

東海大學
環境科學與工程研究所
碩士論文

Department of Environmental Science and Engineering
Thesis of Master Degree

結合微米氣泡與超音波聲化學技術降解水中新興污染物
布洛芬之研究

Microbubble-Assisted Sonochemical Degradation of
Ibuprofen in Water

指導教授：宋孟浩 博士

研究生：陳慶錡

中華民國一〇四年二月

February 2015

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系陳慶錡君所提之論文

題目：結合微米氣泡與超音波聲化學技術降解水中新興污染物布洛芬之研究

Microbubble-Assisted Sonochemical Degradation of Ibuprofen
in Water

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：李孟浩 (簽章)

104年1月19日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班陳慶錡君所提之論文

題目：結合微米氣泡與超音波聲化學技術降解水中新興污染物布洛芬之研究

Microbubble-Assisted Sonochemical Degradation of Ibuprofen in Water

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 范煥榮 (簽章)

委員

李子浩

萬文強

陳谷凱

中華民國 104 年 1 月 19 日

致謝

從大學至今求學一路，在最後這兩年半的碩士生活，有家人、老師、同學及朋友和學長姐及學弟妹等諸多貴人的支持提點下，再加上口試委員范煥榮老師、萬孟璋老師以及陳谷汎老師給與寶貴的意見，讓我順利完成今天這份論文及碩士學位，慶錡由衷感謝。回首三年半前，蒙受宋老師和學長姐的幫助與介紹，得以參與實驗室專題，以及加入五年一貫的學習，這也影響我的學習方式、和處事方法。而這段過程也有幸能參與中科模組課程的計畫，學習對於事物的安排與規劃，更在碩士生涯中達成人生階段中，第一次透過參與國際研討會探訪國外的經歷，更在其間得到不少研究上的意見交換和簡單的文化交流。

我相信碩士生活絕對是我截至目前的求學經歷中，最豐富也學習到最多一刻。而今天能夠順利完成學業邁向下一個階段，要感謝許許多多的貴人相助，來自環微、環管、水質、界分、空污、固廢的同學、學長姐、學弟妹們(謝謝你們，在實驗上以及各方面的協助與精神支持)，研究中的協力廠商(威愷超音波、現代超音波、BRANSON 徐 sir、SHIMAZU 施 sir、建宏 黃 sir、全雅饒 sir 等諸君。感謝各位不厭其煩的給予我們在實務經驗以及配合實驗需求與解說!)，也感謝系上諸位老師給予的教悔與建議，及系辦的各位給予多方的協助，慶錡謹記在心。

以下特別感謝，從大學一路至研究所，一路支持與教誨不倦的宋老師，

讓慶錡受益良多也更了解自己的能力和弱點。同為土壤實驗室的學長姐們，穎彰學長、宗憲學長、啟詮學長、沂侯學長、皓瑜學姐，感謝各位過去的包容與指點，從事務的指導到處事態度，更給與多方的建議，在此誠摯的說聲：不好意思，謝謝你們，祝福你們工作順心！在同一個辦公室內的學弟妹們：德瑋、家齊、鈺琮、文翰、睿哲、瀨儀、宴琳，同樣謝謝各位的包容與提醒，讓我避免很多麻煩，看到你們認真努力的樣子，也提醒我要更積極努力！祝福你們實驗順利、論文時時有靈感，但永遠記得研究健康要兼顧喔！

摯友伯彥、則儒，大學一路至今有你們亦師亦友的陪伴，是我的榮幸，
We don't need words but you know what I mean！新竹的老朋友們
Thomas、小黑、偉豪，雖然工作總讓日程錯開，但有你們的鼓勵，讓我不斷向前！摯友 Lucy 有妳的督促和進度分享，也隨時提醒我必需加緊腳步，在不落人後的同時也莫忘初衷！小巴，在研究所的最後一年，很高興能遇見妳，在不斷督促與多方的幫助及提醒下，面對一次次的困難與 trouble，謝謝有妳，讓我在研究所生活的最後更積極面對事情！最後，感謝我永遠的後盾與支持力量的來源，爸爸、媽媽、妹妹，我沒有更多的話可以表達你們對於家所付出的一切，謝謝你們，讓你們擔心也久等了，我回來了。

陳慶錡 謹致 於

東海大學環境科學與工程學系

中華民國一零四年二月

摘要

本研究將超音波作為降解及催化的媒介，而影響超音波聲化學效率的條件包含反應器型式與其頻率、功率的選擇，以及反應水體之 pH 值與水中溶解氣體等變數。為達到無使用水處理藥劑的綠色化學目標，本研究嘗試以超音波結合同屬物化處理的微米氣泡，來提升對於水中低濃度新興污染物降解效果，因此本研究採用了三種不同形式之反應器(P、SF、FTF)，使用五種不同頻率(20、40、130、140、300)，並個別進行 pH 值 3、5、7 的反應器特性測試，並進行 5 mg/L 之布洛芬進行降解。並探討使用不同氣體(He、O₂、N₂、Air)產生之微米氣泡結合超音波反應器降解布洛芬效果的影響。並在研究中得知，在超音波聲化學測試以及布洛芬降解，皆在 pH=3 有較佳的效果，其中以 FTF-140 kHz 反應器有最穩定且最佳的反應效果，且在結合 He、O₂、N₂ 及 Air 之微米氣泡降解 5mg/L 之布洛芬分別有：52%、79%、37%、52%之去除率。而在中性 pH =7 的條件下，單獨使用超音波或單獨使用微米氣泡均無法有效的去除布洛芬，但在研究中發現當使用空氣微米器泡結合超音波時，較僅使用超音波、僅使用微米氣泡時增加 40%的降解效果。

關鍵字：超音波、微米氣泡、超音波聲化學、新興污染物

Abstract

In this study, ultrasound is employed to initiate chemical reactions in the abatement of organic contaminants in water. Factors affecting the sonochemical efficiency such as the reactor type, ultrasonic frequency, acoustic power, pH, and microbubbles were examined. The main objective of this study is to understand the effects of microbubbles in the enhancement of sonochemical degradation efficiency. The target compound selected for this study is Ibuprofen, an emerging contaminant frequently found in Taiwan's wastewater effluents. In experiments, three different types of reactors, including probe (P), single-face (SF), and face-to-face (FTF), were used. Also, five different frequencies were tested, including 20 kHz, 40 kHz, 130 kHz, 140 kHz, and 300 kHz. In experiments combining microbubbles with ultrasound, four different types of gases were selected, including He, N₂, O₂, and air. The above different experimental conditions were tested against the degradation of both iodide and Ibuprofen. From the results, it is concluded that the FTF-140 kHz reactor is most efficient in generating hydroxyl radical, and has a 79% removal of Ibuprofen in water when combined with O₂ microbubble at pH 3. When the pH value increases to 7, the degradation efficiencies all decrease regardless of the reactor types or frequencies. In addition, it was found that the process that combines air microbubble and ultrasound can increase about 40% of degradation efficiency.

Keywords : ultrasound, sonochemistry, microbubble, emerging contaminant

目錄

| | |
|-----------------------|-----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 目錄..... | III |
| 第一章 前言..... | 1 |
| 1-1 研究緣起..... | 1 |
| 1-2 研究目的..... | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 Ibuprofen 簡介..... | 3 |
| 2-2 超音波介紹..... | 5 |
| 2-3 微米氣泡介紹..... | 13 |
| 2-4 超音波結合微米氣泡..... | 14 |
| 第三章 材料與方法..... | 17 |
| 3-1 實驗架構..... | 17 |
| 3-2 實驗藥品配製..... | 18 |
| 3-3 實驗方法..... | 22 |
| 第四章 結果與討論..... | 29 |
| 4-1 超音波碘化鉀氧化測試..... | 29 |
| 4-2 布洛芬降解試驗..... | 45 |

| | |
|----------------------------|----|
| 4-3 溫度對超音波聲化學降解布洛芬的影響..... | 59 |
| 4-4 布洛芬降解質譜分析試驗..... | 62 |
| 第五章 結論..... | 68 |
| 參考文獻..... | 70 |



圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2-1 Ibuprofen 結構圖..... | 3 |
| 圖 2-2 Ibuprofen 在人體中主要代謝途徑..... | 4 |
| 圖 2-3 熱點理論結構模型..... | 8 |
| 圖 2-4 不同超音波頻率對 I_3^- 產生量比較圖..... | 10 |
| 圖 2-5 向反應槽以不同方式發散微米氣泡示意圖..... | 15 |
| 圖 3-1 研究流程圖..... | 23 |
| 圖 3-2 反應槽形式說明..... | 24 |
| 圖 3-3 實驗示意圖..... | 25 |
| 圖 4-1 使用不同形式之超音波反應器在 pH 3 條件下進行碘化鉀氧化 實驗結果..... | 32 |
| 圖 4-2 使用不同形式之超音波反應器在 pH 5 條件下進行碘化鉀氧化 實驗結果..... | 33 |
| 圖 4-3 使用不同形式之超音波反應器在 pH 7 條件下進行碘化鉀氧化 實驗結果..... | 35 |
| 圖 4-4 不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 3 下進行碘 化鉀氧化實驗結果..... | 37 |
| 圖 4-5 使用不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 5 條件 下進行碘化鉀氧化實驗結果..... | 38 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-6 使用不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 7 條件 下進行碘化鉀氧化實驗結果..... | 39 |
| 圖 4-7 使用不同氣體之微米氣泡結合超音波在 pH 3 下進行碘化鉀氧 化實驗結果 | 40 |
| 圖 4-8 不同超音波反應器在 pH 3 條件下之聲化學效率圖..... | 42 |
| 圖 4-9 FTF-140 kHz 超音波在 pH 3 條件下結合不同氣體微米氣泡之 聲化學效率圖..... | 43 |
| 圖 4-10 與文獻比較不同頻率超音波之聲化學效率比較圖。 | 44 |
| 圖 4-11 使用不同形式之超音波反應器在 pH 3 條件下進行布洛芬降 解實驗結果。 | 46 |
| 圖 4-12 使用不同形式之超音波反應器在 pH 5 條件下進行布洛芬降 解實驗結果 | 47 |
| 圖 4-13 使用不同形式之超音波反應器在 pH 7 條件下進行布洛芬降 解試驗實驗結果 | 48 |
| 圖 4-14 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 3 條件下降解布洛 芬實驗結果 | 49 |
| 圖 4-15 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 5 條件下降解布洛 芬實驗結果 | 50 |
| 圖 4-16 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 7 條件下降解布洛 | |

| | |
|---|----|
| 芬實驗結果 | 51 |
| 圖 4-17 以不同氣體微米氣泡結合 140 kHz 超音波在 pH 3 時降解布 洛芬之實驗結果 | 53 |
| 圖 4-18 在 pH 3 下添加不同量之微米氣泡水溶液結合超音波降解布洛 芬實驗結果。 | 55 |
| 圖 4-19 使用 H ₂ O ₂ 結合超音波在 pH 3 下降解布洛芬實驗結果。 | 56 |
| 圖 4-20 使用 H ₂ O ₂ 結合超音波在 pH 5 下降解布洛芬實驗結果 | 57 |
| 圖 4-21 使用 H ₂ O ₂ 結合超音波在 pH 7 下降解布洛芬實驗結果 | 58 |
| 圖 4-22 單獨以不同超音波反應器在 pH=3 時降解布洛芬效果及溫度 變化比較 | 60 |
| 圖 4-23 不同超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH=3 降解布洛芬效 果及溫度變化之比較..... | 61 |
| 圖 4-24 不同超音波反應器結合 H ₂ O ₂ 在 pH=3 降解布洛芬效果及溫 度變化之比較..... | 62 |
| 圖 33 圖 4-25 5ppm IBU 標準品之質譜圖。 | 64 |
| 圖 34 圖 4-26 以 US+MB(Air)降解 IBU 在分析時間 10.8min 之質譜 圖。 | 64 |
| 圖 4-27 5ppm Ibuprofen 標準品在分析時間 10.8min 之背景質譜 圖。 | 64 |

圖 4-28 以 US+MB(Air)降解 IBU 在分析時間 23.6min 之質譜圖。 . 65

圖 4-29 以 US+MB(Air)降解 IBU 樣本與 IBU 標準品中質荷比

m/z=191 之分布圖。 65

圖 4-30 本研究以 US+MB 進行布洛芬之降解路徑圖 67



表目錄

| | |
|--|----|
| 表 3-1 液相層析儀搭配紫外線偵測器(HPLC/UV) 之操作條件 | 21 |
| 表 3-3 KI 與布洛芬水溶液降解實驗裝置與條件 | 26 |
| 表 3-4 微米氣泡添加量對降解布洛芬影響實驗裝置與條件 | 27 |
| 表 3-5 H ₂ O ₂ 添加量對降解布洛芬影響實驗裝置與條件 | 28 |
| 表 3-5 UPLC 分析條件示意表..... | 30 |



第一章 前言

1-1 研究緣起

在世界人口持續增加以及氣候變遷之雙重影響下，廢水已經成為未來水資源之重要來源之一，因此水再生利用(water reclamation)將是未來水資源利用的新趨勢。而伴隨工業及社會文明的進步下，水中的污染物也隨之演變，近代所關注之新興污染物(Emerging Contaminants, ECs)，意指新認定或未認定，未受法律規範，但可能會對人體或生態造成危害之物質。而 ECs 種類眾多，如藥物或個人保健用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)、內分泌干擾物(Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)、工業用化學物質(如塑化劑 DEHP 和阻燃劑 PBDE)等，均屬新興污染物(林正芳，2008)。由於科技的進步，各種化合物(個人保健藥品、化學藥劑)的使用量也隨之增加。因過度使用及不完善或推廣不足的回收制度，而造成化合物透過各種管道排放到自然環境中。而傳統的都市污水廠難以有效的完全去除新興污染物，其存在生水中，可能會造成對生物或環境的傷害。而為去除水中之微量 ECs，本研究選擇利用超音波結合微米氣泡之高級氧化技術，此方法欲以微米氣泡作為取代傳統高級氧化的氧化劑，來增加超音波聲化學氧化的效果，是一不添加水處理藥劑之綠色化學技術。

1-2 研究目的

本研究透過結合微米氣泡與超音波，來降解水中的新興污染物布洛芬，並探討其降解效果。而此過程中分為數階段的目的如下：

1. 探討不同形式與頻率的超音波反應器，在不同的 pH 值條件下之聲化學效率，並討論 US 結合不同氣體(He、N₂、O₂、Air)微米氣泡時的自由基產生之效率。

2. 探討不同形式與頻率的超音波反應器，及 pH 值對新興污染物 IBU 之降解效果的影響，並探討結合不同氣體(He、N₂、O₂、Air)微米氣泡下的超音波反應器對布洛芬降解效果的影響。

3. 透過液相層析質譜儀，將經結合微米氣泡與超音波反應器降解後之布洛芬樣本進行分析，用以探討降解後樣本之副產物分布情形。

第二章 文獻回顧

2-1 Ibuprofen 簡介

Ibuprofen(異丁苯丙酸)(IBU)譯名布洛芬，又名普羅芬、異丁洛芬，IUPAC命名為 (RS)-2-(4-(2-methylpropyl)phenyl) propanoic acid，化學式為 $C_{13}H_{18}O_2$ ，分子量為 206.28 g/mol，pKa 為 4.91，結構圖如圖 2-1 所示。Ibuprofen 屬一種非類固醇消炎藥 (Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs)，由於具有解熱、消炎和鎮痛的功能，其主要用途作為舒緩疼痛、類風溼性關節炎、發燒。而在國內污水廠檢出濃度則介於 625-17400 ng/L 之間(林郁真等人, 2008)。

圖 2-2 為 Ibuprofen 在人體中主要的氧化代謝途徑。Ibuprofen 在經過人體吸收代謝後，主要產物為 carboxy-ibuprofen、hydroxy-ibuprofen 和 carboxy-hydratropic acid(carboxy-HA)，而這些代謝產物也隨同未被處理的 Ibuprofen 在污水中被檢出 (Buser et al., 1999)。

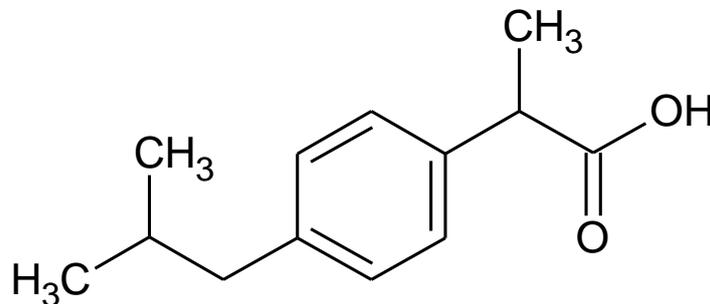


圖 2-1 Ibuprofen 結構圖

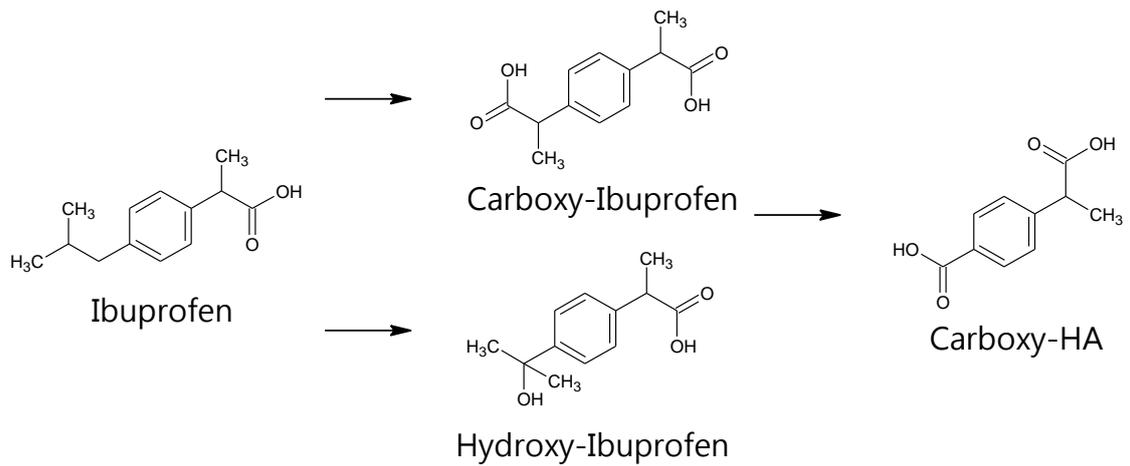


圖 2-2 Ibuprofen 在人體中主要代謝途徑(Buser et al., 1999)

布洛芬在水中的溶解度會因水溶液的酸鹼度不同而有所差異，在 $\text{pH}=1.4$ 時其飽和濃度為 36 mg/L ，在 $\text{pH}=7.4$ 時則為 6140 mg/L (林，2005)，因此在進行不同 pH 值的實驗時，要避免超過飽和濃度，造成藥品未溶解的問題。在傳統污水廠通常以活性污泥池來處理類似之有機新興污染物，但是生物處理並無法確保各物種降解副產物之去除，而利用高級氧化程序則可確保反應的完全。

2-2 超音波介紹

2-2.1 超音波聲化學簡介及原理

超音波聲化學(Sonochemistry)技術是近代被廣泛應用的技術，超音波依照不同的形式、頻率被廣泛的應用在化學、生物工程、環境工程、工業用製程等用途。其應用內容包含化學催化反應、或用於生物的細胞破碎、污泥去水、超音波塑料熔接、表面清洗等技術。而近年在環工上之應用則透過聲化學反應降解水中的污染物，以作為無化學試劑水處理法去除水中微量新興污染物質之技術，其優點在於減少使用水處理藥劑的用量，降低藥劑造成的二次污染問題，並節省處理成本。超音波反應器依其的特性主要可分為兩種形式，其一係透過超音波提供的能量改變或破壞污染物的化學結構，二為藉由聲化學反應產生自由基來降解污染物。在常見超音波形式依照其換能器(Transducer)可分為兩種，其一為常用於較低頻率的朗氏螺栓繃緊式超音波產生器 BLT(Bolt-clamped Langevin Transducer)，其二為用於較高頻率的壓電陶瓷式超音波產生器 PZT (Piezoelectric Transducers)，兩者皆透過壓電材料受到正逆電壓效應產生 Electrostriction Effect(電致伸縮效應)造成材料的型變，而根據使用的材料之電致伸縮係數來產生不同的型變來達到一定頻率的振幅。超音波之定義為頻率高於 16 kHz 之音波，意即超越人耳聽覺範圍之高頻聲波 (Y. G. Adewuyi , 2001) 。

當超音波在室溫條件下對水施以超過 $\frac{1}{3} \text{W/cm}^2$ 時會產生冷沸的現象 (cold boiling) , 即為空穴效應(Cavitation Effect) , 進而造成聲化學反應的發生 , 對於超音波聲化學機制的解釋方式 , 共有 4 種 : (1) 熱點理論(hot-spot theory) ; (2) 電場理論(electrical theory) ; (3) 等離子理論(plasma theory) ; (4) 超臨界理論(supercritical theory) 。而在環境整治上之應用 , 則常以熱點理論來進行聲化學反應的解釋 , 以下透過 20 kHz 之超音波為例 , 其所產生之穴蝕氣泡(Cavitation Microbubble)大小約介於 100-170 μm , 而由於受到超音波的能量 , 當氣泡崩解時 , 其內壓可接近 1000 atm , 而於氣泡的內核部分可產生近 5000K 的溫度。以一個氣泡為單位 , 可視為一個微反應器 , 下圖 2-3 以熱點理論結構模型說明反應發生的方式。如圖 2-3 所示 , 當穴蝕氣泡產生時 , 於氣泡內核 a 處因為其產生的真空 , 造成氣泡後續的崩解 , 崩解的同時會產生高溫以及高壓 , 在此環境下會促成水中溶解氣體、以及受冷沸作用的水氣轉化成自由基 , 而水體中原本的基質(污染物)也會同時與自由基產生反應 , 而在氣液交接面的 b 處 , 則同時進行熱反應以及氫氧自由基生成反應 , 而在氣泡周邊液體的 c 處 , 則利用在 a、b 兩處產生的氫氧自由基以及過氧化氫對基質進行反應(Serpone, et al., 1994 ; Ley, et al., 1989) 。

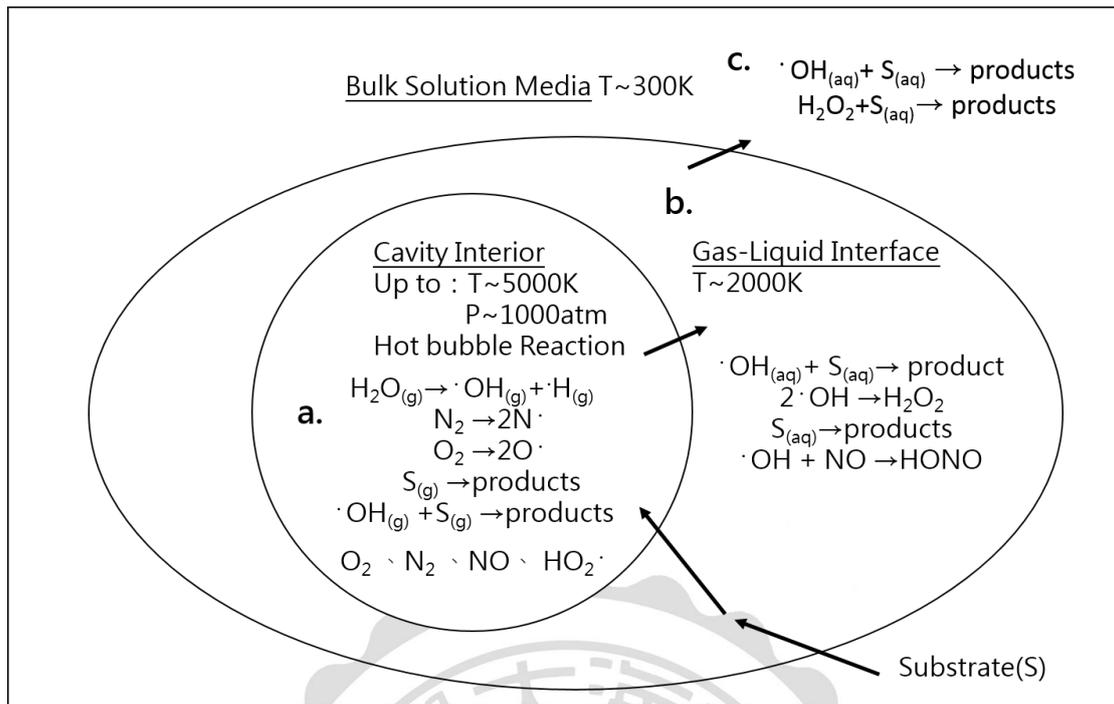


圖 2-3 熱點理論結構模型(Serpone, et al., 1994 ; Ley, et al., 1989)

在以超音波處理含有布洛芬水溶液的眾多方法中，其中 Mendez-Arriaga 等人(Mendez et al., 2008)於 2008 年使用 300 kHz 的超音波，在 80W 及酸性條件下(pH=3)對 21 mg/L 體積 300 ml 之布洛芬進行反應可達 95% 的去除率，Madhavan 等人也於 2010 年以超音波結合紫外光和 TiO_2 催化劑，在控溫 20°C 且弱酸條件下(pH = 5.65)對濃度 18.5-20 mg/L 體積 250 ml 之布洛芬進行反應可達 99% 之去除率(Madhavan et al., 2010)。

2-2.2 影響超音波聲化學之條件

由於超音波反應器會根據超音波的頻率、換能器形式，以及反應器整體的造型對反應器產生不同的共振效果，故須透過一通用的方式對各類型超音波聲化學反應器的自由基產生量進行測量，現今主要透過 Fricke Reaction(弗里克反應)和 KI Dosimetry(碘化鉀定量法)兩種方式。其中 Fricke reaction 之反應式為：



Fricke Reaction 使用 1 mM 之 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.4 M 的 H_2SO_4 、以及 1 mM NaCl，以此混合溶劑在超音波反應器中進行反應，並以分光光度計設定波長在 304 nm ($\epsilon = 2197 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$) 透過 Bear's Law 以吸光度偵測 Fe^{3+} 的濃度，作為氫氧自由基與 Fe^{2+} 反應量(Koda et al., 2003)。

而 KI Dosimetry 之反應式如下：



KI dosimetry 使用 0.1 M 之 KI 水溶液在超音波反應器中進行反應，並以分光光度計設定波長在 352 nm ($\epsilon = 26000 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$) 透過吸光度偵測 I_3^- 的濃

度，作為氫氧自由基與碘離子的反應量(Hamdaoui et al., 2010)。

而在相關研究中指出，超音波聲化學反應會受到溫度、體積、酸鹼度、超音波輸出功率以及反應物濃度等參數影響(Koda et al., 2003、Hamdaoui et al., 2010)。在 Koda 等人之研究中使用了 50~200 ml 的 KI 溶液，比較 500 kHz 超音波在 15 分鐘內產生的 I_3^- 濃度，並在考慮到實驗誤差的情況下，數據中顯示從體積 50-200 ml 之間，以 100 ml 的體積的 I_3^- 產生量最高，但彼此之間 I_3^- 產生量也接近一致。在此範圍內使用相同頻率與輸出功率時，反應體積對 I_3^- 的產生濃度是互不影響的。而在不同的頻率間的研究則透過計算單位功率下能夠產生的 I_3^- 濃度以 $(\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{W})$ 來表達反應器的自由基產生效果，圖 2-4 為 Koda 等人在不同超音波頻率下對 I_3^- 產生量比較圖表示 (Koda et al., 2003)。

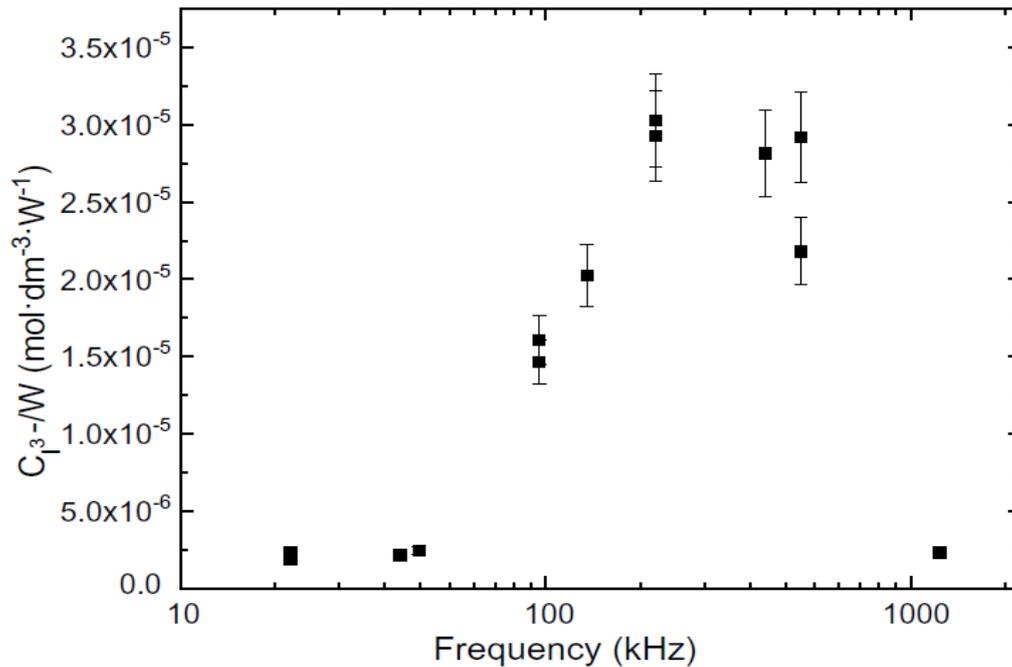


圖 2-4 不同超音波頻率對 I_3^- 產生量比較圖(Koda et al., 2003) (反應頻率 20-1200 kHz、反應體積 50 ml)

在圖中所示， I_3^- 產生量明顯受到頻率變化的影響，且在高於 100 kHz 明顯上升，在 200-500 kHz 間達到最高點，並在 1.2 MHz 處下降，具實驗推測應會於 300 kHz 處達到最高(Koda et al., 2003)。而針對不同的水溶液溫度，根據 Hamdaoui 等人的研究中，使用 300 kHz；輸出功率 60 W 之超音波，對體積 300 mL；濃度為 0.1 M 的 KI 並控制不同溫度在 25-55°C 下進行反應。該研究指出，當反應溫度由 25°C 上升至 55°C， I_3^- 生成量會下降至常溫的 80%。其原因據推論為溫度上升造成水中氣體溶解度改變，並使得空穴氣泡內水蒸氣壓的上升，造成空穴氣泡向內潰縮的阻力上升，使得向內潰縮時的能量銳減，進而降低氧化還原的效果(Hamdaoui et al., 2010)。而針對 KI 水溶液 pH 值的影響則透過 Iida 等人的研究中發現，當水溶液的 pH 值改變時，會影響

I_3^- 生成量。其研究以 300 kHz；輸出功率 60 W 之超音波，對體積 300 mL；濃度為 0.1 M 的 KI 並控溫在 25°C 下，設置 7 種 pH 值進行反應，分別為：pH 1、3、5、7、9、11、13，在研究中指出，在 pH= 1 時， I_3^- 產量明顯高於其他 pH 值下進行的反應，但生成量隨 pH 值上升大幅減少，而介於 pH= 7-11 之間則呈現略微下降的趨勢，至 pH= 13 強鹼的條件下，則達到更低的產量。根據上述結果，KI 氧化對於 pH 值變數有明顯的依存性， I_3^- 在低 pH 的情況下有較佳的生成量，可以得知 KI 氧化的測試須要在區間內比較，較能避免 pH 造成的誤差(Iida et al., 2005)。



2-2.3 超音波聲化學效率計算

根據上述研究指出，由於聲化學反應會受到多種條件的影響，為了探討不同的頻率所造成的影響，本研究綜合以上條件透過下述公式表達聲化學反應效率 sonochemistry efficiency(SE-value)

$$SE(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} / \text{J} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{CV}{Pt} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{Power}(W) = \left(\frac{dT}{dt}\right) c_p M \dots\dots\dots(8)$$

式(7)中的 C 可為 I_3^- 、 H_2O_2 、 Fe^{3+} 的濃度，並以 $C_M(\text{mole/L})$ 表示，V 則為反應的體積以公升(L)表示，P 則為對單位體積的介質施加的功率以式(8)表示，t 則為反應的時間以秒(sec)表示。(8)式中的dT為反應時間內溫度的變化量以 $^{\circ}\text{C}$ 表示，dt為整體的反應時間， c_p 為水的比熱值(4.2 J/g)，M 則為反應水體的質量以公克(g)表示(Koda et al., 2003 ; Hamdaoui et al., 2010)。

學者指出在計算 P(W)值時，在研究中使用熱電偶式溫度計，並置於反應水體一半深度處進行量測，具估計會有約 5%的誤差，而在小於 10%誤差內對於溫度上升的影響是很小的(Koda et al., 2003)。

2-3 微米氣泡介紹

微米氣泡在環境整治上，屬於較為新穎的應用技術，其產生的方式，可透泵浦、高壓氣體噴頭生成，微米氣泡的判別為直徑 $\leq 50 \mu\text{m}$ 的氣泡，相對直徑較大的氣泡，微米氣泡在水中的停留時間較長，不同於大氣泡會迅速的浮至水面破裂，其常會在水面下破裂。

當微米氣泡在水中破裂時所進行的反應，於 2007 年由 Takahashi 等人透過實驗證明(Takahashi et al., 2007)，破裂過程中會產生自由基，但微米氣泡不同於超音波氣泡有產生劇烈崩解的過程，無法造成前述的熱點理論來解釋空化效應，故在研究中透過另一角度來進行解釋，研究中推論，在一個電泳槽觀察微米氣泡，由於氣液交界面，氣泡會帶有表面電荷，氣泡會移向與之帶相反電荷的電極，於是透過偵測氣泡崩解時的電位差變化來判定下述現象的發生：當氣泡存在水中，氣泡周圍離子如 OH^- 、 H^+ 等，會受到氣液交界面靜電力的吸引而聚集，進而在交界面形成電雙層，當氣泡崩解的瞬間氣液交界面消失引起劇變，可能透過急遽的電位差變化，和周邊受電荷吸引的高密度離子反應而產生自由基。自由基的種類則可能隨水中溶解氣體和周邊離子的組成而有不同(Takahashi et al., 2007)。

而在使用微米氣泡降解布洛芬之研究上，實驗室過去也曾使用空氣微米氣泡在酸性條件下(pH 1-4 之間)對 20 mg/L 的 800 ml 布洛芬水溶液進行降解，並發現有 80-90% 的去除率(蔡，2013)。

2-4 超音波結合微米氣泡

根據前述超音波和微米氣泡的特性，可以得知兩者皆透過氣泡的崩解來產生自由基，故在 2006 年由 Tuziuti 等人進行結合超音波添加微米氣泡的研究(Tuziuti et al., 2006)中發現，超音波聲化學反應可以透過添加微米氣泡，用以增加氣泡崩解時產生自由基的數量，他們也同時比較氣泡進入超音波音場以水平或垂直的添加方式所造成的影響，並探討微米氣泡持續添加時，在反應槽中施以水流對聲化學反應造成的影響。

在 Tuziuti 等人的研究中，透過聲化學螢光偵測法 sonochemi-luminescence (SCL)以及碘化鉀氧化法來了解超音波反應器之特性以及添加微米氣泡所造成的影響，在文獻中所使用的 SCL 方法，由配製 2.5 mM 的 Na_2CO_3 置於反應器中，當 Na_2CO_3 與聲化學反應產生自由基反應時，會產生藍色螢光源，而螢光強度則透過一光電倍增管來進行偵測，而聲化學氣泡的散佈模式則透過數位相機來進行捕捉。而其研究中指出，進行在超音波聲場範圍直接添加，與非聲場範圍添加的比較可由圖 2-5 A.以及 2-5 B.表示。

圖 2-5 A.中將產生微米氣泡的霧化器置於反應槽中，並向槽壁的方向發散，此噴流方向可以使高密度的微米氣泡經槽壁反射散佈在槽中，在受到超音波聲場的作用可以促進 SCL 之強度，在該研究中有另外探討流速所造成的影響，已知在適當的攪拌或流速下，對反應槽造成水流使高密度的氣泡可以散佈在聲場中直接反應，可藉此增加反應的效果。該研究中比較單純使用超音波與兩種流速 262 ml/min 和 188 ml/min 時發現，在 188 ml/min 流速下得到較佳的 SCL 強度，約等於僅使用超音波反應效果的 4.3 倍 (Tuziuti et al., 2006)。

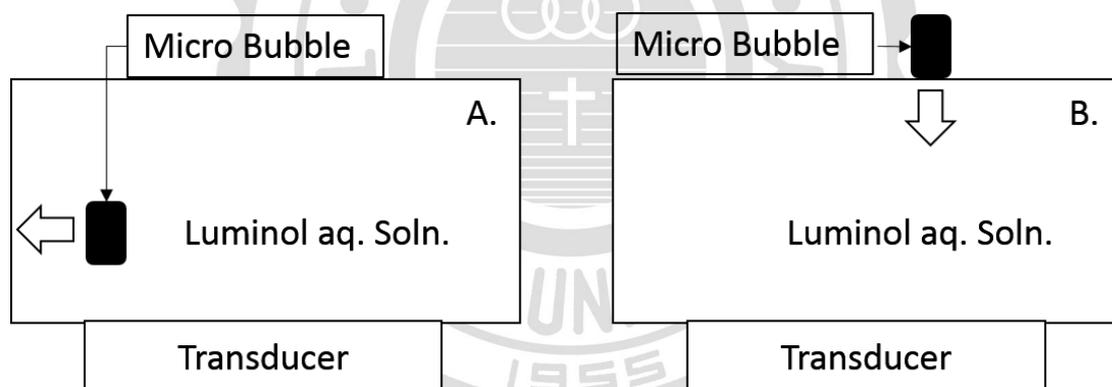


圖 2-5 向反應槽以不同方式發散微米氣泡示意圖

在圖 2-5 B. 此實驗描述在聲場上方水面添加微米氣泡，實驗中歸納出在 0-20 分鐘的期間，低強度的 SCL 數值有快速上升的趨勢，但後續只維持一定的程度，甚至無法達到只使用超音波的 SCL 數值強度。此現象表示，當高密度的微米氣泡穿過水面的摩擦時，會因為氣泡間的運動聚合成大氣泡，而大氣泡的形成會造成超音波聲場散射，使得高密度的微米氣泡無法受到高聲壓的

聲場反應，達到促進聲化學反應的效果。而初始時間 SCL 強度快速上升的原因則推斷為微米氣泡為直接向超音波發震器噴射的原因，造成初始的高密度氣泡，受到高強度音場的照射而達到快速反應的效果。

圖 2-5 B. Tuziuti 等人在聲場上方水面添加微米氣泡在研究中透過碘化鉀的氧化實驗(Tuziuti et al., 2006)證實超音波結合微米氣泡的方法可以使聲化學反應中的自由基產量上升，研究中比較了單純使用(A)超音波對 KI 水體反應、(B)超音波對流動的 KI 水體反應、以及(C)超音波對添加微米氣泡之水體反應，三種方式進行比較，透過分光光度計對水體進行連續的全波長掃描並記錄吸光值，其中發現上述(B)、(C)兩種方式在 352 nm 所得到的 I_3^- 吸光度數值明顯高於(A)所得到的數值：(C)0.6 Abs > (B)0.58 Abs > (A)0.4 Abs。最後根據上述的文獻回顧可以得知，在使用特定的超音波頻率以及反應器形式，並按特定方式添加微米氣泡的同時，並對反應槽中水體施以特定流速(如上述，超音波 141 kHz 結合水流 188 ml/min 並向槽體發散)可使微米氣泡均勻散佈在高強度的聲場，以達到微米氣泡促進超音波聲化學反應的效果。

第三章 材料與方法

3-1 實驗架構

本研究架構可分為五階段，第一階段是在不同頻率超音波(US)或結合微米氣泡(MB)時，利用碘定量法測量聲化學效率(Sono-chemistry Efficiency)，以決定自由基產生量。第二階段為透過單獨使用超音波方法；或結合空氣微米氣泡與超音波法，對布洛芬(Ibuprofen)水溶液進行降解，並探討 pH 對其降解特性之影響。第三階段則使用添加 5 ml 體積濃度 3.75% 之雙氧水作為聲化學輔助試劑，用以比較其與 US+MB 降解 IBU 的效率；第四階段為透過第二、三階段找出較佳之降解條件，並於該最佳條件下添加不同量的空氣微米氣泡以及使用氧氣、氮氣、氬氣的微米氣泡結合超音波，來探討氣泡添加量，或使用不同氣體對 IBU 降解效率的影響；第五階段則透過液相層析串聯質譜儀鑑定降解 IBU 所產生的副產物種類。

3-2 實驗藥品配製

3-2.1 實驗用純水

本研究所使用之純水，係透過逆滲透過濾後進行蒸餾，並使用 Millipore Simplicity System (Simplicity, Merck Millipore Inc., USA) 進行去離子化並通過 0.2 μm 中空纖維濾膜，並達到導電度低於 18.2 $\text{m}\Omega/\text{cm}$ 之標準。

3-2.2 中性清洗溶液

以自來水配製含 5 % 中性清洗劑 (Extran MA02 Neutral, MERK Ltd., USA) 水溶液，並注滿欲清洗之反應槽或著用於實驗之定量瓶或燒杯等實驗用器皿，並搭配超音波清洗裝置使用以強化其清潔的效果。其製備之 5 % 中性清洗液，至多儲用 1 周並定期更換。

3-2.3 碘化鉀氫氧自由基檢測液

精秤 16.3 g 碘化鉀 (potassium iodide, 99.8 %) 至 30 ml 小燒杯，以純水稀釋做小部分溶解後倒入 1 L 之棕色定量瓶，並再次以純水潤洗小燒杯確定藥品皆進入定量瓶中，並依實驗需求，添加 0.1 M 鹽酸或 0.1 M 氫氧化鈉加入上述之溶劑，來製備分別為 pH 3、5、7 之碘化鉀水溶液。

3-2.4 布洛芬標準水溶液與檢量線配製

由於 IBU 較難溶於水，而易溶於甲醇，且在溶解後有可能會光解或溶解後放置時間過長有變質的可能性，故本研究使用兩種方法來分別製備實驗用標準液以及檢量線用儲備液，以確認實驗用標準液完整溶解所需時間。確認方法則透過液相層析儀製作標準液和儲備液的檢量線，並檢查兩者決定係數差異是否有小於實驗中採樣造成的反應濃度誤差($< 5\%$)。第一部分為本研究中欲使用之標準水溶液；分別精秤 10.0 mg、20.0 mg 的布洛芬(Ibuprofen, $> 98.0\%$)至兩個 1 L 棕色定量瓶盛裝，定量至 1 L 後，加入磁石攪拌三至五天，取得 10 ppm、20 ppm 之 IBU 水溶液。第二部分為 IBU 檢量線溶液的製備，本研究使用甲醇作為溶劑進行溶解；先精秤 10 mg IBU 至 10 ml 棕色定量瓶，並以甲醇定量至 10 ml，加入磁石後以封口膜加封避免揮發，攪拌約 1 小時取得 1000 ppm IBU 甲醇儲備液，並取一毫升至 10 ml 定量瓶以甲醇稀釋，取得 100 ppm 後分別取 1 ml、2 ml 分別加入 10 ml 定量瓶，製備成 10 ppm 和 20 ppm IBU 甲醇溶液。再依上述步驟並分別將之製備成 1、3、5、7、10 ppm；以及 2、6、10、14、20 ppm 作為檢量線進行誤差的比較。

3-2.5 高效能液相層析儀分析方法

流動相之水相部分精秤 1.261 g 甲酸銨(ammonium formate 99 %)至 1 L 定量瓶以純水定量至 1 L 並充分混和均勻，得到 20 mM 甲酸銨水溶液，並以甲酸調整 pH 值至 $\text{pH } 3.2 \pm 0.1$ ，並經過 0.22 μm 醋酸纖維濾紙過濾後，經過超音波去除水中氣泡後方可使用。而移動相之有機相部分採用乙腈 (Acetonitrile 99.5 %)，每次皆定量使用並登記。流洗液中有機相與水相之比例為 0.7:0.3。本實驗所使用之高效能液相層析儀為 SHIMADZU 公司製造，採用兩台 LC-6AD 雙泵浦，配備 SPD-20A UV 偵測器，以及 CBM-20A 系統控制器，分析管柱則為 Agilent ZORBAX SB-C18(Agilent Co., USA)。高效能液相層析儀操作的分析條件如下表 3-1 所示。

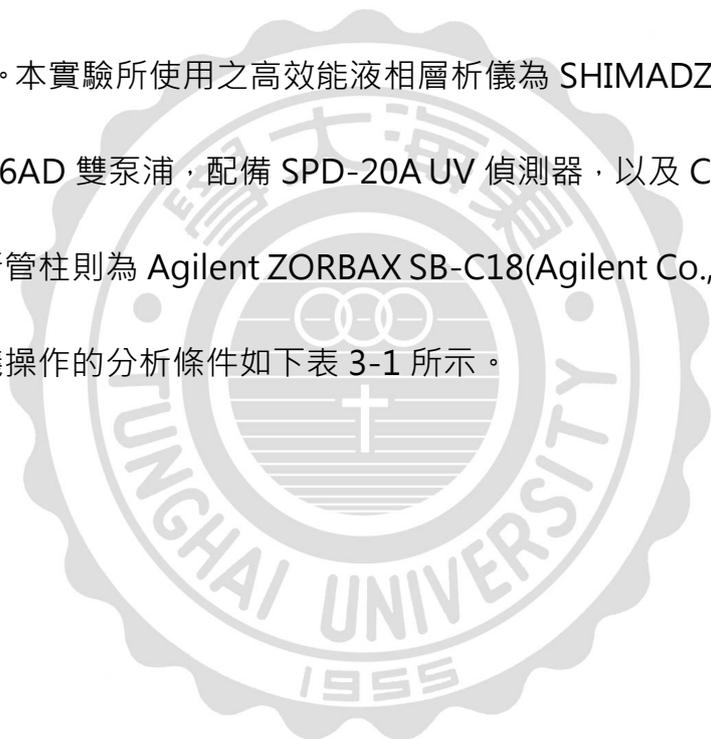


表 3-1 液相層析儀搭配紫外線偵測器(HPLC/UV) 之操作條件

| | |
|----------|--|
| Column : | ZORBAX SB-C18 ID : 4.6mm Length : 150mm Particle : 5- Micron |
|----------|--|

| | |
|-------------------------|--|
| Inject Volume : | 20 μ L |
| Flow Cell Temperature : | 40°C |
| Detector wavelength : | 254 nm |
| Mobile phase : | Acetonitrile : ammonium formate(20mM)=0.7 : 0.3 |
| Flow rate : | 1 ml/min |
| Analysis Time : | 10 min |

3-3 實驗方法

3-3.1 以碘定量法測定反應器聲化學效率測試

為探討不同頻率與不同形式之超音波反應器其自由基產出效率，本實驗共選用了三種形式的超音波反應器如圖 3-2，共四種不同之頻率：(1) FTF-140 為 Face to Face Type 140 kHz (面心式單頻反應器,140 千赫)(現代超音波有限公司,台灣)、(2) FTF-300 為 Face to Face Type 300 kHz (面心式單頻反應器,300 千赫)(現代超音波有限公司,台灣)、(3) P-20 為 Probe type(探針式單頻反應器,20 千赫) (BRANSON Co.,USA)、(4) SF-40/130 為 Single face type 40/130 kHz (單面式雙頻反應器 40/130 kHz) (威愷超音波公司,台灣)。

另同時為了解 pH 值是否對上述反應器的自由基產出效率有所影響，實驗中利用標準碘化鉀(KI)檢測液，依方法 3-2.2 精稱 16.3 g KI 後，以純水定量至 1 L 後，並另以 0.1 M 鹽酸或 0.1 M 氫氧化鈉調整 pH 值製備出 pH 值為 3、5、7 的碘化鉀水溶液，之後再取出 850 ml 注入超音波反應槽並依表 3-2 所設定之參數進行 2 小時的反應，操作示意圖詳參圖 3-3。

本研究依照下圖 3-1 所示之順序進行。

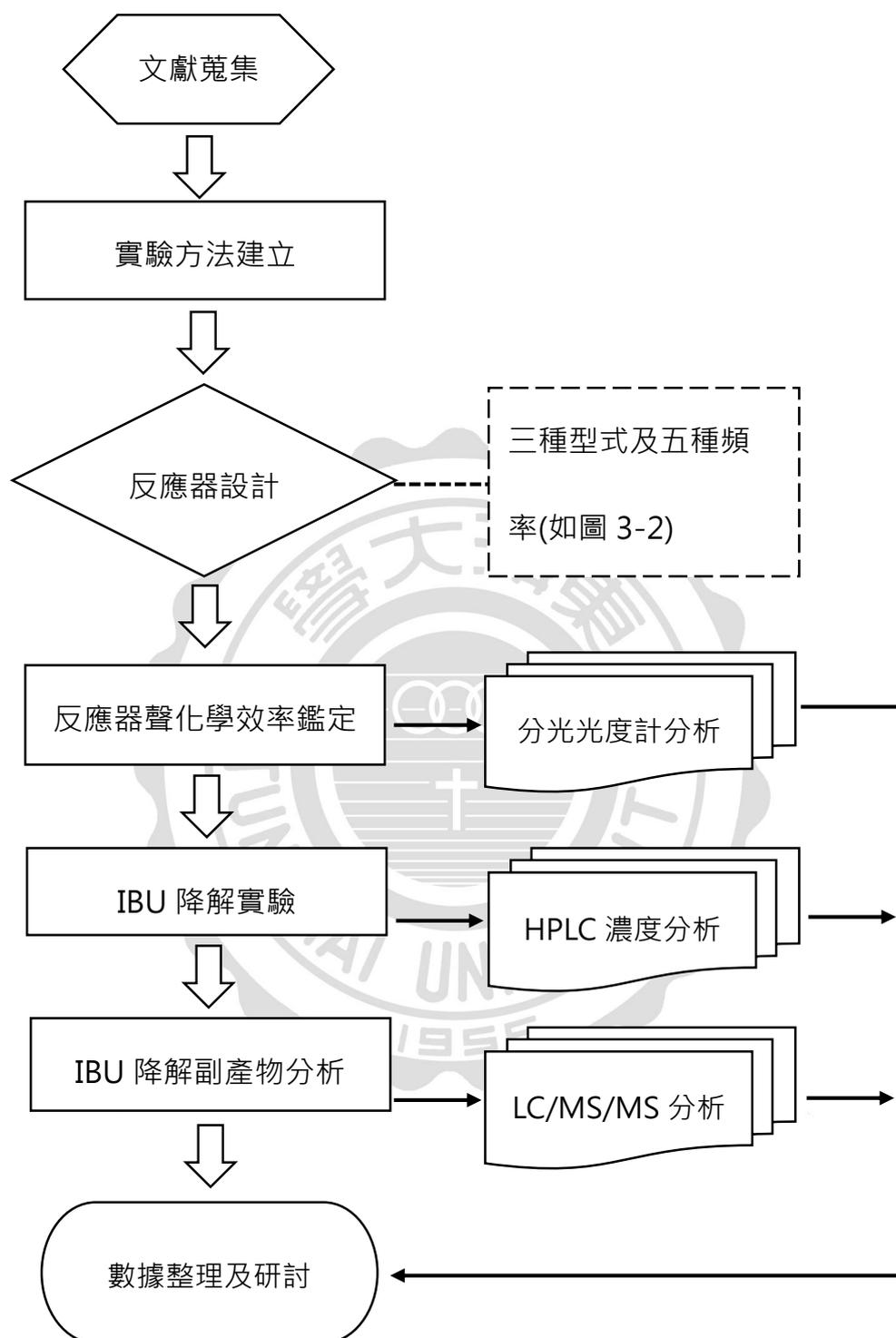
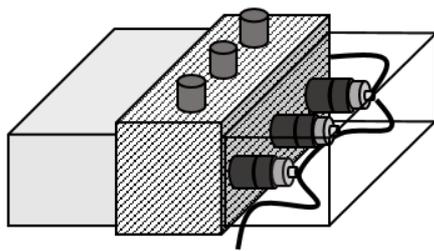
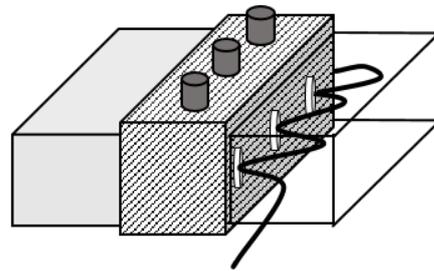


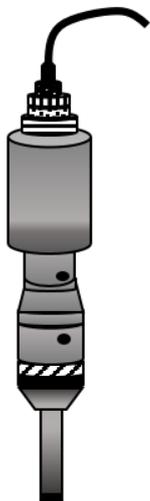
圖 3-1 研究流程圖



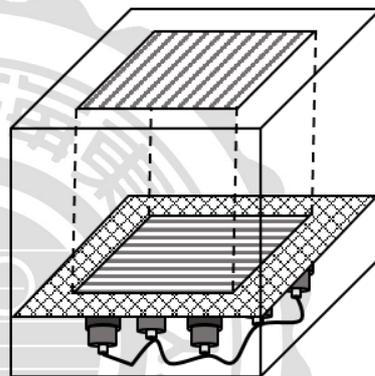
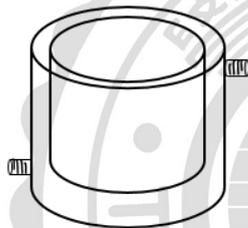
(a) Face to face 140 kHz
With BLT Transducer
(FTF-140)



(b) Face to face 300 kHz
With PZT Transducer
(FTF-300)



(c) Probe type 20 kHz
With BLT Transducer
(P-20)



(d) Single Face type 40/130 kHz
dual frequency
With BLT Transducer
(SF-40/130)

圖 3-2 反應槽形式說明 其中僅有 FTF-300 kHz 採用壓電陶瓷式超音波產生器(PZT)Piezoelectric Transducers，其餘皆採用朗氏螺栓繃緊式超音波產生器(BLT)Bolt-clamped Langevin Transducer

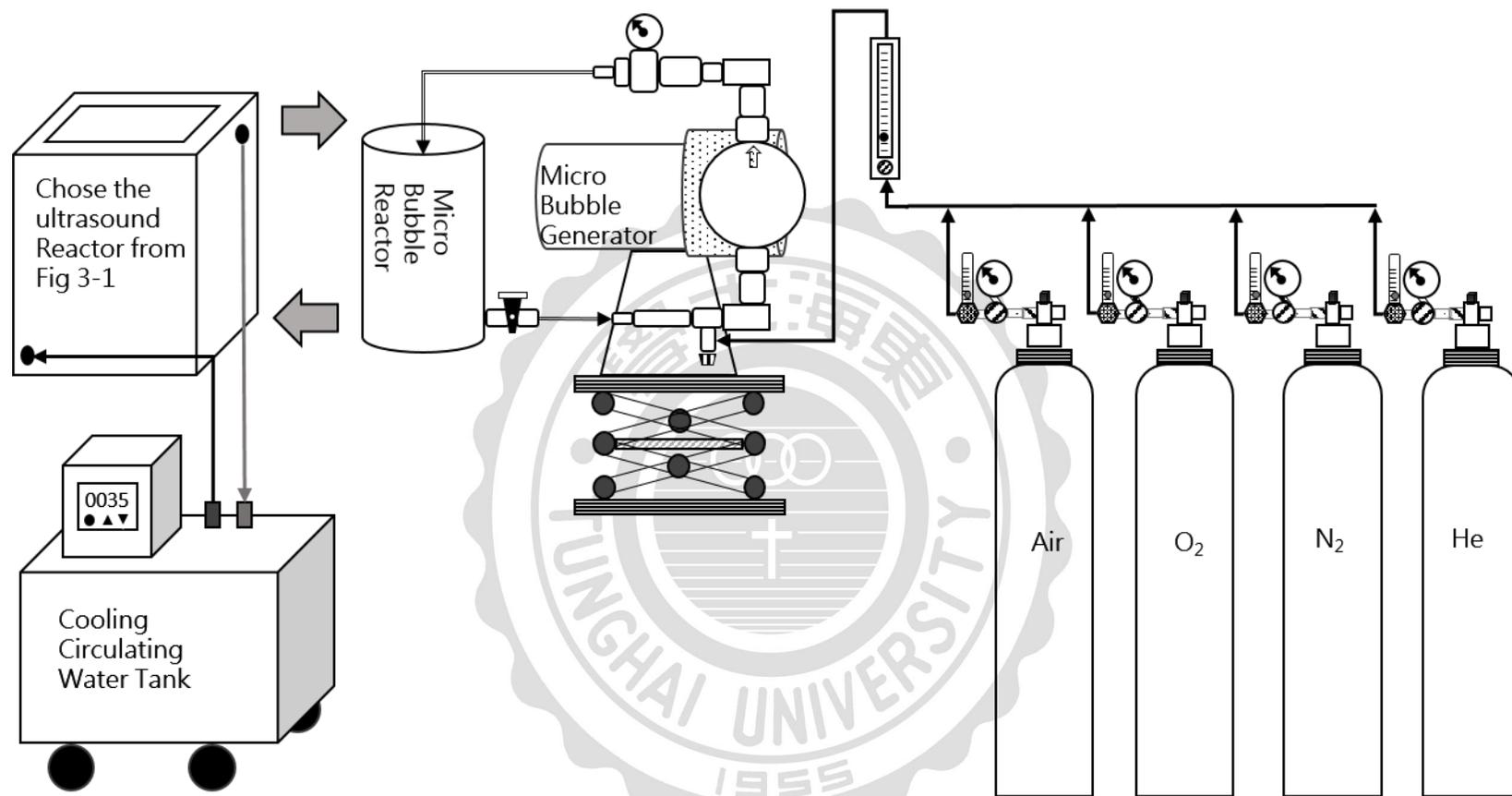


圖 3-3 實驗示意圖 流程由右至左，選擇實驗欲使用的氣體，並調整流量，啟動微米氣泡機進行微調使其壓力在 0.5-1.5Mpa 之間，並啟動超音波反應器將功率輸出設置在 70watt。

表 3-2 KI 與布洛芬水溶液降解實驗裝置與條件

| 實驗參數 | | | 微米氣泡 | | 超音波 | 超音波 | 超音波 | 超音波 |
|------|-------------|-------------|----------------|----------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| 型式 | 頻率 (kHz) | 超 音 波 | O ₂ | He | +Air 微米氣泡 | + O ₂ 微米氣泡 | + N ₂ 微米氣泡 | + He 微米氣泡 |
| | | | Air | N ₂ | | | | |
| FTF | 140 | ○ | | | ○ | ● | ● | ● |
| FTF | 300 | ○ | ○ | ● | ○ | - | - | - |
| P | 20 | ○ | ○ | ● | ○ | - | - | - |
| SF | 40/130 | ○/○ | | | ○/○ | - | - | - |

a.以上標記為○數據皆以 850 ml 的體積分別在試劑 pH 值 3、5、7 分別進行 2 小時測試。b. 以上標記為●數據則以 850 ml 的體積在試劑 pH 值 3 進行 2 小時測試。

3-3.2 以超音波結合微米氣泡降解布洛芬水溶液試驗

此階段之實驗，為探討不同的 pH 值下，使用各型式超音波反應器；結合不同氣體之微米氣泡的參與降解與否，觀察水中目標物布洛芬的降解效果；按表 3-2，實驗進行的順序為左至右，即先完成只利用 US 反應器、與 US 結合 MB(Air)的反應器在不同 pH 值下的效果，再選擇效果較佳的 pH 值條件，用以進行不同氣體(O₂、He、N₂)之 MB 與 US 結合的測試。

3-3.3 以超音波結合間歇添加微米氣泡降解布洛芬水溶液

本研究根據上述 3-3.1 和 3-3.2 的實驗，可獲得反應條件較佳的超音波頻率及 pH 值，接著選擇該反應器(FTF-140)，並採用間歇添加微米氣泡的方式來比較其對布洛芬的降解效果，其進行的方式如下：首先選擇當前實驗欲使用的氣體並調整至適當流量，將微米氣泡反應器注入 850 ml 的去離子水，並啟動微米氣泡機穩定運行 10 分鐘，接著採集超音波反應器中的布洛芬水溶液於時間點等於 0 時的樣本後，啟動超音波反應器後並在 0、15、30、60、90 分鐘，將圖 3-2 微米氣泡反應器中含有微米氣泡的水，於採樣後加入超音波反應器，並使用兩種不同的添加量(5 ml 及 10 ml)進行比較，所進行的實驗參數如下表 3-3 表示

表 3-3 微米氣泡添加量對降解布洛芬影響實驗裝置與條件

| 反應器形式與頻率 FTF-140 kHz | | | | |
|----------------------|------|------------------|------------------|------|
| | 超音波 | 超音波 | 超音波 | 超音波 |
| 微米氣泡 | +Air | + O ₂ | + N ₂ | + He |
| 添加量 | 微米氣泡 | 微米氣泡 | 微米氣泡 | 微米氣泡 |
| 5ml | ● | ● | ● | ● |
| 10ml | ● | ● | ● | ● |

- 以上標記為●數據則以 850 ml 的體積在試劑 pH 值 3 進行 2 小時測試。
- 以上各組實驗之採樣體積與微米氣泡添加量相同。

3-3.4 超音波添加 H₂O₂ 降解布洛芬水溶液試驗

為比較超音波添加氧化劑，或 US+MB 降解 IBU 的效果，本研究選擇 H₂O₂ 作為增加自由基的來源，添加來比較氧化劑添加量對於聲化學反應效果的影響，以下表 3-4 表示實驗的參數與條件。

表 3-4 H₂O₂ 添加量對降解布洛芬影響實驗裝置與條件

| 反應器形式與頻率 | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | H ₂ O ₂ | P-20kHz | FTF-140 | FTF-300 |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | P-20kHz | FTF-140 | FTF-300 |
| 於 5ml 中所含濃度 | only | + H ₂ O ₂ | kHz | kHz |
| | | | + H ₂ O ₂ | + H ₂ O ₂ |
| 3.75% | ● | ● | ● | ● |

a. 以上標記為 ● 數據則以 850 ml 的體積在試劑 pH 值 3、5、7 進行 2 小時測試。

3-3.5 質譜分析方法

為了解透過超音波降解 IBU 的方式以及產生的副產物，係透過東海大學共同貴重儀器中心所購置的液相層析質譜儀(DIONEX UltiMate 3000, Bruker micrOTOF Q-III) (UPLC/Q-TOF/MS)(Bruker. Co., USA)進行質譜分析。其樣品離子化的方式，為大氣壓游離法(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)之電灑游離法，噴霧器(Nebulizer)壓力設定為 2.0 Bar，乾空氣流量設定為 8.0 L/min，溫度為 200°C，毛細管電壓為 3500 V。在此次分析中，以負離子模式進行全掃描，質譜掃描範圍為 50-1000。母離子(Ibuprofen)之目標質荷比為 m/z 205，子離子質荷比為 m/z 159，樣品進行分析前須經固相萃取(SPE)濃縮且經過 0.22 μm 濾膜過濾，並保存在 2ml 棕色玻璃瓶中，每次分析注射樣品量為 2 μL ，分析精密度 $\leq 0.05\%$ 相對標準偏差(RSD)。而 LC/MS 之 UPLC 之移動相及分析條件由下表 3-5 表示。

表 3-5 UPLC 分析條件示意表

| | A | B | 總流速 | 注射體積 |
|-------|------------------|----------------|------------|-----------|
| 移動相內容 | 去離子水 含 0.1%醋酸 | 乙腈 含 0.1%醋酸 | 0.5 ml/min | 2 μ L |
| 移動相 | 時間(min) | 0-25 | 25-27 | 27-30 |
| 梯度設定 | A | 90% | 0% | 90% |
| | B | 10% | 100% | 10% |

3-3.6 固相萃取方法

為避免實驗中，用以控制 pH 值添加之鹽酸、氫氧化鈉，對質譜分析造成干擾或影響後續分析的成效，需將樣品預先通過 C18 萃取管柱，並以甲醇作為沖提液。萃取方式先將 C18 管柱以 1 ml 甲醇清洗，去除管柱中可能的干擾物，並以 3 ml 的去離子水清洗，並通入 1 ml 的樣本，再次以 3 ml 的去離子水清洗樣本中的雜物，最後以 1 ml 的甲醇將樣本沖提出來，以棕色樣本瓶密封待測。

第四章 結果與討論

4-1 超音波碘化鉀氧化測試

4-1.1 不同頻率超音波對碘化鉀氧化測試的影響

在此小節的實驗中，依照反應器的反應中心位置分為三種不同形式：P、SF、FTF；依序代表 Probe Type(探針式)、Single Face Type(單面式)、Face to Face Type(面心式)，並設置五種不同頻率(20 kHz、40 kHz、130 kHz、140 kHz、300 kHz)其反應器與頻率的配置如圖 3-2 所示。實驗針對三種不同 pH 值 3、5、7 下進行碘化鉀氧化測試。此碘化鉀氧化測試實驗均維持在以下之相同之條件：反應體積為 850 ml，反應時間為 120 分鐘，KI 濃度為 0.1 M。為模擬實際應用，因對反應槽進行冷卻會增加額外的成本，故除有冷卻超音波換能器之必要性時，皆不刻意對反應器控溫。而由於超音波在不同頻率下之輸出特性不同，為求公平本研究將實驗之超音波反應器輸出功率均固定在 70 watt。

圖 4-1 為使用不同形式之超音波反應器在 pH = 3 條件下進行碘化鉀氧化測試之結果，其中使用 FTF-140 kHz 反應器所產生的 I_3^- 濃度最高，並達到 1.6×10^{-5} M，且除了使用 FTF-300 kHz 以外的組別，其餘各組皆明顯有濃度上升的趨勢。從圖 4-1 中顯示，各實驗組間，除 FTF-300 kHz 外， I_3^- 產生的濃度高低順序為：FTF-140 kHz > SF-130 kHz > SF-40 kHz > P-20 kHz。因此，隨著使用的超音波頻率下降， I_3^- 產生量也隨之下降。

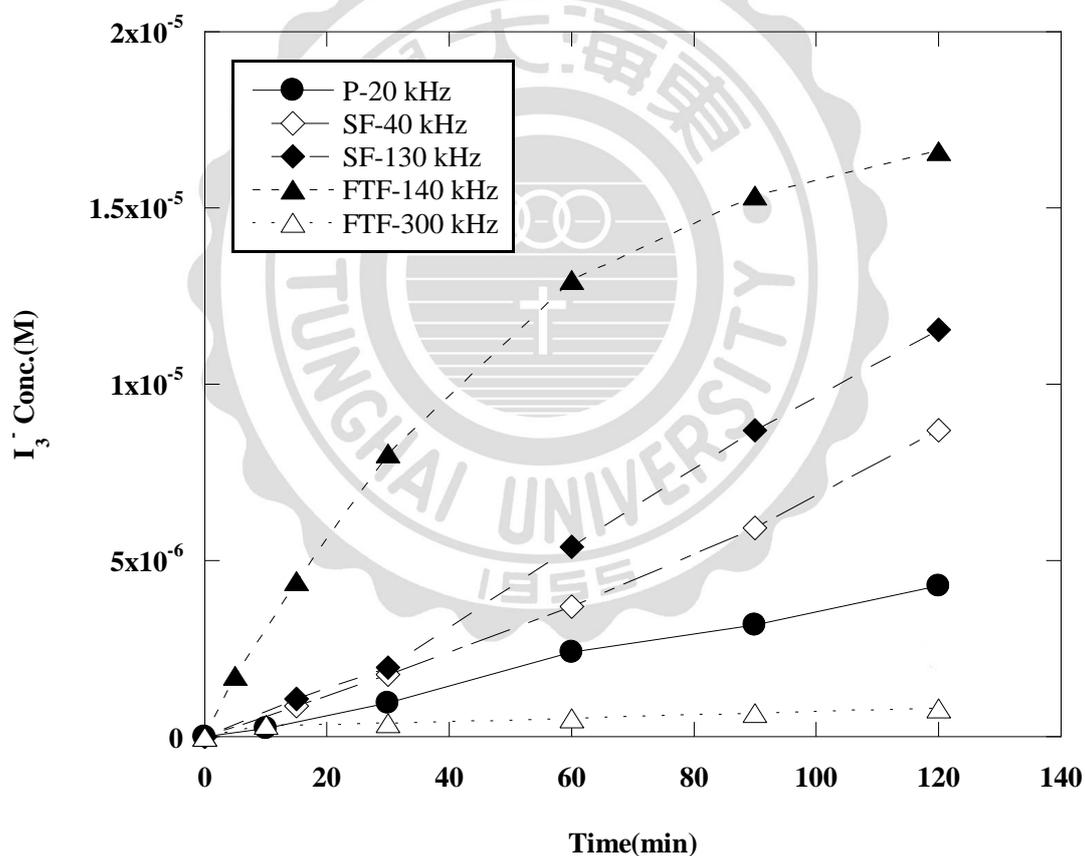


圖 4-1 使用不同形式之超音波反應器在 pH 3 條件下進行碘化鉀氧化實驗結果(其中 P 為探針式 Probe Type、SF 為單面式 Single Face Type、FTF 為面心式 Face to Face Type)

圖 4-2 為當 pH = 5 時的實驗結果，相對於 pH= 3 的情況下，整體的反應效果僅約在 pH= 3 條件下之 25%，而在此條件下 FTF-140 kHz 依然有最高的 I_3^- 產生量，並達到 7×10^{-6} M。SF-40 kHz 和 P-20 kHz 相較於 pH 3 條件下超過了 SF-130 kHz 的 I_3^- 產生量，但皆與 FTF-140 kHz 仍有明顯差距，而 I_3^- 產生量較高的三組別依然與頻率的提升成正比的關係，而整體呈現出 FTF-140 kHz > SF-40 kHz > P-20 kHz > SF-130 kHz > FTF-300 kHz 之趨勢，但相較於 pH 3 組別，最低生產量的依然是 FTF-300 kHz 組別，在 pH 5 的條件下 I_3^- 產生量則不再依循隨頻率提升成正比的關係。

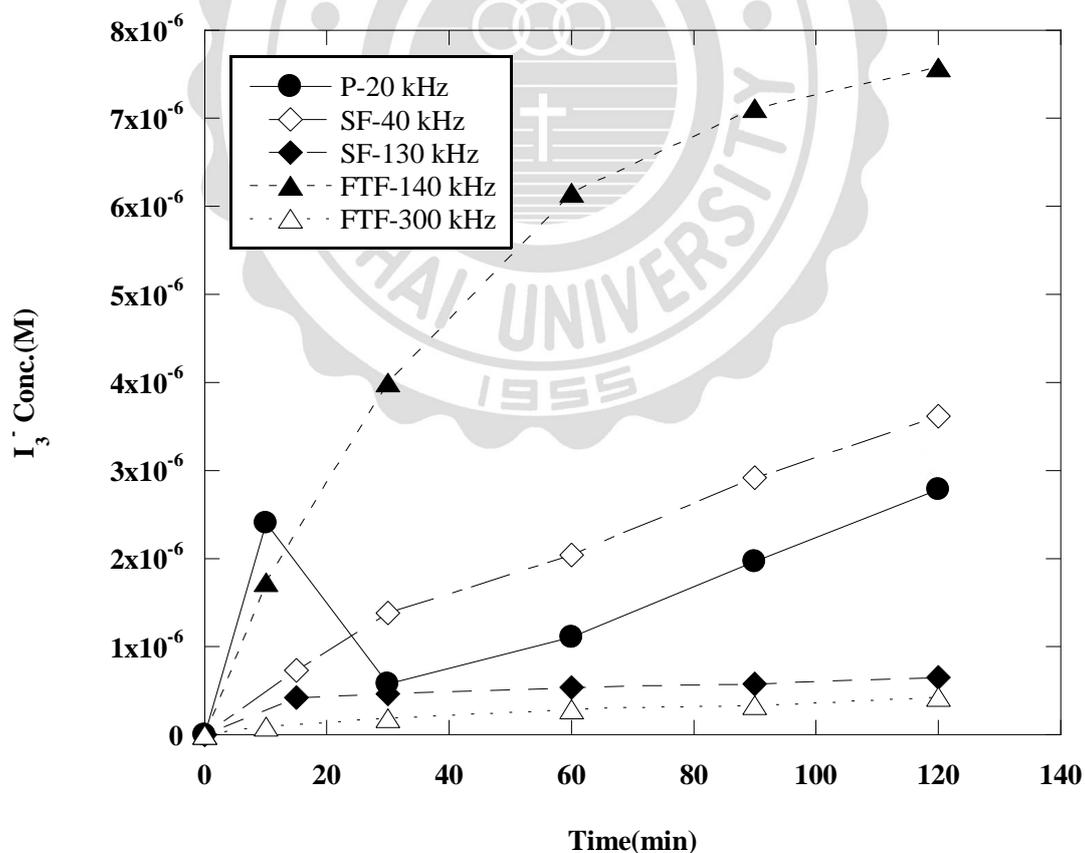


圖 4-2 使用不同形式之超音波反應器在 pH 5 條件下進行碘化鉀氧化實驗結果

圖 4-3 為在 pH = 7 的條件下之結果，從圖中的 Y 軸觀察，整體的反應效果又僅約 pH 5 的 25%， I_3^- 產生量則呈現 P-20 kHz > SF-40 kHz > SF-130 kHz > FTF-140 kHz > FTF-300 kHz 之趨勢，但相對於圖 4-1 中 pH = 3 的實驗組，在 pH = 7 條件下隨著頻率上升， I_3^- 產生率也隨之下降。同時也發現，相較於圖 4-1 的條件，在 pH = 7 的條件下 I_3^- 產率較高的組別，由 FTF(面心類型)改為 SF(單面)與 Probe(單點)型的反應器，而使用 FTF-300 kHz 的組別依然沒有特別明顯的差異。但有 0-30 分鐘先上升 30-90 分鐘卻下降的趨勢。而在 pH 的變化下，同時發現 P-20kHz 雖然 I_3^- 產生量也隨 pH 上升而下降，但是不同 pH 值濃度皆維持在 $1.75 \times 10^{-6} \sim 4.75 \times 10^{-6}$ (M) 之間，也是從 pH 3~7 各實驗組中受 pH 影響產量最少的。由上述結果得知，超音波反應器產生 $\cdot OH$ 之效果皆會隨著 pH 值的上升而減少。

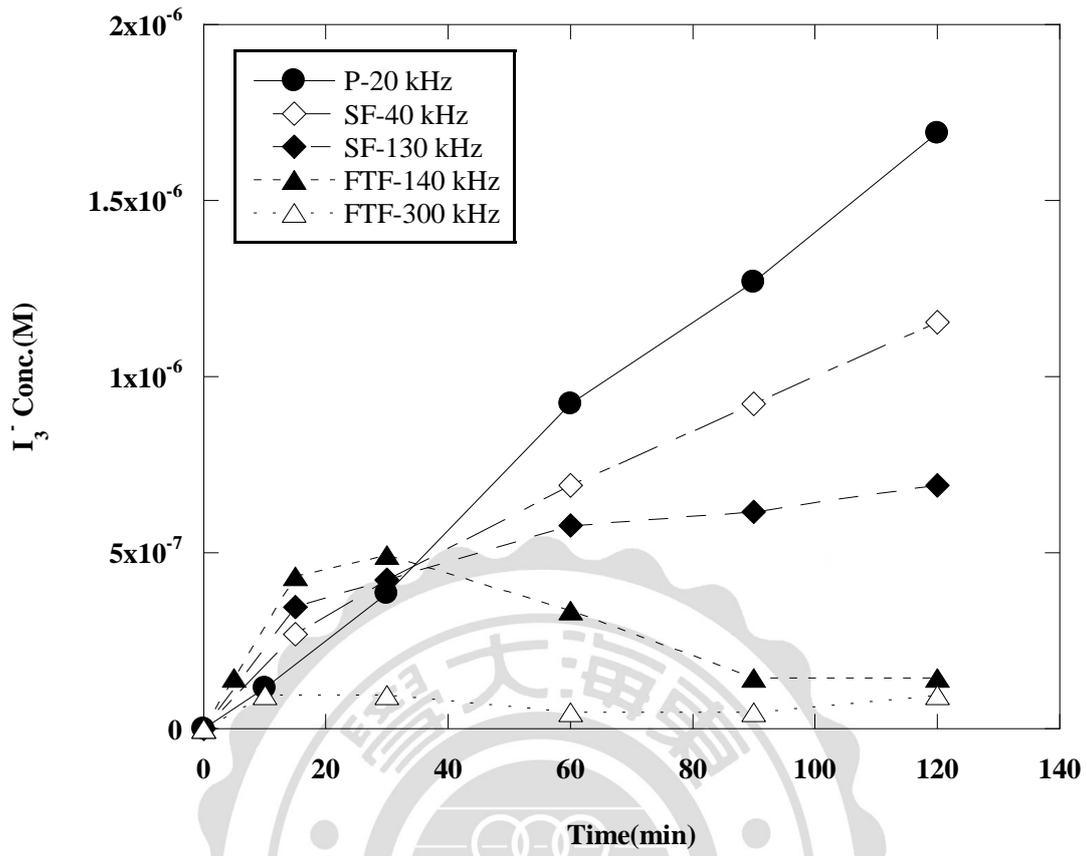


圖 4-3 使用不同形式之超音波反應器在 pH 7 條件下進行碘化鉀氧化實驗結果

4-1.2 超音波結合微米氣泡對碘化鉀氧化測試的影響

在這一小節的實驗中，透過獨立使用 MB 或 MB 結合 US，與單獨使用 US 進行比較，用以探討添加 MB 對碘化鉀氧化的影響。

圖 4-4 為不同類型 US 反應器在 pH=3 條件下結合 MB(Air)之結果，可以從與圖 4-1 的比較得知，添加 MB，對多數的實驗組別皆有增加 25~50% 的 I_3^- 最終產生率，而產生濃度呈現 FTF-140 kHz > FTF- 300 kHz > Air Bubble only > SF-40 kHz > P-20 kHz > SF-130 kHz 之趨勢，但意外的發現 FTF-300kHz 透過添加 MB，其反應效果有顯著的上升，並在 0~30 分鐘呈現快速成長的趨勢，推論其原因是 300 kHz 之超音波在給予和其他頻率相同功率的條件下，所產生的震幅較小，雖因此使聲化學空穴效應較微弱，但仍能夠增強微米氣泡的崩解能量，卻不會使微米氣泡在進入水中時就馬上破裂，使微米氣泡在水中持續時間相較於低頻率的 140 kHz 更久，而能夠產生更多的自由基。而微米氣泡受到超音波的影響而在水中分散，不會受 MB 本身的表面電荷而互相聚集成大氣泡，失去微米氣泡之特性。在此條件下，可以達到在本實驗中條件下超音波結合微米氣泡產生自由基的最大量。

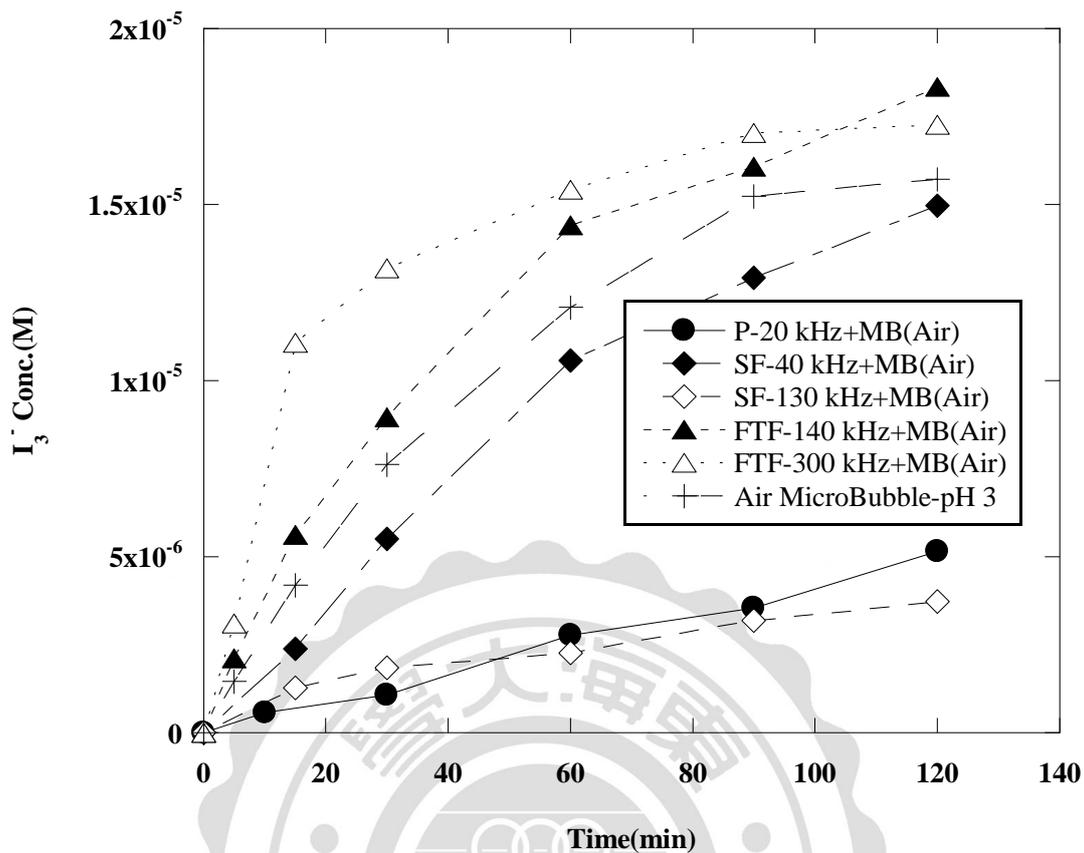


圖 4-4 不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 3 下進行碘化鉀氧化實驗結果

圖 4-5 為在 pH=5 之條件下使用 US+MB(Air)實驗之結果，反應的效果排序為 FTF-300 kHz > FTF-140 kHz > MB(Air) only > SF-40 kHz > P-20 kHz > SF-130 kHz。與圖 4-4 類似，其以 FTF 形式之超音波反應器有較佳的結合反應，且相較於在 pH 3 下，FTF-300 kHz 並沒有減少太多的效果，但是在 SF-40 kHz、僅使用微米氣泡、FTF-140 kHz 上述三組條件下，則相較在 pH=3 時減少了近 50%的效果。

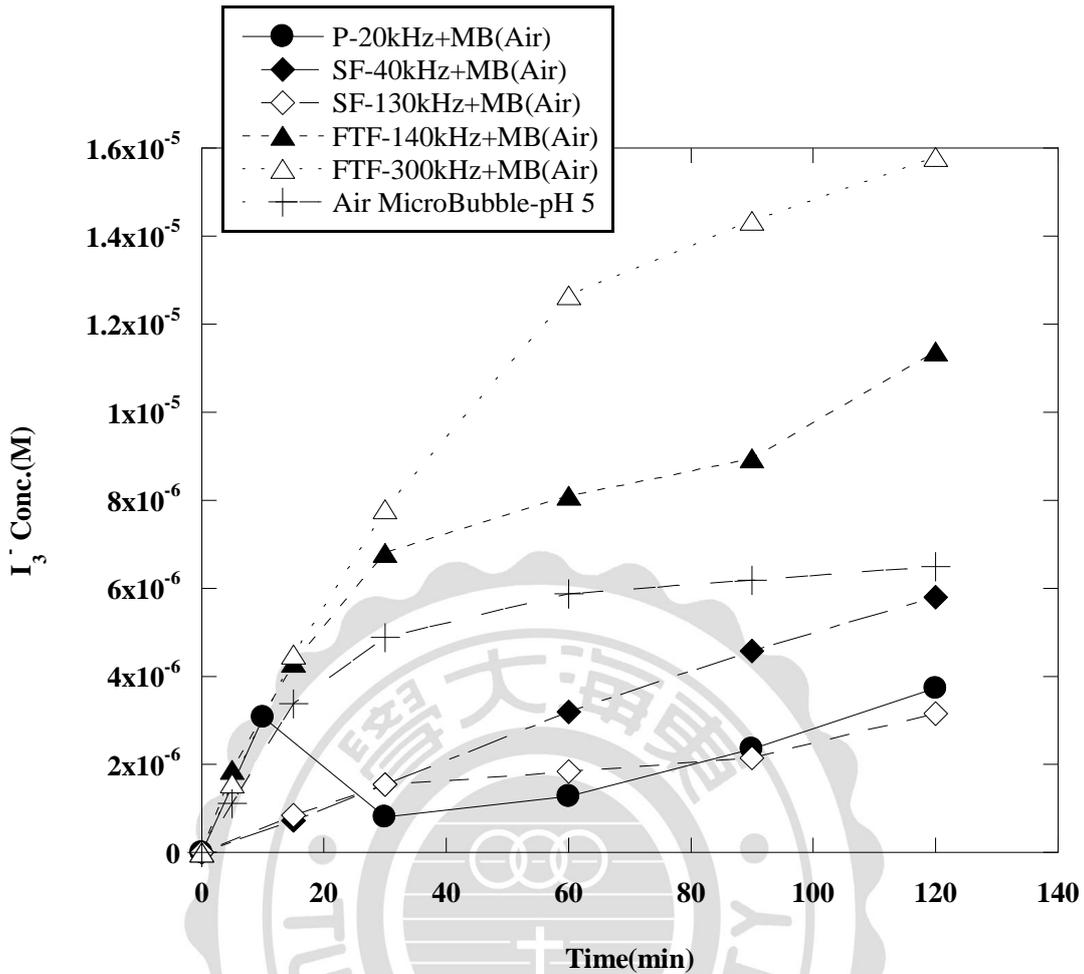


圖 4-5 使用不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 5 條件下進行碘化鉀氧化實驗結果

圖 4-6 為 pH=7 時的反應情況，從 Y 軸可以看出，整體的反應效果相較於 pH 3、pH 5 僅有其 10%左右，而產生濃度的排序為 SF-40 kHz>SF-130kHz，由此圖可以觀察到，隨著 pH 值的上升，能夠提供更佳效果的反應器僅有 SF(單面)及 P(單點)型的反應器，而相較於圖 4-3 僅使用超音波在 pH=5 的實驗中，也有提升了約 50%的效果。

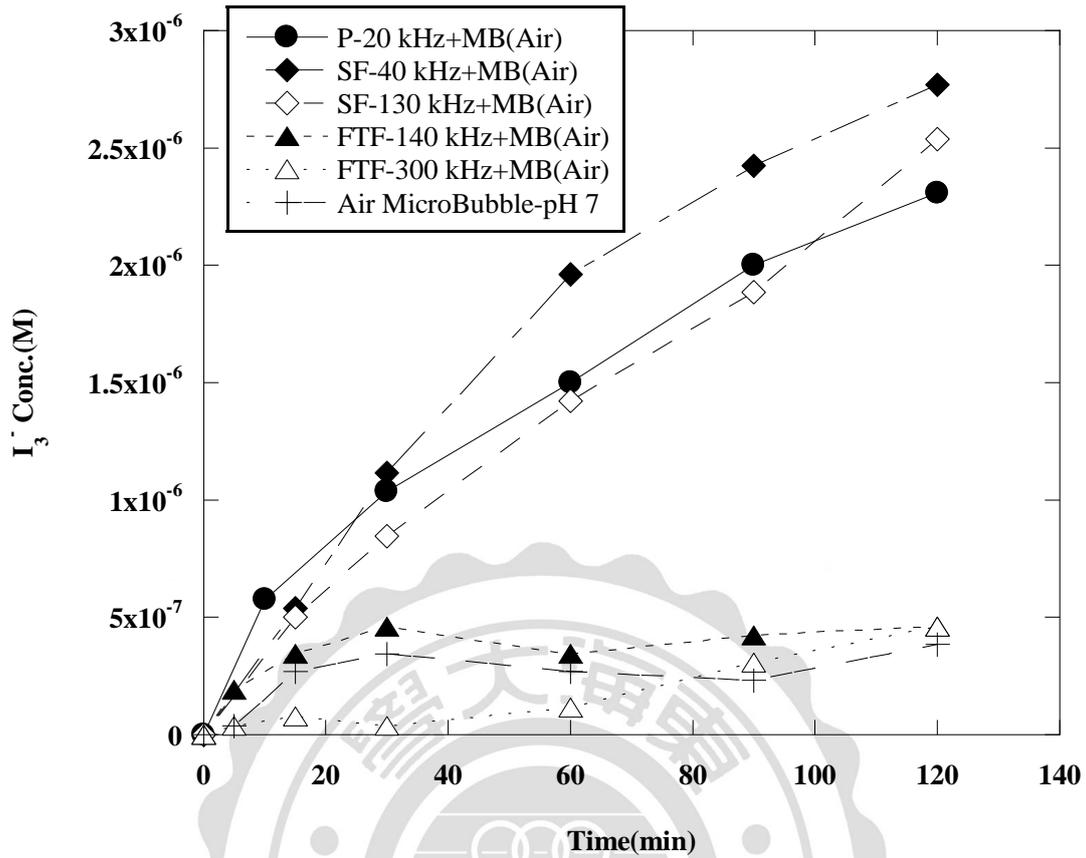


圖 4-6 使用不同形式之超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH 7 條件下進行碘化鉀氧化實驗結果

根據上述圖 4-1~4-6 的實驗，由於各組別皆在 pH=3 時有最佳的反應效果，且以 FTF-140 kHz 呈現出穩定的規律性即隨 pH 值的上升 I₃⁻ 產生量漸漸下降，故本研究決定採用碘化鉀氧化效果較佳的條件組合，FTF-140 kHz 在 pH = 3 做為基礎，進行結合不同氣體微米氣泡的實驗，其結果如圖 4-7 所示。

從圖 4-7 得知，根據使用的氣體作為排序代表，則 I_3^- 產生量排序為 US+MB(N_2) > US+MB(He) > US+MB(O_2) > N_2 > He > O_2 ，本研究使用了兩種雙原子氣體以及一種單原子氣體，作為互相比較的對象，其中氦氣以及氧氣單獨使用在微米氣泡條件下，並沒有出現顯著的效果，但是當結合超音波使用時，則約上升了 10 倍的效果，其中以使用氦氣提升的較為明顯。而效果最佳的則是使 US+MB(N_2) 的組合，其可使 I_3^- 濃度達到 $2.25 \times 10^{-5} M$ ，達到圖 4-4 中使用 FTF-US+MB(Air) 組合下 1.5 倍的效果。

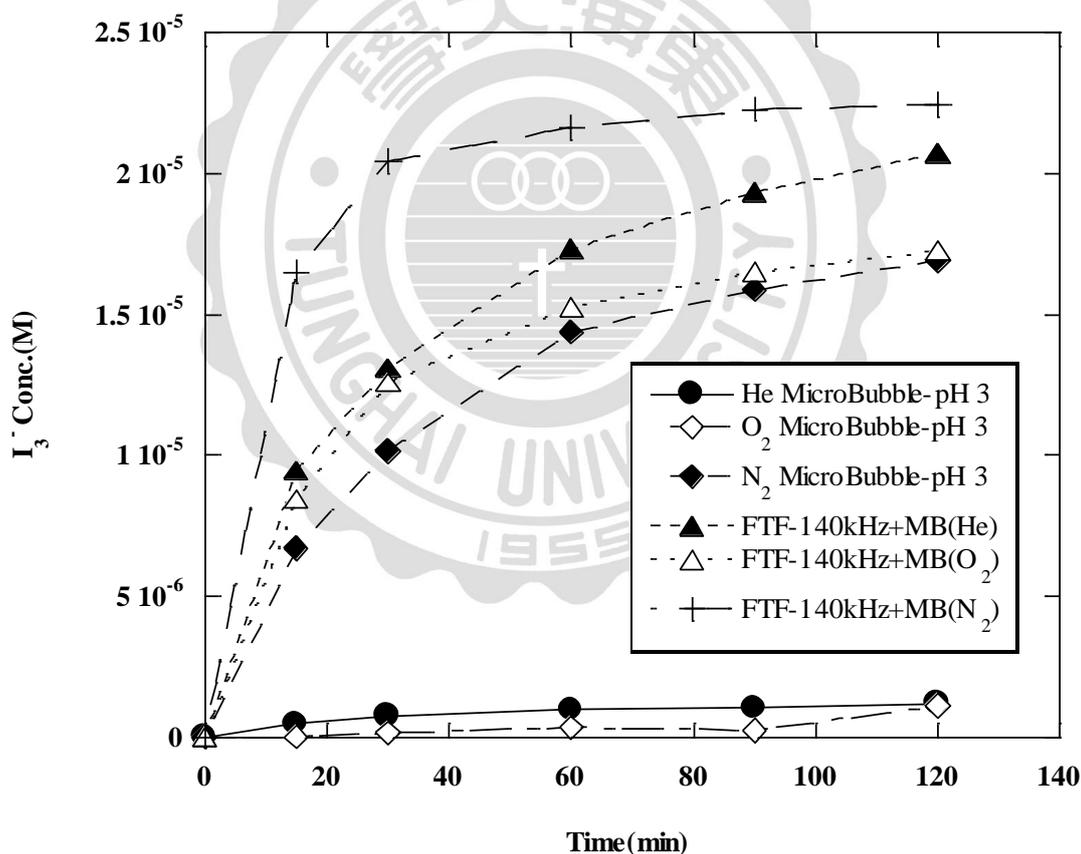


圖 4-7 使用不同氣體之微米氣泡結合超音波在 pH 3 下進行碘化鉀氧化實驗結果

4-1.3 超音波聲化學效率(Sono-chemistry Efficiency)計算

為透過較通用的比較方式，本研究將 I_3^- 濃度結合反應的體積、時間及反應器在單位時間內對反應溶液作功造成的溫度上升等因子，根據 2-2.3 的式(7)和式(8)整合成一簡化的參數--聲化學效率(Sono-chemistry Efficiency)。接著，並以單位能量所產生的 I_3^- 濃度來定義聲化學效率(mole/J)。圖 4-8 為比較本研究所測試不同超音波反應器的聲化學效率，由結果得知 SF-40 kHz 形式之反應器有較高的聲化學效率，根據推測，其原因是來自於 SF 型反應器有較大的體積，並使用隔水反應的方式，有較大的熱涵容量，故使得反應器內部溫度上升較慢，由於溫度較低，故計算聲化學效率時可以在單位能量下有較高的 I_3^- 濃度產出，即有較高的聲化學效率。相對在圖 4-1 中產生較高 I_3^- 濃度的 FTF-140 kHz 型反應器，由於是未隔水反應的類型且體積較小，槽體溫度上升較快，故在計算聲化學效率時，在單位能量下無法得到較高的 I_3^- 濃度，即較低的聲化學效率。故呈現出在圖 4-1 FTF-140 kHz 反應器有最高的 I_3^- 產生量，但在圖 4-8 卻因反應器溫度較高，而並未達到最佳的聲化學效率。

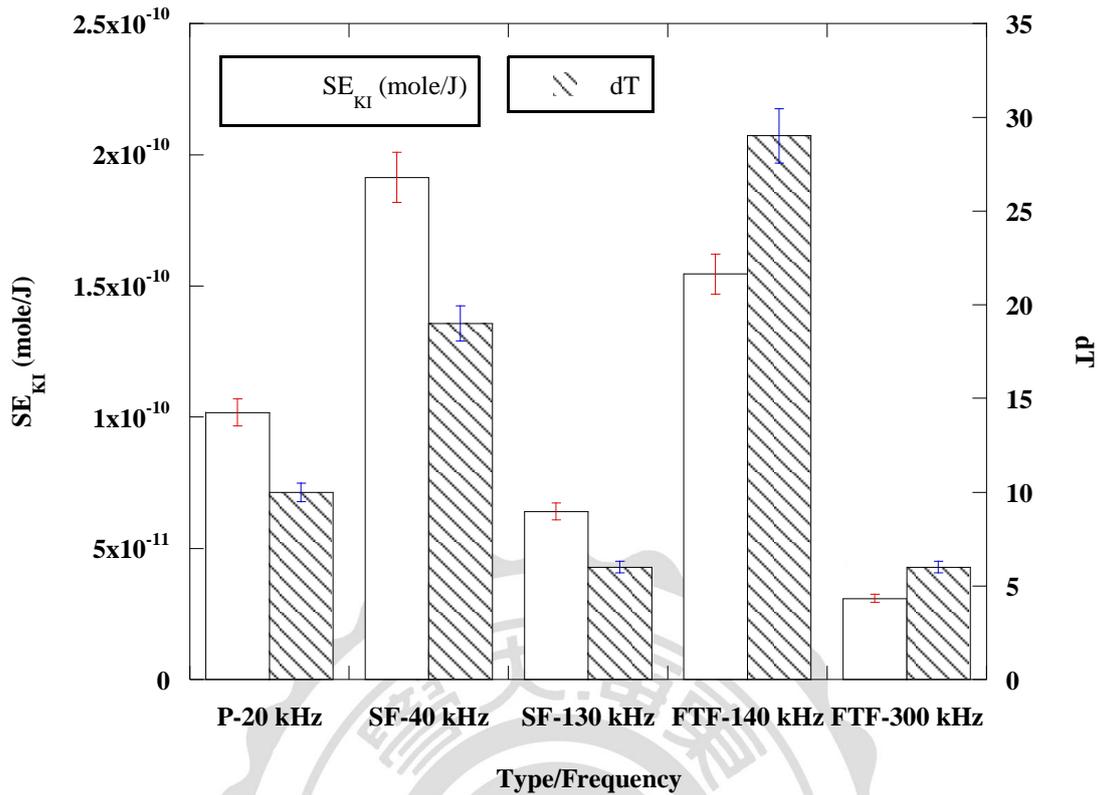


圖 4-8 不同超音波反應器在 pH 3 條件下之聲化學效率圖

圖 4-9 為比較不同氣體微米氣泡結合超音波的聲化學效率，由於使用相同的反應器，且溫度條件皆相同，而有添加氣泡與未添加氣泡者，溫度相差在 3°C 內(55±3°C)，如圖 4-9 所示，在圖中發現，使用氮氣、氬氣、空氣其 SE 值皆較比單獨使用超音波反應器有較佳的效果，其中效果最佳者是添加氮氣微米氣泡的組別，其 SE 值達到 2×10^{-10} mole/J，相較於僅使用超音波，約有 1.3 倍反應效果。

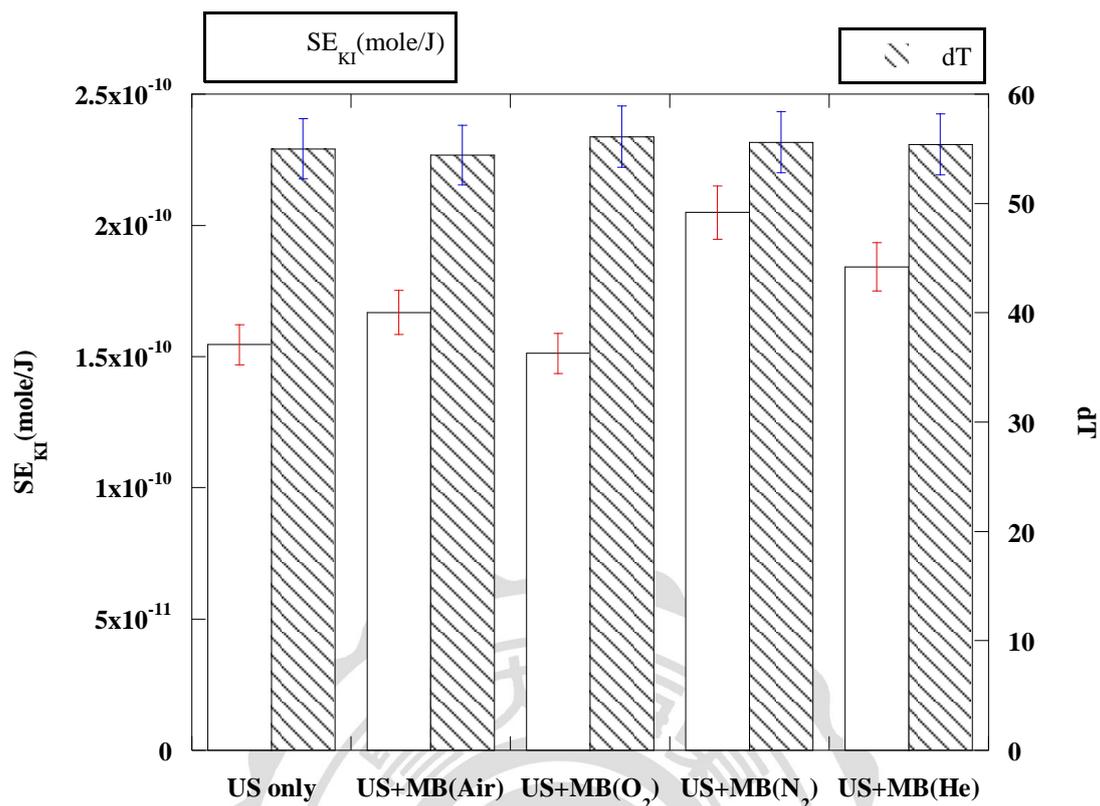


圖 4-9 FTF-140 kHz 超音波在 pH 3 條件下結合不同氣體微米氣泡之聲化學效率圖

為比較本研究所設計之反應器與其他研究的差異，本研究在圖 4-10 中與文獻中的數值進行比較，結果發現在 130、140、300 kHz 等三種較高頻率的反應器中，本研究的 SE 值均未如文獻中預期的高，其原因推測應為反應體積、超音波發震器設計的位置，以及反應溫度所造成的差異，但在較低頻率的 20 和 40 kHz 上本研究則得到較佳的反應效果。

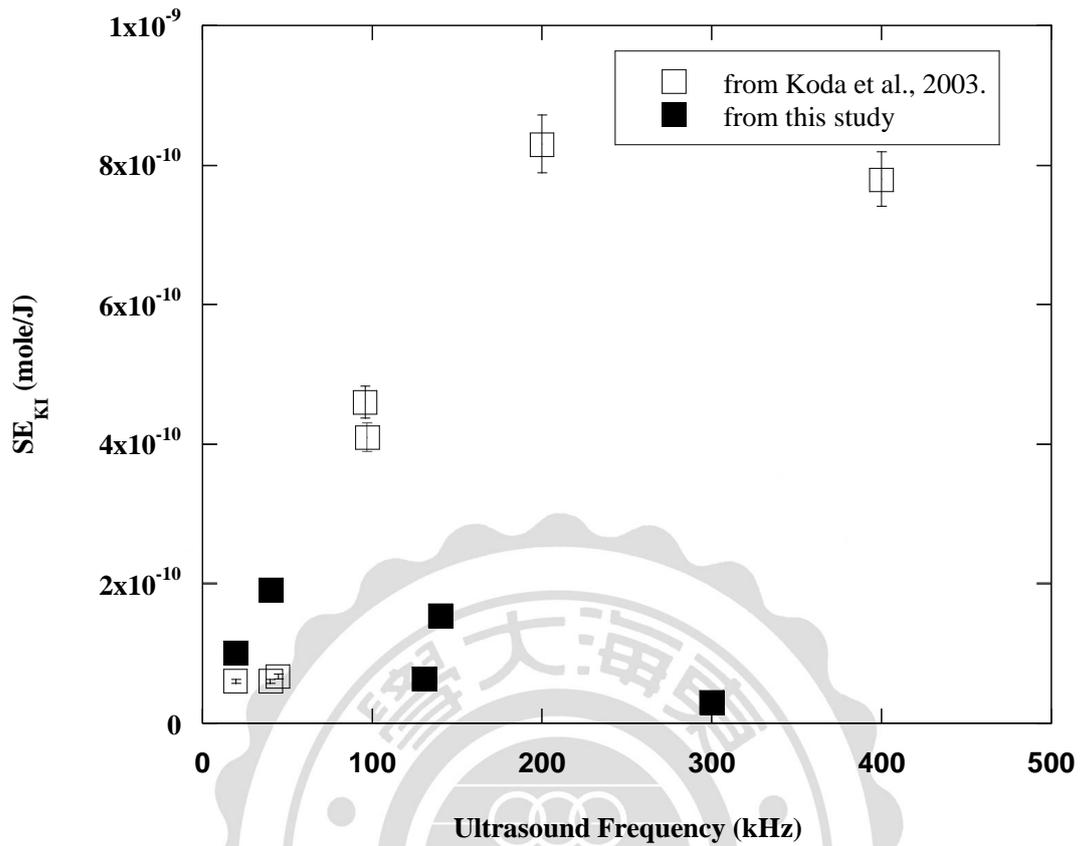


圖 4-10 與文獻比較不同頻率超音波之聲化學效率比較圖。其中□為來自 Koda 等人在 2003 年的研究(Koda et al., 2003)，■則是本研所得之結果。

4-2 布洛芬降解試驗

本研究在這階段的實驗中將針對目標污染物 Ibuprofen ($pK_a = 4.9$)進行降解的測試，其中本研究選擇了三種不同 pH 值 3、5 與 7，以探討布洛芬在水中的 pH 值分別大於、小於與接近 pK_a 時之降解的情況，總反應時間為 120 分鐘。並結合不同氣體之微米氣泡、另外添加 H_2O_2 之實驗作比較。

4-2.1 不同頻率超音波對布洛芬降解之影響

在此小節的實驗中，本研究先進行單純以超音波進行反應的實驗，來取得僅使用超音波反應的效果，用來當作後續實驗的參考值，並藉此來選擇對於布洛芬降解較有幫助的頻率和 pH 值，以做為後續結合不同氣體微米氣泡和添加不同微米氣泡量的實驗參考基礎。

圖 4-11 為在 pH= 3 的情況下，僅以超音波進行布洛芬的降解測試，由圖 4-11 無法得到很好的效果，其中整體的反應效果排序呈現 FTF-140 kHz > P-20 kHz > SF-40 kHz > FTF-300 kHz > SF-130 kHz 之趨勢，最佳的效果出現在使用 FTF-140 kHz 反應器的組別，約有 13% 的去除效果。

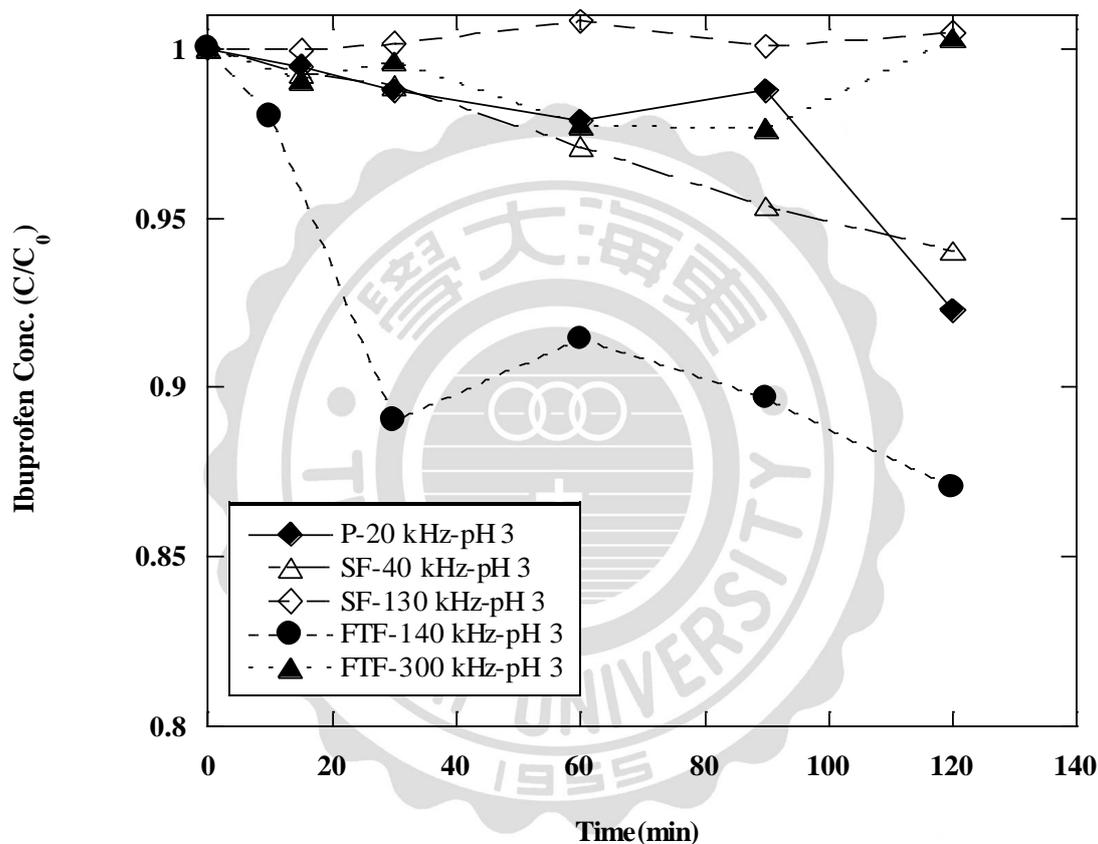


圖 4-11 使用不同形式之超音波反應器在 pH 3 條件下進行布洛芬降解實驗結果。Ibuprofen 初始濃度為 5 ppm，反應時間為 120 min，反應體積 850 ml。

圖 4-12 為在 pH = 5 的情況下僅使用超音波之測試，相較於圖 4-11 中效果不佳的 FTF-300 kHz 與 SF-130 kHz 兩者外，效果均不如 pH=3 之結果，另外三者皆下降了約 50%，此結果與進行 KI 實驗時相同，當 pH 值上升，造成反應的效果下降，但依照反應效果排序依然呈現 FTF-140 kHz > P-20 kHz > SF-40 kHz 之趨勢。但是可以觀察到使用 P-20 kHz 時，其減少的幅度較另外有效果的兩組少，約僅減少 30%，其餘兩組則是減少 50%。

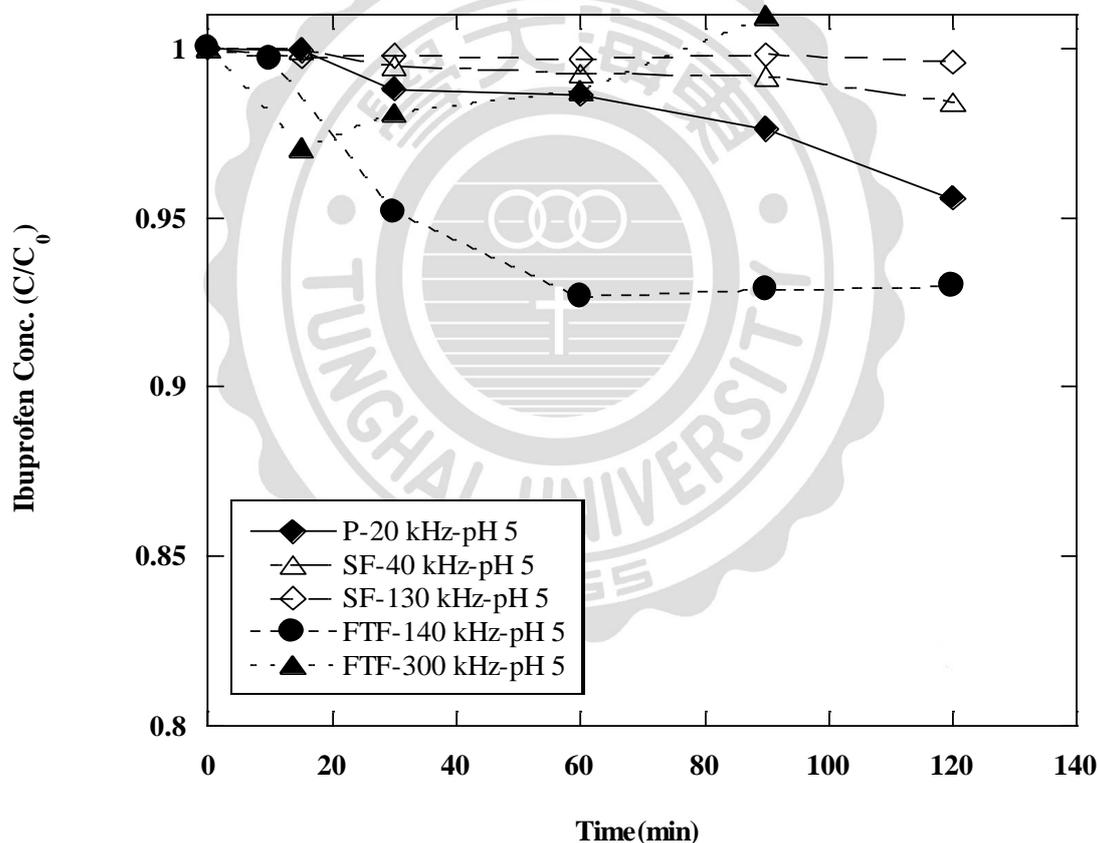


圖 4-12 使用不同形式之超音波反應器在 pH 5 條件下進行布洛芬降解實驗結果

圖 4-13 為 pH=7 時僅使用超音波之結果，相較於 pH 5，FTF-140 kHz 反應器的降解效果又下了約 30%，整體反應效果呈現 P-20 kHz > FTF-140 kHz > SF-40 kHz 之趨勢，但對於 P-20 kHz 以及 SF-40 kHz 幾乎沒有影響，故推論，若使用單面式或單點式的反應器，pH 對聲化學反應的影響較小。

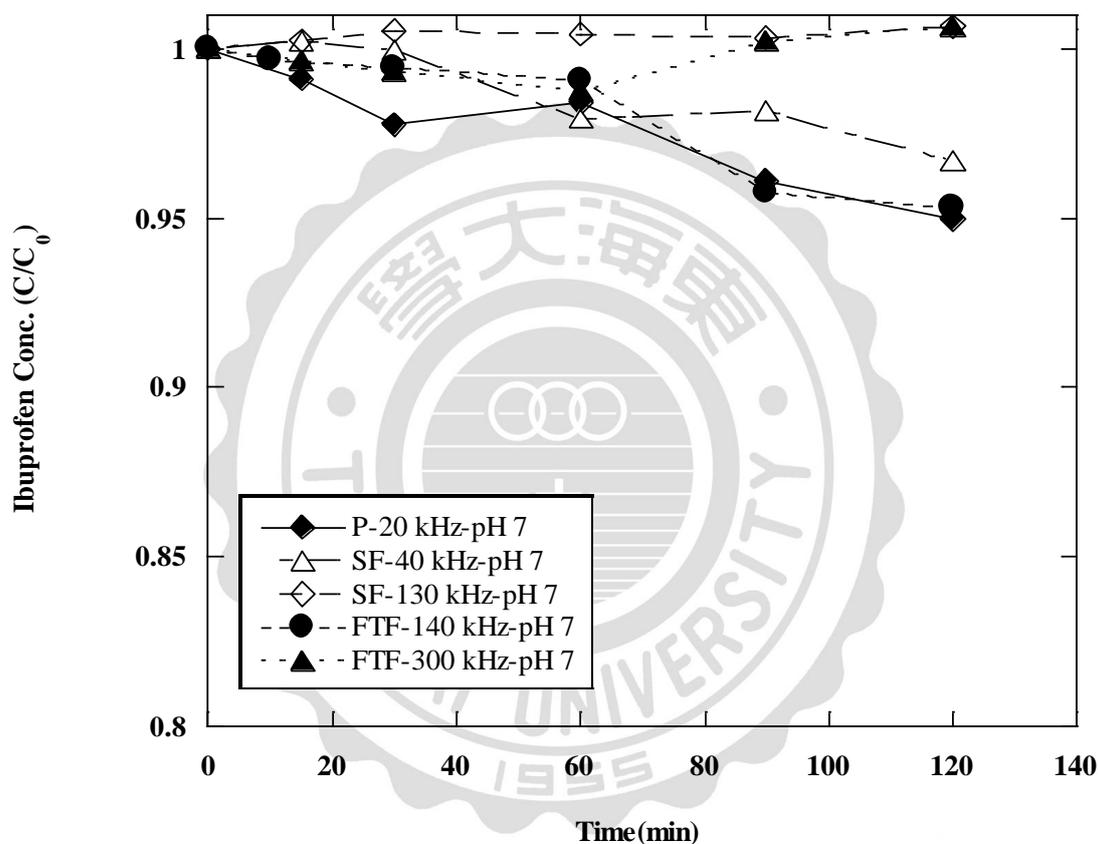


圖 4-13 使用不同形式之超音波反應器在 pH 7 條件下進行布洛芬降解試驗實驗結果

4-2.2 超音波結合微米氣泡降解布洛芬實驗

在此階段的實驗，透過添加微米氣泡至超音波反應器中，以微米氣泡泵浦進行循環反應，並將流速設定在 175-185 ml/min，氣體供給流量為 100-115 ml/min 等條件，實驗首先以空氣為氣體來源進行實驗，而後選定 pH 3 之水溶液條件分別進行單、雙原子氣體(He、N₂、O₂)並使用惰性及非惰性氣體進行比較。圖 4-14 為使用 US+MB(Air)在 pH=3 的實驗，其降解效果呈現：FTF-300 kHz+MB-Air > FTF-140 kHz+MB-Air > P-20 kHz+MB-Air > Microbubble only > SF-40 kHz+MB-Air > SF-130 kHz+MB-Air 之趨勢。其效果最佳者 FTF-300 kHz，有接近 60% 的去除率。

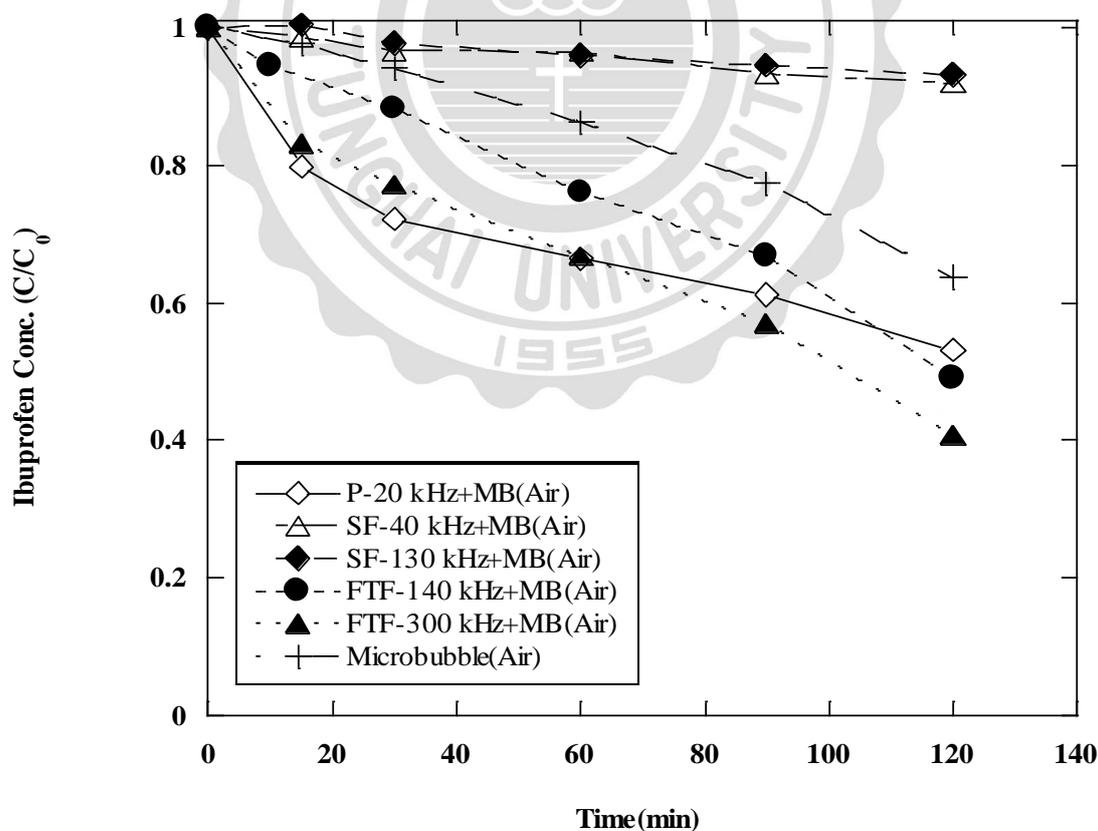


圖 4-14 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 3 條件下降解布洛芬實驗結果

圖 4-15 為 US+MB(Air) 在 pH=5 時之實驗結果，所有組別的反應效果皆下降，但反應效果則呈現 P-20 kHz > Microbubble only > FTF-140 kHz > SF-40 kHz > SF-130 kHz > FTF-300 kHz 之趨勢，其中 P-20 kHz 的反應器者，相對於其他反應器的效果較少，僅約 12% 左右。在與其他反應器的比較中，本研究發現 P-20 kHz 的實驗組在 pH 5 的狀況下，相對於在 pH 3 與 pH 7 的狀況下，其反應效果較佳。

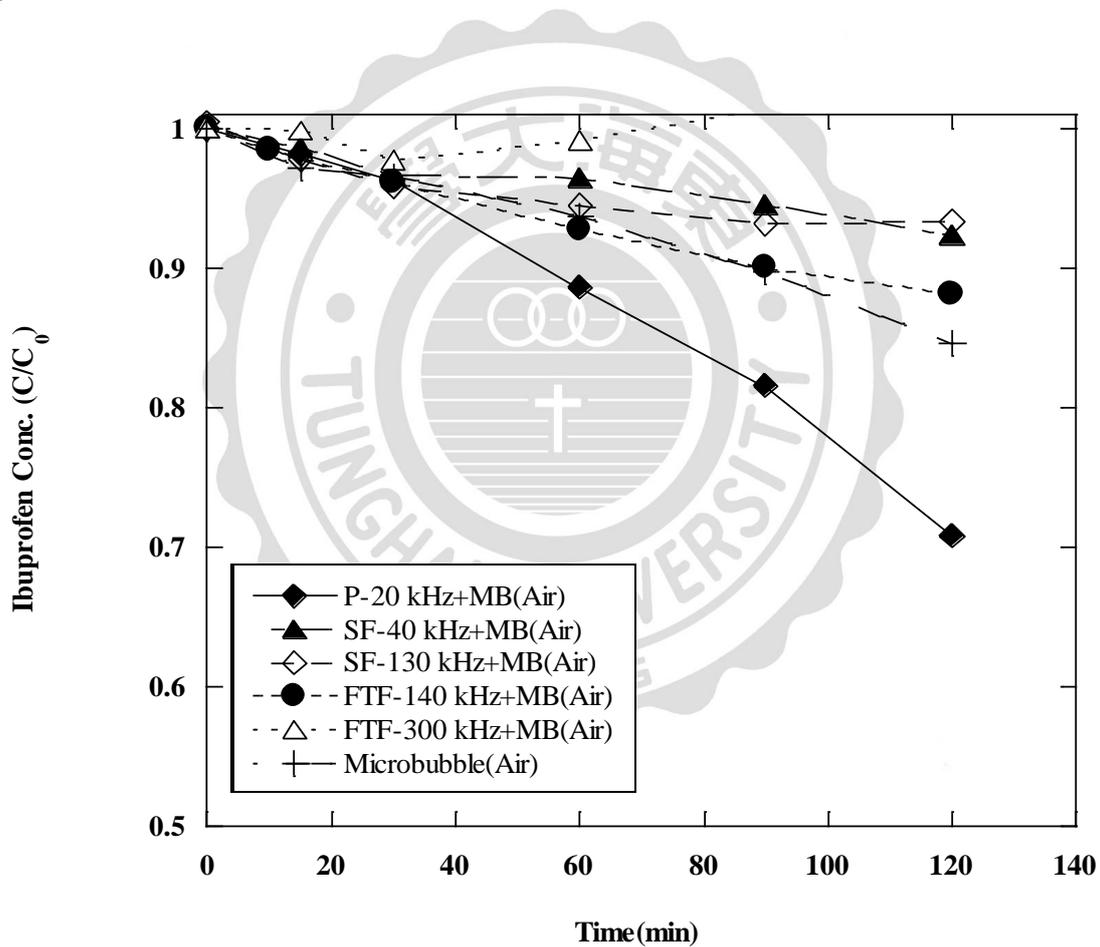


圖 4-15 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 5 條件下降解布洛芬實驗結果

圖 4-16 為 US+MB(Air)在 pH= 7 時之實驗結果，因降解效果顯著下降，Y 軸(C/C_0)的範圍也更改為由 0.85-1 來呈現。由該圖發現全部組別的效果均降到了 10%以下，與圖 4-6 在 pH 同樣為 7 的條件下之 KI 實驗結果比較，其趨勢並未一致，在 KI 的條件中呈現出較佳反應的組別使用的為 SF 類型之 US 反應器，而在此組實驗中，呈現出較佳反應的組別為 FTF 類型之 US 反應器。

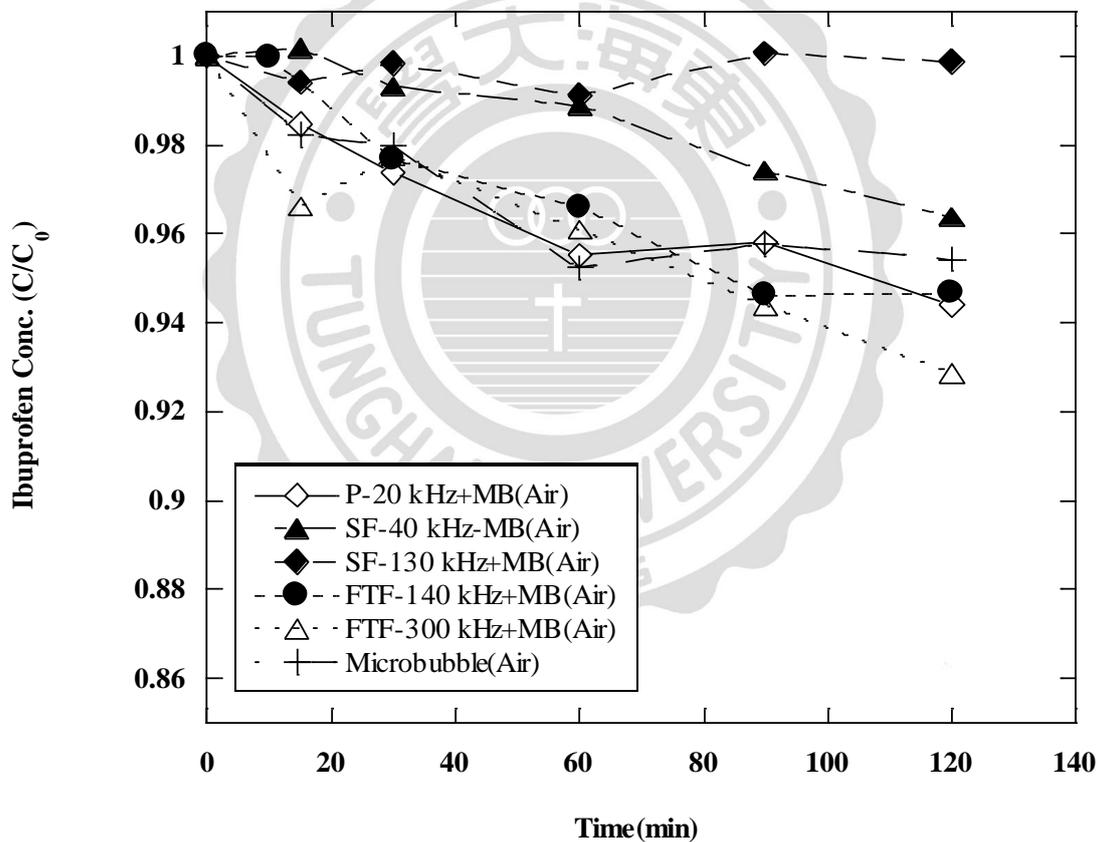


圖 4-16 空氣微米氣泡結合不同超音波反應器在 pH 7 條件下降解布洛芬實驗結果

由上述實驗得知 FTF-140 kHz 反應器反應的效果較佳，故選擇該反應器做進一步之不同氣體在 pH 3 條件下的反應效率測試，其結果如圖 4-17 呈現。而不選擇 FTF-300 kHz 反應器是因為兩者在不同的 pH 值背景下，FTF-140 kHz 之結果如圖 4-14 所示，在實驗中呈現出較一致的規律性，亦即隨著 pH 值的上升，反應效果也會隨之降低，而 FTF-300 kHz 並未呈現如此規律。在圖 4-17 中比較單獨使用氣體微米氣泡與結合超音波的差別時發現，僅使用微米氣泡者其水中的布洛芬去除率約 40%，但透過結合超音波時其去除效果則增加為 42~78%。而改變氣體來進行降解反應時則呈現出以下趨勢：US+MB(O₂) > US +MB(He) > US+MB(Air) > US+MB(N₂)，其中使用 O₂ 時效果最好，明確顯示出與其它組不同的反應趨勢，約可達到 80%之去除率。

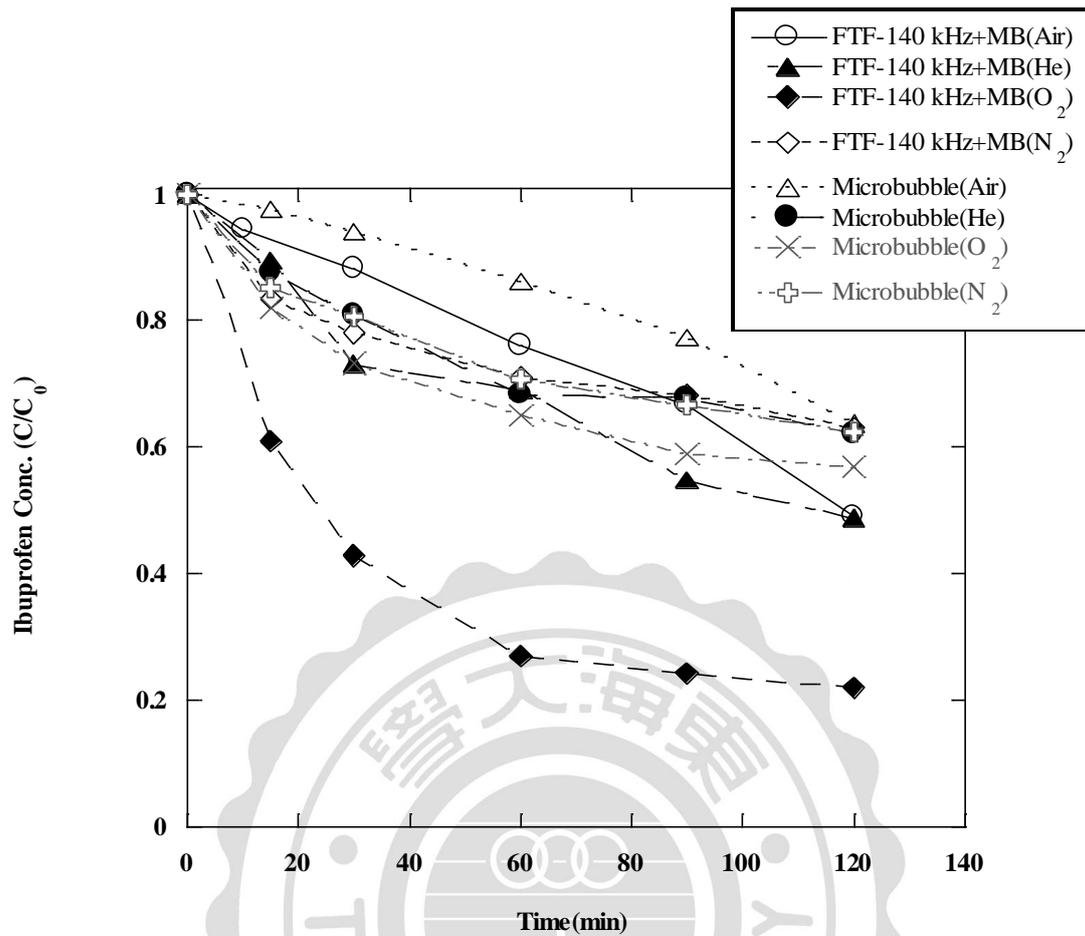


圖 4-17 以不同氣體微米氣泡結合 140 kHz 超音波在 pH 3 時降解布洛芬之實驗結果

4-2.3 超音波結合間歇添加不同量微米氣泡法對布洛芬之 降解試驗

圖 4-18 為透過間歇添加不同體積含有微米氣泡的純水，來和圖 4-17 中連續以微米氣泡機進行循環的方式進行比較，結果發現，圖 4-17 與圖 4-18 中，兩者最佳的反應結果相差約有 40%。透過間歇添加量的比較，可以得知微米氣泡量之多寡，對於降解布洛芬有正相關的影響。當添加量為 5 ml 時，效果最佳者為 US+MB(He)者，有 20%之去除效果，而添量增加至 10 ml 時，使用 US+MB(Air)組別與圖 4-14 中持續以微米氣泡泵浦進行反應的組別比較，僅有 3%的差距。可由此推論，配合適當之超音波頻率，與適當之微米氣泡添加量，同樣可以達到接近連續添加的效果。

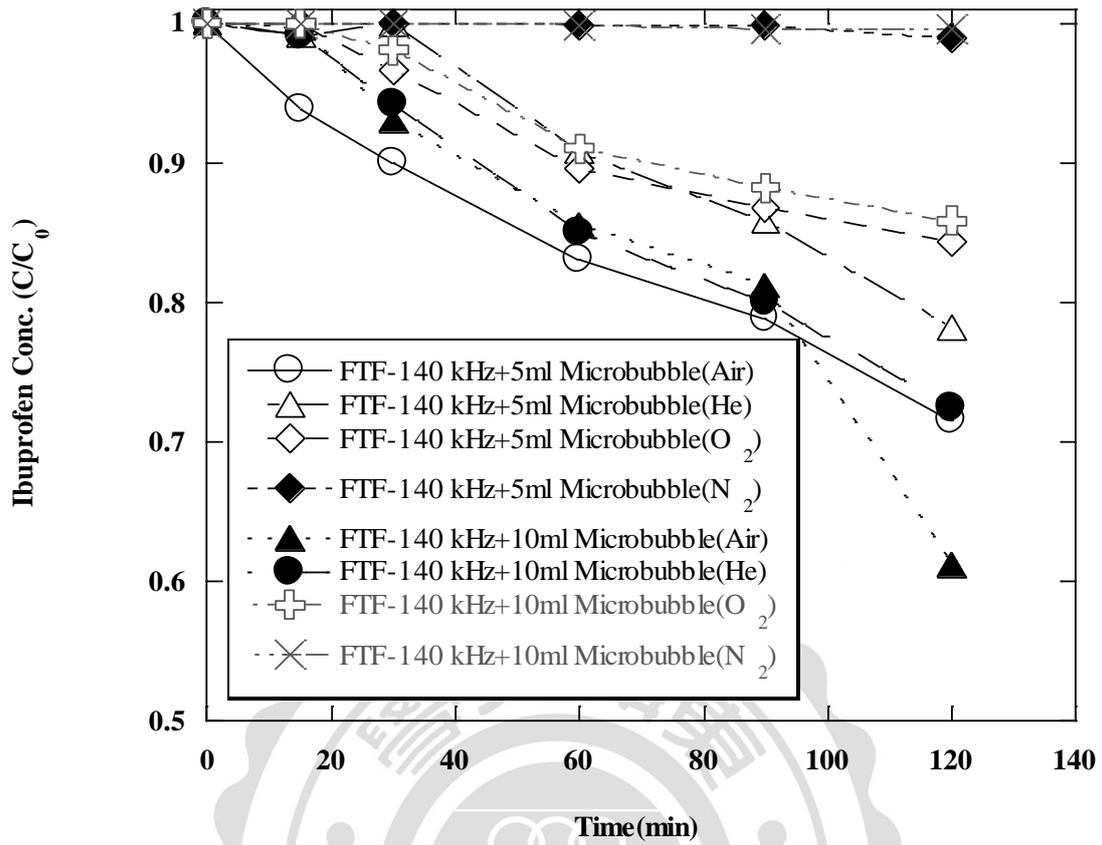


圖 4-18 在 pH 3 下添加不同量之微米氣泡水溶液結合超音波降解布洛芬實驗結果。各組微米氣泡水溶液添加的體積，即為該組的採樣體積。並將因額外添加微米氣泡水溶液造成布洛芬的稀釋扣除。

4-2.4 超音波結合 H₂O₂ 對布洛芬氧化測試的影響

圖 4-19 為以添加 H₂O₂ 做為主要自由基來源之實驗結果，由結果發現降解效果最佳者為使用反應器 FTF-140 kHz 的組別，其去除率可達 85%，相較圖 4-17 中在相同的 pH 值下以相同反應器結合氧氣微米氣泡進行降解的組別，僅少了約 5%。根據此結果推論，若配合適當的氣體與微米氣泡添加比例，就可以達到與連續添加微米氣泡的效果，且能接近添加 H₂O₂ 反應時之功效。

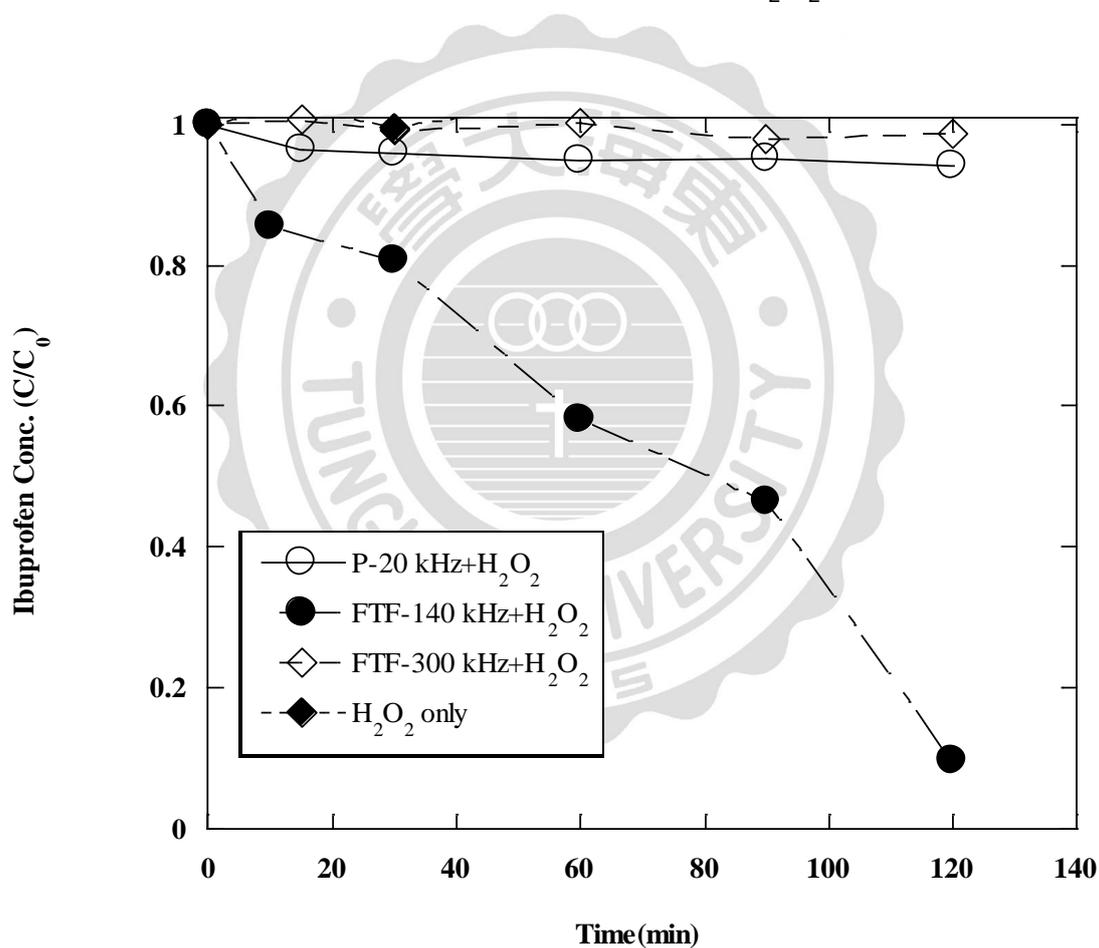


圖 4-19 使用 H₂O₂ 結合超音波在 pH 3 下降解布洛芬實驗結果。添加之 5 ml H₂O₂ 體積含量為 7.5%。

圖 4-20 為水溶液在 pH= 5 的條件下，條件最佳者依然是使用 FTF-140 kHz 反應器的組別。與圖 4-15 相較，在相同的 pH 值和反應器下，使用 H₂O₂ 者比使用 US+MB(Air)者約多出 12%的降解效果。在此處推測，應該是由於使用的氣體造成的差異。倘若嘗試使用氧氣時，應可獲得接近使用過氧化氫做為反應催化劑的結果。

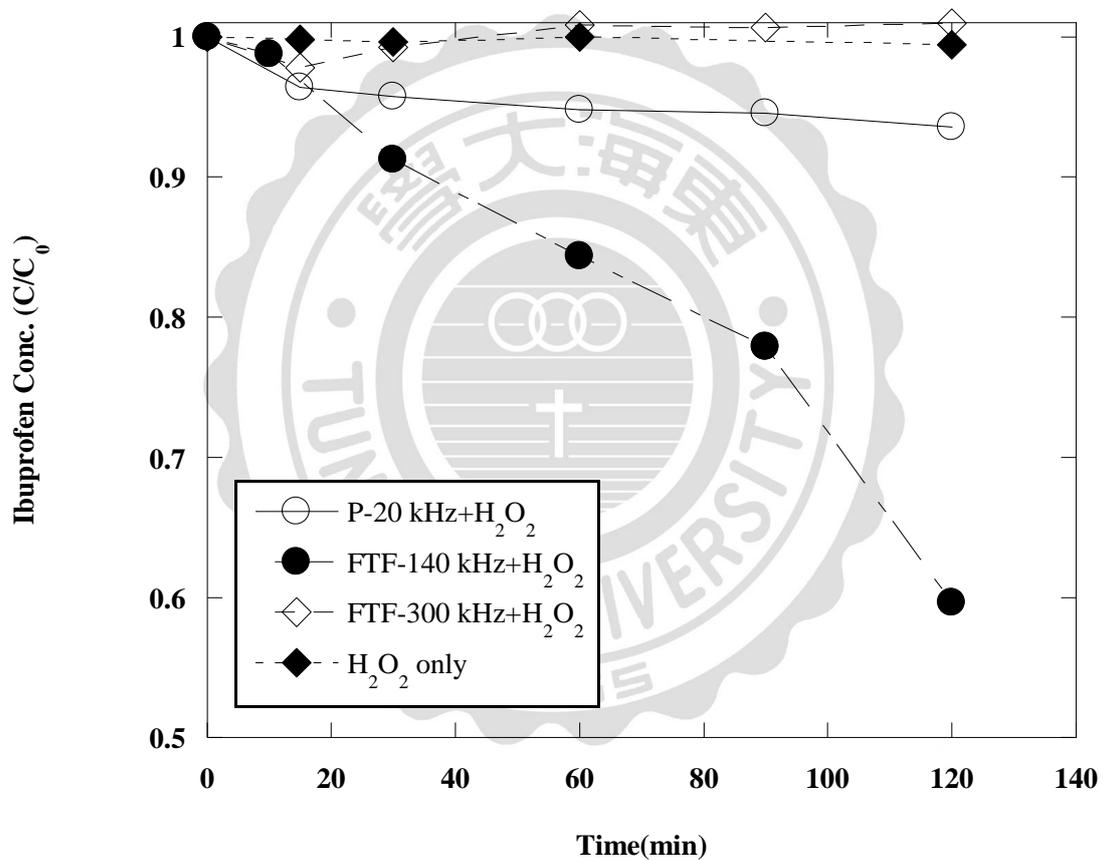


圖 4-20 使用 H₂O₂ 結合超音波在 pH 5 下降解布洛芬實驗結果(添加之 5 ml H₂O₂ 體積含量為 7.5%)

圖 4-21 為在 pH=7 的條件下之結果，由圖可知降解效果最佳者依然是 FTF-140 kHz 反應器，與同樣 pH 值以反應器結合空氣微米氣泡的圖 4-14 相比，使用過氧化氫做為催化劑的條件，仍多出近 25%的降解效果，故本研究推論在較高的 pH 值條件下進行反應時，可參考本研究中考圖 4-16，試使用較高頻率的超音波結合微米氣泡的方式，以提高降解布洛芬的效果。

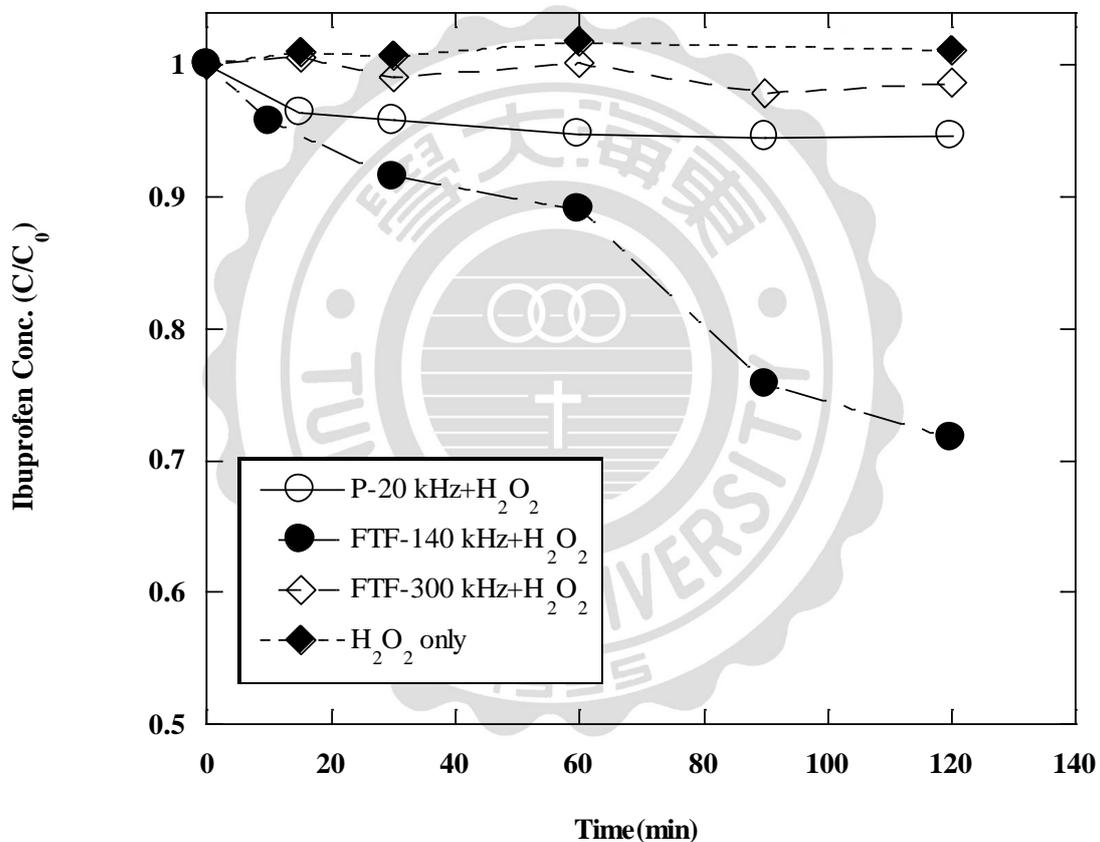


圖 4-21 使用 H₂O₂ 結合超音波在 pH 7 下降解布洛芬實驗結果(添加之 5 ml H₂O₂ 體積含量為 7.5%)

4-3 溫度對超音波聲化學降解布洛芬的影響

由於本研究所使用的反應器多樣化，其輸出之特性有所不同，而實驗中也因應反應器特性，以控制輸出功率來取代溫度控制。於是在此節將 5 種頻率的反應器，在反應效果最佳的 pH = 3 下，將溫度變化列入降解效果圖中進行比較。探討單獨使用各類型超音波反應器以及各反應器結合空氣微米氣泡，在反應器造成的溫度變化下，對布洛芬降解的影響。

在圖 4-22 僅以超音波在 pH=3 下降解布洛芬實驗與反應溫度變化的比較中發現，若以反應器的類型 P、SF、FTF 來進行區分，由於 P 類型僅有 20 kHz 一種，無從進行完整的比較，而 SF(40、130)以及 FTF(140、300)則都呈現出在溫度變化較高的反應器組別有較好的降解效果。在兩組反應效果較佳的組別 SF-40 kHz 以及 FTF-140 kHz 中，又以溫度較高的 FTF-140 kHz 有較好的反應結果，本研究推測可能是溫度的上升，促進該反應器降解布洛芬的效果。

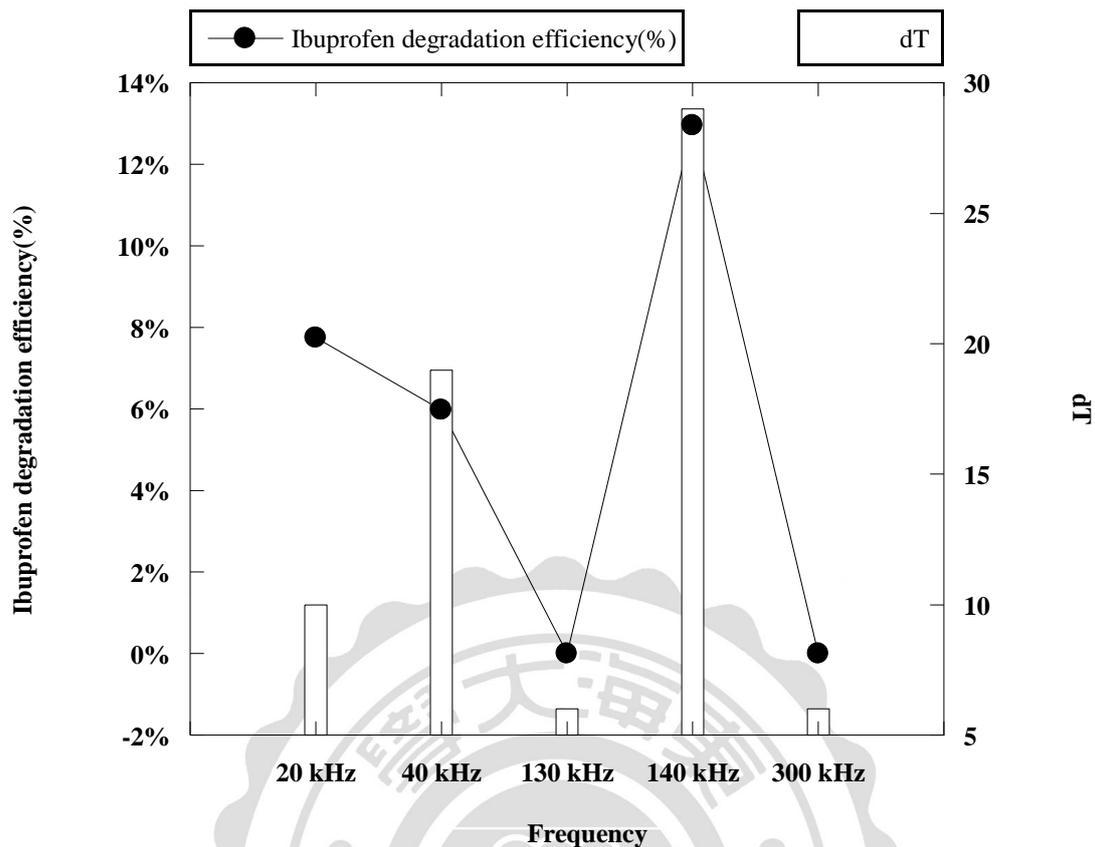


圖 4-22 單獨以不同超音波反應器在 pH=3 時降解布洛芬效果及溫度比較

在圖 4-23 以不同之超音波反應器添加 MB(Air)則未按照 4-22 的規律呈現，雖然根據上述實驗結果的推測，在本實驗中溫度可增進布洛芬降解的效果，但若有添加微米氣泡時，效果最佳的反應器組別則變成了溫度變化較低的 FTF-300 kHz，本研究推測因為 FTF-140 kHz 溫度的提高，造成水中的蒸氣壓上升，使得微米氣泡在水中迅速破裂。此一現象無法完整發揮微米氣泡透過持續存在水中聚集離子累積化學勢來產生自由基。而相對溫度變化較低的 300 kHz，較能取得平衡來更有效的應用添加微米氣泡增加的反應效果。

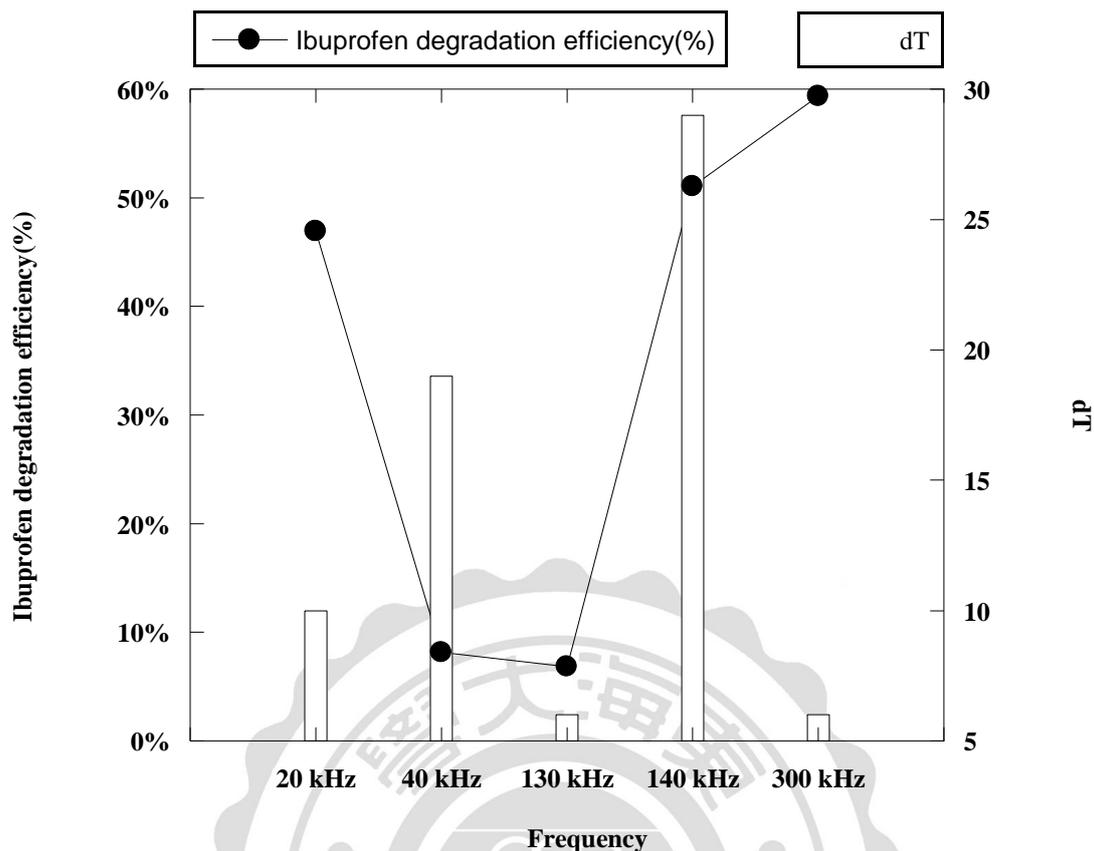


圖 4-23 不同超音波反應器結合空氣微米氣泡在 pH=3 降解布洛芬效果及溫度變化之比較

圖 4-24 之實驗為超音波結合 H_2O_2 降解布洛芬作為對照添加微米氣泡的組別，與圖 4-23 不同的是，其反應的效果明顯的與溫度的高低成正比。故本研究推論，在使用超音波結合微米氣泡的情況下進行降解，能夠不同於仿照傳統方式添加氧化試劑來增進水中汙染物去除率，不一定要提高溫度來增加化學才能使得反應效果上升。即可透過搭配特定的超音波形式與微米氣泡結合就可以增進水中汙染物的去除率。

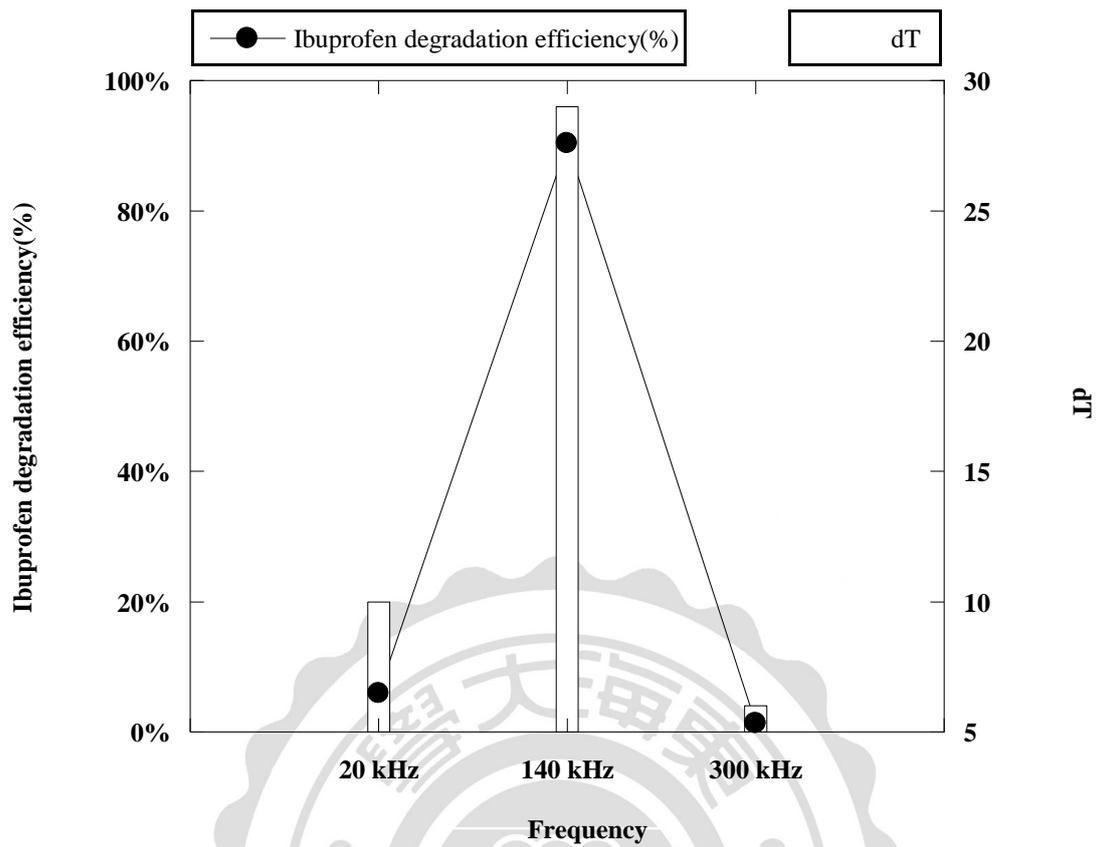


圖 4-24 不同超音波反應器結合 H_2O_2 在 $pH=3$ 降解布洛芬效果及溫度變化之比較

4-4 布洛芬降解質譜分析試驗

為確認透過結合超音波與微米氣泡降解布洛芬的機制，以及鑑定降解副產物之類型，本研究選擇以 US+MB(Air)與 US+MB(O₂)，這兩組實驗，並使用液相層析質譜儀分析樣本在實驗前(t=0min)、中(t=60min)、後(t=120min)三個時間點在質譜儀上呈現的變化。在質譜實驗中本研究先進行了對 IBU 標準品進行分析，並在分析時間 13.3 分鐘得到 IBU 的母離子 m/z=205 與子離子 m/z=159 如圖 4-25 所示，接著本研究以 US+MB(Air)的實驗組在反應時間 120 分鐘之樣本為例，在分析時間 10.8 分鐘得到副產物 m/z=221 以及 m/z =177 之波峰如圖 4-26 所示，並比對 10.8 分鐘的標準品之背景質譜如圖 4-27 所示來證實上述兩種物質並非存在原始樣本中。

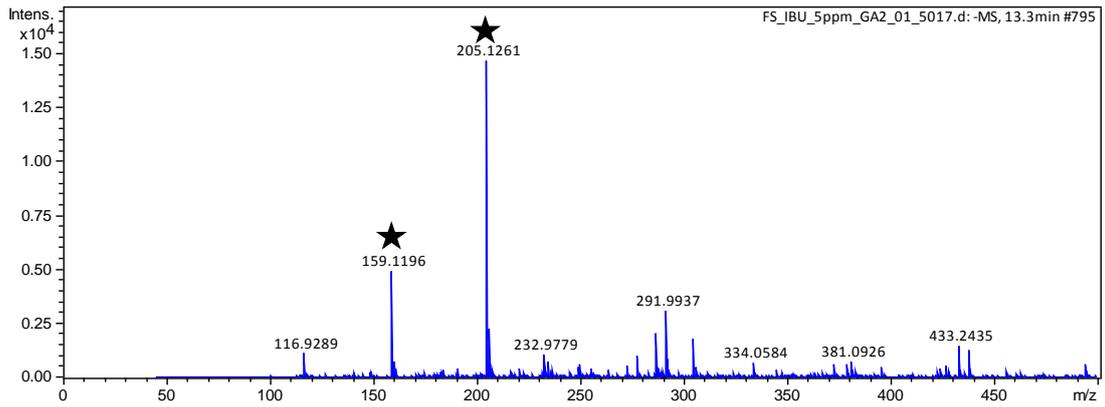


圖 4-25 5ppm IBU 標準品之質譜圖。★標記處分別為 IBU $m/z=205$ 及其子離子 $m/z=159$

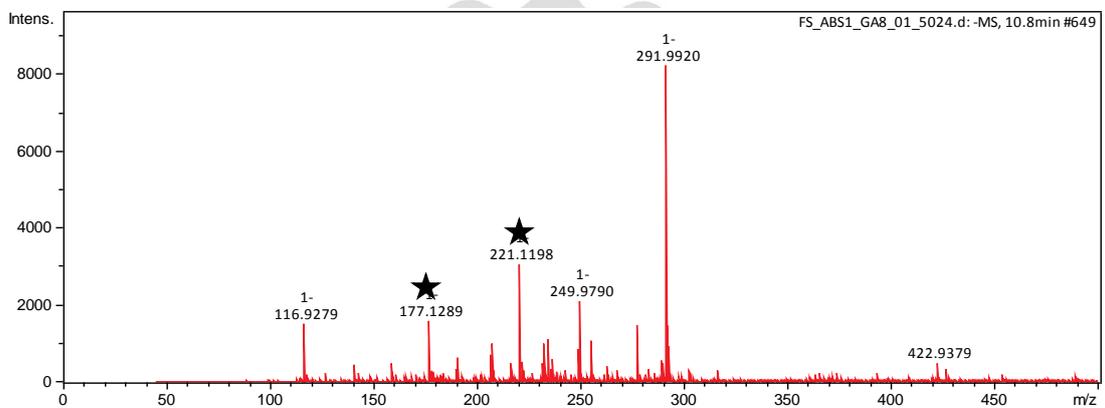


圖 4-26 以 US+MB(Air)降解 IBU 在分析時間 10.8min 之質譜圖。★標記處分別為 $m/z=221$ IBU 及其子離子 $m/z=177$

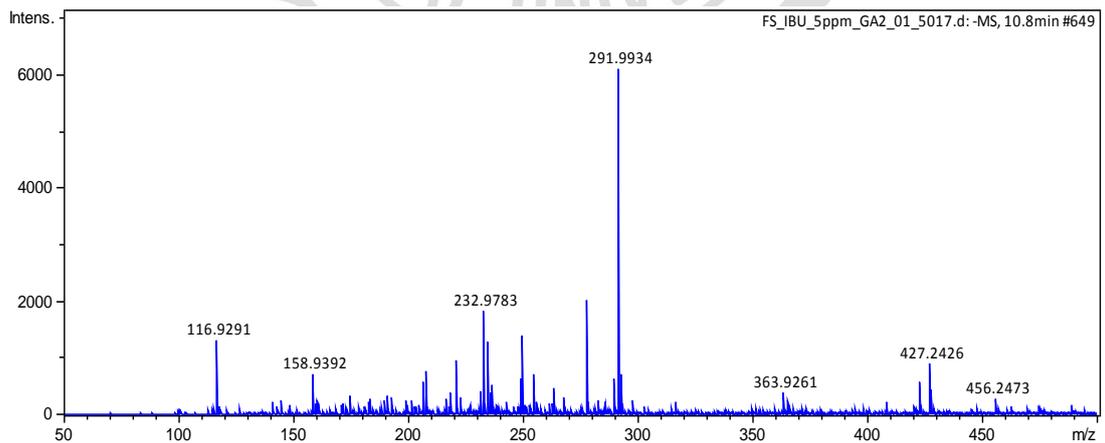


圖 4-27 5ppm Ibuprofen 標準品在分析時間 10.8min 之背景質譜圖。其上顯示出之物質可能來自標準品樣本之碎片和其他不純物。

本研究中再從 US+MB(Air)反應時間 120 分鐘之樣本如圖 4-28 顯示出 $m/z = 191$ 的物質在分析時間 23.6 分鐘有最大濃度的產出。透過與標準品全時段質譜的比較發現其原始樣本中也含有此物種，但經過 US+MB(Air)的處理過後濃度明顯有上升 20~30%如圖 4-29 所示，故本研究也將之列為副產物之一。

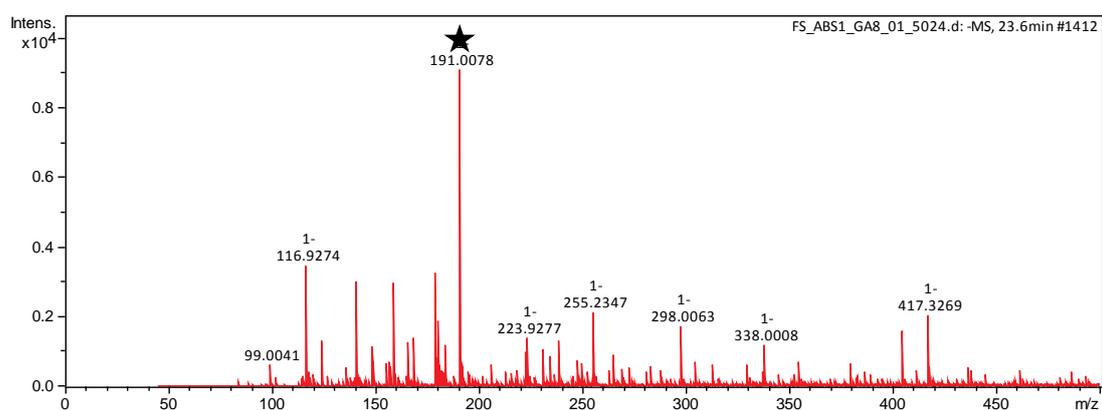


圖 4-28 以 US+MB(Air)降解 IBU 在分析時間 23.6min 之質譜圖。★標記處分別為 $m/z=191$

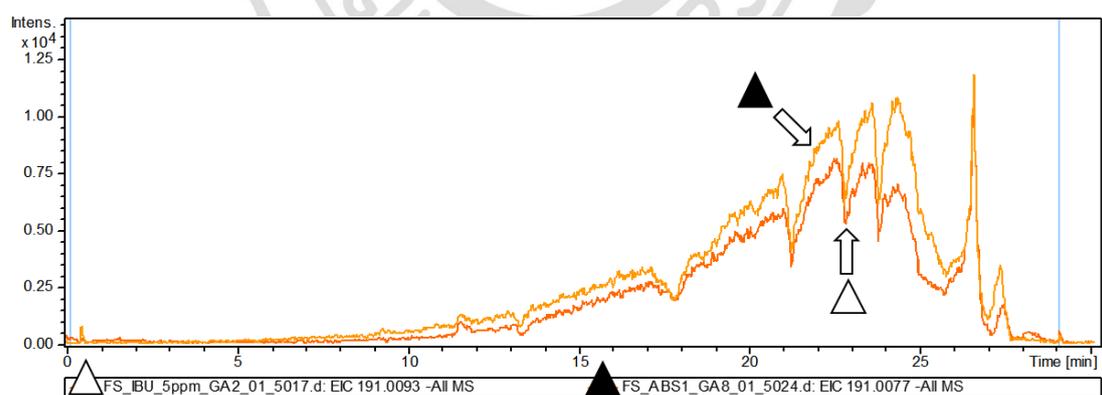


圖 4-29 以 US+MB(Air)降解 IBU 樣本與 IBU 標準品中質荷比 $m/z=191$ 之分布圖。▲為經過 120min 反應之 US+MB(Air)樣本質譜△為 5ppm IBU 標準品之質譜

根據上述的分析，本研究發現有 $m/z=221$ 、 $m/z=191$ 、 $m/z=177$ 等三個主要副產物，並根據 D. Fatta-Kassinos 等人的研究(D. Fatta-Kassinos et al., 2014)，推測其反應路徑如圖 4-30 所示。

在布洛芬降解副產物的質譜分析中，本研究發現使用空氣、氧氣微米器泡結合超音波降解布洛芬之副產物，均接近文獻使用超音波結合光催化反應所產生之第一階段副產物。而確定之副產物皆無對布洛芬的環狀結構進行破壞，若要進行相關的鑑定應進行 2 次質譜搭配其他措施來進行進一步的分析。



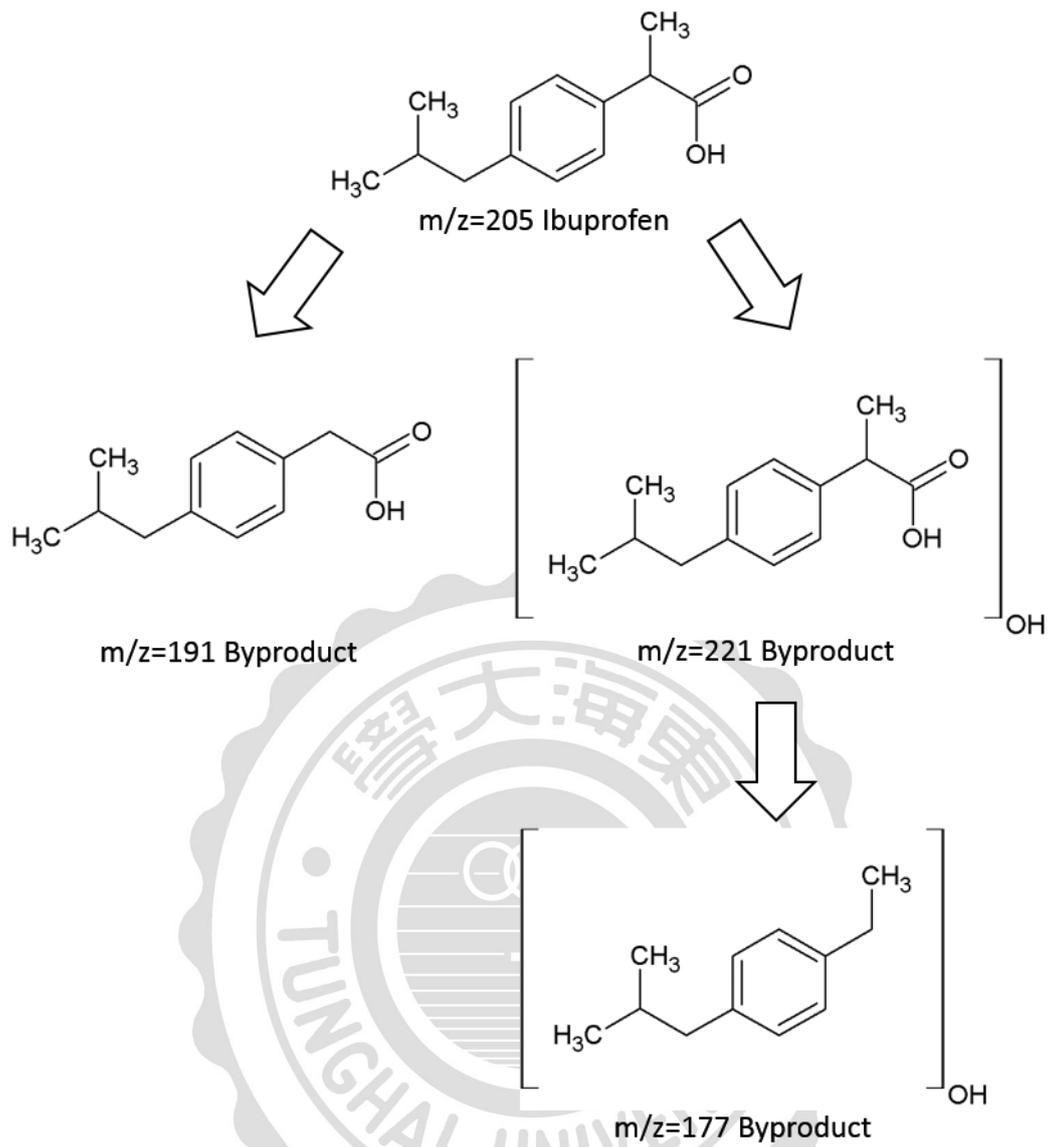


圖 4-30 本研究以 US+MB 進行布洛芬之降解路徑圖(D. Fatta-Kassinou et al., 2014)

第五章 結論

在本研究所設計之不同形式與頻率之超音波反應器中，同樣在 pH 值等於 3 之條件下，其反應效果最佳。而 SF 類型以及 P 類型之反應器，能夠在 pH =7 且結合空氣微米氣泡的條件下產生接近 pH =3 且結合空氣微米氣泡的條件下 50%之反應效率。由此推論，當反應水樣之 pH 值較高時，透過結合微米氣泡與不同頻率或形式的超音波，均能夠減少高 pH 值對於聲化學效率的負面影響。

在布洛芬降解的實驗中，由本研究之實驗結果得知，當布洛芬水溶液控制在 pH=3 時，多數的反應器在結合微米氣泡的條件下均能降解 IBU，而當水溶液 pH 值提升到 pH=7 時，其反應的效果會大幅減少，但對於 FTF-300 kHz 的反應器，雖其降解反應效果較低，但 pH 值的變化下，該反應器並沒有受到太大的影響，但在本研究中效果不佳的原因，則推測為該反應器之頻率並不適用於 FTF 的形式，而該形式可能造成在頻率 300 kHz 時其聲場發震效果不佳，而無法達到如文獻預期之高頻率超音波聲化學效率較佳與布洛芬降解效果。另外在 US+MB 的實驗中，由於受限於反應器和微米氣泡產生的形式，使用了兩種添加微米氣泡的方式，本研究參考了圖 2-5 中的文獻研究 (Tuziuti et al., 2006)，該研究中所使用之微米氣泡係透過高壓氣體配合霧化器來產生微米氣泡，並以泵浦連接霧化器噴嘴位置增加一水流來使槽體內水溶液循環，此一設計可以避免微米氣泡離開管線前，受到超音波的影響而在

管線內崩解，能夠在霧化器擺放位置產生後在反應槽中發散，再與超音波反應而崩解。而本研究所使用之微米氣泡產生方式，係透過一泵浦混和氣體後加壓溶解產生，與文獻中，在出水端才產生不同，故可能使含有微米氣泡的水流經輸入反應槽的管線時，便受到聲場的影響，在管線內部崩解，無法達到有效的擴散與反應效果。本研究以 SF 類型反應器作圖中 B 類型(對聲場發散)的方式添加，FTF 類型反應器由於添加微米氣泡處，並未直接受到聲場照射可做 A 類型(對反應槽體發散)。而研究中顯示 A 類型添加能夠有助於 MB 與 US 兩者結合的聲化學效率。如克服這一問題應可以提升本研究設計之 SF 反應器類型的聲化學效率。

若考慮將此技術導入實場應用之建議，本研究考量超音波影響之範圍以及成本，認為此技術可適用中小規模之汙水處理模場，接續在放流前二次沉澱池後之高級氧化程序，而為達到微米氣泡與反應水體充分混合之條件，將超音波發震器藏置溢流式導水槽壁或導水管壁的方式，而微米氣泡則透過沉澱上清水體，透過微米氣泡泵浦混和高壓空氣溶解，在設有超音波發震器導水槽的下方釋出，此方式可確保微米器泡在水體混和均勻，且不會有本研究中所推論，因微米氣泡過早與超音波反應音場接觸造成效果降低的情形。另依照超音波和微米氣泡之特性，此設計若配合汙泥攔阻設備，可以大幅減少末端的汙泥含水率。微米氣泡可去除水中懸浮的固體，而超音波可以去除殘餘顆粒所帶有的內裡水。此舉可有效減少含水汙泥的處理成本。

參考文獻

林正芳, 林郁真, 余宗賢。2008。新興汙染物 (抗生素與止痛藥) 於特定汙染原環境之流佈。2008年持久性有機汙染物(含戴奧辛)研討會-煉鋼業電弧爐戴奧辛排放之控制

蔡穎彰。利用微米氣泡處理法去除水中布洛芬之研究。碩士論文。東海大學環境科學與工程學系

A. Ziylan, N. H. Ince, Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts. *Catalysis Today*, Vol. 240 A, **2014**, 2–8.

D. G. Wayment, D. J. Casadonte Jr, Design and calibration of a single-transducer variable-frequency sonication system. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 9, **2002**, 189–195.

F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research*, Vol. 42, **2008**, 4243-4248.

H. R. Buser, T. Poiger, M. D. Muller, Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, **1999**, 2529-2535.

I. Ferrer, E. M. Thurman, Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 22, No. 10, **2003**, 750-756.

I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V. Osorio Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinos, Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 147, **2014**, 1015–1027.

J. Khim, B. Thokchom, K. Kim, J. Park, Ultrasonically enhanced electrochemical oxidation of ibuprofen. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 22, **2015**, 429–436.

J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 178, **2010**, 202–208.

J.J. Yao, N.Y. G, C. Li, L. Li, B. Xu, Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, **2010**, 138–145

L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, **1999**, 1215-1249.

L. K. Weavers, D. Diaz-Rivera, R. Xiao, Z. He, Gim Y. P, Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 21, **2014**, 428–435.

Masayoshi Takahashi, Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry. B*, Vol. 109, No. 46, **2005**, 21858-248674.

M. Goel, H. Hongqiang, A. S. Mujumdar, M. B. Ray, Sonochemical decomposition of Vol.atile and non-Vol.atile organic compounds—a comparative study. *Water Research*, Vol. 38, **2004**, 4247–4261.

M.J. Quero-Pastor, M.C. Garrido-Perez, A. Acevedo, J.M. Quiroga, Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Science of the Total Environment*, Vol. 466–467, **2014**, 957–964.

M.Takahashi, K. Chiba, P. Li, Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus. *The Journal of Physical*

Chemistry. B. Vol. 111, No. 6, **2007**, 1343-1347.

M. Takahashi, Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry. B*, Vol. 109, **2005**, 21858-21864.

N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, Vol. 239, **2009**, 229–246

Pan Li, M. Takahashi, K. Chiba, Degradation of phenol by the collapse of microbubbles. *Chemosphere*, Vol. 75, **2009**, 1371–1375.

P. R. Gogate, Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, **2002**, 335-358.

P. R. Gogate, V. S. Sutkar, A. B. Pandit, Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, **2011**, 1066–1082.

R. Kidak, N.H. Ince, Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, **2007**, 630–635.

S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 178, **2010**, 1007–1014.

S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry*. Vol. 10, **2003**, 149–156.

T. Tuziuti, K. Yasui, T. Kozuka, A. Towata, Y. Iida, Enhancement of Sonochemical Reaction Rate by Addition of Micrometer-Sized Air Bubbles. *The Journal of Physical Chemistry. A*, Vol. 110, **2006**, 10720-10724.

V. Naddeo, V. Belgiorno, S. Meric, D. Kassinos, D. Mantzavinos, Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, **2010**, 179–185.

V. Naddeo, V. Belgiorno, D. Kassinos, D. Mantzavinos, S. Meric, Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, **2010**, 179–185.

V. S. Sutkar, P. R. Gogate, Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, **2009**, 26–36.

Y. G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, **2011**, 4681-4715.

Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal*, Vol. 80, **2005**, 159-164.