

Surface Functionalization of Microcrystalline Cellulose for Sorption of Iron ions from Water

Ching-Len Yu* and Ting-Nien Wu

Department of Environmental Engineering, Kun Shan University, Tainan, Taiwan 71003

Abstract—*The objective of the present study is to employ the surface-functionalized microcrystalline cellulose to collect Iron ions from water. The surface-functionalized microcrystalline cellulose was derived by using two chemical reactions to transform part of the surface structure of a commercial microcrystalline cellulose into oxime groups. Oxime groups are capable of selectively forming complexes with Iron ions. The two chemical reactions used for the surface functionalization are the periodate oxidation and the Schiff replacement reactions. The quantity of oxime groups of the surface functionalized cellulose was determined to be 1.26×10^{-3} mol/g of the cellulose mass. The equilibrium sorption experiments were performed for acidic aqueous solutions of the pH value around 2 with various concentrations of Iron ions (Ferrous and Ferric ions). The sorption results suggest that the surface functionalized cellulose collects Iron ions from water via forming a complex of one oxime group bonding with one Iron ion.*

Index Terms — oxime, microcrystalline cellulose, Ferrous ion, Ferric ion, equilibrium sorption



* Corresponding author:

cly@mail.ksu.edu.tw

DOI : 10.6159/IJSE.2015.(5-3).01

表面結構肟基化之微結晶纖維素吸附水中之鐵離子

余慶仁*

崑山科技大學環境工程系

吳庭年

崑山科技大學環境工程系

摘要

本研究之目的係表面改質微結晶纖維素，將能與重金屬離子錯合鍵結反應之肟基引入微結晶纖維素表面結構，以吸附水溶液中的鐵離子。本研究利用過碘酸根氧化與席夫置換兩個化學反應步驟，將微結晶纖維素表面結構之雙羥基轉換成為肟基。表面改質反應造成微結晶纖維素官能基之含量變化經化學定量分析，表面改質之微結晶纖維素單位質量之肟基含量為 $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。利用含肟基之微結晶纖維素於 pH 值約為 2 的酸性水溶液中，以平衡吸附方式，吸附不同濃度的二價與三價鐵離子。吸附實驗結果顯示，含肟基之微結晶纖維素對水中二價與三價鐵離子之吸附，主要經由以一個肟基錯合鍵結一個鐵離子的結構。

關鍵字：肟基，微結晶纖維素，二價鐵離子，三價鐵離子，平衡吸附

壹、前言

含重金屬離子之廢水若無適當處理即放流，易污染河川、水源及土壤，且重金屬離子極具毒性，常導致生物病變，破壞生態系統平衡[1]。現有處理含重金屬離子廢水的方法各有其適用性[2,3]，本研究係以表面結構含有能與重金屬離子錯合鍵結的官能基之微結晶纖維素(microcrystalline cellulose)吸附水中之重金屬離子。纖維素為自然界最大量之生物多醣聚合物，提供地球生物延續演化之主要資源；纖維素除可再生，亦為自然可分解材料[4,5]。微結晶纖維素係纖維素經鹽酸水溶液加工處理所得的產物[6,7]，具有多孔性與比表面積大的特性，並已運用於製藥、食品、化妝品等相關產業[8]。常見具吸附重金屬離子的化學結構有三種類型，包括(1)與重金屬離子產生錯合鍵結反應之官能基；(2)與重金屬離子產生氫(陽)離子交換反應之酸根官能基；(3)與重金屬離子產生誘導異性電荷相吸之原子團或鏈[9,10,11]。其中以第(1)類型的官能基對大部分重金屬離子的吸引力強，錯合鍵結反應的平衡常

數大，不易受水質條件(如氫離子濃度與電解質濃度)的變化而影響吸附效果；此外，對不同之重金屬離子具選擇性(selectivity)[10,12]。微結晶纖維素之化學結構並不具備產生錯合鍵結反應的官能基，因此本研究針對微結晶纖維素進行表面改質[13]，將微結晶纖維素表面結構轉換為具有能與重金屬離子產生錯合鍵結反應的肟基(oxime group)[2,10]，並利用經表面改質的微結晶纖維素吸附水中的鐵離子。

貳、改質反應與定量分析

2.1 改質反應

本研究利用過碘酸根(periodate)氧化與席夫置換(Schiff replacement)兩個反應步驟，於非均相水溶液中，將微結晶纖維素表面結構之雙羥基(diol group)轉換成為肟基[14]。過碘酸根氧化反應係於過碘酸根水溶液中，將微結晶纖維素的醣重複單元(anhydroglucose repeating unit)之雙羥基斷鍵並氧化，生成兩個醛基(aldehyde group)；此開環氧化反應又稱為 Malapradian 反應。所得產物為含雙醛基結構之微結晶纖維素，文獻上常簡稱為雙醛基纖維素(dialdehyde cellulose)[15,16,17]。席夫置換反應係利用羥胺(hydroxylamine)與雙醛基纖維素的醛基產生置換反應，生成具有碳氮雙鍵與羥基結構的肟基($>C=N-OH$) [18,19,20]，反應產物簡稱為肟基纖維素。

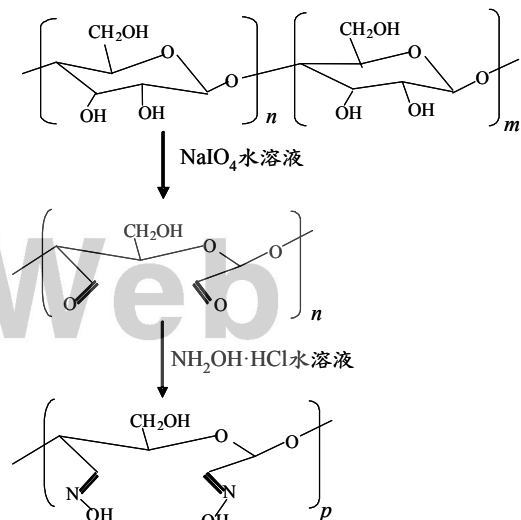


圖 1 微結晶纖維素表面改質反應流程

圖 1 所示為前述兩個表面改質反應流程：微結晶纖維素經過碘酸鈉水溶液氧化生成雙醛基纖維素；雙醛基纖維素與氫氧化脞胺水溶液產生置換反應，生成脞基纖維素。

2.2 醛基與脞基之定量

過碘酸根氧化反應的產物雙醛基纖維素之醛基含量可利用 Benedict 水溶液於室溫加以定量[21,22]。Benedict 水溶液含有二價銅離子與檸檬酸根之錯合物，對醛基有反應選擇性，且不與微結晶纖維素醣單元之羥基反應[21]。該錯合物與微結晶纖維素之醛基產生氧化還原反應，生成氧化亞銅(cuprous oxide; Cu_2O)沉澱，醛基含量可由固體產物所含之氧化亞銅量求得[21]。然而除了氧化亞銅沉澱，固體產物亦包括反應後殘留之纖維素，因此於加熱的酸性水溶液中，以過量之過硫酸鹽將固態之氧化亞銅氧化轉變成為水溶液態之二價銅離子，續以固液分離，將水溶液態二價銅離子與殘留之纖維素固體物分離。利用乙烯二胺四乙酸二鈉(簡稱 EDTA 二鈉鹽)及指示劑滴定法定量該水溶液所含之二價銅離子量[23,24]，即可求得氧化亞銅產量及雙醛基纖維素之醛基含量[14]。此外，本研究並以葡萄糖(Dextrose)作為標準物[21,25]，測定與確認 Benedict 水溶液對醛類的分析選擇性與準確度。

席夫置換反應所生成的脞基纖維素所含的脞基之定量係利用在酸性(pH 小於 2)與加熱的條件下，以過量之過硫酸鹽氧化脞基，使脞基自微結晶纖維素解離氧化成為硝酸根離子(NO_3^-)。以離子層析儀配合內標準法及外標準法[26]分別測定水溶液中之硝酸根離子濃度 [24,26]，脞基含量可由測得之硝酸根離子濃度予以計量。

2.3 脞基纖維素與鐵離子之錯合反應

具有碳氮雙鍵與羥基結構之脞基能提供多個電子與特定重金屬離子產生錯合鍵結反應[10,27]，反應之錯合平衡常數相當大[28]，錯合鍵結重金屬離子的吸附效果不易受水溶液條件(如pH值與其他電解質濃度)之影響;亦即重金屬離子吸附後，較不易解離。而水中常見的鈣離子、鎂離子與脞基化合物之錯合反應平衡常數相對小或幾乎不反應[28,29]。脞基之氫離子解離常數極小(亦即脞基為弱酸性官能基)，因此與特定重金屬離子錯合後，溶液之pH

值改變輕微。由因這些性質，含脞基之化合物已常運用於重金屬離子廢水處理技術，包括微量濃度分析測定[27]、液態溶劑萃取[2]與錯合型樹脂[10,12,30]。

鐵係重金屬元素，在水體環境中，主要以二價與三價方式存在，以二價鐵離子較穩定。在溶氧量高及中性與鹼性水溶液的條件，二價鐵易被氧化成為氫氧化鐵(三價)並形成沉澱[31,32]。水體若含有可與二價鐵錯合鍵結的配位化合物，二價鐵的氧化反應則被抑制[33]。此外，鐵離子常存於特定工業廢水，例如，鋼鐵製造業與金屬表面處理業的廢水常含有較高濃度的鐵離子：製造鋼鐵之酸洗清洗廢水含有鐵離子濃度約為200~500 mg/L (平均約300 mg/L)，pH值介於1~3之間[34]；熱浸鍍鋅工業廢水含有鐵離子濃度約36~50 mg/L，pH值則介於1~2之間[35]。在較酸性(pH值小於2.5)的水質條件下，二價鐵離子之氧化反應較不易發生[32]；對於大部分魚類，水中鐵離子濃度宜應控制於2 mg/L以下[31]，現階段放流水標準規範鐵離子濃度必須低於10 mg/L以下。目前已有數種降低工業廢水鐵離子濃度的處理技術[1,34,35,36]，本研究則利用表面改質所得之脞基纖維素，在前述酸性條件的水溶液中，以平衡吸附(equilibrium sorption)的方式，測定脞基纖維素對二價鐵與三價鐵離子之吸附效果。吸附鐵離子的脞基纖維素具有防銹的潛在資源化用途[37]。

參、實驗步驟

3.1 實驗材料與藥品

本實驗所用之微結晶纖維素為 Avocado Research Chemicals 之產品。過碘酸鈉(NaIO_4)，氫氧化脞胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)，氫氧化鈉，五個結晶水之硫酸銅，紅紫尿酸銨(murexide)，卡瑪琪(calmagite)，碳酸鈉，碘化鉀，碳酸氫鈉，二個結晶水之檸檬酸鈉($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，磷酸二氫鉀，硫酸，葡萄糖(Dextrose)，六個結晶水硫酸銨亞鐵($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，兩個結晶水之乙烯二胺四乙酸二鈉鹽(簡稱 EDTA 二鈉鹽)，澱粉，五個結晶水之硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，九個結晶水之硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，均為市售分析級藥品，購自 Merck，PRS Panreac 及 Shimakyu's Pure Chemicals 等。本研究實驗

用水(包括水溶液配置與器皿潤洗)為比電阻 18.2 $M\Omega \cdot cm$ 之去離子水(YoungLin Ultra370 及 Millipore TK-10 Q+製造)。

3.2 微結晶纖維素之表面改質實驗

於室溫下、暗室內，取 4.0 克之微結晶纖維素浸置於含 1.3 倍微結晶纖維素質量之過碘酸鈉(5.2 克)之水溶液 200 mL(過碘酸根濃度 0.122 M)，進行氧化反應二天，並測其反應前後 pH 值變化。將雙醛基纖維素之水溶液利用過濾將固液分離，續以去離子水多次清洗雙醛基纖維素固體並真空烘乾(Dengyng DOV40)，乾燥後於大氣下研磨及秤重(Precisa 125A 天平)。將烘乾之雙醛基纖維素浸置於含 1.2 克氫氯化脛胺(濃度 0.173 M)、pH 值約 6.0 的磷酸二氫鉀緩衝水溶液 100mL 中。靜置一天後，將含產物脛基纖維素之水溶液利用過濾將固液分離，以去離子水多次清洗脛基纖維素固體並真空乾燥，乾燥後於大氣下研磨及秤重。對 2.0 克之微結晶纖維素重複前述實驗步驟，過碘酸鈉濃度與氫氯化脛胺濃度不變。水溶液 pH 值之測定係使用 pH 計(TOA 及 Istek)或 pH 試紙。

3.3 雙醛基纖維素之醛基含量測定

於室溫下、暗室內，將經過碘酸根氧化所得之雙醛基纖維素約 1.0 克，浸置於體積至少 250 毫升之 Benedict 水溶液中，反應時間至少十四天以上。將反應後之 Benedict 水溶液利用過濾將固液分離並多次清洗殘留固體物(含氧化亞銅與未反應之纖維素)。殘留之固體物置予以真空烘箱中，於室溫下烘乾。將烘乾的含氧化亞銅的殘留固體物，置於 1N 硫酸水溶液 150 mL 中，加入 10.7 克過硫酸鈉，並加熱至 70°C、加熱時間至少 12 小時以上，直至紅色氧化亞銅固體消失(即氧化亞銅被氧化為二價銅離子)而水溶液呈淡藍色。取前述含二價銅離子水溶液 10 mL，加入 pH 值為 4.5 之醋酸-醋酸鈉緩衝水溶液至少 20 mL、指示劑紅紫尿酸銨水溶液 2 mL，續以 0.01 M 之 EDTA 二鈉鹽水溶液滴定；終點抵達時，指示劑顏色由黃色轉變酒紅色。Benedict 水溶液之配製方式如下：將含 3.46 g 五個結晶水硫酸銅之 20 mL 水溶液，徐徐加入攪拌中之 80 mL 含 10.0 g 碳酸鈉與 17.3 g 檸檬酸鈉水溶液[14,21]。

3.4 脛基纖維素之脛基含量測定

將 0.3 克脛基纖維素浸置於 5 N 硫酸水溶液 30 mL 中，再加入含 8.1 克過硫酸鉀之水溶液 100 mL，加熱至 45°C 以上，加熱時間至少 24 小時以上。然後分別取該水溶液 3 與 2.5 毫升，以去離子水稀釋至 100 mL(稀釋倍數分別為 33.33 及 40 倍)。以離子層析儀(Dionex 100 及 TOA IA300)配合內標準法及外標準法分別定量稀釋水溶液之硝酸根離子濃度。內標準法係於待測稀釋水溶液(稀釋倍數為 40 倍)添加已知量氯離子，由硝酸根離子與氯離子之面積比例關係定量稀釋水溶液中硝酸根離子濃度。使用的離子層析儀為 Dionex 100，層析管柱型號為 AS-12A，以碳酸鈉與碳酸氫鈉鹼性緩衝水溶液為流洗液，流洗液流速範圍介於 1.0~1.3 mL/min。外標準法係由已知濃度之硝酸根離子標準液的面積，定量稀釋水溶液(稀釋倍數為 33.33 倍)中之硝酸根離子濃度，使用的陰離子層析儀為 TOA IA-300，層析管柱型號為 PCI-205，以碳酸鈉與碳酸氫鈉鹼性緩衝水溶液為流洗液，流洗液流速為 1.2 mL/min。上述硝酸根離子的偵測均利用電導度計配合陰離子抑制器(suppressor)。

3.5 脛基纖維素對鐵離子的平衡吸附

將約 0.30 g 的脛基纖維素置入不同濃度之二價及三價鐵離子之水溶液 100 mL 中進行吸附。放置一天使二價及三價鐵離子與脛基纖維素達成吸附平衡。取水溶液之上層液，進行濃度分析。三價鐵離子儲備水溶液係溶解 1.63 克硝酸鐵於 1N 硫酸 30mL 中，再加去離子水至 200 mL。該儲備水溶液之三價鐵離子濃度標定係先於儲備水溶液加入過量碘化鉀固體，續以 0.0025N 硫代硫酸鈉水溶液滴定並以澱粉水溶液作為終點判定指示劑，標定所得該儲備水溶液之濃度為 1150 mg/L，此標定法亦運用於測定經脛基纖維素吸附前後三價鐵離子水溶液濃度 [23,24,32]。二價鐵離子儲備水溶液之配置係溶解 0.53 克硫酸銨亞鐵固體於 1N 硫酸 20 mL 中，再加水至 200 mL，水溶液之二價鐵離子濃度為 1802 mg/L。二價鐵離子水溶液濃度測定係利用 EDTA 二鈉鹽水溶液螯合滴定法，並以卡瑪琪水溶液作為終點判定之指示劑[23,24]。

肆、結果與討論

4.1. 微結晶纖維素之表面改質反應

表一羅列表面改質實驗的反應物微結晶纖維素質量與兩個反應步驟所得產物雙醛基纖維素與脲基纖維素的質量。席夫置換反應係以過碘酸根氧化反應所得產物雙醛基纖維素為反應物，其質量即為過碘酸根氧化反應所得雙醛基纖維素產量，如表一之第二行所示。由於微結晶纖維素、雙醛基纖維素與脲基纖維素具有吸附空氣中之水份之特性，本研究均利用真空烘箱，於室溫下長時間抽真空，去除水分；並於曝露於大氣後，立即以微量天平稱重。以反應物微結晶纖維素為例，真空除濕的去水量約佔未經真空除濕微結晶纖維素之重量的4-5%，吸濕造成質量的差異並不明顯，此數值與文獻值[38]所得相近。表一數據顯示，兩步反應之產物質量均明顯少於前一步反應之反應物質量[39]；相同反應條件，不同批次所得產物質量亦呈現一定差異(最大差異百分比約15%)。造成之質量減少與差異的原因包括改質反應所伴隨的次反應(side reactions)，使部分纖維素轉變成水溶性纖維素(副產物)而溶解於水溶液中(將於第4.2節詳述)、過濾研磨與秤重過程損失部分產物以及產物吸濕造成的影響。

表一：微結晶纖維素表面改質的反應物用量與產物質量

微結晶纖維素用量 (g)	雙醛基纖維素產量 (g)	脲基纖維素產量 (g)
4.00	3.10	2.78
4.00	3.40	2.30
4.00	3.60	2.80
4.00	3.10	2.30
2.00	1.48	1.38

除了表一所示之質量損失現象，微結晶纖維素經過碘酸根水溶液氧化兩天後，水溶液呈酸性(pH

值約 3.4)；以過濾將固液分離後，含水份的雙醛基纖維素固體經真空乾燥，易形成堅硬之白色略具透明之顆粒固體，此現象亦見於文獻[40]。此形成堅硬之白色顆粒固體現象可能肇因於複合結構(composite structure)之形成。微結晶纖維素之主要成分為規則有序之結晶纖維素，但含有少量非定形纖維素(amorphous cellulose)與半纖維素(hemi-cellulose)[38,40,41]。與過碘酸根反應及固液分離後，以真空乾燥除濕；當水分脫離時，過濾殘存的副產物水溶性纖維素以及非定形纖維素、半纖維素，將部分雙醛基纖維素包圍束縛，形成緊密之複合結構；類似於木材之結晶纖維素所組成之微纖維(elementary fibrils)被非定形纖維素、半纖維素及木質素(ligin)所纏繞束縛[42]。為防止雙醛基纖維素於真空乾燥過程中形成塊狀而將部分產生之醛基包裹其中，以提高分析醛基含量之正確性及增加後續席夫置換反應之脲基產量，本研究之作法於雙醛基纖維素於真空乾燥過程中，仍具微濕時，取出適時地加以研磨、降低粒徑，再續以真空乾燥。

4.2. 雙醛基纖維素之醛基含量

將雙醛基纖維素固體浸置 Benedict 水溶液中，漸有黃色氧化亞銅固體沉澱產生，部分黃色氧化亞銅固體並析出於微結晶纖維素表面。經過二至三日氧化亞銅沉澱顏色轉呈為紅色[21]；水溶液顏色則漸由深靛藍色轉為淡綠而最終成為綠色，此係部分氧化亞銅微粒累積懸浮於溶液所致。反應時間於室溫下持續進行至少十四天以上，以過濾將固液分離並於室溫下真空乾燥殘留紅色固體物(包括紅色氧化亞銅與殘餘之纖維素)。續以加熱之酸性過硫酸鹽水溶液氧化殘留紅色固體物，反應後之水溶液呈淡藍色。以 EDTA 二鈉鹽水溶液定量該水溶液之二價銅離子濃度，由測得二價銅離子濃度計算雙醛基纖維素之醛基含量與醛基產率，所得結果羅列於表二。由表二之醛基產率，可發現不同批次，在相同反應條件所得雙醛基纖維素，經 Benedict 水溶液分析所得之醛基產率相近。本研所得醛基產率低於文獻值[19,43,44]，為確認 Benedict 水溶液分析醛基含量的準確性，本研究以葡萄糖(Dextrose)為標準物[25]，於室溫下測定葡萄糖的醛基含量。實驗所得

之氧化亞銅質量與換算所得之實驗醛基含量，如表三所示。比較表三之實驗醛基含量與理論醛基含量，兩者差異百分比小於 15%，代表於室溫下，Benedict 水溶液測定法具定量準確度與選擇性。

本研究使用的過碘酸鈉質量為微結晶纖維素質量的 1.3 倍(濃度則維持在 0.1215 M)，此倍數為化學計量比值(stoichiometric ratio)，又被稱為理論值[15]；即該過碘酸鈉質量可將微結晶纖維素所含雙羥基全部氧化成為兩個醛基。對於每克微結晶纖維素而言，依化學計量之關係式，應可得的醛基量為 1.23×10^2 mol/g，此數值又稱為理論全部轉化值。但本研究實驗所得每克雙醛基纖維素之醛基含量平均

莫耳數為 2.49×10^3 mol/g；約為理論全部轉化值 (1.23×10^2 mol/g) 的百分之二十。造成此低醛基產率的原因包括微結晶纖維素的方向特性以及水溶液中氧化劑與微結晶纖維素產生次反應。微結晶纖維素之主要成份為結晶纖維素以及少量的非定形纖維素與殘餘的半纖維素，因此微結晶纖維素可視為高度結晶性固體，具有方向性[6,7,16]。此方向特性使水分子與過碘酸根離子不易擴散進入結晶纖維素內部，但僅易於擴散進入少量之非定形纖維素區域，因而 Malapradian 反應僅易發生於結晶纖維素表面及非定形纖維素區域，因此所得之醛基產率較低 [16,39,42,45,46]。

表二 以 Benedict 水溶液測定雙醛基纖維素之醛基含量

微結晶纖維素用量 (g)	雙醛基纖維素產量 (g)	用於 Benedict 水溶液之雙醛基纖維素質量(g)	雙醛基纖維素之醛基含量(mol)	每克雙醛基纖維素之醛基含量(mol/g)	醛基產率 ¹ (%)
2.00	1.32	1.32	3.83×10^{-3}	2.90×10^{-3}	23.6
4.00	2.96	1.00	2.25×10^{-3}	2.25×10^{-3}	18.3
4.00	3.78	1.04	2.22×10^{-3}	2.10×10^{-3}	18.1
平均	—	—	—	2.46×10^{-3}	20.0

¹每克微結晶纖維素全部轉化為雙醛基纖維素(即設產率為 100%)所產生醛基量為 1.23×10^2 莫耳

表三 葡萄糖經 Benedict 水溶液氧化之醛基含量

葡萄糖重量 (g)	Benedict 水溶液體積 (mL)	氧化亞銅產量 (g)	實驗醛基含量(mol)	理論醛基含量(mol)
0.27	55	0.26	1.44×10^{-3}	1.50×10^{-3}
0.28	55	0.25	1.75×10^{-3}	1.56×10^{-3}
0.40	80	0.36	2.52×10^{-3}	2.20×10^{-3}
0.56	110	0.49	3.43×10^{-3}	3.10×10^{-3}

另一項造成醛基產率甚低之原因是微結晶纖維素及產物雙醛基纖維素，在酸性催化下與氧化劑過碘酸根，溶氧及因反應產生之氧化劑(如碘酸根)，發生次反應。這些次反應主要包括(1)前述氧化劑將由 Malapradian 反應產生的醛基氧化成為羧酸基，而增加纖維素鏈在水中的溶解度[16]；(2)前述氧化劑亦可斷裂纖維素鏈[16,39,47]，縮短的纖維素鏈對水之溶解度較高；(3)一級羥基先被氧化成為醛基，並續而被氧化成為親水性之羧酸基。由於這些次反應使得纖維素鏈易於脫離微結晶纖維素固體表面，溶解於水溶液中。以 5.2 克過碘酸根氧化 4.0 克微結晶纖維素為例，將反應時間延長至七日，漸有橘色斑點出現於微結晶纖維素表面且漸漸擴大，水溶液顏色亦呈現淡橘色[43]，而部分微結晶纖維素亦由反應瓶底轉而成為懸浮固體，並有微量氣體產生。過濾固液分離後，續以過量氯化鈉固體加入水溶液，降低水溶性纖維素之溶解度。經過過濾與真空乾燥，所得水溶性纖維素白色固體 0.32 克。這些水溶性纖維素易於過濾處理時流失，造成產物雙醛基纖維素固體質量減少，如表一所示。過濾後殘留的水溶性纖維素於真空乾燥除濕的過程中，易與部分雙醛基纖維素產生緊密之複合結構，形成堅硬之白色略具透明之顆粒固體，如前節所述。相較於 Malapradian 反應，上述次反應的反應速率較慢[48]；因此使用過碘酸根與微結晶纖維素產生雙醛基纖維素，反應時間需足夠長以降低方向性的影響，但反應時間亦不可過長，以避免這些次反應的發生。

部分文獻[39,49,50,51,52]指出，在室溫下利用紅外光吸收光譜法與核磁共振光譜法所得雙醛基纖維素的醛基吸收峰較弱或不明顯，因此建議雙醛基纖維素的醛基含量低並建議造成醛基含量低之部分原因係 Malapradian 反應所產生之醛基會與醣重複單元之一級羥基產生反應，生成五個原子環狀結構之半縮醛(hemiacetal)[49]。然而利用鍵能與官能基加成法(the bond and group additivity method)[53]估計此環狀半縮醛結構之標準生成熱(heat of formation)較未反應的醛基與一級醇基結構之標準生成熱高約 43 kcal/mol。在室溫的反應條件下，43 kcal/mol 的能量障壁使得反應產生環狀半縮醛結構

之機率極小。另亦有文獻[54]報告，比較雙醛基纖維素經鹽酸水溶液酸解前與酸解後的紅外光吸收光譜圖，在環狀半縮醛具有的吸收峰波長之吸光度值極相近；亦即雙醛基纖維素應不含環狀半縮醛結構。因此醛基會與醣重複單元之一級羥基產生環狀半縮醛反應的可能性極微，亦不是造成醛基產率低的原因。

4.3. 脞基纖維素之脞基含量

雙醛基纖維素與氫氯化脞胺反應產生之脞基纖維素為白色略帶淡黃色固體，利用過濾將固液分離後，真空乾燥處理脞基纖維素。將乾燥後的脞基纖維素約 0.30 克置於過硫酸鉀酸性水溶液中氧化，續利用離子層析儀，以內標準法及外標準法分別測定水溶液中硝酸根離子濃度。表四羅列測得之硝酸根離子濃度與脞基含量，每克脞基纖維素之平均脞基含量為 1.26×10^{-3} 莫耳。與表二之每克雙醛基纖維素平均醛基含量 2.49×10^{-3} 莫耳比較，席夫置換反應將醛基置換為脞基之轉化率為 50.6%；與脞基化聚苯乙烯(ploystyrene)衍生物之轉化率 52%相近[55]，但低於其他文獻值[19,56]。

表四 脞基纖維素經硫酸鹽氧化與離子層析法測得之脞基含量

脞基纖維素用量 (g)	氧化後水溶液硝酸根離子量 (mol)		每克脞基纖維素之脞基含量 (mol/g)
	外標準法	內標準法	
0.30	3.42×10^{-4}	3.39×10^{-4}	1.14×10^{-3}
0.30	2.80×10^{-4}	6.68×10^{-4}	1.58×10^{-3}
0.30	3.98×10^{-4}	-	1.33×10^{-3}
0.25	1.86×10^{-4}	3.13×10^{-4}	9.98×10^{-4}
平均	-	-	1.26×10^{-3}

本研所得脞基轉化率較低，可能肇因於在現有的反應水溶液條件下，席夫替換反應主要發生於

雙醛基纖維素表面之醛基，而部分醛基於過濾清洗與真空乾燥過程中，包裹於雙醛基纖維素內部，氫氯化脛胺不易與這些被包裹的醛基反應。此外，比較表一之雙醛基纖維素與脛基纖維素質量差異，部分脛基纖維素因水解反應增加親水性官能基(如羧酸基)而溶解於水溶液中，並於過濾處理時流失，因而所得脛基含量較低。

4.4 鐵離子平衡吸附

將表一表面改質所得脛基纖維素，於室溫下置於不同濃度的二價鐵或三價鐵離子水溶液中，經過 24 小時達成吸附平衡，取上層部份之水溶液，分析殘留之鐵離子濃度。表五與表六羅列脛基化微結晶纖維素於水溶液中，對不同濃度之二價鐵或三價鐵離子達成吸附平衡後的吸附百分比 $P_a(\%)$ 、每克脛基纖維素對鐵離子的吸附量 W_m (mg/g)與每克脛基纖維素對鐵離子的吸附莫耳數 W_{mol} (mol/g)。 P_a 、 W_m 及 W_{mol} 之計算公式如下所示[14,29]:

$$P_a = \{1 - ([Fe^{n+}]_a/[Fe^{n+}]_o)\} \times 100 \%$$

$$W_m = P_a \times [Fe^{n+}]_o \times V/W$$

$$W_{mol} = W_m/M_{Fe}$$

上述三個計算公式的各項符號代表意義解釋如下： Fe^{n+} 代表鐵離子而 n 表示價數(二價或三價)； $[Fe^{n+}]_a$: 被脛基纖維素吸附後 Fe^{n+} 水溶液濃度(mg/L)； $[Fe^{n+}]_o$: 未經吸附之 Fe^{n+} 水溶液濃度(mg/L)； W : 脛基纖維素質量(g)； V : 鐵離子(Fe^{n+})水溶液體積(100 mL)； M_{Fe} : 鐵元素原子量(55.9 g/mol)。表七與表八比較本研究所得與以脛基吸附三價與二價鐵離子的文獻數據。本研究所得之三價鐵離子吸附量與部分文獻值[55,58]接近。比較二價鐵離子吸附量，本研究所得與文獻[55]所得重疊，但高於其他文獻值。本研究之吸附實驗所用的脛基纖維素(質量約 0.3 克)之體積為 0.2 cm^3 (纖維素密度為 1.5 g/cm^3)，若將水溶液中鐵離子完全吸附(例如濃度低於 75 mg/L)，則處理的體積由原來 100 cm^3 的水溶液減少變為約 0.2 cm^3 的固體脛基纖維素，即濃縮倍數達 500 倍，因此利用固體吸附水溶液中重金屬離子，有助於廢棄物減量與淨化水質[14]。

表五與表六之鐵離子水溶液的 pH 值均小於 2.6，在此酸性條件下，脛基纖維素的脛基或有機羧酸基不易產生氫離子交換反應而吸附二價與三價

鐵離子。因此表五與表六之二價鐵離子及三價鐵離子吸附，主要係經由鐵離子與脛基產生錯合鍵結反應之機制。另由表五與表六之每克脛基纖維素對較高濃度(大於 180 mg/L)的二價與三價鐵離子之吸附莫耳數 W_{mol} ，與表四所列每克脛基纖維素之平均脛基含量(平均值 $1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$)，可推論脛基與二價鐵離子及脛基與三價鐵離子之錯合鍵結比例均為 1:1；即一個脛基錯合鍵結一個鐵離子(二價或三價)。此鍵結比例亦見於脛基有機化合物：在相同酸性條件下，現有文獻指出溶液態的脛基有機化合物與二價及三價鐵離子的錯合鍵結比例均為 1:1[27,61,62]。亦即改質反應包括開環並氧化的 Malapradian 反應與席夫置換反應，使微結晶纖維素固體表面增加脛基並提高脛基之空間自由度，因此脛基纖維素對鐵離子錯合鍵結比例，與溶液態的脛基配位化合物對鐵離子錯合鍵結比例相同。

伍、結論

微結晶纖維素經過碘酸根氧化與席夫置換兩個化學反應步驟，將微結晶纖維素表面結構之雙羥基轉換成為脛基，用以吸附水溶液中的鐵離子。表面改質兩個反應造成微結晶纖維素官能基之含量變化並經化學定量分析，對於以過碘酸根氧化反應所得之雙醛基纖維素，本研究利用 $Dgpgf \text{ lev}$ 水溶液測得醛基產率僅約百分之二十，造成此低醛基產率的主要因為微結晶纖維素的方向特性以及水溶液中氧化劑與微結晶纖維素產生次反應。對於以席夫置換反應所得之脛基纖維素，本研究以酸性過硫酸鹽水溶液氧化脛基纖維素並續以離子層析儀測定水溶液中硝酸根離子濃度；測得脛基纖維素單位質量之脛基含量為 $3.048 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ；席夫置換反應將醛基置換為脛基之轉化率約為百分之五十。在室溫與水溶液 pH 值約 4 的條件下，利用脛基纖維素以平衡吸附方式，吸附不同濃度的二價與三價鐵離子。吸附實驗結果顯示，含脛基之微結晶纖維素對二價與三價鐵離子之吸附，主要經由以一個脛基錯合鍵結一個鐵離子的結構。

表五 脞基纖維素對三價鐵離子之吸附

濃度 [Fe ³⁺] ₀ (mg/L)	水溶液 pH 值	脞基纖維素用量 W(g)	吸附百分比 Pa(%)	吸附量 Wm(mg/g)	吸附莫耳數 Wmol(mol/g)
60	1.8	0.30	96.2	19.2	3.43×10 ⁻⁴
		0.30	93.3	18.7	3.35×10 ⁻⁴
		0.30	92.5	18.5	3.31×10 ⁻⁴
110	1.5	0.30	90.3	33.1	5.92×10 ⁻⁴
		0.30	89.0	32.6	5.83×10 ⁻⁴
160	1.3	0.30	60.2	32.1	5.74×10 ⁻⁴
		0.30	59.9	32.0	5.72×10 ⁻⁴
		0.30	63.1	33.7	6.02×10 ⁻⁴
207	1.2	0.30	87.2	60.2	1.07×10 ⁻³
		0.30	65.6	45.3	8.10×10 ⁻⁴

表六 脞基纖維素對二價鐵離子之吸附

濃度 [Fe ²⁺] ₀ (mg/L)	水溶液 pH 值	脞基纖維素用量 W(g)	吸附百分比 Pa(%)	吸附量 Wm(mg/g)	吸附莫耳數 Wmol(mol/g)
75	1.9	0.35	90	19.3	3.45×10 ⁻⁴
	2.1	0.30	85	21.3	3.81×10 ⁻⁴
150	1.7	0.39	94	36.2	6.48×10 ⁻⁴
		0.35	81	34.7	6.21×10 ⁻⁴
180	1.8	0.30	62	37.2	6.65×10 ⁻⁴
210	2.6	0.30	91	63.7	1.14×10 ⁻³
		0.30	91	63.7	1.14×10 ⁻³
230	1.6	0.35	63	41.4	7.40×10 ⁻⁴

表七 含脞基之改質材料對三價鐵離子之吸附量

濃度 [Fe ³⁺] ₀ (mg/L)	水溶液 pH 值	水溶液 體積 (mL)	改質之材料名稱	材料用量 (g)	吸附量或 吸附莫耳數	參考 文獻
60~207	1.2-1.8	100	微結晶纖維素 (microcrystalline cellulose)	0.30	18.7~60.2 mg/g	本研 究
560	2.2		聚氯甲基苯乙烯 (chloromethylated polystyrene)	每公升溶液 使用 4.0 g	72.7 mg/g	[55]
560	2.0		聚并咪唑 (polybenzimidazol)	每公升溶液 使用 10~50 g	153 mg/g 187 mg/g	[57]
0.01 mol/L	1.5-3.0	10	苯乙烯與二乙烯苯共聚物 poly(styrene-co-divinylbenzene)	0.10	1.80×10 ⁻⁴ mol/g	[58]

表八"含肟基之改質材料對二價鐵離子之吸附量"

濃度"]Hg ⁴⁺ _" *o i Nt"	水溶液 rJ 值"	水溶液 體積" *o Nt"	改質之材料名稱"	材料用量" *i +"	吸附量"	參考 文獻"
97/452"	308/408"	322"	微結晶纖維素" *o letqet {ucnkp g'egmwqug+"	2052¢2057"	3; 0¢850" o i li "	本研 究"
207" o qnN"	"	32"	澱粉" *Uctej +"	402"	7047"o i li "]7; _"
782"	409"	"	聚氯甲基苯乙烯" *ej nqtqo gj {rcvgf'r qn{ uv{tgp g+"	每公升溶液 使用 602"i "	4305"o i li "]77; _"
32" "	802"	42"	柳酸肟與甲醛共聚物" r qn{ *ucnke {rcrf qzko g/eq/hqto cuf gj {f g+"	2032" "	20 8"o i li "]82; _"

陸、參考文獻"

[1]Á 張錦松、黃政賢主編，環境工程概論，新北市:高立圖書公司，2011。

[4]Á Dkpg."L0"Ncpg."I 0'E0"cpf "Qdgtj qn gt."O 0'T0" ðTgo qxcn' qh' O gvcn' htqo " Rtqegu" Utgco u¢ O gj qf qmji lgu" cpf " Crr rlecvkpu.ö" kp" *Organometallics in Process Chemistry*."Nctugp." T0" Gfu0" rr0' 485/4: 5." Urtkpi gt." Dgtrkp/J glf gndgti ."42260

[3]Á (1)王姮娟、蔡士昌，「重金屬廢水處理技術(上)」，台灣環保產業雙月刊，第二十六期，第16-18 頁，2004。(2)王姮娟、蔡士昌，「重金屬廢水處理技術(下)」，台灣環保產業雙月刊，第二十七期，第17-19 頁，2004。

[6]Á I krdgtv." T0' F0" Gfu0" Egmwqule" Rqn{o gtu." Drgpf u" cpf " Ego rqukgu." J cpugt" Rwdrikj gt." O wplej ."3; ; 60

[7]Á Dknergu."P 0'O 0'cpf "Ugi cn"N0"Gfu0"Egmwqug" cpf "Egmwqug"F gtxcvkxgu."Rctv'X."Y kg{."P gy" [qtm"3; 930'

[8]Á Dcvkuc."Q0'C0"ðJ {ftqn{uku"cpf "Et{ucnkl cvkqp" qh' Egmwqug.ö" Kpf wutkcn' (" Gpi kpggtkpi " Ej go kwt{." Xqno g" 64." Pq0' 5." rr0' 724/729." 3; 720

[9]Á Dcvkuc." Q0' C0' cpf" Uo kj." R0' C0" ðO letqet {ucnkp g" Egmwqug.ö" Kpf wutkcn' (" Gpi kpggtkpi "Ej go kwt{."Xqno g"76."P q0'; ."rr 0' 42/4; ."3; 840'

]: Á K guqp." C0' R0' cpf" J wo rj tg{u." Y0" ðO letqet {ucnkp g" Egmwqug.ö" kp" Vj lengkpi " cpf "I gnkpi "Ci gpv"htq"Hqqf ."4pf "gf 0"K guqp." C0'R0"Gfu0"rr 0'3: 2/3; . ."Drcenk"Cecf go ke"(" Rtgguakpcn"Nqpf qp."3; ; 9"

[9]Á 張鎮南、曾四恭、鄭幸雄、趙家珍、謝永旭、Zimpro, Inc.，高級廢水處理技術，第3 章，台中市:滄海書局，1995。

[32]Á Ucj pk" U0' M0' cpf " Tggf klm" L0" ðEqqt f kpcvkqp" Ej go kwt{ " qh' Ej grcvkpi " Tgukpu" cpf " Kp" Gzej cpi gtu.ð'Eqqt f kpcvkqp'Ej go kwt{ "Tgxkgy u." Xqno g'7; ."rr 0'3/35; ."3; ; 60"

[33]Á Tkej kg."U0O 0E0'Dcej cu."N0I 0'Qnkp."W0'Uknf ct." U0M0'Dj cwcej ct{ {c."F 0"ðUwt hreg'O qf klecvkqp" qh' Urtdec/" cpf "Egmwqug/Dcugf "O letqhkwt cvkqp" O go dtcpgu" y kj " Hwpevkpcn' Rqn{co kpg" Cef" htq"J gcx{ "O gvcn'Uqtr vkqp.ö"Ncpi o vkt."Xqno g" 37."P q03; ."r r08568/8579."3; ; 0

[34]Á J qfi nkp."L0'J 0"Ej grcvg/Hqto kpi "Rqn{o gtu."kp" Gpe{enr gf ke" qh' Rqn{o gt" Uekpeg" cpf " Vgej pqmji {."4pf "gf 0"Xqno g"5."rr 0'585/5: 3." Y kg{."P gy" [qtm"3; ; 70'

[35]Á Q0E qppgm" F0' Y0" Dktnkpuj cy ." E0" cpf " Q0F y {gt." W0' H0" ðJ gcx{ " O gvcn' Cf uqtdgpv" Rtgr ctgf "htqo "vj g'O qf klecvkqp"qh'Egmwqug.¢C" Tgxkgy .ö"Dkqt guqwtæg"Vgej pqmji {."Xqno g"; ; ."

- No. 15, pp. 6709-6724, 2008.
- [14] 余慶仁,「表面改質之醋酸纖維素微孔濾膜吸附廢水中之二價銅離子」,技術學刊,第二十五卷,第四期,第 269-276 頁,2010。
- [15] Maekawa E. and Koshijima, T., "Properties of 2,3-Dicarboxyl Cellulose Combined with Various Metallic Ions," *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 29, No. 7, pp. 2289-2297, 1984.
- [16] Painter, T. J., "Control of Depolymerization during the Preparation of Reduced Dialdehyde Cellulose," *Carbohydrate Research*, Vol. 179, pp. 259-268, 1988.
- [17] Rahn K. and Heinze, Th., "New Cellulosic Polymers by Subsequent Modification of 2,3-Dialdehyde Cellulose," *Cellulose Chemistry and Technology*, Volume 32, pp. 173-183, 1998.
- [18] Maekawa E. and Koshijima, T., "Preparation and Structural Consideration of Nitrogen-containing Derivatives Obtained from Dialdehyde Celluloses," *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 42, No. 1, pp. 169-178, 1991.
- [19] Kim, U.-J. and Kuga, S., "Thermal Decomposition of Dialdehyde Cellulose and Its Nitrogen-Containing Derivatives," *Thermochimica Acta*, Volume 369, No. 1-2, pp. 79-85, 2001.
- [20] Calvini, P., Conio, G., Princi, E., Vicini, S., and Pedemonte, E. "Viscometric Determination of Dialdehyde Content in Periodate Oxycellulose Part II. Topochemistry of Oxidation," *Cellulose*, Volume 13, No. 5, pp. 571-579, 2006.
- [21] Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y., and Morrill, T. C., *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 6th ed., p.172, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [22] Chen, Q., Klemm, N., Duncan, G., and Jeng, I., "Sensitive Benedict Test," *Analyst*, Volume 115, No.1, pp. 109-110, 1990.
- [23] Kolthoff, I. M., Sandall, E. B., Meehan, E. J., and Bruckenstein, S., *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed., Macmillian, London, 1969.
- [24] Skoog, D. A. and West, D. M., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 4th ed., Saunder College, Philadelphia, PA, USA, 1982.
- [25] Martin, A. R., Smith, L., Whistler, R.L., and Harris, M., "Estimation of Aldehyde Groups in Hydrocellulose from Cotton," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Volume 27, No. 5, pp. 449-457, 1941.
- [26] 劉興鑑、孫逸民、陳玉舜、趙敏勳和謝明學,儀器分析,新北市:全威圖書公司,2007。
- [27] Singh, R. B., Garg, B. S., and Singh, R. P., "Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review," *Talanta*, Volume 26, No. 6, pp. 425-444, 1979.
- [28] Hogfeldt, E. and Martell, A. E., *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Supplement No. 1, the Chemical Society, London, 1971.
- [29] 黃冠雄、黃俊嘉、郭原宏、梅王昱廷、林佑儒、余慶仁,「利用表面結構脲基化之混酯纖維素微孔濾膜吸附廢水中之二價銅離子」,中華民國環境工程學會 2011 廢水處理技術研討會,國立成功大學,臺南市,2011。
- [30] Alexandratos, S. D. and Crick, D. W., "Polymer-Supported Reagents: Application to Separation Science," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 35, No. 3, pp. 635-644, 1996.
- [31] Dojlido, J. and Best, G. A., *Chemistry of Water and Water Pollution*, pp. 195-199, Ellis Horwood Limited, London, 1993.
- [32] Lingane, J. J., *Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements*, pp. 56-59, Reinhold Publishing, New York, 1966.

"

[55] ÁRcpny . "L0'H'cpf "O qti cp "L0'L0" ðMkpgvku" hqt" vj g" Cs wvle" Gpxktqpo gpv.ö" Gpxktqo gpvcl' Uekpeg"cpf "Vgej pqmi { ."Xqno g"37."P q032."r r" 3377/3386."Qevdgt "3; : 30"

[34] Á沈沛銓, 「鋼鐵工廠之水污染及其處理」, 工業污染防治季刊, 第 6 期, 第 125-130 頁, 1983。

[35] Á經濟部工業局, 工業污染防治案例彙編, 第 67-71 頁, 台北:中技社, 1996。

[36] Á吳俊毅、梁蜀昀、陳偉聖、蔡敏行, 「廢酸洗液鐵氧磁體資材化處理與實廠化可行性評估之研究」, 工業污染防治季刊, 第 98 期, 第 31-45 頁, 2006。

[59] ÁMqpi f gg." C0' cpf " Dgej vqr f." V0" ðVj g" Ego r r g z c v k p " qh' Hg * k k / k p u " k p " E g m w a u g " H d t g u < c " H w p f c o g p v c n ' R t q r g t v f . ö " E c t d q j { f t c v g " R q n { o g t u . " X q n o g " 7 8 . " P q 0 3 . " r r 0 6 9 6 7 5 . " 4 2 2 6 0 "

[5]: ÁCtf k | q p g . " U 0 " F k j i w c t f k " H 0 " U 0 " O w u l k p k " V 0 " O w u l k p k " R 0 " T 0 " T q p f k p k p k " U 0 " X g t e g n k " D 0 " c p f " X g t v x c . " C 0 " ð O k e t q e t { u c n k p g " E g m w a u g " R q y f g t u < U t w e w t g . " U w t f c e g " H g c w t g " c p f " Y c v g t " U q t r v k p " E c r c d k k v f . ö " E g m w a u g . " X q n o g " 8 . " P q 0 3 . " r r 0 7 9 / 8 ; . 3 ; ; ; 0 "

[5]: ÁRtlpek "G0"Xlelpek"U0"Rgf go qvg."G0"Rtlqkvwk"P0" Ecr kcpk "F0"Ugi tg."C0N0"FOQtcl kq."N0"i gpvkg." I 0"Rqrctq."E0"cpf "O ctwuegnk"G0"ðRj { ulecl' cpf " Ej go kecl' Ej ctcevtk v k p " qh' E g m w a u g " Dcugf " V g z v k g u " O q f k k g f " d { " R g t k q f c v g " Q z k f c v k p . ö " O c e t q o q r g e w r t " U { o r q u k . " X q n o g " 4 3 : . " P q 0 3 . " r r 0 5 6 5 / 5 7 4 . " 4 2 2 6 0 "

[62] ÁXlelpek"U0"Rtlpek"G0"Nveklpq."I 0"Htcepeguej k" G0"Rgf go qpv."G0"Qrf cm"F0"Mccl o ctgm"J 0" cpf " Ukqpnqy umc ." C 0 " ð V j g t o c n ' C p c n { u k i " c p f " E j c t c e v g t k u c v k p " qh' E g m w a u g " Q z k f k g f " y k j " U q f k w o " O g y c r g t k q f c v g . ö " V j g t o q e j k o k e c " C e v . " X q n o g " 6 3 : . " P q 0 3 . " r r 0 3 4 5 / 3 5 2 . " k o g " 4 2 2 6 0 "

[63] ÁCvcmc."T0"J 0"ðEgmwauug.ö"kp"Ectdqj { f t c v g u " c p f " V j g k " F g t k x c v k g u " k p e n f k p i " V c p p k p u . " E g m w a u g . " c p f " T g r v g f " N k i p k p i u . " R l p v q . " D 0 " O 0 " G f u 0 " r r 0 7 4 ; 6 7 ; . . " G n u g x k g t " U e k p e g . " N q p f q p . " 3 ; ; ; 0 "

[64] Áf c " E r c t m " L 0 " R w r " V g e j p q m i { " c p f " V t g c v o g p v " h q t " R e r g t . " 4 p f " g f 0 " O 0 ' H g g o c p " R w d r k e c v k p u . " U c p " H t c p e k u e q . " 3 ; : 7 0 "

[65] ÁXcto c."C0'L0'cpf "O 0'R0'Mwmetpk"ðQzfk cvkqp"qh' Egmwauug" w p f g t " E q p v t q n g f " E q p f k k q p u . ö " R q n { o g t " F g i t c f c v q p " c p f " U c d k k v f . " X q n o g " 9 9 . " P q 0 3 . " r r 0 4 7 / 4 9 . " 4 2 2 4 0 "

[44] Á石磊、甄文娟、單志華, “雙醛纖維素的制備與表徵”, 精細化工, 第二十五卷, 第八期, 第 795-798 頁, 2008。

[67] ÁI q r f h k p i g t . " I 0 " O c t m " J 0 " c p f " U k i k c . " U 0 " ð M k p g v k u " q h ' Q z k f c v k p " q h ' E g m w a u g " y k j " R g t k q f k e " C e k f . ö " k p f w u t k e n ' (" G p i k p g g t k p i " E j g o k u t { . " X q n o g " 5 7 . " P q 0 3 2 . " r r 0 3 2 : 5 / 3 2 : 8 . " 3 ; 6 5 0 "

[68] ÁUtrk c."O 0"MQmctd."L0"fikl qpe."O 0"Rlj mct."D0" ðGxcnvcvkqp"qh'Uk g/gzenwukqp"Ej tqo cvqi tcr j { " c p f " X l u e q o g v { " h q t " v j g " F g v g t o k p c v k p " qh' O q r g e w r t " O c u g u " qh' Q z k f k u g f " E g m w a u g . ö " L q w t p c n ' q h ' E j t q o c v q i t c r j { " C . " X q n o g " : 2 7 . " P q 0 3 / 4 . " r r 0 ; 5 / ; ; . 3 ; ; ; 0 "

[69] ÁEcpwv{."O 0"J qwi j ."N0"cpf "Rkvwg."C0'Q0"ðVj g" pqp/O cncr tcf kcp" Qzfk cvkqp"qh' Ectdqj { f t c v g u " c p f " T g r v g f " E q o r q w p f u ' d { " R g t k q f c v g . ö " L q w t p c n ' q h ' v j g " E j g o k e c n ' U e k g v f . " r r 0 4 7 4 9 / 4 7 5 7 . " 3 ; 8 5 0 "

[6]: ÁRckpvtg." V0' L0' cpf " Nctugp ." D0" ðHqto cvkqp"qh' J go kegevcn' P g k i j d q w t k p i " g z w t q p k e " C e k f " T g u l f w g u " f w t k p i " v j g " R g t k q f c v g " Q z k f c v k p " qh' C n i k p c v g d . ö " C e v c " E j g o k e c " U e c p f k p c x k e c . " X q n o g " 4 6 . " r r 0 : 3 5 / : 5 5 . " 3 ; 9 2 0 "

[6]: ÁO g u g t . " N 0 ' O 0 " ð V j g " H q t o c | c p " T g c e v k p " k p " R t q x k p i " v j g " U t w e w t g " qh' R g t k q f c v g " Q z k f k g f " R q n { u c e e j c t k f g u . ö " L q w t p c n ' qh' v j g " C o g t k e c p " E j g o k e c n ' U e k g v f . " X q n o g " 9 9 . " P q 0 ' 4 2 . " r r 0 7 6 7 4 6 7 6 7 5 . " 3 ; 7 7 0 "

[72] ÁU r g f f k p i . " J 0 " ð k p h t c t g f " U r g e v c " qh' R g t k q f c v g / Q z k f k u g f " E g m w a u g . ö " L q w t p c n ' qh' v j g " E j g o k e c n ' U e k g v f . " r r 0 5 3 6 9 / 5 3 7 4 . " 3 ; 8 2 0 "

[73] ÁHcp."S."I 0"Ngy ku."F 0'O 0"cpf "Vcr rg{."M0'P 0" ðEj ctcevtk v k p " qh' E g m w a u g " C r f g j { f g "

"

- Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 82, No. 5, pp. 1195-1202, 2001.
- [52] Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., and Kondo, T., “Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose,” *Biomacromolecules*, Volume 1, No. 3, pp. 488-492, 2000.
- [53] Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, New York, 1976.
- [54] Calvini, P., Gorassini, A., Luciano, G. S., and Franceschi, E., “FTIR and WAXS Analysis of Periodate Oxycellulose: Evidence for a Culster Mechanism of Oxidation,” *Vibrational Spectroscopy*, Volume 40, No. 2, pp. 177-183, 2006.
- [55] Chanda, M. and Rempel, G. L., “Selective Sorption of Ferric Ion onto Crosslinked Poly(vinyl benzaldoxime),” *Reactive Polymer*, Volume 19, No. 3, pp. 201-212, 1993.
- [56] Sarymsakova, A., Nadzhimutdinov, Sh., and Tashpulatov, Yu. T., “Chemical Transformations in the Chains of Cellulose Dialdehydes and Cellulose Ethers,” *Chemistry of Natural Compounds*, Volume 34, No. 2, pp. 170-174, 1998.
- [57] Chanda, M. and Rempel, G. L., “Polybenzimidazole Resin-Based New Chelating Agents. Uranyl and Ferric Ion Selectivity of Resins with Anchored Dimethylglyoxime,” *Reactive Polymer*, Volume 11, No. 1, pp.165-176, 1989.
- [58] Sugii, A., Ogawa, N., and Hashizume, H., “Synthesis and Properties of A New Chelating Resin Containing the Oxime Group,” *Talanta*, Volume 26, No. 3, pp. 189-192, 1979.
- [59] Para, A., “Complexation of Metal Ions with Dioxime of Dialdehyde Starch,” *Carbohydrate Polymer*, Volume 57, No. 3, pp. 277-283, 2004.
- [60] Srivastava, S. and Rao, G. N., “Separation of Palladium(II) from Transition Elements by Using an Ion-Exchange Salicyldoxime-Formaldehyde Resin,” *Analyst*, Volume 115, No. 12, pp. 1607-1609, 1990.
- [61] Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Rajabi, H. R., and Niband, M. S., “Potentiometric Study of Binary Complexes of Methyl 2-Pyridyl Ketone Oxime, Phenyl 2-Pyridyl Ketone Oxime and Diacetyl Monooxime with Some Transition and Heavy Metal Ions in Aqueous Solution,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 71, No. 2, pp. 655-662, 2008.
- [62] Ghaedi, M., Ahmadi, F., and Soylak, M., “Preconcentration and Separation of Nickel, Copper and Cobalt Using Solid Phase Extraction and their Determination in Some Real Samples,” *Journal of Hazardous Materials*, Volume 147, No. 1-2, pp. 226-231, 2007.

作者介紹

余慶仁，美國賓州州立大學材料科學與工程博士，崑山科技大學環境工程系助理教授，研究興趣為燃燒化學、環境檢測分析、濾膜應用、高分子材料等。

吳庭年，美國德州農工大學土木工程系環工組博士，崑山科技大學環境工程系教授，研究領域包括土壤與地下水污染調查與整治、廢水高級處理、溫室氣體盤查與減量、環境檢測分析、室內空氣品質等。