



壳聚糖/Pb(II)模板壳聚糖膜与 Pb(II)螯合反应的动力学及机理探讨

丁纯梅* 宋庆平 孔霞 吴大荣 徐阳阳 乔永波

(安徽工程科技学院生化系, 芜湖 241000)

关键词: 壳聚糖膜 模板螯合 铅离子 动力学
分类号: O614.43+3 O636.1

壳聚糖(简称 CTS)是一种性能优良的天然高分子,由于其分子中大量氨基(或酰氨基)和羟基的存在,很自然成为与金属离子配位的研究对象,其独特的物理、化学性质及生物活性尤其引起配位化学家的兴趣,这方面的研究非常活跃^[1]。但是由于大分子链的影响,使得配位基与金属离子的配位受到一定的空间阻碍^[2]。含铅废水是世界上危害较大的工业废水之一,化学工业、冶炼、陶瓷、电镀,尤其是蓄电池生产等都是含铅废水的重要来源。为制备高吸附量、高选择性的铅离子配位吸附剂,以 Pb(II)为模板采用先使配体与金属离子在均相中配位反应,制得壳聚糖配体金属离子螯合物,反应结束后制成膜,然后除去金属模板离子。用此法制备的壳聚糖配体金属离子螯合物,由于具有高分子配位基对金属离子配位的选择性构象,即分子内保留有模板离子的孔穴。从而对模板离子具有较强的“记忆”和识别能力。本文采用分别以壳聚糖及 Pb(II)模板壳聚糖膜对 Pb(II)螯合反应的动力学对比研究,通过反应表观活化能大小的比较,试图探讨模板金属离子具有“记忆”功能的理论依据。这方面的工作未见文献报道。作为一种尝试,我们采用在配体浓度大大过量(约 50 倍)的条件下与 Pb(II)螯合反应,测定出金属离子浓度随时间的变化关系。在不知动力学方程的条件下,由 $dc/dt = -kc^n$ 进行拟合,以线性相关系数为判据,得到该螯合反应积分动力学模式函数,从而分别求出它们的表观活化能。并用红外光谱(IR)、光电子能谱(XPS)对壳聚糖与 Pb(II)的螯合机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

CTS(自制)脱乙酰度为 87.3%;氢氧化钠(宜兴市科伦化工试剂厂)、盐酸(南京化学试剂一厂)、硝酸铅(上海试剂一厂)、硫酸(南京化学试剂一厂)及其余所用试剂皆为分析纯试剂。EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪, Bruker 公司(德国), KBr 压片法; ESCABMK II 型 X 射线光电子能谱仪, 英国 VG 科学仪器公司, 背景真空 5×10^{-9} mbar, 阳极靶 Mg K-Alpha, 内标 C_{1s} 。水浴恒温振荡器, SHA-C(常州国华电器有限公司); 数显恒温真空干燥箱 DZF-250(郑州上街华科仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 CTS 的制备及脱乙酰度的测定

CTS 的制备及脱乙酰度的测定参考文献^[3]的方法。

1.2.2 Pb(II)模板壳聚糖膜(简称 Pb(II)-CTS)的制备

将 CTS 溶于 $w=0.01$ 的醋酸溶液中与 Pb(II)在均相中螯合反应。在恒温振荡器中振荡反应 3 h 后,放置过夜。在玻璃上流延成膜。将此膜浸入 $w=0.01$ 的氢氧化钠水溶液中 1 h,用蒸馏水洗涤至中性,再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液洗脱至 Pb(II)-CTS 检不出 Pb(II)后,用 $w=0.01$ 的氢氧化钠浸泡,以除去孔穴里的 H^+ 及使质子化 $-\text{NH}_2$ 还原,然后用重蒸水洗涤至中性,真空干燥,得到具有 Pb(II)模板孔穴的壳聚糖膜。

收稿日期:2003-11-18。收修改稿日期:2004-03-31。

安徽省教育厅自然科学基金资助项目(No.2003kj008zd)。

* 通讯联系人。E-mail:cm_ding@163.com

第一作者:丁纯梅,女,48岁,教授;研究方向:生物高分子的改性及应用研究。

1.2.3 CTS 及 Pb(II)-CTS 与 Pb(II)的螯合反应

分别准确称取 5 g CTS 及 5 g Pb(II)-CTS 与 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 400 mL 金属离子溶液混合,恒温下振荡,每隔 10 min 取一次样,用文献^[4]方法测定出溶液里的金属离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 金属离子浓度随时间的变化关系

图 1 和图 2 分别给出 CTS 及 Pb(II)-CTS 与 Pb(II)螯合反应在 30 °C、35 °C、40 °C、45 °C、50 °C 下金属离子浓度随时间的变化关系。在振荡下的吸附主要是以化学螯合吸附为主。由图可见,随着温度升高,吸附速率加快,且在同一温度下,Pb(II)-CTS 的吸附速率大于 CTS 的吸附速率。

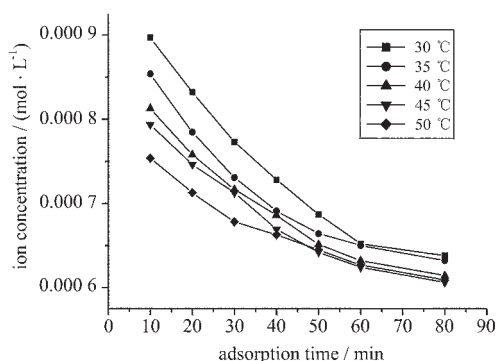


图 1 壳聚糖与 Pb(II)反应的等温曲线

Fig.1 Reaction isotherms of CTS

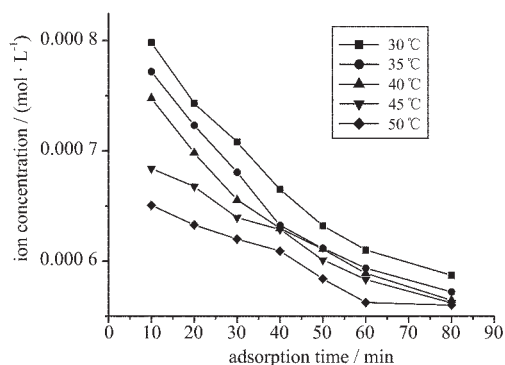


图 2 模板壳聚糖膜与 Pb(II)反应的等温曲线

Fig.2 Reaction isotherms of Pb(II)-CTS

2.2 尝试法确定反应的动力学方程

尝试作图法是分别作 $\ln c-t$ 和 $1/c^n-t$ 图,若成直线关系,即表明该化学反应适用于这一动力学方程^[5]。将图 1 和图 2 的数据分别进行 $\ln c-t$ 、 $1/c^n-t$ 直线拟合,结果见表 1 和表 2。线性相关系数较好的动力

表 1 壳聚糖的 $\ln c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$ 拟合结果

Table 1 $\ln c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$ Fitting Results of CTS

$T / ^\circ\text{C}$	$\ln c-t$		$\frac{1}{c}-t$		$-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$	
	k	r	k	r	k	r
30	0.0058	0.994	8.917	0.997	0.247	0.999
35	0.00429	0.948	5.932	0.958	0.202	0.985
40	0.004 07	0.969	5.848	0.977	0.188	0.995
45	0.003 98	0.970	5.801	0.976	0.165	0.995
50	0.002 99	0.971	4.454	0.978	0.145	0.996

表 2 Pb(II)模板壳聚糖膜的 $\ln c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$ 拟合结果

Table 2 $\ln c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$ Fitting Results of Pb(II)-CTS

$T / ^\circ\text{C}$	$\ln c-t$		$\frac{1}{c}-t$		$-\frac{2}{\sqrt{c}}-t$	
	k	r	k	r	k	r
30	0.008 64	0.994	11.856	0.998	0.351	0.997
35	0.007 53	0.936	10.403	0.951	0.331	0.981
40	0.006 27	0.931	14.766	0.950	0.312	0.996
45	0.004 37	0.951	8.287	0.962	0.284	0.993
50	0.003 12	0.975	5.925	0.980	0.264	0.990

学模式函数为 $\frac{2}{\sqrt{c}} = -kt$ 。所以我们认为 CTS 及 Pb

(II)-CTS 与 Pb(II)螯合反应最可能的速率方程: $dc/dt = -kc^{3/2}$ 。

根据 Arrhenius 公式,分别求出 CTS 及 Pb(II)-CTS 与 Pb(II)螯合反应的 $-\lg K$ 对 $1/T$ 的直线方程: $-\lg K(\text{壳}) = 1068/T - 9.5416 (r=0.993)$, $-\lg K(\text{膜}) = 614/T - 5.7049 (r=0.990)$,由此分别求出表观活化能为: $-E(\text{壳}) = 128.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E(\text{膜}) = 73.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E(\text{壳}) > E(\text{膜})$ 。在一定温度下,活化能越大,活化分子所占的比例就越小,因而反应速率就越小,所以 CTS 与 Pb(II)螯合反应速率小于 Pb(II)-CTS 与 Pb(II)螯合反应速率,表明 Pb(II)-CTS 对 Pb(II)有“记忆”能力。

2.3 壳聚糖与 Pb(II)反应机理的探讨

壳聚糖吸附重金属离子是目前最为热门的研究之一,但对壳聚糖配位或吸附金属离子的机理报道较少。王爱勤等^[6]对与 Zn(II)配位后的壳聚糖进行了 IR 分析,认为 Zn(II)-壳聚糖螯合物的配位原子为

-NH₂ 中的 N 及仲羟基 C-OH 中的 O。季君晖^[7]通过光电子能谱研究发现:壳聚糖螯合 Cu²⁺, 只与壳聚糖中的 -NH₂ 配位。丁纯梅等^[8]用 IR、XPS 探讨了 Cd²⁺-壳聚糖螯合物的配位机理。本文用 IR 和 XPS 研究了壳聚糖及 Pb(II)-壳聚糖螯合物表面的元素组成及其结合能的变化。

2.3.1 IR 分析

图 3 为壳聚糖红外谱图, 图 4 为 Pb(II)-壳聚糖红外谱图。由于壳聚糖和 Pb(II)-壳聚糖的主要成分骨架均为壳聚糖, 所以两个样品的红外谱图基本相似。由图可见, 壳聚糖中的 -NH₂ 和 -OH 的伸缩振动偶合形成一宽峰, 吸收峰在 3 444 cm⁻¹, Pb(II)-壳聚糖中相应的峰在 3 440 cm⁻¹, 说明了 -NH₂ 或 -OH 参与配位。壳聚糖中仲羟基和伯羟基 C-O 伸缩振动吸收峰分别为 1 078 cm⁻¹、1 030 cm⁻¹, 而相对应的 Pb(II)-壳聚糖中的吸收峰为 1 073 cm⁻¹、1 030 cm⁻¹, 表明壳聚糖中的伯羟基没有参与 Pb(II) 的配位而仲羟基参与了配位。壳聚糖中酰胺 II 谱带在 1 614 cm⁻¹ 处形成一窄峰, 而对应 Pb(II)-壳聚糖在 1 600 cm⁻¹ 到

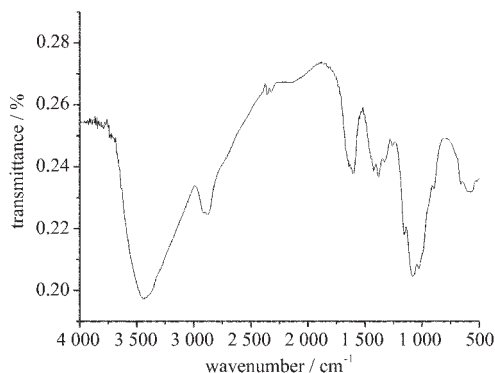


图 3 CTS 的 IR 谱图

Fig.3 IR of CTS

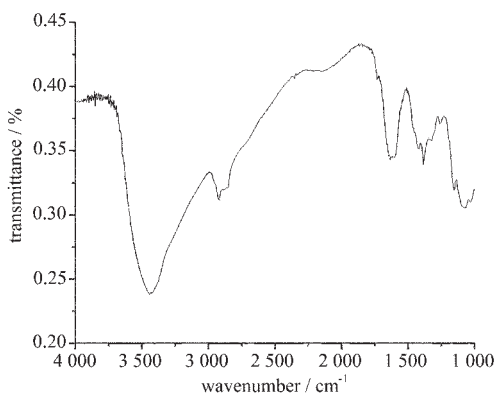


图 4 Pb(II)-CTS 的 IR 谱图

Fig.4 IR of Pb(II)-CTS

1 638 cm⁻¹ 处有一宽峰, 可能是参与配位的 -NH₂ 和未参与配位的 -NH₂ 的吸收峰偶合而形成的。由 IR 分析结果表明, Pb(II)-壳聚糖螯合物的配位原子为 -NH₂ 中的 N 及仲羟基 C-OH 中的 O。

2.3.2 XPS 分析

表 3 是壳聚糖和 Pb(II)-壳聚糖螯合物表面元素电子结合能的数据。配位前后 C 原子的 1s 电子的结合能没有变化, 说明配位后壳聚糖表面的 C 原子的化学环境没有变化^[7], 即 C 原子没有参与配位。但 O 原子和 N 原子的 1s 电子结合能都变大, 所以 O 原子和 N 原子被认为是参与了与 Pb(II) 的配位反应而导致自身化学环境发生变化。由此可认为 Pb(II)-壳聚糖配位螯合物中 -NH₂ 和 -OH 都参与了配位, 这也进一步验证了 IR 的测定结果。从 N 原子的 1s 电子结合能变大可看出 N 在配位后有失电子或孤对电子被共享的倾向。从原子结构看, N 原子外层有 5 个电子, 其中 3 个已配对成键, 剩下 1 对孤对电子, 失去电子的可能性较小, 但很容易提供孤对电子而形成配合物。同样 O 原子也有孤对电子, 容易提供孤对电子进入 Pb(II) 的空轨道而形成配合物, 结合能变大。配合物表面 Pb(II) 的 4f_{7/2} 电子结合能为 136.85 eV, 而 Pb(NO₃)₂ 中的 Pb(II) 4f_{7/2} 电子结合能 139.30 eV^[9], 铅配位后结合能变小, 说明在配位反应后, Pb(II) 有明显的得到电子或共享到电子对的趋势。根据 Pb(II) 的结构, 在外层有 np³、(n-1)d⁵、(n-2)f⁷

表 3 壳聚糖和 Pb(II)-壳聚糖螯合物表面元素电子结合能的比较

Table 3 Comparison of Binding Energy of CTS and Pb(II)-CTS (eV)

samples	C	O	N	Pb(II)
CTS	284.6	532.35	399	
Pb(II)-CTS	284.6	532.6	399.7	136.85
Pb(NO ₃) ₂				139.30

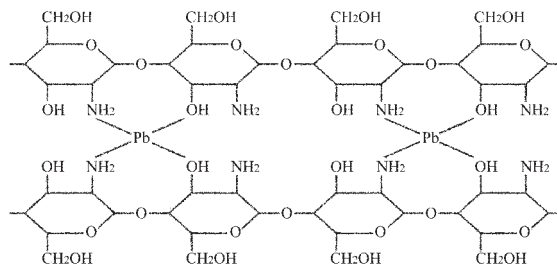


图 5 Pb(II)-壳聚糖的可能结构

Fig.5 Possible Structure of Pb(II)-CTS

等空轨道, 所以-NH₂ 中 N 上的孤对电子和仲羟基 C-OH 中 O 上的孤对电子可以进入这些空轨道, Pb(II)-壳聚糖的可能结构如图 5。

参 考 文 献

- [1] HU Dao-Dao(胡道道), SHI Qi-Zhen(史启祯), TANG Zong-Xun(唐宗薰), FANG Yu(房 喻) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(3), 385.
- [2] WANG Bu-Sen(王补森), DING Ze-Ren(丁泽仁), GUO Zhen-Liang(郭振良), HE Bing-Lin(何炳林) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1993**, **14**(4), 582.
- [3] DING Chun-Mei(丁纯梅), SONG Qing-Ping(宋庆平), OUYANG Ming(欧阳明), WU Qi(吴 琦) *Huaxue Yu Nianhe (Chemistry and Adhesion)*, **2003**, **3**, 174.
- [4] KE Gui-Hua(柯桂华), GAO Hua-Shou(高华寿), PI Yi-Fan(皮以璠) et al. *Experiment of Analytical Chemistry*, 3rd. Edn. (分析化学实验(第三版)), Beijing: Higher Education Press, **1987**, p224.
- [5] WANG Zheng-Lie(王正烈), ZHOU Ya-Ping(周亚平), LI Song-Lin(李松林) et al. *Physical Chemistry (物理化学)*, Beijing: Higher Education Press, **2001**, p215~216.
- [6] WANG An-Qing(王爱勤), LI Hong-Qi(李洪启), YU Xian-Da(俞贤达) *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **1999**, **16**(1), 77.
- [7] JI Jun-Hui(季军晖) *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **2000**, **17**(1), 115.
- [8] DING Chun-Mei(丁纯梅), SONG Qing-Ping(宋庆平), WANG Lan-Lan(王岚岚) *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **2003**, **20**(2), 203.
- [9] Taylor J. A., Lancaster G. M., Rabalais J. W. *J. Electron Spectrosc Relat. Phenom.*, **1978**, **13**, 435.

Studies on Kinetics and Mechanism of Chelating Reaction between Chitosan, Chitosan Membrane with Pb(II) Ion Template and Pb(II)

DING Chun-Mei* SONG Qing-Ping KONG Xia WU Da-Rong XU Yang-Yang QIAO Yong-Bo
(Dept. of Bioc., Engn. Anhui University of Science and Technology, Wuhu 241000)

Chitosan and chitosan membranes with Pb(II) ion as template were studied. The adsorption isotherms were correlated by $dc/dt = -kc^n$ at the temperature of 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C. By means of linear correlation, the shapes of the isotherm curves were similar to the kinetic function of $\frac{2}{\sqrt{c}} = -kt$ and the apparent activation energy for with chitosan (123.8 kJ·mol⁻¹) was larger than that of membrane with Pb(II) ion (92.3 kJ·mol⁻¹). The chitosan membrane with Pb(II) ion template was better “memory” function. The adsorption mechanism of chitosan with Pb(II) was studied by IR and XPS. The results indicated that the nitrogen in -NH₂ and the oxygen in C₃-OH of chitosan were coordination atoms.

Keywords: chitosan membrane template chelation Pb(II) ion kinetics