



Zn(II)-脱乙酰壳聚糖配合物的动力学研究

蔡健, 郎惠云, 王振军, 贾婴琦

(西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘要:目的 研究了壳聚糖对 Zn^{2+} 的吸附行为。方法 通过元素分析、紫外吸收光谱、红外光谱等方法。结果 认为吸附平衡数据符合 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附方程, 并推算出配合物中壳聚糖与锌的配位比为 3:1。结论 壳聚糖与锌配合物可能的组成为 $[Zn(CTS)_3] \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$, 该吸附过程符合动力学一级反应过程。

关键词:壳聚糖; 锌; 吸附动力学; 配合物

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2004)01-0052-04

壳聚糖[(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D 葡聚糖]是由虾、蟹壳脱钙、蛋白质和脂肪后的甲壳质脱乙酰化处理后得到的天然高分子聚合物, 是自然界大量存在的一种可再生资源。它具有良好的生物粘附性和多种生物活性, 能够促进伤口愈合, 降低胆固醇, 提高机体免疫功能, 且具有杀菌作用, 还能抑制癌细胞, 防止癌症复发。它对人体细胞无毒副作用, 并且有亲和性, 不与体液反应, 是一种很好的保健品^[1]。壳聚糖分子中含有 $-NH_2$, $-OH$ 官能团, 可以与大多数金属离子形成稳定的配合物, 已有许多文献对其进行了报道^[2-3]。

锌是人体必需的微量元素之一, 它具有重要的生理功能和营养作用。锌和多种酶、蛋白质及核酸的合成密切相关, 因此, 人体中锌的含量的高低会影响到少儿的生长发育, 基体抗感染能力及人体免疫功能。锌代谢紊乱会引起许多病理变化和疾病, 如缺锌会导致发育迟缓, 形成侏儒状态等。国人膳食基本构成以谷物为主, 儿童缺锌情况较为普遍。由于壳聚糖的特性, 人体对壳聚糖锌配合物的吸收优于传统无机锌盐和有机锌盐。有人曾对完全脱乙酰化的壳聚糖与锌的配位情况进行了初步研究^[4], 本文在合成脱乙酰壳聚糖锌的基础上, 对壳聚糖与 Zn^{2+} 反应动力学进行深入的研究, 以期为新产品开发和研究提供可靠的科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器设备有限公司); RQUINQX55 红外光谱仪(德国布鲁克公司, KBr 压片); PE-2400 碳、氢、氮元素分析仪(美国 PE 公司); TU-1221 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器设备有限公司); 420-Aplus 型酸度计(美国 ORION 公司); 壳聚糖(CTS), 脱乙酰度 96% (青岛海汇生物有限公司); 硫酸锌(分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 配合物的合成 加入一定量 CTS 于 25 mL 2.0 mg/mL 的 Zn^{2+} 溶液中, 调节 pH 为 4, 在 40℃ 下搅拌 9 h 后过滤, 用原子吸收光谱法测定溶液中 Zn^{2+} 的残余量, 根据吸附前后溶液中 Zn^{2+} 浓度的变化可计算 CTS 对 Zn^{2+} 的吸附量。得到白色粉末状产物, 先用 1% 的 HCOOH 浸泡, 除去未反应的 CTS, 用丙酮-乙醇(1:1)的混合溶剂洗涤, 再用 95% 乙醇洗至检不出 SO_4^{2-} 离子为止, 最后用无水乙醇洗涤, 真空干燥至恒重。

1.2.2 吸附动力学实验 按照合成方法, 将 CTS 与 Zn^{2+} 溶液在 40℃ 下搅拌 9 h, 待反应达到平衡时进行干过滤, 用原子吸收光谱法测定溶液中 Zn^{2+} 的

收稿日期: 2002-06-24

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2001H10, 2002B09)

作者简介: 蔡健(1978-), 女, 陕西西安人, 西北大学硕士生, 从事药物化学研究。

残余量。

2 结果与讨论

2.1 吸附行为的研究

2.1.1 吸附等温线的绘制 在 pH 为 4, 温度为 40℃ 条件下, 研究了 Zn²⁺ 初始浓度不同时 CTS 的吸附性能。结果表明, 当 Zn²⁺ 起始浓度在 0.5 ~ 2.0 mg/mL 范围内, 吸附达到平衡时, Zn²⁺ 浓度 c 和吸附量 Q 的比值与 c 呈线性关系, 如图 1 所示。由图 1 可知: 吸附等温线符合 Langmuir 吸附等温式, 即

$$c/Q = c/Q^0 + 1/Q^0 b. \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量 (mg/g); c 为平衡时 Zn²⁺ 浓度 (mg/mL); Q^0 为饱和吸附量 (mg/g); b 为与吸附能力有关的常数。本文 Zn²⁺ 起始浓度在 0.5 ~ 2.0 mg/mL 范围内, 其 Langmuir 吸附等温式为:

$$c/Q = 0.007c + 0.0047 \quad (r = 0.9990). \quad (2)$$

由式(1), (2)得: $Q^0 = 142.85$ mg/g, 与实验所得饱和吸附量 140.37 基本吻合。

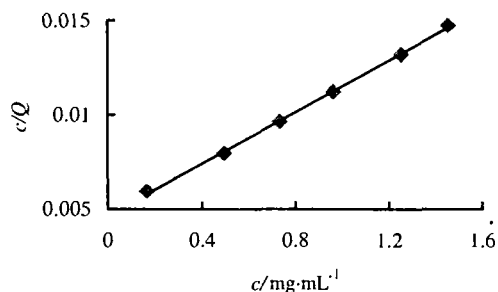


图 1 Langmuir 吸附等温线

Fig. 1 The adsorption Langmuir isotherm

Zn²⁺ 起始浓度在 1.0 ~ 2.0 mg/mL 范围内 CTS 对 Zn²⁺ 的吸附符合 Freundlich 等温式, 即 $\lg Q = \lg K + n \lg c$, 如图 2 所示。式中 K 为与吸附能力有关的常数; n 为吸附强度的量度。其直线关系为: $\lg Q = 2.2128 + 0.0977 \lg c$ ($r = 1.000$)。

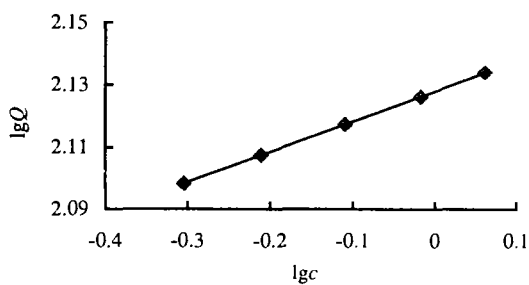


图 2 Freundlich 吸附等温线(直线型)

Fig. 2 The adsorption Freundlich isotherm

2.1.2 吸附动力学 在 pH 为 4, Zn²⁺ 起始浓度为

2.0 mg/mL 的条件下, 研究了不同温度下不同反应时间内, CTS 对 Zn²⁺ 吸附行为的影响。以 $t/Q-t$ 作图, 结果如图 3 所示。研究结果符合文献[5]根据质量定律和单分子吸附机理所提出的动力学方程: $t/Q_t = t/Q_{eq} + M/Kc_{M(0)}$ 。式中: M 为吸附剂的相对分子质量; $c_{M(0)}$ 为吸附前被吸附物质的浓度。

其动力学方程分别为:

$$20^\circ\text{C} \text{ 时, } y = 0.0089x + 0.0152, r = 0.9994;$$

$$30^\circ\text{C} \text{ 时, } y = 0.0075x + 0.0009, r = 0.9991;$$

$$40^\circ\text{C} \text{ 时, } y = 0.0068x + 0.0054, r = 0.9990;$$

$$50^\circ\text{C} \text{ 时, } y = 0.0103x + 0.0050, r = 0.9971.$$

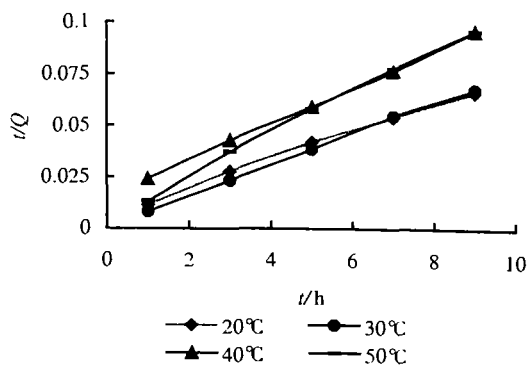


图 3 不同温度下的 $t-t/Q$ 曲线

Fig. 3 The $t-t/Q$ curve at different temperature

当反应温度为 40℃ 时, 以平衡时的 Zn²⁺ 浓度的对数 $\ln c$ 对时间 t 做图, 可得一条直线:

$\ln c = 0.0379t + 4.5716$ ($r = 0.9997$) 方程式, 其关系如图 4 所示。结果表明: CTS 对 Zn²⁺ 的吸附符合动力学一级反应过程, 整个过程为扩散控制步骤。

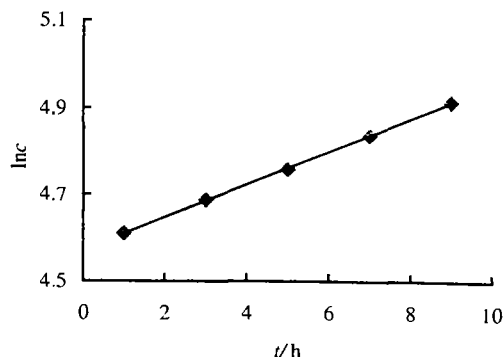


图 4 CTS 对 Zn²⁺ 的吸附动力学一级反应曲线

Fig. 4 The adsorption kinetic curve

2.2 配合物的表征

2.2.1 CTS-Zn²⁺ 配合物配位比的测定 根据 CTS 对 Zn²⁺ 的饱和吸附量 140.37 mg/g, 计算出 CTS: Zn²⁺ = 2.87: 1, 可以推算出配合物的大致配位比为 3: 1。由表 1 中元素分析结果可计算出 CTS-Zn 配合比为 3: 1, 二者相符。

2.2.2 CTS-Zn²⁺ 配合物的紫外光谱 分别用 1% HCl 溶解 CTS 和 CTS-Zn²⁺ 配合物,进行紫外光谱扫描,如表 2 和图 5 所示。CTS-Zn²⁺ 配合物的吸收峰较 CTS 的吸收峰红移了 12.7 nm,而且,在波长为

351.3 nm 处出现了新的吸收峰,这是配合物中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁及氧氮孤对电子发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,导致光谱发生变化引起的。由此可证明,CTS 与 Zn²⁺ 之间确有配位作用。

表 1 元素分析测量结果(计算值)

Tab.1 The composition of CTS and CTS-Zn²⁺ (calculation value)

配合物	C	H	N	S
CTS	41.42(42.13)	7.74(7.12)	7.88(8.03)	—
[Zn(CTS) ₃]·SO ₄ ·6H ₂ O	29.01(28.14)	5.89(5.86)	5.40(5.40)	4.17(4.11)

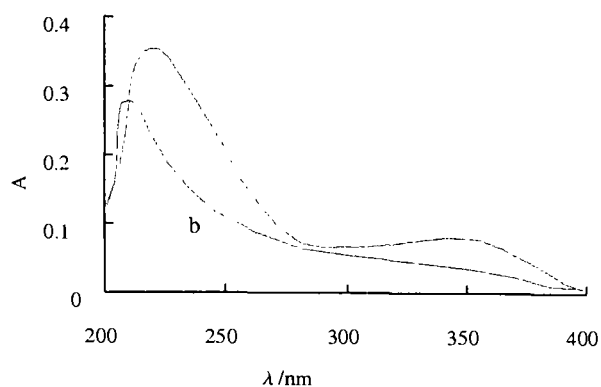


图 5 CTS-Zn²⁺ 配合物(a)及 CTS(b)紫外吸收图谱
Fig.5 UV-Vis spectra of CTS-Zn²⁺ (a) and CTS(b)

表 2 紫外光谱数据

Tab.2 UV-Vis spectra of CTS and CTS-Zn²⁺

物质	λ_{1max}/nm	λ_{2max}/nm
CTS	209.1	—
Zn(CTS) ₃ ·SO ₄ ·6H ₂ O	221.8	351.3

2.2.3 CTS-Zn²⁺ 配合物的红外光谱 CTS 和 CTS-Zn²⁺ 配合物的红外光谱数据如图 6 所示。图中 3 431 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 -OH 的伸缩振动和 -NH 伸缩振动偶合而增宽的多重吸收峰,在与 Zn²⁺ 配合之后,该吸收峰红移至 3 419.06 cm⁻¹; 1 045.6 cm⁻¹ 吸收峰是 -NH 伸缩振动,在与 Zn²⁺ 配位之后,该吸收峰红移至 1 644.81 cm⁻¹,均可表明 Zn²⁺ 与 N 原子之间形成了 N-Zn 配位键; 1 081.3 cm⁻¹ 是 C-OH 的不对称伸缩振动,在与 Zn²⁺ 配位之后,该吸收峰红移至 1 058.44 cm⁻¹,表明 Zn²⁺ 与 O 原子之间形成了 O-Zn 配位键。以上各振动均发生红移,是因为在 CTS 与 Zn²⁺ 配位之后,活性集团 -OH 上的 O 和 -NH 上的 N 将其一部分电子给了 Zn²⁺,电子云密度降低,其键力常数减弱,故振动移向低波数。此外,CTS-Zn²⁺ 配合物在 464.87 cm⁻¹, 422.89 cm⁻¹ 出现的新吸收峰均为 SO₄²⁻ 参与配位提供了佐证。

以上光谱分析可充分说明 CTS 与 Zn²⁺ 发生了

配位作用。

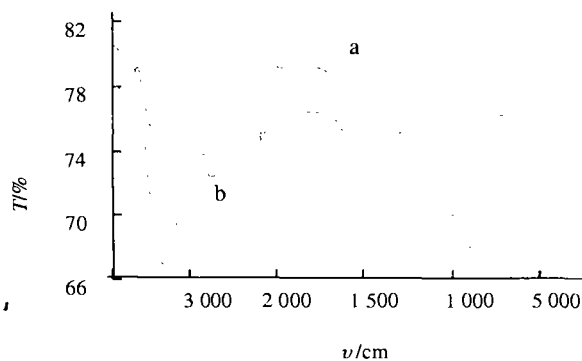


图 6 CTS(a)及 CTS-Zn²⁺ 配合物(b)红外吸收
Fig.6 IR spectra of CTS (a) and CTS-Zn²⁺ (b)

3 结 论

1) 在一定浓度范围内,CTS 对 Zn²⁺ 的吸附符合 Laugmiur 和 Freundlich 等温吸附。

2) 在 $T=40^{\circ}\text{C}$ 时,CTS 对 Zn²⁺ 的吸附符合动力学一级反应方程。

3) 在 CTS-Zn²⁺ 的配合物中,CTS 与 Zn²⁺ 之间存在配位作用,其配位比为 3: 1。

4) 通过元素分析、紫外吸收光谱、红外光谱等方法,推算出壳聚糖与锌配合物的组成为 [Zn(CTS)₃]·SO₄·6H₂O。

参考文献:

- [1] TOLURA S. Chimestry and properties of chitin and chitosan[J]. Kagakutokyoiku,1998,46(11):692-695.
- [2] 郑凤妹,王莉华,姚琛,等.壳聚糖对金属铅离子吸附作用研究[J].中国药科大学学报,1995,26(5):318-320.
- [3] 林友文,陈伟,罗红斌.羧甲基壳聚糖对 Pb²⁺ 的吸附性能研究[J].离子交换与吸附,2001,17(4):333-338.
- [4] 黄晓佳,王爱勤,袁光谱.完全脱乙酰化壳聚糖与 Zn(II) 的配位作用[J].高分子学报,2000,(6):688-691.

- [5] 庄国顺,陈 松,艾宏稻. 固液界面吸附活化能的测定及其原理[J]. 化学学报,1984,42(10):1 085-1 089.

(编辑 陈懿文)

A kinetic study on the Zn(II)-chitosan coordination

CAI Jian, LANG Hui-yun, WANG Zhen-jun, JIA Ying-qi

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: **Aim** The study of the adsorption kinetics showed that the rate of adsorption effect of zinc ion on chitosan can be interpreted in terms of first order reaction. **Methods** The absorption effect of zinc ions on chitosan was investigated by adsorption method. **Results** The composition and structure of chitosan-Zn(II) complex were investigated by element analysis, UV-visible and infrared spectrometry. The results show that the ratio of Zn(II) with chitosan was 3: 1, and the possible composition of the complex was $[Zn(CTS)_3] \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$. **Conclusion** The experimental data of adsorption equilibrium from zinc ion solutions were satisfied with the Langmuir and Freundlich isotherm equation.

Key words: chitosan; Zn; adsorptive kinetics; complex

(上接第 9 页)

参考文献:

- [1] APSTOL T M. Introduction to Analytic Number Theory [M]. New York: Springer-Verlag, 1976.
[2] ESTERMANN T. On Kloosterman's sum [J]. Mathematica, 1961, 8(1): 83-86.

- [3] CHOWLA S. On Kloosterman's sum [J]. Norsk Vid Selbsk Fak Frondheim, 1967, 40(1): 70-72.
[4] MALYSHEV A V. A generalization of Kloosterman sums and their estimates [J]. Vestnik Leningrad Univ, 1960, 15(2): 59-75.
[5] IWANIEC H. Topics in classical automorphic forms [J]. Graduate Studies in Mathematics, 1997, 17(2): 61-63.

(编辑 亢小玉)

On the fourth power mean of the quadratic Kloosterman sums

LIU Hong-yan^{1,2}, WANG Xiao-ying¹

(1. Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Mathematics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: **Aim** To study the fourth power mean of the quadratic kloosterman sums. **Methods** It is used to the properties of quadratic residue, quadratic nonresidue and trigonometric sum are used. **Results** It gives the calculating formula of fourth power mean of the quadratic kloosterman sums.

Key words: quadratic Kloosterman sums; power mean; calculating formula

(上接第 12 页)

Optimality and Lagrangian duality for vector optimization of set-valued maps

JIA Ji-hong^{1,2}, LUO Xue-bo²

(1. School of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Department of Mathematics and Information Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: **Aim** In topological vector spaces, the optimization of set-valued maps and Lagrangian type dual problems are studied. **Methods** The concept of generalized subconvexlikeness of single-valued maps is extended to set-valued maps. An alternative theorem is established in topological vector spaces. Then, an optimality necessary condition for the optimization of set-valued maps is studied using this alternative theorem. A Lagrangian type dual is defined. **Results** An optimality necessary condition for the optimization of set-valued maps and duality results are established. **Conclusion** These results deepen and enrich content of optimization theory.

Key words: set-valued maps; vector optimization; generalized subconvexlikeness; Lagrangian duality