

## 一些微量有機物在水化固體表面吸附特性之研究

葉志強\* 葉宣顯\*\*

### 摘 要

將酚(Phenol)及其經臭氧氧化所衍生之一系列有機物,與水化氧化鋁(Hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )進行吸附實驗,結果顯示:這些有機物能否被吸附,主要受其所含官能基之種類及其所在位置之影響。且 pH 值控制著整個吸附反應的進行,尖峰吸附密度所存在之 pH 值,與被吸附有機物之  $\text{pK}_a$  值有關。再者判斷有機物能否為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附時,應注意表面負荷率,當負荷過大時,即使有吸附發生,因達平衡時水中有機物濃度之減少量甚微,常無法偵測出,但此時可利用  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子電泳度之測定來協助有無吸附之判斷。由電泳度分析結果顯示本實驗中所研究有機物與  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  間之吸附大多是由於特定吸附(Specific Adsorption)的作用。本研究並以 Surface Complexation Model 之觀念,提出鄰苯二酚、乙醛酸及乙二酸與水化氧化鋁吸附之表面錯合模式,並由各反應之平衡常數,計算其鍵結之能量,約在  $20 \text{ KJ mol}^{-1}$  左右,故初步推斷其間之鍵結以氫鍵為主。由本研究所得酚經臭氧氧化所生成之系列有機物之被混凝去除與其被  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之吸附有相關關係,可推測吸附應為有機物混凝去除之一重要機構,且有有機物之能否被混凝去除應與該物質與混凝劑在水中所生成金屬氫氧化物之表面作用有密切關係。

### 一、研究緣起和目的

由於過去二、三十年工商業蓬勃的發展,已使我們的經濟成就為世界各國所肯定。但也由於過去祇求經濟的發展而忽視環境污染問題,使得工業廢水,畜牧廢水和家庭污水未經適當處理即排入天然水域中,嚴重的污染了水源,以致自來水原水中的氨氮和有機物含量急速的上升。在傳統之混凝、沉澱、過濾之淨水程序中,如氨氮和有機物不在過濾程序之前加以去除,則在濾床內所進行之硝化作用可能耗盡溶氧,而使變成厭氧狀態,則水中先前被氧化而吸附於濾料表面之物質,將被還原而再溶入水中,如三價鐵之再被還原為二價鐵,即為一例。且在厭氧狀態下將促進異營菌之生長,因彼等能以水中之有機物為基質,而大量繁殖<sup>(1)</sup>。目前國內一般淨水廠所採用之預先加氯雖可氧化

\*國立成功大學環境工程研究所碩士

\*\*國立成功大學環境工程研究所教授

氨氮，卻會使氯和有機物結合成三鹵甲烷類之致癌物質<sup>(2)(3)</sup>。而據文獻指出<sup>(4)</sup>，國內某些地區之自來水三鹵甲烷含量已超過美、日等國所定100  $\mu\text{g}/\text{l}$ 之最高容許量。此外，清水所含微量之有機物亦會增加配水系統內微生物之繁殖，加速管線之腐蝕，使水質惡化<sup>(5)</sup>。因此，水中有機物之去除，為目前國內淨水工程上之一大課題。在 Yeh & Chen<sup>(6)</sup>所做臭氧前處理對水中有機物混凝去除之影響研究中發現：臭氧前處理對腐質酸之混凝去除並無增進的效果，但對酚 (Phenol) 之混凝去除則有明顯的增加。又從文獻中得知酚經臭氧氧化後會得到如圖1所示之一系列氧化產物<sup>(6)</sup>，而本研究乃就該實驗結果繼續加以探討，以酚經臭氧氧化後所生成之一系列衍生物為對象進行與水化氧化物 (Hydrous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 之吸附實驗，以瞭解影響兩者間互相作用之因素，如pH值，官能基及分子型態等，且因水化三氧化二鋁可用以代表明礬在混凝過程中之最終產物，故此些實驗，亦可用以推估吸附在混凝程序中所扮演之角色及份量。

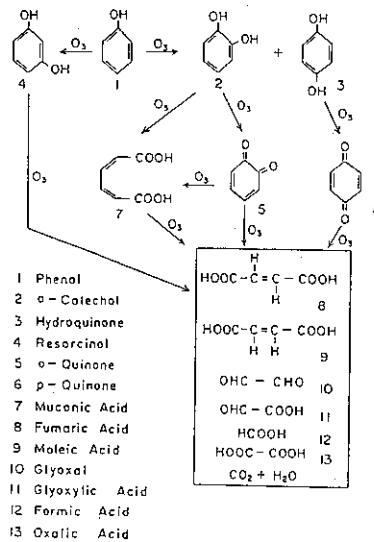


圖 1. 酚經臭氧氧化所產生之一系列衍生物。摘自文獻(6)

## 二、實驗設備、材料及方法

### 2-1 吸附實驗進行步驟

1. 本實驗採取批分式 (Batch) 系統，先將  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aluminium Oxide C, Degussa, Frankfurt, West Germany)，以純水 (Milli-Q Water Purification System, Millipore Corp., Mass., U.S.A) 泡成每公升10 g 之懸浮液，在進行吸附實驗前，至少讓其水解二週以上，在此其間，每日不時振盪數次，以確保其完全水解。

2. 取已水解完全之  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 ml (濃度 10 g/l) 放入一系列 (每次約 10-15 瓶) 高密度聚乙烯塑膠瓶 (容積 125 ml) 再加入 10ml 0.5 M 的  $\text{NaClO}_4$ , 然後再放預先配好的一定量準備被吸附的有機物, 最後加入純水稀釋到總體積為 100 ml, 另外需準備兩瓶空白試驗, 一瓶是祇有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NaClO}_4$ , 而另一瓶則只含有準備被吸附的有機物和  $\text{NaClO}_4$ 。接著以兩枝微量滴定器 (Micrometer Burette, 容積 2.0 ml, Gilmant Instrument Inc., Great Neck, New York, U.S.A.) 裡面分別裝有 1N NaOH 和 1N 的  $\text{HClO}_4$  來調整每一瓶成不同的 pH 值, 每次加酸、加鹼後等約 10 分鐘使達穩定狀態後, 以 pH meter (Orion Research Model 601A/digital Ionalyzer, Orion Research Inc., Cambridge, MA., U.S.A.) 記錄 pH 值。將所有調好 pH 值的塑膠瓶放入恆溫水浴振盪器, (BT-35 Shaker bath, TS-611A Orbital Shaker Bath, 易德儀器, 台北) 控制溫度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 振盪速度以防止發生沈澱為原則, 振盪所需時間依據動力實驗結果 (見 3-1-1), 決定採用 24 小時。
3. 將振盪 24 小時後的塑膠瓶取出, 逐瓶以 pH meter 量測其吸附平衡後之 pH 值 (以磁攪拌機 (Corning Stirrer, Model pc-353 Corning Glass Works, New York, U.S.A.) 稍微攪動 (約 15-25 分鐘), 等到 Monitor 數字不再跳動後讀數。以注射針筒抽取一定量水樣, 經放有  $0.45 \mu\text{m}$  濾紙 (Supor-450 Gelman Scientific Co., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.) 之過濾器 ( $\phi$  25mm Swin-Lok holder, Nuclepore Co., CA., U.S.A.) 行固液分離, 過濾後之澄清液以紫外光吸光法或比色法 (Colorimetric Method) 分析, 以求得其吸附後的殘存量。在測水樣之前先作一組率定曲線 (Calibration Curve)。
4. 剩餘的懸浮液則利用 Zeta-Meter (Model 3-83, Zeta Meter Inc., New York, U.S.A.) 量測  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附有機物後其 Electrophoretic Mobility 之變化。
5. 以比色法或 U.V. 分析吸附後殘餘有機物濃度時, 因受其儀器分析的限制, 因此有時需將  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  量提高到每升 5g, 如此一來, 不利於直接以  $0.45 \mu\text{m}$  濾紙過濾, 因此先抽取 25cc 以離心機 (Laborzentrifuge Z365, Berthold, Hermle GmbH & Co., Germany) 離心 1 小時 (9200 rpm) 後再以  $0.45 \mu\text{m}$  濾紙過濾。在以比色法或 U.V. 分析時主要儀器為 Beckman DU-50 Spectrophotometer (Beckman Instrument Inc., CA., U.S.A.), 但中間曾因故障而以 Hitachi Model 100-10 Spectrophotometer (Hitachi LTD., Tokyo, Japan) 替代。

## 2-2 有機物之分析:

1. 酚 (Phenol): 以分光光度計 (Hitachi Model 100-10) 在 U.V. 波長 269 nm 測定之。
2. 間苯二酚 (Resorcinol): 比色法, 原理: 與 Diazotized 2-Amino-benzothiazole

產生深褐色化合物以分光光度計 (Beckman DU-50) 在波長 520nm 分析。

3. 鄰苯二酚 (Catechol): U.V.法: 以分光光度計 (Hitachi Model 100-10) 在波長 275nm 分析。
4. 乙醛酸 (Glyoxylic Acid): 比色法, 原理: 與 2,4-Dinitrophenylhydrazine 反應產生酒紅色的化合物, 以分光光度計 (Beckman DU-50) 讀波長 453 nm 之吸光度。
5. 乙二酸 (Oxalic Acid): 將水樣之 pH 降至 3 以下 (通常加 2-3 滴 2N HCl 溶液, 即可達到) 然後以分光光度計 (Hitachi Model 100-10) 量波長 220 nm 之吸光度。

以上詳細分析步驟, 請見參考文獻 7.

## 2-3 電泳度之量測

電泳度之量測主要依據儀器操作手冊 (Zeta-Meter Manual<sup>(8)</sup>) 在看得到  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之膠體粒子泳動情形下, 每一水樣計數 20 次, 然後求得其平均速度和標準偏差。但由於在 Zeta 電位靠近零附近不容易見到粒子泳動, 則以所量測到的次數求平均值。在水樣放入 Cell 之前先予以攪拌並量測 pH 值。當  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之濃度大於 1000 mg/l 以上, 無法做電泳度的量測, 因此當吸附劑濃度為 5 g/l 時, 另外以同一表面負荷但  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度小於 1 g/l 之系統進行電泳度量測。

## 三、結果與討論

### 3-1 有機物在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的吸附

在本研究中所探討之微量有機物主要是針對酚 (Phenol) 經臭氧氧化後的中間產物和後期產物。從文獻中我們已知其作用最先的產物為 Hydroquinone 和 Catechol (Hydroquinone 的量較 Catechol 為多), 接著 Hydroquinone 和 Catechol 繼續氧化生成 Para-quinone 和 Ortho-quinone, 而當苯環被打破後則形成一系列的有機酸, 如 Glyoxylic Acid 為有機酸的中間產物, 而後期產物則為 Maleic (或 Fumaric) Acid, Formic Acid, Oxalic Acid, 當繼續氧化時則最後變成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。在另一方向當 Phenol 被氧化成 Resorcinol 時, 則進一步直接氧化成有機酸 (全反應見圖 1)。而據研究指出, 自然河川湖泊水中所含腐植酸及其他溶解性有機物之可被混凝去除, 主要是因為其具有羧基 (Carboxylic Group) 和酚基 (Phenolic Group) 的緣故<sup>(9)</sup>, 而本實驗所選擇之有機物亦是以這兩種官能基為主。

#### 3-1-1 可被 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附有機物動力實驗結果

從動力實驗結果如圖 2 所示，可知 Oxalic Acid 在 2 小時後即可達到吸附平衡，顯示 Oxalic Acid 極易為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附。而 Catechol 在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附在 24 小時，似乎亦已達平衡，但在 50, 72 小時，又略有增加的現象，其可能之解釋為本身會行自身氧化 (Autoxidation) (由無色變為綠色)，McBride & Wesselink<sup>(10)</sup> 在所做 Catechol 在 Gibbsite, Boehmite 和非結晶形的氫氧化鋁表面吸附研究中，採用 6 小時的吸附時間，其理由亦在避免時間太長以致 Catechol 大量自身氧化。在本實驗過程中發現經 24 小時接觸時間後 Catechol 變色並不明顯，但在 50, 72 小時之後則可明顯觀察到顏色之改變，因此選擇 24 小時為吸附反應時間。而 Glyoxylic Acid 在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面吸附量一直隨時間延長而緩慢增加，但在 24 小時後其增加速率極為有限，故亦以 24 小時為吸附反應接觸時間。

### 3-1-2 官能基對有機物在水化氧化鋁表面吸附之影響

從 Phenol 在不同的 pH 值下在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附的結果，如圖 3 所示發現 Phenol 祇有微量被  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附。而 Yost & Anderson<sup>(11)</sup> 所做 Phenol 在 Goethite 之吸附和 McBride & Wesselink<sup>(10)</sup> 所做 Catechol 在 Gibbsite, Boehmite 和非結晶形的氫氧化鋁表面之吸附，結果亦均證實 Phenol 並不能為大多數的鐵和鋁氧化物 (如 Goethite,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  等) 所吸附。而圖 3 所顯示 Phenol 在各 pH 值 Adsorption Density 約  $5 \mu\text{mole/g}$ ，猜想很可能由於本身的揮發或分析過程中之漏失。

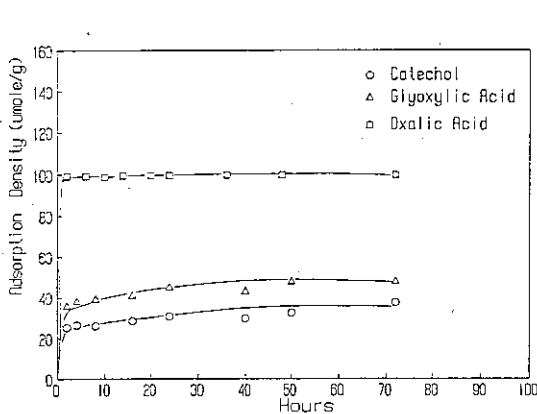


圖 2. 有機物在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面  
吸附之動力實驗

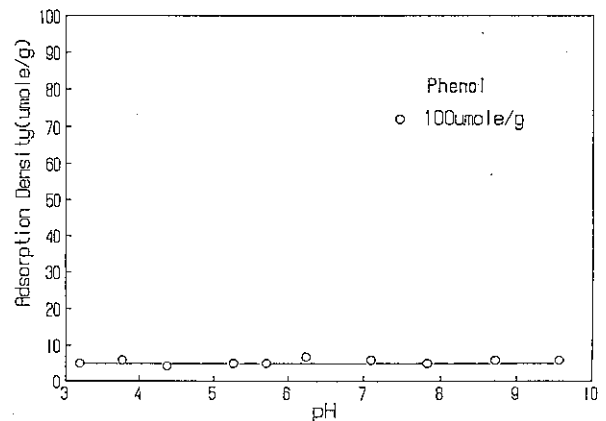


圖 3. Phenol 在不同 pH 值下  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   
之 Adsorption Density

其次討論 Resorcinol 在不同的 pH 值下與  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之吸附作用，圖 4 所示三種表面負荷 (Surface loading) 下之吸附結果，可見 Resorcinol 在所有 pH 值範圍均不能為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附。但 Catechol 在不同 pH 值下，與  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附結果如圖 5 所示，在

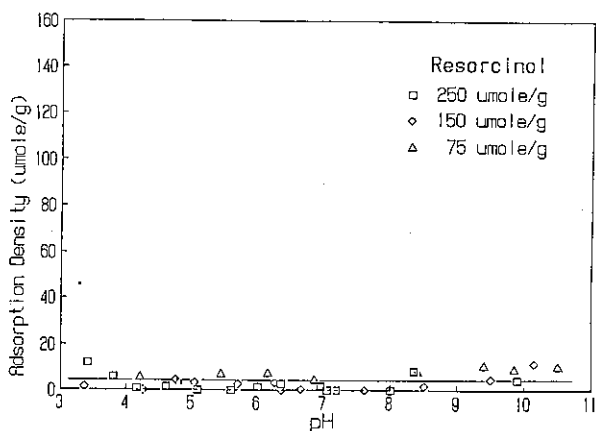


圖 4. Resorcinol 在不同 pH 值下在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之 Adsorption Density

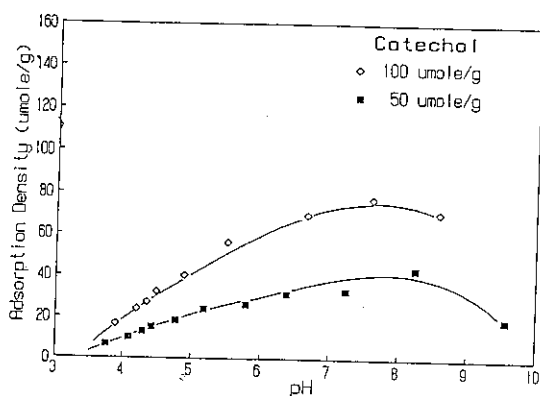


圖 5. Catechol 在不同 pH 值下在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之 Adsorption Density

表面負荷為  $100 \mu\text{mole/g}$  和  $50 \mu\text{mole/g}$  時，發現其隨 pH 值的增加而有明顯的吸附量。這個結果與 McBride & Wesselink<sup>(10)</sup> 及 Kummert & Stumm<sup>(12)</sup> 所做研究的結果相吻合。但比較這三種酚類有機物吸附的結果實是令人無法了解：為何同是苯環未被打破的 Phenol 衍生物，尤其 Resorcinol 和 Catechol 祇是兩個 OH Group 在間位 (Meta) 和鄰位 (Ortho) 的差別，但在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附的結果卻大異其趣。從以上三者的吸附結果來看，顯示似乎單具有 Phenolic Group 的條件並不一定會為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附，而被吸附的主要因素乃是兩個 OH Group 在苯環上的特殊排列位置。而 Davis<sup>(13)</sup> 在探討萃取自湖泊底泥有機質與 Carboxylic 和 Phenolic Group 之關係時，提到了一項許多學者的研究結論，即有機物具有 Carboxylic 和 Phenolic Group 在鄰位 (Ortho) 或可螯合位置 (Chelating Positions)，例如 Salicylate, Phthalate 或 EDTA 等，較有機分子僅具有單一官能基或對位 (Para) 或間位 (Meta) 取代者如 Phenol, Benzoic Acid 或 Syringic Acid 者，容易與氧化鋁發生吸附作用。而化合物具有兩個相鄰的 Phenolic Group 如 Catechol 或 Protocatechuic Acid，更顯示強烈的吸附行為。而本實驗所做的 Phenol, Resorcinol 和 Catechol 在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附結果正與 Davis 所述者相符合。

接著從臭氧打破苯環後生成的有機分子中，選取 Glyoxylic Acid 和 Oxalic Acid 作為在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附的對象。Glyoxylic Acid 在不同 pH 值下，在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附結果如圖 6 所示，顯示 Glyoxylic Acid 在所試驗之 pH 3 至 10 之範圍內都可被  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附，且其 Adsorption Density 之尖峰約在 pH 4.3 左右；而 Oxalic Acid 於不同 pH 值下在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的吸附結果，如圖 7 所示，從圖中亦可看出其 Adsorption Density 之尖峰值約在 pH 4.5 左右，而且在低表面負荷 ( $50, 100 \mu\text{mole/g}$ ) 狀況下，Oxalic Acid 幾乎完全為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  所吸附，而在表面負荷為  $300 \mu\text{mole/g}$  時，則可明顯看出當 pH 值大於 4.5 時其吸附情況隨著 pH 值的增加而陡峭的減少，在 pH 值等於 9 附近，Adsorption Density 趨近於

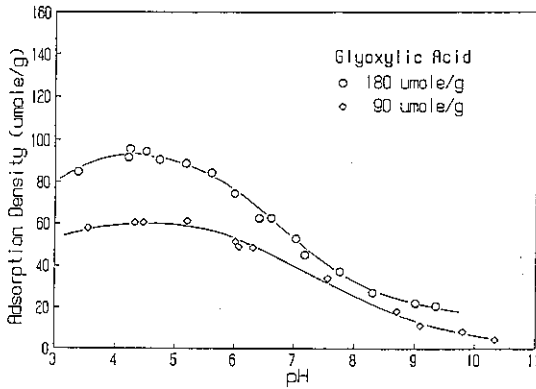


圖 6. Glyoxylic Acid在不同 pH值下,在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之Adsorption Density

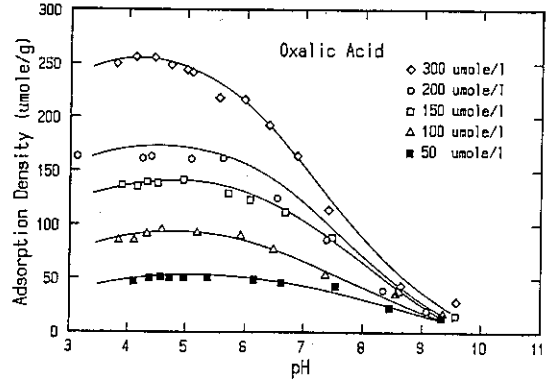


圖 7. Oxalic Acid在不同 pH值下,在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之Adsorption Density

零。而在Parfitt, Farmer 和Russell<sup>(13)</sup>所做的 Oxalate和Benzoate在Goethite 之吸附研究中,對於 Oxalate在Goethite的吸附亦得到相似的結果,但其在pH=8就趨近於零,這點的差別猜想可能由於  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Goethite兩者的  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ 不同的緣故(Goethite的  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ 約為8.0,而  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ 約在9.0)。從圖6和圖7中,可知Glyoxylic Acid和Oxalic Acid皆能為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 所吸附。但兩者吸附的情況並不相同。在  $\text{pH} \leq 7$ 的範圍內,在相同的pH值下,相同表面負荷時, Oxalic Acid的 Adsorption Density大約為 Glyoxylic Acid的 1.5 ~ 2.0倍,而從分子結構來看,兩者之間的差別祇在於一為具兩個Carboxyl Group和另一為具Carboxyl Group和Carbonyl Group而已。很明顯地,在皆能為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 所吸附的情況下, Carboxyl Group顯然較 Carbonyl Group 容易被吸附。Davis<sup>(13)</sup>在其所進行從湖中底泥萃取之有機質與多種氧化物的吸附作用研究中,指出雖然分子量大小及特殊的官能基之存在對吸附作用有相當的影響,但能被吸附去除之有機物大多含有兩個在鄰位官能基(不論兩個皆為Carboxylic Group,或者一為Carboxylic Group 和另一為Phenolic Group)。他並且指出萃取自湖底泥有機質和湖中溶解性有機物非常相似於Kummert & Stumm<sup>(12)</sup>用以推導模式的Phthalic Acid 和 Salicylic Acid,此兩者都是在鄰位的芳香族有機酸,但位置取代的官能基卻有不同。而將本實驗所做之 Oxalic Acid和Glyoxylic Acid與 Kummert & Stumm所做Phthalic Acid 和Salicylic Acid 做一番比較,將 Oxalic Acid和 Phthalic Acid及Glyoxylic Acid與Salicylic Acid 在同一pH值下,在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附的Adsorption Density整理成如表 1所示。由此比較中,可見苯環上的鄰位取代者(Carboxylic 和Phenolic Group)在氧化物表面的吸附作用應該與直鏈型的簡單分子具有兩個官能基者(Carboxylic 或 Carbonyl)相近。而且同時具有兩個Carboxylic Group者都較祇具一個 Carboxylic Group和一個 Phenolic Group或 Carbonylic Group 者在氧化物吸附時,有更強的吸附行為。

對於祇有一個Carboxylic Group在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸附情形,可從Kummert & Stumm<sup>(12)</sup>所做Benzoic Acid在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸附情形看出。如表1所整理,顯示Benzoic Acid在

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之吸附，在相同負荷下Adsorption Density遠比Phthalic Acid 或Salicylic 為低。而在Parfitt, Farmer 和Russell<sup>(14)</sup> 所做之研究中亦指出Benzoic Acid僅能很微弱地在Goethite表面吸附。而最近 McBride和Wesselink<sup>(10)</sup> 所做之研究更指出，Catechol 在氧化鋁表面吸附時，當加入相同濃度( $4 \times 10^{-4}\text{M}$ ) 的Phosphate 和Acetate 時，前者會與Catechol競爭吸附而使得Catechol的吸附量明顯減少，而後者則對Catechol的吸附量沒有影響。該研究並且進一步指出Acetate 和其他的Monocarboxylic Acid以化學吸附(Chemisorb) 在鐵或鋁氧化物表面，但這些酸的吸附是相當微弱，顯示很低的吸附量而且容易為其他非特定吸附的陰離子所取代。對於 Monocarboxylic Acid 與 Dicarboxylic Acid在鐵或鋁氧化物表面吸附的差別，亦可從 Formic Acid與Oxalic Acid 在兩種不同表面負荷下在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附所造成電泳度值(E.M.值)的變化看出。如圖8 所示：當負荷為1000  $\mu\text{mole/g}$  時，與Formic Acid接觸後之  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  之  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$  值與僅有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在的  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$  值幾乎相同，但吸附Oxalic Acid之  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$  已從原來的9.0 移動到5.7 附近。由此可說明 Formic Acid 可能因其離子強度之影響而使E.M.值稍為降低，而Oxalic Acid在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附形成電荷逆轉的現象 (Charge Reversal)，而可被認為與  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  經某種化學鍵結而形成特定吸附 (Specific Adsorption)。

表一 有機酸官能基在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附上 Adsorption Density 之影響

官能基 構造	Adsorption Density			參考 文獻
	90 $\mu\text{mole/g}$	180 $\mu\text{mole/g}$	220 $\mu\text{mole/g}$	
<chem>OC(=O)c1ccc(O)cc1</chem>	10 $\mu\text{mole/g}$	—	20 $\mu\text{mole/g}$	(12)
<chem>OC(=O)c1ccc(O)c1</chem>	50 $\mu\text{mole/g}$	80 $\mu\text{mole/g}$	—	(12)
<chem>OC(=O)c1ccc(O)c(O)c1</chem>	85 $\mu\text{mole/g}$	150 $\mu\text{mole/g}$	—	(12)
<chem>OC(=O)c1ccc(O)cc1</chem>	90 $\mu\text{mole/g}$	90 $\mu\text{mole/g}$	—	本實驗
負荷	100 $\mu\text{mole/g}$	200 $\mu\text{mole/g}$	300 $\mu\text{mole/g}$	
<chem>OC(=O)c1ccc(O)c(O)c1</chem>	90 $\mu\text{mole/g}$	160 $\mu\text{mole/g}$	255 $\mu\text{mole/g}$	本實驗

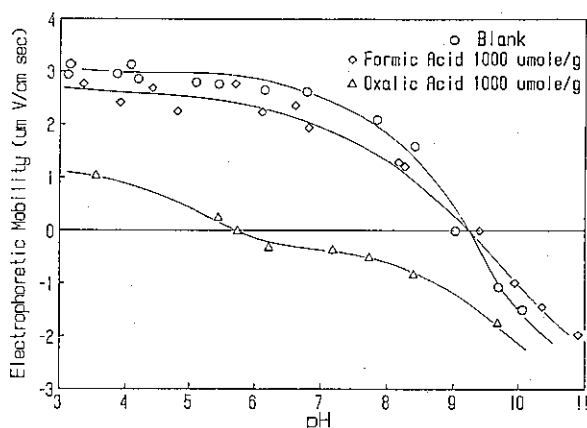


圖 8. Formic Acid & Oxalic Acid 之吸附，對  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  E.M. 值影響之比較

3-1-3 pH值和表面負荷對吸附的影響

從 3-1-2 節中，已知 Catechol, Glyoxylic Acid, Oxalic Acid 皆能為  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  所吸附。但各個有機物隨 pH 變化的 Adsorption Density 卻大不相同，如圖 5, 6, 7 所示。Glyoxylic Acid 隨 pH 值增加先略微上升而後逐漸減少。而 Oxalic Acid 在低 pH 值 ( $\text{pH} \leq \text{pKa}_2$ ) 的範圍其 Adsorption Density 隨 pH 增加而增加之趨勢極為緩和，然後再隨 pH 增加而明顯地減少。Catechol 的情形，Adsorption Density 亦隨 pH 值的增加而增加，達到一最高值後再降低。從此處可看出，pH 值的變化實際上主宰著整個有機物氧化物 / 水界面吸附行為。而這三種有機物吸附最大量似乎都發生在靠近  $\text{pH}=\text{pKa}$  附近。(Catechol  $\text{pKa}_1=9.2$   $\text{pKa}_2=12.8$ , Glyoxylic Acid  $\text{pKa}=3.46$ ; Oxalic Acid  $\text{pKa}_1=1.3$   $\text{pKa}_2=4.3$ )，對此 Hingston<sup>(15)</sup> 做陰離子在 Goethite 和 Gibbsite 吸附時，曾以熱力學的定義推導無機弱酸的 Adsorption Density 的最大值應該發生在  $\text{pH}=\text{pKa}$  處。而 Parfitt, Farmer, Russell<sup>(14)</sup> 等做 Oxalate 在 Goethite 吸附亦指出最大的 Adsorption Density 在  $\text{pH}=\text{pKa}_2$  處。而從圖 6 和圖 7 和配合  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在水中水解完成的情況 (見圖 9)，可以想像的是 Glyoxylic Acid 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的吸附必定是以分子或其解離的陰離子形式與  $\equiv\text{AlOH}_2^+$  或  $\equiv\text{AlOH}$  產生反應，而不會是與  $\equiv\text{AlO}^-$  作用。(因為 Glyoxylic Acid 在  $\text{pH}=10$  以上的 Adsorption Density 很少，可忽略不計) 對於 Oxalic Acid 其情形亦與 Glyoxylic Acid 類似。但 Catechol 從其隨 pH 而變的 Adsorption Density (如圖 5) 與配合如圖 9 來看，可約略猜想出其必定以分子形態與  $\equiv\text{AlOH}$  發生反應而非與  $\equiv\text{AlOH}_2^+$  作用。而這些推測的結合反應機構，將在 3-2 節以實驗數據，配合  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的水解情形，以試誤法 (Try and Error) 計算模式而進一步加以印證。

吸附除了受 pH 強烈的影響外，其表面負荷 (Surface Loading) 亦是一個不可忽略的重要因素，在實驗過程中，將吸附劑 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 量提高 (即表面負荷降低)，即可看出吸附作用。但如此一來卻不利於吸附後  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Electrophoretic Mobility 的觀察 (超過 1000ppm, Zeta-Meter 無法觀察到膠體)。從實驗中發現當負荷為  $100\mu\text{mole/g} \sim 300\mu\text{mole/g}$  最易發現其 Adsorption Density 的變化 (可見圖 5, 6, 7)。再從圖 10 中，

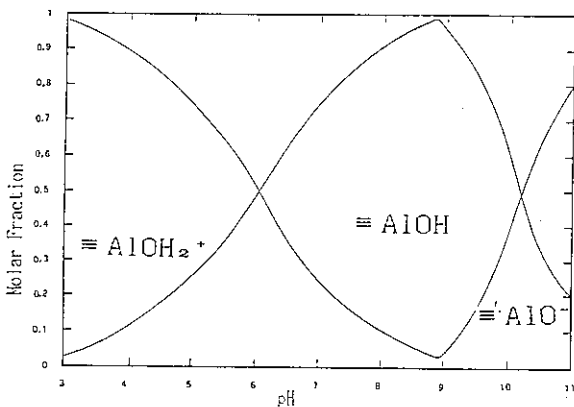


圖 9. 水化  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在不同 pH 值下表面各 Hydroxo Groups 所佔之莫耳分率

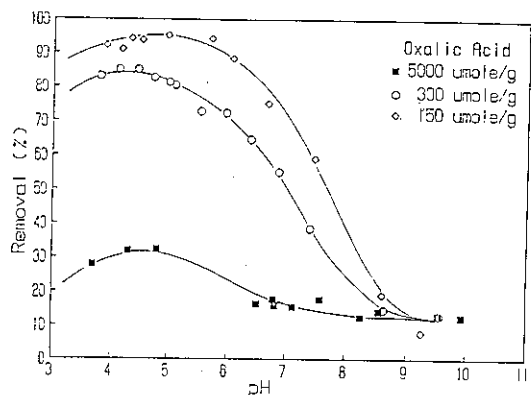


圖 10.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  對 Oxalic Acid 之吸附，表面負荷和去除率的關係

可明顯看出Oxalic Acid 在不同 pH值情況，其去除率隨著表面負荷的減少而增加。當負荷高達5000  $\mu\text{mole/g}$ 時，則去除率祇剩下10% 到30%左右。至於為何表面負荷在某一範圍內，方才容易觀察到吸附作用呢？其重要的決定因素在於  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水解後單位氧化物表面有多少Adsorption Site (即 Hydroxo Groups) 可供與有機分子相結合，本研究所用之  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  根據文獻<sup>(12)</sup>，每  $\text{nm}^2$  約有 1.3 個 OH Group 而比表面積為  $100 \pm 15\text{m}^2/\text{g}$ ，可換算得 Adsorption Site 密度為  $210 \mu\text{mole/g}$ ，因此可知，在負荷為  $5000\mu\text{mole/g}$  時，即使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的所有可供吸附的位置全為 Oxalic Acid 所佔據，但和全部濃度相比 ( $5000 \mu\text{mol/l}$ )，乃無法明顯看出去除率。

### 3-1-4 吸附有機物後電泳度 (E.M.) 之變化

圖11 顯示Resorcinol在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸附後E.M.值並沒有改變。而由於Resorcinol從其不同負荷下測Adsorption Density時，已發現不易為  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附 (如圖4)，因此其吸附後 E.M.值沒有變化是可以理解。而Catechol在負荷為  $750\mu\text{mole/g}$ 時，吸附前後E.M. 值之變化如圖 12 所示，可見有機物之吸附使  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$ 從 9.0降到7.0 附近。由圖 12亦可看出在低 pH值範圍時 E.M.值與 Blank 比較並沒有明顯變化。但當pH值昇高時，E.M.值卻明顯的降低，甚至發生電荷逆轉的現象，從這裡可看出 Catechol在低pH值並不易被  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附，(也就是說不易與  $\equiv\text{AlOH}_2^+$ 表面形成錯合)。而在中間pH值範圍，Catechol則較易被  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 (即容易與 $\equiv\text{AlOH}$ 產生表面錯合)，從圖 6 中已知 Glyoxylic Acid可為  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所吸附。但是如圖13，卻發現當表面負荷為 90及 180  $\mu\text{mole/g}$ 時，其吸附後E.M.值卻沒有明顯的改變。從這裡可看出  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$ 的移動亦有表面負荷的問題；即當表面負荷高於某一值時， $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$ 的移動才可被 Zeta-Meter所觀察得到 (如圖13 表面負荷  $5000\mu\text{mole/g}$ 時)。相同的結果亦可從 Davis<sup>(13)</sup>及 Bowers & Huang<sup>(16)</sup> 所做之研究中得到印證。如圖10 中Oxalic Acid 三種不同負荷在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸附在不同pH值下的去除率。從圖中可看出在低pH值範圍下，Oxalic Acid之去除率可由負荷150  $\mu\text{mole/g}$ 的90% 降至負荷  $5000 \mu\text{mole/g}$ 的10~30%；而在負荷  $5000 \mu\text{mole/g}$ 時  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 其實早已達吸附飽和，但在去除率中卻祇有10~30% 無法明顯看出其變化。但如量測其吸附後造成E.M.值的變化，如圖14 所示，則可明顯看出當 Oxalic Acid 之負荷為  $1000\mu\text{mole/g}$ 時  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在吸附後，造成 $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$ 移動到5.8；而當負荷增加到  $5000 \mu\text{mole/g}$ 時， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 E.M.值在所試驗的pH 值範圍，由原來之正值幾乎全部變為負值，約在3.3；因此建議當進行未知有機物吸附時，如果去除率不高，則應另以儀器觀察其Zeta Potential或E.M. 值的變化，看看究竟是已達吸附飽和或者為不易吸附。由圖12 至14 所示  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  吸附有機物後，所造成  $\text{pH}_{\text{I.E.P}}$ 之往低 pH值 方向移動，說明了有機物在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之吸附，主要為 "特定吸附" (Specific Adsorption)<sup>(17)</sup>，亦即表示特定之化學表面作用力超過靜電引力之作用。