

以 TiO₂/UV 降解乙醯胺酚之反應動力學探討

陳建宇，輔英科技大學環境工程研究所 碩士
丁健原，文藻外語大學通識教育中心 副教授

一、前言

乙醯胺酚(Acetaminophen, N-acetyl-para-aminophenol, 簡稱 APAP)為常用藥物成分之一，主要用於解熱鎮痛，常見藥品名如普拿疼、得百立寧等。由於不需醫師處方簽即可購得，因此民眾取得容易。在未使用完畢，便可能因為隨意棄置而進入環境中。在王根樹等人(2012)調查中發現台灣的八掌溪、鹽水溪及高屏溪都可以檢測出其成份。葉芳伶等人(2011)也發現乙醯胺酚濃度達 5mg/L 時，對石田螺之器官及系統有所影響。

為預防環境水體受乙醯胺酚之污染，因此發展廢污水中乙醯胺酚之去除技術實有必要。本研究利用二氧化鈦光催化作用(TiO₂/UV)對水中乙醯胺酚降解進行系列實驗，其目的為：

1. 運用光催化作用(TiO₂/UV)對水中乙醯胺酚降解以探討處理之可行性。
2. 探討各種因子對降解效果之影響，如：背景實驗(自然放置、UV 光反應、TiO₂ 暗反應)、TiO₂ 劑量調整、溫度變化、溶液 pH 值。

二、實驗材料及方法

本研究藥品 APAP 及 TiO₂ 皆為試藥級，調整 pH 值藥品 NaOH 及 HCl 皆為分析級。本研究各項實驗均採二重複方式進行。先進行背景實驗(自然放置、UV 光反應、TiO₂ 暗反應)，確認實驗背景對後續實驗之影響。再進行固定溫度下 TiO₂ 劑量調整(40、60、80、100 mg) 之實驗；固定 TiO₂ 劑量下，溫度變化(15°C、25°C、35°C)及調整溶液 pH 值 (5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0) 之實驗。反應前後 APAP 之定量，則先以 0.20μm 針頭過濾器過濾後，再用高效能液相層析儀分析。相關操作條件如下：

- (1) Stationary phase: SHARPSIL-U C18(4.6mm*250 mm, particle size 5 μm, pore size 100 Å)
- (2) Mobile phase: Methanol : H₂O= 1:1
- (3) Wavelength: 243 nm±2
- (4) Flow rate: 0.8 mL/min
- (5) Sample Volume: 40 μL

三、結果與討論

本實驗發現當反應物(APAP)在自然放置、TiO₂ 之暗反應及 UV 光源之光反應(反應時間為 2 小時)，反應前後乙醯胺酚的濃度並無明顯變化。且由 TiO₂ 暗反應之結果，推論 TiO₂ 對乙醯胺酚之吸附反應不明顯。結果如表 1 所示。

表 1 TiO₂ 光催化降解乙醯胺酚背景實驗比較表

	實驗前 濃度 (mg/L)	實驗後濃度 (mg/L)	差異 百分比
自然降 解	25.0	24.7	1%
光反應		24.7	1%
暗反應		24.8	1%

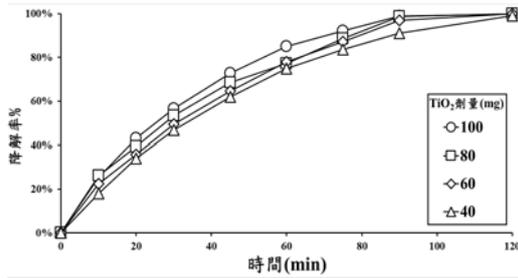


圖 1 TiO₂ 劑量對 APAP 之降解率
APAP 起始濃度為 25mg/L，反應溫度為 25°C。

為瞭解光催化程序在不同 TiO₂ 劑量的反應下，進行不同反應時間對 APAP 去除效率之探討影響。由圖 1 發現在 UV 光催化下，隨著 TiO₂ 劑量的增加，APAP 受到反應而降解的效率也隨之提升。縱使在 TiO₂ 最低劑量 40 mg 的狀況下，若反應時間達 120 分時，降解率亦可趨近於 100%。在較高 TiO₂ 劑量(100mg 及 80mg)，約在 90 分鐘時就達到完全降解。

實驗結果發現:反應速率隨著 TiO₂ 劑量的增加而提升。由各 TiO₂ 固定劑量之反應方程式，可求得某反應時間下之降解率，或是欲達到某降解率需多少反應時間。TiO₂/UV 降解乙醯胺酚之反應速率方程式為(1)

$$\frac{-d[APAP]}{dt} = k'[APAP][TiO_2] \quad (1) \quad \frac{-d[APAP]}{dt} = k'[APAP] \quad (2)$$

但因 TiO₂ 劑量較高且不溶解於水，故反應可視為假一階反應，其方程式可改寫為(2)，其解為(3)。由前述實驗結果可推求其假一階反應速率常數，結果如圖 2 及表 2 所示。

$$\ln[APAP] = -k' \cdot t + \ln[APAP]_0 \quad (3)$$

表 2 不同 TiO₂ 劑量降解乙醯胺酚之率
方程式與常數一覽表

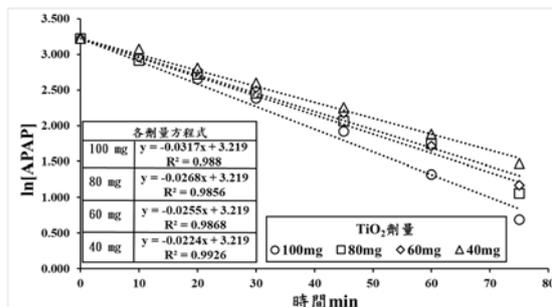


圖 2 不同 TiO₂ 劑量之假一階反應速
假一階反應線性圖

劑量 (mg)	反應速率方程式 $\ln[A] = -k' \cdot t + \ln[A]_0$	k' (min ⁻¹)
40	$y = -0.0224x + 3.219$	0.0224
60	$y = -0.0255x + 3.219$	0.0255
80	$y = -0.0268x + 3.219$	0.0268
100	$y = -0.0317x + 3.219$	0.0317

為瞭解溫度變化對反應之影響程度，本實驗將溫度變化設定為 15°C、25°C 及 35°C。APAP 初始濃度為 25 mg/L，並添加 60mg 的 TiO₂，反應時間分別為 10、20、30、45、60 及 75 min，APAP 殘餘濃度對時間之變化如圖 3 所示。

大體而言，在相同的反應時間下，反應溫度愈高，APAP 的殘餘濃度愈低。意即反應溫度愈高，APAP 之降解效果愈好。由此可推測 APAP 之 TiO₂/UV 降解反應屬於吸熱反應。

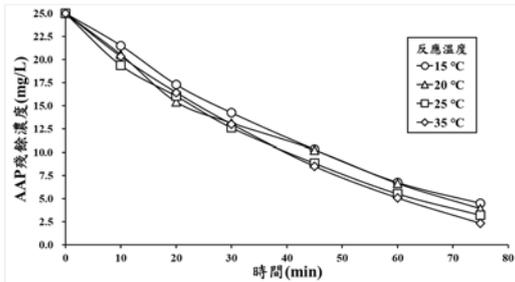


圖 3 反應溫度變化影響降解速率圖

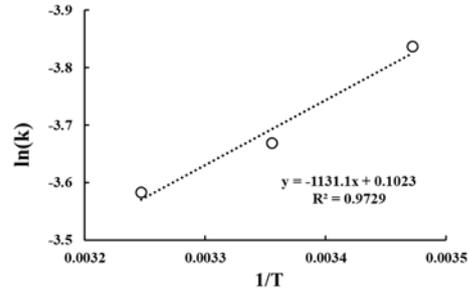


圖 4 不同溫度(15、25 及 35°C)之假一階反應速率變化圖

再者，當溫度提升，APAP 降解反應速率也隨之加快。由實驗結果，應用式(3)可求得 15、25 及 35°C 下之假一階反應速率常數之觀測值。利用此三個不同溫度下之反應速率常數，藉由 Arrhenius 方程式(4)可計算求得反應活化能 $E_a=2247.5\text{cal/mole}$ 。

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + A \quad (4)$$

$$k = e^{\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + A\right)} \quad (5)$$

$y = -1131.1x + 0.1023$ ，可知 $\frac{E_a}{R} = 1131.1$ ，求得 $E_a = 2247.5 \text{ cal/mole}$

求得活化能 E_a 後，便可據以推估不同溫度下之反應速率常數。由式(5)可推得。

將不同的反應溫度代入，即可求得各對應之反應速率常數推估值，另一組(20°C)的數據，可以做為驗證。結果如表 3 所示。

表 3 不同反應溫度下，假一階反應速率常數觀測值與推估值之比較表

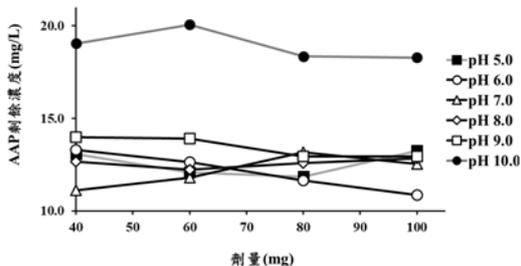


圖 5 不同 pH 值及不同 TiO₂ 劑量在 25°C 下之 APAP 降解效果比較圖

溫度 (°C)	觀測值 ^a (min ⁻¹)	推估值 ^b (min ⁻¹)	相對誤差 (a-b)/a * 100%
15	0.0216	0.0218	0.93%
25	0.0255	0.0249	2.4%
35	0.0278	0.0282	1.4%
20	0.0228	0.0233	2.2%

由表 3 顯示推估值與觀測值的相對誤差皆小於 3%。在 15~35°C 之間，不同溫度之假一階反應速率常數可用 E_a 來推估。特別以 20°C 的結果進行驗證，推估

值與觀測值誤差在 3% 以內。

本研究所配製 APAP 之原始 pH 為 6.0。為探討溶液 pH 值對反應之影響，將 pH 調整為 5.0、7.0、8.0、9.0 及 10.0；再分別以不同 TiO₂ 劑量在 25°C 進行反應 30 分鐘(各降解率約為 50%)。相關結果如圖 5 所示。

實驗結果顯示:在反應時間為 30 分鐘，pH 值介於 5.0~9.0 情況下，pH 並非 TiO₂/UV 降解 APAP 的重要影響因子。在 pH 值 10.0 情況下，TiO₂/UV 降解效果卻相對較差。根據 Lin 等人(2011)之研究發現:當溶液 pH 值較高時，TiO₂ 表面會吸附 OH⁻而帶負電。此外，由於 APAP 的 pK_a 為 9.38，當 pH > pK_a 時，APAP 處於解離狀態而帶負電荷。因此在 pH 10.0 時，TiO₂ 表面與解離的 APAP 均帶負電荷，由於電荷相斥下，使得碰撞不易而使降解效果下降。

四、結論

本研究探討 APAP 之 TiO₂/UV 降解反應，得到數項結論:

1. 在背景實驗中，可以發現 APAP 並無自然降解、紫外燈光直接光解及 TiO₂ 無照光降解。
2. APAP 之 TiO₂/UV 降解反應為二階反應。由於 TiO₂ 不會溶解且劑量較高，故可視為假一階反應。
3. 本研究發現在固定 TiO₂ 劑量下，若溫度升高，則反應速率隨之提升。因此 APAP 之 TiO₂/UV 降解反應是屬於吸熱反應。
4. 由阿瑞尼斯方程式可計算求得反應之活化能(E_a)為 2247.5 cal/mole。此外，由活化能推估各溫度下之反應速率常數與實驗觀測值頗為接近。
5. 本研究在固定 TiO₂ 劑量情況下調整反應之 pH(5.0~9.0)，發現 APAP 之降解效果，並無明顯之差異。調整成 pH 10.0 時，可能會造成 APAP 於水中解離，且以帶負電形式存在。在 TiO₂ 與 APAP 兩者皆帶負電情況下，因電荷相斥作用導致接觸機會減少，進而使光催化效果較差。

參考文獻

1. Lin, S.-H, C.-H. Chiou, C.-K. Chang and R.-S. Juang (2011). "Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV irradiation." *Journal of Environmental Management* 92(12): 3098-3104.
2. 葉芳伶、宋宏紅、黃大駿，2011，「人類常用藥物—抗生素氯四環黴素(chlortetracycline)及止痛劑乙醯胺酚(acetaminophen)對石田螺 (Sinotaia quadrata)的影響」，貝類學報，第 35 期，62-78 頁。
3. 王根樹 等人，2012，「飲用水水源與水質中新興污染物對人體健康風險評估之研究計畫 (3/4)」，行政院環境保護署，計畫編號：EPA-101-U1J1-02-101。