

## 第三章 實驗材料、設備與方法

### 3.1 實驗材料與儀器

#### 3.1.1 實驗材料

##### 1. 藥品

- (1) Phthalate standard : EPA Phthalate Esters Mix (Supelco, USA)
- (2) Internal standard : Benzyl benzoate Solution (Supelco, USA)
- (3) Methanol : GC grade (Merck, Germany)
- (4) n-Hexane : GC grade (Merck, Germany)
- (5) 鄰苯二甲酸二乙酯(DEP) : GC grade (Merck, Germany)
- (6) 硫酸 : GR grade (Merck, Germany)
- (7) 硝酸 : GR grade (Merck, Germany)
- (8) 氫氧化鈉 : GR grade (Merck, Germany)

##### 2. 吸附材料

改良式固相萃取之前處理所使用之前濃縮捕集材料為疏水性之高分子聚合物購自 Supelco (USA)。另外評估一種吸附材質為商用多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)購自祥大科技股份有限公司，製造方式為化學氣相沉積法，以批次式吸附方式進行試驗，實驗中選用兩種不同尺寸之碳管其材料物性如表 3-1 所示。另一批次吸附比較材料為椰子殼之粒狀活性碳(granular active carbon)購自百貴企業股份有限公司，其基本性質如表 3-2。粒徑為 12×30、表面積為 1150 m<sup>2</sup>/g。

表 3-1 商用奈米碳管材料物性

| Items                                    | MWNTs           | MWNTs           |
|--|-----------------|-----------------|
| External Diameter (nm)                   | 10~20           | 40~60           |
| Purity of CNTs (%)                       | ≥95             | ≥95             |
| Length (μm)                              | 5~15            | 5~15            |
| Special Surface Area (m <sup>2</sup> /g) | 142             | 69              |
| Interlayer Distance (nm)                 | 0.34            | 0.34            |
| Ablating Temperature (°C)                | >550 ( In air ) | >550 ( In air ) |
| IG/ID (Raman data)                       | 0< IG/ID<2      | 0< IG/ID<2      |

表 3-2 粒狀活性碳材料物性

| 性質                                | 數值       | 性質                | 數值   |
|-----------------------------------|----------|-------------------|------|
| Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.45-0.5 | Iodine No. (mg/g) | 1100 |
| Surface Area (m <sup>2</sup> /g)  | 1150     | pH                | 9-10 |
| Moisture as packed (%)            | 5        | Hardness (%)      | 5    |

### 3.1.2 實驗設備

#### 1. 超純水設備：

由於本研究之主要目的為建立超純水中微量塑化劑前處理濃縮/分析技術，一般實驗室級超純水系統中之雜質已高於本方法之偵測極限，將干擾實驗結果，無法作為本研究配製標準品及清洗實驗器材用。因此本研究所使用的超純水設備乃源自工研院能資所所建置之奈米製程用水系統，其潔淨度可符合本研究之需求。該系統處理流程如圖 3-1 所示，包含前處理單元(pretreatment unit)、主處理單元(primary treatment unit)、超純水處理單元(ultrapure water treatment unit)、管路

系統(piping system )以及廢水再生系統( wastewater reclamation system)，後段超純水處理單元採 24 小時循環。在管路系統之材質選用上，前處理與主處理系統可使用較便宜 PVC 材質，但在超純水系統端則必須採用 PVDF 材質之管路以避免塑化劑溶出之污染，DI 桶則須內襯 PVDF，並加上氮封，防止與空氣接觸溶入污染物。目前本系統之產水水質為：超純水電阻率(resistivity) 在室溫 25°C 時為 18MΩ，可容許 0.1 μm 的微粒小於 10 個/mL 及總有機碳(Total Organic Carbon, TOC )為 2.5 μg/L。

## 2. 實驗設備

- (1) 微量注射針筒：1 μl~100 μl syringe
- (2) 附鐵弗龍密閉蓋棕色瓶：2 mL
- (3) PFA (perfluoroalkoxy)儲存瓶：1 L
- (4) 吸附管材質：不銹鋼(管長 9 cm，內徑 5 mm)各吸附管有不同之編號
- (5) 定流量採樣泵：Masterflex console drive (Cole-Parmer Instrument Company)
- (6) 氮氣：純度 > 99.999 %
- (7) 批次瓶：250 mL
- (8) 恆溫控制器：ZC-4000 (DENG YNG)
- (9) 振盪器：Shaker Bath (model-905, Hotech intruments corp.)
- (10) 超音波振盪器：8892B-MT (Cole-Parmer, USA)
- (11) pH meter (model 6173, JENCO electronics, LTD.)



### 3.1.3 分析儀器

- (1) 氣相層析質譜儀(Gas chromatography-Spectrometry, GC-MS): 型號 HP 6890-5973 (Agilent, USA)用於偵測有機物種，層析管柱為 DB-5MS (0.25mm×30m, film thickness : 0.25μm)。
- (2) 熱脫附儀 (Auto-thermal desorption, ATD) : 型號 ATD-400 (Perkin-Elmer, USA), 為一前濃縮裝置，可濃縮微量有機物並連接 GC-MS 鑑定有機物成份。
- (3) TOC Analyzer : Anatel (A2000, USA)。
- (4) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM) : SEM 型號為 JEOL JSM-6500F instrument (Tokyo, Japan)乃是透過二次電子呈像，可用來觀察奈米結構表面形貌、直徑和長度，是用來分析奈米結構最常使用的分析儀器。
- (5) 比表面積分析儀(BET): 利用比表面積分析儀(Micromeritics, ASAP 2020) 進行 77K 超低溫液態氮吸附測試並應用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方程式，來量測吸附材料之比表面積及孔隙體積大小。
- (6) 熱重量分析儀(Thermogravimetry analysis, TGA) : 熱重量分析儀型號為 Seiko SSC 5000 (Japan), 即是加熱時反應導致試片質量變化而加以連續測定的方法。實驗中使用流量 100 mL/min 之空氣作為加熱物質之載流氣體，初測溫度值為 50°C 並採 20°C/min 之加熱速率燃燒 CNTs 至 800°C，連續紀錄量隨溫度變化之情形。可利用 TGA 分析了解剩餘催化劑的含量，說明碳管的純度。
- (7) 傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier Transfer Infrared Spectrometer, FTIR) : 欲了解本實驗中碳管經處理前後官能基之差異，利用傅立葉轉換紅外線光譜型號為 FTIR-460PLUS(JASCO, Japan)量測碳管表面上之官能基團，作法為秤取約 20 mg CNTs 與光學用 KBr 粉末混合均勻，以 450 MPa 之壓力成形，作成半透明之粉餅。利

用傅立葉轉換紅外線光譜儀，以波長  $400\sim 4000(\text{cm}^{-1})$  量測粉餅之穿透光譜，並以純 KBr 的透明粉餅為參考背景值，加以扣除轉換為粉末之吸收光譜。

- (8) 界達電位儀(zeta potential analyzer): 界達電位的量測儀為 Zetasizer nano ZS(Malvern)，以界達電位儀量測碳管經處理前後表面電性之變化情形。

## 3.2 實驗流程與內容

### 3.2.1 研究設計流程

研究主要分為兩個方向，第一是直接以市售分析級吸附劑應用於改良式固相萃取技術中作為捕集濃縮物質，另外評估奈米碳管作為前濃縮材之可能性。研究設計主要流程如圖 3-2 所示：建立改良式固相萃取技術(modified solid-phase extraction, MSPE)方面，先選用一市售分析級吸附劑，其材質為高分子聚合物，其考量因子為可耐高溫且具疏水性之性質。進行採樣前對萃尿管進行活化動作即為確保吸附材質本身之潔淨度。待完成後進行採樣、除水、上機熱脫附至儀器分析。其中有幾個主要的關鍵參數會影響分析之靈敏度及回收率之表現，如實驗中各分析步驟之參數設定及吸附材種類與劑量等。

另外，在批次式吸附評估試驗中，其吸附材質選用奈米碳管進行吸附評估，選用商用奈米碳管經酸洗處理後，對其表面結構及特徵作分析，分析項目包括 TGA 可判別純度和熱性質。以 SEM 觀察奈米碳管的表面型態。利用比表面積分析儀(BET)測定表面積大小。同時用紅外線光譜儀(FTIR)偵測奈米碳管表面之官能基團。批次式吸附實驗中，首先求得吸附達平衡所需時間並探討 pH 及溫度對於吸附勢能之影響，並評選出較具優勢之吸附劑材質。

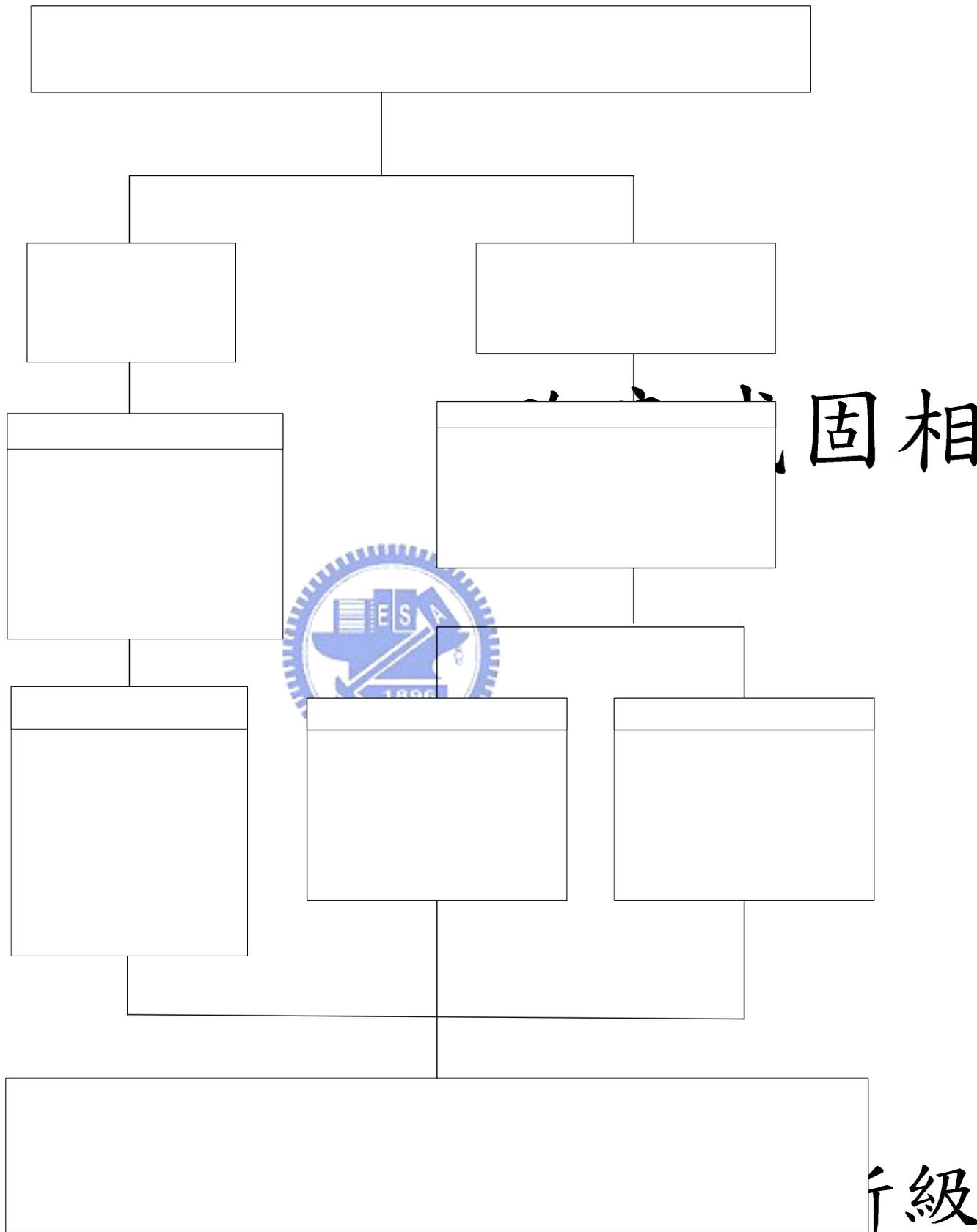


圖 3-2 研究架構及實驗設計

吸附劑

### 3.2.2 前處理設備單元

本研究係結合吸附、除水、熱脫附等步驟所組成之液態樣品前處理設備，該前處理設備可連接分析氣態有機物之分析儀器，如氣相層析質譜儀，達到樣品經前處理後進行樣品分析。前處理設備單元如圖 3-3 所示，主要有三個操作步驟分別詳述如下：

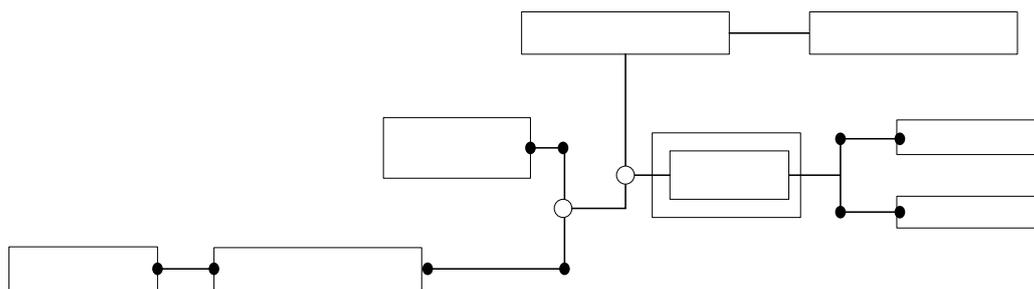


圖 3-3 前處理設備單元

1. 步驟一見圖3-4：將液態樣品以蠕動幫浦或其它抽吸方式，將液體樣品導入吸附管中進行有機物之捕集濃縮，處理過的液體樣品由排放口排出。所使用之管線材質需具備不會溶出有機物或吸附有機物之特性，如 PFA 或其他具備相同特性材質之管線，以避免二次污染及降低偵測靈敏度。
2. 步驟二見圖 3-5：將除水氣體經水份截留裝置後，導入吸附管除去吸附劑中殘留液體，氣體由排放口排出。吸附管中填充之吸附劑需具備疏水性，耐高溫( $>300^{\circ}\text{C}$ )，並可有效吸附有機物之特性，其填充方式可為單床或多床。
3. 步驟三見圖 3-6：以設定溫度瞬間加熱吸附管，與採樣方向反向之載流氣體以設定流速通過吸附管，將脫附出之有機氣體導入分析儀器。吸附管與分析儀器之間設置截留裝置以捕集殘留水份，保護分析儀器之正常運轉與降低訊號干擾。

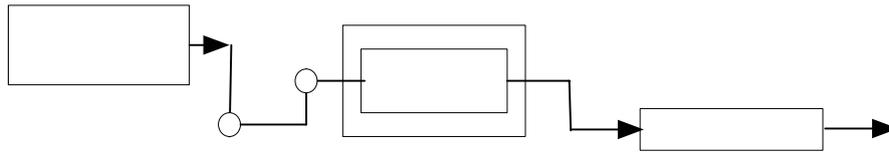


圖 3-4 有機物捕集濃縮

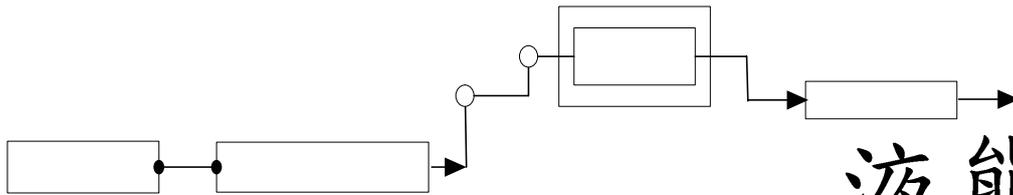


圖 3-5 除水流程

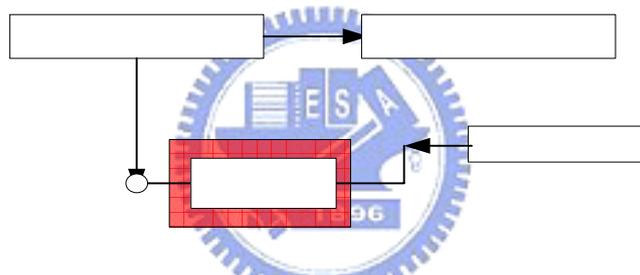


圖 3-6 熱脫附樣品導入

### 3.3 實驗與分析方法

#### 3.3.1 分析條件

##### 1. 檢量線

將至少 5 種濃度之檢量線標準溶液，以液針取不同濃度之鄰苯二甲酸酯類標準品 1 $\mu$ L 注入超純水中並定量至 1L，以主動式（幫浦吸引採樣）方式，將 1 L 水樣以此方式全量導入至吸附管中。除水後，再將吸附管送至 ATD 系統以兩階段脫附至 GC-MS 進行分析。

## 2. 方法偵測極限

本研究所用到的樣品前處理之方法為改良式固相萃取技術，以已知濃度之標準品（濃度為預估偵測極限之二至五倍）依分析步驟檢驗，重複分析七次求其標準偏差，標準偏差之三倍即定義為此分析方法之偵測極限值(Method Detection Limit, MDL)。

## 3. 回收率

以液針取鄰苯二甲酸酯類標準品注入超純水中並定量至 1L，將填充吸附劑之吸附管，打開吸附管兩端封口，以垂直固定並銜接於蠕動採樣幫浦上。並使用的採樣方式為主動式（幫浦吸引採樣），將 1 L 水樣以此方式全量導入至吸附管中。除水後，再將吸附管送至 ATD 系統以兩階段脫附至 GC-MS 進行分析。回收率之比較為直接添加目標污染物於吸附劑上，然後使用蠕動幫浦在一定流速下輸送水樣使之流經過已添加目標污染物之萃取管，待通水完成後再加以除去其中殘留水份，最後利用 ATD-GC-MS 進行分析檢測。

## 4. ATD/GC-MS 儀器操作條件見表 3-3。

表 3-3 ATD-GC/MS 之儀器操作參數

| 熱脫附裝置(ATD)          |            | GC/MS       |            |
|---------------------|------------|-------------|------------|
| Tube 熱脫附溫度:         | 220~320 °C | 層析管柱:       | DB-5MS     |
| 脫附時間(Tube):         | 20 min     | 載流氣體 (He) : | 7.6 psi,   |
| 攜帶氣體流率(He):         | 30 mL/min  | 起始溫度:       | 50 °C      |
| 冷凍捕集阱(cold trap)溫度: | -30~100 °C | 起始停留時間:     | 2 min      |
| 第二段昇溫脫附溫度:          | 200~350 °C | 升溫速率:       | 10 °C /min |
| 昇溫速率:               | 40 °C /sec | 最終溫度:       | 280 °C     |
| cold trap 脫附時間:     | 4 min      | 最終停留時間:     | 10 min     |
| cold trap 脫附流率:     | 8 mL/min   | 總分析時間:      | 35 min     |
| 傳送管溫度:              | 180~250 °C |             |            |
| 閥溫度:                | 180~200 °C |             |            |

### 3.3.2 除水設計

液態樣品留在吸附劑的表面而後進行脫附時會因為水進入分析管柱，干擾分離鑑定的結果和降低分離耗材壽命；同時水的存在會造成分析儀器的機能失常。目前對於吸附材質表面除水技術的方式，採用物理方法，不用化學方法是避免二次污染，而影響分析之靈敏度，其方式有考量離心法與氣體乾燥法，而其除水是否完全之判斷則是利用矽膠變色情形(可添加藍色濕度指示劑，當吸濕後會變成粉紅色，因而可由顏色變化簡單判別吸濕有效狀態；填充長度為 4 公分)。實驗流程如圖 3-7，另外也以快速的觀察儀器是否正常運作及鑑定分析結果作為指標。此兩種方式在相同處理時間下，氣體乾燥法所得之除水率較高，且因為待測物質屬高沸點有機物因而不易因通乾燥氣體而去除，因此採用氣體乾燥法作為除水之方式。其流程為將除水氣體經水份截留裝置後，導入吸附管除去吸附劑中殘留液體，氣體由排放口排出，此方法之操作參數包括乾燥氣體流速及處理時間。

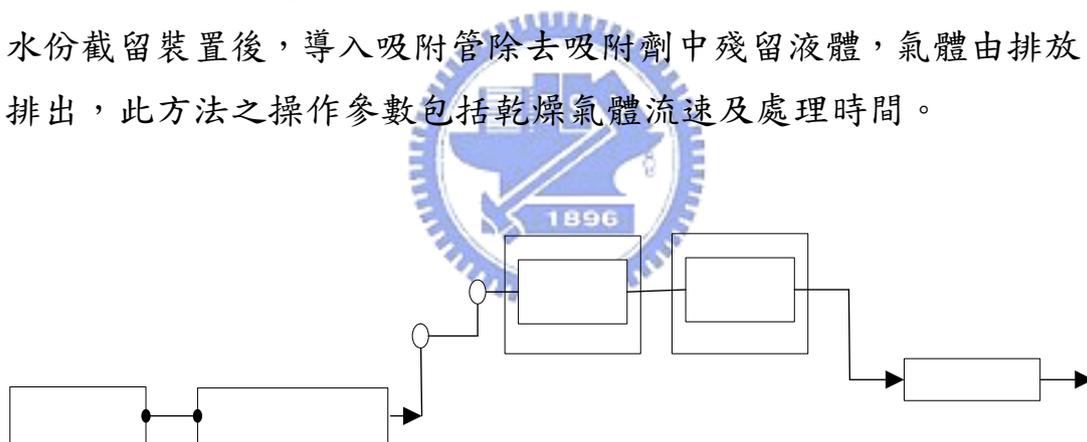


圖 3-7 除水確認流程設計

### 3.3.3 奈米碳管純化設計

以酸洗方式處理奈米碳管進行純化，流程如圖 3-8。取定量的奈米碳管放入濃硝酸及硫酸中分別浸泡 24 hr，洗滌過濾後再浸泡至 1：3 體積比的濃硝酸與硫酸混和液中並搭配超音波加熱震盪至 80 °C 維持 2 hr 後使用 0.45 μm 之濾膜進行過濾，並且反覆洗滌直到洗滌液 pH 值達中性後，放入烘箱中以 80°C 烘乾。

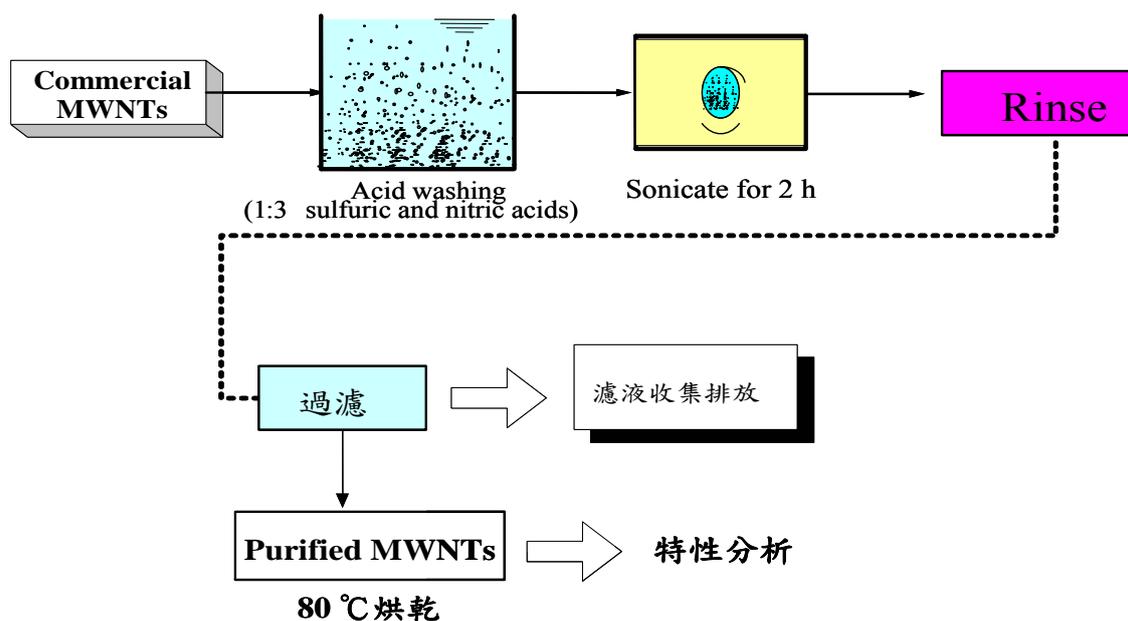


圖 3-8 酸洗加熱震盪實驗設計

### 3.3.4 批次吸附實驗

吸附實驗是以批次方式進行，實驗所使用之反應器為批次瓶，將批次瓶完全密封並置入震盪器內，並利用恆溫裝置以控制批次瓶內之溫度。進行吸附實驗後，以真空幫浦與過濾器，將溶液於 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙上過濾，再以 TOC Analyzer 進行分析。

#### 1. 吸附平衡實驗

平衡實驗的目的為了解吸附量隨時間變化的關係，以求的達到吸附平衡所需的時間，作為後續吸附平衡時間的選擇。實驗方法如下：首先配製不同濃度之 DEP 溶液備用。依批式反應時吸附劑與溶液之比例 (0.2 g/L)，稱取 0.05 g CNTs 及配置 DEP 溶液 250 mL。將 DEP 溶液 250 mL 倒入批次瓶中，並於 CNTs 加入溶液的同時，開始計時 5 小時，並定時分析。所取之樣品以 TOC Analyzer 分析其濃度變化。

## 2. 等溫吸附曲線實驗

探討不同 DEP 濃度，DEP 吸附量之變化情形，可求得飽和吸附容量。實驗方法如下：配製不同濃度之 DEP 溶液樣品瓶備用。準備批次瓶並分別稱取 0.05 g 之 CNTs 置於其中。將已配製好不同濃度之 DEP 溶液取 250 mL 加入上述之批次瓶，放入 25 °C 之恆溫震盪器，進行吸附反應後，再以 0.45  $\mu\text{m}$  之濾紙過濾，並取澄清液以 TOC Analyzer 分析其濃度變化。

## 3. 不同 pH 值之吸附平衡實驗

不同 pH 之吸附平衡實驗的目的為了解吸附量隨 pH 變化的關係，以了解不同 pH 對於吸附效果的影響。實驗方法如下：預先配製固定濃度之 DEP 溶液，分別倒入批次瓶。再以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  調整 DEP 溶液之 pH 值，分別為 2, 4, 6.5, 8 及 11，共五瓶。稱量 0.05 g 之 CNTs 於五種 pH 之批次瓶內，將上述調好 pH 值之 250 mL DEP 溶液分別加入於瓶中。吸附後，再以 0.45  $\mu\text{m}$  之濾紙過濾，並取澄清液以 GC-MS 分析。

## 4. 不同溫度之吸附平衡實驗

不同溫度之吸附平衡實驗的目的為了解吸附量隨溫度變化的關係，以了解溫度對於吸附效果的影響。實驗方法如下：預先配製不同濃度之 DEP 溶液，並調整水域溫度為 15、25、35 °C。稱取 0.05 g 之 CNTs 於批次瓶，並加入 250 mL 之 DEP 溶液。進行溫度為 15、25、35 °C 之吸附平衡實驗，並以 TOC Analyzer 分析其濃度變化。