

# 公 告 本

|      |                   |
|------|-------------------|
| 申請日期 | 91.04.18          |
| 案 號  | 91108293          |
| 類 別  | B32B 15/04, 21/00 |

A4  
C4

590884

(以上各欄由本局填註)

| 發 明 專 利 說 明 書 |               |                                                                                            |
|---------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱    | 中 文           | 用埃格它配位體功能化之聚合膜                                                                             |
|               | 英 文           | POLYMERIC MEMBRANES FUNCTIONALIZED WITH EGTA LIGANDS                                       |
| 二、發明<br>人     | 姓 名           | 1. 朗諾布魯寧                      3. 安東尼迪<br>2. 克拉克威                      4. 江東坡               |
|               | 國 籍           | 1. 2. 美國                              3. 波蘭<br>4. 大陸人士                                     |
|               | 住、居所          | 1. 美國猶他州美洲岔口北300 西路1050號<br>2. 美國猶他州美洲岔口北1850西路1358號<br>3. 美國麻省偉福富路13號<br>4. 美國麻省百福冬百利路59號 |
| 三、申請人         | 姓 名<br>(名稱)   | 美商艾彼希先進技術公司<br>美商麥克羅里斯公司                                                                   |
|               | 國 籍           | 美國                                                                                         |
|               | 住、居所<br>(事務所) | 美國猶他州美洲岔口東猶他谷道 856 號<br>美國麻省百福愛國者公園 1 號                                                    |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | 史蒂夫依薩特<br>彼德華可                                                                             |

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

美

國(地區) 申請專利，申請日期：

2001.4.19

案號：

09/838,660

☒有

☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 1 )

## 發明背景

將特定二價金屬離子譬如 (a) 含有  $Mg^{2+}$  及 / 或其他離子之來源溶液中之  $Ca^{2+}$  及 (b) 含有  $Zn^{2+}$  及 / 或其他離子之來源溶液中之  $Cd^{2+}$  有效回收及 / 或分離之方法在現代技藝中之極為重要。此等特定金屬離子於存在中度至強酸類及對所需金屬離子具有高親和力之可溶性錯合或螯合劑 (譬如鹵化物離子) 時特別難以移除。上述二價金屬離子在以低濃度存在於含有濃度遠較為大之其他金屬離子之溶液中時亦難以移除。因此, 實際上需要將某些以低濃度存在且特別於存在酸溶液及其他錯合劑時選擇性濃縮之方法。

一些自溶液回收二價金屬陽離子之方法已知於業界。然而, 移除及 / 或分離特定之二價金屬陽離子常因無數之情況包括存在其他二價陽離子、存在其他極高濃度之陽離子、及存在其他螯合劑而複雜化。一般亦知作為溶質存在於溶劑內之配位體具有依據大小、供體原子相關性質及其他已知之選擇力特性而與作為溶質存在於同一溶劑內之特定離子或離子群選擇性形成強鍵之能力。

乙二醇-雙-( $\beta$ -胺基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸及(乙二胺)四乙酸(通常分別稱為EGTA及EDTA)二者均為可用作溶質以錯合二價金屬離子之配位體。然而, EGTA對大於EDTA之二價金屬離子具有較大之優先選擇力。見1974年Critical Stability Constants, Volume 1:Amino Acids, A.E. Martell & R.M. Smith, Plenum Press, N.Y. & London。因此, EGTA乃用於錯合較大二價金屬離子之重要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

配位體。

雖然如此，研究人員先前並不能將 EGTA 併入相分離系統內。該意義重大，因作為溶質存在於溶液內之 EGTA 單純作用以錯合選定之離子，但不提供其等分離所用之手段。明確言之，EGTA 不曾成功共價鍵結於膜支承。如此，EGTA 鍵結之膜不會用於相分離程序將溶液中較大離子半徑或所需之二價離子移除、分離及濃縮，尤其在此等所需離子係與以遠較為高之濃度存在之較小及／或類似離子共同存在於溶液中之時候。

如此，有用者為提供將溶液中之某些二價金屬離子自其他離子譬如 (a)  $\text{Ca}^{2+}$  自  $\text{Mg}^{2+}$  及／或 (b)  $\text{Cd}^{2+}$  自  $\text{Zn}^{2+}$  移除、分離及／或濃縮之組合體及方法，縱令所需離子係以低濃度存在。

### 本發明綜述

本發明之標的為一種新穎之組合體，包含一共價鍵結於膜之 EGTA 配位體。本發明之標的亦為將某些所需二價金屬離子譬如 (a) 含有  $\text{Mg}^{2+}$  及／或其他離子之來源溶液中之  $\text{Ca}^{2+}$  及 (b) 含有  $\text{Zn}^{2+}$  及／或其他離子之來源溶液中之  $\text{Cd}^{2+}$  移除、分離及／或濃縮之方法。事實上，此等離子 ( $\text{Ca}^{2+}$  及／或  $\text{Cd}^{2+}$ ) 之移除可在其等以極低至極高濃度亦即 ppb 至克／升位準之  $\text{Cd}^{2+}$  及／或  $\text{Ca}^{2+}$  存在時出現。

所需離子之濃縮係藉由形成所需離子與 EGTA 配位體所結合膜之錯合物予以完成。分離係在來源溶液所由流過之分離裝置譬如膜匣內予以完成。此一程序使所需離子能與

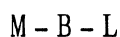
## 五、發明說明 ( 3 )

附接於膜之 EGTA 配位體錯合。然後使接受液體（體積遠較通過柱塔之來源溶液體積為小）流過該分離裝置以移除及濃縮接受液體溶液內之所需離子而將金屬離子及 EGTA 配位體去偶聯。接受液體或回收溶液與所需離子形成較 EGTA 強之錯合物，或另法，暫時與 EGTA 配位體形成較所需金屬離子強之交作，故而所需金屬離子在接受溶液中以濃縮之形式自配位體定量提除。所需離子之自接受液體回收可以各種業界周知之方法完成。

## 本發明詳述

本發明提供一種利用附接於膜之 EGTA 配位體將以低濃度存在之特定二價金屬離子包含  $\text{Ca}^{2+}$  及／或  $\text{Cd}^{2+}$  自溶液移除及／或分離之組合體及方法。本發明特別適用於將 (a) 含有  $\text{Mg}^{2+}$  及／或其他離子之來源溶液中之  $\text{Ca}^{2+}$  及 (b) 含有  $\text{Zn}^{2+}$  及／或其他離子之來源溶液中之  $\text{Cd}^{2+}$  移除。本發明亦可在中度酸性溶液例如 pH 約大於 3.0 之溶液中實施。此外，儘管事實為配位體之四個羧酸基團中之一係用以將配位體附接於膜支承，所需選擇力及交作强度高至出乎意料。

本發明要求配位體共價鍵結於一作用成 EGTA 配位體支承之膜。明確言之，本發明之組合體包含共價鍵結於一膜之 EGTA 配位體，係以下式 1 代表：



式 1

式中 M 為任何衍化以具有一親水性表面且含有多數極性官能基團之膜或複合膜、L 為 EGTA 配位體、而 B 為將配位體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

(L) 連接於膜(M) 表面之共價鍵。典型上，EGTA配位體系藉配位體前質XL之反應連接於膜表面，其中X 為一官能基團，與膜表面上之一活化極性基團反應，從而形成共價鍵B。代表性之B 鍵為由醯胺(-NHC(O)-)、酯(-C(O)O-)、硫酯(-C(O)S-)、羰基(-C(O)-)、醚(-O-)、硫醚(-S-)、磺酸鹽(-S(O)<sub>2</sub>O-)及磺胺(-SO<sub>2</sub>NH-)，雖然醯胺鍵常屬較佳。

更明確言之，膜(M) 可為先天親水性、部份親水性或包含一有孔隙聚合物膜基質而有一經交聯親水性不溶性塗層沉積其上之複合膜。凡先天上親水或部份親水且含有適合與配位體(L) 形成共價鍵之膜均具有特別用途。此等膜包括聚醯胺譬如耐綸，以及纖維素物質譬如纖維素、再生纖維素、纖維素乙酸酯及硝化纖維素。若所用之膜不含有反應性基團，則可將其適當變性或衍化。

複合膜亦屬較佳。複合膜包含一有孔隙聚合物或共聚物膜核心及一沉積其上之不溶性塗層。基質及塗層可藉交聯、接枝或者藉其他已知程序予以連結。形成膜核心基質之代表性合宜聚合物包括氟化聚合物，包括聚(四氟乙烯)("TEFLON")、聚偏氟乙烯(PVDF)之類；聚烯烴，譬如聚乙烯、超高分子聚乙烯(UPE)、聚丙烯、聚甲基戊烯之類；聚苯乙烯或取代聚苯乙烯；聚砜類，譬如聚砜、聚醚砜之類；聚酯，包括聚乙烯對苯二甲酸、聚丁烯對苯二甲酸類；聚丙烯酸酯及聚碳酸酯；聚醚，譬如全氟化聚醚；以及乙烯基聚合物，譬如聚氯乙烯及聚丙烯腈類。共聚物亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

可用於形成聚合物膜，譬如丁二烯與苯乙烯之共聚物、氟化乙烯－丙烯共聚物、乙烯－氯三氟乙烯共聚物之類。較佳之膜為含有羧基團之親水性超高分子聚乙烯(UPE)，譬如美國專利第4,618,533、5,618,433及5,547,760號中所述者。

該膜係選擇以兼產生選定之總體性質及選定之表面性質。對於天然親水性膜，所選定總體及表面性質將由膜所由形成之聚合物予以提供。對於複合膜，所選定總體性質將由膜基質予以提供，而所選定表面性質將由塗層予以提供。

複合膜係藉由直接沉積一單體於基質之表面包括孔隙內表面予以形成，方法為原位沉積經交聯之單體。經交聯單體於有孔隙基質上之所需沉積作用係以直接塗覆予以完成，故無需或不用中間結合用化學部份。任何用作塗層聚合物之單體均可使用，只要能藉自由基聚合反應予以聚合且可交聯。聚合單體之唯一要求乃能塗覆整個有孔隙膜表面，對表面提供配位體反應性官能基團，及充份親水以容許有效率使用待附接之配位體。一般而言，有孔隙基質之平均孔徑約為0.001至10微米，更普通為約0.1至5.0微米。複合膜係藉任何合宜之方法予以形成，譬如美國專利第4,618,533號中揭示者，其整體係以指述方式納入本文。簡言之，此步驟涉及用一合宜之溶劑沖洗有孔隙膜基質，將基質之整個表面潤濕。然後於該自由基可聚合單體、一聚合反應啓發劑、及一交聯劑在溶劑中之混合物內，於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

可完成單體之自由基聚合反應及將有孔隙基質塗覆以經交聯聚合物之條件下將基質浸浴。經塗覆之聚合物膜表面含有可活化以與各配位體反應及共價鍵結在膜表面之親水性或極性取代基團。

依據美國專利第 4,618,533 號製備之複合膜在表面上可含有羧酸部份。其他合宜之部份可包括羥基、磺酸、環氧基、一級胺及衍化之苯甲基團，譬如上述之聚合物。

簡言之，以沉澱晶體技術製備複合膜涉及用一合宜之溶劑沖洗有孔隙膜基質，將基質之整個表面潤濕。然後於一含有待沉澱化合物之溶液中將基質浸浴。然後將此溶液移除，並用一將各晶體沉澱及固定於基質之化合物處理膜基質。膜在使用後予以沖洗並乾燥。

用複合膜時，一般不認為核心膜物質會影響衍化膜之性能，故其組成僅由其可被塗覆之能力予以限制，或者在其表面上沉積一含有適當反應性基團之不溶性聚合物層。此提供充份與水或其他水性溶液交作之親水性層。最終結果為當配位體附接於親水性膜或具有親水性表面之複合膜之表面時，任何給定配位體分子之基本特徵不因其附接於表面之程序或表面本身之性質而改變。

類似於式 1 之 M-B 部份之通式先前已論述於美國專利第 5,547,760 及 5,618,433 號中，均以指述方式納入本文。此等膜及附接機構在實施本發明時對業界熟練人士為具指導性。然而，應強調者為本發明之主旨不係於式 1 中該 M-B 部份之發現。反而，所發現者為 EGTA 配位體 (L) 在經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

由共價鍵(B) 附接於膜(M) 時之有利離子結合能力。

如式 1 中所示共價鍵結於膜之 EGTA 配位體係由對於以極低至極高濃度存在於各種來源溶液包括含有其他二價離子之來源溶液內之所需二價金屬離子譬如  $\text{Ca}^{2+}$  及 / 或  $\text{Cd}^{2+}$  之高選擇力以及移除及分離作用為特徵。特別有用於本發明之來源溶液將含有所需之離子及其他以較大濃度存在之不需要移除之離子。此等其他離子可包括  $\text{H}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$ 。

本發明亦提供藉由使用本文中所揭示之此等 EGTA 配位體所鍵結膜將所需二價金屬離子自各種可含有其他以遠較高之濃度存在之溶液移除之方法。此等方法可以任何提供使待自溶液移除之離子與固定於膜之 EGTA 配位體接觸之方式實施。接觸工作較佳係於一包含罩殼之含有本發明組合體物質之接觸裝置例如匣內完成，方法為使含有所需離子之溶液流過該匣，故而與本發明之組合體接觸。膜構形較佳為折疊膜，雖然其他膜構形譬如平坦片料、堆疊圓盤或中空纖維均可使用。然而，可用各種接觸裝置替代匣，譬如但不限於卡帶、針筒、元件、罐、多井平皿或濾紙座。該選擇性移除及濃縮所需離子之程序特徵為將較大體積溶液中之所需離子（甚至以極低濃度存在時）定量錯合之能力。

所需離子係藉由流過含有增溶劑之小體積接受相自結合於膜之配位體回收。增溶劑無需具有選擇力，但僅能與所需二價金屬離子形成較 EGTA 配位體強之錯合物。增溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

可含有暫時與 EGTA 配位體形成較所需金屬離子強之交作之離子。此導致所需金屬離子以濃縮之形式自配位體所結合膜定量提除並轉移至接受溶液。所需金屬離子之自此一接受液體回收可藉蒸發、沉澱、或以其他已知之方法迅速完成。

有若干應用可能希望將上述二價金屬離子自溶液移除／分離。此一應用之實例為將 ppb 位準之  $\text{Cd}^{2+}$  或其他二價金屬與程序流及工業放流中所含有之濃縮 Cu、Ni、Zn、Ag、Pb 及／或 Hg 分離。此屬真確之二者原因為目前可用之技藝不能令人滿意或需要更經濟之方法。舉例言之， $\text{Cd}^{2+}$  常以低濃度存在於含有其他濃度遠較為大之二價離子之溶液中。因此，自此等溶液移除  $\text{Cd}^{2+}$  將因對雜質之關切而具環境重要性。此外，由其他非所需離子將  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  定量及／或移除亦可採用。明確言之，此移除程序可在所需離子（ $\text{Cd}^{2+}$  及／或  $\text{Ca}^{2+}$ ）可在以極低（ppb）至極高（克／升）位準存在時實施，甚至於有濃縮 Cu、Ni、Zn、Ag、Pb 及／或 Hg 程序流存在時。

所有此等及其他功能均可使用本發明之組合體及方法予以完成。本發明現將以下列實例予以例示，該等實例無意以任何方式設限。本文中所述所有參考文獻均整體以指述方式納入本文。

### 實例

以下實例例示目前已知為最佳之本發明較佳具體形式。然而，其他具體形式亦可在揭示之範疇內作成。在某些

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

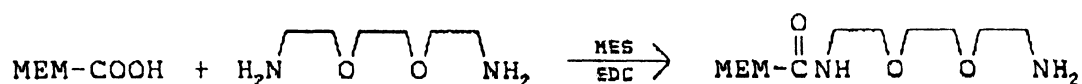
線

## 五、發明說明 ( 9 )

實例中，所列示反應架構為概括本質，故可能需要參考每一實例之本文以闡明各個反應物、反應步驟、反應條件及所得之生成物。此外，"MEM" 在下列結構實例中意在代表膜基質。

實例 1 有羧基團之膜

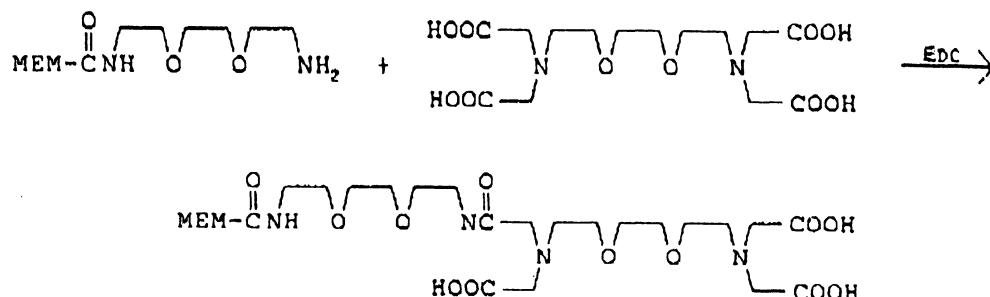
添加 MES (一水合 4-嗎啡啉乙烷磺酸) 將 50 毫升體積之蒸餾水調整至 pH 5.1。對此溶液添加 4 片塗覆丙烯酸之 UPE (超高分子聚乙烯；由麻省 Bedford 市 Millipore 公司以商標名 GuardianJ、EtchgardJ、及 RinsegardJ 銷售) 膜 (半徑 = 2 厘米) 及 0.7 克之 1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二醯胺氫氯化物 (EDC)。將溶液攪拌 15 分鐘並將各膜轉移至有 2 克 2,2'-(次乙基二氧基)雙(乙胺)之 50 毫升水中。24 小時後，用水沖洗各膜 (MEM)。所製備生成物示於下式 2：



式 2

將 1.0 克量之乙二醇-雙-(β-氨基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸 (Sigma 公司) (EGTA) 溶於 50 毫升水中。添加必要量之 2N 氫氧化鈉溶液將溶液之 pH 調整至 4.36。其次，亦添加 0.4 克之 1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二醯胺氫氯化物。攪拌 10 分鐘後，添加實例 1 中製備之各膜。在與溶液接觸過夜後，用水沖洗各膜並乾燥。所製備生成物示於下式 3：

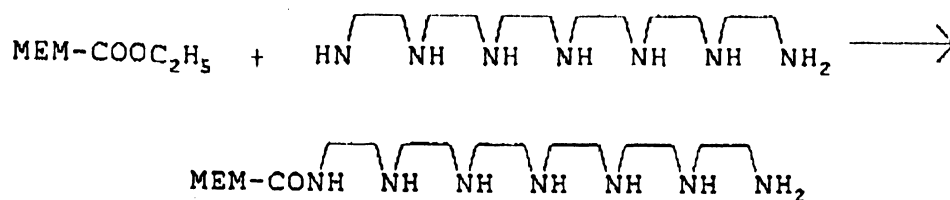
## 五、發明說明 ( 10 )



式 3

實例 2 有酯基團之膜

於室溫對 100 毫升體積之蒸餾水添加二片塗覆丙烯酸之具有乙氧羰基之 UPE 膜（半徑 = 2 厘米）及 10 毫升之五乙烯己胺。24 小時後，用水沖洗各膜。所製備生成物示於下式 4：



式 4

將 1.0 克量之乙二醇-雙-(β-胺基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸 (Sigma 公司) (EGTA) 溶於 50 毫升水中。添加必要量之 2N 氫氧化鈉溶液將溶液之 pH 調整至 4.36。其次，添加 0.4 克之 1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯胺氫氯化物。攪拌 5 分鐘後，添加實例 1 中製備之各膜。在與溶液接觸過夜後，用水沖洗各膜並乾燥。所可能製備之生成物中之一示於下式 5：

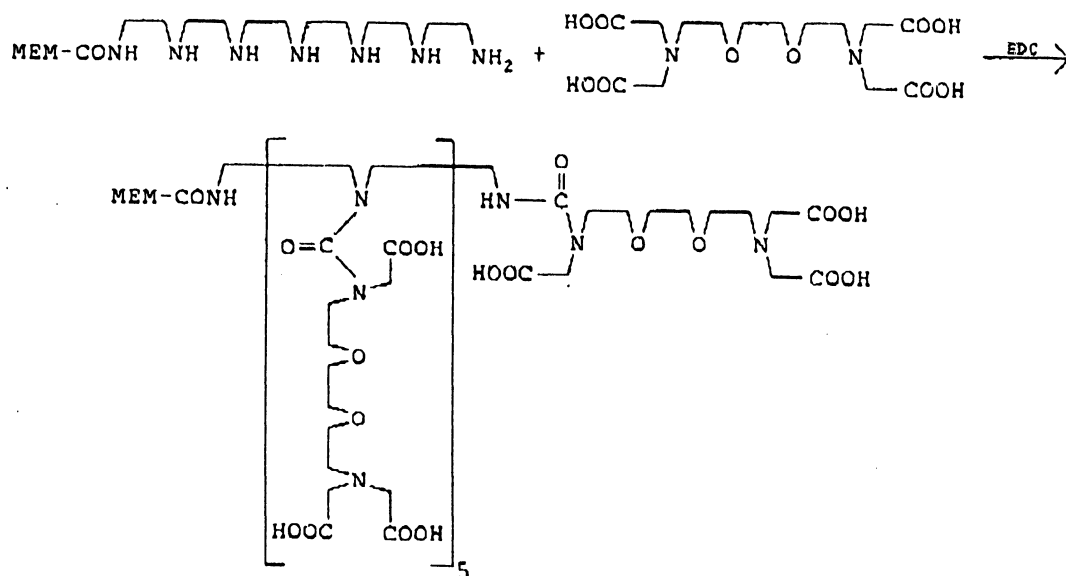
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )



式 5

雖然以上式 5 顯示有六個 EGTA 配位體附接於膜之生成物，但此並非以上程序所生成之唯一可能結構。其僅要求至少一 EGTA 配位體附接於膜。此外，每一 EGTA 配位體均可附接於六個能接受 EGTA 配位體之胺氮中任何一個。

雖然本發明已就某些較佳具體形式加以說明，但業界熟練人士均將認知可作成各種修改、改變、刪除、及替代而不背離本發明之精神及範疇。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

## 用埃格它配位體功能化之聚合膜

所揭示及說明者為用以選擇性結合內含於來源溶液之特定金屬離子譬如  $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Cd}^{2+}$  之組合體及方法。此係藉由使用一由共價鍵結於膜支承之埃格它(EGTA)配位體組成之組合體予以完成。本發明之組合體通式為  $\text{M-B-L}$ ，式中  $\text{M}$  為具有親水性表面之膜、具有部份親水性表面之膜、或有親水性表面之複合膜， $\text{B}$  為共價鍵，而  $\text{L}$  為一 EGTA 配位體。完成分離之方法為將一含有待分離離子之來源溶液通過裝有該膜一配位體組合體之裝置，使選定之離子錯合於該 EGTA 配位體，以及續將一水性來源溶液通過該裝置並將選定之離子自該 EGTA 配位體定量提除而將選定之離子移離該裝置。

## 英文發明摘要(發明之名稱：

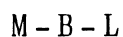
)

POLYMERIC MEMBRANES FUNCTIONALIZED  
WITH EGTA LIGANDS

Compositions and methods for selectively binding specific metal ions, such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , contained in a source solution are disclosed and described. This is accomplished by the use of a composition comprised of an EGTA ligand covalently bonded to a membrane support. The composition formula of the present invention is  $\text{M-B-L}$  where  $\text{M}$  is a membrane having a hydrophilic, partially hydrophilic or a composite membrane with a hydrophilic surface,  $\text{B}$  is a covalent linkage, and  $\text{L}$  is an EGTA ligand. The separation is accomplished by passing a source solution containing the ions to be separated through a device containing the membrane-ligand composition, causing the selected ions to be complexed to the EGTA ligands and subsequently removing the selected ions from the device by passing an aqueous receiving solution through the device and quantitatively stripping the selected ions from the EGTA ligand.

拾、申請專利範圍： (92.07.08.修正)

1.一種用以選擇性結合金屬離子之組合體，包含共價鍵結於一膜之EGTA配位體，所述膜－配位體組合體具有下式：



式中M為膜、L為EGTA配位體、而B為將所述配位體(L)連接於所述膜(M)之共價鍵，

其中B為一由醯胺(-NHC(O)-)、酯(-C(O)O-)、硫酯(-C(O)S-)、羰基(-C(O)-)、醚(-O-)、硫醚(-S-)、磺酸鹽(-S(O)<sub>2</sub>O-)及磺胺(-SO<sub>2</sub>NH-)鍵所組成集團中選出之共價鍵，且其中所述膜係由一塗層及一聚合物或共聚物基質組成，所述基質由聚(四氟乙烯)、聚偏氟乙烯、聚乙烯、超高分子聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、取代聚苯乙烯；聚砜、聚醚砜、聚乙烯對苯二甲酸、聚丁烯對苯二甲酸、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚；聚氯乙烯、聚丙烯腈、丁二烯與苯乙烯之共聚物、氟化乙烯－丙烯共聚物、以及乙烯－氯三氟乙烯共聚物所組成集團中選出。

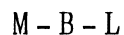
2.如申請專利範圍第1項之組合體，其中M係由親水性膜及部份親水性膜所組成集團中選出。

3.如申請專利範圍第2項之組合體，其中M為親水性膜。

4.如申請專利範圍第1項之組合體，其中B為醯胺鍵。

5.一種用以將來源溶液中之選定金屬離子濃縮、移除或分離之方法，包含下列步驟：

(a) 使具有一第一體積之所述來源溶液與一包含共價鍵結於一膜之 EGTA 配位體之組合體接觸，所述膜一配位體組合體具有下式：



式中 M 為膜、L 為 EGTA 配位體、而 B 為由膜 (M) 上之一經活化極性基團與 EGTA 配位體 (L) 上之一官能基團間之反應所形成之共價鍵；

(b) 將該來源溶液移除不與已與所述選定離子錯合之所述組合體接觸；

(c) 使錯合有所述選定離子之所述組合體與可溶解所述選定離子、或對此等選定離子之親和力大於該組合體之配位體部份、或對所述配位體之親和力大於所需金屬離子之較小體積水性接受溶液接觸，從而將此等選定離子自配位體定量提除；以及

(d) 回收所述接受溶液內之以濃縮形式存在之所述選定離子，

其中 B 為一由醯胺 ( $-NHC(=O)-$ )、酯 ( $-C(=O)O-$ )、硫酯 ( $-C(=O)S-$ )、羰基 ( $-C(=O)-$ )、醚 ( $-O-$ )、硫醚 ( $-S-$ )、磺酸鹽 ( $-SO_3^-$ ) 及磺胺 ( $-SO_2NH-$ ) 鍵所組成集團中選出之共價鍵，且其中所述膜係由一塗層及一聚合物或共聚物基質組成，所述基質係由聚(四氟乙烯)、聚偏氟乙烯、聚乙烯、超高分子聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、取代聚苯乙烯；聚砜、聚醚砜、聚乙烯對苯二甲酸、聚丁烯對苯二甲酸、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚；聚氮

乙烯、聚丙烯腈、丁二烯與苯乙烯之共聚物、氟化乙烯－丙烯共聚物、以及乙烯－氯三氟乙烯共聚物所組成集團中選出。

6.如申請專利範圍第5項之方法，其中M係由親水性膜及部份親水性膜所組成集團中選出。

7.如申請專利範圍第6項之方法，其中M為親水性膜。

8.如申請專利範圍第5項之方法，其中B為醯胺鍵。

9.如申請專利範圍第6項之方法，其中所述選定離子係由 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 及其等之組合形式所組成集團中選出。

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中待移除之所述選定離子為 $\text{Ca}^{2+}$ 而所述來源溶液含有 $\text{Mg}^{2+}$ 。

11.如申請專利範圍第9項之方法，其中待移除之所述選定離子為 $\text{Cd}^{2+}$ 而所述來源溶液含有 $\text{Zn}^{2+}$ 。