

中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

佳作

030215

‘鈦’ ‘有’ 效了— TiO_2 降解水中有機物研究

學校名稱：屏東縣立枋寮高級中學(附設國中)

| | |
|-------------------------|--------------|
| 作者： 國三 楊松儒 國三 李忠穎 | 指導老師： 李承典 |
|-------------------------|--------------|

關鍵詞：光觸媒、有機物、降解

‘鈦’‘有’效了—TiO₂降解水中有機物研究

摘要

工業廢水中含有許多酚化合物，如果不加以處理就直接排放，將會對整個生態環境造成嚴重的污染。本實驗主要探討二氧化鈦奈米光觸媒在紫外光的催化之下對水溶液中含有有機芳香族化合物的降解反應，利用分光光度計來測量幾個代表性有色色劑的吸收度與穿透率來了解其降解程度，水溶液中顏色若是逐漸變淡即可表示有機物已經被分解成其他物質，處理到合乎於排放的標準進而達到淨化水質的效果。

本次實驗中發現在有機物不被紫外燈強度破壞的前提之下二氧化鈦量的增加以及紫外燈強度的增加皆會使得反應速率增加。

壹、研究動機

上課中自然老師提到二仁溪水污染的嚴重性，也提到幾乎所有的河川都有相當程度的污染，不久前，家人購買了某廠牌燈管標榜著含有奈米光觸媒有著一定程度的清淨效果，上網查了一下相關的資料發現其具有殺菌，除污，清潔，淨化水質等效果，如果設立水質淨化場並使用二氧化鈦奈米光觸媒是不是可以達到淨化水質之後再排放到河川中，成本也似乎可以降低。所以想試著用簡單光降解水中有機物的測試來了解是否可行？！

貳、研究目的

- 一、以學校實驗室中有色試劑模擬水中的有機物，並利用簡易且環保的方式做有效的處理。
- 二、以市面上宣稱即有效果的奈米光觸媒添加入不同的有色試劑中已觀察其變化。
- 三、利用簡易分光光度計去測量試劑中吸收跟透光度的數值，判別光降解的程度。
- 四、探討不同波長紫外光對奈米光觸媒催化反應之效果。
- 五、藉由有機物的降解以達應用在實際的生活周遭。

參、研究設備與器材

一、照光及攪拌設施

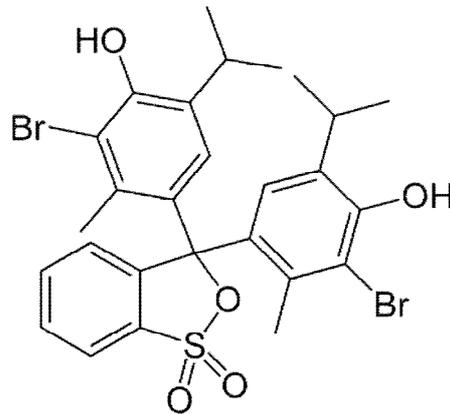
- (一) 加熱板 X2
- (二) 照光紙箱：A4 影印紙盒 X2
- (三) 攪拌子 X4
- (四) 紫外光燈座及燈管(312nm X2，365nm X2)
- (五) 100 毫升定量瓶 X4
- (七) 500 毫升定量瓶 X3
- (八) 試管 X12
- (九) 離心管 X12
- (十) 100 毫升燒杯 X4
- (十一) 滴管 X50
- (十二) 樣品瓶 5ml X100

二、儀器設備

- (一) 離心機(轉速；3000rpm)
- (二) 分光光度計：Vernier，(有 470nm、565nm、635nm，3 種測試波段選項)
- (三) 電子測量天平

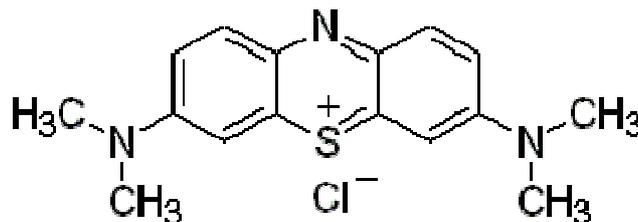
三、試劑

- (一) 二氧化鈦(P25-TiO₂)：P25，德國 Degussa 公司出產，試藥級，為奈米粉末(粒徑大小約 30nm)。
- (二) 溴瑞香草藍 (bromthymol blue, BTB)，化學結構圖如下：



- (三)、亞甲藍液 (methylene blue)，甲基藍是弱酸性染料，能溶于水和酒精。甲基藍在動植物的製片技術方面應用極廣。它跟伊紅合用能染神經細胞，也是細菌製片中不可缺少的染料。它的水溶液是原生動物的活體染色劑。甲基藍極易氧化，因此用它染色後不能長久保存。

化學結構圖如下：



- (四)、洋紅(Carmine)，洋紅又叫胭脂紅或卡紅。一種熱帶產的雌性胭脂蟲乾燥後，磨成粉末，提取出胭脂紅，再用明礬處理，除去其中雜質，就製成洋紅。單純的洋紅不能染色，要經酸性 或鹼性溶液溶解後才能染色。常用的酸性溶液有冰醋酸或苦味酸，鹼性溶液有氨水、硼砂等。洋紅使細胞核的優良染料，染色的標本不易褪色。用作切片或組織塊染都適宜，尤其適宜於小型材料的整體染色。用洋紅配成的溶液染色後能保持幾年。

肆、研究過程與方法

一、原理探討

(一) 分光光度計說明

一般而言，分光光度計多用於分析水中之非金屬分子或離子化合物，早期僅利用到可見光譜，在於補足肉眼比色之精度不足問題，後來才發展到利用紫外光譜區，近年分析理論愈加完備，更延伸到生化領域，針對化合物中某些特殊吸光之官能基，而分析一些外觀不具明顯顏色之目標物。分光光度計採用一個可以產生多個波長的光源，通過系列分光裝置，從而產生特定波長的光源，光源透過測試的樣品後，部分光源被吸收，計算樣品的吸光值，從而轉化成樣品的濃度。樣品的吸光值與樣品的濃度成正比。



圖為本次實驗用之分光光度計

(二)、分光光度計原理

利用可見光及紫外光之燈管 (Lamp) 做為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，而後射入樣品管中之水樣中，最後射入光電管中將光能轉換為電器訊號，藉由樣本及空白水樣間所吸收之光能量差，與標準液之能量吸收值相比較，便可律定樣本中之待測物濃度。典型之分光光度計設計概圖如下：



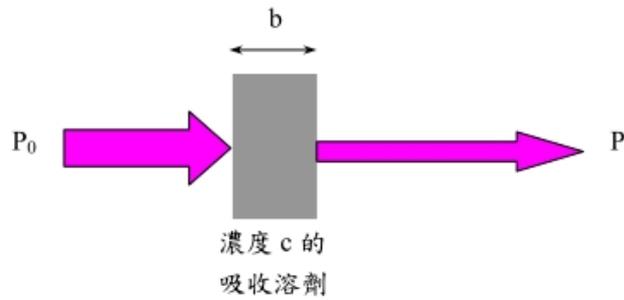
穿透率(T%)：

一平行輻射光通過一厚度為 b 、濃度為 c 之物質，輻射功率由 P_0 減為 P 。

$$T(\text{輻射分率}) = P / P_0$$

$$T\% = P / P_0 \times 100\%$$

吸收度(A)：在一定波長下，溶液吸光度和溶液之濃度及厚度成正比，若厚度固定不變，則吸光度和溶液濃度成正比。



$$A = -\log_{10} T = \log P / P_0 = a b c \quad a: \text{吸光係數} \quad b: \text{距離(mm)} \quad c: \text{濃度(Lg}^{-1} \text{cm}^{-1})$$

(三)、發光及有機化合物發光團成分簡介

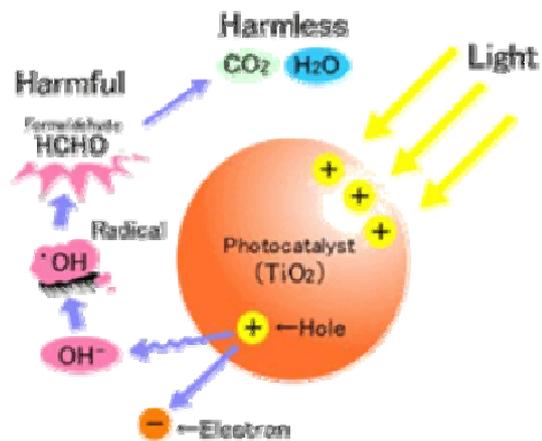
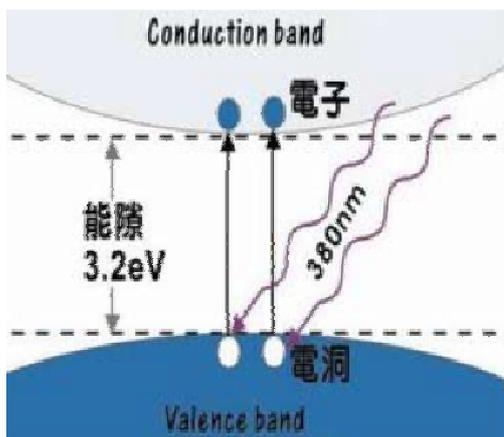
染料為色素 (Coloring matter) 之一種，所謂色素乃指其在可見光的範圍內吸收某波長的光線後，反射或透射出所吸收光線的互補光線，吸收光線及補色之關係如下表：

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
| 吸收 | 波長 (nm) | ~400 | 400~425 | 425~450 | 450~490 | 490~510 | 510~530 | 530~550 | 550~590 | 590~640 | 640~730 | 730~800 | 800~ |
| 光線 | 相當之顏色 | 無色 | 紫 | 靛 | 藍 | 藍綠 | 綠 | 黃綠 | 黃 | 橙 | 紅 | 紅紫 | 無色 |
| 補色 | 色 | 無色紫外 | 綠黃淺色 | 黃 | 橙 | 紅 | 紅紫 | 紫 | 靛 | 藍 | 藍綠 | 綠深色 | 無色紅外 |

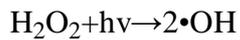
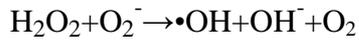
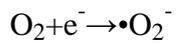
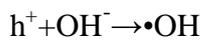
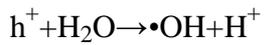
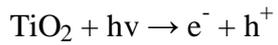
而有機化合物發色，分子內必須含有硝基 (Nitro group)、亞硝基 (Nitroso group)、偶氮基 (Azo group)、羰基 (Carbonyl group) 等不飽和基，這些不飽和基即稱為發色團。又如芳香族化合物分子中若含有發色團，即成為色素的母體，此即謂之發色體。

(四)、二氧化鈦奈米光觸媒分解原理探討

光觸媒是近年來發展的重要課題之一，可以殺菌、抑菌、脫臭、更有親水性自潔、抗污、淨水等效果。一般的光觸媒材料以 TiO_2 最為常見，是一種能吸收光產生化學作用可分解水中有害的化學物質，在汙水淨化方面有明顯的成效及應用。 TiO_2 的能隙 (band gap) 為 3.2 電子伏特 (eV)，根據 $1240(\text{nm})/3.2(\text{eV}) = \lambda$ 公式，我們可算出激發 TiO_2 的電子躍遷所需波長為紫外光波段 (387.5 nm)。



光觸媒反應式如下：



當 TiO_2 受到大於 3.2 eV 的光能量照射時，會產生電洞與電子擴散於表面，而產生的電洞與光觸媒表面所吸附的水產生氧化反應得到氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，而電子則與光觸媒表面的氧氣發生還原反應得到過氧基(O_2^-)，具有破壞有機化合物的特性，分解成水與二氧化碳無害物質。

二、照光設備與有色色劑溶液配置

(一)、反應箱製作

取兩個 A4 列印紙箱在其側邊挖一洞並在上方分別安置不同波長之紫外燈：一為波長 365nm 燈管一為波長 312nm，並在內部四周貼上鋁箔紙，將紙箱側躺以蓋子蓋上以避免光線進入。



上圖為反應箱內外部照片

(二)、色劑的配置

1、亞甲藍液溶液配置

(1)取 2ml 亞甲藍液原液置於定量瓶並加入去離子水到 500ml 攪拌均勻，之後分別各取 100ml 的亞甲藍液溶液四份置於四個燒杯中，並在其中分別各添加二氧化鈦 0.02g、0.01g、0.005g、0g，放入攪拌子置於加熱板上攪拌 5 分鐘，之後將此四杯皆放入反應箱(波長 312nm)中繼續攪拌，開啓紫外線光源，蓋上紙箱。

(2) 反應每隔一段時間後關閉紫外線光源，使用滴管取出反應後亞甲藍溶液各 5 毫升並離心取上層澄清液，藉由分光光度計測定三個波段光線下(470nm、565nm、635nm)的吸收度，並紀錄之。

(3)同樣反應步驟改爲放入波長(365nm)的反應箱中並記錄之。

2.洋紅溶液配置

(1)取 0.03g 二氯酚靛酚粉末溶於 100ml 去離子水中，放入定量瓶內加水至 500ml。

(2)其後續步驟如亞甲藍溶液配置。

(3)放入波長(365nm)的反應箱中並重複以上步驟。

3. 溴瑞香草藍溶液配置

(1)取 0.15g 溴瑞香草藍粉末溶於 100ml 去離子水中，放入定量瓶內加水至 500ml。

(2)其後續步驟如亞甲藍溶液配置。

(3)放入波長(365nm)的反應箱中並重複以上步驟。

4.綜合以上資料結果並且分析。

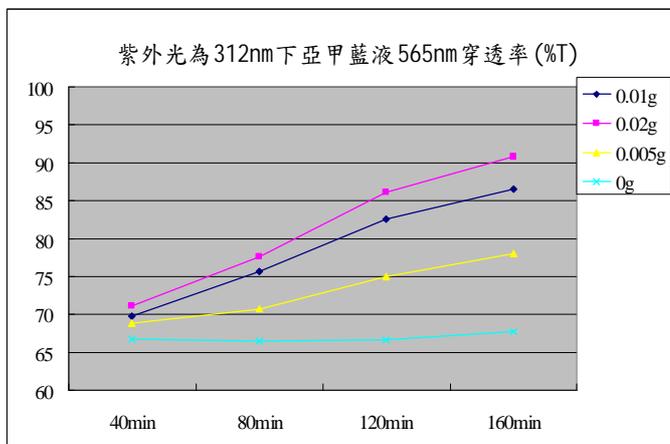
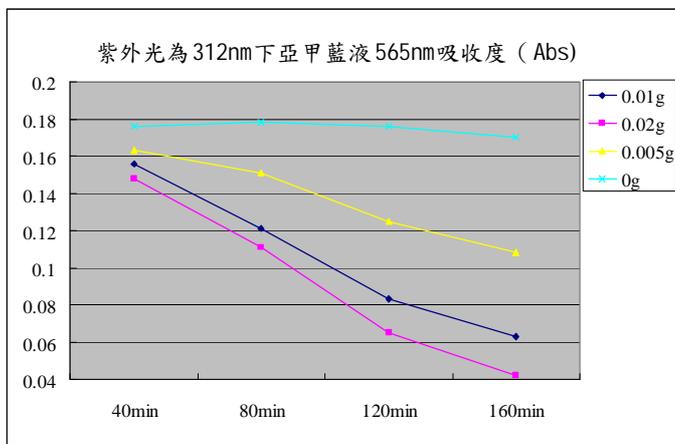
伍、研究結果

此次實驗是利用光觸媒的用量控制以及不同強度的紫外光波段下(312nm 及 365nm)來探討對於不同有機物其降解效果。

一、亞甲藍液的變化情況

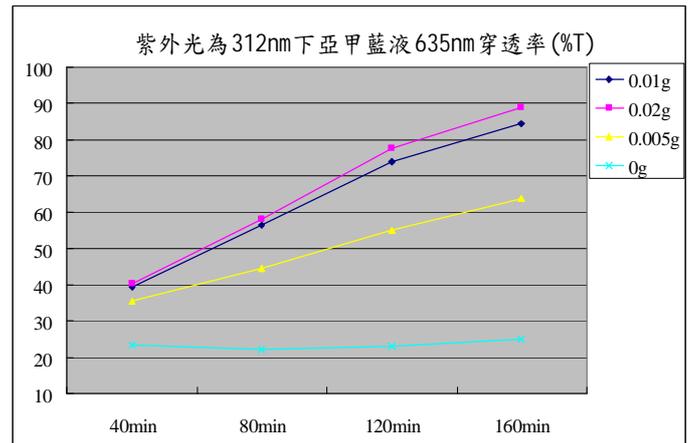
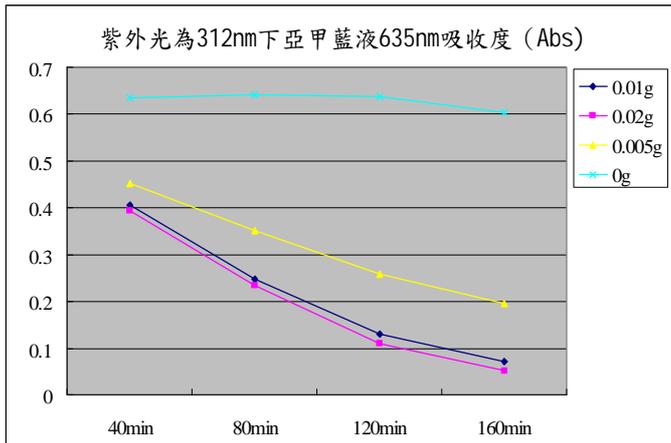
(一)、TiO₂ 使用量的控制與其不同吸收波長的變化關係

1.紫外燈波長爲 312nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段爲 565nm）



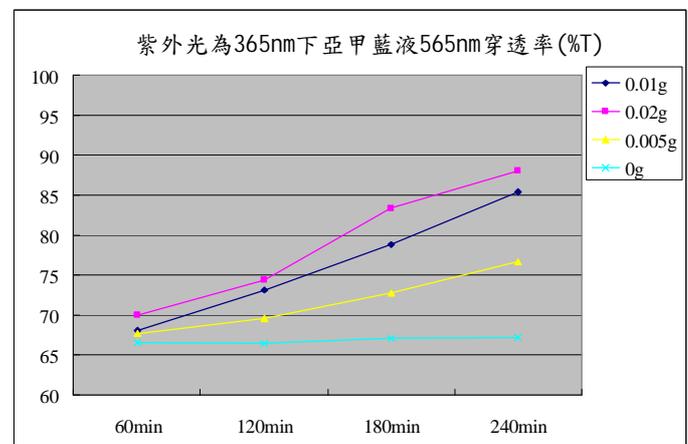
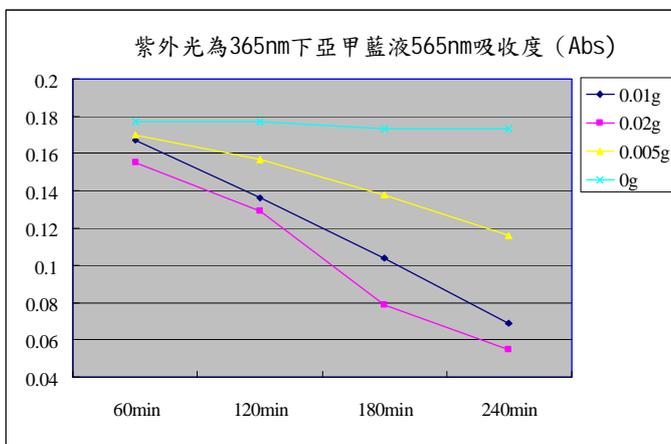
| 紫外光為 312nm 時隨時間之降解百分比(565nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 40min | 80min | 120min | 160min |
| 0.01g | -10.9% | -30.9% | -52.6% | -64.0% |
| 0.02g | -15.4% | -36.6% | -62.9% | -76.0% |
| 0.005g | -6.9% | -13.7% | -28.6% | -38.3% |

2. 紫外燈波長為 312nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 635nm）



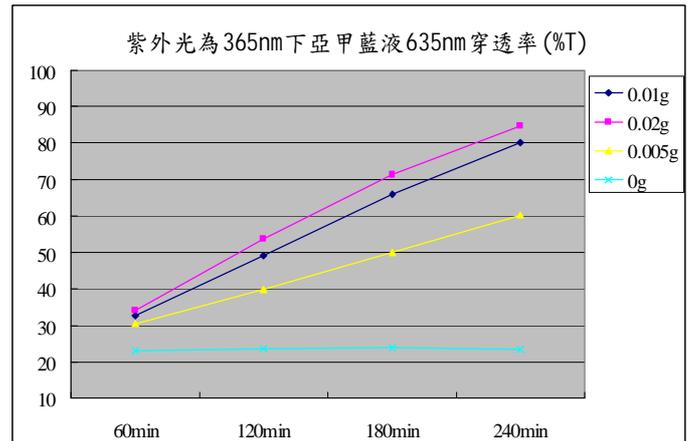
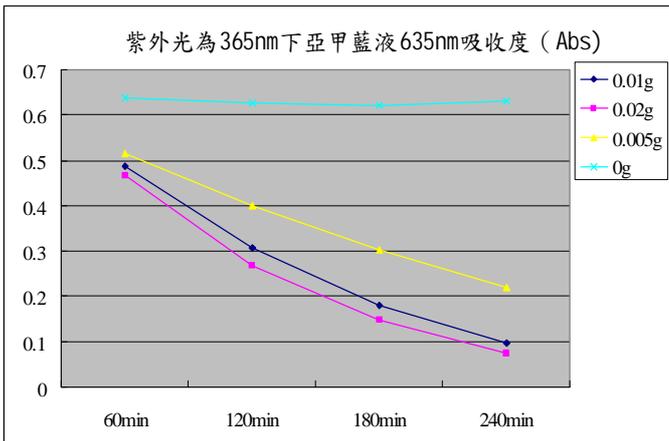
| 紫外光為 312nm 時隨時間之降解百分比 (635nm) | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 40min | 80min | 120min | 160min |
| 0.01g | -36.4% | -61.1% | -79.6% | -88.5% |
| 0.02g | -38.1% | -63.1% | -82.7% | -92.0% |
| 0.005g | -29.0% | -44.9% | -59.3% | -69.4% |

3. 紫外燈波長為 365nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 565nm）



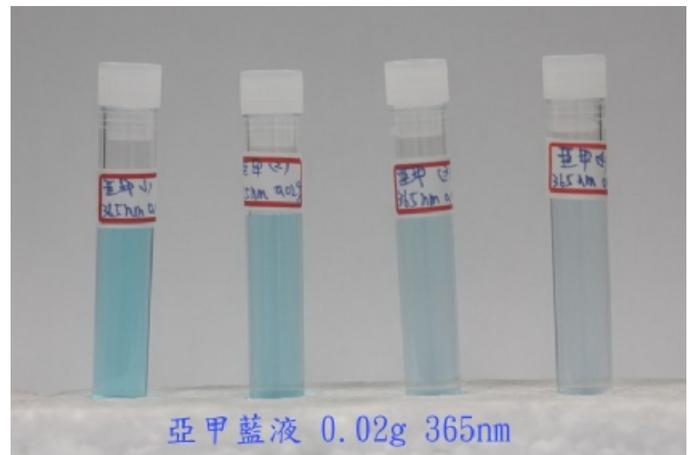
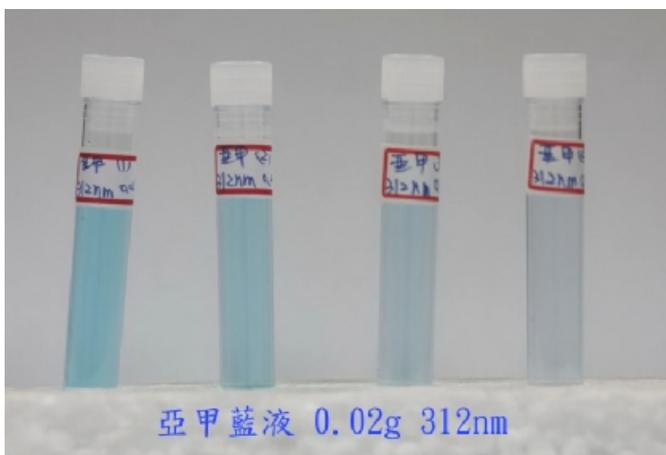
| 紫外光為 365nm 時隨時間之降解百分比(565nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 60min | 120min | 180min | 240min |
| 0.01g | -4.6% | -22.3% | -40.6% | -60.6% |
| 0.02g | -11.4% | -26.3% | -54.9% | -68.6% |
| 0.005g | -2.9% | -10.3% | -21.1% | -33.7% |

4. 紫外燈波長為 365nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 635nm）

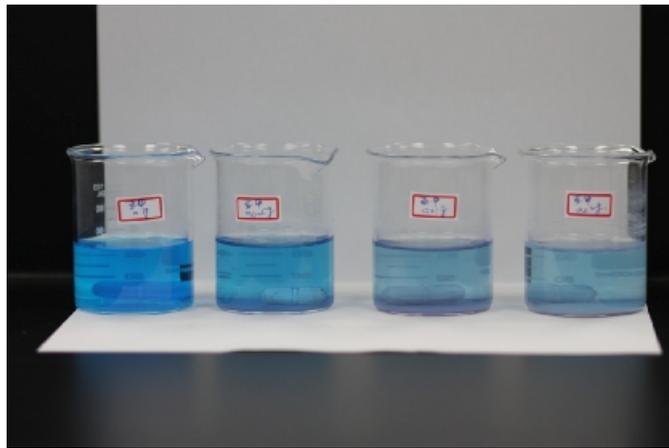


| 紫外光為 365nm 時隨時間之降解百分比(635nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 60min | 120min | 180min | 240min |
| 0.01g | -22.6% | -51.2% | -71.2% | -84.6% |
| 0.02g | -25.9% | -57.2% | -76.6% | -88.4% |
| 0.005g | -18.1% | -36.6% | -52.0% | -65.0% |

5.312nm 和 365nm 之下 0.02g 亞甲藍液的變化情況



6.312nm 下不同克數的二氧化鈦終止反應後亞甲藍液的顏色變化情況



7.亞甲藍液未添加二氧化鈦最初與紫外光照光下吸收值比較表

| 未照光最初值 | 照光平均值 | 備註 |
|--------|-------|----------|
| 0.188 | 0.175 | 565nm 測試 |
| 0.655 | 0.632 | 635nm 測試 |

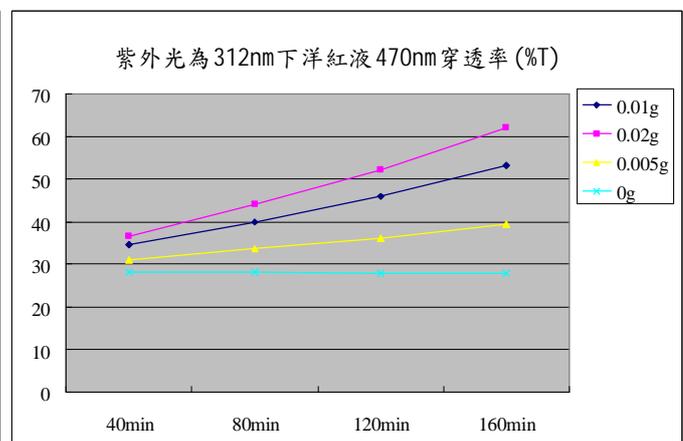
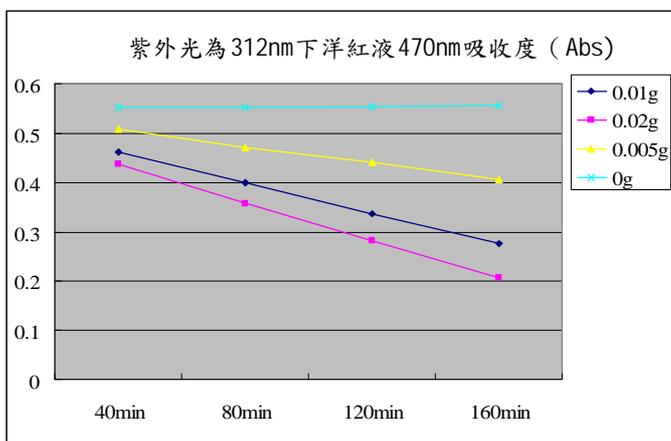
(二)、說明

- 1.亞甲藍液在 635nm 和 565nm 的可見光波段上會出現不同程度的吸收，其中以測試波長 635nm 的吸光值較高。
- 2.紫外光波段在 312nm 和 365nm 之下皆以 TiO_2 含量 0.02g/100ml 有著最好的降解，紫外燈 312nm 的降解效果比 365nm 效果來的好，312nm 測試時間至 160 分鐘時大約有 365nm 測試時間至 240 分鐘時的效果。
- 3.不同測試波段下有著不同的降解百分比，其中降解百分比跟時間約成正比，但 312nm 的紫外光第一時段的降解比 365nm 的紫外光來的高。
- 4.紫外光對亞甲藍液最初有些許降解的效果，之後呈現平衡。

二、洋紅液的變化情況

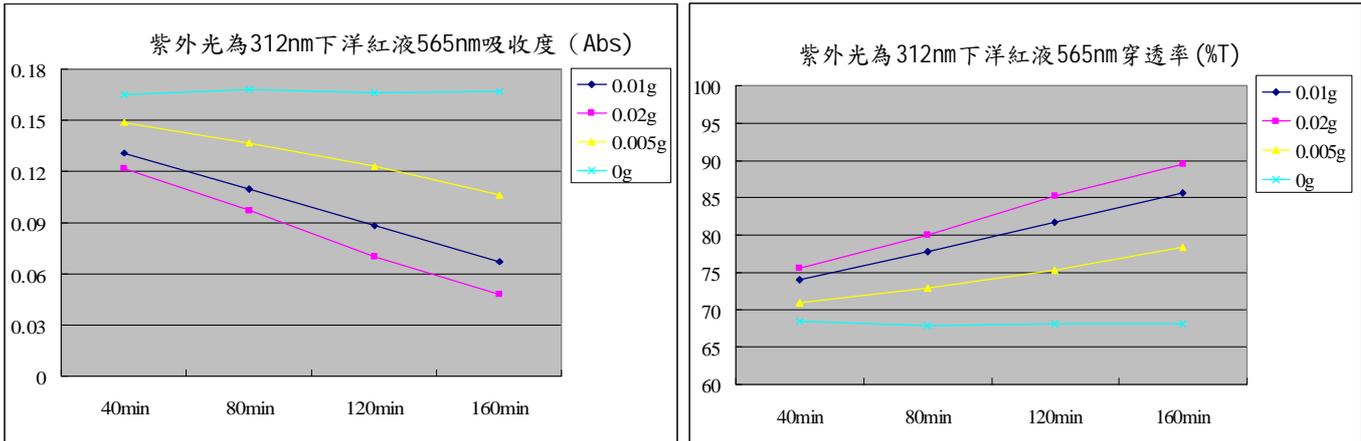
(一)、 TiO_2 使用量的控制與其不同吸收波長的變化關係

- 1.紫外燈波長為 312nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 470nm）



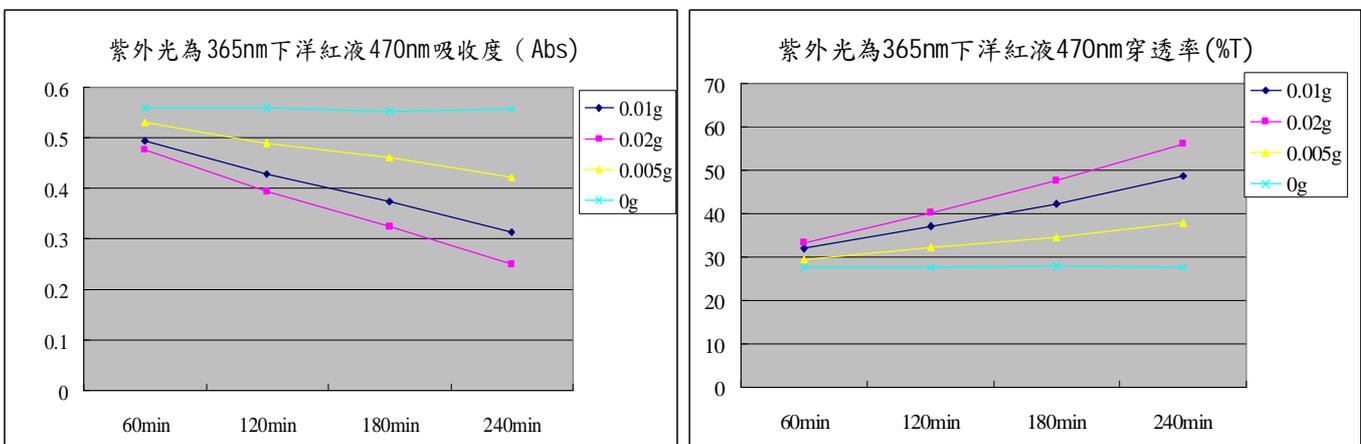
| 紫外光為 312nm 時隨時間之降解百分比(470nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 40min | 80min | 120min | 160min |
| 0.01g | -16.5% | -27.7% | -38.9% | -50.2% |
| 0.02g | -21.0% | -35.3% | -48.7% | -62.5% |
| 0.005g | -8.0% | -14.7% | -19.9% | -26.6% |

2. 紫外燈波長為 312nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 565nm）



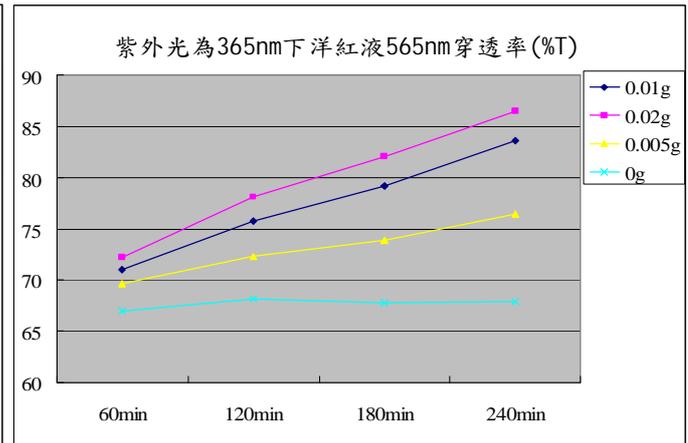
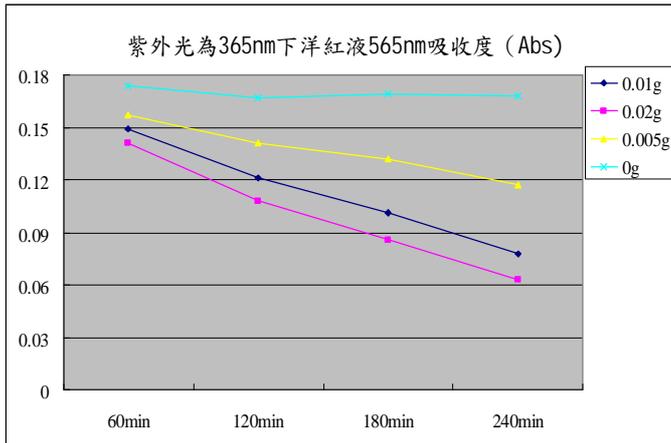
| 紫外光為 312nm 時隨時間之降解百分比(565nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 40min | 80min | 120min | 160min |
| 0.01g | -20.6% | -33.3% | -46.7% | -59.4% |
| 0.02g | -26.1% | -41.2% | -57.6% | -70.9% |
| 0.005g | -9.7% | -17.0% | -25.5% | -35.8% |

3. 紫外燈波長為 365nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 470nm）



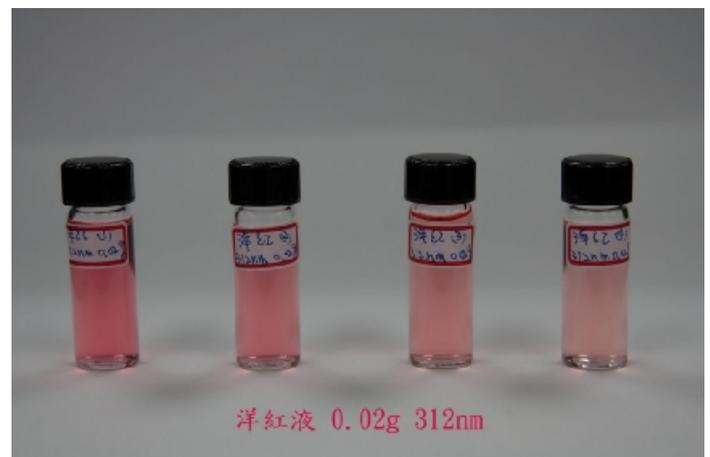
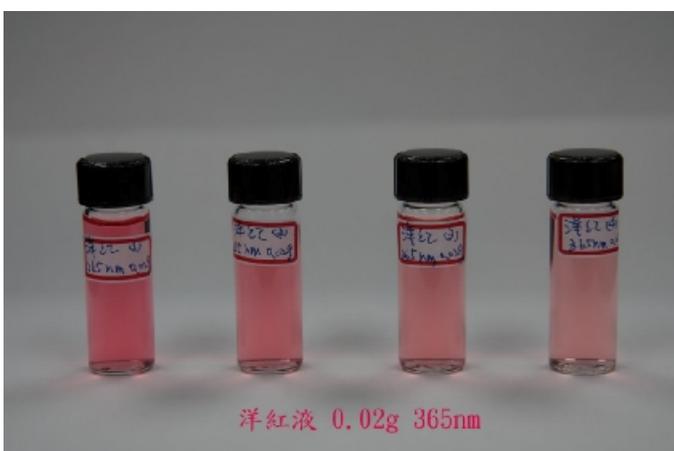
| 紫外光為 365nm 時隨時間之降解百分比(470nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 60min | 120min | 180min | 240min |
| 0.01g | -11.6% | -23.1% | -33.2% | -44.1% |
| 0.02g | -14.5% | -29.4% | -42.1% | -55.2% |
| 0.005g | -5.0% | -12.4% | -17.6% | -24.4% |

4. 紫外燈波長為 365nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 565nm）



| 紫外光為 365nm 時隨時間之降解百分比(565nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 60min | 120min | 180min | 240min |
| 0.01g | -12.1% | -28.6% | -40.4% | -54.0% |
| 0.02g | -16.8% | -36.3% | -49.3% | -62.8% |
| 0.005g | -7.4% | -16.8% | -22.1% | -31.0% |

5.312nm 和 365nm 之下 0.02g 洋紅液的變化情況



6. 312nm 下不同克數的二氧化鈦終止反應後洋紅液的颜色變化情況



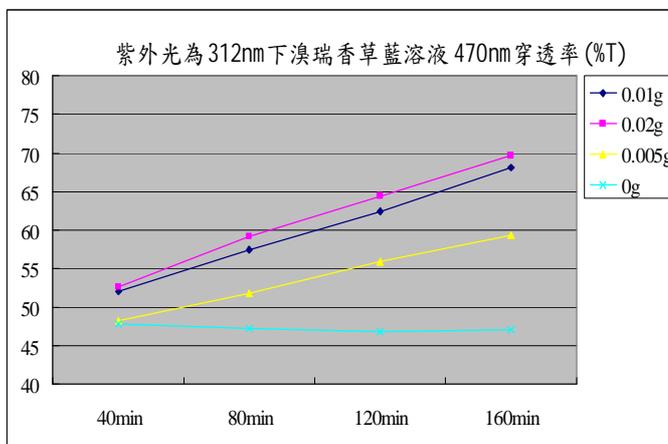
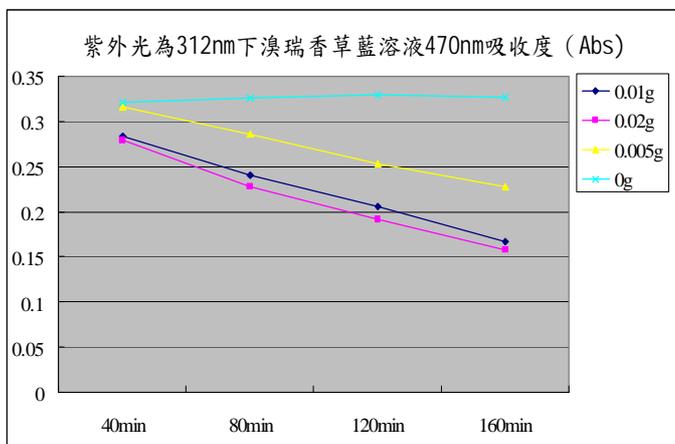
(二)、說明：

1. 紫外光波段在 312nm 和 365nm 之下皆以 TiO_2 含量 0.02g/100ml 有著最好的降解，312nm 在 160 分鐘透明度比 365nm 大約在 240 分鐘效果來的好。
2. 測試波段 470nm 的吸光值較 565nm 來的高。

三、溴瑞香草藍溶液的變化情況

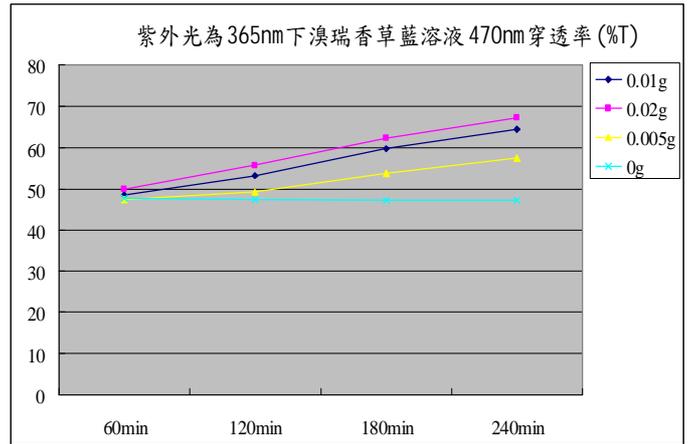
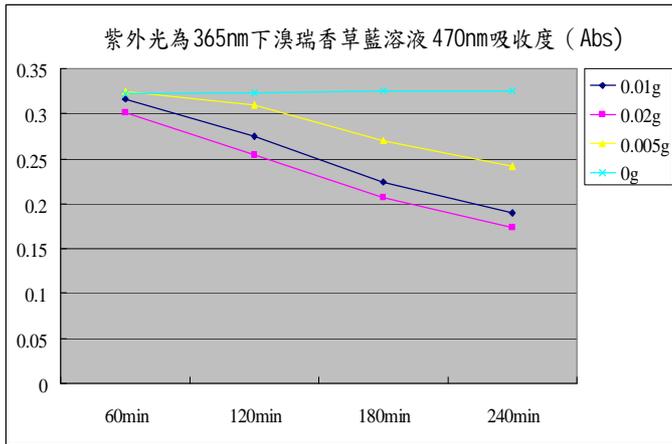
(一)、 TiO_2 使用量的控制與其不同吸收波長的變化關係

1. 紫外燈波長為 312nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 470nm）



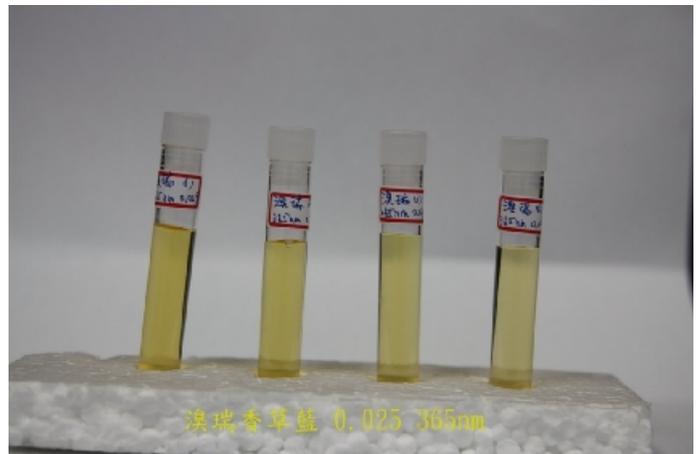
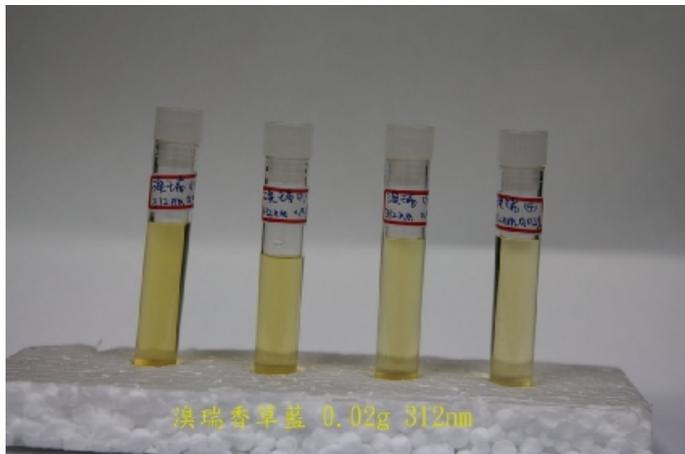
| 紫外光為 312nm 時隨時間之降解百分比(470nm) | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 40min | 80min | 120min | 160min |
| 0.01g | -13.2% | -26.4% | -37.1% | -48.8% |
| 0.02g | -14.4% | -30.1% | -41.4% | -51.8% |
| 0.005g | -3.1% | -12.3% | -22.4% | -30.4% |

2. 紫外燈波長為 365nm 之下的吸收度與穿透度及降解百分比（測試波段為 470nm）



| 紫外光為 365nm 時隨時間降解百分比(470nm) | | | | |
|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|
| | 60min | 120min | 180min | 240min |
| 0.01g | -2.8% | -15.4% | -31.1% | -41.5% |
| 0.02g | -7.4% | -21.8% | -36.3% | -46.8% |
| 0.005g | 0.0% | -4.9% | -16.9% | -25.8% |

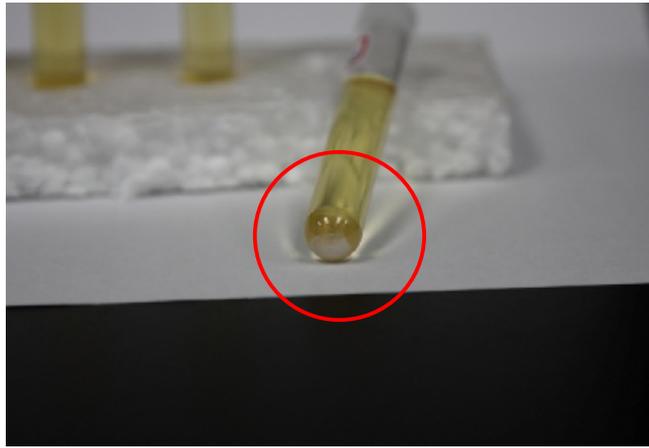
3. 312nm 和 365nm 之下 0.02g 溴瑞香草藍的變化情況



4. 312nm 下不同克數的二氧化鈦終止反應後溴瑞香草藍的顏色變化情況



5. 離心取樣後靜置之沈澱圖



(二)、說明：

1. 紫外光波段在 312nm 和 365nm 之下皆以 TiO_2 含量 0.02g/100ml 有著最好的穿透度。
2. 溴瑞香草藍只在測試波長 470nm 下有吸收。
3. 二氧化鈦量為 0.005g 第一個時段降解率呈現偏低的現象。
4. 離心後仍有二氧化鈦懸浮，需靜置較長一段時間後方可測試。

陸、討論

- 一、在相同波段之下，二氧化鈦的含量多寡很明顯的對於有機物的降解有著一定明顯的正相關，降解程度以 $0.02\text{g}/100\text{ml} > 0.01\text{g}/100\text{ml} > 0.005\text{g}/100\text{ml}$ 。
- 二、0.005g/100ml 的降解程度和 0.01g/100ml 的差距，比 0.01g/100ml 和 0.02g/100ml 的差距來的大，可能在於粒子散布於溶液中的程度還未達到飽和。
- 三、比較 0.01g/100ml 和 0.02g/100ml 的降解效率—增加二氧化鈦的只有稍微提升降解效率，可能的原因為達飽和之後二氧化鈦的增加會影響紫外光線的射入。
- 四、312nm 的波長強度很明顯的可以增加降解的速度，而且效率比 365nm 的波長在反應時間內約減少 80 分鐘的反應時間。
- 五、亞甲藍溶液為藍色溶液故在 470nm 的測試波段當中皆呈現將近 100% 的穿透率，而在紅色 (635nm) 接近互補色則有著較高的吸收值；洋紅溶液為紅色溶液故無 635nm 紅色波段之檢測，在藍色 (470nm) 接近互補色則有著較高的吸收值；溴瑞香草藍最初則為偏黃綠色溶液故在紅色 (635nm) 與綠色 (565nm) 波段呈現接近 100% 的穿透率。
- 六、離心之後溶液中有些微 TiO_2 懸浮，其中在溴瑞香草藍溶液降解實驗中表現最明顯，而 TiO_2 懸浮粒子會阻擋測試光線的通過，增加實驗吸收度，推測可能溴瑞香草藍對於 TiO_2 較其他實驗染劑亦產生吸引故較容易產生懸浮的狀態，使得實際測量的吸收度有呈現偏低的現象，造成 TiO_2 量為 0.005g 的第一時段反應不明顯。
- 七、本次使用 13W 的紫外燈管其最佳化的條件為 0.02g 的 TiO_2 ，312nm 的紫外光波段之下，反應時間約為 160 分鐘。
- 八、根據 Beer's 在一定波長下，若厚度固定不變，則吸光度和溶液濃度成正比，取三種試劑最大吸收值波長亞甲藍液--635nm、洋紅液--470nm、溴瑞香草藍--470nm，分析其吸收度的變化表可得反應濃度的降解情況。

柒、結論

1. 為明顯觀察有機物的降解情況，本實驗使用分光光度計測量亞甲藍液、洋紅、溴瑞香草藍溶液，觀察波長 400~700 nm 的光譜吸收率(Abs)和透明度(%T)，因為可見光波長範圍為 400~700nm，假使光觸媒使三種指示劑完全分解，溶液將呈透明，因此對可見光的吸收率會接近 0，肉眼看起來也是澄清無色的水，我們知道光觸媒可分解有機物質形成二氧化碳跟水，可用來測定光觸媒污水淨化效果，顏色越接近無色表示光觸媒淨化效果越好，對於其他芳香環的降解亦有效。
2. 本實驗係以 13W 的紫外燈進行實驗，在波長 365nm 及 312nm 下皆有反應，太陽光同樣會放出此兩種波段紫外線，因此在日光的照射下，反應應可正常進行，唯獨需考量天氣造成紫外線的不穩定變化情況。
3. TiO_2 粒子會在水溶液中懸浮，可能會增加混濁度降低紫外光進入水體中的強度，故如果可以加以改良固定，可讓效果更好。
4. 此方法來降解水中之毒性物質並非普及，但就長期發展趨勢而言，以光觸媒技術在廢水處理程序之應用，明顯看出除了可符合環保法規的水質要求外，亦可取代目前傳統的處理方法可節省高成本的土地資本、時間消耗，並且可以將毒物之毒性降至最低。

捌、參考資料與其他

1. 國中理化課本—康軒出版社，第二、三、四冊，生態環境、元素性質、有機化合物、氧化還原反應。
2. 王崇人（民 91）。神奇的奈米科學。科學發展月刊，354，48-51。
3. 張志玲（民 93）。原來光觸媒是這麼回事。科學發展月刊，373，38-43。
4. 林家寧，2007，「利用奈米級氧化鎂破壞性吸附染料廢水之反應機制」，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄。
5. 張智凱，2008，「以不同晶相之二氧化鈦光觸媒催化分解酚」，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學學系，桃園。

【評語】 030215

學生臨場反應佳，海報版面製作精美，利用有色染料來研究二氧化鈦的降解有機物，是很好的構想，用於廢水的實驗之實用性有待驗證；學生實驗藥品的資訊及性質可再充分了解。