

# 壳聚糖对金属铅离子吸附作用的研究

郑凤妹<sup>1</sup> 王莉华<sup>1</sup> 姚琛<sup>2</sup> 盛以虞

(中国药科大学物理化学教研室;<sup>1</sup> 计划生育研究中心, 南京 210009)

**摘要** 对壳聚糖对  $Pb^{2+}$  吸附作用进行了探讨。实验结果表明该吸附过程符合一级反应动力学过程, 且为扩散控制步骤。吸附平衡数据表明吸附符合 Langmuir 吸附等温线方程。实验结果同时也表明壳聚糖与  $Pb^{2+}$  之间存在着配位作用。

**关键词** 壳聚糖; 铅离子; 吸附作用; 配位作用

甲壳素(Chitin)是自然界储量十分丰富的一种 *N*-乙酰基-*D* 葡胺糖多聚糖。壳聚糖(Chitosan)是甲壳素的衍生物。甲壳素, 特别是壳聚糖, 能通过分子中的氨基羟基与金属离子形成稳定的螯合物。甲壳素与壳聚糖的这一性能可用于排除工业废水中对人体有害的重金属离子, 如  $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  等。壳聚糖与各种金属络合生成各种有色的络合物, 可作为从海水中提取稀有金属的捕集剂。不同脱乙酰化程度的壳聚糖在不同的 pH 下有不同的络合物, 且色泽美丽, 可用于装饰品和涂料工业。虽然已有不少文献<sup>[1-3]</sup>报道了壳聚糖对金属离子的螯合作用, 但有关它们的吸附过程的理化特性及动力学性质的研究并不多见。本文通过壳聚糖对  $Pb^{2+}$  的吸附作用, 对其吸附过程的理化特性及动力学性质进行了一些探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

壳聚糖(自制)的脱乙酰化度为 75% 和 90%, 其粘均分子量为  $M = 8.63 \times 10^5$ 。 $Pb(Ac)_2$ (分析纯)。日本岛津 UV2100 型紫外可见分光光度计, 752 型紫外光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

### 1.2 实验方法

1.2.1  $Pb^{2+}$  标准曲线的测定 取少量  $Pb^{2+}$  溶液, 用日本岛津 UV2100 型分光光度计进行扫描。测定出溶液在  $(226 \pm 1)$  nm 处有最大吸收。然后配制不同浓度的  $Pb^{2+}$  溶液在 226 nm 处测定其吸收值, 做 C~A 标准曲线。

1.2.2 吸附动力学实验 称取 500 mg 壳聚糖(20~50 目)于一定浓度一定量的  $Pb^{2+}$  溶液中, 分别在不同温度下测定不同时刻溶液中  $Pb^{2+}$  的残留量。

1.2.3 等温吸附线的测定 称取壳聚糖 200 mg(20~50 目)于不同浓度的  $Pb^{2+}$  溶液中, 在一定温度下搅拌 10 h, 此时吸附已基本达平衡, 溶液经微孔滤膜过滤, 测定残留在溶液中的  $Pb^{2+}$  含量。

1.2.4 壳聚糖金属络合物的紫外测定 取少量已达吸附平衡的壳聚糖, 用蒸馏水洗涤后, 用 2 mol/L HCl 溶液溶解, 取少量溶液用日本岛津 UV2100 型分光光度计进行扫描。

## 2 结果和讨论

### 2.1 壳聚糖对 $Pb^{2+}$ 的吸附动力学研究

已有文献报道<sup>[4]</sup>壳聚糖及其衍生物与金属离子的吸附作用, 但尚未见到有关其对金属离子的吸附动力学报道。图 1 为壳聚糖

收稿日期 1994-11-16 \* 本校 1994 届本科毕业生

( $\infty = 90\%$ )在不同温度下对  $Pb^{2+}$  的吸附量  $a$  ( $mmol Pb^{2+}/g$  chitosan) 随时间的变化曲线。

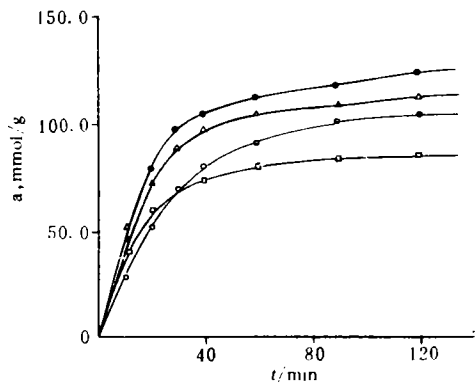


Fig 1. Rate of adsorption of  $Pb^{2+}$  on chitosan

—●— 30°C, —△— 40°C, —○— 45°C, —□— 50°C

由图中可见,开始时,吸附速度随时间延

Tab 1. Relationship between  $\ln C$  and  $t$

Temp., °C	$k, \times 10^3, \text{min}^{-1}$		A		r	
	90%	75%	95%	75%	95%	75%
30	2.441	2.331	-4.637	-4.613	-0.9917	-0.9884
40	1.889	2.429	-4.661	-4.613	-0.9220	-0.9985
45	1.531	2.326	-4.618	-4.628	-0.9874	-0.9818
50	2.320	1.526	-4.643	-4.620	-0.9848	-0.9750

由表 1 的结果同时还可以看出,温度对反应速度常数的影响不明显。表明该过程所需的活化能很小,整个吸附过程为扩散控制步骤。Pebniche-covas 等<sup>[5]</sup>根据壳聚糖吸附金属离子的实验结果认为溶液中吸附质的浓度与  $t_{1/2}$  成线性关系。根据他们的结论可得  $dC = k(C-B)^{-1}$ , 即随着溶液中离子浓度的增大,吸附速度降低。溶液中的物质在多孔性吸附剂上的吸附存在三个必要的步骤。1. 吸附质被吸附到吸附剂外表面上。2. 吸附质扩散到吸附剂孔内。3. 吸附质在吸附剂内表面的吸附。一般而言,最后这一步是相当迅速的。如果假设扩散为速度控制步骤则图 1 和表 1 的结果就可以得以解释。该机理在文献报道中已有人提及<sup>[4,5]</sup>。

## 2.2 壳聚糖对 $Pb^{2+}$ 吸附等温线的研究

通过研究一定温度下不同初始浓度  $Pb^{2+}$  溶液中壳聚糖对  $Pb^{2+}$  的吸附性能,可以发现吸附平衡时溶液中残留离子浓度  $C_{eq}$  和平衡吸附量  $a_{eq}$  的比值与平衡浓度  $C_{eq}$  成线性关系。

长而减小。大约在 100 min 以后,吸附速度趋于平衡。对脱乙酰化度为 75% 的壳聚糖的研究同样也可得到类似的情况。由图中还可以发现平衡吸附量 ( $a_{eq}$ ) 随着温度的升高而减小,这是因为不管是化学吸附还是物理吸附,其吸附热  $\Delta H$  均小于 0,由  $d\ln K/dT = \Delta H/RT^2$  可知,由于  $\Delta H < 0$ , 随着温度升高,  $K$  值 ( $K$  为吸附平衡常数) 反而降低,故平衡吸附量也降低。

以残留在溶液中的  $Pb^{2+}$  浓度的对数  $\ln C$  对时间  $t$  作图可得一直线。  $\ln C = -kt + A$  如表 1。(其中  $k$  为反应速度常数,  $A$  为常数)。

因此可以认为该吸附过程符合动力学一级反应过程。

如表 2 及图 2 所示。

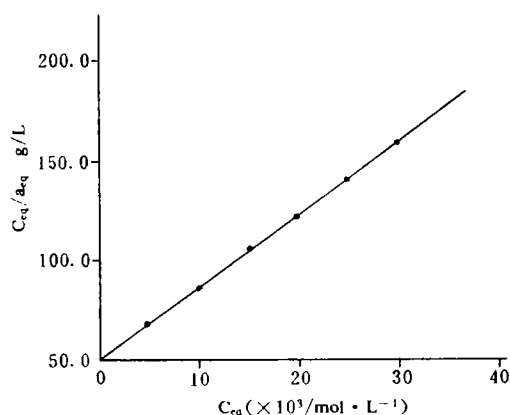


Fig 2. Adsorption isotherm of  $Pb^{2+}$  on chitosan, linearized according to the Langmuir equation

由表 2 及图 2 的结果可以看出吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温线方程。

$$C_{eq}/a_{eq} = C_{eq}/a_{max} + 1/(K \times a_{max})$$

其中  $a_{max}$  为最大饱和吸附量,  $K$  为吸附平衡常数。对于不同脱乙酰化度的壳聚糖而言,由实验数据可以求出他们的  $a_{max}$ , 如表 3 所示。

Tab 2. Relationship between  $a_{eq}$  and  $C_{eq}$  (40°C) ( $\alpha = 90\%$ )

Initial cont. $\times 10^3/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Equilibrium cont. $C_{eq}, \times 10^3/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$a_{eq},$ $\times 10^3/\text{mol Pb}^{2+}/\text{g chit}$	$C_{eq}/a_{eq},$ g chit/L
4.628	4.421	60.93	72.62
9.912	9.557	106.39	89.83
16.924	16.446	138.72	118.70
20.000	19.529	141.94	137.59
25.769	25.210	168.71	149.43
31.612	31.002	183.46	168.99
39.386	38.725	198.89	194.70

Tab 3. Relationship between  $C_{eq}/a_{eq}$  and  $C_{eq}$ 

Deacetylation degree ( $\alpha$ )	$C_{eq}/a_{eq} = A \times C_{eq} + B$			$a_{max}$ mg, $\text{Pb}^{2+}/\text{gchit}$	K, $\times 10^{-2}$
	A	B	r		
90%	3577.84	59.05	0.9954	57.91	1.650
75%	3653.15	43.66	0.9977	56.72	1.195

由表3可以看出随着脱乙酰化度的增加,其最大饱和吸附量亦有所增加。可认为在整个吸附作用过程中是氨基的作用占优势。如果假设参与配合作用的仅是氨基。则可以根据最大饱和吸附量  $a_{max}$  和壳聚糖的脱乙酰化度算出每个氨基约与 0.06 个  $\text{Pb}^{2+}$  作用。

### 2.3 壳聚糖-铅配合物的紫外测定

为了证实壳聚糖与  $\text{Pb}^{2+}$  确实发生了配位作用,将平衡吸附  $\text{Pb}^{2+}$  后的壳聚糖溶于 2 mol/L HCl 溶液中进行紫外扫描。实验结果表明壳聚糖与  $\text{Pb}^{2+}$  作用后在 258 nm 及 216 nm 附近产生两个新的吸收峰;说明两者之间确实存在着配位作用。

## 3 结论

1) 壳聚糖对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程符合动力学一级反应过程。整个吸附过程为扩散控制步骤。

2) 壳聚糖对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温线方程,其最大饱和吸附量约为: 57 mg  $\text{Pb}^{2+}/\text{g}$  壳聚糖。

3) 壳聚糖对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附是  $\text{NH}_2$  作用占优势,随着脱乙酰化度的增大,最大饱和吸附量亦有所增加。

4) 壳聚糖与  $\text{Pb}^{2+}$  之间确实存在着配位作用。

### 参考文献

- 侯惠民. 甲壳质——一种具有广泛应用价值的新材料. 医药工业, 1988, 19(7): 328
- 盛以虞. 甲壳素及其衍生物的应用. 药学进展, 1989, 13(1): 34
- 吴昌贤, 李荣春. 脱乙酰壳多糖凝胶剂应用研究的进展. 环境科学, 1986, 7(1): 81
- Eiden CA, Jewell CA. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 1587
- Peniche-Covab C, Alvarez LW, *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 1147

# Study of the Adsorption Effect of Lead Ions on Chitosan

Zheng Fengmei, Wang Lihua, Yao Chen, Sheng Yiyu

Department of Physical Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009

**Abstract** The adsorption effect of lead ions on chitosan was investigated. The study of the adsorption kinetics showed that the rate of adsorption effect of lead ions on chitosan can be interpreted in terms of first order reaction equation and the rate-limiting step was controlled by diffusion. The experimental data of adsorption equilibrium from lead ion solutions were satisfied with the Langmuir isotherm equation. The experimental results also confirmed that the coordination reaction exactly occurred between chitosan and lead ions.

**Key words** Chitosan; Lead ions; Adsorption; Coordination