

第四章 結果與討論

4.1 鄰苯二甲酸酯類分析方法的建立

本節將探討在不同採樣流速、除水流速與時間、熱脫附溫度、脫附時間、冷凍捕集阱溫度、吸附劑種類及劑量等參數下萃取六種 PAEs 之效能，以找出最佳操作條件。

4.1.1 採樣流速之選定

利用改良式固相萃取技術並搭配 ATD/GC-MS 進行分析檢測，液態水樣的流速與採樣時間會影響樣品的回收率。因此探討在不同通水流速下對於六種目標污染物之萃取效能的影響。

本研究所選用的採樣流速由低至高分別設定為 A, B, C 及 D mL/min 下進行通水試驗，實驗結果如圖 4-1 所示。其中隨著採樣流速的增加其萃取 DMP, DEP, DnBP 及 BBP 之效率遞減。而 DEHP 及 DnOP 之萃取效能則是因流速的提高至 C mL/min 而增加，其中對於此六種 PAEs 在流速為 D mL/min 時，其萃取效率都是最差的。造成此現象的差異是因為依據特勞貝(Traube)定律，自水溶液中吸附有機物時，吸附量隨鏈長增加而有規律的增加。但一方面，經常隨著分子量的增大，於多孔性物質顆粒內的擴散速度變小，吸附速度降低的現象。其中在吸附劑表面與溶液其他部位間存在的溶液薄層，稱為液相界膜，膜的厚度隨溶液中的攪拌速度及通液速度不同而發生變化，計算時，通常為 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ cm，在液相界膜內，吸附質就是通過擴散作用而在膜內移動。因此對於分子量大(390)、含八個碳鏈的物質如 DEHP 及 DnOP，其水樣中之物質在通過有填充層時可藉由提升其通液速度以降低其液相界膜的厚度而增加吸附速度，因此可將採樣流速提高而增加 DEHP 及 DnOP 之萃取效能。另一方面，若主要偵測之物

質為分子量較小如 DMP, DEP, DnBP 及 BBP 可藉以採用慢流速增加停留時間即為增加吸附質與吸附材料的接觸時間，流速愈慢可使分子擴散至吸附劑上，提高樣品從基質通過液膜到吸附材料中，而提升分析之偵測極限及回收率，但相對地吸附所需的時間也隨之增加。對於此六種 PAEs 在超過 D mL/min 之採樣流速下其效果皆不好，因為當流速過快時，可能樣品尚未到達吸附劑表面而流出，使得萃取效果下降。

另外在相同流速下其萃取濃縮之效果以 DMP 及 DEP 最差，此兩種污染物的萃取效能不同的原因可能是受化合物溶解度影響。DMP 及 DEP 其溶解度分別為 3300 mg/L 與 400 mg/L，因為具有較大的溶解度，所以當添加至水樣中時會有相當量的 DMP 與 DEP 溶入水中，僅有少部分的 DMP 及 DEP 被吸附劑所吸附，故在進行萃取測試時，DMP 與 DEP 的效能是最低的。

對不同採樣流速、採樣時間進行液態樣品萃取，所得的實驗結果考慮樣品回收率及 MSPE-ATD/GC-MS 流程所需總分析檢測時間之相互關係，找出最佳條件。採樣流速的快慢會對分析物與固相材料中一假想液相界膜的擴散效率造成影響，而通水流速亦與通液時間有關聯性，當通水採樣的流速太慢，雖有充分時間讓分析物擴散至吸附材料，但卻需花費較長的採樣時間，使一個樣品的檢出時間過長無法及時有效的檢測。反之，當通水採樣的流速過快時，可能因樣品尚未擴散至吸附劑上，而使得物質尚未捕捉在吸附材料上而流失造成回收率不佳的情形，因此為了對於此六種 PAEs 皆能檢出其濃度以及建議單一樣品之分析數據產出時間宜小於 2.5 小時。因此，最佳採樣流速選用 C mL/min。

4.1.2 除水流速與時間

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，即為氣體乾燥法，另外因待測物質屬高沸點有機物較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。其流程為將乾燥氣體經水份截留裝置後，導入吸附管以除去吸附劑中殘留水分，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，而流速之選定以不將吸附劑吹散出為原則。結果如圖 4-2 所示，其除水流速由小到大分別設定為 E, F, G, H 至 I mL/min 下進行除水 30 min 以及 F mL/min 下進行除水 60 min，實驗結果顯示出流速在 H mL/min 以下時，經由後接填充矽膠之管，發現矽膠有變色，氣體流速越小其變色長度範圍越長，如在 E, F, G 及 H mL/min 流速下其矽膠吸溼變成粉紅色的長度分別為 3.5, 2.2, 1.4 及 0.6 公分，因此可知這些條件下無法完全達成除水之目的。而在 I mL/min 之流速及 30 min 之處理時間下，由矽膠變色情形可判斷出此條件下以可以達到除水之目的，而輔以觀察儀器之運作及分析結果更可確認此條件是可以完全符合除水之功用。雖然在小流速下 F mL/min 進行除水 60 min 也可除水完全但考量單一樣品之數據產出時間因而縮短除水時間在一小時之內，也能達到高除水率確保分析儀器的正常操作，因此選用除水流速 I mL/min 及處理時間 30 min 為最佳除水條件。

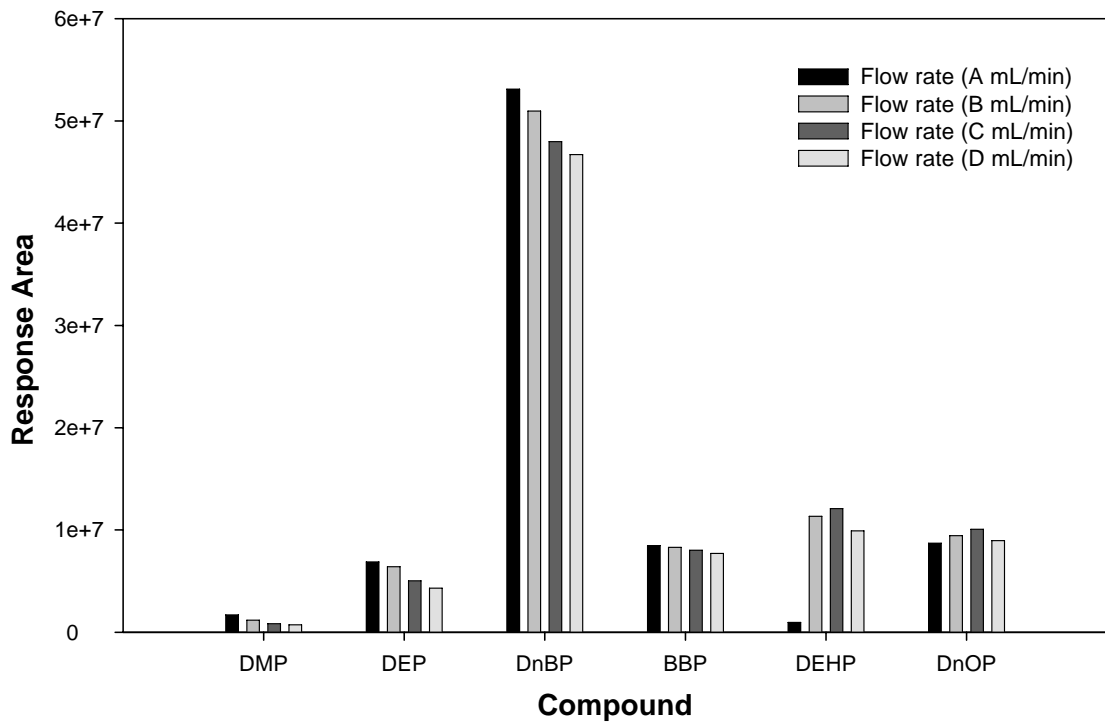


圖 4-1 不同採樣流速對積分面積之關係

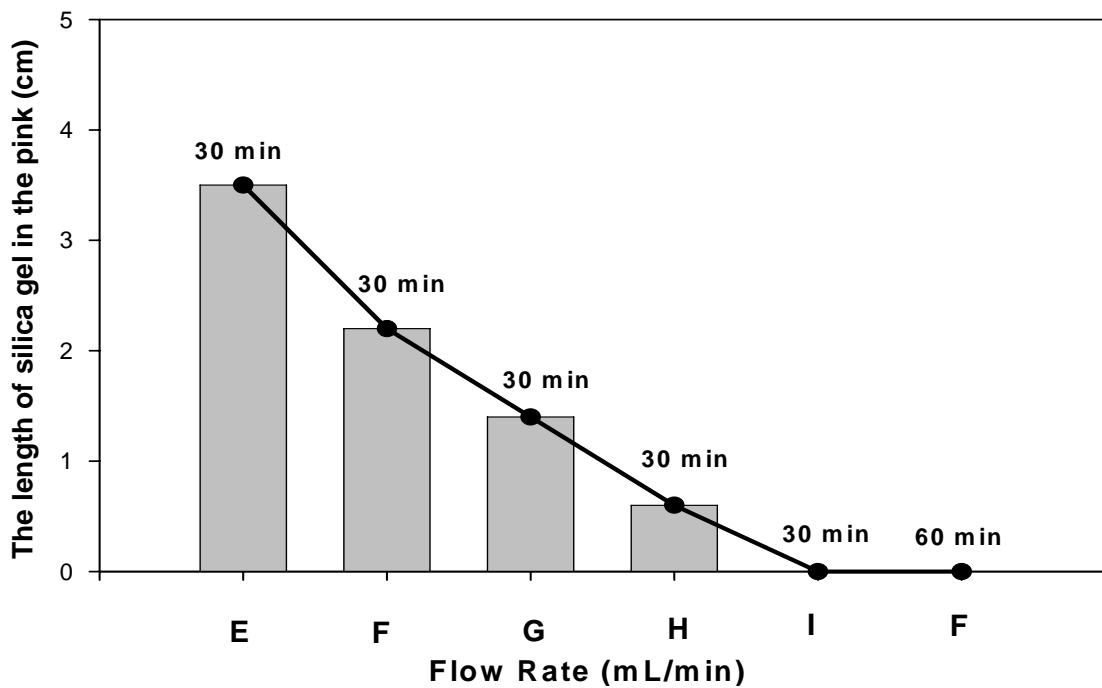


圖 4-2 除水條件

4.1.3 脫附溫度影響

脫附溫度高低不僅僅影響分析時的靈敏度，對於是否能將污染物質脫附出也是一重要的參數，通常利用較高的溫度脫附樣品，可使待測物迅速且較完全地從固定靜相脫附出來，但其設定的溫度過高時會對分析結果造成很大的影響。因此脫附溫度在系統之中為關鍵的環節，在太低的脫附溫度下，分析物的脫附效率不佳，所容易造成的誤差也相對較大，而如果脫附溫度超過一定之高溫，因為分析物在捕捉時是滯留於吸附劑的表面上，便很有可能造成分析物的裂解或者反應。

如 Kang *et al.* (2005) 研究顯示以溫度分別為 320 及 400 °C 進行實驗，結果顯示高溫 400 °C 下 DEP 會裂解成 naphthalene (C₁₀H₈) 化合物，而 320°C 的試驗無裂解產物出現，也發現隨著 DEP 的濃度越高其裂解產物 naphthalene 越多，此類物質為 DEP 結構所裂解而成。另外，Takahagi *et al.* (1996) 指出 DOP 在高溫的狀態下會裂解成鄰苯二甲酸酐(phthalic anhydride) 與 C₈H₁₆ 等物質，所以溫度的設定需考量樣品分子是否會因為高溫而產生裂解現象。而吸附劑材質所能耐受之溫度也會影響分析鑑定(所選用的吸附材料為高分子聚合物其耐熱溫度可達 350°C)。因此考量此兩種因素下，故在進行脫附溫度測試實驗時選擇測試之脫附溫度以 20 °C 為一間隔分別從 220 °C 至 320 °C 等六種溫度進行萃取，依據實驗結果繪製不同溫度與萃取結果之關係。由圖 4-3 可知，鄰苯二甲酸酯類使用多孔聚合物為吸附劑其濃縮萃取之效果隨著脫附溫度的增加有逐步些微上升的趨勢，其中 DMP 與 DEP 之脫附效率不受脫附溫度之影響，可能在最低溫時已完全脫附，高分子量之 PAEs 如 DnBP、BBP、DEHP 及 DnOP 則需選擇較高溫度才能獲得高脫附率，其中在選擇最佳脫附溫度時尚需考慮吸附劑本身之耐溫上限，以避免破壞吸附劑表面之特性。但考慮所能承受的溫度，以及最佳的萃取效果，本實驗中 300 °C 為最佳之脫附溫度。

在進行脫附溫度測試實驗時，要注意因溫度過低所造成吸附材料脫附不完全的記憶效應，故在完成每次分析後，皆必須再次進行脫附，如此一來便可確定吸附在吸附材料上的待測物是否脫附完全，再此同時亦可重新調理吸附材料，以利後續的實驗。

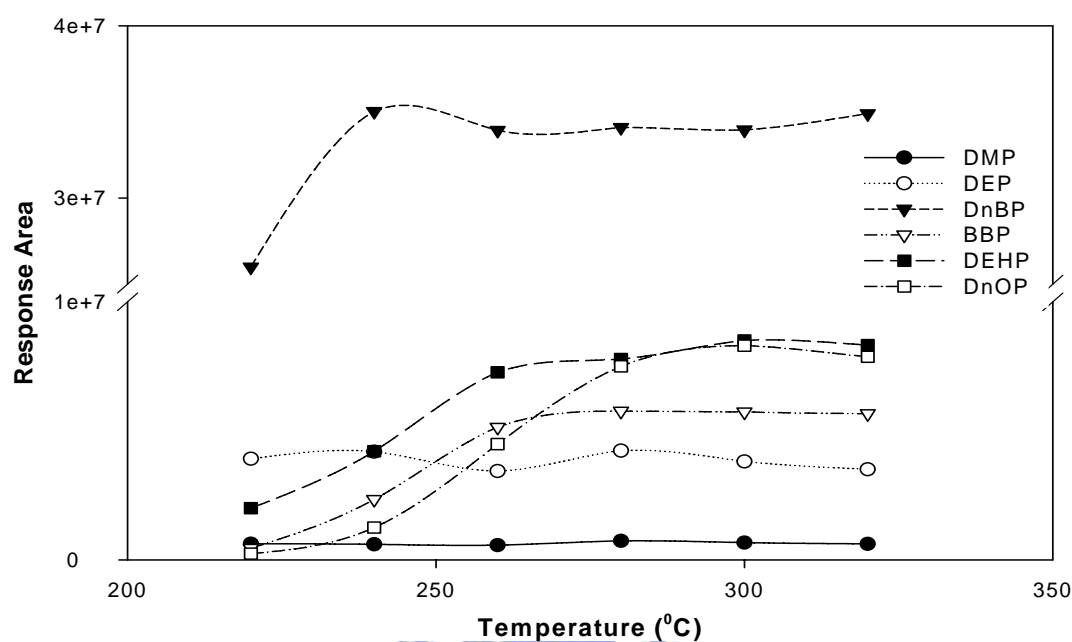


圖 4-3 不同脫附溫度與積分面積之關係

4.1.4 脫附時間測試

在脫附時間測試實驗中，將改變不同的脫附時間為 5 min、10 min、20 min、30 min、45 min 及 60 min，吸附平衡時間測試實驗中最長之平衡時間為 60 min，如果大於 60 min 可能在分析樣品時會因為時間因素而導致無法達到大量分析的目的，故在此實驗中並未測試吸附平衡時間大於 60 min，結果如圖 4-4。由實驗數據結果可知，鄰苯二甲酸酯類之萃取濃縮效果在脫附時間為 5 min~20 min 有較明顯隨著脫附時間的增加而上升的趨勢，其後的脫附時間萃取濃縮效果並無顯著的變化。由於在脫附時間 20 min 以內時，吸附劑所吸附的化合物已經可以完全脫附出來，而在脫附時間 20 min 之後並無明顯的改變，因此進行本實驗時可選擇 20 min 作為最適參數。

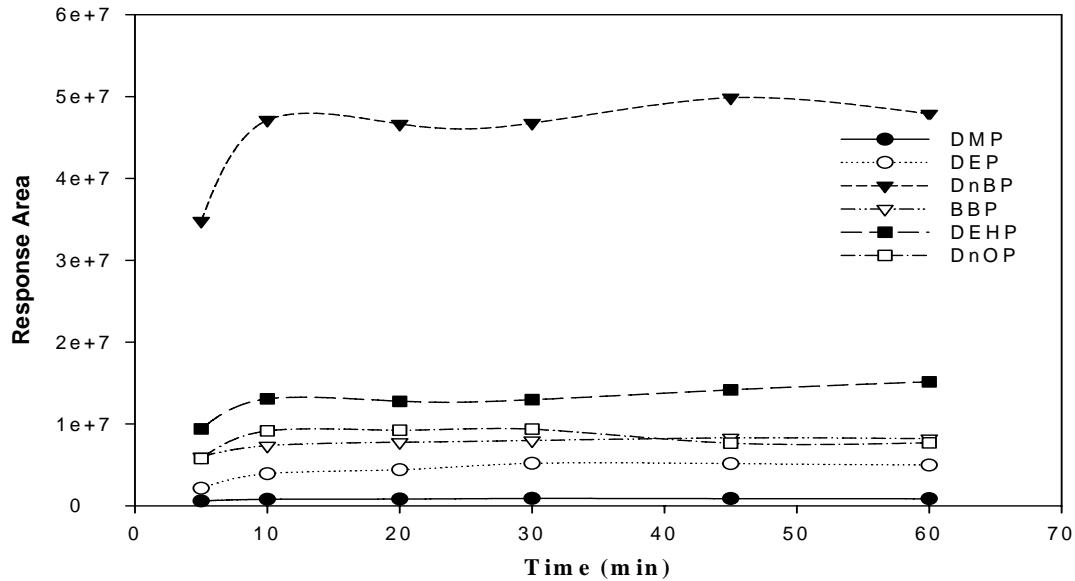


圖 4-4 不同脫附時間與積分面積之關係

4.1.5 冷凍捕集阱溫度影響

ATD-400 分析方法是利用熱電子降溫晶片 (thermalelectric coldtrap) 將填充吸附劑之採樣管的溫度降至負溫(-30°C)，以便捕捉揮發性之 VOCs，並將所捕捉之物質熱脫附至在系統中，所有的管路皆使用內壁有塗敷熔融矽(玻璃狀)材質的中空不鏽鋼管(Restek, USA)，口徑為 1/8"、1/16"及 1/32"的尺寸，在樣品捕捉時所經過的管路中，在吸附管之前都是使用 1/8"的不鏽鋼管，而在分析物注射時所必須經過的管路上，全部為 1/16"以及 1/32"的不鏽鋼管，以減少 dead volume 的產生，而這也是提升解析度的關鍵。

為了增加熱脫附技術之分析效果，實驗採用二階段式脫附，首先將吸附管中的待測物質以固定流量之氮氣流經脫附管使之脫附至冷凍捕集阱，脫附出來的化合物經過冷凝濃縮捕集後，再經一次熱脫附，才進入 GC/MS 分析儀器，如此可避免波峰寬大拖尾的情形發生。但由於所偵測的樣品來源為水樣，因此其濃縮捕集的溫度必須能夠避免因為水氣造成冷凍捕集阱有結冰情形發生而阻礙氣體流動，導致無法將待測物脫附出^(劉氏, 2004)。

在進行冷凍捕集阱溫度測試實驗時亦同時進行不同冷凍捕集阱溫度脫附效率的測試。不同的冷凍捕集阱溫度對於不同的化合物具有不同的脫附效率，因此針對其濃縮捕集溫度設定為 -30°C 及 5°C 下，針對單一物種 DEHP 進行試驗以探討水氣對分析結果所造成的影響。

脫附效率的定義如下：

$$\text{脫附效率}(\%) = \frac{A(1)}{\sum_1^n A(n)} \times 100\%$$

由分析層析圖譜的積分面積值來比較脫附效率，第一次脫附分析之面積為 $A(1)$ ，第二次脫附分析之積分面積為 $A(2)$ ，第 n 次脫附分析之面積為 $A(n)$ 。如表 4-1，以第一次脫附的積分面積除以第一次脫附至完全脫附所有次數的積分面積總合，此值就是脫附效率。

由表 4-1 中可知冷凍捕集阱低溫時 -30°C 其脫附率皆很低，經兩次重複分析試驗脫附率分別為 56.54 及 60.84 %，由此可知水氣的確對樣品分子是否能脫附完全造成很大之影響。而當溫度提升至 5°C 時其兩次重複分析之脫附率可以達 99.55 % 及 99.50 %。由數據結果顯示出冷凍捕集阱低溫為 -30°C ，仍有水氣干擾現象，雖然高分子聚合物具有疏水性之性質，但在含水氣環境中對吸附勢能仍有相當大的影響，因為相對溼度大，則冷凍捕集阱飽和吸附量愈低，因此在含水氣環境中對氣態樣品分子的吸附效率有相當大的影響。當水蒸氣壓增加時會促進氫鍵產生，水分子的聚集將導致冷凍捕集阱其吸附材質之微孔的填充，此時將發生水分子氣態樣品分子相互競爭之現象。所以相對溼度愈大，對 SVOCs 的飽和吸附量則愈低，以致於萃取濃縮效果不佳。而當溫度為 5°C 時，此時相對溼度減低，因而其吸附效果可達一穩定值。由相關研究數據亦有相似結果，Mader and Pankow (2001) 指出當相對濕度介於 37~100 % 時，吸附質受水分子競爭影響，導致 SVOCs 之吸附量大幅降低。Li *et al.* (2004) 研究發現以 Carbopack B 應用在吹氣捕捉系統中作為捕集器的填充物吸附水樣中揮發性有機物，當吹氣氣體的溼度從 0% 增加至 70% 時，揮發性有機物如丙酮的

回收率從 12.86% 下降至 0.35%。另一方面，由於高吸附容量對於經純化的多壁奈米碳管其氣體的溼度不會影響回收率。結果顯示經純化的多壁奈米碳管可更進一步的作為捕捉器的填充物以吸附空氣樣品。

表 4-1 不同冷凍捕集阱溫度對 DEHP 脫附率之關係

Response Area		冷凍捕集阱溫度 (°C)	
		-30	5
Test 1	脫附第一次	4,518,420	9,098,324
	脫附第二次	3,473,110	41,219
	脫附率	56.54 %	99.55 %
Test 2	脫附第一次	4,632,580	11,120,739
	脫附第二次	2,981,513	56,438
	脫附率	60.84 %	99.50 %

4.1.6 劑量效應評估

針對高分子聚合物作為吸附劑進行分析，由圖 4-5 可看出隨著吸附劑劑量的增加其萃取濃縮六種 PAEs 的效能也提升，針對 DnBP、BBP 及 DEHP 三種物質，在低劑量 50 mg 時，顯示由於劑量不足以致於濃縮效果不佳。另外在考量劑量之適用性時，尚需注意增加劑量可能造成二次污染不易去除以及壓損過大之問題。因此在對於分析靈敏度的考量，劑量必須大於 100 mg 才適合在分析應用上。

4.1.7 吸附劑種類

物理吸附是一種可逆程序，在某一特定溫度、壓力與濃度之環境下，分子吸附在吸附劑表面上很快的能達成吸附狀態，因此，吸附力的強弱與吸附容量是影響吸附性能最重要因素。適宜作為吸附劑的材

料，固體內部必須含有大量的微孔，讓被吸附分子藉由孔隙的通道由固體外表面擴散至內部的界面進行吸附，如此，吸附劑方能具有高吸附容量的特性，如選用的吸附劑之一為市售高分子聚合物便具有多孔之特質。近年來，雖然此類吸附材料可有效應用於分析 VOC，但針對 SVOC 之分析卻不能避免其高背景值及低回收率的缺點。因此，近年來許多研究致力於尋找新的吸附劑作為捕集環境中揮發性有機物的前濃縮材料。Cai *et al.* (2003a) 奈米碳管具有多孔石墨化的結構，使得可作為吸附環境中半揮發性有機物的濃縮材料。

吸附劑種類的測試以添加 20 ng 之六種目標污染物於不同吸附劑上(包括商用奈米碳管以及高分子聚合物)，吸附劑劑量分別為 50 mg 以及 200 mg，其實驗結果如下圖 4-6 所示，由圖可知奈米碳管對目標污染物的吸引力較高，因此和高分子聚合物相比，其萃取樣品分子之效能較好，可有效的萃取出此六種污染物質，除了 DMP 及 DEP 外其餘四個物質使用劑量為少量 50 mg 奈米碳管，其分析感度約為劑量較多之 200 mg 高分子聚合物的一至三倍。另外奈米碳管之熱穩定性很高，因此與商用分析級吸附劑之成本相對較低，因此極具潛力應用於萃取濃縮污染物質。

Li *et al.* (2004) 指出經純化後的多壁奈米碳管的吸附性質與 Carbo-pack B 比較。結果顯示因為多壁奈米碳管具有多孔石墨化的結構，因此和相同比表面積 Carbo-pack B 相比有較高的貫出體積 (breakthrough volume)。選用的化合物如丙酮、苯及甲苯在多壁奈米碳管經熱脫附的回收率幾乎達 100%。依據實驗結果看來，多壁奈米碳管因其獨特的結構使得與相同比表面積市售吸附劑相比，可有效的捕捉水樣中經吹氣出的揮發性有機物、以及直接濃縮空氣樣品中的揮發性有機物。

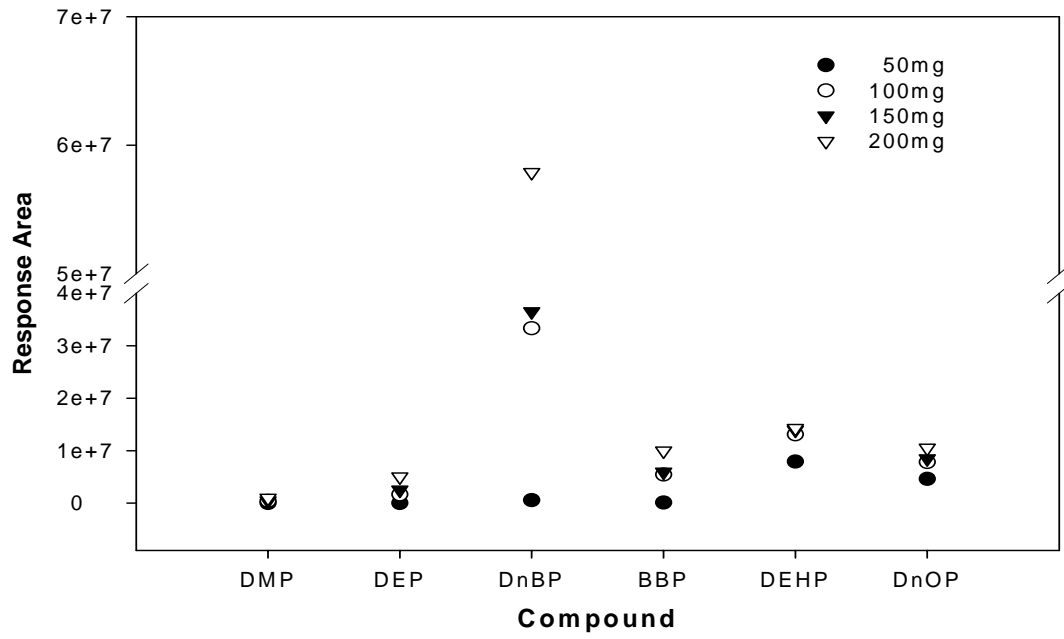


圖 4-5 不同劑量對積分面積之關係

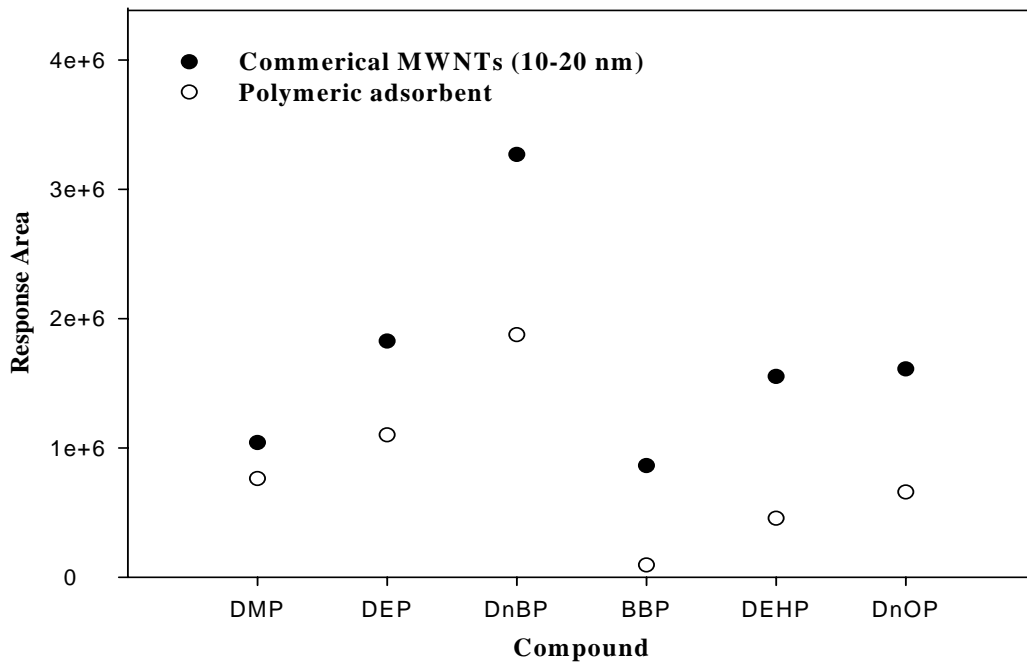


圖 4-6 不同吸附劑種類對積分面積之關係

4.1.8 標準水樣分析

1. 檢量線製作與方法偵測極限

在實驗的進行中，需定期的作檢量線的校正之標準液分析，並求其標準差，若其中任一化合物的相對偏差值落於±15%的管制範圍外，應重新製作檢量線。其檢量線製備方式如下：至少 5 種濃度之檢量線標準溶液，每個濃度之重複分析次數七次(n=7)，取其平均值，以代表該濃度下之平均濃度。吸附管於低溫吸附樣品時以及在高溫下脫附並注射樣品時，氣流流經吸附管的方向是相反的。在此所有吸附管在使用之前皆使用高純度氦氣（99.9995%）吹洗，並且同時在高溫（300°C）之下烘烤 24 小時以上，以確保吸附劑材料之潔淨。

本研究之六種 PAEs 之定性可藉由 MS 內建之圖譜，其物質於毛細管柱中之停留時間分別為 14.31, 16.17, 20.40, 24.21, 25.78 及 27.88 分鐘，內標準品之停留時間為 18.47 分鐘，並經由相似度之比對，七次重複分析，其六種 PAEs 之相似度分別維持在 80, 99, 100, 95, 98 及 100 % 以上，而內標準品為苯甲酸苯甲酯(Benzyl benzoate, BB)也可維持在 97 % 以上。因此可證明所選用之毛細管柱(DB-5)對於此類物質具有鑑別之功用。另外在樣品的定量方面，需採用內標準品定量所得之檢量線，以達到定量之目的。表 4-2 為本研究之 MSPE-ATD/GC-MS 之檢量線表，除了 DMP 及 DEHP 外其餘四種物質之線性相關係數(R^2)皆大於 0.995。實驗中所用之器材均需經酸洗、烘乾以去除留於器材之微量有機物，減少實驗過程之誤差。

實驗之空白值確認試驗中，為了測試前濃縮裝置分析完樣品之後，是否會有未脫附完全的殘留分析物、或者是吸附劑的裂解而產生影響下一次分析的結果，我們可以利用空白實驗來證實是否有殘留問題。圖 4-7 為空白樣品的圖譜，由空白樣品圖譜可以發現，圖譜中除了一些較小訊號外(此小訊號非為目標污染物)，其基線相當的平直，顯示吸附管的殘留或是裂解的情形皆未發生，證實真實樣品中出現的圖譜是反應實際所捕捉到水樣中之分析物質。而這主要是歸功於在分

析完真實樣品之後，設定分析流程之清洗狀態時，即為在 300 °C 下持續以高純度氦氣來清洗吸附劑約 60 分鐘，以及設定吸附管溫度時並未超過吸附劑的最高溫度限制。

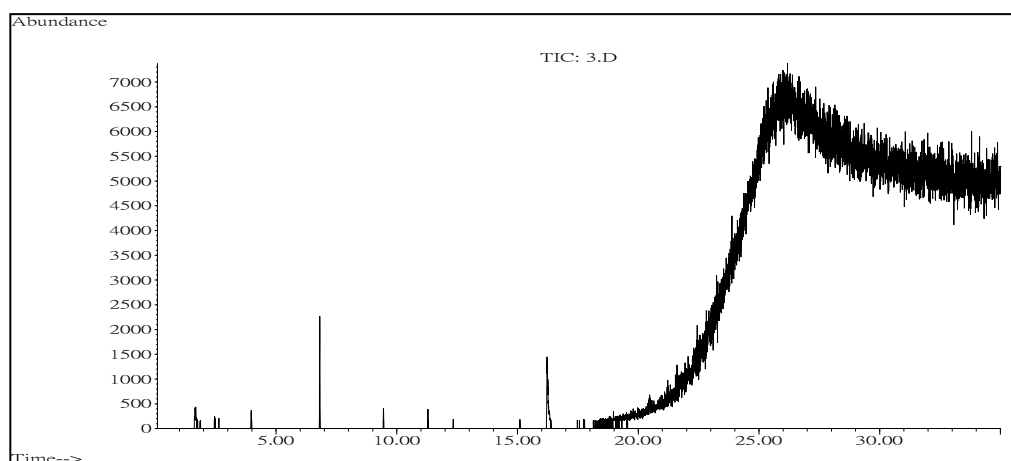


圖 4-7 空白樣品圖譜

本研究所用到的樣品前處理之方法為 MSPE，由實驗結果看來，此其處理方式可有效萃取超純水中鄰苯二甲酸酯類。表 4-3 為本研究之 MSPE-ATD/GC-MS 之方法偵測極限。本研究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，標準偏差之三倍即為此分析方法之偵測極限值。由 GC-MS 之偵測結果可知此流程對於六種 PAEs 之 MDL 為 40.29 ~ 99.98 ng/L。

表 4-2 Phthalate Ester Mix 檢量線

Compound	Calibration Curve	R ²	Range (ng/L)
DMP	Y=0.9395X-0.0062	0.993	0~200
DEP	Y=0.9724X-0.0042	0.998	0~200
DnBP	Y=1.1097X+0.0029	0.996	0~200
BBP	Y=1.1183X+0.0018	0.995	0~200
DEHP	Y=1.1562X-0.0014	0.993	0~200
DnOP	Y=0.8376X+0.0003	0.998	0~200

表 4-3 Phthalate Esters Mix 之方法偵測極限(MDL)

Group	Compound	MDL (ng/L)
Phthalate Esters Mix	DMP	99.98
	DEP	95.36
	DnBP	89.14
	BBP	40.29
	DEHP	93.47
	DnOP	46.73

2. 再現性及回收率

(1) 連續分析之再現性

當分析系統以連續監測為設計目的出發時，系統的穩定性便成為最重要之關鍵。我們利用 ATD/GC-MS 系統，針對 PAEs 標準品進行一連串的測試，實驗中直接添加 20 ng 標準品至含填充吸附劑之吸附管中，並且設定樣品進樣量為 C mL/min，針對相同濃度標準品進行連續 8 次偵測，可以得到表 4-4 之再現性結果。由於完全自動化的控制以及精確的溫度控制，可以發現表中列出包括在 DB-5MS 管柱中由 DMP 至 DnOP 等的分析物種其再現性(RSD%)幾乎都控制在 3 % 以內，顯示出系統的穩定性以及精確度相當良好。

表 4-4 以 ATD/GC-MS 分析 PAEs 之再現性(RSD %)

Compound	RSD % (n=8)
DMP	2.7
DEP	2.1
DnBP	1.8
BBP	2.7
DEHP	2.4
DnOP	2.5

(2) 樣品回收率

本研究之樣品回收率試驗主要針對物種為六種 PAEs，液態樣品之 PAEs 回收率試驗流程如下：取 1 μ L 濃度為 200 mg/L 之 PAEs Mix 添加至 1L 超純水中，經 MSPE 前處理後至 ATD/GC-MS 定性定量，與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接管，待通水完成後再加以除去其中殘留水份，最後利用 ATD-GC-MS 進行分析檢測進行回收率比較。測得六種 PAEs 之回收率分別為 12, 29, 87, 82, 54 及 75 %。分子量較小的化合物如 DMP 及 DEP 其回收率不佳，可增加化合物與吸附材之接觸時間而提升吸附效能並使回收率增加。

4.2 樣品測試

4.2.1 採樣容器與儲存時間對於分析之影響

水樣樣品分別為裝填於不同容器中，如玻璃及 PFA 材質之採樣瓶中，探討裝填容器與儲存時間對於分析樣品之影響。實驗步驟為添加 200 ng 鄰苯二甲酸酯類標準品於 1 L 之水樣中，並分別儲存在玻璃及 PFA 材質中之採樣瓶中，在放置 24 及 48 小時後利用 MSPE-ATD/GC-MS 進行分析，結果如表 4-5 與圖 4-8 所示。由實驗結果可知經儲存 24 小時裝填在 PFA 材質中含有較高濃度之鄰苯二甲酸酯類之化合物，PFA 瓶裝水之六種 PAEs 偵測濃度介於 198.05~200.98 ng，玻璃瓶裝水之六種 PAEs 偵測濃度介於 135.81~195.12 ng，另外結果顯示玻璃瓶瓶裝水可偵測到之濃度略低於 PFA 瓶裝水，其原因可能是因為 PFA 材質具有極佳之抗化學性，不易與化學品反應，而玻璃瓶瓶壁較易吸附化學物質，又鄰苯二甲酸酯類化合物為含有長鏈的酯類，易被吸附於玻璃容器上因而導致玻璃瓶瓶裝水內之鄰苯二甲酸酯濃度偏低^(Staples et al., 1997)。其中玻璃瓶具疏水性材質會與疏水性有機物形成疏水性吸附。另外，經儲存 48 小時

裝填在 PFA 材質中之瓶裝水之六種 PAEs 偵測濃度介於 197.94~201.28 ng，玻璃瓶裝水之六種 PAEs 偵測濃度介於 129.24~182.24 ng，可知其 PFA 瓶裝水之水樣濃度未因儲存時間而變動，但玻璃瓶瓶裝水之濃度卻隨著儲存時間而下降，進一步的證實 PFA 材質較佳，而玻璃瓶則會吸附待測物質並隨著接觸時間的增加其吸附量也增加，因此對於此類污染物質進行微量分析試驗時，宜採用 PFA 材質之採樣瓶，以確保可偵測到最真實之樣品濃度。

表 4-5 六種鄰苯二甲酸酯類水樣於不同裝填容器中之分析結果

儲存容器 及時間	Compound					
	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
0 hr	198.02	201.35	202.19	197.93	198.42	200.18
PFA- 24 hr	198.48	198.07	200.98	198.05	198.92	199.25
PFA- 48 hr	197.94	200.73	201.28	199.03	201.27	200.28
Glass Bottle- 24 hr	195.12	192.51	187.76	186.61	168.74	135.81
Glass Bottle- 48 hr	182.24	179.35	161.32	156.08	145.98	129.24

單位 ng

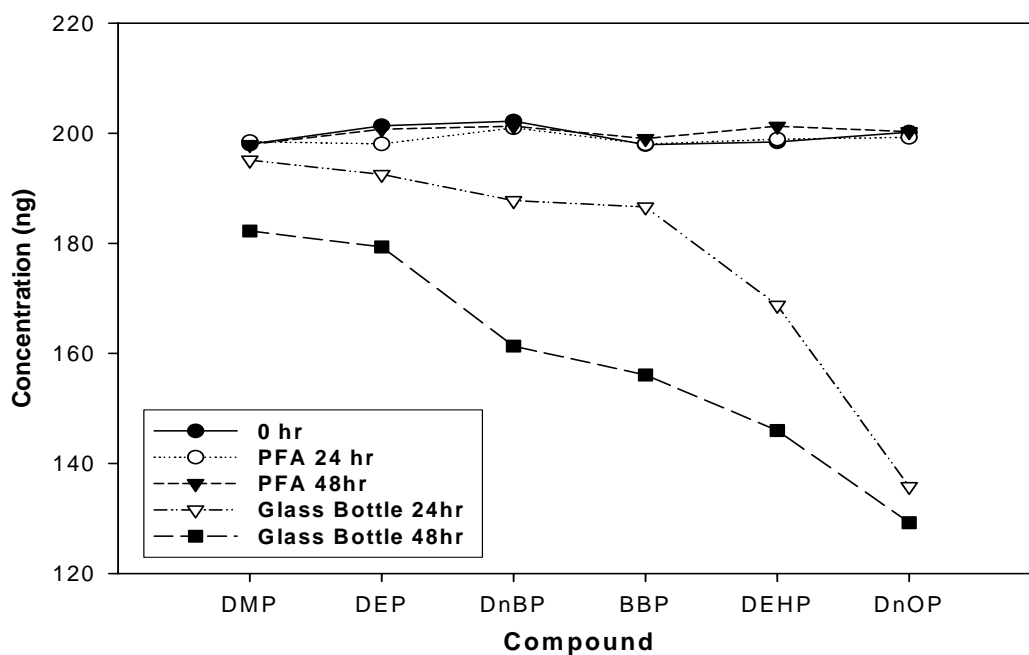


圖 4-8 六種鄰苯二甲酸酯類水樣於不同裝填容器中之影響

4.2.2 真實樣品分析

本研究主要為討論自來水、去離子水及半導體廠超純水之水樣其所含的鄰苯二甲酸酯類含量。

1. 自來水

在本研究中，自來水水樣取自工研院能資所實驗室，其水樣是作為供給製成超純水之來源。經由採樣分析結果自來水樣品中含有微量的 DEP、DnBP 及 DEHP 其濃度分別約為 2.84 $\mu\text{g/L}$ 、0.65 $\mu\text{g/L}$ 及 2.14 $\mu\text{g/L}$ ，分析圖譜如圖 4-9 所示。猜測自來水中含有微量的鄰苯二甲酸酯類可能是在輸送自來水的過程中從自來水管管線中釋放出來。另外與其他文獻比對，如 Brossa *et al.* (2002) 研究發現鄰苯二甲酸酯類化合物普遍存在自來水中，但其濃度不高，在自來水樣中分析出 BBP、DEHP、DnBP，其濃度分別為 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

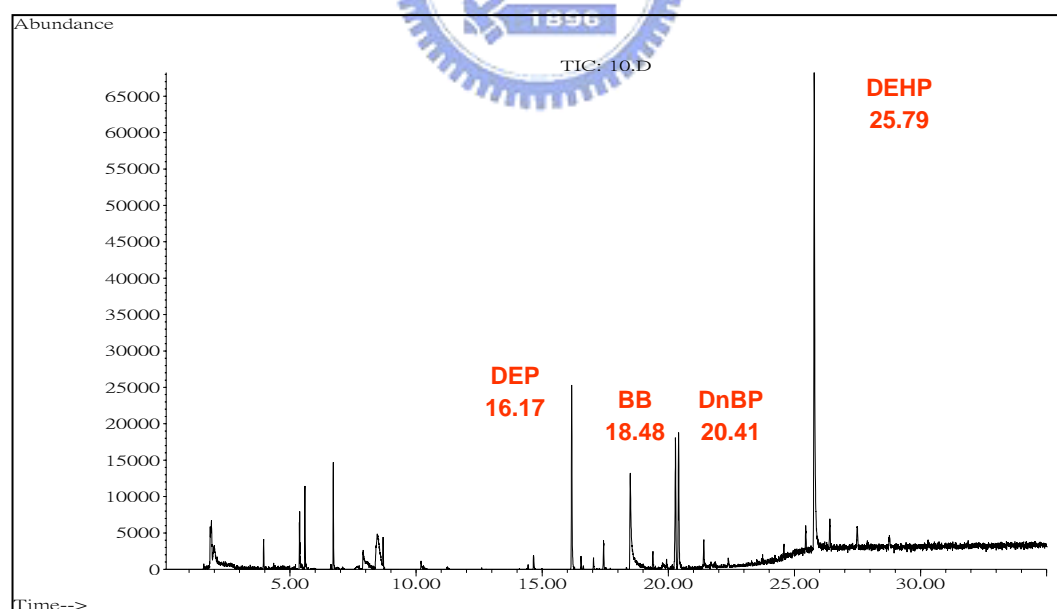


圖 4-9 自來水分析圖譜

2. 去離子水

在本研究中，利用 MSPE-ATD/GC-MS 進行去離子水中鄰苯二甲酸酯類的分析。經由採樣分析結果顯示去離子水樣品中含有非常微量的 DEHP。推測其主要來源可能是來自於去離子水製造機中輸送去離子水之塑膠管線，在輸送去離子水時釋出微量 DEHP 於去離子水中。

3. 半導體超純水

某半導體廠之超純水測定出有 DnBP 及 DEHP 之存在，其含量為 0.7 及 0.48 $\mu\text{g/L}$ ，分析圖譜如圖 4-10 所示。由於其超純水設備剛架設完成，目前仍在試運轉狀態，因此其污染來源可能為管線溶出所造成。又超純水樣中之 DnBP 及 DEHP 濃度偏高可能為採樣瓶清洗不完全，或是採樣過程中導入之污染及未即時進行分析之結果，這是未來需要加以克服的。

因此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。

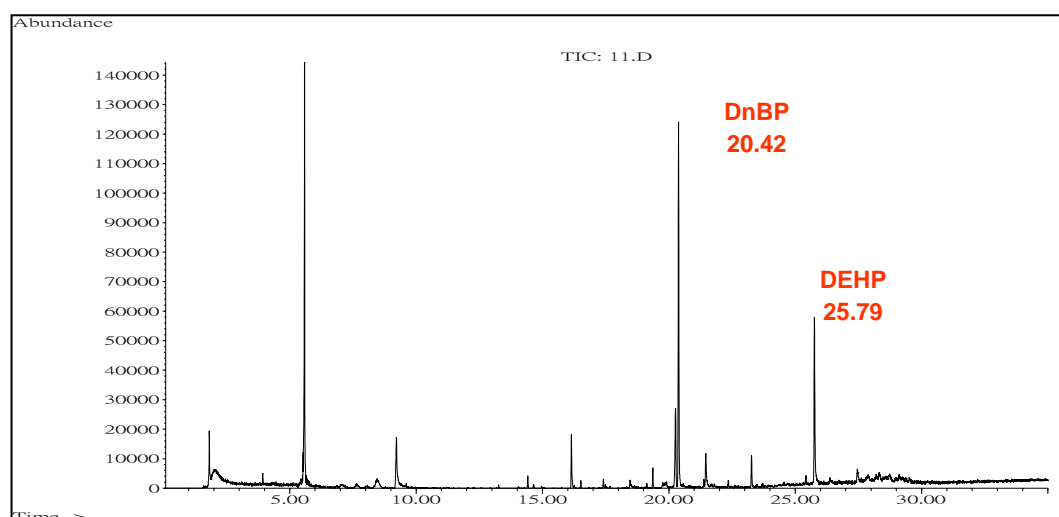


圖 4-10 某半導體廠超純水分析圖譜

4.3 奈米碳管結構與特性

4.3.1 掃描式顯微鏡(SEM)

表面觀察委託交通大學國家奈米實驗室(NDL)進行測定，利用 NDL 所提供的掃描式電子顯微鏡進行奈米碳管表面結構與粒徑大小之觀察，進行表面觀察前先將樣品均勻黏在貼有碳膠帶之碳片上，將奈米碳管放入烘箱中以 105°C 烘乾一天後去除水氣方可進行表面觀察，避免水氣影響照片之解析度。

純化後之奈米碳管 SEM 以 50,000 倍放大倍率進行觀察，由所得的影像可明顯看出，奈米碳管純度很高，無顆粒狀之無定形碳存在。另外影像可清楚觀察出純化後碳管的管徑，以及 CNTs 成束存在形成聚集體，如圖 4-11 其外徑範圍介於 10-20 nm 內，而圖 4-12 其外徑範圍介於 40-60 nm 內，兩者皆為中空管狀體。



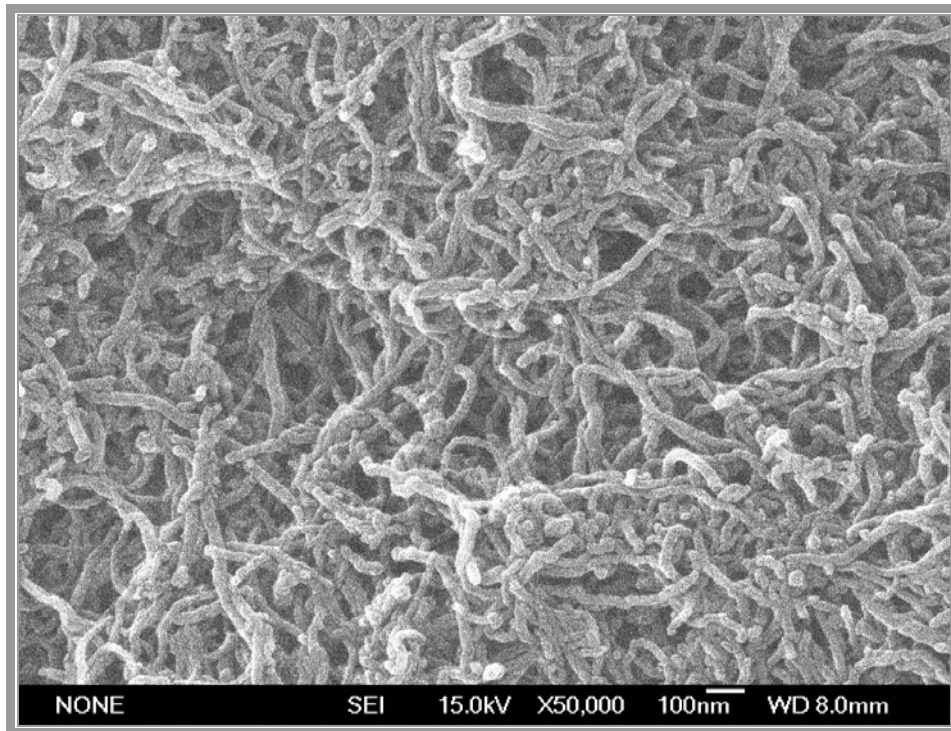


圖 4-11 純化奈米碳管(外徑 10-20 nm)之 SEM 影像(放大倍率 50,000)

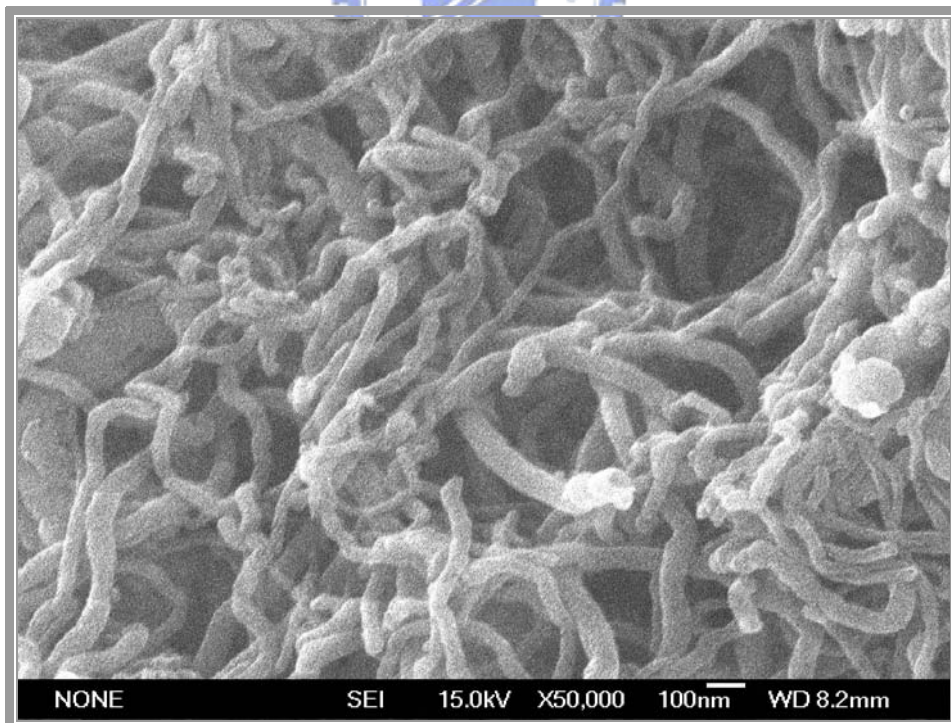


圖 4-12 純化奈米碳管(外徑 40-60 nm)之 SEM 影像(放大倍率 50,000)

4.3.2 熱分析儀(TGA)

熱分析技術是將物質加熱或冷卻來觀察物質的性質變化，目前使用最廣泛的熱分析法為 TGA，凡是在加熱過程中，有重量損失者，均能使用 TGA 來量測，其目的是觀察物質在加熱過程中其重量的變化。當奈米碳管石墨層之結晶性較佳時，其熱分解溫度較高，重量損失較慢，且可利用 TGA 分析了解剩餘催化劑的含量，說明碳管的純度。

利用 TGA 對商用與純化多壁奈米碳管進行分析，小尺寸之多壁奈米碳管(10-20 nm)得到之 TGA 曲線如圖 4-13 所示。由圖中可看出，經純化後多壁奈米碳管(10-20 nm)之 TGA 曲線從室溫開始到 410 °C 範圍內下降緩慢，說明這個過程對應著樣品上所吸附的少量水份和部分無定形碳的減少，當溫度上升至 410 °C 以上時，TGA 曲線的斜率增大，樣品的重量損失加快，表示在此過程中無定形碳氧化速度加快。而當溫度升至 640 °C 時，曲線斜率繼續增大且一直保持到 700°C 處，意味著這一過程為奈米碳管之大量燃燒，在此過程中曲線的斜率是一致的，表示此過程中燃燒的奈米碳管是純淨的。溫度超過 700 °C 後，曲線趨於一固定值，顯示奈米碳管已完全燒盡，殘存物質在高溫下不再發生重量變化，表示奈米碳管的石墨化程度很高。並且與未純化之多壁奈米碳管(10-20 nm)相比其熱分解溫度較高，因此純化後多壁奈米碳管石墨層之結晶性較佳。

另外，大尺寸之多壁奈米碳管(40-60 nm)得到之 TGA 曲線如圖 4-14 所示。由圖中可看出，利用 TGA 分析了解未經純化多壁奈米碳管(40-60 nm)之剩餘催化劑的含量為 2.31 %，說明碳管的純度約為 97.69 %。Tsang *et al.* (1994) 利用混合酸更能有效去除殘餘在 CNT 內部之金屬催化劑。經過酸氧化後的奈米碳管金屬含量降低了，所以所需之熱分解溫度將隨之提高，且至當加熱至 705°C 時，顯示奈米碳管已經完全燒盡，剩餘物質不再發生重量變化，也顯示出經純化後的奈米碳管的石墨化較高。

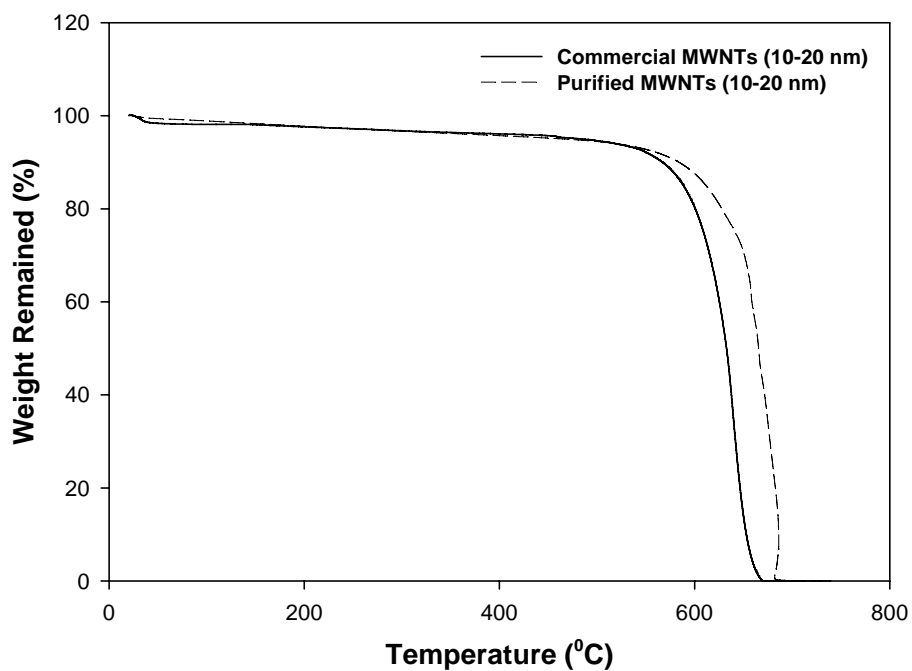


圖 4-13 商用與純化奈米碳管(外徑 10-20 nm)之 TGA

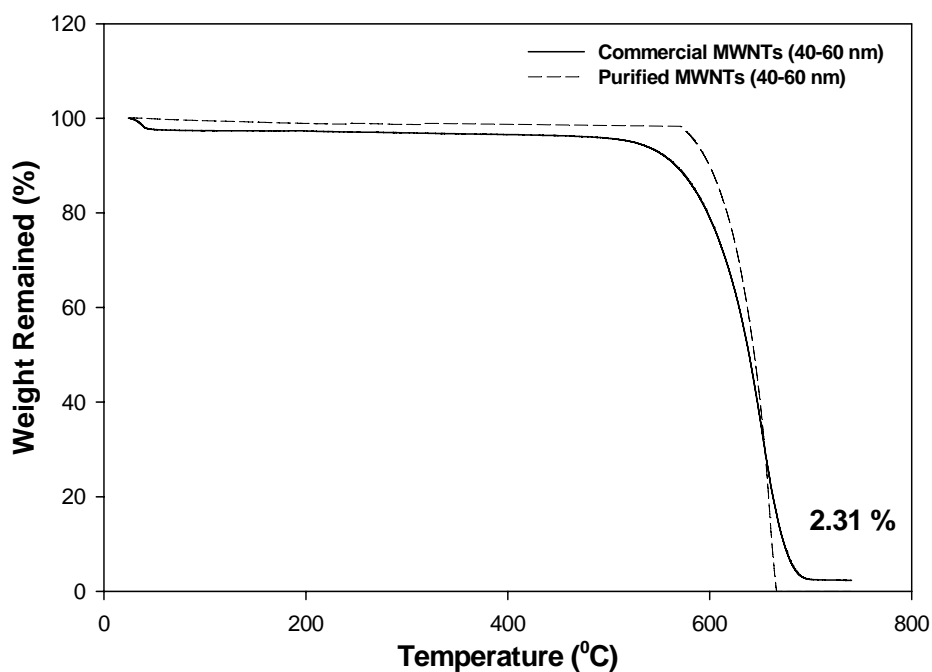


圖 4-14 商用與純化奈米碳管(外徑 40-60 nm)之 TGA

4.3.3 界達電位

圖 4-15 為超純水中之奈米碳管在不同 pH 值溶液中其界達電位之量測結果。由圖中可以得知，本研究中所使用的商用奈米碳管(外徑為 10-20 nm 及 40-60 nm)於超純水中，其等位點分別出現在 pH 4.97 及 5.16，亦即，奈米碳管於超純水中(pH~6.5)其表面帶負電荷。並且經酸洗後之純化奈米碳管的等電位點為 pH 4.09 及 2.53，有下降的趨勢，造成此原因主要是因為進行純化步驟後，由 FTIR 分析發現奈米碳管表面有含氧官能基存在，以及使用硫酸進行純化時硫酸根離子會吸附在奈米碳管上形成陰離子吸附，因而造成氧化後的奈米碳管其表面電性改變。另外，Li *et al.* (2003b) 提出氧化後的奈米碳管帶負電(可形成靜電吸引力)，因此適合吸附重金屬如鉛，銅與鎘。Li *et al.* (2003c) 利用 HNO₃ 對奈米碳管進行純化，因純化步驟而使得奈米碳管表面產生一些官能基，造成氧化後的奈米碳管的等電位點有下降的趨勢。

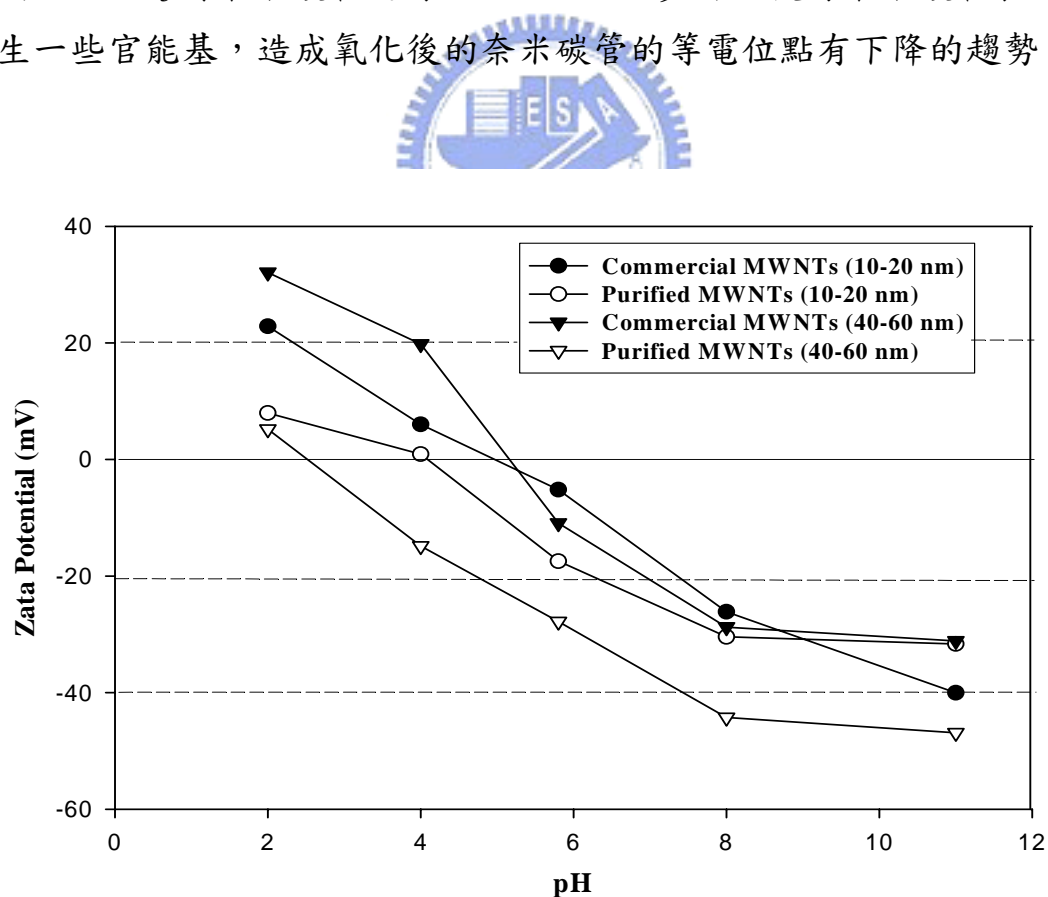


圖 4-15 奈米碳管之界達電位與 pH 之關係

4.3.4 比表面積分析(BET)

以比表面積分析儀進行測定，利用氮氣當作吸附氣體，假設氮氣分子面積為 16.2 \AA^2 ，在 77K 下藉由氮氣等溫吸附及脫附曲線分析 MWNTs 之比表面積及總孔體積。

求得比表面積的方式有很多種，通常採用的是 BET 方程式，BET 法是利用物理吸附來量測多孔性物質其總表面積的一項技術，其出發點乃是基於 Langmuir 理論，再由 Langmuir 吸附為出發，進而推廣為多層吸附，所以在第一層吸附時，假設其蒸發速率與凝結速率相等，而該層吸附熱與表面覆蓋率無關；至次一層吸附時，則假設吸附速率與前一層之未吸附分率成正比。由 BET 分析實驗所得氮等溫吸附曲線的分段特徵證明奈米碳管具有不同的吸附位置。針對純化後的 MWNTs (10-20 nm) 之氮等溫吸附曲線如圖 4-16 所示，其曲線可分為三段，在相對壓力(P/P_0)為 0-0.5 之低中分壓時，根據 IUPAC 分類為 Type II，即屬於發生在奈米碳管之外表面吸附， P/P_0 為 0.5-0.9 時屬 Type III，即為毛隙凝聚發生在較大尺度的中空管中，最後為高分壓下 P/P_0 為 0.9-1.0 時屬 Type IV，其脫附與吸附曲線不重疊而具有很明顯吸附滯化現象，即為毛隙凝聚發生在多壁奈米碳管堆積而成尺度較大的堆積孔(20-40 nm)中。

另外純化後的 MWNTs (40-60 nm) 之氮等溫吸附曲線如圖 4-17 所示，相同地其曲線也可分為三段，在相對壓力(P/P_0)為 0-0.2 之低分壓時，根據 IUPAC 分類為 Type II， P/P_0 為 0.2-0.5 時屬 Type III，而中高分壓下 P/P_0 為 0.5-1.0 時屬 Type IV。因此由 BET 分析可知多壁奈米碳管具有多種孔隙結構：一定量的小尺度中孔和大量尺度較大的堆積孔再加上奈米碳管的外表面，皆為形成其表面積之吸附位置。Yang *et al.* (2001) 指出多壁奈米碳管所形成的孔隙分佈可分為較小中孔範圍的中空管結構 (3-4 nm) 以及奈米碳管相互作用、堆積形成較大尺度的堆積孔 (20-40 nm)。

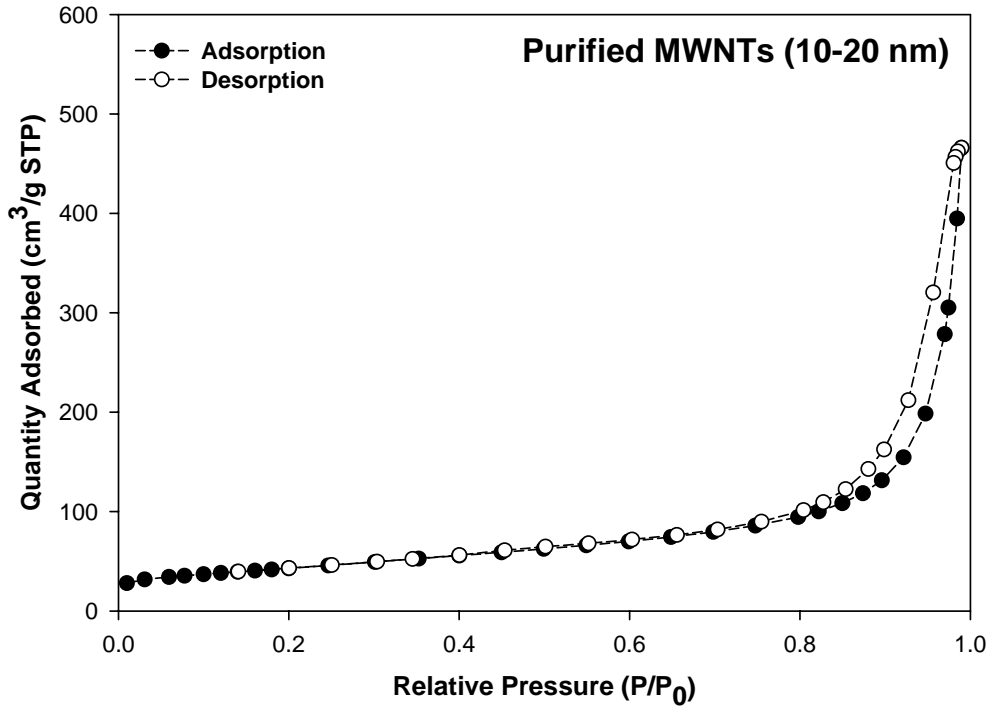


圖 4-16 純化後奈米碳管(10-20 nm)之 BET 比表面積測定儀之結果

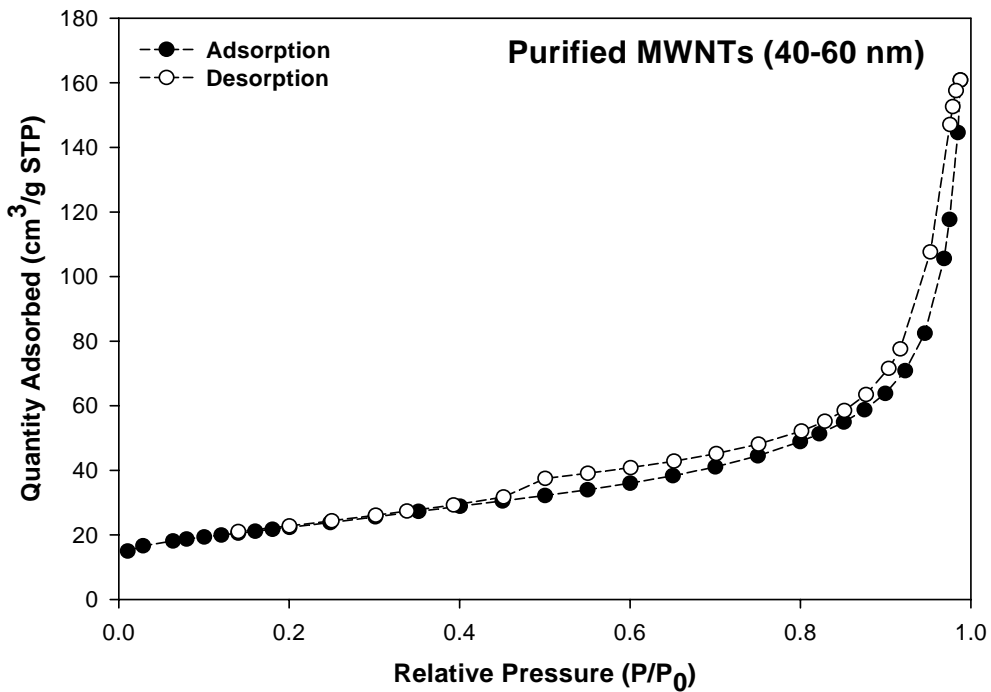


圖 4-17 純化後奈米碳管(40-60 nm)之 BET 比表面積測定儀之結果

經由氮孔隙吸附儀分析奈米碳管的比表面積與孔隙大小結果如表 4-6 所示，其商用奈米碳管(外徑為 10-20 nm 及 40-60 nm)之表面積大小分別為 142 及 69 m²/g。此值與 Peigney *et al.* (2001) 針對多壁奈米碳管推導出外徑與表面積的關係相符(隨著多壁奈米碳管外徑的增加，其表面積變小)。本研究中發現對奈米碳管酸洗純化使得小尺寸 MWNTs (10-20 nm)表面積由 142 m²/g 提升至 150 m²/g，大尺寸 MWNTs (40-60 nm)表面積由 69 m²/g 提升至 78 m²/g，純化後的兩種不同尺寸奈米碳管(10-20 nm 及 40-60 nm)表面積增加的幅度為 5.3% 以及 11.5 %。除了表面積提高其孔隙體積亦有增加之趨勢，主要是因為奈米碳管的端部(兩端)有五邊形的缺陷以及由缺陷引起的維度彎曲，因此奈米碳管之酸洗純化步驟之氧化反應可使奈米碳管兩端開口，硝酸發生分解釋放出氧原子，氧化 CNTs 管壁，去除不定型碳雜質同時也可去除催化劑小顆粒進而提升表面積。

CNTs 的比表面積主要由 CNTs 的內外管壁表面組成，表面積小於理論值的原因是 CNTs 往往成束存在，形成聚集體，使一部分由管外壁形成的表面位於管束之中，而使得氮氣無法通過，導致測值偏低。所以在此研究發現經處理後之 CNTs，純化是提高表面積的重要方法。氧化劑種類，濃度的選擇與處理時間將是影響純化程度之關鍵要素。如同 Ebbesen *et al.* (1996) 指出將閉口的奈米碳管放入強氧化劑中(如硝酸， $\gamma \approx 43 \text{ mN/m}$)，可以藉由毛細作用侵蝕碳管的端帽 (tip) 使得碳管兩端開口。純化步驟也能增加奈米碳管之含氧官能基，如 Esumi *et al.* (1996) 指出混合酸比單一濃硝酸更能增加奈米碳管上酸基的濃度，並隨著以混合酸處理時間的增加其酸基濃度亦有增加趨勢。此外經過超音波震盪處理後的多壁奈米碳管會形成較多的缺陷，這些缺陷具有較高的化學活性，使奈米碳管溶液與硝酸硫酸等發生反應，也是提煉和打開奈米碳管端部的有效途徑之一。

表 4-6 奈米碳管表面積與孔體積

Item	MWNTs (External Diameter)			
	10-20 nm		40-60 nm	
	Commercial	Purified	Commercial	Purified
Pore Volume (cm ³ /g)	0.4256	0.4307	0.1451	0.1633
Surface Area (m ² /g)	142	150	69	78

4.3.5 傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)

利用 FTIR 分析奈米碳管表面官能基團結果如圖 4-18、圖 4-19 所示，圖中顯示出經酸洗純化後的外徑 10-20 nm 與 40-60 nm 之奈米碳管在紅外光作用下，分別在 1700 cm⁻¹ 與 3500 cm⁻¹ 處有強的吸收峰，1700 cm⁻¹ 為羰基 (C=O, Carbonyl) 的吸收峰，3500 cm⁻¹ 為-OH 的吸收峰，然而未經酸洗處理的碳管無此官能基團，表示經酸洗輔以超音波震盪之流程，使酸洗液(硝酸及硫酸)與碳管產生作用而出現此類官能基團，此屬於極性官能基而增加奈米碳管表面之親水性^(Li et al., 2003b)。

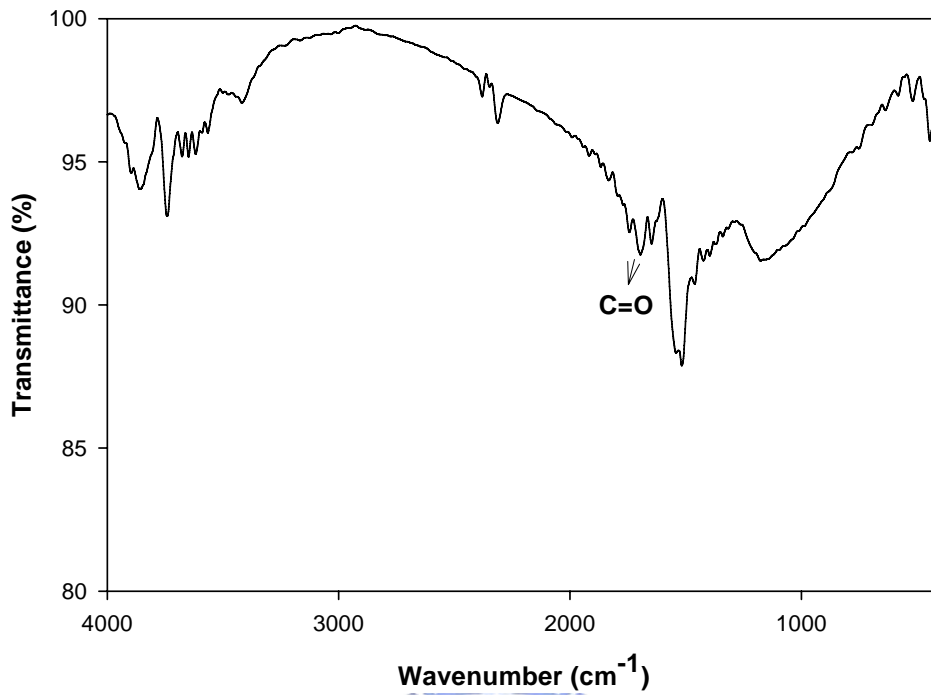


圖 4-18 FTIR 分析奈米碳管(10-20 nm)表面官能基

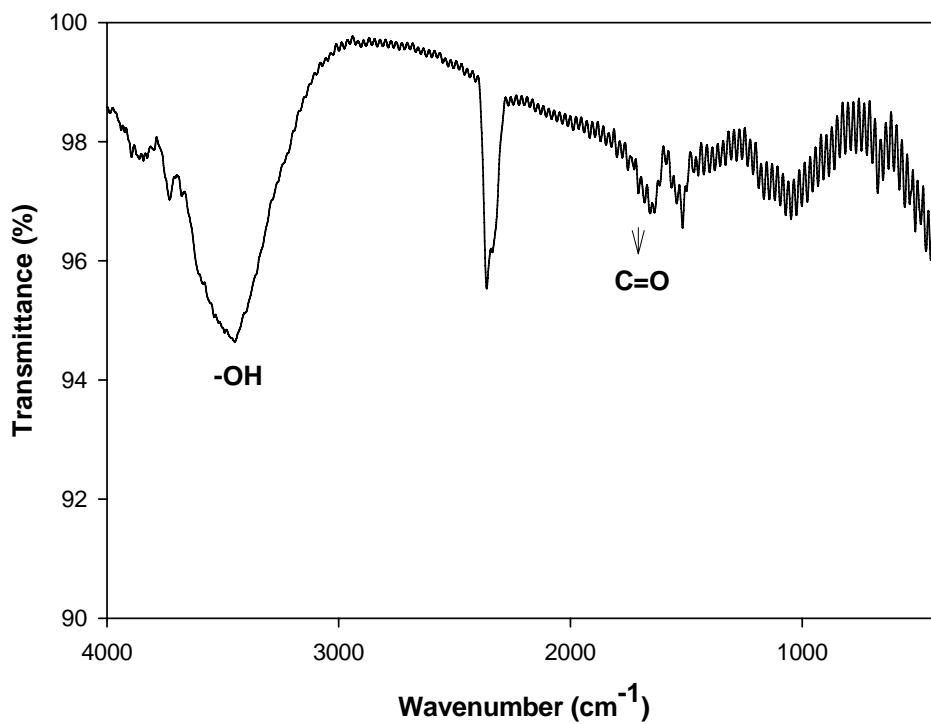


圖 4-19 FTIR 分析奈米碳管(40-60 nm)表面官能基

4.4 奈米碳管之吸附實驗

MWNTs 在等溫下之吸附量常被引用為 MWNTs 吸附污染物質能力優劣的評斷標準，一般而言影響 MWNTs 吸附效能的變因有很多，例如 MWNTs 尺寸、表面物理化學特性，吸附質特性、污染物濃度與溫度等因素。為了減少不同實驗因素對於 MWNTs 吸附量之影響，本研究以鄰苯二甲酸二乙酯作為吸附質，濃度與溫度範圍分別控制在 0.25~ 5 ppm、25 °C，MWNTs 之尺寸外徑大小分別為 10-20 nm 及 40-60 nm；吸附實驗則為比較兩種尺寸 MWNTs 與 GAC 之鄰苯二甲酸二乙酯吸附量差異性，以及針對 MWNTs 進行不同初始濃度、pH 與吸附溫度對於鄰苯二甲酸二乙酯吸附量之影響探討。以下針對吸附實驗結果進行詳細之探討。

4.4.1 等溫吸附實驗

1. 吸附平衡時間

研究中為了解平衡實驗所需時間長短，故先進行等溫吸附動力實驗。本實驗將 DEP 初始濃度分別定為 0.25、0.5、1 mg/L 及 2.5 mg/L，系統反應 pH 值約為 6.5、溫度為 25°C，以了解不同濃度下吸附平衡所需的時間。圖 4-20 及圖 4-21 分別為不同尺寸之奈米碳管在不同 DEP 初始濃度的吸附動力曲線，由圖 4-20 發現當 DEP 初始濃度為 0.25 mg/L 時，小尺寸 10-20 nm 之奈米碳管吸附達平衡所需的時間約為 120 分鐘。另外發現當初始濃度增為 2.5 mg/L 時，吸附達平衡所需的時間約為 60 分鐘。由圖 4-21 發現當 DEP 初始濃度為 0.25 mg/L 時，大尺寸 40-60 nm 之奈米碳管吸附達平衡所需的時間約為 180 分鐘，而當初始濃度增為 2.5 mg/L 時，吸附達平衡所需的時間約為 90 分鐘。兩種尺寸之奈米碳管吸附實驗結果皆顯示隨著溶液初始濃度的增加，平衡時間有縮短的趨勢，因為隨著濃度的增加，所產生的驅動力也變大進而使得擴散速率變大，加快吸附達平衡所須的時間。



圖 4-22 為活性碳吸附 4.2 mg/L DEP 之吸附動力曲線，其實驗流程如下：將 4.2 mg/L DEP 溶液 250 mL 倒入批次瓶中，並於 0.05 g GAC 加入溶液的同時，開始計時 8 小時，並定時分析，所取之樣品以 TOC Analyzer 分析其濃度變化。由圖可知 GAC 吸附達平衡時間約 300 分鐘。對於小孔徑之奈米碳管(10-20 nm)僅 2 hr 可達平衡而大孔徑之奈米碳管(40-60 nm)須 3 hr 才達吸附平衡，與 GAC 相比皆較快達到平衡。一般來說吸附質和吸附劑孔洞的相對大小之因子為影響 CNTs 吸附速率，對於多孔吸附劑(活性碳)而言其吸附質必須通過大孔洞擴散到小孔內才能被吸附，且活性碳的孔洞多為深入其顆粒內部，因而孔洞內部的擴散達到平衡所需的時間較長。但 CNTs 不像活性碳有大大小小的孔洞，而使得 CNTs 能快速吸附 DEP，進而較快速達到平衡所需的時間。

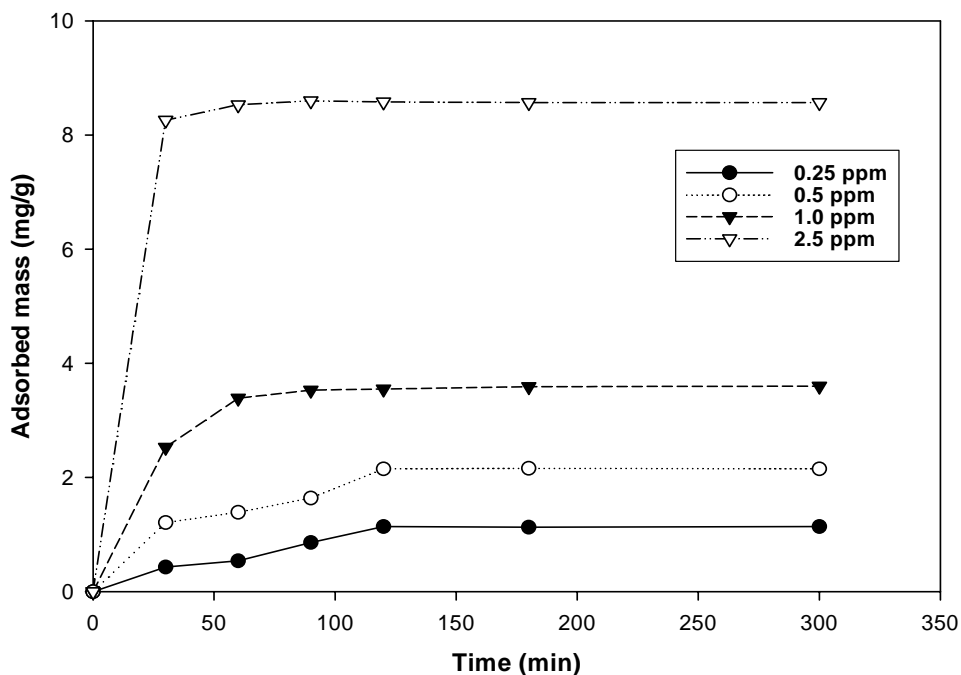


圖 4-20 不同初始濃度對外徑為 10-20 nm 奈米碳管之吸附動力曲線

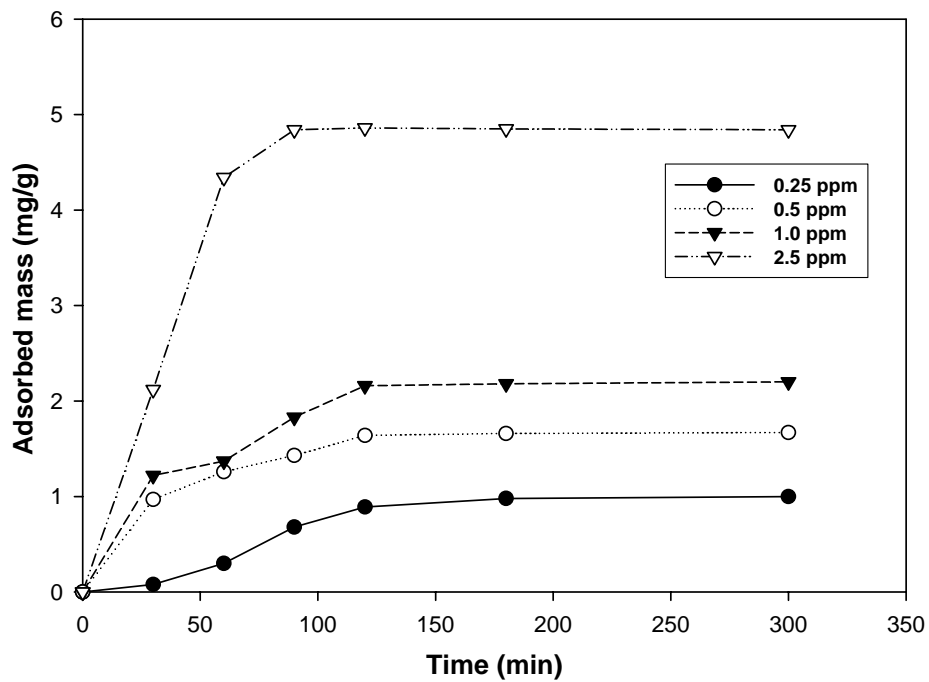


圖 4-21 不同初始濃度對外徑為 40-60 nm 奈米碳管之吸附動力曲線

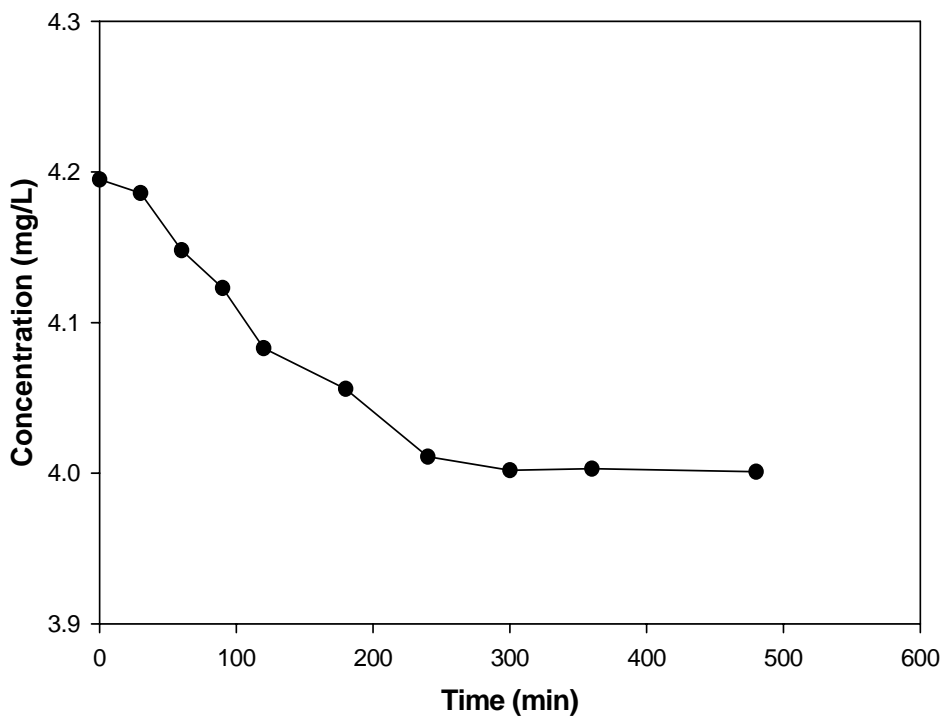


圖 4-22 活性碳吸附 4.2 mg/L DEP 之吸附動力曲線

2. 等溫吸附曲線

(1) 商用奈米碳管與 GAC 吸附 DEP 之比較

本研究使用奈米碳管及粒狀活性碳，並以液相批次式實驗來吸附 DEP 之有機物質，其主要目的是要比較 MWNTs 和 GAC 吸附水中的有機物之效益差別。圖 4-23 為不同外徑商用奈米碳管與粒狀活性碳吸附 DEP 之等溫吸附曲線，結果顯示奈米碳管對 DEP 的吸附量隨著其濃度的增加而增加，濃度較低時，DEP 增加的幅度非常高，濃度較高時吸附量增加的幅度相對減緩，初始濃度超過 3 mg/L 時 DEP 的吸附量幾乎趨於平衡。在相同的初始濃度下，奈米碳管對 DEP 的吸附量要遠遠高於 GAC。

在吸附 DEP 實驗中，吸附容量的計算是由下列式子計算得知：

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

q 為吸附量(mg/g)， C_0 為初始濃度(mg/L)， C_e 為平衡濃度(mg/L)，V 為溶液體積(L)，W 為吸附劑之克數(g)

將實驗結果分別以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式模擬奈米碳管對 DEP 之吸附容量，其 DEP 吸附模式較接近於 Langmuir 模式，如表 4-7。在 Langmuir 吸附方程式中之 a,b 分別為吸附容量及與吸附能量有關的常數，經計算後其 a 值介於 6.120~14.749，b 值介於 1.21×10^{-3} ~ 1.60×10^{-3} ， R^2 值介於 0.9689~0.9922。Freundlich 吸附方程式中 k_f 值為吸附容量指標，n 為吸附強度，經計算後其 K_f 值介於 0.216~0.158， $1/n$ 值介於 0.4949~0.4384， R^2 值介於 0.8044~0.8948。結果顯示以 Freundlich 吸附方程式模擬時，n 值皆大於 1，說明奈米碳管有利於 DEP 的吸附。由上述可知 Langmuir isotherm 可得到良好的等溫吸附模擬值，可以描述 DEP 在奈米碳管的吸附行為，並由等溫吸附模式的理論來看 Langmuir Isotherm 屬於單層吸附 (monolayer sorption)，吸附劑表面具有分布均勻且一定數量的吸附位置，且每一位置可吸附一個分子，因此碳管的表面可能具有各種不同的吸附位置為單層吸附。

並於圖 4-23 得知，經三小時等溫吸附實驗後，Commercial MWNTs (10-20 nm)、 Commercial MWNTs (40-60 nm)以及 GAC 對 DEP 之吸附量分別為 8.55 mg/g，4.75 mg/g 及 0.965 mg/g。吸附量的大小依序為 MWNTs (10-20 nm) > MWNTs (40-60 nm) > GAC，與活性碳相比顯示出商用奈米碳管對於 DEP 有良好的吸附，尤其是外徑為較小尺度之 MWNTs (10-20 nm)。Hilding *et al.* (2004) 針對丁烷吸附在多壁奈米碳管上，顯示外徑越小其表面積大而吸附能力也大其趨勢和此實驗相同。

表 4-7 等溫吸附模式參數值

Adsorbent	Langmuir equation			Freundlich equation		
	$q = \frac{abC}{1+bC}$			$q = k_f C^{\frac{1}{n}}$		
	a	b	R ²	K _f	1/n	R ²
MWNTs (10-20 nm)	14.83	1.21×10 ⁻³	0.9689	0.216	0.4949	0.8044
MWNTs (40-60 nm)	6.12	1.60×10 ⁻³	0.9922	0.158	0.4384	0.8948

奈米碳管對 DEP 的吸附量較 GAC 高出很多，顯示出 DEP 與奈米碳管之間可能存在著不同的吸附作用形式。吸附能力存在較大差別的原因可能是奈米碳管和吸附質之間的不同作用方式起了主要作用，奈米碳管的側壁由片層結構的石墨組成，碳原子的 sp² 雜化形成高度離域化 π 電子，這些 π 電子可以被用來與含有 π 電子的其他化合物透過 π-π 非共價鍵作用相結合。Zhao *et al.* (2003) 指出芳香族化合物可與奈米碳管的片層結構石墨之側壁，透過 π-π 非共價鍵作用而相結合。由於 DEP 亦為芳香族酯類化合物，因而與奈米碳管間形成 π-π 共軛效應為主要作用。Long and Yang (2001) 研究結果也顯示出奈米碳管與苯環之間存在較強的 π-π 共軛效應，並被視為去除戴奧辛的理想吸附劑。Sumanasekera *et al.* (2002) 指出若吸附質之苯環上的 π 電子越多，則奈米碳管與吸附質之間的 π-π 共軛作用更強。

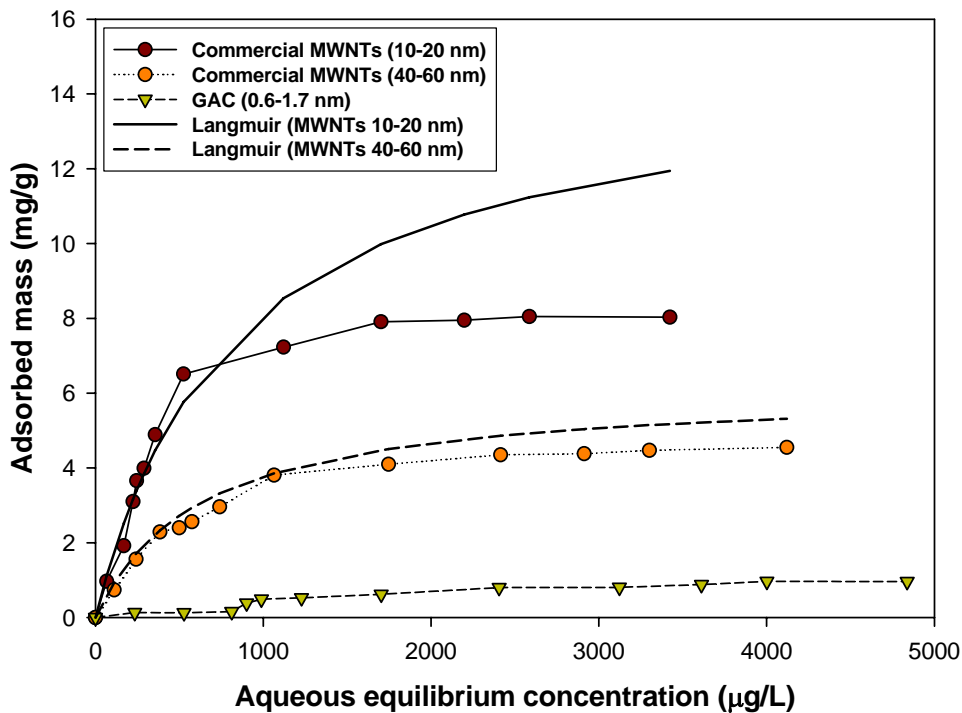


圖 4-23 商用奈米碳管與 GAC 吸附 DEP 之等溫吸附曲線

($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.5$)

(2) 經酸氧化純化前後奈米碳管吸附 DEP 之比較

由圖 4-24 可發現，純化前之小尺寸奈米碳管(10-20 nm)吸附 DEP 在平衡濃度小於 1 mg/L 時，奈米碳管對於 DEP 之吸附增加量幾乎呈現一直線的吸附現象，表示尚未達單層飽和狀態，而大於 1 mg/L 之後吸附量即趨近平緩並停止增加，吸附量約為 8.55 mg/g，若以酸純化後之小尺寸奈米碳管(10-20 nm)進行吸附，亦可發現在平衡濃度為 1.5mg/L 之前，吸附量趨勢仍是呈一直線增加，高於此平衡濃度後吸附量即不再有太大變化，吸附量約為 9.75 mg/g。純化前後大尺寸之奈米碳管(40-60 nm)對於 DEP 吸附現象有類似之情形，吸附量從 4.75 mg/g 上升至 6.22 mg/g。比較兩者可發現，經過純化後之奈米碳管擁有較高的表面積與較大的微孔體積，因此吸附量可比未經純化之奈米碳管還多，所以表面積越大其吸附 DEP 的量也越多。

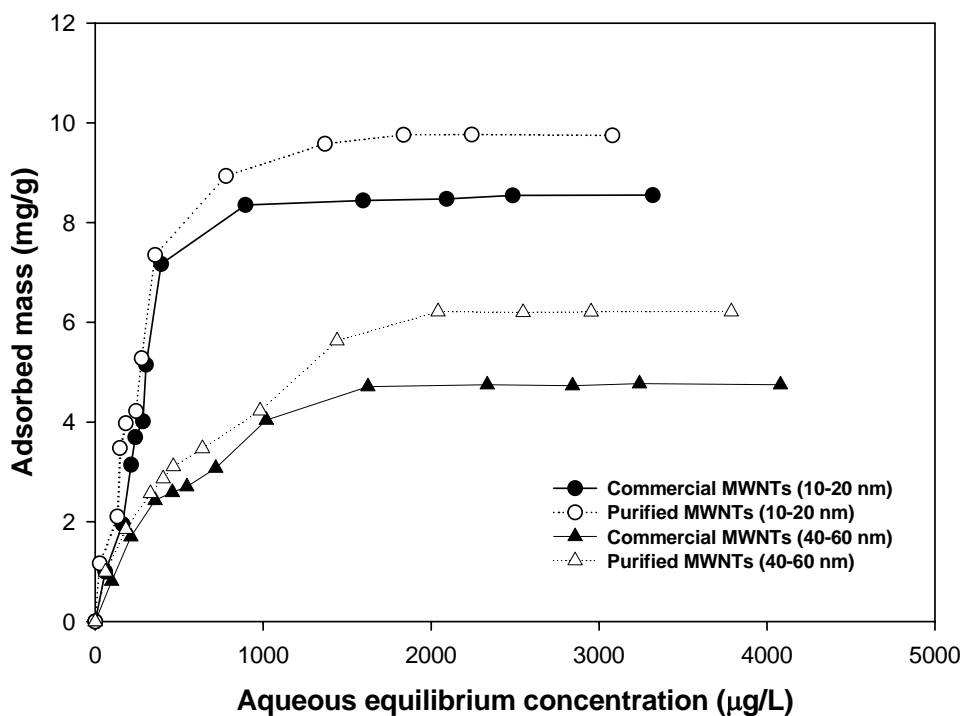


圖 4-24 酸氧化前後奈米碳管吸附 DEP 之等溫吸附曲線

(T=25°C, pH=6.5)

4.4.2 不同 pH 值之吸附平衡實驗

配製濃度 1000 µg/L 之 DEP 溶液，分別倒入批次瓶。再以 H₂SO₄ 和 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 µm 之濾紙過濾，並取澄清液以 GC-MS 分析。

由 GC-MS 分析結果為在 pH 2, 4, 6.5, 8 及 11 時其 DEP 的濃度分別為 119.3, 278.3, 1000, 359.4 及 123.6 µg/L，亦發現鄰苯二甲酸酯類於 pH < 5 和 pH > 7 時會水解，水解的程度如圖 4-25 所示。隨著 pH 的降低或增高及接觸時間的增長使得水解程度增加，並且 GC-MS 圖譜顯示出鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)之主要的水解產物為鄰苯二甲酸酐(Phthalic anhydride)。因此就分析的角度而言，pH 不宜調整，才可分

析到最確切實際污染物之含量。另外，Peng *et al.* (2003) 指出當 pH 超過 10 時，碳管上的含氧官能基會離子化，使得 H^+ 被 Na^+ , K^+ , $1/2Ca^{2+}$ 取代，因而少了吸附的位置，降低了吸附效率。

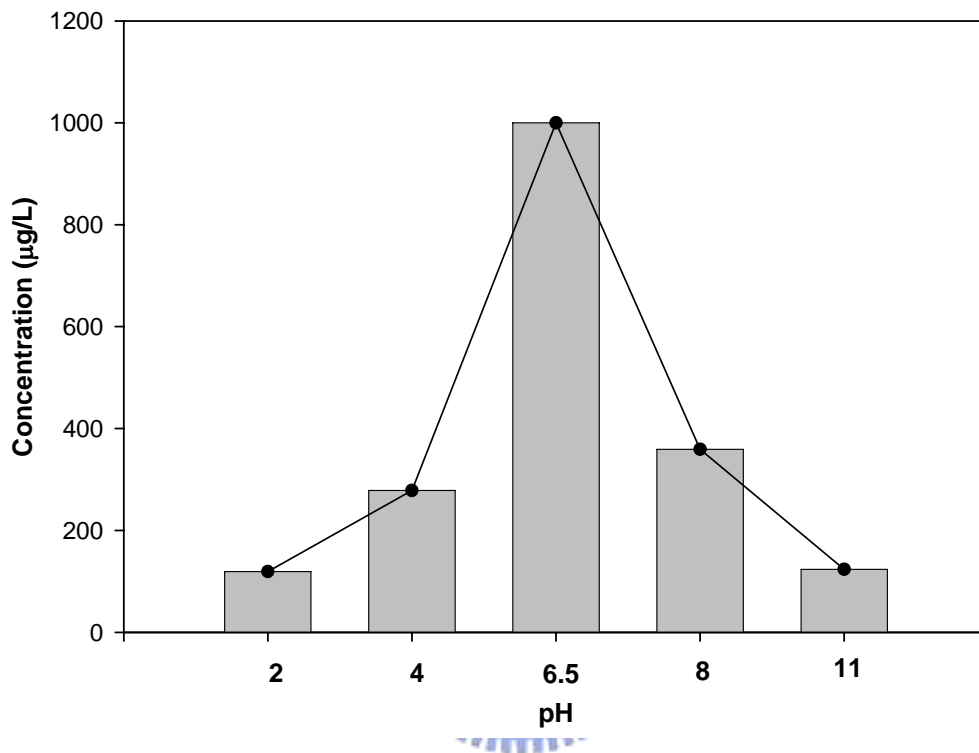


圖 4-25 不同 pH 下 DEP 之濃度變化

4.4.3 不同溫度下之吸附平衡實驗

圖 4-26 為不同溫度之吸附平衡實驗結果，由圖可發現溫度變化從 293 至 313 K 時，兩種尺寸範圍之奈米碳管對 DEP 的吸附量隨著溫度上升而增加。由實驗中觀察出：溫度從 293K 上升 313K 時，MWNTs (10-20 nm) 吸附量提升 1.18 mg/g，MWNTs (40-60 nm) 則增加 0.67 mg/g。由此看來，溫度的提升(至 313K)有助於提升奈米碳管吸附 DEP 之效率。造成此現象原因有三：一為在液相中吸附時，大部分的情況下吸附質在吸附劑之擴散決定吸附速度，溫度會影響擴散速率，提高溫度可加大擴散速度因此提升吸附速度。Peng *et al.* (2003)

指出改變不同的溫度 (5, 15 及 25°C) 進行批次式奈米碳管吸附 1, 2-二氯苯 (1, 2-dichlorobenzene)，其吸附容量隨著溫度的上升而增加為吸熱反應。若污染物為重金屬(鉛)，溫度變化為 280, 290 及 321 K 時亦有相同的趨勢(Li *et al.*, 2005)。二為奈米碳管的外表面吸附量增加：將某一物質溶於液體時，若能使溶液的表面張力顯著下降，此種物質為表面活性物質。根據 Gibbs 吸附理論，越能降低表面張力的物質，就越易被吸附。DEP 在 20°C 之水體中其表面張力為 37.5 mN/m，其隨著溫度的上升(10-35°C)其含 DEP 溶液中的表面張力亦是下降的趨勢(Thomsen *et al.*, 2001)，因此可提升 DEP 吸附在奈米碳管外表面的吸附量。三為奈米碳管的中空管腔內吸附量增加：Dujardin *et al.* (1994) 指出物質的表面張力應該低於 100~200 mN/m 才可經由毛細現象進入中空管，且物質的表面張力越小，越容易進入中空管中。水為低表面張力物質(71.96 mN/m)，因此在開孔中的奈米碳管可經由毛細現象進入中空管中，因為表面張力是起源於水分子間的吸引力，溫度升高時，彼此間吸引力減弱，也因此表面張力隨溫度升高而降低，使得水分子更容易進入中空管腔中增加中空管內的吸附量。綜合以上三點可知溫度的提升有助於奈米碳管吸附 DEP 的能力。

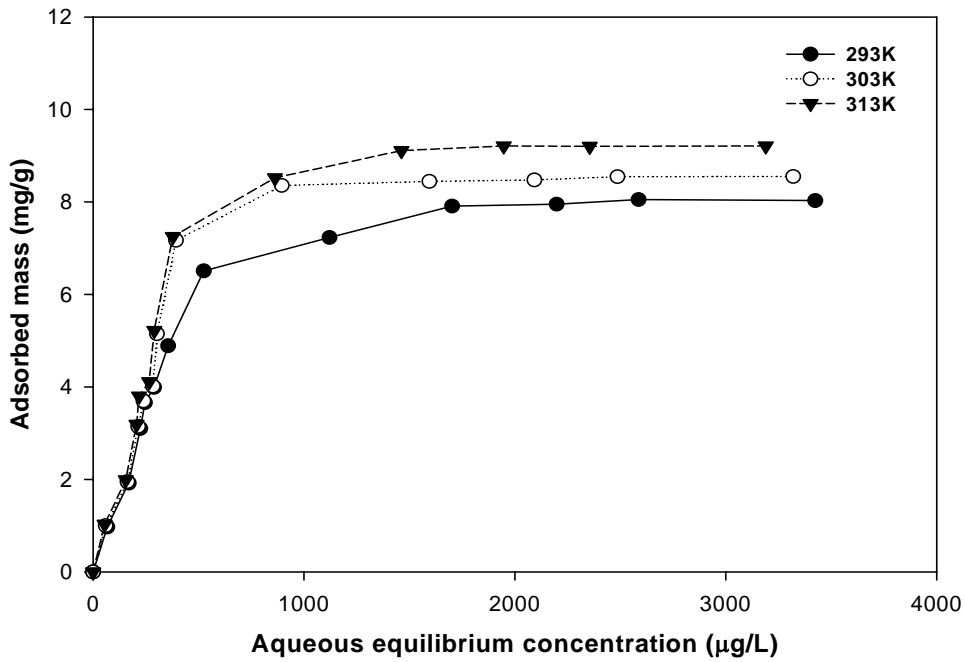


圖 4-26 外徑 10-20 nm 商用奈米碳管在不同溫度吸附 DEP 之
 吸附曲線

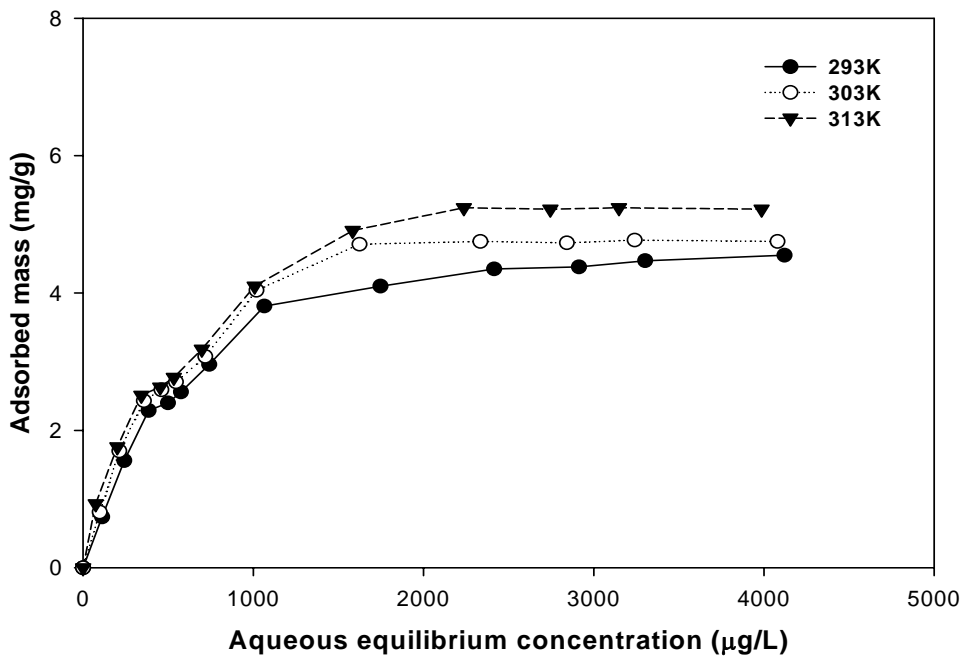


圖 4-27 外徑 40-60 nm 商用奈米碳管在不同溫度吸附 DEP 之
 吸附曲線

4.4.4 分子結構對吸附之影響

Takaba *et al.* (1995) 以分子動力學模擬奈米碳管結構中不同芳香族分子擴散至中空管之動力行為。發現奈米碳管可吸納分子寬度比其內徑小的分子，但其分子形狀結構會影響擴散之情況。Kiso *et al.* (2001) 指出 DEP 分子寬度、長度分別為 0.405 nm 和 1.190 nm，因此由結構方面來看，DEP 可通過多壁奈米碳管之中空管（內徑約為 5-10 nm）而吸附，但層與層之間的距離為 0.34 nm，因此在此情況下 DEP 無法通過層間孔隙中，而無法吸附於層間孔隙中。因此 DEP 分子之吸附位置可分為奈米碳管管外、管內、管與管堆疊的區域與管與管中的空隙等四種位置。

由 FTIR 圖可知酸洗後產生一些有利於吸附的極性官能基，能使水溶液 pH 下降且具有親水性，此極性官能基增加奈米碳管之親水性而有利於 DEP 之吸附。因為極性固體易吸附極性分子，非極性固體易吸附非極性分子，所以針對極性較大的 DEP 可藉由碳管純化從疏水性改質至親水性以利於極性 DEP 分子之吸附。