

東海大學  
環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

胺基修飾磁性吸附劑之製備與其應用於水中重金屬離子之  
去除

**Preparation of the Amine-Functionalized Magnetic  
Adsorbents and Their Application on the Removal of Heavy  
Metal Ions**

研究生：施柔宇

Jou-Yu Shih

指導教授：張瓊芬 博士

**Dr. Chiung-Fen Chang**

中華民國一百零二年六月

## 致謝

誠摯的感謝恩師 張瓊芬教授，在研究所期間對我的耐心指導與叮嚀，不論是在研究上或是遇到瓶頸時該如何面對，都給予學生很多的幫助，您讓我了解做任何事都該拿出應有的處事態度，並學習溝通、解決。雖然學生有時常讓您生氣，但也謝謝您總是願意指導我，帶我往正確的方向前進，也因為您不厭其煩的指導，使論文得以完成，您所付出的，學生將銘記在心。口試期間承蒙口試委員秦靜如教授、官文惠教授以及劉雨庭教授對於論文給予諸多的建議與指正，得以使論文內容更加完整，在此學生謹致誠摯謝意。

在校研究期間，受到許多人的協助，感謝一路相伴的同仁們。感謝界分實驗室的所有夥伴，謝謝同梯的瀚芃總是適時的給予幫助並一起克服問題，謝謝學妹欣怡、玉旻，學弟哲瑋、伯彥及宥村在研究上的幫忙並適時的為實驗室製造歡樂氣氛，也感謝所有在研究上幫助我的同學們及老師們。

最後，謹以此論文獻給我的家人，感謝她們總是在背後支持我當我最堅強的靠山，包容我的所有情緒，讓我能無後顧之憂完成學業。

## 摘要

近年來，奈米材料因其表面具高反應性等優良特性，是現今水處理技術中，具前瞻性的水處理技術之一。但由於奈米材料本身具有不易回收等問題，往往在應用過程中需使用離心或薄膜程序進行分離回收，導致增加額外的成本。利用奈米磁性顆粒較傳統奈米材料在固液相系統中更具良分離效果，達到回收再利用之目的，因此奈米磁性顆粒在環境應用上具有極大潛能。

本研究利用溶膠-凝膠法合成出  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性載體，再利用化學共沉澱法將 2-胺乙基 3-胺丙基三甲氧矽烷(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, AEAPTMS)對磁性載體表面加以修飾，以製成表面帶有官能基  $\text{NH}_2$  之超順磁性顆粒，再將修飾後之 AEAPTMS/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  顆粒應用於吸附水中  $\text{Cu}(\text{II})$ ，其吸附效果作為最佳合成之參數指標。材料物化特性之鑑定利用穿透式電子顯微鏡 (TEM)、傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)、超導量子干涉磁量儀 (SQUID)、界達電位儀 (Zeta Potential Analyzer)、熱重分析儀 (TGA)、元素分析儀、比表面積分析儀及 X 射線繞射光譜儀 (XRD)。以假一階動力方程式 (pseudo-first-order equation)、假二階動力方程式 (pseudo-second-order equation)、Elovich rate equation 三種動力式模擬  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$  三種金屬離子在磁性混合材料上之吸附動力行為。以 Langmuir 與 Freundlich 兩種等溫吸附方程式模擬 C-AESM 對  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$  三種金屬離子之吸附行為。

研究結果顯示，嫁接法及共聚法之矽烷偶合劑最佳添加濃度分為  $3.38 \times 10^{-3} \text{ M}$  及  $2.99 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，其對  $\text{Cu}(\text{II})$  之飽和吸附量為  $2.58 \text{ mg g}^{-1}$  及  $3.48 \text{ mg g}^{-1}$ 。FTIR 結果得知在波數為  $1410$ 、 $1537$  及  $1634 \text{ cm}^{-1}$  的位置有特徵波峰存在，可證實本研究已成功利用嫁接及共聚法使磁性載體官能基化。由 TEM 得知  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  及 G-AESM 在顆粒間有層半透明狀之薄膜則為  $\text{SiO}_2$  層，而在 C-AESM 顆粒間  $\text{SiO}_2$  層明顯且較厚，顆粒尺寸也相對較大，由此可證實 AEAPTMS 成功鍵結在

SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上。TGA 結果得知 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-AESM 與 C-AESM 之重量損失分別為 4.0%、6.0% 與 7.0%，材料之熱穩定性良好。而磁性核心 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為 71.42 mug g<sup>-1</sup>，SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為 24.75 mug g<sup>-1</sup>，G-AESM 及 C-AESM 的飽和磁化強度分別為 25.11 mug g<sup>-1</sup> 及 16.07 mug g<sup>-1</sup>，由結果得知皆為超順磁性顆粒。兩種磁性混合材料之等電位點 pH<sub>ZPC</sub> 皆約為 7.5。G-AESM、C-AESM 其比表面積分別為 21.92 m<sup>2</sup>/g、14.02 m<sup>2</sup>/g。吸附動力方程式以假二階為最佳之模擬動力式，而以 Langmuir isotherm 最為符合等溫吸附行為。競爭吸附以 Cu(II) 最為優勢，其次 Cd(II)、Ni(II)，並進行三次循環之吸脫附實驗。本研究成功的利用嫁接法與共聚法兩種方式將 AEAPTMS 鍵結在磁性載體上，並應用於重金屬離子之吸附，且可以外加磁場進行回收再利用。

關鍵字：吸附、AEAPTMS、磁性、重金屬離子

## 目錄

致謝.....	i
摘要.....	iv
目錄.....	vi
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xi
<b>第一章 前言 .....</b>	<b>1</b>
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
1.3 實驗流程.....	2
<b>第二章 文獻回顧 .....</b>	<b>4</b>
2.1 重金屬的危害.....	4
2.2 鎘、鎳、銅之簡介.....	5
2.2.1 鎘之物理與化學特性.....	5
2.2.2 鎳之物理與化學特性.....	7
2.2.3 銅之物理與化學特性.....	8
2.3 有機矽烷偶合劑之簡介.....	11
2.3.1 有機矽烷偶合劑之種類.....	11
2.3.2 有機矽烷偶合劑之反應機制.....	13
2.4 吸附總論.....	17
2.4.1 吸附理論.....	17
2.4.2 影響吸附效率之因素.....	18
2.4.3 等溫吸附模式.....	19
2.4.4 吸附動力理論.....	21
<b>第三章 實驗材料與設備 .....</b>	<b>24</b>
3.1 實驗藥品.....	24
3.2 實驗儀器設備.....	26
3.2.1 材料合成之設備.....	26
3.2.2 鑑定設備.....	27
3.3 磁性混合材料之合成步驟.....	28
3.3.1 磁性載體(SM, SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )之製備.....	28
3.3.2 磁性混合材料(G-AESM)之製備步驟-嫁接法.....	29
3.3.3 磁性混合材料(C-AESM)之製備步驟-共聚法.....	29
3.4 Cu(II)儲備溶液與檢量線之配製 .....	30

3.4.1	Cu(II)儲備溶液之配製 .....	30
3.4.2	Cu(II)檢量線之配製 .....	30
3.4.3	Cu(II)吸附實驗 .....	31
3.5	Ni(II)儲備溶液與檢量線之配製 .....	32
3.5.1	Ni(II)儲備溶液之配製 .....	32
3.5.2	Ni(II)檢量線之配製 .....	32
3.5.3	Ni(II)吸附實驗 .....	33
3.6	Cd(II)儲備溶液與檢量線之配製 .....	34
3.6.1	Cd(II)儲備溶液之配製 .....	34
3.6.2	Cd(II)檢量線之配製 .....	34
3.6.3	Cd(II)吸附實驗 .....	35
3.7	磁性混合材料(C-AESM)之競爭吸附 .....	36
3.8	磁性混合材料(C-AESM)之再生實驗 .....	36
3.8.1	吸附 .....	36
3.8.2	脫附 .....	36
3.9	磁性混合材料之物化特性分析儀器 .....	37
3.9.1	飽和磁化強度 .....	37
3.9.2	穿透式電子顯微鏡 .....	37
3.9.3	界達電位 .....	37
3.9.4	熱重量分析 .....	37
3.9.5	表面官能基分析 .....	38
3.9.6	元素分析 .....	38
3.9.7	比表面積分析 .....	38
3.9.8	晶相分析 .....	38
第四章 結果與討論 .....		40
4.1	磁性混合材料之最佳合成條件 .....	40
4.2	磁性混合材料之物化鑑定 .....	43
4.2.1	磁性混合材料之元素分析 .....	43
4.2.2	磁性混合材料之FTIR圖譜 .....	44
4.2.3	磁性混合材料表面結構觀察 .....	46
4.2.4	磁性混合材料之界達電位 .....	47
4.2.5	磁性混合材料之熱重分析 .....	48
4.2.6	磁性混合材料之飽和磁化強度 .....	50
4.2.7	磁性混合材料之比表面積分析 .....	52
4.2.8	磁性混合材料之晶相鑑定 .....	55
4.3	磁性混合材料對重金屬之吸附動力行為 .....	56
4.3.1	C-AESM對Cu(II)之吸附動力行為模擬 .....	56

4.3.2 C-AESM對Ni(II)之吸附動力行為模擬.....	62
4.3.3 C-AESM對Cd(II)之吸附動力行為模擬 .....	67
4.4 磁性混合材料對重金屬之等溫吸附.....	72
4.4.1 C-AESM對Cu(II)之等溫吸附 .....	72
4.4.2 C-AESM對Ni(II)之等溫吸附.....	76
4.4.3 C-AESM對Cd(II)之等溫吸附 .....	80
4.4.4 比較C-AESM分別對Cu(II)、Ni(II)與Cd(II)之等溫吸附 .....	84
4.5 磁性混合材料對三種金屬之競爭吸附.....	85
4.6 磁性混合材料之再生試驗.....	87
第五章 結論與建議 .....	90
5.1 結論.....	90
5.2 建議.....	91
參考文獻 .....	92
附錄一 .....	96

## 圖目錄

### 第一章

圖 1.1	實驗流程圖 .....	3
-------	-------------	---

### 第二章

圖 2.1	Cd(II)在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖 .....	6
圖 2.2	Ni(II)在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖 .....	8
圖 2.3	Cu(II)在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖 .....	10
圖 2.4	常見矽烷偶合劑之種類與化學結構 .....	12
圖 2.5	矽烷偶合劑在不同狀態下之水解與縮合情形 .....	14
圖 2.6	酸、鹼催化下矽烷偶合劑的水解反應 .....	15
圖 2.7	酸、鹼催化下矽烷偶合劑的縮合反應 .....	15
圖 2.8	Freundlich isotherm 等溫吸附圖 .....	21

### 第四章

圖 4.1	以嫁接法合成之磁性混合材料(G-AESM)對 Cu(II)之吸附量與添加量關係 .....	41
圖 4.2	以共聚法合成之磁性混合材料(C-AESM)對 Cu(II)之吸附量與添加量關係 .....	41
圖 4.3	磁性混合材料(C-AESM)添加不同 AEAPTMS:TEOS 比例之上層溶液之現象 .....	42
圖 4.4	磁性混合材料之 FT-IR 圖譜 .....	45
圖 4.5	磁性混合材料之 TEM .....	46
圖 4.6	磁性混合材料之界達電位 .....	47
圖 4.7	AEAPTMS 與磁性混合材料之熱重分析 .....	49
圖 4.8	AEAPTMS 與磁性混合材料之熱重分析 .....	49
圖 4.9	磁性混合材料之飽合磁化強度 .....	51
圖 4.10	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 之氮氣吸脫附曲線圖 .....	53
圖 4.11	G-AESM 之氮氣吸脫附曲線圖 .....	53
圖 4.12	C-AESM 之氮氣吸脫附曲線圖 .....	54
圖 4.13	磁性混合材料之 XRD 圖譜 .....	55
圖 4.14	不同 Cu(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II)之假一階吸附動力式	58
圖 4.15	不同 Cu(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II)之假二階吸附動力式	59
圖 4.16	不同 Cu(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II)之 Elovich 吸附動力式	60
圖 4.17	不同 Ni(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II)之假一階吸附動力式	63
圖 4.18	不同 Ni(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II)之假二階吸附動力式	64
圖 4.19	不同 Ni(II)初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II)之 Elovich 吸附動力式	65



圖 4.20	不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之假一階吸附動力式	68
圖 4.21	不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之假二階吸附動力式	69
圖 4.22	不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之 Elovich 吸附動力式	70
圖 4.23	C-AESM 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為 .....	72
圖 4.24	C-AESM 對 Cu(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為 .....	73
圖 4.25	C-AESM 對 Cu(II) 之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為與模擬值	74
圖 4.26	C-AESM 對 Ni(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為 .....	76
圖 4.27	C-AESM 對 Ni(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為 .....	77
圖 4.28	C-AESM 對 Ni(II) 之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為與模擬值	78
圖 4.29	C-AESM 對 Cd(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為 .....	80
圖 4.30	C-AESM 對 Cd(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為 .....	81
圖 4.31	C-AESM 對 Cd(II) 之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為與模擬值	82
圖 4.32	三種金屬離子之競爭吸附 .....	85
圖 4.33	不同 EDTA 濃度下 C-AESM 對 Cu(II) 之脫附率 .....	87
圖 4.34	C-AESM 在 0.072 M 之 EDTA 下之吸脫附率 .....	88
圖 4.35	C-AESM 在 0.072 M 之 EDTA 下對三種金屬離子之吸脫附率 .....	88

## 表目錄

### 第二章

表 2.1	重金屬廢液之來源及症狀 .....	4
表 2.2	國內八大重金屬汙染管制標準 .....	5
表 2.3	金屬之物理與化學特性 .....	9
表 2.4	為常見之官能基團應用於產業上 .....	11
表 2.5	為常見的矽烷偶合劑之種類 .....	12
表 2.6	物理吸附與化學吸附之差異性 .....	18

### 第三章

表 3.1	Cu(II) 之離子層析儀分析條件 .....	30
表 3.2	Cu(II) 吸附實驗條件 .....	31
表 3.3	Ni(II) 之離子層析儀分析條件 .....	32
表 3.4	Ni(II) 吸附實驗條件 .....	33
表 3.5	Cd(II) 之離子層析儀分析條件 .....	34
表 3.6	Cd(II) 吸附實驗條件 .....	35

### 第四章

表 4.1	磁性混合材料之 C、N 元素分析 .....	43
表 4.2	磁性混合材料之比表面積 .....	52
表 4.3	以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Cu(II) 之數據 .....	57
表 4.4	以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 之數據 .....	62
表 4.5	以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 之數據 .....	67
表 4.6	Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cu(II) 之參數 .....	71
表 4.7	Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 之參數 .....	75
表 4.8	Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 之參數 .....	79

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

現今重金屬的污染來源主要來自電鍍、冶煉、半導體產業、金屬表面處理產業及未經處理所排放等大量含重金屬廢液之排放源，常見的重金屬有砷(As)、鉛(Pb)、鉻(Cr)、鎘(Cd)、鎳(Ni)、汞(Hg)、銅(Cu)、鋅(Zn)。銅離子在環境中之流佈常受到固相介質(土壤、底泥、或懸浮固體顆粒)所影響，特別是鐵、鋁等金屬氧化物，因金屬氧化物具有表面電性及較大比表面積的特性，故易以吸附或沉澱作用影響銅離子之動向(郭氏，2009)。而目前去除廢水中之重金屬的技術包括離子交換、逆滲透、過濾、沉澱、混凝/共沉澱和吸附等，其中吸附過程為一有效且較經濟的方法，現今較為使用。

超順磁無機-有機功能性混合材料是指超順磁材料同時具備無機與有機的組成，該材料除了由鐵氧化物提供磁性核心，並可藉由無機的成分提供材料足夠的機械強度、熱穩定性及結構穩定性，有機部分可提供材料應用之靈活度(如特定的官能基與反應基)，因此在各領域的應用上深具潛力。由於鐵氧化物蘊藏量豐富、製備容易、價格低廉且材料可藉由外加磁場方便回收再利用等優點，鐵氧化物是目前最被廣泛應用的磁性材料(Cornell and Schwertmann., 2003)。較常用的鐵磁性材料  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Maghemite)與陶磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Magnetite)材料，在兩者中又以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有較高的飽和磁性(saturation magnetization, Ms)。

二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)作為披覆材料不僅可以使超順磁性顆粒穩定、增加化學穩定性、保護磁核並有助於磁性殼核顆粒之官能基化。將 SiO<sub>2</sub> 披覆於  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上，可使  $\equiv$ FeOH 之官能基轉變為矽烷醇基(silanol) $\equiv$ SiOH，促使超順磁材料與有機矽偶合劑(organo-silane)進行偶聯(coupling)反應形成共價鍵結，進而修飾表面(Chagnon et al., 1985)。

本實驗以表面嫁接法(grafting)及共聚法(co-condensation)將以矽烷偶合劑(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, AEAPTMS)進行磁性載體(SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)之修飾，以製成表面帶有官能基 NH<sub>2</sub> 之超順磁性顆粒，再將修飾後之 AEAPTMS/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性混合材料應用於吸附水中 Cu(II)、Ni(II)及 Cd(II)，其 Cu(II) 吸附效果作為最佳合成之參數及實驗條件指標，並進行等溫吸附模式，吸附動力式，競爭吸附及再生試驗之探討。材料特性部份乃利用穿透式電子顯微

鏡(TEM)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、超導量子干涉磁量儀(SQUID)、界達電位儀(Zeta Potential Analyzer)、熱重分析儀(TGA)、X射線繞射光譜儀(XRD)及元素分析儀(EA)等儀器進行物化鑑定及分析。

## 1.2 研究目的

本研究主要目的是利用嫁接法與共聚法兩種合成方式，將  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性顆粒表面以矽烷偶合劑進行修飾，使其具有氨基官能基團，形成一種具有有機-無機之磁性材料，由於氨基帶有未共用電子對易與  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$  等重金屬形成一穩定之錯合物，因此可作為一選擇性之吸附。研究中除鑑定吸附劑材料之物化特性外，並針對吸附重金屬之行為進行探討。本研究目的如下：

1. 利用嫁接法與共聚法之合成方式，將矽烷偶合劑 AEAPTMS 修飾於  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性顆粒表面，形成磁性混合材料。
2. 找出嫁接法(G-AESM)與共聚法(C-AESM)兩種合成方式最佳添加量。
3. 利用穿透式電子顯微鏡、傅立葉轉換紅外線光譜儀、超導量子干涉磁量儀、界達電位儀、元素分析儀及熱重分析儀對 G-AESM 與 C-AESM 兩種磁性混合材料之物理化學特性鑑定。
4. 探討 C-AESM 對重金屬之等溫吸附模式、吸附動力式、競爭吸附之選擇性及吸脫附之再生率。

## 1.3 實驗流程

本研究首先以共沉澱法及溶膠凝膠法製備  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性載體，再以嫁接法與共聚法進行修飾磁性載體表面，使其具有氨基之官能基團，最後鑑定吸附劑之物化特性，以及探討對單一金屬之等溫吸附模式及動力式、三種重金屬之競爭吸附，並評估吸附/脫附之再生性。實驗流程圖，如圖 1.1 所示。

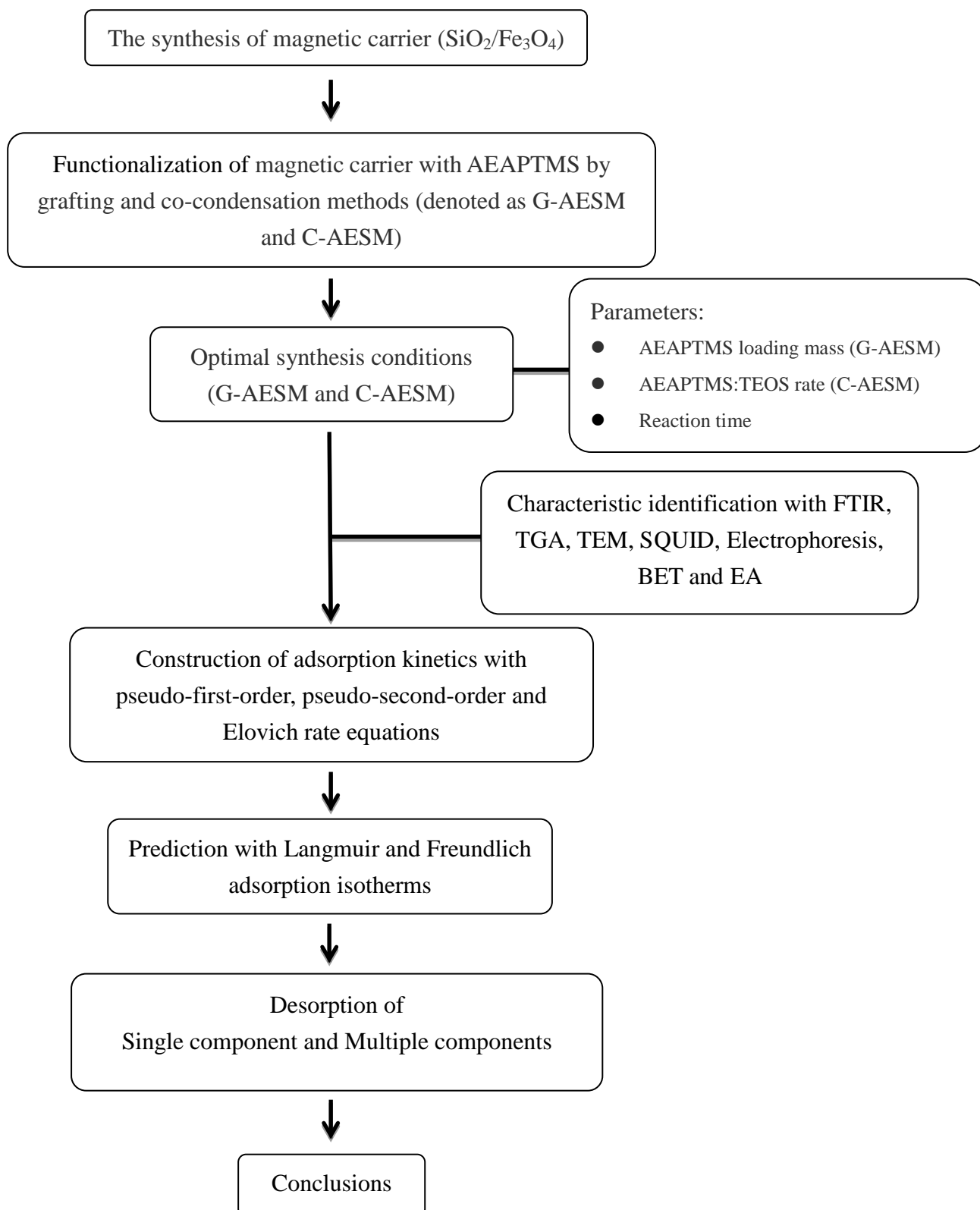


圖 1.1 實驗流程圖

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 重金屬的危害

重金屬之定義為元素中其原子序比鐵(Fe)大，或是比重大於 5 的金屬元素。重金屬的存在對生物具有毒性反應，而這些毒性反應在環境中的流佈已被密切的關注(Förstner et al., 1981)。雖然重金屬為地殼組成之自然元素，但在環境中之途徑則具高蓄積性、傳輸速度緩慢，且其污染物不易分解，因此重金屬對於土壤、空氣及水都具有相當性的危害程度(Faur-Brasquet et al., 2002)。

台灣廢水中的重金屬主要來源為工廠廢水、半導體產業、金屬表面處理產業及電鍍廠等大量含重金屬廢液之排放源，常見的重金屬有砷(As)、鉛(Pb)、鉻(Cr)、鎘(Cd)、鎳(Ni)、汞(Hg)、銅(Cu)、鋅(Zn)。過去幾年重金屬於水中的問題備受關注，因其毒性對於水中生物、人類及環境皆造成影響，且在環境中無法被生物降解，而存在於工業放流水與飲用水中之重金屬，藉由吸收作用進入人體後也無法由體內被排出至體外，因此有可能造成生物累積，所以不管對環境或是人體健康都有其影響程度及傷害(Adewunmi et al., 1996)。主要重金屬廢液之來源及其造成的症狀如表 2.1 所示，國內管制標準值如表 2.2 所示。

表 2.1 重金屬廢液之來源及症狀

重金屬種類	廢水來源	疾病名稱	症狀
銅(Cu)	電鍍、電線工業	銅中毒	消化道、中樞神經傷害
鎘(Cd)	電鍍、塑膠業	痛痛病	肝腎病變、軟骨症及自發性骨折
鎳(Ni)	電鍍、合金業	-	過敏性病變、肝臟損傷
鉛(Pb)	塗料製造、電池	鉛中毒	尿毒症、貧血、心血管疾病
鉻(Cr)	電鍍、鉻鞣皮製革	呼吸道癌	肝、腎及循環系統危害
鋅(Zn)	電鍍、紡織工業	-	-
砷(As)	礦石處理、製革業、染料製造	烏腳病	皮膚癌、肺癌、膀胱癌
汞(Hg)	電鍍、燈業	水俣病	腎臟、中樞神經損傷

(政院環保署，環境詞彙資料庫)

表 2.2 國內八大重金屬汙染管制標準

汙染物項目	第一類	第二類
銅(Cu)	1.0	10
鎘(Cd)	0.005	0.05
鎳(Ni)	0.1	1.0
鉛(Pb)	0.05	0.5
鉻(Cr)	0.05	0.5
鋅(Zn)	5.0	50
砷(As)	0.05	0.5
汞(Hg)	0.002	0.02

(行政院環保署，土壤及地下水汙染法規)(單位，mg/L)

第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水。

第二類：第一類以外之地下水

## 2.2 鎘、鎳、銅之簡介

### 2.2.1 鎘之物理與化學特性

鎘(Cadmium, Cd)原子量為 112.41 g/mol，熔點 321.07°C，沸點 767 °C，比重 8.65，晶體結構為六方晶格，屬銀灰色固體的過渡金屬，安定性高，是地表中自然存在的一種元素。所有土壤和岩石中都含有此元素，包括煤和天然肥礦，通常不以一種金屬態存在於環境中，而是會與其他元素結合，形成氧化鎘、氯化鎘，或硫化鎘。這些化合物的型態為固態，可溶於水中，但是不會從環境中蒸發或散失。圖 2.1 為 Cd(II)在水溶液中 pC-pH 物種之分布圖，式子 2-1~2-5 分別為 Cd(II)之溶解度積與解離常數(胡氏，2005)。

近幾年隨著國內工業、製造業及電子產業的發展，重金屬廢液與廢水如未經適當處理，任意排放將對環境造成極大的破壞，因此含有重金屬廢液和廢水的回收及處理備受重視。鎘常被應用於電鍍原料，在工業上常與銅、鉛等元素製成合金，也可應用於鎳鎘電池、半導體，塑膠製成及顏料等。環境中鎘的汙染來源主要來自工廠燃燒廢棄物、石化燃料或是其他高溫的製程，燃燒會產生氧化鎘的微粒懸浮在空氣中造成鎘煙塵，燃燒後的廢水及廢棄電鍍液也含有鎘，排入河流或

未妥善處理將會影響生態(陳氏, 2000)。1946年, 日本的人們因為食入被鋅礦工廠污染的廢水及含有高量鎘的稻米而爆發鎘米事件。除了穀類及稻米, 食用動物的肝及腎或是某些水產也會因為生物累積作用增加鎘的攝取。

鎘在土壤中較其他金屬離子易移動, 所以容易被植物體所攝取(Thomine et al. 2000), 而進入人體的方式可藉由食物鏈、呼吸作用及少部分皮膚吸收等途徑。舉例來說, 在日本, 居民吃了鎘米後, 鎘便在體內累積, 產生腎小管性蛋白尿、骨軟化及假性骨折等症狀, 稱之為「痛痛病」。在國內, 桃園觀音及蘆竹、彰化花壇等部分農地也因出產鎘米, 陸續遭到廢耕。鎘在人體內的半衰期可長達十年以上, 鎘高毒性半生期約 20 至 30 年, 不易經由代謝排出, 累積於腎臟和肝臟中(Salt et al. 1995)。根據世界衛生組織, 成人一週食物攝取量最高為 0.5 mg, 美國環保署飲用水建議標準為 0.005 ppm。

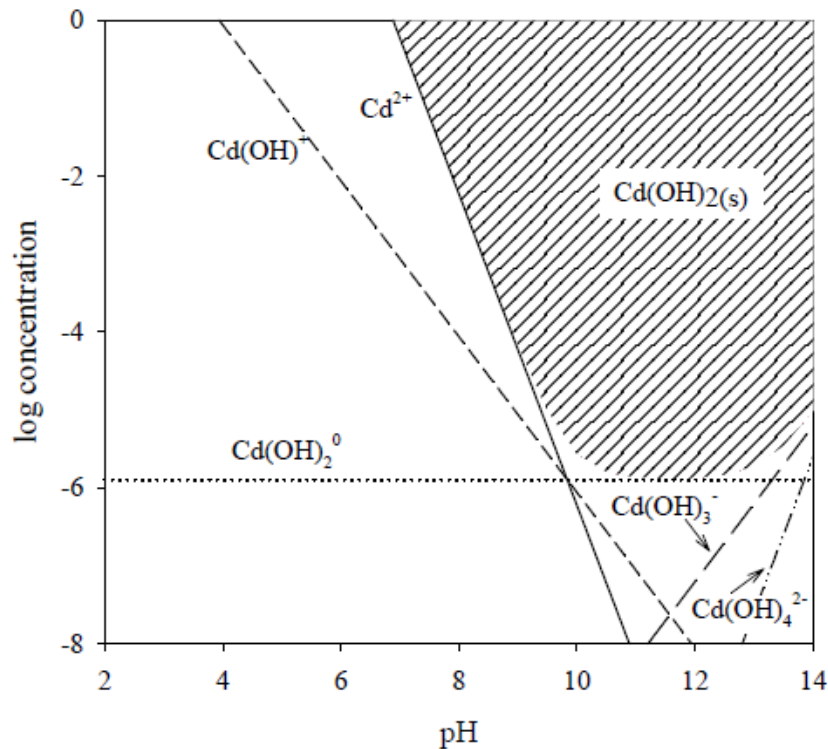
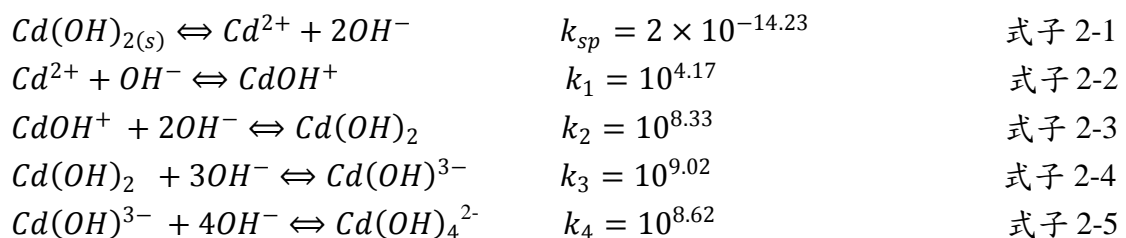


圖 2.1 Cd(II) 在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖(胡氏, 2005)。





## 2.2.2 鎳之物理與化學特性

鎳(Nickel, Ni)原子量為 58.69 g/mol，熔點 1455 °C，沸點 2913 °C，比重 8.9，晶體結構為面心立方晶格，屬銀灰色固體的過渡金屬，有磁性和良好的可塑性。在常溫下穩定不被氧化不與水起反應，具有良好的耐腐蝕性，可溶於稀硝酸，存在價數以二價鎳為主，在生物體內能與許多物質進行螯合或結合。圖 2.2 為 Ni(II) 在水溶液中 pC-pH 物種之分布圖，式子 2-6~2-9 分別為 Ni(II)之溶解度積與解離常數(劉氏，2005)。

純鎳為化學家克朗塔特(Cronstedt)於西元 1751 年首先發現，鎳的用途廣泛，可以作為電鍍、造幣、電器元件、催化劑、磁鐵、電池和焊條等。在陶瓷業及石化業中鎳的用途可為催化劑，製造業為鎳鎘電池。鎳主要用途為合金和不鏽鋼，通常與其他金屬進行合金化（如鐵，銅，鉻），鎳和鐵產生合金鋼（含 0.3-5% 的鎳），不鏽鋼（含有高達 25%-30%的鎳），和鑄鐵合金。鎳銅合金用於造幣（25%的鎳，75%的銅），工業管道（例如管道和閘門）、海洋設備、石油化工設備、熱交換器、冷凝器管、泵、用於焊接的電極、建築裝飾、海水淡化廠及船舶螺旋槳等。鎳鉻合金在許多應用中，需要抵抗高溫，如加熱元件、爐、噴氣發動機零件，以及反應容器（IARC，1990）。

鎳是最常見的致過敏性金屬，約有 20 %左右的人對鎳離子過敏，女性患者高於男性患者，在與人體接觸時，鎳離子可以通過毛孔和皮脂腺滲透到皮膚裡面去，進而引起皮膚過敏發炎，其臨床表現為皮炎和濕疹，一旦出現鎳過敏通常會持續發作。已有充分的證據指出硫酸鎳、氧化鎳對於人類具有致癌作用，而金屬鎳與鎳合金之致癌證據則是不足。動物實驗方面，金屬鎳、一氧化鎳、氫氧化鎳及硫酸鎳晶體之致癌證據充分，合金鎳、鎳鹽等之致癌證據則是有限(EPA, 1999)。

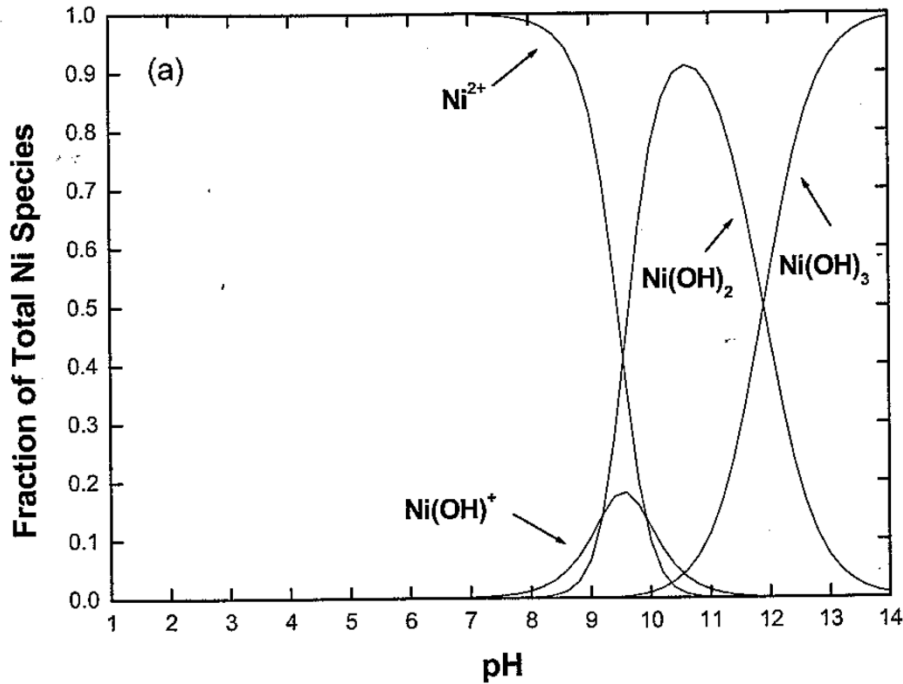
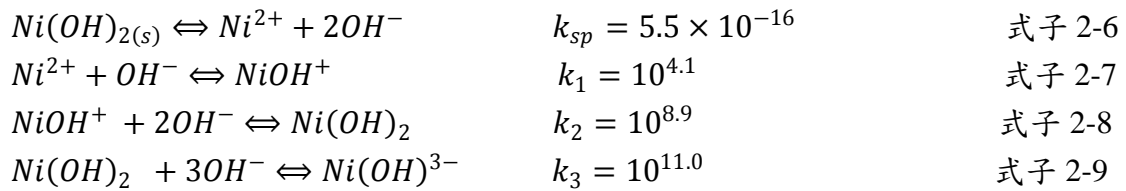


圖 2.2 Ni(II)在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖(劉氏，2006)。



### 2.2.3 銅之物理與化學特性

銅(Copper, Cu)原子量為 63.54 g/mol，熔點 1084.6 °C，沸點 2562 °C，比重 8.96，晶體結構為面心立方晶格，屬紫紅色光澤的金屬，在乾燥空氣中不會起化學變化，但在潮濕空氣中表面會形成氧化銅膜，外觀呈現紫銅色。具延展性、耐蝕性、穩定性強，傳導性和傳熱性僅次於銀且價格較便宜。圖 2.3 為 Cu(II)在水溶液中 pC-pH 物種之分布圖，式子 2-10~2-14 分別為 Cu(II)之溶解度積與解離常數(胡氏，2005)。三種金屬之物理化學特性如表 2.3 所示。

銅金屬廣泛應用於電鍍業、機械製造業、製革業、化工業、農藥等，而這些工業所排放之未經處理的廢水及廢液，因含有高濃度之銅離子，其為主要汙染來源。在工業上之用途為製造銅線、合金等，而硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)為相當有效的殺菌劑及除藻劑，常被應用於農作物之生產及水質淨化上，使銅得以進入土壤及農地排水，更進一步進入人體中。在銅礦及電鍍工廠附近也會產生銅汙染，例如，

民國 75 年二仁溪河口所發生的綠牡蠣事件，由於二仁溪上游電鍍業者隨意將含有重金屬之電鍍廢液排放至溪流，造成水產之銅汙染。

銅為動植物生長所需之微量金屬。對人體而言，銅具有重要的生化功能，像是協助製造血液、電子傳遞、生物轉化作用等。缺銅會引起貧血，毛髮生長異常，骨和動脈異常，但若過多，則會引起肝硬化、腹瀉、嘔吐、運動障礙和知覺神經障礙。而正常人體內含銅 100-200 mg，約 50%-70% 存在肌肉及骨骼，20% 存在肝臟，5%-10% 分佈於血液。成人每日銅上限攝取量 (Tolerable Upper Intake Level, UL) 是 10 mg。自然界的銅化合物以一價或二價狀態存在。一價銅多存在於礦物中，有氧化亞銅和硫化亞銅形式。環境中的銅主要以二價銅離子存在，二價銅可和無機配位體  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  形成鍵結。

表 2.3 金屬之物理與化學特性

	鎘(Cd)	鎳(Ni)	銅(Cu)
全名	Cadmium	Nickel	Copper
原子量	112.41 g/mol	58.69 g/mol	63.54 g/mol
離子半徑	0.97 Å	0.70 Å	0.72 Å
水合半徑	3.41 Å	2.92 Å	3.25 Å
價電子排布	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
熔點	321.07 °C	1455 °C	1084.6 °C
沸點	767 °C	2913 °C	2562 °C
比重	8.65	8.9	8.96
特性	銀白色金屬固體	銀灰色固體	黃綠色粉末
氣味	無	無	特殊氰酸氣味
溶解度	不溶水，溶於酸及硝酸銨溶液	不溶水	溶於水

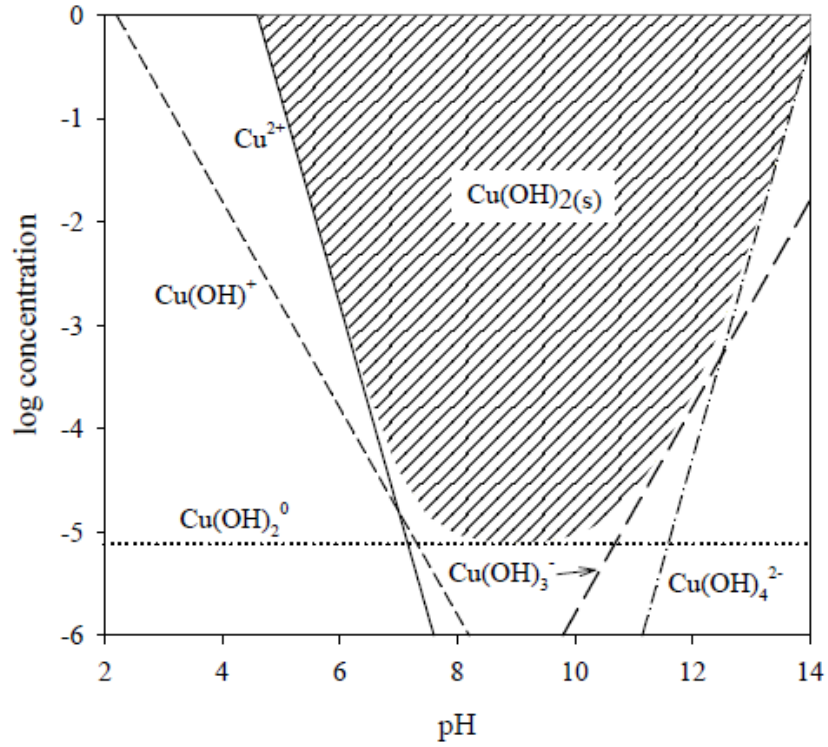
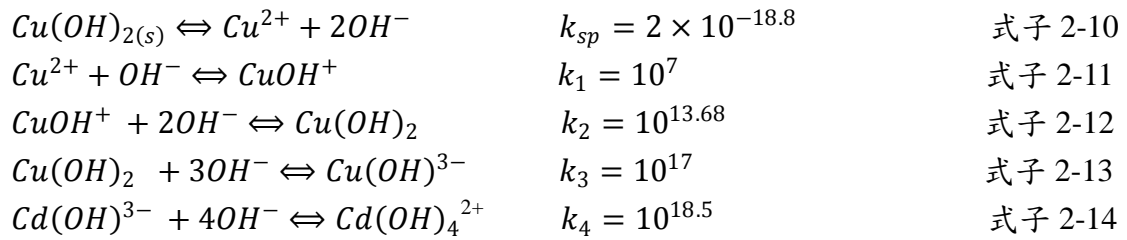


圖 2.3 Cu(II)在 25°C 水溶液中 pC-pH 物種之分布圖(胡氏，2005)。



## 2.3 有機矽烷偶合劑之簡介

溶膠(Sol)是指微小的膠體粒子均勻地分散於溶液中，其粒徑大小約在 1~100 nm 左右。膠體粒子間因凡德瓦爾力與電荷之靜電排斥力相互影響下，而以布朗擴散運動(Brownian diffusion)方式使粒子均勻地分散於溶液，由於粒子之粒徑甚小，故可忽略其重力影響(Brinker and Scherer, 1990)。凝膠(Gel)為膠體粒子間經水解(Hydrolysis)與聚縮合(Condensation)所呈現一交聯結構物。溶膠-凝膠法為一化學合成過程，最初用在低溫或溫和條件下合成無機材料，目前廣泛的應用在玻璃、陶瓷、薄膜、纖維與複合材料等方面(徐氏，2004)。

### 2.3.1 有機矽烷偶合劑之種類

矽烷偶合劑的化學通式為  $R'SiX_3$ ，其中 X 為接合在矽原子上的水解基，如甲氧基(Methoxy,  $-OCH_3$ )與乙氧基(Ethoxy,  $-OC_2H_5$ )等；R' 為有機官能基團，常見的官能基團為胺基、硫氫基或其他基團等。表 2.4 為常見之官能基團應用於產業上。表 2.5 與圖 2.3 為常見的矽烷偶合劑之種類與化學結構。

表 2.4 為常見之官能基團應用於產業上

種類	應用領域	性質
乙烯基 (Vinyl)	塑膠業	具有雙鍵性質，可增加其耐溫性、收縮性、耐磨性和抗衝擊性。
環氧官能基 (Epoxy)	樹脂、塗料	提高與樹脂的相容性、增加與基材的結合 力、與封裝物的電氣性。
甲基丙烯酸機 (Methacryloxy)	不飽和聚酯複合材料 (UP)	提高複合材料機械性、電氣性、透光性與濕 態性。
胺基 (Amino)	紡織、鑄造、研磨器具材 料	製成氨基改性矽油，使紡織品更柔軟、透氣 與防水。延長樹脂的穩定性及儲存性。
硫醇官能基 (Merapto)	高分子材料、金屬表面	提高製品的物理機械性及耐磨性。作為金屬 防鏽劑，改善表面耐腐性、抗氧化性及粘接 性。

表 2.5 為常見的矽烷偶合劑之種類(Wang and Bierwagen, 2009)

Abbreviation	Chemical name	Functional group
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	
TMOS	Tetramethyl orthosilicate	
MTES	Methyl triethoxysilane	Methyl-
MTMS	Methyl trimethoxysilane	Methyl-
VTMS	Vinyl trimethoxysilane	Vinyl-
PTMS	Phenyl trimethoxysilane	Phenyl-
PHS	Diethylphosphonatoethyl-triethoxysilane	Phosphonato-
APS	3-Aminopropyl trimethoxysilane	Amino-
AEAPS	3-(2-Aminoethyl)aminopropyl trimethoxysilane	Amino-
GPTMS	3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane	Glycido-
MAPTS	$\gamma$ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane	Methacryloxy-
MPTMS	$\gamma$ -Mercaptopropyl trimethoxysilane	Mercapto-
BTSTS	Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]tetrasulfide	Sulfide-

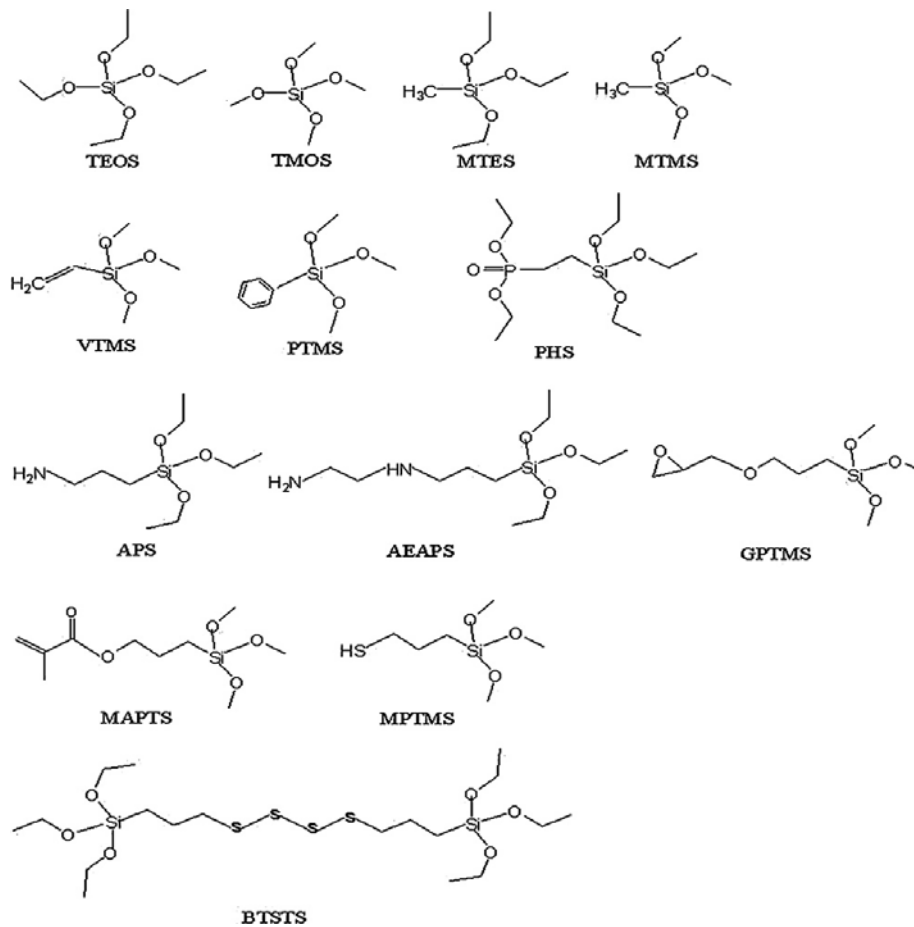
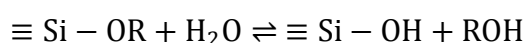


圖 2.4 常見矽烷偶合劑之種類與化學結構(Wang and Bierwagen, 2009)

### 2.3.2 有機矽烷偶合劑之反應機制

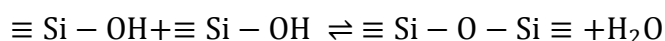
在溶膠凝膠法中最常見的矽烷醇氧化合物(Silicon alkoxide)之前驅物(Precursors)為 TEOS(tetrahydroxysilane)。前驅物(TEOS)可同時經由水解(Hydrolysis)與縮合(Condensation)兩個反應所形成。圖 2.4 則顯示矽烷偶合劑在不同狀態下之水解與縮合情形(Wang and Bierwagen, 2009)。其反應機制如下(Øye et al., 2006):

(1) 水解反應:

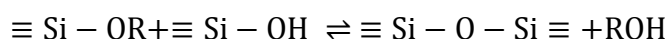


(2) 縮合反應:

(a) 水縮合:



(b) 矽烷醇基縮合:



影響水解與縮合反應的因子，主要為 pH 值、前驅物濃度及水的比例等。分別如下說明:

(1) pH 值

反應物先溶於溶劑中，在經由催化劑作用進行水解與縮合反應，而催化劑一般可分為酸催化(acid catalyst)與鹼催化(base catalyst)兩種，其反應途徑如圖 2.5 與圖 2.6。

(a) 酸催化(acid catalyst)

以酸為催化劑時，因溶液中含有較多的氫離子與烷氧基質子化，造成矽原子電子密度下降吸引電子，形成親電性的取代反應。而在酸性條件下，水解速度較縮合速度快，易形成直鏈狀、低交聯性的網狀結構。

(b) 鹼催化(base catalyst)

以鹼為催化劑時，在水解過程溶液中含有較多氫氧根離子，因鍵結的強弱，使烷氧基被氫氧基取代，形成親和性的取代反應。而在鹼性條件下，縮合速度較水解速度快，易形成枝鏈狀、高交聯性的網狀結構(Brinker and Scherer, 1990;Corriu and Leclercq, 1996)。

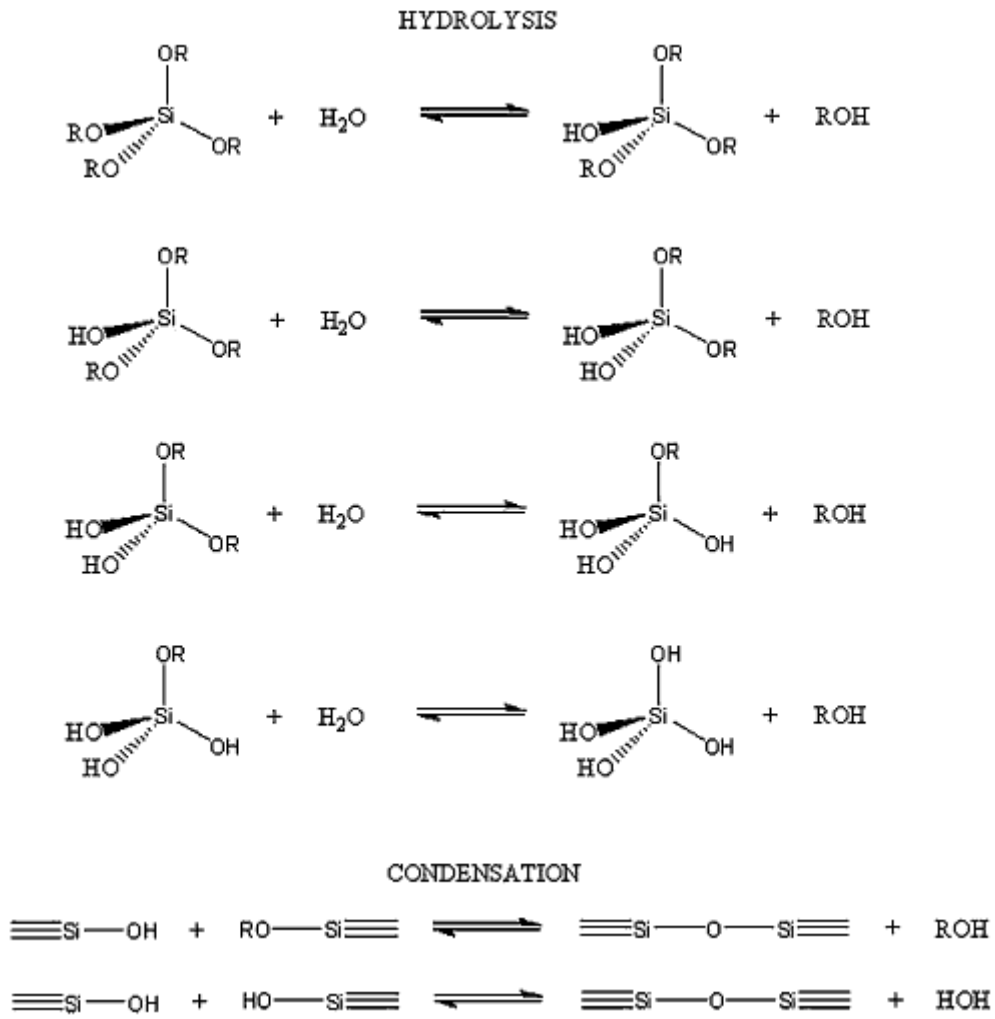


圖 2.5 矽烷偶合劑在不同狀態下之水解與縮合情形(Wang and Bierwagen, 2009)



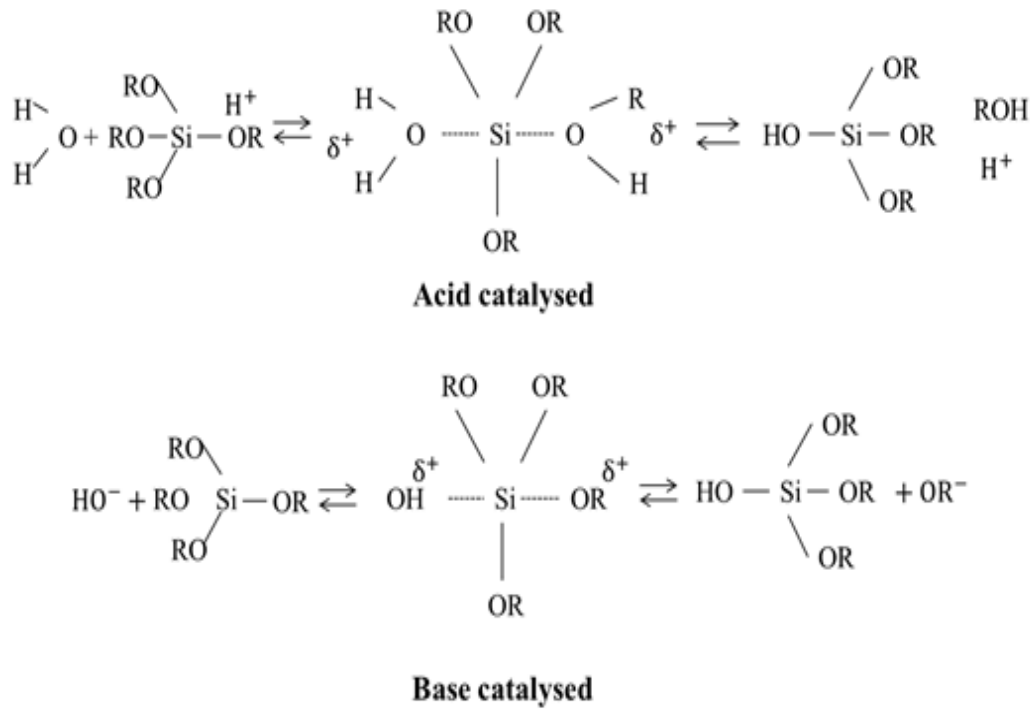


圖 2.6 酸、鹼催化下矽烷偶合劑的水解反應(Brinker and Scherer, 1990)

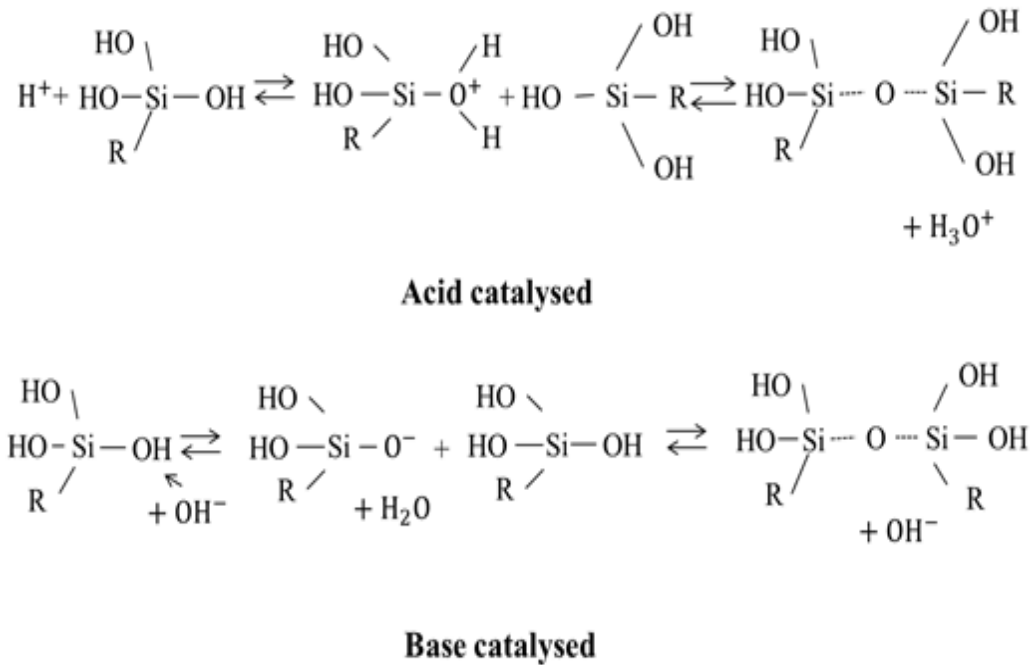


圖 2.7 酸、鹼催化下矽烷偶合劑的縮合反應(Wright and Sommerdijk, 2002)

## (2) 前驅物濃度

實驗所使用之前驅物(TEOS)的添加比例對系統有相當性的影響，當 TEOS 添加濃度過少時水與 TEOS 無法完全進行反應，而 TEOS 添加濃度過多則會使反應速率降低，顆粒停留時間及碰撞機會增加，促使顆粒形成較大之粒徑且大小較不一致。

## (3) 水的比例

水量的多寡對 TEOS 於溶膠凝膠法中有相當性的影響，可以利用  $r(\text{H}_2\text{O}/\text{Silane mole ratio})$  來判斷。當  $r \leq 2$  時，由於含水量較低導致矽烷偶合劑無法完全水解，其排列情形多為線性鏈，較少網狀架橋的結構產生，因此較易有殘餘未水解完全的烷氧基存在將影響凝膠過程的排列。當  $r = 4$  以上時，水量足夠得以使矽烷偶合劑進行水解產生分子鏈反應，使鏈與鏈間交疊進而產生凝膠作用。 $r = 25$  以上時屬於高含水量，雖然有助於矽烷偶合劑完全水解，但過多的水量則不利於縮合反應，使凝膠不易形成且時間也較久。

使用矽烷偶合劑對  $\text{SiO}_2$  表面進行改質的方法有兩種，可以利用嫁接法(grafting)或共聚法(co-condensation)對材料表面進行修飾(E. Da'na, A. Sayari, 2011)。

### (1) 嫁接法(grafting)

根據文獻，該方法為使材料表面含有有機矽烷醇基，將有機溶劑甲苯與有機矽烷偶合劑在氮氣條件下加熱回流進行偶聯反應形成共價鍵結，再將材料進行鍛燒可使表面矽烷醇基結構更加穩定，也可將醇縮合未反應完全之多餘的矽烷醇基去除(Zhang et al. 2000)，而基於對環境上的危害及使用上的便利性，因此嘗試利用乙醇和水代替甲苯，首先矽烷偶合劑先行水解反應後脫去水分子，即水縮合形成  $\text{Si-O-Si}$  之共價鍵結。此方法為最普遍所使用之改質方法又稱為後合成修飾(post-synthesis modification)，其優點為材料本身之結構較穩定且較好。矽烷偶

合劑種類眾多，可依不同的目的選擇具有低活性或高活性官能基之矽偶合劑進行表面功能化。具低活性惰性烷基鏈 (alkyl chains) 或苯基 (phenyl groups) 之矽偶合劑，通常可被使用來進行惰性表面修飾，增加表面的疏水性。

## (2) 共聚法(co-condensation)

利用溶膠凝膠法將 TEOS 與有機矽烷醇基進行反應，該步驟可同時在材料表面披覆  $\text{SiO}_2$  時進行，合成反應後再以鍛燒法或溶劑萃取法將多餘的界面活性劑移除，又稱之為 one-pot synthesis。此方法之優點為使用步驟較簡單只需單一步驟即可，而在製備上必須避免前驅物相分離以達到官能基均勻分佈於混合材料上，此外亦需避免 Si-C 鍵結在溶膠-凝膠程序中受到破壞。為了維護材料之穩定性，共聚法中前驅物 TEOS 與有機矽烷其合成條件依選用的程序不同有所改變，而反應速率會受前驅物中所含的溶劑分子大小影響。

## 2.4 吸附總論

### 2.4.1 吸附理論

吸附是指一相中的離子或分子在另一相表面上產生凝聚或濃縮的現象。吸附是將物質收集於固體表面，而吸收則是將被吸附質滲入固體內，此兩種作用經常同時發生。在系統中，表面具有吸附作用之物質稱為吸附劑(adsorbent)，而被吸附之物質則稱為吸附質(adsorbed)，存在於兩者間之介面稱為吸附相(adsorbed phase)。吸附劑表面具有活性位置，當活性位置完全被佔據時，即達平衡。吸附現象可依鍵結方式及作用力分為物理性、化學性及交換性吸附三類。其特性敘述如下：

#### 1. 物理吸附

物理性吸附之作用力來自分子間微弱的凡得瓦爾力(van der waals force)以及當原子或分子上之電子連續波動時所產生的瞬間偶極矩(dipole moment)。吸附劑不會直接與吸附質產生鍵結，但會與帶有異性電荷的離子或極性分子表面達到電

位平衡，此吸附因不具有選擇性，又稱為非特定吸附(nonspecific adsorption)。被吸附的分子並非固定在吸附劑表面上，當吸附劑周圍的濃度降低時便會產生脫附之現象，因此物理性吸附為一種多層吸附、非固定、快速且可逆的反應。

## 2. 化學吸附

化學吸附為吸附劑表面與吸附質間，因靜電力產生分子軌域的重疊而形成化學鍵結(chemical bonds)，且兩者在電性與化性上均會改變的吸附過程。吸附質藉由錯合反應與吸附劑表面的官能基形成共價鍵，具選擇性又稱為特定吸附(specific adsorption)。通常化學吸附為單層吸附，且不具可逆性。表 2.6 為物理吸附與化學吸附之差異性。

表 2.6 物理吸附與化學吸附之差異性

	化學吸附	物理吸附
吸附熱	20-100 kcal mol <sup>-1</sup>	≤10 kcal mol <sup>-1</sup>
活化能	通常很小	零
發生時溫度	與活化能有關	依沸點而定
吸附層數	單層(monolayer)	多層(multilayer)
吸附速率	緩慢	快速
可逆性	不可逆活性反應	非活性可逆反應
選擇性	無	有

## 3. 交換性吸附

物理吸附之凡得瓦爾力，除了倫敦擴散力(London dispersion force)之外，還有另一個作用力即為靜電吸引力。此種作用力比倫敦擴散力還較具有專一性，尤其在偶極分子與離子固體物之間更是明顯，其靜電吸引力大小與固體表面之電場強度與分子被極化的程度有關。

### 2.4.2 影響吸附效率之因素

影響吸附反應速率的因素包括吸附劑特性、吸附質的特性以及環境因子等。其中吸附劑特性包含比表面積、孔隙大小分佈、粒徑大小以及表面官能基等。比表面積的大小決定吸附容量的多寡，孔隙的大小與分佈則影響吸附容量與吸附速率，粒徑大小則影響吸附速率，而表面官能基則影響吸附劑表面與吸附質間的化學親和力。吸附質的特性包含吸附質的分子大小、濃度與溶解度，均會影響被吸

附的行為。在環境因子上包含反應溫度、pH 與離子強度等。由於吸附過程多為放熱反應，故在溫度較低情況時，吸附量會增加；當吸附過程為吸熱反應時，溫度提升，吸附量則增加。而 pH 值會影響電離程度，當 pH 值降低時，會增加溶液中的氫離子濃度，造成金屬離子和氫離子間的競爭，因此降低吸附效率。當離子強度增加時，吸附劑與吸附質間的靜電吸引力減少，因而降低吸附效率。

### 2.4.3 等溫吸附模式

等溫吸附模式(adsorption isotherm)為在恆溫狀況下時，固液相之間維持一動態平衡。而吸附模式最早由 Freundlich 在 1907 年提出的等溫吸附經驗式；在 1918 年 Langmuir 提出單分子層(unimolecular layer)的吸附理論；在 1939 年 Brunauer、Emmett 與 Teller 由 Langmuir 假設與理論導出多分子層吸附模式，又稱之 BET 吸附方程式。以下針對前兩種等溫吸附模式說明：

#### 1. Langmuir isotherm

1918 年 Langmuir 所提出的吸附理論公式，其假設要點如下：

- a. 吸附劑表面具有固定數量之吸附位置，而每個吸附位置只能吸附一個吸附分子。
- b. 每個吸附位置對吸附質具有相同的親和力。
- c. 已被吸附的分子不會影響到其他吸附位置之吸附行為。
- d. 固體表面之最大吸附量為單層吸附量。

以 Langmuir isotherm 描述固液相之間的吸附現象，其公式如下：

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-15)$$

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$ ：液相吸附平衡濃度( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_L$ ：單層飽和最大吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$ ：Langmuir 之常數( $\text{L mg}^{-1}$ )

將式子(2-15)依線性化方式，又可得公式(2-16)與公式(2-17)：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_L} \quad (2-16)$$

將 $(1/C_e)$ 及 $(1/q_e)$ 以 X 及 Y 做圖，便可由截距 $[1/q_L]$ 與斜率 $[(1/(q_L K_L))]$ ，計算出  $q_L$  與  $K_L$  值。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L} \quad (2-17)$$

將 $(C_e)$ 及 $(C_e/q_e)$ 以 X 對 Y 做圖，便可由截距 $[1/(q_L K_L)]$ 與斜率 $[1/q_L]$ ，計算出  $q_L$  與  $K_L$  值。

## 2. Freundlich isotherm

Freundlich 等溫吸附式常描述非均質系統吸附程序，假設吸附劑表面具有各種不同吸附位置，其所需的吸附能量不同，其公式如下：

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2-18)$$

$q_e$ ：固相平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$ ：液相平衡濃度( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_F$ ：Freundlich 之常數( $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^{n_F}$ )

$n_f$ ：異質性(heterogeneity factor)

將式子(2-18)兩邊取對數後，可得式子如下：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (2-19)$$

以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  做圖，再經由迴歸直線之斜率和截距求出  $n_f$  與  $K_F$  值。其中  $n_F$  值愈高代表吸附位置愈多，當  $n_F > 1$ ，則表示有利於吸附(Favorable adsorption)； $n_F < 1$ ，則表示不利於吸附(Unfavorable adsorption)； $n_F = 1$ ，則呈線性關係(Linear adsorption)。但是此方程式不適合描述高濃度的吸附，因為隨著  $C_e$  增加， $q_e$  也會無限制的增加，與實際上的吸附行為不符合，且此方程式易受到濃度範圍的限制。

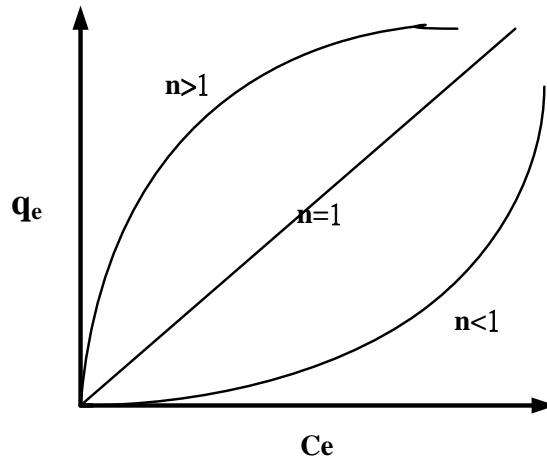


圖 2.8 Freundlich isotherm 等溫吸附圖

#### 2.4.4 吸附動力理論

在吸附過程中，當溶質在吸附固體上時，其脫附及吸附速率相當，即溶質被吸附量維持一定值，稱之平衡吸附(equilibrium adsorption)。接近吸附平衡的速率即稱為吸附動力(kinetic adsorption)，也是吸附動力學所探討的範圍。吸附速率通常會視吸附劑與吸附質的性質而受質量傳送的限制。在描述吸附動力式時，以五項基本作為假設，如下：

1. 在吸附過程中通常處於等溫的狀態下，且必須為一可逆之反應程序。
2. 以擴散作用作為吸附劑內部質量傳送的機制。
3. 吸附質附著於吸附劑外表面的速率遠大於擴散速率。
4. 吸附劑較屬於圓形的顆粒，且具有等向性(isotropic)。
5. 接近吸附劑表面的主溶液為完全混合的。

常見的吸附動力模式中，以假一階(pseudo-first-order)、假二階(pseudo-second-order)吸附動力式及 Elovich rate equation 分別敘述如下：

1. 假一階吸附動力式 (pseudo-first -order equation)其方程式如下 (Lagergren, 1898)：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-20)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附的吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$ ：固相吸附平衡的吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$ ：假一階方程式之速率常數( $\text{min}^{-1}$ )

將式子(2-20)積分後如下可得式子(2-21)：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2-21)$$

再利用  $\ln(q_e - q_t)$  對  $t$  做圖，可獲得斜率和截距可求出  $k_1$  值與理論飽和吸附量  $q_e$  值。

2. 假二階吸附動力式 (pseudo-second-order equation) 其方程式如下 (Ho and Mckay, 1998)：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (2-22)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附的吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$ ：固相吸附平衡的吸附量 ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_2$ ：假二階方程式之速率常數( $\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

將式子(2-22)積分後如下可得式子(2-23)：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2-23)$$

再利用  $t/q_t$  對  $t$  做圖，並可獲得斜率( $1/q_e$ )與截距( $1/k_2 q_e^2$ )即可分別求出  $k_2$  值與理論飽和吸附量  $q_e$  值。

3. Elovich rate equation 其方程式如下：

Elovich 速率方程式最初是用以描述固體表面用以吸附化學氣體之動力學。1955 年 Parravano 和 Boudart 描述利用 Elovich 其獨特的反應機制如表面擴散與觸媒表面之活化與去活化之作用。近幾年來其理論研究在水溶液系統中的吸脫附現象，但用其方程式模擬時在較短之反應時間內之數據必須較為精確。

$$\frac{dq_t}{dt} = a_E \exp(-b_E q_t) \quad (2-24)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附的吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )



$a_E$  : Elovich rate equation 之參數( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$b_E$  : Elovich rate equation 之參數( $\text{g mg}^{-1}$ )

將式子(2-24)積分並線性化後可得式子(2-25) 如下：

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t + t_0) \quad (2-25)$$

當  $a_E b_E t \gg 1$  時，則式子(2-25)可簡化為

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t) \quad (2-26)$$

利用  $q_t$  對  $\ln(t)$  做圖求得的迴歸直線之斜率與截距即可算出  $a_E$  與  $b_E$  值。其中  $a_E$  值與吸附速率有關，當溶液之初始濃度提高時，則吸附速率增加，相同的  $a_E$  值也會增加。而  $b_E$  值則是與表面可提供吸附之位置有關，當表面可利用的吸附位置隨著溶液的初始濃度增加而減少時，則  $b_E$  值會降低。

選擇利用整體性吸附動力式來描述吸附行為時，首先以線性化相關係數 (correlation coefficient,  $r^2$ ) 判定，若相對係數高時，則必須再以決斷係數 (determination coefficients,  $R^2$ ) 計算實驗吸附量與理論吸附量之差異性以判別其適用性(李氏，2007)，其  $R^2$  值計算如下：

$$R^2 = 1 - \left[ \frac{\sum (y_e - y_c)^2}{\sum (y_e - y_m)^2} \right] \quad (2-27)$$

$Y_e$  : 實驗之吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Y_c$  : 模式理論吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Y_m$  : 實驗之吸附量平均值( $\text{mg g}^{-1}$ )

### 第三章 實驗材料與設備

#### 3.1 實驗藥品

1. 氯化鐵：(Iron(III) Chloride Hexahydrate,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
2. 氯化亞鐵：(Iron(II) Chloride Tetrahydrate,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
3. 四乙基氧矽：(Tetraethyl Orthosilicate,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , TEOS)  
99%, reagent grade, Fluka, Buchs SG, Switzerland
4. 氨水：(Ammonia Hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
5. 異丙醇：(Isopropyl Alcohol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
6. 無水乙醇：(Ethyl Alcohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )  
99.5%, reagent grade, Shimakyu's Pure Chemicals, Osaka, Japan
7. 硝酸銅：(Copper(II) nitrate pentahemihydrate,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Riedel-de Haën, Origin Germany
8. 銅離子顯色劑 (Copper Reagent)  
Hach, Düsseldorf, Germany
9. N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷：  
(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilane,  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$ , AEAPTMS)  
97%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
10. 草酸：(Oxalic acid dehydrate,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Riedel-de Haën, Origin Germany
11. 硝酸鎳：(Nickel(II) nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
12. 硝酸鎘：(Cadmium nitrate, tetrahydrate,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany.
13. 溴化鉀：(Kalium bromid,  $\text{HBr}$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany.

14. 乙二胺四乙酸二鈉:

(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt,  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ , EDTA)  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany.

## 3.2 實驗儀器設備

### 3.2.1 材料合成之設備

1. 往復式震盪恆溫水槽：  
型號：Reciprocal Shaking Baths SB-302  
廠商：達灣生化科技股份有限公司 (Genmedika Biotechnology Corp.)
2. 杯瓶試驗機：  
型號：JT-6S  
廠商：Macro Fortunate Co., LTD.
3. 紫外光可見光分光光度計：  
型號：PDA S-3150D SYSTEM  
廠商：Scinco Co., LTD.
4. 電動攪拌器：  
型號：DOS60  
廠商：宏惇有限公司
5. 數字型電磁加熱攪拌器：  
型號：731  
廠商：新光精機工業股份有限公司 (Shin Kwang Co., LTD.)
6. 蠕動幫浦：  
型號：7518-00, SN;H05000947  
廠商：Master Flex.
7. 氮氣鋼瓶：  
純度：99.99%  
廠商：大統氧氣行
8. 酸鹼/ORP 控制器(pH/ORP controller)：  
型號：PC-310  
廠商：上泰儀器股份有限公司 (Suntex Instruments Co., LTD.)
9. 針筒過濾器：  
型號：GET00076  
材質：PVDF 0.22 $\mu$ m, 0.45 $\mu$ m

10. 導電度計：

型號：Conductivity Meter SC-120

廠商：上泰儀器股份有限公司 (Suntex Instruments Co., LTD.)

11. 離子層析儀：

型號：883 Basic IC Plus

廠商：Metrohm.

### 3.2.2 鑑定設備

1. 穿透式電子顯微鏡：(Transmission Electron Microscope, TEM)

型號：JEM-2100F, JEOL, Tokyo, Japan.

2. 超導量子干涉儀：(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)

型號：MPMS-XL SQUID, Quantum Design, San Diego, USA.

3. 傅立葉轉換紅外線光譜儀：(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

型號：FT/IR-460 Plus, Jasco, Tokyo, Japan.

4. 熱重量分析儀：(Thermogravimetric analyzer, TGA)

型號：TG/DTA 6200, SIINT, Japan

5. 界面電位分析儀：(Zeta potential)

型號：Delsa Nano C, Beckman Coulter Ireland Inc.

6. 元素分析儀：(Elemental Analyzer, EA)

型號：Elementar vario EL III, Germany

7. 氮氣吸附分析儀：(N<sub>2</sub>, Adsorption/Desorption, BET)

型號：Coulter, SA3100, USA.

8. X 射線繞射光譜儀：(X-Ray Diffraction, XRD)

型號：XRD-4600, BRUKER AXS. D8 Discover, Taiwan

### 3.3 磁性混合材料之合成步驟

#### 3.3.1 磁性載體(SM, SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)之製備

1. 將氮氣導入含有 1500 mL 之去離子水中，約一分鐘後，移除氮氣管線，將此溶液密封備用。
2. 另取 400 mL 之去離子水置入錐形反應器中，持續導入氮氣並升溫至 70°C。
3. 秤取適量之 FeCl<sub>2</sub> 及 FeCl<sub>3</sub> 溶於 100 mL 去離子中，攪拌均勻使其形成混合液。將此混合液加入步驟 (2) 之錐形反應器中並均勻攪拌，轉速為 500 rpm。
4. 當溫度升至 85°C 時，加入適量之氨水，並將溫度控制在 85°C 下持續攪拌三分鐘，待攪拌結束後將強力磁鐵置於反應器下，進行固液分離。
5. 待上澄液移除後，使用步驟 (1) 之去離子水進行清洗，並在清洗過程中將磁性核心置換至反應槽中。
6. 將適量之去離子水、氨水及異丙醇定量至 2000 mL，使其形成混合溶液。再將該混合溶液倒入含有磁性核心之反應槽中並確實密封。
7. 該反應槽以超音波震盪 30 min，結束後置於 40°C 及轉速 500 rpm 下進行恆溫攪拌，使用蠕動幫浦將流速設定為 2 mL/min，並將 TEOS 緩緩滴入反應槽中，保持控溫並攪拌 5 小時。
8. 反應結束後使用強力磁鐵進行固液分離，分離後以紅外線進行乾燥至隔夜。
9. 乾燥後之粉末置入高溫爐中，以曝氮氣之條件下進行升溫程序鍛燒，鍛燒後之粉末即為磁性載體(SM, SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。

### 3.3.2 磁性混合材料(G-AESM)之製備步驟 - 嫁接法(grafting)

1. 取適量之磁性載體(SM,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )置入三角椎形瓶中，依序加入適量之無水乙醇、去離子水及氨水。
2. 並將定量之 AEAPTMS 分四次添加至三角錐型瓶中，每次間隔時間為 20 分鐘。
3. 以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行震盪，反應時間分別為 6、12、24 和 36 小時。
4. 反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗溶液至導電度為 2~3  $\mu\text{s}/\text{cm}$  間。
5. 清洗後之顆粒，置入 40°C 之烘箱中隔夜乾燥，即為 G-AESM。

### 3.3.3 磁性混合材料(C-AESM)之製備步驟-共聚法(co-condensation)

1. 將適量之磁性載體(SM,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )置入三角椎形瓶中，依序加入適量之去離子水、氨水及異丙醇。
2. 並將定量之 AEAPTMS 與 TEOS 添加至三角錐型瓶中。
3. 以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行震盪，反應時間分別為 6、12、24 和 36 小時。
4. 反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗溶液至導電度為 2~3  $\mu\text{s}/\text{cm}$  間。
5. 清洗後之顆粒，置入 40°C 之烘箱中隔夜乾燥，即為 C-AESM。

### 3.4 Cu(II)儲備溶液與檢量線之配製

#### 3.4.1 Cu(II)儲備溶液之配製

1. 秤取 0.366 g 之  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  加入去離子水定量至 1000mL，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 100 mg/L 之 Cu(II) 儲備溶液。
2. 取 50 mL 之 Cu(II)儲備溶液，加入去離子水定量至 1000 mL，即為 5 mg/L 之 Cu(II)溶液。

#### 3.4.2 Cu(II)檢量線之配製

1. 秤取 0.1576 g 之  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  定量至 1000 mL，再將血清瓶放入超音波震盪機中進行除氣步驟，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 1.25 mM 之草酸流洗液。
2. 配製五個不同濃度的 Cu(II)標準品，其濃度分別為 2、4、6、8 和 10 mg/L。
3. 各取 10 mL 不同濃度之 Cu(II)標準品，依序將不同濃度之 Cu(II)標準品，由低濃度至高濃度以離子層析儀進行分析。
4. 分析完後記錄各濃度下之吸光值，並繪圖製成檢量線圖表，其相關係數 (correlation coefficient,  $r^2$ ) 須達到 0.995 以上。分析條件如表 3.1 所示。

表 3.1. Cu(II) 之離子層析儀分析條件

Compound	Retention time, min	Range of concentration, mg/L	Standard calibration curve	Correlation coefficient, $r^2$
Cu(II)	1.37	0.1-0.8	$y = 0.1861x + 0.0166$	0.9991
Cu(II)	1.49	2-10	$y = 0.2586x + 0.0431$	0.9997



### 3.4.3 Cu(II)吸附實驗

1. 配製 2 L 之 Cu(II) 溶液置於燒杯中，將精秤之 2.0 g C-AESM 加入燒杯中，利用瓶杯試驗機轉速設定為 150 rpm 開始進行吸附實驗。
2. 吸附反應時間為 24 小時，採樣時間分別為 0、0.25、0.5、0.75、1、2、4、8、12、16 及 24 小時，採樣之總體積以不超過反應溶液的 5% 為原則，且採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
3. 過濾後之樣品溶液，以離子層析儀進行分析。實驗條件如表 3.2 所示。
4. 於實驗開始前與實驗結束後記錄吸附反應前後之 pH 值變化。

表 3.2 Cu(II) 吸附實驗條件

<b>Experimental conditions</b>	
<b>Initial concentration (<math>C_0</math>) of Cu(II), mg/L</b>	2, 3, 5, 10, 15, 20
<b>Total volume of solution (<math>V_L</math>), L</b>	2.0
<b>Dose of Adsorbent dosage, g/L</b>	1.0
<b>Rotation speed (<math>N_r</math>), rpm</b>	150
<b>Temperature, <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	Room temperature (about 20-25 $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.5 Ni(II)儲備溶液與檢量線之配製

#### 3.5.1 Ni(II)儲備溶液之配製

1. 秤取 0.4955 g 之  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入去離子水定量至 1000mL，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 100 mg/L 之 Ni(II) 儲備溶液。
2. 取 50 mL 之 Ni(II)儲備溶液，加入去離子水定量至 1000 mL，即為 5 mg/L 之 Ni(II)溶液。

#### 3.5.2 Ni(II)檢量線之配製

1. 秤取 0.3152 g 之  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  定量至 1000 mL，再將血清瓶放入超音波震盪機中進行除氣步驟，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 2.5 mM 之草酸流洗液。
2. 配置五個不同濃度的 Ni(II)標準品，其濃度分別為 10、15、20、25 及 30 mg/L。
3. 各取 10 mL 不同濃度之 Ni(II)標準品，依序將不同濃度之 Ni(II)標準品，由低濃度至高濃度以離子層析儀進行分析。
4. 分析完後記錄各濃度數值，並繪圖製成檢量線圖表，其相關係數(correlation coefficient,  $r^2$ )須達到 0.995 以上。分析條件如表 3.3 所示。

表 3.3 Ni(II)之離子層析儀分析條件

Compound	Retention time, min	Range of concentration, mg/L	Standard calibration curve	Correlation coefficient, $r^2$
Ni(II)	2.41	2-10	$y = 0.4627x + 0.0494$	0.9990
Ni(II)	2.40	10-30	$y = 0.4471x + 0.0169$	0.9992

### 3.5.3 Ni(II) 吸附實驗

1. 配製 2 L 之 Ni(II) 溶液置於燒杯中，將精秤之 2.0 g C-AESM 加入燒杯中，利用瓶杯試驗機轉速設定為 150 rpm 開始進行吸附實驗。
2. 吸附反應時間為 24 小時，採樣時間分別為 0、0.25、0.5、0.75、1、2、4、8、12、16 及 24 小時，採樣之總體積以不超過反應溶液的 5% 為原則，且採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
3. 過濾後之樣品溶液，以離子層析儀進行分析。實驗條件如表 3.4 所示。
4. 於實驗開始前與實驗結束後記錄吸附反應前後之 pH 值變化。

表 3.4 Ni(II) 吸附實驗條件

Experimental conditions	
Initial concentration ( $C_0$ ) of Ni(II), mg/L	2, 3, 5, 10, 15, 20
Total volume of solution ( $V_L$ ), L	2.0
Dose of Adsorbent dosage, g/L	1.0
Rotated speed ( $N_r$ ), rpm	150
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Room temperature (about 20-25 $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.6 Cd(II)儲備溶液與檢量線之配製

#### 3.6.1 Cd(II)儲備溶液之配製

1. 秤取 0.2744 g 之  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入去離子水定量至 1000mL，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 100 mg/L 之 Cd(II) 儲備溶液。
2. 取 50 mL 之 Cd(II)儲備溶液，加入去離子水定量至 1000 mL，即為 5 mg/L 之 Cd(II)溶液。

#### 3.6.2 Cd(II)檢量線之配製

1. 秤取 0.3152 g 之  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  定量至 1000 mL，再將血清瓶放入超音波震盪機中進行除氣步驟，待藥品完全溶解且均勻混合後即為 2.5 mM 之草酸流洗液。
2. 配置五個不同濃度的 Cd(II)標準品，其濃度分別為 10、15、20、25 及 30 mg/L。
3. 各取 10 mL 不同濃度之 Cd(II)標準品，依序將不同濃度之 Cd(II)標準品，由低濃度至高濃度以離子層析儀進行分析。
4. 分析完後記錄各濃度數值，並繪圖製成檢量線圖表，其相關係數(correlation coefficient,  $r^2$ )須達到 0.995 以上。分析條件如表 3.5 所示。

表 3.5 Cd(II)之離子層析儀分析條件

Compound	Retention time, min	Range of concentration, mg/L	Standard calibration curve	Correlation coefficient, $r^2$
Cd(II)	8.24	2-10	$y = 0.3269x + 0.0296$	0.9990
Cd(II)	7.80	10-30	$y = 0.3178x + 0.1272$	0.9997

### 3.6.3 Cd(II)吸附實驗

1. 配置 2 L 之 Cd(II) 溶液置於燒杯中，將精秤之 2.0 g C-AESM 加入燒杯中，利用瓶杯試驗機轉速設定為 150 rpm 開始進行吸附實驗。
2. 吸附反應時間為 24 小時，採樣時間分別為 0、0.25、0.5、0.75、1、2、4、8、12、16 及 24 小時，採樣之總體積以不超過反應溶液的 5% 為原則，且採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
3. 過濾後之樣品溶液，以離子層析儀進行分析。實驗條件如表 3.6 所示。
4. 於實驗開始前與實驗結束後記錄吸附反應前後之 pH 值變化。

表 3.6 Cd(II) 吸附實驗條件

Experimental conditions	
Initial concentration ( $C_0$ ) of Cd(II), mg/L	2, 3, 5, 10, 15, 20
Total volume of solution ( $V_L$ ), L	2.0
Dose of Adsorbent dosage, g/L	1.0
Rotated speed ( $N_r$ ), rpm	150
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Room temperature (about 20-25 $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.7 磁性混合材料(C-AESM)之競爭吸附

1. 配製含有( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ )三種金屬離子之混合溶液，其濃度為 0.05 mM。
2. 分別添加不同克重(0.01 ~ 2 g)之磁性材料吸附劑置入混合溶液中，反應時間為 24 h，反應溫度 25°C，反應體積為 100 mL，並以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行震盪。
3. 反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離並取上層液，採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
4. 過濾後之樣品以 ICP 進行分析。

### 3.8 磁性混合材料(C-AESM)之再生實驗

#### 3.8.1 吸附

1. 首先分別添加 0.2 g 之磁性顆粒至初始濃度為 5 mg/L 之  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  溶液中，反應體積為 200 mL，反應溫度為 25°C，反應時間為 24 h，並以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行震盪。
2. 反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離並取上層液，採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
3. 將多餘之溶液進行保存，再將顆粒以去離子水反覆清洗數次，至導電度為 2~3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  間，清洗後之材料進行磁性分離，分離後即可進行脫附實驗。

#### 3.8.2 脫附

1. 分別將含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  之顆粒，添加至體積為 20 mL 之 EDTA 濃度(0.072 M)溶液中，反應溫度 50°C，反應時間 2 h，並以轉速 150 rpm 下在往復式震盪恆溫水槽中進行震盪。
2. 反應結束後，以強力磁鐵進行固液分離並取上層液，採樣後之樣品須經由 0.22  $\mu\text{m}$  之濾碟進行過濾，此目的為移除溶液中之顆粒。
3. 將多餘之溶液進行保存，再將顆粒以去離子水反覆清洗數次，至導電度為 2~3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  間，清洗後以 40°C 烘箱進行乾燥 2 h。
4. 乾燥後之顆粒再重複進行吸脫附實驗。

## 3.9 磁性混合材料之物化特性分析儀器

### 3.9.1 飽和磁化強度

超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，此種變化較一般磁性物質都來的靈敏，因此可利用來感測外部磁場的變化。超導量子干涉儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 即是利用此種原理所製成的磁量測儀器。藉由超導量子干涉儀 (SQUID)量測磁性混合材料在固定磁場下之磁化強度，並由此可得知磁性混合材料是否具有超順磁性。本實驗條件之外加磁場為  $0 - \pm 10\text{K Gauss}$ ，溫度為  $273\text{K}$ 。

### 3.9.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 是利用經加速和聚集的電子束投射到厚度於  $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  下的樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，產生立體角散射。影像的形成明暗不同，再經由影像轉換系統放大、聚焦後在投射到螢光板上或照相底片上進行觀察。

### 3.9.3 界達電位

介達電位的量測，可藉由調整 pH 值或離子強度達到系統的穩定度。而界達電位指的是一顆粒在某一特定的介質中其剪力面的電位。當界達電位越高，顆粒在介質中的穩定性相對較高，而顆粒的分散穩定性一般認為在  $\pm 30\text{ mV}$  左右。本實驗設計程序為配製  $0.1\text{ N NaCl}$  溶液，並使用 HCl 及 NaOH 調整為不同 pH 值後，投入所要測定之材料並恆溫震盪 24 小時，確定 pH 值達穩定後測量其界達電位。

### 3.9.4 熱重量分析

熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) 是用於量測樣品材料在特定溫度條件下的重量變化情形。將樣品置於一個可控制溫度變化的加熱爐中通入固定氣體，當溫度上升時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、樣品純度、水份含量等特性。而本實驗設計的程序為起始溫度從  $30^\circ\text{C}$  升溫至  $100^\circ\text{C}$  後

停留 2 小時，待水份完全蒸發後再加熱至 800°C，並以 10°C/min 的速率下進行升溫程序，其過程皆在 N<sub>2</sub> 條件下進行。

### 3.9.5 表面官能基分析

利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer,FTIR)對磁性混合材料表面進行官能基分析。應用之原理為一分子因吸收或發射紅外線輻射而在某些振動模式下所產生震動或震動-轉動能量的變化。而物質的官能基有其特徵性吸收光譜，藉由光譜圖之位置能確認該物質之構造。本實驗測定方法：將待測樣品與 KBr 混合研磨後，均勻地鋪平在模具內，經加壓成片狀後，將試片經由 FT-IR 量測，掃描範圍由 4000 cm<sup>-1</sup> ~ 400cm<sup>-1</sup>。

### 3.9.6 元素分析

元素分析儀是利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質裝入錫金屬容器內，再放置於樣品自動供給器上，利用重力原理，投入 1150 °C 左右高溫燃燒管中，在錫的助燃下使樣品燃燒溫度高達 1800 °C，此時得以將樣品完全燃燒，燃燒後之樣品再經過銅還原處理後，生成之 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 混合物經由特殊之分離管分離後，利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，經運算後即可自動列計其碳、氫、氮之重量百分比。

### 3.9.7 比表面積分析

比表面積分析是利用惰性氣體在一定的壓力下，對固體表面以物理吸附方式進行等溫吸/脫附之量測，並藉由理論模型求出樣品的比表面積 (surface area)和孔洞大小 (pore size)。

### 3.9.8 晶相分析

X-射線繞射光譜儀其原理是利用 X 射線以繞射角  $\theta$  照射到樣品上，樣品發生相干射線再發生干涉產生繞射線，並依布拉格公式  $n\lambda=2d\sin\theta$ ，在  $n$  一定時，一種晶體只對應一個繞射角  $\theta$ 。不同的晶體各自在對應的  $2\theta$  角發生繞射，並由 0° ~ 90° 轉動樣品，然後將樣品的 X 射線繞射圖譜與標準圖譜進行對照，以達



物相之鑑定目的。測量時先將樣品壓平於樣品載台的凹槽處，在固定於機台上以連續掃描方式進行掃描，本研究分析條件設定 2 theta 角範圍為 20~ 80°，掃描速率為 2 deg/min。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 磁性混合材料之最佳合成條件

合成磁性混合材料G-AESM與C- AESM之最佳偶合劑(AEAPTMS)添加量以Cu(II)之吸附量為指標，其結果如圖 4.1及圖 4.2所示。由圖 4.1可得知當AEAPTMS的添加劑量為 0.1 mL時，已達到最大Cu(II)之吸附量，此濃度下即為磁性載體所能嫁接之最大劑量。因此嫁接法之最佳添加劑量為0.1 mL，即濃度為 $3.38 \times 10^{-3}$  M，Cu(II)離子之飽和吸附量為 $2.58 \text{ mg g}^{-1}$ ；圖 4.2說明以共聚法合成時，先合成不同比例(AEAPTMS:TEOS)之C- AESM混合材料，再對Cu(II)進行吸附實驗，以其吸附量作為最佳合成比例之判斷。由實驗過程中發現AEAPTMS:TEOS比例越高時，經由固液分離後，上層溶液會有混濁之現象，如圖4.3所示，造成此原因可能是TEOS溶出所導致，因此不適合為最佳添加劑量比。共聚法最佳AEAPTMS:TEOS為0.05 mL，即濃度為 $2.99 \times 10^{-3}$  M，Cu(II)離子之飽和吸附量為 $3.48 \text{ mg g}^{-1}$ 。

嫁接法與共聚法兩者的差異性在於前者為後修飾合成的方法，需經由多個步驟將偶合劑嫁接於磁性載體上，操作較為繁瑣；而後者合成方法較為簡單，只需單一步驟即可。在比較兩者之優缺點，使用共聚法所製備之材料因只需單一步驟合成，所以材料較為均勻。經由實驗結果得知以共聚法所合成的磁性混合材料對Cu(II)其吸附效果較嫁接法佳，因此後續以C- AESM為吸附劑進行等溫吸附模擬、吸附動力模擬、競爭吸附及再生實驗。

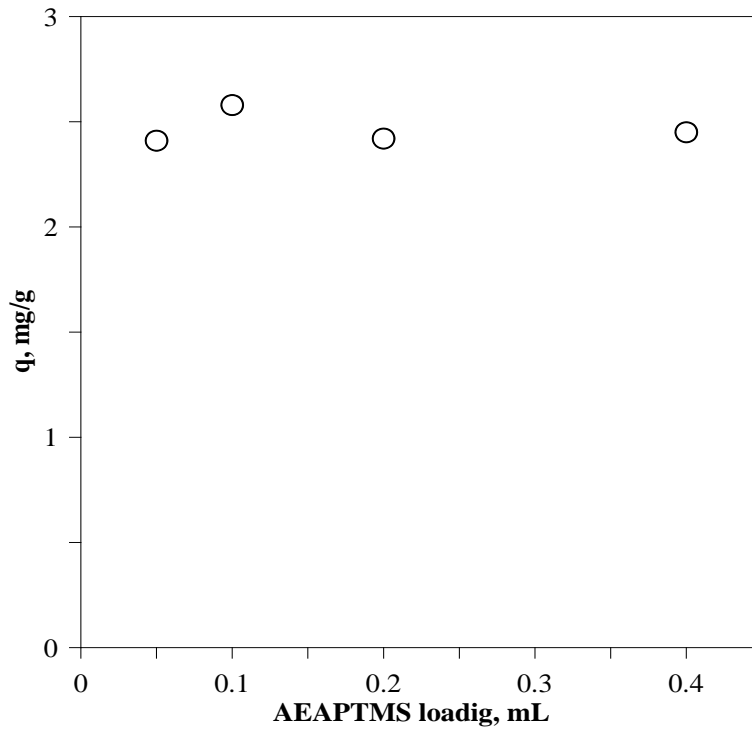


圖 4.1 以嫁接法合成之磁性混合材料(G-AESM)對 Cu(II)之吸附量與添加量關係。實驗條件：初始 Cu(II)離子濃度為  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 、反應體積 200 mL、吸附時間為 24 小時。

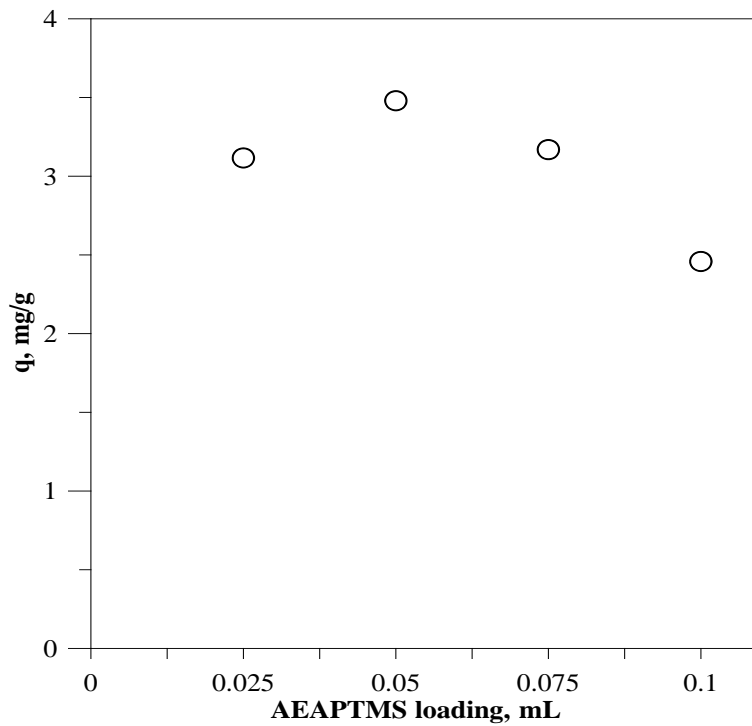


圖 4.2 以共聚法合成之磁性混合材料(C-AESM)對 Cu(II)之吸附量與添加量關係。實驗條件：初始 Cu(II)離子濃度為  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 、反應體積 200 mL、吸附時間為 24 小時。

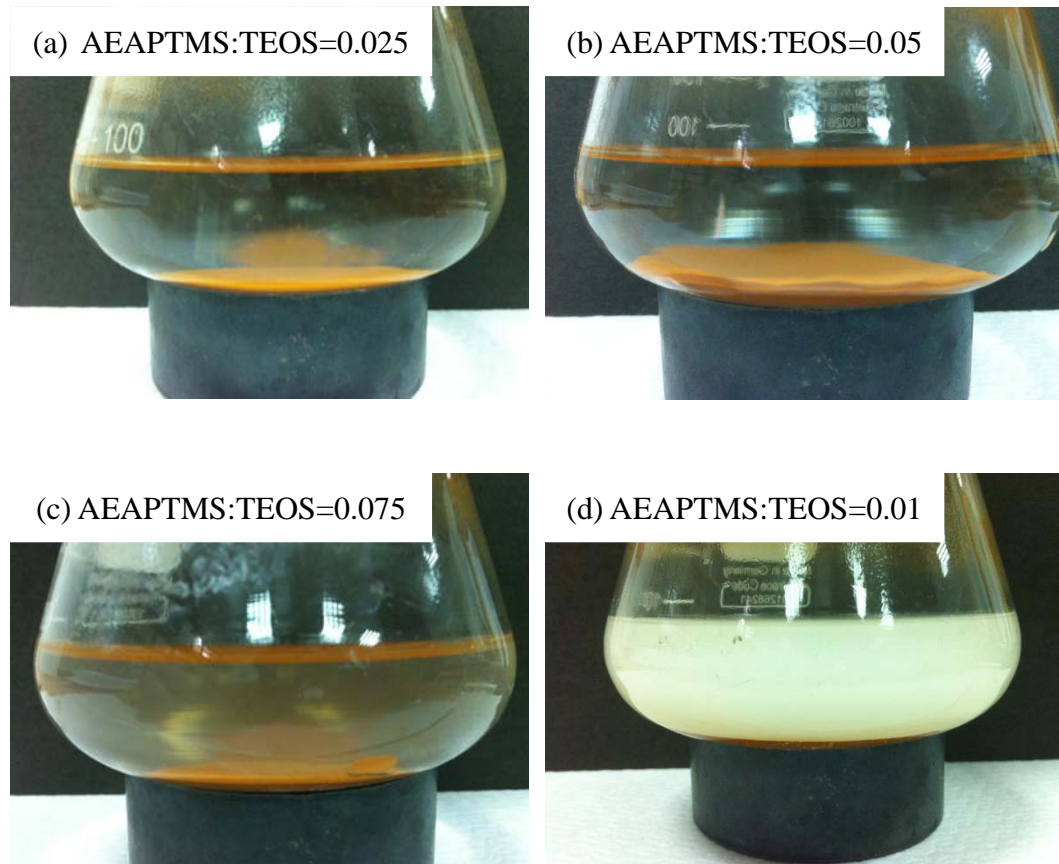


圖 4.3 以共聚法合成之磁性混合材料(C-AESM)添加不同 AEAPTMS:TEOS 比例之上層溶液之現象。

## 4.2 磁性混合材料之物化鑑定

### 4.2.1 磁性混合材料之元素分析

為瞭解本研究在嫁接法(G-AESM)與共聚法(C-AESM)以最佳條件之合成過程中，所添加的矽烷偶合劑是否確實披覆於磁性混合材料上，將經由元素分析其結果如表 4.1所示。G-AESM與C-AESM合成條件如下：前者所添加劑量為0.1 mL，後者AEAPTMS:TEOS為0.05 mL。由表可得知不管是利用嫁接法或是共聚法的合成方式，在吸附劑材料上皆顯示出含有N元素，而C-AESM之N元素含量相較於G-AESM高，是由於共聚法添加較多的矽烷偶合劑所造成。矽烷偶合劑(AEAPTMS)分子式為 $C_8H_{22}N_2O_3Si$ ，經水解縮合使得甲氧基(OCH<sub>3</sub>)脫去，C/N比理論值為3，藉由表4.1可得知此兩種合成方法其C/N比皆接近於3，與理論值相差不遠。

表 4.1 磁性混合材料之 C、N 元素分析

Absorbent, G-AESM				Absorbent, C-AESM			
AEAPTMS loading mass, mL	N %, wt. %	C %, Wt. %	C/N, mol/mol	AEAPTMS:TEOS	N %, wt. %	C %, Wt. %	C/N, mol/mol
0.1	0.22	0.59	3.13	0.05	0.87	2.25	3.02

#### 4.2.2 磁性混合材料之 FTIR 圖譜

為了瞭解AEAPTMS是否經由嫁接與共聚兩種方法確實合在磁性載體上，因此利用FTIR分析分子鍵結之情形，結果如圖 4.4所示。而G-AESM與C-AESM合成條件如下：前者所添加劑量為0.1 mL，後者AEAPTMS:TEOS為0.05 mL。根據文獻(Manu et al., 2010)指出在波數為463-470  $\text{cm}^{-1}$ 及800-1100  $\text{cm}^{-1}$ 的位置分別為Si-O與Si-O-Si之鍵結，由圖中可看出在波數為1100  $\text{cm}^{-1}$ 的位置有明顯之Si-O吸收波峰存在(Silverstein et al., 1997; Hoikkanen et al., 2011)。文獻(Manu et al., 2010; Sulek et al., 2010; Hoikkanen et al., 2011)指出在波數為1410、1537及1634  $\text{cm}^{-1}$ 的位置可得知C-H、N-H及-NH<sub>2</sub>之鍵結，與矽烷偶合劑的特徵波峰接近，由此可證實利用嫁接及共聚兩種方法皆可使AEAPTMS嫁接在SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>上。

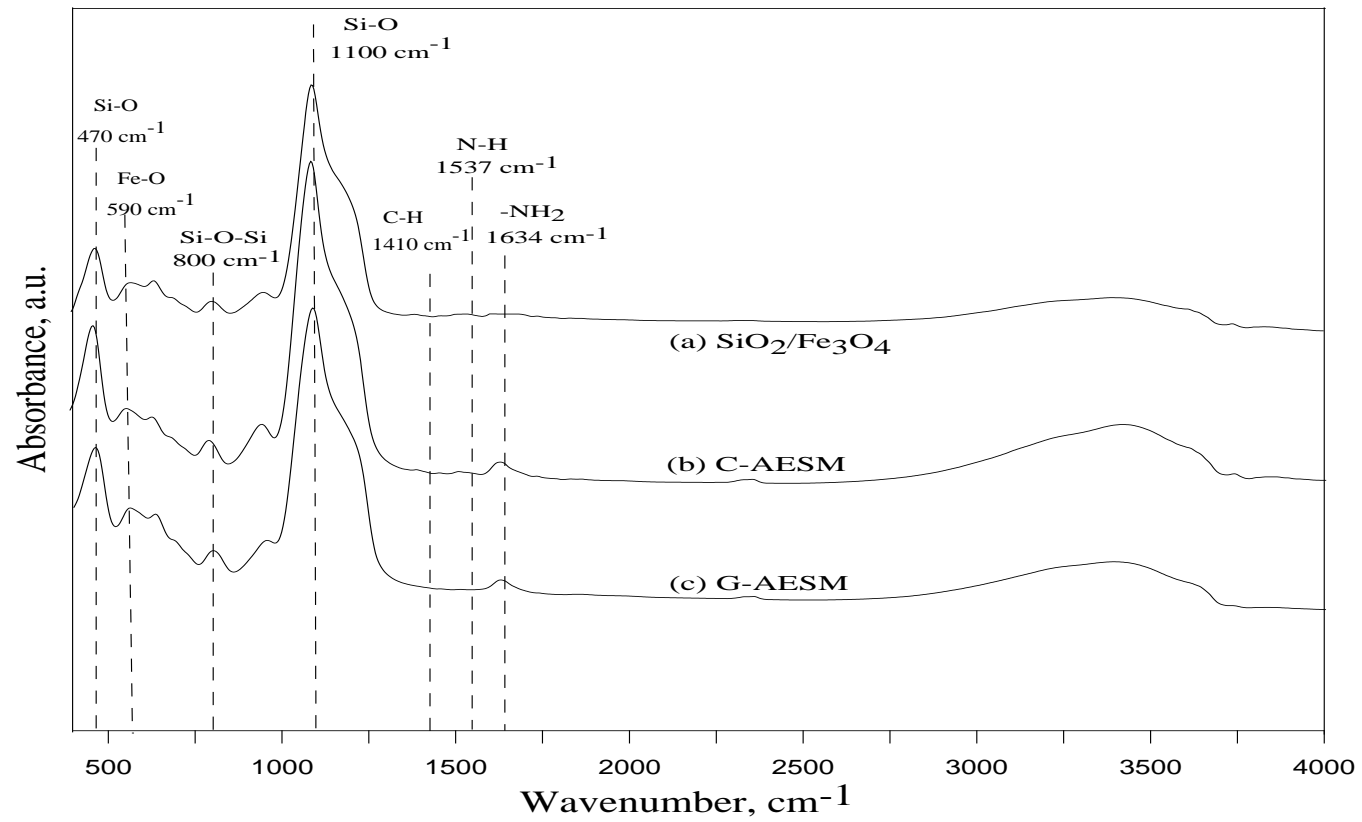


圖 4.4 磁性混合材料之 FT-IR 圖譜；(a)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(b) C-AESM；(c) G-AESM

### 4.2.3 磁性混合材料表面結構觀察

經由穿透式電子顯微鏡(TEM)可觀察出磁性核心( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )以及經矽烷偶合劑改質修飾後之C-AESM和G-AESM此四種材料之粒徑大小及表面變化，結果如圖4.5所示。G-AESM與C-AESM合成條件如下：前者所添加劑量為0.1 mL，後者AEAPTMS:TEOS為0.05 mL。圖 4.5 (a)為未經改質之 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，由圖中可推斷出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 大小約在10 nm，但所合成出的顆粒本身有聚集之現象；圖 4.5 (b)與圖 4.5 (c)分為 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及G-AESM，此兩種材料皆可看出在顆粒間有層薄而半透明狀之薄膜包覆，其為 $\text{SiO}_2$ 層，此兩種材料在圖中雖然極為相似，但可以觀察出圖 4.5 (c)之薄膜較圖(b)厚。圖 4.5 (d)則為利用共聚法所合成之C-AESM，由圖中可明顯看出顆粒間有較厚之 $\text{SiO}_2$ 層，其原因為在合成過程中添加較多的TEOS所致，顆粒聚集及大小更為顯著。

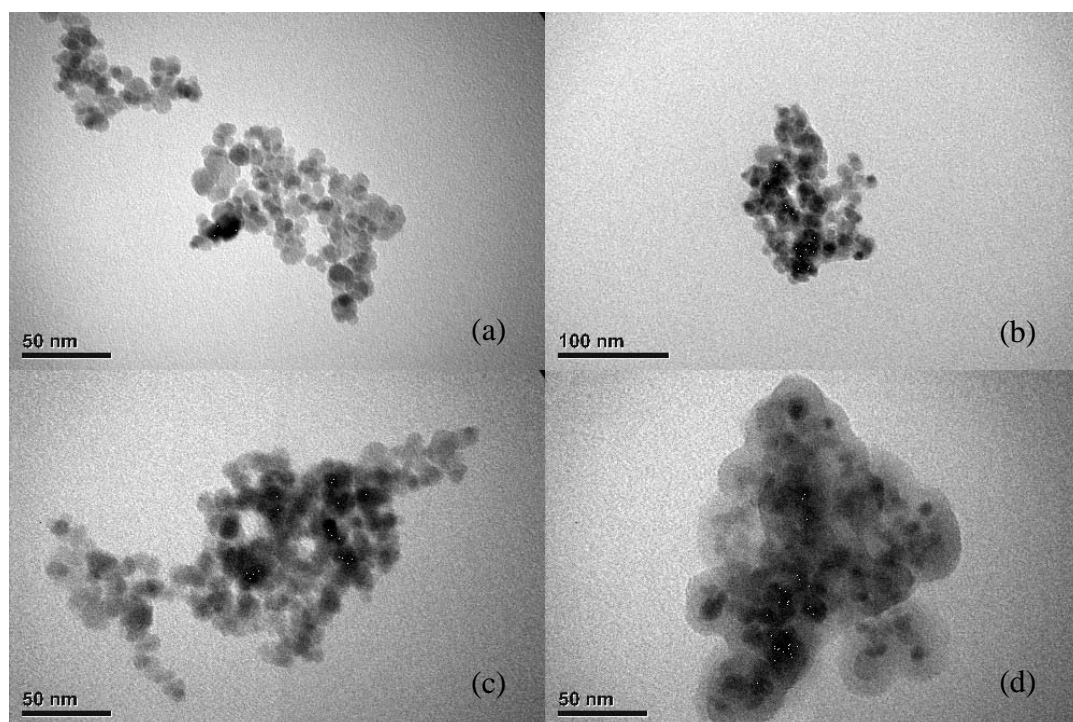


圖 4.5 磁性混合材料之 TEM；(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b) $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c)G-AESM (d)C-AESM



#### 4.2.4 磁性混合材料之界達電位

利用界達電位計可得知磁性載體及磁性混合材料在不同pH下表面帶電情形，如圖 4.6所示。G-AESM與C-AESM合成條件如下：前者所添加劑量為0.1 mL，後者AEAPTMS:TEOS為0.05 mL。由圖中可看出SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>之pH<sub>zpc</sub>約為4.7，而利用嫁接及共聚兩種方法所合成之混合材料，其pH<sub>zpc</sub>皆約為7.5左右，顯示出此兩種合成方法對材料之等電位點並無顯著影響，但皆使pH<sub>pzc</sub>上升。

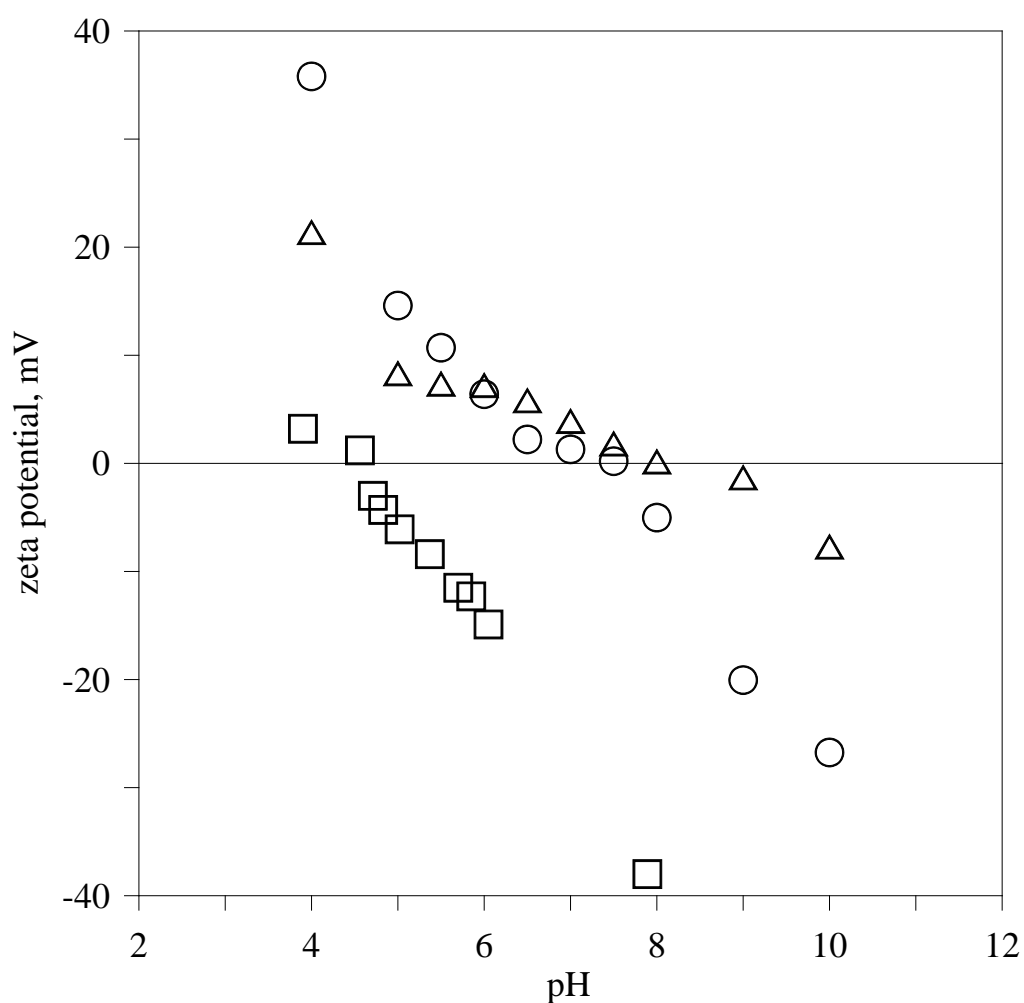


圖 4.6 磁性混合材料之界達電位，其離子強度為 0.1 N NaCl。□：SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；○：G-AESM；△：C-AESM。

#### 4.2.5 磁性混合材料之熱重分析

藉由熱重分析(TGA)探討磁性混合材料在升溫過程中質量之損失，以便瞭解材料之熱穩定性。本實驗條件以升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，並在氮氣環境下分為兩階段進行：第一，從室溫加熱至 $100^{\circ}\text{C}$ ，當溫度到達 $100^{\circ}\text{C}$ 時恆溫數分鐘，其目的是為了使材料表面附著之水份完全去除，以利得知實際之質量損失；第二，由 $100^{\circ}\text{C}$ 升溫至 $800^{\circ}\text{C}$ ，此過程將觀察材料之熱穩定性。由圖 4.7可得知AEAPTMS的重量損失可分為兩階段，在 $200^{\circ}\text{C}$ 前的重量損失為78%，並在 $300^{\circ}\text{C}$ 後達平衡，其AEAPTMS之總重量損失為98%，原因為有機基團的分解導致(Yu et al., 2012)。而 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、G-AESM與C-AESM之重量損失分別為4.0%、6.0%與7.0%，在 $100^{\circ}\text{C}$ 停留後水分已完全蒸發，且在升溫過程中三種複合材料的重量損失已經趨近於平緩，在升溫超過 $100^{\circ}\text{C}$ 後G-AESM與C-AESM還是有些許的重量損失，主要是因為兩者表面上的有機物裂解導致。圖 4.8為 $100^{\circ}\text{C}$ 前的重量損失，得知AEAPTMS的重量損失為43%，而 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、G-AESM與C-AESM之重量損失分別為3.3%、3.8%與5.4%，其損失為水分的散失所致。

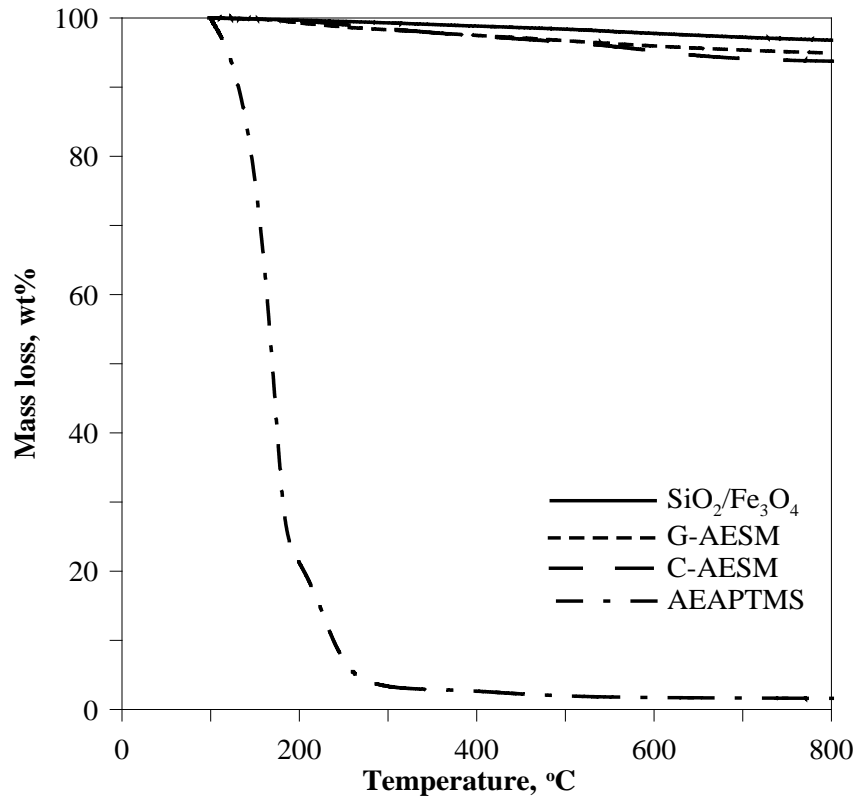


圖 4.7 AEAPTMS 與磁性混合材料之熱重分析；SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—)；G-AESM (- - -)；C-AESM (— · —)；AEAPTMS (— · · —)。實驗升溫條件為 10°C/min，經 25°C 加熱至 100°C 後停留兩小時，再升溫至 800°C，並在 N<sub>2</sub> 環境下進行。

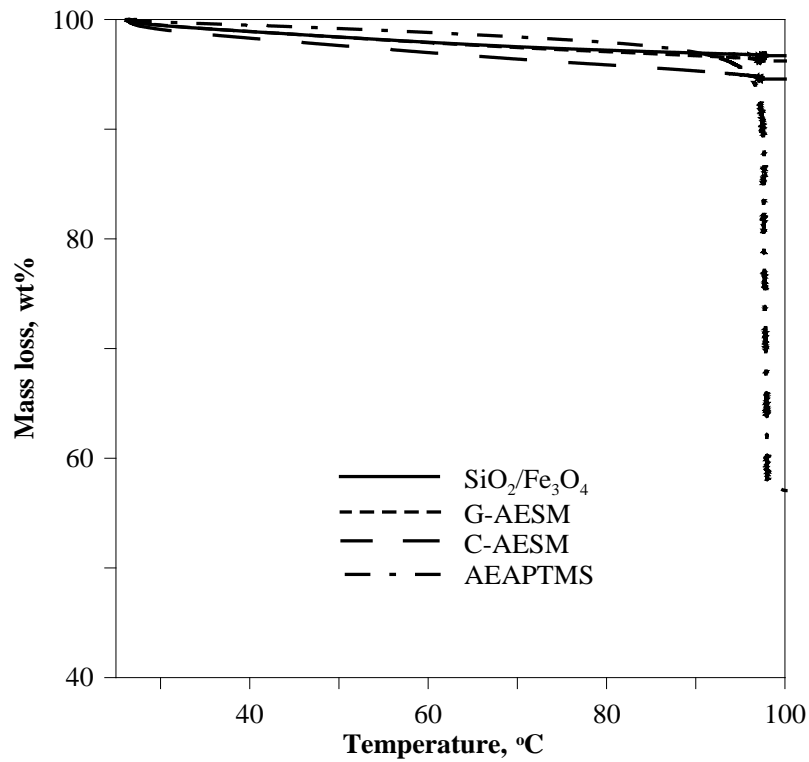


圖 4.8 AEAPTMS 與磁性混合材料之熱重分析；SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (—)；G-AESM (- - -)；C-AESM (— —)；AEAPTMS (—•—)。實驗升溫條件為 10°C/min，經 25°C 加熱至 100°C，並在 N<sub>2</sub> 環境下進行。

#### 4.2.6 磁性混合材料之飽和磁化強度

為了瞭解本實驗所合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-AESM、C-AESM 之磁性混合材料是否為超順磁性顆粒及探討材料之飽和磁化強度，將利用超導量子干涉磁量儀(SQUID)進行分析，結果如圖 4.9 所示。由圖中可觀察出磁性核心 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為 71.42 emu g<sup>-1</sup>，而經由批覆後之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為 25.11 emu g<sup>-1</sup>，造成飽和磁化度下降的原因是由於 SiO<sub>2</sub> 層包覆著磁性核心使顆粒厚度增加，當厚度增加時飽和磁化強度相對下降。經由修飾後之顆粒 G-AESM 及 C-AESM 的飽和磁化強度分別為 24.75 emu g<sup>-1</sup> 及 16.07 emu g<sup>-1</sup>，其中使用共聚法合成之顆粒飽和磁化強度比起另外三種顆粒相對較低，是因為共聚法所合成時使用較多 TEOS，造成表面與磁性核心距離較大所致。

本實驗所製備出的磁性核心(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)與磁性載體(SiO<sub>2</sub>)及利用嫁接與共聚法改質所合成之磁性混合材料皆為超順磁性(superparamagnet)，在溶液中能均勻的分布，並可以經由簡單的外加磁場進行固液分離。

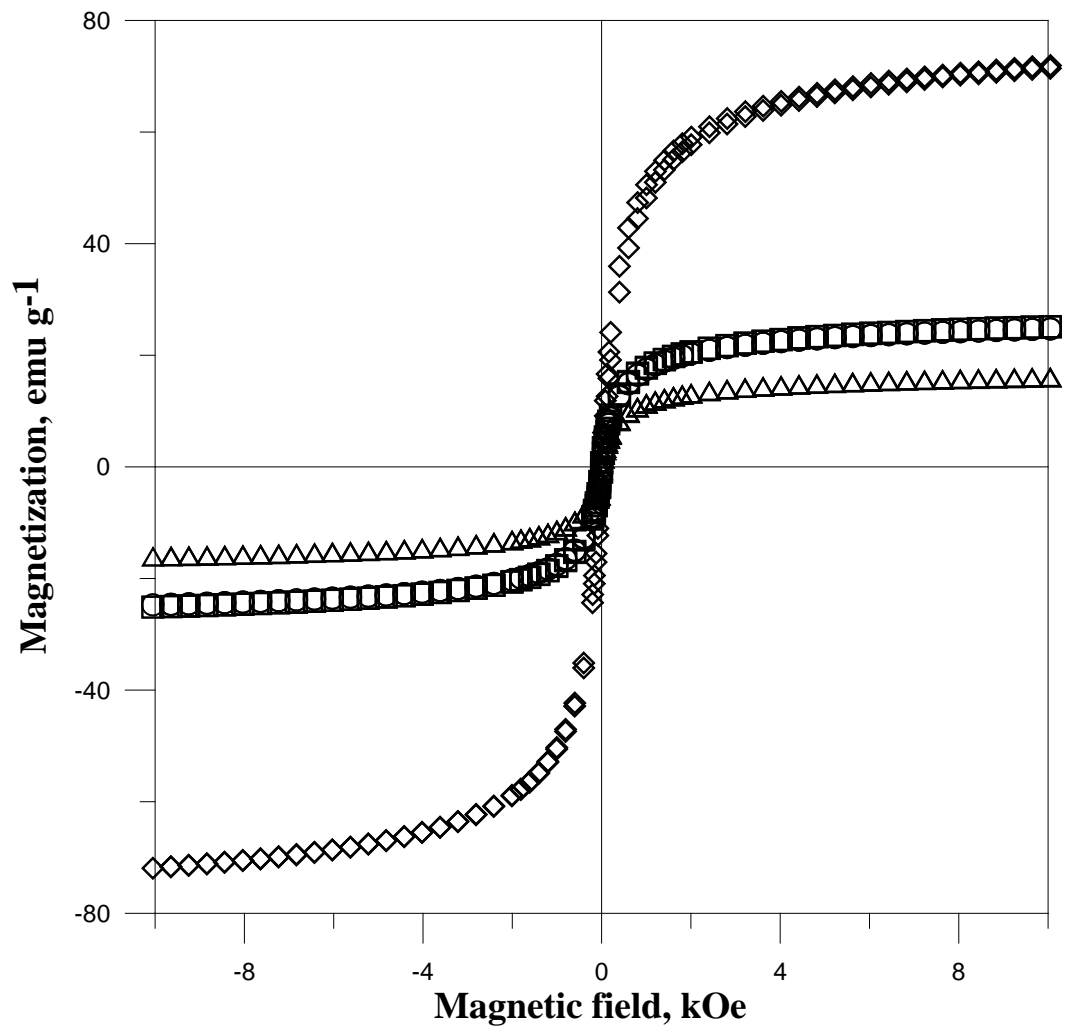


圖 4.9 磁性混合材料之飽合磁化強度。◇：Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；○：SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；□：G-AESM；△：C-AESM。

#### 4.2.7 磁性混合材料之比表面積分析

利用比表面積分析儀可以得知經由矽烷偶合劑進行表面修飾前、後之 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、G-AESM、C-AESM材料的比表面積變化，結果如表4.2所示，氮氣吸脫附圖如圖4.10~圖4.12。G-AESM與C-AESM合成條件如下：前者所添加劑量為0.1 mL，後者AEAPTMS:TEOS為0.05 mL。根據IUPAC的分類，本實驗所合成的 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、G-AESM、C-AESM三種材料皆屬於Type II無孔洞材料。未經修飾前之 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比表面積為 $32.53 \text{ m}^2/\text{g}$ ，綜合比較後可發現，經由修飾後之G-AESM、C-AESM其比表面積皆略為下降，是由於添加矽烷偶合劑使表面形成官能基團，進而產生聚集之現象，造成比表面積下降，其中又以共聚法較為明顯。由於共聚法所使用的偶合劑含量較多，導致比表面積相較於其他兩者較小，可由TEM圖 4.5得知。

表 4.2 磁性混合材料之比表面積

Absorbent	BET surface area, $\text{m}^2/\text{g}$
$\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	32.53
G-AESM	21.92
C-AESM	14.02

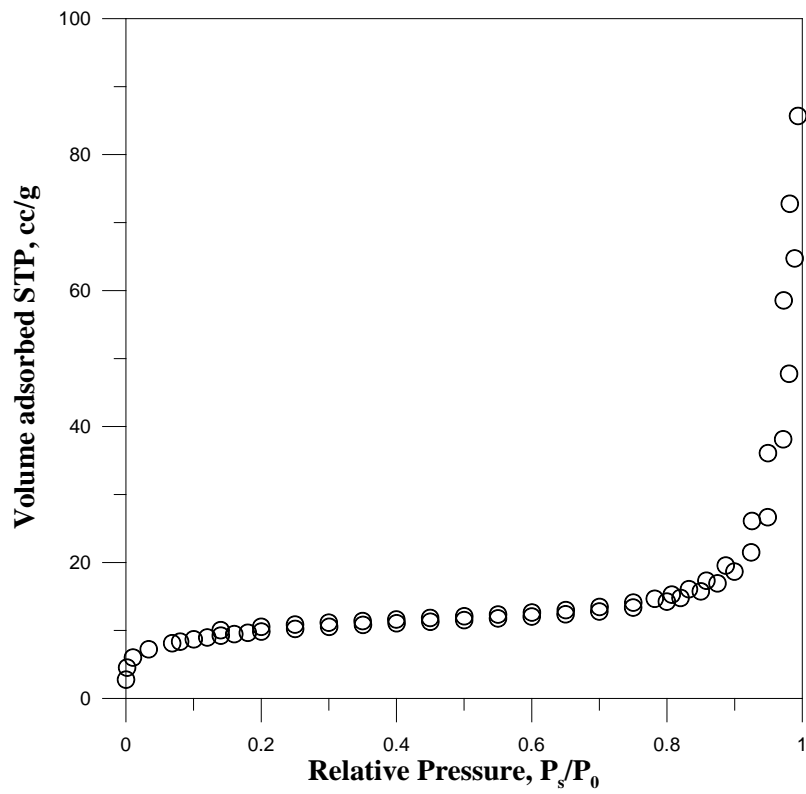


圖 4.10 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之氮氣吸脫附曲線圖

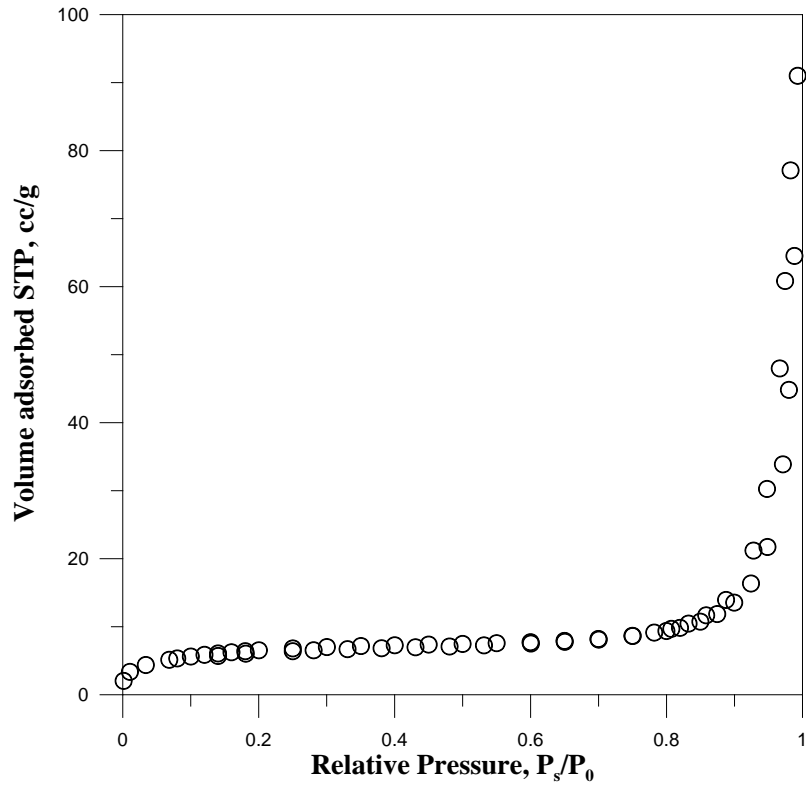


圖 4.11 G-AESM 之氮氣吸脫附曲線圖。合成條件：AEAPTMS 添加劑量為 0.1 mL

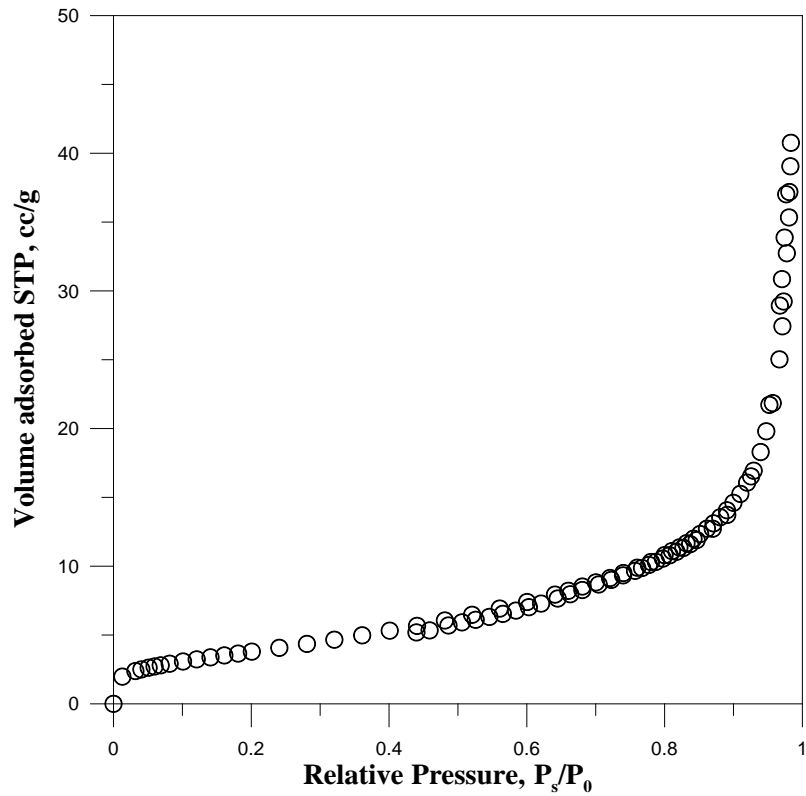


圖 4.12 C-AESM 之氮氣吸脫附曲線圖。合成條件：AEAPTMS:TEOS 為 0.05 mL



#### 4.2.8 磁性混合材料之晶相鑑定

藉由X-ray繞射光譜儀(X-ray diffraction, XRD)圖譜鑑定磁性核心( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及利用嫁接法與共聚法將AEAPTMS披覆於載體上之材料(G-AESM、C-AESM)晶體結構，其XRD圖譜如圖4.13所示。根據JCPDS資料庫圖譜比對得知，其 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 之磁鐵礦相(Magnetite)之標準圖譜在 $2\theta$ 角分別為30.16、32.05、35.45、43.25、53.54、56.78、62.72及73.99會有波峰產生，如圖4.13(a)所示。從圖4.13中可證實本研究所合成出之磁性核心( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及經AEAPTMS修飾後之材料(G-AESM、C-AESM)，其鐵氧化物之晶型皆為磁鐵礦相，再經由 $\text{SiO}_2$ 及AEAPTMS修飾後之 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 並不會造成磁鐵礦的晶相改變。

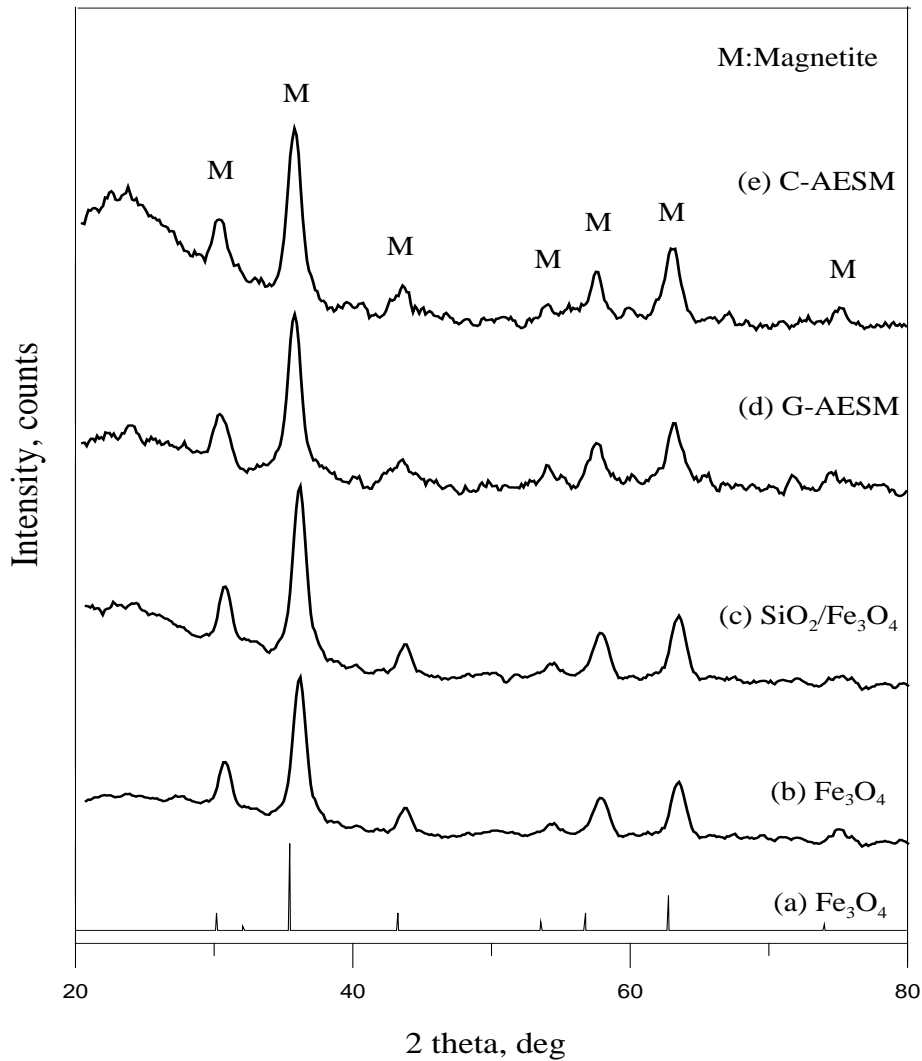


圖 4.13 磁性混合材料之 XRD 圖譜；(a) JCPDS 標準之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(c)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(d) G-AESM；(e) CAESM

### 4.3 磁性混合材料對重金屬之吸附動力行為

#### 4.3.1 C-AESM 對 $\text{Cu}(\text{II})$ 之吸附動力行為模擬

首先分別配製初始濃度為 2、3、10、20 mg/L 的  $\text{Cu}(\text{II})$ ，再以 C-AESM 進行  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附。並以假一階、二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測  $\text{Cu}(\text{II})$  在 C-AESM 之吸附動力行為，其模擬結果如表 4.3 與圖 4.14~4.16 所示。

由表 4.3 可得知假一階、假二階、Elovich 動力式之  $r^2$  值分別為 0.955~0.977、0.987~0.991 與 0.984~0.991，再經由  $R^2$  判斷假一階、假二階、Elovich 動力式之適用性，其值分別為 -0.003~0.815、0.942~0.973 與 0.936~0.975，相較之下假二階

之  $F_q$  值為 1.01~1.04 與  $r^2$  值較假一階動力式更趨近於 1，且速率常數  $k_2$  明顯呈現隨濃度的增加而降低，故以假二階動力式來模擬 C-AESM 吸附 Cu(II) 較適合。而從假二階動力式所模擬出來的圖 4.15 中，可觀察到在較低濃度 2、3 mg/L 時，其吸附時間約在 10 小時左右即可達到平衡；而濃度在 10、20 mg/L 時，反應時間增加到約 24 小時後才可達平衡，由此結果得知當初始濃度越高，反應達平衡所需時間越長，而造成此原因之推測為吸附劑表面電荷越低，吸附速率越快，吸附量亦隨之增加，且 C-AESM 材料上有團聚之現象，顆粒間所形成之孔隙中，Cu(II) 需較久時間才能到達孔隙表面並吸附在材料上。(假一階、假二階、Elovich 動力式預測 Cu(II) 在 C-AESM 之吸附前後 pH 值變化可見附錄一中表 a)。

表 4.3 以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Cu(II) 之數據

Absorbent, C-AESM												
C <sub>0</sub> , mg/L	Pseudo-1st-order equation				Pseudo-2nd-order equation				Elovich rate equation			
	k <sub>1</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	a <sub>E</sub> , mg g <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	b <sub>E</sub> , g mg <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
2	1.165	0.69	0.955	0.801	3.108	1.01	0.990	0.973	64.05	3.932	0.973	0.936
3	0.239	0.45	0.873	-0.003	0.917	1.03	0.991	0.971	46.141	2.703	0.988	0.975
10	0.249	0.81	0.977	0.815	0.172	1.04	0.987	0.942	21.828	1.329	0.984	0.95
20	0.194	0.69	0.957	0.603	0.186	1.03	0.988	0.971	30.157	1.346	0.991	0.974

F<sub>q</sub> : 動力式預測吸附量 q<sub>c</sub>/實驗吸附量 q<sub>e</sub>

r<sup>2</sup> : 相關係數(correlation coefficient)

R<sup>2</sup> : 絕對係數(determination coefficient)

Pseudo-1st-order equation :  $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$

Pseudo-2nd-order equation :  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Elovich rate equation :  $q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0)$ , t<sub>0</sub>=0.011

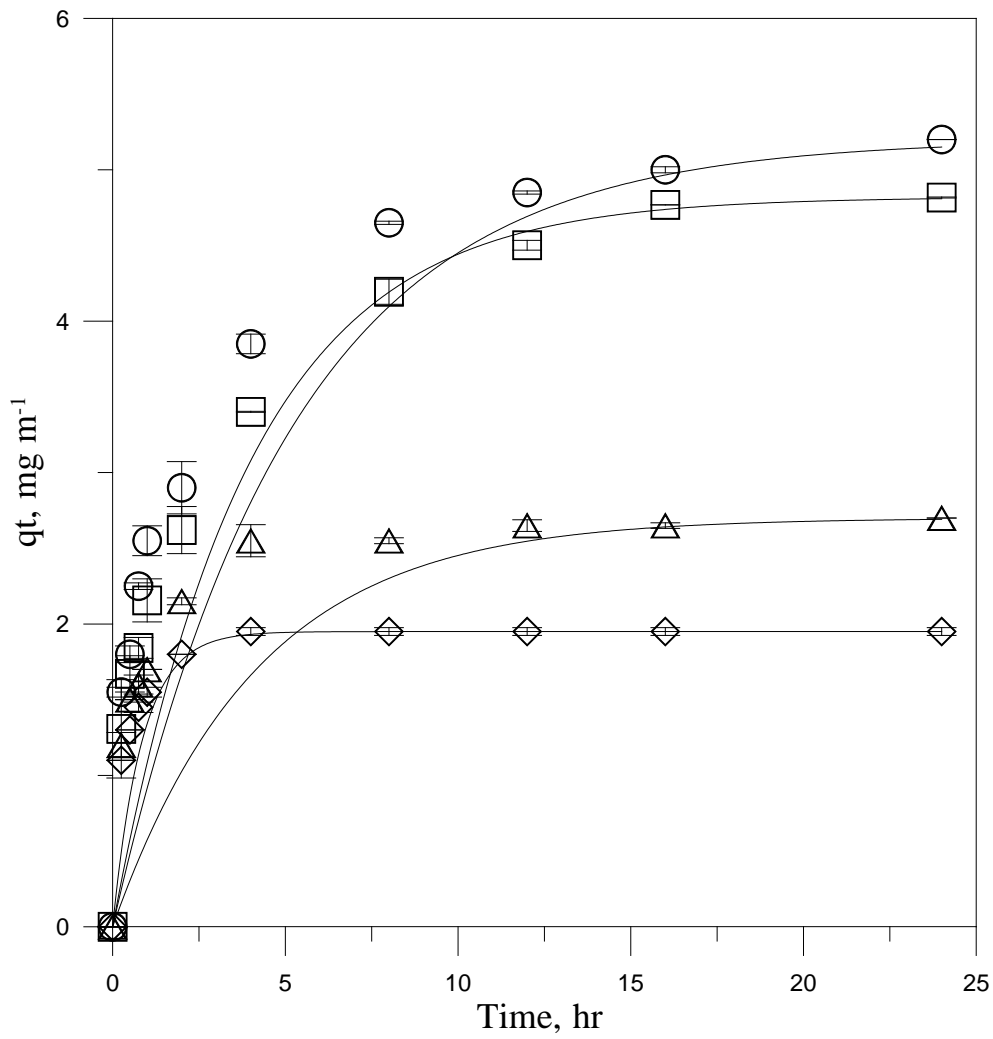


圖 4.14 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II) 之假一階吸附動力式；◇、△、□、○：2、3、10、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假一階動力式之模擬值。

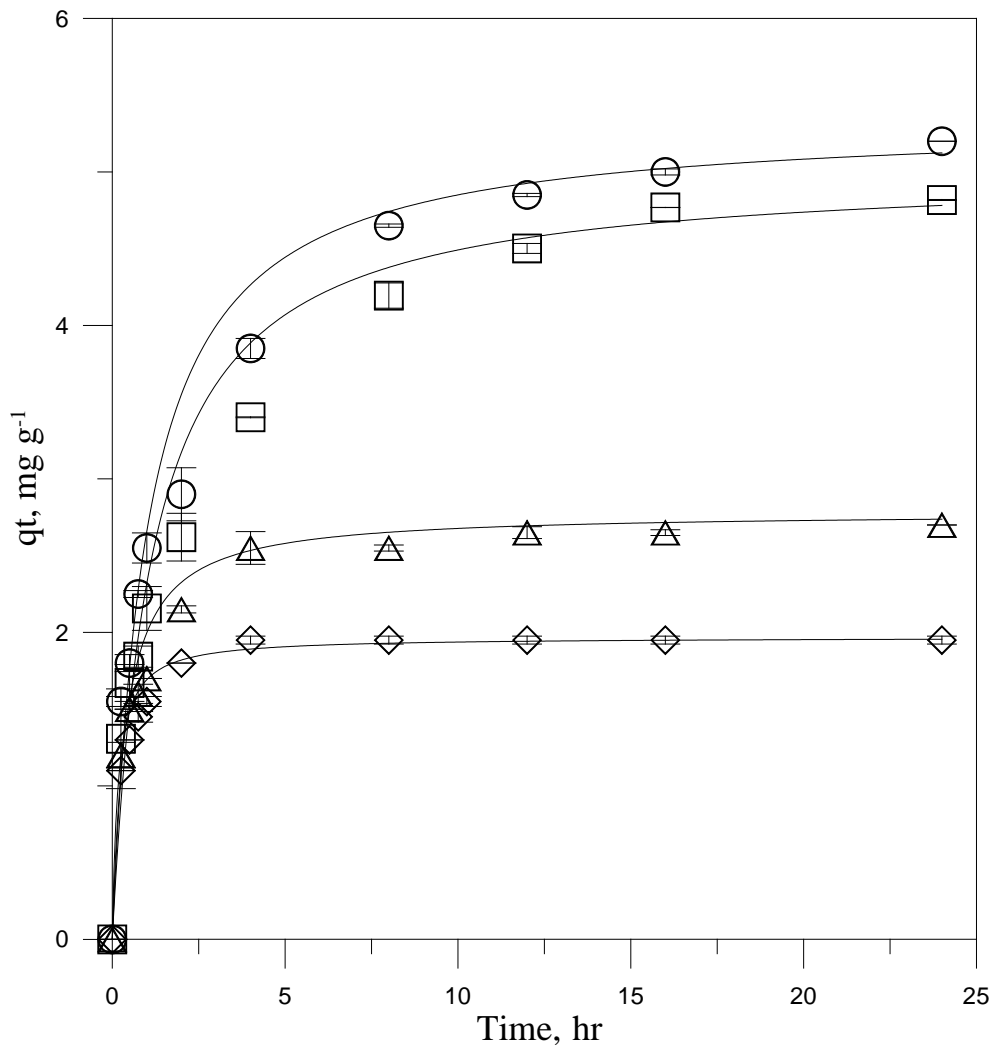


圖 4.15 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II) 之假二階吸附動力式；◇、△、□、○：2、3、10、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假二階動力式之模擬值。

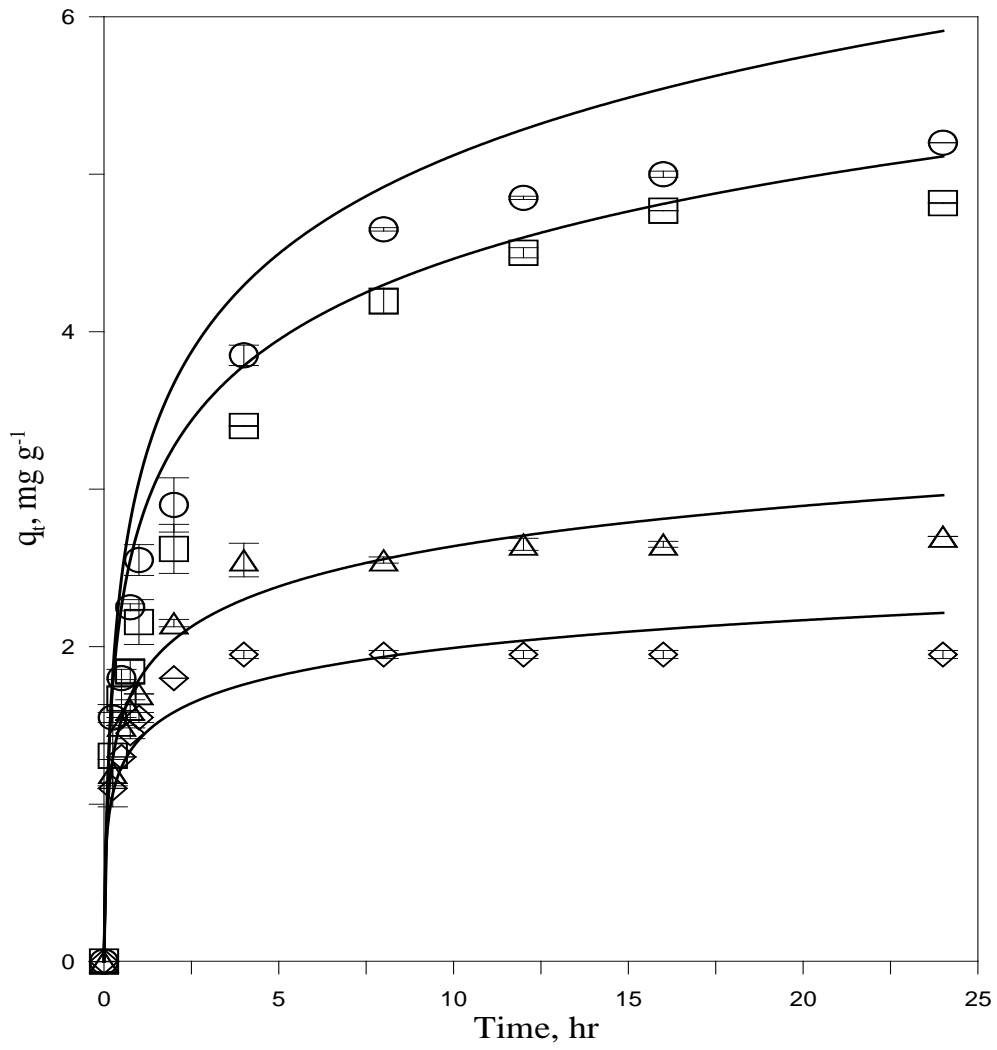


圖 4.16 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cu(II) 之 Elovich 吸附動力式；◇、△、□、○：2、3、10、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為 Elovich 動力式之模擬值。

### 4.3.2 C-AESM 對 Ni(II) 之吸附動力行為模擬

首先分別配製初始濃度為 2、3、5、15、20 mg/L 的 Ni(II)，再以 C-AESM 進行 Ni(II) 的吸附。並以假一階、二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Ni(II) 在 C-AESM 之吸附動力行為，其模擬結果如表 4.4 與圖 4.17~4.19 所示。

由表 4.4 可得知假一階、二階、Elovich 動力式之  $r^2$  值分別為 0.850~0.994、0.994~0.999 與 0.943~0.999，再經由  $R^2$  判斷假一階、假二階、Elovich 動力式之適用性，其值分別為 -1.279~0.739、0.945~0.989 與 0.883~0.999，相較之下假二階之  $F_q$  值為 1.02~1.19 與  $r^2$  值較假一階動力式更趨近於 1，故以假二階動力式來模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 較適合。而從假二階動力式所模擬出來的圖 4.18 中，可觀察到在較低濃度 2、3 mg/L 時，其吸附時間約在 12 小時左右即可達到平衡；而濃度在 5 mg/L 時，反應時間增加到約 16 小時後才可達平衡；最後在濃度為 15、20 mg/L 時，其達平衡時間更增加至 24 小時後才可達平衡，由此結果得知當初始濃度越高，反應達平衡所需時間越長，而造成此原因之推測為 C-AESM 材料上有團聚之現象，顆粒間所形成之孔隙中，Ni(II) 需較久時間才能到達孔隙表面並吸附在材料上。(假一階、假二階、Elovich 動力式預測 Ni(II) 在 C-AESM 之吸附前後 pH 值變化可見附錄一中表 b)。



表 4.4 以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 之數據

Absorbent C-AESM												
C <sub>0</sub> , mg/L	Pseudo-1st-order equation				Pseudo-2nd-order equation				Elovich rate equation			
	k <sub>1</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	a <sub>E</sub> , mg g <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	b <sub>E</sub> , g mg <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
2	0.158	0.84	0.984	0.739	0.296	1.08	0.996	0.986	0.890	3.343	0.999	0.999
3	0.205	0.78	0.968	0.541	0.313	1.06	0.996	0.989	1.636	2.335	0.991	0.983
5	0.196	0.80	0.967	0.618	0.189	1.08	0.995	0.984	2.071	1.659	0.990	0.980
15	0.202	0.57	0.897	-1.027	0.329	1.02	0.994	0.962	7.187	1.276	0.981	0.951
20	0.201	0.51	0.850	-1.279	0.335	1.02	0.986	0.945	7.707	1.186	0.943	0.883

F<sub>q</sub>：動力式預測吸附量 q<sub>e</sub>/實驗吸附量 q<sub>e</sub>

r<sup>2</sup>：相關係數(correlation coefficient)

R<sup>2</sup>：絕對係數(determination coefficient)

Pseudo-1st-order equation :  $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$

Pseudo-2nd-order equation :  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Elovich rate equation :  $q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0), t_0=0.333$

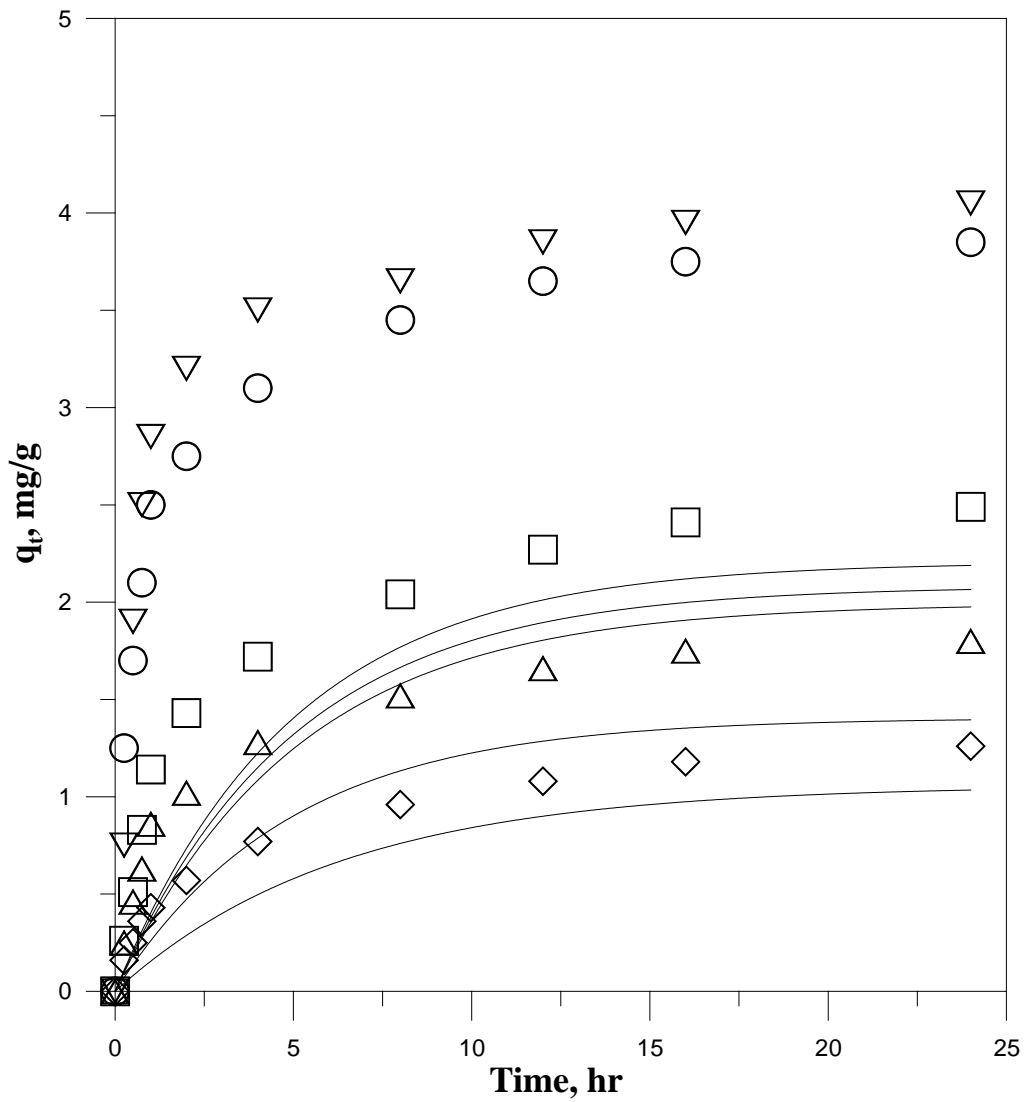


圖 4.17 不同 Ni(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II) 之假一階吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、3、5、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假一階動力式之模擬值。

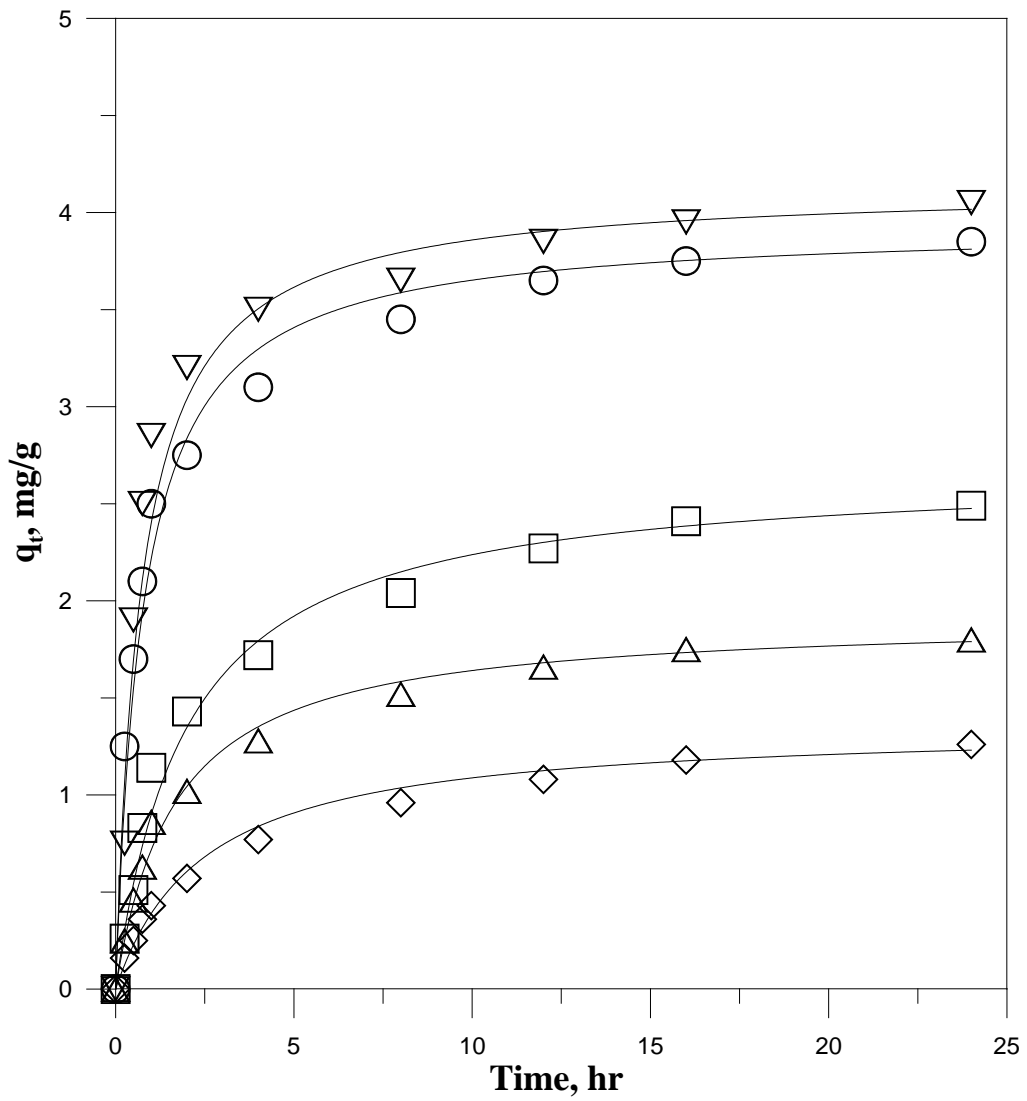


圖 4.18 不同 Ni(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II) 之假二階吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、3、5、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假二階動力式之模擬值。

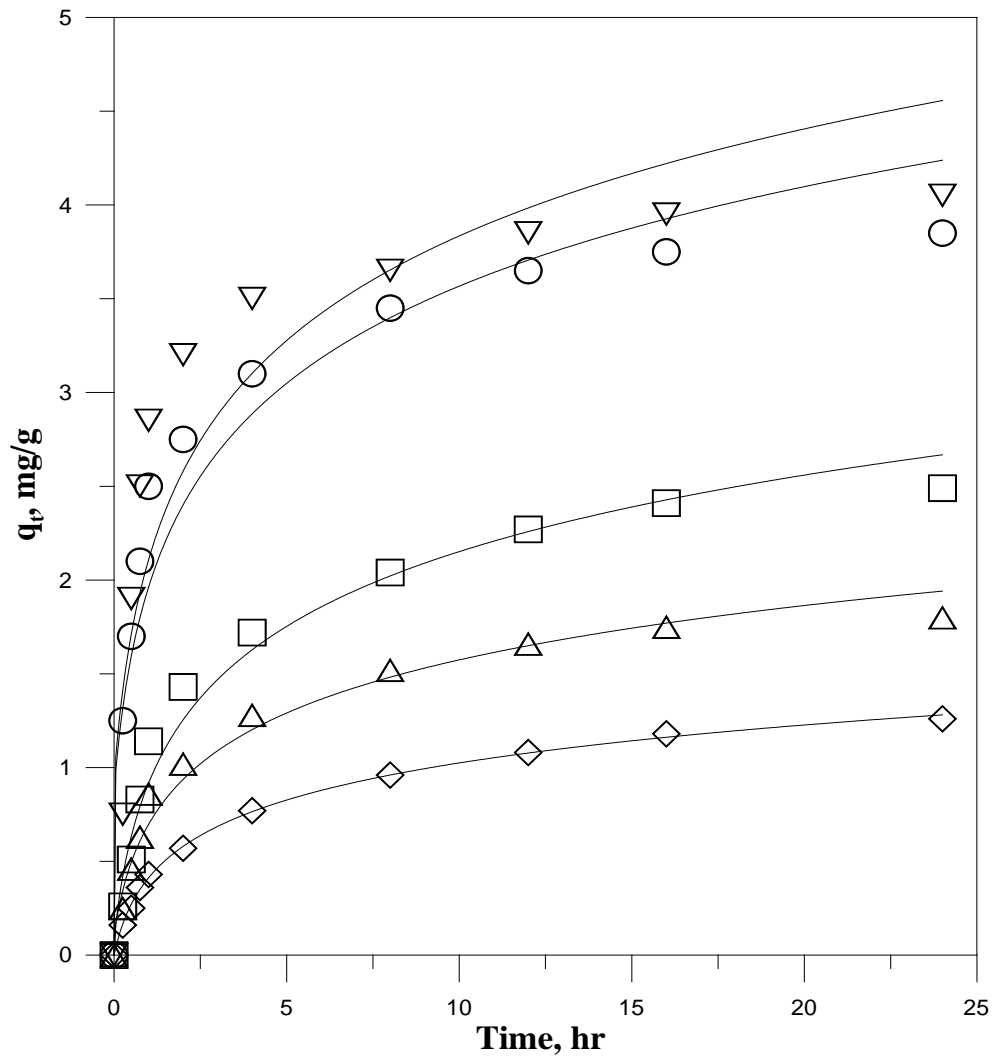


圖 4.19 不同 Ni(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Ni(II) 之 Elovich 吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、3、5、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為 Elovich 動力式之模擬值。

### 4.3.3 C-AESM 對 Cd(II) 之吸附動力行為模擬

首先分別配製初始濃度為 2、5、10、15、20 mg/L 的 Cd(II)，再以 C-AESM 進行 Cd(II) 的吸附。並以假一階、二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Cd(II) 在 C-AESM 之吸附動力行為，其模擬結果如表 4.5 與圖 4.20~4.22 所示。

由表 4.5 可得知假一階、二階、Elovich 動力式之  $r^2$  值分別為 0.934~0.987、0.990~0.998 與 0.990~0.997，再經由  $R^2$  判斷假一階、假二階、Elovich 動力式之適用性，其值分別為 -0.110~0.894、0.973~0.995 與 0.977~0.993，相較之下假二階之  $F_q$  值為 1.03~1.18 與  $r^2$  值較假一階動力式更趨近於 1，故以假二階動力式來模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 較適合。而從假二階動力式所模擬出來的圖 4.21 中，可觀察到在較低濃度 2 mg/L 時，其吸附時間約在 12 小時左右即可達到平衡；而濃度在 5、10 mg/L 時，反應時間增加到約 16 小時後才可達平衡；最後在濃度為 15、20 mg/L 時，其達平衡時間更增加至 24 小時後才可達平衡，由此結果得知當初始濃度越高，反應達平衡所需時間越長，而造成此原因之推測為 C-AESM 材料上有團聚之現象，顆粒間所形成之孔隙中，Cd(II) 需較久時間才能到達孔隙表面並吸附在材料上。(假一階、假二階、Elovich 動力式預測 Cu(II) 在 C-AESM 之吸附前後 pH 值變化可見附錄一中表 c)。

表 4.5 以假一階、假二階、Elovich 吸附動力式模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 之數據

Absorbent C-AESM												
C <sub>0</sub> , mg/L	Pseudo-1st-order equation				Pseudo-2nd-order equation				Elovich rate equation			
	k <sub>1</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , hr <sup>-1</sup>	F <sub>q</sub>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	a <sub>E</sub> , mg g <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	b <sub>E</sub> , g mg <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
2	0.199	0.86	0.984	0.819	0.225	1.11	0.997	0.994	1.184	2.610	0.994	0.989
5	0.223	0.87	0.987	0.8067	0.166	1.08	0.992	0.981	2.555	1.509	0.997	0.993
10	0.198	0.87	0.985	0.845	0.084	1.12	0.998	0.995	2.904	1.051	0.996	0.992
15	0.193	0.89	0.986	0.894	0.046	1.18	0.994	0.986	3.183	0.845	0.996	0.990
20	0.185	0.69	0.934	-0.110	0.139	1.03	0.990	0.973	7.909	0.826	0.990	0.977

F<sub>q</sub>：動力式預測吸附量 q<sub>c</sub>/實驗吸附量 q<sub>e</sub>

r<sup>2</sup>：相關係數(correlation coefficient)

R<sup>2</sup>：絕對係數(determination coefficient)

Pseudo-1st-order equation :  $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$

Pseudo-2nd-order equation :  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

Elovich rate equation :  $q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0)$ , t<sub>0</sub>=0.285

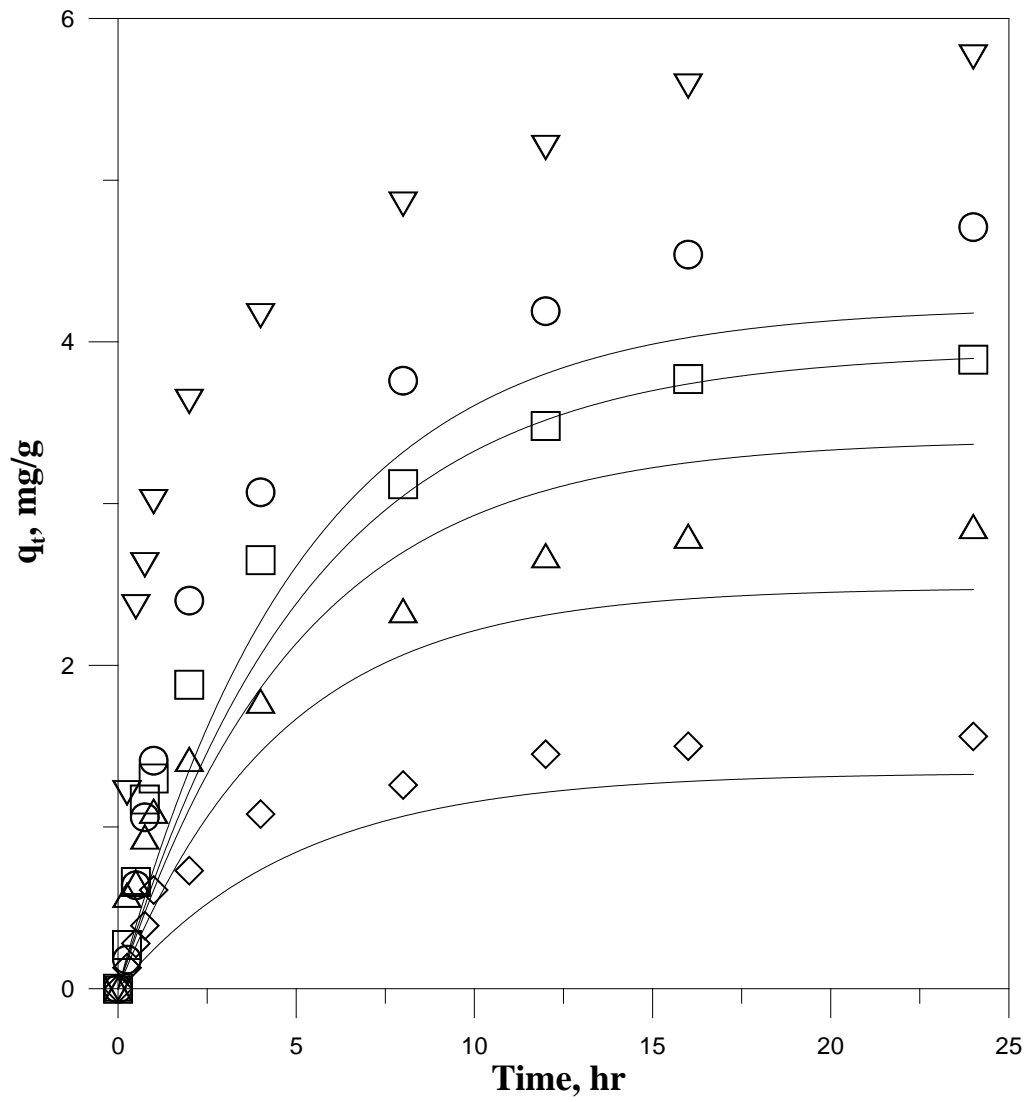


圖 4.20 不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之假一階吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、5、10、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假一階動力式之模擬值。

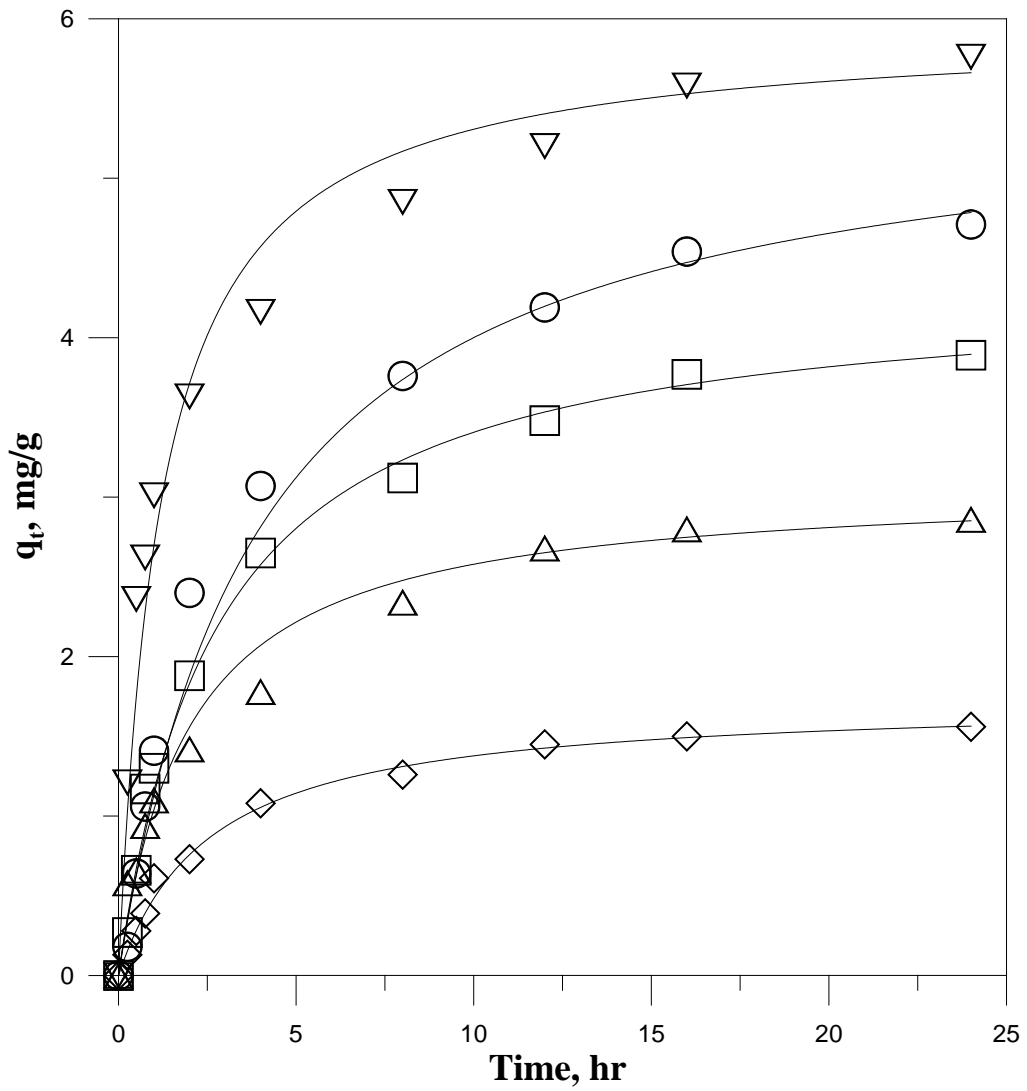


圖 4.21 不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之假二階吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、5、10、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為假二階動力式之模擬值。



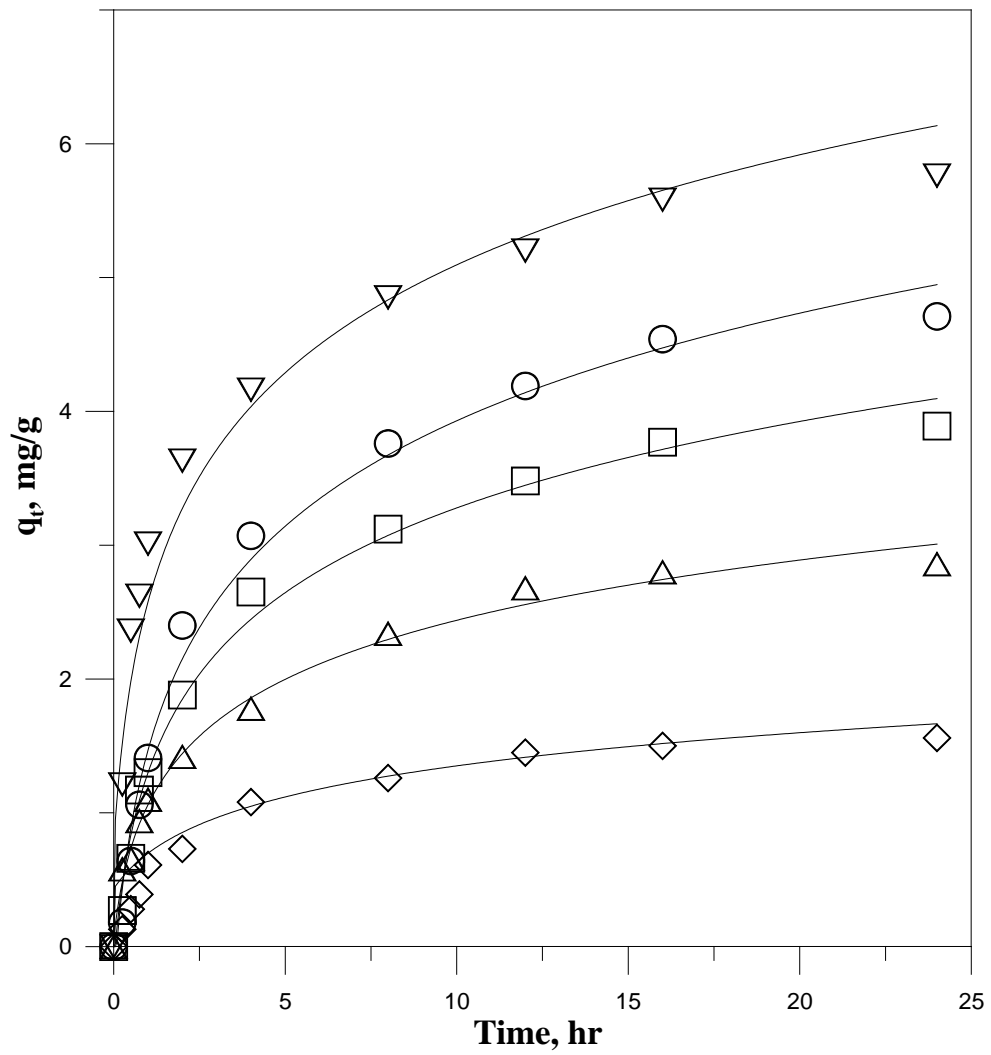


圖 4.22 不同 Cd(II) 初始濃度對 C-AESM 吸附 Cd(II) 之 Elovich 吸附動力式；◇、△、□、○、▽：2、5、10、15、20 mg/L 為實驗數據；(-) 為 Elovich 動力式之模擬值。

## 4.4 磁性混合材料對重金屬之等溫吸附

利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬 C-AESM 對 Cu(II)、Ni(II) 與 Cd(II)之吸附行為。

### 4.4.1 C-AESM 對 Cu(II)之等溫吸附

分別配製初始濃度為 2、3、10、20 mg/L 的 Cu(II)，等溫吸附實驗之參數條件:固定吸附劑量為 2.0 g，反應體積為 2.0 L，達吸附平衡後再利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬，實驗結果如表 4.6 與圖 4.23~4.25 所示。

Langmuir isotherm 方程式下，先以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  作圖後並進行線性迴歸，如圖 4.23(a)，所求得之迴歸線斜率及截距分別為 0.1915 及 0.0476，再經由  $q_L=1/\text{斜率}$  及  $K_L=1/(\text{截距}\times q_L)$  即可算出， $q_L$  與  $K_L$  值分別為  $5.22 \text{ mg g}^{-1}$  及  $4.02 \text{ L mg}^{-1}$ ，再將結果進行 Langmuir isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.23(b)所示。

Freundlich isotherm 方程式下，先以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  作圖後並進行線性迴歸，如圖 4.24(a)，所求得之迴歸線斜率及截距分別為 0.1887 及 1.2245，再經由  $n_F = 1/\text{斜率}$  及  $K_F=\exp(\text{截距})$  即可算出， $n_F$  與  $K_F$  值分別為 5.30 及 3.40  $((\text{mgg}^{-1})/(\text{mgL}^{-1})n_F^{-1})$ ，再將結果進行 Freundlich isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.24(b)所示。

以 Langmuir 與 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cu(II)之相關係數分別為 0.993 與 0.964，由此數據顯示以 Langmuir isotherm 所模擬出的結果較適用於描述此系統的等溫吸附行為，其原因為當 Cu(II)吸附於磁性材料上後，表面所帶之電位與未被吸附之 Cu(II)產生靜電排斥，因此在此系統下屬於單層吸附。

表 4.6 Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cu(II)之參數

Absorbent, C-AESM							
Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
$q_L$ , $\text{mg g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L mg}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ $((\text{mgg}^{-1})/(\text{mgL}^{-1})n_F^{-1})$	$r^2$	$R^2$
5.22	4.02	0.993	0.969	5.30	3.40	0.964	0.9223
$q_L$ , $\text{mmol g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$
0.082	0.063	0.993	0.969	5.30	0.12	0.964	0.9223

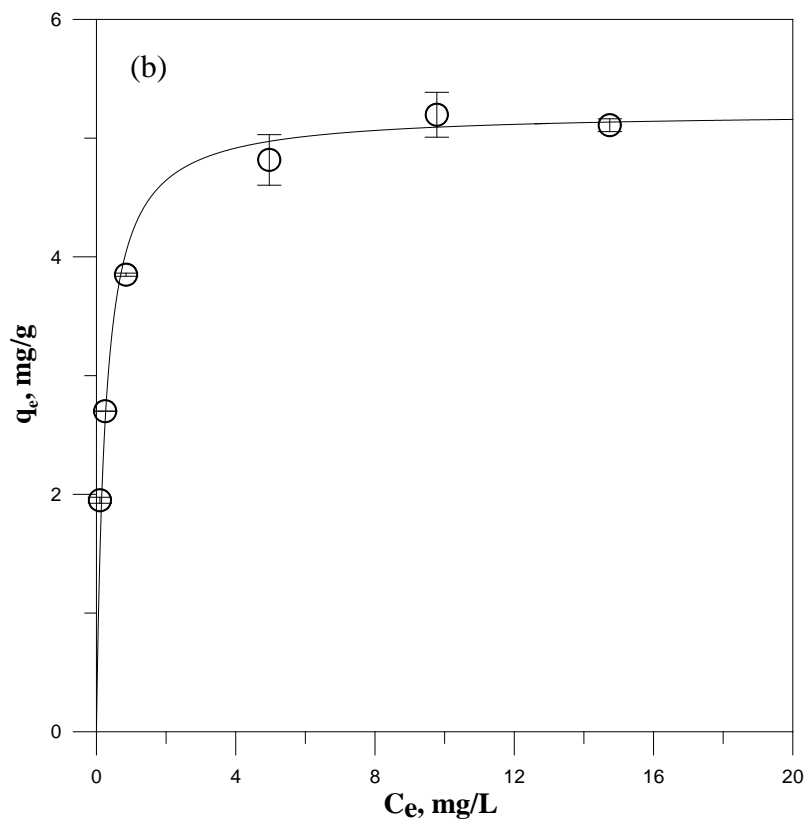
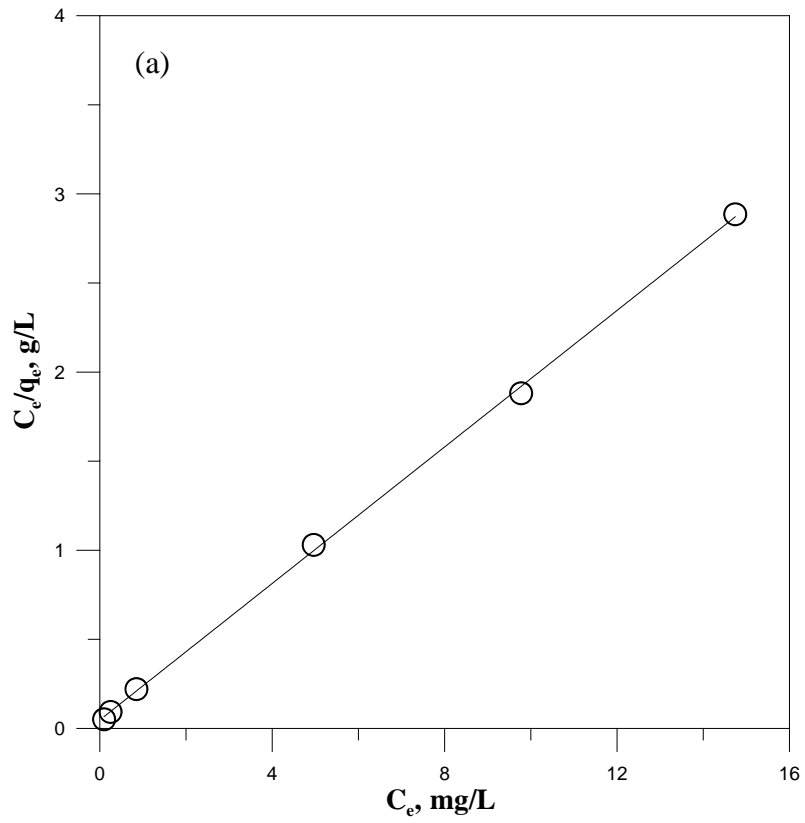


圖 4.23 (a)為  $C_e/q_e$  對  $C_e$  之線性關係圖。(b)為 C-AESM 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為；○為實驗數據；(-)為 Langmuir 方程式之模擬值。

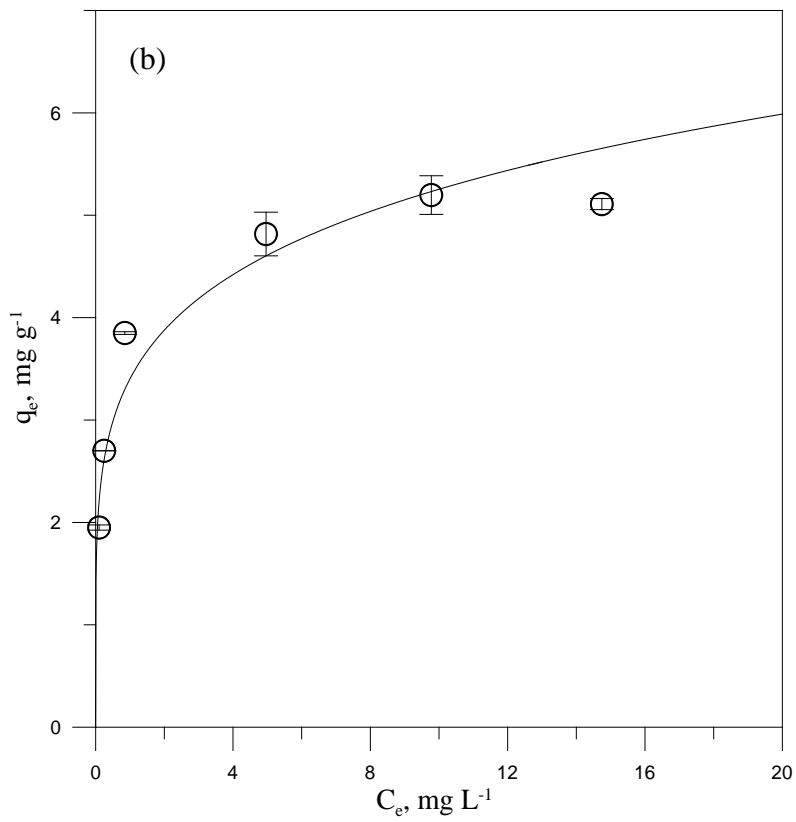
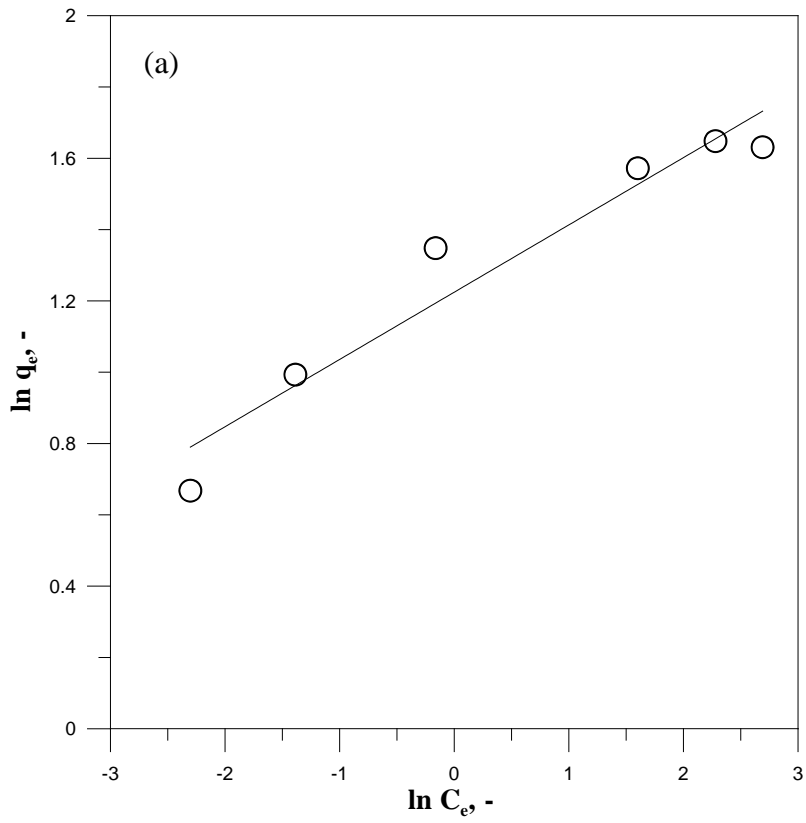


圖 4.24 (a)為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  之線性關係圖。(b)為 C-AESM 對 Cu(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為；○為實驗數據；(-)為 Freundlich 方程式之模擬值。

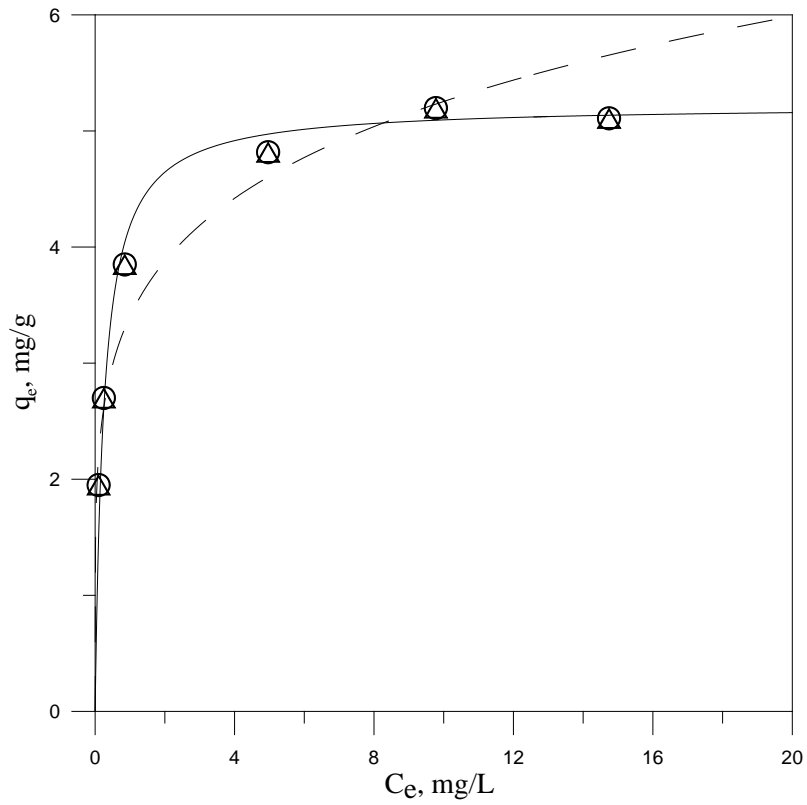


圖 4.25 為 C-AESM 對 Cu(II) 之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為；○為 Langmuir 實驗數據，(-) 為 Langmuir 方程式之模擬值；△為 Freundlich 實驗數據，(-) 為 Freundlich 方程式之模擬值。

#### 4.4.2 C-AESM 對 Ni(II) 之等溫吸附

分別配製初始濃度為 2、3、5、10、15、20 mg/L 的 Ni(II)，等溫吸附實驗之參數條件:固定吸附劑量為 2.0 g，反應體積為 2.0 L，達吸附平衡後再利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬，實驗結果如表 4.7 與圖 4.26~4.28 所示。

Langmuir isotherm 方程式下，先以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  作圖後並進行線性回歸，如圖 4.26(a)，所求得之回歸線斜率及截距分別為 0.22 及 0.4888，再經由  $q_L=1/\text{斜率}$  及  $K_L=1/(\text{截距}\times q_L)$  即可算出， $q_L$  與  $K_L$  值分別為  $4.55 \text{ mg g}^{-1}$  及  $0.45 \text{ L mg}^{-1}$ ，再將結果進行 Langmuir isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.26(b)所示。

Freundlich isotherm 方程式下，先以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  作圖後並進行線性回歸，如圖 4.27(a)，所求得之回歸線斜率及截距分別為 0.3728 及 0.4351，再經由  $n_F = 1/\text{斜率}$  及  $K_F=\exp(\text{截距})$  即可算出， $n_F$  與  $K_F$  值分別為 2.68 及 1.55  $((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})n_F^{-1})$ ，再將結果進行 Freundlich isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.27(b)所示。

以 Langmuir 與 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 之相關係數分別為 0.994 與 0.984，由此數據顯示以 Langmuir isotherm 所模擬出的結果較適用於描述此系統的等溫吸附行為，其原因為當 Ni(II) 吸附於磁性材料上後，表面所帶之電位與未被吸附之 Ni(II) 產生靜電排斥，因此在此系統下屬於單層吸附。

表 4.7 Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Ni(II) 之參數

Absorbent, C-AESM							
Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
$q_L$ $\text{mg g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L mg}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ $((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})n_F^{-1})$	$r^2$	$R^2$
4.55	0.45	0.994	0.986	2.68	1.55	0.984	0.964
$q_L$ $\text{mmol g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$
0.078	0.008	0.994	0.986	2.68	0.12	0.984	0.964

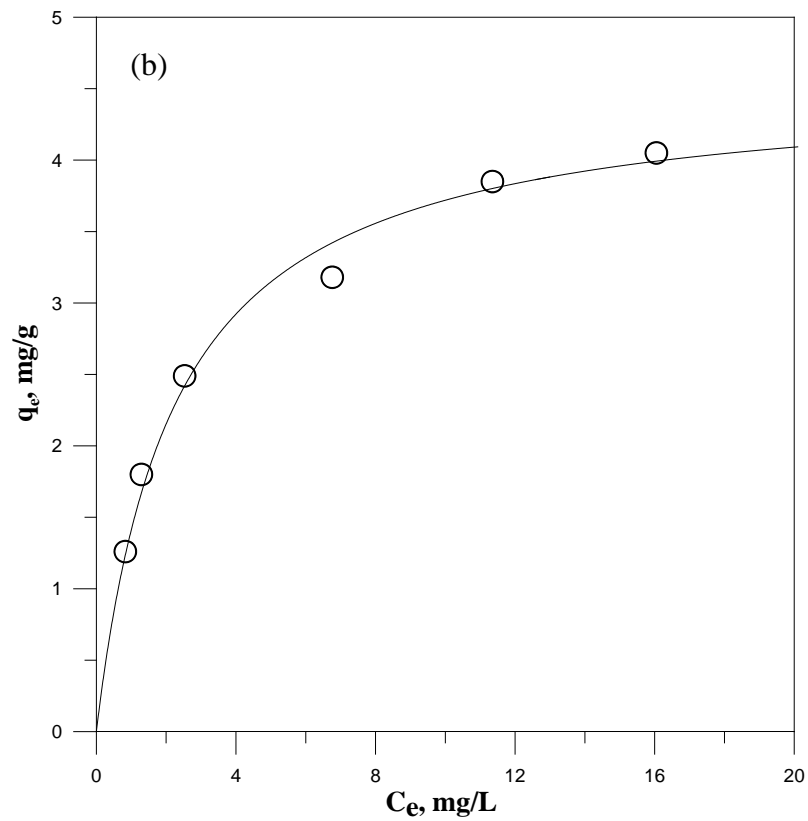
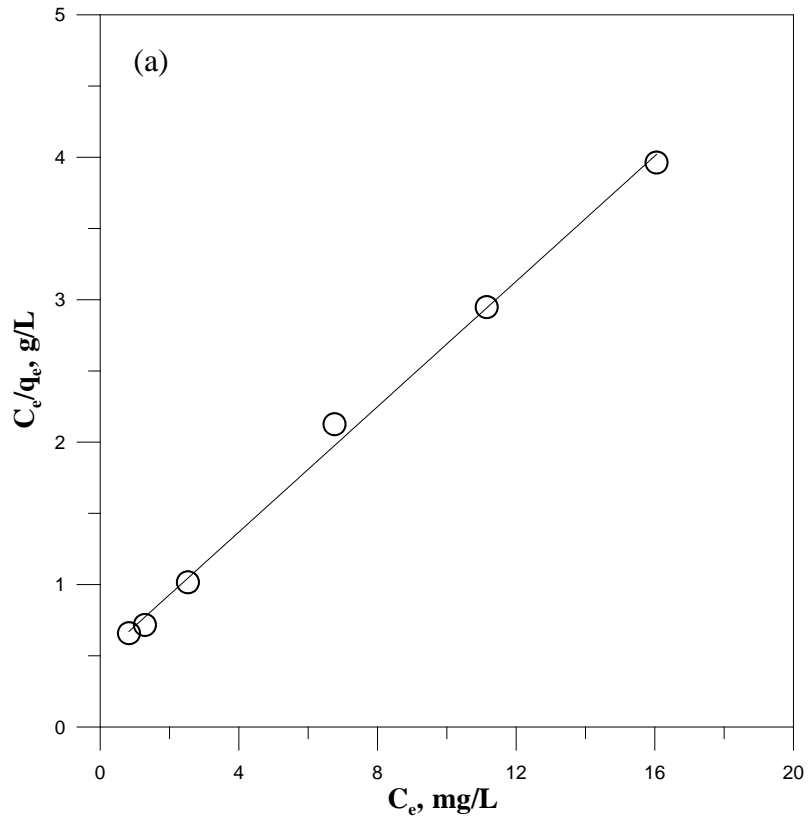


圖 4.26 (a) 為  $C_e/q_e$  對  $C_e$  之線性關係圖。(b) 為 C-AESM 對 Ni(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為；○ 為實驗數據；(-) 為 Langmuir 方程式之模擬值。

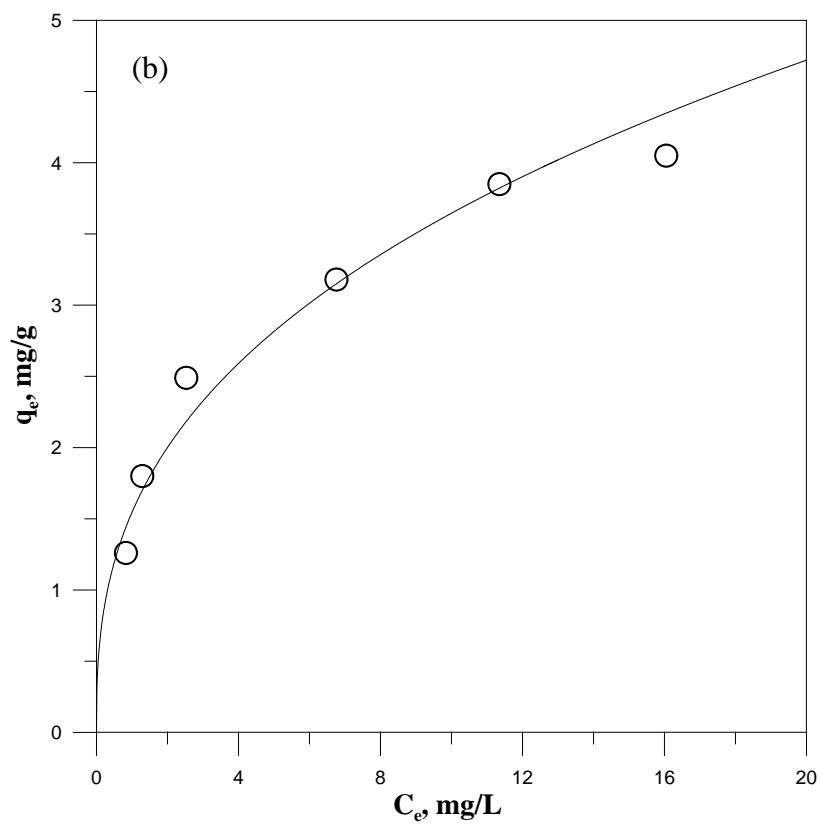
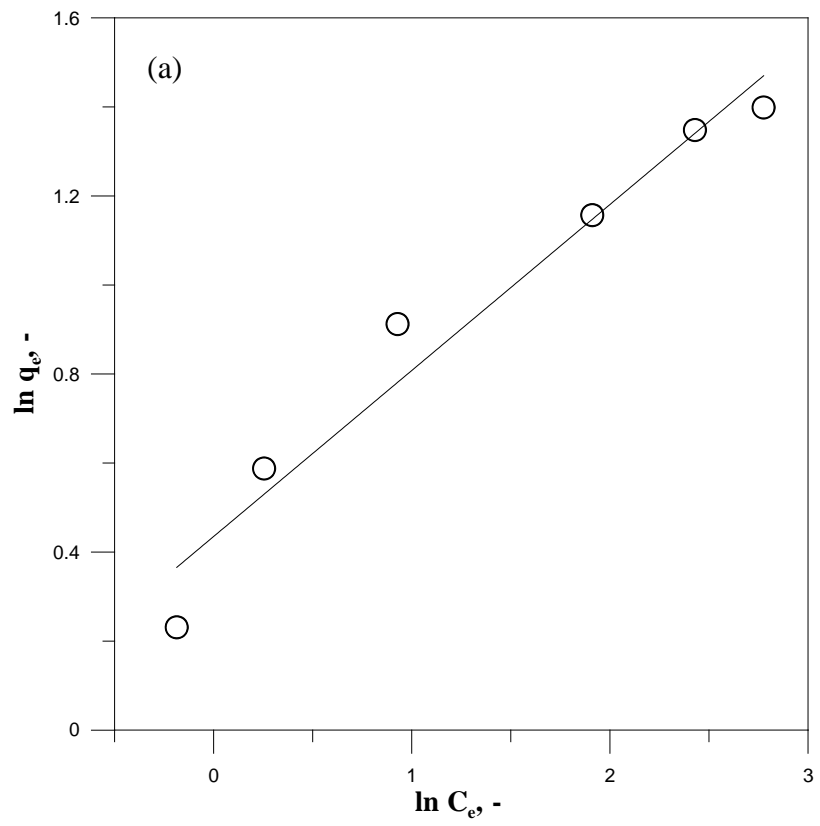


圖 4.27 (a) 為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  之線性關係圖。(b) 為 C-AESM 對 Ni(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為；○為實驗數據；(-)為 Freundlich 方程式之模擬值。



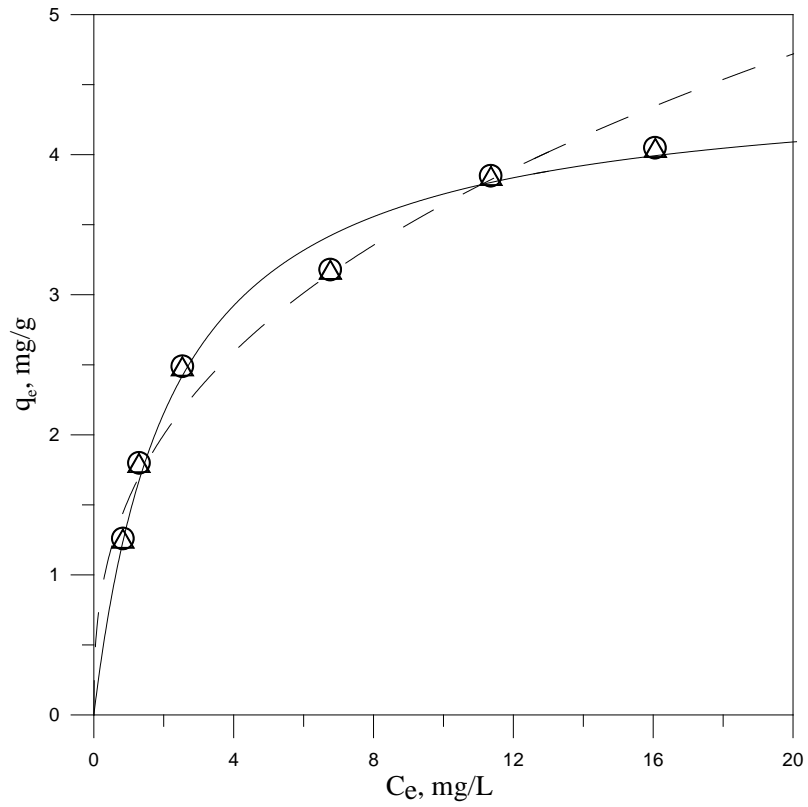


圖 4.28 為 C-AESM 對 Ni(II)之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為；○為 Langmuir 實驗數據，(-)為 Langmuir 方程式之模擬值；△為 Freundlich 實驗數據，(- -)為 Freundlich 方程式之模擬值。

### 4.4.3 C-AESM 對 Cd(II) 之等溫吸附

分別配製初始濃度為 2、3、5、10、15、20 mg/L 的 Cd(II)，等溫吸附實驗之參數條件:固定吸附劑量為 2.0 g，反應體積為 2.0 L，達吸附平衡後再利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬，實驗結果如表 4.8 與圖 4.29~4.31 所示。

Langmuir isotherm 方程式下，先以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  作圖後並進行線性回歸，如圖 4.29(a)，所求得之回歸線斜率及截距分別為 0.1631 及 0.3577，再經由  $q_L=1/\text{斜率}$  及  $K_L=1/(\text{截距} \times q_L)$  即可算出， $q_L$  與  $K_L$  值分別為  $6.13 \text{ mg g}^{-1}$  及  $0.46 \text{ L mg}^{-1}$ ，再將結果進行 Langmuir isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.29(b)所示。

Freundlich isotherm 方程式下，先以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  作圖後並進行線性回歸，如圖 4.30(a)，所求得之回歸線斜率及截距分別為 0.3501 及 0.7608，再經由  $n_F=1/\text{斜率}$  及  $K_F=\exp(\text{截距})$  即可算出， $n_F$  與  $K_F$  值分別為 2.85 及 2.14  $((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})n_F^{-1})$ ，再將結果進行 Freundlich isotherm 的模擬，模擬結果如圖 4.30(b)所示。

以 Langmuir 與 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 之相關係數分別為 0.963 與 0.993，兩種吸附模式皆適用於此系統之模擬，但數據顯示整體以 Freundlich isotherm 所模擬出的結果較適用於描述此系統的等溫吸附行為。

表 4.8 Langmuir 和 Freundlich 等溫方程式模擬 C-AESM 吸附 Cd(II) 之參數

Absorbent, C-AESM							
Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
$q_L$ , $\text{mg g}^{-1}$	$K_L$ , $\text{L mg}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ , $((\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})n_F^{-1})$	$r^2$	$R^2$
6.13	0.46	0.963	0.904	2.86	2.14	0.993	0.985
$q_L$ , $\text{mmol g}^{-1}$	$K_L$ , $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$	$n_F$	$K_F$ , $\text{L mM}^{-1}$	$r^2$	$R^2$
0.055	0.004	0.963	0.904	2.86	0.10	0.993	0.985

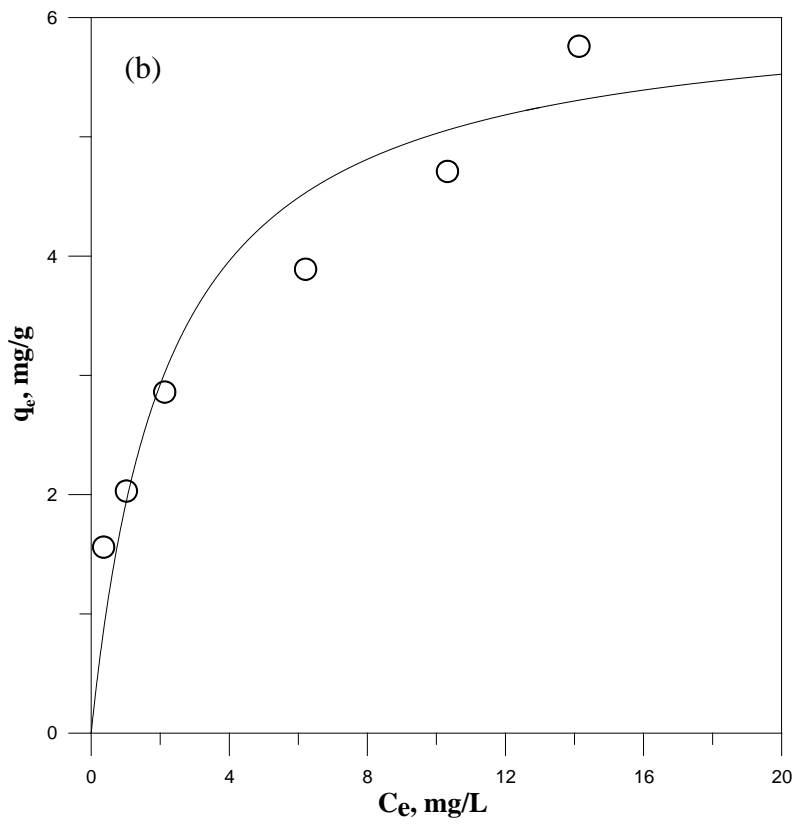
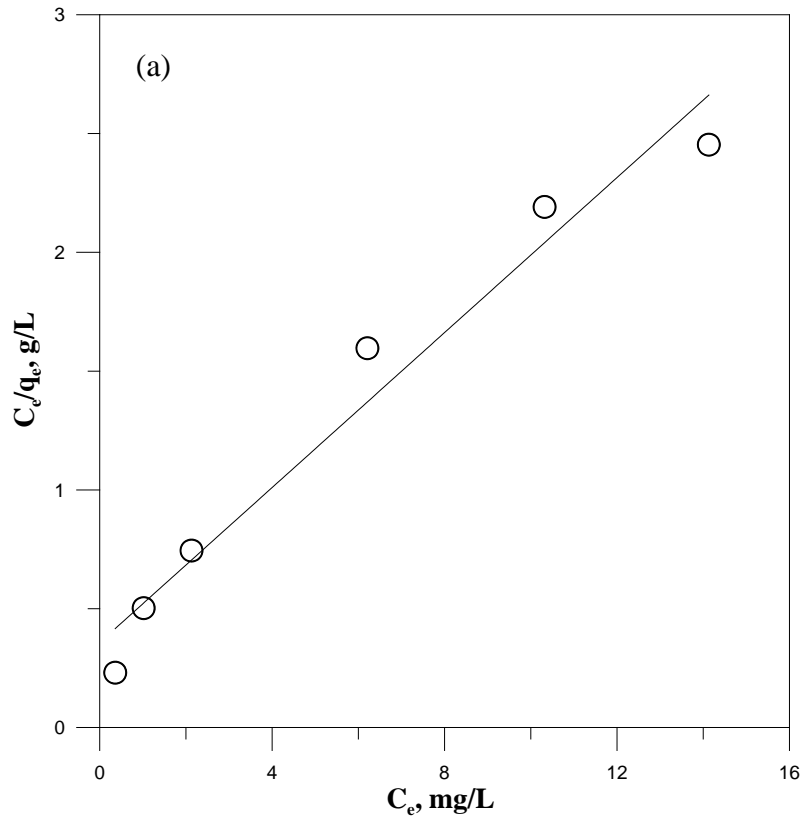


圖 4.29 (a) 為  $C_e/q_e$  對  $C_e$  之線性關係圖。(b) 為 C-AESM 對 Cd(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為；○為實驗數據；(-)為 Langmuir 方程式之模擬值。

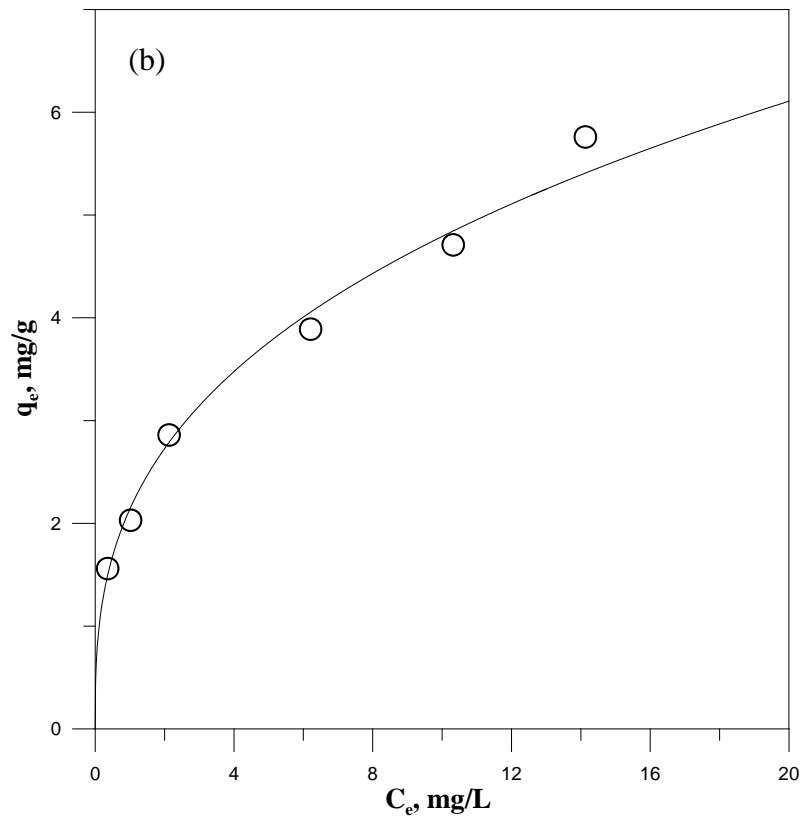
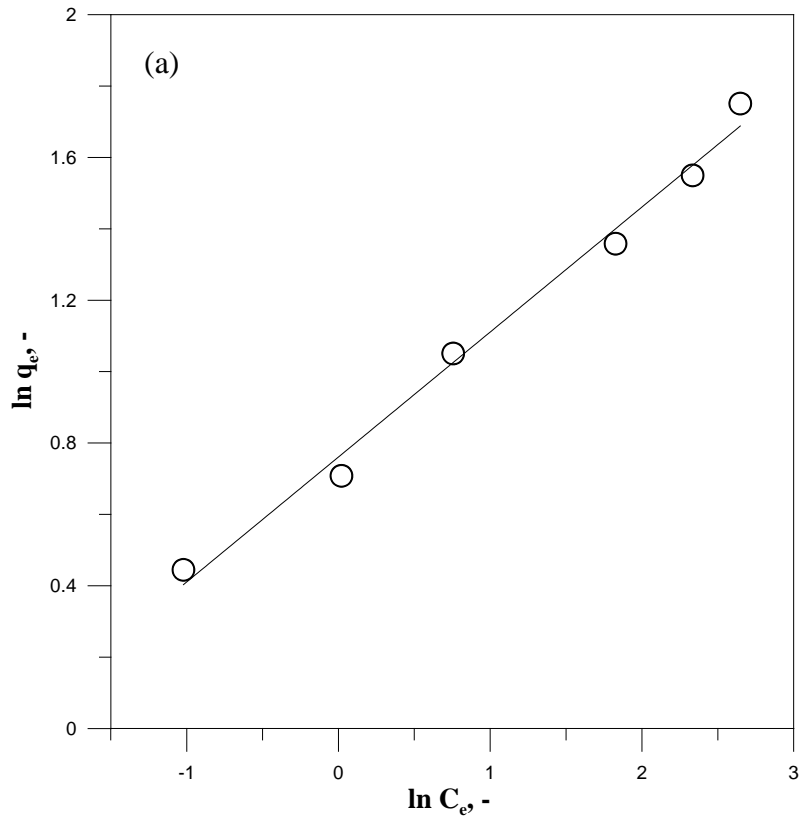


圖 4.30 (a) 為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  之線性關係圖。(b) 為 C-AESM 對 Cd(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為；○為實驗數據；(-)為 Freundlich 方程式之模擬值。

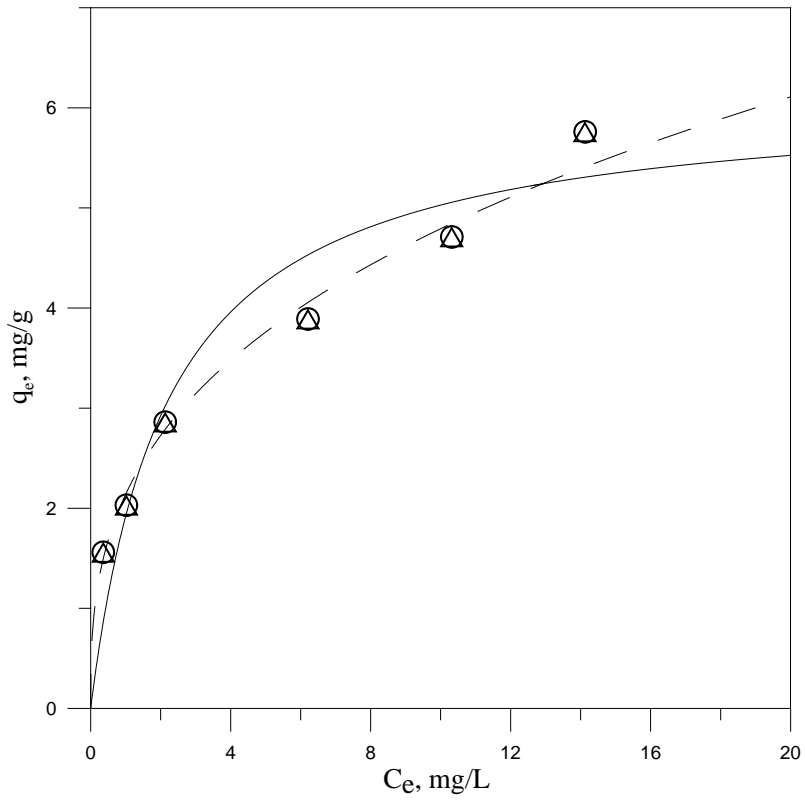
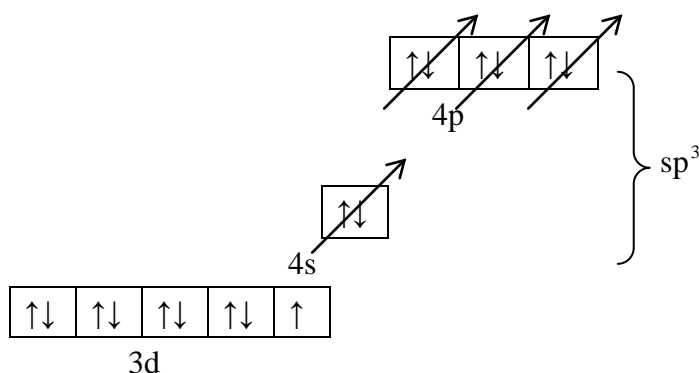
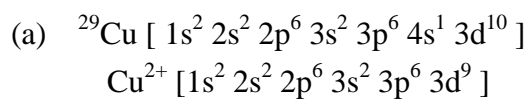
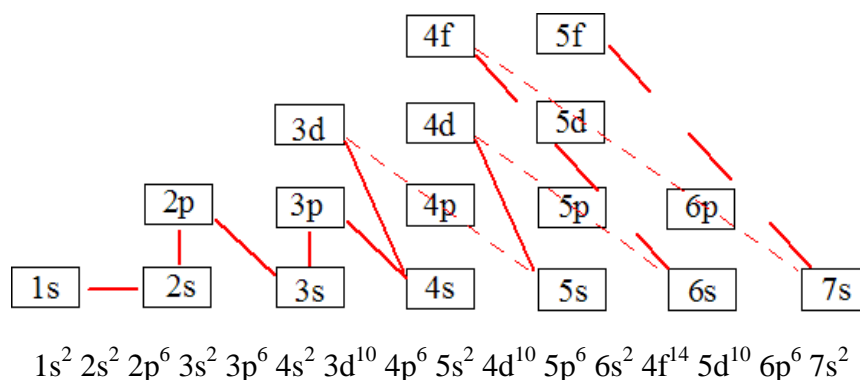


圖 4.31 為 C-AESM 對 Cd(II)之 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附行為；○為 Langmuir 實驗數據，(-)為 Langmuir 方程式之模擬值；△為 Freundlich 實驗數據，(- -)為 Freundlich 方程式之模擬值。

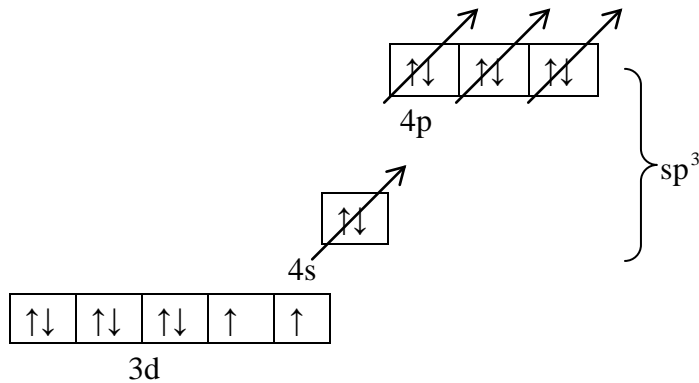
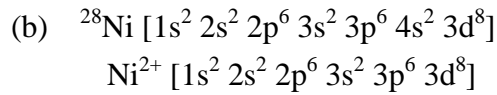
#### 4.4.4 比較 C-AESM 分別對 Cu(II)、Ni(II)與 Cd(II)之等溫吸附

前述之 N 元素分析結果顯示，在最佳合成條件下之 G-AESM 與 C-AESM 其 N 含量分別為 0.59 與 2.25 %，因 C-AESM 相較於 G-AESM 含有較高之 N 含量，因此選擇 C-AESM 做為吸附劑並對 Cu(II)、Ni(II)與 Cd(II)進行等溫吸附與吸附動力學。藉由 N 含量與 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)之摩爾比可得知 Cu/N 為 0.036，Ni/N 為 0.035，Cd/N 為 0.024。

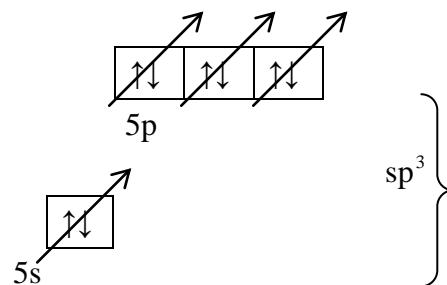
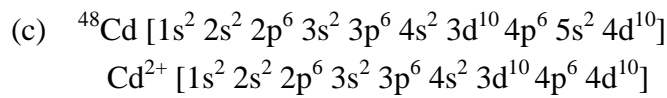
由上述實驗得知 C-AESM 在吸附過程中，因顆粒表面之氨基能提供一共用電子對與金屬形成錯合反應，因此吸附行為屬於化學吸附。而 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)三種金屬其吸附能力以 Cu(II)為最佳，其次是 Cd(II)、Ni(II)，造成此原因是由於 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)三者其外圍電子軌域最多都能與 4 個氨基形成錯合物，而文獻(Justi et al., 2005)提到以親和力判斷 Cu(II)之親和力相較於 Ni(II)、Cd(II)較大，因此吸附能力較佳。以下為 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)三者金屬配位之說明：



$\text{Cu}^{2+}$  最多可以接收 4 對電子對。



$\text{Ni}^{2+}$  可以接收 4 對電子對。



$\text{Cd}^{2+}$  最多可以接收 4 對電子對。

#### 4.5 磁性混合材料對三種金屬之競爭吸附

為瞭解系統中同時存在其他金屬時，各金屬之競爭情形，因而進行此實驗。配製三種金屬離子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ )混合溶液，初始濃度為 0.05 mM，競爭吸附實驗之參數條件:分別添加不同克重之吸附劑量，反應體積 100 mL，反應時間為 24 h，反應溫度 25°C，達吸附平衡後再利用 Langmuir isotherm 模式模擬，實驗結果如圖 4.32 所示

由圖 4.32 顯示 C-AESM 在銅、鎳及鎘三種金屬離子溶液中，吸附  $\text{Cu}(\text{II})$  能力較佳較具有選擇性，吸附量為 0.070 mmol/g，其次是  $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ ，吸附量分別為 0.012 mmol/g、0.005 mmol/g。此系統中  $\text{Cu}(\text{II})$  為較優勢金屬， $\text{Ni}(\text{II})$  與  $\text{Cd}(\text{II})$  則處於吸附劣勢，此結果和文獻(曹氏，2006；Justi et al., 2005)提到之競爭吸附順序相符合。可能原因與二價金屬中其錯合之穩定性有關。而高分子材料具

有特定的吸附位置，當吸附達飽和或是吸附到較具優勢金屬，將會壓縮其他金屬之去除能力。

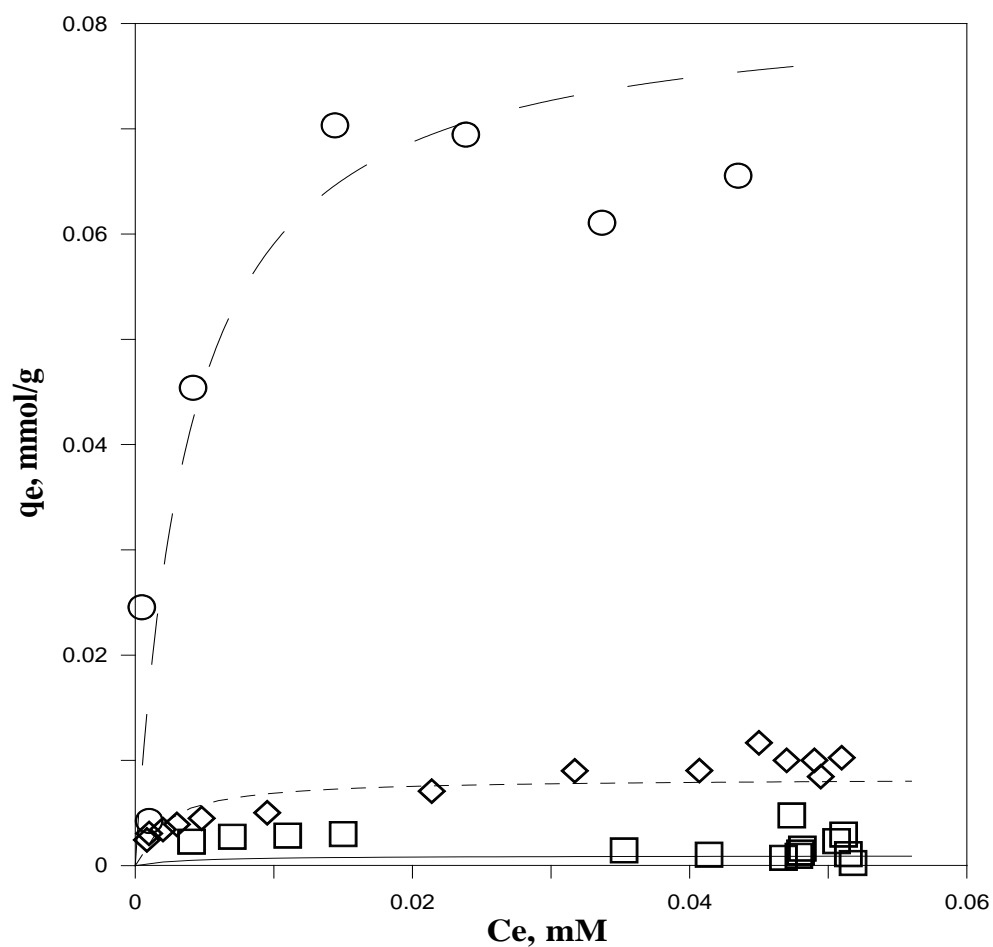


圖 4.32 為三種金屬離子之競爭吸附，○：Cu(II)；□：Ni(II)；◇：Cd(II)；(— —)、(—)、(— —)為 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)之 Langmuir 方程式之模擬值。



## 4.6 磁性混合材料之再生試驗

吸附劑是否能重複再生利用，為實際應用在環境上的考量之一。而良好的吸附材料必須可再生及重複利用，為了評估 C-AESM 此材料其再生能力，故進行再生實驗。首先以不同濃度之 EDTA 進行脫附實驗，結果如圖 4.32 表示，隨著 EDTA 濃度的增加對其脫附率相對增加，但當 EDTA 濃度達 0.072 M 時之脫附率與 0.1 M 相比，並無明顯增加，因此本實驗選擇以 EDTA 濃度為 0.072 M，來進行三次之吸脫附實驗，探討材料分別在 Cu(II) 溶液與三種金屬離子溶液中，其脫附率及吸附率，結果如圖 4.34~4.35 所示。

由圖 4.34 可得知在 Cu(II) 溶液中，不論吸附率亦或是脫附率皆隨著再生次數的增加而逐次下降。推測可能的原因為在進行第一次吸脫附實驗時，脫附率僅為 82.2 %，未能達到百分之百，而吸附劑材料上有部分之吸附位置被 Cu(II) 佔去，因此在後續三次吸脫附中，其再生效果明顯變差，吸附能力也隨之降低。文獻(劉氏，2011)利用 0.1 M 的 HNO<sub>3</sub> 對 Cu(II) 進行三次吸脫附實驗，其脫附率依序為 83 %、78 % 與 76 %，而本研究利用 0.072 M EDTA 對 Cu(II) 進行三次吸脫附實驗，脫附率依序為 82 %、70 % 與 37 %，相較之下利用 HNO<sub>3</sub> 其脫附效果較佳。

圖 4.35 為三種金屬離子溶液之吸脫附實驗。由圖中得知在經過連續三次循環下，三種金屬離子其吸附率與脫附率皆明顯下降，可能的原因為在進行第一次循環時，吸附劑材料上未能將所有離子脫附完全，導致後續其再生效果變差，吸附能力降低。而在脫附 Ni(II) 時其脫附率高於其他兩者，是由於吸附 Ni(II) 時其吸附量較低，當進行脫附實驗時吸附劑上的離子較能脫附完全，進而脫附率較高。

$$\text{脫附率 (Desorption efficiency, \%)} = \frac{\text{Amount of metal ions desorbed}}{\text{Amount of metal ions adsorbed}} \times 100$$

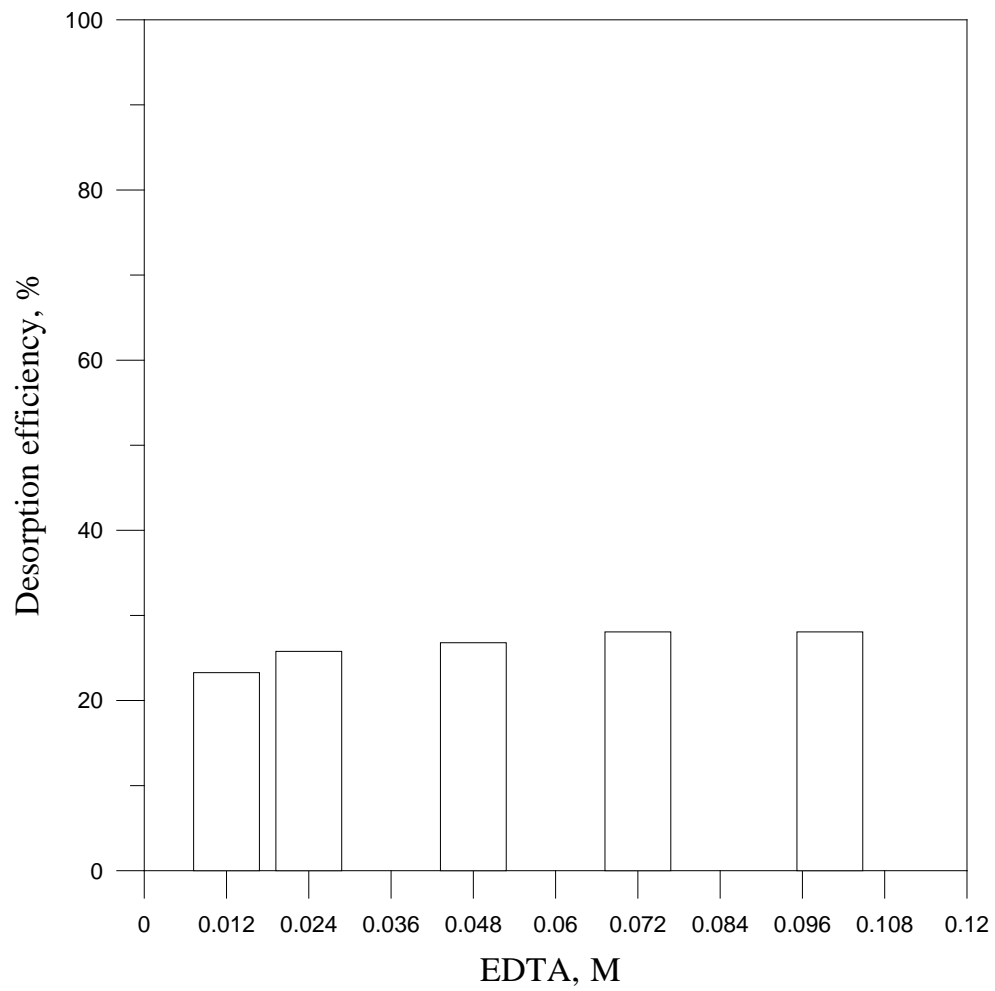


圖 4.33 不同 EDTA 濃度下 C-AESM 對 Cu(II) 之脫附率。

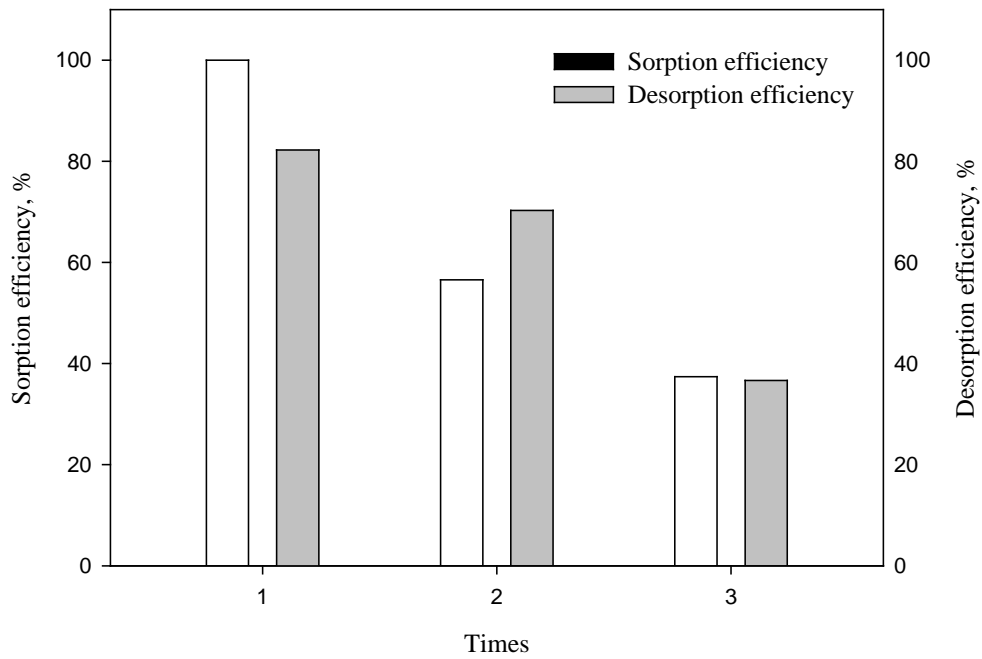


圖 4.34 C-AESM 在 0.072 M 之 EDTA 下之吸脫附率。

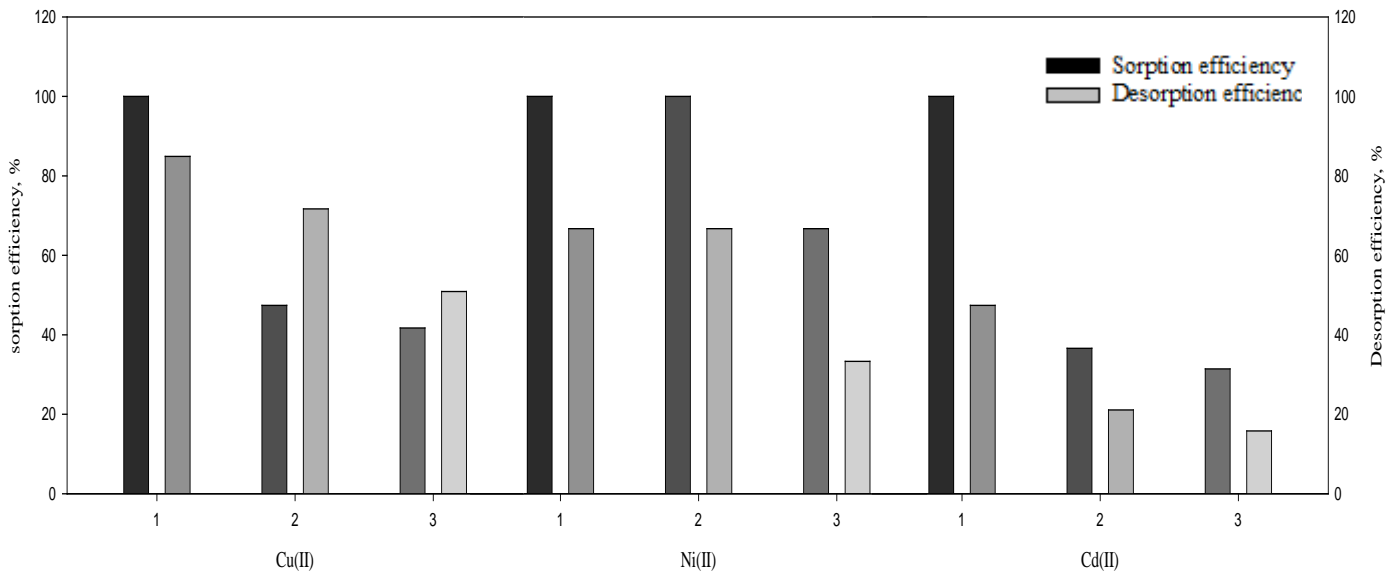


圖 4.35 C-AESM 在 0.072 M 之 EDTA 下對三種金屬離子之吸脫附率。

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究利用嫁接法與共聚法兩種不同合成方式，將偶合劑披覆在磁性混合材料上，最終應用於去除水中重金屬(Cu(II)、Ni(II)、Cd(II))。本研究結論如下：

1. 使用嫁接法合成之 G-AESM 顆粒最佳 AEAPTMS 添加量為  $3.38 \times 10^{-3}$  M/g AEAPTMS；使用共聚法合成之 C-AESM 顆粒最佳 AEAPTMS:TEOS 為  $2.99 \times 10^{-3}$  M/g AEAPTMS。
2. 經由 FT-IR 圖譜可以得知，波數在  $1537$  與  $1634 \text{ cm}^{-1}$  之弱吸收峰分別為 -NH 及 -NH<sub>2</sub>，並從元素分析結果顯示，G-AESM 及 C-AESM 之 N 含量分別為 0.22 wt% 及 0.87 wt%，證明使用嫁接法與共聚法皆能將 AEAPTMS 確實複合在磁性載體上。
3. 界達電位得知，SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之 pH<sub>ZPC</sub> 約為 4.7，而利用嫁接及共聚兩種方法所合成之 G-AESM 及 C-AESM，其 pH<sub>ZPC</sub> 皆約為 7.5 左右，此兩種合成方法對材料之等電位點並無顯著影響。
4. 飽和磁化強度(SQUID)結果顯示，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為  $71.42 \text{ mug g}^{-1}$ ；SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的飽和磁化強度為  $24.75 \text{ mug g}^{-1}$ ；G-AESM 及 C-AESM 的飽和磁化強度分別為  $25.11 \text{ mug g}^{-1}$  及  $16.07 \text{ mug g}^{-1}$ ，此兩種皆為超順磁性。而造成 C-AESM 飽和磁化強度略為下降，是由於含有較多的 SiO<sub>2</sub> 層，可藉由 TEM 圖加以證明。
5. 透過 TGA 結果得知，AEAPTMS 之總重量損失為 98%。而 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-AESM 與 C-AESM 之重量損失分別為 4.0%、6.0% 與 7.0%。
6. BET 得知，SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-AESM、C-AESM 比表面積分別為  $32.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $21.92 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $14.02 \text{ m}^2/\text{g}$ ，三種材料皆屬於 Type II 無孔洞材料。
7. 在吸附動力上，C-AESM 分別對 Cu(II)、Ni(II) 及 Cd(II) 之吸附行為，皆以假二階動力式所模擬出的結果最佳。
8. 在等溫吸附方程式中，C-AESM 分別對 Cu(II)、Ni(II) 及 Cd(II) 之吸附，皆

良好的適用於 Langmuir isotherm。

9. 競爭吸附結果顯示，溶液中含有三種金屬離子的情況下，其吸附量依序： $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。 $\text{Cu}^{2+}$  在此系統中較為優勢， $\text{Cd}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  則較為劣勢。
10. 再生實驗得知，不論是混合金屬離子溶液或是銅離子溶液，C-AESM 經由連續三次吸脫附，其再生效果明顯變差，吸附能力也隨之降低。

## 5.2 建議

1. 進行再生實驗時，可嘗試利用不同的脫附劑提升再生效率。
2. 此複合技術可應用在比表面積較大的中孔材料上增加其吸附量。

## 參考文獻

Adewunmi, C. O.; Becker, W.; Kuehnast, O.; Oluwole, F.; Dörfler, G., Accumulation of copper, lead and cadmium in freshwater snails in southwestern Nigeria. *Science of the Total Environment*, 1996, 193, 69-73.

Aquado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gasón, V., Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163, 213 – 221.

Brinker, C. J.; Scherer, G. W., Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc., New York, 1990.

Cornell, R.M.; Schwertmann, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses; 2nd Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

Chagnon, M. S.; Groman, E. V.; Josephson, L.; Whitehead, R. A., *Chem. Abstr.*, 1985, 102, 58899.

Corriu, R. J. P.; Leclercq, D., Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes. *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1420-1436.

Da'na, E.; Sayari, A., Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166, 445–453.

Faur-Brasquet, C., Reddad, Z., Kadirvelu, K., Cloirec, P. L., Modeling the adsorption of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) onto ACCs using surface complexation models. *Applied surface science*, 2002, 196, 356-365.

Ho, Y. S.; McKay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. I. Chem. E.*, 1998, 76(B), 332-340.

Hoikkanen, M.; Honkanen, M.; Vippola, M.; Lepistö, T.; Vuorinen, J., Effect of silane treatment parameters on the silane layer formation and bonding to thermoplastic urethane. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72, 716-723.

Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 2004, 62, 1005–1028.

Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien, Handlingar*, 1898, 24(4), 1-39.

Lam, K. F.; Yeung, K. L.; McKay, G., Efficient Approach for Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Removal and Recovery Using Mesoporous Adsorbent with Tunable Selectivity. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 3329-3334.

Manu, V.; Mody, H. M.; Bajaj, H.C., Effect of Thermal Treatment of Silica Gels on Their Amino Functionalization and Subsequent Adsorption Properties for Cu<sup>2+</sup> from Aqueous Solution of Copper Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(17), 8184-8191.

Salt, D.E.; Blaylock, M.; Kumar, P.B.A.N.; Dushenkov, V.; Ensley, B.D.; Chet, L., Raskin, L., Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, 1995, 13, 468-474.

Thomine, S.; Wang, R.; Ward, J. M.; Crawford, N. M.; Schroeder, J. I., Cadmium and iron transport by members of a plant metal transporter family in Arabidopsis with homology to Nramp genes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97, 4991-4996.

Wright, J. D.; Sommerdijk, N. A., Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. Eindhoven University of Technology. Transferred to Digital Printing, 2002.

Wang, D.; Bierwagen, G. P., Sol – gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coating*, 2009, 64, 327 – 338.

Wang, J.; Zheng, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, Z., Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349, 293–299.

Yu, X.; Wu, S.; Wang, C.; Li, Z.; Guan, J.; Kan, Q., Non-crystalline surface-modified hollow nanospheres of silica (HNS): Synthesis, characterization and catalytic application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358, 47-53.

Zhang, W. H.; Shi, J. L.; Wang, L. Z.; Yan, D. S., Preparation and Characterization of ZnO Clusters inside Mesoporous Silica. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1408-1413.

Zhang, L.; Yu, C.; Zhao, W.; Hua, Z.; Chen, H.; Li, L.; Shi, J., Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353, 4055 – 4061.

Øye, G.; Glomm, W. R.; Vralstad, T.; Volden, S.; Magnusson, H., Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol – gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 123 – 126, 17 – 32.

Šulek, F.; Drofenik, M.; Habulin, M.; Knez, Z., Surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles for covalent attachment of cholesterol oxidase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , 2010, 322, 179–185.

Justi, K.C.; Fávere, V.T.; Laranjeira, M.C.M.; Neves, A.; Peralta, R.A., Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291, 369–374.

JR, E. R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. 1959, 1381-1387.

郭玟君，纖鐵礦和針鐵礦吸附水中二價銅離子之研究，碩士論文，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系暨研究所，2009。

陳健民，環境毒物學，新文京開發出版股份有限公司，2002。

蔡正國，複合奈米碳管吸附水溶重金屬污染物之應用研究，碩士論文，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系，2005。

李和聰，製備二氧化矽中孔洞材料及其對於銅及鎘離子吸附之研究，碩士論文，國立成功大學化學系，2007。

吳正樑，二氧化矽/甲基丙烯酸甲酯核殼型複合乳膠粒子之合成與性質，碩士論文，國立成功大學化學工程研究所，2008。



曹惠玲，改質矽藻土對水中重金屬吸附特性之研究，碩士論文，國立成功大學環境工程學系，2006。

劉俊迪，改質奈米碳管吸附水中二價鎳離子之研究，碩士論文，國立中興大學環境工程學系，2006。

## 附錄一

表 a C-AESM 對 Cu(II) 吸附前後 pH 值變化

Adsorbent, C-AESM		
C0, mg/L	pH <sub>C0</sub>	pH <sub>Ce</sub>
2	5.49	6.18
3	5.51	6.21
10	5.38	6.13
20	5.67	6.32

表 b C-AESM 對 Ni(II) 吸附前後 pH 值變化

Adsorbent, C-AESM		
C0, mg/L	pH <sub>C0</sub>	pH <sub>Ce</sub>
2	5.98	6.32
3	6.03	6.67
5	5.85	6.14
15	6.06	6.75
20	6.13	6.88

表 c C-AESM 對 Cd(II) 吸附前後 pH 值變化

Adsorbent, C-AESM		
C0, mg/L	pH <sub>C0</sub>	pH <sub>Ce</sub>
2	5.81	6.70
5	5.99	6.83
10	6.08	6.79
15	6.11	6.89
20	6.15	6.75