

壳聚糖对高锰酸钾的吸附实验研究

任玉兰^{1,2}

(1. 牡丹江师范学院 化学系, 黑龙江 牡丹江 157012; 2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

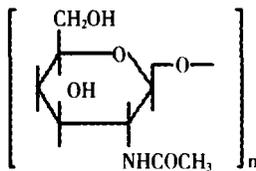
摘要: 研究了壳聚糖对高锰酸钾的吸附情况, 讨论了 pH 值、时间、温度等因素对吸附的影响, 得到了较为理想的吸附产物, 给出了产物的 R 吸收光谱和电子光谱数据, 同时证实了壳聚糖与锰之间存在着配位键. pH 值在 3~5 时, 壳聚糖对高锰酸钾的吸附效果比较好, 反应时间在 5h 以上时吸附基本趋于平衡, 升温有利于吸附.

关键词: 壳聚糖; 锰; 吸附

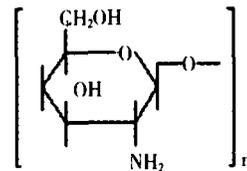
中图分类号: O611.662 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-7011(2007)02-0267-03

0 引言

壳聚糖 (CTS) 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, 是甲壳素经浓碱处理脱去乙酰基的产物, 又称为可溶性甲壳质, 是继纤维素之后地球上最丰富的天然有机物, 年生物产量达上亿吨. 壳聚糖是众多天然多糖中唯一的碱性多糖, 是一种高科技绿色新材料, 国内外研究者极为重视, 曾召



甲壳素



壳聚糖

开了多次国际学术会议. 壳聚糖在我国亦有着丰富的自然资源, 如何充分利用这一宝贵的自然资源, 长期以来一直是人们探索的课题. 作为一种天然高聚物, 与其他高分子材料相比, 它具有可生物降解、无毒, 具有良好的生物相容性等特点. 另外, 壳聚糖有杀菌、抑菌、消炎、促进伤口愈合的功能, 对人体细胞无毒且有亲和性, 不与体液反应, 也无抗原抗体反应^[1-2]. 由于其分子中存在着能与金属离子配位的氨基、羟基, 很自然成为配位化学的研究对象. 壳聚糖基金属配合物具有配位性、催化活性、生理活性等性质^[3-6]. 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, 越来越受到人们的关注, 也越来越得到广泛的应用^[7-8].

锰的价电子构型为 $3d^5 4s^2$, 由于其核外电子较多, 可以多种氧化态存在, 而且通常具有高自旋的电子结构. 其配位方式也多种多样, 可以形成各种结构和性质的配合物. 此外, 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, 特别是在绿色植物的光合系统中, 也占有特别重要的地位. 锰是丙酮酸羧化酶、超氧化物歧化酶 (SOD)、精氨酸酶等的组成成分, 锰也参与造血过程, 在土壤中含锰量高的地区癌症发病率低. 由于壳聚糖具有优良的生理活性, 再结合锰的生理活性和价态的可变性, 所得壳聚糖锰吸附产物有望在医药领域得到应用.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

721 分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; AV-360 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; 壳聚糖, 上海伯奥生物科技有限公司; 高锰酸钾、冰醋酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氧化钠、氨水、丙酮、无水

收稿日期: 2006-03-20

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (10553104)

作者简介: 任玉兰 (1971-), 女, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 天然产物分析及应用

乙醇、过硫酸铵、硫酸汞、硝酸银,以上试剂均为分析纯.

1.2 吸附产物的合成

量取一定浓度的高锰酸钾溶液,加入 1.0 g壳聚糖,室温搅拌 20 h后,离心分离,测定残余锰的含量.根据吸附前后溶液中锰的变化,计算其吸附容量.最终产物为黑褐色粉末.将壳聚糖锰制品先用水洗涤,再用丙酮-乙醇(1:1)的混合溶剂洗涤,最后用无水乙醇洗涤,真空干燥至恒重.

1.3 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,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,按下式计算吸附量 Q :

$$Q = V(C_0 - C) / m$$

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($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); m 为壳聚糖的质量(g); Q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

pH 值对 CTS 吸附 Mn 的影响见图 1. 结果表明,溶液的 pH 值较低时,CTS 的吸附量较小;随着 pH 值的升高,吸附量增大;当达到一定程度时,吸附量反而下降;pH 值在 3~5 时,CTS 对 Mn 的配位程度较大.因为 CTS 主要是通过 $-\text{NH}_2$ 与 Mn 配位,在强酸性条件下,氨基大部分被质子化,失去对金属离子的螯合作用;随着 pH 值的增大,游离氨基的含量增加,其配位能力也逐渐提高.

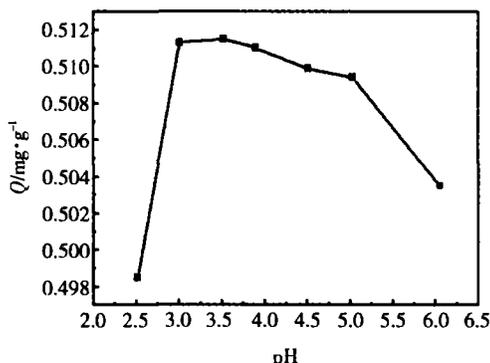


图 1 pH 值对吸附率的影响

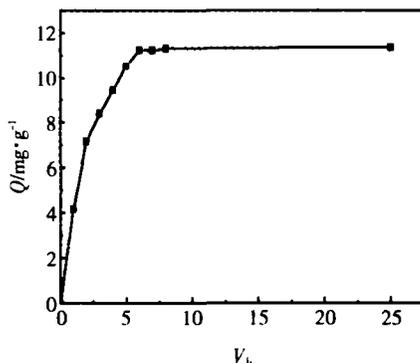


图 2 35°C 时 CTS 对 Mn 的吸附速率

Fig. 1 The effect of pH value on the adsorption capacity of CTS

Fig. 2 Rate of adsorption of Mn on CTS at 35°C

2.2 反应时间对吸附的影响

35°C 时 CTS 吸附 Mn 的吸附动力学曲线如图 2 图中结果表明,CTS 对 Mn 的吸附具有较好的动力学性能.此吸附机理基本符合溶液中的物质在多孔性吸附剂上吸附存在的 3 个必要步骤.开始时吸附速率较快,几乎呈直线上升,之后随着时间的延长而有规律的减小,5 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,扩散阻力逐渐增加,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.

2.3 温度对吸附的影响

不同温度下 CTS 吸附锰的试验结果如图 3 从图中可以看出,吸附量 Q 随温度升高而增大,最后趋于平衡,这说明吸附过程是吸热的,而且升温有利于吸附.

2.4 红外光谱分析

CTS 及其吸附产物的红外光谱如图 4 所示.图中 3446.18 cm^{-1} 是由 $-\text{OH}$ 的伸缩振动和 $-\text{NH}$ 伸缩振动偶合而增宽的多重吸收峰,在与 Mn 配位之后,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 配位之后,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 $\text{N}-\text{Mn}$ 配位键; 1090.19 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{OH}$ 的不对称伸缩振动,在与 Mn 配位之后,该吸收峰红移至 1076.57 cm^{-1} ,这表明 Mn 与 O 原子之间形成了 $\text{O}-\text{Mn}$ 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 CTS 与 Mn 配位之后,活性基团 $-OH$ 上的 O 原子和 $-NH_2$ 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 $-NH_2$ 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。

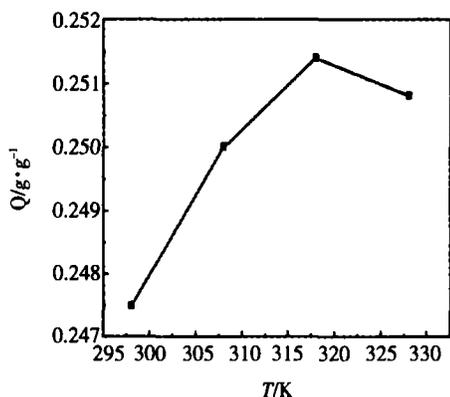


图 3 温度对吸附率的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the adsorption capacity CTS

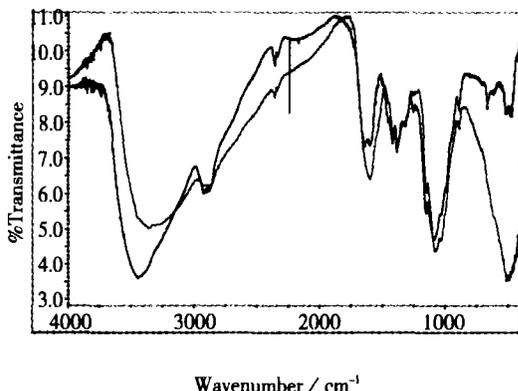


图 4 红外吸收光谱图

Fig. 4 IR spectrum of CTS

2.5 紫外光谱分析

将 CTS- Mn 吸附产物溶解后,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。

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 46 nm,除了在 257 nm

处有 1 个强吸收峰外,还在 327 nm 处产生新的吸收峰,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。

表 1 紫外吸收光谱数据

Table 1 UV-Vis spectrum of CTS and CTS-Mn(VII)

化合物	λ_{max}/nm	λ_{max}/nm
CTS	201.0	201.0
CTS-Mn(VII)	257.0	327.0

3 结论

本论文研究了 pH 值、时间、温度等因素对壳聚糖吸附高锰酸钾的影响,并得到了较为理想的吸附产物,同时给出了产物的 IR 吸收光谱和紫外吸收光谱数据。结果表明,该吸附过程为吸热过程,壳聚糖与锰是通过配位键结合的,且在 $pH = 3\sim 5$ 时 CTS 对 Mn 的配位程度较大,在 $35^\circ C$ 时吸附达到平衡的时间为 5 h

参考文献

- [1] 郑晓广,沈新元,杨庆.甲壳质及其衍生物在保健领域中的应用[J].河南师范大学学报 自然科学版,1999,27(3):46-50.
- [2] 姜雪松,王勃生,沈棕,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):353-357.
- [3] 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与乙硫醇的催化氧化[J].应用化学,2001,18(4):290-294.
- [4] AFZALETDNOVA N G, MURNOV YU I, MULLAGALIEV I R. Synthesis and wound-healing and antiulcer activity of a chitosan-rhodium (III) complex[J]. Pharm Chem J 2000, 34(5): 248-249.
- [5] 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.
- [6] AIEDEH K, TAHAM O. Synthesis of iron-crosslinked chitosan succinate and iron-crosslinked hydroxamated chitosan succinate and their in vitro evaluation as potential matrix materials for oral theophylline sustained-release beads[J]. European J Pharm Sci 2001, 13(2): 159-168.
- [7] RHAZIM, DESBRIERES J, TOLAMATE 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.
- [8] 林友文,陈伟,罗红斌,等.羧甲基壳聚糖对铁离子的吸附[J].应用化学,2001,18(3):248-250.

(下转第 274 页)

$V(G - e)$, 满足 $u^* \in S_6, |S_6| = 6$ 如果 $|V(G - e)| \geq 9$ 则 $G - e - S_6$ 中存在 Hamilton 圈. 现令 $S_7 = (S_6 - u^*) \cup \{u, v\}$, 则 $|S_7| = 7$ 且 $G - e - S_6 = G - S_7$, 因此 $G - S_7$ 中存在 Hamilton 圈, 所以 G 中含有长为 $n - 7$ 的圈. 矛盾.

(2) 如果 G 中不含有可收缩边. 则由引理 8 知, 或者 G 是一个圈的平方图, 或是 4- 连通循环立方图的线图. 因为 G 中不含长为 $n - 7$ 的圈, 故 G 只能是 4- 连通循环立方图的线图. 因此 G 是 4- 正则的, 且每个顶点都与 2 个三角形相关联, 任意两个三角形没有公共边, 因此再由平面性知, G 中任意三角形 T 都是可收缩的, 因此 G 是 4- 连通平面图. 记收缩 T 后得到的顶点为 $x, V(T) = \{u, v, w\}$, 则由引理 6 知 G 中存在 S_5 , 满足 $x \in S_5, |S_5| = 5$ 如果 $|V(G - T)| \geq 8$ 则 $G - T - S_5$ 中存在 Hamilton 圈. 现令 $S_7 = (S_5 - x) \cup \{u, v, w\}$, 则 $|S_7| = 7$ 且 $G - T - S_5 = G - S_7$, 故 $G - S_7$ 中存在 Hamilton 圈, 因此 G 中含有长为 $n - 7$ 的圈, 与假设矛盾. 故结论成立. 证毕.

参考文献

[1] WHITNEY H. A theorem on graphs[J]. Ann of Math, 1931, 32: 378- 390.
 [2] TUTTE T. A theorem on planar graphs[J]. Trans Amer Math Soc, 1956 82: 99- 116
 [3] HOLTON D A, MCKAY B D. The smallest non- Hamiltonian 3- connected cubic planar graphs have 38 vertices[J]. J Combin Theory Ser B, 1988, 45: 305- 319
 [4] THOMASSEN C. A theorem on path in planar graphs[J]. J Graph Theory, 1983 7: 169- 176
 [5] THOMAS R, YU X. 4- connected projective- planar graphs are Hamiltonian[J]. J Combin Theory Ser B, 1994 62: 114- 132
 [6] SANDERS D P. On paths in planar graphs[J]. J Graph Theory, 1997, 24: 341- 345
 [7] CHEN Guan- taq, FAN Geng- hua, YU Xing- xing. Cycles in 4- connected planar graphs[J]. European Journal of Combinatorics, 2004 25: 763- 780.
 [8] 邦迪 JA, 默蒂 U S R. 图论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
 [9] MARTINOV N. Uncontractible 4- connected graphs[J]. J Graph Theory, 1982, 6: 343- 344.

Cycles in 4- connected planar graphs

WANG Xin, CHE Xiang- kai

(College of Science, Northeast University, Shenyang 110004, China)

Abstract The problem of cycles of 4- connected planar graph is considered. Let G be a 4- connected planar graph on n vertices. Tutte and many other scholars^[1-6] show that G contains a cycle of length k for each $k \in \{n, n - 1, n - 2, n - 3\}$ with $k \geq 3$. It proves that G contains a cycle of length k for each $k \in \{n, n - 1, n - 2, n - 3\}$ with $k \geq 3$ in [7]. By discussing contractible edges we get that there is a cycle of length $n - 7$ ($n \geq 9$) in G , which generalized the results of [7].

Key words 4- connected planar graph; Hamilton cycle

(上接第 269 页)

Study on adsorption ability of chitosan on potassium permanganate

REN Yu- lan^{1, 2}

(1 Department of Chemistry, Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157012, China; 2 School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 157000, China)

Abstract The adsorption effect of potassium permanganate on chitosan was explored. The effects of pH, time and temperature on the adsorption was discussed. The comparative ideal adsorption product was got. IR- spectrum and UV- vis spectrum on the product are provided. At the same time it is confirmed that it is existing coordination bond between the chitosan and manganese. And pH value between 3 and 5, the absorption effect of the chitosan to manganese is better. The absorption is nearly equilibrium when the reaction time achieves over 52 hours, and higher temperature is advantageous to absorption.

Key words chitosan; manganese adsorption