在廢水處理上之參考，以達環境保護之效。

參、研究設備與器材

一、照光及攪拌設施

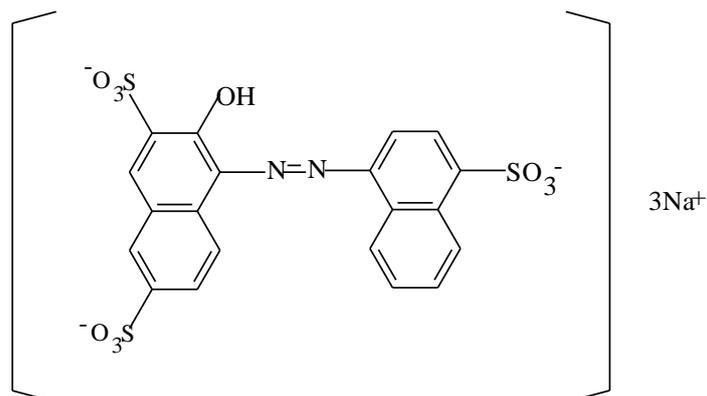
- (一) 加熱板×4
- (二) 照光箱: 一般大型紙箱×2
- (三) 磁石×4
- (四) 紫外光燈座及燈管×3
- (五) 升降台×4
- (六) 250 毫升定量瓶×4
- (七) 1000 毫升定量瓶×2
- (八) 試管×8
- (九) 離心管×20
- (十) 500 毫升燒杯×4
- (十一) 滴管×2

二、儀器設備

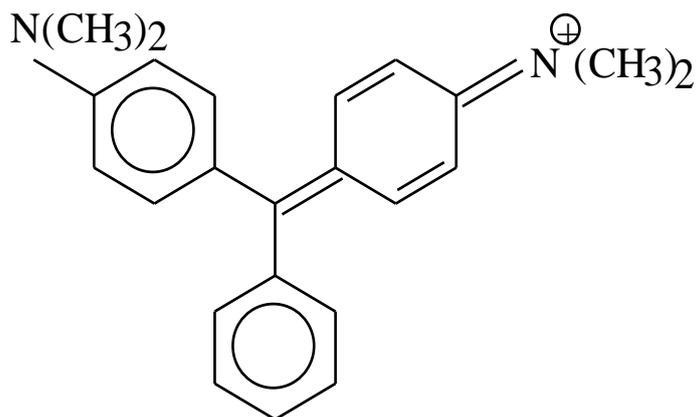
- (一) 離心機(轉速; 3000/min)
- (二) pH 計
- (三) 電子天平

三、試劑

- (一) 二氧化鈦(P25-TiO₂): 德國 Degussa 公司出產, 試藥級, 為奈米粉末(粒徑大小約 30nm; 比表面積約 $50 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)。
- (二) 氧化鋅(ZnO): 德國 Aldrich 公司出產, 試藥級, 為奈米粉末(粒徑大小約 50-70nm; 比表面積約 $15\text{-}25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)。
- (三) 苋菜紅(紅色 2 號; Amaranth), 化學結構圖如下:



(四) 孔雀石綠(Malachite green)，化學結構圖如下：



(五) 氫氧化鈉(NaOH)：日本 島久藥品株式會社，試藥級，調 pH 值用。

(六) 硝酸(HNO₃)：日本 島久藥品株式會社，試藥級，調 pH 值用。

肆、研究過程及方法

一、原理探討：

以下簡單介紹染料之分類、高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)之原理、二氧化鈦及氧化鋅的材料特性及影響光催化降解反應的主要因素，做為本研究動機之基礎與原因。

(一)、染料種類：

一般染整製程所使用之染料種類【1】如下列：

1. 酸性染料(Acid dyes)：在酸性介質中進行染色之特性，亦即酸性染料主要含有磺酸基(-SO₃H)之化學結構，此種染料毒性小、溶解性佳，一般應用於尼龍、蠶絲與食品工業等之染色。
2. 鹼性染料(Basic dyes)：又稱為陽離子染料，因含有氨基(-NH₂)及取代氨基(-NR₁R₂)，將其溶於水會解離成陽離子，一般作為紡織染色原料。
3. 直接染料(Direct dyes)：主要是在中性或弱酸性之介質中，經由熱煮沸後可直接將棉質纖維加以染色，且不需助媒染劑。
4. 分散性染料(Disperse dyes)：一種微溶於水、吸收率低、不易分解與氧化等特性，且具有分散劑之作用，而依化學結構主要含有非離子之極性基團(如羥基、氨基、羥烷基與氰烷基等)，常做為聚酯纖維、尼龍與奧龍之吸附性染色。
5. 偶氮染料(Azoic dyes)：主要具有偶氮雙鍵(-N=N-)的芳香族化合物，其中常與一個或多個芳香環系統，所相連構成之共軛體系，此類染料廣泛地應用於纖維的染色。

6. 反應性染料(Reactive dyes)：此染料分子能與纖維素纖維及蛋白質纖維中的羥基(-NHOH)與氨基發生共價鍵結合的活性基團，又稱活性染料，應用於棉、蠶絲、纖維與羊毛等。
7. 金屬複合染料(Metal complexes)：一般含有鉻，其目的為提升染色時之上色性、均染性與染色堅度等，適用於羊毛、真絲、尼龍與纖維之染色。
8. 鉻媒染料(Chrome dyes)：由於本身固著性較弱，必須藉助媒染劑鉻來增加染色能力，其含有磺酸與羧酸之官能基，常應用於羊毛及皮革染色用。
9. 還原染料(Vat dyes)：常見有靛類、蔥醌與蔥酮等形態之染料，其分子不具有磺酸與羧酸之官能基，因此水溶性差與不能直接染色之特性，需經還原劑(保險粉)還原後，成可溶性隱色體，才能溶於鹼性液中，而被纖維吸收而染著，且固著性佳，常使用於棉及纖維。
10. 硫化染料(Sulfur dyes)：由於不溶於水，染色時須以硫化鈉或其他還原劑，使其還原及溶解，然後經棉類纖維吸收，再氧化顯色恢復為不溶解狀，而固著於纖維上，常使用於棉、人造棉與造紙之上色。

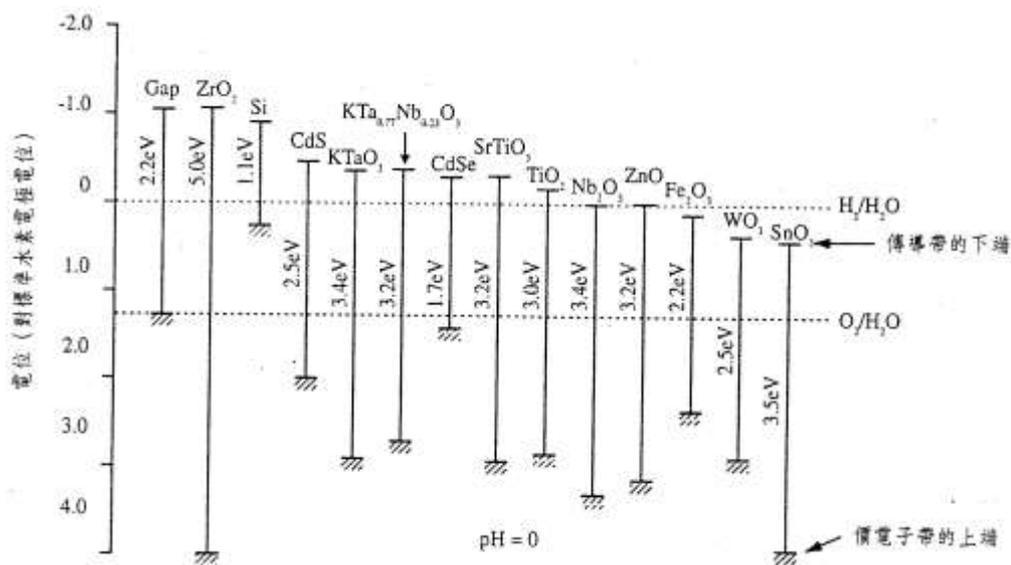
然而，染料主要是以芳香族與雜環化合物所組成，且會對生物體產生毒性及危害。例如三苯基甲烷系列染料(屬於鹼性染料)被廣泛使用在各式染色，其已被證實對於生物及人體具有細胞毒性，甚至具有致癌性(carcinogenicity)及遺傳毒性(genotoxicity)。此類染料中的孔雀石綠(Malachite Green)已被許多國家列為禁用染劑。但因價格便宜且取得容易，依然廣泛使用於世界各地，作為防止魚類中的菌類及原生動物的傳染，且很少有人知道它是腫瘤的促進劑；此外其會抑制海藻的生長，也會對人體口腔產生毒性。近來台灣石斑魚養殖業，外銷石斑魚時被檢測出孔雀石綠殘留，可見一般。近日媒體批露，許多大陸進口牛仔褲、成衣因製程使用之染、助劑等致使甲醛殘留於衣物中，對人體及環境造成衝擊。此外莧菜紅(Amaranth)染料為紅色 2 號，同樣被廣泛使用於食品、醫藥與化妝品著色等等【2】。同時也會對人體造成危害，亦有學者指出，此類紅色 2 號，如果受到 Azorilactdase 酵素之腸內細菌作用，亦會形成胺類之芳香族，並被吸收及輸送至肝臟，而變成更具毒性之致癌物質【3】。因此，不僅是環境的汙染，亦會影響地球上的動、植物造成生態失衡，甚至也會危害到我們的健康，可見妥善處理染料廢水再放流有其必要性。

(二)、高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)

從減少污染的觀點出發，利用高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)，顯示能有效處理廢水中之難分解有機物與毒性，因產生氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，具

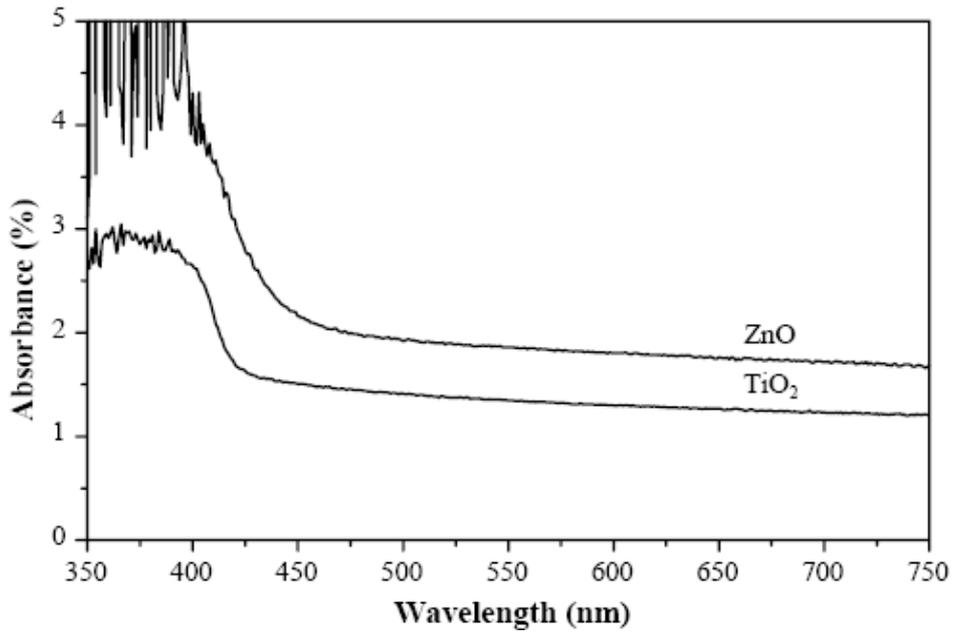
有效的破壞與分解能力，故於工業廢水之應用逐漸受到重視【4】。一般常見之AOPs處理程序，可分為光化學程序(Photochemical processes)與非光化學程序(Non-photochemical processes)兩種系統，其中以二氧化鈦(TiO₂)、氧化鋅(ZnO)進行光催化(Photocatalytic)程序屬於前者，因能有效形成·OH 自由基，並且易破壞及分解染料，故於染整廢水之應用受到廣泛重視。

目前於光觸媒的材料應用上【5-7】，包括二氧化鈦(TiO₂)【8】、氧化鋅(ZnO)、二氧化鋯(ZrO₂)、二氧化錫(SnO₂)與氧化鎢(WO₃)等氧化物。本實驗以TiO₂及ZnO作為光觸媒進行光催化降解反應，TiO₂的能帶間隙約為3.2eV，主要影響光催化效率的兩種晶格Anatase(銳鈦礦)與Rutile(金紅石)其能帶間隙也有差異(Anatase：3.20eV、Rutile：3.02eV)，因此可吸收的波長範圍約400nm以下；TiO₂目前為最廣泛用來研究光催化降解的光觸媒之一【9】。ZnO近年來也備受注目其原因在於ZnO能帶間隙約為3.17eV，可以吸收可見光的波長範圍【10】。



圖一、常見的半導體能階圖【8】

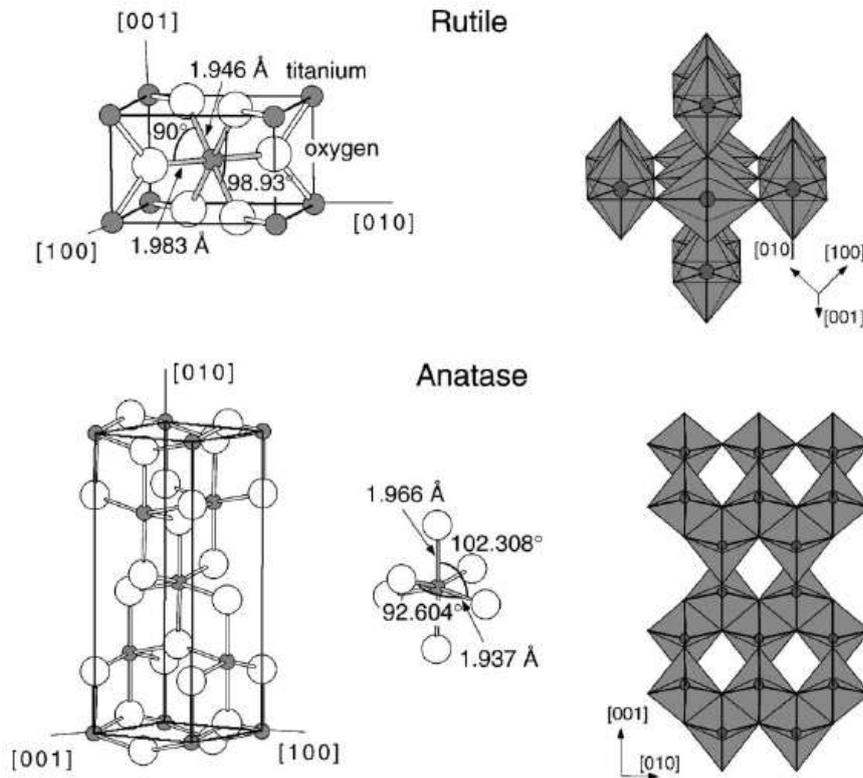
研究指出，ZnO可吸收的波長範圍約在350nm到470nm，比TiO₂可吸收的波長範圍廣，且吸收強度較TiO₂強(如圖二)。



圖二、TiO₂ 與 ZnO的吸收光譜【10】

(三)、二氧化鈦的材料特性與應用：

TiO₂為最早製作白色原料的來源之一，現今廣泛的利用於油墨、塗料、醫療、食品等領域。TiO₂具有三種晶體結構，分別為正方晶系(tetragonal)的銳鈦礦(Anatase, A type)和金紅石(Rutile, R type)及斜方晶系(orthorhombic)的板鈦礦(Brookite, B type)。



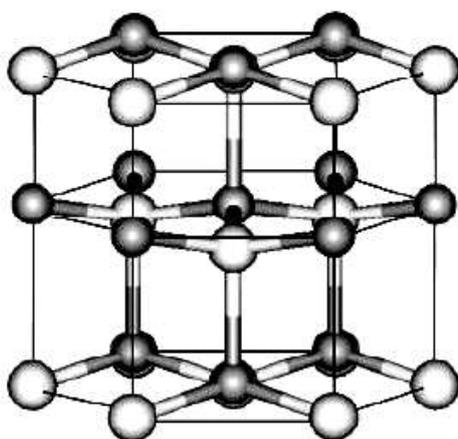
圖三、銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)之結構

TiO₂的三個晶體結構皆為以TiO₆為主的八面體(octahedral)分子結構。其中，以銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)在光觸媒的研究上應用最廣泛。一般在低溫的情況下，TiO₂是以銳鈦礦(Anatase)晶相存在，而當溫度高於約915°C時則會轉變成熟力學較穩定的金紅石(Rutile)晶相。圖三為此兩種結構的晶格，而兩種結構相異處在於其八面體結構連結的方式及鍵結的角度。金紅石(Rutile)的每個八面體結構會與另外十個八面體結構相鄰；而銳鈦礦(Anatase)的每個八面體結構則會與八個相鄰八面體結構相鄰；此外，Ti-Ti與Ti-O的鍵長各不相同。因結構上的差異而使得其密度與能帶間隙有所不同【9-10】。

各種有毒有機汙染物在工業製程產生，這些汙染物汙染環境也傷害人的健康，僅靠自然力量降解（Degradation）完全是困難的。二氧化鈦的化學性質穩定、無毒、價格低廉，廣泛使用當作光觸媒來催化光降解反應。近年來奈米二氧化鈦被廣泛使用當作光觸媒，光催化反應（Photocatalytic Reaction）可有效破壞空氣及水中的汙染物。光催化氧化也可去除及分解室內空氣中的汙染物(例如:奈米光觸媒燈管、燈罩)，所用的反應界面會抓住有機化合物並進行化學氧化，使它們轉化成二氧化碳和水。這些反應界面可在室溫下操作，且不必考慮壓力的問題，因此，可進一步與加熱、通風及空調系統整合。日本已於高速公路之燈罩上鍍上奈米二氧化鈦可以將部分燃燒不完全之汽油轉化成二氧化碳和水。鍍有奈米二氧化鈦的瓷磚能有效分解有機和無機物質，同時也能抗菌。這些瓷磚應用在醫院及看護設施上，可以減少傳染的速率和對免疫系統已經很弱的病患的威脅；應用在公共設備和學校中，可以改善衛生條件；應用在廚房、浴室和地板上，可以提升家庭衛生並減少家事的分量，而這也是一般人最感興趣的。此外，這些瓷磚顯現出超親水性的行為，水會在瓷磚表面形成均勻的一大片，油脂、塵垢和其他汙染物質會很容易地被水流所清除。超親水性再結合光催化氧化特性，使鍍有奈米二氧化鈦的瓷磚能做到表面自我潔淨。在實際生活中，建築材料如瓷磚或窗戶玻璃等的清潔是很麻煩的，因為會消耗大量的能源及清潔劑，所以成本甚高。根據研究若要使材料可自潔表面，主要的方法是使材料表面具有「超疏水性」或「超親水性」。未來的研究及應用，奈米二氧化鈦有很多戶外的應用，已有奈米二氧化鈦應用於建築材料如瓷磚、混凝土、砂漿及灰泥中的資料。例如，大部分建築物外牆會被含有油質化合物的汽車廢氣所損壞，若能在原建築材料表面鍍上具超親水性的光觸媒，外牆的塵垢可以很容易地被雨水清洗掉，而長時間保持建築物外觀的清潔。奈米二氧化鈦應用於破壞及分解染料，故於染整廢水之應用潛力受到廣泛重視，值得深入探討。

(四)、氧化鋅的材料特性與應用：

除了二氧化鈦光觸媒之外，一些研究者正在尋找其他有潛力的金屬氧化物，其中氧化鋅的化學性質穩定、無毒、價格低廉，廣泛使用當作光觸媒來催化光降解反應。因此氧化鋅 (ZnO) 是一個最有希望的光觸媒之一。ZnO是II-VI族的半導體化合物，結構為六方晶系(Hexagonal)閃鋅礦(Wurtzite)結構，晶格常數為： $c = 0.521\text{nm}$ 、 $a = 0.325\text{nm}$ ，如圖四所示【10】。ZnO的能帶間隙約為 3.17eV ，熔點約為 1975°C ，密度約為 5.68g/cm^3 。在室溫下為白色粉末，而在高溫時則會因為氧原子的逸散而變成淡黃色的黃鐵礦(pyrite)結構。



圖四： ZnO的晶體結構

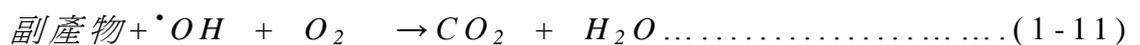
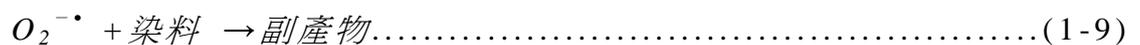
ZnO的能帶間隙提供了很大的優勢在於光催化降解反應中光源的選擇，此外，也有研究指出，ZnO的大小及形狀加上本質的缺陷(intrinsic defects)；即氧的空缺(vacancies)，在光催化反應中可加強催化的效率。但是ZnO在水溶液中容易產生光腐蝕的情形，使得 Zn^{2+} 溶出，對於光催化降解也可能會產生影響。

近年來，半導體輔助光催化反應被廣泛研究，主要是它可以處理氣相或液相中各種頑強的化學物種。二氧化鈦(TiO_2)與氧化鋅(ZnO)主要靠本身的能帶間隙(Band gap)，在經由紫外光(UV)或可見光的照射下，當獲得足夠能量後，即可使電子由價帶(valence band; VB)被激發到傳導帶(conduction band; CB)，而形成電子-電洞對(Electron-hole pairs)，進而分別與附近的氧分子及水分子產生反應，形成氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)與超氧自由基(O_2^-)，其中氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)具有強大的氧化能力如表一，表一列舉出常見氧化劑的氧化電位。

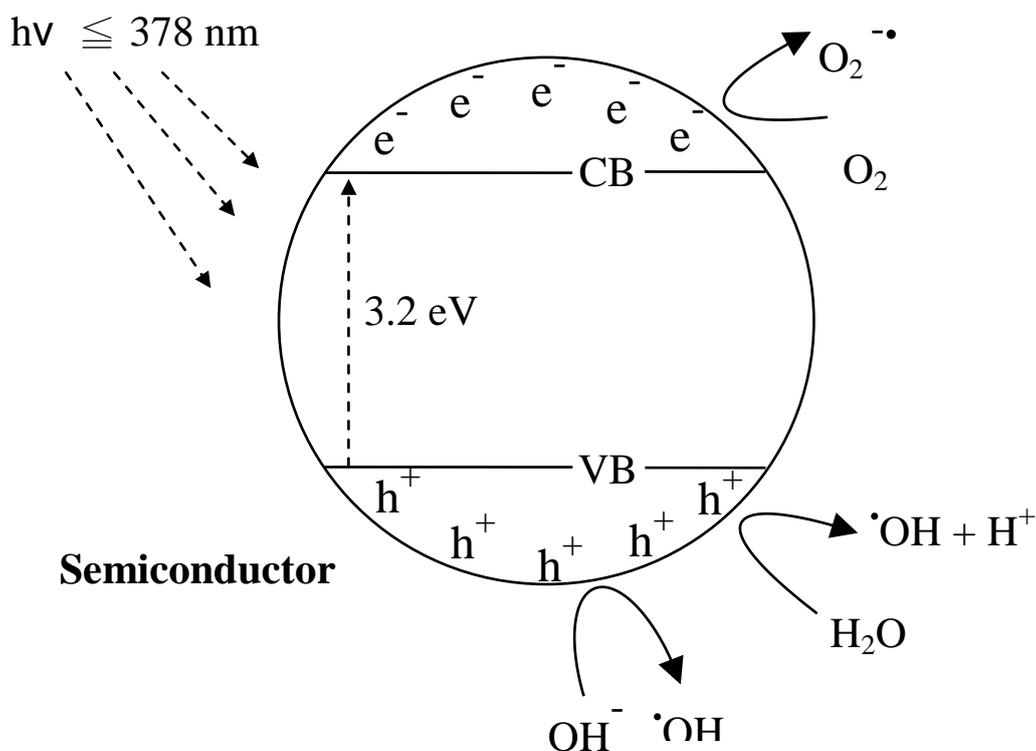
氧化劑(Oxidant)	氧化電位(Oxidation potential) (V)
氟(F ₂)	3.03
氫氧自由基 (OH [·])	2.80
氧原子(O)	2.42
臭氧 (O ₃)	2.07
過氧化氫 (H ₂ O ₂)	1.78
超氧自由基 (HO ₂ [·])	1.70
過錳酸鉀 (KMnO ₄)	1.68
二氧化氯 (ClO ₂)	1.57
次氯酸 (HClO)	1.49
氯氣 (Cl ₂)	1.36

表一、常見氧化劑之氧化電位值

氫氧自由基(·OH)，可將表面吸附的染料進行氧化，使其降解或礦化成CO₂與H₂O。其反應機制如下式【11-12】：



將上敘述之反應機制，彙整於圖五來概略描述。



圖五：半導體光觸媒之氧化還原反應示意圖【9】

(五)、影響光催化降解反應的主要因素：

影響光催化降解的因素有很多，光觸媒的濃度、pH 值、反應物初始濃度、光源的強度、溶氧量、存在的氧化物種、溫度、離子效應等，皆會影響到催化降解的速率，以下為兩種較重要影響因子的探討：

1、光觸媒濃度：

在光催化降解反應中，一般而言，隨著光觸媒的濃度增加，觸媒所能提供的活性位置也會增加。但研究指出，染料的氧化速率雖然隨著濃度的增加而提高，可是當光觸媒濃度高於一定的數量時，氧化速率則有下降的趨勢產生。可能原因為觸媒表面的活性位置與入射光之光穿透度相互影響的結果；觸媒濃度的提高固然會增加活性位置，同時也會增加溶液的混濁度，降低紫外線的穿透力而影響光分解的效果，形成了遮光效應，對反應造成負面的影響【9-10】。

2、pH 值：

光催化降解應用於處理水中污染物時，為一含液相及固相之非均相光催化反應，pH值會同時影響物種分布及光觸媒的表面帶電性，進而影響光觸媒表面之吸附行為。此外，光觸媒經光激發所產生電子/電洞及反應物的還原電位也會受溶液pH值所影響。因此pH值為光催化反應系統中，是最常被探討的一個因子。隨著溶液pH值的不同，觸媒表面物化特性將有所改變， TiO_2 等電位點位於 $\text{pH}=6.8$ ， ZnO 等電位點位於 $\text{pH}=9.0$ ，當pH值小於光觸媒的等電位點時，表面帶正電，反之，則帶負電。觸媒表

面物化性質的改變，會進而影響反應物的吸附特性，造成反應物之反應性及降解機制改變【9-10】。

本研究是利用光觸媒(TiO₂、ZnO)置入染料溶液中，探討經紫外光照射後染料脫色的速率，其中探討不同pH值與觸媒劑量對染料之脫色速率之影響，找出最適化的條件。實驗是將含有光觸媒之染料溶液以紫外光照射，則光觸媒之表面會產生氫氧自由基(·OH)，進而使有害的化合物質分解為二氧化碳以及水等無污染性物質。並利用最簡單、低成本之比色法原理，將初始染料廢水濃度與脫色之染料廢水濃度高度比例可計算出其相對濃度。

(六)、比色法原理

利用比色法測定有色濃度的原理，乃根據有色物質能吸收光的特性。假若同等強度的光束透過同物種、同濃度、同深度的有色溶液，而未被吸收的殘餘光束，欲獲得相等殘餘光束強度，其有色溶液的深度絕不相同；換言之，濃度大者較濃度小者的有色溶液，其深度較淺。故二濃度不同之溶液，當調整其溶液至兩者所呈顏色之顏色相等時，則兩者濃度之比，恰與管內溶液深度(體積)成反比。如以 b_s 代表已知濃度 C_s 之有色標準溶液的深度， b_x 代表未知濃度 C_x 之有色溶液的深度，則：

$$\frac{c_s}{c_x} = \frac{b_x}{b_s} \text{ 或 } b_s c_s = b_x c_x \text{ 即 } c_x = \frac{b_s}{b_x} \times c_s$$

因此本研究利用此簡易原理，來測定經光催化降解後之有色溶液之濃度，探討不同變因下，光觸媒對染料溶液降解情形。

二、研究裝置與過程：

(一)、照光設備及染料配置：

1. 照光箱製作

取一個紙箱，將箱子上方用鋁箔紙封起，為防止光線進出，再將箱子前面割一個開口，便於拿取物品。(如圖六)



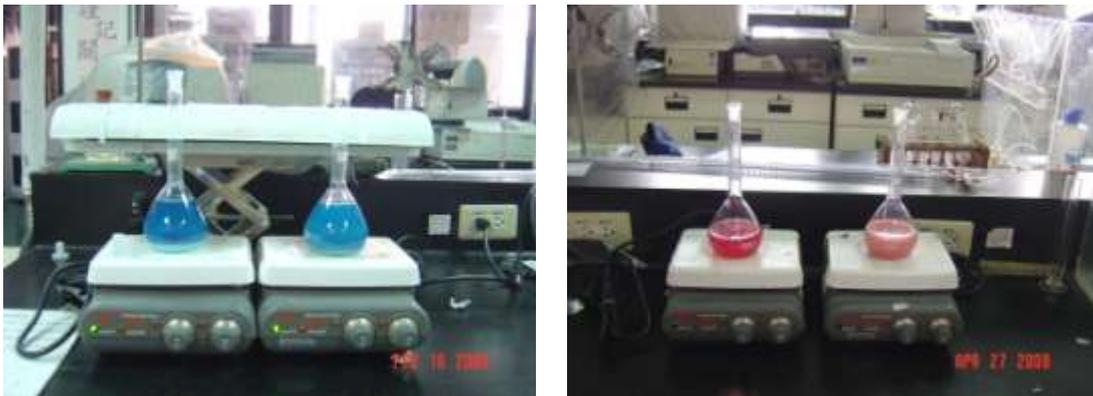
圖六：照光箱

2. 染料的配製：

- (1)將 1 公克的染料加入一公升的水調配成 1000ppm 的母液。
- (2)從莧菜紅母液中抽取 12.5 毫升的染料放入定量瓶中，再加入去離子水稀釋至 250 毫升，莧菜紅染料濃度為 50ppm。或從孔雀石綠母液中抽取 6.25 毫升的染料放入定量瓶中，再加入去離子水稀釋至 250 毫升，孔雀石綠染料濃度為 25ppm。
- (3)將定量瓶中的染料溶液，倒入燒杯中，再用 pH 計把溶液調到我們希望的酸鹼值。
- (4)將調好的溶液倒回定量瓶中，再將去離子水注滿到 250 毫升的刻度。
- (5)用電子天平秤取定量的光觸媒，再將光觸媒加入溶液中。

(二)、實驗過程：

1. 將兩個定量瓶放入照光箱中的加熱板上，置入攪拌子於定量瓶中(圖七)，開始攪拌染料溶液(已加入光觸媒)30 分鐘，讓染料吸附在光觸媒達平衡，取出 10 ml 標準液，並放入離心機中離心 30 分鐘。



圖七：反應示意圖

2. 之後每隔固定時間，將樣品取出並離心之後再與標準液以比色法進行比較，並且紀錄標準液之高度變化。
3. 持續進行以上步驟，並改變以上各項之變因(照光時間、光觸媒之克數、pH 值等等...)且紀錄之。
4. 統整以上資料並且找出最佳降解條件。

伍、研究結果

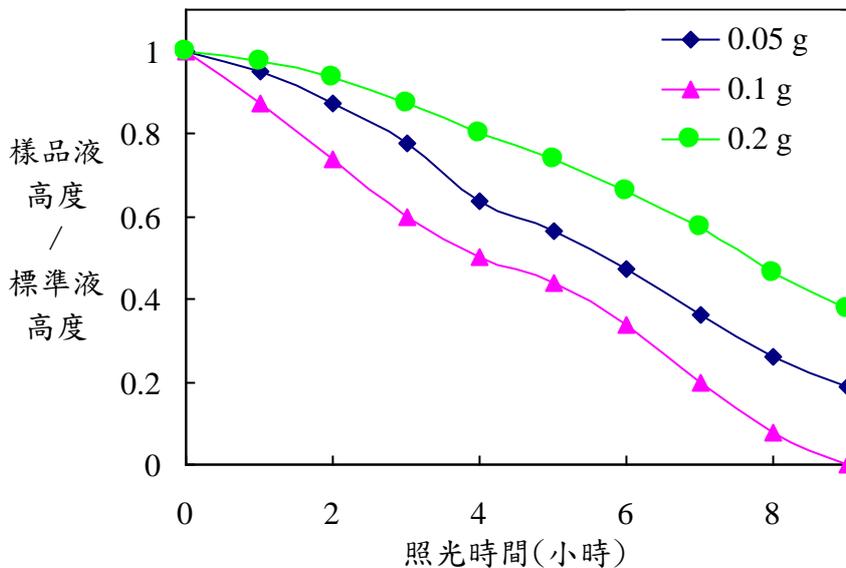
本實驗是利用批次反應(Batch Reaction)，分別探討光觸媒用量與 pH 值，對光催化降解染料之最佳操作條件。

一、改變操作參數對孔雀石綠(25 ppm)之脫色影響

(一)、TiO₂ 光觸媒

1. pH 4 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對孔雀石綠之脫色影響

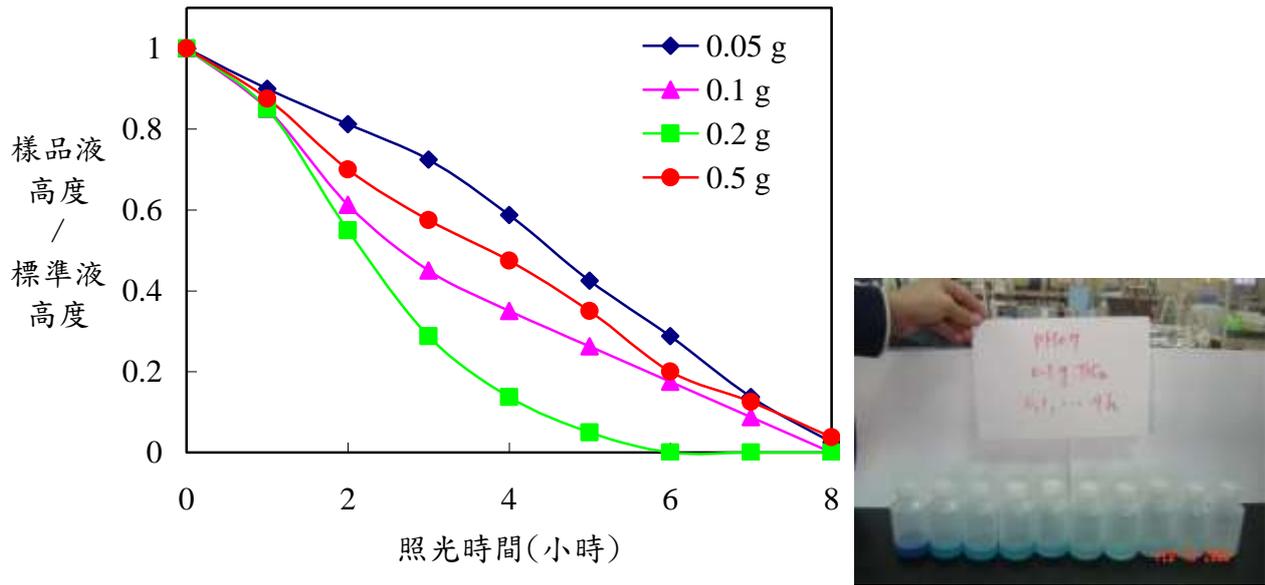
由圖八顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.1g/250ml 時，降解脫色最佳，經 9 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖八所附照片中觀察此結果。



圖八：不同 TiO₂ 劑量(pH 4)

2. pH 7 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對孔雀石綠之脫色影響

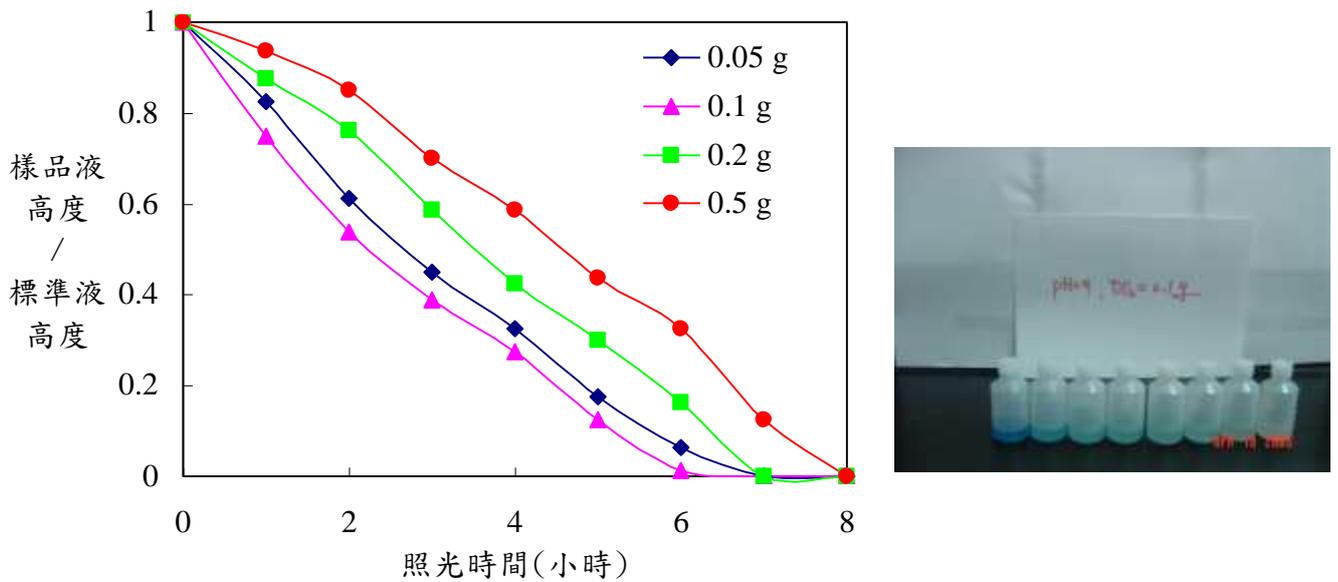
由圖九顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.2g/250ml 時，降解脫色最佳，經 6 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖九所附照片中觀察此結果。



圖九：不同 TiO₂ 劑量(pH 7)

3. pH 9 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對孔雀石綠之脫色影響

由圖十顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.1g/250ml 時，降解脫色最佳，經 6 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖十所附照片中觀察此結果。

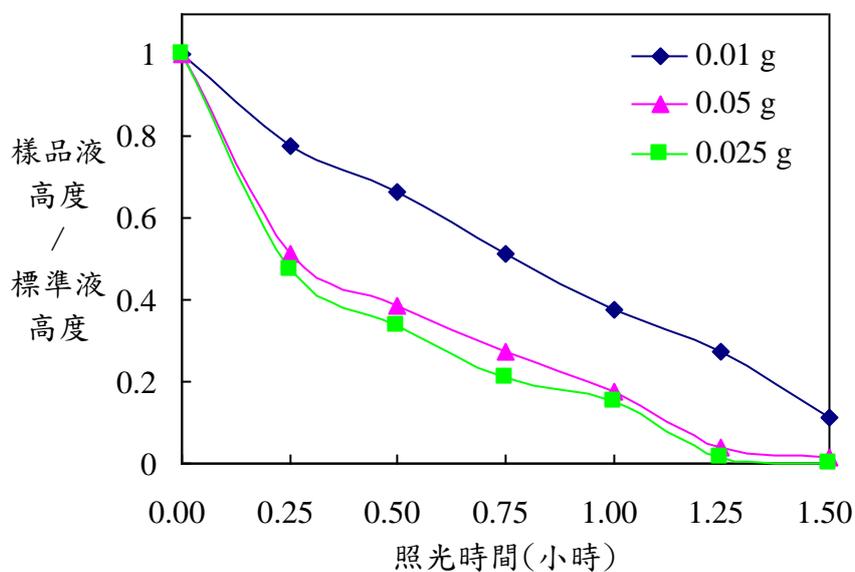


圖十：不同 TiO₂ 劑量(pH 9)

(二)、ZnO 光觸媒

1. pH 4 的條件下，不同 ZnO 劑量對孔雀石綠之脫色影響

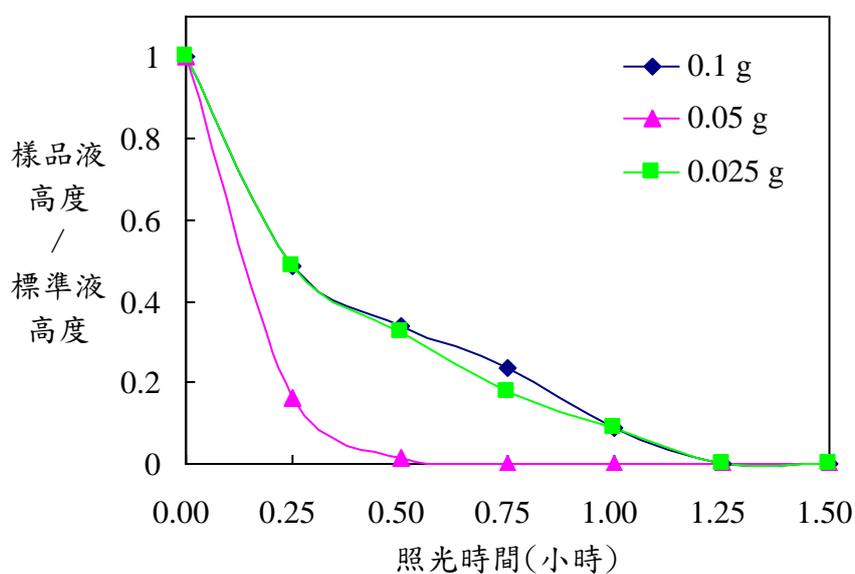
由圖十一顯示，在 ZnO 劑量為 0.025g/250ml 時，降解脫色最佳，經 1.25 小時(75 分鐘)降解脫色，溶液已近透明，可由圖十一所附照片中觀察此結果。



圖十一：不同 ZnO 劑量(pH 4)

2. pH 7 的條件下，不同 ZnO 劑量對孔雀石綠之脫色影響

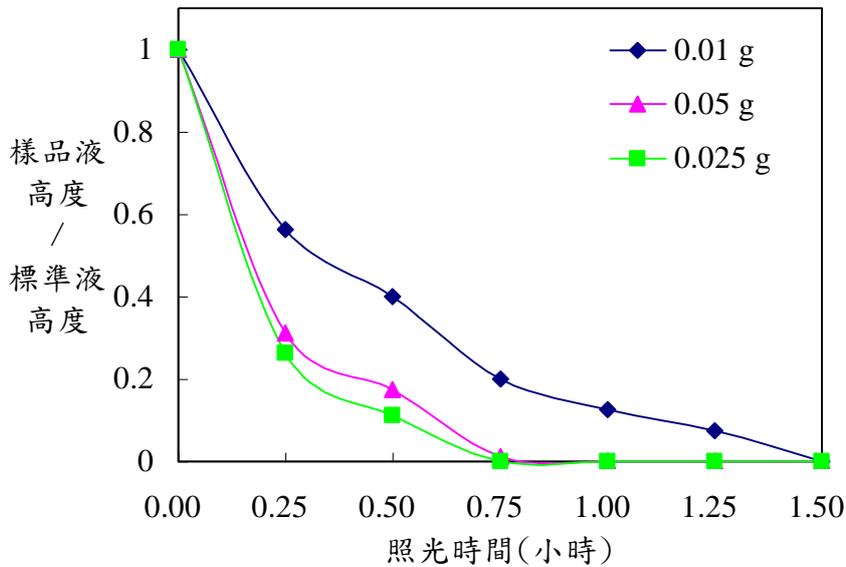
由圖十二顯示，在 ZnO 劑量為 0.05g/250ml 時，降解脫色最佳，經 0.75 小時(45 分鐘)降解脫色，溶液已近透明，可由圖十二所附照片中觀察此結果。



圖十二：不同 ZnO 劑量(pH 7)

3. pH 9 的條件下，不同 ZnO 劑量對孔雀石綠之脫色影響

由圖十三顯示，在 ZnO 劑量為 0.025g/250ml 時，降解脫色最佳，經 1 小時(60 分鐘)降解脫色，溶液已近透明，可由圖十三所附照片中觀察此結果。



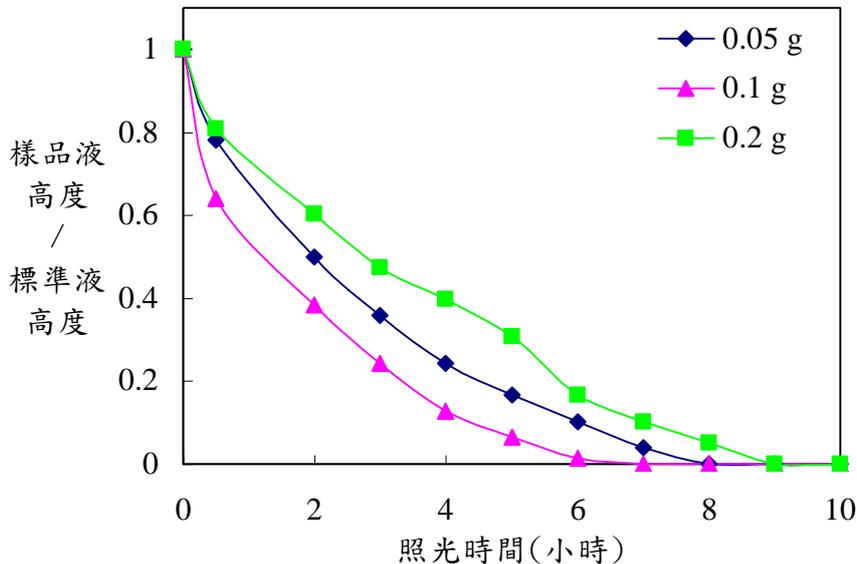
圖十三：不同 ZnO 劑量(pH 9)

二、不同操作參數對苜蓿紅(25 ppm)脫色影響：

(一)、TiO₂ 光觸媒

1. pH 4 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對苜蓿紅之脫色影響

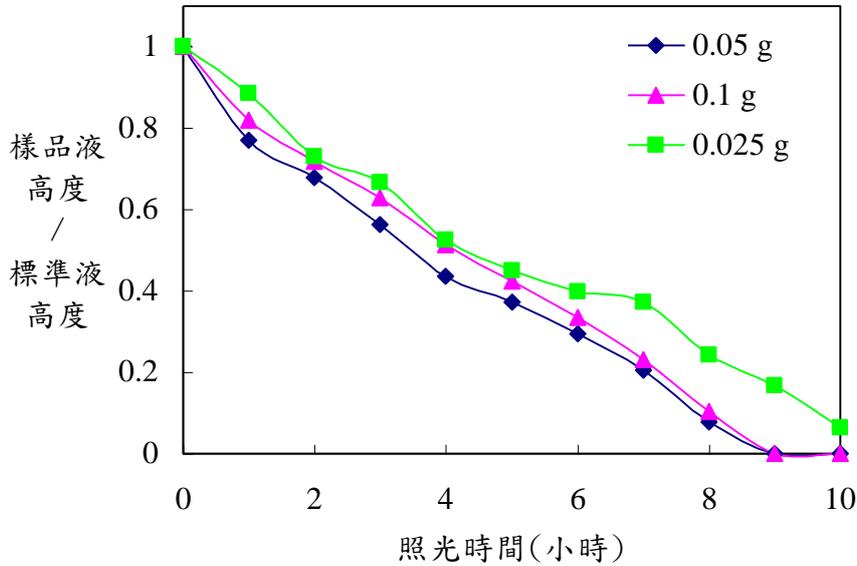
由圖十四顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.1g/250ml 時，降解脫色最佳，經 7 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖十四所附照片中觀察此結果。



圖十四：不同 TiO₂ 劑量(pH 4)

2. pH 7 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對苜菜紅之脫色影響

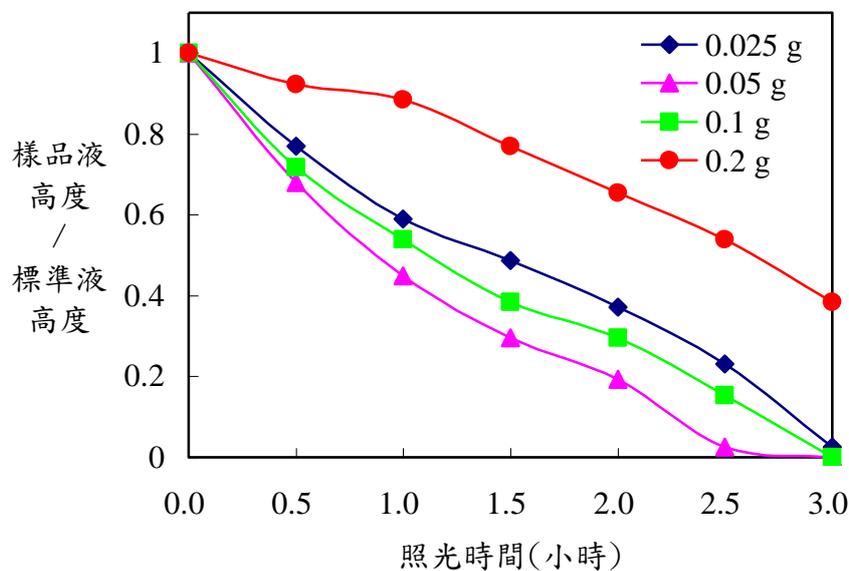
由圖十五顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.05g/250ml 時，降解脫色最佳，經 9 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖十五所附照片中觀察此結果。



圖十五：不同 TiO₂ 劑量(pH 7)

3. pH 10 的條件下，不同 TiO₂ 劑量對苜菜紅之脫色影響

由圖十六顯示，在 TiO₂ 劑量為 0.05g/250ml 時，降解脫色最佳，經 3 小時降解脫色，溶液已達透明，可由圖十六所附照片中觀察此結果。

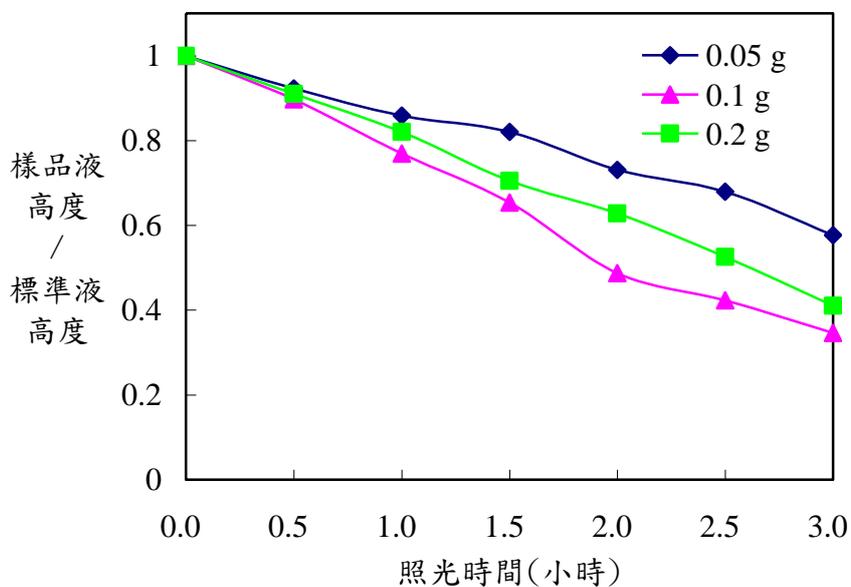


圖十六：不同 TiO₂ 劑量(pH 10)

(二)、ZnO 光觸媒

1. pH 4 的條件下，不同 ZnO 劑量對菟菜紅之脫色影響

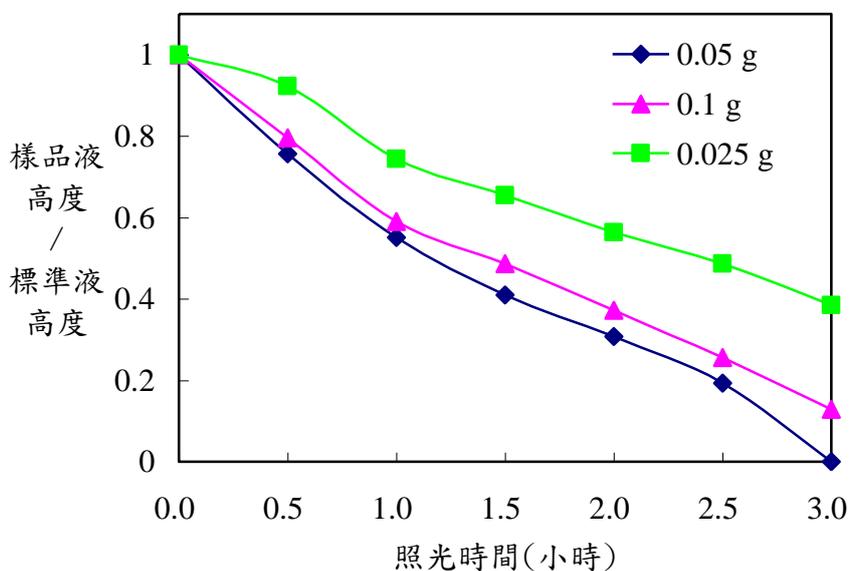
由圖十七顯示，在 ZnO 劑量為 0.025g/250ml 時，降解脫色最佳，經 6 小時降解脫色，溶液已近透明，可由圖十七所附照片中觀察此結果。



圖十七：不同 ZnO 劑量(pH 4)

2. pH 7 的條件下，不同 ZnO 劑量對菟菜紅之脫色影響

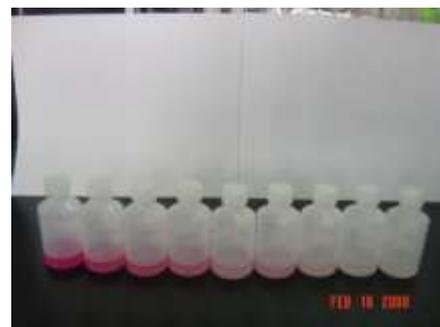
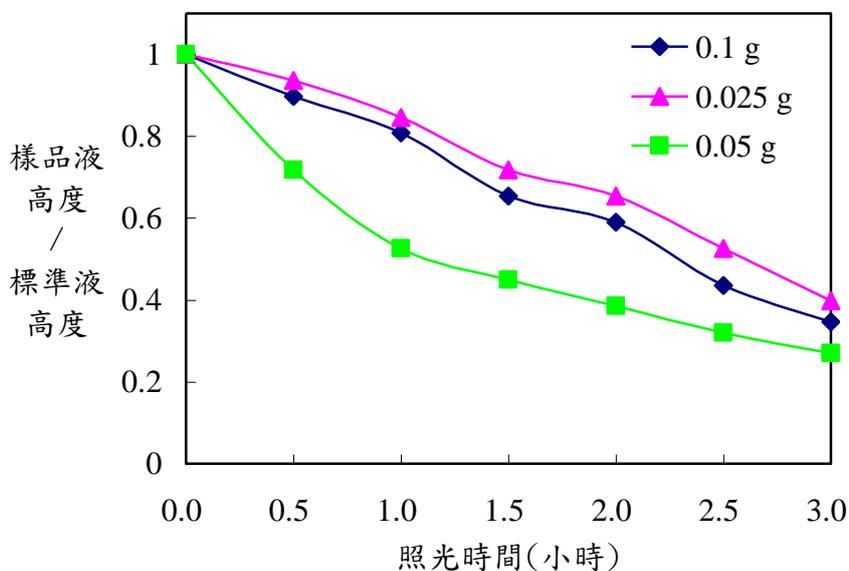
由圖十八顯示，在 ZnO 劑量為 0.05g/250ml 時，降解脫色最佳，經 3 小時降解脫色，溶液已近透明，可由圖十八所附照片中觀察此結果。



圖十八：不同 ZnO 劑量(pH 7)

3. pH 10 的條件下，不同 ZnO 劑量對萵菜紅之脫色影響

由圖十九顯示，在 ZnO 劑量為 0.05g/250ml 時，降解脫色最佳，經 7 小時降解脫色，溶液顏色下降八成，需持續照光至四小時溶液變成透明，可由圖十九所附照片中觀察此結果。

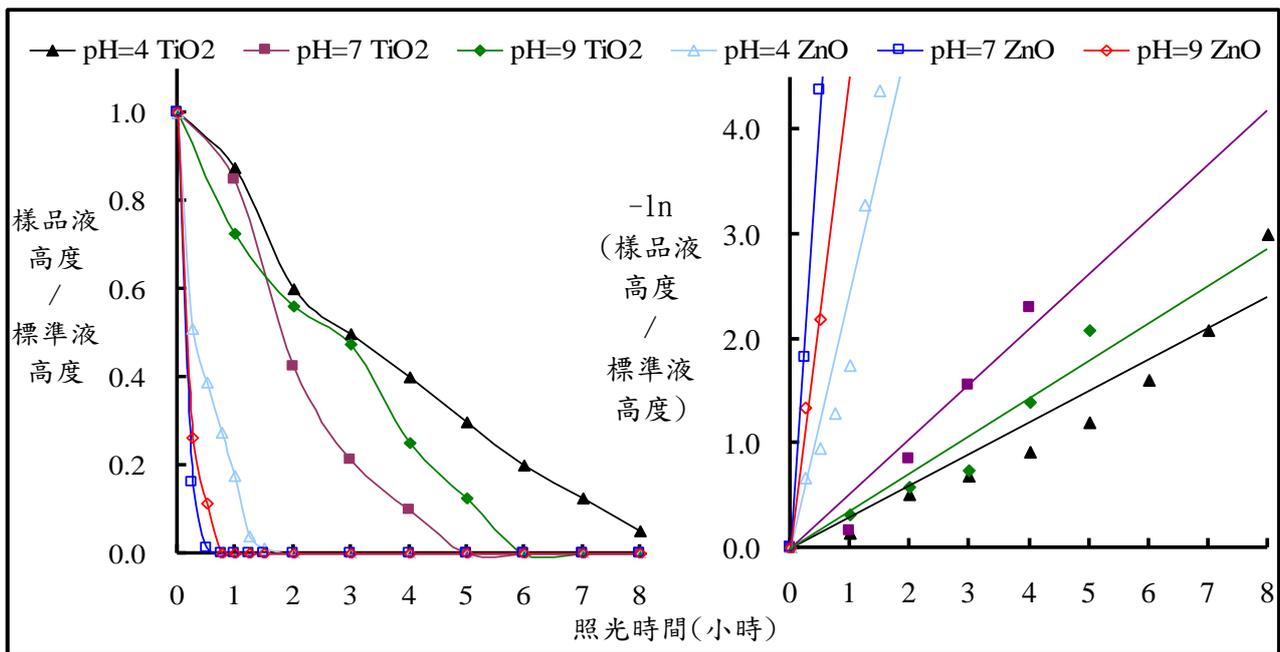


圖十九：不同 ZnO 劑量(pH 10)

陸、討論

一、光催化孔雀石綠實驗

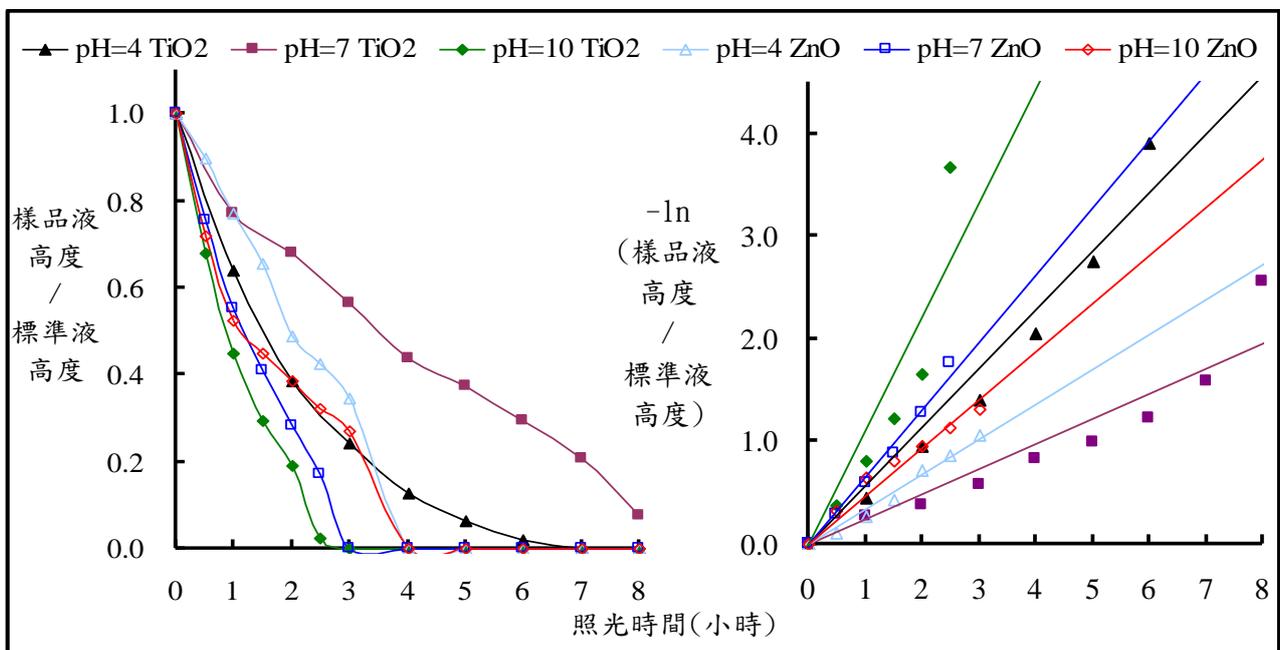
將圖八~十三中最佳條件整理於圖二十，顯示 ZnO 光觸媒在不同 pH 值下都比 TiO₂ 光觸媒催化孔雀石綠染料之降解效率快。此外就個別光觸媒而言，ZnO 光觸媒降解孔雀石綠溶液之效率為 pH=7 > pH=9 > pH=4，所以 ZnO 處理孔雀石綠染料之最佳化條件為 ZnO=0.05 g, pH=7 時，只是 45 分鐘，孔雀石綠溶液就完全退色。然而，TiO₂ 在 pH=7 時較 pH=4 及 9 降解效率快，所以以 TiO₂ 處理孔雀石綠染料之最佳化條件為 TiO₂=0.2 g, pH=7 時，只是 6 小時，孔雀石綠溶液就完全退色。



圖二十：孔雀石綠在不同 pH 值，不同光觸媒下之光催化降解最佳條件

二、光催化萵菜紅實驗

從圖十四~十九中取最佳條件彙整於圖二十一中，顯示 ZnO 光觸媒在不同 pH 值下都與 TiO₂ 光觸媒催化孔雀石綠染料之降解效率相差不大。此外就個別光觸媒而言，ZnO 光觸媒降解萵菜紅溶液之效率為 pH=7 > pH=10 > pH=4，所以 ZnO 處理孔雀石綠染料之最佳化條件為 ZnO=0.05 g, pH=7 時，需要 3 小時，萵菜紅溶液就完全退色。然而，TiO₂ 降解效率在 pH=10 > pH=4 > pH=7，所以以 TiO₂ 處理萵菜紅染料之最佳化條件為 TiO₂=0.05 g, pH=10 時，只是 3 小時，萵菜紅溶液就完全退色。



圖二十一：萵菜紅在不同 pH 值下之光催化降解最佳條件

綜合上述實驗結果，不同 pH 值下之最佳使用量及完全脫色時間如表二，就最佳化條件而言，不管以 ZnO 或 TiO₂ 光觸媒處理孔雀石綠溶液在 pH=7 時最佳，用量分別是 0.05g/250ml 及 0.2g/250ml；若以 ZnO 或 TiO₂ 光觸媒處理萵菜紅染料溶液在 pH=7 及 pH=10 時最佳，用量都是 0.05g/250ml。使用不同光觸媒處理染料溶液之脫色，在不同 pH 值下，皆有個別最佳使用量，因此處理時應視染料及光觸媒種類而定，尋找出最佳化條件，以確保在最少光觸媒用量及最短時間內完成。

表二：光催化劑在不同 pH 值下之最佳使用量

	染料	孔雀石綠			萵菜紅		
	pH 值	4	7	9	4	7	10
光觸媒用量(g/250ml)/完全脫色時間(小時)	TiO ₂	0.1/9	0.2/6	0.1/6	0.1/7	0.05/9	0.05/3
	ZnO	0.05/1.25	0.05/0.75	0.025/1	0.1/6	0.05/3	0.05/7

柒、結論：

- 一、本研究係以 TiO₂ 與 ZnO 兩種光觸媒處理孔雀石綠與萵菜紅染料溶液之脫色，都可有效降解此兩種染料。
- 二、孔雀石綠(三苯基甲烷類)與萵菜紅(偶氮類)染料分屬不同種類之染料，以孔雀石綠而言，ZnO 光觸媒處理速率高於以 TiO₂ 光觸媒處理。但對萵菜紅染料而言，兩者光觸媒處理速率是相近的。
- 三、就最佳化條件而言，不管以 ZnO 或 TiO₂ 光觸媒處理孔雀石綠溶液在 pH=7 時最佳，用量分別是 0.05g/250ml 及 0.2g/250ml；若以 ZnO 或 TiO₂ 光觸媒處理萵菜紅染料溶液在 pH=7 及 pH=10 時最佳，用量都是 0.05g/250ml。
- 四、使用不同光觸媒處理染料溶液之脫色，在不同 pH 值下，皆有個別最佳使用量，因此處理時應視染料及光觸媒種類而定，尋找出最佳化條件，以確保在最少光觸媒用量及最短時間內完成。

捌、參考資料及其他

- 【1】張有諒，2005，「利用費頓試劑來氧化 **Reactive Black 5** 染料的可行性及動力學之研究」，碩士論文，國立高雄師範大學化學系，高雄。
- 【2】<http://hi.baidu.com/aciddye/blog/item/b53b0be98530a93fb80e2d39.html>
- 【3】<http://www.redox.com.tw/mnews10.htm>
- 【4】<http://www.tcet-oil-x.com/server/work.htm>
- 【5】光觸媒－奈米科技(SARS 防治劑) <http://www.kstore.com.tw/strs/1.htm>
- 【6】呂宗昕，圖解奈米科技與光觸媒，第一版，台北，商周出版社，2003。
- 【7】土卞田博史(Taoda Hiroshi)，光觸媒圖解，第一版，台北，商周出版社，2003。
- 【8】國中理化課本－南一出版社，第二、三、四冊，生態環境、元素性質、有機化合物。
- 【9】詹政連，2008，「以高級氧化製程處理三苯基甲烷類染料之效率與反應中間產物鑑定之研究」，碩士論文，弘光科技大學環境工程學系，台中。
- 【10】劉守靜，2008，「研究奈米光觸媒之合成及處理染料之效率及降解機構」，碩士論文，中山醫學大學應用化學系，台中。
- 【11】http://www.nsc.gov.tw/_newfiles/popular_science.asp?add_year=2003&popsc_aid=296
- 【12】<http://www.chemistrymag.org/cji/2005/076044ne.htm>

【評語】 030803

資料收集豐富，研究相當用心，惟未就研究主題強調，有點失焦。