

壳聚糖的改性及其在重金属吸附方面的应用

Chitosan modification and the application in adsorption for metal ions

贝利平, 单宝田, 唐洪杰, 陆金仁

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 化学化工学院, 海洋污染生态化学实验室, 山东青岛 266003)

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)06-0100-04

重金属污染是人类所面临的严重环境问题之一, 废水、废渣、废气等介质中的重金属均可能通过一定的途径进入食物链, 对人类的健康产生危害, 因此重金属污染治理已引起人们的高度关注。壳聚糖是一种从甲壳类动物的外壳中提取的高分子聚合物——甲壳素 N-脱乙酰化产物, 其分子中含有大量的 $-NH_2$ 和 $-OH$ 基团, 可借氢键形成具有网状结构的笼形分子, 能对许多金属离子进行螯合, 从而有效地吸附溶液中的重金属离子。然而在实际应用中, 壳聚糖作为重金属离子吸附剂还存在着分子量小, 架桥能力差, 适用的 pH 值范围较窄等不足, 使其应用受到限制^[1]。因此, 近年来许多研究人员对壳聚糖进行了改性, 通过控制反应条件在壳聚糖上引入其他基团来改变其物理化学性质。作者主要对壳聚糖的物理改性、化学改性及其在重金属吸附方面的应用进行了综述。

1 物理改性

用物理改性的方法, 可以把壳聚糖衍生物制成微粒结构或其他多孔无机物共混, 使其具有更大的比表面积, 从而增大分子主链上的氨基和羟基与金属离子配合的几率, 使其吸附性能更强。

粉末状壳聚糖由于粒径太小、易分散于溶液中, 在进行静态吸附实验时, 会造成吸附剂与溶液分离困难; 而在进行动态吸附实验时, 又易于溶胀结块, 堵塞吸附柱, 使吸附难于进行。针对上述缺陷, 陈志华等^[2]将壳聚糖进行了物理改性, 用相转移法制备了珠状壳聚糖凝胶树脂, 使壳聚糖作为吸附剂在实际应用中操作更为方便。唐星华等^[3]制备了两种不同

形态的改性壳聚糖 Schiff 碱: 微粒化的壳聚糖希夫碱(P-CTSS)和未微粒化的壳聚糖希夫碱(CTSS), 并分别研究了它们对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的吸附性能, 结果表明, P-CTSS 较 CTSS 易于粉碎, 且吸附性能好。在相同实验条件下, CTSS 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的吸附容量分别为: 15.21、10.35、12.13、9.28 mg/g, 而 P-CTS 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 的吸附容量分别为: 37.46、15.84、16.34、13.67 mg/g, 相对于 CTSS 吸附容量均有所提高。金承平^[4]在前人研究的基础上, 利用膨润土的水化膨胀性能将壳聚糖交联型凝胶负载于膨润土表面以增大其吸附表面积、增加其对污染物的饱和吸附量、加快吸附沉降速度, 从而成功地制备了一种膨润土负载壳聚糖交联凝胶吸附型废水处理剂。

2 壳聚糖的化学改性

对壳聚糖化学改性方面的研究, 内容十分广泛, 是认识壳聚糖、开发新产物的重要基础。在此, 主要讨论了接枝共聚、羧基化、Schiff 碱、交联、醚化、酯化等方面改性壳聚糖的反应, 以及这些反应衍生物在重金属废水处理方面的应用前景。

2.1 接枝共聚改性壳聚糖

接枝共聚是壳聚糖改性的重要方法之一, 它通过

收稿日期: 2009-07-10; 修回日期: 2009-09-22

基金项目: 山东省科技攻关项目(2008GG1005009)

作者简介: 贝利平(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 壳聚糖改性及其在重金属吸附方面的应用, 电话: 13698694526, E-mail: blp405@163.com;

唐洪杰, 通信作者, E-mail: thjie@ouc.edu.cn

引入高分子侧链赋予壳聚糖某些新的性能。近年来,通过在壳聚糖的葡萄糖单元上接枝乙烯基单体或其他单体,合成半聚合物多糖,成为改性的一个热点。

李健等^[5]将苯基硫脲与经氨基保护的 Schiff 碱壳聚糖进行接枝共聚反应,合成了一种对金属离子具有优良螯合性能的苯基硫脲壳聚糖,研究了接枝产物对 Cr^{6+} 的吸附性能,结果表明, $\text{pH}=3$ 时, CTS 在 Cr^{6+} 质量浓度为 40 mg/L 时可达到最大饱和吸附容量 95 mg/g ; 而接枝产物在 Cr^{6+} 质量浓度为 70 mg/L 时达到最大饱和吸附容量 170 mg/g , 相对于 CTS 而言, 接枝共聚产物的吸附性能有所提高。陈孝娥等^[6]用丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为改性剂对壳聚糖(CTS)进行了阳离子改性,得到一种新型壳聚糖衍生物吸附剂,其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附容量分别达到 83.87 、 106.59 和 91.88 mg/g , 并且在 Cu^{2+} - Zn^{2+} - Cd^{2+} 三元体系中, 该吸附剂能选择性吸附 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 。郭娟娟等^[7]采用过硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发剂, 将壳聚糖与丙烯酰胺和丙烯酸接枝共聚得到了壳聚糖的一种三元接枝共聚物,并研究了该接枝产物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能,结果显示, 接枝产物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附容量分别达 23.92 、 59.55 和 85.30 mg/g , 与壳聚糖相比分别提高了 19.08 、 47.95 和 74.74 mg/g 。John 等^[8]为了改善壳聚糖吸附剂对 Hg 的吸附亲和性, 将巯基丙氨酸接枝到壳聚糖凝胶颗粒上, 得到了在 $\text{pH}=7$ 时对 Hg 吸附容量大约为 8.0 mmol/g 的干接枝物, 其对 Hg 的吸附容量随 pH 值的下降而下降。

2.2 羧基化壳聚糖

在碱性条件下, 壳聚糖可以与氯代酸或乙醛酸反应, 得到 C6-羟基或氨基羧基化产物, 其相应产物为 O-羧甲基化壳聚糖、N-羧甲基壳聚糖及 O, N-羧甲基壳聚糖。为避免强碱对壳聚糖的降解, 也可通过在二甲基亚砷中对溶胀的壳聚糖进行羧甲基化。由于羧基的引入, 增强了改性壳聚糖对金属离子的螯合作用, 使其更容易吸附金属离子, 因此引起了人们的广泛关注。

彭长宏等^[9]对羧甲基壳聚糖在吸附方面的应用做了深入研究, 结果表明羧甲基壳聚糖对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量分别达 47.1 mg/g 和 38.7 mg/g , 与壳聚糖相比均有很大提高, 且吸附能力随着羧甲基取代度的增大而增大。丁德润^[10]等研究 N-羧甲基壳聚糖(NCMC) 对 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 的吸附性能, 并探讨了 pH 对其吸附性能方面的影响。结果表明, NCMC 对 Ca^{2+} 、

Fe^{2+} 的络合能力随 pH 的升高而增大, 当 $\text{pH}=10$ 时, NCMC 对 Ca^{2+} 的吸附量达到最大为 0.6575 mmol/g ; $\text{pH}=6$ 时 NCMC 对 Fe^{2+} 的吸附量达到最大为 2.392 mmol/g 。马全红等^[11]利用壳聚糖 C2 位上活泼氨基与丙酮酸进行大分子反应, 合成了带有高取代羧基、能溶于水的功能聚合物丙酮酸改性壳聚糖(PCTS), 并研究了 PCTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能。结果表明, PCTS 对低浓度(0.2 mmol/L)的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 去除率分别达到 100% 和 99.8% , 与壳聚糖相比, 吸附性能分别提高了 6.6% 和 23.6% , 预计在处理含重金属离子的工业废水方面具有广阔的应用前景。

2.3 Schiff 碱壳聚糖

壳聚糖在中性介质中很容易与芳香醛(或酮)、脂肪醛等反应生成 Schiff 碱, 得到一些很有应用价值的氮衍生物, 它们对某些金属离子有特殊的螯合作用, 因此, 引起了人们对 Schiff 碱壳聚糖的研究兴趣。

谭淑英等^[12]报道了 Schiff 碱型和仲胺型壳聚糖-冠醚 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的络合吸附性能, 结果表明对 Pd^{2+} 具有很强的吸附选择性, 在 Pd^{2+} - Hg^{2+} 二元混合体系中只吸附 Pd^{2+} , 不吸附 Hg^{2+} , 这为从 Pd^{2+} - Hg^{2+} 二元混合体系中富集 Pd^{2+} 提供了较为重要的分离方法。居红芳^[13]通过一系列的反应先合成了 5-溴水杨醛及含羟基的 Schiff 碱型大环化合物, 然后以 Schiff 碱型大环化合物改性壳聚糖。合成得到的该种壳聚糖衍生物具有特殊结构与性能, 这一活性产物对 Pb^{2+} 的吸附容量达 5.6760 mg/g 。孙新枝等^[14]用芳草醛、对羟基苯甲醛、水杨醛和香草醛对壳聚糖进行了修饰, 分别得到对羟基苯甲醛缩壳聚糖(H-CTS-A)、水杨醛缩壳聚糖(S-CTS-A) 和香草醛缩壳聚糖(V-CTS-A); 将以上产物用 NaBH_4 (或 NaBH_3CN) 在甲醇溶液中还原得产物 H-CTS-B、S-CTS-B 和 V-CTS-B, 并探讨了产物对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Au^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能, 结果表明, 改性后的壳聚糖具有不易流失、易再生的特点, 并且对离子的去除率较高, 尤其是 V-CTS-B, 对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Au^{3+} 去除率最高, 分别达到 100% 、 99.96% 、 99.96% 。

2.4 交联壳聚糖

壳聚糖与交联剂交联后得到网状结构的高分子聚合物, 对金属离子有很好的吸附效果。壳聚糖直接与交联剂进行交联、对壳聚糖的交联产物进行化学修饰、分子印迹法等所得的产物是较常见的交联壳聚糖衍生物。

2.4.1 直接与交联剂进行交联

所谓直接交联即是在交联过程中,壳聚糖直接与交联剂发生交联作用,而不与任何其他试剂反应。通常壳聚糖直接用交联剂交联后,机械性能和酸溶性都有较明显改善,若被吸附离子具有某种特性或交联剂中含有某种螯合能力强于 -NH_2 和 -OH 的活性基团,则更有利于增强交联产物的吸附性。

Ramnani 等^[15]将甲醇及四氯化碳化合物在微波辐射条件下交联,制备了交联壳聚糖(CRC),并研究了交联壳聚糖对含 Cr^{6+} 废水的吸附性能。结果表明,当 $\text{pH}=3$ 时,对 Cr^{6+} 的吸附容量即可达到 16 mg/g ,且 pH 在 $3\sim 6$ 之间时吸附容量都很稳定,所得交联产物具有很好的再生性能。莫少波等^[16]研究了以环氧氯丙烷为交联剂制备的交联壳聚糖(CCTS)对 Mo^{6+} 、 Bi^{3+} 的吸附性能,研究发现:在 $\text{pH}=3.0$ 时,CCTS对 Mo^{6+} 、 Bi^{3+} 的吸附率分别达到 98.0% 和 100% ,可望作为环境水样中痕量 Mo^{6+} 、 Bi^{3+} 分析的富集剂或用于废水中 Mo^{6+} 、 Bi^{3+} 的去除。谭淑英等^[17]合成了一种新型冠醚交联壳聚糖,对 Au^{3+} 、 Ag^+ 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 具有较好的吸附性能,在 Pd^{2+} - Cu^{2+} - Hg^{2+} 三元体系中,对 Pd^{2+} 具有较好的吸附选择性,不吸附 Hg^{2+} 。

2.4.2 对壳聚糖的交联产物进行化学修饰

为了使交联壳聚糖的吸附性能更好,可以对其进行化学修饰,以改变其吸附性能。如Kang等^[18]将表氯醇交联的壳聚糖与苯胺(AN)接枝共聚,再通过羟胺与肟基反应,制得偕胺肟化壳聚糖-g-PAN。产物对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等都具有很好的吸附性能,吸附能力随 pH 和苯胺接枝率的变化而变化, pH 值增加,解吸能力逐渐增加,该接枝共聚产物还可作为吸附剂从海水和废水中提取金属离子。赵纪强等^[19]以壳聚糖(CTS)、硫脲及氯乙酸为主要原料,合成了一种带有氨基、硫脲基和羧基多官能团的重金属吸附剂——硫脲乙酸壳聚糖(LNCTS),探讨了产物对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能。实验表明,CTS对 Zn^{2+} 吸附能力较强,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附能力较弱且基本无吸附选择性,饱和吸附量分别为 2.29 、 0.58 和 0.40 mmol/g ;改性后的LNCTS对 Zn^{2+} 的吸附能力下降幅度较大,对 Pb^{2+} 的吸附能力有所上升但不明显,而对 Cd^{2+} 的吸附能力却有显著提高,达到 1.38 mmol/g 。

2.4.3 分子印迹法

分子印迹技术是瑞典伦德大学的Mosbach于1984年提出的一种新型亲和分离技术,即在层析介质制备时直接将目标分子引入,合成的介质颗粒中有目标分子的空间印迹,因此提高了层析介质对目

标分子的选择性^[20]。利用这一原理,研究者采用先将预期着重吸附的目标金属离子与壳聚糖进行配位,再与交联剂合成交联产物,最后除去交联产物中的金属离子的方法制备交联壳聚糖。应用这种方法合成的金属离子印迹壳聚糖树脂由于对目标金属离子具有“记忆”功能,因此对目标金属离子具有较高的吸附容量和吸附选择性^[21]。谭天伟等^[22]采用氯代环氧丙烷为交联剂,合成了 Ni^{2+} 印迹树脂,并研究了其特性,结果表明壳聚糖金属离子印迹树脂是一种高效的金属离子吸附剂,与非印迹的壳聚糖树脂相比,其吸附容量可提高两倍以上,且稳定性好。曲荣君等^[23]合成了以 Ni^{2+} 为模板剂的缩二乙二醇双缩水甘油醚的壳聚糖树脂和非模板吸附剂并研究了这两种产物对金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的静态吸附性能,结果表明,以模板法合成的吸附剂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附量分别达 2.52 、 2.10 和 1.39 mmol/g ,与非模板合成的吸附剂相比吸附量分别提高了 0.2 、 1.51 和 0.99 mmol/g 。

2.5 冠醚壳聚糖

壳聚糖分子中的羟基可与烃基化试剂如甲基醚、乙基醚、苄基醚等进行醚化反应,生成冠醚壳聚糖,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^[24],其络合性能和选择性都会有不同程度的提高。

谭淑英等^[25]利用壳聚糖C2位上活泼氨基制得了壳聚糖-苯甲醛-二苯并16-冠-5乙酸酯冠醚(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(CTCE),并研究了它们对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能,结果表明,CTBC比CTCE的吸附容量低,但在金属离子的混合体系中,CTBC对 Pb^{2+} 具有较好的吸附选择性,除少量吸附 Cr^{3+} 外,只吸附 Pb^{2+} ,不吸附 Cd^{2+} ,而CTCE对 Pb^{2+} 的吸附选择性差一些,除了对 Pb^{2+} 的吸附容量较大外,对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 也有少量的吸附。杨智宽等^[26]研究了氮杂冠醚与壳聚糖的合成及其对金属离子的静态吸附性能,结果表明,该吸附剂对重金属离子具有较强的吸附能力,在 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的混合离子体系中,能选择吸附 Cu^{2+} 。Zhang等^[27]将4,4'-二溴二苯并18-冠-6醚与壳聚糖反应,合成了一种冠醚壳聚糖(DCTS),并研究了其对铬的吸附行为,建立了DCTS富集分离测定环境水样中痕量 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 的新方法,在 $\text{pH}=7.5$ 的溶液中,DCTS对铬的吸附率几乎达到 100% ,富集倍数可达 50 倍以上。

2.6 酯化壳聚糖

壳聚糖的分子链含有大量羟基,容易跟有机酸和无机酸发生酯化反应。硫酸酯化试剂主要有浓硫酸、 SO_2 、 SO_3 、氯磺酸等,反应一般为非均相反应,通常发生在 C6 位的-OH 上。壳聚糖加入到 CS_2 和 NaOH 的水溶液 60 反应 6 h 后再用丙酮洗剂,可得到亮黄色粉末 N-黄原酸化壳聚糖钠盐,对重金属有很强的螯合能力,且螯合物不溶于水,可通过过滤除去,是一种有效的重金属去除剂^[28]。

3 展望

综上所述,壳聚糖及其衍生物在处理、回收、富集废水中金属离子等方面已显示出较好的应用前景,尤其是接枝共聚壳聚糖,由于在壳聚糖高分子的侧链引入了新的、更有利于吸附金属离子的官能团,而使其在吸附金属离子方面表现出了更大的优越性。目前对壳聚糖及其衍生物对金属离子吸附的研究多以应用为主,涉及机理和配合物结构的研究较少,且有一定的局限性,要形成一套完整的理论,还需加强吸附机理研究工作。另外,对于冶金、电镀、机械加工等排放的含金属离子的废水,充分利用壳聚糖衍生物吸附剂的选择性,研制出具有对特定金属离子有吸附作用的吸附剂也有一定的必要性和实用性。

参考文献:

- [1] 柯火仲,吕禹泽.壳聚糖氨基含量对铜吸附量和氨基酸回收率的影响[J].化学世界,1991,32(4):158-160.
- [2] 陈志华.壳聚糖的改性及对活性染料和金属离子的吸附性能研究[D].福州市:福建师范大学,2005.
- [3] 唐星华,杨晓燕,沈明才,等.5-溴水杨酸改性壳聚糖的制备及吸附性能[J].水处理技术,2005,31(8):25-27.
- [4] 金承平.膨润土负载壳聚糖交联型吸附剂的制备和性能评价[D].成都:西南石油大学,2006.
- [5] 李健,杨智宽.苯基硫脲接枝壳聚糖的合成及其对金属离子吸附性能的研究[J].合成化学,2004,3(3):255-258.
- [6] 陈孝娥.阳离子型壳聚糖吸附剂的制备及吸附性能研究[D].南昌:南昌大学,2006.
- [7] 郭娟娟.壳聚糖三元接枝共聚物的合成及其在重金属废水处理中的应用[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [8] John D M, Willian G D, Jean D M, et al. Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gek beads[J]. **Water Reseach**, 2004, 38: 3132-3138.
- [9] 彭长宏,汪玉庭.接枝羧基壳聚糖的合成及其对重金属离子的吸附性能[J].环境科学,1998,19(5):29-33.
- [10] 丁德润.N-羧甲基壳聚糖对 Ca^{2+} , Fe^{2+} 的络合(吸附)及光谱分析[J].无机化学学报,2005,21(8):1249-1253.
- [11] 马全红.丙酮酸壳聚糖衍生物的制备及其吸附性能研究[J].东南大学学报,2000,30(6):127-131.
- [12] 谭淑英,汪玉庭,彭长宏.Schiff 碱型和仲胺型壳聚糖冠醚对金属离子的络合吸附性能[J].应用化学,1999,10(1):98-100.
- [13] 居红芳.Schiff 碱型大环化合物改性壳聚糖的研究[J].常熟理工学院学报,2005,19(2):58-62.
- [14] 孙新枝,苏中兴.改性壳聚糖的制备及其对金属离子的吸附性能[J].化学研究,2005,16(1):29-31.
- [15] Ramnani S P, Sabharwal S. Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI) [J]. **Reactive & Functional Polymers**, 2006, 66: 902-909.
- [16] 莫少波.交联壳聚糖对 Mo(VI)、Bi(III)吸附性能的研究[J].武汉大学学报,2005,51(4):453-456.
- [17] 谭淑英,唐玉蓉.新型冠醚交联壳聚糖的合成及其吸附性能[A].中国化学会.中国化学会第二届甲壳素化学与应用研讨会论文集[C].武汉:武汉大学,1999.11,194.
- [18] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. Selective adsorption capacity for metal ions of admidoximated chitosan bead-g-PAN copolymer[J]. **Polymer**, 1996, 20 (6): 989-995.
- [19] 赵纪强.壳聚糖改性及其对重金属离子吸附性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2006.
- [20] 谭天伟.壳聚糖金属离子印迹树脂的吸附模型[J].化工学报,2001,52(2):176-178.
- [21] 党明岩,张延安.交联壳聚糖的合成及其吸附处理废水的研究进展[J].环境保护科学,2004,30(8):4-6.
- [22] 谭天伟,贺小进,杜卫霞,等.壳聚糖金属离子印迹树脂的吸附模型[J].化工学报,2001,52(2):176-178.
- [23] 曲荣君,徐依斌,王春华,等.镍()模板-缩二乙二醇双缩水甘油醚交联壳聚糖的合成及其吸附特性[J].环境化学,1996,15(3):214-221.
- [24] 桂一枝.高分子冠醚化合物的研究进展[J].有机化学,1986,2:89-98.
- [25] 谭淑英,汪玉庭,唐玉蓉,等.壳聚糖乙酸酯冠醚对金属离子的吸附性能研究[J].环境科学,1999,5:59-62.
- [26] 杨智宽,汪玉庭,袁扬,等.氮杂冠醚接枝壳聚糖的合成及其对金属离子的吸附性能[J].离子交换与吸附,1999,15(6):518-523.
- [27] Zhang S Q, Wang Y T, Tang T. Studies of some ultra trace elements in Antarctic water via crown enter cross linked chitosan[J]. **Appl Polym Sci**, 2003, 90: 806-809.
- [28] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions[J]. **J Appl Polym Sci**, 1999, 73 (4): 469-476.

(本文编辑:张培新)