


微
縮
送
小
組

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用含催化性有機金屬厭水性電極電解土壤中的
鹵化有機污染物以及萃取與電解流程自動化的研究



計畫編號：NSC-87-2113-M-041-003

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：張朝明 嘉南藥理學院 醫藥化學系

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用含催化性有機金屬厭水性電極電解土壤中的鹵化有機污染物以及萃取與電解流程自動化的研究

計畫編號：NSC-87-2113-M-041-003

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：張朝明 嘉南藥理學院 醫藥化學系

一、中文摘要

由於以往在工業上及農業上大量的使用鹵化有機物，而這類污染物質通常是與土壤及水沉積物結合而存在，加上在土壤及水沉積物中其自然分解速率緩慢而累積於其中，使得鹵化有機污染物普遍存在目前的環境中。本研究利用自製的鉛電極以及含催化性金屬錯合物的厭水性鉛複合電極，分別探討二溴聯苯、二氯聯苯及五氯苯的CV電化學性質。其次，利用添加方式探討超音波振盪萃取土壤中二溴聯苯、二氯聯苯及五氯苯的萃取效率。此外，利用流動電解槽結合超音波振盪萃取設計完成一流動電解系統。最後，利用 ADDA 及 I/O 介面卡及 PC 完成電解流程自動化的設計。

關鍵字：電解、複合電極、有機金屬催化劑、有機鹵化物、自動化

Abstract

Organohalides pollutants are ubiquitous in our environment from past industrial and agricultural usage. Organohalides in the environment are often associated with soils and aquatic sediments.

The quantity of organohalides in the environment increased with the time due to the quite slow rate of natural dechlorination in soils and sediments. In this studies, a hydrophobic composite electrode with a organometal catalyst was prepared. The electrochemical characteristics of three organohalides were studied by the detection of cyclic voltametry with the cathode of lead electrode and composite electrode.

The design of automatic extractive and electrolytic system, and the extractive and electrolytic efficiencies of organohalides in soil were described.

Keywords:

Electrolysis, Composite electrode, Organometal catalyst, Automation, Organohalides

二、緣由與目的

污染物質的問題隨著人類物質生活的快速進步，也日益嚴重。其中含

鹵有機化合物由於廣泛被用於各種不同的用途，在長期的使用下，許多對人體或環境的危害逐漸顯露出來。使得環境中毒性含鹵有機化合物的存在日漸受到重視與探討[1, 2]。在生態環境中含鹵有機化合物通常是與土壤及水沉積物結合而累積於其中[3]。另外加上在土壤及水沉積物中自然分解速率緩慢[4]。以致容易造成生態環境中食物鏈污染的機會。因此如何永久分解土壤及水沉積物中結合的含鹵有機污染物，對於環境保護是一重要的課題。

關於含鹵有機污染物的分解方法，依研究發表的有化學，光化學，熱分解及電化學，等分解法[5]。其中電化學分解法雖受限於電極與含鹵有機污染物的互異親水性而較不易得到高的分解效率[6]，但由於該方法具有低花費，安全及較不需外加大量的其它有機溶劑以致造成再次污染的優點，因此如何進一步將目前已知的電化學分解法改良、設計、開發成一種更有效率、更高的分解效率及操作流程自動化的分解技術。對於實際應用到土壤中含鹵有機污染物的分解將具有相當研究價值。

而對於以電化學含鹵有機化合物分解法的研究，主要是使用一般親水性的鉛、白金或碳電極，在固定式水溶液的系統中進行電化學分解。早期而此種直接還原去鹵反應其電解電位通常是必須在較負的電位下方可完成。因此造成較大的能源消耗，以及產生較多旁反應除降低電解效率之外亦造成更多的複雜性。因此，利用間質反應以催化電解去鹵[7]，則可有效的改善上述的缺點。

然而，對於實際應用於土壤中含鹵有機化合物的電解，除了必須加入特定的金屬錯合物以降低電解陰極電位外，另外為了能將土壤中含鹵有機化合物較有效率的萃取至電解液中進行電解，通常必須選擇加入一些較合適的有機溶劑及離子界面活性劑。以增加含鹵有機化合物在電解液中的溶解度及電解溶液的電導度，以期得到較佳的電解條件。此外，利用親水性電極進行乳化狀態電解液中含鹵有機物的電解，通常難獲得高電流的效率。

基於以上的理由，本研究及利用自製的厭水性電極，由於該類電極其性質與含鹵有機污染物具有相同的厭水性，如此可使得乳化的電解溶液中的含鹵有機污染物較容易接近電極表面以進行電解反應。另外探討利用在厭水性電極製作的過程中植入適當的催化性金屬錯合物，以提高電極表面的金屬錯合物濃度，進而提高電解時催化反應，以提高電解效率。其次，利用超音波振盪萃取，探討土壤中的含鹵有機污染物的萃取效率，最後，利用PC及週邊介面卡設計一自動化的萃取及電解控制系統。

三、結果與討論

1. 催化厭水性電極的製備

Pb/ZnPC/PTFE 電極之製備利用1200孔目的砂紙及1 μm的氧化鋁粉將鉛電極研磨拋光，再將電極置入體積比1:5的過氧酸/醋酸溶液中以電流密度50mA/cm²氧化處理50秒。然後再將電極置入四氟乙烯電解液中進行還原塗覆的反應。其四氟乙烯電解液的組成為：40%HF 48g, H₃BO₃ 21.2g, PbCO₃ 30g, PTFE 35g, Triton x100

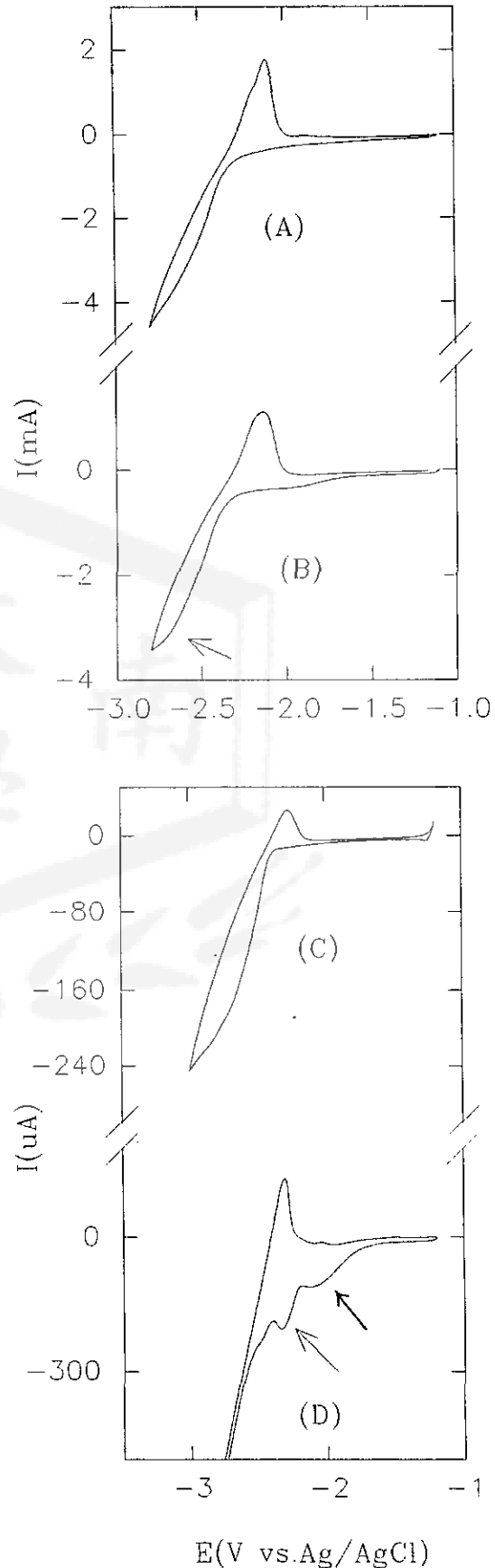
2.1g, H₂O 20 g 及 ZnPc 2g。電解條件為 50mA/cm² 定電流還原電解電量為 500 庫倫。以該方式所製備的塗覆電極，可製得相當均勻的淺藍色的電極表面。以 FACE contactangl 儀測試，結果顯示該塗覆層具有厭水的特性及親有機性。

2. 電化學性質的探討

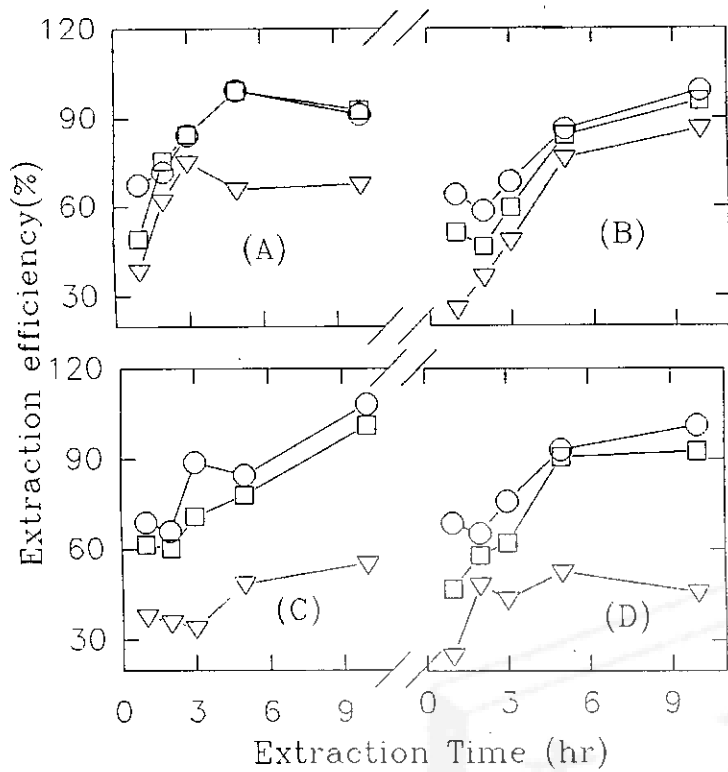
利用 EG&G PARK model 263 電化學電位儀中的循環伏特安培法分別利用鉛及 Pb/ZnPc/PTFE 複合式電極測試五氯氣、二氯聯苯及二溴聯苯的 CV 性質。從 CV 圖(如圖一的(A)-(D))所示，其中(A)及(C)分別為鉛及 Pb/ZnPc/PTFE 複合式電極對支持電解質的 CV 測試，另外(B)及(D)則為二氯聯苯的 CV 測試)的結果顯示利用鉛電極進行鹵化有機物的還原反應其電位出現在約-2.8 伏特的負電位上，另外，在該電位時電解質溶液亦發生還原反應[見圖一(A, C)]。如果使用 Pb/ZnPc/PTFE 複合式電極則鹵化有機物的還原反應其電位出現在約-1.9 至-2.1 伏特[見圖一(D)]，另外，亦可避開電解質溶液的反還原反應。

3. 萃取效率的探討

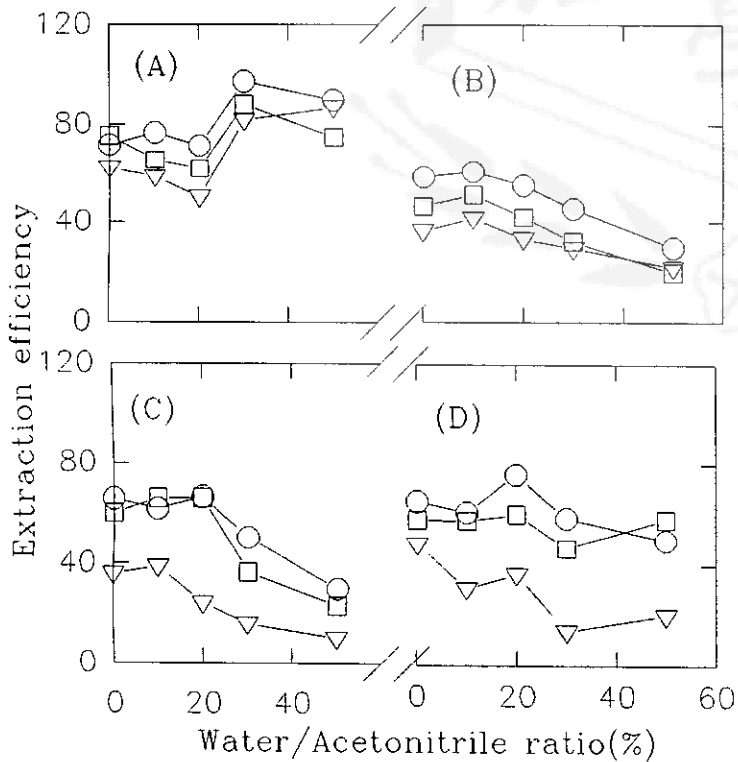
利用標準添加方式，將三種鹵化有機物加入到四種不同土質中(圖二三中的(A), (B)為磨細過濾剩餘及過濾後的沙質土壤，其中(C), (D)則為磨細過濾剩餘及過濾後的土質土壤)。從圖二的結果顯示萃取率隨萃取時間有增加的驅趨勢，其中(A), (B)及(D)的土壤在約五小時的萃取時間後其萃取率上升速率明顯減緩。另外，從圖三表示萃取率與萃取出液中含水比例的關係的結果顯示除了(A)土壤外其它三種土壤當含水率在 30% 以上時，萃



圖一、CV 測試圖



圖二、萃取效率對萃取時間關係圖



- pentachlorophenol
- ▽ Dichlorobiphenyl
- Dibromobiphenyl

圖三、萃取效率對含水比率關係圖

取率則有明顯下降。

4. 電解效率的探討

利用定電流的方式分別探討鉛電極與 Pb/ZnPc/PTFE 複合式電極對五氯苯 (PCP)、二氯聯苯 (DCBP) 及二溴聯苯 (DBBP) 的電解效率。

表一

樣品	鉛電極		複合式電極	
	2hr	5hr	2hr	5hr
PCP	23%	35%	45%	51%
DCBP	45%	55%	68%	92%
DBBP	37%	42%	54%	70%

其結果顯示對於加催化的複合式電極的電解效率。與在電解液中直接加入催化劑再利用 Pb/PTFE 電極電解 PCP (58%) 及 DBBP (75%) 的結果相近。

四、計畫成果自評

本研究內容與所提原計畫內容完全相符，除自動化探討因有部份裝置限於本身結構無法與電腦結合仍需用手控外，其它皆能符合預定目標。也提供在電極中加入催化劑的可行性。

五、參考文獻

1. 饒連財, 環境科學, 1(1980)
2. S. Jensen, New Sci., 32(1996)612.
3. W. Grant, Environ. Sci. Technol., 18(1984)22A.
4. D. A. Abramowicz, M. J. Brennan, H. M. vanDort, E. L. Gallagher, Environ. Sci. Technol., 27(1993)1125.
5. A. Oku, K. Yasufuku and M. Kataoka, Chem. Ind., 21(1978)841.
6. J. M. Saveant, J. Am. Chem. Soc., 109(1987)6788.
7. T. F. Connors, J. V. Arena and J. F. Rusling, J. Phys. Chem., 92(1988)2810.