

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 生活與應用科學(二)科

032904

環保奈米「魔粒」-對有機廢料吸附及降解之探究

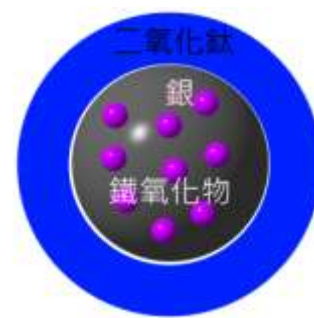
學校名稱：高雄市立五福國民中學

作者： 國一 盧彥丞 國二 劉冠妤 國一 陳暉文	指導老師： 陳佳琪 陳宗慶
---	-----------------------------

關鍵詞：降解、自製儀器

摘要

水質中有害的有機物污染一直都受到關注，為了處理污水中有機物污染問題，通常會使用吸附劑、降解劑或相關試劑來進行處理，為了降低處理流程費用，降解後試劑再回收是十分重要的議題。



本研究以活性碳為核心與鐵磁流體複合後，以還原劑來還原奈米銀粒，並照光塗覆於碳-鐵複合體表面。接下來進行表面改質後，以水熱法將二氧化鈦塗附於碳-鐵-銀複合體表面，得到最後複合產物。實驗中進一步探討以自製複合物試劑在可見光催化下降解亞甲基藍以及自製複合物試劑回收的效果。結果顯示：試劑平均回收率可達 96.2% 以上，對亞甲基藍溶液的降解率，在 1.5 小時內可達 86.6%。

壹、研究動機

隨著科技的發展，人們對色彩的追求，在產品上往往被過度加工，在染色過程中常伴隨著大量有毒色素，若沒有立即有效處理，就容易對環境造成污染。許多專家學者們紛紛提出各式各樣的方法，來處理被有機物污染的廢水。目前常見的方法包括化學降解、微生物分解或以活性碳吸附等方法。其中以化學試劑降解效果最為快速，但試劑若回收效果不佳，會對環境造成二次傷害。試想：是否能找到一種較環保實用且有效回收的降解試劑，因此我們進行以下相關的研究…

貳、研究目的

- 一、自製分光光度儀，並製作檢量線。
- 二、探討最佳磁流粉的製作條件。
- 三、探討以活性碳為核心的磁性顆粒最佳製作條件。
- 四、探討以碳鐵磁性顆粒與奈米銀粒子最佳複合情形。
- 五、探討以碳鐵銀磁性顆粒與二氧化鈦最佳複合情形。
- 六、探討以自製複合物在不同條件下，對亞甲基藍溶液的降解情形。
- 七、探應降解試劑重覆性實驗。
- 八、探討自製複合物在實際取樣的不同水質中，對有機物降解情形。

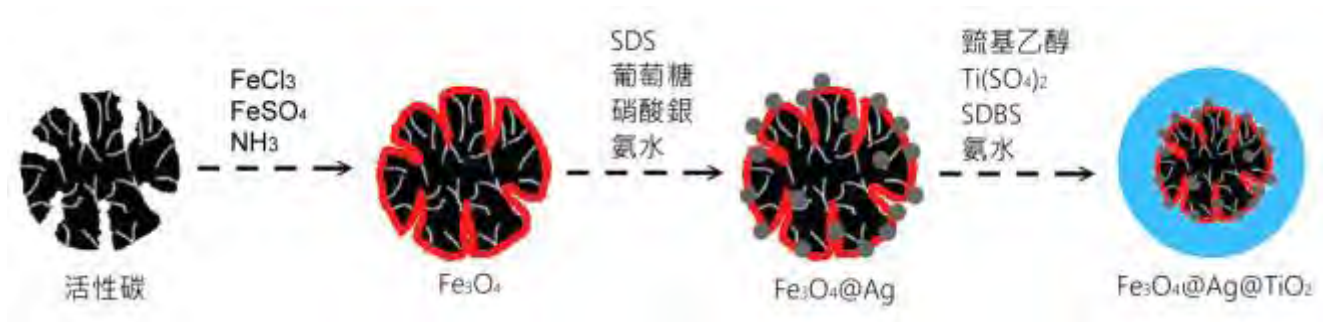


圖 1 活性碳磁性顆粒複合銀粒子及二氧化鈦的型態

參、研究藥品與器材

- 一、器材：高透亮 LED 燈、玻璃槽、Arduino 板、感光電阻、電腦、壓克力盒、電子天秤、烘箱、玻璃管、玻璃瓶、玻棒、鐵架、燒杯、試管、量筒、容量瓶、鐵架、滴管、電線、磁石、強力磁鐵、超音波震盪機、加熱板、紫外燈管、可見光燈管。

二、藥品：亞甲基藍、硫酸亞鐵、氯化鐵、硝酸銀、硫酸鈦、氫氧化鈉、鹽酸、氨水、葡萄糖、酒精、無水酒精、巰基乙醇、活性碳、氯化鋇、十二烷基苯磺酸鈉(SDBS)、十二烷基硫酸鈉(SDS)、蒸餾水(DI 水)

【文獻探討】

一、磁性氧化鐵(Fe_3O_4)磁性原理

磁性氧化鐵可以透過鹼性的試劑在二價和三價鐵離子下進行合成，其化學式為 Fe_3O_4 ，也可寫成 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。磁性氧化鐵整體磁性是由 Fe^{2+} 的磁矩所提供，也就是具有亞鐵磁性，因此磁性氧化鐵可吸住鐵屑或被磁鐵所吸引，可做為本研究用於回收的特性。

二、奈米銀原理及應用

奈米銀顆粒與病菌的細胞壁膜有相當強的結合能力，能直接進入菌體，迅速與氧代謝的硫醇 (-SH) 結合，阻斷代謝並使其失去活性，進而無法對人體造成危害。奈米銀一般為小於 100 nm 的微粒，單位體積之表面積因此大幅增加，可以與二氧化鈦複合後，置於太陽光進行有機物的降解。

三、二氧化鈦原理與應用

銳鈦礦結晶相二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特(eV)，相當於波長為 387.5nm 的光波所攜帶的能量，當 TiO_2 表面電子在外來的光源提供以上足夠的能量下，可在水中發生氧化還原反應，產生氫氧根自由基及超氧陰離子，能進行殺菌及分解有機物質。 TiO_2 比起許多半導體之金屬元素，因有兩個氧化還原電位(Ti^{3+} 和 Ti^{4+})，可自行發生氧化還原的可逆反應，不易與觸媒發生腐蝕現

象，所以比起其他半導體光觸媒而言，更加受到青睞。除此之外，也可與金屬或非金屬元素複合，即可利用可見光作為激發光源，增加其應用性。

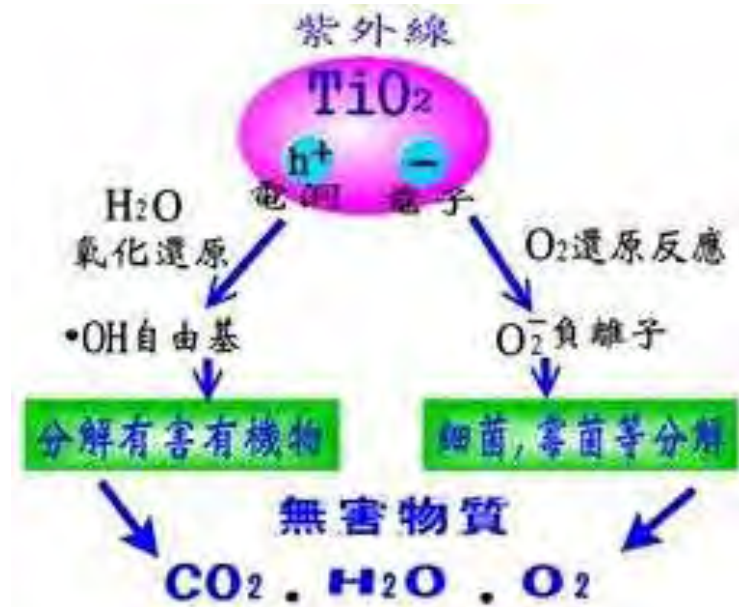


圖 2 二氧化鈦降解機制

四、過錳酸鉀滴定及 COD 值計算

(1) COD(化學需氧量)：在環境化學上，化學需氧量 (COD)的檢測通常用以間接量度水中有機化合物的含量。COD 大部分應用在測定表面水(如湖水和河水)中有機污染物的含量，我們可藉此得知水質的好壞。COD 值的量測單位為每公升溶液中溶質的毫克數(mg/L)，它指出每升溶液中氧氣的消耗量，而在早期的文獻上所使用的單位為百萬分濃度(ppm)。

(2)過錳酸鉀：一般都是用二鉻酸鉀在酸性條件下當作是強氧化劑 (以硫酸當酸源)，在水中有機試樣的氧化過程中，二鉻酸鉀被還原而產生 Cr^{3+} 。本實驗我們利用過錳酸鉀取代二鉻酸鉀作為氧化劑。過錳酸鉀與有機物的反應如下：



肆、研究結果

實驗一、自製分光光度計建立亞甲基藍溶液的檢量線

一、自製儀器裝置

- (一)組裝自製儀器，以高透亮LED燈、玻璃槽、Arduino板、感光電阻、電腦、壓克力盒，建立分光光度儀，並偵測亞甲基藍溶液的吸光值。
- (二)配製亞甲基藍溶液的濃度自 0 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} ... 至 10×10^{-5} M，並利用自製分光光度儀偵測各濃度下的電阻值，建立檢量線。



圖3 高透亮LED燈



圖4 BH1750感光器



圖5 Arduino板



圖6 第一代反應槽裝置

自製儀器程式：

```
#include <Wire.h>

#include <BH1750.h>

BH1750 lightMeter;

void setup(){

Serial.begin(9600);

lightMeter.begin();

Serial.println("Running...");

}

void loop() {

uint16_t lux = lightMeter.readLightLevel();

Serial.print("Light: ");

Serial.print(lux);

Serial.println(" lx");

delay(1000);

}
```

二、實驗結果

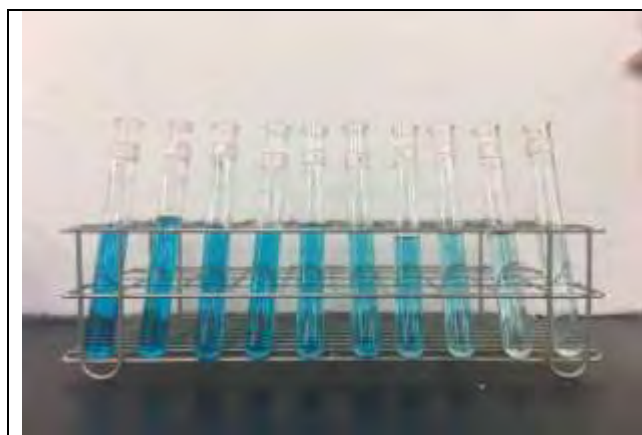


圖 7 不同濃度亞甲基藍溶液

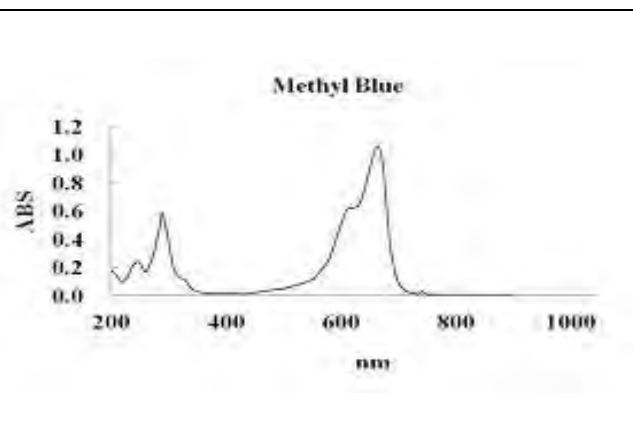


圖 8 亞甲基藍溶液吸收光譜



圖 9 第二代反應槽裝置



圖 10 第二代反應槽外觀

表一 亞甲基藍溶液的檢測值(Lux)

亞甲基藍濃度 (M)	10×10^{-5}	9×10^{-5}	8×10^{-5}	7×10^{-5}	6×10^{-5}	
檢測值(Lux)	246	389	501	634	776	
亞甲基藍濃度 (M)	5×10^{-5}	4×10^{-5}	3×10^{-5}	2×10^{-5}	1×10^{-5}	0
檢測值(Lux)	901	1032	1150	1306	1421	1560

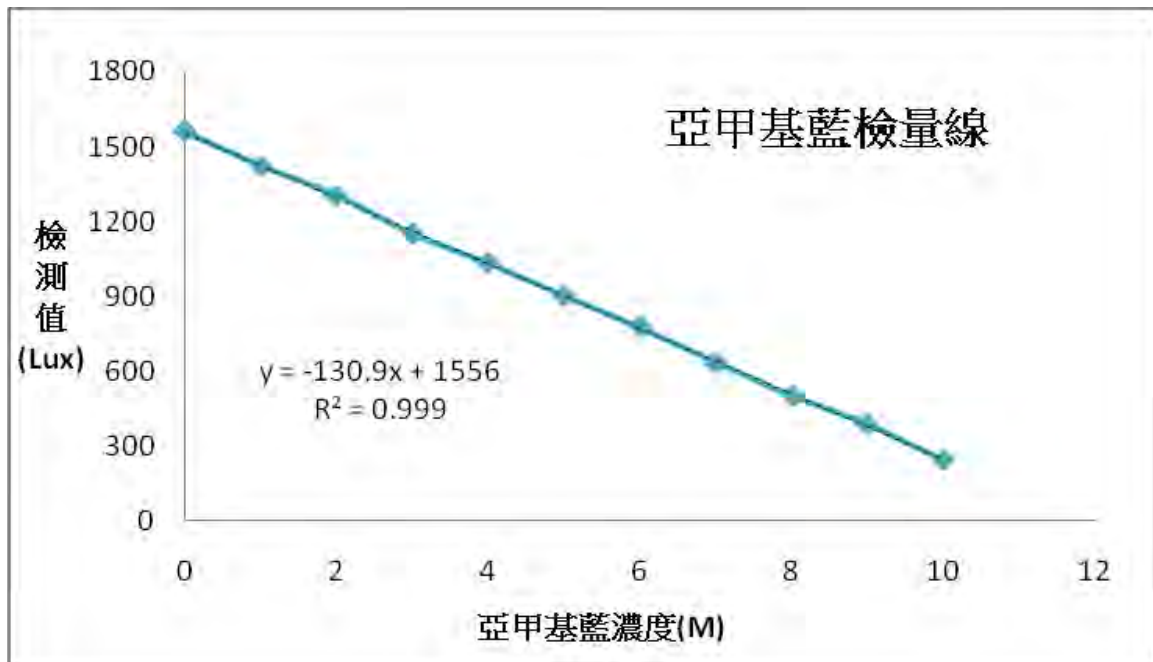


圖 11 亞甲基藍的檢量線

三、實驗結果討論：

- (一)亞甲基藍是一般很常見的染料，在環境污染中非常常見，因此我們利用亞甲基藍做為本實驗的有機污染物，來進行降解。
- (二)本實驗利用自製儀器進行亞甲基藍的濃度偵測，因為亞甲基藍是藍色的，使用紅光偵測的靈敏度最高，所以我們利用紅光來進行實驗偵測。
- (三)檢量線的建立：我們配製不同濃度亞甲基藍溶液進行其檢測值(Lux)偵測，所得檢量線如圖 11 所示，獲得本實驗之檢測值(Lux)與濃度的線性公式，由圖可得知有相當良好的線性關係，之後利用光催化降解實驗就可利用檢量線計算其濃度變化。

實驗二 探討最佳磁流粉的製作條件

一、磁性氧化鐵(Fe_3O_4)製作

(一)分別秤取適量的硫酸亞鐵和氯化鐵，加水溶解配成 0.1 M 250 mL。

(二)配置 0.1 M 氨水 250 mL 溶液備用。

(三)取硫酸亞鐵及氯化鐵不同比例後混合 50 mL 後，利用磁石攪拌，並逐滴加氨水，直到溶液變黑色。

(四)用強力磁鐵吸附後，進行清洗、烘乾及稱重。

二、實驗結果



圖 12 氯化鐵、硫酸亞鐵、氨水溶液



圖 13 強力磁鐵



圖 14 混合兩種鐵離子並加入氨水情形



圖 15 逐漸生成磁性氧化鐵



圖 16 利用強力磁鐵吸附、清洗後產物

表二 不同比例硫酸亞鐵及氯化鐵形成黑色磁性氧化鐵

編號	1	2	3	4	5
硫酸亞鐵及氯化鐵比例	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
磁性氧化鐵重量 (g)	13.5	15.6	11.3	10.6	9.7

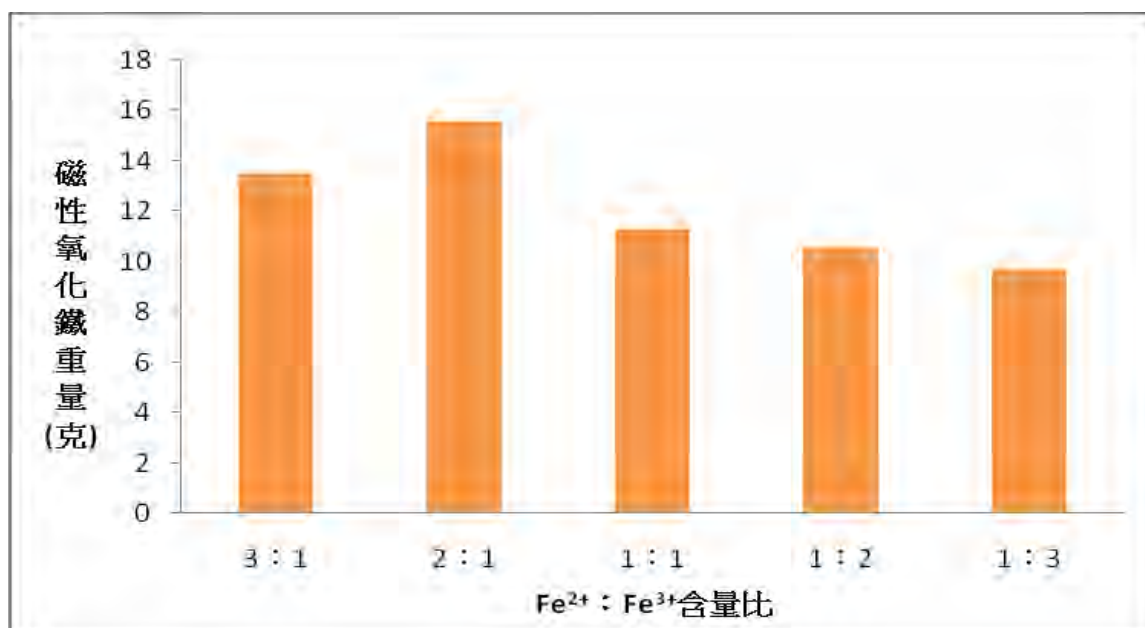


圖 17 不同比例硫酸亞鐵及氯化鐵混合形成黑色磁性氧化鐵的重量

三、實驗結果討論：

- (一)實驗結果得知：用磁鐵吸附後烘乾稱重，以硫酸亞鐵及氯化鐵以 2 : 1 形式混合形成的磁性氧化鐵的產量最高。
- (二)逐一滴入氨水，使整個溶液慢慢變成黑色，代表磁性氧化鐵開始形成，在硫酸亞鐵及氯化鐵以 2 : 1 下，滴入氨水約 38 mL 時，能吸附較多的重量。
- (三)若以硫酸亞鐵含量較高的情形下，形成磁性氧化鐵產率較高。推測其可能是鐵二價離子在水中容易氧化成鐵三價，如果鐵二價離子數量不足，則不易形成磁性氧化鐵，其生成的效果也較差。

實驗三 探討以活性碳為核心的磁性顆粒最佳製作條件

一、合成活性碳與磁性氧化鐵的複合物

- (一)將活性碳 1.0 g 放入水中 20 mL，以超音波震盪分散之。
- (二)將硝酸鐵及硫酸亞鐵 0.1 M 各取 50 mL 及 100 mL 的體積混合。
- (三)將活性碳攪拌溶液倒入混合液中，並加入 0.1 M 氨水 100 mL 進行攪拌。
- (四)控制溫度 70°C 持續加熱、攪拌。
- (五)攪拌完成後將燒杯置於強力磁鐵上使奈米鐵沉澱，將上部溶液(奈米顆粒因磁力被吸附在杯底)傾倒，再用蒸餾水清洗 3~4 次。
- (六)將磁性複合物進行沉澱後，於烘箱中以溫度90°C乾燥。
- (七)改變活性碳重量--為 2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g 放入水中 20 mL，持續步驟(二)~(六)進行實驗。

二、實驗結果



圖18 複合活性碳與磁性氧化鐵



圖19 反應過程中其吸附的情形



圖20 反應後吸附複合物其溶液情形



圖21 1.0 g活性碳與金屬複合後情形

表三 不同重量活性碳與磁性氧化鐵的複合物形成、吸附所需時間

活性碳(g)	0	1.0	2.0	3.0
複合物被完全 吸附所需時間	19 秒	35 秒	46 秒	62 秒
複合物重量(g)	2.12	2.59	2.91	3.24
反應總質量(g)	2.32	3.32	4.32	5.32
產率	91.4%	78.0%	67.4%	60.9%

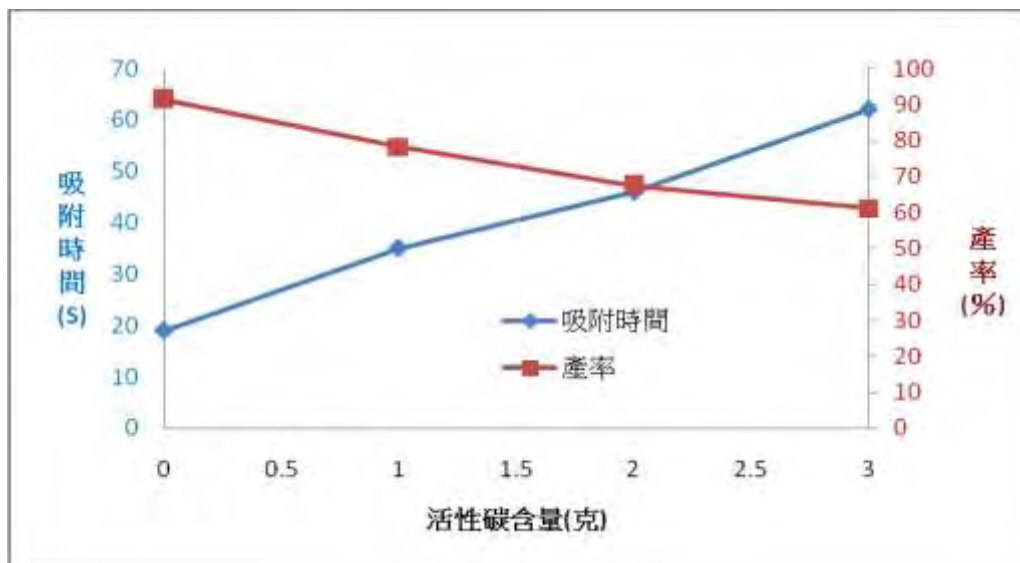


圖22 不同重量活性碳與磁性氧化鐵的複合物的產率及吸附所需時間

三、實驗結果討論：

- (一)與活性碳進行複合，主要目的是為了增加試劑的表面積，希望能有更多的反應表面。
- (二)若磁性氧化鐵全部反應可形成 Fe_3O_4 的總重為 2.32 g，加入活性碳 1.0 g 後經反應吸附後可得 2.59 g，實驗產量約為 78.0%。
- (三)過多的活性碳並無法有效與磁性氧化鐵進行複合，活性碳含量越高，其得到的產率越低，且吸附效果也較不好，因此 1.0 g 活性碳與磁性氧化鐵複合能得到較佳的結合與吸附。

實驗四 探討以碳鐵磁性顆粒與奈米銀粒子最佳複合情形。

一、複合磁性氧化鐵與硝酸銀

(一)將磁性氧化鐵 0.5 g，加入 100 mL的蒸餾水，攪拌均勻。

(二)加入 0.01 g十二烷基硫酸鈉(Sodium dodecyl sulfate, SDS)作為介面活性劑，攪拌均勻。

(三)加入葡萄糖 0.1% 溶液 5 mL，攪拌均勻。

(四)加入加入 0.1 M 硝酸銀的氨水溶液 25 mL，並以紫外光照射 30 分鐘，持續進行攪拌均勻。

(五)將沉澱物取出之後使用蒸餾水及酒精清洗3次，並在室溫下乾燥，可得到鐵、銀複合體，以上步驟皆在室溫進行。

(六)加入不同濃度的硝酸銀濃度，並進行反應。

二、實驗結果：



圖 23 SDS 溶液



圖 24 硝酸銀溶液混合實驗

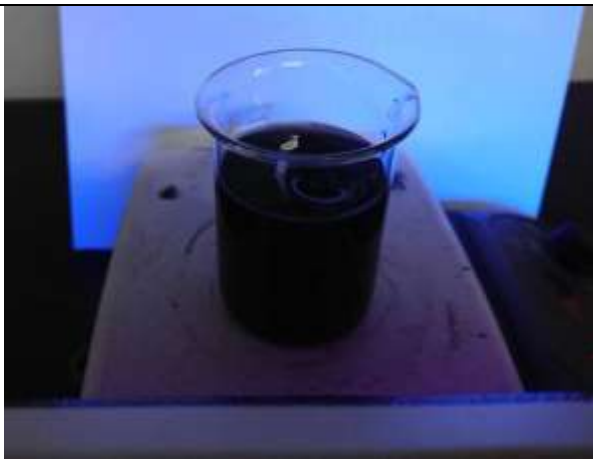


圖 25 在紫外燈下進行銀離子還原



圖 26 反應後溶液的情形



圖 27 搖晃後靜置的情形
(左圖為複合銀前，右圖為複合銀後)



圖 28 利用磁鐵吸附情形
(左圖為複合銀前，右圖為複合銀後)

表四 磁性氧化鐵與銀反應後的重量、比例及吸附間關係

硝酸銀濃度	0.05 M	0.04 M	0.03 M	0.02 M	0.01 M
複合物重量(g)	0.577	0.569	0.553	0.532	0.519
產率	57.1%	63.6%	65.4%	59.3%	70.3%
複合物被完全 吸附時間	38 秒	36 秒	40 秒	39 秒	37 秒

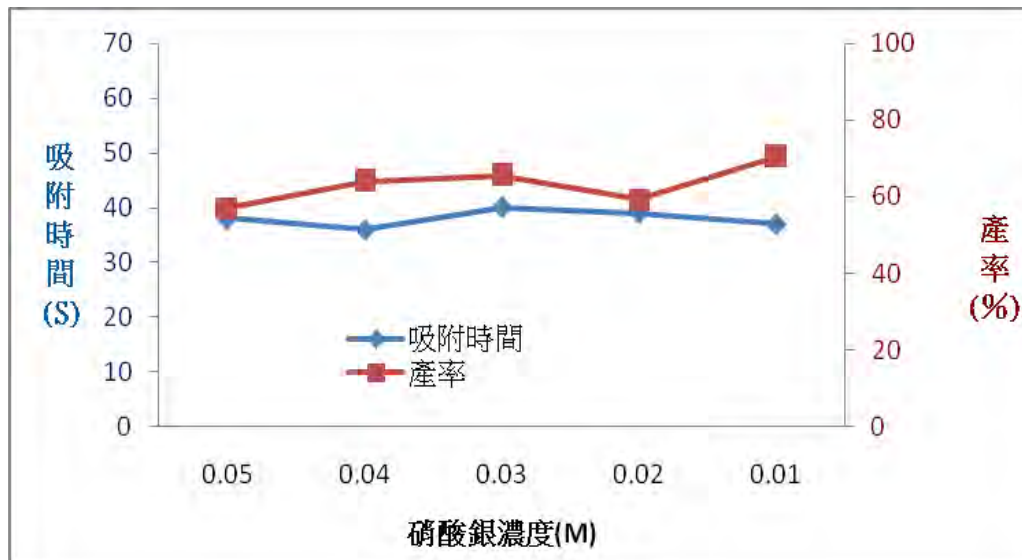


圖29 磁性氧化鐵與銀反應後的產率及吸附間關係

三、實驗結果討論：

(一)由於NaOH容易生成黑色的氫氧化銀(AgOH)沉澱，且氫氧化銀不穩定，很快即分解為黑褐色的氧化銀(Ag_2O)沉澱。為了改善效果，所以加入氫氧化鈉後，我們立即使用氨水溶液(NH_3)，加至沉澱恰好溶解為止。此時的溶液稱為銀氨溶液，銀主要以 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的形式存在。

(二)此時為了不讓被還原的銀原子聚集形成晶體，所以必須先加入十二烷基硫酸鈉作為介面活性劑。

(三)再分別加入葡萄糖來還原銀離子，利用照光能加速銀離子形成奈米銀粒。

(四)為了避免銀複合表面太厚會影響磁性效果，所以將硝酸銀濃度控制在 0.05 M 以下，有較好的吸附比例，並與磁性氧化鐵進行複合，並偵測其吸附效果及銀吸附的重量，作為之後降解回收實驗的依據。

(五)硝酸銀濃度 0.05 M~0.01 M 之間，與磁性氧化鐵複合吸附率約在 57.1%~70.3%，但硝酸銀濃度在 0.02 M 以下，會有較大的偏差值。

實驗五 探討以碳鐵銀磁性顆粒與二氧化鈦最佳複合情形

一、改質磁性氧化鐵、銀的複合體：

- (一)取實驗四的 0.03 M ~ 0.05 M 等三種不同含量磁性氧化鐵、銀複合體 0.4 g 於 170 g 無水酒精中。
- (二)再緩慢加入 0.85 g (0.5 wt%) 巰基乙醇至磁性氧化鐵、銀複合體於無水酒精溶液中。
- (三)超音波震盪 30分鐘使其充分分散及均勻反應，並靜置 2小時。
- (四)最後以無水酒精離心、清洗未吸附完全之巰基乙醇。
- (五)清洗完後將改質後的複合體浸泡於無水酒精中，備用。

二、複合磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦：

- (一)利用紫外燈照光下，將 2.0 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶於 50 mL ，並持續攪拌。
- (二)以氨水調整至 pH = 8，攪拌 30 分鐘。
- (三)用 5% 的氯化鉬溶液滴定至不再有沉澱析出，清洗並烘乾。
- (四)滴入硝酸溶解後，加入 0.4 g 的十二烷基苯磺酸鈉(SDBS)後，加入氨水調整至 pH = 5 後，再加入磁性氧化鐵、銀複合 1.0 g 後，利用超音波震盪分散，持續再加氨水調整至 pH = 8，攪拌 1 小時，靜置 0.5 小時。
- (五)利用強力磁鐵吸附後，使用蒸餾水和乙醇分別各洗 3 次，於控溫 70°C 烘箱烘乾。
- (六)在高溫爐中以 450°C 下進行退火 2 小時後，得到複合磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦粉末。
- (七)將 5ppm 的亞甲基藍溶液，與 1.0 g 的複合磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦粉末，經可見光照射 1.5 小時，並計算其降解效果。

三、複合磁性氧化鐵、銀與不同重量的二氧化鈦：

(一)利用可見光照射下，將 1.0 g、1.5 g、2.0 g、2.5 g、3.0 g 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶於 50 mL，並持續攪拌。

(二)重覆複合磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦步驟二的(二)~(七)項，觀察其反應情形。

四、實驗結果：



圖30 在超音波震盪機下進行表面改質



圖31 試劑與二氧化鈦複合

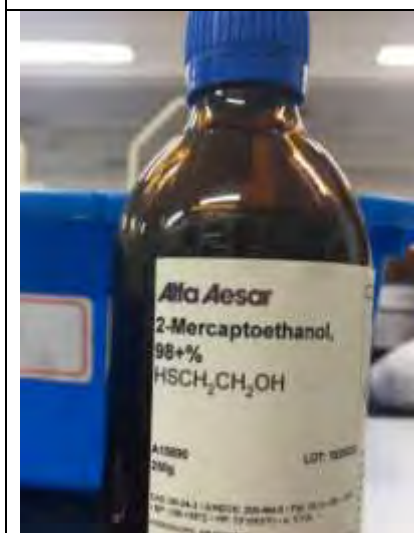


圖32 巯基乙醇



圖33 反應後的試劑以強力磁鐵進行吸附情形

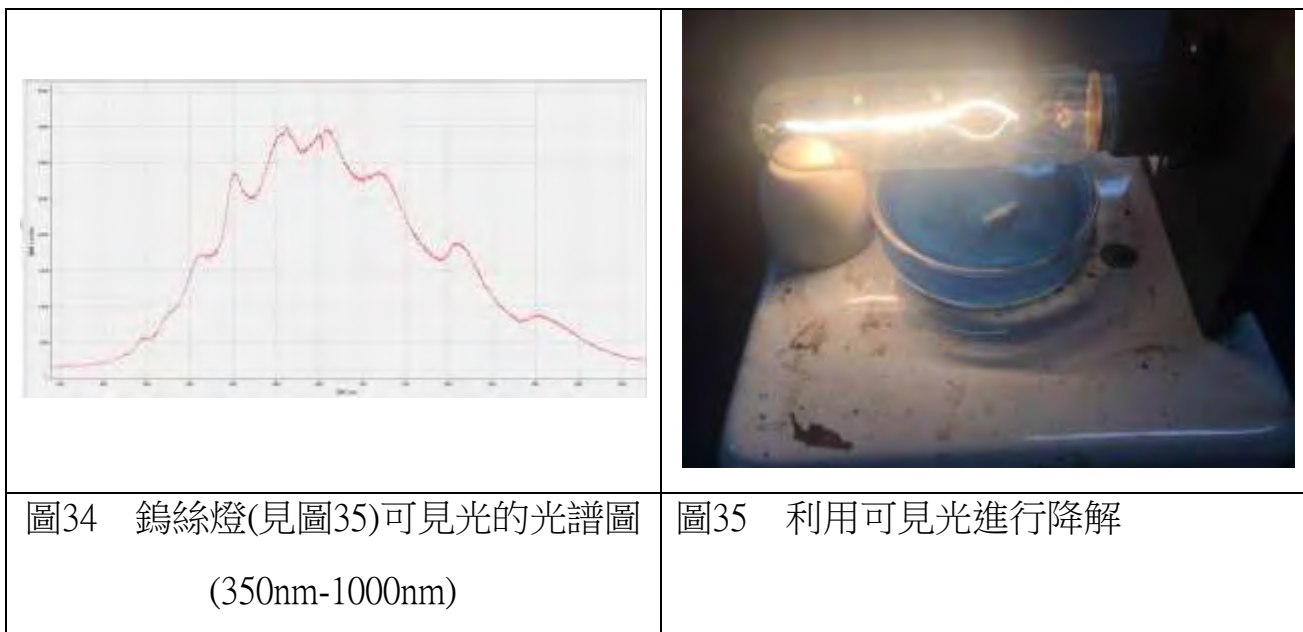


圖34 鎢絲燈(見圖35)可見光的光譜圖
(350nm-1000nm)

圖35 利用可見光進行降解

表五 不同濃度硝酸銀複合下，在可見光照射 1.5 小時後的檢測值(Lux)

硝酸銀濃度	0.05 M	0.04 M	0.03 M
檢測值(Lux)	1380	1310	1277
降解效果	86.6%	81.2%	78.7%
回收率	96.2%	95.7%	96.1%

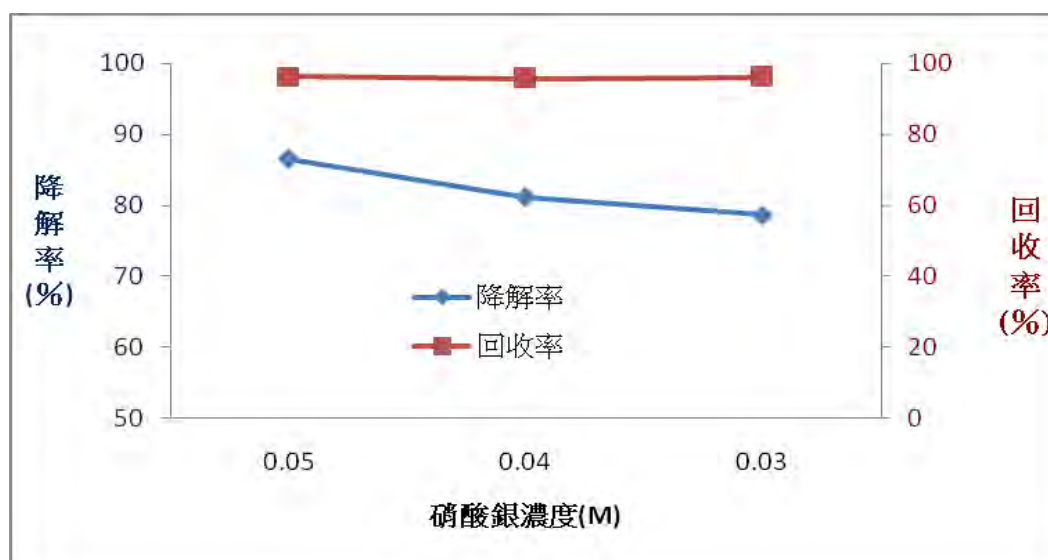


圖36 在不同濃度硝酸銀於可見光照射 1.5小時後的降解率及回收率

表六 不同重量 TiO₂ 複合下，在可見光照射1.5小時後的檢測值(Lux)

TiO ₂ 重量(g)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
檢測值(Lux)	1276	1316	1380	1358	1356
降解效果	78.4%	81.4%	86.6%	84.6%	84.5%
回收率	97.1%	96.1%	96.2%	95.5%	93.2%

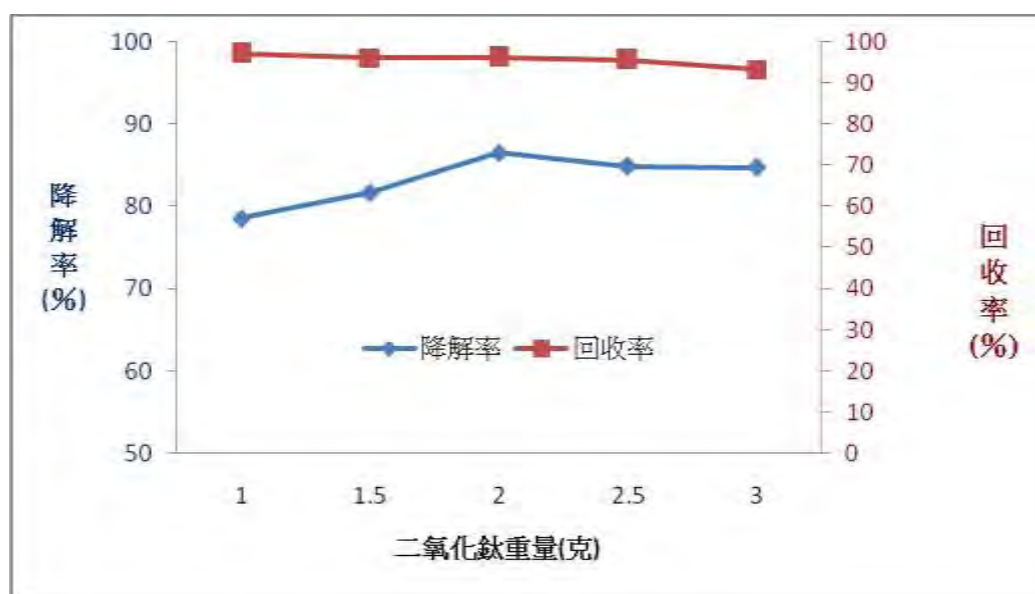


圖 37 在不同重量二氧化鈦下於可見光照射 1.5 小時後的降解率及回收率

五、研究結果與討論：

- (一)在不同硝酸銀濃度複合下，在 1.5 小時、以 0.05 M 硝酸銀的複合物降解亞甲基藍最佳，降解效餘可達 86.6% ，回收率可達 96.2% 。
- (二)在 0.05 M 硝酸銀濃度複合下，分別複合不同克數的二氧化鈦，其中以2.0g 的二氧化鈦進行複合，降解亞甲基藍最佳，可達 86.6% 。而回收率可達 96.2% 。
- (三)綜合整個條件，硝酸銀濃度在 0.05 M ，二氧化鈦在 2.0 g 下，有較佳的降解率，且可以得到良好的回收率。

實驗六 探討以自製複合物在不同條件下，對亞甲基藍溶液的降解情形。

一、分別配置溶液在pH = 1、3、5、7、9下，進行亞甲基藍溶液的降解

(一)配製 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的亞甲基藍溶液 50 mL。

(二)分別加入 1.0 g 的磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦複合粉末，經可見光照射 1.5 小時後，並計算其降解效果。

二、分別在 15°C、25°C、35°C 下，進行亞甲基藍溶液的降解

(一)配製 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 的亞甲基藍溶液50mL，並配製pH=3溶液。

(二)分別加入 1.0 g 的磁性氧化鐵、銀與二氧化鈦粉末，經可見光照射 1.5 小時後，並計算其降解效果。

三、實驗結果



圖38 配製不同Ph值酸鹼性的亞甲基藍溶液

表七 不同pH值下的降解情形

pH 值	pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9
檢測值(Lux)	1334	1362	1343	1322	991
降解效果	82.8%	84.9%	83.5%	81.9%	56.7%
回收率	96.3%	97.1%	96.8%	96.4%	96.1%

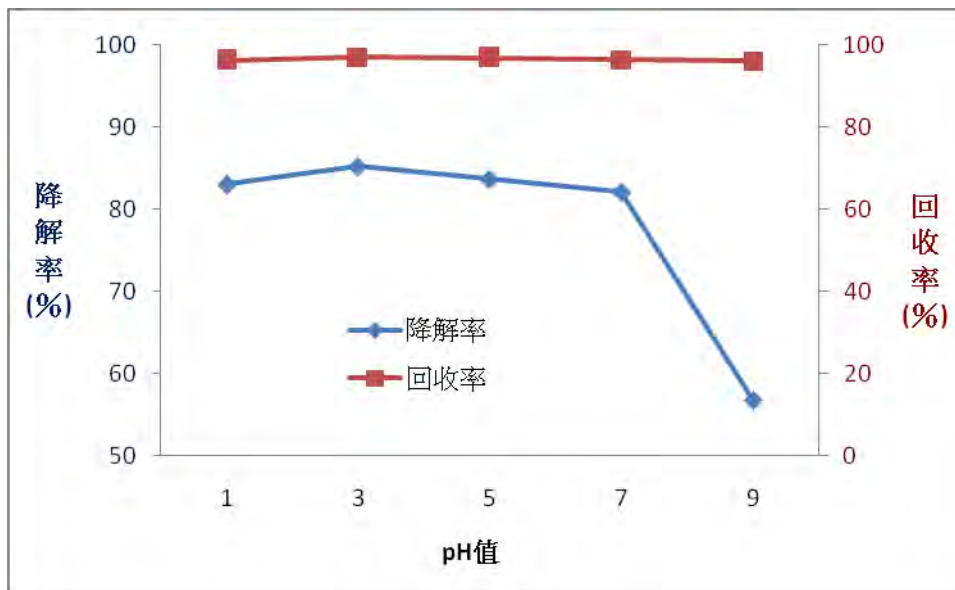


圖39 不同pH值下的降解情形

表八 不同溫度下的降解情形

溫度(℃)	15	20	25	30	35
檢測值(Lux)	1356	1358	1362	1384	1405
降解效果	84.5%	84.6%	84.9%	86.6%	88.2%
回收率	96.1%	95.9%	96.2%	96.5%	96.8%

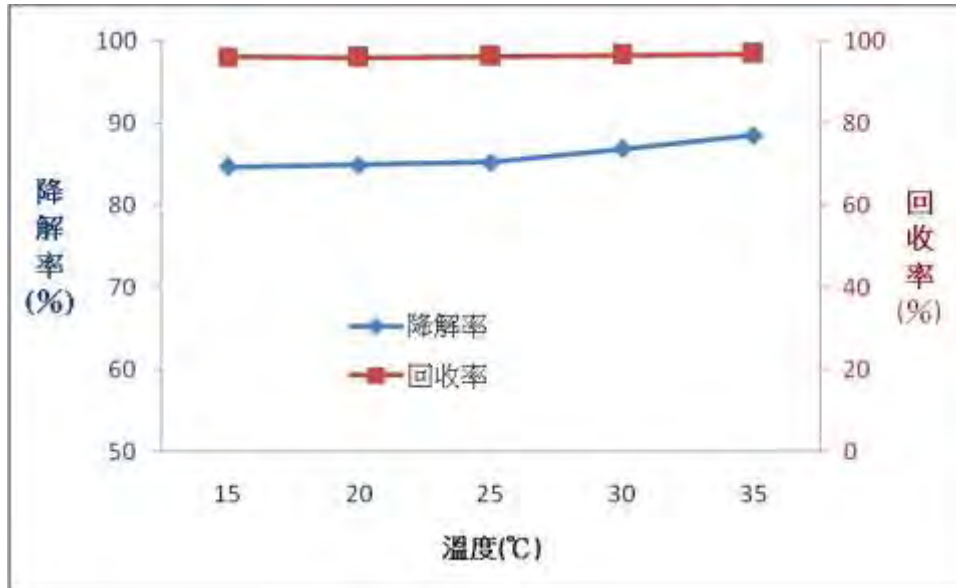


圖 40 不同溫度下的降解情形

四、研究結果與討論：

- (一)本試劑在不同酸鹼度及溫度下，其回收率約在 96% 左右，並不受而不同酸鹼度及溫度的影響。
- (二)在 pH 值部分，在 pH = 3 時有較佳的降解結果，顯示酸性有利於亞甲基藍溶液的降解，降解效果約 84.9%。
- (三)在溫度方面，在溶液偏酸性下且溫度在 30°C 以上時，降解反應有增加較明顯的情形，在 35°C 時能降解約 88.2%。

實驗七 探討降解試劑的重覆性實驗

一、自製試劑重覆性實驗

(一)取 1 g 自製試劑，分別配置溶液在pH = 3下，進行 1×10^{-5} M 亞甲基藍溶液的降解。

(二)經可見光照射 1.5 小時後，並計算其降解效果。

二、實驗結果：

表九 連續 5 次回收再降解的效果及回收率

次數	1	2	3	4	5
檢測值(Lux)	1364	1354	1361	1356	1357
降解率	85.3%	84.6%	85.1%	84.7%	84.8%
回收率	96.8%	97.2%	97.3%	98.1%	98.4%

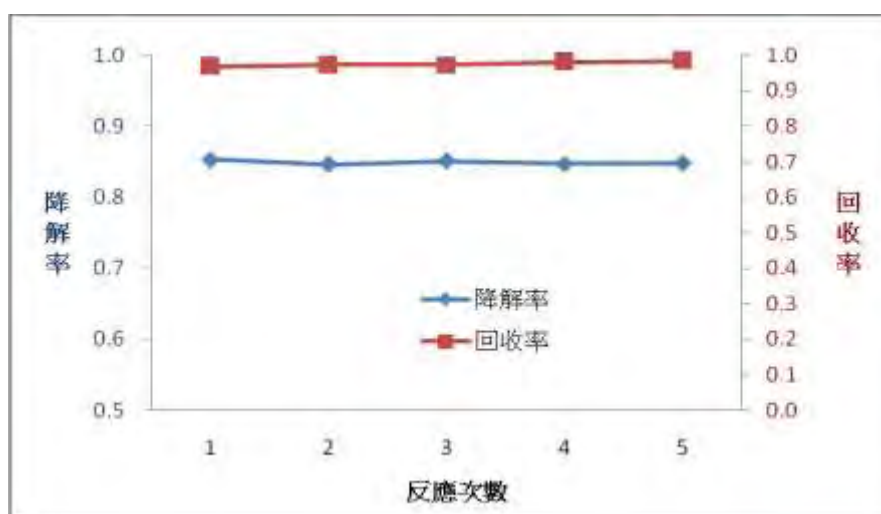


圖 41 連續 5 次回收再降解的效果及回收率

三、研究結果與討論：

(一)本試劑在連續 5 次重覆反應及回收下，其回收率會稍有增加。顯示試劑穩定性較佳，可以回收再重覆性的使用。

(二)在降解效果部分，降解效果有略降低一些，但仍維持相當良好降解效果。

實驗八 探討自製複合物在實際取樣的不同水質中，對有機物降解情形。

一、分別在高屏溪及愛河不同區段進行取水

(一)針對以下位置，分別取出溪水：

- 1.愛河：鼎中路、愛河之星、中都濕地、河西路(分別代號：A、B、C、D)
- 2.高屏溪：荖濃溪、美濃溪、高屏溪(分別代號：E、F、G)

(二)於實驗室靜置三天，並取上方溶液進行檢測。

二、分別偵測其pH值及有機物降解效果

(一)利用pH儀偵測各溪水的pH值，並利用硫酸酸化至 $\text{pH} = 3$ ，並分別取 50 mL。

(二)利用 0.001 M 過錳酸鉀進行滴定，並計算其COD值。

(三)利用自製試劑降解後，靜置後取上清液，再利用過錳酸鉀進行滴定，並計算其COD值。

三、實驗結果：

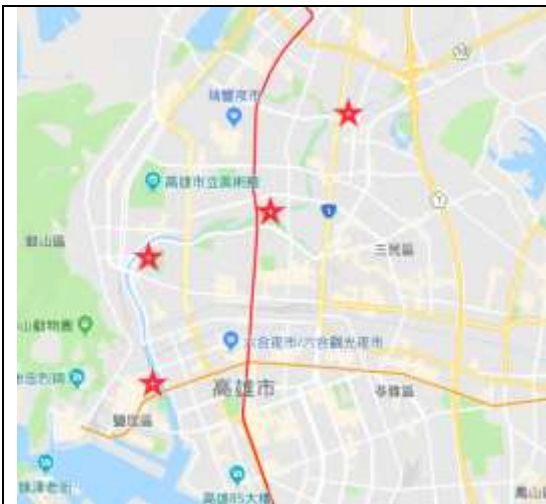


圖42 在愛河取河水地段

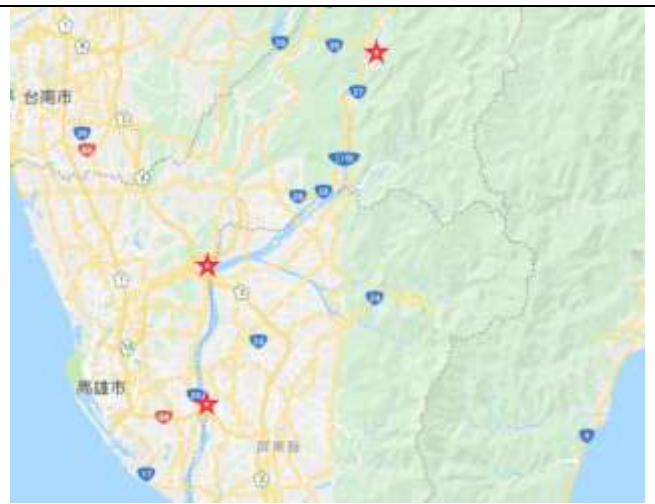


圖43 在高屏溪取河水地段



圖44 利用裝置取河水



圖45 取河水方法

圖46 愛河(左4瓶)與高屏溪(右三瓶)
不同區段的河水



圖47 純水pH值



圖48 溪水的pH值



圖49 自製試劑降解後

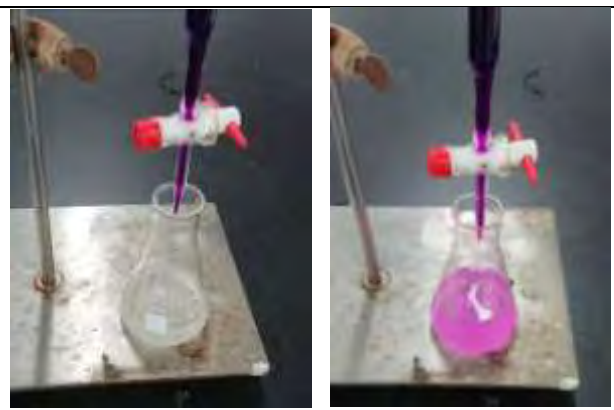


圖50 利用過錳酸鉀進行滴定

表十 各溪水的pH值、吸附降解前後過錳酸鉀使用的體積及效果

代號	A	B	C	D	E	F	G
pH值	5.9	6.0	6.0	6.2	7.8	7.9	8.1
降解前過錳酸鉀體積(mL)	62.70	78.55	39.65	36.10	2.15	5.55	10.35
降解前COD值	32.1	40.2	20.3	18.5	1.1	2.8	5.3
降解後過錳酸鉀體積(mL)	11.50	15.05	8.05	9.35	0.75	0.95	1.00
降解後COD值	5.9	7.7	4.1	4.8	0.4	0.5	0.5
降解率(%)	81.6	80.8	79.8	74.1	63.6	82.1	90.6

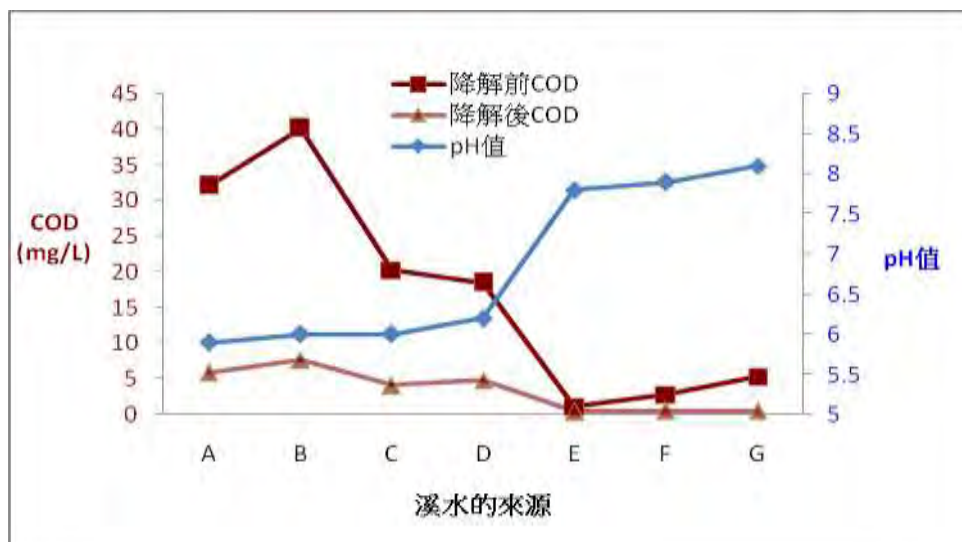


圖51 各溪水的pH值及吸附降解前後COD值

四、研究結果與討論：

(一)降解前溪水之COD值，A-D樣品有含量較多的有機物，E-G樣品則較無有機物。利用本試劑進行溪水中有機物質的降解，均可達 81%以上，顯示本試劑有良好降解效果。

(二)溪水中有機物質濃度較低，則降解效果也較差，如溪水E只有 63.6%。

伍、結論

一、實驗一，本研究的測量儀器是由高透亮 LED 燈、玻璃槽、Arduino 板、感光電阻、電腦、壓克力盒等…自製分光光度計，實驗偵測亞甲基藍溶液的濃度為 0 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} … 至 10×10^{-5} M。經儀器測定，其相關性為檢測值 (Lux) = $-130.9 \times \{\text{亞甲基藍濃度}\} + 1556$ ，相關係數為 0.999，有良好的線性關係。而本儀器所使用的 LED 為紅色高透亮 LED 燈。

二、實驗二，本實驗的主要目的是為了得到較佳產率的磁性氧化鐵，我們利用硫酸亞鐵及氯化鐵以 2：1 形式混合，並在氨水逐一滴入下，溶液慢慢變成黑色，代表磁性氧化鐵開始形成，並用強力磁鐵進行收集。

三、實驗三，為了有效增加反應物的表面積，我們利用活性碳為核心，進行與磁性氧化鐵複合，實驗結果發現：在活性碳的比例越高，其強力磁鐵有效吸附的比例就越少，且所需時間也越多，這表示其複合效果就越差。

四、實驗四，我們利用介面活性劑與還原劑進行奈米銀的複合，在介面活性劑存在下，銀比較不容易聚合，而在硝酸銀濃度為 $0.05 \text{ M} \sim 0.03 \text{ M}$ ，在 57.1% \sim 70.3%，但硝酸銀濃度在 0.02 M 以下，會有較大的偏差值。

五、實驗五，為了有效吸附二氧化鈦，我們利用了巰基乙醇進行 Ag 表面的改質，以方便 TiO_2 進行複合，我們利用氨水經長時間吸附並水浴後，得到表面的 TiO_2 複合物，再利用高溫爐在 450°C 下退火，能得到較佳的催化效果。實驗

結果得知，在 0.05 M 硝酸銀、2.0 g 的二氧化鈦下與磁性氧化鐵複合，可達 86.6%。而回收率可達 96.2%。

六、實驗六，在不同 pH 值及溫度下進行反應，在不同酸鹼度及不同溫度下，均對回收率影響不大。而在酸鹼值部分，在 pH = 3 有較佳的降解效果，而越高溫降解也越好。

七、實驗七，本試劑在連續 5 次重覆反應及回收下，其回收率會稍有增加。顯示試劑的穩定性較佳。雖然在降解效果部分有略降低一些，但仍維持相當好的降解效果。

八、實驗八，我們進行實地高屏溪水、愛河河水的有機物進行檢測，其在 1.5 小時內降解的效果，均可達 81% 以上的效果。

九、總結：

(一)本實驗我們透過活性碳為核心，進行粒子磁性化製備，再透過奈米銀複合、表面改質等過程，最後以二氧化鈦包覆。該試劑在可見光下有良好的降解效果及回收效果。

(二)本試劑最佳合成條件為：(1)硫酸亞鐵及氯化鐵以 2：1 為最佳比例形成磁性氧化鐵。(2)添加活性碳 1 g 下，與磁性氧化鐵有最佳的磁性複合率。(3)在硝酸銀 0.05 M 與 2.0 克 TiO_2 複合下，利用可見光降解亞甲基藍溶液可達 86.6%，其回收率也可達 96.2%。(4)反應條件在 pH = 3 及 35°C 下為其最佳降解條件。

(三)為了有效進行偵測，我們自製簡易可攜式的降解及偵測儀器，利用高透量 LED、感光電阻及強力磁鐵，進行有機物降解及降解試劑的回收。最後我們實地取樣溪水進行檢測，有機物質的降解均可達 81% 以上，顯示本試劑有良好降解效果。

陸、參考資料

- 一、王柔勻、陳慶芝(2009)。《江山鈦有人才出一以氫化鈦製備光觸媒》。國立台中女子高級中學。台中市。
- 二、郭畊甫(2009)。《不同TiO₂鍍膜系統對亞甲基藍光降解與親水性之影響》。碩士論文，私立大同大學研究所論文。臺北市。
- 三、邵冠鈞、鄭丞凱、蔡詠丞(2013)。《鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討》。國立臺南第一高級中學。台南市。
- 四、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，台中市。

【評語】 032904

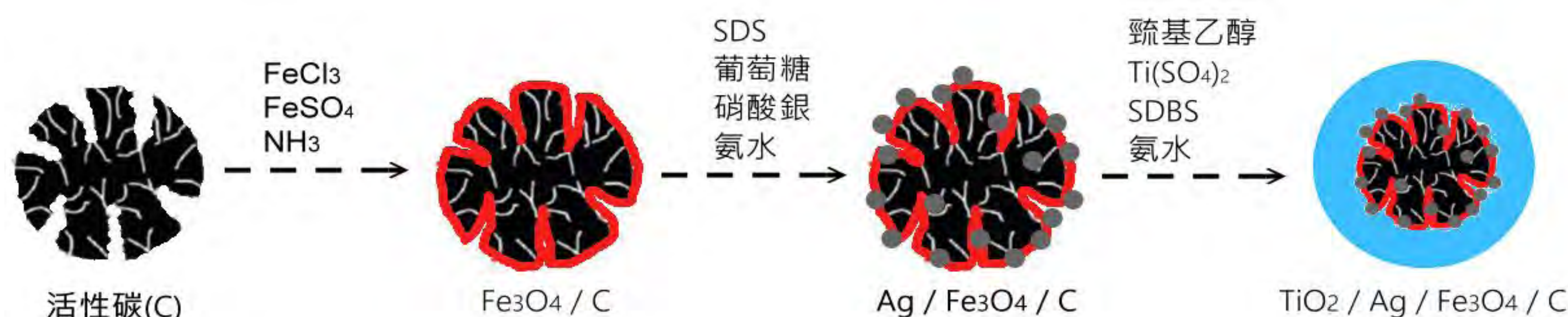
1. 二氧化鈦加入碳-鐵-銀磁性複合材料去除有機物之相關文章很多，此篇科展題材內容不夠創新（A.題材與「53屆中小學科展-國立臺南第一高級中學」相似度極高。B.分光光度計的設計方法跟「57屆中小學科展-臺北市立大學附設實驗國民小學」中製作步驟相似。C.碳鐵銀複合體之製作與研究內容與「58屆中小學科展-高雄市立高雄女子高級中學」中相似度極高。），宜加入相關文獻的評述。
2. 八個實驗中，除實驗八：探討自製複合物在實際取樣的不同水質中，對有機物降解情形外，其餘的實驗設計與內涵，超過國中程度，直逼大學專題與研究所的水準，所參考的資料幾乎都是研究所論文，並不合宜。
3. 活性碳磁性顆粒複合銀粒子及二氧化鈦的型態，目標之 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}@\text{TiO}_2$ （圖一所示）奈米材料的核殼結構設計，實非國中生所能掌握者，因此缺乏此重要的檢測證據，也屬正常。宜選擇掌握度較高之適切主題。
4. 作品從製作器材製作降解試劑到實驗測試並親自到河川取樣進行檢測，研究過程大致完整具有實驗精神，並有環保意識。
5. 研究團隊以活性碳為核心，以化學反應製造出具有磁性的氧化鐵奈米顆粒，再透過奈米銀複合、表面改質等過程，包覆上二氧化鈦，利用其光觸酶特性，分解有害的有機物。此複

合顆粒在可見光下有良好的降解效果及回收效果。惟所設計的幾項實驗，並無法顯示銀粒子能發揮哪些功效。

6. 各項實驗步驟邏輯不夠清楚，宜詳細陳述。未說明複合物試劑的回收，恐有二次污染疑慮。報告中，複合物產率及圖表不合理（未加活性碳時，產率高達 91.4%）。

摘要

水質中有害的有機物污染一直都受到關注，為了處理有機物污染的問題，通常會使用吸附劑、降解劑或相關試劑來進行處理。降低處理流程費用或是降解後試劑再回收是十分重要的議題，本研究以活性碳為核心與鐵磁流體複合後，以還原劑來還原奈米銀粒，並照光塗覆於碳-鐵複合體表面。接下來進行表面改質後，將二氧化鈦塗附於碳-鐵-銀複合體表面，得到最後複合產物。實驗中進一步探討以自製複合物試劑在可見光催化下降解亞甲基藍以及自製複合物試劑回收的效果。結果顯示：試劑平均回收率可達 96.2% 以上，對亞甲基藍溶液的降解率，在1.5小時內可達 86.6%。



壹、研究動機

由於經濟迅速發展，隨著科技的發展，產品往往會過度加工，人類皆會使用大量染料增加產品的色彩。全球每年所生產之染料種類大約將近10,000種，這些染料當中約會有10%~15%流失於染色及加工過程後放入流水中，形成染料廢水，是造成嚴重環境污染的一大污染源。想要解決被污染的廢水，近幾年降解方法非常多種，目前染料廢水的處理方式，以使用光觸媒進行光催化處理法是最佳方法。不但可以將有機汙染物氧化分解成無害物質，使染料廢水脫色，而且氧化力強、節省能源、反應快速、操作簡單且成本低廉等優點，但試劑回收往往都是難以處理或需費用較高，因此我們進行相關研究。

貳、研究目的

- 一、自製分光光度計，並製作檢量線。
- 二、探討最佳磁流粉的製作條件。
- 三、探討以活性碳為核心的磁性顆粒最佳製作條件。
- 四、探討以碳鐵磁性顆粒與奈米銀粒子最佳複合情形。
- 五、探討以碳鐵銀磁性顆粒與二氧化鈦最佳複合情形。
- 六、探討以自製複合物在不同條件下，對亞甲基藍溶液的降解情形。
- 七、探討降解試劑重覆性實驗。
- 八、探討自製複合物在實際取樣的不同水質中，對有機物降解情形。



參、研究設備及器材

- 一、器材：高透亮LED燈、玻璃槽、Arduino板、感光電阻、電腦、壓克力盒、電子天秤、烘箱、玻璃管、玻璃瓶、玻棒、鐵架、燒杯、試管、量筒、容量瓶、鐵架、滴管、電線、磁石、強力磁鐵、超音波震盪機、加熱板、紫外燈管、可見光燈管。
- 二、藥品：亞甲基藍、硫酸亞鐵、氯化鐵、硝酸銀、硫酸鈦、氫氧化鈉、鹽酸、濃氨水、葡萄糖、酒精、無水酒精、巰基乙醇、活性碳、氯化銀、SDS、SDBS、DI水。

肆、研究結果

實驗一、自製分光光度計建立亞甲基藍溶液的檢量線

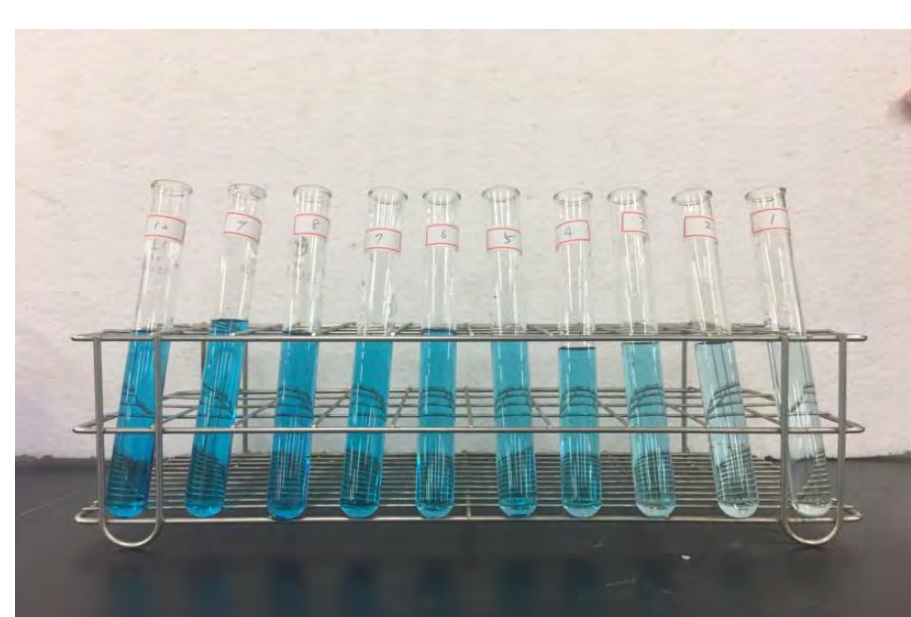


圖1 不同濃度的亞甲基藍溶液

圖2 Arduino uno板

圖3 BH1750 感光電阻

圖4 高透亮 LED燈

圖5 第一代反應槽裝置

圖6 第二代反應槽裝置

圖7 第三代反應槽外觀

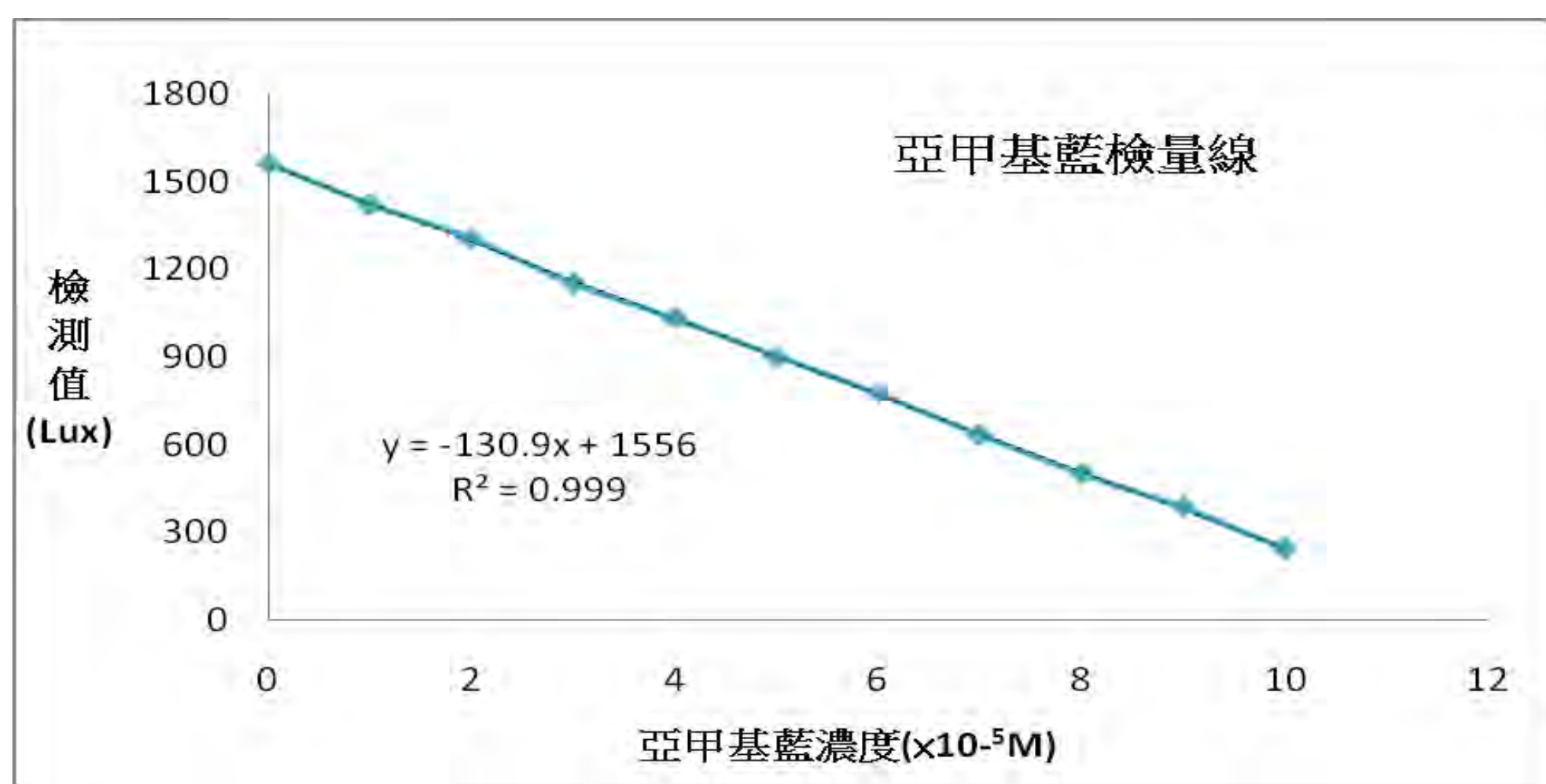


圖8 亞甲基藍的檢量線

實驗討論：

1. 亞甲基藍是一般很常見的染料，在環境污染中非常常見，因此我們利用亞甲基藍做為本實驗的有機汙染物來進行降解。
2. 本實驗利用自製儀器進行亞甲基藍的濃度偵測，因為亞甲基藍是藍色的，使用紅光偵測的靈敏度最高，所以我們利用紅光來進行實驗偵測。
3. 檢量線的建立：我們配製不同濃度亞甲基藍溶液，透過自製儀器，偵測其透光亮度值(Lux)，所得檢量線如圖8所示，其檢測值(Lux)與濃度有相當良好的線性關係，後續光催化降解實驗便可利用檢量線計算其濃度變化。

實驗二、探討最佳磁流粉的製作條件



圖9 氯化鐵、硫酸亞鐵、氨水溶液

圖10 強力磁鐵

圖11 混合兩種鐵離子並加入氨水情形

圖12 逐漸生成磁性氧化鐵

圖13 利用強力磁鐵吸附、清洗後產物

表1 不同比例硫酸亞鐵及氯化鐵混合形成黑色磁性氧化鐵的重量

編號	1	2	3	4	5
硫酸亞鐵及氯化鐵比例	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
吸附重量(克)	1.35	1.56	1.13	1.06	0.97

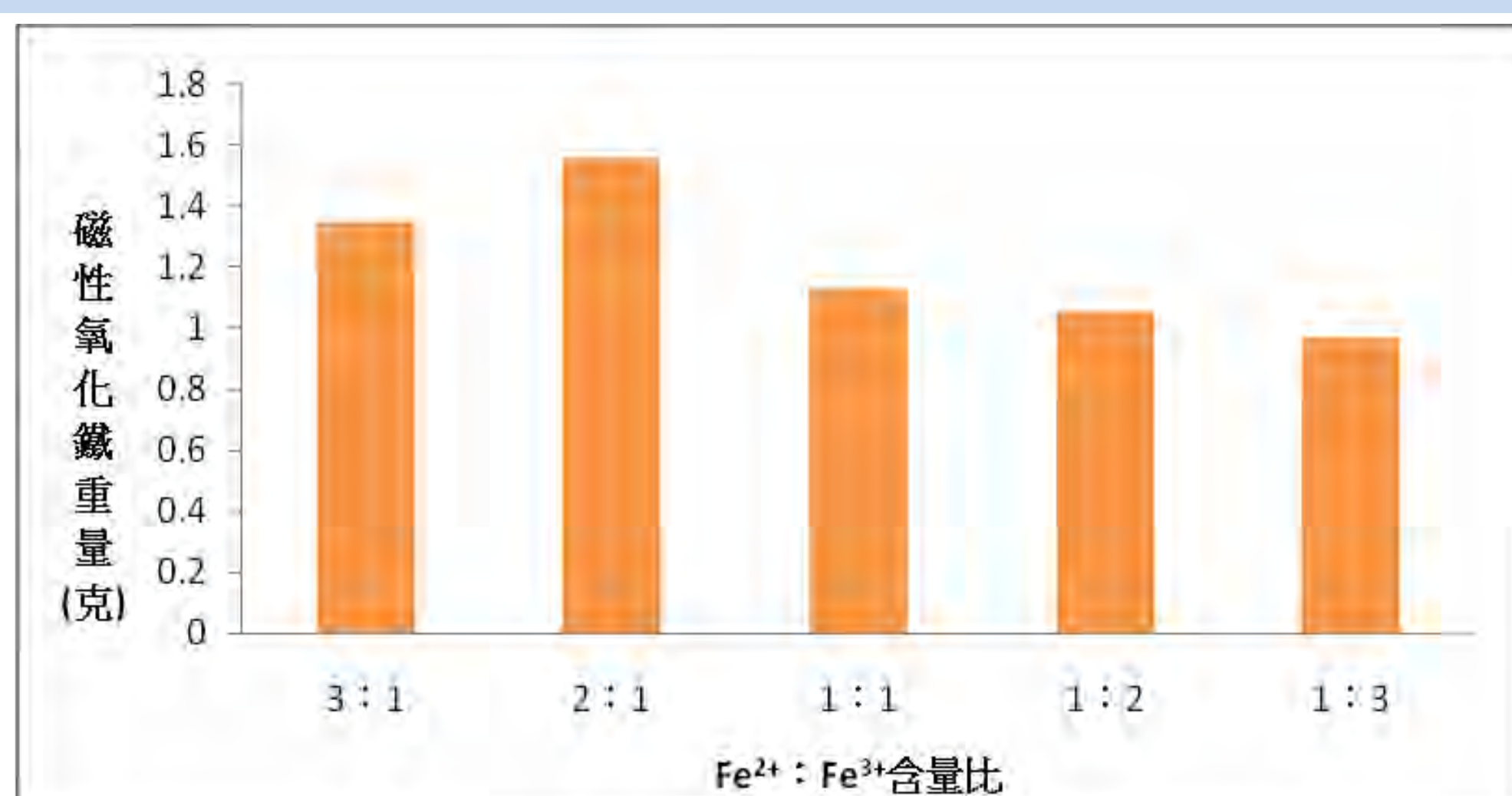


圖14 不同比例硫酸亞鐵及氯化鐵混合形成黑色磁性氧化鐵的重量

實驗討論：

1. 實驗結果得知：用強力磁鐵吸附後烘乾稱重，以硫酸亞鐵及氯化鐵2：1混合形成的磁性氧化鐵的產量最高。
2. 若以硫酸亞鐵含量較高的情形下，形成磁性氧化鐵產率較高。推測其可能是鐵二價離子在水中容易氧化成鐵三價，如果鐵二價離子數量不足，則不易形成磁性氧化鐵，其生成的效果也較差。

實驗三、探討以活性碳為核心的磁性顆粒



圖15 複合活性碳與磁性氧化鐵

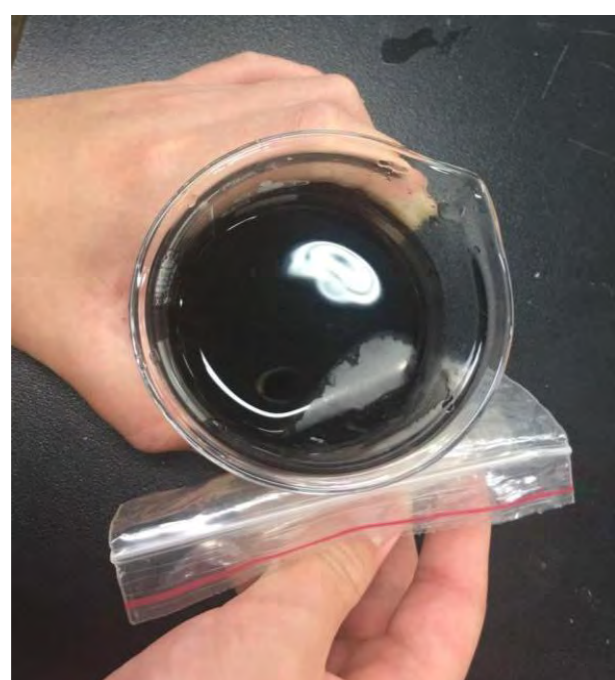


圖16 反應過程中其吸附的情形

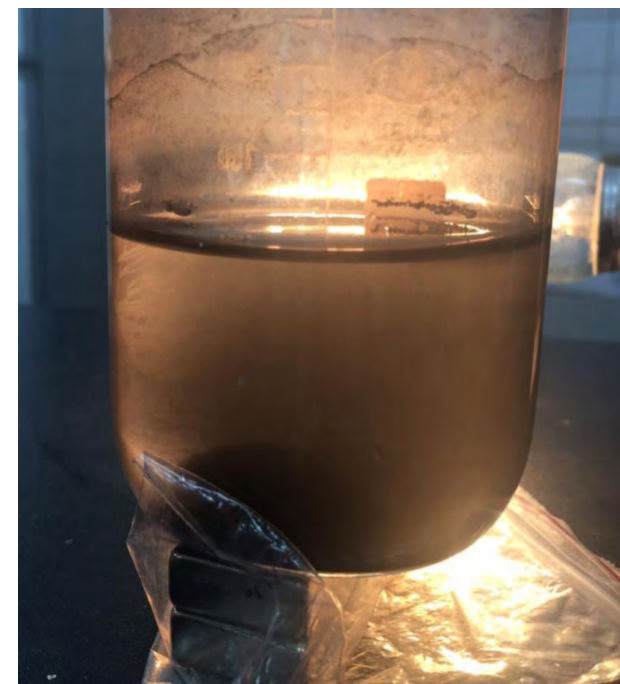


圖17 反應後吸附複合物其溶液情形



圖18 清洗後產物外觀

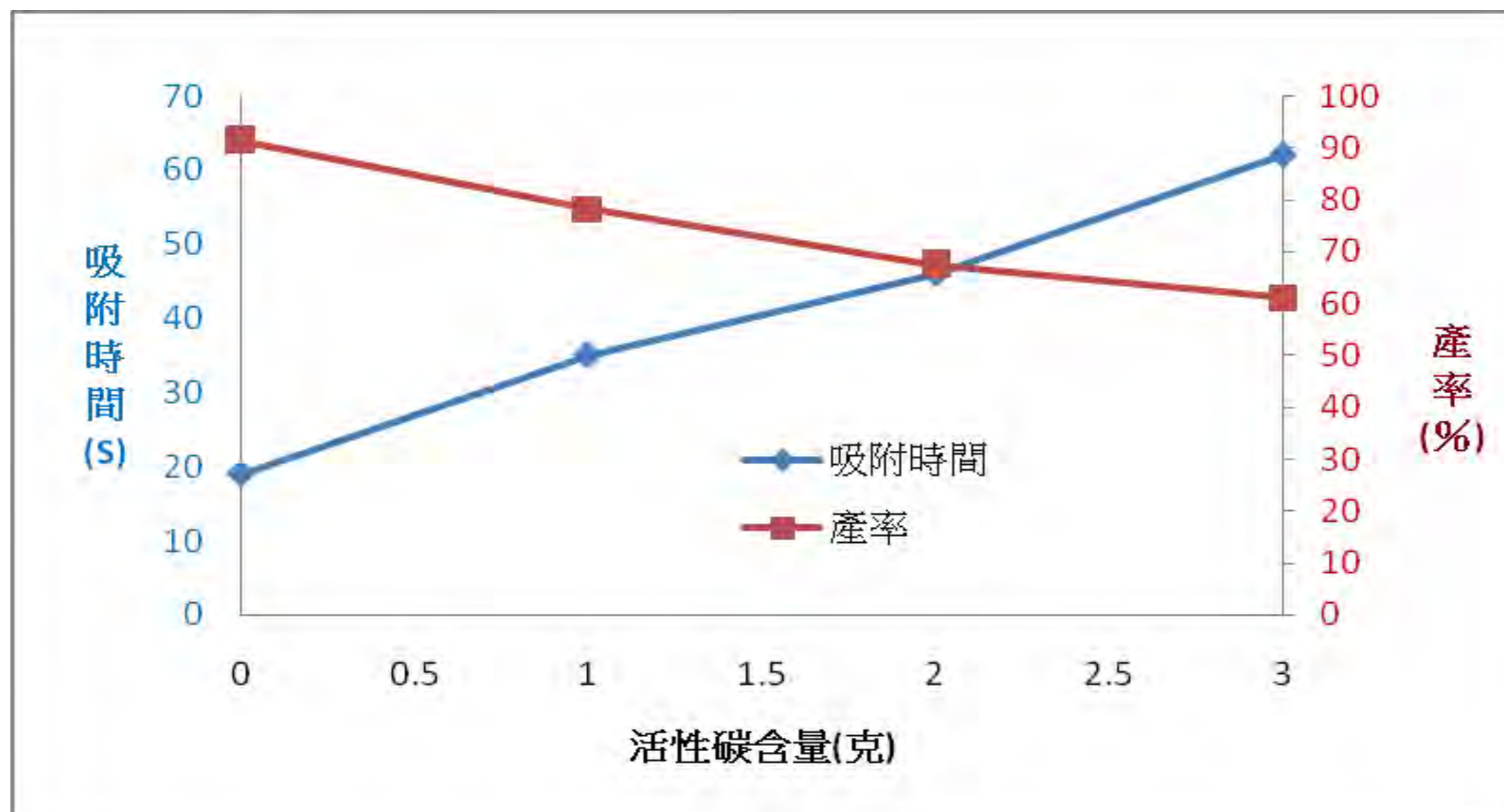


圖19 不同重量活性碳與磁性氧化鐵的複合物的產率及吸附所需時間

表2 不同重量活性碳與磁性氧化鐵的複合物產量及吸附所需時間

活性碳(克)	0.0	1.0	2.0	3.0
複合物完全吸附所需時間(秒)	19	35	46	62
沉澱物重量(克)	2.12	2.59	2.91	3.24
反應總質量(克)	2.32	3.32	4.32	5.32
產率(%)	91.4	78.0	67.4	60.9

實驗討論：

1. 與活性碳進行複合，主要目的是為了增加試劑的表面積，希望能有更多的反應表面。
2. 若磁性氧化鐵全部反應可形成 Fe_3O_4 的總重為2.32克，加入活性碳1.0克後經反應吸附後可得2.59克，實驗產率約為78.0%。
3. 過多的活性碳並無法有效與磁性氧化鐵進行複合，活性碳含量越高，其得到的產率越低，且吸附複合產物時間拉長，效果也較不好，因此1.0克活性碳與磁性氧化鐵複合能得到較佳的產率與吸附效能。

實驗四、探討以活性碳磁性顆粒與銀粒子的複合情形

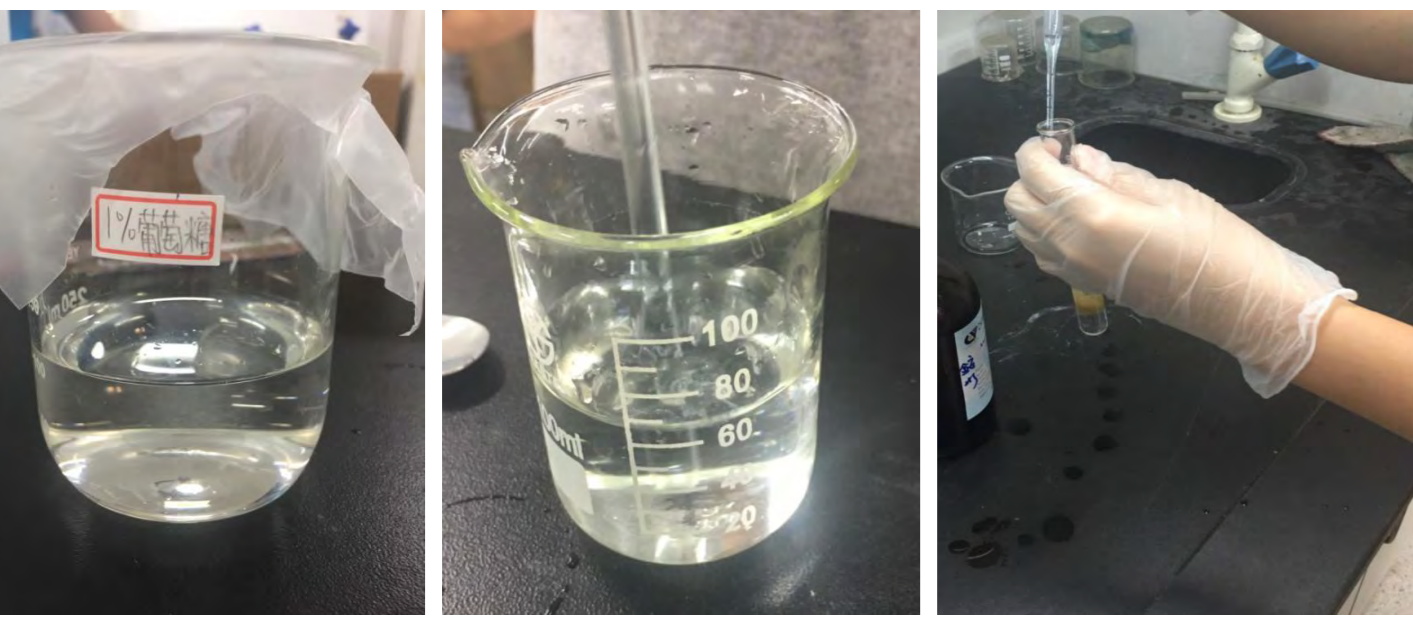


圖20 葡萄糖溶液



圖21 SDS溶液

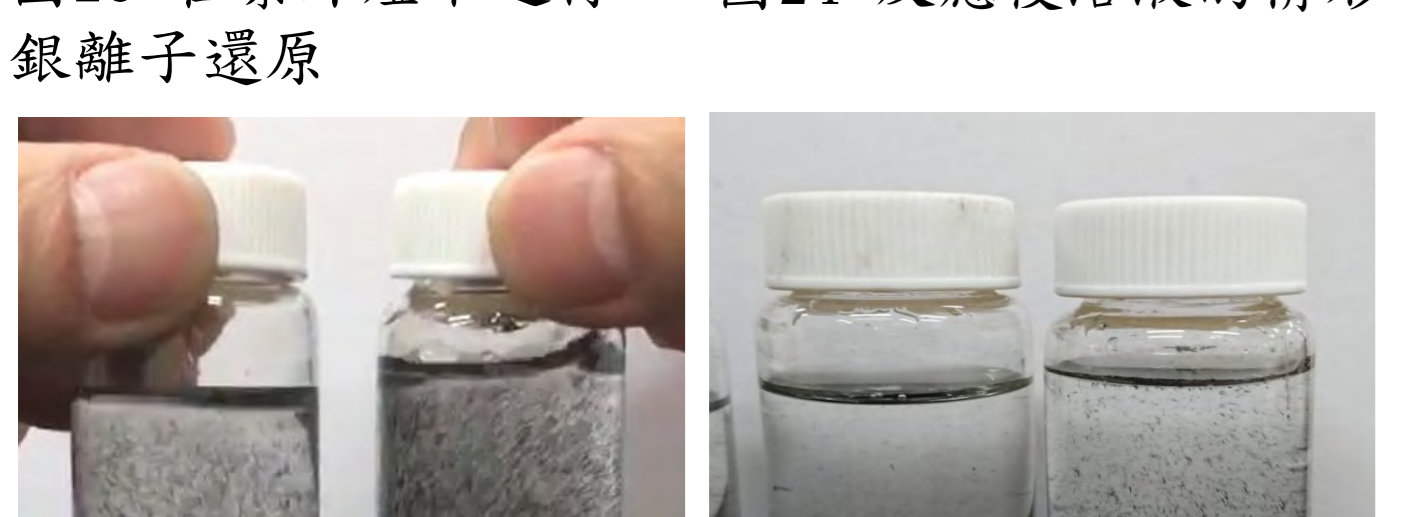


圖22 硝酸銀溶液

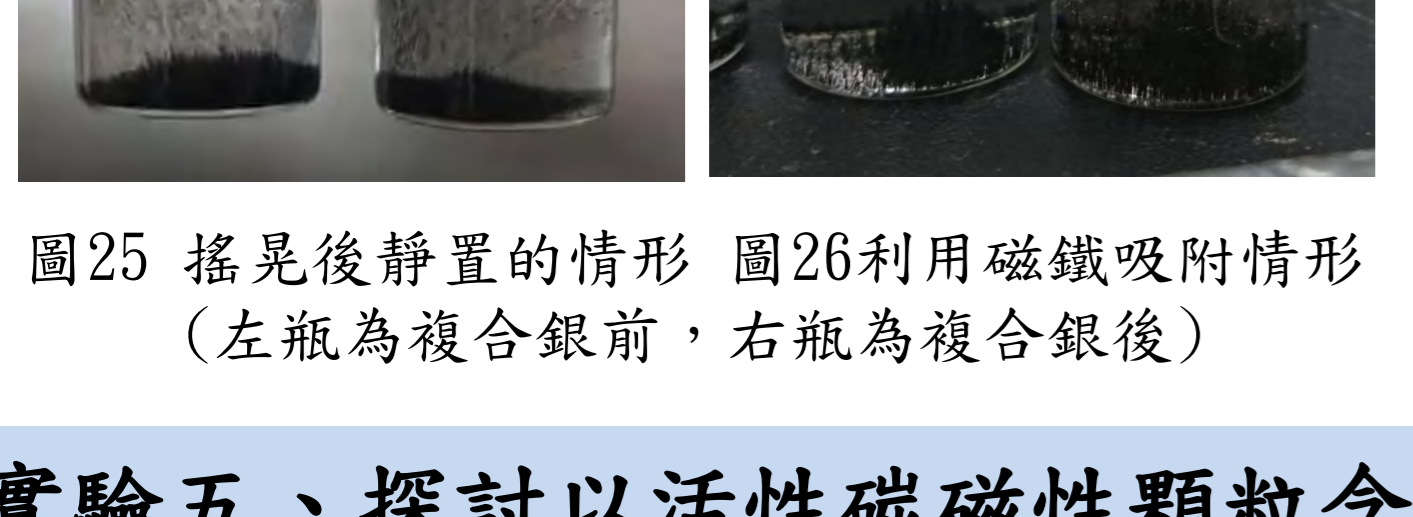


圖23 在紫外燈下進行銀離子還原

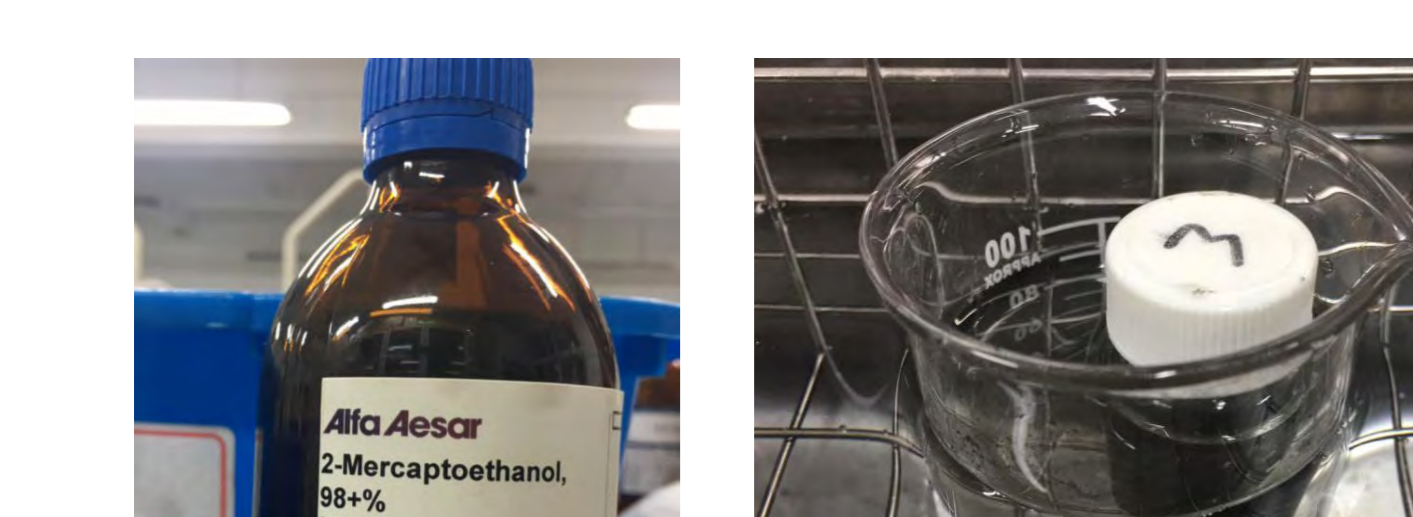


圖24 反應後溶液的情形



圖25 搖晃後靜置的情形



圖26 利用磁鐵吸附情形 (左瓶為複合銀前，右瓶為複合銀後)

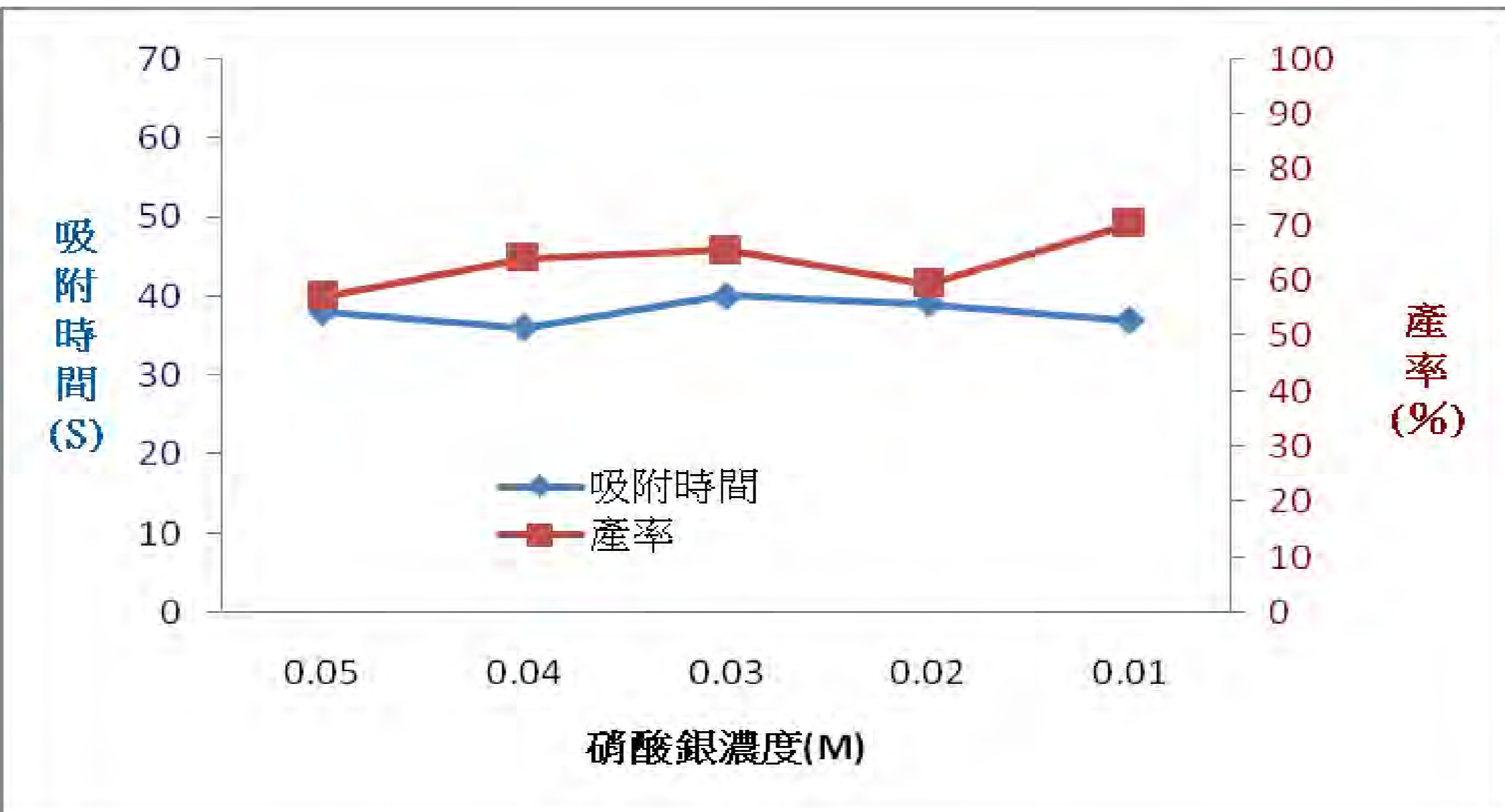


圖27 磁性氧化鐵與銀反應後的產率及吸附間關係

表3 磁性氧化鐵與銀反應後的重量、比例及吸附間關係

硝酸銀濃度(M)	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
複合物重量(克)	0.577	0.569	0.553	0.532	0.519
產率(%)	57.1	63.6	65.4	59.3	70.3
複合物完全吸附所需時間(秒)	38	36	40	39	37

實驗討論：

1. 由於NaOH容易生成黑色的氫氧化銀($AgOH$)沉澱，且氫氧化銀不穩定，很快即分解為黑褐色的氧化銀(Ag_2O)沉澱。為了改善效果，所以加入氫氧化鈉後，我們立即加入氨水溶液(NH_3)至沉澱恰好溶解為止。此時的溶液稱為銀氨錯離子溶液，銀主要以 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的形式存在。
2. 此時為了不讓被還原的銀原子聚集成晶體，所以必須先加入十二烷基硫酸鈉作為界面活性劑。
3. 再分別加入葡萄糖來還原銀離子，利用照光能加速銀離子形成奈米銀粒。
4. 為了避免銀複合表面太厚會影響磁性效果，所以將硝酸銀濃度控制在0.05M，並與磁性氧化鐵進行複合，並偵測其吸附效果及銀吸附的重量，作為之後降解回收實驗的依據。
5. 硝酸銀濃度0.05M~0.01M 之間，與磁性氧化鐵複合吸附率約在57.1%~70.3%，但硝酸銀濃度在0.02M以下，會有較大的偏差值。

實驗五、探討以活性碳磁性顆粒含銀粒子與二氧化鈦製成「複合試劑」最佳條件

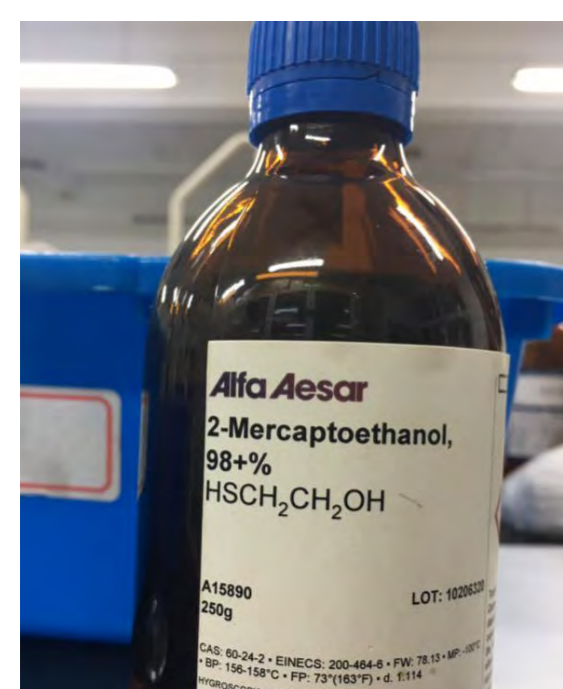


圖28 巰基乙醇



圖29 在超音波震盪機下進行表面改質



圖30 試劑與二氧化鈦複合

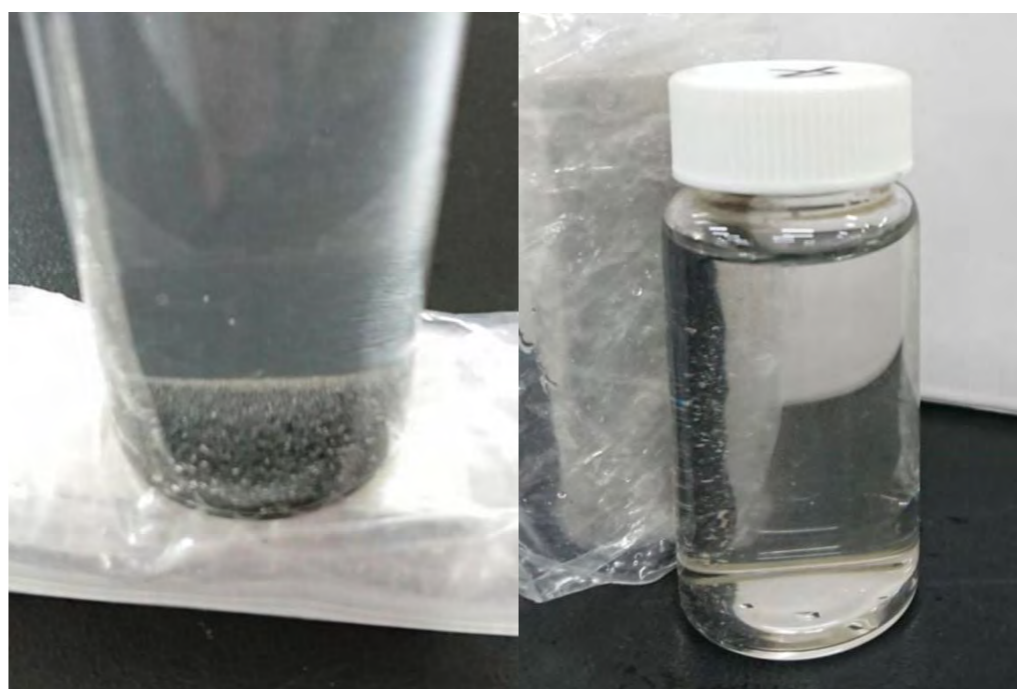


圖31 反應後的試劑以強力磁鐵進行吸附情形

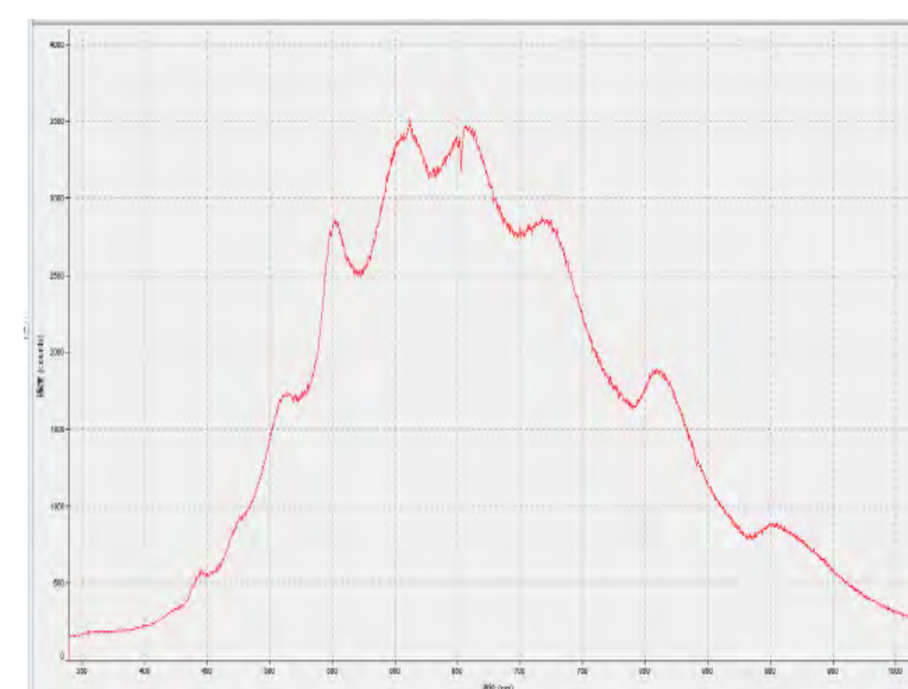


圖32 可見光的光譜圖 (350nm-1000nm)



圖33 利用可見光進行降解

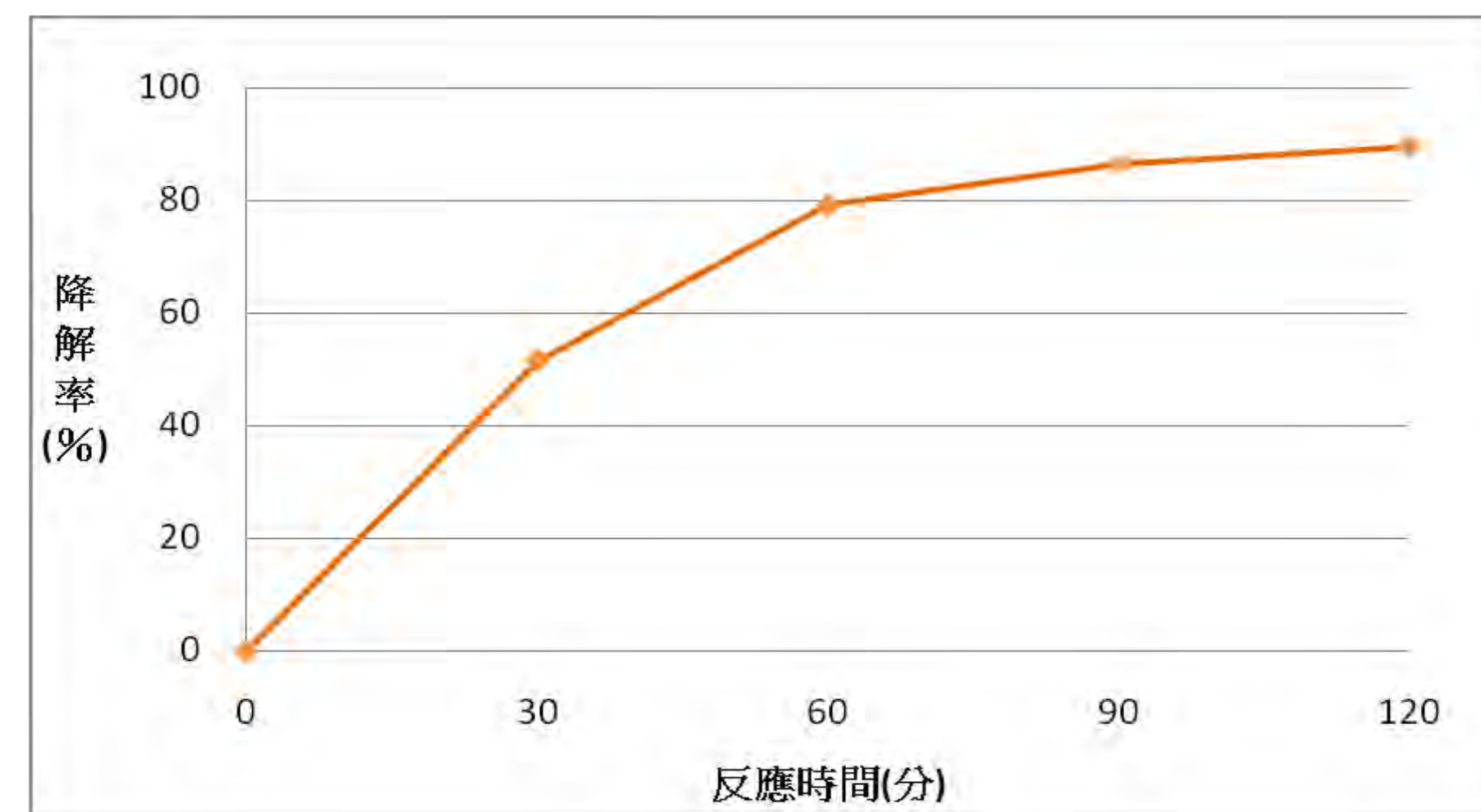


圖34 0.05M硝酸銀複合下，在不同時間下照射可見光後的降解率及回收率

表4 0.05M硝酸銀複合下，在不同時間下照射可見光後的降解率及回收率

反應時間(分)	0	30	60	90	120
檢測值(Lux)	246	921	1282	1380	1420
降解率(%)	0.00	51.5	79.1	86.6	89.6

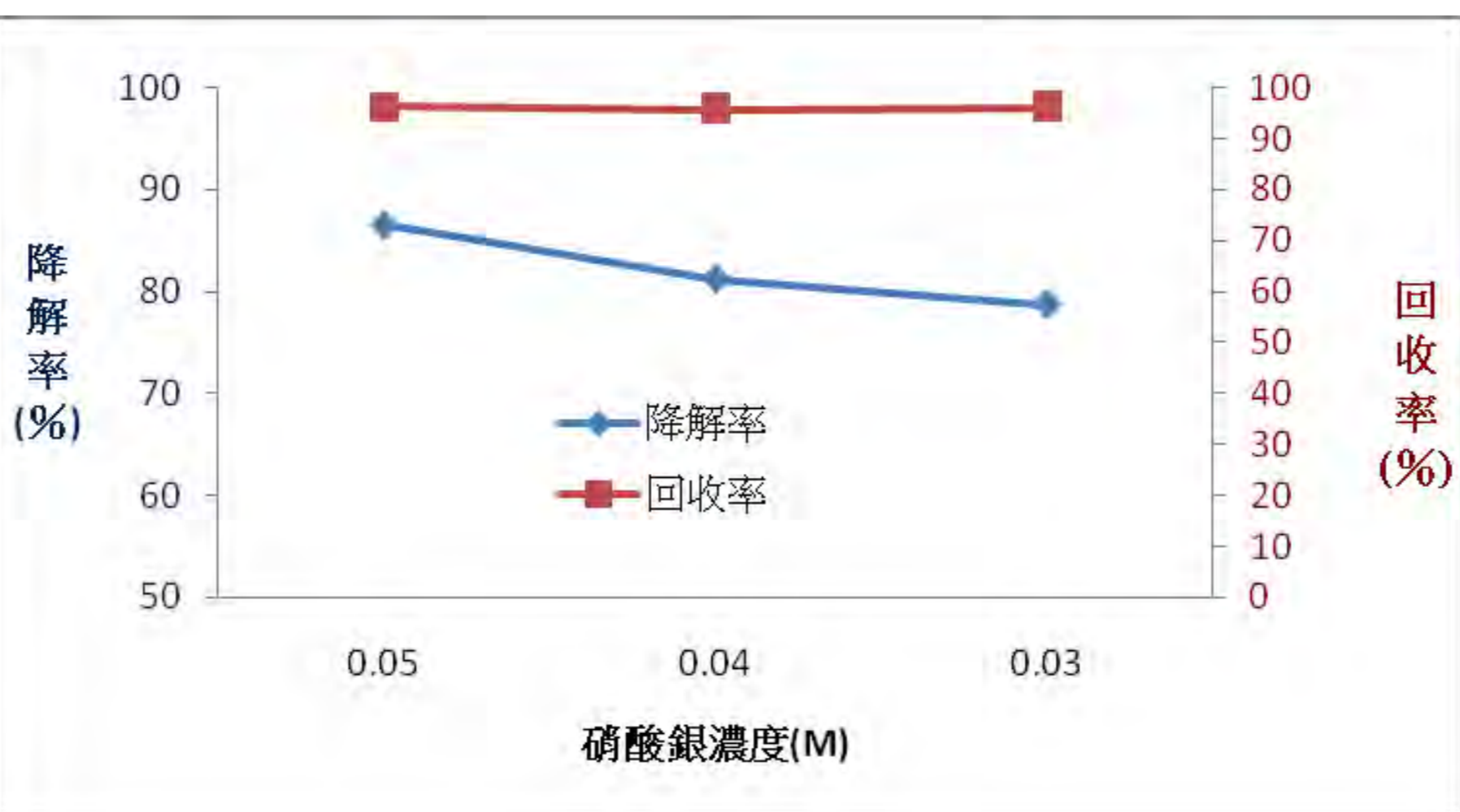


圖35 不同濃度硝酸銀複合下，在可見光照射1.5小時後的降解率及回收率

表5 不同濃度硝酸銀複合下，在可見光照射1.5小時後的降解率及回收率

硝酸銀濃度(M)	0.05	0.04	0.03
檢測值(Lux)	1380	1310	1277
降解率(%)	86.6	81.2	78.7
回收率(%)	96.2	95.7	96.1

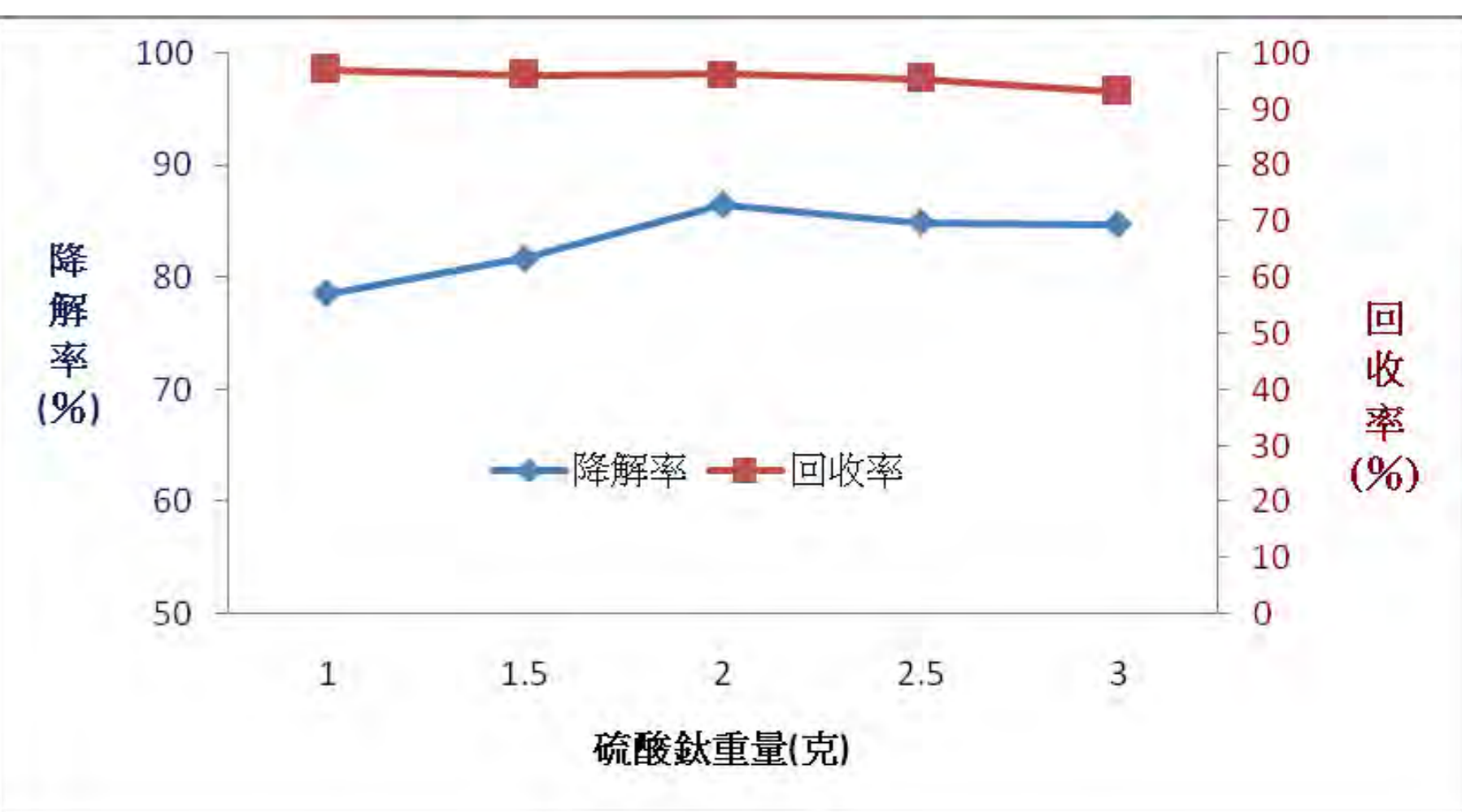


圖36 在不同重量硫酸鈦下於可見光照射 1.5 小時後的降解率及回收率

表6 不同硫酸鈦與試劑複合下，在可見光照射1.5小時後的降解率及回收率

$Ti(SO_4)_2$ 重量(克)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
檢測值(Lux)	1276	1316	1380	1358	1356
降解率(%)	78.4	81.4	86.6	84.6	84.5
回收率(%)	97.1	96.1	96.2	95.5	93.2

實驗討論：

1. 在0.05M硝酸銀濃度複合下，不同的時間下進行降解效果，在30分鐘可達51.5%，在120分鐘即可達到89.6%。
2. 在不同硝酸銀濃度複合下，在1.5小時，以0.05M硝酸銀的複合物降解亞甲基藍最佳，降解效餘可達86.6%，回收率可達96.2%。
3. 在0.05M硝酸銀濃度複合下，分別複合不同克數的硫酸鈦，其中以2.0克的硫酸鈦進行複合，降解亞甲基藍最佳，可達86.6%。而回收率可達96.2%。
4. 綜合整個條件，硝酸銀濃度在0.05M，硫酸鈦在2.0克下，有較佳的降解率，且可以得到良好的回收率。

實驗六、探討「複合試劑」在不同條件下，對亞甲基藍溶液的降解情形。

一、在不同pH下，探討試劑對亞甲基藍溶液的降解效果

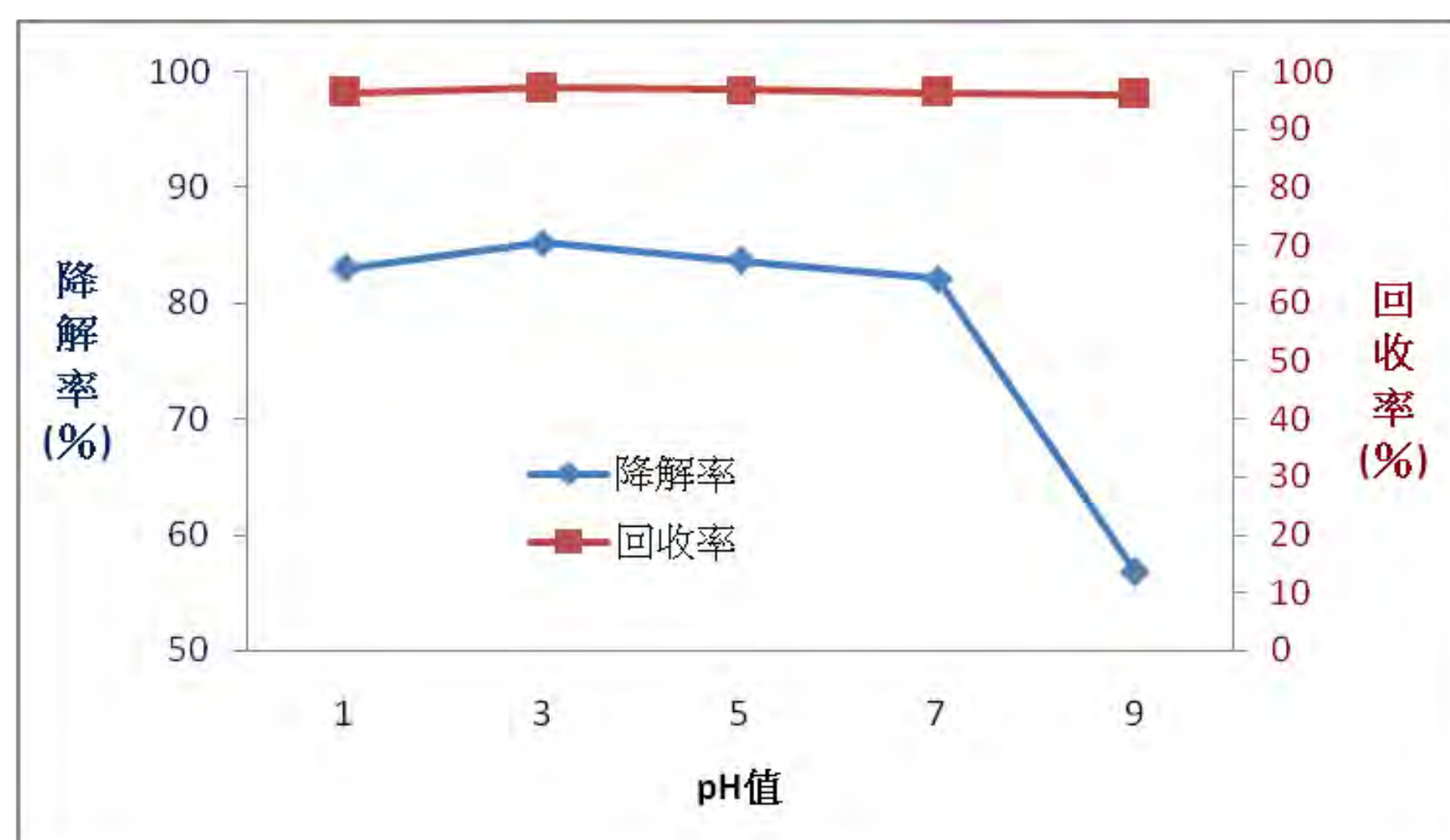


圖37 不同pH值下的降解情形

表7 不同pH值下的降解情形

pH值	1	3	5	7	9
檢測值(Lux)	1334	1362	1343	1322	991
降解率(%)	82.8	84.9	83.5	81.9	56.7
回收率(%)	96.3	97.1	96.8	96.4	96.1

二、在不同溫度下，探討試劑對亞甲基藍溶液的降解效果

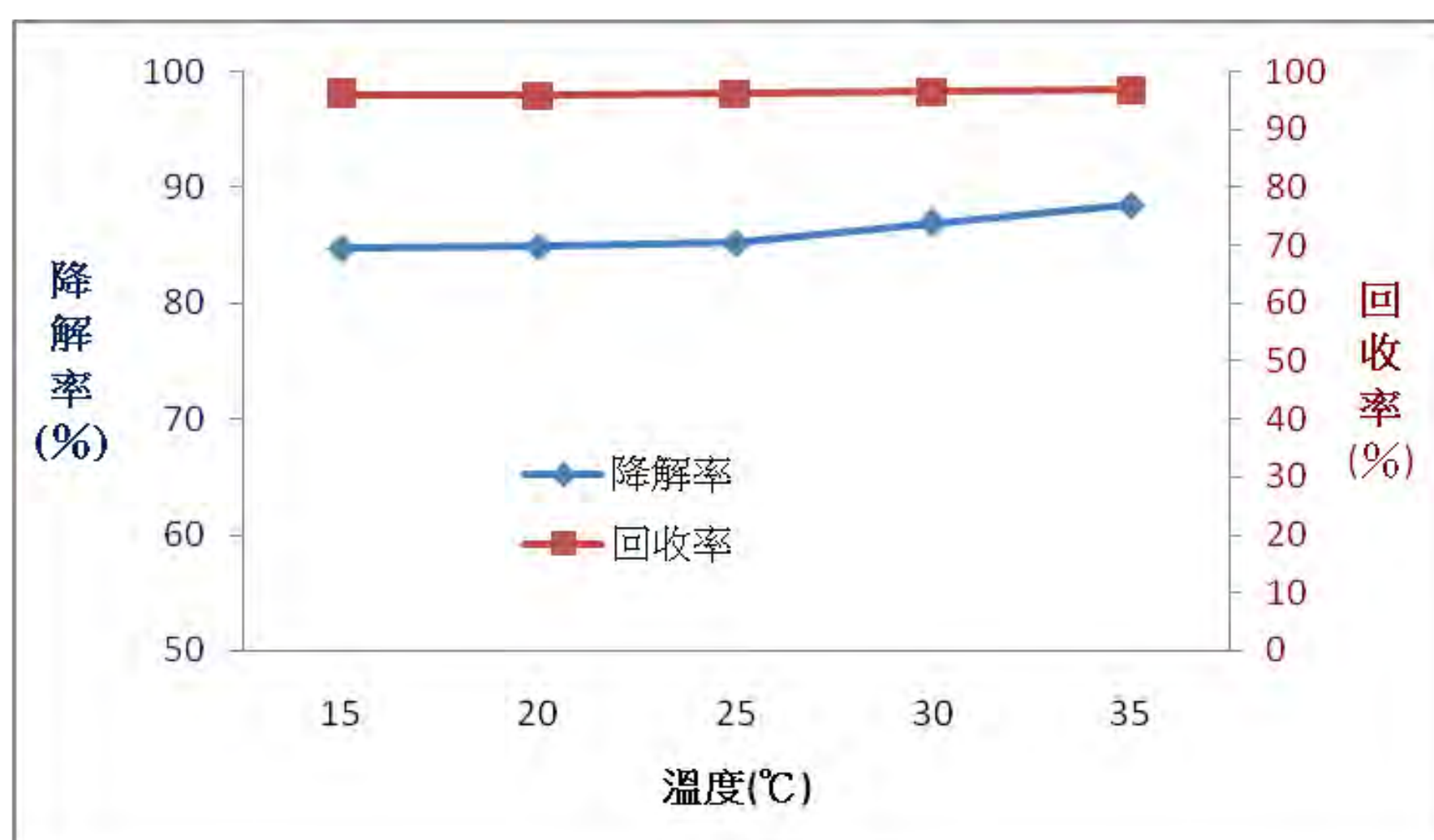


圖38 不同溫度下的降解情形

表8 不同溫度下的降解情形

溫度(°C)	15	20	25	30	35
檢測值(Lux)	1356	1358	1362	1384	1405
降解率(%)	84.5	84.6	84.9	86.6	88.2
回收率(%)	96.1	95.9	96.2	96.5	96.8

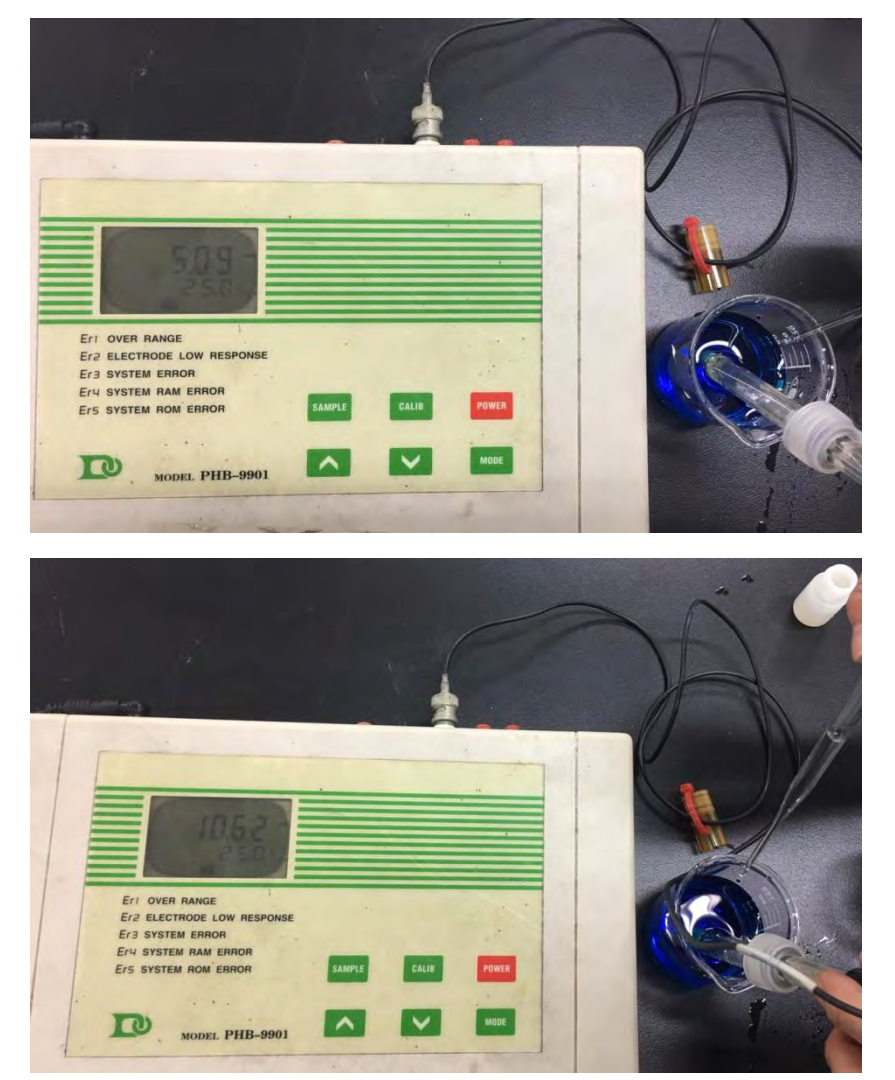


圖39 以pH值配製不同酸鹼性的亞甲藍溶液

實驗討論：

1. 本試劑在不同酸鹼度及溫度下，其回收率約在96%左右，並不受不同酸鹼度及溫度的影響。
2. 在pH值部分，在pH=3時有較佳的降解結果，顯示酸性有利於亞甲基藍溶液的降解，降解效果約84.9%。
3. 在溫度方面，在30°C以上時，降解反應有增加較明顯的情形，在35°C時能降解約88.2%。

實驗七、「複合試劑」的重覆性降解實驗

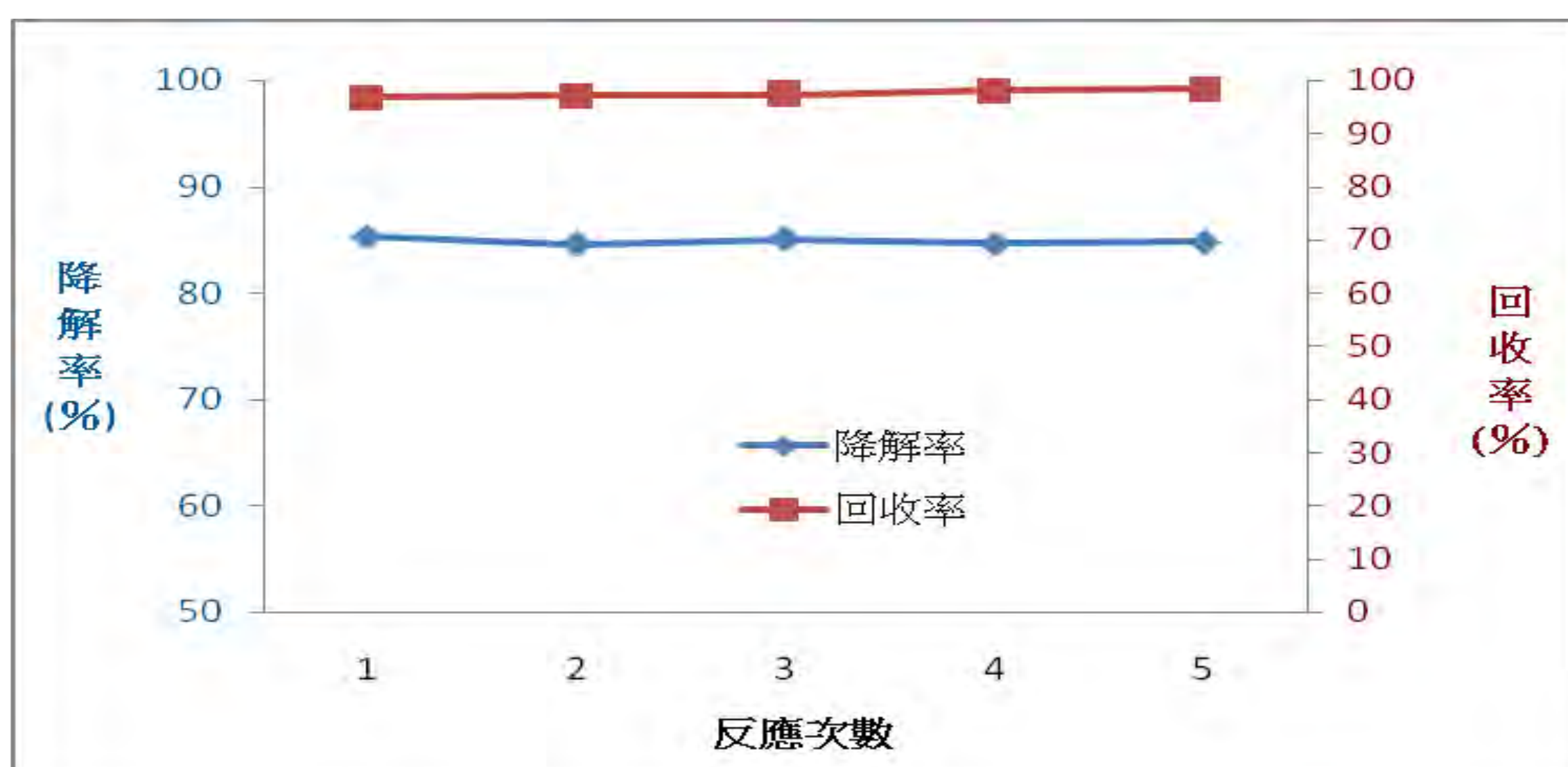


圖40 連續5次回收再降解的效果及回收率

表9 連續5次回收再降解的效果及回收率

次數	1	2	3	4	5
檢測值(Lux)	1364	1354	1361	1356	1357
降解率(%)	85.3	84.6	85.1	84.7	84.8
回收率(%)	96.8	97.3	97.3	98.1	98.4

實驗討論：

1. 本試劑在連續5次重覆反應及回收下，其回收率在96%~98%之間。顯示試劑有較佳穩定性。
2. 在降解效果部分，降解效果有略降低一些，但仍維持相當好的降解效果。

實驗八、探討「複合試劑」在實際取樣的不同水質中，對有機物降解情形

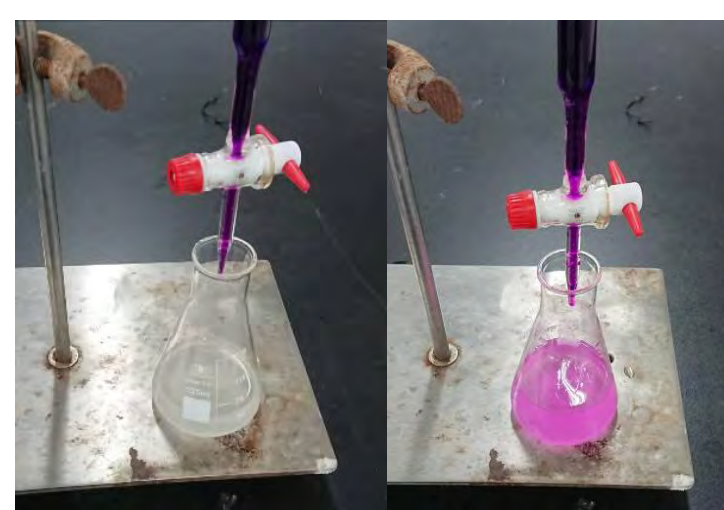


圖41 在愛河取水地段 圖42 在高屏溪取水地段 圖43 實地取水過程 圖44 愛河(左4瓶)與高屏溪(右三瓶)不同區段的河水 圖45 溪水的pH值 圖46 自製試劑降解後 圖47 過錳酸鉀滴定前後

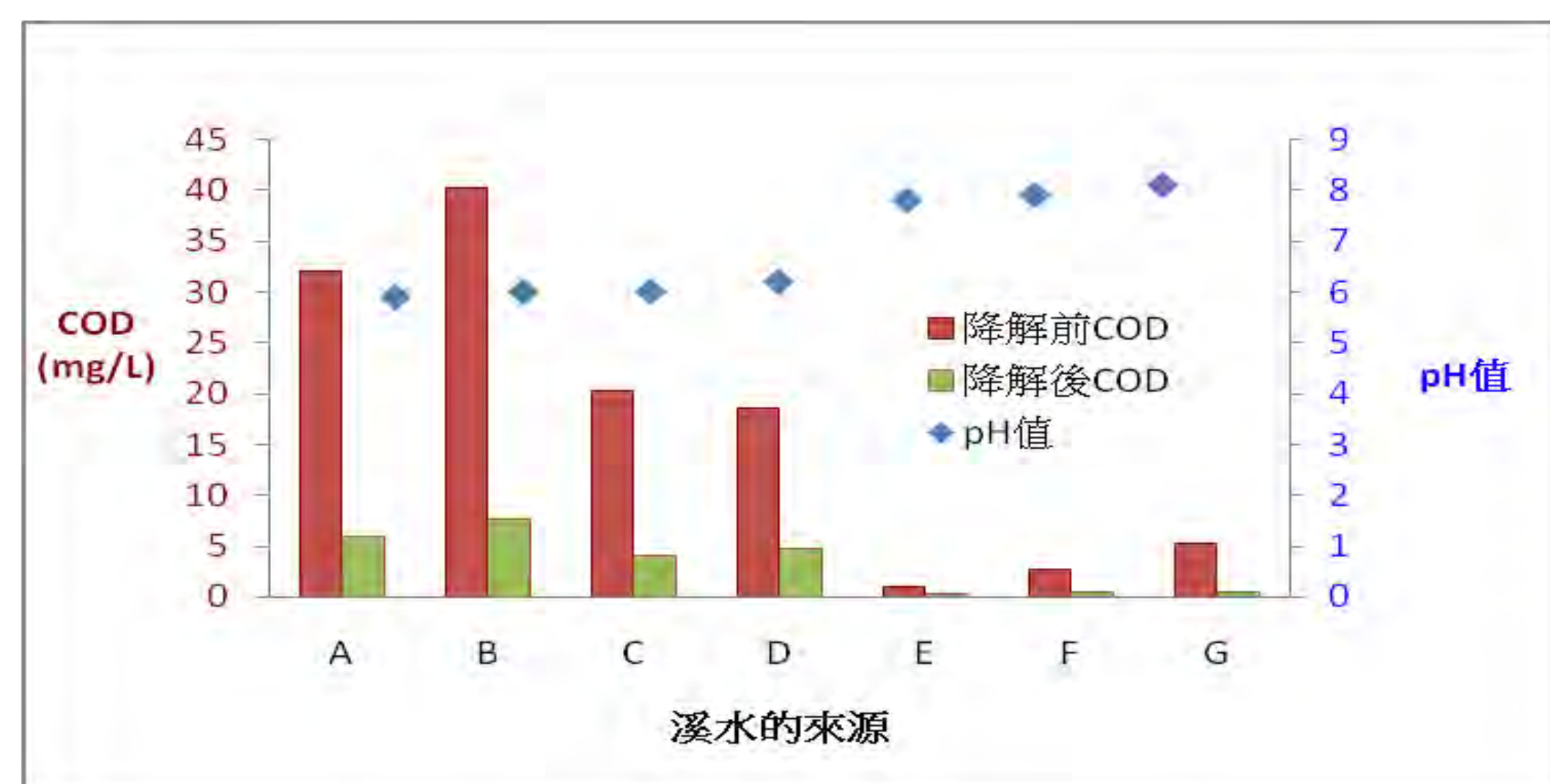


圖48 各溪水的pH值及吸附降解前後COD值

表10 各溪水的pH值、吸附降解前後過錳酸鉀使用的體積及效果

代號	A	B	C	D	E	F	G
pH值	5.9	6.0	6.0	6.2	7.8	7.9	8.1
降解前體積(mL)	62.70	78.55	39.65	36.10	2.15	5.55	10.35
降解前COD值	32.1	40.2	20.3	18.5	1.1	2.8	5.3
降解後體積(mL)	11.50	15.05	8.05	9.35	0.75	0.95	1.00
降解後COD值	5.9	7.7	4.1	4.8	0.4	0.5	0.5
降解率(%)	81.6	80.8	79.8	74.1	63.6	82.1	90.6

實驗討論：

1. 降解前溪水之COD值，A-D樣品有含量較多的有機物，E-G樣品則較無有機物。
2. 利用本試劑進行溪水中有機物質的降解，大部分可達80%左右，顯示本試劑有良好降解效果。

伍、結論

- 一、透過本實驗的方法，可製作有效降解有機物之試劑及回收，其方法是透過鐵性氧化的製備、奈米銀複合、改質，最後以二氧化鈦包覆後，在可見光下得到良好的降解效果及回收效果。
- 二、本實驗的最佳條件為：
 - (1) 硫酸亞鐵及氯化鐵以2:1形成磁性氧化鐵產量最佳。
 - (2) 與1克活性碳有最佳的複合率。
 - (3) 在硝酸銀0.05M與2.0克硫酸鈦複合下，利用可見光降解可達86.6%，其回收率也可達96.2%。
 - (4) 其最佳降解條件為pH=3及35°C。
- 三、本試劑在連續5次重覆反應，仍有良好的降解及回收效果
- 四、實際以高屏溪水及愛河河水取樣降解其有機物，在1.5小時內降解的效果，大部分可達80%左右。

★ 本研究主要特色 ★

	一般實驗	本實驗研究
儀器部份	1. 儀器貴重 2. 攜帶不易	1. 價格便宜 2. 方便攜帶
藥品試劑	1. 使用紫外光降解 2. 很難回收	1. 可用可見光(太陽光)作降解。 2. 可回收、重覆使用。
實驗應用		方便實地取愛河河水、高屏溪水直接檢測

陸、參考資料

- 一、莊嫻妮、謝艾樺、黃琬鈞(2018)。「鐵」劃「銀」鈎-奈米銀活性碳磁流體複合物之應用。高中組工程學科(二)科。中華民國第58屆中小學科學展覽會。
- 二、邵冠鈞、鄭丞凱、蔡詠丞(2013)。鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討。高中組生活與應用科學科。中華民國第53屆中小學科學展覽會。
- 三、黃文魁(2003)。奈米級二氧化鈦的液相製備方法探討比較。塑料技術—技術文壇。網址：
http://ibuyplastic.com/tech_center/tech_paper/tech_detailcontent_phtml?id=264&IBP_SID=d15de82a2269d896c83b99555b45ee78。
- 四、林君緯(2017)。核殼複合氧化鐵@銀@氮摻雜二氧化鈦之染料吸附、可見光催化、磁回收與銀釋放之研究。國立中興大學，台中市。