



吸附作用對 UV/TiO₂ 程序降解水中含氯聯苯影響之研究

Study of the Degradation Reaction of Chlorobiphenyls Using UV/TiO₂ with Its Adsorption

計畫編號：NSC-89-2211-E-034-004

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：郭昭吟

執行機構：私立文化大學勞工關係學系

計畫共同主持人：闕蓓德

執行機構：私立東南技術學院環境工程科

一、中文摘要

本研究顯示含氯聯苯原為不解離之有機分子，但在高 pH 下因氯基之微脫出而使含氯聯苯可能帶有微正電之偶極，有較高之親水性，故在高 pH 下含氯聯苯有較高之吸附量。本研究以三層模式模擬二氧化鈦吸附含氯聯苯之反應，結果顯示其吸附行為應以一個 TiO⁻與一個 4-氯聯苯結合之單勾吸附，TiO⁻-4-CBP 和 TiO⁻-4,4'-CBP 的平衡常數為 10^{2.4} 和 10^{2.1}。

本研究以修正速率式表示 UV/TiO₂ 系統降解水中 4-氯聯苯之實驗。模擬結果顯示吸附態上之反應常數 k_{ads} (1/s) 均比溶液態上之反應常數 k_{soln} (1/s) 大十倍，故假設 UV/TiO₂ 反應大部份在 TiO₂ 表面吸附態上進行是正確的。在 UV/TiO₂ 系統降解水中 4-氯聯苯之實驗中觀察到存在吸附態上之反應及溶液態上之反應，且吸附態上之 4-氯聯苯降解較快，而溶液中之 4-氯聯苯降解較慢。

關鍵字：含氯聯苯；UV/TiO₂ 系統；三層模式；修正一階速率式

Abstract

4-chlorobiphenyl (4-CBP) is one of the PCBs, which have very low solubility and a tendency to adsorb onto solid surfaces. A Triple-layer Model (TLM) surface complex formation model was proposed to describe the adsorption reaction between aqueous chlorobiphenyls and TiO₂ solid surface. The fitted intrinsic formation constants from TLM for TiO⁻-4-CBP and TiO⁻-4,4'-CBP are 10^{2.4} and 10^{2.1}, respectively, and the surface complex configuration and the adsorption reaction may follow the equation simulated from TLM losing a

H⁺ during the adsorption process.

In this study, we research a detailed study of chlorobiphenyls to explore concentration instability and to probe the adsorption and desorption behavior of chlorobiphenyls at the TiO₂ (anatase)/solution interface and to research the reaction expressions using UV/TiO₂ processes. The experimentally determined degradation rates at each pH were analyzed in terms of the sum of the contributions of degradation due to adsorbed and solution phase components according to the following two-term rate law as modify first-order reaction.

Keywords: chlorobiphenyls; UV/TiO₂ processes; triple layer model (TLM); modify first-order reaction.

二、緣由與目的

含氯聯苯類或稱多氯聯苯(簡稱 PCBs) 具有生物累積性、致癌性和不易被代謝分解等特性，且含氯聯苯類中連接兩苯環之 c-c 鍵一旦斷裂容易形成氯酚類，其更有急毒傷害性。全世界含氯聯苯類存在量約 75 萬噸，而估計約 30 萬噸已存在於環境中(Dexter and Pavlou, 1978)，特別是河川底泥中(Sun and Inskip, 1995)。1978 年來全世界致力於處理環境中之多氯聯苯已經花費超過 10 億美元，但仍無法有效地去除(Woodyard, 1990)，故尋求高級氧化之處理程序，如 UV/TiO₂ 系統，以礦化原理處理污染性高、毒性強之含氯聯苯類實為新方向。

含氯聯苯之水中濃度不易量測，分析方法繁瑣，故本研究預計研發一快速且準確、精確之分析方法。同時水溶液中之含氯聯苯有吸附於固體顆粒上(Widish, *et al.*, 1980; Harner and Mackay, 1995; Koelmans, *et al.*, 1997) 之傾向，故量測水中

含氣聯苯之濃度須考慮其與固體表面之吸附行為，否則含氣聯苯濃度有低估之虞，故本研究將進行含氣聯苯吸附研究，期找出影響水樣濃度之因素，試圖扣除不穩定之因素。

再者，在高級氧化程序之文獻中多處曾提及 (D'Oliveira, *et al.*, 1990; Matthews, 1991; Schmelling and Gray, 1995; Minero *et al.*, 1995) 有機物之 UV/TiO₂ 系統反應發生於 UV/TiO₂ 表面，故以 Langmuir 模式為基礎作吸附動力及反應速率式之計算，成為飽和型式反應式，稱為 Langmuir-first order 或 Langmuir-Hinshelwood 反應式。本研究將含氣聯苯類作為水中目標物，以其吸附於固體顆粒之特性來研究 UV/TiO₂ 系統反應之速率式，進一步假設光反應同時在二氧化鈦表面吸附態上及水溶液相上進行，將實驗結果以反應式模擬之，期能建立一吸附與光反應之關係。

三、實驗設備及方法

1. 建立含氣聯苯化合物分析技術

購買含氣聯苯：4-氯聯苯、2,4-二氯聯苯和 2,4,6-三氯聯苯(4-CBP, 2,4-CBP, and 2,4,6-CBP) (Chem Service 公司, S.G. 級) 為多氯聯苯化合物之純物質，先使用甲醇(methanol, Merck 公司 G.R. 級) 製成貯備溶液 (stock solution) 備用。含氣聯苯濃度測定，參考 U.S. EPA Standard Method 及 EPA Method 608 加以改良，採用 GC/ECD 偵測殘留濃度。

2. 建立分析及實驗之品質保證及品質控制

品質保證及品質控制(QA/QC) 以精密度 (precision)、準確度 (accuracy)、方法偵測極限 (method detection limit) 表示。在精密度上，係以重覆分析誤差控制在 $\pm 5\%$ ；在準確度上，係以添加標準品之回收率 (recovery) 表示。實驗結果之回收率在 80%-120% 範圍內；方法偵測極限為 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

3. TiO₂ 前處理

為避免 TiO₂ (Degussa, P25) 表面官能基不一致而影響其吸附結果，實驗前需先將 TiO₂ 純化。純化方法係參考 Hohl 和 Stunm (1976) 純化氯化鋁之方法而加以改良。

4. 含氣聯苯之吸附效應：

含氣聯苯吸附於二氧化鈦之研究方法：

- (1) 以 40 mL 棕色玻璃瓶 (Kimble, A203) 內裝 10 mL 適量濃度之含氣聯苯及二氧化鈦，以 NaNO₃ 固定離子強度為 0.1 N。
- (2) 固定溫度之水浴器振盪，序取出全部水樣，離

心、過濾後取其澄清液加以萃取、分析水中含氣聯濃度。

- (3) 脫附實驗之進行為：將離心後之二氧化鈦置一新的棕色玻璃瓶中以 12 N NaOH 為脫附劑脫附二氧化鈦上之含氣聯苯。

5. UV/TiO₂ 程序：

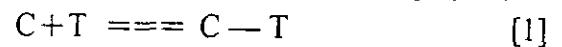
含氣聯苯之 UV/TiO₂ 程序研究方法如下：

- (1) 製備離子強度為 0.1 N (NaNO₃)，二氧化鈦濃度為 1 g/L。
- (2) 取適當之上述溶液於光反應槽中，再加入適量已貯備溶液稀釋之含氣聯苯溶液，此時含氣聯苯之起始濃度固定為 500 $\mu\text{g/L}$ 。
- (3) 以酸鹼控制器控制反應 pH，同時打開 UV 光及循環式溫度控制器，此時反應開始。

四、結果與討論

1. TiO₂ 吸附含氣聯苯之結果

假設 TiO₂ 對含氣聯苯之吸附反應式如下：



其中 C 為水中含氣聯苯， T 為二氧化鈦表面位置， $C - T$ 為被吸附之含氣聯苯， k_a 和 k_d 為吸附和脫附之速率常數， $K = k_a/k_d$ 為吸附平衡常數。

TiO₂ 吸附水中含氣聯苯之 pH 效應，見圖 1 至 3。由圖中可知，吸附於 TiO₂ 表面之含氣聯苯，在高 pH (pH 11 \pm 0.1) 時吸附密度量較高，因 TiO₂ 表面在高 pH 下有較高之親水性 (Lyklema, 1991)，其中 TiO₂ 表面有較多之 TiO⁻ 基，而含氣聯苯原為不解離之有機分子，但在高 pH 下因氯基之微脫出而使含氣聯苯可能帶有微正電之偶極，有較高之親水性，故在高 pH 下 4-CBP、4,4'-CBP 及 2,4,6-CBP 均有較高之吸附量。此結果顯示 TiO₂ 表面吸附含氣聯苯之能力除了可能在於被吸附劑 (含氣聯苯) 本身之疏水特性外，吸附劑之氫鍵作用也在高 pH 下表現其吸附能力。

本研究中之二氧化鈦吸附含氣聯苯之表面反應可視為特定吸附。特定吸附之反應機構有多種假說，本研究以被吸附之含氣聯苯與二氧化鈦表面羥基 (OH) 進行配位或取代反應，形成表面配位錯合物做為研究主軸，就是把水化之二氧化鈦固體表面當作聚合體，其大量羥基可與含氣聯苯產生錯合反應 (complex reaction)，但在錯合反應中須考慮臨近表面電荷之影響。基於特定吸附之假說，表面錯合反應之計算方式已發展出許多套不同之模式，其可用來解釋和計算在固液界的吸附現象。本研究採用三層模式 (triple layer model, 簡

稱 TLM) 模擬二氧化鈦表面反應。

由模擬結果(圖4至6) TiO_2 分別為 0.1、0.5、1 g/L 吸附 4-CBP (500 $\mu\text{g/L}$) 來看。當 TiO_2 為 0.1 g/L 時, Reaction I、II、III 吸附反應式均模擬良好, 其中 pK 值分別為 -4.2、4.2、-2.4, 其中 Reaction I 為雙鈎吸附, 以兩個 TiO^- 與一個 4-CBP 結合; Reaction II 為沒有電位項之單純吸附, 吸附劑與吸附質均不解離; Reaction III 為單鈎吸附, 以一個 TiO^- 與一個 4-CBP 結合。其中 Reaction II 之吸附假設所得之 pK 值與 TiO_2 對 4-CBP 之吸附批次動力實驗, 以 Langmuir-first order 反應式模擬之 pK 值相近。當 TiO_2 為 0.5、1 g/L 時, Reaction I、II、III 吸附反應式之 pK 值模擬結果顯示 Reaction I 雙鈎吸附失敗, 在圖 6 (TiO_2 1 g/L) 之模擬結果裡, 當 $\text{pH} < \text{TiO}_2$ 之 pH_{pzc} (約 6.3) 時, 吸附反應以 Reaction II 模擬為佳, Reaction II 以 TiOH 為吸附基; 而當 $\text{pH} > \text{TiO}_2$ 之 pH_{pzc} 時, 吸附反應以 Reaction III 模擬為佳, Reaction III 以 TiO^- 為吸附基, 4-CBP 因高 pH 而呈微正電偶極 故與 TiO^- 吸附較多。

由模擬結果(圖4至6)可知 Reaction I (雙鈎吸附) 之吸附方式失敗, 故當 TiO_2 為 0.1 g/L 吸附 4,4'-CBP 和 2,4,6-CBP (500 $\mu\text{g/L}$) 時以 Reaction II 和 III 來模擬(見圖 4-22 和 4-23)。當 TiO_2 為 0.1 g/L 吸附 4,4'-CBP 時, Reaction II 和 III 吸附反應式之模擬 pK 值分別為 4.4 和 -2.1; 當 TiO_2 為 0.1 g/L 吸附 2,4,6-CBP 時, Reaction II 和 III 吸附反應式之模擬 pK 值分別為 3.9 和 -2.55。其中 Reaction II 之吸附假設所得之 pK 值與 TiO_2 對 4,4'-CBP 及 2,4,6-CBP 之吸附批次動力實驗, 以 Langmuir-first order 反應式模擬之 pK 值相近, 從吸附百分比來看, 高 pH 之吸附量較低 pH 要多, 而且在實驗過程中若不控制 pH, 則 pH 會下降, 故吸附反應式應為 Reaction III, 表示反應過程中將脫去一個氫離子。

2. UV/ TiO_2 系統分解含氣聯苯之結果

光催化作用又應是分為發生於二氧化鈦表面有效區域及發生於水溶液相, 故於本研究提出一修正速率式(modify first-order reaction)如下:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{soln}} C_{\text{soln}} + k_{\text{ads}} C_{\text{ads}} \quad [2]$$

其中 C_{soln} 和 C_{ads} 為水溶液相其吸附相之濃度 ($\mu\text{g/L}$), k_{soln} 和 k_{ads} 為水溶液相其吸附相之反應速率常數(1/s)。

將實驗結果之數據以修正速率式模擬之, 其結果見表 1。從表中可以發現此修正速率式成功地模擬出 UV/ TiO_2 系統降解水中 4-氣聯苯之實驗(其相關係數之平方均達 0.9 以上), 可以分辨出二

氧化鈦吸附表面光催化及水溶液光催化之速率常數。其中吸附態上之反應常數 k_{ads} (1/s) 均比溶液態上之反應常數 k_{soln} (1/s) 大十倍, 足見假設 UV/ TiO_2 反應大部份在 TiO_2 表面吸附態上進行是正確的。

從表中可以發現此修正速率式模擬出之吸附態上之反應常數 k_{ads} (1/s) 與溶液態上之反應常數 k_{soln} (1/s) 在 pH 較低(pH 3)之組別上, 其比值約為 10; 在 pH 較高(pH 11)之組別上, 其比值約為 20, 此模擬結果與含氣聯苯在較高 pH 下之吸附率較好有關。由此可顯示 UV/ TiO_2 系統降解水中 4-氣聯苯之情形確實同時存在吸附態上之反應及溶液態上之反應, 且從實驗數據可見吸附態上之 4-氣聯苯降解較快, 而溶液中之 4-氣聯苯降解較慢。若吸附與光反應同時進行時, 反應終止後(120 分鐘), 測不出 TiO_2 表面殘留含氣聯苯, 表示光反應時間內之吸附率遠小於分解率之故, 因此含氣聯苯之降解並不為吸附所致, 可見分解效應遠大於吸附效應。但吸附效應提供了二氧化鈦表面有效區域, 使含氣聯苯可以在短時間內降解。由此可顯示 UV/ TiO_2 系統可以修正速率式分辨出二氧化鈦吸附表面光催化及水溶液光催化之差別, 這是其他速率式無法達到的。

五、計畫成果自評

本計畫具體之貢獻為

1. 本計畫驗證含氣聯苯水中濃度之不穩定性之結果。含氣聯苯原為不解離之有機分子, 但在高 pH 下因氣基之微脫出而使含氣聯苯可能帶有微正電之偶極, 有較高之親水性, 故在高 pH 下 4-CBP、4,4'-CBP 及 2,4,6-CBP 均有較高之吸附量。
2. 本計畫藉由三層模式成功模擬出二氧化鈦吸附含氣聯苯之反應為單鈎吸附, 以一個 TiO^- 與一個 4-CBP 結合, 當 $\text{pH} > \text{TiO}_2$ 之 pH_{pzc} 時, 以 TiO^- 為吸附基, 4-CBP 因高 pH 而呈微正電偶極 故與 TiO^- 吸附較多。
3. 本計畫之修正速率式成功地模擬出 UV/ TiO_2 系統降解水中 4-氣聯苯之實驗。吸附態上之反應常數 k_{ads} (1/s) 均比溶液態上之反應常數 k_{soln} (1/s) 大十倍, 故假設 UV/ TiO_2 反應大部份在 TiO_2 表面吸附態上進行是正確的。
4. 本計畫發現修正速率式模擬出之吸附態上之反應常數 k_{ads} (1/s) 與溶液態上之反應常數 k_{soln} (1/s) 在 pH 較低(pH 3)之組別上, 其比值約為 10; 在 pH 較高(pH 11)之組別上, 其比值約為

20, 此模擬結果與含氯聯苯在較高 pH 下之吸附率較好有關。

5. 本計畫顯示 UV/TiO₂ 系統降解水中 4-氯聯苯之情形確實同時存在吸附態上之反應及溶液態上之反應, 且從實驗數據可見吸附態上之 4-氯聯苯降解較快, 而溶液中之 4-氯聯苯降解較慢。

六、參考文獻

- Dexter, R. N., and Pavlou, S. P., "Distribution of Stable Organic Molecules in Marine Environment: Physical-Chemical Aspects, Chlorinated Hydrocarbons," *Mar. Chem.*, **7**, 67, 1978.
- D'Oliveira, J.C., Al-Sayyed, G., and Pichat, P., "Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990, 1990. EPA Method 608, 40 CRF, Part 136, Federal Register, **49**, p. 209, 1984.
- Harner, T., and Mackay, D., "Model of the Long-Term Exchange of PCBs between Soil and The Atmosphere in The Southern U. K.," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1200, 1995.
- Hohl, M., and Stumm, W., "Interaction of Pb²⁺ with Hydrous γ -Al₂O₃," *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281, 1976.
- Koelmans, A. A., Gillissen, F., Makatita, W., and Berg, M. V. D., "Organic Carbon Normalisation of PCB, PAH, and Pesticide Concentrations in Suspended Solids," *Wat. Res.*, **31**, 461, 1997.
- Matthews, R. W., "Photooxidative Degradation of Coloured Oxganics in Water Using Supported Catalysis TiO₂ on Sand," *Wat. Res.*, **25**, 1169, 1991.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., Sega, M., and Vincenti, M., "Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic Degradation of Dichlorophenols on TiO₂," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2226, 1995.
- Schmelling, D. C., and Gray, K. A., "Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6- trinitrotoluene (TNT) in TiO₂ Slurries," *Wat. Res.*, **29**, 2651, 1995.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 6020 and 6431, 18th Ed., Prepared and Published by APHA, AWWA, and WEF, 1992.
- Sun, S., and Inskeep, W. P., "Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Micelle-Forming Surfactant," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 903, 1995.
- Widish, D. J., Metcalfe, C. D., Akai, H. M., and Mcleese, D. W., "Flux of Aroclor 1254 Between Sediment and Water," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24** 20, 1980.
- Woodyard, J. P., "PCB Detoxification Technologies: A Critical Assessment," *Environ Prog.*, **9**, 131, 1990.

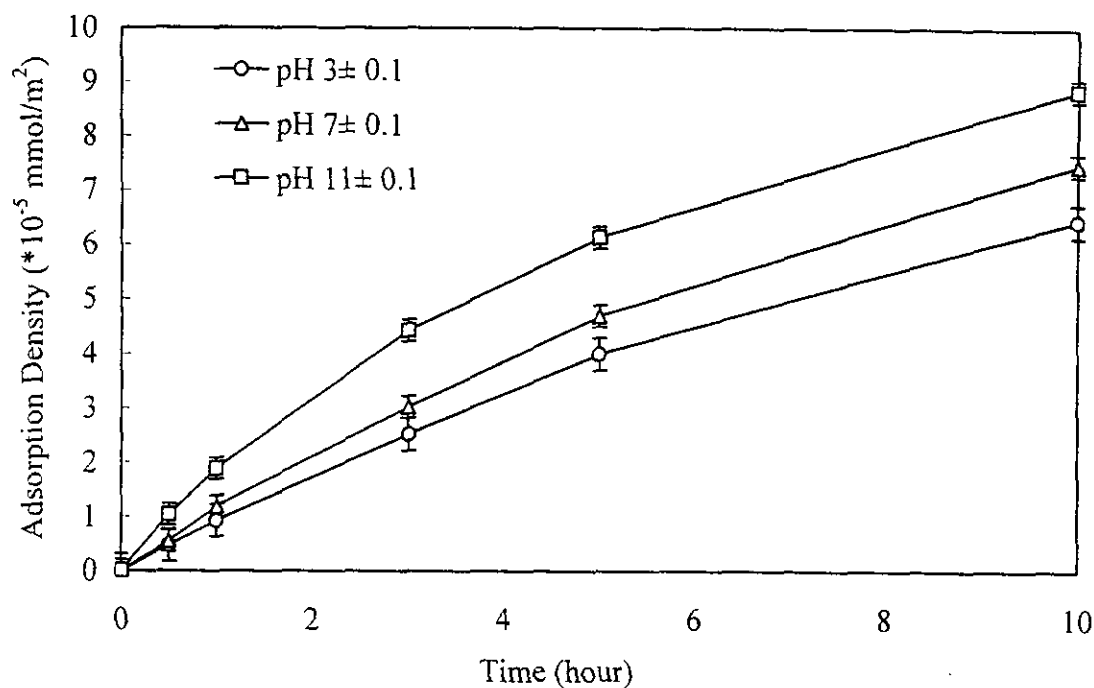


Fig. 1. Variation of 4-Chlorobiphenyl Adsorption Density (Γ) on TiO_2 with Time at Different pH (4-Chlorobiphenyl Initial Conc.=500 $\mu\text{g/L}$, Methanol=1%, 20°C)

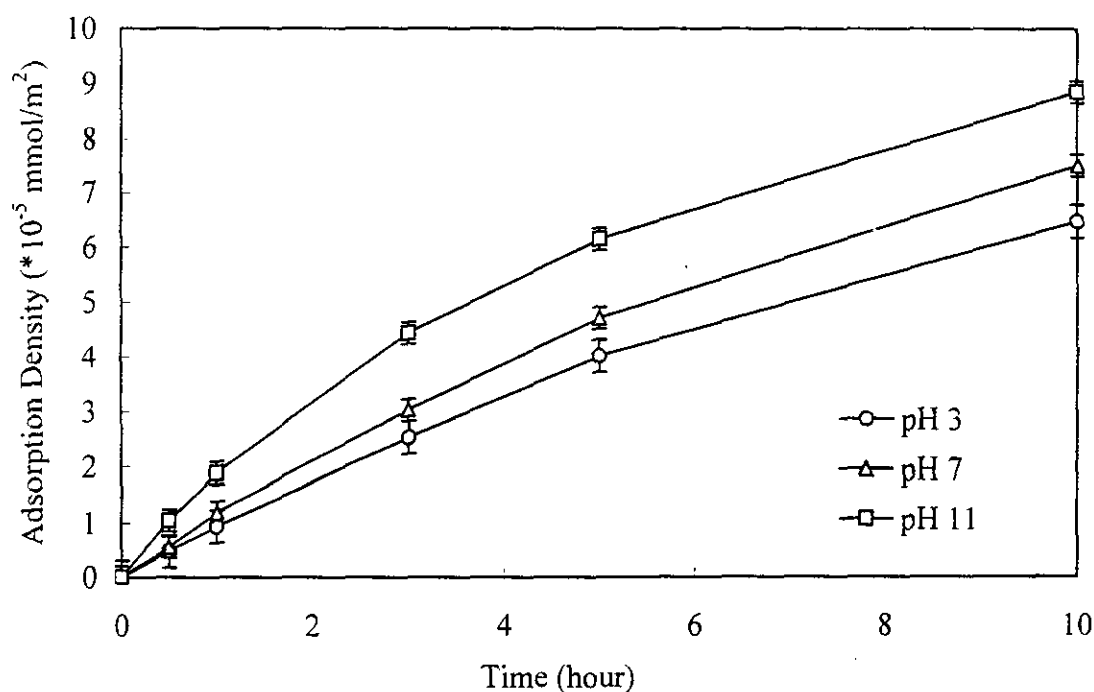


Fig. 2. Variation of 4,4'-Dichlorobiphenyl Adsorption Density (Γ) on TiO_2 with Time at Different pH (4,4'-Dichlorobiphenyl Initial Conc.=500 $\mu\text{g/L}$, Methanol=1%, 20°C)

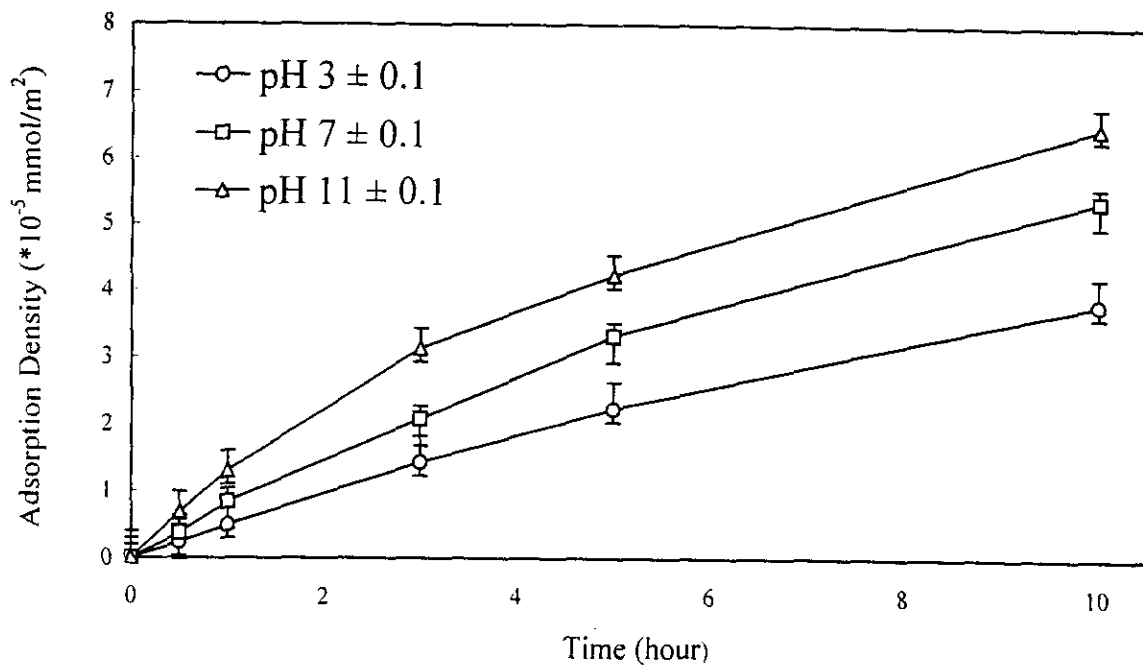


Fig. 3. Variation of 2,4,6-Trichlorobiphenyl Adsorption Density (Γ) on TiO_2 with Time at Different pH (2,4,6-Trichlorobiphenyl Initial Conc.=500 $\mu\text{g/L}$, Methanol=1%, 20°C)

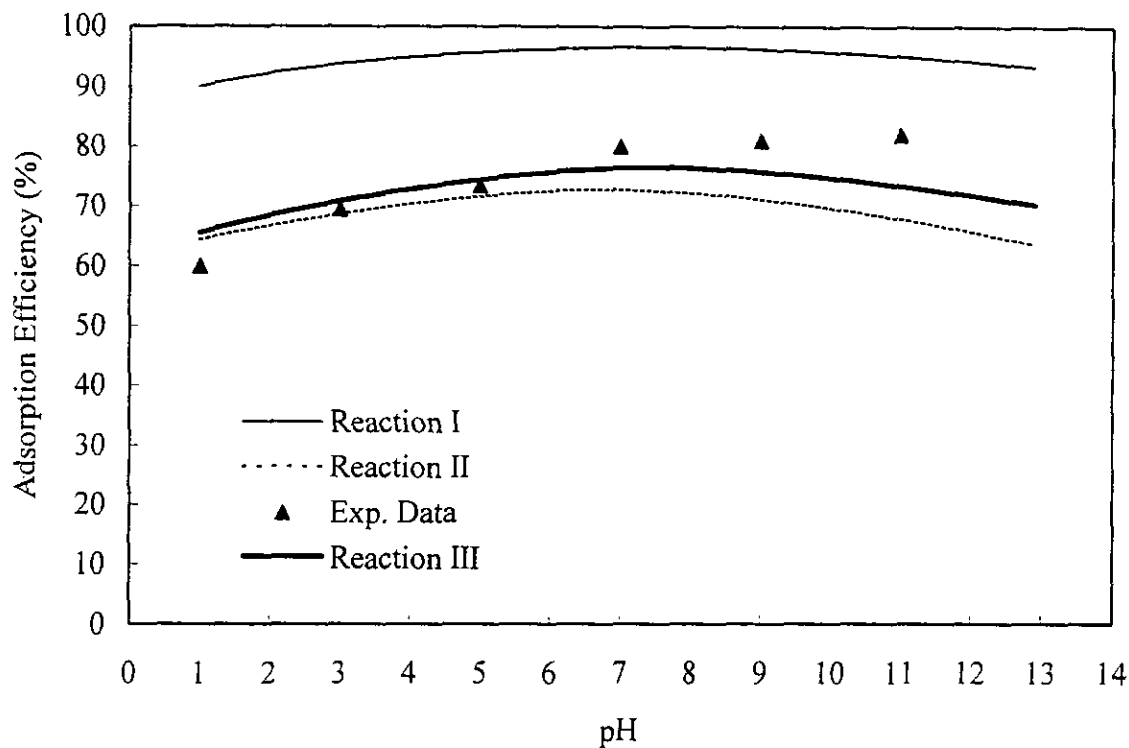


Fig. 4. Simulation of TLM for 4-CBP Adsorption Onto TiO_2 at TiO_2 Concentration of 0.1 g/L (4-CBP Initial Conc.= 500 $\mu\text{g/L}$, 24 h, 20°C, Methanol=1%)

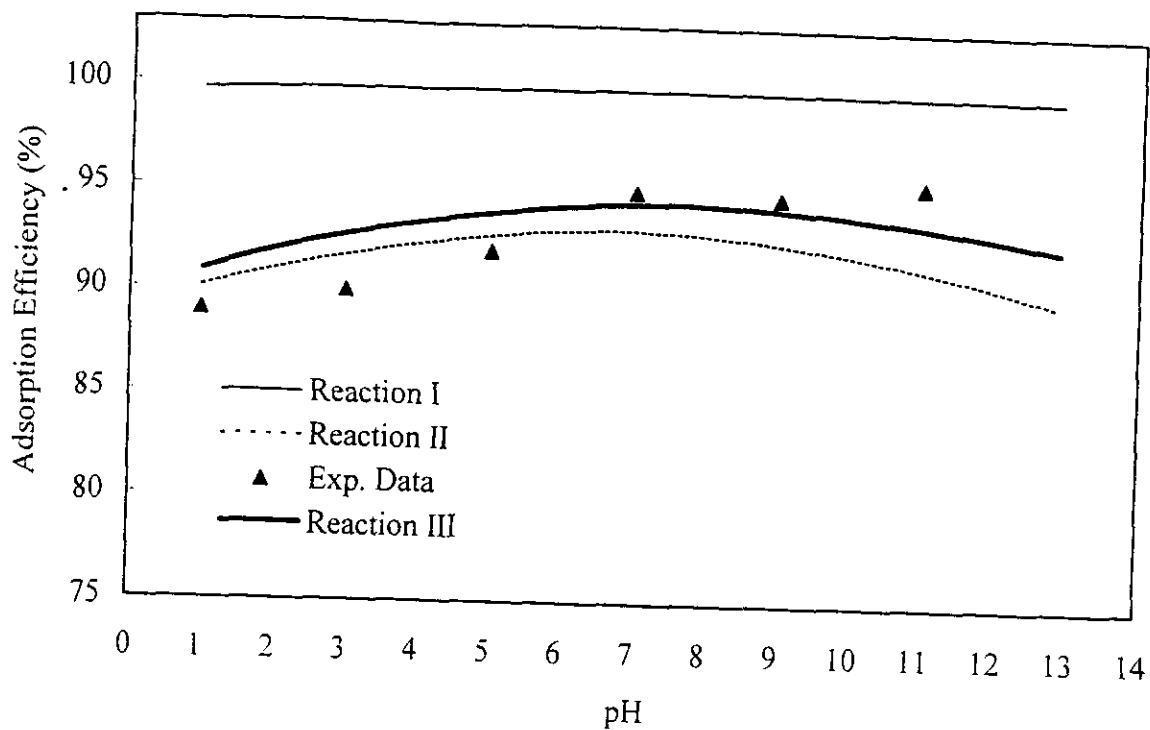


Fig. 5. Simulation of TLM for 4-CBP Adsorption Onto TiO_2 at TiO_2 Concentration of 0.5 g/L (the Same Conditions as Fig. 4)

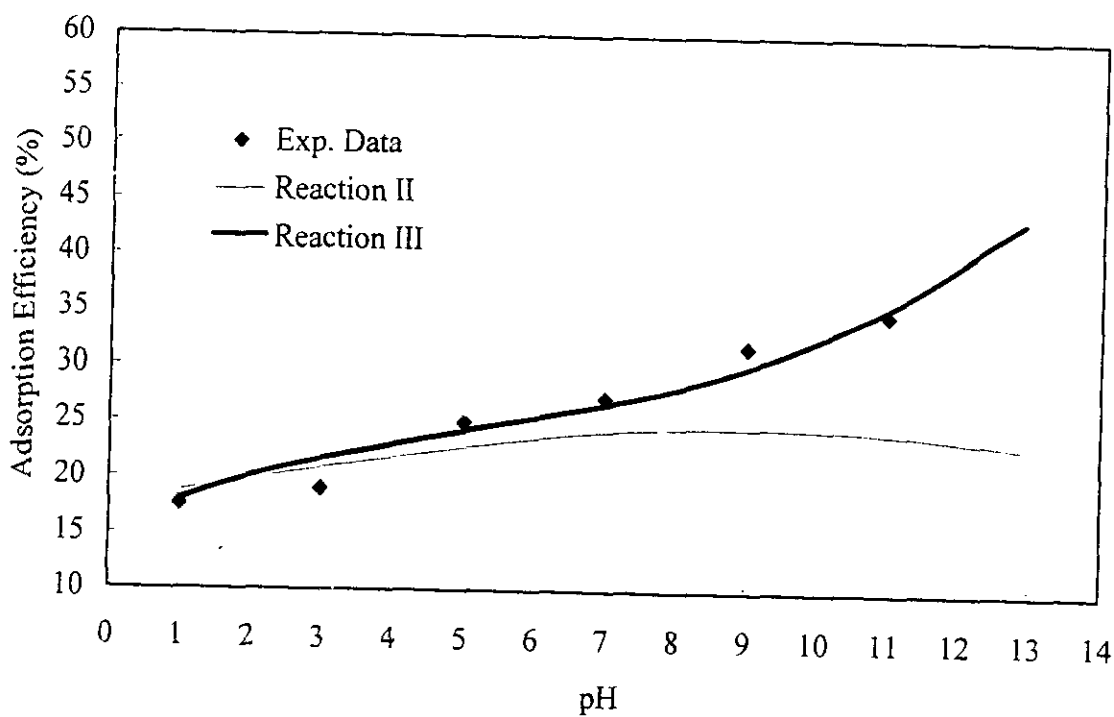


Fig. 6. Simulation of TLM for 4-CBP Adsorption Onto TiO_2 at TiO_2 Concentration of 1 g/L (the Same Conditions as Fig. 4)

Table 1 Simulation of Modified First-Order Reaction for 4-Chlorobiphenyl Using the UV/TiO₂ Process (20°C)

	pH 3	pH 7	pH 11
TiO ₂ = 0.1 g/L			
k _{soln} (1/s)	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵
k _{ads} (1/s)	1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴
R ²	0.979	0.924	0.987
TiO ₂ = 0.5 g/L			
k _{soln} (1/s)	2 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻⁵
k _{ads} (1/s)	1 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴
R ²	0.973	0.909	0.969
TiO ₂ = 1 g/L			
k _{soln} (1/s)	9 × 10 ⁻⁶	1 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵
k _{ads} (1/s)	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴
R ²	0.933	0.9468	0.972