

第一章 前言

1.1 研究背景

垃圾衛生掩埋場之阻水系統，扮演著相當重要的角色，其利用高分子聚合材料(polymer)之不透水布或滾壓之粘土層構成滲漏阻絕層，以阻隔垃圾滲出水污染周圍環境。美國環保署於 1970 年末期之研究指出，垃圾掩埋場阻水層若使用夯實黏土，其經有機液體滲流時，導水度將大為增大。因此，目前垃圾掩埋場已大量使用不透水布或稱地工止水膜，作為掩埋場的阻水設施(單信瑜，1999)。

地工止水膜(Geomembrane)為一透水性非常低的非極性合成薄膜，常被使用於大地工程相關的阻水材料，以控制液體在結構物或系統裡之流動(ASTM D4833)。地工止水膜的主要材料包括聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、高分子氯普林橡膠(Neoprene)、氯磺化聚乙烯(Hypalon)及乙烯-丙烯橡膠(EPDM)等高分子聚合物，我國目前在垃圾衛生掩埋場常使用的地工止水膜，則主要為高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)。垃圾掩埋場使用之地工止水膜，其導水度一般大約在 10^{-10} cm/sec 以下(單信瑜，1999；陳榮河，1999)，厚度介於 0.5~5.0 mm 之間，由於導水度低且由工廠控制品質生產製造，所以被廣泛的使用。

我國「一般廢棄物衛生掩埋場設置規範」中規定，選擇人工不透水布材料時應考慮其不透水性、抗張力、伸長率、撕裂力、耐老化性、抗穿性、就地性、耐候性、耐酸性、耐鹼性及耐腐蝕性等性質；以上特性大致上可分為物理性質(physical)、機械性質(mechanical)、耐久性質(endurance)與衰變性質(degradation)。地工止水膜為達到阻隔垃圾滲出水造成污染，其導水度須符合規範之要求，在 10^{-6} cm/sec 以下；但是垃圾

組成成分複雜，其亦需考量滲出水是否會與所鋪設的地工止水膜產生化學作用，而浸透(permeation)地工止水膜。

國外研究報告發現，垃圾滲出水中可能含有苯、甲苯、乙基苯及苯乙烯等揮發性有機溶劑(volatile organic compounds, VOCs)及重金屬污染物(Sangam and Rowe 2001; Park et al. 1996)，當其長時間接觸到地工止水膜，則可能因為壓力或濃度梯度，產生分子擴散作用，而浸透地工止水膜，造成掩埋場址之土壤或地下水污染。尤其國內許多事業廢棄物亦利用垃圾掩埋方式處理，其滲出水中之有機溶劑成分，對於地工止水膜化學浸透性的影響將不容忽視。

1.2 研究目的

本研究利用 ASTM F739 防護衣物浸透測試標準方法(Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact)，探討有機溶劑在高密度聚乙烯地工止水膜中之浸透行為；經由浸透實驗及質傳理論，以 Fick's Law 為基礎得到其擴散係數，並建立數學模式模擬實驗結果。

本論文主要研究目的包括：

1. 使用 ASTM F739 浸透測試方法，測試有機溶劑對 HDPE 地工止水膜之浸透性；
2. 利用 Fick's Law 探討有機溶劑在 HDPE 之擴散係數；
3. 藉由實驗數據將所建立之擴散係數作模式測試；
4. 利用複迴歸統計方法探討擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性，並建立其經驗模式(empirical model)。

第二章 文獻探討

2.1 土工止水膜之特性及應用

土工止水膜材質之檢測法依其所屬特性而分類，美國、德國、英國及日本具備較完整之土工合成材料規範，其中又以美國材料測試協會 (ASTM) 之規範最為普遍(謝萬啟，1999)。我國已將適用於垃圾衛生掩埋場 HDPE 之檢驗方法彙整於 CNS-12494 (中央標準局，1989) 規範中，其主要是測試 HDPE 受到外力作用之機械性質，項目包括抗拉強度、伸長率、撕裂強度、接縫強度、掩埋試驗及環境彎曲應力龜裂等性質。

ASTM F739 方法使用如圖 2.1 所示的標準浸透測試腔，將待測的土工止水膜固定於兩個腔室中間，右邊腔室則注入待測之化學物質溶液，而止水膜內面則朝向左側的採集介質(collection medium)。浸透測試腔所使用之採集介質，可依據土工止水膜之現地條件而採用液體或氣體，一般為模擬非飽和層則以氮氣、空氣或氦氣等氣體作為採集介質；此外，當土工止水膜已接觸到地下水時，則使用去離子水為採集介質。在選用採集介質時應該避免與化學物質產生化學變化，且採集介質可完全溶解或吸收化學物質，並在化學分析時不會產生干擾。當土工止水膜外側化學物質開始浸透至左側採集介質中，則持續採樣分析化學物質在採集介質中之濃度，並計算其穩定浸透速率(steady-state permeation rate)，以評估對土工止水膜化學物質之浸透能力。

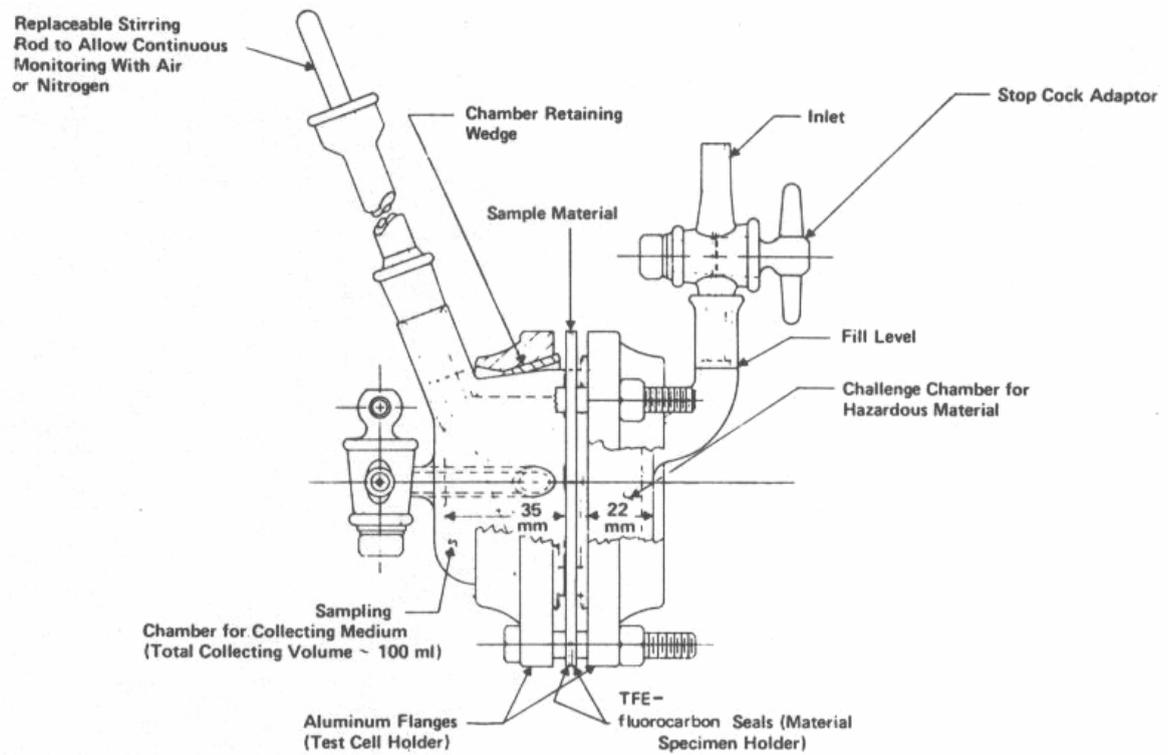


圖 2.1 ASTM F739 浸透測試腔

2.2 化學物質於高分子聚合物中之浸透機制

化學物質是以分子的形態浸透聚合物薄膜(Ortego et al. 1995), 其質傳機制(mechanism), 如圖2.2所示, 可分為吸附(sorption)、擴散(diffusion)及脫附(desorption)三個質傳機制(Sangam and Rowe 2001; Park et al. 1996; Park and Nibras 1993; Vergnaud 1991)。當化學物質接觸到聚合物表面時, 因其分子間的吸引力而將化學物質溶入聚合物中; 其後化學物質在聚合物內形成濃度梯度, 所以將向聚合物的另一面擴散, 並從另一背面脫附而浸透整個聚合物薄膜, 許多研究指出擴散為整個浸透過程中的主要控制機制(Zeller 1993)。

化學物質在聚合物薄膜的擴散過程可以 Fick's Law 來描述, 因此化學物質浸透單位面積聚合物薄膜之穩定浸透速率, 將決定於化學物質在地工止水膜中的擴散係數, 以及地工止水膜兩側之化學物質濃度梯度; 而此擴散係數對於同一材質及相同化學物質, 一般可視為定值常數, 不會隨地工止水膜表面化學物質之濃度或地工止水膜厚度而改變, 因此以擴散係數為基礎之質傳模式較具實質之應用性。

國外對於地工止水膜之抗化學性的相關研究, 目前大多僅利用浸入試驗, 浸入試驗主要是將 HDPE 樣本完全浸入(immersion)在有機溶劑中, 只需要秤量化學物質浸入地工止水膜所增加之重量, 而得到吸附曲線, 再藉由試驗前後重量差及 Fick's Law 與吸附曲線得到溶解度及擴散係數(Sangam and Rowe 2001; Aminabhavi and Naik 1998; Park and Nibras 1993)。此外 ASTM D5886 (Standard guide for selection of test methods to determine rate of fluid permeation through geomembranes for specific applications)是針對地工止水膜之流體浸透性提供不同使用條件下的測試方法, 其中提出 ASTM F739 可用以決定化學物質對地工止水膜之浸透性

浸入試驗之條件不同於垃圾掩埋場滲出水浸透地工止水膜，所以利用浸入試驗所得到之擴散係數，需藉由數學模式探討其在浸透質傳過程的適用性。此外，ASTM F739 浸透試驗應較符合模擬滲出水浸透地工止水膜之實際狀況；若是可藉由浸透實驗得到化學物質在地工止水膜中的擴散係數，並建立數學模式模擬實驗結果，則可依據垃圾滲出水中的化學物質濃度，進而評估其對地工止水膜之浸透速率及使用年限，而此亦為本論文之研究動機。

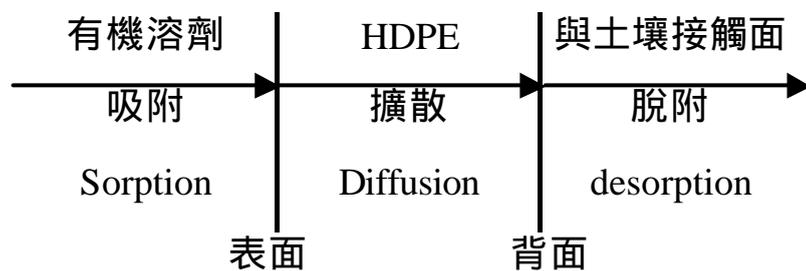


圖 2.2 有機溶劑浸透地工止水膜之質傳機制

2.3 有機溶劑浸透聚合物薄膜之擴散係數

當有機溶劑溶入聚合物，因濃度梯度而在聚合物中擴散，有機溶劑浸透單位面積聚合物薄膜之質傳速率 J ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)可用Fick's first law表示如下(Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Vahdat and Sullivan 2001; Britton et al. 1989; Crank 1975)：

$$J = -D \frac{dC_z}{dz} \quad \text{Eq.2.3.1}$$

式中 D 為有機溶劑浸透聚合物薄膜之擴散係數(L^2T^{-1})， C_z 為有機溶劑在聚合物薄膜中之濃度(ML^{-3})， z 為薄膜內至薄膜外側表面之距離(L)。許多研究認為擴散係數 D 不會因 C_z 或薄膜厚度而改變，亦即 D 可視為常數(Chao et al. 2003; Aminabhavi et al. 1996; Vahdat 1991; Crank 1975)。然而，有機溶劑分子大小、分子形狀及分子結構將會影響擴散係數(Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993)。

若聚合物薄膜厚度為 L ，則穩定浸透速率 J_s 依據 Eq. 2.3.1 表示如下：

$$J_s = D \frac{C_{z=0} - C_{z=L}}{L} \quad \text{Eq.2.3.2}$$

假設任何時間，有機溶劑在聚合物背面的濃度為零($C_{z=L}=0$)，則 Eq. 2.3.2 可表示如下(Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993; Crank 1975)：

$$J_s = D \frac{C_{z=0}}{L} \quad \text{Eq.2.3.3}$$

Crank (1975)利用圖 2.3 所示之隔膜測試腔(diaphragm cell)，將揮發性有機溶劑置於隔膜下方腔室，並分析上側密閉腔室之壓力變化，以探討

VOC 蒸氣(vapor)浸透聚合物薄膜之擴散係數 D 。當 VOC 浸透聚合物時，測試腔下側之 VOC 經由擴散作用，沿著厚度方向 Z 而浸透單位面積薄膜之質傳速率(J)可用 Eq. 2.3.1 表示。同時，Eq. 2.3.4 為聚合物薄膜中 VOC 濃度 C_Z 在厚度方向 Z 之一維擴散微分方程式

$$\frac{\partial C_Z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_Z}{\partial Z^2} \quad \text{Eq.2.3.4}$$

Crank 根據實驗狀況所假設之邊界及初始條件包括：

- (1)浸透現象尚未發生前，厚度為 L 之薄膜中，有機溶劑濃度為零 ($t=0$ ，all Z ， $C_Z=0$)；
- (2)當有機溶劑蒸氣浸透薄膜時，薄膜表面有機溶劑之濃度 $C_{Z=0}$ 為一定值 C_0 ，其一般定義為 VOC 蒸氣在薄膜中的溶解度 S (solubility)；
- (3)任何時間薄膜背面之有機溶劑濃度為零($t > 0$ ， $C_{Z=L}=0$)。

隔膜測試腔下方之 VOC 蒸氣擴散浸透薄膜後，上方密閉腔室中累積的質量 M 將增加，因此以上方腔室為控制體積所建立之質量平衡式為：

$$\frac{dM}{dt} = -A \cdot D \frac{\partial C_Z}{\partial Z} \Big|_{Z=L} \quad \text{Eq.2.3.5}$$

式中 A 為隔膜測試腔中薄膜之面積。依據實驗條件，上方密閉腔室中初始 VOC 質量為零，因此經由 Eq. 2.3.4 及 2.3.5，在其邊界條件下可積分得到上方密閉腔室於浸透過程中 VOC 之質量：

$$M = \frac{AC_0}{L} \left[Dt + \frac{2L^2}{\mathbf{p}^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\mathbf{p}}{n^2} (1 - \text{EXP}(-Dn^2 \mathbf{p}^2 t / L^2)) \right] \quad \text{Eq.2.3.6}$$

聚合物薄膜於長時間浸透狀況之下，因為 Eq. 2.3.6 中的指數項太小而忽略不計，因此 Eq. 2.3.6 可表示如下式：

$$M = \frac{A \cdot C_0}{L} \left(D \cdot t - \frac{L^2}{6} \right) \quad Eq.2.3.7$$

由 Eq. 2.3.7 可知當聚合物薄膜於長時間浸透 VOC 時，測試腔上方所累積之 VOC 質量 M 與時間 t 將成線性正比關係；此時，VOC 在薄膜中之擴散亦達到穩定狀態。換言之，浸透物進入薄膜後，需經一段時間而達到穩定擴散狀況；因此，利用圖 2.3 累積滲透量隨時間之變化曲線，經由其線性部分向下外插交於時間 t_1 ，此截距即 Eq. 2.3.7 中 $M=0$ 時所對應之時間。所以，將 t_1 代入 Eq. 2.3.7 且 $M=0$ ，則可得到 VOC 蒸氣於聚合物薄膜中穩定狀態之擴散係數 D ：

$$D = \frac{L^2}{6t_1} \quad Eq.2.3.8$$

上式中 t_1 乃一般定義之延滯時間(lag time)。但是在 Crank (1975)的研究中，沒有說明決定溶解度 S 的方法，因為在 Eq. 2.3.8 中，計算擴散係數並不需要溶解度 S 的值。

許多研究利用浸入實驗，得到有機溶劑在聚合物中的溶解度(Vahdat and Sullivan 2001; Zeller 1993; Vahdat 1991)；因此，擴散係數依據 Eq. 2.3.3 可表示如下：

$$D = \frac{J_s L}{S} \quad Eq2.3.9$$

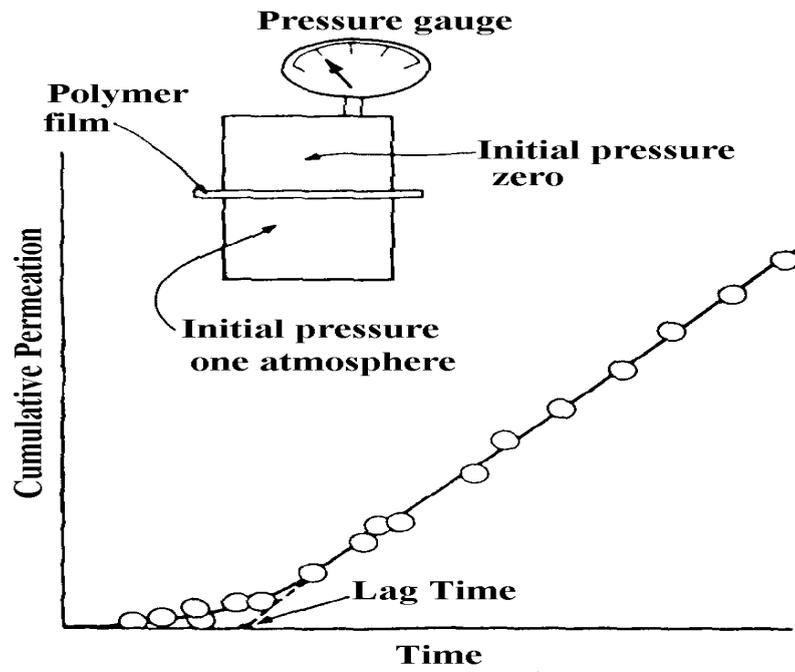


圖 2.3 有機溶劑累積浸透曲線(Crank, J. 1975)

2.4 穩定浸透速率

當浸透達到穩定狀況時，浸透速率將為常數，此即為穩定浸透速率並可作為評估聚合物浸透性之參考依據。若採用 ASTM F739 密閉式系統進行測試，可建立採集介質中，化學物質濃度與時間之關係圖，然後利用下式計算化學物質浸透地工止水膜單位面積之穩定浸透速率 J_s ($ML^{-2}T^{-1}$)：

$$J_s = \frac{aV}{A} \quad Eq.2.4.1$$

式中 a 為化學物質濃度隨時間變化曲線，在直線部分的斜率 ($ML^{-3}T^{-1}$)； V 表示採集介質的所有體積 (L^3)； A 則為地工止水膜接觸到測試化學物質之面積 (L^2)。

Britton 等人於 1989 年以 ASTM F739 測試腔探討甲苯及苯乙烯等八種有機溶劑浸透 0.75 mm HDPE 地工止水膜之滲透速率，其以空氣當作採集介質，結果有機溶劑的穩定浸透速率隨測試溫度升高而增加，於 22 及 50 甲苯之穩定浸透速率 ($10^{-5} g/cm^2/h$) 分別為 1.8 及 5.6，苯乙烯則分別為 1.5 與 5.5。浸透厚度為 0.75、1.5 及 2.5 mm 之地工止水膜時，其甲苯浸透速率 ($10^{-5} g/cm^2/h$) 分別為 5.6、5.7 及 2.5；而苯乙烯之浸透速率 ($10^{-5} g/cm^2/h$) 分別為 5.5、5.3 及 2.3。由結果發現其厚度越厚則穩定浸透速率越小，兩者呈現反比之關係。

2.5 溶解度及擴散係數與物化性質之相關性

文獻中未有利用浸透方式得到化學物質在 HDPE 之溶解度及擴散係數，進而探討其與物化性質之相關性的研究。然而，許多研究發現化學物質浸入在 HDPE 之溶解度及擴散係數，將取決於有機溶劑的物化性質，尤其與有機溶劑的分子量 MW、偶極矩 DM 及辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ 的相關性較大。

如表 2.1 所示，Park 及 Nibras (1993)以浸入試驗，得到丙酮、醋酸乙酯、正己烷、正辛烷、甲苯、乙基苯、氯苯、間二甲苯、二氯甲烷及三氯乙烯等有機溶劑的溶解度與擴散係數，利用複迴歸統計分析，溶解度與 $\text{Log } K_{ow}$ 之相關式為 $\text{Log } S = -1.81 + 0.456 \text{ Log } K_{ow} - 0.063 (\text{Log } K_{ow})^2$ ($r^2=0.94$)，而擴散係數與偶極矩 DM 之相關式為 $\text{Log } D = -5.02 - 4.16 \text{ DM}$ ($r^2=0.81$)，結果均顯示其有顯著相關性。

Prasad 等人(1994)以浸入試驗的方式，探討丙酮、苯、環己烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、三氯乙烯及二甲苯之溶解度，結果顯示溶解度 S 與 $\text{Log } K_{ow}$ 有良好的正相關($r^2=0.95$)，其迴歸式為 $\text{Log } S = -0.869 + 1.190 \text{ Log } K_{ow}$ 。

Sangam 及 Rowe (2001)研究發現氯化碳氫化合物、芳香族及脂肪族有機溶劑，浸入在 HDPE 中的溶解度($\text{Log } S$)均與其分子量 MW 有顯著相關，如表 2.1 所示，芳香族之 $\text{Log } S$ 與其分子量 MW 的相關性最高($r^2=0.95$)；此外， $\text{Log } S$ 與 $\text{Log } K_{ow}$ 亦有非常顯著的相關性($r^2=0.97$)。Sangam 及 Rowe (2001)的研究中亦指出，擴散係數($\text{Log } D$)與 $\text{Log } K_{ow}$ 具有二次方的顯著相關性($r^2=0.72$)。

表 2.1 文獻中擴散係數之相關性研究

Parameter	Correlation	r ²	Reference
Log K _{ow}	Log S=-1.1523 + 1.2355Log K _{ow}	0.97	(1)
	Log S=-1.81+0.456Log K _{ow} -0.063(Log K _{ow}) ²	0.94	(2)
	Log S=-0.869+1.190Log K _{ow}	0.95	(3)
	Log D=-12.3624+0.9205Log K _{ow} -0.3424(Log K _{ow}) ²	0.72	(1)
MW	Chlorinated: Log S=-2.0467+0.0305MW	0.94	(1)
	Aromatic: Log S=-0.0776+0.0322MW	0.95	(1)
	Aliphatic: Log S=-0.1107+0.0442MW	0.91	(1)
DM	Log D=-5.02-4.16DM	0.81	(2)

*immersion test

(1)Sangam, H.P., and Rowe, K.R. (2001).

(2)Park, J.K., and Nibras, M. (1993).

(3)Prasad et al. (1994).

第三章 材料與方法

3.1 浸透測試實驗模型

本研究使用 ASTM F739 浸透測試腔(Pesce Laboratories , Kennett Square , PA , USA) , 其由兩個直徑為 51 mm 的腔室所組成(參見圖 2.1) , 右側放置浸透之化學物質的腔室體積為 75 mL , 左側流通採集介質的腔室體積為 730 mL。裁好的土工止水膜 , 由兩個鐵氟龍三角板固定於兩腔室之間 , 其中土工止水膜一面接觸化學物質 , 另一面朝向採集介質。

實驗流程如圖 3.1 所示 , 採用 ASTM F739 之密閉式路徑 (closed-loop) , 使用去離子水作為採集介質。流通測試腔左側之去離子水 , 由面積式浮子流量計 (MS-10 No. FJW-121714-F , 欣原精機) 與蠕動幫浦 (MasterFlex® L/S® , Cole-Parmer , USA) , 控制流量在 100 mL/min (ASTM 建議 50~150 mL/min)。去離子水由測試腔流出到血清瓶中 , 經由磁石均勻攪拌後 , 再連接到面積式浮子流量計及 T 字型取樣接頭 , 最後再連接至蠕動幫浦 , 整個密閉循環系統均由鐵弗龍管線連接 , 並置於 25±1 °C 恆溫箱中。

樣本於 T 字型採樣點 , 以氣密式注射針 (gas-tight syringe , Hamilton , Cat. No. 21000-U , Supelco , USA) 取樣 4.5 mL 至旋蓋式密封樣品瓶 (Kimble , Mexico) 後 , 將固相微萃取纖維 (SPME fiber , 57300-U PDMS , Supelco , USA) 浸入旋蓋式密封樣品瓶萃取二十分鐘 , 最後再將固相微萃取纖維置入氣相層析儀 (GC , AutoSystem XL , Perkin Elmer , USA) 與火焰離子偵測器 (flame ionization detector) , 經由熱脫附後 , 分析有機溶劑濃度 (參見圖 3.2) 。氣相層析儀之分析管柱 (DB-5 , J&W , USA) 內徑 0.53 mm , 長度為 30 m , 溫度保持在 170 °C 且恆溫七分鐘。GC 注入口及偵測器的

溫度分別為 200 °C 與 250 °C，載流氣體氮氣的流速為 30 mL/min。樣本之 GC 檢量線的 r 值均大於 0.995，並依據美國 ASTM 標準方法，測定各有機溶劑之偵測極限(參見表 3.1)。

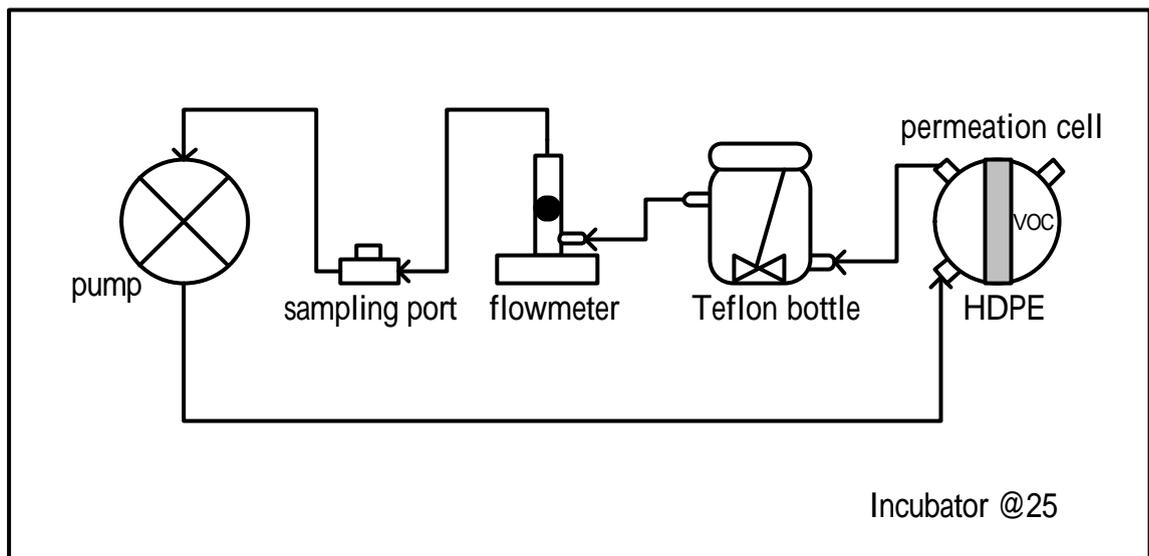


圖 3.1 密閉式迴路浸透實驗流程

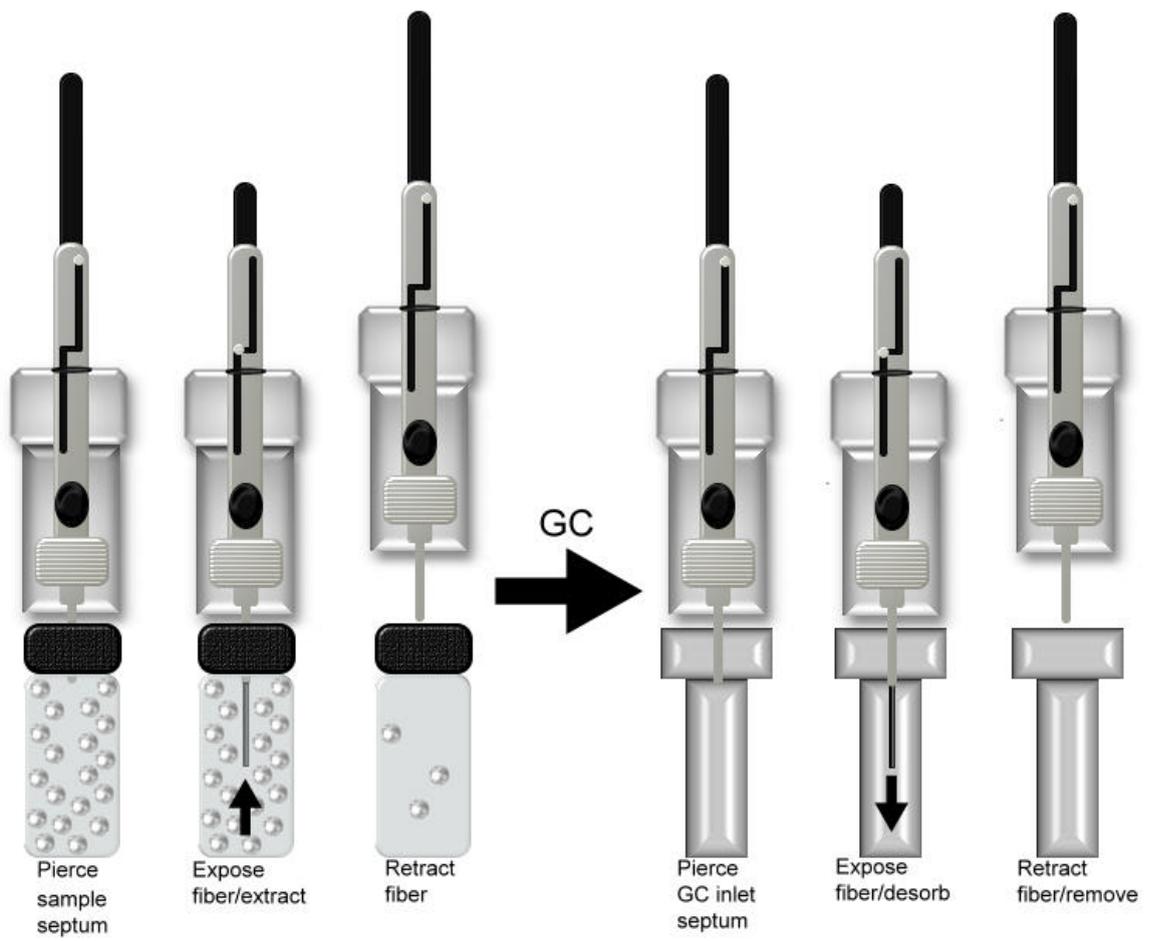


圖 3.2 固相微萃取平衡採樣示意圖

表 3.1 實驗之有機溶劑物化性質

Chemicals	Grade	Mw	Density	VIS	MV	DM	WS	Log K _{ow}	H	LDL
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>										
Dichloromethane	LC Grade (99.9%, Merck)	84.93	1.327	40.2	63.98	1.59	20,000	1.25	0.085	0.48
1,2-Dichloroethane	GR Grade (99.5%, Merck)	98.97	1.253	83.5	79.01	1.90	8,690	1.45	0.063	0.59
Chloroform	GR Grade (99.4%, Merck)	119.38	1.484	61.7	80.86	1.15	8,000	1.97	0.147	0.63
Trichloroethylene	GR Grade (99.5%, Merck)	131.79	1.464	87.2	89.75	0.77	1,100	2.53	0.397	0.33
<i>Aromatic hydrocarbon</i>										
Benzene	ACS Grade (99%, Merck)	78.11	0.877	80.1	89.05	0	1,780	2.13	0.232	0.59
Toluene	ACS Grade (99%, Merck)	92.14	0.867	110.6	106.23	0.38	515	2.79	0.273	0.59
Styrene	GC Grade (99.5%, Fluka)	104.15	0.906	136.2	115.01	0.13	300	2.95	0.105	0.64
Ethyl benzene	GC Grade (98%, Fluka)	106.17	0.867	136.2	122.49	0.59	152	3.13	0.344	0.65

*Properties are @ 25 °C and abbreviations are as follows.

Mw, molecular weight (g/mole) (Lide 1994); Density (g/cm³); VIS, viscosity in centipoises (Lide 1994); MV, molar volume (cm³)=(Mw/density); DM, dipole moment (debye) (Lide 1994); WS, water solubility (mg/L) @20°C (LaGrega 1994); K_{ow}, octanol-water partition coefficient (LaGrega 1994); H, Henry's constant (LaGrega 1994); LDL, Limit Detection Level (mg/L).

3.2 浸透測試實驗步驟

浸透實驗步驟主要參考 ASTM F739 之內容，並依據實驗模型及數學模擬之需要作修正，其步驟詳述於後；

1. 地工止水膜以去離子水洗淨擦乾，截取半徑 4 cm 的測試所需之地工止水膜後，放置溫度 25 ± 1 °C 溼度 50 ± 20 %的恆溫恆濕箱將其恆溫恆濕 24 小時。
2. 地工止水膜經電子天平(AG245, Mettler Toledo, Switzerland)秤重 3 次後(精確值 0.0001 g)，以厚薄計(No.SM-112, Teclock, Japan)量測其 5 點厚度(精確值 0.01 mm)。
3. 測試腔用中性洗潔劑以超音波震盪清洗。
4. 恆溫恆溼後的地工止水膜，由兩個鐵氟龍三角板固定於兩個腔室中間，兩腔室及地工止水膜用螺絲以 12.5 磅扭力扳手(Onpin, USA)組裝。
5. 用鐵弗龍管線連接整個密閉式浸透系統。
6. 將去離子水採樣介質倒入測試腔左側，使整個密閉循環系統充滿採樣介質(體積 V 為 730 mL)，並儘量減少整個系統中的空氣。
7. 將 74 mL 有機溶劑迅速倒入測試腔右側，使地工止水膜表面全部接觸到有機溶劑，並立刻密封測試腔右側端倒入口。
8. 將浸透腔放入 25 ± 1 °C 恆溫箱。
9. 使用面積式流量計控制去離子水流量為 100 mL/min。
10. 開始計算測試的時間，並每 30 分鐘於採樣點以注射針筒取樣 4.5 mL 至旋蓋式密封樣品瓶。
11. 將 SPME 固相微萃取纖維插入前步驟之 4.5 mL 樣品瓶中，吸附 20 分鐘後，直接將 SPME 置入 GC-FID 注入口並熱脫附 7 分鐘，以分析水溶液中有機溶劑濃度。

12. 連續採樣十小時直至浸透達到穩定。
13. 實驗結束後，測量剩餘有機溶劑體積，計算浸透過 HDPE 的有機溶劑體積。
14. 土工止水膜取下擦乾後，立刻稱重及量測厚度變化。

3.3 溶解度實驗方法

本研究採用兩種方式決定有機溶劑在地工止水膜之溶解度，其中之一是文獻經常使用的浸入試驗；首先取三片待測的地工止水膜，裁剪成長 3 cm 寬 2 cm 大小，經由浸透實驗相同之恆溫恆溼處理後，立刻測得每片地工止水膜的重量 W_i ，然後將地工止水膜完全浸入含有有機溶劑的寬口瓶中，並置入恆溫箱(25 ± 1 °C)。每 24 小時量秤地工止水膜的厚度及重量，直到重量不改變，此表示地工止水膜已吸收有機溶劑達到飽和。利用下式可決定有機溶劑在地工止水膜中的溶解度 S_1 (ML^{-3})：

$$S = \frac{W_o - W_i}{V} \quad Eq.3.3.1$$

式中 W_i 為浸入之前的地工止水膜重量(M)， W_o 為地工止水膜浸入有機溶劑而達到吸收平衡時之重量(M)， V 為地工止水膜浸入前之體積(L^3)。

另一決定溶解度之方法是利用浸透實驗的數據(Chao et al. 2003)，當有機溶劑浸透實驗達到平衡而結束時，秤得地工止水膜的重量 W_o (M)，代入 Eq. 3.3.1 得到溶解度 S_2 (ML^{-3})。

3.4 實驗材料

本研究所使用的有機溶劑包括芳香族碳氫化合物苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙基苯(Ethyl benzene)、苯乙烯(Styrene)及氯化碳氫化合物二氯甲烷(Dichloromethane)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)、三氯甲烷(Chloroform)、三氯乙烯(Trichloroethylene)，國外文獻指出其均為垃圾滲出水中常見的有機溶劑(Sangam and Rowe 2001)。八種有機溶劑的物化性質列於表 3.1，除了乙基苯純度為 98 %，其他純度都為 99 % 以上。

如表 3.1 所示，八種有機溶劑之物化性質涵蓋的範圍很大，在芳香族碳氫化合物中，苯的分子量 78.11 最小，而乙基苯分子量 106.18 為最大；在氯化碳氫化合物中，二氯甲烷的分子量 84.93 最小，而三氯乙烯分子量 131.79 為最大。氯化碳氫化合物中，以三氯乙烯的亨利常數最大，約為 1-2 二氯乙烷的五倍；而芳香族碳氫化合物乙基苯具有最大之亨利常數 0.344，約為苯乙烯之 3 倍，但乙基苯的辛醇與水分配係數對數值(Log K_{ow}) 3.13 最大。

本實驗所使用之地工止水膜，為國內惠光公司生產的平滑型高密度聚乙烯不透水布(Huitex®HD050)，其厚度為 0.50 ± 0.05 mm 且其特性列於表 3.2。

表 3.2 實驗之 HDPE 土工止水膜特性

Property	Test Method	Minimum Values	Nominal Values
Thickness, mm			
Minimum Average Values	ASTM D5199	0.50	
Lowest Individual Reading		0.45	
Density, g/cm ³	ASTM 1505/D792	0.94	
Tensile Properties (each direction)	ASTM D638		
1.Strength at Yield, kN/m width	Type IV specimen	9	10
2.Strength at Break, kN/m width	@ 50 mm/min	14	18
3.Elongation at Yield, %	G.L. 33 mm	13	17
4.Elongation at Break, %	G.L. 51 mm	700	800
Tear Resistance, N	ASTM D1004	73	87
Puncture Resistance, N	ASTM D4833	176	245
Carbon Black Content, %	ASTM D1603	2	2.5
Carbon Black Dispersion	ASTM D5596	Cat.2	Cat.1
Oxidative Induction Time, min	ASTM D 3895 (200°C; O ₂ , 1 atm)	100	
Melt Flow Index, g/10 min	ASTM D1238 (190°C, 2.16kg)		< 1.0
Dimensional Stability, %	ASTM D1204 (100°C; 1 hour)		±1
Low Temperature Brittleness,	ASTM D746		< -77
Stress Crack Resistance, hrs	ASTM 5397		> 400

*Data from Hui-Kwang Chemical Inc. (Taiwan)

第四章 結果與討論

4.1 穩定浸透速率

本實驗採用厚度為 0.50 mm 之高密度聚乙烯材質地工止水膜 (Huitex®HD050)，實驗結束後詳細檢視地工止水膜外觀上無破損、變形或材質變化等現象；但是測得芳香族碳氫化合物及氯化碳氫化合物，浸透地工止水膜厚度分別平均增加約 12 % 和 10 %，此膨脹 (swelling) 之影響可以忽略。此外，HDPE 厚度增加與有機溶劑分子的大小有相關性；HDPE 厚度增加與氯化碳氫化合物分子量及莫耳體積的相關性分別為 $r=0.795$ ($p=0.206$) 及 $r=0.571$ ($p=0.568$)，而 HDPE 厚度增加與芳香族碳氫化合物分子量及莫耳體積的負相關性則分別是 $r=-0.846$ ($p=0.154$) 及 $r=-0.921$ ($p=0.08$)。

圖 4.1 及圖 4.2 為典型的浸透測試結果，有機溶劑在接觸地工止水膜發生破出 (breakthrough) 現象後，採集介質中濃度隨時間緩慢增加一段時間；然後，浸透濃度呈線性增加而達到穩定浸透狀態。本研究所使用之氯化碳氫化合物的浸透延滯時間，大多小於芳香族碳氫化合物。針對各有機溶劑分別重複測試至少三次，其結果之趨勢一致且未有明顯差異。

表 4.1 為本研究得到之有機溶劑在地工止水膜的穩定浸透速率 J_s ，結果顯示除了 1,2-二氯乙烷，其他三個氯化碳氫化合物的穩定浸透速率都高

於芳香族碳氫化合物，這表示芳香族碳氫化合物浸透 HDPE 土工止水膜的能力，較氯化碳氫化合物低。氯化碳氫化合物的穩定浸透速率為三氯乙烯>三氯甲烷>二氯甲烷>1,2-二氯乙烷，芳香族碳氫化合物則為甲苯>苯>乙基苯>苯乙烯。此外，發現穩定浸透速率與八個有機溶劑的分子量($r=0.668$ ， $p<0.001$)及亨利常數($r=0.622$ ， $p=0.001$)有顯著相關性。

在溶解度試驗中，土工止水膜的兩個表面都接觸到有機溶劑，而浸透試驗的土工止水膜只有一個表面接觸到有機溶劑。八個有機溶劑的溶解度 S_1 及 S_2 (參見表 4.1)，除了 1,2-二氯乙烷之外， S_2 值均大於 S_1 值；此可能是因為在浸透試驗中，去離子水採樣介質接觸到 HDPE 的背面並被 HDPE 表面吸收，因而增加 HDPE 的重量。 S_1 及 S_2 雖然分別由溶解度實驗與浸透試驗所決定，但兩者之間有很高相關性($r=0.790$ ， $p<0.001$)。

表 4.2 整理文獻中，利用浸入試驗所得到之溶解度(Park and Nibras, 1993 ; Haxo and Lahey, 1988 ; Britton et al, 1989)，結果顯示本研究得到之 S_1 與文獻數值具有一致性。

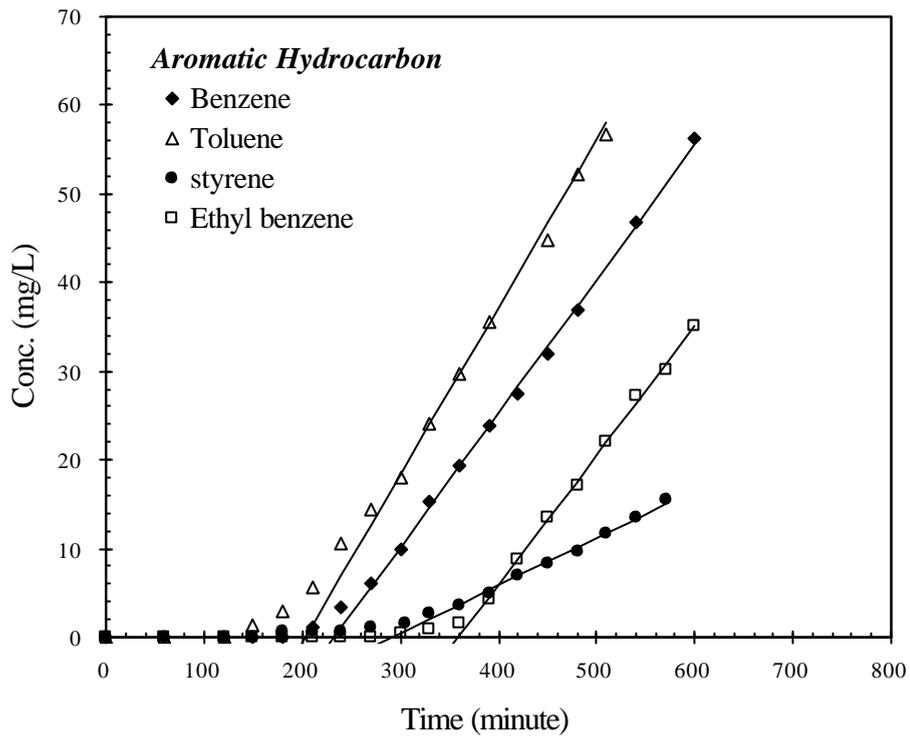


圖 4.1 芳香族碳氫化合物在採集介質中之濃度變化

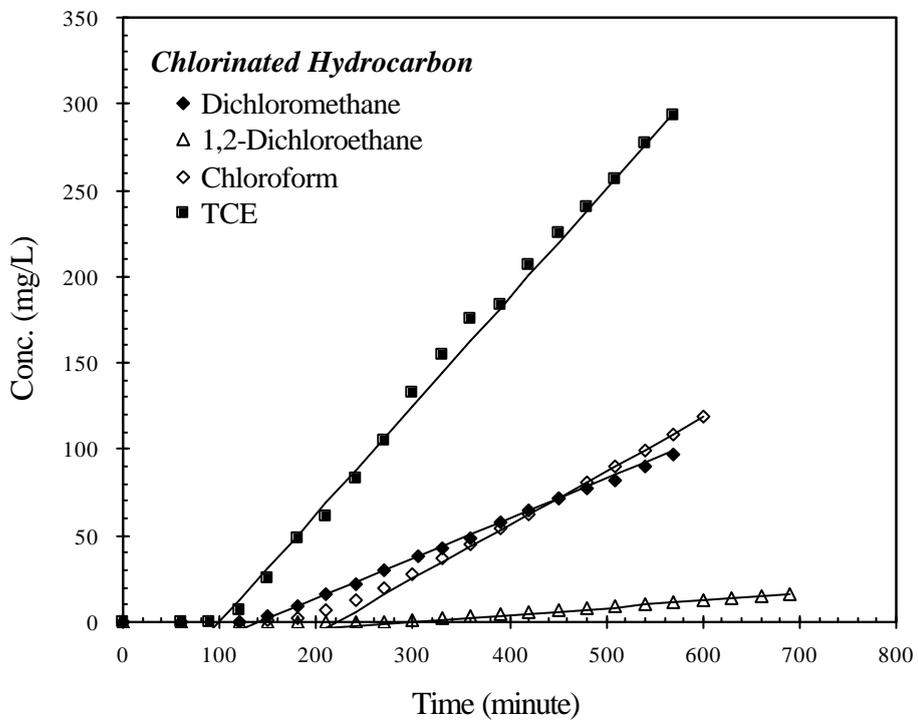


圖 4.2 氯化碳氫化合物在採集介質中之濃度變化

表 4.1 穩定浸透速率、溶解度及擴散係數

Organic Solvent	J_s ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$)	S_1 ($10^{-2} \text{ g}/\text{cm}^3$)	D_{S1} ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)	S_2 ($10^{-2} \text{ g}/\text{cm}^3$)	D_{S2} ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)	D ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)	S ($10^{-2} \text{ g}/\text{cm}^3$)
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>							
Dichloromethane	8.96±1.21	7.63±0.32	1.02±0.14	10.0±0.89	0.78±0.11	0.45±0.01	15.1±0.83
1,2-Dichloroethane	1.64±0.05	6.51±3.36	0.26±0.11	5.91±0.51	0.25±0.03	0.24±0.01	5.93±0.28
Chloroform	12.0±1.75	13.3±1.00	0.79±0.15	16.4±1.63	0.64±0.13	0.34±0.02	31.1±4.46
Trichloroethylene	27.3±0.25	16.8±1.26	1.60±0.50	22.8±2.17	0.67±0.06	0.79±0.01	31.7±0.18
<i>Aromatic Hydrocarbon</i>							
Benzene	6.03±0.57	7.41±0.30	0.71±0.09	10.2±0.30	0.51±0.06	0.32±0.01	16.6±1.09
Toluene	7.76±0.60	7.41±0.26	0.96±0.03	12.1±0.39	0.59±0.03	0.42±0.01	16.9±1.28
Styrene	2.17±0.02	8.04±2.11	0.25±0.06	9.04±1.70	0.22±0.05	0.27±0.01	7.17±0.18
Ethyl benzene	5.69±0.55	7.32±0.31	0.68±0.07	11.2±1.43	0.45±0.03	0.21±0.01	23.4±2.61

*Mean ±SD

J_s was determined using Eq. 2.4.1

$D_{S1} = J_s L / S_1$; $D_{S2} = J_s L / S_2$; $D = L^2 / 6t_1$; $S = J_s L / D$

表 4.2 溶解度試驗溶解度與文獻值之比較

Organic Solvent	Solubility S_1	Literature Data		
		a	b	C
1,2-Dichloroethane	6.51±3.36			5.70
Trichloroethylene	16.8±1.26	13.6±0.15	15.8	
Benzene	7.41±0.30		6.33	8.44
Toluene	7.41±0.26	7.80±0.08	6.33	9.07
Styrene	8.04±2.11			8.12
Ethyl benzene	7.32±0.31	8.67±0.17		

* 10^{-2} g/cm³

^a Park, J.K., and Nibras, M. (1993).

^b Haxo, Henry E., and Lahey, Thomas P. (1988).

^c Britton et al. (1989) determined @ 22 °C.

4.2 有機溶劑在聚合物中之擴散係數與溶解度

利用穩定狀態之浸透濃度數據得到延滯時間(t_i)，以 Eq. 2.3.8 計算芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯及苯乙烯在 HDPE 土工止水膜之擴散係數 D ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.32 ± 0.00 、 0.42 ± 0.00 、 0.27 ± 0.01 及 0.21 ± 0.01 ；而氯化碳氫化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷及三氯乙烯之擴散係數($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.45 ± 0.00 、 0.24 ± 0.00 、 0.34 ± 0.00 與 0.79 ± 0.01 。同時，將 D 代入 Eq. 2.3.9, 可得到有機溶劑在 HDPE 的溶解度 S (參見表 4.1)

此外，溶解度實驗數據 S_1 ，利用 Eq. 2.3.9 可得到芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯及苯乙烯在 HDPE 土工止水膜之擴散係數 D_{S1} ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.71 ± 0.09 、 0.96 ± 0.03 、 0.25 ± 0.06 及 0.68 ± 0.07 ，氯化碳氫化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷及三氯乙烯之擴散係數 D_{S1} ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)則分別為 1.02 ± 0.14 、 0.26 ± 0.11 、 0.79 ± 0.15 及 1.60 ± 0.50 。

同時將浸透試驗所得到之 S_2 及穩定浸透速率 J_s ，利用 Eq. 2.3.9 得到芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯及苯乙烯在 HDPE 之擴散係數 D_{S2} ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.51 ± 0.06 、 0.59 ± 0.03 、 0.22 ± 0.05 及 0.45 ± 0.03 ，氯化碳氫化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷及三氯乙烯之 D_{S2} ($10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)分別為 0.78 ± 0.11 、 0.25 ± 0.03 、 0.64 ± 0.13 及 0.67 ± 0.06 。

擴散係數 D_{S1} 值與 D_{S2} 值，是將穩定浸透速率 J_s 及 S_1 與 S_2 ，分別利用 Eq. 2.3.9 所決定；因為 S_2 值大於 S_1 值，因此溶解度實驗的擴散係數 D_{S1} 大於浸透試驗之 D_{S2} 。

4.3 浸透試驗數據之數學模擬

對於厚度 L 之地工止水膜，依據實驗條件可合理假設有機溶劑未浸透 HDPE 前，HDPE 薄膜中有機溶劑濃度為零；而且在接觸有機溶劑之 HDPE 表面，其濃度為有機溶劑之溶解度 S ，因此 Eq. 2.3.4 之邊界及初始條件如下：

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad & \begin{cases} C_z(0,t) = S & t > 0 \\ C_z(L,t) = 0 & t > 0 \end{cases} \\ \text{I.C.} \quad & C_z(Z,0) = 0 \end{aligned}$$

利用偏微分方程式解析技巧得到 Eq. 2.3.4 之解如下式：

$$C_z(Z,t) = S \left(1 - \frac{Z}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2S}{n\pi} \exp \left(-D \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 t \right) \sin \left(n\pi \frac{Z}{L} \right) \quad \text{Eq.4.3.1}$$

針對本研究浸透試驗模型之去離子水採集介質體積 V (730 mL)，所建立的質量平衡式為：

$$V \left(\frac{dC}{dt} \right) = -AD \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{z=L} = -ADf(t) \quad \text{Eq.4.3.2}$$

式中 A 為隔膜測試腔中，HDPE 接觸到有機溶劑之面積 (20.40 cm^2)；

$f(t) = \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{z=L}$ 。因採集介質之背景濃度為零，所以 Eq. 4.3.2 之初始條件 $C(0)=0$ ；進而得到採集介質中，有機溶劑的濃度如下式：

$$C(t) = \exp \left(-\frac{Q}{V} t \right) \left(-\frac{AD}{V} \int^t f(t) \exp \left(\frac{Q}{V} t \right) dt + C^* \right) \quad \text{Eq.4.3.3}$$

式中積分常數 C^* 可利用初始條件 $C(0)=0$ 決定。

圖 4.3 及圖 4.4 為將 D 與 S 代入 Eq. 4.3.3，利用 Maple 電腦軟體 (Waterloo Maple Inc, Waterloo, Ontario, Canada) 模擬芳香族碳氫化合物與氯化碳氫化合物在採集介質中之濃度。由圖 4.3 及圖 4.4 發現，模擬結果在初始階段，均略高於浸透試驗之濃度，這可能是受到有機溶劑在 HDPE 表面吸附及脫附的影響；因為在有機溶劑浸透 HDPE 的質傳機制中，僅考慮擴散作用，而忽略有機溶劑對 HDPE 之吸附及脫附，而吸附及脫附作用也會影響使有機溶劑浸透過的濃度降低。圖 4.3 芳香族碳氫化合物之初始階段的模擬結果，較圖 4.4 氯化碳氫化合物的模擬結果差，可能是因為芳香族碳氫化合物極性較大，而有機溶劑的極性會增加其與 HDPE 的吸附及脫附作用。

圖 4.5 為利用 Eq. 4.3.3 得到三氯甲烷在採集介質中之模擬濃度，發現由擴散係數 D 及邊界條件 S ，所得到的濃度曲線可適當模擬浸透實驗結果。而由擴散係數 D_{S1} 或 D_{S2} 與邊界條件 S_1 或 S_2 ，無法模擬浸透實驗之數據。雖然，文獻研究一般均利用浸入試驗，探討有機溶劑在 HDPE 中的擴散係數及溶解度；但圖 4.5 結果顯示，溶解度試驗所決定的溶解度，並不適用於有機溶劑由單面浸透 HDPE 之狀況。換言之，利用 ASTM F739 浸透試驗，以及 Eq. 2.3.8 與 Eq. 2.3.9 所決定之擴散係數 D 和溶解度 S ，較符合垃圾掩埋場滲出水浸透 HDPE 土工止水膜之模擬條件。

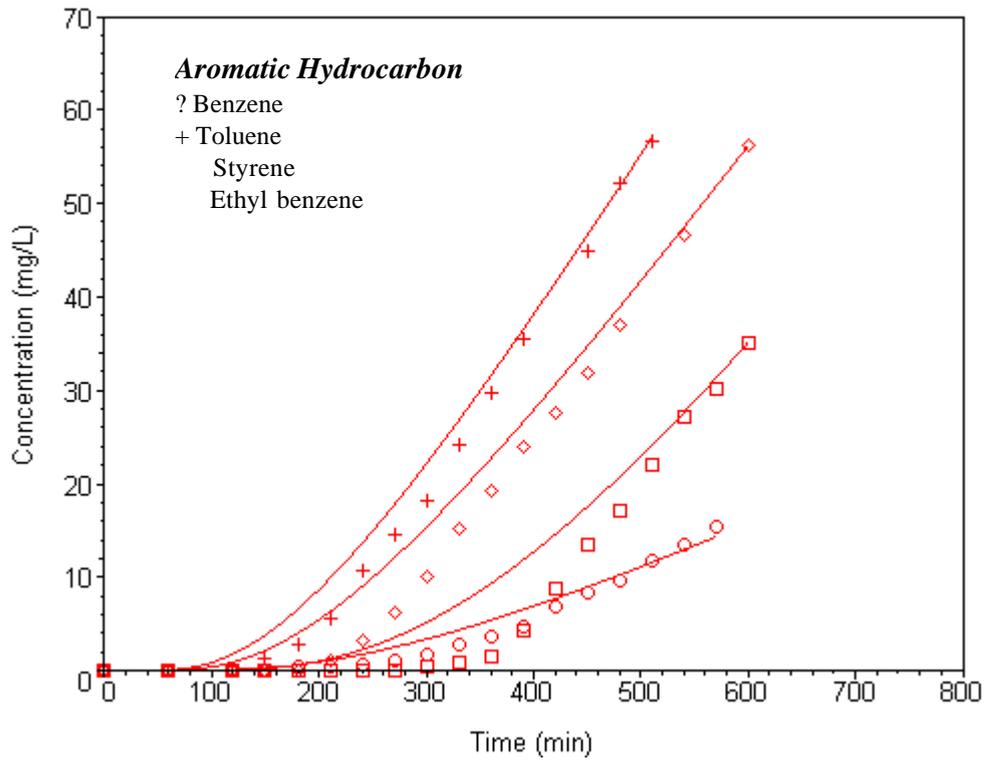


圖 4.3 芳香族碳氫化合物在採集介質中之模擬濃度

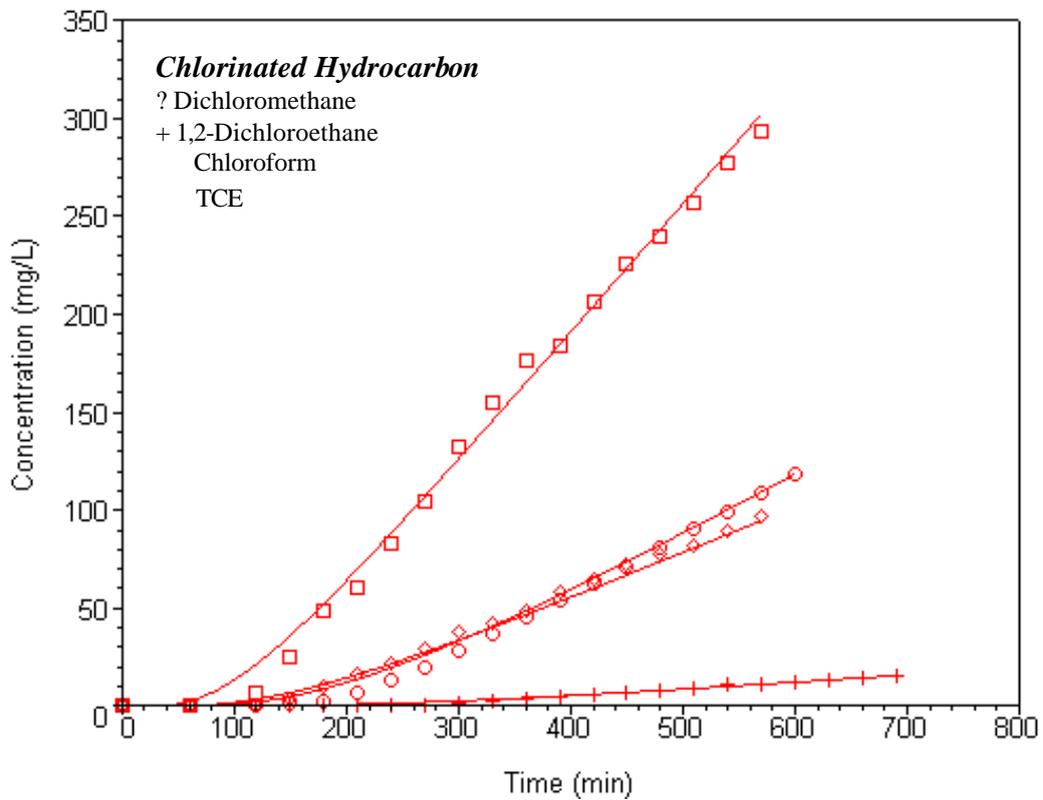


圖 4.4 氯化碳氫化合物在採集介質中之模擬濃度

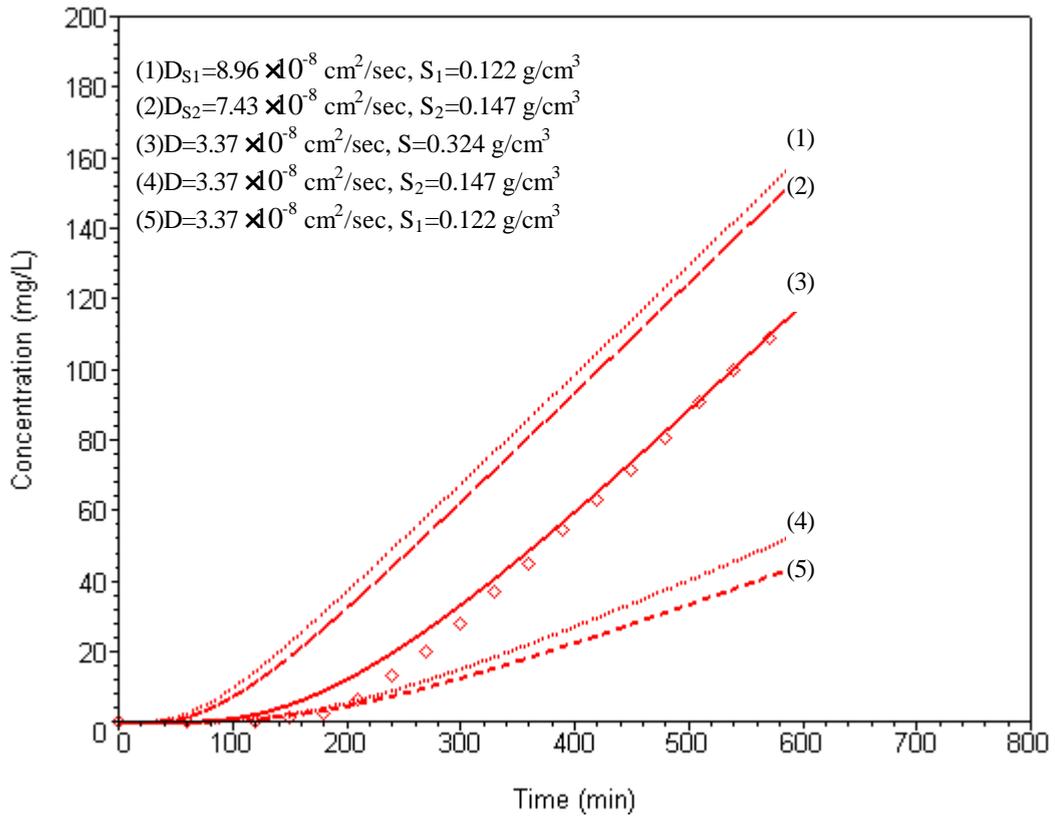


圖 4.5 三氯甲烷在浸透採集介質中之模擬結果

4.4 擴散係數、溶解度與有機溶劑物化性質之相關性

利用統計軟體 SPSS 8.1 分析擴散係數 D 、溶解度 S 與有機溶劑物化性質之相關性，如表 4.3 所示，氯化碳氫化合物的擴散係數與分子量有良好的正相關性($r=0.576$, $p<0.05$)，而芳香族碳氫化合物的擴散係數與分子量卻為負相關($r=-0.592$, $p<0.05$)；因此，有機溶劑在 HDPE 之擴散作用將受到其分子大小及結構之影響。

此外，本研究的氯化碳氫化合物擴散係數，與其亨利常數相關性最高($r=0.925$, $p<0.05$)，其次是偶極矩($r=-0.809$, $p<0.05$)及辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ ($r=0.731$, $p<0.05$)，這顯示氯化碳氫化合物在 HDPE 的擴散係數，主要決定於其本身的極性。

Sangam and Rowe (2001)探討 HDPE 浸入有機溶劑之擴散係數，研究發現擴散係數隨著辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ 成正比，但是當 $\text{Log } K_{ow}$ 值較大時，擴散係數便會降低。本研究結果有相同之趨勢，氯化碳氫化合物的擴散係數與 $\text{Log } K_{ow}$ 有良好的正相關性($r=0.731$, $p<0.05$)，而芳香族碳氫化合物的 $\text{Log } K_{ow}$ 較大，其擴散係數與 $\text{Log } K_{ow}$ 則為負相關($r=-0.432$, $p>0.05$)。

表 4.4 為溶解度 S 與有機溶劑物化性質之相關性分析，氯化碳氫化合物及芳香族碳氫化合物之溶解度 S 與其偶極距 DM 和亨利常數 H 的相關性較佳。許多研究指出，有機溶劑吸附在 HDPE 表面，受有機溶劑的極性影響(Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993)。本研究發現氯化碳氫化合物的溶解度 S 與偶極距($r=-0.942$, $p<0.05$)和 $\text{Log } K_{ow}$ ($r=0.819$, $p<0.05$)的相關性較佳；但是芳香族碳氫化合物的溶解度 S 對偶極距的相關性為($r=0.659$, $p<0.05$)，與 $\text{Log } K_{ow}$ 的相關係數只有 $r=0.08$ ($p > 0.05$)。

Sangam and Rowe (2001)同時指出，有機溶劑在 HDPE 的吸附作用決定於其化學結構，而且隨著分子量而增加。如表 4.4 所示，本研究只發現氯化碳氫化合物之溶解度 S 與分子量有良好的相關性($r=0.801$, $p < 0.05$)。

本研究將所求出之擴散係數 D 及溶解度 S 與有機溶劑物化性質進行多變項迴歸分析，對於 95%信賴區間，以逐步迴歸分析，結果如 Eq. 4.4.1 所示，氯化碳氫化合物擴散係數迴歸式包含有機溶劑的亨利常數 H 、分子量 MW 及辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ ($r=1.000$, $p < 0.05$)。

$$D=10^{11.539} H^{0.204} MW^{-10.007} \text{Log } K_{ow}^{6.591} \quad \text{Eq.4.4.1}$$

芳香族碳氫化合物之擴散係數 D 的迴歸式，如 Eq.4.4.2 所示包含有機溶劑之水溶解度 WS 、辛醇與水分配係數對數值 $\text{Log } K_{ow}$ 及莫耳體積 MV ($r=0.996$, $p < 0.05$)

$$D=10^{13.648} WS^{-0.06} \text{Log } K_{ow}^{8.64} MV^{12.196} \quad \text{Eq.4.4.2}$$

氯化碳氫化合物之溶解度 S 的迴歸式包含有機溶劑之偶極距 DM 、水溶解度 WS 及黏滯係數 VIS ，並表示成下式($r=0.995$, $p < 0.05$)：

$$S = 10^{-4.85} DM^{-3.821} WS^{0.872} VIS^{0.651} \quad \text{Eq.4.4.3}$$

芳香族碳氫化合物之溶解度 S 的複迴歸結果如下式，只包含有機溶劑之亨利常數 H ($r=0.983$, $p < 0.05$)：

$$S = 10^{-0.193} H^{0.97} \quad \text{Eq.4.4.4}$$

未來可利用迴歸經驗式，估算其他有機溶劑的擴散係數及溶解度，然後代入 Eq. 4.3.3 模擬其浸透 HDPE 之濃度，因此建立擴散係數及溶解度之經驗式，具有實質之應用性。

表 4.3 擴散係數與有機溶劑物化性質之相關性

Variable	Correlation and Relationship	
Chlorinated Hydrocarbon		
<i>M_w</i>	$D = -2.665 \times 10^{-8} + 6.651 \times 10^{-10} M_w$ ($r = 0.576$, $p < 0.05$)	$D = 10^{-9.746} M_w^{1.164}$ ($r = 0.454$, $p > 0.05$)
<i>MV</i>	$D = -3.38 \times 10^{-8} + 1.014 \times 10^{-9} MV$ ($r = 0.450$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-9.256} MV^{0.991}$ ($r = 0.280$, $p > 0.05$)
<i>DM</i>	$D = 9.89 \times 10^{-8} - 3.934 \times 10^{-8} DM$ ($r = -0.809$, $p < 0.05$)	$D = 10^{-7.27} DM^{1.053}$ ($r = -0.834$, $p < 0.05$)
<i>WS</i>	$D = 5.874 \times 10^{-8} - 1.381 \times 10^{-12} WS$ ($r = -0.449$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-6.332} WS^{-0.277}$ ($r = -0.679$, $p < 0.05$)
<i>Log K_{ow}</i>	$D = -9.604 \times 10^{-9} + 3.072 \times 10^{-8} \text{Log} K_{ow}$ ($r = 0.731$, $p < 0.05$)	$D = 10^{-7.611} \text{Log} K_{ow}^{0.956}$ ($r = 0.601$, $p < 0.05$)
<i>VIS</i>	$D = 2.603 \times 10^{-8} + 2.884 \times 10^{-10} VIS$ ($r = 0.261$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-7.518} VIS^{0.074}$ ($r = 0.053$, $p > 0.05$)
<i>H</i>	$D = 2.057 \times 10^{-8} + 1.452 \times 10^{-7} H$ ($r = 0.925$, $p < 0.05$)	$D = 10^{-6.916} H^{0.532}$ ($r = 0.860$, $p < 0.05$)
<i>H, M_w*</i>	$D = 10^{-1.620} H^{1.021} M_w^{-2.397}$ ($r = 0.996$, $p < 0.05$)	
<i>H, M_w, Log K_{ow}*</i>	$D = 10^{11.539} H^{0.204} M_w^{-10.007} \text{Log} K_{ow}^{6.591}$ ($r = 1.000$, $p < 0.05$)	
Aromatic Hydrocarbon		
<i>M_w</i>	$D = 6.881 \times 10^{-8} - 4.02 \times 10^{-10} M_w$ ($r = -0.592$, $p < 0.05$)	$D = 10^{-5.085} M_w^{-1.237}$ ($r = -0.610$, $p < 0.05$)
<i>MV</i>	$D = 6.802 \times 10^{-8} - 3.462 \times 10^{-10} MV$ ($r = -0.568$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-5.019} MV^{-1.235}$ ($r = -0.595$, $p < 0.05$)
<i>DM</i>	$D = 3.272 \times 10^{-8} - 7.837 \times 10^{-9} DM$ ($r = -0.234$, $p > 0.05$)	
<i>WS</i>	$D = 2.788 \times 10^{-8} + 3.912 \times 10^{-12} WS$ ($r = 0.332$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-7.99} WS^{0.174}$ ($r = 0.632$, $p < 0.05$)
<i>Log K_{ow}</i>	$D = 5.446 \times 10^{-8} - 8.687 \times 10^{-9} \text{Log} K_{ow}$ ($r = -0.432$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-7.19} K_{ow}^{-0.778}$ ($r = -0.462$, $p > 0.05$)
<i>VIS</i>	$D = 5.182 \times 10^{-8} - 1.836 \times 10^{-10} VIS$ ($r = -0.558$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-6.231} VIS^{-0.631}$ ($r = -0.553$, $p > 0.05$)
<i>H</i>	$D = 3.1 \times 10^{-8} - 1.832 \times 10^{-9} H$ ($r = -0.021$, $p > 0.05$)	$D = 10^{-7.516} H^{0.018}$ ($r = 0.033$, $p > 0.05$)
<i>WS, Log K_{ow}*</i>	$D = 10^{-12.654} WS^{1.040} \text{Log} K_{ow}^{5.436}$ ($r = 0.949$, $p < 0.05$)	
<i>MV, Log K_{ow}*</i>	$D = 10^{12.32} \text{Log} K_{ow}^{8.52} MV^{-11.596}$ ($r = 0.996$, $p < 0.05$)	
<i>WS, Log K_{ow}, MV*</i>	$D = 10^{13.648} WS^{-0.06} \text{Log} K_{ow}^{8.64} MV^{-12.196}$ ($r = 0.996$, $p < 0.05$)	

*stepwise

表 4.4 溶解度與有機溶劑物化性質之相關性

Variable	Correlation and Relationship	
Chlorinated Hydrocarbon		
<i>M_w</i>	$S = -0.325 + 4.909 \times 10^{-3} M_w$ (r=0.801, p<0.05)	$S = 10^{-6.159} M_w^{2.657}$ (r=0.656, p<0.05)
<i>M_V</i>	$S = -0.298 + 6.475 \times 10^{-3} M_V$ (r=0.541, p>0.05)	$S = 10^{-4.505} M_V^{1.978}$ (r=0.354, p>0.05)
<i>DM</i>	$S = 0.538 - 0.243 DM$ (r=-0.942, p<0.05)	$S = 10^{-0.579} DM^{-1.740}$ (r=-0.871, p<0.05)
<i>WS</i>	$S = 0.289 - 8.427 \times 10^{-6} WS$ (r=-0.515, p>0.05)	$S = 10^{0.425} WS^{-0.313}$ (r=-0.486, p>0.05)
<i>Log K_{ow}</i>	$S = -0.12 + 0.183 \text{Log} K_{ow}$ (r=0.819, p<0.05)	$S = 10^{-1.198} \text{Log} K_{ow}^{1.809}$ (r=0.720, p<0.05)
<i>VIS</i>	$S = 0.174 + 5.121 \times 10^{-4} VIS$ (r=0.087, p>0.05)	$S = 10^{-0.511} VIS^{-0.14}$ (r=-0.063, p>0.05)
<i>H</i>	$S = 0.104 + 0.609 H$ (r=0.731, p<0.05)	$S = 10^{-0.059} H^{0.805}$ (r=0.822, p<0.05)
<i>DM, WS*</i>	$S = 10^{-2.569} DM^{-3.223} WS^{0.556}$ (r=0.990, p<0.05)	
<i>DM, WS, VIS*</i>	$S = 10^{-4.85} DM^{-3.821} WS^{0.872} VIS^{0.651}$ (r=0.995, p<0.05)	
Aromatic Hydrocarbon		
<i>M_w</i>	$S = 0.181 - 2.23 \times 10^{-4} M_w$ (r=-0.042, p>0.05)	$S = 10^{0.561} M_w^{-0.706}$ (r=-0.196, p>0.05)
<i>M_V</i>	$S = 0.104 + 5.14 \times 10^{-4} M_V$ (r=0.109, p>0.05)	$S = 10^{-0.393} M_V^{-0.217}$ (r=-0.059, p>0.05)
<i>DM</i>	$S = 0.113 + 0.171 DM$ (r=0.659, p<0.05)	
<i>WS</i>	$S = 0.16 - 3.271 \times 10^{-7} WS$ (r=-0.004, p>0.05)	$S = 10^{-0.811} WS^{-0.008}$ (r=-0.017, p>0.05)
<i>Log K_{ow}</i>	$S = 0.126 + 1.242 \times 10^{-2} \text{Log} K_{ow}$ (r=0.080, p>0.05)	$S = 10^{-0.738} K_{ow}^{-0.219}$ (r=-0.073, p>0.05)
<i>VIS</i>	$S = 0.19 - 2.611 \times 10^{-4} VIS$ (r=-0.102, p>0.05)	$S = 10^{0.167} VIS^{-0.487}$ (r=-0.240, p>0.05)
<i>H*</i>	$S = 3.521 \times 10^{-3} + 0.657 H$ (r=0.967, p<0.05)	$S = 10^{-0.193} H^{0.97}$ (r=0.983, p<0.05)

*stepwise

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究探討芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯、苯乙烯及氯化碳氫化合物二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烯等有機溶劑在 高密度聚乙烯地工止水膜之浸透現象，利用 ASTM F739 穩定浸透實驗數據，得到其擴散係數與溶解度，並作數學模式模擬。最後建立擴散係數及溶解度之經驗式，期望未來可發展地工止水膜化學浸透性之評估模式。

綜合本研究之結果可獲致以下之結論：

- 穩定浸透速率與八個有機溶劑的分子量($r=0.668, p<0.001$)及亨利常數($r=0.622, p=0.001$)有顯著相關性。
- 芳香族碳氫化合物的擴散係數與分子量有良好的負相關性($r=-0.592, p<0.05$)，而氯化碳氫化合物的擴散係數與分子量也有良好的正相關性($r=0.576, p<0.05$)，有機溶劑在 HDPE 之擴散作用將受到其分子大小及結構之影響。
- 八個有機溶劑之溶解度 S 與其偶極距和亨利常數的相關性較佳，有機溶劑的極性將決定其在 HDPE 之溶解度。

- 依據 Fick's Law 得到之擴散係數 D 及邊界條件溶解度 S ，可適當的模擬浸透實驗數據，但是對於極性較大之有機溶劑，其在 HDPE 吸附及脫附作用將明顯影響浸透破出階段之模擬結果。
- 利用浸入試驗所決定之溶解度，不能作為 Fick's Law 浸透擴散數學模式的邊界條件；換言之，ASTM F739 浸透試驗之條件較符合垃圾掩埋場滲出水，浸透 HDPE 土工止水膜之模擬狀況。
- 未來可利用迴歸經驗式，估算其他有機溶劑的擴散係數及溶解度，然後模擬其浸透 HDPE 之濃度，因此建立擴散係數及溶解度之經驗式具有實質之應用性。

5.2 未來研究方向

- 本研究是針對單一化學物質，而垃圾滲出水成份是有機溶劑水溶液及混合物，未來應對有機溶劑水溶液及混合物，探討其浸透地工止水膜之行為，以更貼切實際情況建立更完整之擴散係數預測模式。
- 由數學模擬的濃度曲線圖可以看出，在初始階段濃度模擬曲線的值皆比浸透實驗濃度值來的高，這是可能是忽略質傳機制中吸附作用及脫附作用所受到的影響，因此未來可以探討有機溶劑在HDPE之吸附作用對浸透過程的影響。
- 阻水系統所使用的地工止水膜是在掩埋場的底層，因此會受到上層壓力的影響，所以壓力對於浸透行為之影響也不容忽視，未來可探討垃圾掩埋層壓力對浸透行為之影響。
- 實際取樣垃圾掩埋場滲出水，進行浸透地工止水膜的浸透試驗，以模擬垃圾滲出水浸透地工止水膜實際狀況。

參考文獻

謝啟萬：土工合成材料常用檢測法簡介。土工技術雜誌 1999；71：13-28

單信瑜：土工合成材料於山坡地掩埋場之應用。土工技術雜誌 1999；73：
57-66

陳榮河：土工合成材於掩埋場之應用。土工技術雜誌 1999；71：57-64

中華民國中央標準局(1989)，CNS 12494 垃圾掩埋場用高密度聚乙烯不透
水布檢驗法。

American Society for Testing and Materials (1995). “Standard guide for selection of test methods to determine rate of fluid permeation through geomembranes for specific applications (ASTM D5886-95).” Philadelphia, PA.

American Society for Testing and Materials (1996). “Resistance of protective clothing materials to permeation by liquids or gases under conditions of continuous contact (ASTM F739-96).” Philadelphia, PA.

American Society for Testing and Materials (1996). “Test Method for Index Puncture Resistance of Geotextile, Geomembranes and Related Products (ASTM D4833-00).” Pennsylvania, PA.

Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1999). “Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquid.” *Journal of Hazardous Materials B*: 64, 251-262.

Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1998). “Chemical compatibility study of

- geomembranes -sorption/desorption, diffusion and swelling phenomena.”
Journal of Hazardous Materials, 60, 175-203.
- Aminabhavi, Tejraj M., Munnolli, R.S., and Ortego, J. Dale (1996).
“Molecular migration of some industrial solvents into fluoropolymer
membranes” *Waste Management*, 16(4), 277-287.
- Britton, L.N., Ashman, R.B., Aminabhavi, Tejraj M., and Cassidy, P.E. (1989).
“Permeation and diffusion of environmental pollutants through flexible
polymers.” *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 227-236.
- Chao, Keh-Ping, Lee, Pak-Hing, and Wu, Min-Jet (2003). “Organic Solvents
Permeation through Protective Nitrile Gloves.” *Journal of Hazardous
Materials*, 99(2), 191-201.
- Crank, J. (1975). “*The mathematics of diffusion.*” Oxford Clarendon Press.
- Haxo, Henry E., and Lahey, Thomas P. (1988). “Transport of dissolved
organics from dilute aqueous solutions through flexible membrane
liners.” *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 5(4), 275-294.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C. (1994). “*Hazardous Waste
Management.*” McGraw-Hill Inc., New York, NY.
- Lide, David R. (1994). “*Handbook of Chemistry and Physics.*” CRC Press,
Inc, Boca Raton, Florida.
- Ortego, J.D., Aminabhavi, T.M., and Harlapur, S.F. (1995) “A Review of
Polymeric Geosynthetics Used in Hazardous Waste Facilities.”
Journal of Hazardous Materials, 42, 115-156.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). “Transport of organic
compounds in thermoplastic geomembranes. I: mathematical model.”
ASCE Journal of Environmental Engineering, 122 (9), 807-813.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). “Transport of aqueous organic

- compounds in thermoplastic geomembranes. II: mass flux estimates and practical implications.” *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122 (9), 800-806.
- Park, J.K., and Nibras, M. (1993). “Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes.” *Water Environmental Research*, 65, 227-237.
- Prasad, T.V., Brown, K.W., and Thomas, J.C. (1994). “Diffusion coefficients of organics in high density polyethylene (HDPE).” *Waste Management and Research*, 12, 61-71.
- Sangam, Henri P., and Rowe, R. Kerry (2001). “Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes.” *Geotextiles and Geomembranes*, 19, 329-357.
- Vahdat, Nader (1991). “Estimation of diffusion coefficient for solute-polymer systems.” *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3165-3171.
- Vahdat, Nader, and Sullivan, Victor D. (2001). “Estimation of permeation rate of chemicals through elastometric materials.” *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1265-1272.
- Vergnaud, J.M. (1991), *Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Zellers, E.T. (1993). “Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. Modeling the solubility of organic solvents in viton gloves.” *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 513-530.