

過硫酸鹽光照反應搭配二氧化鈦光觸媒降解

TMAH(氫氧化四甲銨)之研究

林耀堅，屏東科技大學環境工程研究所教授
蘇皆綸，屏東科技大學環境工程研究所研究生
游淞仁，屏東科技大學環境工程研究所研究生

摘要

近年來光電廠常大量使用氫氧化四甲銨(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)做為电路板的顯影劑，造成廢水中含有高濃度有機物與氮磷，屬於高污染物質。高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)中 photo-Fenton 所常用之氧化劑為過氧化氫(H_2O_2)，但其缺點除了效期短且僅能在酸性條件下具有較佳效果，因此本研究選用過硫酸鹽(persulfate)為氧化劑，並進一步探討其降解 TMAH 之效果，再與 TiO_2 光觸媒結合進行批次式及循環式反應，測試最佳操作條件，使 TMAH 能在短時間內降解完成。本研究除了使用 IC (離子層析儀)分析 TMAH 濃度之外，還自行開發 GC-NPD (氣相層析儀搭配氮磷偵測器)之分析方法。本研究比較批次式 photo/persulfate 程序及 TiO_2 光照反應及循環式反應降解 TMAH 之效果，結果顯示批次式反應高濃度之 TMAH 以先使用 photo/persulfate 反應再搭配 TiO_2 光觸媒光照反應之處理效果較佳，這是由於 photo/persulfate 於反應過程中產生的硫酸根陰離子自由基($SO_4^{\cdot-}$)具高氧化還原電位，能夠加速對 TMAH 之降解。由實驗結果可知最佳處理條件的試劑(過硫酸鈉/硫酸亞鐵)濃度為 0.05 M (TMAH 之去除率達 99%，12 小時)，在此處理條件下的 TMAH 生物毒性，因其四甲基銨陽離子(TMA^+)與硫酸根陰離子自由基進行去甲基化作用，逐步降解而使得毒性降低(毒性降低效果達 94.2%，12 小時)。另外當試劑濃度低於 0.05 M (包含 0.05 M)時，photo/persulfate 程序與 TiO_2 光觸媒光照反應降解 TMAH，均會伴隨著溶液 pH 之下降，因此證明此處理方法能使 TMAH 的濃度與 pH 值達到放流水排放標準。

關鍵字：氫氧化四甲銨、過硫酸鹽、光催化、二氧化鈦

一、前言

1.1 研究起源

在科技與工業蓬勃發展的現今，環境污染日益嚴重，人們對環境品質的要求也日益增加，近年來環境保護的議題受到各界的關注，進而在污染物處理方面投入相當多的資源進行研究，另外也在污染預防方面積極發展低污染的製程和產品。

TMAH(Tetramethylammonium Hydroxide 氫氧四甲基銨)做為光電廠中的顯影劑，常用於 TFT-LCD 製造中，其中又以 TFT-LCD 的製程中的陣列基板電路製程 (array) 最常使用(郭詠琪等，2008)。另外 TMAH 除了作為顯影用途外，半導體及光電產業也以 TMAH 取代 NaOH(氫氧化鈉)等強鹼溶液作為清潔晶圓之溶劑。由於光電 TFT-LCD 製造業使用大量 TMAH 顯影劑，於台南縣政府網站中顯示其用量每年約 1,647 噸(台南縣政府網站)，造成廢水中含高濃度有機物與氮磷，因為 TMAH 顯影液製程化學品均為含氮有機物，是廢水中總氮主要貢獻來源，為高度水污染物質。

TMAH 對人體的危害：吸入、食入或皮膚大面積接觸，15~30 分鐘急性中毒，呼吸停止死亡，台灣與日本皆有致死案例。人類口服可能致死劑量：TMAH (25%) 0.8 ~ 4 mL，TMAH (2.38%) 8.4 ~ 42 mL。若暴露於一般濃度及相當時間下，顯著的症狀可能包括視力模糊、心跳率和血壓變化等。蒸氣會造成眼睛、喉嚨與肺之刺激感或強烈灼傷。眼睛接觸會造成如接觸鹼液之眼膜灼傷與腐蝕，與皮膚接觸會造成紅腫，嚴重會潰爛(物質安全資料表網站)。

2004 年及 2007 年分別發生兩起重大的有機溶劑 TMAH 職災事故，總計造成三人死亡。此三人固然未於作業環境穿著 C 級個人防護裝備，但 TMAH 暴露後，確實依照各廠化學品暴露緊急處理流程至少沖淋 20 分鐘，在事故發生的半小時以後病患呈現昏迷狀態。送醫途中病患不幸失去心跳及呼吸，隨車醫護人員並施行心肺復甦術，送至急診時已無呼吸及脈搏(蘇世斌，2007；吳政龍等，2004)。這著實喚起過去國內石化及電子業重新評估化學藥品暴露風險，及工廠現場化學品暴露及接觸緊急處理流程省思與改進。

高級氧化程序此技術近年來被大量運用在廢水處理程序中，並有多位學者積極研究及改善其處理方式。由於高級氧化程序是一種氧化反應，藉由不同的氧化劑作用產生不同的自由基等活性中間產物，來破壞目標污染物及其中間產物，因此在高級氧化程序中，氧化劑扮演著重要的角色。而本研究是藉由高級氧化程序中的 photo/persulfate 搭配 TiO_2 光觸媒來探討其方法對 TMAH 的降解效果。

1.2 文獻回顧

表 1 為高級氧化法中常見氧化劑及其衍生自由基之氧化還原電位 (ITRC,2005)，其中過氧化氫的氧化電位為 1.8 伏特、高錳酸鹽的氧化電位為 1.7 伏特、臭氧的氧化電位為 2.1 伏特、氫氧自由基的氧化電位為 2.8 伏特、過硫酸鹽的氧化電位為 2.0 伏特，而硫酸鹽自由基的氧化電位為 2.6 伏特。雖然這四種氧化劑及其衍生之自由基之氧化電位大小不一，但是相對於氯均大了許多，由於它們的高氧化能力，使得目標污染物能夠被氧化劑直接或間接化學氧化，達到破壞污染物的效能；另外這四種氧化劑中過氧化氫、臭氧及過硫酸鹽等三種，均可以產生自由基，因此氧化能力均比不會產生自由基之高錳酸鹽大許多。

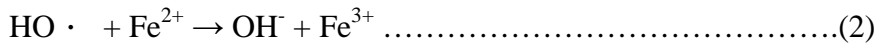
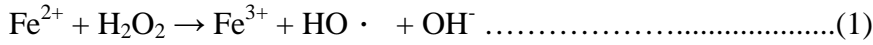
表 1 高級氧化程序常見氧化劑及其衍生自由基之氧化還原電位

氧化劑	氧化電位 E^0 (伏特)
氫氧自由基	2.8
硫酸根自由基	2.6
臭氧	2.1
過硫酸根	2.0
過氧化氫	1.8
高錳酸根	1.7
氯	1.4
氧氣	1.2
超氧離子	-2.4

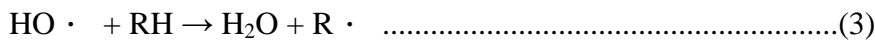
Fenton 法是由 Fenton 學者在 1894 年的研究中所發現，當過氧化氫(Hydrogen Peroxide)與亞鐵離子(Ferrous Ion, Fe^{2+})同時存在時對酒石酸(Tartaric Acid)的降解力高於各自存在時，因此將 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 此兩種試劑合稱 Fenton 試劑，而此氧化法

則稱為 Fenton 法(Fenton, 1894)。Fenton 法主要原理是利用亞鐵離子和過氧化氫反應產生主要的強氧化劑即為氫氧自由基；此自由基能將目標污染物降解為微小分子如 H₂O、CO₂ 與無機鹽類。

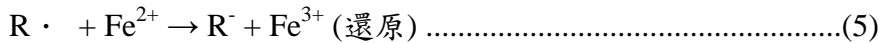
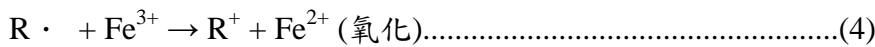
Fenton 試劑與有機污染物之反應的主要機制如下列反應式所示：



而 HO· 可以氧化有機物(RH)進行下面的反應。



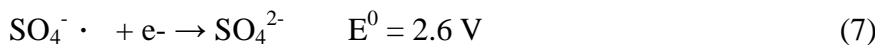
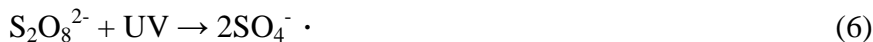
上式中 R· 又可以和 Fe²⁺、Fe³⁺和 R 產生反應，其反應式如下：



從反應式(1)、(2)、(3)、(4)可表示一個 Fenton 的系統，雖然 Fenton 試劑中過氧化氫的氧化還原電位高，但其缺點為其反應產生熱，運用在現地操作的話，恐會造成工安問題，且半衰期短又僅能在酸性條件下具有較佳效果(pH 值範圍 2~5)。

另外過硫酸鹽亦為一良好之氧化劑，由表 1 顯示，其標準氧化還原電位大約為 2.0 伏特，高於過氧化氫(E⁰ = 1.8 伏特)和過錳酸鹽(E⁰ = 1.7 伏特)，但低於氫氧自由基(E⁰ = 2.8 伏特)及臭氧(E⁰ = 2.1 伏特)。目前常用的過硫酸鹽有過硫酸銨(ammonium persulfate)、過硫酸鈉(sodium persulfate)及過硫酸鉀(potassium persulfate)三種，但因過硫酸鉀的溶解度(6%)較過硫酸鈉來得低(40%)，而添加過硫酸銨則會導致氫在水溶液中產生，因此過硫酸鈉的應用較為普遍。

雖然過硫酸鹽為一強氧化劑，但其破壞污染物的速率較為緩慢，但當過硫酸鹽藉由 UV 光和過渡金屬離子(ex：亞鐵)活化後，會產生氧化力更強的硫酸根自由基(E⁰ = 2.6 伏特)，其反應式(Kelly et al., 2002、Oh et al., 2009)如下所示：



二價鐵為一常用之活化物質，利用二價鐵離子活化過硫酸鹽之反應如下：



總反應式為：



1.3 研究目的

近年來高級氧化程序的運用，其氧化劑通常使用過氧化氫，但在反應過程中若產生過多的氫氧自由基，則會去和氧化劑本身反應，降低自由基的產生進而影響效率。因此本研究選用過硫酸鹽作為氧化劑，其原因為硫酸根自由基較氫氧根自由基及臭氧穩定，並有較長之作用時間。所以本研究探討藉由 photo/persulfate 搭配 TiO_2 光觸媒在短時間內降解 TMAH 溶液和探討 TMAH 的濃度降解和其生物毒性及 pH 的相關程度。另外自行開發新的分析方法 GC-NPD 來偵測 TMAH 溶液之濃度。

二、 實驗

2.1 材料

本實驗所需使用的藥劑為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (98%，日本昭和化學株式會社)、 Fe_2SO_4 (98%，日本昭和化學株式會社)、TMAH(25%，Alfa Aesar)、甲醇(99.97%，TEDIA)、 TiCl_4 (99%，日本昭和化學株式會社)、氨水(28%，日本昭和化學株式會社)、乙醇(95%，台灣糖業股份有限公司)、去離子水。

2.2 試藥配製

本研究因 TMAH 分析方法的不同而有二種製備方法，第一種為利用離子層析儀 (Ion Chromatography, IC) 分析，因此從 TMAH(25%) 水溶液中取出所需之用量，再溶解於去離子水中，並依所需濃度配製；而另一種為氣相層析儀 (Gas Chromatograph, GC) 及氮磷偵測器 (Nitrogen Phosphorus Detector, NPD) 分析，首先取出 50 mL 之 TMAH 水溶液(25%) 放至鐵氟龍材質的燒杯，以 105 °C、烘乾 8 小時，加入混合萃取試劑，並以磁石攪拌均勻 30 分鐘，最後再以甲醇作為溶劑配製出所需之 TMAH 濃度。

由於分析方法不同，本實驗所需試劑過硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)以及含水硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)在使用 IC 分析的條件下，其溶劑為去離子水；若是使用 GC-NPD 分析，則需先將含水硫酸亞鐵(粉末顏色為藍色)以 105 °C、8 小時烘乾，之後再將去除水分的硫酸亞鐵(粉末顏色為白色)移至乾燥箱靜置冷卻，最後再以甲醇為

溶劑進行過硫酸鈉及無水硫酸亞鐵試劑的配製。不論試劑的溶劑為去離子水或甲醇，過硫酸鈉和硫酸亞鐵均以莫耳比 1：1 的比例混合均勻 (Oh et al., 2009)，添加至 TMAH 水溶液及 TMAH 甲醇溶液中，進行反應試驗。

本研究的光觸媒製備方法是採用溶膠凝膠法(吳梅芳，2006)，其敘述如下：以 6 毫升的 $TiCl_4$ 緩緩加入 400 毫升乙醇和 100 毫升去離子水之混和溶液，均勻攪拌後使該溶液呈透明狀。接著為了為促進水解縮合反應，因此在溶膠中以逐滴的方式加入 28% 氨水並不斷攪拌，以避免 TiO_2 產生團塊，導致後續去除氯離子的動作不易進行。此時會有白色沉澱物產生，添加的過程待溶液 pH 值上升至 7~8 時，即可停止氨水的加入，再將此混合溶液放置於紫外光反應器內進行照光還原，為了避免照光不完全，於溶液內以磁石攪拌，藉由光反應產生之電子來還原金屬離子，之後再把此溶液以 $400^\circ C$ 高溫鍛燒覆鍍在反應槽表面。

2.3 IC 分析

將經過 photo/persulfate 搭配 TiO_2 光觸媒光照之批次式反應後的 TMAH 溶液以離子層析儀(Ion Chromatography)(Dionex ICS-1000)來測定其濃度，而分析管柱為 IonPac CS15 和 CG15，抑制器為 CSRS Ultra II 4-mm，流洗液 H_2SO_4 的濃度為 55 mg/L，流速設定為 1.0 mL/min。

2.4 GC-NPD 分析

本研究自行研發使用氣相層析儀配備氮磷偵測器，以作為 TMAH 之定性與定量分析，攜帶氣體(Carrier Gas)為氮氣(N_2)、零級空氣(Air)、氫氣(H_2)，注入器與偵測器的溫度分別為 $250^\circ C$ 與 $300^\circ C$ ，毛細管柱為 HP-5 (Cross linked 5 % Phenyl Methyl Silicone) 固定相為 $0.25\ \mu m$ (其物質為聚二甲基矽氧烷，而最高可使用溫度為 $350^\circ C$)、內徑 0.25 mm、長度 35 m，樣品注射量為 $1.0\ \mu L$ 。

2.5 生物毒性及 pH 值

TMAH 光解前後之毒性測試，毒性分析的方法為 Microtox Test。測試方法將使用 ToxTracer[®] Luminometer (Skalar Biotesting Division, Skalar) (Breda, Netherlands)，此方法將分析發光菌(Luminescent Bacteria); *Photobacterium phosphoreum* 受到 TMAH 與其降解產物毒性的影響所引起的發光量度變化。此毒性測定儀使用 Photomultiplier tube 之偵測器，設定波長為 490 nm，溫度控制於 $15 \pm 0.5^\circ C$ ，光感菌於測試前將保存於 $-15^\circ C$ 冷凍櫃中，TMAH 與其降解產物的毒性

將以抑制率%表示(抑制率%的數值愈高，表示該樣品毒性愈高)，比較TMAH於批次式反應降解前後的毒性變化，並確認其反應時間與其毒性之關係。pH值則是利用pH meter (SUNTEX SP-2200)量測photo/persulfate降解TMAH前後之pH變化。

2.6 總有機碳(TOC)

TMAH 在 photo/persulfate 及 TiO_2 的批次式反應下，其 TOC 值由總有機碳分析儀(Total Organic Carbon Analyzer, TOC-5000) (Shimadzu Corp, Kyoto Japan)來分析。TMAH 經 photo/persulfate 及 TiO_2 光照反應後會生成無機碳化合物等最終產物，再利用總有機碳與無機碳的消長關係，表示 TMAH 在批次光解系統中被降解所形成的濃度變化趨勢。

三、結果討論

3.1 GC-NPD 檢量線之建立

分析儀器於成份分析前，應配置不同濃度之標準品以製作檢量線，然後由樣品之積分面積來換算成濃度。因此將 TMAH 以甲醇溶液配製後，由低濃度至高濃度進行 GC-NPD 分析，其中一個應接近但不小於方法偵測極限，一個應接近但不大於定量範圍的上限。濃度配製扣除空白濃度共有六種濃度，以標準溶液之濃度和積分面積進行迴歸分析，建立之檢量線其線性迴歸係數 R^2 須大於 0.995，才能作為使用之檢量線，由此所計算出之濃度值方具有意義。從圖 1 之檢量線初步判斷，可知對 TMAH 使用 GC-NPD 能夠進行定性及定量之分析。

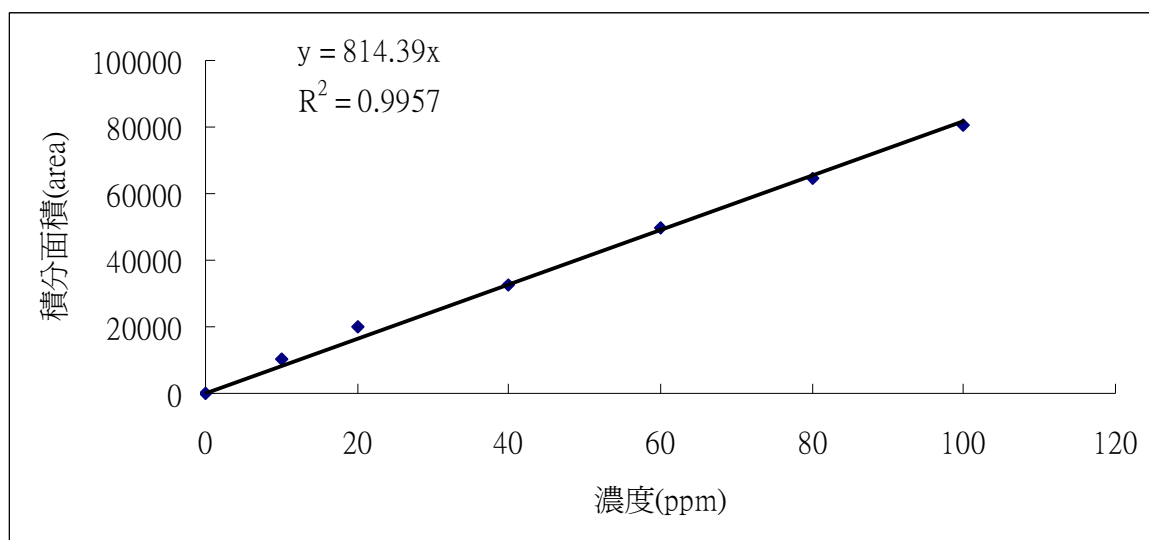


圖 1 GC-NPD 分析 TMAH 甲醇溶液之檢量線

3.2 比較 IC 與 GC-NPD 分析 TMAH 之再現性

由於傳統分析 TMAH 之方法是使用 IC，因此本研究進一步探討以自行研發之 GC-NPD 分析方法與 IC 兩者之間再現性的差異，並將其結果呈現於表 2。當 TMAH 濃度愈高時，GC-NPD 分析方法則愈為穩定，因此 GC-NPD 分析方法適用於較高濃度之 TMAH，而 IC 則適用於低濃度 TMAH 之分析。

表 2 GC-NPD 與 IC 分析之再現性比較

濃度(mg/L)	GC-NPD	IC
	再現性(%)	
1	N.D	99.0
5	70.7	99.5
10	76.2	104.8
20	80.4	108.7
30	85.0	121.2
40	92.6	—
50	96.4	—
60	96.9	—
70	97.4	—
80	98.2	—
90	99.8	—

註：“—”表示此濃度沒有進行分析

3.3 光照對批次式 persulfate 程序降解 TMAH 之影響

本研究進一步探討 persulfate 程序於降解 TMAH 過程中，有無光照之影響，因此進行了暗反應試驗。首先將低濃度 TMAH 水溶液及甲醇溶液分別添加濃度為 0.005 M 之 $(\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ ，並於暗室進行無光照之降解反應。由圖 2 和圖 3 可知，不論溶劑為去離子水或甲醇，在光照條件下，TMAH 的去除效果均較暗反應明顯(反應時間終止時，光反應和暗反應於 TMAH 水溶液及甲醇溶液之去除率分別為 84.61 %、45.67 % 和 51.43 %、15.32 %)，也因此證實了反應式 2-6 ~ 2-9，經由 UV 燈的光照，能加速硫酸根陰離子自由基及氫氧自由基的生成，增加 TMAH 之去除效率。另外在甲醇溶液條件下進行暗反應試驗，可發現其去除率僅 15.32 %。

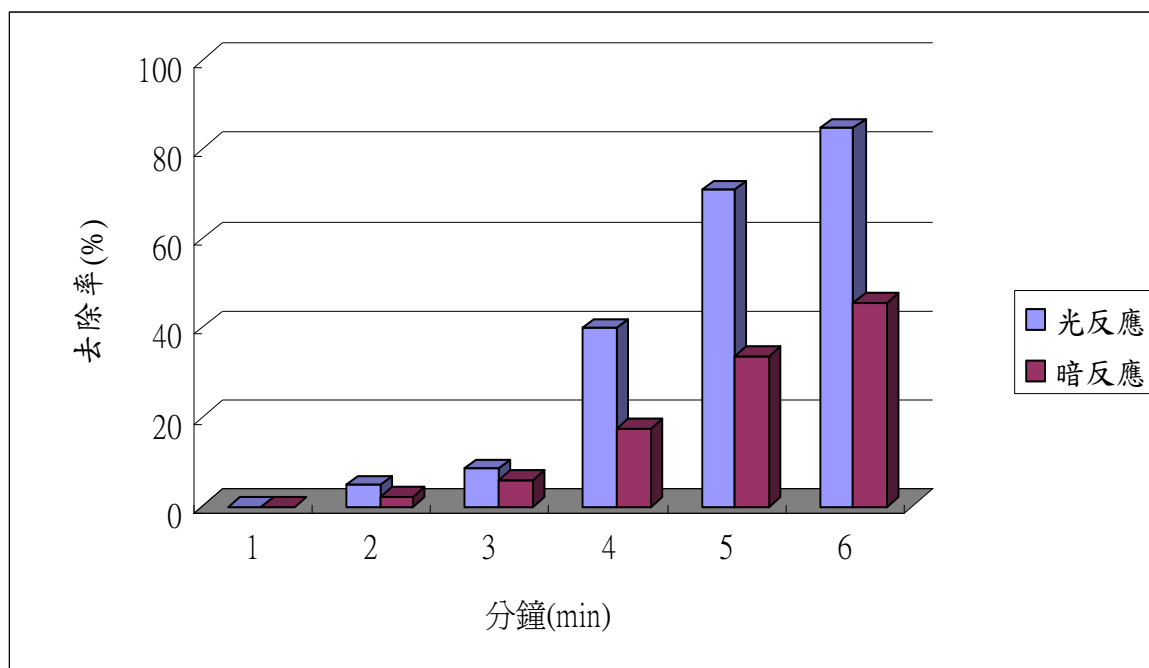


圖 2 批次式 persulfate 反應降解低濃度之 TMAH 水溶液

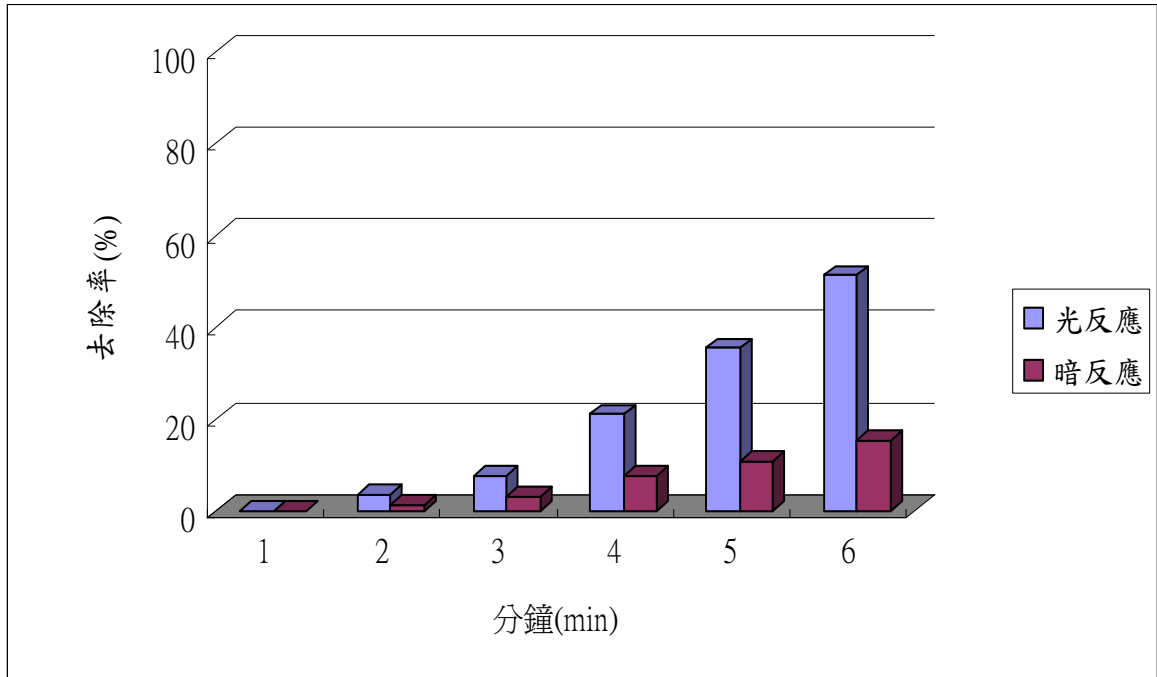


圖 3 批次式 persulfate 反應降解低濃度之 TMAH 甲醇溶液

3.4 批次式反應降解 TMAH 之濃度：

本研究的批次式反應分為二個階段，一為 photo/persulfate 反應，另一為 TiO_2 光觸媒光照反應。圖 4 為先使用 photo/persulfate 之批次式反應 6 小時，接著再進行 TiO_2 光觸媒光照反應 6 小時。由圖可知不論添加多少濃度的試劑，其在 30 分鐘內去除效果並不明顯，但在反應時間 1 小時後則開始有不同的下降趨勢。當試劑濃度從 0.005 M 提高至 0.05 M，TMAH 的濃度在 12 小時後，從原本的 1000 mg/L 分別降至 539 mg/L(去除率約為 46%)及 6 mg/L(去除率約為 99%)，此結果可證明當試劑濃度愈高，其對 TMAH 的去除效果愈明顯。但若再將試劑濃度繼續提高至 0.075 M，則發現其去除效果(去除率約為 73%)，並沒有比試劑濃度 0.05 M(去除率約為 99%)及 0.03 M(去除率約為 82%)的效果來的好。推測其原因為當試劑濃度提高至 0.075 M，其反應之 TMAH 溶液會產生大量橘紅色之硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)沉澱物，導致遮蔽效應產生，降低了光照反應，使得去除效果變差。因此推斷此批次式處理方法的最佳試劑濃度為 0.05 M。

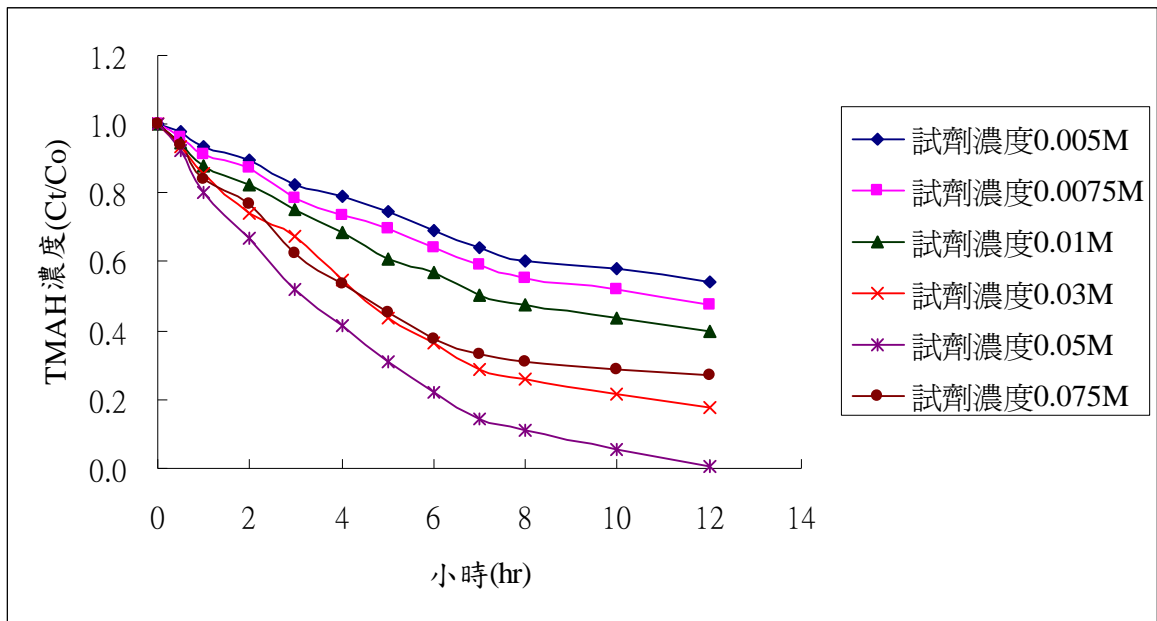


圖 4：批次式 photo/persulfate 反應(6 個小時)再經由 TiO₂ 光觸媒(6 個小時)降解 TMAH 之濃度(溶劑：去離子水)

圖 5 則為先使用 TiO₂ 光觸媒光照 6 小時後再進行 photo/persulfate 之批次式反應。由圖可看出在前 6 小時的 TiO₂ 光觸媒光照階段，對 TMAH 的降解效果非常有限(平均去除率約為 6.9%)，接著進入 photo/persulfate 反應階段，在反應時間點為 6 到 7 小時的時候，TMAH 幾乎沒有降解，反而在試劑濃度為 0.075 M 時，TMAH 濃度還有些許升高的現象。根據文獻指出，過硫酸鹽搭配亞鐵離子能夠將已被活性碳吸附住的污染物進行脫附作用(Liang et al., 2009)。因此推測此現象發生之原因為在 TiO₂ 光觸媒光照階段，會有部分的 TMAH 被 TiO₂ 吸附，而當反應進入 photo/persulfate 階段後，過硫酸根自由基會將被 TiO₂ 吸附的 TMAH 脫附出來，導致反應第 7 個小時，TMAH 濃度下降趨勢不明顯甚至有些許上升的情況發生。

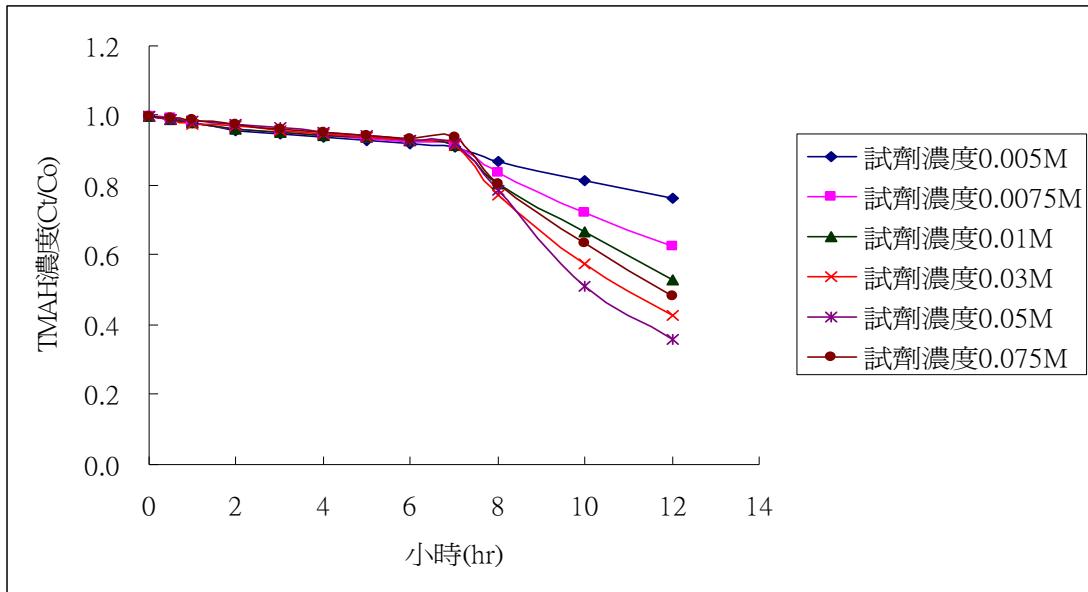


圖 5：批次式 TiO₂ 光觸媒光照(6 個小時)再經由 photo/persulfate 程序反應(6 個小時)降解 TMAH 之濃度(溶劑：去離子水)

另外再比較圖 4 和圖 5 的 TiO₂ 光觸媒光照反應階段，可發現含有 persulfate 試劑的 TMAH 溶液進行 TiO₂ 光觸媒光照反應，其降解效果比只用 TiO₂ 光觸媒光照的效果來的明顯。而圖 6 則為批次式 photo/persulfate 反應(前 6 個小時)再經由 TiO₂ 光觸媒(後 6 個小時)降解溶劑為甲醇的 TMAH 之降解曲線。從圖可知當溶劑為甲醇時，其 TMAH 降解效果並無隨著試劑濃度的增加而有明顯的差異。例如試劑濃度為 0.005 M 和 0.05 M 相互比較，前者去除率約為 36%，後者則為 58%。若再將試劑濃度提升至 0.075 M，其降解率約為 56%，其效果並沒有比試劑濃度 0.05 M 佳，推測其原因有二：(1) 由於甲醇對無水硫酸亞鐵和過硫酸鈉之溶解性有限，因此雖然試劑濃度提高，卻無法完全溶解於甲醇溶液中，而有未溶解之顆粒沉澱於溶液裡，影響原有的降解速率；(2) 當試劑濃度提高後，會產生大量橘紅色之硫酸鐵沉澱物，且沉澱於溶液中的試劑顆粒亦會生成硫酸鐵，而形成遮蔽效應，降低光照效果。

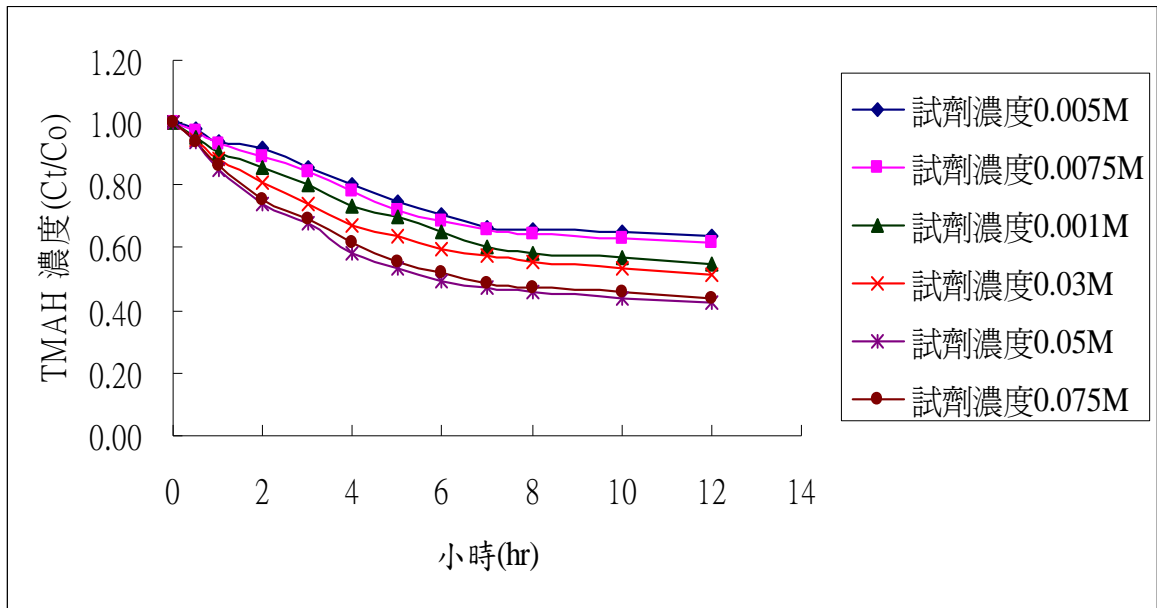


圖 6：批次式 photo/persulfate 反應(6 個小時)再經由 TiO₂ 光觸媒(6 個小時)降解 TMAH 之濃度(溶劑：甲醇)

3.5 批次式反應降解 TMAH 之生物毒性及 pH：

由上述之研究結果可知，先經由 photo/persulfate 反應再進行 TiO₂ 光觸媒光照反應之批次式處理效果較佳，因此以此方法來進行不同降解時間 TMAH 的 pH 試驗，以及以最佳處理的試劑濃度 0.05 M 來進行生物毒性分析。圖 7 為 TMAH 經批次式降解處理後之生物毒性曲線，由圖可知，在反應時間 4 小時後，生物毒性有開始降低的趨勢，直至反應時間終止，生物毒性從 99.99% 降至 5.78% (毒性降低效果達 94.2%)。而 TMAH 的毒性危害主要來自於 TMA⁺ (四甲基銨陽離子) 其特性為類毒螺類神經毒素，此種毒素會抑制呼吸肌肉群，造成呼吸肌肉停止，心跳減緩，嚴重者導致腦部缺氧死亡。由於 photo/persulfate 使用催化劑為過硫酸鹽，其經 UV 光照及亞鐵離子反應所產生的硫酸根自由基(SO₄^{-·})能加速 TMA⁺ 去甲基化作用(Kim and Choi, 2002)，當 TMA⁺ 依序降解成三、二、一甲基銨之後其毒性會降低，也因此 TMAH 之生物毒性會伴隨著經降解後的 TMAH 濃度下降而降低。

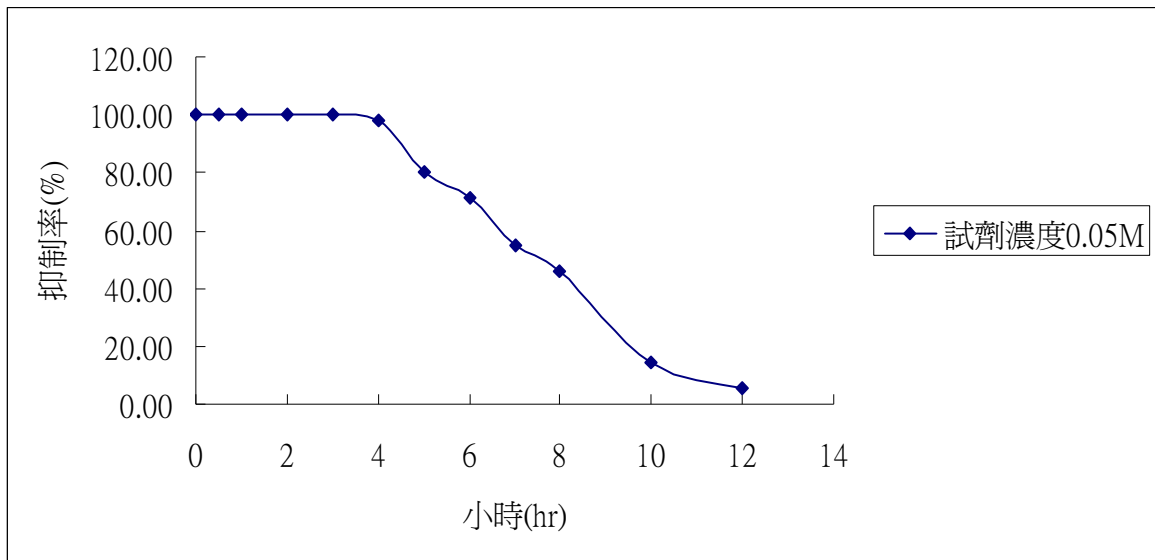


圖 7: 批次式 photo/persulfate 程序(6 個小時)再經由 TiO_2 光觸媒(6 個小時)最佳處理條件降解 TMAH 之生物毒性變化

圖 8 是同上述相同之批次式處理條件降解 TMAH 之 pH 值，首先在試驗前先量測 TMAH(25%)之 pH 值，其溶液 pH 值大於 13，再從 TMAH 的分子式 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 可知 TMAH 在溶液中可解離為 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 以及 OH^- ，從具有 OH^- 的情況下也可以判斷 TMAH 為強鹼性物質。本實驗所配製 TMAH 之初始濃度為 1000 mg/L，其 pH 值在 11.70 左右，在經由批次式方法降解 12 小時後，試劑濃度 0.05 M 的最佳處理條件中，TMAH 溶液的 pH 值從 11.68 降至 6.56。有研究文獻顯示，當 TMAH 經過 Fenton 氧化試劑的降解，會有去甲基化的反應產生，並形成最終產物 NO_2^- 及 NO_3^- (Kim and Choi, 2002)，而硝酸根離子及亞硝酸根離子在溶液中會形成硝酸，降低溶液中的 pH 值，由此可知 photo/persulfate 降解 TMAH 會伴隨著其溶液 pH 值降低之現象發生。然而當添加的試劑濃度達 0.075 M 時，由圖 7 可發現在反應時間 4 小時前，pH 值有明顯降低的現象，從原來的強鹼 11.66 降至強酸 3.22，接著 pH 值下降的趨勢漸緩，在反應時間 5~12 小時，其 pH 值大約在 2~3 左右。之所以會有此現象發生，推測其因為試劑中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及 Fe_2SO_4 在反應時會產生 SO_4^{2-} (如反應式 6~10 所示)，當試劑濃度愈高，所產生 SO_4^{2-} 的濃度愈高，因此高濃度的試劑添加至 TMAH 溶液中， SO_4^{2-} 導致 pH 下降的效果會比降解 TMAH 所形成之 NO_2^- 及 NO_3^- 來的明顯。

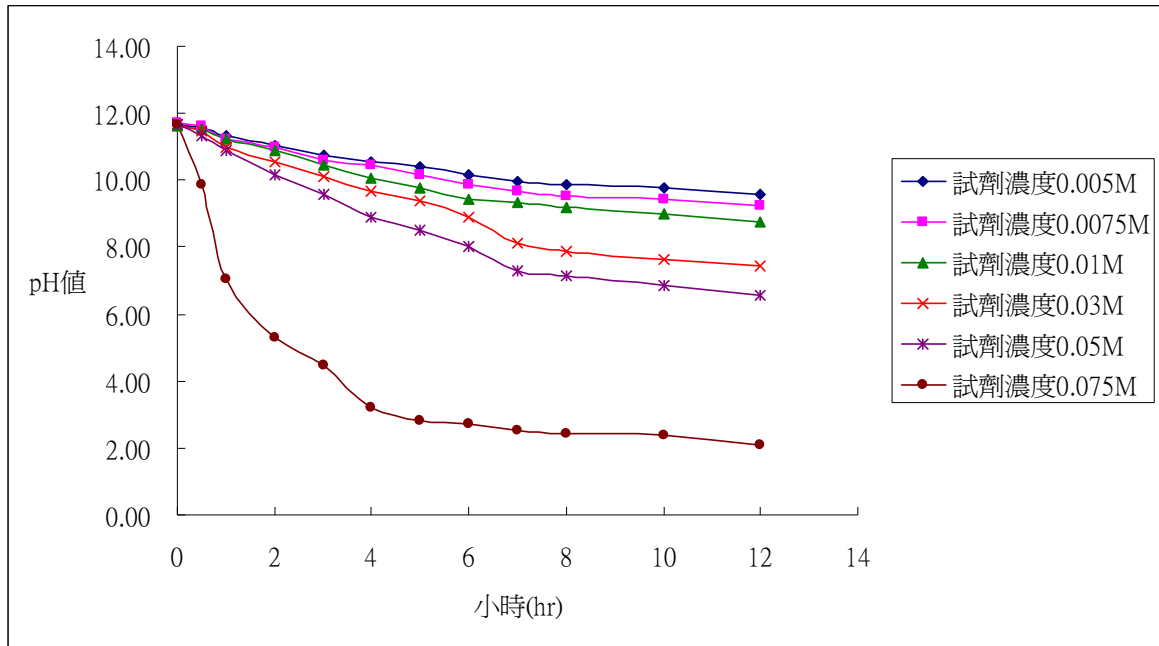


圖 8：批次式 photo/persulfate 反應(6 個小時)再經由 TiO_2 光觸媒(6 個小時)降解 TMAH 之 pH (溶劑：去離子水)

3.6 批次式反應降解 TMAH 之 TOC：

此試驗以批次式 photo/persulfate 程序(6 個小時)再經由 TiO_2 光觸媒(6 個小時)光照降解 TMAH 水溶液，再分析其 TOC 濃度。由圖 9 可知當試劑濃度愈高，其 TOC 之去除效率隨之增加，但低試劑濃度(0.005 ~ 0.01 M)與高試劑濃度(0.03 ~ 0.075 M)於反應時間 1 小時內，TOC 的去除效果並無明顯之差異，而反應時間 1 小時後，不同濃度的試劑其去除效率則有明顯的不同。本實驗之結果亦呈現試劑濃度愈高，TOC 去除之效果愈好，但在試劑濃度 0.03 M、0.05 M 與 0.075M 條件下，TOC 去除率分別為 75.13 %、81.77 % 及 78.76 %；其中試劑濃度 0.03 M 與 0.075 M 這兩者的差異較其他試劑濃度來得小，因此當試劑濃度持續提高(0.03 ~ 0.075 M)，對 TOC 的去除率則無顯著之影響。

另外將試劑濃度 0.03 M、0.05 M 與 0.075M 於反應時間終止後(12 小時)的 TOC 濃度與 TMAH 濃度相互比較、探討，其結果如表 3 所示。從表可知反應結束後，TMAH 於試劑濃度 0.05 M 條件下，其濃度僅剩 9 mg/L，而 TOC 濃度卻高達 109 mg/L，其原因可能為 TMAH 於降解過程中被 $\text{SO}_4^- \cdot$ 及 $\text{HO} \cdot$ 分解成其他中間產物，導致 TMAH 濃度下降(如圖 4 所示)，而 TOC 濃度則需礦化作用形成最終產物後才會降低。試劑濃度 0.03 M 之 TMAH 濃度為 179 mg/L，較試劑濃

度 0.075 M (TMAH 濃度為 268 mg/L) 低許多，但兩者之 TOC 去除率以試劑濃度 0.075 M 較佳，推測原因為試劑濃度 0.075 M 雖然受硫酸鐵沉澱物影響，導致遮蔽效應產生，降低 TMAH 濃度之去除效率，不過極有可能為添加高濃度試劑的情況下，其對於 TMAH 降解時之副產物或中間產物有較快的反應動力，導致礦化作用之反應較為完整。

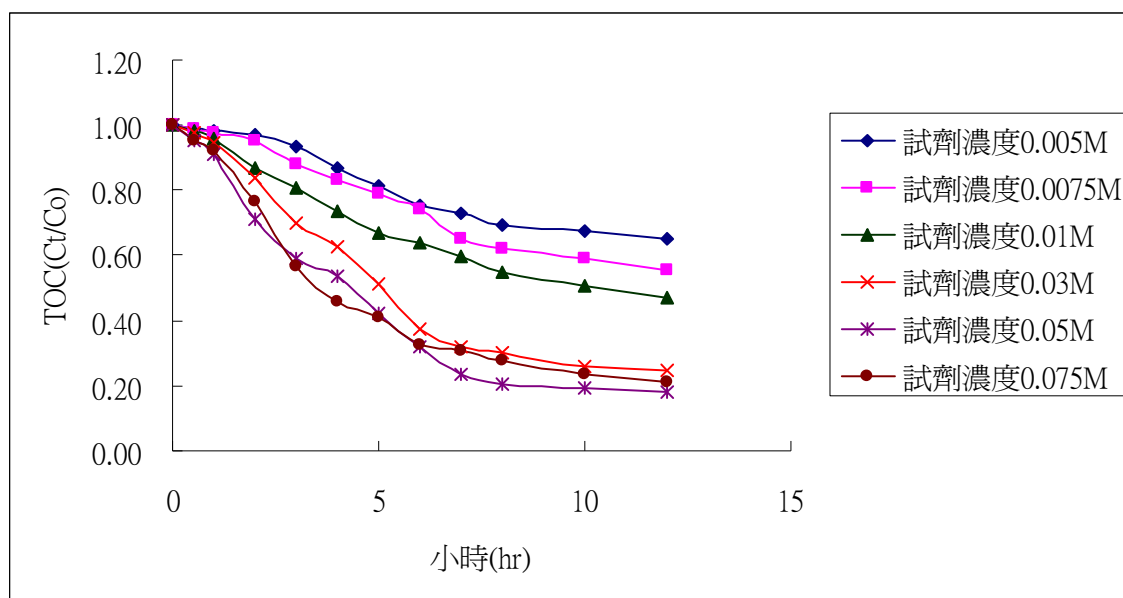


圖 9：TMAH 水溶液於批次式 photo/persulfate 程序(6 個小時)再經由 TiO₂ 光觸媒 (6 個小時)光照降解之 TOC

表 3 TMAH 於三種試劑濃度批次式反應 12 小時後之濃度與 TOC

試劑濃度	0.03 M	0.05 M	0.075 M
TMAH 之濃度 (mg/L)/(%)	179 / 82.1	9 / 99.1	268 / 73.1
TMAH 之 TOC (mg/L)/(%)	149 / 75.1	109 / 81.8	127 / 78.8

註：% 為反應 12 小時後之去除率

四、結論

本研究藉由 photo/persulfate 搭配 TiO₂ 光觸媒進行批次式反應來降解 1000

mg/L 之 TMAH，從實驗結果可知先使用 photo/persulfate 反應再經由 TiO₂ 光觸媒處理的效果較為顯著。這也說明了若單純只利用 TiO₂ 光觸媒進行光照降解反應，其降解速率很慢，故需搭配 photo/persulfate 程序來提高降解速率。另外藉由批次式試驗找出了最佳處理條件的試劑濃度為 0.05 M，但若再提高試劑濃度，則降解效果會因為反應生成大量的沉澱物(硫酸鐵)產生遮蔽效應，而使去除效率變差。

從批次式反應中，TMAH 的 pH 值會隨著 TMAH 濃度的下降而降低，但當添加之試劑濃度過高時，其試劑本身會生成過多的 SO₄⁻，使得 TMAH 溶液 pH 會從強鹼迅速變成強酸。另外 TMAH 在降解過程中能夠讓主要毒性來源的 TMA⁺ 進行去甲基化作用，使得 TMAH 的生物毒性降低。TMAH 的 TOC 濃度也會因降解過程中的礦化作用而降低。

五、結果與討論

從本研究實驗結果可得以下之結論：

1. GC-NPD 之方法偵測極限濃度較 IC 差，但對於高濃度之 TMAH 溶液測定 GC-NPD 則比 IC 有較佳之再現性。
2. photo/persulfate 處理程序對 TMAH 去除率較 TiO₂ 光觸媒光照反應佳。
3. 不論批次式或循環式 photo/persulfate 程序搭配 TiO₂ 光觸媒光照反應 TMAH 溶液，當添加之試劑濃度為 0.05 M 時，有最佳之去除效率。
4. photo/persulfate 程序與 TiO₂ 光觸媒光照反應於 TMAH 水溶液，其有較好的去除效率。
5. 當試劑濃度低於 0.05 M (包含 0.05 M) 時，photo/persulfate 程序與 TiO₂ 光觸媒光照反應降解 TMAH，均會隨著溶液 pH 之下降。
6. 由於 TMAH 經 photo/persulfate 程序及 TiO₂ 光觸媒光照反應過程中，產生去甲基化作用，導致生物毒性降低，而其中 photo/persulfate 程序之毒性降低效果較 TiO₂ 光觸媒光照佳；最佳反應條件仍為試劑濃度 0.05 M。
7. 降解 TMAH 過程中隨著礦化作用的發生，而試劑濃度 0.05 M 對 TOC 有最佳

之去除效果；若再提高試劑濃度，雖然其對於 TMAH 濃度去除率變差，但對於 TMAH 降解時之副產物或中間產物有較快的反應動力，使礦化作用反應較為完整。

六、參考文獻

台南縣政府網站，http://www.tainan.gov.tw/Upload/News/AttachFile/11602_633144932731093750.pdf。

吳梅芳 (2006)，貴金屬提高二氧化鈦對五氯酚於可見光吸收之研究，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文。

吳政龍、林宏榮、郭浩然、蘇世斌，2004，氫氧化四甲基銨(TMAH)中毒，中華職業醫學雜誌，第 14 期，第 67-76 頁。

物質安全資料表網站，氫氧化四甲銨，

<http://www.ccp.com.tw/MSDSnew.nsf/0/BE24B675D76596F74825745C00060D0A?OpenDocument>

郭詠琪、楊琇瑩、徐靜怡、黃盟舜、楊翠容、葉昇達 (2008)，光觸媒陶瓷濾材去除水中氫氧化四甲銨及 4-氯酚之淨化參數最佳化比較研究，工業污染防治期刊，第106期，第41-57頁。

蘇世斌，2007，氫氧化四甲基銨危害與預防，奇美醫院附設台南科學園區聯合診所，台南。

Fenton, H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*. 54, 309-319.

International Technology and Regulatory Cooperation (ITRC, 2005). *Technical and Regulatory Guidance for In-Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. 2nd. ed., <http://www.itrcwed.org/>

Kelly K.L., Marley, M.C., Sperry, K.L. (2002) In-Situ Chemical Oxidation on MTBE. *Proceedings of Joint CSCE/EWRI of ASCE International Conference on Environmental Engineering*. July, 21-24.

Kim S.H., Choi W.Y. (2002) Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}$ + $(0 \leq n \leq 4)$ in TiO_2 Suspension : The Role of OH Radicals. *Environmental Science & Technology* 36, 2019-2025.

Liang C.J., Lin Y.T., Shin W.H. (2009) Persulfate regeneration of trichloroethylene

- spent activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 187-192.
- Oh S.Y., Kim H.W., Park J.M., Park H.S., Yoon C. (2009) Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 346-351.
- Shikida W., Chaisirikul S. (1999) Comparison of anisotropic etching properties between KOH and TMAH solutions. *Micro Electro Mechanical Systems*. 99, 315-320.