

壳聚糖锰配合物对尿素的吸附性能研究

任玉兰^{1,2}, 马天慧¹, 刘玉敬¹, 袁福龙²

(1. 牡丹江师范学院, 黑龙江 牡丹江 157012; 2. 黑龙江大学, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:研究了壳聚糖锰配合物对尿素的吸附,探讨了反应时间、反应温度、酸度和反应物的起始浓度等对吸附的影响,获得了壳聚糖锰配合物对尿素吸附的最佳条件,研究发现壳聚糖锰配合物对尿素具有很好的吸附能力。

关键词:壳聚糖;尿素;吸附

中图分类号: O 611.662

文献标识码: A

文章编号: 1672-5425(2005)10-0020-03

尿素是尿毒症患者血液中存积的主要毒性成分,高效地清除尿素一直是生物医药领域中人工肾和口服尿素吸附剂研究的重要课题。由于常规的吸附剂存在吸附容量低、选择吸附性差、生物和血液相容性不好等缺点,因此,研制出一种具有高吸附性、无毒副作用、生物血液相容性好、选择性高的新型尿素吸附剂成为人们关注的热点。

近年来,生物高分子吸附剂受到广泛的关注。壳聚糖(Chitosan, CTS)又称为脱乙酰甲壳素、甲壳胺,是甲壳素脱乙酰得到的产物,是一种天然阳离子聚合物^[1],对过渡金属具有良好的螯合性能^[2,3]。由于其分子中存在着能与金属离子配位的氨基、羟基,很自然地成为配位化学的研究对象,它的配合物在生物学、医学、催化反应、水处理、纺织等方面有许多应用^[4-8]。壳聚糖金属配合物存在刚性结构,配合物中金属离子d轨道难以达到饱和,故可进一步与含配体物质如游离氨基酸、多肽、尿素、P、S²⁻等通过配位键作用,生成新的配合物^[9,10]。

壳聚糖具有杀菌抑菌、消炎镇痛、体内排毒及增强免疫力等功能,同时也具有良好生物相容性和血液相容性^[11]。而锰是人体一些酶的组成成分,参与造血,具有抗癌活性。由于壳聚糖优良的生理活性,再结合锰的生理活性和价态的可变性,所得壳聚糖锰配合物有望在医药领域得到应用。由于尿素分子上的-NH₂、-CO可在Mn的d轨道上配位,因此作者所研究的壳聚糖锰配合物可能会成为新型的尿素吸附剂,作者在此讨论了壳聚糖锰配合物作为尿素的吸附剂对尿素的吸附条件。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

基金项目:黑龙江省教育厅科学技术研究项目(10553101)

收稿日期: 2005-08-02

作者简介:任玉兰(1971-),女,山东平度人,讲师,硕士,现从事教学及科研工作。E-mail:rylmsy@163.com。

AV-360型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;UV-Vis 3100型紫外可见分光光度计,日立公司。

壳聚糖,生化试剂,脱乙酰度 ≥ 90%,粘度 < 100 cP,上海伯奥生物科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 壳聚糖锰配合物的制备

称取一定量的壳聚糖于 25 mL 一定浓度的高锰酸钾溶液中,室温下反应 18 h 后过滤,用水洗涤沉淀至出水澄清后,再用丙酮-乙醇(1:1)的混合溶剂洗涤,最后用无水乙醇洗涤,置于真空干燥箱中干燥备用。

1.2.2 配合物对尿素的吸附

称取一定量的壳聚糖锰配合物于 25 mL 一定浓度的尿素溶液中,调节溶液的 pH 值,室温下搅拌反应一定时间后,按照文献[12]的方法测定溶液中尿素的残余量,根据吸附前后溶液中尿素浓度的变化计算出壳聚糖锰配合物对尿素的吸附量。

1.2.3 吸附量的计算

在 25 mL 尿素溶液中加入 0.1 g 吸附剂,搅拌反应一段时间,测定吸附前后溶液中尿素浓度的变化,依下式计算吸附量 Q:

$$Q = \frac{V \times (c_0 - c)}{W}$$

式中:V 为尿素溶液的体积, mL; W 为吸附剂的干重, g; c₀ 为吸附前溶液的浓度, mg · mL⁻¹; c 为吸附后溶液的浓度, mg · mL⁻¹; Q 为吸附量, mg · g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖锰配合物的红外光谱分析

壳聚糖与壳聚糖锰配合物的红外光谱如图 1。图中 3446.18 cm⁻¹ 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 Mn 配合之后,该

吸收峰红移至 3365.08 cm^{-1} ; 1652.79 cm^{-1} 是 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动,在与Mn配合之后,该吸收峰红移至 1596.14 cm^{-1} ,均可表明Mn与N原子之间形成了N-Mn配位键; 1090.19 cm^{-1} 是C-OH的不对称伸缩振动,在与Mn配合之后,该吸收峰红移至 1076.57 cm^{-1} ,这表明Mn与O原子之间形成了O-Mn配位键; 1323 cm^{-1} 处仲羟基的变形振动吸收峰明显减弱,进一步说明仲羟基参加了与Mn的配位。以上各振动均发生红移,是因为在CTS与Mn配位之后,活性基团-OH上的O原子和 $-\text{NH}_2$ 上的N原子将其一部分电子给了Mn,电子云密度降低,其键力常数减弱,伸缩振动所需能量减小,故振动移向低波数。另外,CTS-Mn配合物在 666.29 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动吸收峰消失,是Mn与N原子之间形成了N-Mn配位键的又一佐证。以上光谱分析可充分说明CTS与Mn发生了配位作用。此外, $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区间氨基和羟基伸缩振动吸收峰的扩展表明氨基或羟基间氢键缔合程度下降。

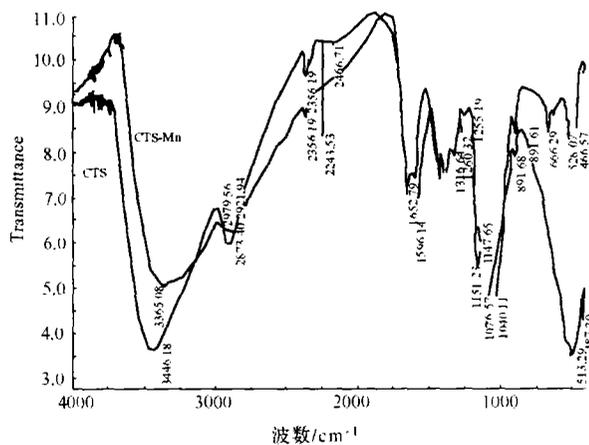


图1 红外吸收光谱图
Fig. 1 The IR spectrum

2.2 紫外光谱分析

将CTS-Mn配合物溶解后,用紫外可见分光光度计进行测定。所得紫外光谱数据如表1所示。

表1 紫外吸收光谱数据
Tab. 1 UV-Vis spectrum of CTS and CTS-Mn(Ⅵ)

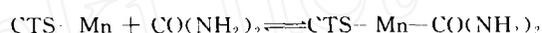
化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}'/\text{nm}$
CTS	201.0	
CTS-Mn(Ⅵ)	257.0	327.0

由CTS-Mn配合物的紫外可见吸收光谱数据可知,CTS和CTS-Mn呈现出明显不同的UV-Vis光谱吸收。CTS仅在201 nm处有1个强吸收峰且峰形较

窄,而CTS-Mn在此处的吸收峰较CTS红移了56 nm,除了在257 nm处有1个强吸收峰外,还在327 nm处产生了新的吸收峰,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,导致光谱发生的变化,表明在CTS-Mn中,Mn与CTS间发生了电荷转移,形成了配位键,由此可确证Mn与CTS发生了配位。

2.3 尿素吸附量随时间的变化趋势

壳聚糖锰配合物吸附尿素的吸附反应式如下:



吸附量随时间的变化趋势如图2所示。在反应初始阶段,正向反应速率逐渐增大,在反应时间为5 h时,正逆反应速率基本相等,反应基本趋于平衡,吸附量不再随时间变化而变化,因此,壳聚糖锰配合物对尿素的吸附是一个较为快速的过程。

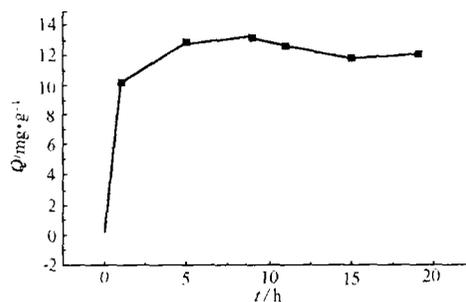


图2 时间对吸附量的影响
Fig. 2 The effect of time on the adsorption capacity of CTS-Mn

2.4 溶液酸度对吸附量的影响

准确称取一定量壳聚糖锰吸附产物,在溶液pH值为3~8的范围内进行实验。溶液酸度对尿素吸附量的影响如图3所示。

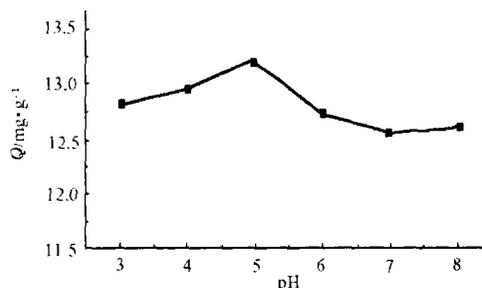


图3 pH值对吸附量的影响
Fig. 3 The effect of pH value on the adsorption capacity of CTS-Mn

由图3可见,当溶液pH值为5时,吸附量最大,这是由于当溶液pH值过大,部分锰会发生水解而脱落下来,影响对尿素的吸附能力;溶液pH值过小,壳聚糖的氨基易被质子化,质子与锰发生竞争吸附,而使

壳聚糖锰配合物的锰部分解下来,也会影响其对尿素的吸附能力。因此,选择的最佳溶液 pH 值为 5。

2.5 尿素的起始浓度对吸附量的影响

尿素的起始浓度对吸附量的影响如图 4 所示。随着溶液中尿素起始浓度的增加,壳聚糖锰配合物对尿素的吸附量也逐渐增加,这符合化学吸附的一般规律,在 $1 \sim 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,吸附量变化较缓,当尿素起始浓度为 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量达到最大。

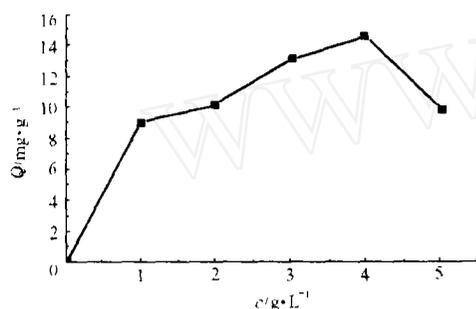


图 4 尿素起始浓度对吸附量的影响

Fig. 4 The effect of initiation concentration of ureal on the adsorption capacity of CTS-Mn

2.6 温度对吸附量的影响

温度对吸附量的影响如图 5 所示。

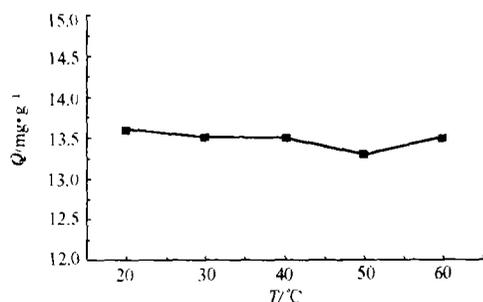


图 5 温度对吸附量的影响

Fig. 5 The effect of temperature on the adsorption capacity of CTS-Mn

由图 5 可知,吸附量随温度的变化很小,故可在室温下进行吸附反应。

3 结论

壳聚糖锰配合物对尿素的吸附容量较大,吸附效果较好;主要原料壳聚糖价格低廉,具有良好的生物活性和医药价值,且生物及血液相容性好,因此该产品具有实际应用价值,不但可用于生物医药领域,也可应用于食品及保健品的生产领域。

参考文献:

- [1] 那海秋,刘宝忠,张德智.壳聚糖的性质、制备及应用[J].辽宁化工,1997,(26)4:194-195.
- [2] 徐洪峰.壳聚糖螯合剂去除水中 Cu^{2+} 的研究[J].环境保护工程,1996,12(6):6-8.
- [3] 刘芳,董世华,徐羽梧.带希夫碱和酰胺基团的壳聚糖螯合树脂的合成及其吸附性能[J].环境化学,1996,15(3):207-211.
- [4] 姜雪松,王勃生,沈琮,等.甲壳素及其衍生物的生物活性和医学应用[J].生物医学工程学杂志,1996,13(4):353-355.
- [5] Suzuki S, Isshiki N, Tamada Y, et al. Experimental study of a newly developed bilayer artificial skin[J]. Biomaterials, 1990, 11(5):356-360.
- [6] 黄丽萍,刘宗明,姚波.甲壳质、壳聚糖在农业上的应用[J].天然产物研究与开发,1999,5(11):60-64.
- [7] Koides. Chitin/chitosan: properties, benefits, and risks[J]. Nutrition research, 1998, 18(6):1091-1101.
- [8] 陈天,张晓红,郭荣.壳聚糖的表面活性和聚集[J].物理化学学报,2000,11(16):1039-1042.
- [9] 雷福厚.壳聚糖铜固定化多酚氧化酶的研究[J].林产化学与工业,2000,20(2):23-26.
- [10] 周永国,齐印阁,王秀娟,等.壳聚糖金属离子配合物吸附尿素性能研究[J].中国生物化学与分子生物学报,1999,15(4):677-679.
- [11] 蔡健,朗惠云,魏水峰.配合物 $[\text{Zn}(\text{CTS})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的非等温热分解动力学研究[J].西北大学学报(自然科学版),2002,32:107-111.
- [12] 李伟清,郑筱梅,李自林.微量尿素的分光光度法测定[J].重庆师范学院学报,2001,18(2):86-88.

Study on the Adsorption Performance of Chitosan-Mn for Ureal

REN Yu-lan^{1,2}, MA Tian-hui¹, LIU Yu-jing¹, YUAN Fu-long²

(1. Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157012, China;

2. Heilongjiang University, Huerbin 150000, China)

Abstract: The adsorption of chitosan-Mn for ureal was studied. The influential factors such as reaction time, reaction temperature, pH value and initiation concentration of ureal were discussed, and the optimum adsorption conditions were determined. The results showed that CTS-Mn had good adsorptivity for ureal.

Keywords: chitosan; ureal; adsorption