

## 壳聚糖锰配合物的吸附动力学

任玉兰,王瑾,谭荣欣,邵艳秋  
(牡丹江师范学院,黑龙江牡丹江 157012)

**摘要:**为了更好地发挥壳聚糖与锰本身独特的生物活性,将壳聚糖与锰盐反应,制备了壳聚糖锰配合物。采用分光光度法测定了锰的含量,研究了壳聚糖对锰的吸附动力学行为。结果表明,在一定浓度范围内,壳聚糖(CTS)对锰的吸附符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型,pH=3.5时吸附20 h的饱和吸附量为 $Q_{\max}=3.099$  g/g,吸附平衡常数 $K=120.4$  L/g,吸附焓变 $\Delta H=16.81$  kJ/mol。在35℃时,壳聚糖对锰的吸附符合吸附动力学一级反应方程,且求得吸附表观活化能 $E_a=29.08$  kJ/mol,初始锰质量浓度为1 g/L时,Langmuir一级速率常数 $k$ 为 $0.396$  h<sup>-1</sup>。试验为壳聚糖锰配合物的进一步应用研究工作,提供了一些基础理论数据。

**关键词:**壳聚糖;锰;配合物;吸附动力学

中图分类号:O611.662

文献标志码:A

论文编号:2010-1029

### Study on Adsorption Kinetics of the Chelate of Chitosan with Manganese

Ren Yulan, Wang Jin, Tan Rongxin, Shao Yanqiu

(Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang 157012)

**Abstract:** In order to make full use of chitosan and manganese, in this paper the isothermal adsorption kinetics of chitosan with manganese was investigated by adsorption method. The study of the adsorption kinetics showed that the rate of adsorption effect of manganese on chitosan could be interpreted in term of first order reaction. The experimental data of adsorption equilibrium from manganese solutions were satisfied with the Langmuir and Freundlich isotherm equation. The results showed that Mn with chitosan was chelate. The adsorption saturation value was 3.099 g/g at pH=3.5, the adsorption balance constant was 120.4 L/g and the adsorption enthalpy variety was 16.81 kJ/mol. The apparent adsorption activation energy was 29.08 kJ/mol and the sorption rate constant of the Lagergren-one-order sorption was 0.396 h<sup>-1</sup> at 35℃. This study will provide some basis theoretic data for application of the chelate of chitosan with manganese.

**Key words:** chitosan; manganese; chelate; adsorption kinetics

### 0 引言

壳聚糖(简称CTS)是由甲壳素经脱乙酰化得到的天然高分子化合物,它具有良好的生物粘附性和生物活性,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,同时还能够抑制癌细胞,防止癌症复发。它对人体细胞无毒副作用,且有亲和性,不与体液反应,是一种良好的保健品。壳聚糖分子中含有-NH<sub>2</sub>、-OH官能团,可以与很多金属离子形成稳定的

配合物<sup>[1-4]</sup>。壳聚糖基金属配合物具有配位络合性、催化活性、生理活性等性质<sup>[5-6]</sup>。目前,在生物学、医学工业、催化剂、纳米微晶生长诱导剂、金属回收及检测、农业等领域均有相关报导<sup>[7-9]</sup>。

锰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。由于一些生物系统的氧化还原酶(如细菌核苷酸还原酶)和光合水氧化酶中含有锰的配合物,所以,锰的配合物在各种生物系统,特别是在绿

**基金项目:**牡丹江师范学院骨干教师资助研究项目“锰配合物的合成及性能研究”(G2008004)。

**第一作者简介:**任玉兰,女,1971年出生,硕士,副教授,从事无机及分析化学教学与相关研究工作。通信地址:157012黑龙江省牡丹江市兴中路文化街19号牡丹江师范学院化学化工学院,Tel: 13916209951, 13845305687, E-mail: rylymsy@163.com。

**收稿日期:**2010-04-06, **修回日期:**2010-05-04。

色植物的光合系统中,也占有特别重要的地位<sup>[10]</sup>。锰是丙酮酸羟化酶、超氧化物歧化酶(SOD)、精氨酸酶等的组成成分,它还能激活羧化酶、磷酸化酶等,对动物的生长、发育、繁殖和内分泌均有影响<sup>[11]</sup>。锰也参与造血过程,改善机体对铜的利用。在土壤中含锰量高的地区癌症发病率低。遗传性疾病、骨畸形、智力呆滞和癫痫等均和缺锰有关。将壳聚糖与锰盐反应,制备壳聚糖锰配合物,可以更好地发挥壳聚糖与锰本身独特的生物活性,任玉兰等<sup>[12-13]</sup>在前期工作中已经合成并表征了壳聚糖锰配合物,研究了试验条件的变化对壳聚糖吸附锰盐的影响,以及壳聚糖锰配合物作为尿素的吸附剂对尿素的吸附条件。文章重点讨论了壳聚糖与锰的吸附动力学行为。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

721型分光光度计、PHS-P<sub>2</sub>型酸度计、79-2双向磁力搅拌器等。

壳聚糖,上海伯奥生物科技有限公司,脱乙酰度≥90.0%;高锰酸钾等为分析纯。

### 1.2 吸附量测定

在0.1 g壳聚糖中加入一定量的金属离子溶液,调节pH,反应一定时间后,离心分离,测定吸附前后溶液中金属离子浓度的变化,按公式 $Q=V(c_0-c)/m$ 计算吸附量 $Q$ 。式中, $V$ 为金属离子溶液的体积(mL); $c_0$ 和 $c$ 分别为吸附前后溶液中金属离子的质量浓度(g/mL); $m$ 为壳聚糖的质量g; $Q$ 为吸附量(g/g)。

### 1.3 锰含量的测定

取8个150 mL锥形瓶,分别加入锰标准溶液(浓度为10.0 μg/mL)0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL,再加入纯水至50 mL。向标准系列瓶中各加入2.5 mL硝酸银-硫酸汞溶液,煮沸至剩下约45 mL,取下稍冷。将1 g过硫酸铵分次加入锥形瓶中,小火加热至沸。将标准系列瓶中的溶液分别移入50 mL容量瓶中,加纯水定容,混匀。于530 nm波长,用5 cm比色皿,以纯水为参比,测定样品和标准系列溶液的吸光度。

### 1.4 吸附等温线的绘制

准确称取0.1 g CTS,将其加入到不同浓度的Mn溶液中,室温下搅拌,直至达到吸附平衡,离心后取上清液,采用分光光度法测定吸附后溶液中金属离子的浓度,并计算出吸附量 $Q$ 。以吸附量 $Q$ 对平衡浓度 $c$ 作图,绘制吸附等温曲线。

### 1.5 吸附动力学研究

准确称取0.1 g CTS于25 mL质量浓度为1 g/L的

Mn溶液中,调节pH,分别在不同温度下使其反应,测定不同反应时间溶液中Mn的残余量,绘制吸附动力学曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锰标准曲线的绘制

以吸光度 $A$ 为纵坐标,浓度 $c$ 为横坐标绘制标准曲线,见图1。对曲线做回归分析得出方程: $A=0.81299c-0.00898$ ,相关系数 $R=0.9996$ 。

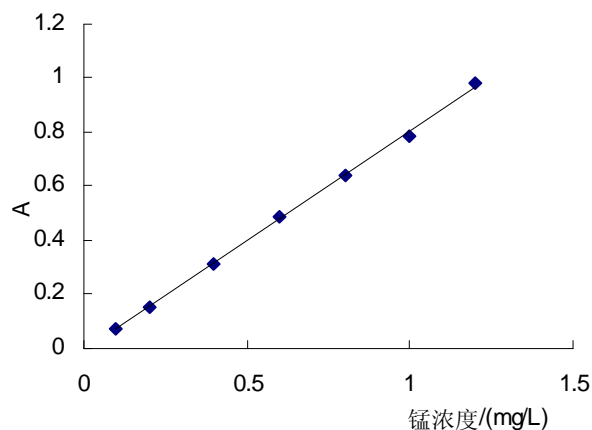


图1 锰标准曲线

### 2.2 CTS对锰的吸附等温线

Mn以与壳聚糖中氮氧原子形成配位键的形式吸附于壳聚糖上<sup>[12]</sup>,其吸附程度可以通过应用不同吸附机理下的模型对吸附等温线进行拟合来衡量。Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线常用来描述金属离子在天然颗粒物表面的吸附行为。其方程式可分别表示为:

Langmuir 吸附等温式:  $c_{eq}/Q_{eq}=c_{eq}/Q_{max} + 1/(K \cdot Q_{max})$

Freundlich 吸附等温式:  $\lg Q_{eq}=(1/n)\lg c_{eq}+\lg k$

式中: $Q_{eq}$ 为平衡吸附量(g/g); $Q_{max}$ 为壳聚糖的单层饱和吸附量(g/g); $K$ 为吸附平衡常数(L/mg); $c_{eq}$ 为平衡浓度(mg/L); $k, 1/n$ 为Freundlich经验参数。

采用上述2种吸附等温线模型进行数据分析并作图(见图2、图3),所得线性回归方程如下:

Langmuir 吸附等温式:  $c/Q=0.32272c+2.68103$  ( $R=0.9925$ )

Freundlich 吸附等温式:  $\lg Q=0.25663\lg c-0.03939$  ( $R=0.9985$ )

由该等温吸附线可知,CTS对Mn的吸附属于I型吸附,具有明显的Langmuir特征,可认为是单分子层吸附占优势;由等温吸附方程式可知,在所研究浓度范围内, $\lg Q$ 与 $\lg C, C/Q$ 与 $C$ 均呈良好的直线关系,这

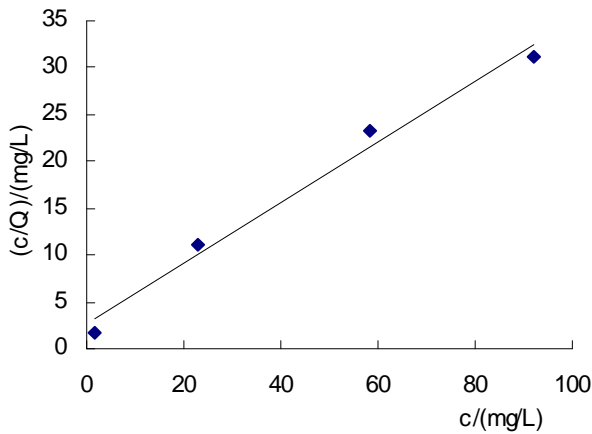


图2 CTS吸附Mn的Langmuir等温线

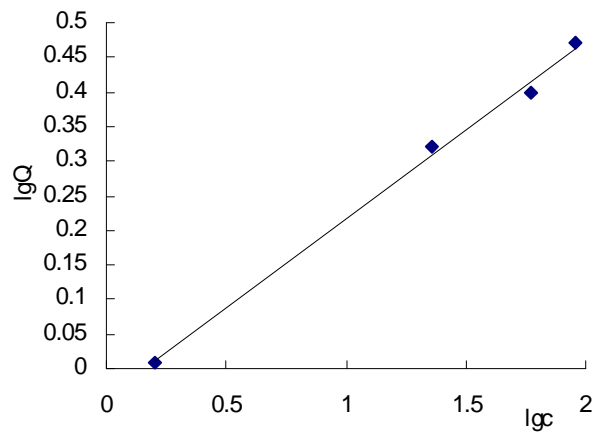


图3 CTS吸附Mn的Freundlich等温线

是吸附呈 Langmuir 型和 Freundlich 型的又一证据。化学吸附的特征之一是单分子层吸附,考虑到CTS分子中的一些基团可以与过渡金属离子有螯合作用,因此,CTS对过渡金属离子的吸附可归属于化学吸附的范畴<sup>[14]</sup>;室温下,pH=3.5时吸附20 h的饱和吸附量  $Q_{\max}=3.099$  g/g,吸附平衡常数  $K=120.4$  L/g。

### 2.3 CTS对锰的吸附动力学研究

CTS吸附Mn的吸附动力学曲线见图4。结果表明,CTS对Mn的吸附较好的符合动力学方程。此吸附机理基本符合溶液中的物质在多孔性吸附剂上的吸附存在的3个必要步骤<sup>[15]</sup>。开始时吸附速率较快,且随着时间的延长而有规律的减小,8 h后基本趋于平衡。这是因为在开始时,Mn主要被吸附在CTS颗粒的外表面,吸附较快;随着吸附过程的进行,Mn的浓度逐渐减小,同时吸附质沿CTS微孔向内部扩散,扩散阻力渐增,吸附速率主要受扩散控制,导致吸附速率变慢;吸附后期,主要在吸附剂内表面吸附,且浓度推广动力越来越小,吸附已基本达到平衡。

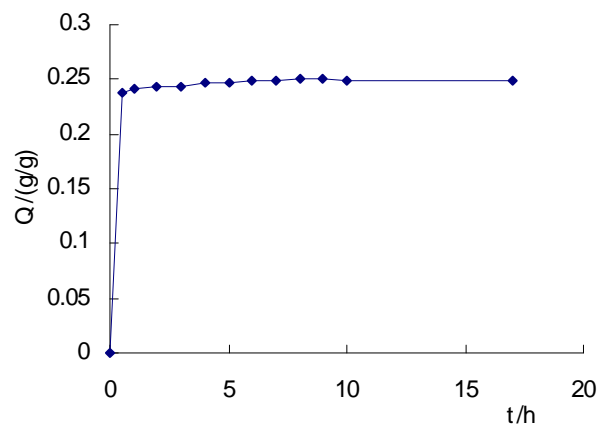


图4 CTS对Mn的吸附速率

根据质量作用定律和单分子层吸附机理,其吸附动力学方程为:  $t/Q = t/Q_{eq} + 1/(kQ_{eq})$ , 式中,  $Q_{eq}$  为不同温度下的平衡吸附量(g/g);  $k$  为表观吸附速率常数。以  $t/Q$  对  $t$  作图,可得直线,由直线的斜率和截距可分别求得  $Q_{eq}$  和  $k$  值,表1列出了不同温度下吸附动力学参数值。

表1 不同温度下的吸附动力学参数

T/K	$Q_{eq}/(g/g)$	$k$	$R$
298.15	0.2484	21.74	0.9999
308.15	0.2492	31.84	0.9999
318.15	0.2512	41.60	0.9999
328.15	0.2504	66.81	0.9999

以  $\ln k$  对  $1/T$  作图,可得直线(见图5),  $\ln k = 14.8091 - 3.49815/T$ , 其相关系数  $R=0.9902$ 。表明温度对吸附速率的影响服从 Arrhenius 方程  $k=A e^{-E_a/RT}$ , 由直线的斜率求得吸附的表观活化能  $E_a=29.08$  kJ/mol。

对在35℃时吸附动力学曲线进行 Lagergren 一级方程拟合,所得直线  $\lg(Q_{eq}-Q)=-0.17197t-1.88209$ , 相关

系数  $R=0.9927$ (如图6)。表明壳聚糖对Mn的吸附符合 Lagergren 一级方程:  $\lg(Q_{eq}-Q)=A-kt/2.303$ , 式中,  $Q_{eq}$ 、 $Q$  分别为平衡时和时间  $t$  时的吸附量(g/g);  $t$  为反应时间(h);  $k$  为吸附速率常数( $h^{-1}$ )。由此可求得初始Mn质量浓度为1 g/L、pH=3.0、温度为35℃时的一级速率常数  $k$  为  $0.396 h^{-1}$ 。

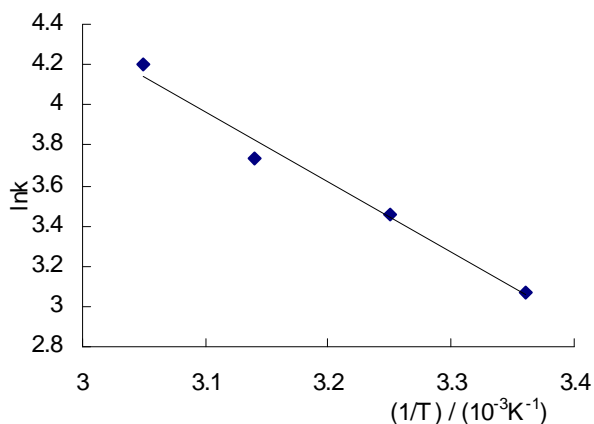


图5 温度对吸附速率的影响

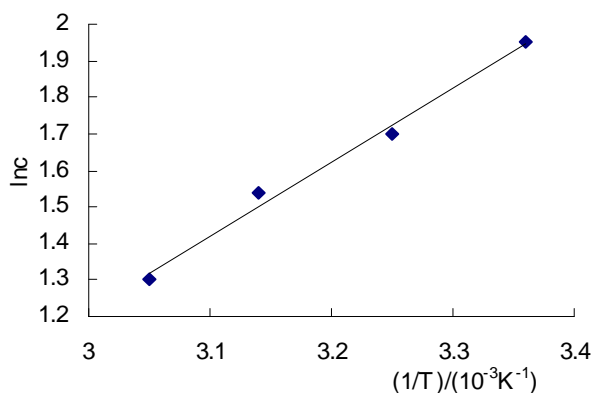


图7 吸附焓变的确定

#### 2.4 吸附焓变的确定

根据 Clausius-Clapeyron 方程:  $\ln c_e = \Delta H/RT + K$ , 式中:  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ),  $T$  为绝对温度 ( $\text{K}$ ),  $c_e$  为吸附量  $Q_e$  时对应的平衡浓度,  $\Delta H$  为等量吸附焓,  $K$  为吸附平衡常数。

以  $\ln c_e$  对  $1/T$  作图, 并进行线性拟合, 结果如图 7 所示,  $\ln c_e = 2.02214/T - 4.84835$ , 相关系数  $R = 0.9945$ 。因此, 该公式在推导过程中的假设  $\Delta H$  与  $T$  无关在该研究的温度范围内是合理的。根据直线的斜率 ( $\Delta H/R$ ) 可以算出对应于不同吸附水平的吸附焓变  $\Delta H = 16.81 \text{ kJ/mol}$ 。

### 3 结论

壳聚糖是从虾、蟹等甲壳纲动物中提取的一种天然碱性高分子多糖, 具有良好的生物活性和医学性能, 壳聚糖锰配合物兼备了壳聚糖与锰独特的生物活性, 在医药工业、农业、生物工程等领域会有良好的应用前景, 笔者的研究作为壳聚糖锰配合物的进一步应用, 提供了基础理论依据。

在壳聚糖与锰的吸附产物中, CTS 与锰之间存在配位作用, 是化学吸附; CTS 对锰的吸附动力学研究表明其吸附动力学曲线符合单分子层吸附机理的吸附动力学方程; CTS 对锰的吸附方程表明, 在一定浓度范围内, CTS 对锰的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温

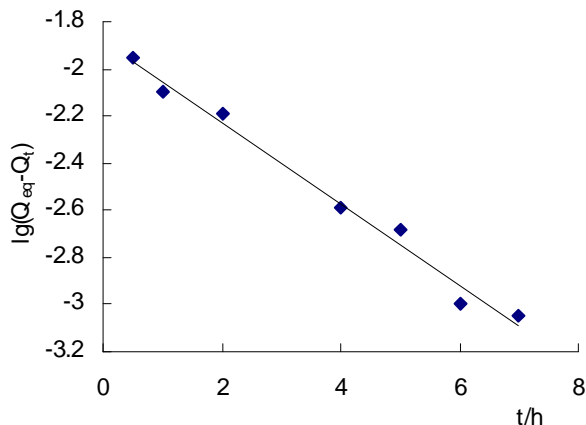


图6 吸附的 Lagergren 方程

吸附模型; 在  $35^\circ\text{C}$  时, 壳聚糖对锰的吸附符合吸附动力学一级反应方程。

#### 参考文献

- [1] 刘维俊. 高分子壳聚糖对微量金属离子的螯合作用研究[J]. 应用化工, 2002, 31(4): 16-18.
- [2] 孙兰萍, 许晖, 赵大庆, 等. 壳聚糖铁(III)配合物的合成及结构表征[J]. 中国农学通报, 2007, 23(1): 53-57.
- [3] 王爱勤, 邵士俊, 周金芳等. 甲壳胺与 Cu(II)配合物的合成与表征[J]. 高分子学报, 2000, (3): 297-299.
- [4] Dzul Erosa M S, Saucedo Medina T I, Navarro Mendoza R. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(3): 157-167.
- [5] 马会宣, 胡道道, 房喻. 负载型壳聚糖双水杨叉乙二胺合钴配合物的制备及其参乙硫醇的催化氧化[J]. 应用化学, 2001, 18(4): 290.
- [6] 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.
- [7] Wu FengChin, Tseng RuLing, Juang RucyShin. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes [J]. Hazardous Materials, 2000, 73(1): 63-75.
- [8] Rhazi M, Desbrieres J, Tolaimate A. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: Application to the treatment of liquid waste [J]. European Polym J, 2002, 38(8): 1523-1530.
- [9] 蒋寅, 翟青, 郭桦, 等. 壳聚糖对锌铁离子的配位特性及其配合物的应用[J]. 现代食品科技, 2003, 23(9): 88-92.
- [10] 曾睿, 张果, 何忠俊, 等. 土壤锰素营养及锰在烟草上的应用研究进展[J]. 江西农业学报, 2009, 21(9): 105-109.
- [11] 李勇超, 高凤仙, 李伟, 等. 微量元素锰在动物营养中的应用研究[J]. 广东畜牧兽医科技, 2009, 34(1): 6-8.
- [12] 任玉兰. 壳聚糖对高锰酸钾的吸附实验研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2007, 24(2): 267-269, 274.
- [13] 任玉兰, 马天慧, 刘玉敬, 等. 壳聚糖锰配合物对尿素的吸附性能研究[J]. 化学与生物工程, 2005(10): 20-22.
- [14] 傅献彩. 物理化学(下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 227.
- [15] 张秀军, 郎惠云, 魏永锋, 等. 壳聚糖亚铁螯合物的合成及吸附动力学[J]. 应用化学, 2003, 20(8): 749-753.