

利用稀土金屬元素探針量測自然有機物中消毒副產物之前驅物

Analysis of disinfection by-product precursors using Lanthanide ion probe

李奇旺*

摘要

稀土金屬元素擁有許多特殊的螢光特性，利用稀土金屬元素之螢光特性來量測腐植酸中消毒副產物之前驅結構為本研究的目的。這些螢光特性包括(1)其螢光光譜之特徵非常的明顯(2)其光譜的強度非常的強且受到稀土金屬元素和其它物質的結合而改變(hypersensitive transition)(3)稀土金屬元素的螢光半衰期(half life)非常的長(micro seconds)。利用最後一個特性且結合延遲量測稀土金屬及 NOM(螢光半衰期大約為 nano seconds)溶液所發出的螢光，可解析出從和 NOM 結合的稀土金屬(lanthanide-NOM complexes)所發出的螢光(time-resolved fluorescence)，藉由數學模式可計算出 NOM-lanthanide 結合物的濃度。

本研究螢光量測的操作是將激發光線(excitation light)的波長設定為 NOM 中芳香苯環結構(aromatic structure)可吸收的範圍，例如 250-300nm，而接收螢光光線的波長(emission wavelength)設定為稀土金屬(本研究使用鈹，terbium, Tb)的螢光波長，例如 546nm。由於 NOM 中芳香苯環吸收了光且將吸收的能量傳輸到所結合的 Tb 上(藉由 intra- and inter-molecular migration)，間接的激發了這些結合的 Tb 而於後續的能量消散步驟中以 Tb 特有的螢光散發出能量(以更生活化的比喻，NOM 中芳香苯環結構有如電視天線，而和 NOM 結合的 Tb 有如電視，相對的，樣本中自由的 Tb，也就是沒有和 NOM 結合的 Tb，有如沒有裝天線的電視機)。由於和 Tb 形成結合的 NOM 芳香苯環結構是擁有 hydroxyl (-OH) 或 carboxyl (-COOH) 等

* 淡江大學水資源及環境工程學系

官能基的芳香苯環，而這些結構被認為會和氯反應且產生消毒副產物之活性芳香苯環(activated aromatic rings)，因而利用本實驗設計可量測到消毒副產物之前驅物濃度。

利用本實驗之NOM-Tb螢光量測的活性芳香苯環濃度和利用其它如NMR和pyrolysis GC-MS所量得的芳香苯環濃度(aromaticity)，carboxyl content，和多氫氧基芳香苯環結構濃度(polyhydroxyl aromatic content (PHA)，i.e., activated aromatic contents)及和其總有機鹵生成潛能比較，其中，螢光量測的活性芳香苯環濃度和總有機鹵生成潛能及PHA之線性關係非常的高(R^2 分別為0.97及0.88)，而和aromaticity及carboxyl的線性關係較弱(R^2 分別為0.07及0.03)。結果和預期的非常的接近，因為如上一段所敘，本實驗之NOM-Tb螢光量測的為活性芳香苯環濃度，而利用NMR和pyrolysis GC-MS所量得的以PHA較為接近活性芳香苯環，相對的，芳香苯環濃度(aromaticity)，carboxyl content中包含活性及非活性的芳香苯環結構。

一、前言

為了保持淨水水質的安全性以維護消費者的健康，加氯消毒是自來水處理上的常用步驟。然而飲用水水源中普遍存有的自然有機物質(Natural organic matter)會和所加入的氯反應，產生含氯的有機消毒副產物(disinfection by-products, DBPs)，由於有些消毒副產物於實驗中證實對老鼠有致癌性(1)，因此對於消毒副產物的產生機制及其生成量的預估，一直受到廣泛的研究。(2-6)

雖然有些研究團隊提出幾個自然有機物質的分子結構模式，一般公認目前的分析方法對於自然有機物質的分子結構的定性分析還是相當有限。(7,8)然而從過去對於自然有機物與氯的反應機制研究中，一般相信自然有機物的活性芳香苯環狀結構(activated aromatic rings)為和氯反應的主要構造。(4,9-14)以往的研究中對於消毒副產物的前驅物質的量測包括量測總有機碳濃度，水樣吸收紫外線光的程度(UV₂₅₄)等，然而這些方法無法分別水中活性及非活性芳香苯環狀結構，因此用

這些量測方法預測DBP的生成量並不理想。這篇研究論文中我們利用稀土金屬元素擁有許多特殊的螢光特性來量測腐植酸中消毒副產物之前驅物的濃度(例如: 活性芳香苯環濃度)。文中將比較本法所量得的濃度與其他利用如NMR和 pyrolysis GC-MS所量得的芳香苯環濃度, carboxyl content, , 多氫氧基芳香苯環結構濃度(polyhydroxyl aromatic content (PHA), i.e., activated aromatic contents)及和其總有機鹵生成潛能的關係。

二、文獻研討

稀土金屬元素擁有許多特殊的螢光特性, 這些螢光特性包括(1)稀土金屬元素的螢光光譜之特徵非常的明顯(2)其螢光強度非常的強且受到稀土金屬元素和其它物質的結合而改變(hypersensitive transition)(3)稀土金屬元素的螢光半衰期(half life)非常的長(micro seconds)。(15, 16)利用最後一個特性且結合延遲量測(time-delay)稀土金屬及NOM溶液所發出的螢光, 可解析出從和NOM結合的稀土金屬(lanthanide-NOM complexes)所發出的螢光(time-resolved fluorescence)。如圖 1 所示在NOM和稀土金屬元素樣本接受光線激發後, 由於NOM的螢光半衰期大約在十億分之一秒(nanoseconds), 因此NOM的螢光強度在激發光射出後非常快速的發出螢光且很快的衰退。(17, 18)稀土金屬元素的螢光半衰期雖比NOM的螢光半衰期來的長, 然而比起稀土金屬-NOM的複合物(complex)的螢光半衰期還是相對的短。因此我們可以利用延遲量測的方法解析出由稀土金屬-NOM複合物產生的螢光。如圖 1所示, 我們可以在光線激發後 T_d 的延遲時間後開始量測樣本所發出的螢光(量測時間 T_g), 此時NOM及稀土金屬的螢光皆已經衰退, 因此所量測的螢光為稀土金屬-NOM的複合物所產生的。

圖 2為螢光強度和螢光接收波長的關係。本實驗中, 激發光線的波長設定為280nm, 螢光的接收波長設定為從470到630nm。值得特別提醒的事是, 在此設定的激發光線波長激發下, 加上延遲量測螢光方法下, 若於樣本中只有NOM或是Tb單獨的狀況下, 將接收不到任何螢光強度(例如, 空有電視天線及電視機,

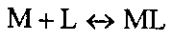
但兩者並沒有連接在一起)。由圖表中可知，TB-NOM的螢光強度隨著所加入的Tb濃度而增加。而且我們可以清楚地看到，Tb發出螢光的特性非常的明顯。其中以546nm波長的螢光強度最為明顯。因此，以下討論我們將著重於波長546nm的螢光強度。

圖 3顯示水樣中含有鈰(Tb)及鈰和NOM同時存在時，螢光強度和激發光線波長的關係。本實驗中螢光接收波長(emission wavelength)設定為 546 nm，如前所述，此乃鈰受光線激發後所發出螢光的特性波長。從圖中可看到當水樣中只含有鈰時，鈰會受波長從210到260 nm的光線所激發而發出螢光。當鈰和NOM同時存在於樣本中時，樣本會對激發光線有反應的範圍延伸到將近370 nm。若和NOM對紫外線光的吸收光譜比較(於圖 3中)可看出於鈰和NOM同時存在的樣本中，若激發光線波長設定為270到370 nm，此時樣本中的螢光是從鈰-NOM的複合物所發出的，其中NOM負責吸收激發光線，再將所吸收的能量傳遞到所結合的鈰離子上，鈰再將所得到的能量藉由螢光的方式散發出來。因此，我們可藉由特定的激發光線波長的設定，結合延遲量測螢光的方式，可解析出樣本中的鈰-NOM複合物濃度。

結合稀土元素及延遲量測螢光法，許多研究團隊發展出不同的稀土金屬元素探針來量測樣本中有機螯合物的濃度。(16, 19-21) 本研究結合了稀土金屬中的鈰元素探針和延遲量測螢光法探討NOM樣本中消毒副產物前驅物的濃度。圖 4為利用Tb滴定NOM樣本，在結合延遲量測螢光的結果。本實驗中，溶液的pH一直保持在5.0，激發光線的波長設定為280nm，而螢光量測的波長則設定為546nm。其它的設定，如延遲時間及量測螢光時間如前所述。當單位化的螢光強度(除以螢光最大強度)和Tb/NOM的莫耳濃度比值作圖時，很清楚的可以看到樣本中的螢光強度在加入Tb後開始增加，且當Tb/NOM的比值達到0.03時，樣本的螢光強度也達到最高。繼續加入Tb使Tb/NOM濃度比值達到0.15，螢光強度並沒有繼續增加。表示NOM和Tb結合成為TB-NOM複合物的反應，在Tb/NOM比值為0.03

時，因為自然有機物中的消毒副產物前驅物的濃度已完全和Tb結合而停止，因此，此時的螢光強度不再增加。

利用數學模式及實驗數值，我們可推算出和Tb結合的NOM濃度。首先，假設Tb和NOM間的結合為1：1的形式，其反應式可表示為：



其中M：代表Tb的濃度；L：代表NOM中能與Tb結合的濃度，也就是消毒副產物前驅物的濃度；ML代表NOM-Tb複合物的濃度。

ML，M及L間的濃度關係，可以以條件平衡常數K（受pH值的影響）表示(22, 23)如下：

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1)$$

從前面的討論中得知，螢光強度 I_{546} 是和[ML]成正比，可表示如下式：

$$I_{546} = \alpha \times [ML] \quad (2)$$

因此

$$\frac{I_{546}}{I_{546}^0} = X_{ML} = \frac{[ML]}{C_L} \quad (3)$$

上式中 I_{546}^0 為滴定樣本時可達的最大螢光強度，也就是當所有可以和Tb結合的NOM形成NOM-Tb複合物的狀態下的螢光強度，而 C_L 代表NOM中可與Tb結合的NOM濃度，也就是消毒副產物前驅物的濃度。 X_{ML} 代表樣本中和Tb結合的消毒副產物前驅物與水樣中總消毒副產物前驅物的比值。

Tb和消毒副產物前驅物的濃度平衡式可由下列二式表示：

$$C_M = [M] + [ML] \quad (4)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (5)$$

上式中， C_M 為所加入的Tb濃度。結合式(1)、(3)和(5)，可得

$$X_{ML} = \frac{[ML]}{C_L} = \frac{K[M]}{K[M] + 1} \quad (6)$$

由式(4)及(6)，可得自由Tb濃度為

$$[M] = C_M - [ML] = C_M - X_{ML} \times C_L \quad (7)$$

代上式到是 (6)，可得

$$X_{ML} = \frac{K(C_M - X_{ML}C_L)}{(K(C_M - X_{ML}C_L) + 1)} \quad (8)$$

式 (8) 可解得

$$X_{ML} = \left(\frac{1}{2KC_L} \right) \left[(KC_L + KC_M + 1) - \sqrt{(KC_L + KC_M + 1)^2 - 4K^2C_LC_M} \right] \quad (9)$$

由實驗值，我們知道 X_{ML} 的值及 C_M 的濃度（分別為圖 4 中之Y及X軸）。我們可使用式 (9)，利用非線性回歸得K和 C_L 的值。圖 4 中實線為數學模式，利用非線性回歸所得的結果。

三、實驗及分析方法

實驗中所用的有機物質分別由Judy Reservoir, WA, USA 及 South Platte River, Colorado, USA.水樣中濃縮、經由吸附樹脂萃取分離、乾燥而得。本研究中所使用的NOM樣本共有hydrophobic acids (HPOA)，hydrophobic neutral(HPON)，transphilic acid (TPHA)，和transphilic neutral (TPHN)，詳細的濃縮、樹脂萃取分離方法及萃取分離的其他特性本文中不於贅述。(24)所有的NOM樣本於實驗前，加入去離子水由人工合成而成。

本研究的樣本分析主要分為兩部分，NMR及pyrolysis GC-MS的分析是由合作實驗室完成^{*}，詳細的儀器設定及操作條件參閱相關發表(24)，螢光分析、TOXFP、和THMFP等的分析則於本實驗室完成。TOXFP及THMFP實驗及分析方法如下：NOM水樣溶解於水中且調到濃度5mg/L後，加入次氯酸15mg/L as Cl_2 ，樣本儲存於棕色玻璃瓶、室溫下一個禮拜。之後，分析氯化反應後的水樣中的TOX、THM、及餘氯的濃度，分析方法參照美國APHA標準方法第19版。

^{*} Drs. Leenheer of the USGS and Croue of Université de Poitiers

螢光分析**如下：NOM樣本於加入Tb後，調整其pH值到5.0，繼續攪拌三分鐘使其達到平衡，再利用蠕動幫浦輸送到螢光儀中的flow cell，之後，螢光儀由軟體控制啟動自動量測，螢光儀的設定如前所述。

四、結果及討論

利用稀土金屬元素探針和上述數學模式，本研究探討本法所量得的消毒副產物前驅物濃度和aromaticity，carboxyl content，PHA，及總有機鹵生成潛能(specific TOXFP)的關係。表 1 列出四個樣本中，利用本方法所求得的消毒副產物前驅物的濃度，和樣本中aromaticity，carboxyl content，PHA，及specific TOXFP的值。由表可知HPOA樣本每莫耳碳所含的消毒副產物前驅物濃度最高，相對的其各種消毒副產物生成量也是最高的。

HPOA通常佔有水中自然有機物的最大宗(50%以上)，此樣本中所含的有機物質，其分子量相對的比其他萃取分離的樣本高，也含有較高濃度的消毒副產物前驅物，表 1 中可清楚的看到這個趨勢。HPOA的 C_L (mol/mol C)，也就是利用稀土金屬元素探針量測消毒副產物前驅物方法所得的值，是所有樣本中最高的，為0.83% (mol/mol C)。也就是說，每一莫耳的碳含有0.0083莫耳的前驅物，此值和我們利用Reckhow氏等⁽⁴⁾ (1990)所建議的活性芳香苯環推估方程式，推估Suwannee River的HPOA樣本中所含的活性芳香苯環濃度之值 (0.029 mol活性芳香苯環/mol C)大約小了3.5倍。⁽²⁵⁾此結果並不意外，於Reckhow氏等的活性芳香苯環推估方程式中，活性芳香苯環定義為芳香苯環中含有-COOH或是-OH官能基之芳香苯環，因於該式中並無法分辨含有超過一個官能基之芳香苯環(例如：每一個活性芳香苯環只含有一個官能基)，由於含有超過一個官能基之芳香苯環，因此，當兩個以上的酸性官能基同時存在於一個芳香苯環時，其官能基中能

** Perkin-Elmer LS-50B Fluorescence Spectrophotometer

同時於本研究中利用稀土金屬元素探針量測的條件下解離(deprotonated)和加入的稀土金屬結合之機率非常小。

根據Edwards氏等⁽²⁶⁾探討有機物的酸性官能基(acidity functional groups)於有機物和氧化金屬表面吸附(oxide surface)時所扮演的角色提到，當兩個以上的酸性官能基同時存在於一個芳香苯環時，其中一個酸性官能基的pKa值會比單獨一個酸性官能基存在於一個芳香苯環時的pKa值來的小，然而另一個酸性官能基的pKa值則比單獨一個酸性官能基存在於一個芳香苯環時的pKa值來的大。例如，一般相信芳香苯環中的-COOH官能基之pKa值大約介於 $3 \leq pK_a \leq 6$ 之間，然而當兩個以上的酸性官能基同時存在於一個芳香苯環時，其中一個酸性官能基的pKa值可能小於3，而其中另一個酸性官能基的pKa值則會比6來的大(大約為pH8到10)。因此，含有超過一個官能基之芳香苯環，其官能基中同時於本研究中(pH5)同時解離且和所加入的稀土金屬結合之機率非常小。導致，本研究所量得的活性芳香苯環濃度比利用Reckhow氏等的活性芳香苯環推估方程式所得之值小。

本實驗HPOA外的其他樣本，分別佔有水中自然有機物不超過10%，這些樣本所含的消毒副產物前驅物濃度也相對的比HPOA樣本來低，因此，HPOA樣本為水中消毒副產物生成的主因。這些樣本中又以TPHN所含有的消毒副產物前驅物濃度最低，根據Pyrolysis GC/MS 的分析，這個樣本含有豐富的proteins and amino acid 結構⁽²⁴⁾，這些結構和Tb結合的可能性不高。因此，利用稀土金屬元素探針量測TPHN中的消毒副產物前驅物濃度較低。

圖 5 顯示NOM樣本中可以和Tb結合的比例與carboxyl content、aromaticity、PHA、和specific TOXFP的關係。從圖中可看到 C_L 和specific TOXFP及PHA的線性關係最高(r^2 分別為0.97和0.88)，從前面的討論得知，稀土金屬元素探針主要量測水中消毒副產物前驅物濃度，因此， C_L 的值和消毒副產物的生成濃度之高線性關係證明此論點。

PHA主要量測樣本中含有超過一個 -OH官能基的芳香苯環濃度，根據 Leenheer氏等⁽⁷⁾所提出的NOM分子結構模式可知道，NOM分子中一些含有超過一個 -OH官能基的芳香苯環結構，並非全部都是和氯反應的前驅結構，因此 C_L 的值和PHA之關係並沒有如 C_L 和TOXFP間的高線性關係。

Aromaticity量測樣本中的芳香苯環濃度（包括，含有及不含有官能基的芳香苯環，也就是總芳香苯環濃度）。由於，NOM樣本的芳香苯環結構中之活性芳香苯環結構（例如，消毒副產物前驅物）佔有的比例隨著不同的NOM樣本而有所不同，例如，以往的研究中我們發現，活性芳香苯環結構佔有NOM樣本的芳香苯環結構的比例從56%變化到96%，因此， C_L 的值和Aromaticity的低線性關係是可預期的。從上面的討論可知，利用UV₂₅₄（量測NOM樣本芳香苯環結構的替代參數）來代表水中消毒副產物前驅物濃度的問題。值得一提的是，若利用UV₂₅₄當作未經濃縮萃取分離的NOM樣本中的消毒副產物前驅物替代參數，其誤差不置於太大，因為如前所述，完整的NOM樣本中（未經濃縮萃取分離）以HPOA所佔的比例最大。

Carboxyl量測樣本中的-COOH官能基的濃度（包含連結於芳香苯環結構及其他結構上的-COOH官能基濃度）。由於消毒副產物前驅物結構源於芳香苯環結構，雖然，-COOH官能基為消毒副產物前驅物結構的必要條件，但是當-COOH官能基的存在於其他非芳香苯環結構上時，這些結構並非消毒副產物前驅物。因此， C_L 的值和Carboxyl的含量之線性關係相當的低。

五、結論

稀土金屬元素探針可有效的量測NOM樣本活性芳香苯環濃度，例如，消毒副產物前驅物結構濃度，本方法的可行性及可靠性，藉由比較稀土金屬元素探針方法和利用其它如NMR和pyrolysis GC-MS所量得的芳香苯環濃度（aromaticity），carboxyl content，PHA及和其總有機鹵生成潛能得到驗正。其中，螢光量測的活性芳香苯環濃度和總有機鹵生成潛能及PHA之線性關係非常的高

(R^2 分別為0.97及0.88)，而和aromaticity及carboxyl的線性關係較弱(R^2 分別為0.07及0.03)，結果和預期的非常的接近。

六、參考文獻

1. Pegram, R.A., et al., *Glutathione S-transferase-mediated mutagenicity of trihalomethanes in Salmonella typhimurium: Contrasting results with bromodichloromethane and chloroform*. Toxicology and Applied Pharmacology, 1997. 144(1): p. 183-188.
2. Arora, H., M.W. LeChevallier, and K.L. Dixon, *DBP occurrence survey*. Journal American Water Works Association, 1997. 89(6): p. 60-68.
3. Casey, T.J. and K.H. Chua, *Aspects of THM formation in drinking-water*. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 1997. 46(1): p. 31-39.
4. Reckhow, D.A., P.C. Singer, and R.L. Malcolm, *Chlorination of humic materials: Byproducts formation and chemical interpretations*. Environmental Science & Technology, 1990. 24(11): p. 1655-1664.
5. Christman, R.F., et al., *Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination*. Environmental Science & Technology, 1983. 17(10): p. 625-628.
6. Schmidt, W., B. Hamsch, and H. Petzoldt, *Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation*. Water Science and Technology, 1998. 37(2): p. 91-96.
7. Leenheer, J.A., R.L. Wershaw, and M.M. Reddy, *Strong-acid carboxyl-group structures in fulvic acid from Suwannee river, Georgia. 2. major structures*. Environmental Science & Technology, 1995. 29(2): p. 399-405.
8. Christman, R.F., et al., *Oxidative degradation of humic substances from freshwater environments*, in *Humic Substances II*, M.H.B. Hayes, et al., Editors. 1989, John Wiley & Sons: New York. p. 33-67.
9. Korshin, G.V., C.W. Li, and M.M. Benjamin, *The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation*. Water Research, 1997. 31(4): p. 946-949.
10. Korshin, G.V., M.M. Benjamin, and R.S. Sletten, *Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on nom composition and formation of organo-halide compounds during chlorination*. Water Research, 1997. 31(7): p. 1643-1650.
11. Li, C.-W., M.M. Benjamin, and G.V. Korshin, *Principles and applications of differential UV spectroscopy for monitoring the formation of disinfection*

- by-products*. Journal American Water Works Association, 1998. **90**(8): p. 88.
12. Li, C.-W., M.M. Benjamin, and G.V. Korshin, *Use of UV Spectroscopy To Characterize the Reaction between NOM and Free Chlorine*. Environmental science & technology, 2000. **34**(12): p. 2570-2575.
 13. Boyce, S.D. and J.F. Hornig, *Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds from humic acid*. Environmental Science & Technology, 1983. **17**(4): p. 202-211.
 14. Norwood, D.L., D. Johnson, and R.F. Christman, *Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material*. Environmental Science & Technology, 1980. **14**(2): p. 187-190.
 15. M., E. and B. Makowskw, *The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996. **99**: p. 85-92.
 16. Yu, J.-A., *et al.*, *Direct observation of intramolecular energy transfer from a B-diketonate to terbium(III) ion encapsulated in a cryptand*. chemical Physics letters, 1991. **187**(3): p. 263-268.
 17. Lapen, A.J. and W.R. Seitz, *Fluorescence polarization studies of the conformation of soil fulvic acid*. Analytica Chimica Acta, 1982: p. 31-38.
 18. Seitz, W.R., *Fluorescence methods for studying speciation of pollutants in water*. trends in analytical chemistry, 1981. **1**(4): p. 79-83.
 19. Hoshino, H., S.-Y. Utsumi, and T. Yotsuyanagi, *Aromatic polyaminocarboxylate ligands for energy transfer luminescence measurements of lanthanides ions in aqueous solutions*. Talanta, 1994. **41**(1): p. 93-98.
 20. Yoon, T.H., *et al.*, *Investigation of metal sites on soil fulvic acid using Eu(III) luminescence spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 1994. **28**(12): p. 2139-2146.
 21. Kim, Y.H., *et al.*, *Energy transfer from the copolymer of styrene-maleic acid to lanthanide ions in aqueous solution*. Journal of Luminescence, 1994(62): p. 173-177.
 22. Ryan, D.K. and J.H. Weber, *Copper (II) complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching*. Environmental Science & Technology, 1982. **16**(12): p. 866-872.
 23. Ryan, D.K. and J.H. Weber, *Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid*. Analytical Chemistry, 1982. **54**(6): p. 986-990.
 24. Benjamin, M.M., *et al.*, *Comparative study of methods to isolate and characterize Natural Organic Matter*, . 1999, AWWA Research Foundation and American Water Works Association: Denver.
 25. Li, C.-W., *Characterizing the properties and reactions of Natural Organic*

Matter by UV spectroscopy: adsorption of NOM and formation of disinfection by-products, in *Civil and Environmental Engineering*. 1998, University of Washington: Settle. p. 181.

26. Edwards, M., M.M. Benjamin, and J.N. Ryan, *Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996. **107**: p. 297-307.

表 1：水樣中各項實驗及水質參數。

樣本名稱	C_L (%) (mol/mol C)	Aromaticity (% of C)	Carboxyl Content (% of C)	Specific TOXFP ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	PHA (% of C) ξ
HPON	0.75	10.52	11.1	114	27
HPOA	0.83	13.06	17.2	122	18
TPHA	0.68	6.32	23.3	100	19
TPHN	0.21	10.12	17.9	66	7.4

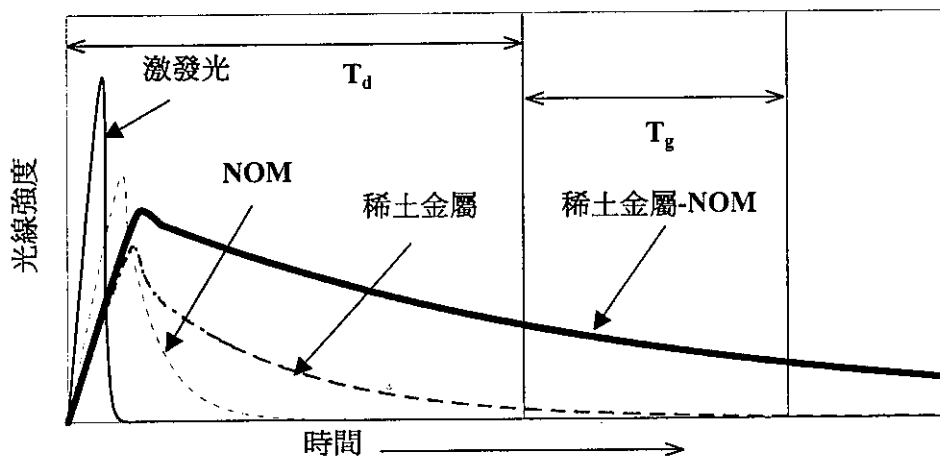


圖 1: NOM 和稀土金屬螢光強度衰退與時間的關係圖示

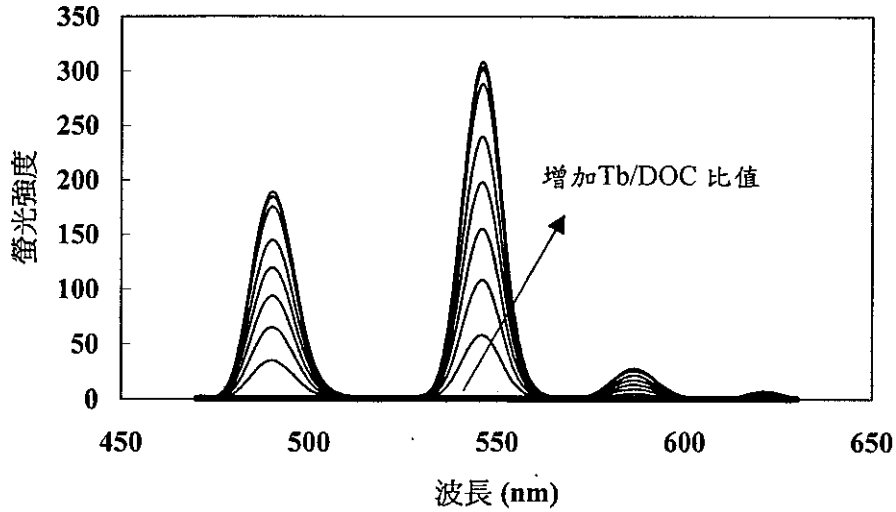


圖 2: 螢光強度和螢光接收波長的關係。激發光線波長 (excitation wavelength) 為 280 nm, 螢光接收波長從 470 到 630 nm (emission wavelength), 延遲量測時間 0.1 微秒。鈹濃度=0~1.2E-5M; NOM 濃度=5 mg/L (Judy Reservoir NOM, WA.); pH 5.0; 離子強度= 0.01 M (perchlorate)。

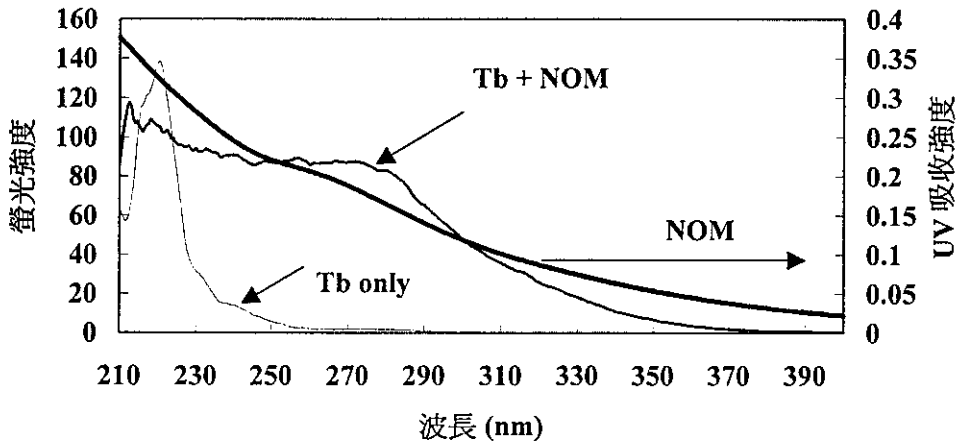


圖 3: 螢光強度和激發光線波長的關係。激發光線波長 (excitation wavelength) 從 210 nm 到 460 nm, 螢光接收波長為 546 nm (emission wavelength), 延遲量測時間 0.1 微秒。鈹(Tb)濃度=2E-5M; NOM 濃度=5 mg/L; pH 5.0。DOC 濃度 (Judy Reservoir NOM, WA.), 離子強度= 0.01 M (perchlorate)。

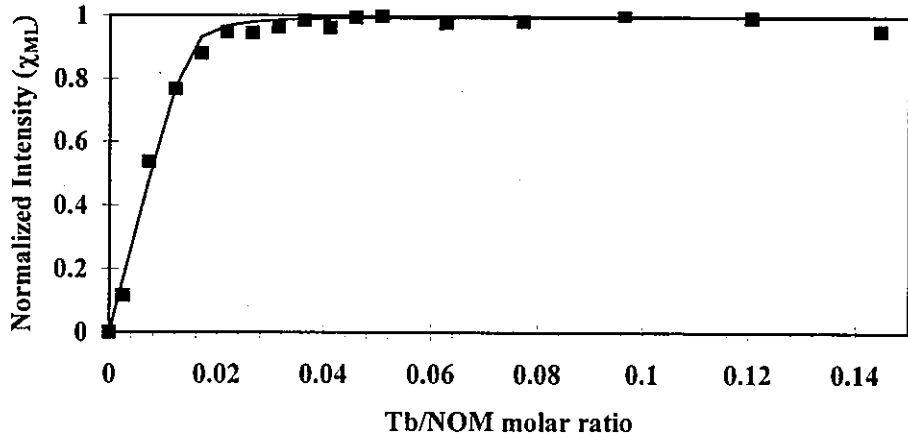


圖 4：單位化螢光強度和 Tb/NOM 的莫耳濃度比值的關係。激發光線波長為 280 nm，螢光接收波長從為 546 nm，延遲量測時間 0.1 微秒。NOM 濃度=5 mg/L(Judy Reservoir NOM, WA.); pH 5.0;離子強度= 0.01 M (perchlorate)。

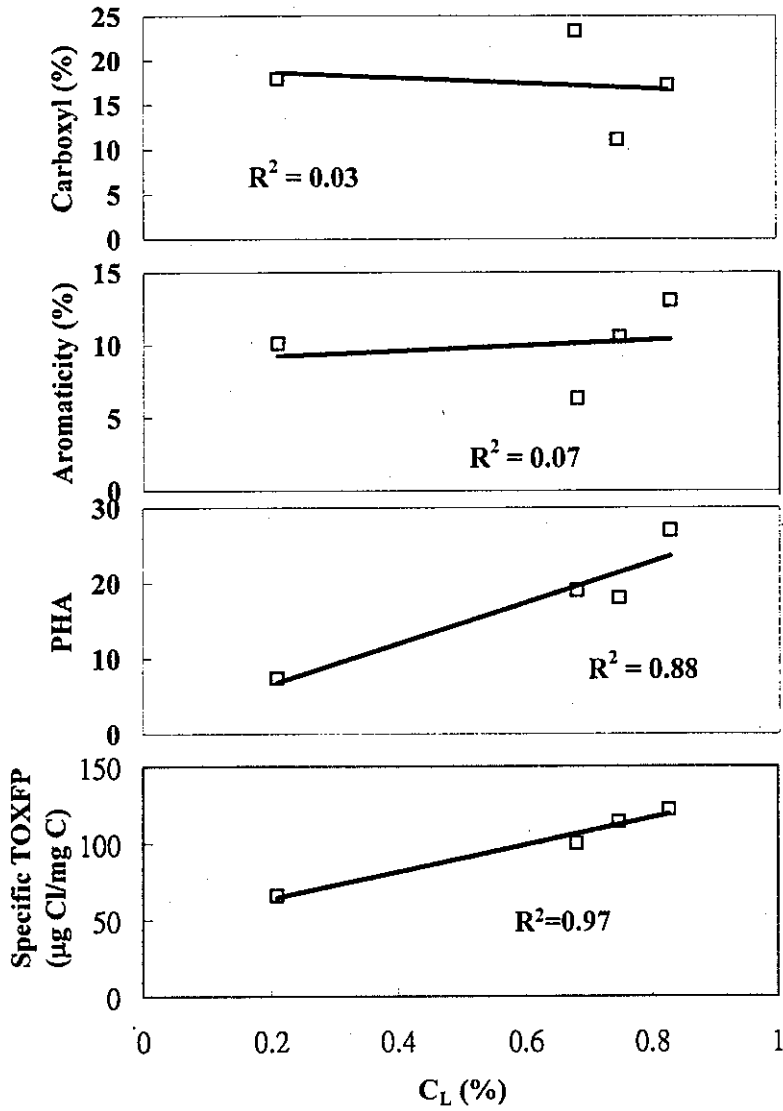


圖 5：NOM 樣本中可以和 Tb 結合的前驅物所佔的 NOM 比例(C_L %)與 carboxyl content、aromaticity、PHA、和 specific TOXFP 的關係。