

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：環境科學

作 品 名 稱：簡易型光降解裝置在分解有機物之探討

學校 / 作者：國立臺南第一高級中學 蘇冠宇
國立臺南第一高級中學 陳柏汎

第一作者：

我叫蘇冠宇，現就讀於台南第一高級中學二年級，理科雖然不是很好，但這是最感興趣的科目，我最感興趣的是操作化學實驗，當將藥品混合而產生變化，心中總有不可言喻的滿足感，這次科展在老師的指導下，從光譜、實驗操作到分析實驗數據，在這段期間雖然很累，但學到了很多東西，對以後從事研究工作，必然有極大的幫助。

第二作者：

大家好，我叫陳柏汎，目前就讀於台南一中二年級。從小就對自然科學很感興趣，而在高一上時，在老師的鼓勵下和同學一起參與科展，雖然過程中曾有想放棄的念頭，可是我仍然堅持下來了！在過程中我學到許多東西，也很高興能參與這次科展。



簡易型光降解裝置在分解有機物之探討

We hope that the experiment can help us develop an equipment to reduce the common organic waste in some laboratories. We will use Pyrex glasses to replace the expensive quartz reactor and the air pump to increase air flow instead of pumping pure oxygen.

The results show that our reaction equipment is good decomposition efficiency. The photodegradation in methyl orange is second order reaction, and the half of lifetime is 44.5 hour.

We find that the photodegradative rate of the methyl orange is much effective in a thinner solution.

作品名稱：簡易型光降解裝置在分解有機物之探討

一、中英文作品摘要：

中文摘要：(Abstract)

本實驗希望發展簡易光降解有機物的裝置以降低分解一些實驗室中常見的有機廢液，實驗中採用 Pyrex 玻璃取代昂貴的石英材質反應槽，使用空氣打氣機取代純氧氣的輸送，以 TiO_2 在分解甲基橙的水溶液中可測得反應速率為二級，利用二級反應速率推得甲基橙降解半生期約 44.5 小時。本實驗中並嘗試以不同的反應初濃度探討甲基橙降解效果，發現甲基橙在愈稀薄的溶液中，分解效果較佳。

二、內文：

(一)、前言：

1. 研究動機

現今市面上販售的空氣清淨機常常提及『光觸媒』，在接觸基礎化學第五章『生活中的物質』時，老師有提到光觸媒的作用。與老師討論之下知道，目前在環境科學中有三大熱門分解有機物的機制：活性污泥(細菌)、奈米銀及光觸媒。其中光觸媒常使用二氧化鈦，為空氣清淨機裡的殺菌的構造。進一步到圖書館查詢有關的資料得知，現今環境污染日益嚴重，其中又以有毒有機物(如戴奧辛、多氯聯苯、氯苯酚…)對環境衝擊最大。在學校的實驗課常會使用的指示劑—甲基橙，需經過學校的廢水處理場處理後才能排出。在搜尋資料的過程中，得知二氧化鈦在照紫外線的情況下能分解甲基橙，現今有關二氧化鈦降解有機物的相關文獻中發現，光降解的實驗設備大多以石英反應槽及石英紫外燈產生器，其反應裝置繁雜且成本昂貴，我們藉由開發簡便的反應裝置，以降低研究的成本，並利用簡便型光降解反應裝置探討二氧化鈦對甲基橙分解的影響。

2. 研究目的

- (1) 簡易型光降解裝置製作。
- (2) 探討二氧化鈦對甲基橙降解之效果。
- (3) 甲基橙不同初濃度對光降解速率之影響。
- (4) 探討二氧化鈦不同劑量對光降解速率之影響。

(二)、研究方法：

1. 原理

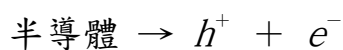
所謂光觸媒實質上是催化劑，因光觸媒的加入可使光化學反應加速。光化學反應一般可分為直接照射高能量的光而分解有機物和利用光觸媒等間接光分解有機物兩類。而本實驗採用的為間接光解分解甲基橙。

可進行光分解的光觸媒以二氧化鈦(TiO_2)最常見。 TiO_2 光觸媒具有半導體材料特性。半導體材料具有兩個可用之電子能量帶，即價帶及導電帶，位於價帶中之電子不易移動，但電子若在導電帶中則可在晶格中自由移動，而兩能帶間之區域稱之為帶隙(E_g)。因此當有足夠的能量克服帶隙則可將電子能階提升至導電帶，會使半導體具有導電能力。

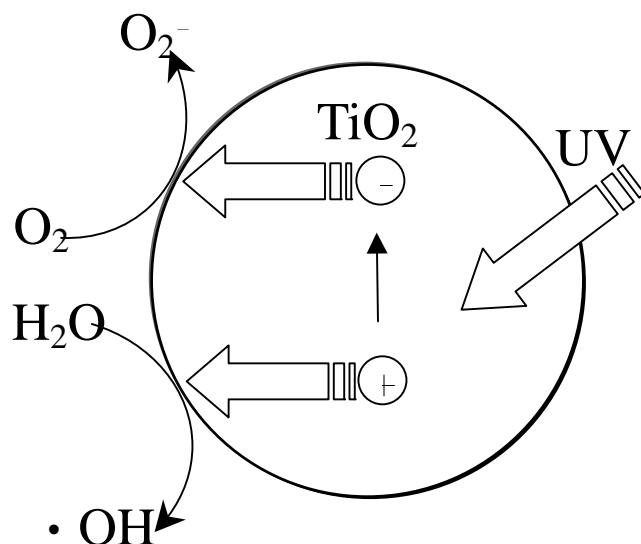
半導體材料在吸收光能後，使價帶電子被激發至高能量之導電帶，價帶電子被激發後留下一電子缺陷或稱電洞(h^+)。激發後之導電帶電子能在晶格中自由移動；相同地，電洞亦可因填補電子缺陷而遷移。

當電洞聚集於半導體表面時，因其對電子具有強烈親和力，故扮演著氧化劑之角色；而在導電帶的電子聚集於半導體表面時，則扮演氧化劑的角色，如此一來即在溶液產生氧化—還原反應。

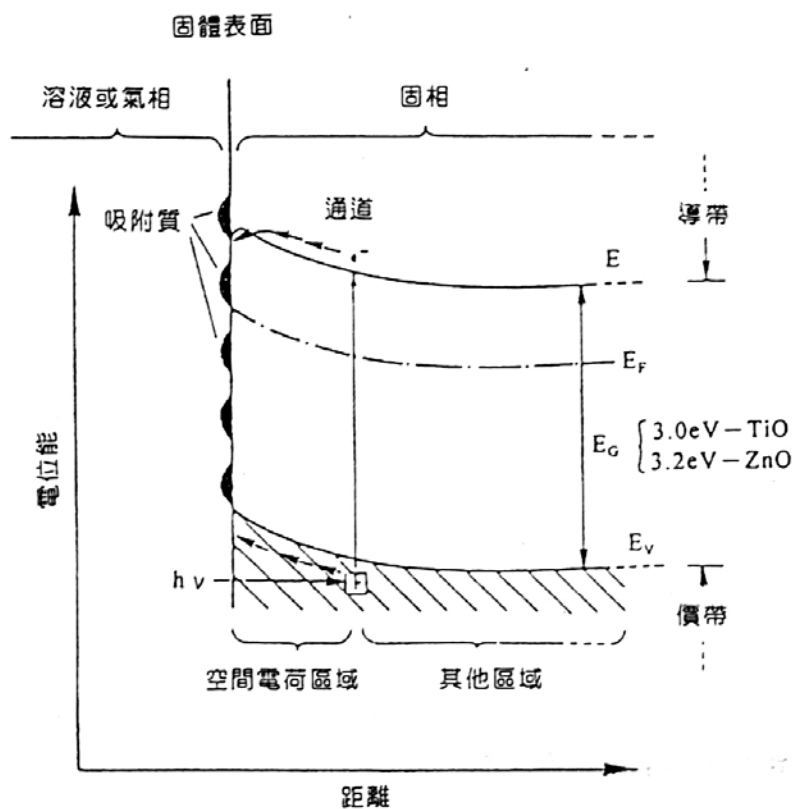
簡而言之，此一系列之反應可用以下簡單之方程式表示：



TiO₂ 是一種 n 型半導體，由查表得知帶隙能量 E_g 是 3.0~3.2eV，當 TiO₂ 受到能量大於 E_g 的光照射時，價帶上的電子激發到導帶上，進而產生電子(e⁻)—電洞(h⁺)對， $E_{cb} = -0.84V$ ， $E_{vb} = 2.39V$ (cb 為導帶，vb 為價帶)，可見 e⁻ 和 h⁺ 分別是很強的還原劑和氧化劑。當電子與電穴遷移至 TiO₂ 表面時會與表面吸附 O₂、H₂O、OH 等發生氧化或還原反應。



圖一 TiO₂ 表面發生氧化還原示意圖



圖二 TiO₂ 價帶、導帶與能隙能量示意圖

2. 器材與藥品：

Pyrex 製反應槽 300 mL、

紫外燈管四支(SANKYO DENKI G10T8，10W，波長 330 nm)、

黑壓克力箱(內徑 35 cm×35 cm×45 cm)、

風扇、

空氣打氣機、

甲基橙(片山試藥株式會社 試藥特級)、

二氧化鈦(SIGMA-ALDRICH LABORCHEMIKALIEN GMBH CAS-Nr : 13463-67-7)、

電子天秤、

安全吸球、

定量瓶(50mL、100mL、250mL)、

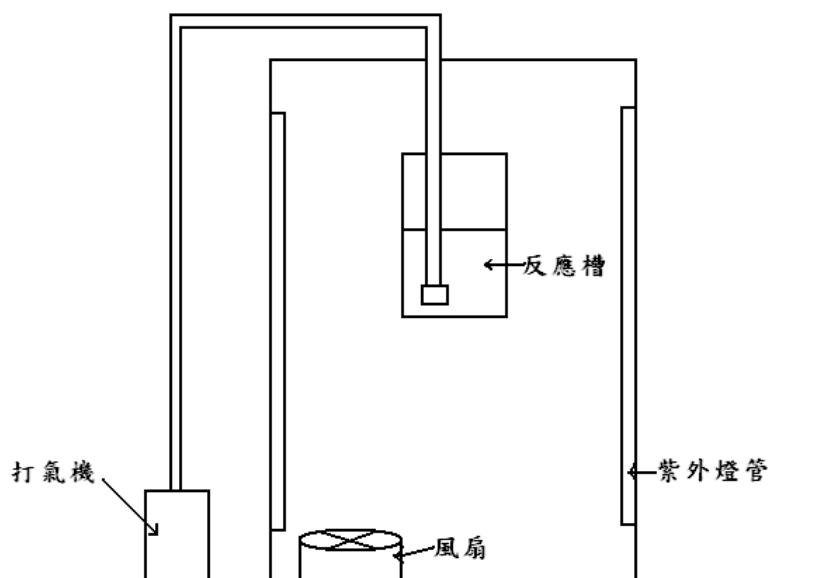
針筒 50 cc、

濾頭(MSF AS020)、

可見紫外光譜儀(日立 U2001)、

移液管(1mL、2mL、5mL、10mL)。

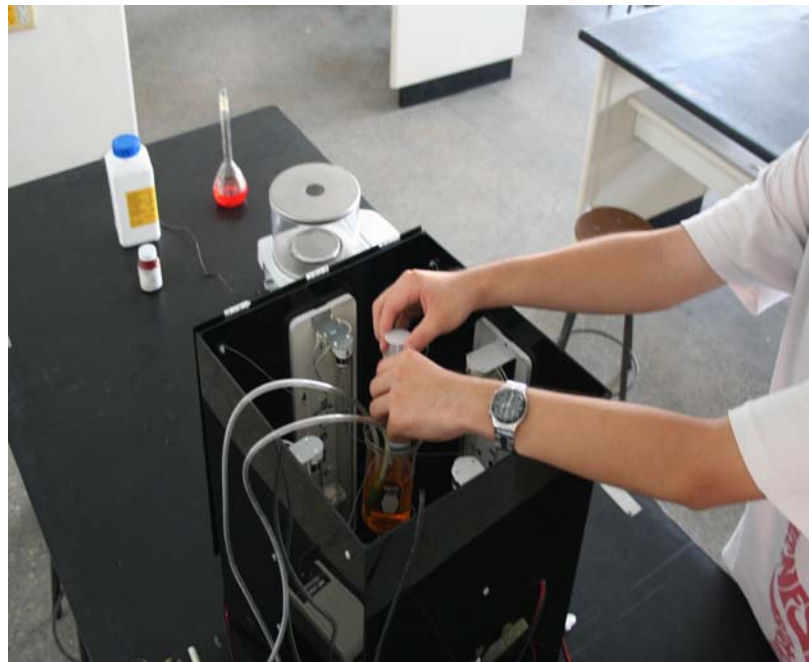
3. 實驗裝置



圖三 實驗反應裝置簡圖



圖四 實驗反應裝置



圖五 實驗進行中抽樣情形

4. 研究步驟與過程

[實驗一] 甲基橙濃度-吸收度檢量線

- (1) 取 75 mg 甲基橙於定量瓶中再加入蒸餾水至 250 mL，配製成 300 ppm 之甲基橙溶液。
- (2) 以 300 ppm 之甲基橙溶液配成 12、4.80、2.40、0.96、0.48 ppm 之溶液。
- (3) 利用 U2001 掃描全光譜，訂出最大吸收峰，紀錄該濃度之最大吸收(Abs)值。
- (4) 畫出各濃度對吸收值之檢量線。

[實驗二] TiO₂、空氣、UV 對甲基橙降解之效果討論

- (1) 取 75 mg 甲基橙於定量瓶中再加入蒸餾水至 250 mL，配製成 300 ppm 之甲基橙溶液。
- (2) 取上述溶液 10 mL 並加蒸餾水至 250 mL，配製 12 ppm 之甲基橙溶液。
- (3) 將配好之溶液倒入反應槽中並放入實驗裝置，每 15 分鐘測量其濃度變化。
- (4) 各條件之添加對甲基橙降解之影響。

[實驗三] 僅添加二氧化鈦並改變其劑量

- (1) 取 75 mg 甲基橙於定量瓶中再加入蒸餾水至 250 mL，配製成 300 ppm 之甲基橙溶液。
- (2) 取上述溶液 10 mL 並加蒸餾水至 250 mL，配製 12 ppm 之甲基橙溶液，並加入各劑量之二氧化鈦。
- (3) 將配好之溶液倒入反應槽中並放入實驗裝置，每 15 分鐘測量其濃度變化。
- (4) 討論各條件對本實驗之影響。

[實驗四] 不同甲基橙初濃度對降解速率之影響

控制變因：TiO₂ 50 mg、光燈管數目 4 支、溶液體積 200 mL、溫度 25 ±1°C。

操作變因：甲基橙初濃度 12、10、8、6、2ppm 進行實驗反應。

(1)取 75 mg 甲基橙於定量瓶中再加入蒸餾水至 250 mL，配製成 300 ppm 之甲基橙溶液。

(2)取上述溶液分別配製成 12、10、8、6、2 ppm 之溶液。

(3)分別將上述配好之不同初濃度的溶液 250 mL 倒入反應槽中，並加入 TiO₂ 50 mg，每 15 分鐘抽取 5 mL 過濾 TiO₂ 以 U2001 測量其濃度變化。

[實驗五] 不同 TiO₂ 劑量對甲基橙降解速率之影響：

控制變因：燈管數 4 支、甲基橙初濃度 12 ppm、溶液體積 250 mL、溫度 25 ±1°C。

操作變因：二氧化鈦分別以 10、20、30、40、50 mg 進行實驗反應。

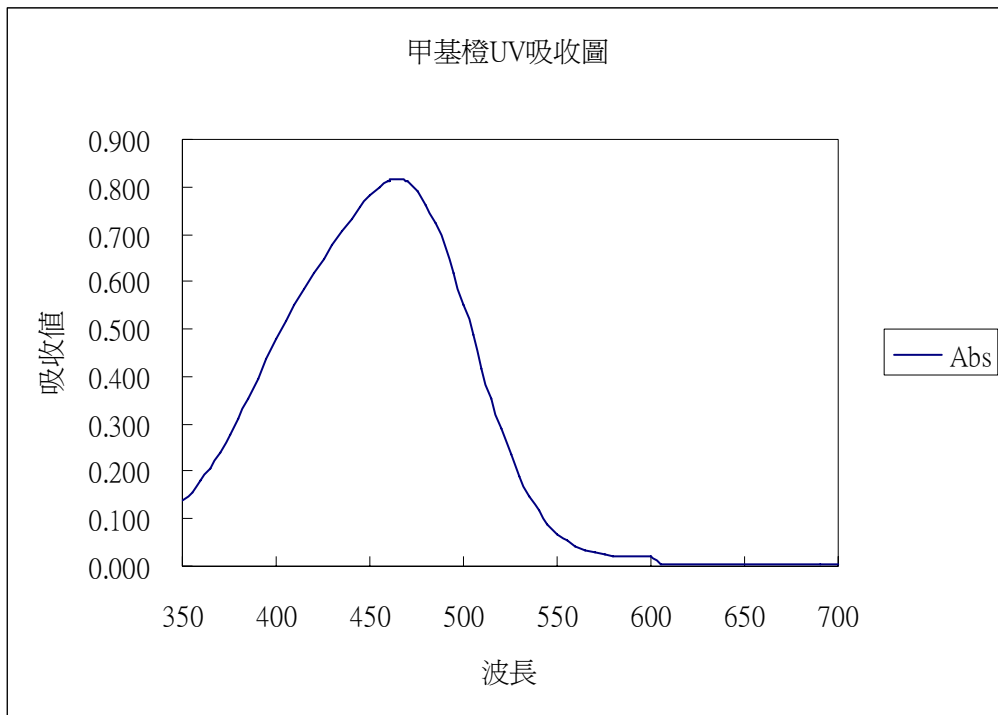
(1)取 300 ppm 之甲基橙 10 mL 於定量瓶中。

(2)分別以 10、20、30、40、50 mg 不同劑量之二氧化鈦加入上述定量瓶中，再加入蒸餾水至 250 mL。

(3)將上述配好之溶液倒入反應槽中，每 15 分鐘抽取 5 mL 過濾 TiO₂ 以 U2001 測量其濃度變化。

(三)、研究結果與討論：

- (1) 實驗目標在設計一簡易型光降解裝置以降低處理環境有機污染源的成
本，在參考文獻中發現，Pyrex 玻璃對於 TiO_2 進行光降解反應所需之波
長範圍是可穿透的，表示可使用成本較低的 Pyrex 玻璃代替石英材質的
反應槽。所以我們利用 Pyrex 玻璃製作一反應槽，反應中氧化所需的氧
氣則以空氣打氣機輸入以降低成本。
- (2) 本實驗利用 U2001 進行甲基橙的濃度偵測，因為甲基橙有顏色，所以先
進行可見光(700~350 nm)的全光譜掃描，獲得吸收光譜如圖六所示。
其中最高峰在 464 nm 處，所以本實驗反應速率動力學分析均以此吸收
峰之數值為偵測點。



圖六 甲基橙 700~350nm 全光譜掃描圖

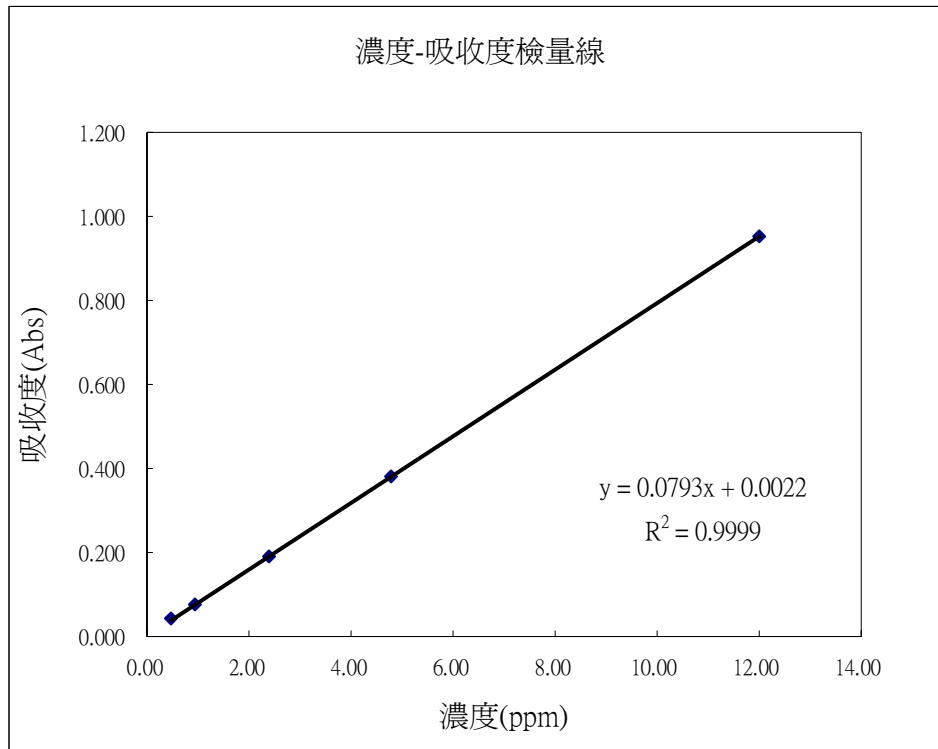
(3) 檢量線的建立：

利用 Beer's Law： $A=abc$ ，

當配製不同濃度進行吸收值偵測，所得檢量線如圖七所示，獲得本實驗之吸收值與濃度的線性公式：

$$\text{吸收值} = 0.0793 \times [\text{甲基橙}] + 0.0022$$

以下的濃度分析均以此方法獲得。



圖七 吸收值與濃度檢量線

(4) 反應速率級數之建立：

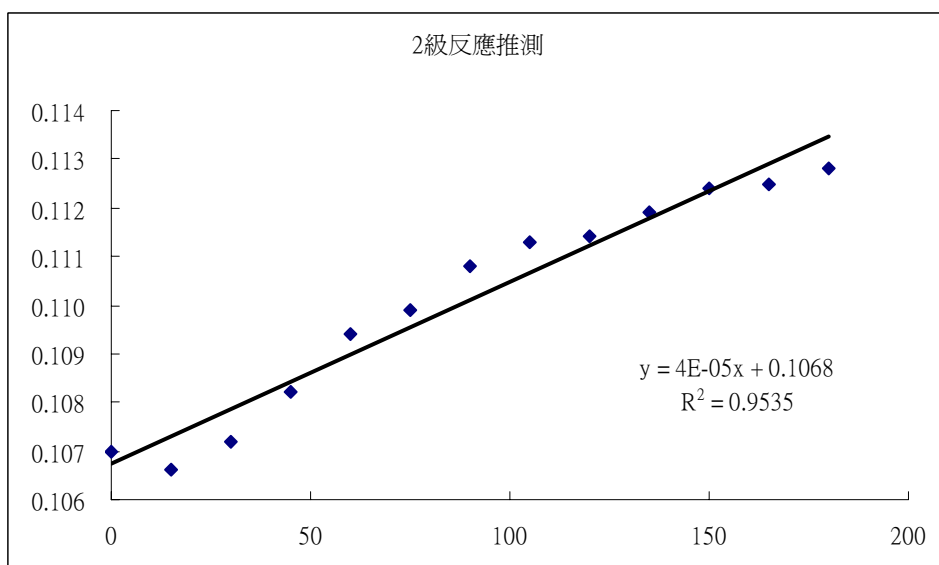
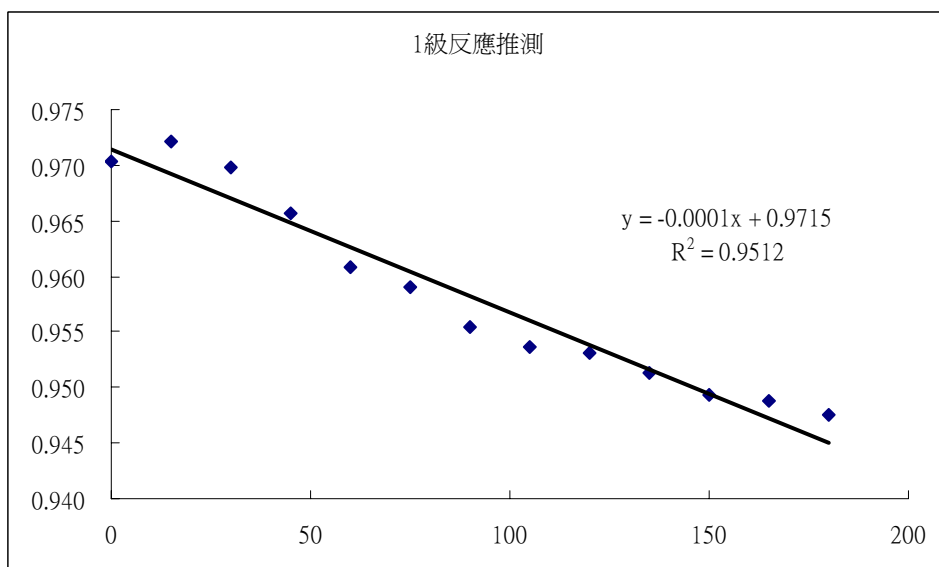
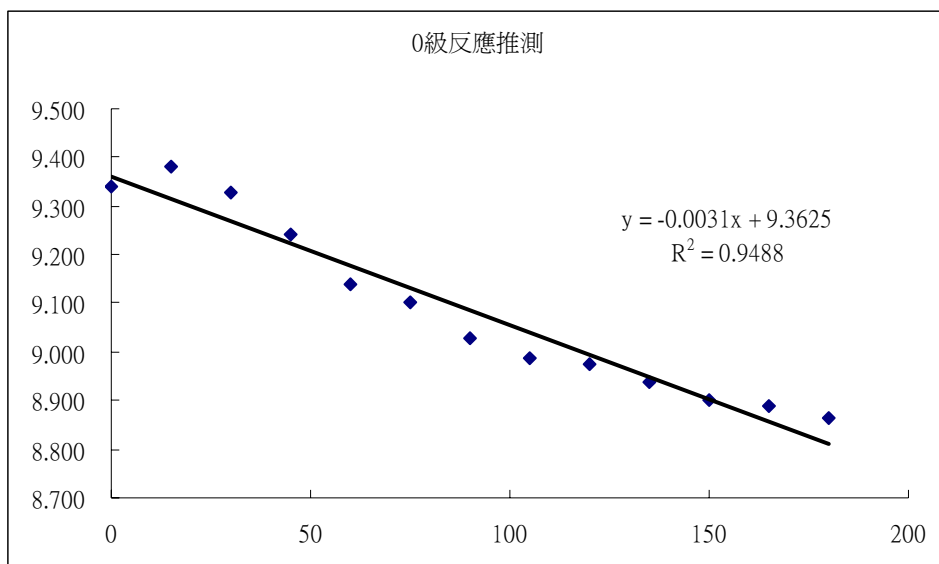
將 10 ppm 的甲基橙，在 UV 燈 4 支、打入空氣、 TiO_2 劑量 50 mg 的條件下進行甲基橙降解反應，利用檢量線的轉換公式，將吸收度轉換成濃度，並以時間對濃度、時間對濃度取 \log 及時間對濃度取倒數分別作圖，發現以 2 級相關係數較高，表示本簡易反應裝置以 TiO_2 降解甲基橙反應是可行的。

利用 2 級反應率： $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + 4 \times 10^{-05} t$ ， $R^2 = 0.9535$ ，推測

$t_{1/2} = 2670$ min，所以分解所需時間較長，故找尋有效條件使甲基橙降解以縮短反應速率，正式我們下一步要找尋的目標。

表一 甲基橙降解反應速率之級數判斷表

時間(分)	Abs	[](ppm)	log[]	1/[]
0	0.743	9.3417	0.9704	0.1070
15	0.746	9.3796	0.9722	0.1066
30	0.742	9.3291	0.9698	0.1072
45	0.735	9.2409	0.9657	0.1082
60	0.727	9.1400	0.9609	0.1094
75	0.724	9.1021	0.9591	0.1099
90	0.718	9.0265	0.9555	0.1108
105	0.715	8.9887	0.9537	0.1113
120	0.714	8.9760	0.9531	0.1114
135	0.711	8.9382	0.9513	0.1119
150	0.708	8.9004	0.9494	0.1124
165	0.707	8.8878	0.9488	0.1125
180	0.705	8.8625	0.9476	0.1128

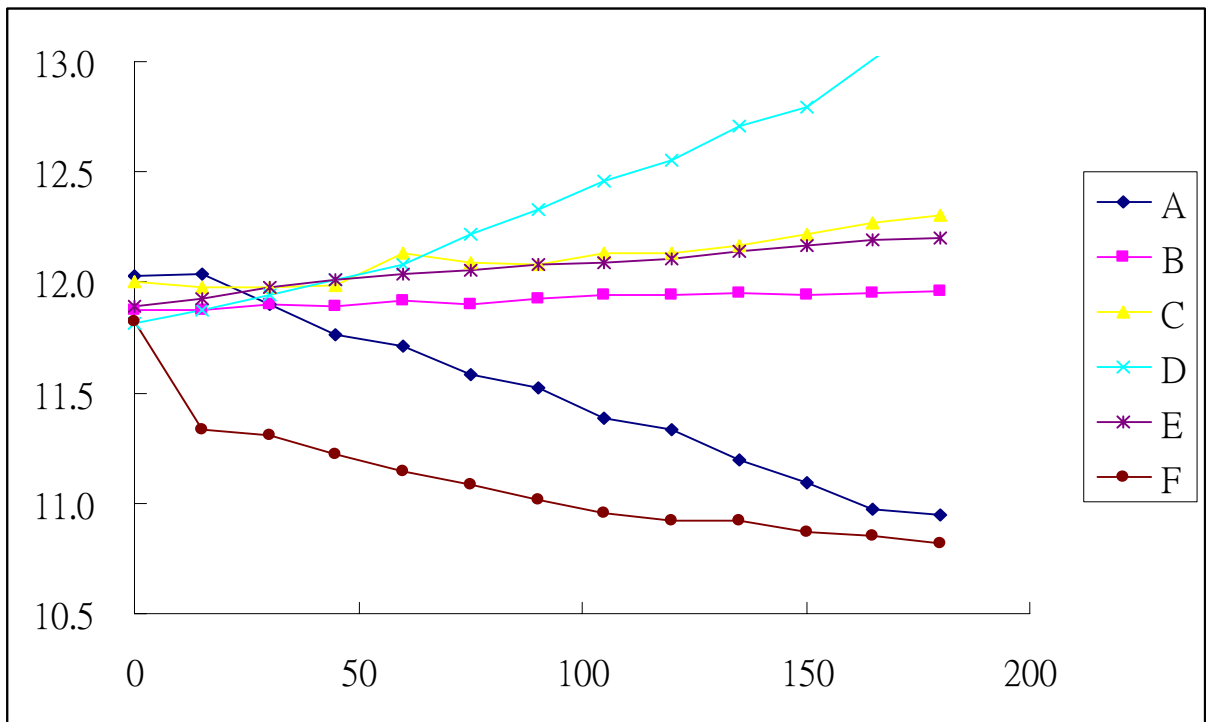


圖八 甲基橙降解反應速率之級數判斷圖

(5) 分別改變不同變因探討對初濃度均為 12 ppm 甲基橙降解的影響中，可發現唯有在有 UV 及 TiO₂ 的反應條件之下，甲基橙才會降解(如圖九中曲線 A 及 F)

表二 不同變因對甲基橙降解之影響(表中數值為濃度 ppm)

時間(分)	A	B	C	D	E	F
0	12.0277	11.8764	12.0025	11.8134	11.8890	11.8260
15	12.0404	11.8764	11.9773	11.8764	11.9269	11.3342
30	11.9016	11.9016	11.9773	11.9395	11.9773	11.3090
45	11.7629	11.8890	11.9899	12.0151	12.0151	11.2207
60	11.7125	11.9142	12.1286	12.0782	12.0404	11.1450
75	11.5864	11.9016	12.0908	12.2169	12.0530	11.0820
90	11.5233	11.9269	12.0782	12.3304	12.0782	11.0189
105	11.3846	11.9395	12.1286	12.4565	12.0908	10.9559
120	11.3342	11.9395	12.1286	12.5574	12.1034	10.9180
135	11.1955	11.9521	12.1665	12.7087	12.1412	10.9180
150	11.0946	11.9395	12.2169	12.7970	12.1665	10.8676
165	10.9685	11.9521	12.2673	13.0113	12.1917	10.8550
180	10.9433	11.9647	12.3052	13.2257	12.2043	10.8172



圖九 不同變因對甲基橙降解速率之影響圖

註：

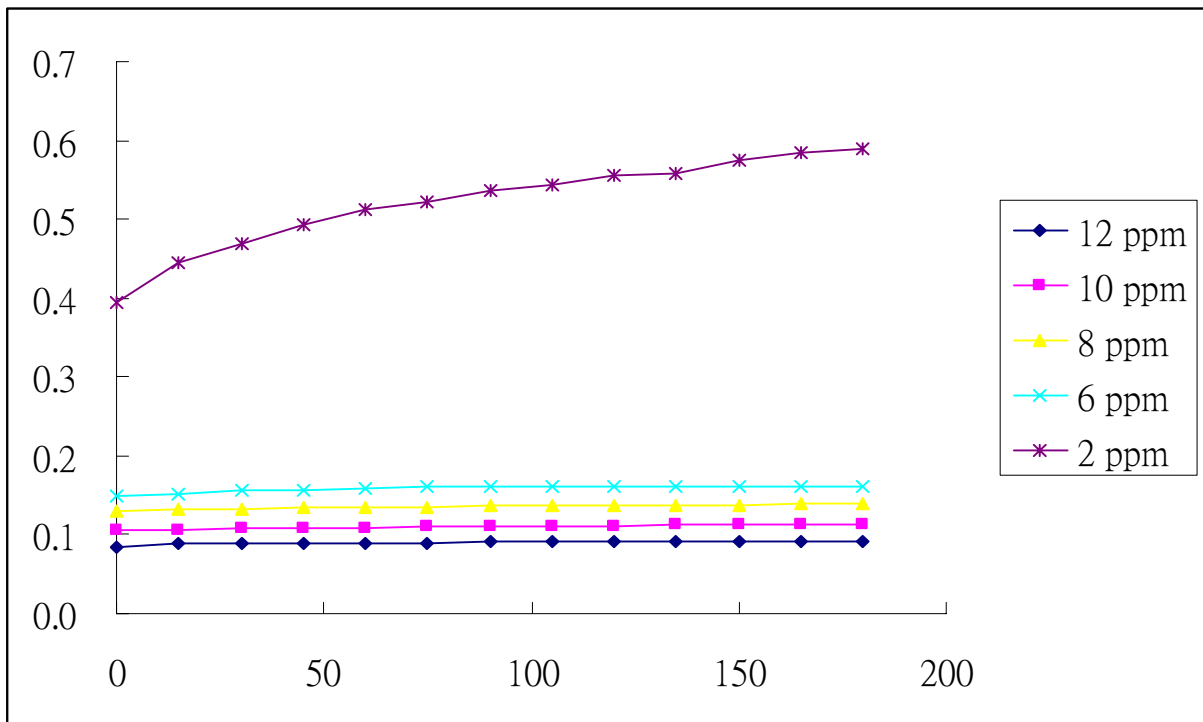
編號	反應條件
A	加 UV×4、TiO ₂ 50 mg，不加空氣
B	不加 UV、空氣，加 TiO ₂ 50 mg
C	不加空氣、TiO ₂ ，加 UV×4
D	不加 TiO ₂ 、UV，加空氣
E	不加 TiO ₂ 、空氣、UV
F	加 UV×4、空氣、TiO ₂ 50 mg

(6) 不同甲基橙初濃度對降解速率之影響

實驗中以不同的甲基橙初濃度進行降解速率的探討，將 12 ppm、10 ppm、8 ppm、6 ppm 及 2 ppm 取倒數關係，進行作圖，發現濃度愈稀薄，其降解情況愈佳，表示稀薄時，甲基橙與 TiO_2 接觸較佳，反應性也較好。

表三 不同甲基橙初濃度對降解速率之影響(表中數值為濃度的倒數)

時間(分)	12 ppm	10 ppm	8 ppm	6 ppm	2 ppm
0	0.0846	0.1070	0.1303	0.1483	0.3949
15	0.0882	0.1066	0.1311	0.1514	0.4460
30	0.0884	0.1072	0.1331	0.1559	0.4698
45	0.0891	0.1082	0.1338	0.1574	0.4932
60	0.0897	0.1094	0.1347	0.1593	0.5123
75	0.0902	0.1099	0.1356	0.1603	0.5224
90	0.0908	0.1108	0.1363	0.1606	0.5365
105	0.0913	0.1113	0.1370	0.1622	0.5439
120	0.0916	0.1114	0.1372	0.1622	0.5553
135	0.0916	0.1119	0.1377	0.1619	0.5592
150	0.0920	0.1124	0.1382	0.1622	0.5755
165	0.0921	0.1125	0.1384	0.1622	0.5839
180	0.0924	0.1128	0.1387	0.1622	0.5883



圖十 不同甲基橙初濃度對降解速率之影響作圖

(四)、結論與應用

- (1) 本實驗利用簡易裝置利用 TiO_2 光分解甲基橙是可行的。
- (2) 甲基橙降解速率為 2 級，推測 $t_{1/2}$ 為 2670 min(約 44.5 hr)。
- (3) 濃度愈稀薄，其降解情形愈佳，表示稀薄時，甲基橙與 TiO_2 接觸較佳，使反應性較佳。
- (4) 實驗裝置經濟又實惠，將可繼續推展在分解其他有機廢液上，並尋求最佳的分解條件。

(五)、參考文獻

- (1) 林萬福、陳榮輝、楊慶成，1999，「 TiO_2 催化劑對 3-氯苯酚進行光催化反應之反應裝置改良與動力研究」，工業污染防治，第 73 期，pp. 43-61
- (2) 蘇昱帆、周澤川，「光電導體引發甲基橙反應之研究」，2000。
- (3) SKOOG HOLLER NIEMAN，「PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS」，FIFTH EDITION，United States，P. 302，1997

評語

本研究之動機甚佳，在甲基橙之分解分析實驗也操作正確，若能在反應之數據處理與理論解釋上作更完整之處理，即可成爲相當具競爭性之研究論文。