

以吸脫附動力曲線探討土壤吸附特性

黃富昌¹ 顏冠忠² 林嘉鴻²

1 南亞技術學院土木與環境工程系 副教授

2 南亞技術學院土木與環境工程系 學生

摘要

本研究使用乾燥土壤為吸附劑，屏除水分的干擾，探討土壤無機相結構與有機相組成對氣態有機污染物吸/脫附行為之影響。透過 BET 比表面積、孔洞體積、孔洞大小、晶格間距之量測及孔洞連結方式之推測，配合電子顯微鏡所觀察之土樣表面影像獲得土壤之基本結構參數。再使用 Cahn D-200 微量天平系統，並佐以恆溫槽設備控制溫度恆定，直接測量與記錄氣態有機物在土樣上之吸/脫附曲線及吸/脫附速率曲線。土壤無機相每一相對壓力之吸附平衡時間約 8~10 小時，脫附平衡時間約 10~12 小時；土壤有機相每一相對壓力之吸附平衡時間約 40~60 小時以上，脫附平衡時間約 60~80 小時以上。由動力吸/脫附曲線來看，似乎已達平衡，但吸/脫附曲線又出現很明顯的遲滯現象，是未達平衡或發生化學吸附作用，值得進一步深入探討。本研究藉由 Pseudo-first order kinetic model、Pseudo-second order kinetic model、Intraparticle diffusion model 及 The Elovich rate equation 四組動力學模式來瞭解土樣進行吸/脫附之傳輸途徑。以土壤無機相結構而言(鈣-蒙特石、鈦-蒙特石)，四種動力學模式之線性關係均相當不錯，又以 Intraparticle diffusion model 模式之 SSE 值較小，初步判斷土壤無機相結構對有機化合物吸附動力行為較趨於孔洞之擴散。以土壤有機相結構而言(Florida Peat)，四種動力學模式之線性關係亦均相當不錯，在低相對壓力時以 Intraparticle diffusion model 模式之 SSE 值較小；但在中、高相對壓力時，則以 The Elovich rate equation 更適宜。初步推論，土壤高有機相結構對有機化合物吸附動力行為，瞬間以無機相之吸附(adsorption)為主，慢慢的轉為有機相的分配作用(partitioning)為主。

關鍵詞：吸附、分配作用、動力曲線

一、前言

土壤是一複雜物質，由無機相與有機相兩大部分所組成，在吸附污染物時，可視為雙重吸附劑，其中無機相部份之吸附特性和一般傳統吸附劑類似，而有機相部份則是靠分配程序(partitioning)來進行吸附。由於土壤可同時進行吸附及分配程序，因此其於自然環境中對有機污染物之作用機制較一般無機固體吸附劑來得複雜，此兩種作用也決定了有機污染物在環境中的傳輸與宿命。

其中，土壤有機質(Soil Organic Matter, SOM)所進行之分配程序可由幾項實驗證據來支持，包括線性的吸附曲線、較小且固定的吸附熱及缺乏競爭性吸附等。一般來說，在土壤-水溶液系統中有機污染物在 SOM 及水間之分配係數(K_{om})和其水溶解度(S_w)成反比並與其在辛醇(octanol)及水間之分配係數(K_{ow})成線性關係。另外，由於 SOM 之極性較 octanol 為高，因此對低極性之吸附質而言，SOM 會降低其親和力而導致 K_{om} 往往

較 K_{ow} 為低。至於各種極性及非極性有機污染物與 SOM 間之作用力，還包括有 dispersion force, polar interaction 及 H-bonding 等，值得進一步探討，加以釐清其作用機制。

由於氣態吸附平衡時間較長，較少研究論及氣態吸/脫附，尤其是以高有機質土為吸附劑者。Chiou 等人(1986)曾經以 peat 為吸附劑，苯為吸附質，進行氣態吸附實驗，發現在低相對壓力($P/P_0 \leq 0.5$)下其吸附曲線呈線性。本研究團隊曾以黏土為吸附劑進行氣態吸附實驗，研究結果顯示除遵循吸附量隨 BET 之增加而增加外，同時發現土壤無機相吸附低極性有機化合物受其立體結構影響，扁平結構的苯較直鏈的正己烷易被吸附。此結果引起我們的研究興趣，為進一步瞭解不同結構之有機化合物的立體效應及土壤無機相與有機相對有機污染物之吸/脫附機制，本研究乃以分子量相近、分子結構差異甚大之有機化合物(同樣含有 6 個碳而分子結構不同之扁平結構的苯、直鏈的正己烷及椅型的環己烷)為吸附質，探討有機化合物之立體效應對土壤吸/脫附之影響，以明確掌握分子結構對吸/脫附的影響，同時以含有高有機質之 Florida Peat(有機質含量占 86.4%)為吸附劑，進行至較高 P/P_0 之氣態吸/脫附實驗，並比較低相對壓力及高相對壓力下之吸附圖象，以明確掌握其吸附機制。另以含有機質與無機質的紗帽山土(有機質含量占 27.3%)做為氣態吸/脫附實驗之吸附劑，以釐清土壤無機相與有機相之吸附作用。綜合不同有機質含量的研究結果，比較無機相與有機相之吸附作用，進一步釐清其吸/脫附機制及影響因子，並掌握土壤無機相與有機相對不同有機污染物的吸附選擇性。

二、文獻回顧

2.1 吸附過程

一般吸附發生在微孔、中孔和大孔隙中。隨著相對壓力之不同，吸附的過程大約可包括三種吸附機制：

1. **體積填充(Volume filling)**：係於低相對壓力下，微孔被吸附質分子佔據的現象。微孔中吸聚力場的重疊，導致其內吸附勢能(Adsorption potential)明顯增加。因此，微孔中的吸附量通常為總吸附量的主要來源。
2. **多層吸附(Layer-by-layer adsorption)**：當蒸氣與多孔吸附劑接觸時，相對壓力(P/P_0)從 0 增加至 1，吸附劑表面或孔洞內之空間逐漸填滿吸附質。在低相對壓力時，在微孔洞(micropore)發生可逆的體積填入狀態，而在較大之孔洞中以及非多孔性吸附劑之表面形成單分子層。當相對壓力繼續增加則多分子層吸附開始形成，約在相對壓力 0.2~0.3 時吸附量增加很快，若吸附劑含有數倍於此吸附質分子直徑之孔徑則此多分子層吸附的速率更快。
3. **毛細凝結(Capillary condensation)**：多分子層吸附至某一個相對壓力時，可能會引起孔洞內最窄部分的相反面，會連接在一起形成凹形；而影響大量周圍的吸附質分子相互吸引，形成液體吸附相。這種分子間的作用力比在平面時分子間的作用力還來的大，因此在此曲面上的蒸氣壓比同溫度時平面上的蒸氣壓小。此原理常用於定性描述吸附劑孔體積和表面積的分佈。

由此反應機構可以瞭解隨著蒸氣壓的升高而可以填滿更大的孔洞。這種蒸氣壓與孔洞大小的定量關係可以由 Kelvin 方程式表示

$$RT \ln (P/P_0) = (-2 \gamma V_m \cos\theta) / r \dots \dots \dots (1)$$

其中， r 為毛細管的半徑， θ 為液體與毛細管壁之接觸角， V_m 為液體之克分子體積， γ 為液體之表面張力。討論吸附機制時，不能僅由吸附劑之孔隙大小決定，尚需考慮吸附質分子的大小和結構。Gregg & Sing(1967)提出 Gurvitsch rule，係描述一特定吸附劑對不同吸附質在接近飽和蒸氣壓力下的吸附量彼此相當接近的現象，特別是對於性質相近的吸附質。此現象說明了吸附質以接近液體的型態凝結在孔中。

當孔隙內含僅分子大小的緊縮部分時，氣體分子通過將會受到阻礙，亦會增加其停留的時間，延緩吸附發生的時間。實際上，接近飽和蒸氣壓時，等溫線有繼續上揚的趨勢。文獻顯示非均質表面通常仍會產生平滑的等溫線，雖然表面看起來仍相當平整，但吸附過程中吸附質本身可能發生相變化。Halsey(1965)即定性解釋了表面可能發生的各種轉變，如圖 1 所示。

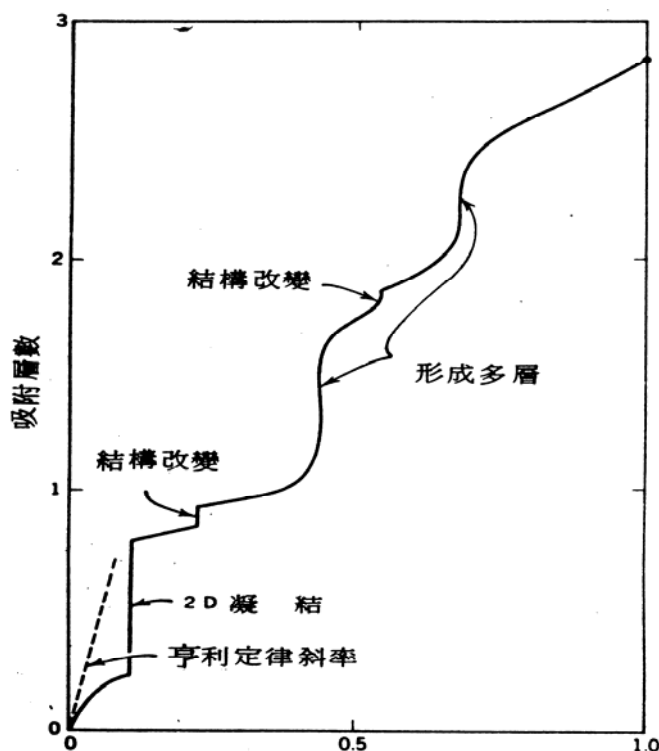


圖 1 吸附等溫線圖例 (Halsey, 1965)

2.2 等溫吸附曲線之遲滯現象

典型中孔洞物質(2~50nm)顯現在 TypeIV 的等溫吸附曲線形狀；其特徵除了有受毛細冷凝現象的影響，使等溫吸附曲線於某相對壓力($0.3 < P/P_0 < 0.7$)範圍內吸附量大增而急驟向上之外，另一重要特徵則是可具有 hysteresis loop(遲滯曲線)；亦即吸附所走的路線與脫附所走的路線有時為不可逆。其脫附曲線吸附量總是要比吸附曲線來得高，且形狀受孔洞結構影響。早期對 hysteresis loop 型態的分類，乃是根據 de Boer 於 1958 年所提出的五種型態；而現在則是採用 IUPAC 所提出的四種分類型態，如圖 2 所示。

1.H1 型態：H1 的型態常發生於多孔物質中。通常是因為粒徑大小相似的球形粒子緊密聚集而成的凝團(agglomerates)，由凝團內球形粒子間縫隙所形成的孔洞；或者是具有均一孔徑大小且形狀相似的孔道整齊排列時所造成之遲滯型態。

2.H2 型態：H2 之型態，早期是認為由具有細頸且寬體(ink bottle)之孔洞所造成，但現在

認為如此定義過於簡單，但詳細的解釋並不是很清楚，只知多孔樣品本身的網狀結構扮演著相當重要的角色。

3.H3 型態：H3 型態，其吸附曲線於高 P/P_0 時為一向上攀升之曲線，沒有產生趨於平緩之水平直線，通常由盤狀(plat-like)粒子因相互連結，而在粒子間形成狹縫形 slit-shaped) 的孔洞所造成。

4.H4 型態：H4 型態和 H3 類似，通常是由盤狀或板狀粒子因相互連結，所產生細小的狹縫形孔洞造成，而 H4 之等溫吸附曲線類似於 Type I，所以也可視為樣品具微孔洞結構。

有時此四類圖型之脫附等溫曲線會出現虛線的部份。因為粒子的膨脹(swelling)而扭曲了固體吸附劑本身的結構，也就是當粒子和粒子間的微弱接合點被分開時，有些原本入口過小吸附分子無法到達的孔洞此時即可到達，因結構扭曲並非完全彈性，所以在脫附時有些吸附分子即被捉住或僅能緩慢逃脫。這種因吸附劑結構的扭曲，而使得吸附劑於脫附期間仍保有較大的氣體吸附量，稱為 low pressure hysteresis(Arnell,1957)。

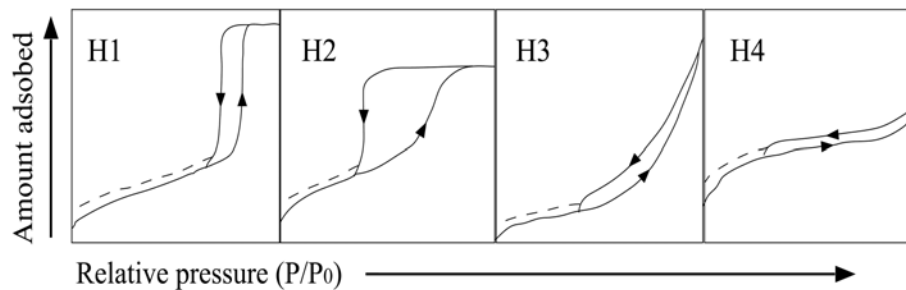


圖 2 IUPAC 的四種遲滯曲線(hysteresis loop)

遲滯現象，提供吸附劑結構重要的資訊。因為在吸附劑孔洞內，吸附和脫附時氣體相對壓力的不同所導致。圖 3 說明這種現象的過程，在均勻的圓柱管中(如圖 3(a)所示)，吸附(升壓)時氣體從管壁逐漸凝結，最後填滿整個圓柱管，因此吸附量隨著壓力平滑的上升。而在脫附(減壓)時，壓力降到某一圓柱管的氣體相對壓力時，圓柱管內凝結的氣體要全部蒸發完畢，壓力才會下降，如果吸附劑在某孔徑的體積佔的比例較多的話，在某個相對壓力下，吸附量會急劇的下降。另一種是像墨水瓶(ink bottle)一樣的孔洞結構也會出現遲滯現象(如圖 3(b)所示)，其原理相同，壓力必須降至瓶口(小口徑)的相對壓力後，瓶內(大口徑)的凝結氣體會完全蒸發出來，造成吸附量急劇的下降。

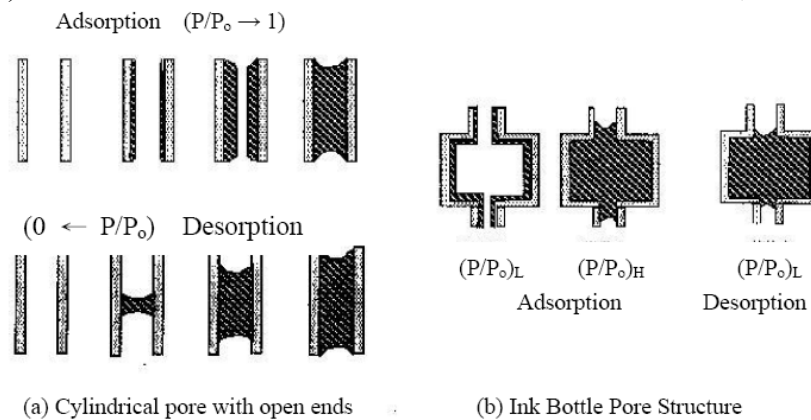


圖 3 孔洞結構吸/脫附現象示意圖

2.3 有機物於土壤有機質中的吸/脫附模式

Ong & Lion (1991a)及 Smith 等人(1990)認為在自然界常見的高相對濕度環境下，水因其極性較大而較有機氣體有利於佔據礦物表面，故 VOCs 吸附行為主要為溶入有機相中，而非礦物相之表面吸附。若能模擬土壤有機質對 VOCs 的吸附行為，可使我們掌握土壤吸附 VOCs 行為之大部份。

Brusseau 等人(1991)認為有機質與團粒的孔隙大小及結構之物理意義並不相同，就大小而言，有機質孔隙接近分子的大小，團粒孔隙則較大且提供分子於氣相間擴散之孔道；就孔隙結構而言，團粒孔隙為固定的，但有機質之孔隙則為動態(dynamic)。Pannel 等人(1995)以 N₂ 實測高含碳量土壤之比表面積，推估有機質在土壤上之表面積約為 1 至 2 m²/g，比土壤之比表面積(約 10 m²/g 或以上)約小一個級次。

2.4 吸附動力學上之研究

Pingatello(1989)提出，欲探討土壤的吸附機制必須從研究吸附動力著手。動力學乃探討就反應過程中，系統內化學組成及能量隨時間之變化情形，並討論各項參與機制之速率快慢程度。以模型模擬污染物於多孔介質中傳輸時，相關之吸附反應常以平衡反應視之。

Leenheer & Ahlrichs (1971)指出，吸附的過程是由兩個階段所組成的，快的階段是表面吸附的過程，而慢的部分則是吸附質需在土壤孔隙間擴散所形成的。此外，許多學者也都觀察到兩階段吸附的過程。在吸/脫附初期，吸附物質可以很快進出大、中孔隙，吸/脫附進行的較快，而後續的吸/脫附動力受限於小孔隙的立體阻礙，因此速率會趨於緩和。以下是針對目前常用以描述吸附動力的幾種動力學模式作一簡單的介紹。

1.Pseudo-first order kinetic model

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

式中

k_1 : 吸附速率常數(min.⁻¹)

q_e : 平衡吸附量

q_t : 時間 t 時之吸附量

積分時，當 t=0 時， $q_t=0$ ；當 t=t 時， $q_t=q_t$ ，因此

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(3)$$

若以 $\ln(q_e - q_t)$ 對 t 作圖，可獲得斜率 k_1 值。

2.Pseudo-second order kinetic model

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(4)$$

式中

k_2 : 吸附速率常數(min.⁻¹)

q_e : 平衡吸附量

q_t : 時間 t 時之吸附量

經積分後，獲得

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(4)$$

若以(t/q_t)對 t 作圖，可獲得斜率為(1/q_e)，截距為 1/(k₂q_e)²，可分別求得速率常數 k₂ 及平衡吸附量 q_e 值。

3. Intraparticle diffusion model

Bal 等人於 1991 年提出 intraparticle diffusion model，此種吸附模型的基本假設是：所有吸附反應均在顆粒內部發生，而且污染物瞬間吸收於顆粒內部的孔隙壁上。污染物快速與顆粒表面的有機質吸附後，然後緩慢的擴散至顆粒的孔隙中。擴散速率隨著顆粒孔隙的多寡、孔徑的大小、擴散的路徑長短與彎曲度，及吸附質分子的大小與形狀等因子的影響而不同。由 Fick's second diffusion model 導出，其吸附容量與時間關係，可表示為：

$$q_t = k_i t^{1/2} \dots\dots\dots(5)$$

式中 k_i：顆粒內部擴散(intraparticle diffusion)速率常數(g/kg • min^{1/2})

若以 q_t 對 t^{1/2} 作圖，可獲得斜率 k_i 值；前半段曲線部分屬於界限層擴散(boundary layer diffusion)，後半段直線部分為顆粒內部擴散(intraparticle diffusion)。

4. The Elovich rate equation

Elovich 方程式最初發展是用來說明不均勻固體表面化學吸持氣體之動力學。這似乎可包括幾個反應機制，例如，本體和表面擴散，催化表面的活化與脫活化作用。對土壤化學而言，Elovich 曾被用來說明不同無機物質被土壤的吸持和脫附動力學。此模式表示為：

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \dots\dots\dots(6)$$

積分時，當 t=0 時，q=0；當 t=t 時，q=q_t，因此

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \dots\dots\dots(7)$$

將上式線性化後，Elovich equation 成為

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) \dots\dots\dots(8)$$

式中 t₀=1/(ab)，將 q_t 對 ln(t+t₀) 作圖，可分別求出 a，b 值。一般而言，a 值可視為瞬間(初始)快速的反應速率(rate of instantaneous rapid reaction)，a 值愈大，初始反應速率愈快；b 值表一階的反應速率(rate of exponential first-order reaction)，包含整個時間週期內同時發生的反應，b 值愈小，反應速率愈快。Chien & Clayton(1980)探討磷酸鹽在土壤中的吸附與釋放之動力研究中指出，a 及 b 值可用來比較在不同土壤中之反應速率。

三、實驗方法

本研究使用乾燥土壤為吸附劑，屏除水分的干擾，探討土壤無機質結構與有機質組成對氣態有機污染物吸/脫附行為之影響。透過 BET 比表面積、孔洞體積、孔洞大小、晶格間距之量測及孔洞連結方式之推測，配合電子顯微鏡所觀察之土樣表面影像獲得土壤之基本結構參數。再使用 Cahn D-200 微量天平系統，並佐以恆溫槽設備控制溫度恆定，直接測量與記錄氣態有機物在土樣上之吸/脫附曲線及吸附速率曲線。主要探討土壤無機質/有機質對有機污染物之吸/脫附影響，瞭解有機污染物自土壤吸/脫附之主要影響因子，以建立土壤吸/脫附機制。實驗裝置如圖 4 所示。

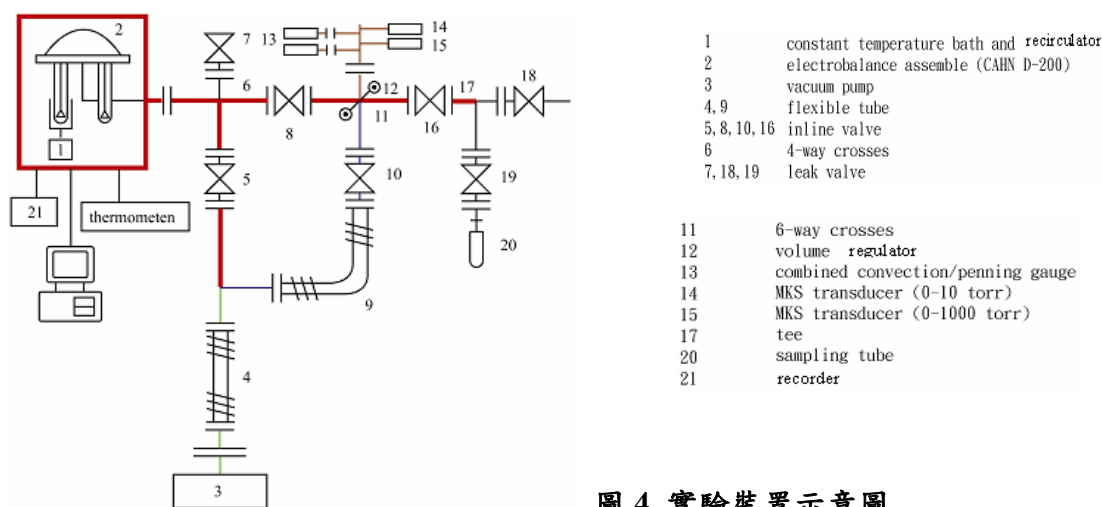


圖 4 實驗裝置示意圖

四、結果與討論

4.1 土壤無機相吸附有機污染物之等溫吸/脫附動力曲線

本研究除等溫吸/脫附平衡實驗外，亦量測了相關的吸附動力數據。實驗利用 Cahn D-200 微量天平量測吸附量進而繪製等溫吸/脫附動力曲線(如圖 5 所示)，由每次實驗平衡點所需的平衡時間之差異相互比較，可瞭解吸附質在兩種土樣中的擴散傳輸速率之不同。根據實驗結果，發現在低吸附量範圍，以前一吸附平衡點起始，提高氣體壓力後，天平測得之重量變化小於 $5\mu\text{g/h}$ 為終點，期間歷時為平衡時間。苯及正己烷在鈦-蒙特石上達平衡之吸附速率(達成平衡約需 3~4 小時)均較在鈣-蒙特石上(約需時 4~6 小時)為快，此亦可證明鈦-蒙特石之孔洞連接的確較鈣-蒙特石來的通暢。整個實驗過程中，吸附平衡除了在高壓力範圍因多層冷凝液化費時較久外，一般多在 3~6 小時內達平衡。另外，脫附動力過程則明顯比吸附過程要慢，脫附平衡通常需要 8~12 小時。

在本研究中，觀察達平衡所需的時間，鈦-蒙特石均較鈣-蒙特石較易達到吸或脫附平衡，推測這是由於鈦離子置換後，可能打通了蒙特石原本阻塞的通路，使得氣體分子在進出鈦-蒙特石時較不受阻礙，造成擴散較容易發生，吸/脫附行為較快達到平衡，此結果也與土樣的結構量測資料相符。

一般來說，為瞭解一吸附系統之機制需透過兩個主要的物化觀點來評估：(1)平衡吸附觀點；以及(2)動力吸附觀點來探討。用來探討的動力方程式種類相當多，其各有所代表的機制。本研究以土壤結構特性為重點，藉由 Pseudo-first order kinetic model、Pseudo-second order kinetic model、Intraparticle diffusion model，以及 The Elovich rate equation 四組動力學模式解析其對有機化合物之吸附行為。將動力學模式計算值與實驗值用標準偏差(SSE)判斷動力學模式之適宜性。本研究先以此四組動力學模式作為吸附動力學模式之初探，後續再彙整各學者所提出之吸附動力學模式進一步分析比較，以釐清各吸/脫附機制。

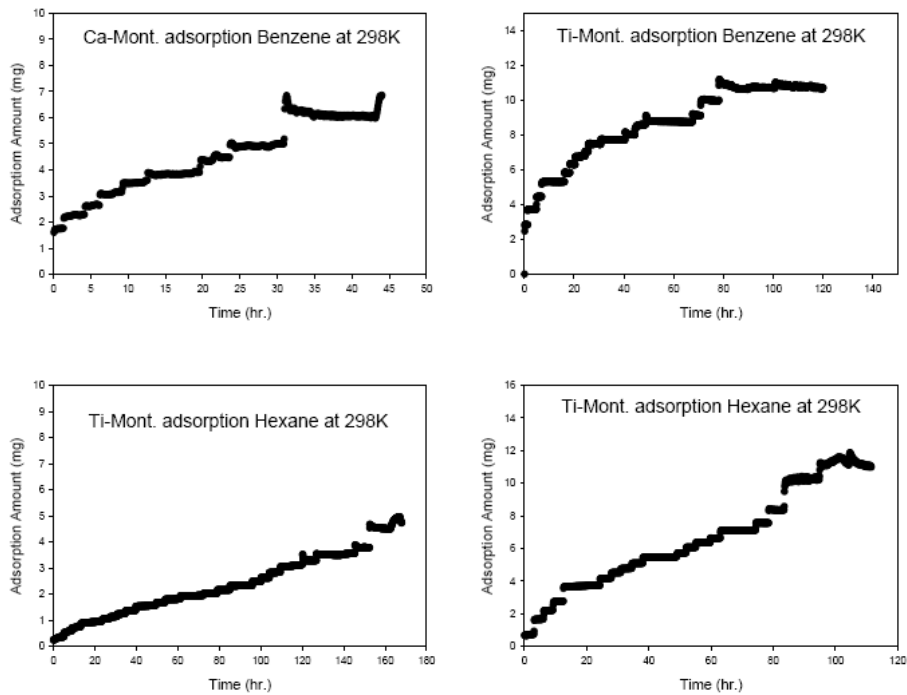


圖 5 Ca-蒙特石與 Ti-蒙特石吸附苯、正己烷之動力曲線示意圖

1.Pseudo-first order kinetic model

以 $\ln(q_e - q_t)$ 對 t 作圖，如圖 6(a)所示。圖 6(a)顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 在 0.94 以上，圖中 Ca-蒙特石吸附苯之斜率 k_1 值為 0.0006，Ca-蒙特石吸附正己烷之斜率 k_1 值為 0.0001；Ti-蒙特石吸附苯之斜率 k_1 值為 0.0004，Ti-蒙特石吸附正己烷之斜率 k_1 值為 0.0003。其斜率大小依序為：(Ca-蒙特石吸附苯) > (Ti-蒙特石吸附苯) > (Ti-蒙特石吸附正己烷) > (Ca-蒙特石吸附正己烷)。

2.Pseudo-second order kinetic mode

以 (t/q_t) 對 t 作圖，如圖 6(b)所示。圖 6(b)顯示 Ca-蒙特石吸附苯之斜率為 0.0154，Ca-蒙特石吸附正己烷之斜率為 0.0227；Ti-蒙特石吸附苯之斜率為 0.0058，Ti-蒙特石吸附正己烷之斜率為 0.005。其斜率大小依序為：(Ca-蒙特石吸附正己烷) > (Ca-蒙特石吸附苯) > (Ti-蒙特石吸附苯) > (Ti-蒙特石吸附正己烷)。

3.Intraparticle diffusion model

由 q_t 對 $t^{1/2}$ 作圖求得，如圖 6(c)所示。圖 6(c)亦顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 在 0.97 以上，Ca-蒙特石吸附苯之斜率為 1.0692，Ca-蒙特石吸附正己烷之斜率為 0.4041；Ti-蒙特石吸附苯之斜率為 1.3669，Ti-蒙特石吸附正己烷之斜率為 0.5141。其斜率大小依序為：(Ti-蒙特石吸附苯) > (Ca-蒙特石吸附苯) > (Ti-蒙特石吸附正己烷) > (Ca-蒙特石吸附正己烷)。

4.The Elovich rate equation

將 q_t 對 $\ln(t+t_0)$ 作圖，如圖 6(d)所示。圖 6(d)亦顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 在 0.91 以上，Ca-蒙特石吸附苯之斜率為 13.847，Ca-蒙特石吸附正己烷之斜率為 9.161；Ti-蒙特石吸附苯之斜率為 31.977，Ti-蒙特石吸附正己烷之斜率為

40.045。其斜率大小依序為(Ti-蒙特石吸附正己烷)>(Ti-蒙特石吸附苯)>(Ca-蒙特石吸附苯)>(Ca-蒙特石吸附正己烷)。

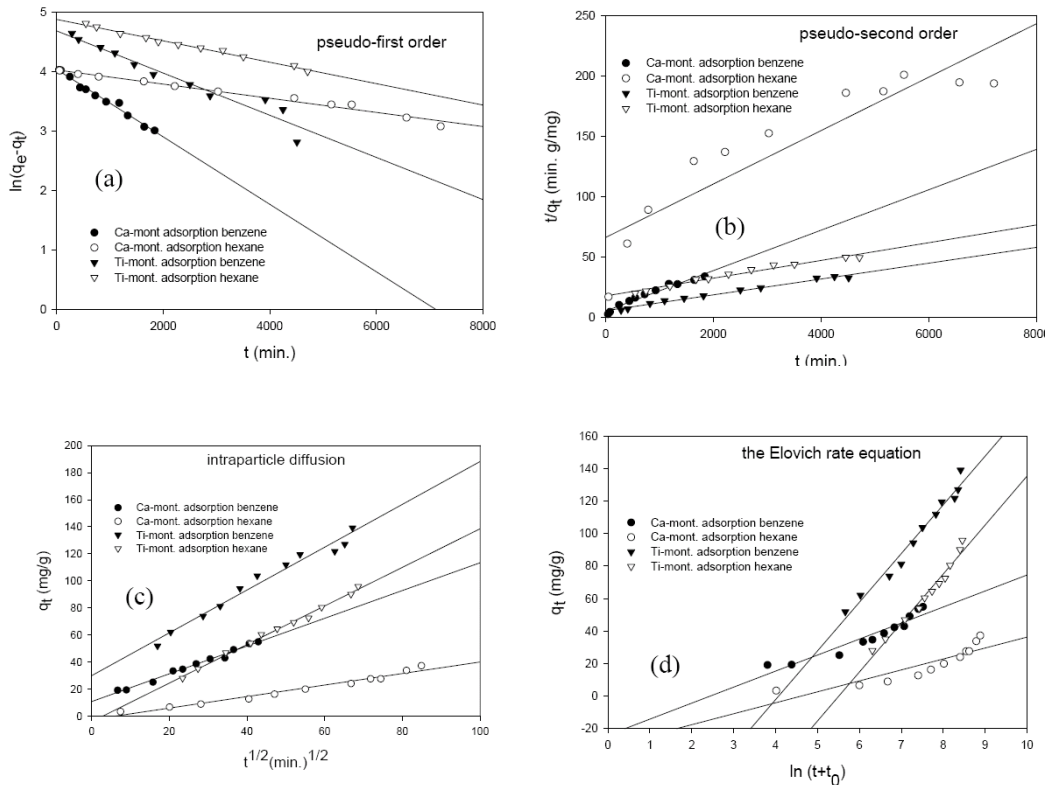


圖 6 Ca-蒙特石與 Ti-蒙特石吸附苯、正己烷之動力曲線解析圖

由表 1 知，各動力學模式之線性關係均相當不錯，而以 Intraparticle diffusion model 模式之 SSE 值較小，初步判斷 Ca-蒙特石及 Ti-蒙特石對有機化合物吸附動力行為較趨於孔洞之擴散，值得再進一步深入探討，同時可針對其斜率大小順序與鈣-蒙特石及鈦-蒙特石吸附苯及正己烷之吸/脫附行為做一聯結。

表 1 The sum of the squares of the errors(SSE) and r^2 of kinetic models

		Ca-mont.		Ti-Mont.	
		Benzene	Hexane	Benzene	Hexane
1 st order eqn.	SSE	133.86	128.88	329.68	200.58
	r^2	0.9854	0.9787	0.9430	0.9911
	slope	0.0006	0.0001	0.0004	0.0003
2 nd order eqn.	SSE	264.10	111.04	440.35	81.79
	r^2	0.9633	0.8637	0.9865	0.9742
	slope	0.0154	0.0227	0.0058	0.005
Intrap. Diff.	SSE	18.53	37.23	210.11	24.54
	r^2	0.9884	0.9706	0.9740	0.9947
	slope	1.0692	0.4041	1.3669	0.5141
Elovich eqn.	SSE	141.63	260.86	213.59	120.33
	r^2	0.9113	0.9631	0.9736	0.9383
	slope	13.847	9.161	31.977	40.045

4.2 土壤有機相吸附有機污染物之等溫吸/脫附動力曲線

本研究除進行等溫吸/脫附平衡實驗外，同時亦量測了相關的吸/脫附動力數據。實驗利用 Cahn D-200 微量天平量測吸附量進而繪製等溫吸/脫附動力曲線(如圖 7、圖 8 及圖 9 所示)，整個實驗過程中，每改變一相對壓力所須之平衡時間均在 40~50 小時以上，圖 11 所顯示之脫附操作時間更高達 950 小時。以達平衡所需的時間來說，許多學者都瞭解土壤有機質在吸/脫附行為中之重要性，但更清楚瞭解其吸/脫附所需之冗長時間，因此大部分之研究多花在理論之推導，而較缺乏相關佐證之實驗數據，因此更突顯出本研究數據之重要性。

圖 8 為 Florida Peat 在 25°C 下，相對壓力分別為 0.15、0.58、0.87、0.92 之吸附動力曲線，其達平衡時間均需 40 小時以上。圖 9 為 Florida Peat 在 25°C 下，相對壓力分別為 0.79、0.46、0.20、0.01 之脫附動力曲線，其達平衡時間均需 40 小時以上；其中， $P/P_0=0.46$ 時之脫附時間更高達 70 小時以上。

對於大量的動力吸/脫附數據，本研究團隊將嘗試以統計熱力學的觀點來解釋其吸/脫附作用力，持續進行土壤有機質對有機化合物吸/脫附行為之研究。

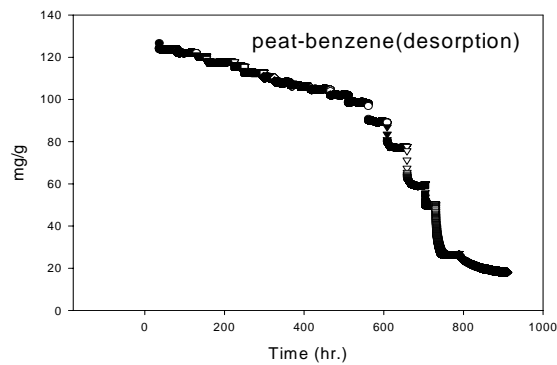


圖 7 Florida Peat 在 25°C 下對苯的脫附動力曲線

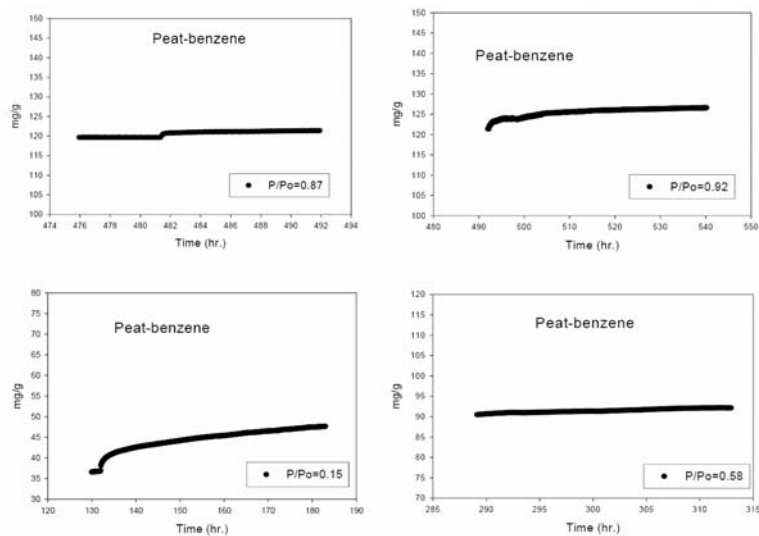


圖 8 Florida Peat 在 25°C 不同相對壓力下對苯的吸附動力曲線

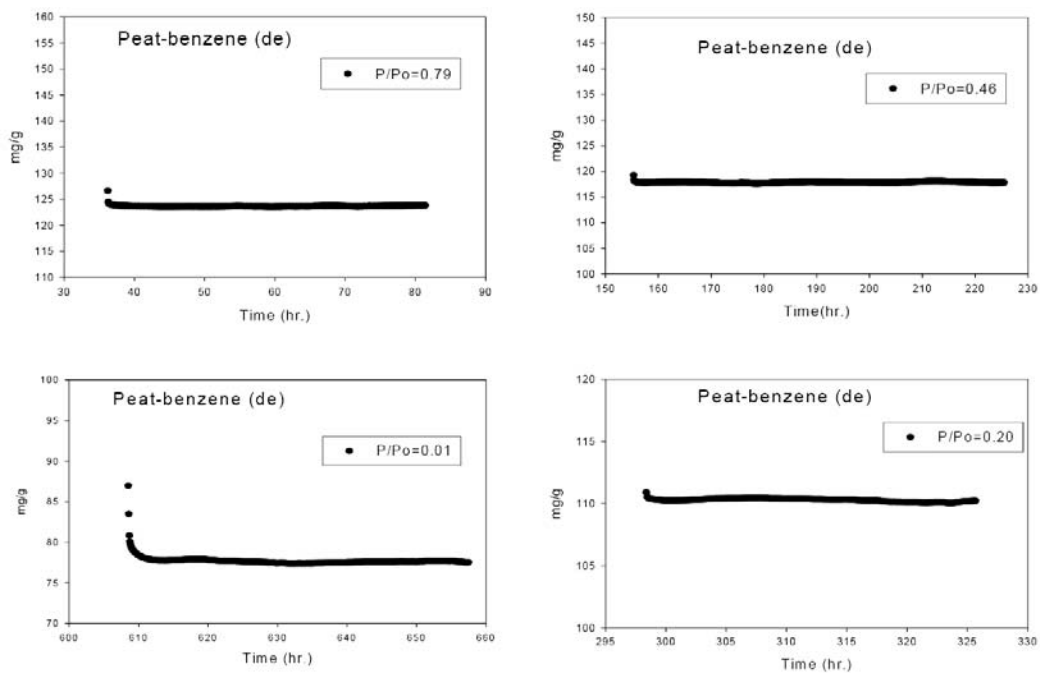


圖 9 Florida Peat 在 25°C 不同相對壓力下對苯的脫附動力曲線解析圖

延續以動力學模式對無機相之解析，以 Florida Peat 作為土壤有機相動力學模式解析之對象，在 25°C 不同相對壓力($P/P_0=0.09$ 、 0.15 、 0.58 、 0.75 及 0.92)下對苯之吸附動力曲線，分別藉由(1)Pseudo-first order kinetic model；(2)Pseudo-second order kinetic model；(3)Intraparticle diffusion model；以及(4)The Elovich rate equation 四組動力學模式來進行解析工作，將動力學模式計算值與實驗值用標準偏差(SSE)判斷動力學模式之適宜性，以進一步探討其吸/脫附行為。

1.Pseudo-first order kinetic model

以 $\ln(q_e - q_t)$ 對 t 作圖，如圖 10(a)所示，顯示亦顯示土樣與吸附質間相對壓力在 0.58 及 0.75 時，其線性關係較差，相關係數 r^2 在 0.7 左右。

2.Pseudo-second order kinetic mode

以 (t/q_t) 對 t 作圖，如圖 10(b)所示，顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 均在 0.99 以上。但其標準偏差(SSE)均偏高，相對壓力 $P/P_0=0.09$ 時， $SSE=409.7$ ； $P/P_0=0.15$ 時， $SSE=321.7$ ； $P/P_0=0.58$ 時， $SSE=31.4$ ； $P/P_0=0.75$ 時， $SSE=34.7$ ； $P/P_0=0.92$ 時， $SSE=161.6$ 。

3.Intraparticle diffusion model

由 q_t 對 $t^{1/2}$ 作圖求得，如圖 10(c)所示，顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 均在 0.94 以上，且 SSE 值均很低。

4.The Elovich rate equation

此處 a 、 b 為參數， $t_0=1/(ab)$ 。將 q_t 對 $\ln(t+t_0)$ 作圖，如圖 10(d)所示，顯示土樣與吸附質間均有良好的線性關係，相關係數 r^2 在 0.95 以上，只有相對壓力在 0.58 時，其線性關係較差，相關係數 r^2 為 0.83 左右。

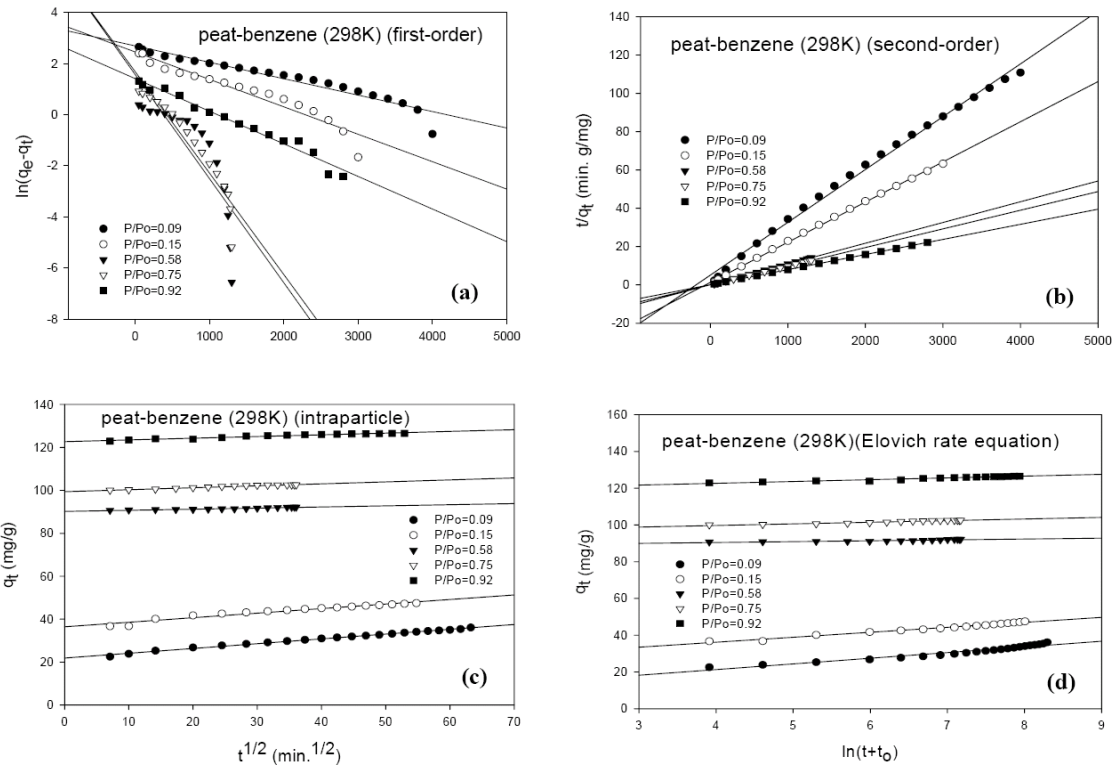


圖 10 Florida Peat 吸附苯之動力曲線解析圖

五、結論

本研究使用乾燥土壤為吸附劑，屏除水分的干擾，探討土壤無機相結構與有機相組成對氣態有機污染物吸/脫附行為之影響。透過 BET 比表面積、孔洞體積、孔洞大小、晶格間距之量測及孔洞連結方式之推測，配合電子顯微鏡所觀察之土樣表面影像獲得土壤之基本結構參數。再使用 Cahn D-200 微量天平系統，並佐以恆溫槽設備控制溫度恆定，直接測量與記錄氣態有機物在土樣上之吸/脫附曲線及吸/脫附速率曲線，有系統地探討有機化合物的吸/脫附影響因子及其作用機制，以瞭解土壤吸/脫附特性與結構及物化特性的關係，俾利掌握有機污染物在土壤環境中的傳輸與宿命。土壤無機相吸附有機化合物均呈現典型的 BET Type II 吸附曲線；土壤有機相之等溫吸附曲線在中低相對壓力時呈線性。亦即吸附作用(adsorption)之吸附等溫線呈曲線，分配作用(partitioning)之吸附等溫線呈線性。土壤無機相每一相對壓力之吸附平衡時間約 8~10 小時，脫附平衡時間約 10~12 小時；土壤有機相每一相對壓力之吸附平衡時間約 40~60 小時以上，脫附平衡時間約 60~80 小時以上。由動力吸/脫附曲線來看，似乎已達平衡，但吸/脫附曲線又出現很明顯的遲滯現象，是未達平衡或發生化學吸附作用，值得進一步深入探討。藉由 Pseudo-first order kinetic model、Pseudo-second order kinetic model、Intraparticle diffusion model 及 The Elovich rate equation 四組動力學模式來瞭解土樣進行吸/脫附之傳輸途徑。以土壤無機相結構而言(鈣-蒙特石、鈦-蒙特石)，四種動力學模式之線性關係均相當不錯，又以 Intraparticle diffusion model 模式之 SSE 值較小。初步判斷土壤無機相結構對有機化合物吸附動力行為較趨於孔洞之擴散。以土壤有機相結構而言(Florida Peat)，四種動力學模式之線性關係亦均相當不錯，在低相對壓力時以 Intraparticle diffusion model 模式之 SSE 值較小；但在中、高相對壓力時，則以 The Elovich rate equation 更適

宜。初步推論，土壤高有機相結構對有機化合物吸附動力行為，瞬間以無機相之吸附(adsorption)為主，慢慢的轉為有機相的分配作用(partitioning)為主。對於組成複雜的 Florida Peat，可以嘗試用分子模擬之方式配合動力學吸附模式之預測，輔以光譜資料之驗證，進一步釐清各疑點。

誌謝

本研究之經費由國科會計畫編號 NSC94-2211-E-253-001 補助。

參考文獻

1. Arnell, J.C., and H. L. McDermott, "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, Butterworths, London, pp.113(1957).
2. Brusseau, M. L., R. E. Jessup, and P. S. C. Rao, "Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals: Elucidation of Rate Limiting Process," Environmental Science & Technology, 25, pp.134- 142(1991).
3. Chiou, C. T., R. L. Malcolm, T. I. Brinton, and D. E. Kile, "Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids," Environmental Science & Technology, 20, pp.502-508(1986).
4. Chiou, C. T., S. E. Macgroddy, and D. E. Kile, "Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments", Environmental Science & Technology, 32, pp. 264-269(1998).
5. de Boer, J.H., "The Structure and Properties of Porous Material," Butterworths, London(1958).
6. Halsey, G. D., "Physical Adsorption on Non-Uniform Surface," Journal of Chemical Physics, 16, pp.931-937(1965).
7. Ho, Y. S., and G. McKay, " Pseudo-second order model for sorption process," Process Biochemistry, 34, pp.451-465(1999).
8. Ho, Y. S., and G. McKay, " Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash," J. Environmental Science and Health, A34, pp.1179-1204(1999).
9. Huang, F. C., J. F. Lee, C. K. Lee, W. N. Tseng, and L. C. Juang, " Effects of Exchange Titanium Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite," J. Colloid Interf. Sci., 256, pp.360-366(2002).
10. Juang, R. S., F. C. Wu, and R. L. Tseng, " Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels," J. Colloids and Interface Science., 227, pp.437-444(2000).
11. Juang, R. S., F. C. Wu, and R. L. Tseng, " Characterization and use of activated Carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption," Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects, 201, pp.191-199(2002).
12. Ong, S. K., and L. W. Lion, "Mechanisms for Trichloroethylene Vapor Sorption onto Soil Minerals," J. Environ. Qual., 20, pp.80-188(1991).

13. Pingatello, J. J., "Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soil and Sediments," Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Soil Science Society of America, Wisconsin. pp.45-80(1989).
14. Smith, J. A., C. T. Chiou, J. A. Kammer, and D. E. Kile, "Effect of Soil Moisture on Sorption of Trichloroethylene Vapor to Vadose-Zone Soil at Picatinny Arsenal, New Jersey," Environmental Science & Technology, 24, pp.676-683(1990).
15. Wu, S. C., and P. M. Gschwend, "Sorption kinetic of Hydrophobic Organic Compounds of Natural Sediments and Soils," Environmental Science & Technology, 20, pp.717-725(1986).

The effects of Soil Mineral/Organic Matter and Chemical Properties on the Adsorption / Desorption of Volatile Organic Compounds by kinetic model

Abstract

The effects of soil structure and chemical properties on the adsorption/desorption of volatile organic compounds were evaluated. The migration and the fates of nonionic organic compounds in soils are found to be highly depended on their vapor-phase sorptive behavior. However, it is difficult to explicit the mechanism of adsorption/desorption due to the complexity of environmental medium. Vapor-phase adsorption/desorption isotherms of water, benzene, hexane, and cyclohexane on dry soil with different soil organic matters, such as Ca-montmorillonite, Ti-montmorillonite, Shamon Mountain Soil and Florida Peat, were gravimetrically measured under 15°C, 20°C and 25°C. The surface area, pore structure, and adsorption/desorption characteristic were analyzed to show the soil structure and chemical properties effect on the adsorption/desorption of VOCs. After exchanged with metal cations, the porous structure of the soil mineral fraction was significanting changed. The results demonstrate that Ti-montmorillnite possess higher surface area, extensive pore size distribution, and better pore connection. Both the surface area and the pore structure of soil were characterized based on the classical and fractal analyses of the nitrogen adsorption isotherms. The surface fractal dimension D was calculated from their nitrogen isotherms using the fractal version of FHH (Frenkel-Halsay-Hill) equation. The results revealed that a smaller metal cation on the clay may slightly increase D values as a result of the increase in the BET surface area and the decrease in the pore size. The experimental data were examined by the four sorption kinetic model : the pseudo-first order equation, the pseudo-second order equation, the intraparticle diffusion model and the Elovich rate equation. According to the sum of the errors squared (SSE), it showed that the intraparticle diffusion model fitted the data well, and the Elovich rate equation fitted the Florida Peat data well at relatively high pressure.

Key word: montmorillnite 、 adsorption 、 desorption