中華民國第 54 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組　化學科

第一名

040214

新式光觸媒奈米磁鐵(TiO_2 @ Fe_3O_4)分解玫瑰紅染料之研究

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者：	指導老師：
高二 鄭雅云	游宗穎
高二 吳芃蓁	蘇政宏
高二 王雨莉	

關鍵詞：幾丁費頓泡綿、奈米磁鐵、二氧化鈦(TiO_2)

得獎感言

科學夢想，有你有我！

本著對科學的熱情、研究的執著，沿路摸索，邊做邊學，我們一頭栽進浩瀚的科學領域，也一路過關斬將，闖進市賽、決選，拿到全國第一的好成績。曾經，為了讓實驗有所突破，絞盡腦汁，煩惱到快禿頭；曾經，為了趕科展進度，實驗做到夜深，回家還得熬夜趕報告；曾經，實驗室成為第二個家，一天三餐都在這兒解決。難忘假期中，與同學們一起在實驗大樓奮戰的日子；難忘比賽前，與老師們一起挑燈夜戰模擬種種難關的考驗.....我想這段特別的經驗，會為我們的高中生活留下許多美好的回憶！

從小，科學就是我們的夢想，實驗室就是最佳場景。總想著，長大後有一天，能像居禮夫人般，身穿實驗衣，在科學世界裡探索未知、追求真理，做出一番對世界有貢獻的事來。上了高中，我們比其他同學更幸運地，有了構築夢想的機會——參加科展研究。不過我們也馬上明白，夢想這朵小花，其實是需要付出許多時間與心力，來當養份的，只有不斷的努力，夢想才能實現……。

但科展研究的過程雖然辛苦，也有許多開心和成就感，接下來跟大家分享我們的 3 個快樂：

首先，實驗本身就是很迷人的一件事，你永遠無法預測會有哪些意外插曲，而在一片未知的世界中探索，有新的發現，更是科學研究美妙之處，這是很愉悅的感覺。努力過後得來的果實份外甜美，喜悅也因過程中的付出而顯得更有滋味！

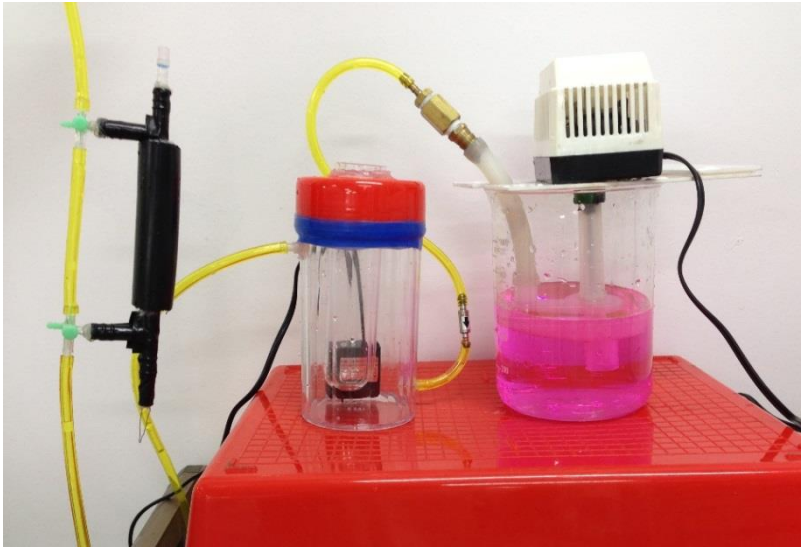
還有，當團隊一起討論時，腦力激盪出五彩繽紛的火花。在這個超級戰隊裡，積極敏銳、創意思考、縝密細心……不同的特質互補長短、合作無間，不斷嘗試討論、修正方向，才能一一突破困難，使結果接近完美，大家一起為同樣目標而奮鬥的感覺，是很幸福且讓人回味無窮的……。

最棒的是，科展研究，訓練我們擁有科學思考的邏輯和解決問題的能力，做事也更有效率了！比如說，這次我們實驗的主題是：研發環保新素材，設計簡易反應系統，高效率地分解環境中有機污染。所以我們會更關心環保議題，更敏銳的觀察周遭環境的汙染問題。舉杯暢飲時，會先想想這白開水是如何處理的？那飲料，又有哪些添加物？用這樣的容器裝 O 不 OK？

最後，我們希望對科學懷抱夢想的人，都能為夢想而努力，勇敢逐夢、築夢踏實，只要一步一腳印、堅持到底，夢想終能實現！物質需要有效碰撞，才能使原子重排形成化合物，讓世界多采多姿；我們也需要以適當的科學方法放膽去研究，儘管過程可能跌跌撞撞；但別忘了，科學也充滿無限機會，等你來發現！也許不久的未來，你將是位對社會有貢獻的科學家喔！ 加油！

完成參展海報合影

得獎後興奮雀躍的心情

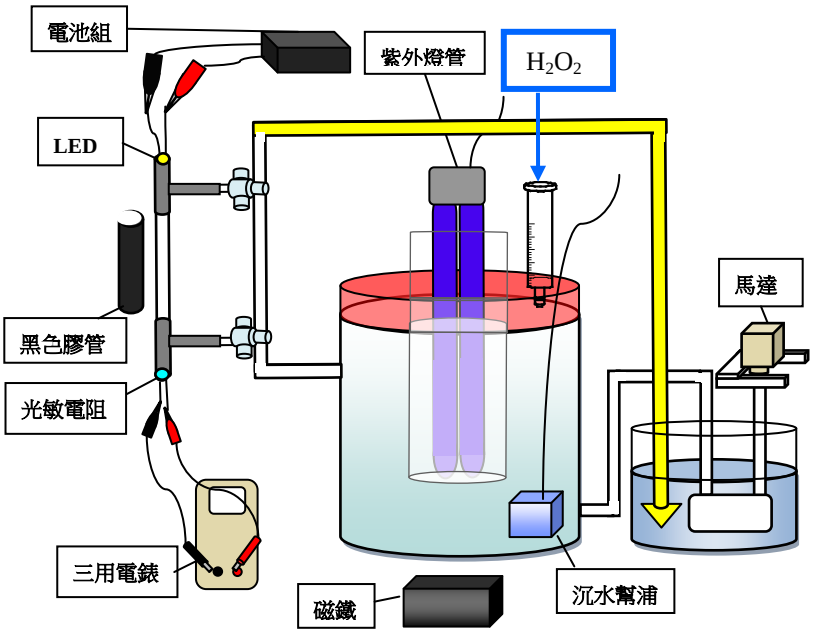


自製光觸媒循環暨檢測系統

摘要

本研究主要以環保氫氧自由基分解有機染料**玫瑰紅**，首先探討 Fenton 法、Photo-Fenton 法對玫瑰紅的分解效果，發現於 30℃、pH=3 時具有優勢[4]。而後以 Photo-Fenton 法結合幾丁聚醣泡綿，使玫瑰紅消除率達 95.73%，大幅提升 Fe^{2+}對玫瑰紅的分解效果。並將奈米光觸媒 TiO_2 及奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 在各種變因下不同的實驗結果進行比較及理論推演。發現奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 於 20 分鐘時消除率為 **99.97%**最佳，且於可見光下有良好活性及材料本身易回收之優點。

進一步運用分光光度儀檢測原理，以一個便宜的光敏電阻檢測裝置，結合奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，研發出具「**高效率、低成本、環保簡易、即時檢測**」的一套**自製光觸媒循環暨檢測系統**。對於 $1x10^{-4}$M 之玫瑰紅循環 1 小時後，消除率為 **99.95%**。



圖：自製光觸媒循環暨檢測系統

壹、研究動機

百業發展，污水含過量有機物質一直是研究環境污染的重要課題。有鑑於有機污染物除了高 COD 值，更可能是環境荷爾蒙或殺蟲劑等，對環境危害極大。因此，如何有效地處理有機污水是刻不容緩。

目前有機物消除法有：**活性碳分解法** [11]，分解容量限制且無法重複利用，經濟性能極差。**傳統 Fenton 法** [12]，產生大量鐵污泥。**Photo-Fenton 法** [13]，需添加大量藥劑，費用昂貴，不適合大規模應用。**奈米光觸媒分解法** [14]，除了便宜又環保之外且有化學安定性，但在回收上仍有困難。

因此，本研究尋找更有效分解有機污染物的新方法，探究其原理和反應速率，進而研發減少藥劑和回收利用的新方法，縮短時間並即時監控，進而改善環境品質。採用**奈米光觸媒 TiO_2 結合奈米磁鐵**對有機物質進行分解並研發一套**自製光觸媒循環暨檢測系統**。

貳、研究目的

主要針對下列幾個方向：傳統 Fenton 法、改變 Photo-Fenton 法，以及奈米光觸媒 TiO_2 進行一系列的研究分析，更進一步研製一個新材料：**奈米磁鐵 TiO_2@ Fe_3O_4**。我們嘗試利用各種不同的條件，探討其對玫瑰紅分解的效果。最後，我們成功地設計出裝置簡單且高效率之**自製光觸媒循環暨檢測系統**。

一、玫瑰紅溶液分析法之建立

二、比較有機物氧化法，消除溶液中的玫瑰紅

(一)探討傳統 Fenton 法反應之最佳反應條件(使用 Fe^{2+}、Fe^{3+})

1.探討 Fe^{2+}與 H_2O_2 不同體積比例，對玫瑰紅之分解效果

2.探討時間、溫度、pH 值對玫瑰紅之分解效果

(二)探討 Photo-Fenton 法反應之最佳反應條件(使用 Fe^{2+}、Fe^{3+})

1.探討不同時間對玫瑰紅之分解效果

2.探討溫度、pH 值對玫瑰紅之分解效果

(三)開發 Photo-Fenton 法並結合幾丁泡綿消除有機物

1.探討時間、溫度、pH 值對玫瑰紅之分解效果

2.探討幾丁泡綿使用次數對玫瑰紅之分解效果

(四)開發「幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料」結合光費頓法對玫瑰紅染料之分解效果及探討

1.探討時間對玫瑰紅染料之分解效果影響

2.探討次數對玫瑰紅染料之分解效果影響

(五)探討奈米光觸媒 TiO_2 反應之最佳反應條件

探討時間、溫度、pH 值對玫瑰紅之分解效果

(六)開發新環保奈米磁鐵 TiO_2@Fe_3O_4 反應之最佳反應條件

1.探討時間、溫度、pH 值對玫瑰紅之分解效果

2.探討重複使用次數對玫瑰紅之分解效果

三、利用新環保奈米磁鐵 TiO2@Fe3O4，消除溶液中的 Black B

(一)Black B 溶液分析法之建立

(二)探討時間、溫度、pH 值、重複次數對 Black B 之分解效果

四、Fenton 法動力學探討(改變玫瑰紅、H_2O_2、Fe^{2+}濃度)

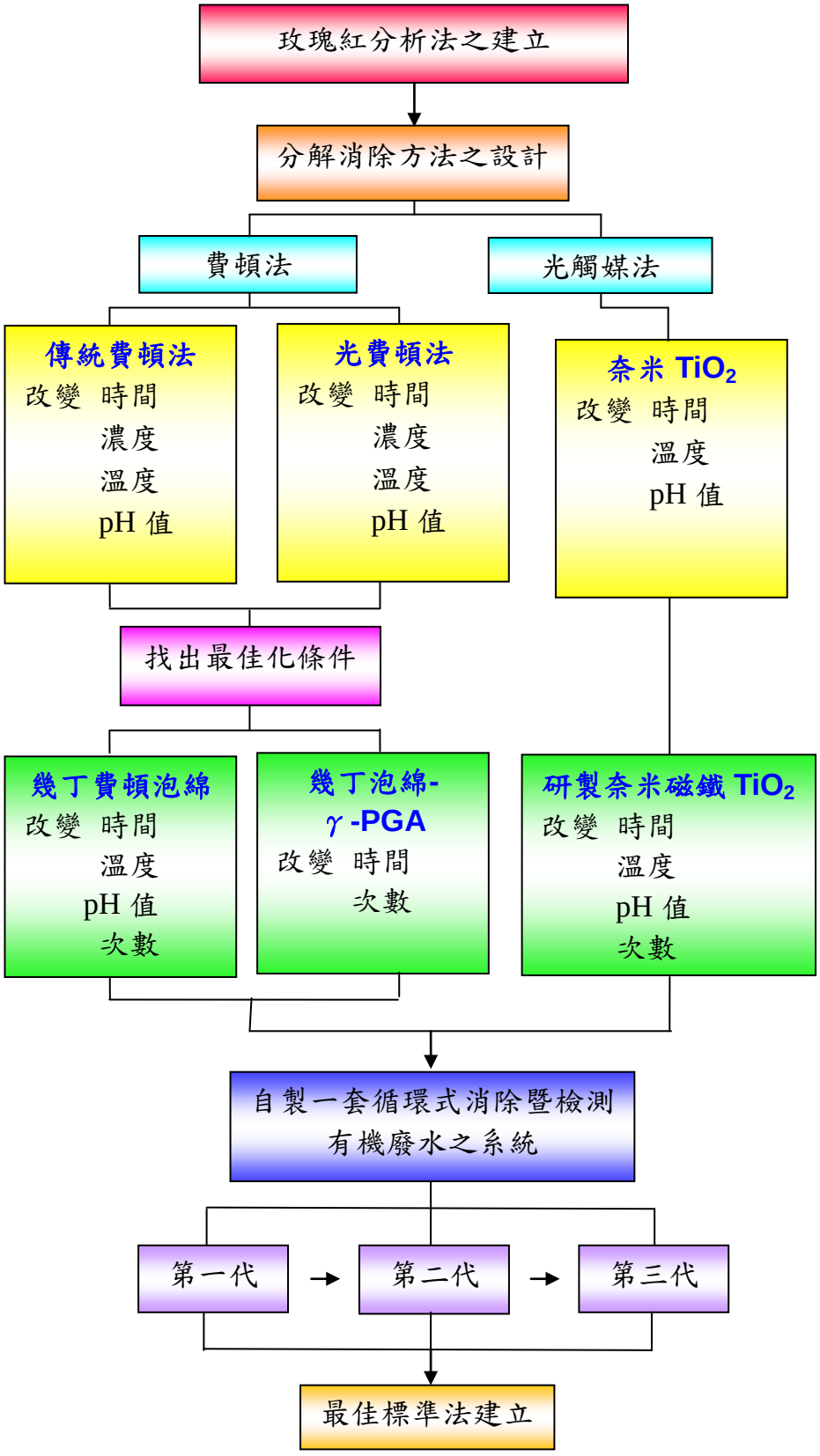
五、結合改良式降解材料自製一套**自製光觸媒循環暨檢測系統**

(一)設計製作玫瑰紅染料分解暨檢測系統

(二)自製簡易分光光度儀，玫瑰紅電阻值分析法之建立

(三)探討自製『自製光觸媒循環暨檢測系統』對玫瑰紅溶液之分解效果

實驗架構


玫瑰紅分析法之建立
分解消除方法之設計
費頓法
光觸媒法
傳統費頓法
改變 時間
濃度
溫度
pH 值
光費頓法
改變 時間
濃度
溫度
pH 值
奈米 TiO2
改變 時間
溫度
pH 值
找出最佳化條件
幾丁費頓泡綿
改變 時間
溫度
pH 值
次數
幾丁泡綿-γ-PGA
改變 時間
次數
研製奈米磁鐵 TiO2
改變 時間
溫度
pH 值
次數
自製一套循環式消除暨檢測有機廢水之系統
第一代
第二代
第三代
最佳標準法建立

參、器材及藥品

一、重要儀器

儀器名稱	儀器名稱
超純水去離子機	磁石攪拌加熱器
超音波震盪儀	恆溫槽
pH測量儀	自製光觸媒循環暨檢測系統

二、藥品

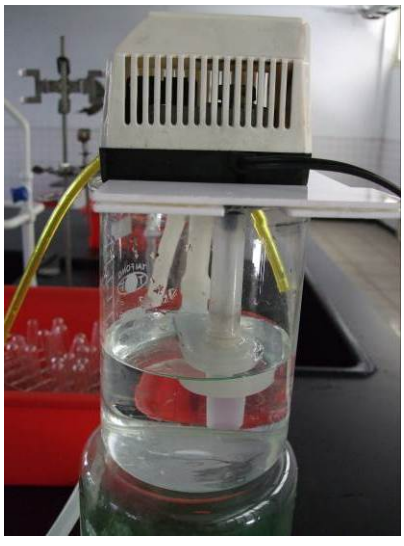
藥品名稱	藥品名稱
二氧化鈦	乙醯丙酮
玫瑰紅	鈦酸四丁酯
硝酸鐵	甲醇
硫酸第一鐵	乙醇
35%雙氧水	幾丁聚醣

三、自製光觸媒循環暨檢測系統

零件介紹：

簡易光敏電阻分光光度儀

自製簡易光觸媒反應槽



抽水馬達

肆、研究過程與方法

一、玫瑰紅溶液分析法之建立

(一)實驗試劑

＊玫瑰紅溶液母液 ：1×10^{-3}M

秤取玫瑰紅粉末 0.479g (玫瑰紅分子量 479)，以去離子水稀釋至總體積為 1L

(二)實驗步驟

(1)將 $1x10^{-3}$M 玫瑰紅母液，稀釋成 $5x10^{-4}$M

(2)測量 $5x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液的全譜圖，找出其檢量線最適當波段

(3)將 $1x10^{-3}$M 玫瑰紅母液，配成 $1x10^{-5}$M、$1.25x10^{-5}$M、$2.5x10^{-5}$M、$3.75x10^{-5}$M、$5x10^{-5}$M、$1x10^{-6}$M、$1.25x10^{-6}$M、$2.5x10^{-6}$M、$3.75x10^{-6}$M、$5x10^{-6}$M 十種濃度的玫瑰紅溶液試樣

二、比較有機物氧化法

－Fenton 法、Photo-Fenton 法、Photo-Fenton 法並結合幾丁泡綿、幾丁泡綿-γ-PGA、光觸媒、奈米磁鐵，消除溶液中的玫瑰紅

＊玫瑰紅溶液之配製：

以 $1x10^{-3}$M 玫瑰紅溶液 25ml 為母液

(1)取 0.479g 玫瑰紅粉末稀釋至 1L，得到 $1x10^{-3}$M 溶液作為母液

(2)每次從母液取 25ml，稀釋至 250ml，得到 $1x10^{-4}$M 溶液做為待去除原濃度

(3)量取 25ml 的 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液，作為每個實驗的試樣

＊Fenton 法：

➢ 實驗試劑

(1) $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液

(2) $2x10^{-3}$M 的 $H_2O_{2\,(aq)}$：[使用藥品雙氧水溶液—比重 1.1337，濃度 35%]

取 42.8ml 雙氧水稀釋定容至 250ml

(3) $5x10^{-3}$M 的 Fe^{2+}：[使用藥品--硫酸亞鐵，分子量 278.01]

取 0.3475g 硫酸亞鐵，稀釋定容至 250ml

(4) $5x10^{-3}$M 的 Fe^{3+}：[使用藥品—硝酸鐵，分子量 404]

取 0.505g 硝酸鐵，稀釋定容至 250ml

(一)探討 Fe^{2+}與 H_2O_2 不同體積比例，對玫瑰紅之消除效果影響

1.控制變因：

玫瑰紅溶液濃度、Fe^{2+}離子濃度、H_2O_2 溶液濃度、溫度 20℃、pH＝6.5±0.2（去離子水之 pH 值）

2.操縱變因：Fe^{2+}與 H_2O_2 不同體積比例

（1：1、1：2、2：1、3：1、4：2、5：2）

3.實驗步驟：

(1)取 25mL 之 $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液置於六個小燒杯中

(2)依不同比例依序加入 Fe^{2+}溶液及 H_2O_2 溶液，同時間開始計時

(3)待樣品澄清，停止計時，並記錄費頓法在不同比例下完全去除所需時間

(二)探討時間對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：時間（0、1、5、10、20、30、40、50 min）

2.實驗步驟：

(1)取八次 25mL 之 $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液分別置於八個小燒杯中

(2)在各燒杯中，分別加入 5ml 的 Fe^{2+}溶液及 2ml 的 H_2O_2 溶液，並於同時間開始計時

(3)分別於 0、1、5、10、20、30、40、50 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(4)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

Fe^{3+}:

1.操縱變因：時間（0、1、5、10、20、30、40、50min）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(二)的(1)~(4)步驟

(三)探討溫度，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）

2.實驗步驟：

(1)取五次 25mL 之 $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液分別置於五個錐形瓶中，並在恆溫槽中進行本次實驗，控制溫度分別於 10、20、30、40、50℃

(2)在各錐形瓶中，分別加入 5ml 的 Fe^{2+}溶液

(3)在各錐形瓶中，分別加入 2ml 的 H_2O_2 溶液，並於同時間開始計時

(4)分別於 7、20 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

Fe^{3+}:

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(三)的(1)~(5)步驟

(四)探討 pH 值，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：pH 值（pH=1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將藥品配置成所需的 pH 值(pH=1、3、5、7、12)，重複(三)的(2)~(5)步驟

Fe^{3+}:

1.操縱變因：pH 值（pH=1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(三)的(2)~(5)步驟

＊Photo-Fenton 法：

- 實驗試劑

(1) $1x10^{-4}M$ 的玫瑰紅溶液 250ml

(2) $2x10^{-3}M$ 的 $H_2O_{2\,(aq)}$：[使用藥品雙氧水溶液—比重 1.1337，濃度 35%]
取 42.8ml 雙氧水稀釋定容至 250ml

(3) $5x10^{-3}M$ 的 Fe^{2+}：[使用藥品--硫酸亞鐵，分子量 278.01]
取 0.3475g 硫酸亞鐵，稀釋定容至 250ml

(4) $5x10^{-3}M$ 的 Fe^{3+}：[使用藥品—硝酸鐵，分子量 404]
取 0.505g 硝酸鐵，稀釋定容至 250ml

(一)探討時間，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.控制變因：
玫瑰紅溶液濃度、Fe^{2+}離子濃度、H_2O_2 溶液濃度、溫度 20℃、pH＝6.5±0.2（去離子水之 pH 值）、溶液體積

2.操縱變因：時間（0、1、5、10、20、30、40、50 min）

3.實驗步驟：

(1)取八次 25mL 之 $1x10^{-4}M$ 的玫瑰紅溶液分別置於八個試管中

(2)在各試管中，分別加入 5ml 的 Fe^{2+}溶液，並置入紫外燈管

(3)在各試管中，分別加入 2ml 的 H_2O_2 溶液，並於打開紫外燈管同時開始計時

(4)分別於 0、1、5、10、20、30、40、50 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

Fe^{3+}:

1.操縱變因：時間（0、1、5、10、20、30、40、50 min）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(一)的(1)~(5)步驟

(二)探討溫度，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）。

2.實驗步驟：

(1)取五次 25mL 之 $1x10^{-4}M$ 的玫瑰紅溶液分別置於五個試管中，並在恆溫槽中進行本次實驗，控制溫度分別在 10、20、30、40、50℃

(2)在各試管中，分別加入 5ml 的 Fe^{2+}溶液

(3)在各試管中，分別加入 2ml 的 H_2O_2 溶液，並於打開紫外燈管同時開始計

(4)分別於 7、20 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

Fe^{3+}:

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(二)的(1)~(5)步驟

(三)探討 pH 值，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：pH 值（pH=1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將藥品配置成所需的 pH 值(pH=1、3、5、7、12)，重複(二)的(2)~(5)步驟

Fe^{3+}:

1.操縱變因：pH 值（pH=1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將 Fe^{2+}改成 Fe^{3+}溶液，重複(二)的(2)~(5)步驟

(圖)幾丁聚醣泡綿

＊幾丁聚醣泡綿：

＊幾丁聚醣泡綿製備 ：

(1)取 2.86mL 冰醋酸加入去離子水定容至 500mL，0.10M

(2)取 10.00g 幾丁聚醣粉末緩緩加入 0.1M 醋酸水溶液 500mL，並攪拌使幾丁聚醣粉末完全溶解，呈現淡黃色透明膠狀

(3)將溶液反覆塗抹於泡綿上，並靜置曬乾 2~3 天

➢ 實驗試劑

(1) $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液

(2) $2x10^{-3}$M 的 $H_2O_{2\,(aq)}$：[使用藥品雙氧水溶液—比重 1.1337，濃度 35%]
取 42.8ml 雙氧水稀釋定容至 250ml

(3) $5x10^{-2}$M 的 Fe^{2+}：[使用藥品--硫酸亞鐵，分子量 278.01] 取 0.3475g 硫酸亞鐵，稀釋定容至 250ml

(一)探討時間，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.控制變因：玫瑰紅溶液濃度、幾丁聚醣泡綿、H_2O_2 溶液濃度、溫度 20℃、溶液體積

2.操縱變因：時間(2、5、10、20、30min)

3.實驗步驟

(1)將幾丁聚醣泡綿浸泡在 Fe^{2+}一段時間後取出，用去離子水沖洗過數次

(2)於五試管中分別裝入 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液 25ml，並以鋁箔紙包覆試管外側

(3)將紫外燈燈管包覆幾丁聚醣泡綿置入試管中，並於打開燈源的同時，加入 $2x10^{-3}$M 的 $H_2O_{2\,(aq)}$2ml

(4)分別於 10、25、40 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(二)探討溫度，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：溫度(10、20、30、40、50℃)

2.實驗步驟：放入恆溫槽使溫度分別為 10、20、30、40、50℃，重複(一)的(1)~(3)步驟，於 7、20 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(三)探討 pH 值，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：pH 值（pH=1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將藥品配置成所需的 pH 值(pH=1、3、5、7、12)，重複(一)的(1)~(3)步驟，於 7、20 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(四)探討次數，對玫瑰紅之消除效果影響

1.操縱變因：幾丁泡綿使用次數（1~5 次）

2.實驗步驟：重複(一)的(1)~(3)步驟五次，於 2、5、10、20、30、40min 時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

＊幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA

(一)探討時間，對玫瑰紅之消除效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：時間 (2、5、8、10、15、20min)。

2 實驗步驟：

(1)將幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料泡綿置於自製光觸媒簡易反應槽。

(2)於五試管中分別裝入 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液 25ml，並以鋁箔紙包覆試管外側

(3)將紫外燈燈管包覆幾丁聚醣泡綿置入試管中，並於打開燈源的同時，加入 $2x10^{-3}$M 的 $H_2O_{2\,(aq)}$2ml

(4)分別於 2、5、8、10、15、20 分鐘時，停止計時，並滴入 5ml 的甲醇終止反應

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(二)探討次數對「幾丁聚醣－γ-PGA」對玫瑰紅染料之分解效果影響

Fe^{2+}:

1.操縱變因：幾丁聚醣－γ-PGA 使用次數（1~5 次）

2.實驗步驟：重複(一)的(1)~(3)步驟五次，於 2、5、10、20、30、40min 時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

＊光觸媒－二氧化鈦:

- 實驗試劑

(1) $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液

(2) 0.5%的 TiO_2 溶液：取 1.25g 的 TiO_2 溶至 250ml

(一)探討時間對 TiO_2 分解玫瑰紅之效果

1.控制變因：玫瑰紅溶液濃度、TiO_2 溶液濃度、溫度 20℃、pH＝6.5±0.2（去離子水之 pH 值）、溶液體積

2.操縱變因：時間（2、5、8、12、15、18、20min）

3.實驗步驟：

(1)於七試管中裝入 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液 25ml 及 0.5%TiO_2 溶液 25ml，並以鋁箔紙包覆試管外側

(2)將紫外燈燈管置入試管中，並於打開燈源的同時，按下碼表開始計時

(3)分別於 2、5、8、12、15、18、20 分鐘時，將紫外燈關閉，並停止計時

(4)使用離心機，取出上層澄清溶液

(5)樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(二)探討溫度對 TiO_2 分解玫瑰紅之效果

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）

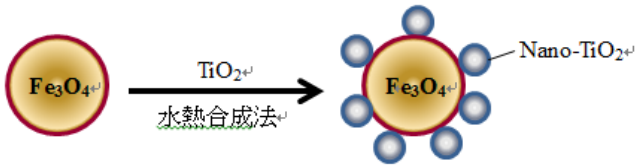
2.實驗步驟：放入恆溫槽使溫度分別為 10、20、30、40、50℃，並重複(一)的(1)~(5)步驟，於 5、15 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(三)探討 pH 值對 TiO_2 分解玫瑰紅之效果

1.操縱變因：pH 值（1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將藥品配置成所需的 pH 值(pH=1、3、5、7、12)，並重複(一)的(1)~(5)步驟，於 5、15 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

＊奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$：



(圖) 奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 製備

➢ 實驗試劑

(1) $1x10^{-4}$M 的玫瑰紅溶液

(2) 0.05% 奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 溶液

(一)探討時間對奈米磁鐵分解玫瑰紅之效果

1.控制變因：

玫瑰紅溶液濃度、TiO_2 溶液濃度、溫度 20℃、pH＝6.5±0.2（去離子水之 pH 值）、溶液體積

2.操縱變因：時間（2、5、8、12、15、18、20min）

3.實驗步驟：

(圖) 奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$

(1)於七試管中裝入 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液 25ml 及 0.05%$Fe_3O_4@TiO_2$ 溶液 25ml，並以鋁箔紙包覆試管外側

(2)將紫外燈燈管置入試管中，並於打開燈源的同時，開始計時

(3)分別於 2、5、8、12、15、18、20min 時，將紫外燈關閉，並停止計時

(4)用強力磁鐵吸附奈米磁鐵，再將樣品以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(二)探討溫度對奈米磁鐵分解玫瑰紅之效果

1.操縱變因：溫度（10、20、30、40、50℃）

2.實驗步驟：放入恆溫槽使溫度分別為 10、20、30、40、50℃，並重複(一)的(1)~(4)步驟，於 5、15 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(三)探討 pH 值對奈米磁鐵分解玫瑰紅之效果

1.操縱變因：pH 值（1、3、5、7、12）

2.實驗步驟：將藥品配置成所需的 pH 值(pH=1、3、5、7、12)，並重複(一)的(1)~(4)步驟，於 5、15 分鐘時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

(四)探討次數對奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 分解玫瑰紅之效果

1.操縱變因：奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 重複使用次數（1~5 次）

2.實驗步驟：重複(一)的(1)~(4)步驟五次，於 2、5、8、12、15、18、20min 時以標準玫瑰紅之濃度分析法分析

三、利用奈米磁鐵，消除溶液中的 Black B

(一)Black B 溶液分析法之建立

1.實驗試劑

＊Black B 溶液母液 ：1×10^{-3}M

秤取 Black B 粉末 0.392g (玫瑰紅分子量 392)，以去離子水稀釋至總體積為 1L

2.實驗步驟：重複玫瑰紅分析法建立之步驟

(二)探討時間對奈米磁鐵分解 Black B 之效果

1.操縱變因：時間（2、5、8、12、15、20、25min）

2.實驗步驟：重複利用奈米磁鐵消除 Black B 之步驟，於 2、5、8、12、15、20、25min 時以標準 Black B 之濃度分析法分析

(三)探討次數對奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 分解 Black B 之效果

1.操縱變因：奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 重複使用次數（1~5 次）

2.實驗步驟：重複利用奈米磁鐵消除 Black B 之步驟，於 2、5、8、12、15、20、25min 時以標準 Black B 之濃度分析法分析

四、Fenton 法動力學探討

(一)實驗設計：

1. H_2O_2 在 Fe^{2+}催化下的反應為：$HO—OH+Fe^{2+}\rightarrow HO\cdot+OH^-+Fe^{3+}$

2.根據玫瑰紅的吸收度研究費頓反應的反應級數，並測定其反應速率常數。

3.並探討「濃度」、「溫度」、「催化劑」等影響速率的因素。

(二)實驗原理：

查閱文獻[3]後，假設費頓反應為一級的反應，則其動力學方程式經推導為：

$$\ell\text{og[玫瑰紅]} = \ell\text{og[玫瑰紅]}_0 - \frac{k}{2.303}t$$

可知玫瑰紅濃度之 log 值變化量對時間作圖的圖形必為一斜直線，且

斜率=$-\frac{k}{2.303}$再由半生期公式 $t_{\frac{1}{2}}=\frac{0.693}{k}$ 推導出半生期數值。

(三)實驗步驟：

1.改變玫瑰紅濃度($1x10^{-4}$M、$5x10^{-5}$M、$1x10^{-5}$M、$2x10^{-6}$M、$1x10^{-6}$M)、H_2O_2 濃度($2x10^{-3}$M、$1x10^{-3}$M、$5x10^{-4}$M)、Fe^{2+}濃度($5x10^{-3}$M、$2.5x10^{-3}$M、$1.25x10^{-3}$M)。

2.反應過程中，在 5 秒、10 秒、15 秒、30 秒、45 秒、60 秒、90 秒進行檢測。
3.將溶液置於 20℃的恆溫槽中，實驗按上述操作測 3 次，取其平均值。
4.改變溫度(20℃、30℃、40℃)，計算出以 Fe^{2+}與 Fe^{3+}催化的活化能。

五、結合改良式降解材料自製一套「自製光觸媒循環暨檢測系統」

(一)設計製作玫瑰紅染料分解暨檢測系統

＜第一代＞自製光觸媒簡易反應槽 (圖 1)

理由：嘗試設計一個適用多種氧化法的系統，利用藥罐開關的方便性及磁鐵的移動性，將費頓法、幾丁泡綿及奈米磁鐵結合在同一系統中。

方法：1.在藥罐蓋子上鑽洞，嵌入石英管，並裝置 UV 燈管

2.為方便加入雙氧水時立即計時，裝置一針筒用以加入藥品，便完成一個『**簡易反應裝置**』

3.若使用幾丁泡綿法，則打開藥罐將幾丁聚醣泡綿包覆於石英管上；若使用奈米磁鐵包覆二氧化鈦，則將強力磁鐵置於反應槽下方，可將藥品吸在反應槽的底部以利重複使用。

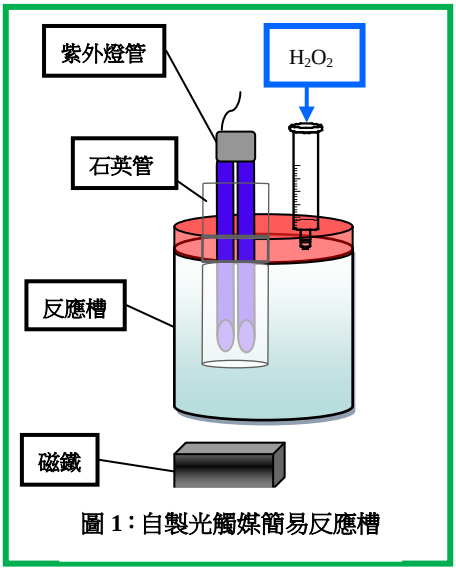


圖 1：自製光觸媒簡易反應槽

結果：攪拌效果不佳、無法循環，導致藥品無法均勻反應。

＜第二代＞自製光觸媒循環反應系統 (圖 2)

理由：由於第一代攪拌效果不佳、無法循環，導致藥品無法均勻反應，嘗試設計一個保有第一代分解的優點又可以重複循環的分解系統，並在反應槽中加入沉水馬達，以達更好的攪拌效果。

方法：1.在藥罐兩側上下各鑽一個洞，並接上水管，以水管連成由抽水馬達驅動的循環系統

2.待過濾的樣品置於燒杯中，由反應槽上方向下流動

3.水管末端接回燒杯內，持續做過濾的流動循環(如圖 2 所示)。並在反應槽中置入沉水馬達，增加溶液的攪拌效率。

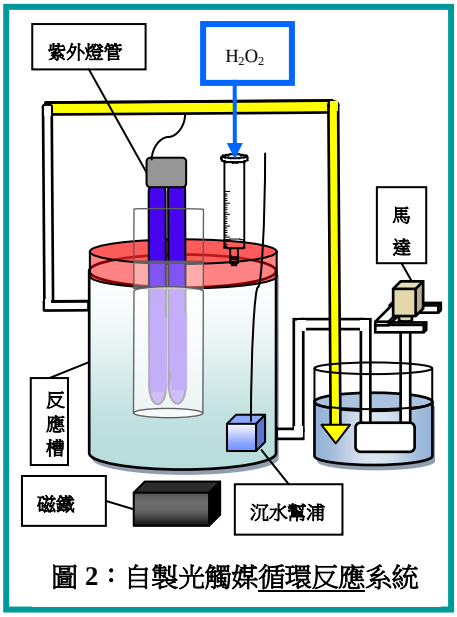


圖 2：自製光觸媒循環反應系統

結果：無法即時監測

＜第三代＞自製光觸媒循環暨檢測系統 (圖 3)

理由：為了提升此分解系統的實用性，希望在淨水的過程中可以即時監控水質，故在第二代系統，加裝一個便宜的光敏電阻作為簡易的分光光度儀。

方法：1.利用低成本的光敏電阻，以 LED 燈(顏色由溶液顏色不同而進行調整)照射溶液。

2.隨著測得電阻值的變化，可推知溶液不同的吸收度，進而得其濃度。

3.在分解系統的溶液回流後，接上一自製檢測裝置，如圖 4 所示，讓循環的濾液能達成即時檢測的目標

4.另外在待測管接上可拆式黑色膠管，避免外來光干擾電阻值，且『**可拆式**』方便觀察和清洗。

延伸：可設置電路板，以確保溶液是否繼續循環。

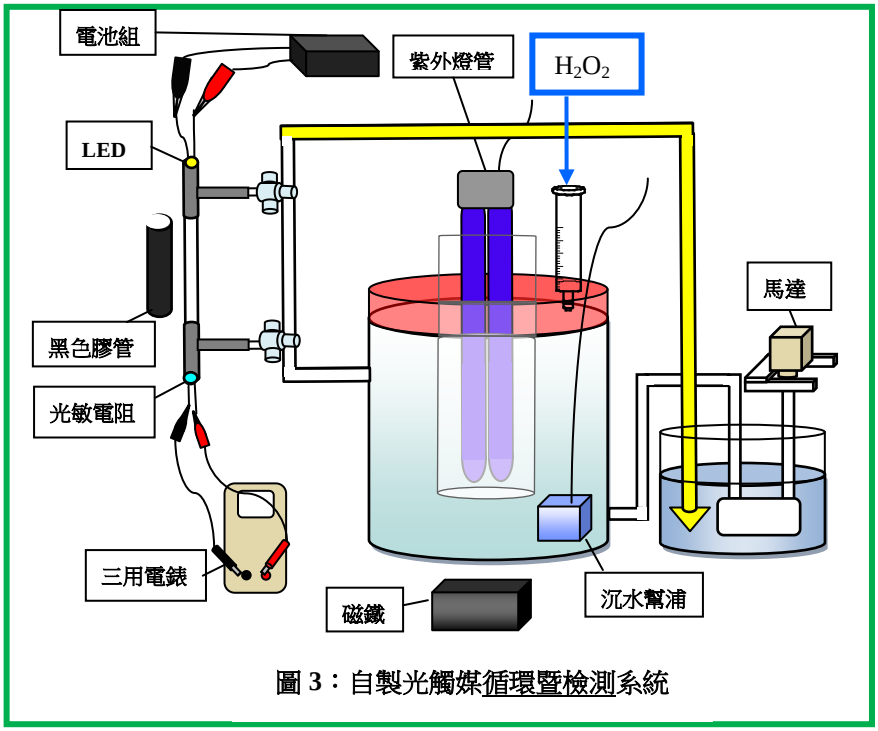


圖 3：自製光觸媒循環暨檢測系統

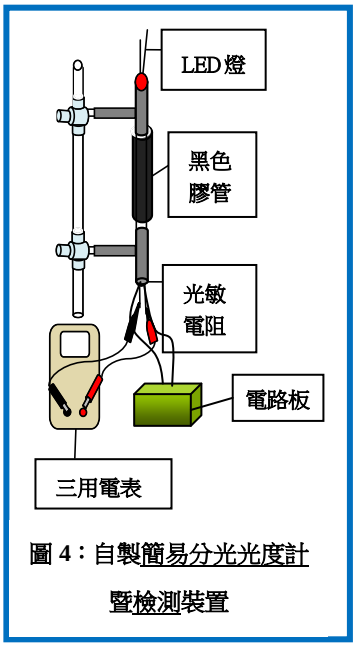
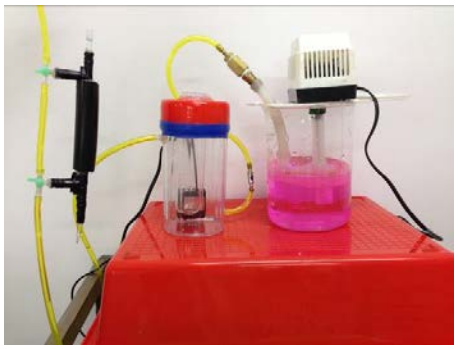
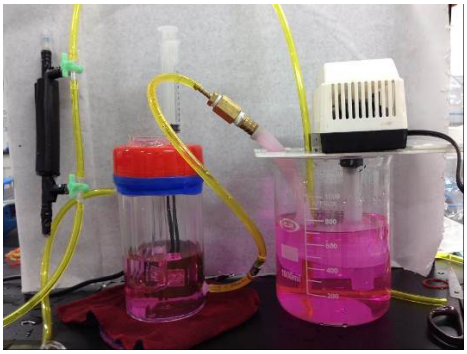


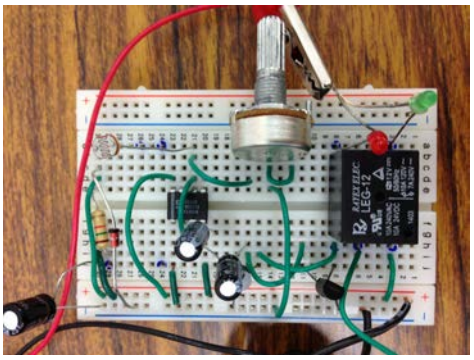
圖 4：自製簡易分光光度計暨檢測裝置



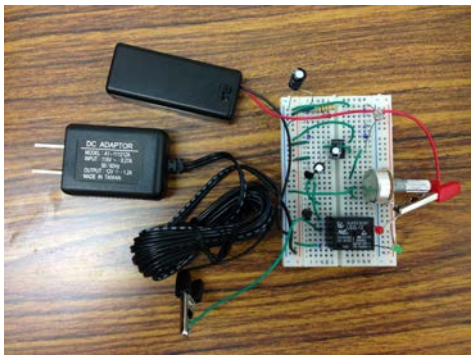
循環暨檢測系統



奈米磁鐵降解玫瑰紅中



循環暨檢測系統之電路板(1)



循環暨檢測系統之電路板(2)

(二)自製簡易分光光度儀，玫瑰紅電阻值分析法之建立

(1)配置所需標準濃度之溶液 50mL($1x10^{-4}$M、$5x10^{-5}$M、$2.5x10^{-5}$M、$1.25x10^{-5}$M、$6.25x10^{-6}$M)

(2)將欲求之溶液以注射針筒注入，測量光敏電阻之電阻值，記錄其結果。

(3)更換 LED 燈(分別有：紅、黃、綠、藍)，再次測其電阻值並記錄。

(4)找出玫瑰紅在何種波長光源下，電阻值與濃度呈現較佳線性關係且單位濃度電阻值變化量最大，即以該燈種之電阻值對濃度作圖而得到之方程式為檢量線。

(三)探討『自製光觸媒循環暨檢測系統』對玫瑰紅溶液之分解效果

(1)取 100ml 之 $1x10^{-3}$M 玫瑰紅母液，稀釋成 $1x10^{-4}$M 玫瑰紅溶液 1000mL

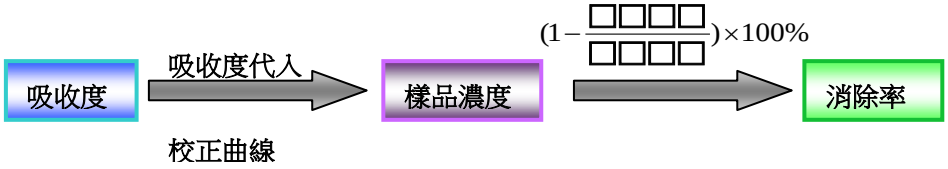
(2)開啟裝置，分別於 1、5、10、20、30、40、50、60 分鐘取 10mL 之樣品

(3)以 T 型控制閥截斷回流使溶液進入自製檢測裝置，測量其電阻值

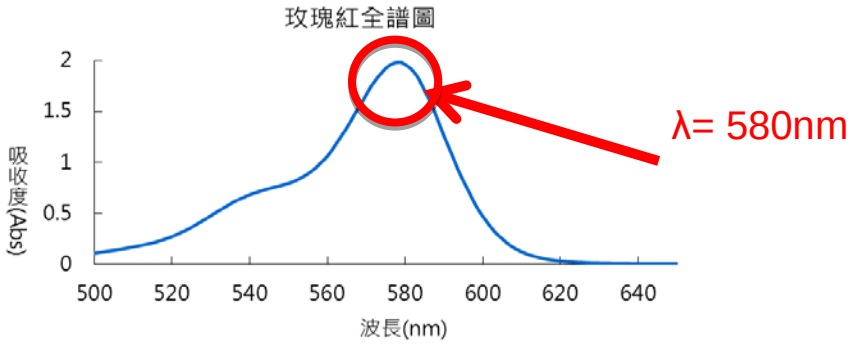
(4)利用標準玫瑰紅之濃度分析法分析之

伍、結果與討論

一、玫瑰紅溶液分析法之建立



[實驗結果]



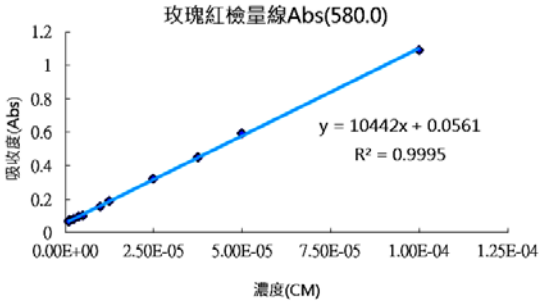
圖一(1)：$5x10^{-4}$M 玫瑰紅全譜圖

1.找出玫瑰紅檢量適當波段：選定 580nm 為之後量測的波段。

2.建立玫瑰紅在不同濃度下的檢量線

表一：玫瑰紅於不同濃度之吸收度

濃度(C_M)	$1x10^{-6}$	$1.25x10^{-6}$	$2.5x10^{-6}$	$3.75x10^{-6}$	$5x10^{-6}$
吸收度(Abs)	0.066	0.0073	0.078	0.096	0.098
濃度(C_M)	$1x10^{-5}$	$1.25x10^{-5}$	$2.5x10^{-5}$	$3.75x10^{-5}$	$5x10^{-5}$
吸收度(Abs)	0.156	0.188	0.321	0.594	1.091



圖一：不同玫瑰紅濃度在 580nm 的檢量線

圖一(2)：費頓反應褪色效果

[討論]

以分光光度儀檢測實驗試樣的吸收度，代入檢量線求得玫瑰紅濃度，並計算出消除率%。

$$\text{消除率}=\frac{\text{原濃度—剩餘濃度}}{\text{原濃度}}\times 100\%$$

1.利用檢量線，建立玫瑰紅濃度測量的標準。

2.方法：實驗結果以玫瑰紅濃度**消除率**表示，單位(%)來表示之。

二、比較有機物氧化法，消除溶液中的玫瑰紅

＊Fenton 法:

查文獻[1~3]得知，現今高級氧化法中以 Fenton 法較普遍，故本研究嘗試以改變 Fe^{2+}與 H_2O_2 不同比例、時間、溫度及 pH 值探討 Fenton 法之最佳反應條件。

(一)探討 Fe^{2+}與 H_2O_2 不同體積比例，對玫瑰紅之消除效果

[實驗結果] 表二(1)：Fe^{2+}與 H_2O_2 不同體積比例去除玫瑰紅所需時間

Fe^{2+} 與 H_2O_2 的體積比	1:1	1:2	2:1	3:1	4:2	5:2
去除時間	3 hr	2 hr	1.5hr	20’05	19’52	6’39

註：[玫瑰紅]= $1x10^{-4}M$　[Fe^{2+}]=$5x10^{-3}M$　[H_2O_2]= $2x10^{-3}M$

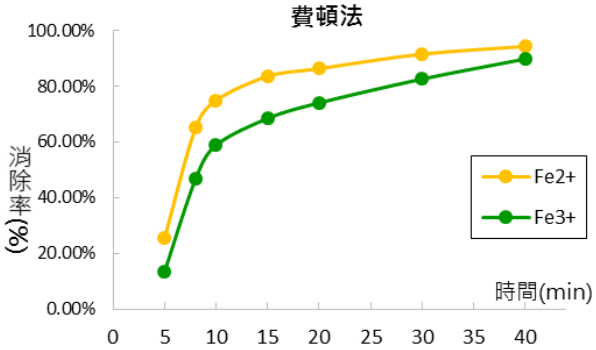
[討論]找尋適合的研究試劑比例，由實驗得知：

1.由上表可知 Fe^{2+} 與 H_2O_2 的體積比 5:2 時效果最適合

2.由上表之結果中 Fe^{2+} 及 H_2O_2 加入量之影響可知，效果最好的條件因子為 Fe^{2+} 5 mg/L 和 H_2O_2 2mg/L，因此後續溫度及 pH 變化影響之實驗條件皆以此比例設定。

(二)探討時間對玫瑰紅之消除效果

[實驗結果]



圖二(1)：費頓反應中使用 Fe^{2+}及 Fe^{3+}，在不同時間對玫瑰紅之消除率

[討論]

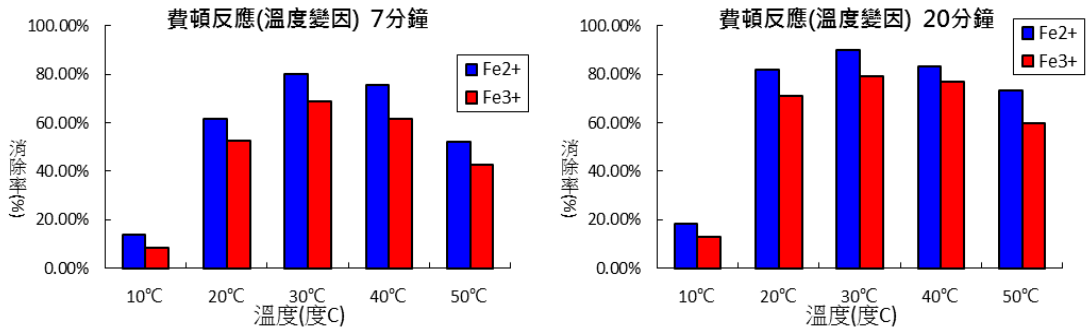
1.由圖二(1)可知，費頓反應中使用 Fe^{2+}分解玫瑰紅效果較佳。

2.費頓反應中使用 Fe^{2+}及 Fe^{3+}分解效果均隨時間而增加，在 30 分鐘之後達穩定值。Fe^{2+}反應 40 分鐘後，消除率為 **94.33%**。

3.推測費頓反應中若使用時間超過 40 分鐘，Fe^{2+}及 Fe^{3+}效果相差不大。

(三)探討溫度對玫瑰紅之消除效果

[實驗結果]



圖二(2)：探討 7、20 分鐘時，不同溫度 Fe^{2+}及 Fe^{3+}對玫瑰紅之去除效果影響

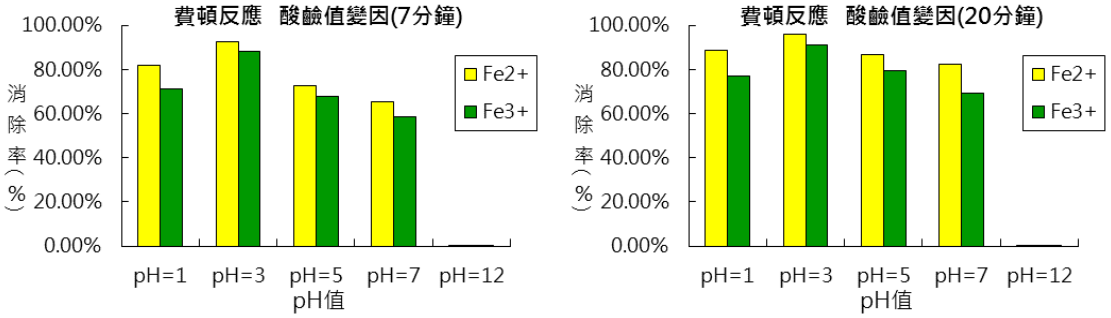
[討論]

1.由圖二(2)可看出 Fe^{2+}在 30.0℃時，對玫瑰紅的分解效果最好，溫度升高時分解效果略為下降，因此方便在一般室溫條件下操作，而在 10.0℃消除率為最低。因為低溫反應速率較低，而高溫時 Fe^{2+}與 Fe^{3+}也會催化 H_2O_2 自身氧化產生 $O_{2(g)}$和 $H_2O_{(l)}$降低 $H_2O_{2(aq)}$的濃度，因而造成費頓反應速率的減慢。

2.由圖二(2)可看出，Fe^{3+}的趨勢與 Fe^{2+}相同，亦在 30.0℃時有最好的分解效果，在 10.0℃消除率很差。但不管任何溫度條件下的費頓反應，Fe^{2+}的效果皆比 Fe^{3+}佳，顯示以 Fe^{2+}催化 H_2O_2 產生氫氧自由基的效果較佳，推測原因是以 Fe^{2+}催化的活化能較低。

(四)探討 pH 值對玫瑰紅之去除效果

[實驗結果]



圖二(3)：7 分鐘(左)20 分鐘(右)時，Fe^{2+}及 Fe^{3+}不同 pH 值對玫瑰紅去除效果影響

[討論]

1.由圖可知，Fe^{2+}及 Fe^{3+}在酸性環境下分解效果最好，中性次之，鹼性最差。

2.Fe^{2+}及 Fe^{3+}對玫瑰紅的分解效果於 pH=3.0 時分解效果最好，7 分鐘時分別達 **92.63%**、**88.37%**。20 分鐘時分別達 **95.96%**、**91.26%**。

3.造成這種現象，推測原因為，當 pH 值過低時，較高濃度氫離子會與友幾物競爭氫氧自由基，將阻礙氫氧自由基與有機物反應；而隨 pH 值增加，Fe^{2+}及 Fe^{3+}易產生氫氧

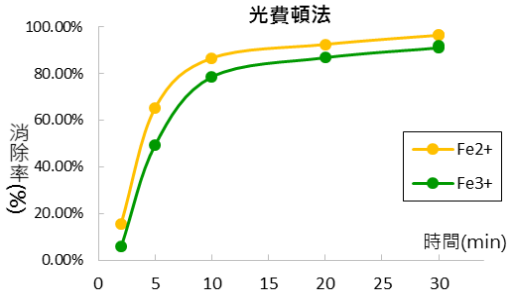
化物，形成沉澱使得催化過氧化氫形成氫氧自由基的能力下降，也降低系統氧化污染物的效果。因此研究 Fenton 反應文獻[1]中，操作範圍定為 pH 在 3 左右為最佳情況。

＊Photo-Fenton 法:

由於 Fenton 法分解玫瑰紅效果不盡理想，因此本研究嘗試藉由紫外光的引入，增強氫氧自由基之氧化能力。查文獻[3]得知，光費頓氧化法是重要的高級氧化技術之一，用於去除廢水中的有機污染物能有效地分解有機物，且礦化程度較好，同時降低了 H_2O_2 用量，提高了 H_2O_2 的利用率。

(一)探討不同時間對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖三(1)：利用光費頓法，Fe^{2+}及 Fe^{3+}在不同反應時間下玫瑰紅的消除率

[討論]

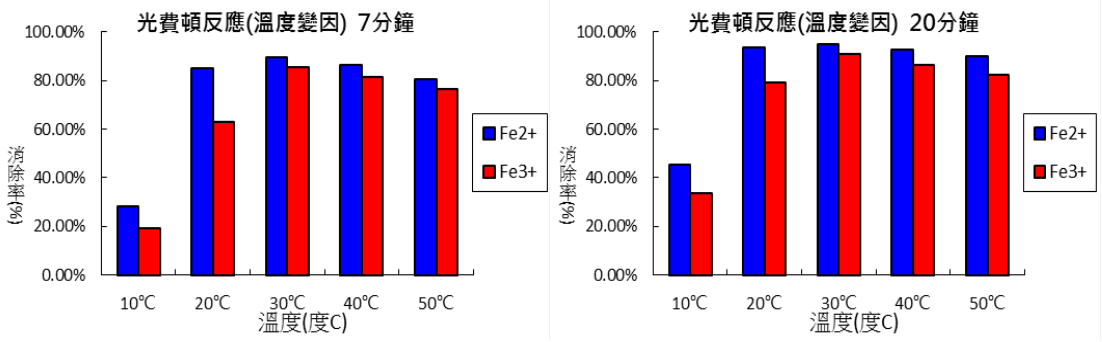
1.由圖三(1)可知，光費頓反應消除速率優於費頓反應，並且光費頓反應中使用 Fe^{2+}分解玫瑰紅效果亦較佳。

2.光費頓反應中使用 Fe^{2+}及 Fe^{3+}分解效果均隨時間而增加，在 30 分鐘之後達到穩定值，Fe^{2+}及 Fe^{3+}消除率分別為 96.46%、91.06%。

3.推測光費頓反應中若使用時間超過 30 分鐘，Fe^{2+}及 Fe^{3+}效果相差不大。

(二)探討溫度對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖三(2)：利用光費頓法，探討 Fe^{2+}及 Fe^{3+}於 7、20 分鐘不同溫度下對玫瑰紅的消除率

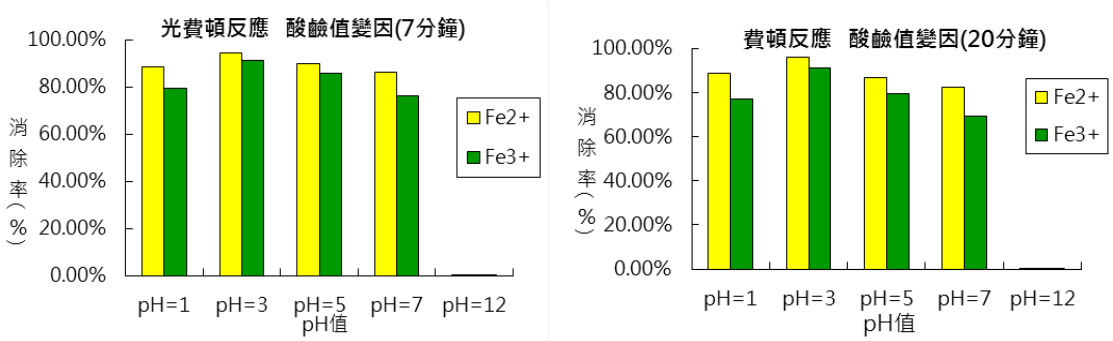
[討論]

1.由圖三(2)可看出 Fe^{2+}及 Fe^{3+}對玫瑰紅的分解效果於 10~30℃大致上隨溫度增加而增加，於 30℃達到巔峰，最後在溫度為 30~50℃時消除率略微降低。分解效果在 30℃時消除率最高，方便在一般室溫條件下操作。

2.據文獻[4]得知，對於 Fenton 試劑反應而言，一般若選用的反應溫度條件是在約 30℃以下時，其對有機物的氧化速率將會隨溫度升高而加快。但若將其反應的溫度升高至 40~50℃時，Fenton 反應可能因為溫度過高，進而使過氧化氫自行分解成水與氧($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$)，造成 Fenton 試劑對氧化有機物之反應速率減慢。

(三)探討 pH 值對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖三(3): 利用光費頓法，探討 Fe^{2+}及 Fe^{3+}於 7、20 分鐘的不同 pH 值下對玫瑰紅的消除率

[討論]

1.Fe^{2+}及 Fe^{3+}對玫瑰紅的分解效果於 pH=3.0 時最好，7 分鐘時 Fe^{2+}及 Fe^{3+}分別達 **94.51%**、**91.43%**，而 20 分鐘時達 **98.11%**、**96.11%**。另外當 pH＜5.0 時較 pH＞5.0 分解效果佳。

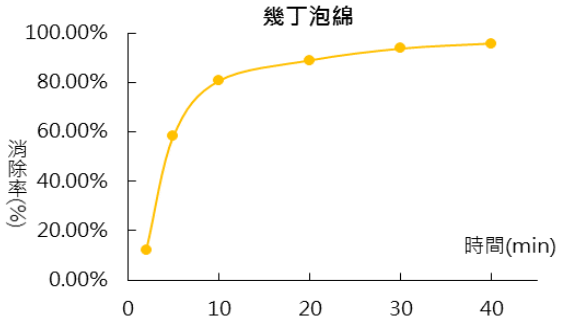
2.由圖三(3)可知，pH=12.0 時 Fe^{2+} 及 Fe^{3+}對玫瑰紅的分解效果極差，由文獻[3]得知，光費頓在 pH=3 條件下進行最佳，當 pH 值過低時，較高濃度氫離子會與友幾物競爭氫氧自由基，將阻礙氫氧自由基與有機物反應；而隨 pH 值增加，Fe^{2+}及 Fe^{3+}易產生氫氧化物，形成沉澱使得催化過氧化氫形成氫氧自由基的能力下降，也降低系統氧化污染物的效果。

＊幾丁聚醣泡綿:

因費頓反應在藥品消耗量大，可行性不高，為了在有效發揮分解能力同時，兼顧環保的優點，我們試著另尋其他可重複使用之材料結合。發現將具有胺基的幾丁聚醣黏附在多孔性泡綿（黏附的幾丁聚醣約 0.35g)上，效果極佳。由於幾丁聚醣通常是由幾丁質經去乙醯化(deacetylation)製程簡單、成本低廉，因此下面嘗試改良實驗探討時間、溫度、pH 值及泡綿重複使用次數。

(一)探討時間對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]

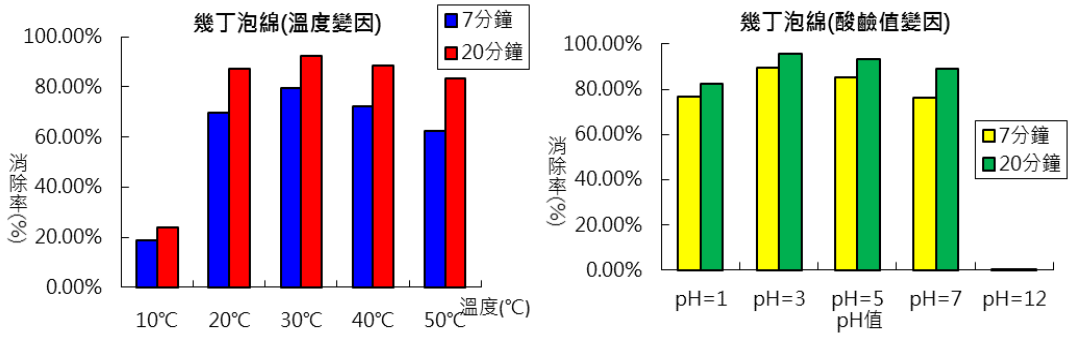


圖四(1)：利用幾丁聚醣泡綿，在不同時間值下對玫瑰紅的消除率

[討論]

1.由圖四(1)可看出，幾丁聚醣泡綿對玫瑰紅之消除率隨時間而增加，在 20 分鐘之後達到穩定值。而幾丁泡綿反應 30 分鐘後，消除率達 **97.78%**。

[實驗結果]



圖四(2)：利用幾丁聚醣泡綿，在不同溫度、pH 值下對玫瑰紅的消除率

(二)探討溫度對玫瑰紅之分解效果

[討論]

1.由圖四(2)可看出不論 7 分鐘或 20 分鐘，幾丁泡綿的最佳反應溫度為 30℃，方便在一般室溫條件下操作。

2. 7 分鐘時，30.0℃消除率為 79.58%，而在 10.0℃清除率為最低，僅 18.87%；達 20 分鐘時，10.0~50.0℃之各消除率皆有提升，30.0℃分解效果最佳，達 92.61%，10.0℃清除率最低，僅 23.74%。

(三)探討 pH 值對玫瑰紅之分解效果

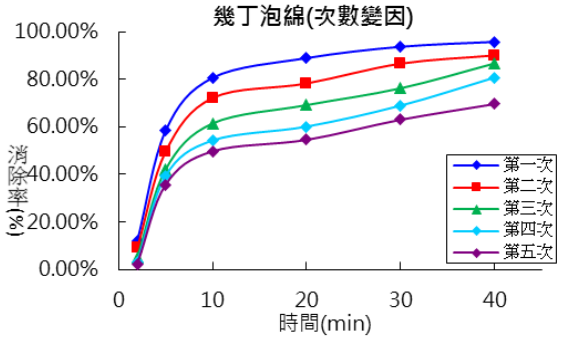
[討論]

1.由圖四(3)可看出不論 7 分鐘或 20 分鐘，幾丁泡綿在 pH=1、3、5、7、12 對玫瑰紅的分解效果，皆在 pH=3 時有最高的消除率。7 分鐘時 pH=3 之消除率為 89.56%，20 分鐘時 pH=3 之消除率已達 **93.27%**。

2.不論 7 分鐘或 20 分鐘，於 pH=3 之後，消除率隨 pH 值的增加而下降。7 分鐘時 pH=12 之消除率為 0.02%；20 分鐘時 pH=12 之消除率僅 0.04%。因此，玫瑰紅在酸性環境下，較易被消除，於鹼性環境，則幾乎不被消除。

(四)探討幾丁泡綿使用次數對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖四(4)：利用幾丁聚醣泡綿，在不同使用次數下對玫瑰紅的消除率

[討論]

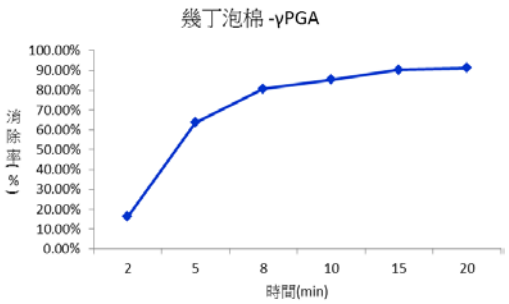
1.由圖四(4)可看出，幾丁泡綿對玫瑰紅之消除率皆隨時間增加而增加，而隨次數之增加而略微降低。使用第一次達 30 分鐘時，有最高消除率 **97.58%**；使用至第五次 40 分鐘，消除率仍可達 **69.58%**。

2.推論幾丁泡綿應可重複利用，即使亞鐵離子會隨時間之增加而稍流失，但只要將反應時間拉長，仍可達到不錯的消除率。

＊幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA

(一)探討時間對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



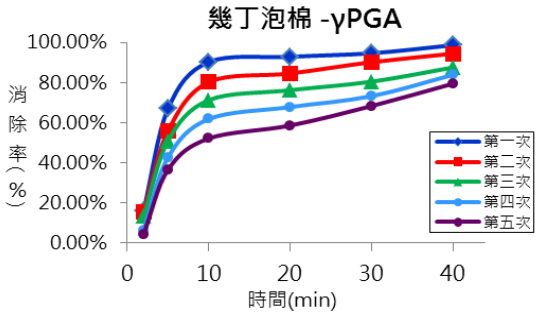
圖五(1): 利用幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA，在不同時間下對玫瑰紅的消除率

[討論]

由圖五(1)可看出，幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA 對玫瑰紅之消除率隨時間而增加，在 15 分鐘之後達到穩定值。而幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA 反應 20 分鐘後，消除率達 91.22 %。

(二)探討幾丁泡綿結合γ - PGA 使用次數對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖五(2): 利用幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA，在不同使用次數下對玫瑰紅的消除率

[討論]

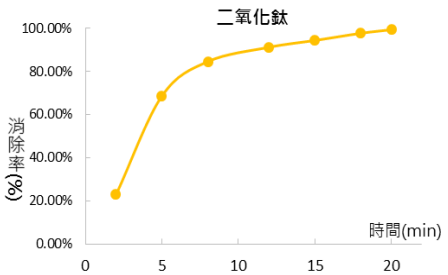
1.由圖五(2)可看出，幾丁聚醣泡綿結合γ - PGA 對玫瑰紅之消除率皆隨時間增加而增加，而隨次數之增加而略微降低。使用第一次達 40 分鐘時，有最高消除率 **98.83%**；使用至第五次 40 分鐘，消除率仍可達 **84.56%**。

＊光觸媒－二氧化鈦：

由於幾丁聚醣通常是由熱鹼處理法及酵素法生成，有大量的鹼液廢液不易處理之缺點，不夠理想。因此本研究嘗試以實用化的角度，以奈米光觸媒 TiO_2 分解有機染料玫瑰紅。

(一)探討時間對玫瑰紅之分解效果

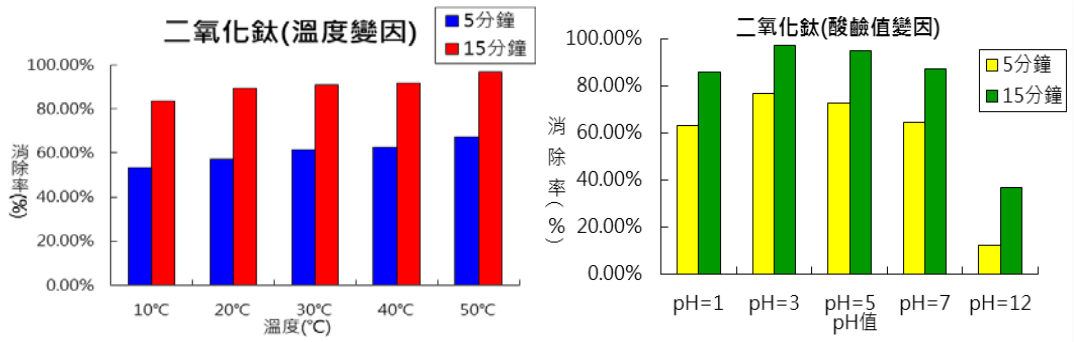
[實驗結果]



圖六(1): 利用二氧化鈦，在不同時間下對玫瑰紅的消除率

[討論]由圖六(1)可看出，二氧化鈦消除效果很好，二氧化鈦對玫瑰紅之消除率隨時間而增加，在 20 分鐘之後即達到穩定值。二氧化鈦反應 20 分鐘後，消除率已高達 **99.34 %**。

[實驗結果]



圖六(2): 利用二氧化鈦，在不同溫度、pH 值下對玫瑰紅的消除率

(二)探討溫度對玫瑰紅之分解效果

[討論]由圖六(2)可知，二氧化鈦消除率在溫度變因下，愈高溫效果愈佳，50℃時在 5 分鐘時即達 67.36%，15 分鐘時則達 96.78%；10℃時分解效果最差。

(三)探討 pH 值對玫瑰紅之分解效果

[討論]

1.由圖六(3)可知，二氧化鈦消除效果在 pH 值變因下，於 pH=3.0 時對玫瑰紅的分解效果最佳，5 分鐘時已達 76.83%，而 15 分鐘達 **97.22%**。

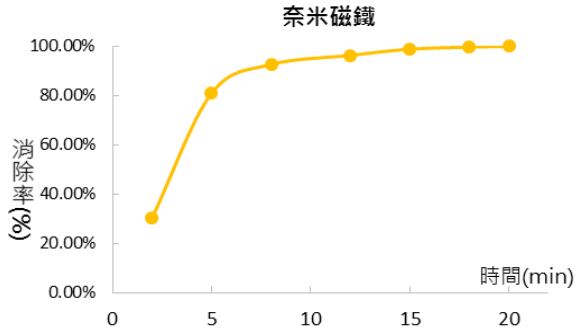
2.不論 5 分鐘或 15 分鐘，於 pH=3 之後，消除率隨 pH 值的增加而下降。其中 pH=12 時效果最差，5 分鐘時消除率僅 12.35%；15 分鐘時亦僅達 36.78%。因此，玫瑰紅在酸性環境下，較易被消除，於鹼性環境，則幾乎不被消除。

＊奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$:

二氧化鈦光觸媒在液相中使用，存在於可見光下無良好活性及材料本身不易回收之缺點，故本研究嘗試以奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 改良傳統光觸媒之缺點，以期達到低耗能，無二次污染以及無論採用紫外光照射或暴露在陽光下皆可發生氧化反應，將有機物徹底被氧化分解為 CO_2 和 H_2O 的優點。

(一)探討時間對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖七(1):利用奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，在不同時間下對玫瑰紅的消除率

[討論]

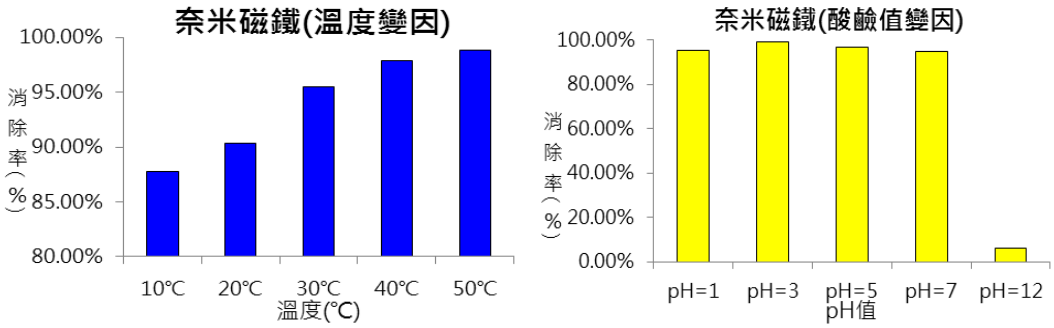
1.由圖七(1)可看出，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對玫瑰紅之消除率隨時間而增加，在 20 分鐘時消除率達到 **99.97%**。

2.比較費頓法、光費頓法、二氧化鈦以及奈米磁鐵於 20 分鐘時消除率如下：

費頓法	光費頓法	二氧化鈦	奈米磁鐵
86.36%	92.51%	99.34%	99.97%

可知奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 分解效果最佳。

[實驗結果]



圖七(2):利用奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，在不同溫度、pH 值對於玫瑰紅的消除率

(二)探討溫度對玫瑰紅之分解效果

[討論]

1. 由圖七(2)可看奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對玫瑰紅的分解效果，溫度愈高消除效果愈佳，在 50.0℃時 10 分鐘消除率最高為 98.84%。

2.據文獻[2]，我們使用的水熱法是指在一密封的壓力容器中，以水作為溶劑，製備奈米材料的一種方法。

表三：奈米磁鐵合成方法的比較[2]

方法	溶膠-凝膠法	沈澱法	水熱法
優點		1.成本低 2.易於放大量產	1.粒徑小 2.分佈均勻 3.顆粒團聚輕 4.可連續生產、原料便宜 5.無須進行高溫煅燒處理，可避免晶粒的長大及引入雜質、缺陷等困擾
缺點	1.原料價格高 2.有機溶劑有毒性 3.高溫下顆粒快速團聚	1.易引進雜質 2.團聚嚴重	

(三)探討 pH 值對玫瑰紅之分解效果

[討論]

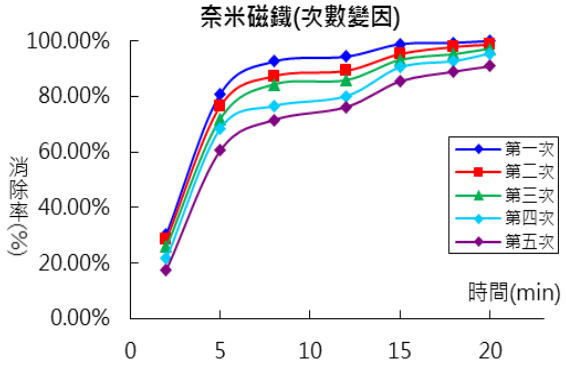
1.奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對玫瑰紅的分解效果於 pH=3.0 時分解效果最好，15 分鐘時達 **99.56%**；於 pH=1.0 ~ 7.0 時分解效果不差，消除率均大於 94%。

2.據文獻[6]，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 於鹼性環境(pH=12.0)消除率急劇下降，鹼性越強，分解效果越差。和 TiO_2 進行比較，發現氧化後奈米磁鐵和 TiO_2 一樣有光催化的效果，且在酸液中，和在中性液中的效果優於在鹼性液中。

3.由圖六(3)可知，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 在酸性環境下分解效果最好，中性次之，鹼性最差。

(四)探討重複使用次數對玫瑰紅之分解效果

[實驗結果]



圖七(4): 利用奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，在不同使用次數時對玫瑰紅的消除率

[討論]

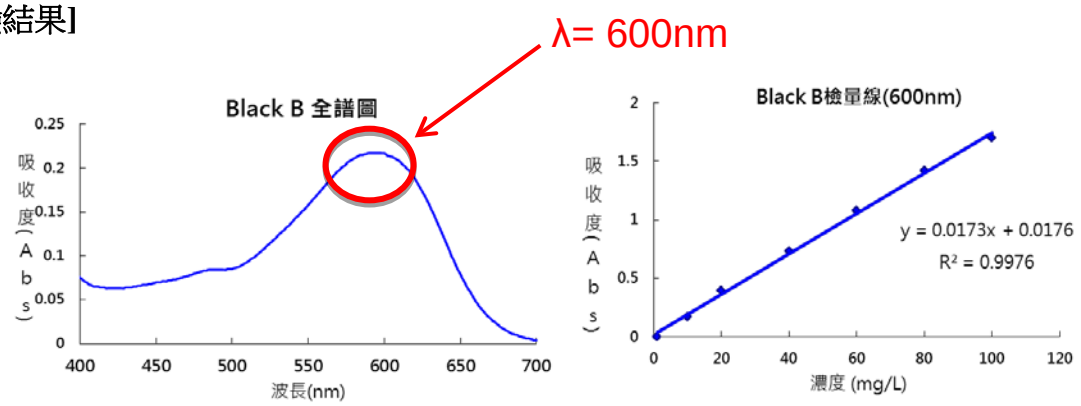
1.由圖七(4)可看出，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對玫瑰紅之消除率，隨次數之增加而略微降低。使用第一次反應 20 分鐘時，有最高消除率 **99.97%**；而重複使用次數越多，消除率略為降低，但消除效果仍然很好，使用至第五次 20 分鐘時，消除率仍高達 **90.87%**。

2.由此可證明奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 重複利用的效果極佳，即使使用多次亦能有相當的消除效果，是個能兼顧環保又效果佳的有機物氧化法，

三、檢驗新環保奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 的應用--消除 Black B

(一)Black B 溶液分析法之建立

[實驗結果]



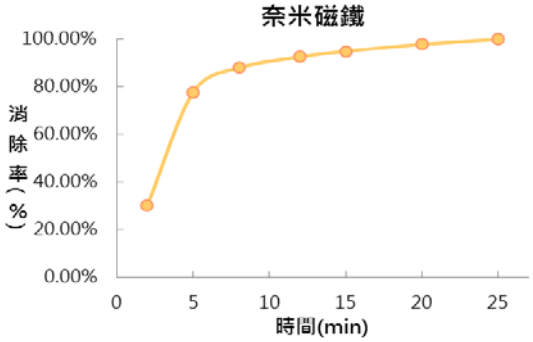
圖八(1)：Black B 全譜圖　　圖八(2)：不同 Black B 濃度在 600nm 的檢量線

1.找出 Black B 檢量適當波段：選定 600nm 為之後量測的波段。

2.建立 Black B 在不同濃度下的檢量線

(二)探討時間對 Black B 之分解效果

[實驗結果]



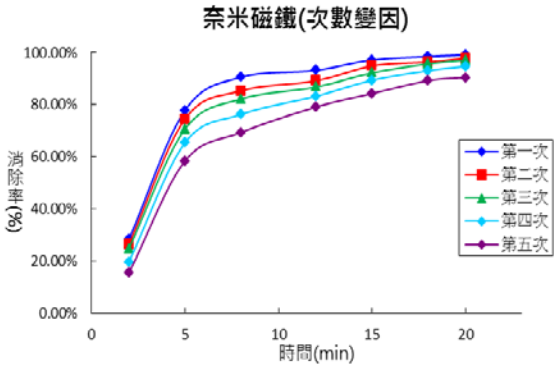
圖八(3):利用奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，在不同時間下對 Black B 的消除率

[討論]

1.由圖八(3)可看出，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對 Black B 之消除率隨時間而增加，在 20 分鐘時消除率達到 **99.16%**。

(三)探討重複使用次數對 Black B 之分解效果

[實驗結果]



圖八(4): 利用奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，在不同使用次數時對 Black B 的消除率

[討論]

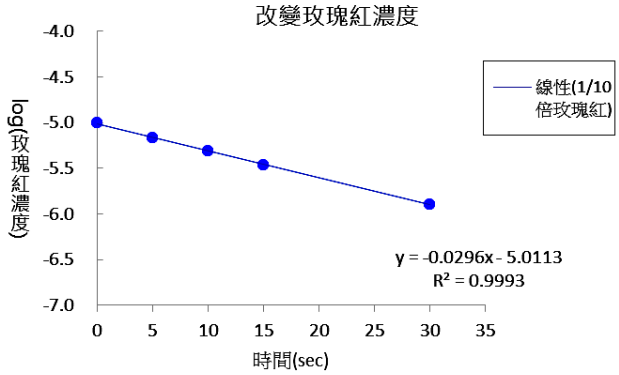
1.由圖八(4)可看出，奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 對 Black B 之消除率，隨次數之增加而略微降低。使用第一次反應 20 分鐘時，有最高消除率 **99.16%**；而重複使用次數越多，消除率略為降低，但消除效果仍然很好，使用至第五次 20 分鐘時，消除率仍高達 **90.42%**。

2.由此可證明奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 重複利用的效果極佳，即使使用多次亦能有相當的消除效果，是個能兼顧環保又效果佳的有機物氧化法。

四、Fenton 動力學探討

(一)改變玫瑰紅濃度

[實驗結果]



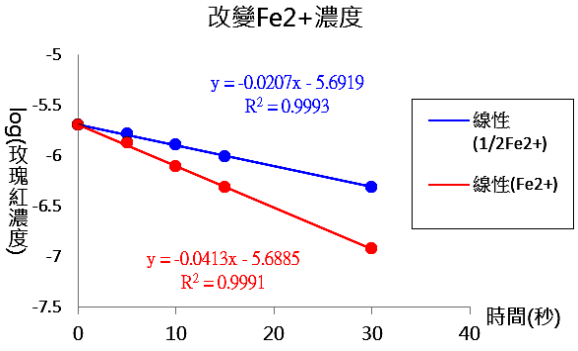
圖八(1): 費頓動力學探討之改變玫瑰紅濃度

[討論]所得數據製圖後得直線，故此實驗為**一級反應**。

由 $\log[\text{玫瑰紅}] = \log[\text{玫瑰紅}]_0 - \frac{k}{2.303}t$ 得知：$k=0.06817(s^{-1})$；半生期 $t_{1/2}=10.16594(s)$

(二) 改變 Fe^{2+}濃度

[實驗結果]



圖八(2):費頓動力學探討之改變 Fe^{2+}濃度

[討論] 所得數據製圖後得直線，故此實驗為**一級反應**。

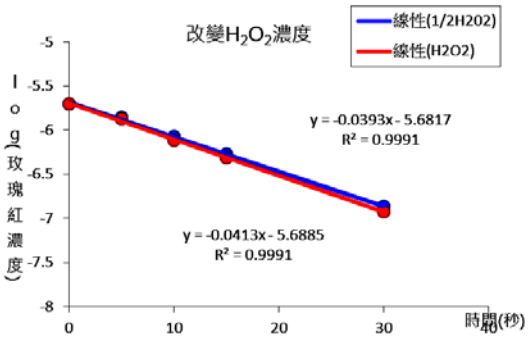
由 log[玫瑰紅]＝log[玫瑰紅]$_0$－$\frac{k}{2.303}$t 得知

(1)5x10^{-3}M 的 Fe^{2+}：k 值=0.095114(s^{-1})；半生期 $t_{1/2}$＝7.286001 (s)

(2)2.5x10^{-3}M 的 Fe^{2+}(1/2 倍)：k 值=0.047672 (s^{-1})；半生期 $t_{1/2}$＝14.5368 (s)

(三) 改變 H_2O_2 濃度

[實驗結果]



圖八(3): 費頓動力學探討之改變 H_2O_2 濃度

[討論] 所得數據製圖後得直線，故此實驗為**一級反應**。

由 log[玫瑰紅]＝log[玫瑰紅]$_0$－$\frac{k}{2.303}$t 得知：k=0.090508(s^{-1})；

半生期 $t_{1/2}$＝10.16594(s)

(四) 改變溫度，計算活化能

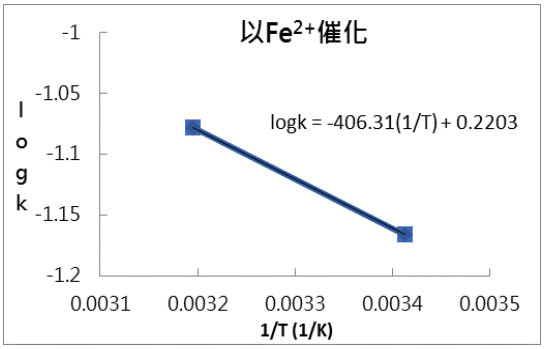
[實驗結果]

1.以 Fe^{2+}催化：　　表四(1)：費頓動力學探討之改變溫度

	20℃	40℃
k 值	0.068170	0.083599
logk	-1.16641	-1.07780

[討論] 由 $\log\frac{k_2}{k_1}=\frac{Ea}{2.303R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}$

計算出 Ea= $\frac{[-1.07780-(-1.16641)]x2.303x8.29x293x313x10^{-3}}{313-293}$ =7.757346 (kJ/mol)



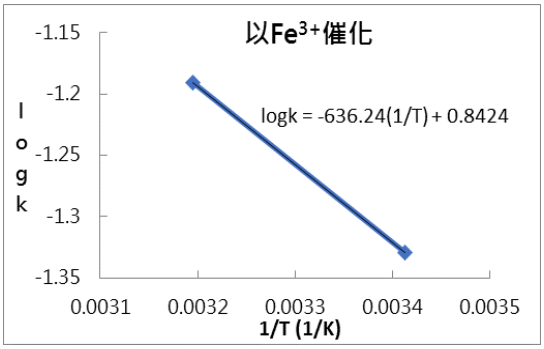
圖八(4): 利用 Fe^{2+}計算活化能

2.以 Fe^{3+}催化：　　表四(2)：費頓動力學探討之改變溫度

	20℃	40℃
k 值	0.046879	0.064513
logk	-1.32902	-1.19035

[討論] 由 $\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$

計算出 Ea= $\frac{[-1.19035 - (-1.32902)]x2.303x8.29x293x313x10^{-3}}{313 - 293}$ =12.15 (kJ/mol)



圖八(5): 利用 Fe^{3} 計算活化能

五、結合改良式降解材料自製一套自製光觸媒循環暨檢測系統

奈米光觸媒的基礎研究完成後，我們想將費頓法、幾丁聚醣泡綿及奈米磁鐵結合在同一系統中，不斷改良，最後設計出自製光觸媒循環暨檢測系統。

(一)設計製作玫瑰紅染料分解暨檢測系統

【討論】

＜第一代＞自製光觸媒簡易反應槽

奈米光觸媒的基礎研究完成後，我們想利用藥罐開關的方便性及磁鐵的移動性，將費頓法、幾丁聚醣泡綿及奈米磁鐵結合在同一系統中。因此利用**『自製光觸媒簡易反應槽』**，以簡易針筒便可輕易將藥劑注入。

＜第二代＞自製光觸媒循環反應系統

因第一代簡易反應槽循環效率低，故綜合沉水幫浦和馬達，使水流反覆循環進行分解，避免反應物質沉澱在罐底，以達到省時省力的優點。

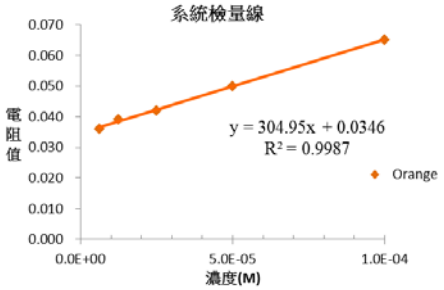
＜第三代＞自製光觸媒循環暨檢測系統

兼顧第二代之優點，更加入了即時檢測的概念，隨時監控污染物質的殘留量，既便利又省時，相較於成本高的分光光度儀，我們的自製循環暨檢測系統成本低又可達到相同的消除效果，「**高效率、低成本、環保簡易、即時檢測**」為此系統的四大優點。

(二)自製簡易分光光度儀，玫瑰紅電阻值分析法之建立

[實驗結果] 表七:利用簡易分光光度儀(橘)，在不同濃度時所測得之電阻值

濃度(%)	$1x10^{-4}$M	$5x10^{-5}$M	$2.5x10^{-5}$M	$1.25x10^{-5}$M	$6.25x10^{-6}$M
電阻值(2M)	0.065	0.050	0.042	0.039	0.036



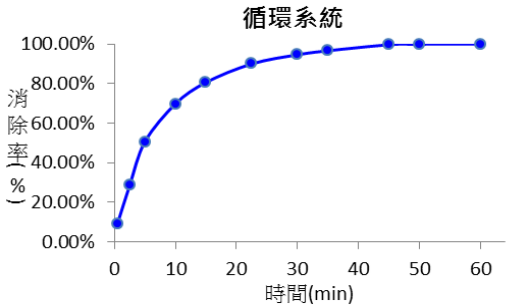
圖九(1)：玫瑰紅溶液之檢量線

[討論]

比較不同顏色之 LED 燈，採用的橘光光源為電阻值與濃度呈現較佳線性關係，且單位濃度電阻值變化量最大。決定檢量線光源後，將測得電阻值代入檢量線，可知溶液濃度。

(三)探討自製『自製光觸媒循環暨檢測系統』對玫瑰紅溶液之分解效果

[實驗結果]



圖九(2)：探討光觸媒循環暨檢測系統對玫瑰紅之分解效果

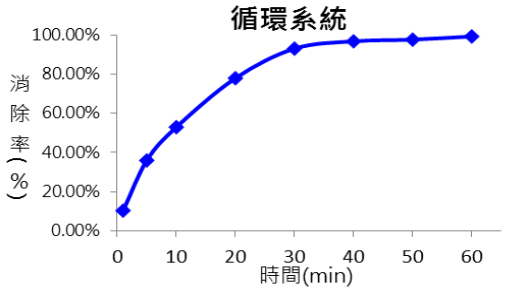
[討論]

1.結合奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 之光觸媒循環暨檢測系統分解玫瑰紅效果極佳。且循環系統兼具即時檢測之優點，玫瑰紅分解 1 小時消除約 99.95%。

2.我們成功設計出具有「**高效率、低成本、環保簡易、即時檢測**」等四大優點之**自製光觸媒循環暨檢測系統**，確實達成本研究分解有機染料的目標。

(四) 探討自製『自製光觸媒循環暨檢測系統』對 Black-B 溶液之分解效果

[實驗結果]



圖九(3)：探討光觸媒循環暨檢測系統對 Black-B 之分解效果

[討論]

1.實際以系統循環來檢測 Black-B 的濃度，結果顯示 50.0ppm 之 Black-B 循環 30 分鐘後，消除率可達 93.12%；循環 1 小時後，消除率可達 99.34%，充分顯示此系統可有效去除水中 Black-B。

陸、結論

一、Fenton 法基礎實驗

當 Fe^{2+} 5 mg/L 和 H_2O_2 2mg/L 在 30℃、pH=3 時，利用亞鐵離子為過氧化氫的催化劑，可達到最佳分解效果。

二、Photo-Fenton 法基礎實驗

當 Fe^{2+} 5 mg/L 和 H_2O_2 2mg/L 在 30℃、pH=3 照射紫外光時，可達到最佳分解效果。

三、幾丁泡綿結合 Photo-Fenton 法應用研究：

改良 Photo-Fenton 法，運用多孔材料螯合 Fe^{2+}離子，使效果與效率達最好。

四、幾丁聚醣－γ-PGA 複合材料泡綿重複利用效果較幾丁泡棉來的佳，較奈米磁鐵來得差。

方法 \ 最佳分解條件		時間（達到穩定值）	Fe^{2+}和H_2O_2的比例/片數	溫度	pH值	分解率（20min）
傳統費頓法	Fe^{2+}	30	5:2	30℃	pH=3	86.36%
	Fe^{3+}	30	5:2	30℃	pH=3	74.03%
光費頓法	Fe^{2+}	30	5:2	30℃	pH=3	95.51%
	Fe^{3+}	30	5:2	30℃	pH=3	90.84%
光費頓法結合幾丁泡綿		20	5:2/2片	30℃	pH=3	**96.34%**

五、二氧化鈦光觸媒降解基礎實驗

當 0.5%TiO_2 溶液在 50℃、pH=3 照射紫外光時，可達到最佳分解效果，常溫下 15 分鐘消除率為 **96.78%**。

六、奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$

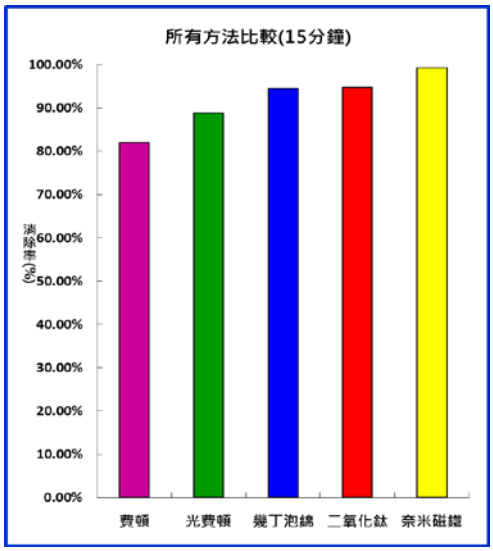
當 0.05%$TiO_2@Fe_3O_4$ 在 50℃、pH=3 照射紫外光時，可達到最佳分解效果，常溫下 15 分鐘消除率為 **99.34%**。

七、氫氧自由基應用及消除效果之探討：

奈米磁鐵法	**環保、低成本、高效率** 1.製作過程無二次汙染，並能多次利用。 2.高效率，15 分鐘即消除 99.34%。 3.即使只是暴露在陽光下亦能產生氧化反應。
二氧化鈦法	優點：反應速率快。 缺點：不易回收，難以反覆使用；在可見光下無良好活性。
幾丁泡綿法	優點：吸附亞鐵，故能反覆利用。 缺點：製作過程產生大量鹼性廢液。
光費頓法	缺點：反應速率慢，藥品消耗量大。

勝

20 分鐘 消除率	幾丁泡綿	幾丁泡綿 γ - PGA	奈米磁鐵
使用第一次	88.91%	93.01%	99.97%
使用第五次	54.53%	60.63%	90.87%



圖八：所有反應方法消除率比較(15 分鐘)→

八、自行研發**自製光觸媒循環暨檢測系統**

1.將費頓法、幾丁聚醣泡綿及奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 結合在同一系統中，利用電阻值與濃度的變化，研發一簡易的**『自製光觸媒循環暨檢測系統』**。

2.系統對 $1x10^{-4}$M 之玫瑰紅循環 1 小時後，消除率為 **99.97%**。

3.本研究結合奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$，並製作出具有**「高效率、低成本、環保簡易、即時檢測」**等四大優點的**『自製光觸媒循環暨檢測系統』**，確實達成本研究分解有機染料的目標。

柒、未來展望

由本研究結果中可得知，幾丁泡綿和奈米磁鐵 $TiO_2@Fe_3O_4$ 可重複使用多次；並且配合我們自行研發的**自製光觸媒循環暨檢測系統**，可達到「高效率、低成本、環保簡易、即時檢測」等四大優點。未來我們將以此四大優點為基礎，改良及開發更多相關的環保氧化劑，以期達到更優良之效果。

捌、參考資料

1.呂國賓（民 94）。利用 Fenton 法處理染料廢水動力研究。國立大同大學化學工程研究所碩士論文。

2.杜怡君（民 92）。磁性基本特性及磁性材料應用。國立台灣大學化學系。

3.秦興國（民 92）。Fenton 法應用於處理染料廢水之研究。大同大學化學工程學系專題研究報告。

4.馬英石、曹佳茹、李雅婷、施易衡（民 100）。 Fenton 及 Photo-Fenton 程序應用於玫瑰紅染料廢水脫色反應之探討。元培科技大學環境工程衛生系教授、大學部專題。

5.徐逸群（民 94）。 真空潛弧系統製備鈦鎳合金奈米金屬粒子懸浮液與其性質分析。機電整合研究所碩士學位論文。

6.陳佩茹（民 98）。Fenton 相關程序去除色度與 DOC 之研究。淡江大學水資源及環境工程學系碩士論文。

7.陳秋炳主編（民 100）。 高二基礎化學(二)。台南市：翰林出版事業股份有限公司出版。

8.楊芸珮（民 93）。 利用覆膜鐵氧化物催化過氧化氫分解含氮類有機物之研究。國立成功大學化學工程研究所碩士論文。

9.鄭育玲（民 94）。合成奈米銀粒子及其在多孔二氧化鈦上特性之研究。國立中原大學化學系碩士論文。

10.蘇筱婷（民 98）。 高級氧化法處理實驗室高濃度有機廢液與酚之研究。國立成功大學化學工程研究所碩士論文。

11.Liu Ming Han, (2001). Investigation on the Adsorption of Mercury Chloride by Powdered Activated Carbon

12.Comparison for Chemical, Electro-coagulation and Fenton process for treating wastewater from Latex Coating process

13.Rivas,F.J, Beltran,F.J, Frades,J. (2001). Buxeda,P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Wat. Res, 35(2), 387-396*

14.A. Fujishima, K. Honda, (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature 238* P.37-38

15.Liu, G.,Wang,H.,Yang, X.,(2009). Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres with movable magnetic core.*Polymer* 2009,*50*(12),2578-2586

【評語】040214

學生自行進行 3 次實驗設備的改善，以量測 Fe_3O_4@TiO_2 核殼結構的光分解催化反應。實驗發現這些結構效果極佳，也有很優的重複使用性。實驗結果與實驗設備設計整體看來都很優異。