

几丁质和脱乙酰几丁质的吸附特性及其用于水中痕量铜的测定*

THE UTILIZATION OF CHITIN AND CHITOSAN IN DETERMINING THE CONTENT OF TRACE CUPRIC ION

赵旌旌 王隆华 张志良

(华东师范大学生物系 上海 200062)

关键词 几丁质,脱乙酰几丁质,铜离子

测定铜含量的方法有多种,如二乙氨基二硫代甲酸钠,原子吸收分光光度法等。几丁质(缩写为CT)广泛地存在于动植物中,它是一种天然的大分子含氮多糖化合物,是 β -1,4连接的乙酰氨基葡聚糖,它具有吸附离子的能力,能富集金属离子,故对水的净化具有应用潜力^[1]。近年来国人对CT的研究日渐增多,在食品、医药、环保、农业、造纸、印染、日用化工以及酶制剂等方面,已陆续见诸报道。自然界甲壳质产量达 100×10^6 t,但实际用量仅2 000 t^[2],因而尚需深入开发研究。作者利用CT和CTS(脱乙酰几丁质)的吸附特性,将溶液中微量铜离子富集之后,使得原来不能用一般分析方法检测的样品,用通常的比色方法即可测定,用该法测定水中的铜离子含量,简单方便,具有实际应用价值。

1 材料和方法

1.1 CT和CTS的制备

根据文献所述方法^[3],虾壳经酸、碱处理制得CT,再经浓碱处理,制得CTS。

1.2 吸附力试验

取CT或CTS(过筛,孔径0.84~1.41 mm)于蒸馏水中吸胀,抽去空气,然后装柱。取已知浓度的铜离子溶液1 ml,加蒸馏水200 ml,使全部流过吸附柱,流速为4~6 ml/min,然后将吸附的铜离子洗脱,并收集洗脱液备用。

1.3 铜离子的测定

微量铜的浓度用DDTC(乙二氨基二硫代甲酸钠)比色法测定。铜标准溶液用AR级的氯化铜溶于0.1 mol/L EDTA-Na₂(用氨水调至pH10)1 000 ml中,则铜离子浓度为0.1 mg/ml。取不同浓度的标准铜溶液(或洗脱液样品)1.5 ml,加入0.1% DDTC溶液3 ml,然后用722

型分光光度计以435 nm波长测定,铜离子浓度在1~20 μ g/ml范围内线性良好。

2 结果和讨论

2.1 洗脱液的选择

CT和CTS吸附铜的能力与pH值有关,pH低于2即不能吸附,所以CT的洗脱液可用酸性丙酮,而CTS的洗脱液也有用EDTA的。但由于CTS在pH值为5.8时即有微量溶解,而0.1 mol/L EDTA的pH为4.6左右,更易使CTS溶解,使洗脱不能顺利进行。有报道认为CT对金属离子的吸附随pH增高而增大,经试验发现pH为10的EDTA,对CT和CTS吸附的铜离子都是很好的洗脱液,同时也不影响以后铜离子的测定,图1就是用0.1 mol/L EDTA(用浓氨水调到pH10),洗脱吸附在CT和CTS柱子上的铜离子的结果。洗脱时每管收集1.5 ml,共收集10管,然后于每管中加入0.1% DDTC溶液3 ml,显色后用722型分光光度计,于波长435 nm下,读取光密度。从图1中可以看到,铜离子在洗脱液中的分布十分集中,主要出现在第4~7的4管中,即出现在第5~10 ml流出的洗脱液中,表明pH10的EDTA是一种十分理想的洗脱液,而且洗脱液也十分有效(见表2回收率)。CT和CTS柱子的洗脱曲线稍有不同,CTS柱子上铜离子的流出高峰稍落后于CT柱子。试验发现主要是流速所致,在以后的试验中为可靠起见,可收集第4~19 ml的洗脱液共15 ml,进行分析,收集可用刻度试管。

* 本研究得到张利华、李荣贵先生的帮助,谨致谢意。

收稿日期:1998-10-15;修回日期:1998-12-06

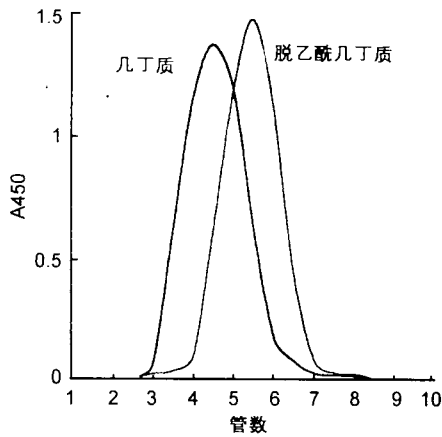


图1 铜离子的洗脱曲线

2.2 CT和CTS吸附铜的量

为测试CT(或CTS)对铜离子的吸附能力,进行了不同浓度铜离子溶液的平衡吸附试验。于三角瓶中加入不同浓度的铜离子溶液50 ml(浓度50~1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$),加入CT或CTS100 mg抽去空气,于25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温室中,每日摇动3~4次,3 d后取出,将瓶中的CT过滤到容器中,用200 ml蒸馏水洗去留在CT表面的铜离子,然后用0.1 mol/L EDTA(pH10)洗脱被CT吸附的铜离子,收集洗脱液15~20 ml,用上述方法分析洗脱液中铜离子浓度,结果见表1。

表1 几丁质和脱乙酰几丁质对铜离子的吸附作用*

Cu ²⁺ 浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Cu ²⁺ 吸附量(μg)		吸附率(%)	
	几丁质	脱乙酰几丁质	几丁质	脱乙酰几丁质
50	142	2 328	5.70	93.1
100	147	4 305	2.90	86.1
500	168	11 310	0.67	45.2
750	184	11 395	0.49	30.4
1 000	190	11 440	0.38	22.9

* Cu²⁺ 溶液 50 ml, 吸附剂 100 mg。

上述结果可以看出CTS对铜离子的吸附能力比CT的要大得多,吸附量与铜离子的浓度有关,浓度越高,吸附量也越大,但吸附的百分率则随浓度的增加而下降,所以溶液中的浓度越低,则吸附就越完全,浓度为50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,吸附率可高达93%,而浓度为1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时,则吸附率降至23%,仅为前者的1/4。近年的研究表明CT分子中的氨基,并非全部是N-乙酰化,而存留一定数量的游离氨基,通过它们使CT能与离子结合成

络合物或共价结合的复合物,但与CTS相比,游离氨基要少得多,所以CT的吸附能力也要小得多,由此可见,CT脱乙酰作用的程度,直接影响对金属离子的吸附能力。从表中的数据还可以看出,在铜离子浓度低时,CTS的吸附量为CT的16倍,当铜离子浓度高时,则高达60倍,此时吸附的铜离子量,已为CTS本身重量的11.4%,这一特性显示CTS在污水处理中的应用前景。Masri等曾指出CTS用来除去污水中的重金属离子,作者的结果进一步支持了上述观点。

2.3 回收率的测定

上述结果表明,低浓度溶液,CTS的吸附高达93%,而CT在低浓度时吸附的能力也只有5%左右,如果用于分析,CT是否适合做吸附剂尚属疑问。为此,对CT和CTS进行回收率的测定。将已知量的铜溶液(不含EDTA),加到200 ml蒸馏水中,流过吸附柱,然后按上述方法进行洗脱,收集洗脱液,测定洗脱液中的铜离子浓度,计算铜的回收百分率,结果如表2所示。

表2 铜离子的回收百分率

吸附柱填充物	加入 Cu ²⁺ 量 (μg)	重复次数	平均回收率 (%)
几丁质	40	7	93.5
	100	4	95.4
脱乙酰几丁质	40	6	92.8
	100	4	94.8

有报道认为CT可应用于测定水溶液中的铁、镉等金属离子,作者的结果表明,铜离子浓度在0.2~0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$,回收百分率平均为94%左右,可以满足一般的分析要求,同时也表明在前面的平衡吸附试验中,CT的吸附量虽然较小,吸附百分率也不高,但在低浓度(0.2~0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)时,它也是一种很好的吸附剂,适用于分析测定的要求。

2.4 自来水中铜含量的测定

应用上述方法测定自来水中的铜含量,除了用CT和CTS吸附柱外,还采用CTS涂布的砂子(20~30目,孔径0.59~0.84 mm)15 g,每克砂子涂布CTS 4 mg,同样装于0.9 cm \times 15 cm的吸附柱中,将2 000 ml自来水流过柱子,按同样方法测定洗脱液中的铜离子浓度,结果列入表3中。

从表3可以看出,以CTS从2 000 ml水中吸附的铜最多,CT次之,涂布CTS的砂子最少。依据平衡吸附试验的结果,涂布在15 g砂子表面的60 mg CTS,足够吸附

2 000 ml 水中的 $70 \mu\text{g}$ 铜,其结果偏低的原因,可能是砂柱使流速有所增加,达到每分钟 6 ml 的上限值,对铜离子的吸附不够完全所致。CT 和 CTS 吸附所得结果比较一致,差异小于 5%。

3 结论

从虾壳中制得的 CT 和 CTS 具有很好的吸附作用,能吸附溶液中的铜离子,CTS 的吸附作用远大于 CT 的,其吸附作用的大小与溶液中的铜离子浓度有关,浓度愈小吸附作用愈大,富集在吸附剂上的铜离子,可用 $0.1 \text{ mol/L EDTA-Na}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ (pH10) 溶液完全洗脱,据此理由,利用 CT 和 CTS 的富集作用,可以分析水或其他溶液中痕量的铜离子,使得原来不能用一般分析方法测

定的样品,也能用通常的比色法测定,方法简便易行。

表 3 自来水中铜含量的测定

吸附剂	吸附剂重量(g)	2L 水中的铜量(μg)	水中铜浓度($\mu\text{g/ml}$)
几丁质	1.5	67.1	0.034
脱乙酰几丁质	1.5	70.2	0.035
脱乙酰几丁质-砂子	15	60.8	0.031



参考文献

- 1 李鹏程、宋金明。海洋科学,1998,5:25~29
- 2 谢宪章、郑智华等。海洋学报,1998,20(5):142~146
- 3 巫钢、张志良等。华东师范大学学报,1995,2:102~107