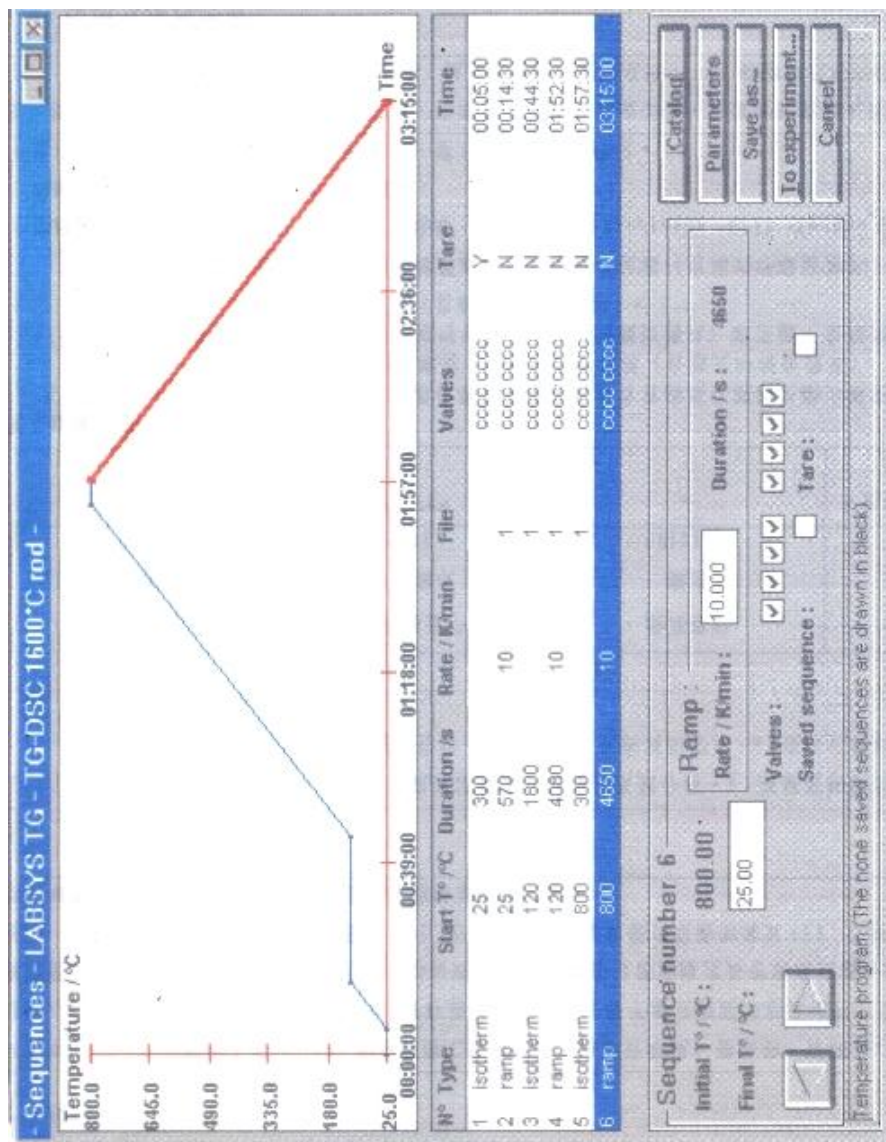


## 第五章 Calix[4]arene grafted silica gel 的性質分析

本論文將針對 calix[4]arene grafted silica gel 來進行產物分析及應用的研究；第一部份係利用熱重分析儀，來對 calix[4]arene grafted silica gel 進行燒結，並以燒結後質量減損的結果資料，來分析並計算出鍵結在矽膠上 calix[4]arene 的質量多寡；第二部份則為利用火燄式原子吸收光譜儀，以矽膠作為對照組，測試 calix[4]arene grafted silica gel 在不同酸鹼度條件下，是否存有與金屬離子形成鍵結之能力。

### 5-1 Calix[4]arene grafted silica gel 的 TGA 分析

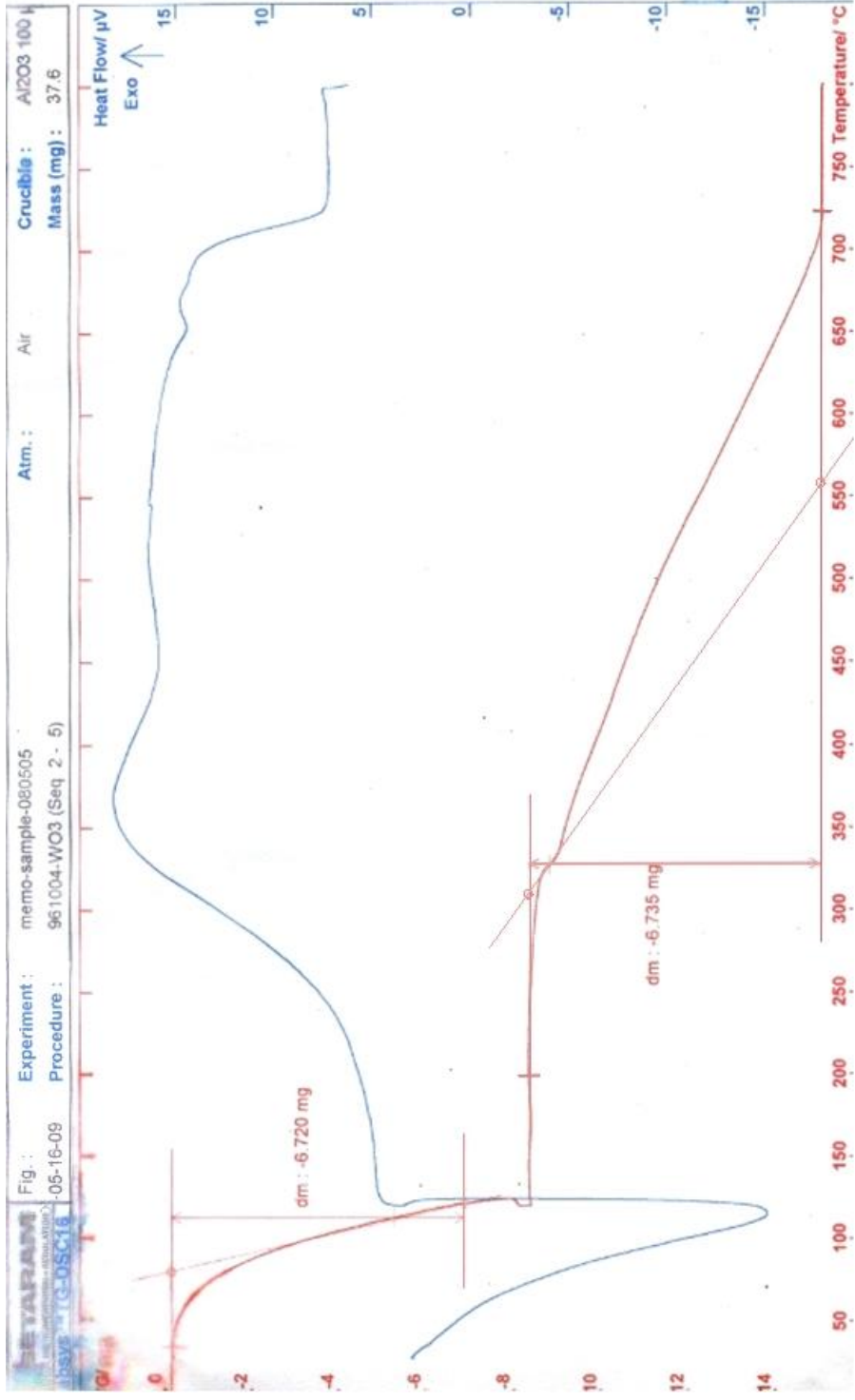
Calix[4]arene grafted silica gel 先在室溫下乾燥二十四小時後，再以 150 °C 烘乾一小時；然後以 TGA 預設之電腦程序，設定為一程序兩段升溫方式，並以一般壓縮空氣做為反應氣體，對樣品進行燒結測試，如圖十六所示。燒結程序之升溫速率設為每分鐘 10 °C，由起始溫度升溫到預設燒結溫度 800 °C，當達到設定燒結溫度後，可觀察到在達到 750 °C 的溫度前，化合物便無減損的情形發生，這表示化合物在達到燒結溫度時，矽膠上所鍵結之有機分子團均已完全與空氣氧化成二氧化碳與水氣；因此 TGA 燒結後所減損之量，即為鍵結至矽膠上之有機化合物的質量。



圖十六：TGA 一程序兩段升溫燒結電腦程式設定圖

當以本論文設定的模式來對 calix[4]arene grafted silica gel 化合物進行 TGA 的分析時，可發現水的減損重量百分比為 17.87 %，而水份移除後，calix[4]arene grafted silica gel 仍繼續減損 17.91 % 的重量，如圖十七所示。由此可推算出 1.00 克的 calix[4]arene grafted silica gel 產物上，約鍵結有 0.179 克的有機化合物；由於矽膠上鍵結有 calix[4]arene 之有機分子團的分子量大約為 612 克/莫耳，因此燒結後減損的有機分子團之莫耳數應為  $0.179 / 612 = 2.925 \times 10^{-4}$  莫耳。這亦是 calix[4]arene 以偶氮基鍵結至 1.00 克矽膠上之最大莫耳量。





圖十七：TGA 一程序兩段升溫燒結 calix[4]arene grafted silica gel 圖譜

## 5-2 Calix[4]arene grafted silica gel 與金屬離子做鍵結吸附的火焰式

### 原子吸收原子儀分析

根據文獻上的報導<sup>50</sup>，偶氮後之 calixarene 可與特定的金屬離子相結合，因此我們便以鍵結有偶氮化之 calix[4]arene 的矽膠 (calix[4]arene grafted silica gel) 與不同的金屬離子來進行吸附的研究，而本論文的研究重點將著重於銅離子的分析。

在進行火焰式原子吸收光譜儀 (以下簡稱 AA) 的分析前，需先行製備 1 ppm、2 ppm、4 ppm 及 5 ppm 的銅金屬離子做為檢量線標準品，並以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸以保持標準溶液的酸性。本論文中，銅金屬離子吸附的分析研究分為酸性、中性及鹼性三種，而研究的方式是分別將 1.00 克之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與矽膠對照樣品，加入 40 毫升濃度為 2 ppm 之酸性、中性或鹼性的銅金屬離子溶液中進行吸附，然後再以 AA 進行分析；AA 分析的條件是以空氣-乙炔混合氣為燃燒氣，並使用低溫燃燒頭進行分析。以下將酸性、中性，及鹼性之金屬銅離子溶液的配製，以及其吸附分析的方式分成三部份說明。

酸性吸附分析溶液的配製為取蒸餾水 50 毫升，並以 1:100 的方式加入 16N 的濃硝酸後，再利用微量吸管加入 100 微升 1000 ppm 標


準銅金屬離子溶液，以配置成 2 ppm 的標準分析溶液。然後分別稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 的對照樣品，並將樣品及對照樣品分別加入含有 40 毫升之 2 ppm 標準分析溶液的三角錐型瓶中，將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒，靜置一分鐘的方式重複三次以進行金屬離子的吸附，然後利用簡單過濾法將溶液過濾收集，並取 20 毫升濾液用以進行三次 AA 的分析，分析結果如表十所示。

化合物	Calix[4]arene grafted silica gel 吸附量	Silica gel 吸附量	Calix[4]arene grafted silica gel 減去 Silica gel 之吸附量
酸鹼度			
酸性 (pH < 2)	0.03	0.03	0.00

表十： Calix[4]arene grafted silica gel 在濃度為 2 ppm 之銅金屬離子溶液中，在酸性條件下吸附銅金屬離子的吸附量

進行中性條件之吸附分析時， calix[4]arene grafted silica gel 樣品必須先以 400 毫升蒸餾水洗滌 4.00g 的 calix[4]arene grafted silica gel，固體物質以抽氣過濾收集，然後在室溫下乾燥一日，最後再以 60 mesh 的分子篩篩出粒徑較小之深紅色固體產物。

中性吸附分析溶液的配製為取蒸餾水 50 毫升，利用微量吸管加入 100 微升 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液，以配置成 2 ppm 的標準分析溶液，並分別稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 的對照樣品，並將樣品及對照樣品分別加入含有 40 毫升之 2 ppm 標準分析溶液的三角錐型瓶中，將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒，靜置一分鐘的方式重複三次以進行金屬離子的吸附，然後利用簡單過濾法將溶液過濾收集，並取 20 毫升濾液，以 1:100 的方式加入 16 N 的濃硝酸配置成酸性用以進行 AA 的分析，分析結果如表十一所示。



化合物 酸鹼度	Calix[4]arene grafted silica gel 吸附量	Silica gel 吸附量	Calix[4]arene grafted silica gel 減去 Silica gel 之吸附量
中性 (pH $\approx$ 7)	0.03	0.50	-0.47

表十一： Calix[4]arene grafted silica gel 在濃度為 2 ppm 之銅金屬離子溶液中，在中性條件下吸附銅金屬離子的吸附量

進行鹼性條件之吸附分析時，4.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品必須置於溶有 0.20g NaOH 之 500 毫升的水溶液中攪拌十

分鐘以鹼化 calix[4]arene grafted silica gel 上之苯酚羥基，固體物質先以抽氣過濾收集，再以 400 毫升蒸餾水洗滌，然後在室溫下乾燥一日，最後再以 60 mesh 的分子篩篩出粒徑較小之深紅色固體產物。

鹼性吸附分析溶液的配製為配製 50 毫升，pH 10 的 NaOH 水溶液，利用微量吸管加入 100 微升 1000 ppm 標準銅金屬離子溶液，以配置成 2 ppm 的標準分析溶液，並分別稱取 1.00g 之 calix[4]arene grafted silica gel 樣品與 silica gel 的對照樣品，並將樣品及對照樣品分別加入含有 40 毫升之 2 ppm 標準分析溶液的三角錐型瓶中，將三角錐型瓶以均勻搖晃 30 秒，靜置一分鐘的方式重複三次以進行金屬離子的吸附，然後利用簡單過濾法將溶液過濾收集，並取 20 毫升濾液，以 1:100 的方式加入 16 N 的濃硝酸配置成酸性用以進行 AA 的分析，分析結果如表十二所示。

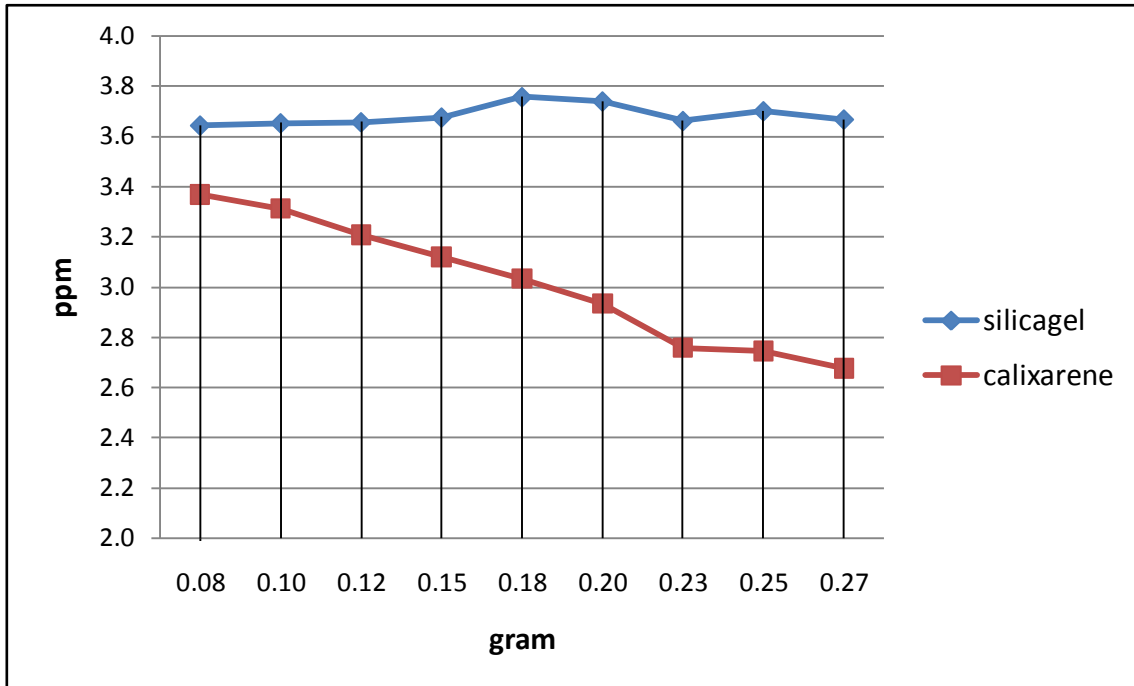
化合物 酸鹼度	Calix[4]arene grafted silica gel 吸附量	Silica gel 吸附量	Calix[4]arene grafted silica gel 減去 Silica gel 之吸附量
鹼性 (pH = 10)	2.00	0.34	1.66

表十二： Calix[4]arene grafted silica gel 在濃度為 2 ppm 之銅金屬離子溶液中，在鹼性條件下吸附銅金屬離子的吸附量



由表十二中可發現在鹼性條件下， calix[4]arene grafted silica gel 對銅離子具有吸附能力；為了解 calix[4]arene grafted silica gel 的吸附能力，本論文將使用不同克數的 calix[4]arene grafted silica gel 與矽膠對照組，以相同的方式在鹼性條件下，對 4 ppm 的銅金屬離子溶液進行銅金屬離子的吸附分析，並依據 AA 的實驗數據來繪製對照圖，如圖十八所示。由圖十八可以得知，當 calix[4]arene grafted silica gel 的克數增加時，銅金屬離子的被吸附量亦隨之增加；但參照矽膠對照組時，卻可看到矽膠的用量增加時，其銅金屬離子吸附量卻沒有明顯改變的現象。





圖十八： Calix[4]arene grafted silica gel 在濃度 4 ppm 之銅金屬離子溶液，鹼性條件下吸附銅金屬離子的濃度

表十三為 calix[4]arene grafted silica gel 及矽膠對照組對於銅金屬離子的吸附能力。如將 calix[4]arene grafted silica gel 吸附銅金屬離子的數量扣除掉矽膠對照組的吸附量，即為在矽膠上所引進偶氮鍵結之 calix[4]arene 所增加的吸附量，將此增加的吸附量除以樣品中所引進之 calix[4]arene 的莫耳數，可以發現其關係約為 1 : 0.008。

樣品克數	樣品莫耳數 ( $\mu\text{mole}$ )	樣品吸附量 (ppm)	矽膠吸附量 (ppm)	扣除矽膠吸附量之 樣品吸附量 (ppm)	經扣除後之吸 附量/樣品 (mmole)	經扣除後之 吸附量 (gram)
0.08	23.40	0.633	0.356	0.277	7.451	$1.39 \times 10^{-4}$
0.10	29.25	0.689	0.347	0.342	7.359	$1.37 \times 10^{-4}$
0.12	35.10	0.795	0.343	0.452	8.105	$1.51 \times 10^{-4}$
0.15	43.88	0.881	0.324	0.557	7.989	$1.49 \times 10^{-4}$
0.18	52.65	0.968	0.243	0.725	8.667	$1.61 \times 10^{-4}$
0.20	58.50	1.067	0.260	0.807	8.682	$1.61 \times 10^{-4}$
0.23	67.28	1.243	0.338	0.905	8.466	$1.57 \times 10^{-4}$
0.25	73.13	1.256	0.299	0.957	8.237	$1.53 \times 10^{-4}$
0.27	78.98	1.325	0.332	0.993	7.913	$1.47 \times 10^{-4}$

表十三：鹼性條件下，銅金屬離子溶液中，calix[4]arene grafted silica gel

的吸附能力

