

以螢光熄滅效應探討多元硫酸鐵對腐植酸之混凝反應機構

鄭文伯¹ 陳秋金² 張至蕙² 黃淑婉²

摘要

本研究利用金屬離子與腐植酸錯合鍵結，會改變腐植酸螢光強度(Fluorescence Intensity)，產生熄滅(Quench)效應的特性，來解釋改變溶液 pH 值，對混凝反應機構所產生的影響性為何。為減少單核性混凝劑加入時，所帶來之複雜水解反應，而讓混凝劑能立即有效的與腐植酸進行化學反應，因此本研究以自行合成之 PFS 作為混凝試劑，可控制混凝反應的單純化及增加實驗的準確性。實驗結果顯示：(1)腐植酸的有效去除 pH 值範圍，會因劑量的增加，而範圍增大，由 PFS 濃度 2mg/l 之 pH4~5 變為 10mg/l 時之 4~7.5。(2) 在混凝 pH 值條件逐步增加時，鐵離子雖與腐植酸反應，但無法完全中和其表面電性，此時受到熄滅效應之影響，溶液中腐植酸螢光強度會降低，因而 TOC 值測到之殘留腐植酸濃度會高於螢光測值，此項結果證明低 pH 值時，PFS 對腐植酸的混凝機構是以電性中和為主。(3)當腐植酸吸附在事先製備之氫氧化鐵膠羽表面時，會產生吸附位置的 Fe 原子與原先之氫氧化鐵晶體解離，直到達成平衡為止，故吸附實驗的溶液中，會存在溶解態之鐵-腐植酸錯合物。這種現象與不加入腐植酸的實驗條件下，混凝形成的 Fe(OH)₃ 膠羽特性極為不同。(4)腐植酸與 OH 基對鐵鹽存在錯合與水解的競爭反應性，而這種競爭性在整個實驗的 pH 範圍內均存在。而 PFS 對腐植酸混凝去除，絕非是水解反應速率極大於錯合反應速率的先形成氫氧化鐵膠羽再吸附腐植酸之反應機構為主。

前言

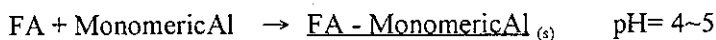
腐植酸(Humic Acid, HA)屬天然有機物，其主要形成原因為死亡的動植物生物體經微生物酵素的分解代謝或風化作用(Weathering)產生^(1,2)，佔自然水体中，有機物的大部份。腐植酸並無一定之分子結構，但許多學者認為腐植酸存在的官能基如羧基(Carboxylic group)及酚基(Phenolic group)會與金屬離子錯合鍵結，影響這些金屬離子在自然界的宿命^(3,4)。對這些飲用水中天然有機物的去除而言，化學混凝是一種重要的處理方式，在不同 pH 值及混凝劑量下，混

1 國立聯合技術學院環境與安全衛生工程系 副教授

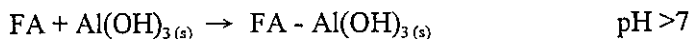
2 國立聯合技術學院環境與安全衛生工程系 學生

凝劑(例如 鐵鹽或鋁鹽)與腐植酸可產生錯合鍵結，或經由吸附鍵結而沈澱去除⁽⁵⁻⁸⁾。而針對這些天然有機物質的混凝去除機構探討而言，有些學者以化學劑量 (Stoichiometry) 關係推測出，天然有機物去穩定機制除電性中和外，還包括有機物聯結 (Incorporation) 吸附於氫氧化鋁膠羽中及金屬有機錯合物與金屬氫氧化物之間存在共沈現象⁽⁹⁻¹¹⁾。亦有學者以計時分光光度法 (Times Spectrophotometric Analysis) 研究黃酸與金屬離子之錯合反應，推估黃酸與硫酸鋁之錯合物可能之化學式⁽¹²⁾。除此之外，以反應動力學的觀念，亦有學者認為金屬離子的水解反應迅速，因此鐵鹽或鋁鹽的加入大部份是以溶解的水解產物(M-OH)存在，再與有機物發生反應⁽¹³⁾。近年來，則以特定有機物作為混凝對象，觀察有機物之官能基對混凝的影響性，發現有機物官能基的種類、數目及位置對混凝效果的影響極大^(14, 15)。由以上眾多相關研究的描述，Rebhum 以黃酸作為標的，根據不同的 pH 條件，以單核及聚合性鋁鹽做為混凝劑，提出下列假設來表現反應方式⁽¹⁶⁾。

沉澱(Precipitation)



吸附(Adsorption)



根據 Rebhum⁽¹⁶⁾ 的觀念，黃酸的混凝機構與反應路徑深受反應速率與動力學影響，在低 pH 值條件下，鋁鹽的加入會直接與黃酸反應進行電性中和反應，在去穩定後凝聚形成膠羽沉澱。但是在提高溶液 pH 值條件後，會造成鋁鹽水解反應的加速，致使鋁鹽加入後 $\text{Al(OH)}_3_{(s)}$ 膠羽生成的機會增加，此時黃酸直接與游離鋁鹽的機會亦相對減少，因此黃酸有可能會因吸附在 $\text{Al(OH)}_3_{(s)}$ 膠羽上而沉澱去除。但預水解的聚合性鋁鹽，則因水解速度較慢，因此仍有部份黃酸能在 $\text{Al(OH)}_3_{(s)}$ 膠羽生成前，與聚合性鋁鹽進行電性中和反應，形成 FA - PolymericAl 錯合物，然後再吸附去除。但上述 Rebhum⁽¹⁶⁾ 的假設仍只是從實驗結果來推測混凝反應機構，缺乏更直接的證據來證明反應途徑的正確性。

為此，本研究擬以聚核性鐵鹽，多元硫酸鐵(Polyferric Sulfate, PFS)，作為混凝劑，觀察它對腐植酸之混凝反應機構。選擇 PFS 的主要原因為：(1) 鐵鹽與鋁鹽在原生水處理上，有著類似的混凝反應機構，但相形之下，由於近年來的研究證實，原生水處理後的殘留鋁對人體、動物以及植物均有毒性，尤其是因為人和動物不能嚴格控制鋁的吸收，吸收後又不易代謝出體外。當體內蓄積到一

定濃度後，就會發生鋁中毒病症，如阿爾海默症(Alzheimer's)、骨質脫鈣、骨萎縮、嗜睡、貧血及厭食等症狀⁽¹⁷⁾。相反地，對鐵鹽混凝劑而言，鐵是人體合成體內的血紅蛋白和氧化的必要元素，一般成年人每日需攝取 10mg 以供人體所需，因此使用鐵鹽作生活飲水的淨水劑，將可避免鋁鹽的體內累積。所以，新型鐵鹽混凝劑的發展與應用正逐漸受到重視。(2)基本上鐵鹽混凝劑按其性質，可分為單核性鐵鹽及聚核性鐵鹽兩種。在原水中直接加入單核性鐵鹽如 FeCl_3 ，會造成快速而無法控制的複雜水解程序，並迅速形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱物，而在傳統的混凝程序中，實際扮演膠體去除穩定或有機物錯合的混合物種，可能是在鐵鹽加入水中時，因稀釋及其他競爭反應過程中，產生的不同水解程度金屬氫氧化物，因此若以單核性鐵鹽作為混凝劑，由於有迅速形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱物的水解特性，使得最有效水解混凝物種可能無法在混凝程序的適當時間內產生，造成處理效果降低。相反的，PFS 為聚核性鐵鹽，在生產製造過程中，可控制其水解程度，因此合成之 PFS 藥劑本身即存在不同分子大小或不同電荷數之鐵水解混凝物種，在原水中直接加入 PFS 可以減少因鐵鹽水解所帶來之複雜反應，而立即有效的吸附在膠體表面進行電性中和反應，或與溶解性有機物進行化學反應以形成較大分子。因此以自行合成之 PFS 作為混凝試劑，可更清楚瞭解混凝反應之機制，控制反應的單純化及準確性⁽¹⁸⁻²⁰⁾。

由於腐植酸本身有很強的螢光效應，溶液態的腐植酸可被短波長之光線激發，而放出螢光，且螢光的強度會與腐植酸濃度成正比，因此螢光技術常被用來量測天然水體中腐植酸的濃度。但金屬離子若與腐植酸錯合鍵結時，會改變腐植酸的螢光強度(Fluorescence Intensity)，且依金屬離子的不同，產生熄滅(Quench)或增強(Enhance)的效果，因此過去對於這種有機物與金屬離子錯合鍵結的研究，腐植酸的螢光效應常被利用為分析之重要方法⁽²¹⁻²⁴⁾。利用此項特性，本研究針對腐植酸與混凝劑金屬離子所形成之錯合物為對象，應用螢光分析法分析錯合物造成之螢光效應改變的程度，藉以瞭解混凝之反應機構。由於 Semmens⁽¹⁴⁾曾指出影響混凝的變因中，以 pH 和混凝劑量對有機物混凝去除影響最大，因此本研究擬先以瓶杯實驗，藉由控制不同 pH、不同劑量來瞭解混凝沉降及過濾後腐植酸之去除效果及螢光強度改變之情況。除此之外，藉由非定形氧化鐵的吸附腐植酸實驗，比較混凝與吸附反應對腐植酸螢光熄滅效應的差別，亦是瞭解混凝反應機構的重要依據。

研究方法及實驗步驟

(1) 反應試劑之配製

PFS: 本研究合成之多元硫酸鐵是將硫酸亞鐵固體加入適量濃度之硫酸溶液

後，以催化劑及氧化劑並通入氧氣進行水解、氧化、聚合等反應。須注意的是硫酸和硫酸亞鐵的克分子濃度比須小於 0.5 : 1，以避免形成氧化鐵沉澱。反應的結果會使硫酸亞鐵氧化為黃褐色之鹼性氫氧化硫酸鐵，其水溶液鹼性強，經催化劑催化聚合後形成濃褐色之聚合物。聚合後的聚合鐵保持於 50°C 之條件下 5-7 小時以進行老化步驟形成穩定之多元硫酸鐵。所形成之多元硫酸鐵具有下列特性：Fe(III) > 150g/l; Fe(II) < 1g/l; OH/Fe = 0.4; pH = 0.56; 比重 1.48; 黏度 13.5cp; 鹽基度 13.3%，外觀為紅棕色粘稠液體。部份型式之聚鐵產品放置已近一年質量穩定，並無沈澱或分層現象。

Humic Acid: 本研究之混凝及吸附實驗，使用 Aldrich 公司(Aldrich Chemical Co., Inc., St. Louis) 生產之商業化腐質酸產品作為反應物，該腐質酸是利用棕煤(Brown Coal)經 NaOH 溶液萃取分離得到，分子量範圍為 2000~50000 之間。儲備液之製備方式為溶解該腐質酸 1.4 克至一升 0.01M NaClO₄ 溶液中，調整 pH 值為 8.5 後攪拌 6 小時至觀察不到固體物存在，該儲備液過濾後，經總有機碳分析儀(TOC)分析後測得濃度為 444 mg/l。

(2) 螢光分析

螢光分析使用 Hitachi 之 F-2000 型螢光儀，腐植酸分析使用之激發波長 λ_{ex} 為 350nm，螢光發射波長 λ_{em} 為 450nm，由螢光發射強度(I)作為腐植酸定量之依據。檢量線的製作則以腐植酸儲備液，稀釋配製總有機碳濃度範圍為 0~6mg/l 之標準液，分別經螢光儀分析螢光強度(I)後，以此強度(I)對應濃度製作檢量線，其線性關係需達 0.995 以上。由於螢光強度(I)會受溶液 pH 值改變而產生影響，尤其是低 pH 值溶液的影響最大。經分析不同 pH 值之 Aldrich 腐質酸溶液，發現 pH 值 7.5 以上時，螢光強度(I)變化即不明顯，因此進行螢光分析定量腐植酸濃度時，需先將過濾後之水樣調整溶液 pH 值在 7.5~8 之間，再量測螢光強度(I)，降低實驗誤差。

(3) PFS 混凝腐植酸實驗

本實驗使用實驗室製備之人工原水。取適量的腐質酸儲備溶液以去離子水調配成所需有機物濃度，加入 1.237g/l 之 NaClO₄·H₂O 補足離子強度為 10⁻² M，即為瓶杯試驗所處理的人工原水。進行混凝前，先調整原水所欲控制之 pH 值，加入 PFS 混凝劑後立刻以 NaOH 或 HCl 恢復設定之 pH 值，操作條件為快混 120 rpm 2 分鐘，慢混 30rpm，20 分鐘，靜置 30 分鐘後，記錄溶液最終 pH 值，取液面下 3 公分上層液，經 0.45 μ m 濾紙過濾，低 pH 值之濾液經調整 pH 值為 7.5~8 後，測量螢光強度(Fluorescence)及非氣提總有機碳濃度(NPTOC)，得到混

凝、沈降及過濾移除後殘餘的腐質酸量。

(4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固體物吸附腐質酸實驗

背景完全與混凝實驗相同，取一升超純水，以 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 控制離子強度 10^{-2} M，先加入所需 FeCl_3 或 PFS 混凝劑量，以 NaOH 控制 pH 值為 5，在相同混凝條件下攪拌，即製得非定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固體膠羽，隨後將該溶液均分為十瓶調整不同 pH 值後，分別加入相同濃度之腐質酸進行吸附實驗。以 150rpm 轉速下振盪 24 小時，取出後量測最終 pH 值，並以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾，然後分析腐質酸的吸附平衡濃度。

(5) 混凝後改變溶液 pH 值對腐質酸去除率之區別

為比較混凝後改變溶液 pH 值對有機物去除率之影響，本研究控制 pH 值為 5 條件下對人工原水進行混凝實驗，混凝劑劑量為 10mg/l。混凝完成後，均勻地將溶液(含膠羽)分入 10 個 PF 瓶中，再各自加入 NaOH 及 HCl 調整 pH 值為 4~5 之間，經 150rpm 轉速下振盪 8 小時後觀察 TOC 及螢光值差異，再取出上層液過濾分析腐質酸濃度之變化量。

結果與討論

一、混凝 pH 值對腐植酸去除率的影響

圖 1. 為不同混凝劑量及 pH 值條件下腐植酸的去除率。在相同劑量不同 pH 值時，可發現去除率會隨 pH 的增加而減少，但三種劑量下也均顯示，pH 值小於 4.5 時，去除率反而會有減少之趨勢，顯然 PFS 對腐植酸之去除率，會因溶液酸性增加，致使鐵鹽與腐植酸之反應有某種程度的變化，可能原因為 pH 太低時，腐植酸之含氧基，因無法解離去質子化，使得腐植酸開始偏向中性較不帶電，相反地 PFS 在此酸性條件下，更能保持其高正電性，致使腐植酸與 PFS 反應後，小部份錯合物反而因電性逆轉而無法去除。但大體而言，整個系統在偏酸性的條件下對腐植酸去除是有利的。其次由不同混凝劑量下也可觀察到，腐植酸的有效去除 pH 值範圍，會因劑量的增加，而範圍增大，由 PFS 濃度 2mg/l 之 pH4~5 變為 10mg/l 時之 4~7.5。其原因為：(1) 經由腐植酸的觀點來看，當 pH 越大，腐植酸的官能基，除了酸基外，特別是酚基亦會因去質子化而陸續解離出 H^+ 離子，使腐植酸帶負電性增加，需消耗更多鐵鹽來進電性中和，纔能達到去除效果。(2) 從 PFS 的觀點來看，由於溶液 pH 值增加會因水解加速使帶正電之鐵鹽數目減少，因此需較高的 PFS 濃度才能去除。

由於 PFS 的加入會造成鐵離子本身因水解而增加分子結構的大小，或鐵離

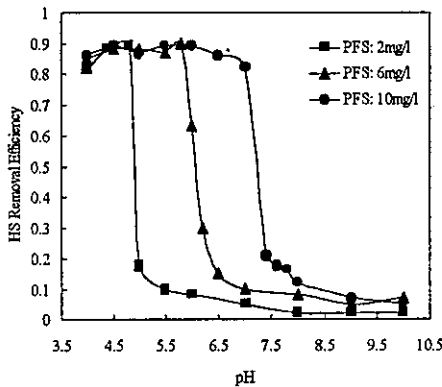


圖 1. 不同混凝條件下腐植酸去除率
(腐植酸初始濃度 6mg/l)

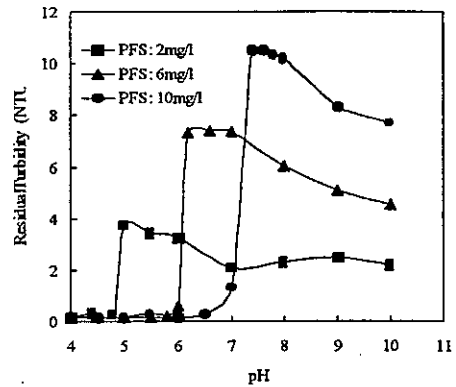
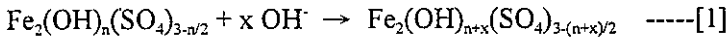


圖 2. 不同混凝條件下濁度變化情況
(腐植酸初始濃度 6mg/l)

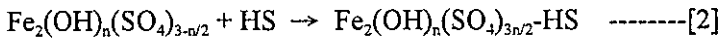
子與腐植酸形成錯合物等兩種不同形式的反應，而這兩種反應之反應性，若以動力學角度來看，其反應式各自如下：

1. 水解



$$R_1 = k_1[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}][\text{OH}^-]^x$$

2. 電性中和



$$R_2 = k_2[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}][\text{HS}]$$

由反應式[1]及[2]得知在固定 PFS 之濃度下，低 pH 值時由於 $[\text{OH}^-]$ 離子濃度較低，反應式[1]之反應速率降低，所以 PFS 的加入會先與腐植酸(HS)形成錯合反應而經由電性中和沈澱去除水中之腐植酸，因此溶液偏酸性時對腐植酸的去除效率也會較高。而更具體之證據可由圖 2. 混凝沉澱過濾後，濾液中濁度之變化來觀察。圖 2. 顯示在相同劑量下，混凝操作之 pH 值在某數值之上時，殘餘濁度會突然上後再逐步減少。其次，加藥量的增加亦會造成濁度增加之現象，其原因誠如上述之解釋，低 pH 時之 PFS 有足夠之正電荷與腐植酸形成電性中和後去除，但隨著 pH 值之增加 PFS 水解反應增強，PFS 帶電性隨之減弱，致使 PFS 雖能與腐植酸錯合，但因無法中和腐植酸所有的電性，故溶液中雖存在 PFS-腐植酸錯合物，但均以單獨、仍帶電之錯合分子彼此排斥，無法過濾去除。此時，溶液中濁度會突然增加至最大值。而隨著 pH 值的再繼續提升，如反應式[2]之反應，PFS 的加入會加速水解的進行，形成更高 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}]$ 比之水解產物，

致使正電性更形減少，形成不帶電之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽，甚至變為負電性之 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 離子，而不再與腐植酸產生錯合。因此在 PFS-腐植酸錯合分子之數目逐漸減少下，相同 PFS 劑量，過濾後濾液之濁度會隨 OH^- 之增加而慢慢減少。總合來說，若將混凝之 pH 值變化分為三個區域，則如圖 3. 所示。不同 pH 值時腐植酸與 PFS 之反應均不相同，低 pH 範圍時腐植酸與 PFS 因電性中和而膠凝去除，中 pH 範圍時腐植酸與 PFS 雖有錯合，但因電性中和不完全而無法膠凝沈澱過濾去除，而在高 pH 值範圍時，則因 PFS 的加入是先進行水解反應形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽或 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 離子，此時 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽正電性小，故不易與腐植酸吸附，去除效率極低。因此混凝劑 PFS 會因 pH 的增加而加速水解進而減少本身帶電性，相對會降低電性中和之能力，不能有效去除腐植酸分子，因此需增加混凝劑的劑量，始能有足夠之正電荷有效破壞腐植酸之穩定。根據此項理論，亦可說明為何 PFS 溶液增加時，有效混凝去除之 pH 範圍會如圖 1. 所示有逐步增加的趨勢。

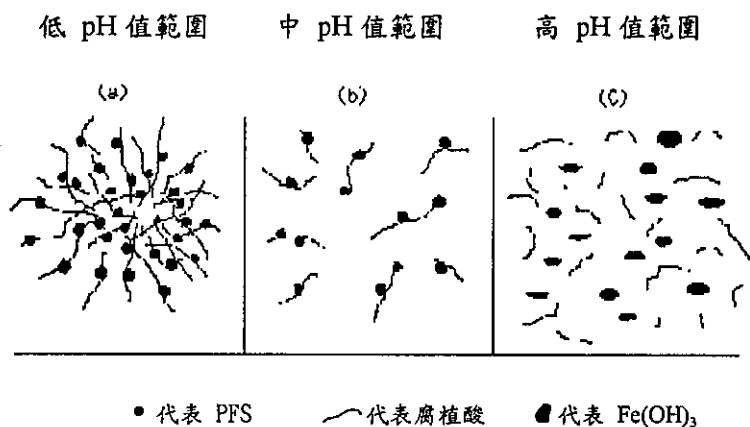


圖 3. 模擬不同 pH 範圍下 PFS 混凝腐植酸之膠羽型狀

二、混凝劑機構之印證

(1) 由於腐植酸本身存在大量苯環分子，因此若以紫外光激發會發射出螢光，但這種現象會因苯環上的酸基或羥基與鐵離子錯合而產生熄滅(Quench)效應，降低螢光強度，本研究將實驗之水樣經混凝過濾後分別利用總有機碳分析儀及螢光分析儀分別測定腐植酸濃度，並以 R_F 及 R_T 分別代表螢光及 TOC 分析測定之腐植酸殘留率， $R_F = [\text{HS}]_F / [\text{HS}]_{F0}$ ， $R_T = [\text{HS}]_T / [\text{HS}]_{T0}$ ，其中 $[\text{HS}]_{F0}$ 及 $[\text{HS}]_{T0}$ 分別為人工水樣之腐植酸螢光及 TOC 測值，而 $[\text{HS}]_F$ 及 $[\text{HS}]_T$ 則分別代表混凝沉澱過濾後之腐植酸螢光及 TOC 分析測值。

首先由圖 4. 可以觀察到不同濃度之腐植酸原液(0~6ml/l)，若同時分析螢光強度(I)及 TOC 訊號面積值(A)，則可發現其分析數值線性關係極佳，顯示可同時利用螢光及 TOC 來分析不受金屬離子干擾時之腐植酸濃度。但相反的不同 PFS

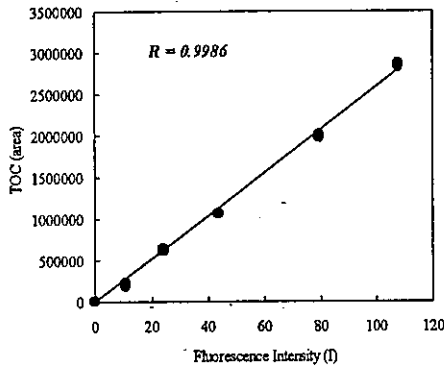


圖 4. 不同腐植酸濃度下螢光與 TOC 測值之率定線

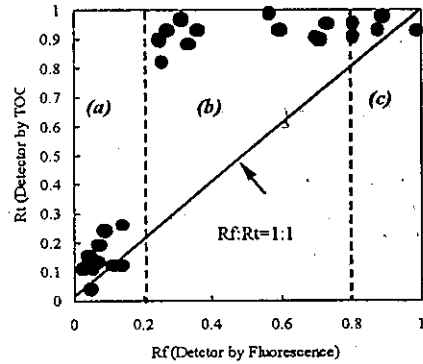


圖 5. 混凝過濾後螢光與 TOC 測得之腐植酸殘留率關係

劑量及改變混凝 pH 值之實驗中，由圖 5. 卻觀察到大部份之 R_f 值均低於 R_t 值，僅有在 R_f 值或 R_t 值趨近於 0 或 1 時是以 1:1 存在。由於 TOC 測得之腐植酸濃度並不受鐵鹽的干擾，因此可利用 R_t 值作為真實腐植酸殘留率。相對的 R_f 值則因螢光熄滅效應影響，使得殘留的腐植酸螢光強度會低於實際濃度應有的測值。而此熄滅效應反應顯著時，代表殘留的腐植酸與鐵離子錯合的比例越高，此時實驗數據的點會越高於 $R_f:R_t = 1:1$ 之線性關係上。故由圖 5. 顯示，沉澱過濾後仍殘存在溶液中之腐植酸並非沒有與混凝劑之鐵離子反應，而是如同圖 3b. 之混凝機構假設般，在混凝 pH 值條件逐步增加時，鐵離子雖與腐植酸反應，但因無法完全中和其表面電性，致使部份腐植酸無法靠電性中和而沉澱過濾去除，此時受到熄滅效應之影響，溶液中腐植酸螢光強度會降低，故以 TOC 儀測到之殘留腐植酸濃度會高於螢光測值。因此如圖 5b. 般 R_f 值隨隨混凝效果的變差而與 R_t 值極度偏離 1:1 之關係。隨混凝 pH 值的繼續增加，則如圖 3c. 般因 $Fe(OH)_3$ 膠羽或 $Fe(OH)_4^-$ 離子生成，而降低自由鐵離子與腐植酸作用之程度，亦減少了熄滅效應，因此亦如圖 5c. 般，在 R_t 趨近於 1 時，雖說溶液中大部份腐植酸均存在於溶液中，但螢光測得之腐植酸殘留率 R_f 與 TOC 測得之 R_t 值會逐步回歸於 1:1 之關係。因此就整個混凝之反應機構而言，pH 值對混凝的影響如同圖 3. 之假設，低 pH 值時為純粹電性中和，隨 pH 值的增加，電性中和的能力逐步減少，而鐵離子與 OH 基形成膠羽的速度亦會加快。

對於上述混凝機構之印證，其中仍有需釐清的疑問，例如，在此混凝劑量範圍內，混凝劑先形成氫氧化鐵膠羽再吸附腐植酸的可能性為何。尤其多元硫酸鐵為聚合性鐵鹽，鹼度較一般鐵離子高，故在較低 pH 值就能形成氫氧化鐵膠羽，因此若以 PFS 作為混凝劑其混凝機構受 pH 改變的影響仍有可能是吸附反

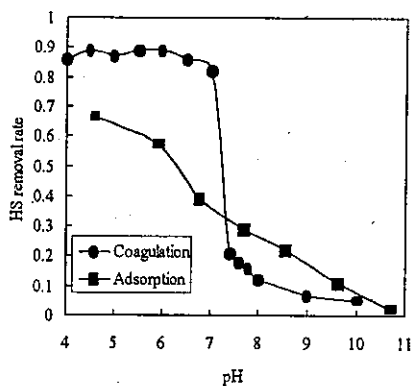


圖 6. 比較混凝與吸附反應對腐植酸之去除率(腐植酸初始濃度 6mg/l, PFS 濃度 10mg/l)

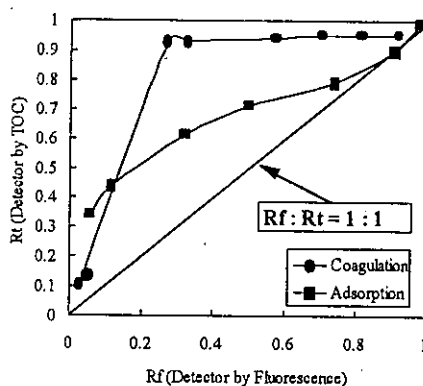
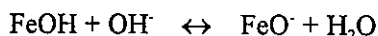
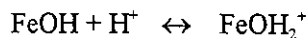


圖 7. 混凝與吸附反應過濾後螢光與 TOC 測得之腐植酸殘留率關係(腐植酸初始濃度 6mg/l, PFS 濃度 10mg/l)

應而不是電性中和反應。為此，本研究操作吸附實驗，以 PFS 在 pH 5 之條件下混凝攪拌先形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 之膠羽後，調整不同 pH 值后再加入腐植酸，經 24 小時震盪後，觀察其去除效率之變化，若將混凝形成之氧化鐵膠體表面結構以 FeOH 表示時，則在氧化物/水溶液固液界面上， FeOH 會因溶液 pH 值的改變而進行氫離子(H^+)的吸附或脫去。這是因為溶液 pH 值高時 FeOH 扮演酸的角色與水中 OH^- 離子中和脫去 H^+ 形成帶負電之 FeO^- 膠體表面



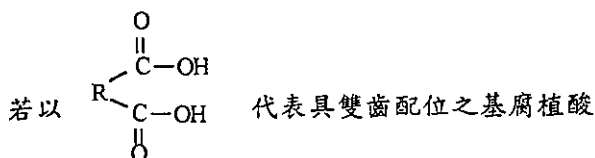
相反的當溶液 pH 值低時 FeOH 中之氧原子亦可作為 Lew's 鹼，提供未鍵結電子對與 H^+ 作用形成帶正電之 FeOH_2^+ 膠體表面



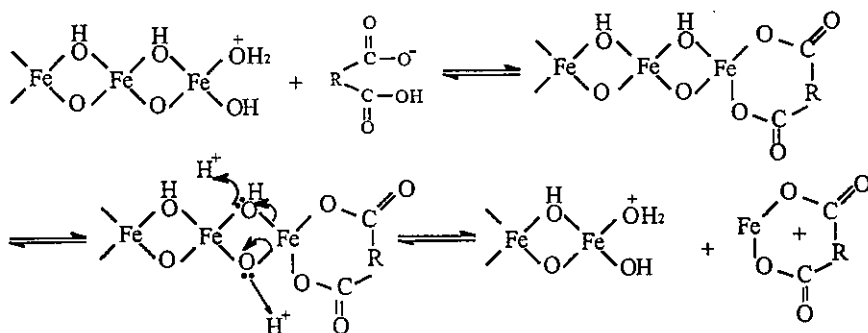
根據勒撒特列原理，當 pH 值增高時，氧化物表面形成帶負電，pH 值降低時則為帶正電。因此如圖 6. 所示 pH 值的提高會造成， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠體表面與腐植酸因同時帶負電而彼此排斥，逐漸減少腐植酸吸附去除率。另外，由圖 6. 之比較得知在 pH 小於 7.5 時，相同 PFS 劑量下，吸附實驗與混凝實驗的腐植酸去除率差別很大。證明，低 pH 時腐植酸是以電性中和去除而非先形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠體再吸附去除。而在 pH 大於 7.5 時雖然兩者之去除差別減少，但明顯地在 pH 7.5~9 之間，吸附去除率高於混凝實驗。顯示在此 pH 範圍內，如圖 3b. 所示因

為混凝實驗中 pH 大於 7.5 後，加入 PFS 只能形成不完全電性中和之鐵-腐植酸錯合物及少部份溶解性鐵鹽水解產物。相反的吸附實驗中，非定型之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽，在此 pH 大於 7.5 條件下，仍能利用其膠羽表面電性與腐植酸進行吸附反應，直到表面電性隨 pH 增加，負電過高後腐植酸纔不再被吸附，因此在 pH 大於 7.5 條件下混凝去除率會比單純吸附實驗少。由此可證明 pH 大於 7.5 之混凝實驗亦非是單純先形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽之吸附實驗為主。但這種現象會隨混凝 pH 值增加，而逐步變化為可被過濾的氫氧化鐵較大膠羽，而 PFS-腐植酸錯合物 減少，故如圖 2. 之 10mg/l PFS 實驗所示，在 pH 7.5 時過濾後溶液濁度最大，然後隨 pH 增加而逐步減少。

另外，若比較混凝與吸附實驗的螢光熄滅效應，則如圖 7. 所示兩者之間有極大差別，顯示混凝實驗之反應機構並非是先形成氫氧化鐵膠羽後腐植酸再吸附上去。更值得注意的是，理論上吸附實驗是先形成膠羽再加入腐植酸，因此溶液中殘留之腐植酸應無法與任何自由鐵離子錯合，因此亦應無螢光熄滅效應發生，但從圖 7. 可以發現，較低殘留時 (pH 值較低時) 仍存在此效應。若根據 Furrer⁽²⁵⁾之理論， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽吸附有機物時，如有有機物存在兩個氧原子的推電子雙齒配位基時(bidentate ligand with two oxygen donor atoms.)在酸性條件下會如下式：



腐植酸在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 膠羽表面吸附及脫附之反應機構為



因為配位基的氧原子吸附在氫氧化鐵膠羽表面後，將其電子推向 $\text{Fe}(\text{III})$ ，致使原先扮演 Lewis 酸的 $\text{Fe}(\text{III})$ 產生不穩定，進而解離。除此之外，鏈結所形成穩定之 6 環結構亦會產生局部位置的穩定，而加速吸附位置的 Fe 原子與原先之氫氧化鐵晶體解離，直到達成平衡為止，故溶液中會存在溶解態之鐵-有機錯合

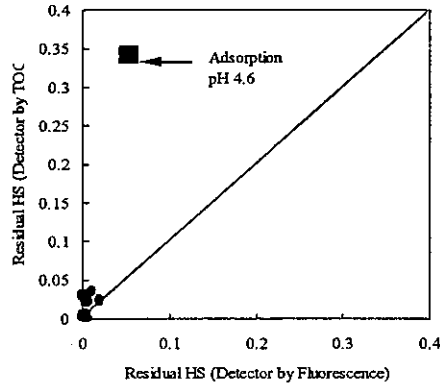


圖 8. 混凝後改變溶液 pH 值，對螢光與 TOC 測得之腐植酸殘留率關係腐植酸初始濃度 6mg/l, PFS 濃度 10mg/l)

物。而腐植酸存在大量的酸與酚官能基因此具有雙齒配位基之條件，故溶液中的腐植酸以鐵-腐植酸錯合離子存在的機會大，也產生了螢光熄滅之現象。而這便是吸附實驗在低 pH 值時（高去除率亦即 Rt 值大時）螢光熄滅現象較大的原因。而為了更證明在低 pH 值時混凝實驗是以電性中和機構存在，故其螢光熄滅效應現象應較吸附實驗差別較大。因此如同吸附實驗般，我們先在 pH5 之條件下混凝後，再調整溶液 pH 為 4~5 之間，然後震盪 24 小時後觀察 TOC 及螢光值差異，結果如圖 8. 所示，震盪 24 小時的螢光熄滅與沒有震盪之混凝實驗變化不大，顯然混凝實驗鐵-腐植酸錯合物因溶解而實在溶液中出現的量不多，亦即混凝形成的膠羽並不會在酸性條件下如同吸附實驗般，產生氫氧化鐵膠羽的溶解。而唯一均能解釋這種差別的方式便是混凝實驗在低 pH 值下確實是以電性中和形成錯合體的膠羽型態，而這與氫氧化鐵膠羽是有極大差別。故混凝膠羽，如圖 8. 所示，在此 pH 範圍內受溶液 pH 改變，而產生溶解脫落的現象會較吸附實驗小，自然螢光熄滅程度，也會有很大的差異，而這也正印證了圖 3. 的反應機構假設。就整個實驗而言，我們以螢光熄滅效應來證實混凝的反應機構，在此劑量範圍內，鐵鹽在高或低的 pH 值條件下受到動力學機制的影響，腐植酸與 OH 基對鐵鹽存在錯合與水解的競爭反應性，而這種競爭性在整個 pH 範圍內均存在。因此 PFS 對腐植酸混凝絕非是水解反應速率極大於錯合反應速率的先形成氫氧化鐵膠羽的吸附反應機構。

結論

本研究是希望藉由腐植酸與金屬離子反應所產生之螢光熄滅效應，配合不同角度之觀察，來瞭解腐植酸與 PFS 之混凝反應機構。首先從動力學角度來看，PFS 與腐植酸在不同 pH 值時之反應機構，可發現低 pH 範圍時腐植酸能與高正

電荷之 PFS 產生電性中和反應而膠凝去除，但隨混凝 pH 值的提高，腐植酸與 PFS 錯合能力受到 OH⁻ 離子競爭的影響，逐漸減弱甚至在高 pH 值範圍時，混凝劑 PFS 的加入是先進行水解反應形成 Fe(OH)₃ 膠羽或 Fe(OH)₄⁻ 離子，此時膠羽表面正電性小，故也不易與腐植酸吸附，去除效率極低，而上述錯合能力改變的情況，直接反應在混凝後上澄液之螢光強度與 TOC 比值上，因此螢光強度與 TOC 這兩項指標，可作為討論 PFS 與腐植酸混凝反應機構之依據。另外，由混凝與吸附實驗的螢光熄滅效應有很大差別，亦證明 PFS 與腐植酸混凝反應機構並非是先形成氫氧化鐵膠羽後腐植酸再吸附上去的吸附反應機構。除此之外，由混凝後改變溶液 pH 值之實驗，亦證明混凝形成的膠羽並不會在酸性條件下如同吸附實驗般，產生氫氧化鐵膠羽的溶解。因此，由以上不同角度的觀察，均證明腐植酸混凝去除機構，確實是靠電性中和形成錯合體的膠羽型態，而不是吸附反應機構。

參考文獻

1. Suffet, I. H. and MacCarthy, P. *Aquatic Humic Substances Influence on Fate and treatment of Pollutants*, America Chemical society, Washington D. C. 1989.
2. Chang, S. and Berner, R. A. "Humic Substance Formation via the Oxidative Weathering of Coal" *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2883-2886 (1998).
3. Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1994.
4. Saar, R. A. and Weber, J. H. "Comparison of Spectrofluorometry and Ion-Selective Electrode Potentionmetry for Determination of Complexes between Fulvic Acid and Heavy-Metal Ions" *Anal. Chem.*, **52**, 2095-2100 (1980).
5. Krasner, S. W and Amy, G. "Jar Test Evaluations of Enhanced Coagulation" *J. AWWA*, **87**, 93-107 (1995).
6. Edzwald, J. K., "Coagulation in Drinking water Treatment: Particles, Organic and Coagulants" *Wat. Sci. Tech.*, **27**, 21-35 (1993).
7. Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F. and Gould, J. P. "Coagulation: its Effect on Organic Matter" *J. AWWA*, **88**, 129-42 (1996).
8. Evanko, C. R. and Dzombak, D. A. "Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analogue Organic Acid to Geothite" *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2846-2855 (1998).
9. Edzwald, J. K. "Coagulation of Humic Substances" *AIChE Sym, Series 19 water-1978*, **75**, 54-62 (1979).
10. Narkis, N. and Rebhum, M. "Stoichiometric Relationships between Humic and Fulvic Acid and Flocculent" *J. AWWA*, **69**, 325-328 (1997).

11. Edzwald, G. A. and Amirtharajah, A. "Removing Color Cause by Humic Acids " *J. AWWA*. 77. 50-57 (1985).
12. Van Benschoten, J. E and Edzwald, J. K. "Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Chlorides" *Wat. Res.*, 24, 1527-1537 (1990).
13. Istv'an Licsk'o "On the Type of Bond Developing Between the Aluminum and Iron(III) Hydroxide and Organic Substances " *Wat. Res.*, 27, 242-252 (1993).
14. Semmens, M. J. and Ayers, K. "Removal of Trace Organics by coagulation from Mississippi water" *J. AWWA*, 77 79-84 (1985).
15. Lefebvre, E. and Legubbe, B. "Coagulation-Flocculation by Ferric Chloride of Some Organic Compound in Aqueous Solution " *Wat. Res.*, 27, 433-477 (1993).
16. Rebhum, M. and Lurie. M., "Control of Organic Matter by Coagulation and Flocc Separation" *Wat. Sci. Tech.*, 27, 1-20 (1993).
17. Letterman, R. D. "Modeling the Effect of Hydrolyzed Aluminum and Solution Chemistry on Flocculation Kinetics" *Environ. Sci. Tech.*, 19, 673-681 (1985).
18. Jiang, J. Q., Graham, N. J. D., and Harward, C., "Preliminary Evaluation of Polyferric Sulphate at a Coagulant for Surface Water Treatment in Chemical Water and Wastewater Treatment" (Edited by Klute, R. and Hahn, H. H.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 189-220, (1994).
19. Tenny, A. M., Derka, J., "Hydroxylated Ferric Sulfate- an Aluminum Salt Alternative", *Wat. Supply*, 10, 167-174, (1992).
20. Jiang, J. Q., Graham, N. J. D. and Harward, C. "Comparison of Polyferric Sulfate with other Coagulants for the removal of Algae and Algae-Derived Organic Matter", *Wat. Sci. Tech.*, 27, 221-230, (1993).
21. Cabaniss, S. E. "Synchronous Fluorescence Spectra of Metal-Fulvic Acid Complexes" *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1131-1139 (1992).
22. Cook, R. L. and Langford, C. H. "Metal Ion Quenching of Fulvic Acid Fluorescence Intensities and Life Times: Nonlinearities and a Possible Three-Component Model" *Anal. Chem.*, 67, 174-180, (1995).
23. Luster, J., Lloyd, T., and Sposito, G. "Multi-Wavelength molecular Fluorescence Spectrometry for Quantitative Characterization of Copper (II) and Aluminum (III) Complexation by dissolved Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1565-1574 (1996).
24. Sharpless, C. M. and McGown, L. B. "Effects of Aluminum-Induced Aggregation on the Fluorescence of Humic substances" *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3264-3270 (1999).
25. Furrer, F. and Stumm, W. "The Coordination Chemistry of Weathering. I. Dissolution Kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO" *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, 1847-1860 (1986).