# 接枝羧基壳聚糖的合成及其对重金属 离子的吸附性能<sup>\*</sup>

彭长宏 汪玉庭\*\* 程格 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 以壳聚糖(CTS)为基体,经环氧氯丙烷交联,制备了水不溶性交联壳聚糖(CCTS),然后以 Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为引发剂,将丙烯 腈单体接枝到 CCTS 分子骨架上,经皂化制得了水不溶性接枝羧基壳聚糖聚合物(CTCA).经元素分析、FT-IR 分析和 X-粉末 衍射分析表征了结构.CTCA 含 N 量低于 CTS 和 CCTS,在交联、接枝和共聚过程中未破坏 CTS 和 CCTS 中的吡喃苷六元环 结构,其结构与预期吻合.研究了它对 Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能,实验结果说明,CT CA 对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>具有较大的 吸附容量,对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附速率大于 Cu<sup>2+</sup>,吸附容量受 pH 影响较大.探讨了其吸附作用机理. 关键词 接枝羧基壳聚糖,重金属离子,吸附性能,结构分析,机理.

## Synthesis of Carboxyl-containing Grafted Chitosan Polymer and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions

Peng Changhong Wang Yuting Cheng Ge (Dept. of Environ. Sci., Wuhan Univ., 430072) T ang Yurong (Center of Analysis Measurement, Wuhan Univ., 430072)

**Abstract** Water insoluble crosslinked-chitosan was prepared by crosslinking soluble chitosan with epichlorodydrin and carboxyl-containing grafted chitosan polymer was obtained by graft-ing acrylonitrile onto the crosslinked-chitosan with ferrous sulfate-hydrogen peroxide as the initiator and finally by subjecting it to basing saponification, whose structure was confirmed by elemental analysis, FT-IR spectra analysis and X-ray diffraction analysis. The adsorption properties for  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  were studied also. It could be seen that the content of nitrogen in CT CA is lower than that in CTS and CCTS, and the characteristic peak of —COONa appeares at 1570cm<sup>-1</sup> and 1470cm<sup>-1</sup> in CTCA. It was also found that CCTS and CT CA have the characteristic peak of pyranylibration at 900cm<sup>-1</sup> which demonstrats that the ring of pyanyl is not destroyed in the reaction of crosslinking and grafting. The adsorption experimental results showed that CT CA has good adsorption capacities for Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>; the adsorption speed of CTCA for Cd<sup>2+</sup> is higher than that of Cu<sup>2+</sup> and the adsorption capacities are also affected by the acidity of medium. The chelate mechanism was investigated by FT-IR spectra analysis and the XPS data of CTCA and CTCA-Cu<sup>2+</sup>.

**Keywords** carboxyl-containing grafted chitosan polymer, adsorption properties, heavy metal ions, structure analysis, mechanism.

壳聚糖(Chitosan, CTS)可有效地去除废 水中有毒的金属离子<sup>[1,2]</sup>,但是 CTS 在酸性水 溶液中可溶解,造成流失,其应用受到限制.人 们采用交联、接枝等化学方法对 CTS 进行改

\* 通讯联系人 彭长宏: 男, 31 岁, 硕士 收稿日期: 1998-01-04

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助课题(Project Supported by National Natural Science Foundation of china): 29577281

性,制备了许多理化特性和用途不同的壳聚糖 衍生物<sup>3-8]</sup>,它们对水体中重金属离子或贵金 属离子有很好的吸附性能,而且选择性有不同 程度的提高.本文以 CTS 为基体,经交联制备 了水不溶性交联壳聚糖(Crosslinked Chitosan, CCTS),然后用  $Fe^{2+}$ -H2O2 为引发剂,将 丙烯腈单体接枝到 CCTS 分子骨架上,经皂化 制得接枝羧基壳聚糖聚合物(Carboxyl-containing Grafted Chitosan Polymer, CTCA).研 究了它对水体中 Cu<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附 性能,根据 CTCA 与 Cu<sup>2+</sup> 的螯合物的红外光 谱和 X-射线光电子能谱(XPS) 探讨了其吸附 作用机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer 元素自动分析仪, NICO-LET FT-IR 红外光谱仪, Rigku-Dmax-RA型 X-射线粉末衍射仪, DF-801型 pH/mV 计, ESCALABMK-型X射线光电子能谱仪.

分析 纯试剂 Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O分别配制成 5.0 ×  $10^{-4}$  mol/L 的溶液.去离子水自制,其余所用试剂均为分析 纯或化学纯.

1.2 原料及中间体的合成

CTS 仿文献[9] 方法由海蟹壳自制, 仿文 献[10] 测得其脱乙酰度为 80%. CCTS 仿文献 [11] 方法制备, 用 200 目分样筛筛过备用.

1.3 CTCA 的制备

CTCA 合成路线设计如图 1 所示.

 $CTS+H_{2}C \xrightarrow{O} CH \longrightarrow CH^{2}CH \xrightarrow{\overline{CH_{2}CTS}} CCTS$  $\underbrace{CH_{2}=CH-CN}_{H_{2}O_{2}-Fe^{2+}}$  接枝共聚物  $\underbrace{e \ \ell}_{OH^{-}} CTCA$ 



称取 4. 5gCCTS 于反应瓶中,加入 50ml 水溶胀 12h. N<sup>2</sup> 保护下加入少量 FeSO4(5ml 含 Fe<sup>2+</sup> 0. 1g)溶液,滴加一定量(3g)的丙烯腈,当 体系颜色至泥黄色时,加入适量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液. 然 后在 80 左右加入 10% 的 NaOH 溶液; 当反 应混合物变为棕黄色时,冷却、稀盐酸中和至中 性,抽滤、水洗、丙酮洗、干燥得 5.6g 浅黄色树 脂状粉末,接枝增重率为 0.25<sup>[11]</sup>.

1.4 CT CA 对重金属离子的吸附性能的研究

(1)吸附容量 准确称取一定量的吸附剂, 置于 50ml 具塞的锥形瓶中,加入 25ml 重金属 离子溶液,25 下振荡 6h,静置过滤后用原子 吸收光谱法测定吸附前后溶液中金属离子的变 化,依下式计算吸附容量 Q(金属离子/吸附 剂):

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

式中,Q 为吸附容量(mg/g),V 为金属离子溶 液体积(ml), $c^0$  为吸附前溶液中金属离子浓度 (mg/L),c 为吸附后溶液中金属离子浓度(mg/L),W 为吸附剂干重(g).

(2)吸附动力学特性 按(1)操作方法,
25 下分别振荡 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 后,取
样用原子吸收光谱法测定吸附前后溶液中金属
离子的变化,依下式计算吸附率,得 *E*-t 曲线
(见图 4).

$$E = \frac{Q}{Q_0} \times 100\%$$

式中, Q 代表某一时刻吸附容量(mg/g),  $Q_0$  代表饱和吸附容量(mg/g).

(3)介质酸度对吸附性能的影响 按(1)操 作方法,在不同 pH 金属离子溶液中,分别加入 一定量的吸附剂,振荡 6h 后,静置过滤后测定 吸附前后溶液中金属离子的变化,计算吸附百 分率.

(4)吸附选择性的测定 准确称取一定量的吸附剂加入到 25ml 混合离子溶液中,振荡6h后,取样测定金属离子变化,计算吸附容量.

(5)对Cu()的吸附与解吸 取一定体积
的Cu<sup>2+</sup>溶液,缓慢通过装有CTCA 的吸附柱
(910×100mm),去离子水淋柱,收集流出液、
定容、测定金属离子浓度,计算吸附百分率.然
后用 1mol/L 的盐酸溶液充分淋洗解吸,再用

去离子水淋洗,收集全部流出液、测定其浓度, 计算解吸百分率.

2 结果与讨论

2.1 CTCA 的结构分析

(1) 元素分析 CTS、CCTS、CTCA 的元 素分析结果见表 1.

表1 CTS, CCTS和CTCA的元素分析结果/%

 元素	Ν	С	Н
CTS	6. 5335	37.8522	6.8883
CCT S	6. 4219	40.6537	6.4754
CT CA	6.3556	41.8212	6. 5984

由表 1 结果可知, CT CA 的含氮量低于 CTS 和 CCT S, 说明 CTS 与环氧氯丙烷交联、 接枝上丙烯腈、经皂化、水解后转变成 CT CA.

(2) 红外光谱分析 CCTS(a), CT CA(b) 的红外光谱如图 2 所示.



#### 图 2 CCTS(a)、CTCA(b)的红外光谱图

由图2可以看出, CTCA 的红外光谱图中, 在 1570cm<sup>-1</sup>和 1470cm<sup>-1</sup>附近产生新的吸收 峰, 为羧酸盐的特征吸收峰, 这是 CCTS 与丙 烯腈接枝、共聚、经皂化、水解后—CN 基团转 化为—COONa 基团的结果. CCTS 和 CTCA 在 900cm<sup>-1</sup>处仍有吡喃苷的特征吸收峰, 说明 在交联、接枝、共聚反应中没有破坏 CTS 和 CCTS 分子链节中吡喃苷的六元环结构.

(3) X-粉末衍射分析 CCTS(a), CTCA(b) 的 X-射线粉末衍射如图 3 所示.



图 3 CCTS(a)、CTCA(b)的X-粉末衍射图

由图 3 可见, CCTS 在 2θ= 32 °,46 处有强 的衍射峰, 而 CTCA 在 2θ= 32 °,46 处衍射峰 消失, 在 2θ= 20 处非晶衍射峰增强. 这是由于 CCTS 分子中的氨基与丙烯腈反应经皂化、水 解转变为羧基负离子, 使 CTCA 链节中形成氢 键的强度明显减弱, 导致 CTCA 的结晶度降 低, 变形性增强的结果.

结合元素分析, 红外光谱分析和 X-射线粉 末衍射分析确证: CT CA 与预期结构相吻.

### 2.2 CT CA 吸附性能的研究

(1)吸附容量 表 2 是 CT CA 对各种重金 属离子的吸附容量(mg/g).

表 2 CTCA 对重金属离子的吸附容量 $/mg \cdot g^{-1}$ 

金属离子	$Pb^{2+}$	Cr <sup>3+</sup>	$\mathrm{Cd}^{2+}$	Cu <sup>2+</sup>
рН	5.6	3.7	6.4	5.7
吸附量	47.1	11.8	38.7	17.5

由表 2 可知, CTCA 对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 具有较 大的吸附容量.

(2) 吸附动力学特性 图 4 是 CT CA 对
 Cd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学曲线.

由图 4 可以看出, CT CA 对 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的 吸附具有很快的动力学速度, 其中对 Cd<sup>2+</sup>的吸 附 1h 达到平衡, 吸附率超过 80%; 对 Cu<sup>2+</sup>的吸 附速率小于 Cd<sup>2+</sup>, 2h 达到吸附平衡, 吸附率达 80%.

(3)介质酸度对 CT CA 吸附性能的影响



介质酸度对 CTCA 吸附性能的影响见表 3.

表 3 结果说明, 当 pH= 2.0 时 CTCA 不吸 附 Pb<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>.pH 值升高,吸附率明显增 大.这是因为 CTCA 分子中的羧基和氨基在水 介质中存在下列平衡:



图 4 CTCA 对 Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学曲线

表 3 介质酸度对 CTCA 吸附金属离子的影响<sup>1)</sup>

金属离子		Pb	2+			Cr <sup>3+</sup>			Cu	2+	
介质酸度/pH	2.0	4.0	6.0	7.0	2.0	4.0	6.0	2.0	4.0	6.0	7.0
吸附率/%	0. 0	29.4	46.8	63.2	0.0	36.1	60. 0	0.0	28.7	56.6	89.1

1) pH= 7.0 时, Cr() 部分转化为 Cr(OH) 3 沉淀

在酸性介质, CT CA 分子中的羧基和氨基 分别以—COOH 和—NH<sub>3</sub>形式存在, 不利于与 金属离子形成螯合物. pH 值升高, 平衡向右移 动, CT CA 分子中羧基和氨基以—COO<sup>-</sup> 和 —NH<sup>2</sup>的形式存在, 有利于金属离子与其形成 螯合物. 但 pH 过高引起金属离子水解, 所以 CT CA 对金属离子的吸附, pH 值一般控制在 6—7 之间的范围内.

(4) 选择吸附性 表 4 是 CT CA 对 Pb-Cr-Cd 三元体系的吸附选择性.

表 4 CTCA 对 Pb-Cr-Cd 混合离子体系的吸附选择性

	$Pb^{2+}$	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
吸附容量/ mg・g <sup>-1</sup>	58.5	13.2	19.9
选择系数 K (Pb <sup>2+</sup> /Gr <sup>3+</sup> ) = 4.43	Κ	(Pb <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup>	)= 2.94

由表 4 结果可知, CT CA 不仅对 Pb<sup>2+</sup> 具有 较高的吸附容量, 而且吸附选择性较好, 所以在 分离、富集、回收和纯化 Pb<sup>2+</sup> 方面具有潜在的 应用前景.

(5)对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附与解吸 吸附与解吸实 验结果说明,初始浓度为 248.0mg/L 的溶液, 经装有 CT CA 的吸附柱后,残留的 Cu<sup>2+</sup> 为 9.0mg/L,吸附率为 96.4%.用 1mol/L 盐酸和 去离子水充分淋柱洗脱 Cu<sup>2+</sup> 后,测得回收 Cu<sup>2+</sup>为 235.6mg/L,解吸率为 95.0%.

2.3 吸附作用机理探讨

CTCA 对金属离子的吸附以螯合作用为 主, 其机理与 CTCA 的结构密切相关, 吸附过 程可表示如下:



上述螯合机理可由 CTCA 与 Cu<sup>2+</sup> 的形成 螯合物的红外光谱和 X-射线光电子能谱数据 得到确证.

(1) 红外 光谱分析 CT CA (b) 和 CT CA Cu<sup>2+</sup> (c) 的红外光谱如图 5 所示.

由图 5 可见, CTCA-Cu<sup>2+</sup> 中在 3365cm<sup>-1</sup>



图 5 CT CA(b)与 CT CA-Cu<sup>2+</sup>(c)的红外光谱图 附近的特征吸收峰基本消失,1570cm<sup>-1</sup>和 1470cm<sup>-1</sup>附近的羧酸盐特征吸收峰明显减弱, 说明 CT CA 分子中的氨基和羧基均与 Cu<sup>2+</sup> 发 生了螯合作用.

(2) CT CA 及其与 Cu<sup>2+</sup> 形成螯合物的 X-射线光电子能谱分析 CT CA, CT CA-Cu<sup>2+</sup> 和 CuSO4 · 5H<sub>2</sub>O 的 XPS 数据如表 5 所示.

表 5 CTCA、CTCA-Cu<sup>2+</sup>和 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 的 XPS

XPS	Cu <sub>2P</sub>	0 <sub>1S</sub>	N 18	C <sub>1S</sub>
CT CA		531.96	399.35	285.00
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	935.76			
CT CA -Cu <sup>2+</sup>	933.25	532.06	399.65	285.00

由表 5 中 XPS 数据看出, CT CA 吸附 Cu<sup>2+</sup> 后, Cu<sup>2P</sup>的结合能降低, 而 O1s和 N1s的结 合能升高.显然, CT CA 上的 O、N 原子的电荷 向 Cu 原子发生转移, 说明 CT CA 上 O、N 原子 与 Cu 原子之间有化学键形成.

结合红外光谱分析和 XPS 数据足以确证: CTCA 对 Cu<sup>2+</sup> 吸附为螯合作用.

3 结 语

合成的CTCA 通过元素分析、红外光谱分

析和 X-射线粉末衍射分析证明其结构与预期 相吻. CT CA 对 Pb<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>具有较大的吸附 容量;在 Pb-Cr-Cd 三元体系中,对 Pb<sup>2+</sup>有较好 的吸附选择性. CT CA 对 Cu<sup>2+</sup>的动态吸附率达 96.4%,用 1mol/L 的 盐酸 解吸,解吸 率为 95.0%. CT CA-Cu<sup>2+</sup> 红外光谱分析和 XPS 数 据表明, CT CA 对金属离子的吸附为螯合作 用.

#### 参考文献

- 1 Muzzarelli R A A. Mikrochim. Acta, 1970, (5): 892
- 2 Yan Jun. Chemistry and Application of Chitosan, Huaxue Tong bao(Chemistry), 1984, (11): 26

3 Huang Jingming, Jin Xinrong. A Study of Adsorption Property of Natural Polymer Chitosan as Adsorbent. Chemical Journal of Chinese University, 1992, 13(4): 535

- Hu Yunhua, Xu Yuwu, Feng Cuiping. Study on Chelating Resin • XIX, Ion Exchange and Adsorption, 1992, 8(3):
   229
- 5 Qu Rongjun, Liu Qingjian. Preparation and Adsorption Properties for Metal Ions of Chitosan Crosslinked by PEG Bisglycidyl Ethers. Environmental Chemistry, 1996, 15(1):41
- Lask C L. En han cement of the M etal-Biding Properties of Chitosan through Synthetic Addition of Sulfur and Nitrogen-Containing Compounds. J. Appl. Polym. Sci., 1993, 48(9): 1565
- 7 Bab a T , Yanaguchi R an d Arai Y et al. . Carbohydr. Res. , 1980,  $\pmb{86}(1):161$
- 8 Kurita K Sannan T and Iwakura Y. J. Appl. Polym. Sci. , 1986, **31**: 1169
- 9 Xie Yiaming. Preparaton and Application of Soluble Chitin. Chemical World(Chinese), 1983, **24**(4): 118
- 10 Ke Huozhong, Chen Xingchou. Potentiometric Titration of Chitosan by Linear Method. Huaxue Tongbao(Chemistry), 1990, (10): 44
- 11 Wang Yi, Yang Jingxian, Qiu Kunyuan. Study of Graft Copolymerization onto Chitosan. Acta Polymerica Sinica,
   1994, (2): 188