

壳聚糖乙酸酯冠醚对金属离子的 吸附性能研究^{*}

谭淑英 汪玉庭^{* *}

唐玉蓉

(武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

摘要 利用壳聚糖 C₂ 位上活泼氨基与苯甲醛进行反应, 制得了 Schiff 碱苯甲醛壳聚糖(简称 CTB), 再将合成的二苯并 16-冠-5 氯代乙酸酯冠醚接枝到 CTB 上, 得到壳聚糖-苯甲醛-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(简称 CTBC), 使其在酸性条件下脱去苯甲醛, 制得壳聚糖-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(简称 CTCE). 经元素分析、红外光谱分析表征了其结构. 并研究了 CTBC 和 CTCE 对 Pb²⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附性能, 结果表明: CTBC 比 CTCE 的吸附容量低, 但前者比后者具有更好的选择性.

关键词 壳聚糖, 冠醚, 合成, 吸附性能.

Study on The Adsorption Properties for Metal Ions of Chitosan Acetate Crown Ethers^{*}

Tan Shuying Wang Yuting

(Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Tang Yurong

(Center of Analysis measurement, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract The C₂ amino group in chitosan is protected from the reaction between benzaldehyde and chitosan to form N-benzylidene chitosan (CTB). After the reaction with dibenzo 16-crown-5 chloracetate crown ether, the Schiff base is removed by reacting chitosan-benzaldehyde-dibenzo 16-crown-5 acetate crown ether (CTBC) and dilute ethanolic hydrochloride solution, whose structures are confirmed by elemental analysis and FT-IR spectra analysis. Their adsorption properties for Pb²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ were studied, the result shows that adsorption capacities of CTCE is higher than CTBC, and the adsorption capacities of CTCE and CTBC and higher than CTB.

Keywords chitosan, crown ether, synthesis, adsorption properties.

壳聚糖(Chitosan, CTS)是甲壳素的脱乙酰基产物, 其分子结构中含有羟基(-OH)和氨基(-NH₂). 国内外已有不少学者通过交联、接枝等化学方法对其进行了改性, 制备了许多具有不同理化特性和用途的壳聚糖衍生物^[1~4], 既改善了其理化特性, 又提高了选择性.

将一般的低分子冠醚接枝到高分子壳聚糖上, 使其具有高分子壳聚糖和低分子冠醚的双重结构和功能. 并且由于高分子效应的协同作用^[5], 其络合性能和选择性都会有不同程度的提高. 本研究组制备的西佛碱型交联壳聚糖冠醚^[6]在混合离子体系中对 Pd²⁺ 和 Ag⁺ 都有较

好的选择性.

本文先使苯甲醛与壳聚糖反应制备成 Schiff 碱苯甲醛壳聚糖(简称 CTB), 然后使之与二苯并 16-冠-5 氯代乙酸酯冠醚反应制得壳聚糖-苯甲醛-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(简称 CTBC), 使其在酸性条件下脱去苯甲醛, 制得壳聚糖-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(简称 CTCE). 研究了 CTB, CTBC 和 CTCE 对

^{*} 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by National Natural Science Foundation of China)批准号: 29577281

^{* *} 联系人
谭淑英: 女, 24 岁, 硕士研究生
收稿日期: 1998-06-18

Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能。

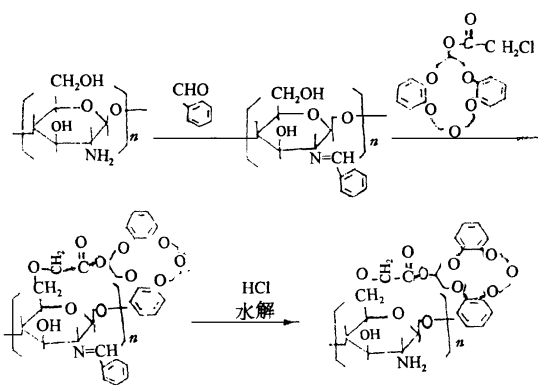
1 实验部分

(1) 仪器与试剂 X_4 型显微熔点测定仪; NICOLET FT-IR 红外光谱仪; Perkin-Elmer 240 型元型分析仪; 日立 180-80 塞曼分光光度计。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯。

(2) 原料及中间体的合成 以海蟹壳为原料, 按文献[7]的方法制备壳聚糖, 按文献[8]的方法测定其脱乙酰度为 80%, 按文献^{*}的方法合成二苯并 16-冠-5 氯代乙酸酯冠醚: IR (KBr 压片): 1759 ($\text{C}=\text{O}$); 1596, 1500 (苯环); 1260, 1064 (芳醚, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) ^1H NMR (CDCl_3): 3.9~5.6 (15H, 4- $\text{OCH}_2 + \text{COCH}_2\text{Cl} + \text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$, m); 6.82~6.86 (8H, 苯环, m) MS (m/z): 136 (基峰); 422 ($\text{M}^+ 25\%$)

(3) 壳聚糖冠醚的合成 合成路线如下:



将 3.0g 壳聚糖溶于 200ml 1.5% 的醋酸中, 加入 100ml 甲醇, 搅拌 15min 后, 逐滴加入 15.8g 苯甲醛与 50ml 甲醇的混合液, 在室温下反应 24h, 将制得的凝胶体用甲醇洗涤以除去未反应的苯甲醛, 过滤, 再用乙醇、乙醚依次洗涤, 于 60℃ 下真空干燥至恒重, 得到保护氨基的壳聚糖 (简称 CTB) 3.5g。

将 2.0gCTB 加入 40ml 氯仿, 8ml 吡啶, 60℃ 下搅拌 24h 后, 缓慢滴加 0.8g 氯代乙酸酯

冠醚的 15ml 氯仿溶液, 继续反应 24h, 过滤, 用少量乙醇、氯仿洗以除去未反应的冠醚, 于 60℃ 下真空干燥至恒重, 得黄色固体 CTBC2.6g。

将剪碎的 CTBC2.6g 在 0.25mol/L 盐酸和乙醇的混合液中搅抖 24h, 过滤, 用丙酮、乙醚洗涤, 然后在 1mol/LNaOH 中碱化 5min, 110℃ 下真空干燥至恒重, 得棕黑色的 CTCE2.0g。

(4) 吸附性能测试 单一试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均配成 $0.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合溶液中各离子浓度也为 $0.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。吸附容量, 吸附动力学特性, 介质酸度对吸附性能的影响, 吸附选择性均参照文献^[6]的方法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 CTBC 和 CTCE 的结构分析

(1) 元素分析 CTS、CTB、CTBC 和 CTCE 的元素分析结果见表 1。

表 1 CTS、CTB、CTBC 和 CTCE 的元素分析/%

元素	C	H	N	DS ¹⁾
CTS	37.85	6.89	6.53	
CTB	39.14	6.28	5.43	16.85
CTBC	43.37	5.12	2.76	58.65
CTCE	43.55	5.16	4.20	35.68

1) DS 按文献[9]方法测定

由表 1 结果可知: CTB、CTBC 和 CTCE 的含氮量均低于 CTS 中氮元素的含量, 说明壳聚糖与苯甲醛发生了反应, 而后再接枝上了冠醚, 脱去了苯甲醛。它们的含氮量顺序为 $\text{CTB} > \text{CTCE} > \text{CTBC}$, 这是由于它们的取代度 (DS) 顺序为 $\text{CTBC} > \text{CTCE} > \text{CTB}$ 。

(2) 红外光谱分析 CTS、CTB、CTBC 和 CTCE 的红外光谱如图 1 所示。

由图 1 可见, CTB 的红外谱图中于 1642cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 为 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰, 在 1500cm^{-1} 处有苯环骨架的特征

* 程格, 武汉大学环境科学系硕士论文, 1996: 25

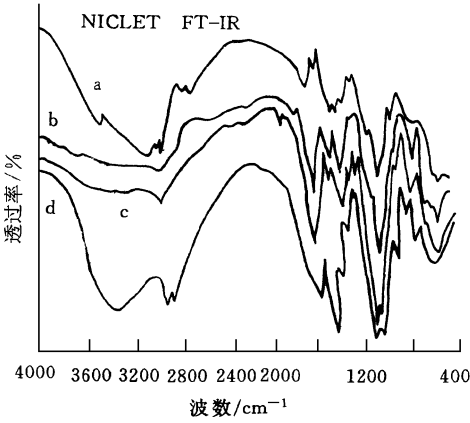


图1 CTS(a)、CTB(b)、CTBC(c)和CTCE(d)的红外光谱图

峰,说明CTB结构中引入了希夫碱基团($C=N$);在CTBC的谱图中,除了上述特征吸收峰外,1260 cm^{-1} 处有芳醚的吸收峰,在CTCE的谱图中1642 cm^{-1} 处的 $C=N$ 的特征吸收峰消失,1590 cm^{-1} 处有苯环骨架的特征峰,1260 cm^{-1} 处的芳醚吸收峰依然存在,3200 cm^{-1} 附近的N—H吸收带增强,另外,在CTBC和CTCE谱图中,1100 cm^{-1} 附近的C—O—C的吸收峰明显增强,以上这些说明CTBC在CTB结构中引入了冠醚基团,CTCE中冠醚基团依然存在,苯甲醛已被除掉,出现了游离—NH₂。

2.2 吸附性能测试

(1) 吸附容量 吸附剂对金属离子的吸附容量结果见表2。

表2 吸附剂对金属离子的吸附容量 (pH= 4.6)/ mg · g ⁻¹					
吸附剂	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
CTS	245.3	67.4	59.5	48.9	39.6
CTB	36.1	29.8	11.7	12.2	9.4
CTBC	113.9	48.4	44.1	37.7	11.2
CTCE	155.4	49.6	46.5	39.8	30.1

由表2可以看出:对同一金属离子,3种壳聚糖衍生物的吸附能力从大到小的顺序是CTCE>CTBC>CTB,这主要是因为CTCE和CTBC中都含有冠醚基团,由于高分子效应,故其吸附性能和选择性都比CTB有所增强;就同

种吸附剂而言,5种金属离子的吸附容量顺序是:Pb²⁺ >> Cu²⁺ > Cr³⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺,说明它们的吸附选择性不同。CTCE、CTBC和CTB的吸附容量与其结构密切相关,CTCE的分子中有大量游离氨基和冠醚,这2种基团可对金属离子起螯合(络合)作用,故其吸附容量最大,CTBC分子中有冠醚起络合作用,CTB分子中既无游离氨基也无冠醚基团,故它们的吸附容量比CTCE低是理所当然的。

(2) 吸附动力学 CTCE对Cu²⁺、Cr³⁺的吸附动力学曲线见图2和图3。

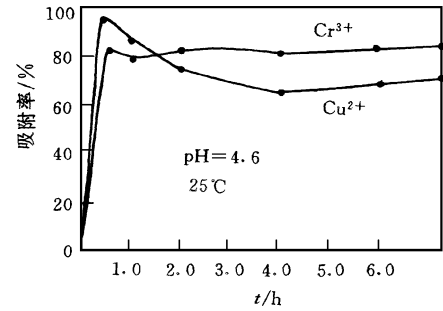


图2 CTCE 吸附Cu²⁺、Cr³⁺的动力学曲线

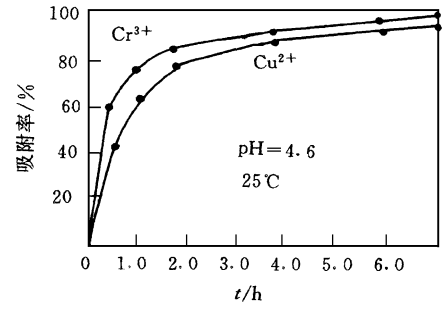


图3 CTCE 吸附Cu²⁺、Cr³⁺的动力学曲线

由图2可以看出:CTCE对Cu²⁺、Cr³⁺的吸附动力学曲线出现了异常现象,即在较短的时间内,CTCE对Cu²⁺、Cr³⁺的吸附量均出现了极大值,产生这种现象的原因参见文献^[10]。为验证上述推论,采用经24h水化的CTCE重复上述实验(图3),实验结果表明,在此条件下的动力学曲线无异常现象,极大值消失。

(3) 介质酸度对CTCE吸附性能的影响,结果见表3。

表3 介质酸度对 CTCE 吸附性能的影响/ %

Pb ²⁺		Cu ²⁺		Cr ³⁺	
介质 pH	吸附率	介质 pH	吸附率	介质 pH	吸附率
2.0	92.7	2.0	24.1	2.0	2.4
4.0	90.6	4.0	92.2	4.0	75.1
5.0	91.2	5.0	88.3	5.0	99.5

由表 3 结果可见, 介质酸度对 Cu²⁺、Cr³⁺ 吸附影响较大, 在 pH= 2.0 时, CTCE 对 Cu²⁺ 的吸附率只有 24.1%, 在 pH= 4.0 时, 吸附率可达 92.2%, 在 pH= 2.0 时, CTCE 对 Cr³⁺ 的吸附率相当小, 仅为 2.4%. 在 pH= 5.0 时, 吸附率高达 99.5%. 介质酸度对 Pb²⁺ 影响不大, 在 pH= 2.0~5.0 时范围内, 吸附率均在 90% 以上.

(4) 吸附剂对 Pb²⁺ -Cr³⁺ -Cd²⁺ (浓度比 1 1) 三元体系的吸附选择性, 结果见表 4.

表4 吸附剂对 Pb²⁺ -Cr³⁺ -Cd²⁺ 混合离子体系的
吸附选择性/ mg · g⁻¹

混合离子体系	吸 附 容 量			选 择 系 数	
	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺		
CTBC	109.7	19.3	0	$K_{Pb}^{Cr}=5.7$	$K_{Cr}^{Pb}=\infty$
CTCE	118.9	23.7	5.9	$K_{Pb}^{Cr}=5.2$	$K_{Cr}^{Pb}=20.8$

由表 4 可见, 在金属离子的混合体系中, CTBC 对 Pb²⁺ 具有较好的吸附选择性, 除少量吸附 Cr³⁺ 外, 只吸附 Pb²⁺, 不吸附 Cd²⁺, 而 CTCE 对 Pb²⁺ 的吸附选择性差一些, 除了对 Pb²⁺ 的吸附容量较大外, 对 Cr³⁺、Cd²⁺ 也有少量的吸附.

3 结 论

(1) 将壳聚糖与苯甲醛反应制得 Schiff 碱型壳聚糖(CTB), 然后使二苯并 16-冠-5 氯代乙酸酯冠醚接枝到 Schiff 碱型壳聚糖(CTB) 分子上, 制得壳聚糖 Schiff 碱苯甲醛-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(CTBC), 最后使其在酸性条件下脱去苯甲醛, 制备壳聚糖-二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚(CTCE).

(2) 研究了 CTB、CTBC 和 CTCE 对 Pb²⁺、

Cu²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附性能. 结果表明: 这 3 种吸附剂对上述 5 种金属离子的吸附容量的大小顺序是: Pb²⁺ $\gg$ Cu²⁺ > Cr³⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺.

(3) 实验所用的二苯并 16-冠-5 乙酸酯冠醚壳聚糖对 Pb²⁺ 有较好的选择性, 这可能是由于高分子冠醚的协同作用的结果. CTCE 分子中既有大量游离氨基(可以与金属离子螯合)同时冠醚单元也可络合金属离子, 故其吸附容量最大. CTBC 的游离氨基与苯甲醛生成了 Schiff 碱故对金属离子的螯合能力降低, 而 CTB 中既无游离氨基也无冠醚, 故吸附容量最低.

参 考 文 献

1 汪玉庭, 程格. 交联壳聚糖对金属离子的吸附性能研究. 环境污染与防治, 1998, 20(1): 1

2 黄金明, 金鑫荣. 天然高分子壳聚糖作为吸附剂的吸附特性研究. 高等学校化学学报, 1992, 13(4): 535

3 彭长宏, 汪玉庭, 程格等. 接枝羧基壳聚糖的合成及其对金属离子的吸附性能研究. 环境科学. 1998, 19(5): 29~33

4 Peng Changhong, Wang Yuting, and Tan Shuying. Preparation of Chitosan Derivatives, Synthesis of N-Schiff Base Type and N-Secodary Amino Type Chitosan Crown Ethers. Polymer Journal, 1998, 30(10): 843~845

5 桂一枝. 高分子冠醚化合物的研究进展. 有机化学, 1986, 2: 89~98

6 Wang Yuting, Peng Changhong et al. Synthesis of Crosslinked Chitosan-Crown for Metal Ions. Environmental Chemistry, 1998, 17(4): 349~354

7 Seichi Mima, Masaya Miya, Reikichi Iwamoto et al. Highly Deacetylated Chitosan and Its Properties. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28: 1909

8 汪志君. 碱量法测定壳聚糖中的氨基. 化学世界, 1986, 27(1): 22

9 Jin Hong Kim and Young Moo Lee. Synthesis and Properties of Diethylaminoethyl Chitosan. Polymer, 1993, 34(9): 1952

10 曲荣君, 刘庆俭等. 水杨醛改性壳聚糖对金属离子的吸附性能. 环境化学, 1997, 16(1): 55

11 吴成泰等编. 冠醚化学. 北京: 科学出版社, 1992. 114