

# 中國醫藥大學

碩士論文

編號：DOSH-0105

聚二甲基矽氧烷於苯水溶液吸附現象之研究

## **Sorption of benzene aqueous solution in polydimethylsiloxane membrane**

所別：職業安全與衛生學系碩士班

指導教授：趙克平

學生：王尊彥 Wang, Tsun Yen

學號：9372005

中華民國 九十六 年 一 月

## 摘 要

本研究以批次吸附實驗方法，探討苯之純溶劑與水溶液，於聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)薄膜之擴散與吸附現象，及其吸附動力學模式，並建立 Liquid-Film Model 解釋水溶液中苯進入 PDMS 薄膜內之質傳機制。

本研究結果發現，Freundlich 及 Langmuir 模式較符合水溶液中，溫度 25°C 下苯對於 PDMS 之吸附現象；苯於 PDMS 中擴散於研究中是屬於 Non-Fickian diffusion 中的 pseudo-Fickian 模式，以 Curve fitting 方法得到之擴散係數，較符合吸附試驗之模擬結果；苯水溶液在 PDMS 薄膜之擴散係數，隨水溶液濃度增加而後下降之趨勢，此現象可能受到水合物之影響；PDMS 薄膜之溶解度參數，隨水溶液濃度增加而降低，非常近似 Linear partition。

最後，本研究所建立之 Liquid-Film Model，可適當描述水溶液中，苯在 PDMS 薄膜表面之質傳現象，未來可應用於 SPME 及廢水回收再利用技術之發展。

關鍵字：PDMS 膜、苯、等溫吸附、擴散係數、拉西環

## Abstract

In this study, we used a batch of sorption methods to examine the sorption, diffusion, and the sorption dynamic of benzene in the pure solvent and the aqueous solution by Polydimethylsiloxane (PDMS) membranes. Liquid-Film Model was developed to explain the mass transfer mechanism of benzene in the aqueous solution by PDMS membranes.

The results, Freundlich and Langmuir were more adaptable for isotherm adsorption of PDMS in the benzene aqueous solution at 25°C. In dynamic, the diffusion of benzene in PDMS membranes was the pseudo-Fickian model of the Non-Fickian diffusion. The diffusion coefficients were gained by curve fitting that was more adaptive for simulation results. In the aqueous solution, the diffusion coefficients of benzene were increased with increasing concentrations and then decreased. This situation may be influenced by hydrate. The solubility coefficients of PDMS membranes were decreased with increasing concentrations and they were very close to linear partition.

Finally, the mass transfer mechanism of benzene by PDMS membranes was appropriately described in the aqueous solution by Liquid-Film Model in this study. It could be a possible method to SPME and waste water reuse technique in the future.

**Keywords:** PDMS, Benzene, isotherm adsorption, diffusion coefficient, rush ring

# 目錄

目次	頁次
摘要.....	I
目錄.....	III
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
<b>第一章 前言</b>	
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
<b>第二章 文獻探討</b>	
2.1 吸附理論.....	4
2.2 等溫吸附模式.....	7
2.3 影響吸附之因素.....	11
2.4 溶劑在 PDMS 中之擴散.....	12
2.5 有機溶劑水溶液在 PDMS 膜中之擴散.....	14
2.6 有機溶劑在 PDMS 中之溶解度.....	15
2.7 吸附動力學.....	16
2.8 PDMS 之應用.....	18

### 第三章 材料與方法

3.1 實驗材料 .....	19
3.2 實驗設備 .....	20
3.3 製備片狀 PDMS 膜 .....	21
3.4 溶劑浸入實驗 .....	23
3.5 水溶液實驗 .....	24
3.6 拉西環吸附實驗 .....	28

### 第四章 結果與討論

4.1 容器吸附空白實驗 .....	32
4.2 PDMS 薄膜之厚度變化 .....	33
4.3 PDMS 等溫吸附模式 .....	34
4.4 純溶劑之擴散係數 .....	35
4.5 水溶液於 PDMS 之擴散係數 .....	40
4.6 有機溶劑水溶液之萃取應用 .....	46

### 第五章 結論與建議

5.1 結論 .....	50
5.2 未來研究方向 .....	51
參考文獻 .....	52

附錄一 符號表.....	54
附錄二 浸入實驗 PDMS 之重量變化.....	56
附錄三 片狀薄膜吸附實驗檢量線.....	57
附錄四 有機溶劑之片狀薄膜吸附實驗水中濃度.....	58
附錄五 拉西環萃取吸附實驗之檢量線.....	64
附錄六 拉西環萃取吸附實驗水中濃度變化.....	65



## 表目錄

表次	頁次
表 2.1 物理性吸附與化學性吸附之比較.....	6
表 4.1 等溫吸附模式參數值.....	34
表 4.2 浸入擴散係數與文獻值比較.....	37
表 4.3 PDMS 膜中之擴散係數分配係數與滲透係數.....	38



## 圖目錄

圖次	頁次
圖 1.1 PDMS 單體結構圖 .....	2
圖 2.1 等溫吸附模式(a) Freundlich (b) Langmuir (c) BET .....	7
圖 2.2(a) Case I Sorption (b) Case II Sorption .....	17
圖 3.1 梅花型拉西環 .....	19
圖 3.2 片狀 PDMS 膜製備流程 .....	22
圖 3.3 PDMS 純溶劑浸入實驗 .....	23
圖 3.4 吸附實驗 PFA 瓶規格 .....	26
圖 3.5 薄膜固定器 .....	27
圖 3.6 吸附單元製備流程圖 .....	30
圖 3.7 拉西環吸附實驗容器規格 .....	31
圖 4.1 吸附空白實驗之化學物質濃度隨時間變化圖 .....	32
圖 4.2 水溶液中 PDMS 薄膜膨脹程度 .....	33
圖 4.3 苯溶劑於 PDMS 薄膜之吸附濃度 .....	39
圖 4.4 水溶液中苯在 PDMS 之擴散係數 .....	41
圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線 (a)濃度 42.6 mg/L .....	42
圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線 (b)濃度 113.7 mg/L .....	42
圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線 (c)濃度 187.1 mg/L .....	43



圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線 (d)濃度 255.6 mg/L .....43

圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線 (e)濃度 341.1 mg/L .....44

圖 4.6 水溶液中溶解度參數值.....45

圖 4.7 Liquid-Film Model.....46

圖 4.8 萃取實驗之模擬濃度變化圖.....49



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)為一矽氧聚合之高分子，其單體為 $-\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{Si-O]}_n$  (如圖 1.1 所示)，PDMS 在低溫時具有良好的伸縮可塑性，同時 PDMS 由於具有強的 Si-O 鍵，所以在 250°C 以下，也可以保有極佳的熱穩定性，並具有抗化學溶劑等特性。此外，PDMS 之介電強度(dielectric strength)、防水性等都非常良好，因此商業用途相當廣泛，可應用於接著劑、填充劑、絕緣材料、表面處理等。

PDMS 因其物理特性而應用於薄膜分離研究，目前廣泛應用於蒸發浸透(pervaporation)技術，以分離水溶液中之有機溶劑(Li, 2004; Lu, 2000)。PDMS 亦應用於固相微萃取採樣技術(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)，將其包覆於纖維材質表面，利用化學物質對其之吸附特性，用於氣體或液體樣品中採樣。

本研究之主要動機為探討 PDMS 在低濃度苯(benzene)水溶液之吸附現象，瞭解其吸附動力模式，未來可應用於 SPME 及廢水回收再利用技術之發展。目前廢水回收再利用已成為全球環保之趨勢，尤其台灣積極發展之光電半導體業，其製程用水量亟大而影響國家水資源政策；政府相關單位已要求業者提高廢水回收再利用率，本研究具備低濃度有機廢水處理技術之發展潛力。

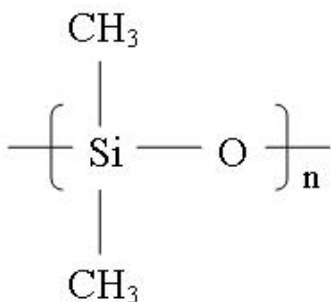


圖 1.1 PDMS 單體結構圖

## 1.2 研究目的

本研究內容分為三大部分，首先利用自製 PDMS 片狀薄膜，進行苯純溶劑之 PDMS 薄膜浸入(immersion)實驗，探討苯在 PDMS 薄膜之擴散現象。第二部分將 PDMS 薄膜浸入苯水溶液中，探討苯在 PDMS 薄膜之質傳機制，並推估其擴散係數(diffusion coefficient)及溶解度參數(solubility coefficient)。最後將 PDMS 裹覆於洗滌填充塔常用之拉西環表面，利用 PDMS 吸附及拉西環比表面積大之特性，以批次(batch)方式去除水溶液中之苯，並建立其質傳模式，可提供日後應用於廢水回收再利用之可行性。

本研究主要目的包括：

1. 探討 PDMS 薄膜在苯溶劑及水溶液之擴散與吸附現象。
2. 建立 PDMS 薄膜在苯水溶液之質傳機制及反應動力模式。
3. 應用 PDMS 薄膜於苯廢水之回收再利用技術。



## 第二章 文獻探討

### 2.1 吸附理論

吸附作用(adsorption)是利用吸附劑(adsorbent)將溶液中欲吸附物質(adsorbate)，結合於吸附劑之表面而產生濃縮或凝聚的現象。固體物之吸附，在環境污染控制上佔有極其重要的地位，許多無法以其它方式處理的污染物，均可以吸附的方式處理。吸附速率之快慢決定於吸附質與吸附劑的交互作用，因此能量及濃度等外在因素甚為重要。吸附作用可以區分為物理性吸附(physical adsorption)及化學性吸附(chemical adsorption)。

#### (I)物理性吸附(曹登玉，1995)

物理性吸附其吸附能小於 10 Kcal/mole，吸附劑表面與吸附質之間主要作用力為凡得瓦力(van der waals force)，可包含靜電吸引力及排斥力(electrostatic attraction and repulsion force)、偶極-偶極作用力(dipole-dipole interaction force)、氫鍵(hydrogen bounding)與倫敦分散力(london-dispersion force)等，因此被吸附的分子並非單純的固定於吸附劑表面某一點上，而是分子位於吸附劑的表面上作自由移動，並可在吸附劑表面上形成多層分子凝聚。

物理性吸附多為可逆性反應，因此當溶液中溶質與吸附劑間的引力，大於溶質與溶劑間之引力時，溶質即被吸附於吸附劑上，反之就會發生脫附現象；物理吸附為一種放熱反應，反應之活化能較低，故反應速率快，容易達到吸附平衡(Smith, 1996)。

## (II)化學性吸附

化學性吸附其吸附能大於 10 Kcal/mole，吸附劑表面與吸附質之間因親和力產生分子軌域的重疊作用，而使吸附質與吸附劑間產生吸力強之化學鍵結合，被吸附的物質於吸附劑的表面或是內部不能自由的移動。因此化學性吸附為不可逆性反應，除非加熱至高溫度方能使吸附物質脫附；而與物理性吸附比較，化學性吸附之鍵長較短、鍵能較高。同時化學吸附是一個吸熱的過程，由於吸附熱較大，所以一般要在較高的溫度下進行；且化學鍵結能力會隨著吸附質與吸附劑的距離越大而減小，因此化學吸附通常只能形成單分子吸附層。

表 2.1 為物理性及化學性吸附之差異，在某一吸附過程中，物理性及化學性吸附往往相伴發生，也就是說吸附作用是指兩種過程綜合作用的結果；因反應條件之變化而有所差異，所以不易確切區分為物理性或化學性吸附。



表 2.1 物理性吸附與化學性吸附之比較(Ruthven, 1984)

特性上差異	物理性吸附	化學性吸附
吸附熱	低(<2 或 3 倍蒸發熱)	高(>2 或 3 倍蒸發熱)
吸附特異性	無	有高度特異
吸附方式	單層或多層	僅單層
被吸附質分離現象	無	有
反應速率	快	慢
是否為可逆反應	是	否
電子轉移現象	吸附質可能被極化，但 無電子轉移	電子轉移化學鍵形成

## 2.2 等溫吸附模式

為瞭解 PDMS 對於欲吸附物質的吸附行為，可以藉由控制在同一溫度的條件下，進行吸附劑與吸附質兩相之間的平衡分配實驗，此分配是屬於動態平衡。可利用一些吸附模式來描述，並且利用這些函數繪出等溫吸附曲線(adsorption isotherm curve)(如圖 2.1 所示)。

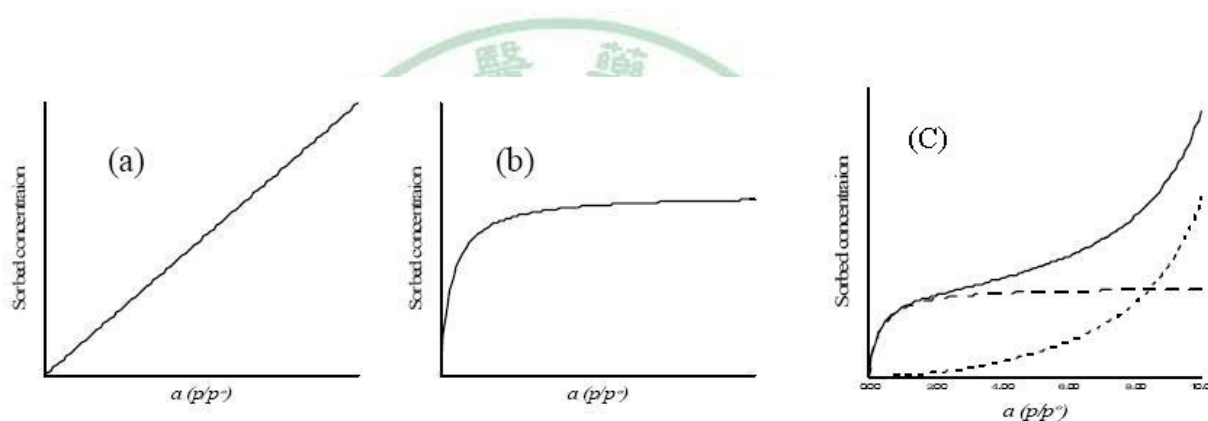


圖 2.1 等溫吸附模式(a) Freundlich (b) Langmuir (c) BET

Freundlich 於 1907 年首次提出等溫吸附經驗式(Suzuki, 1990)，Langmuir 在 1918 年提出單層分子吸附理論，隨後 1939 年 Bunauer·Emmett 與 Teller 三位學者利用 Langmuir 的假說與理論，推導出多層分子吸附模式，合稱為 BET 等溫吸附模式。



(I) Freundlich 等溫吸附經驗式

$$q = K_f C_{w,eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

$q$  = 有機溶劑在 PDMS 上的吸附量(M/M)

$C_{w,eq}$  = 吸附達平衡時，溶液中有機溶劑的濃度(ML<sup>-3</sup>)

$K_f, n$  = 吸附常數

將 Freundlich 等溫式兩邊取對數，以  $\log q$  對  $\log C_{w,eq}$  作圖，得斜率為  $1/n$ ，截距為  $\log K_f$ 。

(II) Langmuir 等溫吸附模式

實際操作吸附系統，一般情況多屬於非線性關係，因此 Langmuir 等溫吸附方程式，可能在應用上較合適，Langmuir 吸附方程式之假設如下：

1. 吸附劑上有許多吸附活性位置(Activate Site)，且每一個活性位置均可以吸附一吸附質分子。
2. 每個吸附活性位置對於吸附分子的親和作用力均相同。
3. 當吸附質分子吸附於一活性位置上，便不再脫附，且不會影響其他吸附質的吸附行為。
4. 吸附劑的最大吸附容量為每一個活性位置，均吸附單一層之吸附質分子。

Langmuir 等溫吸附模式如下：

$$q = \frac{q_m K_s C_{w,eq}}{1 + K_s C_{w,eq}} \quad \text{Eq.2.2.2}$$

$q$  = 有機溶劑在 PDMS 上的吸附量(M/M)

$C_{w,eq}$  = 吸附達平衡時，溶液中有機溶劑的濃度(ML<sup>-3</sup>)

$q_m$  = PDMS 最大吸附量(M/M)

$K_s$  = 被吸附物質對於 PDMS 之親和力常數

以  $1/q$  對  $1/C_{w,eq}$  作圖得到直線之斜率為  $1/q_m K_s$ ，截距為  $1/q_m$ ，當  $K_s$  值越大則吸附能力越強。Langmuir 理論最大的缺點，在於假設吸附位置的均勻分佈與被吸附的分子間沒有交互作用，而且 Langmuir 模式無法適當解釋多層吸附現象。

### (III) BET 等溫吸附模式

由於 Langmuir 吸附方程式僅適合單層吸附，BET 吸附方程式可進行多層吸附，BET 吸附方程式基本假設如下：

1. 固體表面被吸附的分子可以作為新的吸附位置，以吸附第二層分子，依此類推，故可以吸附數層分子。
2. 每一層吸附現象均符合 Langmuir 吸附方程式。

3. 每一層吸附位置與吸附能均相同。
4. 被吸附分子間之交互作用可忽略。

BET 吸附方程式如 Eq.2.2.3 所示：

$$q = \frac{X_m B C_{w,eq}}{(C_s - C_{w,eq}) \left[ 1 + (B - 1) \frac{C_{w,eq}}{C_s} \right]} \quad \text{Eq.2.2.3}$$

$q$  = 有機溶劑在 PDMS 上的吸附量(M/M)

$C_{w,eq}$  = 吸附達平衡時，溶液中有機溶劑的濃度( $\text{ML}^{-3}$ )

$C_s$  = 有機溶劑水中飽和濃度( $\text{ML}^{-3}$ )

$B$  = BET 常數

$X_m$  = 單層飽和吸附容量(M/M)

將 BET 等溫吸附式重新整理得到下列關係式：

$$\frac{C_{w,eq}}{(C_s - C_{w,eq})q} = \frac{1}{BX_m} + \frac{B-1}{BX_m} \frac{C_{w,eq}}{C_s}$$

以  $\frac{C_{w,eq}}{(C_s - C_{w,eq})q}$  對  $\frac{C_{w,eq}}{C_s}$  作圖得一直線，其斜率為  $\frac{B-1}{BX_m}$ ，截距為  $\frac{1}{BX_m}$ 。

## 2.3 影響吸附之因素

### (I) 吸附劑的性質

1. 比表面積：吸附作用為一界面化學反應的一種現象，因此吸附劑的吸附容量與吸附劑的比表面積有直接的相關性關係存在，也就是說具有較大比表面積者，其吸附能力也就越大。
2. 表面官能基與極性：吸附劑本身若屬於非極性之材質，則會對非極性的有機分子具有較高的親合作用力。

### (II) 吸附質的性質

1. 分子大小：分子越大之吸附質與吸附劑之凡得瓦力越大，吸附能力會越強。
2. 官能基與極性：官能基之特性會影響被吸附物質之極性、溶解度大小及離子化程度。
3. 分子結構：分子立體結構越複雜造成立體結構障礙越明顯，吸附效果越差。

### (III) 環境因素

1. 溫度：吸附是一放熱反應，因此溫度升高時吸附容量自然會下降。
2. 濕度：吸附質濃度甚低時相對濕度影響越大。

## 2.4 溶劑在 PDMS 中之擴散

化學物質浸入高分子聚合物通常可用溶解-擴散(solution-diffusion)模式描述其質傳機制；化學物質首先吸附於高分子聚合物之表面，然後在聚合物內產生擴散(diffusion)作用(J. K. Park, and Nibras, M., 1993 ; J. K. Park, Sakti, J.P., and Hoopes, J.A., 1996a, 1996b; Vergnaud, 1991)。有機溶劑分子在 PDMS 薄膜內之擴散，可以 Fick's second law 表示如下：

$$\frac{\partial C_z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_z}{\partial Z^2} \quad \text{Eq.2.4.1}$$

式中  $C_z$  為有機溶劑在 PDMS 薄膜中之濃度( $\text{ML}^{-3}$ )； $D$  為溶劑在膜中的擴散係數( $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ )； $Z$  為擴散路徑之距離(L)。

在浸入試驗中，PDMS 薄膜完全暴露於有機溶劑中，PDMS 薄膜重量之變化可由下式決定：

$$C_t = \frac{M_t}{M_\infty} = \left( \frac{W_t - W_o}{W_\infty - W_o} \right) \quad \text{Eq.2.4.2}$$

式中  $W_o$  為薄膜之初始重量(M)； $W_t$  為  $t$  時間點之薄膜重量(M)； $W_\infty$  為薄膜最大重量(M)。此外，吸附曲線可以用  $C_t$  對  $(\text{Time})^{1/2}$  作圖決定。

在浸入測試中，厚度  $L$  之 PDMS 薄膜，其 Eq.2.4.1 之初始及邊界條件如下：

如下：

$$\begin{aligned}C_Z &= 0 & 0 < Z < L & \quad t = 0 \\C_{Z=0} &= C_{Z=L} = S & & \quad t > 0\end{aligned}$$

式中  $S$  為有機溶劑在 PDMS 薄膜中的溶解度 ( $ML^{-3}$ )。薄膜中有機溶劑之

濃度  $C_Z$  可表示如下式：(Crank, 1975)

$$\frac{C_Z}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 \frac{t}{L^2}\right] \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{L} \quad \text{Eq.2.4.3}$$

長時間浸入情況下，Eq. 2.4.3 可以改寫成下式：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 \frac{t}{L^2}\right] \quad \text{Eq.2.4.4}$$

有機溶劑在薄膜中之擴散係數  $D$  ( $L^2T^{-1}$ )，可利用吸附曲線及下式決

定：

$$D = \pi \left( \frac{L\theta}{4} \right)^2 \quad \text{Eq.2.4.5}$$



$$D = 0.049 \frac{L^2}{t_{0.5}} \quad \text{Eq.2.4.6}$$

式中  $\theta$  為吸附曲線初始段線性之斜率(在平衡前 50~55%)； $t_{0.5}$  為當達  $C_t=0.5$  之時間(T)。

## 2.5 有機溶劑水溶液在 PDMS 膜中之擴散

在有機溶劑水溶液浸入實驗中，PDMS 薄膜浸入於充分攪拌之有機溶劑水溶液中。因此，有機溶劑在水溶液中之移除速率，等於其浸入薄膜中之速率。Eq.2.4.1 之初始與邊界條件如下：

$$C_z = 0 \quad 0 < Z < L \quad t = 0$$

$$\frac{\partial C_{z=L}}{\partial t} = -D \frac{\partial C_{z=L}}{\partial Z} \quad t > 0$$

當 PDMS 薄膜體積遠小於水溶液之體積時，Eq.2.4.1 之解可用 Eq. 2.4.4 表示。相同地，有機溶劑在 PDMS 薄膜中之擴散係數亦可用 Eqs.2.4.5 或 2.4.6 決定。

## 2.6 有機溶劑在 PDMS 中之溶解度

有機溶劑在 PDMS 薄膜之溶解度  $S$  ( $\text{ML}^{-3}$ )，可利用浸入實驗決定：

$$S = \left( \frac{W_{\infty} - W_0}{V_0} \right) \quad \text{Eq.2.6.1}$$

式中  $V_0$  為最初 PDMS 薄膜之體積( $\text{L}^3$ )。

因此，有機溶劑在 PDMS 薄膜之溶解度參數  $K$  (無因次)，可以用 Nerst distribution function 求得，如下所示：

$$K = \frac{S}{C_{w,eq}} \quad \text{Eq2.6.2}$$

式中  $C_{w,eq}$  為有機溶劑之平衡濃度( $\text{ML}^{-3}$ )，在本研究中， $C_{w,eq}$  分別為純溶劑時之溶劑密度或水溶液之濃度。



## 2.7 吸附動力學

在實驗中，當 PDMS 薄膜吸附有機物達穩定前之吸附量，其吸附動力學關係式表示如下：(Crank, 1975)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{Eq.2.7.1}$$

依據 Eq.2.7.1 之 n 值，可將吸附現象分為下列三種模式：

- Case I Sorption (n= 0.5)

亦稱為Fickian diffusion，其特徵為滲透物的吸附行為不受高分子鬆弛現象所影響，完全可用Fick's Law描述，參照圖2.2 (a)。

- Case II Sorption (n= 1)

滲透物的吸附完全受制於高分子鏈段的鬆弛過程，經常見於高活性之有機蒸氣擴散進入玻璃態高分子，參照圖2.2 (b)。

- Case III Sorption (0.5 < n < 1 或 n < 0.5)

一般稱為Anomalous or non-Fickian sorption(0.5 < n < 1)，滲透物的移動性與高分子鏈段的鬆弛速度相近此又分為pseudo-Fickian、Sigmoidal及two-stage三種吸附模式(n < 0.5)，參照圖2.3。

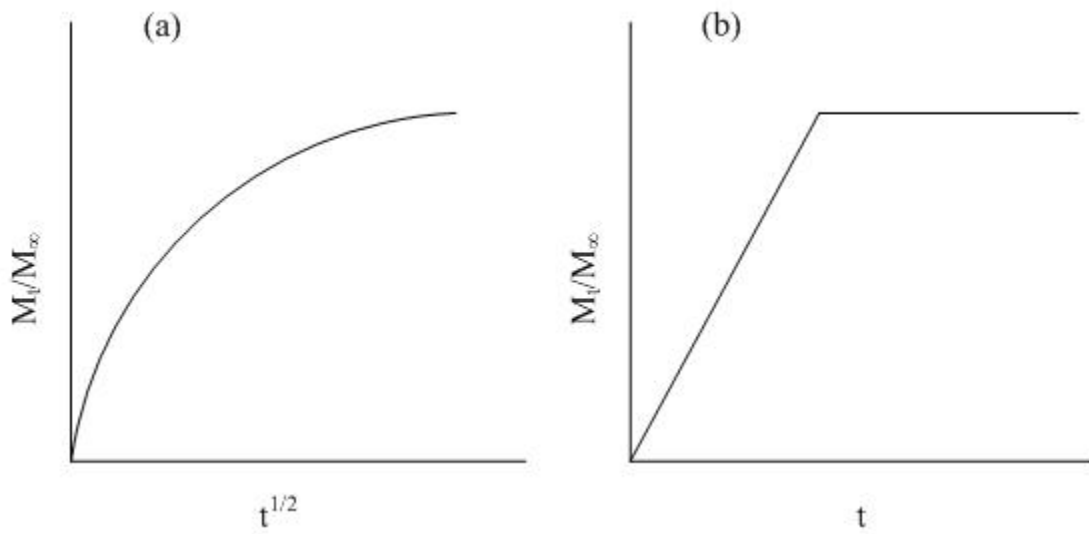
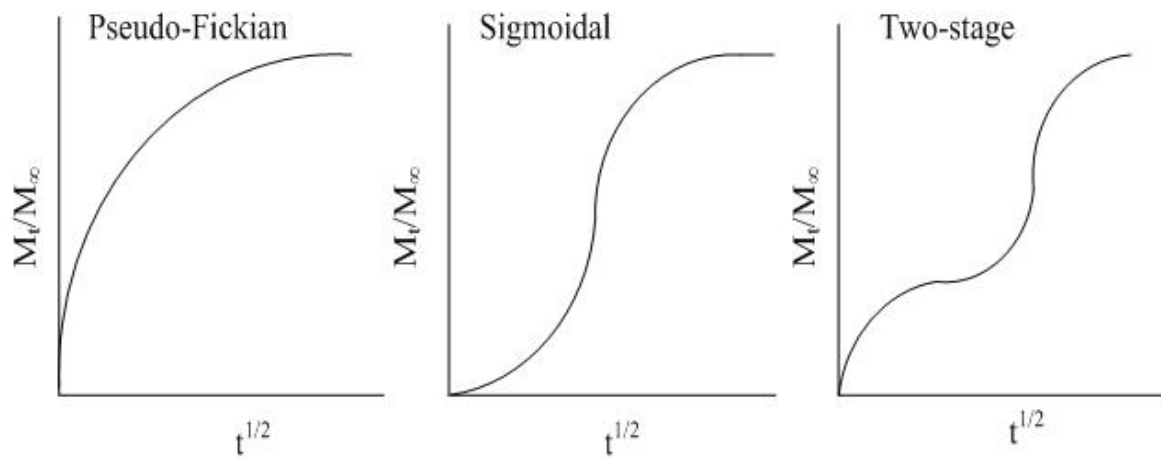


圖 2.2(a) Case I Sorption (b) Case II Sorption



### 2.3 Case III Sorption

## 2.8 PDMS 之應用

因 PDMS 具疏水之物理特性而在許多的薄膜分離研究上，常被應用於選擇有機物之有機/水溶液的分離，2000 年 Lu 等人成功的以 PDMS 摻合不同比例之矽沸石所製成之薄膜分離醋酸與水之水溶液，結果顯示相較於純 PDMS 及純矽沸石所製之薄膜，同時具有高選擇性與高通透量之特色；Li 等人於 2004 年利用 PDMS 與醋酸纖維所製成複合式之薄膜以滲透蒸發技術(pervaporation)可以用來分離甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮/水之有機水溶液，實驗結果顯示此複合膜具有高的總浸透通量。

此外，PDMS 也被應用於固相微萃取採樣技術中包覆於纖維上之材質，當在分析非極性或是低極性的待分析物時，例如揮發性有機化合物 (VOCs)，選擇 PDMS 纖維來進行微萃取步驟是常被建議使用(Riter, 2003 ; Tuduri, 2001; Xiong, 2004)。



## 第三章 材料與方法

### 3.1 實驗材料

本實驗所使用之苯溶劑為 Merck 製造，其純度 99 % 且為 ACS 等級，苯分子量為 78.11 g/mole，水中溶解度為 1780 mg/L。本研究使用之 PDMS 為日本信越公司(Shin-Etsu, KE1310ST)製造，可分為 A 劑(base)與 B 劑(catalyst)，混和比例為 10：1，室溫下混和時間 1 小時；在溫度 90°C 條件之下，成形時間為 120 分鐘。

拉西環主要用於洗滌塔之填充物，而市面上所販售的拉西環型式很多，大多為環狀中空結構，因此其比表面積(表面積/體積)大。拉西環多數是黏土、瓷器或是塑膠材質，其價格低廉、材質輕且強韌穩定。圖 3.1 為本研究所使用之 1.5" 梅花型拉西環，其比表面積 185 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )，尺寸為 45 mm×18 mm。

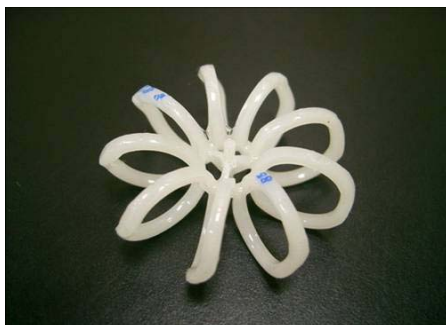


圖 3.1 梅花型拉西環

### 3.2 實驗設備

1. PFA 瓶：NR-182, SANKO, JAPAN。
2. 電子天平(electronic balance)：AY220, Shimadzu, JAPAN。
3. 鐵氟龍管(teflon tubing)：2×3(mm), Taiwan
4. 磁石攪拌器(magnetic stirring/heating)：SP46925, USA。
5. 烘箱(oven)：DOS45, 40°C~250°C。
6. 低溫培養箱(low temperature incubator)：LB-BOD-300, Taiwan。
7. 氣相層析儀(GC)：AutoSystem XL, Perkin Elmer, USA。
8. 採樣針(hamilton microliter syringe)：Cat. No.20734, Switzerland。
9. 厚薄計：SM-112, Shimadzu, Japan。

### 3.3 製備片狀 PDMS 膜

片狀 PDMS 薄膜製備，其步驟詳述於後，流程見圖 3.2。

1. 取適量 PDMS 之 A 劑加入裝有甲苯的燒杯中，A 劑與甲苯之比例為 1：2，A 劑經磁石攪拌器攪拌 1 小時後，完全溶解於甲苯。
2. 加入 PDMS 之 B 劑(A：B 約為 10：1)，A 劑與 B 劑慢速均勻攪拌 1 小時，以減少氣泡產生。
3. PDMS 攪拌均勻後，將其倒於玻璃板上，以塗膜刀於玻璃板來回塗覆，使其厚度均勻，之後放入 90°C 烘箱 2 小時使其固化成膜。
4. 自烘箱取出玻璃板後，將其浸泡於水中 1 小時，進行脫膜步驟。
5. 自玻璃板取下 PDMS 薄膜後，於室溫下晾乾，其厚度約為 40-60  $\mu\text{m}$ 。
6. 將 PDMS 薄膜裁成 7 mm×3 mm 大小，並保存於乾燥箱中。

取 10 mL PDMS A 劑溶解於 20 mL 甲苯，磁石攪拌 1 小時



取 1 mL PDMS B 劑，磁石攪拌 1 小時



將 PDMS 鑄模液體，塗覆於玻璃板上



置於 90°C 烘箱，靜置 2 小時



泡水 1 小時後脫模



室溫下晾乾



完成後於乾燥箱中儲存

圖 3.2 片狀 PDMS 膜製備流程



### 3.4 純溶劑浸入實驗

浸入實驗乃將 PDMS 完全浸入於有機溶劑中(如圖 3.3 所示)，秤量化學物質浸入 PDMS 所增加之重量，其步驟詳述於下：

1. 以電子天平秤重 PDMS 薄膜 3 次(精確至 0.0001 g)，厚薄計量測 5 點厚度(精確至 0.01 mm)，得到 PDMS 薄膜之平均重量及厚度。
2. 將 300 mL 旋蓋式血清瓶用中性洗滌劑，以超音波震盪洗淨後，置於 40°C 烘箱烘乾。
3. 將待測溶劑盛裝於烘乾之血清瓶，PDMS 薄膜完全浸泡於溶劑中，將血清瓶置入 25±1°C 之恆溫箱。
4. 每隔一段時間將 PDMS 薄膜取出，將其表面殘留之溶劑拭乾後，以電子天平秤重，直至重量不再增加，並且以厚薄計量測厚度變化。
5. 重複上述浸入試驗 2 遍。

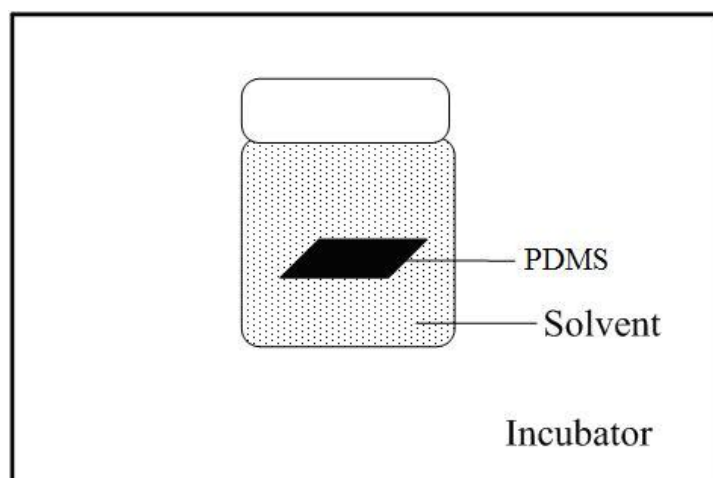


圖 3.3 PDMS 純溶劑浸入實驗



### 3.5 水溶液浸入實驗

本研究使用日本 SANKO 所製造的 PFA 容器(如圖 3.4 所示)，其為不吸附有機溶劑之材質，瓶內徑 95 mm 且高 117 mm。實驗進行前先將苯溶劑溶於去離子水中，配製濃度分別為 54.9 mg/L、146.5 mg/L、238.1 mg/L、329.6 mg/L 及 421.2 mg/L 之儲備溶液(stock solution)，PFA 瓶內之水溶液體積為 480 mL。

如圖 3.4 所示，PFA 瓶蓋處設置一個含有墊片之採樣口，並在此採樣頭周圍以石蠟膜包裹，以避免化學物質經由採樣口或採樣頭接縫處逸散。實驗之 PDMS 薄膜以厚度計測其平均厚度，隨後將其固定於鐵氟龍固定器上(參見圖 3.5)，使 PDMS 薄膜完全浸入水溶液中。

吸附實驗之容器規格如圖 3.3 所示，將儲備溶液倒入 PFA 瓶中，並以石蠟膜密封瓶蓋周圍，置於 25°C 恆溫箱中，立即使用注射針從 PFA 瓶上方之採樣口進行取樣，此濃度作為實驗之初始濃度。水溶液採樣體積為 1  $\mu$ L，將其直接注入氣相層析儀(gas chromatograph, PE Auto-system XL)與火焰離子偵測器(flame ionization detector)，分析水中之苯濃度。

吸附實驗最初一小時，每隔 10 分鐘內採樣一次，之後則每 30-60 分鐘採樣一次，直至水樣濃度達穩定狀況。採樣結束後，取下固定器上 PDMS 薄膜，利用拭鏡紙快速擦拭薄膜上水分，隨後再量測其厚度變化。各濃

度之水溶液，均重複進行 3 次吸附實驗。

氣相層析儀之分析管柱(Equity<sup>TM-5</sup>, Supelco, USA)內徑 0.53 mm，長度為 30 m;起始溫度保持 60°C，以 35°C/min 升溫至 110°C 並維持一分鐘。GC 注入口及偵測器的溫度分別為 200°C 與 220°C，載流氣體的氮氣壓力 5 psi，樣本之 GC 檢量線 R<sup>2</sup> 值均大於 0.995。



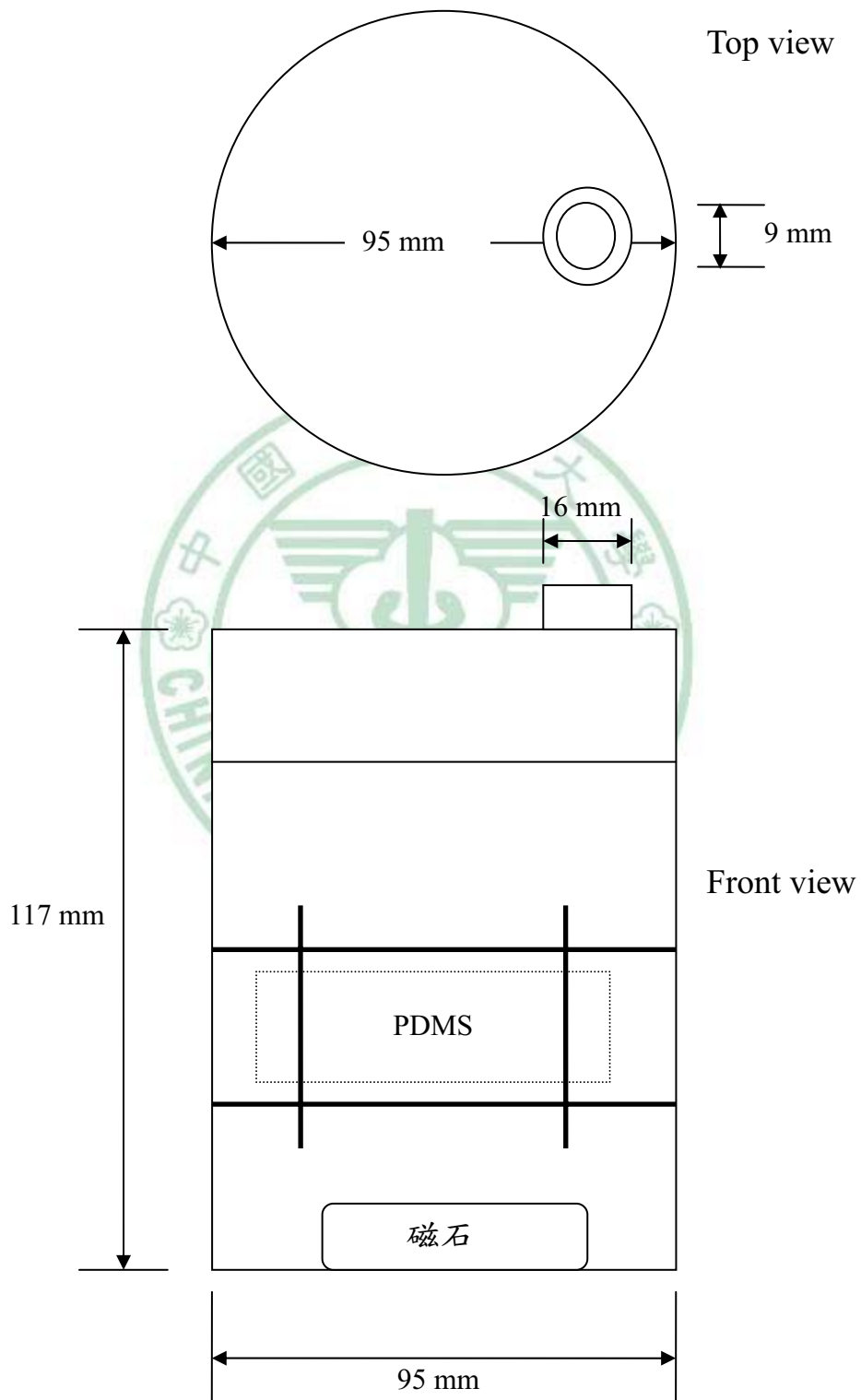
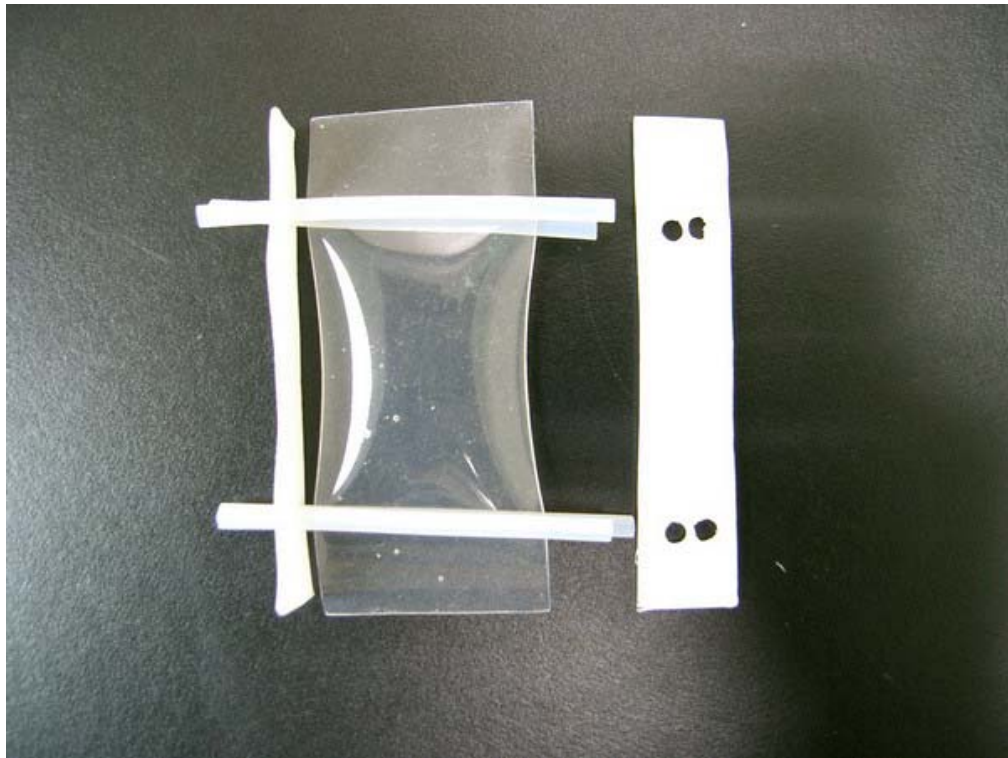


圖 3.4 吸附實驗 PFA 瓶規格



(a)



(b)

圖 3.5 薄膜固定器

(a) 組合前 (b)組合後

### 3.6 拉西環吸附實驗

此部分將 PDMS 裹覆於具有大比表面積拉西環上，再次進行吸附萃取實驗，並由前兩部分所得結果，模擬 PDMS 在拉西環之吸附現象，作為低濃度有機溶劑廢水回收再利用技術之基礎。

PDMS 裹覆於拉西環之製備流程如圖 3.6 所示，實驗步驟詳述於後。

1. 將拉西環以電子天平(Shimadzu, AY220)量測其重量(精確至 0.0001 mg)三次，得到其重量平均值。
2. 取適量 PDMS 之 A 劑(Shin-Etsu, KE1310ST)，加入裝有甲苯之燒杯中，A 劑與甲苯之比例為 1:4，經磁石攪拌 1 小時完全溶解後，加入 PDMS 的 B 劑(A:B 約為 10:1)再攪拌 1 小時。
3. 將拉西環浸入攪拌均勻之 PDMS 中，然後將裹覆 PDMS 之拉西環，置於 60°C 烘箱 15 分鐘使其固化，重複此裹覆固化過程共 4 次。
4. 將完全裹覆 PDMS 之拉西環置於 60°C 烘箱 24 小時後，再將其放入乾燥箱，以供後續實驗使用。
5. 吸附萃取實驗進行前，以電子天平量測已裹覆 PDMS 之拉西環重量三次，取其平均值重量，可獲知裹覆於拉西環上 PDMS 之質量。
6. 利用鐵氟龍管串連三個裹覆 PDMS 之拉西環(如圖 3.7 所示)，成為

一個吸附單元，將此吸附單元完全浸入含 480 mL 純水之 PFA 瓶中，蓋上 PFA 瓶蓋並以石蠟膜密封，立即將其置入 25°C 恆溫箱。

7. 將先行配製之儲備溶液，用注射針注入密封之 PFA 瓶中，計算得到瓶內苯水溶液之初始濃度，並立即置於 25°C 恆溫箱之磁石攪拌器上。
8. 使用注射針進行 PFA 瓶內苯水溶液之採樣，將 1  $\mu$ L 水樣直接注入 GC/FID 分析，直至水樣濃度達到穩定狀況。





取 10 mL PDMS A 劑溶於 40 mL 甲苯，磁石攪拌 1 小時



取 1 mL PDMS B 劑，磁石攪拌 1 小時



拉西環浸入 PDMS 鑄膜液中，使其裹覆於拉西環上



置於 60°C 烘箱，靜置 15 分鐘



取出後再次浸入 PDMS 鑄膜液，再置入烘箱 15 分鐘



重複上步驟，共裹覆四次



靜置於烘箱 24 小時



乾燥箱中儲存

圖 3.6 吸附單元製備流程圖

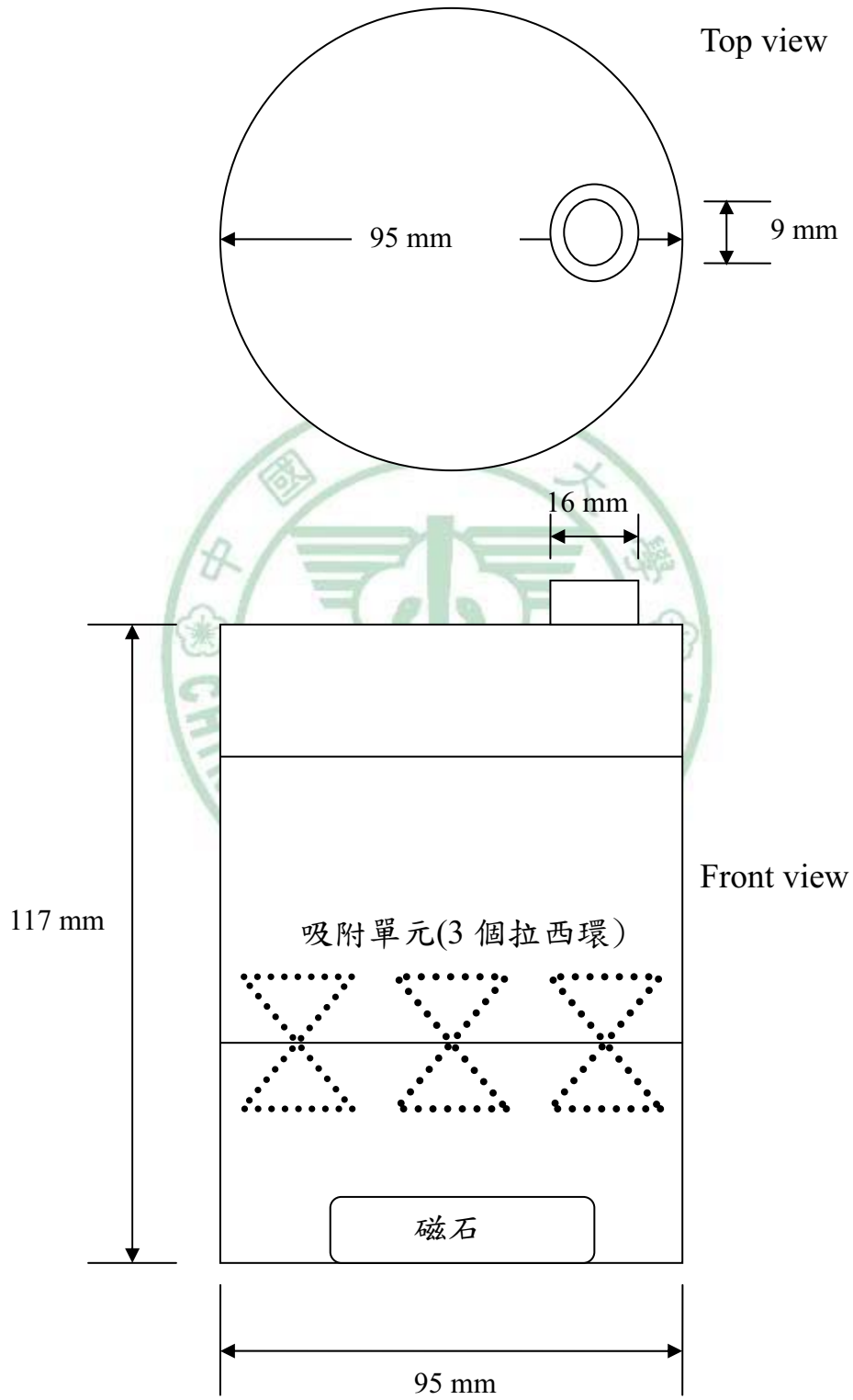


圖 3.7 拉西環吸附實驗容器規格



## 第四章 結果與討論

### 4.1 吸附空白實驗

吸附空白實驗之目的為瞭解 PFA 瓶對苯水溶液吸附之影響，因此將已知濃度之苯水溶液，注入含鐵氟龍固定器的密閉 PFA 瓶。圖 4.1 為 PFA 瓶內苯之濃度變化，將時間區分為兩小時前及兩到五小時與五小時後，共三個採樣階段；統計軟體為 SAS 8.0 版，利用 Kruskal-Wallis test 統計檢定，三階段水溶液之苯濃度變化，並無顯著差異( $p = 0.245$ )。因此，PFA 瓶之密閉性良好，且其對苯水溶液之吸附影響可以忽略。換言之，在水溶液浸入及拉西環萃取實驗中，PDMS 為造成 PFA 瓶內，水溶液濃度變化之唯一質傳機制。

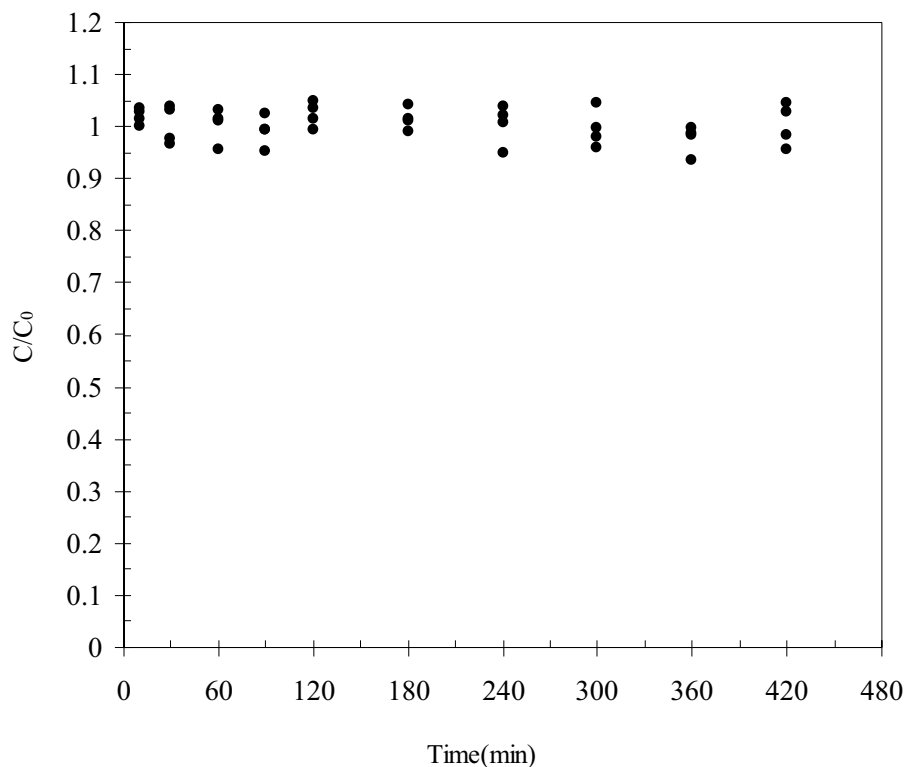


圖 4.1 吸附空白實驗之化學物質濃度隨時間變化圖

## 4.2 PDMS 薄膜之厚度變化

PDMS 薄膜於吸附實驗後，其外觀並無破損、變形或變質等現象。在苯純溶劑浸入方面，薄膜達吸附平衡後，PDMS 明顯產生膨脹現象，平均厚度增加 30.6%。而在苯水溶液方面，由於 PDMS 擁有斥水性之特色，以及自身結構為 Si-O 鍵聚合而成，而且本研究所配製之苯水溶液為低濃度，所以平均薄膜厚度增加 1.1~1.4%(參見圖 4.2)。

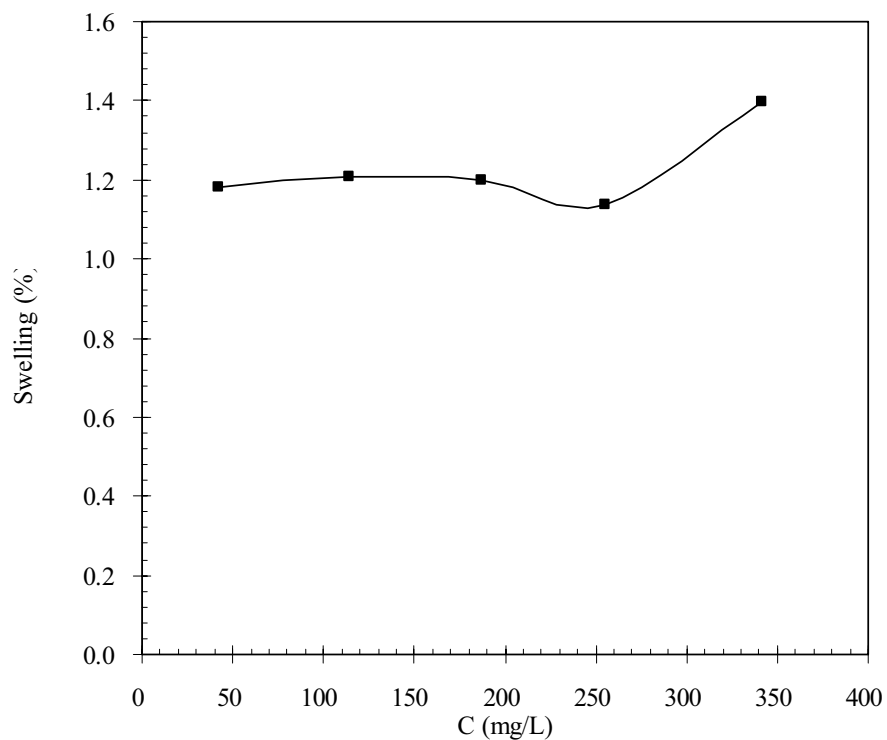


圖 4.2 水溶液中 PDMS 薄膜膨脹程度

### 4.3 PDMS 等溫吸附模式

表 4.1 為苯水溶液浸入實驗，利用線性回歸所得到之等溫吸附模式參數值。Freundlich 及 Langmuir 模式之線性回歸值  $R^2$ ，分別為 0.975 與 0.971，所以 Freundlich 及 Langmuir 模式較符合水溶液中，苯對於 PDMS 之吸附現象。BET 模式之線性回歸值  $R^2$  僅 0.537，因此苯分子在 PDMS 薄膜上，可能無法成為新的吸附層。

水溶液中苯在 PDMS 之 Freundlich 及 Langmuir 吸附模式，可表示如下：

$$q = 0.198 C_{w,eq}^{1.116} \quad \text{Eq.4.3.1}$$

$$q = 98.04 \frac{0.0015 C_{w,eq}}{1 + 0.0015 C_{w,eq}} \quad \text{Eq.4.3.2}$$

表 4.1 等溫吸附模式參數值

Freundlich			Langmuir			BET		
n	$K_f$	$R^2$	$K_s$	$q_m$	$R^2$	B	$X_m$	$R^2$
				(mg/g)			(mg/g)	
1.116	0.198	0.975	0.0015	98.04	0.971	3.51	66.23	0.534

#### 4.4 純溶劑之擴散係數

圖 4.3 為 PDMS 薄膜浸入苯溶劑之吸附濃度，其在 60 分鐘內達到吸附飽和。利用 Eq.2.4.5 及 Eq.2.4.6，得到苯在 PDMS 薄膜之擴散係數  $D_1$  與  $D_2$ ，分別為  $7.74 \times 10^{-7}$  和  $7.4 \times 10^{-7}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )。

$$D_1 = \pi \left( \frac{L\theta}{4} \right)^2 \quad \text{Eq.2.4.5}$$

$$D_2 = 0.049 \frac{L^2}{t_{0.5}} \quad \text{Eq.2.4.6}$$

將擴散係數  $D_1$  及  $D_2$  分別代入 Eq.2.4.4，利用電腦軟體 Maple 8 (Waterloo Maple Inc, Waterloo, Ontario, Canada)，得到苯在 PDMS 薄膜之吸附濃度。如圖 4.3 所示， $D_1$  及  $D_2$  可以適當的模擬吸附試驗數據，尤其是初始及吸附達飽和階段；但在飽和階段前，模擬結果略高於實驗數據。此現象可能是因為 PDMS 薄膜，在浸入過程中厚度膨脹達 30.6%，所以利用 50%飽和吸附實驗數據，得到之擴散係數  $D_1$  及  $D_2$ ，造成高估之模擬結果。

利用吸附動力模式，得到 Eq.2.7.1 之  $n=0.35$ ；因此，苯溶劑在 PDMS 薄膜之擴散行為，屬於 Non-Fickian diffusion 的 pseudo-Fickian 模式 (Neogi, 1996)。所以，利用 Fickian diffusion 得到之  $D_1$  及  $D_2$ ，無法完全模擬 PDMS 薄膜浸入試驗結果。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{Eq.2.7.1}$$

此外，利用 curve fitting 方式推估苯在 PDMS 薄膜之擴散係數，將浸入試驗數據以最小平方法(Least Square Method)，得到 Eq.2.4.4 之  $D_3$  為  $6.27 \times 10^{-7}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )。如圖 4.3 所示，Curve fitting 結果非常符合浸入試驗數據。表 4.2 為文獻中(Boscaini, 2004; Muzzalupo, 1999; Oh, 2006)，苯在 PDMS 薄膜之擴散係數，其值為  $1.34 \sim 6.23 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )且略大於本研究之結果；其原因為文獻之研究，主要是探討苯蒸氣在 PDMS 薄膜之擴散現象，不同於本研究之苯溶劑在 PDMS 薄膜擴散。



表 4.2 浸入擴散係數與文獻值比較

Study	D ( $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /s)	Condition
Present	6.27	Liquid solvent, immersion, 25°C
Muzzalupo et al. 1999	62.3	Vapor, self-diffusion, 25°C
Oh et al. 2006	22.0	Vapor, Mass spectrometer, 25°C
Boscaini et al. 2004	13.4	Gas, MI-PTRMS, 25°C



表 4.3 PDMS 膜中之擴散係數分配係數與滲透係數

Concentration (mg/L)	$D_1$ ( $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /s) Eq.2.4.5	$D_2$ ( $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /s) Eq. 2.4.6	$D_3$ ( $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /s) Curve fitting	K Eq.2.7.1	P ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s) K×D <sub>3</sub>
42.6	0.89	0.90	1.02	149.9	1.53
113.7	1.59	0.79	1.23	124.8	1.54
187.1	2.66	1.78	2.30	111.8	2.57
255.6	4.10	4.10	3.58	111.1	3.98
341.6	1.18	0.79	1.01	121.0	1.22



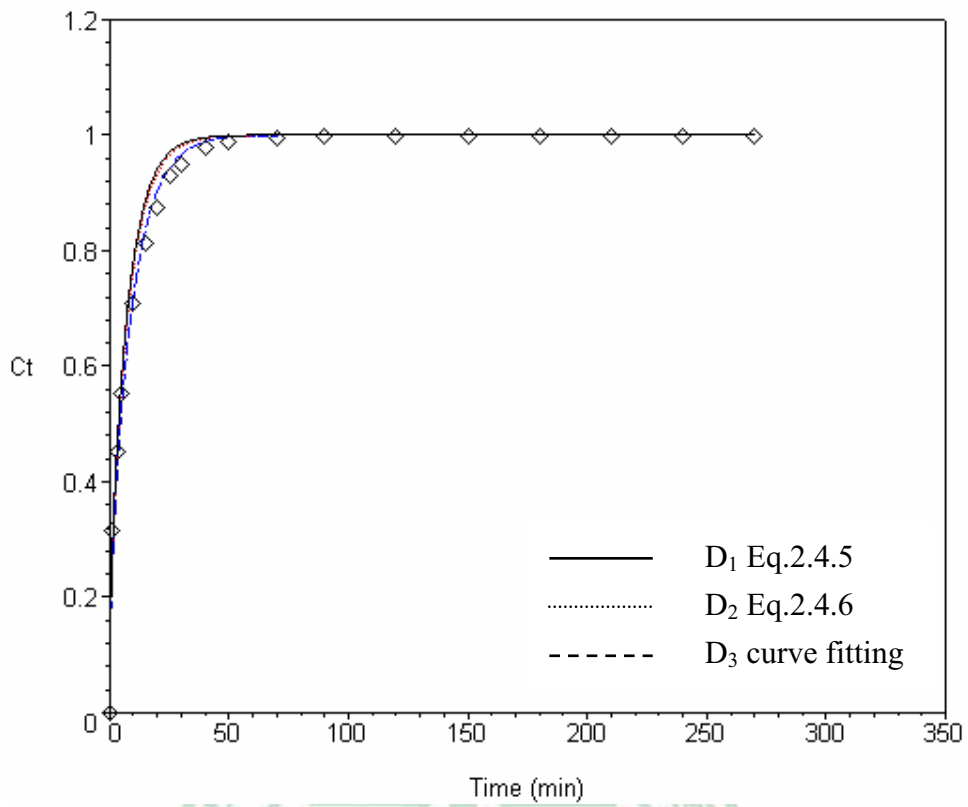


圖 4.3 苯溶劑於 PDMS 薄膜之吸附濃度



#### 4.5 水溶液於 PDMS 之擴散係數

表 4.3 為利用 Eq.2.4.5、Eq.2.4.6 及 Curve fitting 方法，求得苯水溶液在 PDMS 薄膜之擴散係數約  $0.89\sim 4.1\times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )，且其較純溶液為低，可能造成此現象之原因為水合物(hydrate)之叢聚(clustering)作用。當苯溶解在水中時，水分子與苯鍵結而成水合物，其結構較苯分子複雜；而且水合物彼此間有較高的極性吸引力，在 PDMS 薄膜表面產生叢聚作用 (Mishima, 2000; Sun, 1994)。所以當此水合物於 PDMS 薄膜中，進行擴散運動時，會產生較大之立體結構障礙，而降低其擴散速度。

如圖 4.4 所示，苯水溶液在 PDMS 薄膜之擴散係數，均有隨水溶液濃度而增加之趨勢。擴散係數在苯水溶液濃度 255.6 mg/L 時最大，當水溶液濃度增加至 341.6 mg/L 時，擴散係數卻呈現下降趨勢；此現象可能受到水合物之影響，但其原因尚需深入探討。

圖 4.5 為各濃度之吸附試驗結果，以及利用 Eq.2.4.5 得到苯水溶液在 PDMS 薄膜之模擬吸附濃度。結果發現  $D_1$  模擬結果較  $D_2$  趨近實驗數據，主要因為 Eq.2.4.5 中之吸附曲線初始斜率  $\theta$ ，乃由數點實驗數據所決定，而  $D_2$  僅由  $t_{0.5}$  單一數據計算得之。

如圖 4.5 所示，以 Curve fitting 得到之模擬結果，均能適當地趨近實驗數據；因此，利用 Curve fitting 得到之擴散係數  $D_3$ ，應較適於苯水溶液在 PDMS 薄膜之浸入行為。以統計軟體 SAS 進一步分析  $D_1$  對  $D_3$  與

$D_2$  對  $D_3$  之相關性，兩者相關係數  $R^2$  分別高達 0.992 ( $p < 0.001$ ) 與 0.976 ( $p < 0.05$ )，皆達統計上顯著相關。

如圖 4.6 所示，苯水溶液在 PDMS 薄膜之溶解度參數  $K$  為 111.1~149.9，其非為一定值(non-constant)且隨水溶液濃度增加而降低，與擴散係數之變化趨勢相反。一般均認為化學物質在聚合物之溶解度參數為定值，或稱為 Linear partition；換言之，其 Freundlich 吸附模式之參數  $n=1$ 。本研究發現，苯水溶液在 PDMS 薄膜之 Freundlich 等溫吸附  $n=1.116$ ，非常近似 Linear partition。

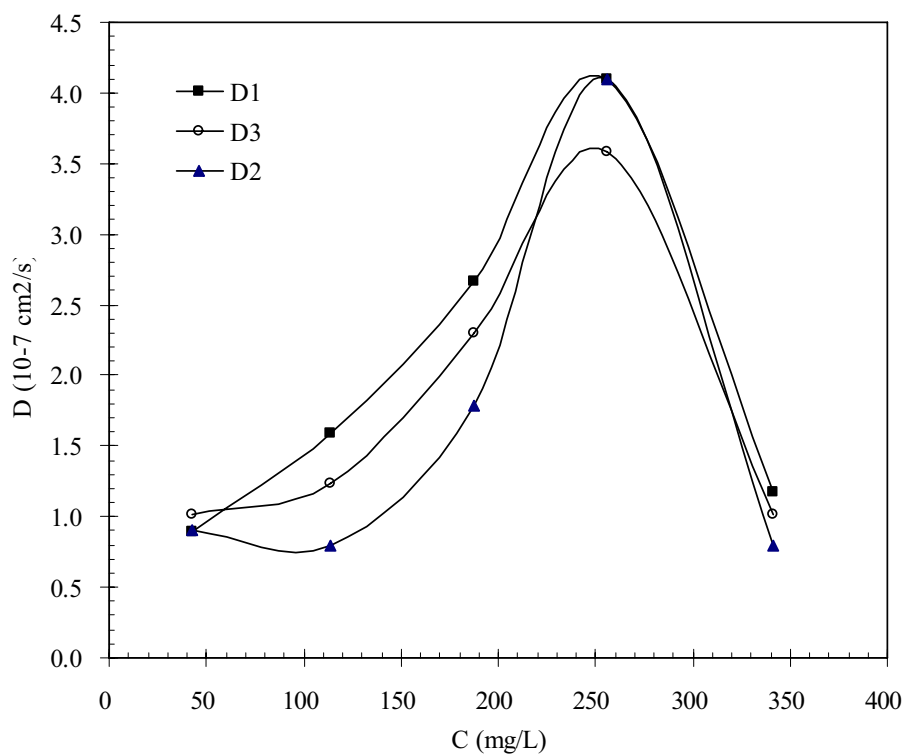
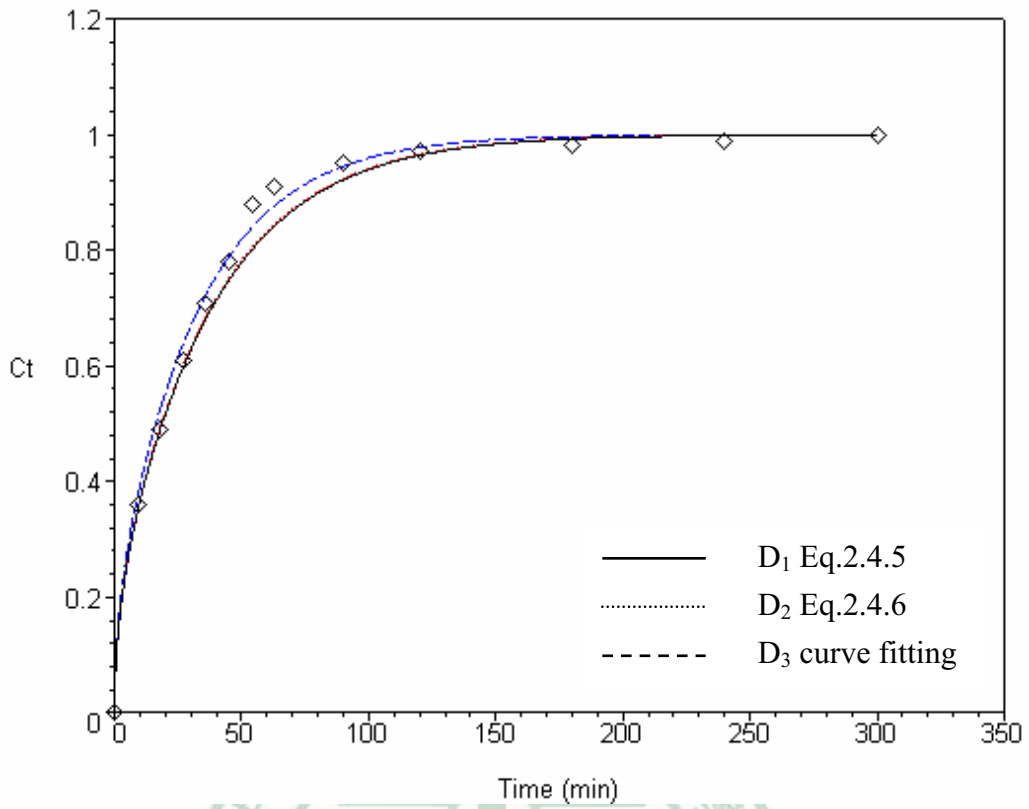
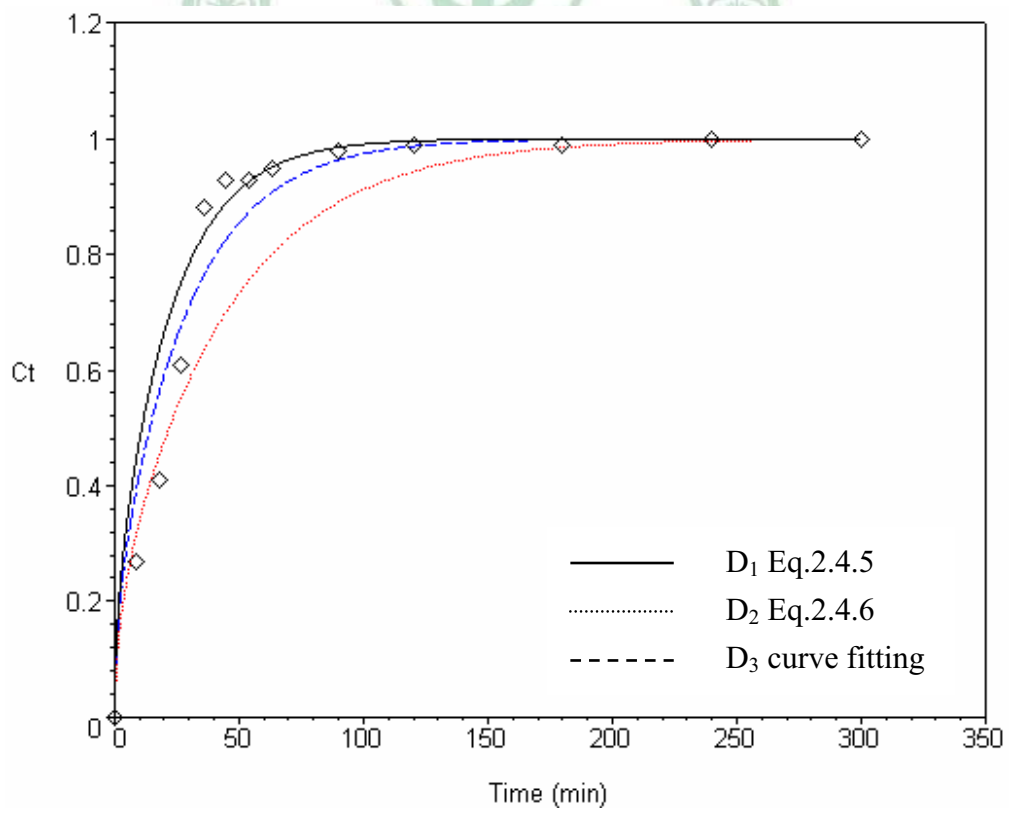


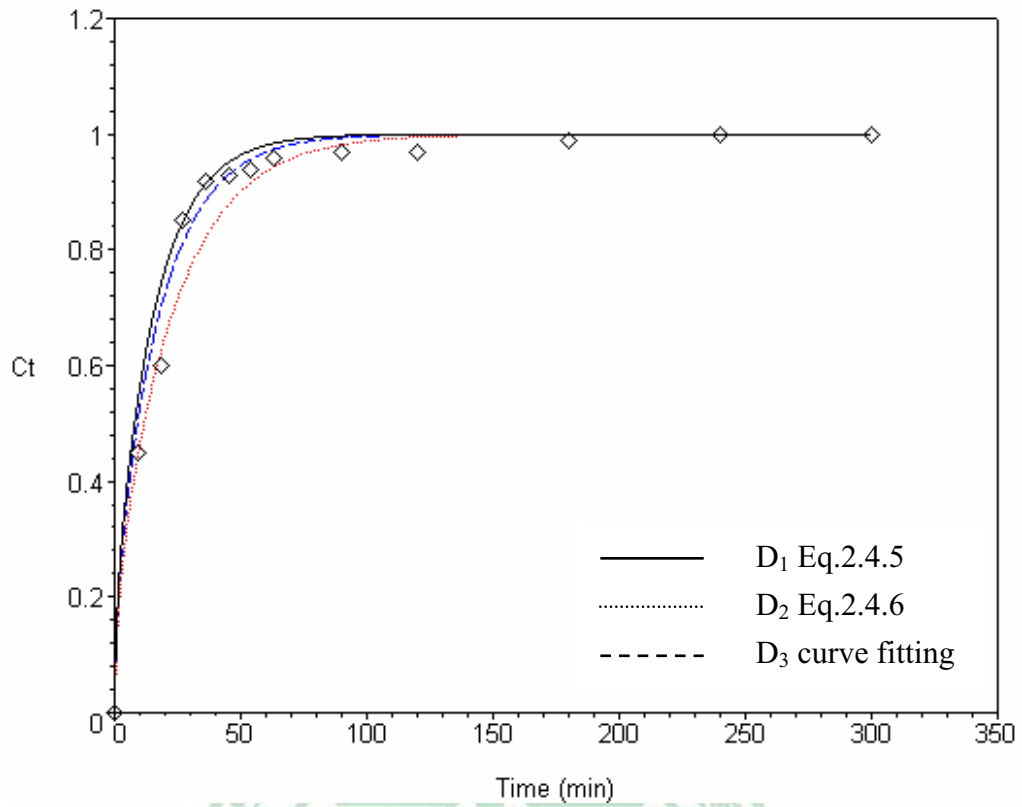
圖 4.4 水溶液中苯在 PDMS 之擴散係數



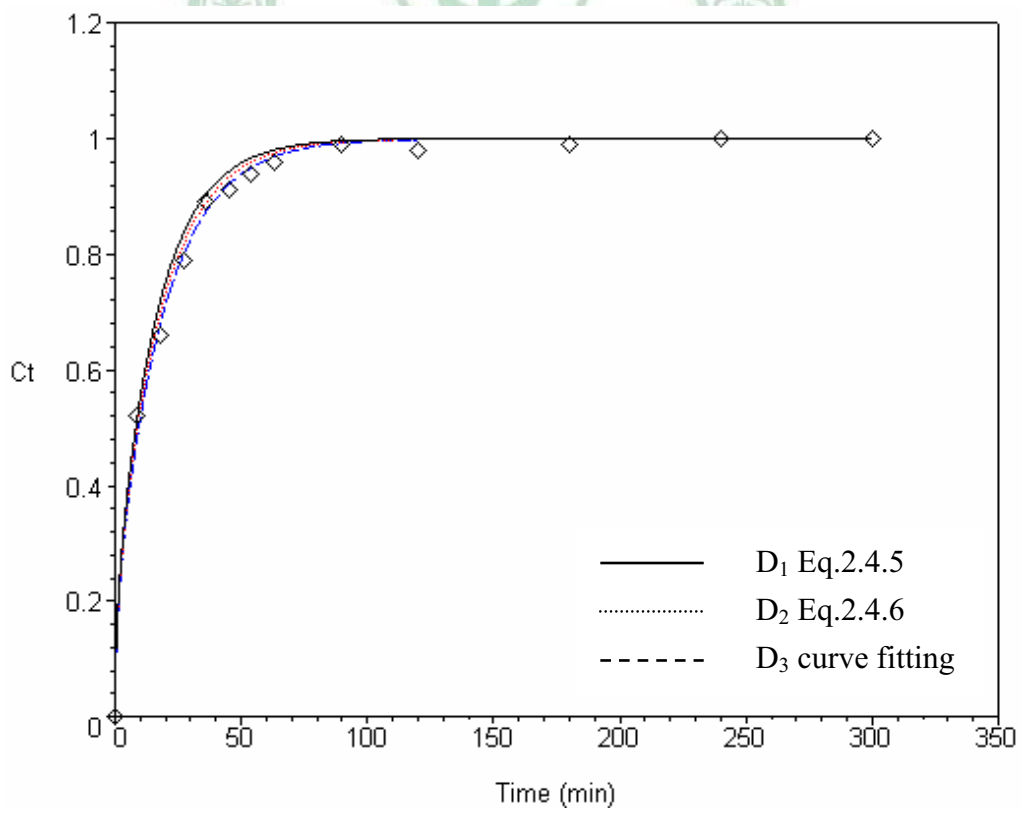
(a)



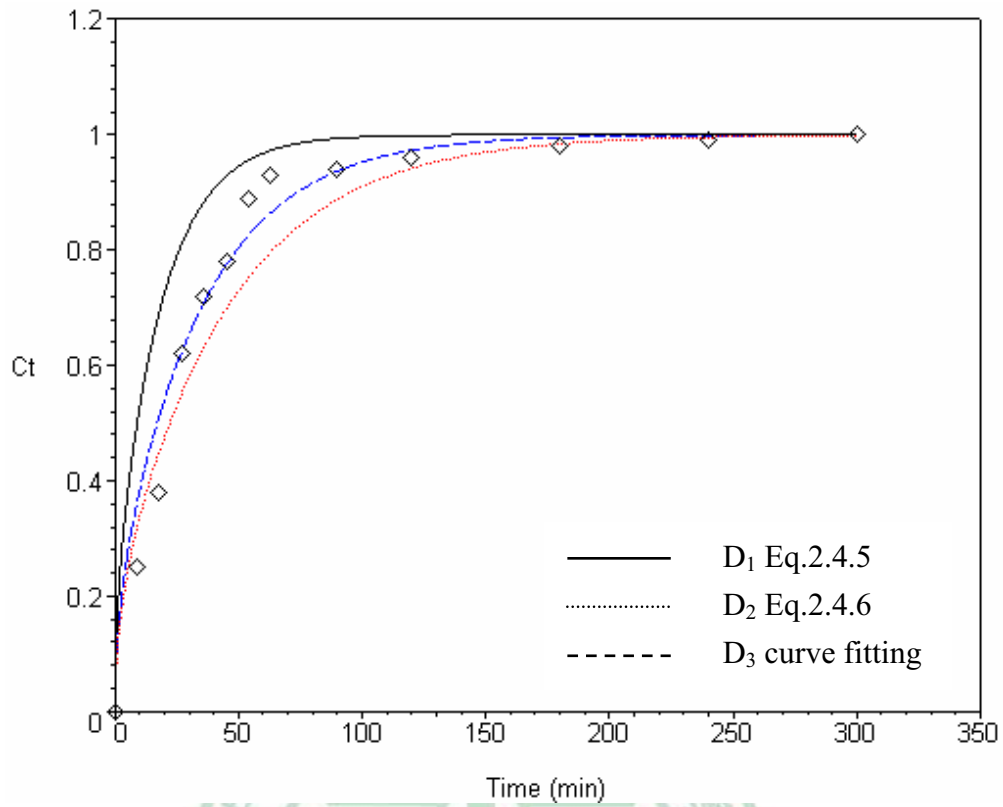
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4.5 水溶液苯在 PDMS 之吸附曲線

(a)42.6 mg/L(b)113.7 mg/L(c)187.1mg/L(d)255.6mg/L(e)341.1 mg/L

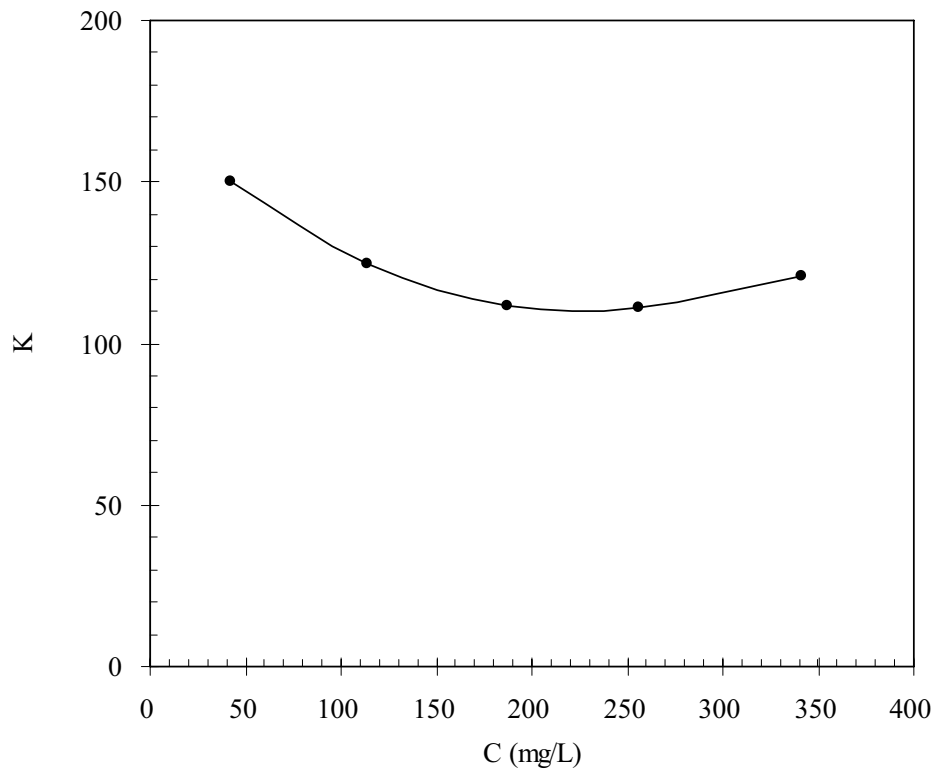


圖 4.6 水溶液中溶解度參數值





#### 4.6 有機溶劑水溶液之萃取應用

以拉西環裹覆 PDMS 萃取苯水溶液，為發展其技術應用性，應瞭解其質傳機制並推估反應速率。如圖 4.7 所示，本研究建立 Liquid-Film Model，解釋水溶液中苯進入 PDMS 薄膜內之質傳機制。

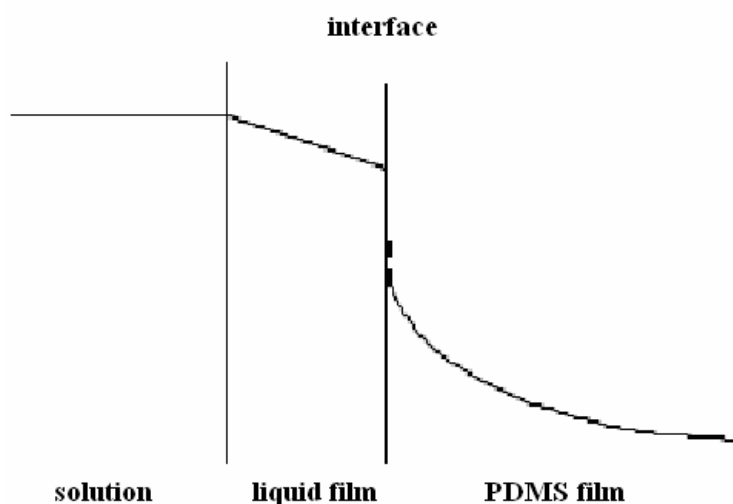


圖 4.7 Liquid-Film Model

Liquid-Film Model 假設在 PDMS 固相表面，存在一水溶液液態薄膜；因拉西環實驗中使用磁石充分攪拌水溶液，苯在水膜外之濃度可視為均勻混合，並在水膜內擴散至液固相介面。水溶液中苯之濃度變化，假設符合一階反應動力模式：

$$\frac{dC_w}{dt} = K_L \frac{A}{V_w} (C_w - C_{w,eq}) = \frac{k_L \times k_S}{k_L/K + k_S} \frac{A}{V_w} (C_w - C_{w,eq}) \quad Eq.4.6.1$$

式中  $V_w$  為水樣體積( $L^3$ )； $C_w$  為水溶液中苯之濃度( $ML^{-3}$ )； $C_{w,eq}$  平衡時，水中苯之濃度( $ML^{-3}$ )； $A$  為液固相間接觸面積( $L^2$ )； $K_L$  為液固相間質傳係數( $LT^{-1}$ )； $k_L$  及  $k_s$  分別為液相與固相質傳係數( $LT^{-1}$ )； $K$  為苯在 PDMS 之溶解度參數。

因苯在液相水溶液之質傳係數遠大於固相 PDMS ( $k_L \gg k_s$ )，Eq.4.6.1

可簡化如下式：

$$\frac{dC_w}{dt} = Kk_s \frac{A}{V_w} (C_w - C_{w,eq}) \quad Eq.4.6.2$$

苯在固相 PDMS 之質傳係數  $k_s$ ，可由其擴散係數  $D$  及 PDMS 薄膜之厚度  $L$  決定，因此 Eq.4.6.2 表示如下：

$$\frac{dC_w}{dt} = Kk_s \frac{A}{V_w} (C_w - C_{w,eq}) = K \frac{D}{L} \frac{A}{V_w} (C_w - C_{w,eq}) \quad Eq.4.6.3$$

拉西環裹覆 PDMS 萃取實驗，苯水溶液濃度 295.87 mg/L，由 PDMS 薄膜實驗結果之圖 4.4 及 4.6，分別得到其擴散係數  $D$  與溶解度參數  $K$  值為  $2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  和 120。拉西環上裹覆之 PDMS 薄膜厚度，以厚薄計量測約 0.0365 cm，因此得到液固相間質傳係  $K_L$  為 0.049 cm/min。

拉西環裹覆 PDMS 萃取苯水溶液，其液相平衡濃度  $C_{w,eq}$  可由 Eq.4.3.1 之 Freundlich 等溫吸附模式決定。拉西環萃取實驗之水溶液體積 480 mL，

三個拉西環之表面積為  $635 \text{ cm}^2$ 。圖 4.8 為利用 Eq.4.6.3 之解，得到拉西環萃取實驗之苯水溶液濃度，模擬之最終平衡濃度高於實驗結果約 8%；其可能之原因為，本研究未考量拉西環之可能吸附量。

本研究所建立之 Liquid-Film Model 及 PDMS 薄膜試驗結果，可作為推估拉西環裹覆 PDMS 萃取速率之基礎。未來應針對拉西環之重複使用性，以及不同有機溶劑之適用性，進行深入探討，以發展此技術之成熟應用。



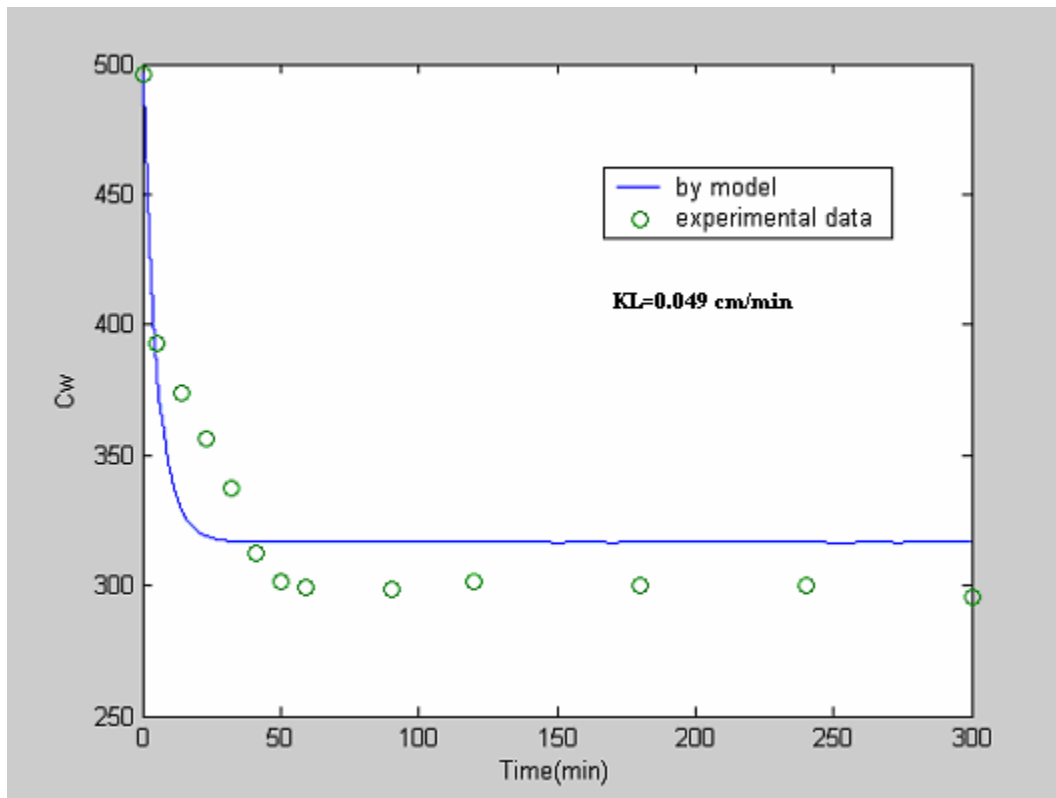


圖 4.8 萃取實驗之模擬濃度變化圖

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究建立 PDMS 之交聯技術，探討苯溶劑與水溶液在 PDMS 薄膜之擴散現象，瞭解其質傳模式，未來可應用於 SPME 及廢水回收再利用技術之發展。目前廢水回收再利用已成為全球環保之趨勢，尤其台灣積極發展之光電半導體業，政府相關單位已要求業者提高廢水回收再利用率，本研究具備低濃度有機廢水處理技術之發展潛力。

綜合本研究之結果可獲得以下結論：

- Freundlich 及 Langmuir 等溫吸附模式，均適於描述在溫度 25 °C 下，PDMS 在苯水溶液之吸附現象。
- 在 PDMS 膜中，苯在吸附動力學模式中所得之  $n$  值為 0.35，屬於 Non-fickian diffusion 中的 pseudo-Fickian 模式，以 Curve fitting 方法得到之擴散係數，較符合吸附試驗之模擬結果。
- 苯水溶液在 PDMS 薄膜之擴散係數，隨水溶液濃度增加而後下降之趨勢，此現象可能受到水合物之影響。
- 苯水溶液 PDMS 薄膜之溶解度參數，隨水溶液濃度增加而降低，與擴散係數之變化趨勢相反，且非常近似 Linear partition。
- 本研究所建立之 Liquid-Film Model，可適當描述水溶液中，苯在 PDMS 薄膜表面之質傳現象。

## 5.2 未來研究方向

- 本研究探討苯有機溶劑之浸入實驗，未來應對多成分有機溶劑水溶液瞭解其吸附行為，此能更符合實際應用條件。
- 本研究中只討論吸附與擴散之行為，未來若能進一步探討飽和吸附後，利用加溫方式進行脫附，而達到PDMS再利用之目的。
- 利用本研究建立之Liquid-Film Model，探討SPME固相微萃取技術之最佳採樣條件。
- 未來可針對液晶面板產業製成中產生之VOC廢水，於廢水處理末段低濃度VOC廢水回收之應用，以達到節水之目的。



## 參考文獻

- Boscaini, E., Alexander, M. L., Prazeller, P., and Märk, T.D. (2004). Investigation of fundamental physical properties of a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTRMS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 179-186.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion* (2nd ed. ed.). New York: Oxford.
- Li, L., Xiao, Z., Tan, S., Pu, L., and Zhang, Z.. (2004). Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 243, 177-187.
- Lu, S.Y., Chiu, C.P., and Huang, H.Y. (2000). Pervaporation of acetic acid/water mixtures through silicalite filled polydimethylsiloxane membranes. *Journal of Membrane Science*, 176, 159-167.
- Mishima, S., and Nakagawa, T.. (2000). The behavior of solute organic compounds and water in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Applied Polymer Science*, 78(6), 1304-1311.
- Muzzalupo, R., Ranieri, G. A., Golemme, G., and Drioli, E.. (1999). Self-Diffusion Measurements of Organic Molecules in PDMS and Water in Sodium Alginate Membrane. *International Journal of Mass Spectrometry*, 74(5), 1119-1128.
- Neogi, P. (1996). *Diffusion in polymers*. New York: Marcel Dekker.
- Oh, K.S., Koo, Y.M., and Jung, K.W.. (2006). Characterization of a sheet membrane interface for sample introduction into a time-of-flight mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 253(1-2), 65-70.
- Park, J. K., and Nibras, M. (1993). Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes. *Water Environmental Research*, 65, 227-237.
- Park, J. K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996a). 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., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996b). Transport of organic compounds in thermoplastic geomembranes. I: mathematical model. *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122 (9), 807-813.

Riter, L.S. (2003 ). Solid phase micro-extraction in a miniature ion trap mass spectrometer. *Analyst*, 128(9), 1119-1122.

Ruthven, D.M. (1984). Principles of Adsorption & Adsorption Process. *John Wiley and Sons*, New York.

Smith, J. M., Van-Ness, H.C., and Abbott, M.M.. (1996). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York McGrawHill.

Sun, Y.M., and Chen, J. (1994). Sorption/desorption properties of ethanol, toluene, and xylene in poly(dimethylsiloxane) membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(10), 1797-1804.

Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Amsterdam: Elsevier.

Tuduri, L., Desauziers, V., and Fanlo, J.L.. (2001). Potential of solid-phase microextraction fibers for the analysis of volatile organic compounds in air. *J Chromatogr Sci*, 39(12), 521-529.

Vergnaud, J.M. (1991). *Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications*. New Jersey: Englewood Cliffs.

Xiong, G., Koziel, J.A., and Pawliszyn, J.. (2004). Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction. *J Chromatogr A*, 1025(1), 57-62.

曹登玉. (1995). 煤製活性炭及污染治理. 中國環境科學出版社.

## 附錄一

### 符號表

$A$  : 液固相間接觸面積( $L^2$ )

$B$  : BET 常數

$C_w$  : 水中苯之濃度( $ML^{-3}$ )

$C_{w,eq}$  : 吸附達平衡時，溶液中有機溶劑的濃度( $ML^{-3}$ )

$C_f$  : 有機溶劑之平衡濃度( $ML^{-3}$ )

$C_s$  : 有機溶劑水中飽和濃度( $ML^{-3}$ )

$C_z$  : 有機溶劑在 PDMS 薄膜中之濃度( $ML^{-3}$ )

$D$  : 有機溶劑浸入 PDMS 薄膜之擴散係數( $L^2T^{-1}$ )

$K$  : 苯在 PDMS 之溶解度參數

$K_L$  : 液固相間質傳係數( $LT^{-1}$ )

$K_f$  : 吸附常數

$K_s$  : 被吸附物質對於 PDMS 之親和力常數

$k_L$  : 液相質傳係數( $LT^{-1}$ )

$k_s$  : 固相質傳係數( $LT^{-1}$ )

$L$  : PDMS 薄膜厚度(L)

$M_t$  : 浸入實驗 PDMS 薄膜時間  $t$  之吸附量(M)

$M_0$  : 浸入實驗 PDMS 薄膜之最初吸附量(M)

$M_{\infty}$  : 浸入實驗 PDMS 薄膜平衡時之吸附量(M)

$n$  : 吸附常數

$q$  : 有機溶劑在 PDMS 上的吸附量(M/M)

$q_m$  : PDMS 最大吸附量(M/M)

$S$  : 有機溶劑在 PDMS 薄膜中的溶解度( $ML^{-3}$ )

$t$  : 時間(T)

$V_w$  : 水樣體積( $L^3$ )

$W_t$  : 浸入實驗時間  $t$  之 PDMS 薄膜重(M)

$W_0$  : 浸入實驗 PDMS 薄膜之最初始重量(M)

$W_{\infty}$  : 浸入實驗平衡時之 PDMS 薄膜重量(M)

$X_m$  : 單層飽和吸附容量(M/M)

$\theta$  : 吸附曲線初始段線性斜率

## 附錄二

### 表 A 浸入實驗 PDMS 之重量變化

#### 表 A 苯浸入重量

PDMS@25°C	第一次	第二次
Time(min)	重量(g)	重量(g)
0	1.4713	1.259
1	1.9465	1.8481
3	2.2558	2.0245
5	2.4306	2.2028
7	2.5016	2.2523
10	2.5971	2.2349
15	2.9833	2.5542
20	3.0916	2.6558
25	3.1256	2.6336
30	3.0699	2.6753
40	3.248	2.71
50	3.2693	2.7463
70	3.3587	2.7669
90	3.3586	2.7934
120	3.3732	2.8066
150	3.3864	2.8056
180	3.3814	2.8119

### 附錄三

#### 片狀薄膜吸附實驗檢量線

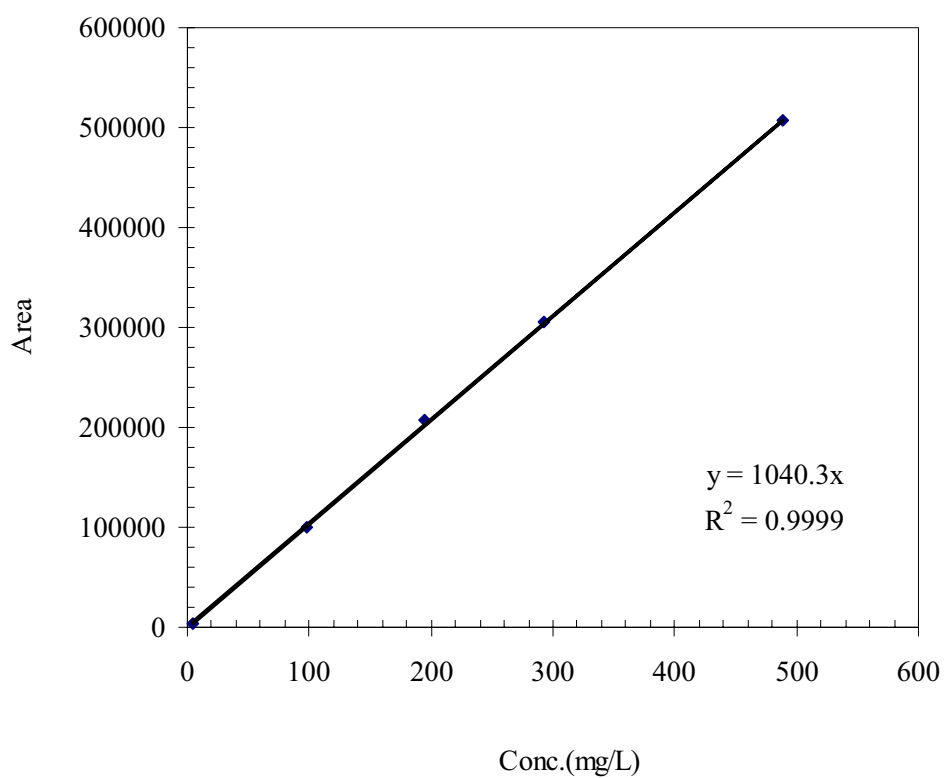


圖 A 苯檢量線

## 附錄四

### 有機溶劑之片狀薄膜吸附實驗水中濃度

表 A-1 濃度 42.6 mg/l 吸附實驗水中濃度變化

表 A-2 濃度 113.7 mg/l 吸附實驗水中濃度變化

表 A-3 濃度 187.1 mg/l 吸附實驗水中濃度變化

表 A-4 濃度 255.6 mg/l 吸附實驗水中濃度變化

表 A-5 濃度 341.6 mg/l 吸附實驗水中濃度變化



表 A-1 苯之吸附實驗水中濃度

組別	第一次	第二次	第三次
Time(min)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)
0	55.32	56.75	53.50
9	51.12	51.80	48.94
18	50.74	48.50	47.35
27	48.39	47.70	45.93
36	46.36	46.98	44.43
45	45.95	45.10	44.61
54	44.06	44.43	42.60
63	43.34	44.44	41.47
90	42.31	43.55	42.78
120	42.59	43.13	43.14
180	42.33	43.62	42.05
240	42.60	43.54	41.74
300	42.58	43.47	41.67
PDMS(g)	0.9184	1.0923	1.0627



表 A-2 苯之吸附實驗水中濃度

組別	第一次	第二次	第三次
Time(min)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)
0	139.76	146.57	140.15
9	134.06	139.02	129.99
18	129.69	134.99	125.95
27	121.74	129.55	122.85
36	113.98	123.54	112.59
45	113.82	119.87	112.29
54	113.81	119.12	112.12
63	111.54	119.47	111.13
90	111.51	119.88	109.81
120	111.55	119.49	110.36
180	111.46	119.16	109.98
240	113.63	118.85	109.64
300	111.76	118.72	110.60
PDMS(g)	1.2271	0.8432	1.0097

表 A-3 苯之吸附實驗水中濃度

組別	第一次	第二次	第三次
Time(min)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)
0	231.26	235.65	232.67
9	211.66	213.02	211.17
18	202.69	208.22	204.73
27	194.14	190.64	191.48
36	185.29	189.46	190.80
45	184.78	188.60	189.88
54	186.28	191.31	189.19
63	185.90	191.27	191.08
90	186.28	193.83	190.15
120	183.84	191.67	189.05
180	182.17	192.61	187.63
240	182.81	189.46	187.69
300	182.56	189.56	189.33
PDMS(g)	1.2083	1.1391	1.0651

表 A-4 苯之吸附實驗水中濃度

組別	第一次	第二次	第三次
Time(min)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)
0	332.58	335.11	335.11
9	298.76	299.28	292.56
18	286.88	285.47	281.20
27	275.56	274.70	270.74
36	271.15	270.56	262.62
45	269.42	270.73	256.75
54	260.32	262.05	261.55
63	257.82	262.75	256.82
90	256.14	256.49	260.84
120	257.06	259.13	257.27
180	254.65	258.95	253.98
240	254.72	256.58	256.09
300	255.53	256.62	255.60
PDMS(g)	1.3314	1.1072	1.4288

表 A-5 苯之吸附實驗水中濃度

組別	第一次	第二次	第三次
Time(min)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)	Conc.(mg/L)
0	425.08	428.34	421.34
9	398.64	410.78	402.90
18	395.44	401.37	384.08
27	370.98	385.64	363.03
36	361.40	373.43	358.61
45	358.63	369.85	342.35
54	347.58	353.27	349.89
63	340.17	356.35	343.30
90	338.39	350.85	344.01
120	326.44	359.79	344.81
180	334.44	354.74	336.95
240	333.42	349.28	342.60
300	334.63	349.14	340.93
PDMS(g)	1.1647	0.8836	1.0524

## 附錄五

### 拉西環萃取吸附實驗之檢量線

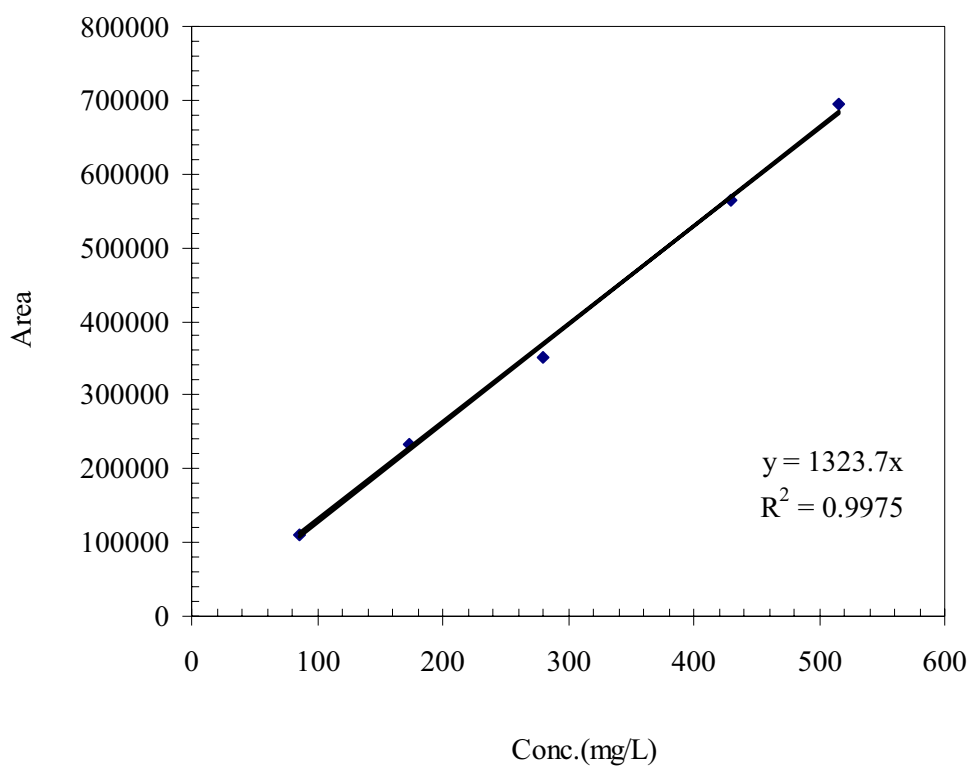


圖 A 苯檢量線

## 附錄六

表 A 拉西環萃取吸附實驗水中濃度變化

A 苯之吸附實驗水中濃度

Time (min)	Conc. (mg/L)
0	496.00
5	392.73
14	374.15
23	356.72
32	337.17
41	312.69
50	301.79
59	299.60
90	298.53
120	301.88
180	300.40
240	299.90
300	295.87
PDMS(g)	2.4998