

壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附研究(上)

孙胜玲^{1,2} 王 丽^{1,2} 吴 瑾^{1,2} 王爱勤^{1*}

(1 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:壳聚糖是一种天然高分子,在其分子结构的重复单元中有一 NH_2 和一 OH ,因而对金属离子有较好地吸附和配位能力。本文较全面地综述了壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附性能,简述了它们与金属离子形成配合物的结构及吸附机理,并对其发展前景作了展望。其中上篇主要讲述了壳聚糖及其衍生物对金属离子吸附性能的研究进展。

关键词:壳聚糖; 衍生物; 金属离子; 吸附

引 言

壳聚糖(Chitosan 简称 CTS)是甲壳素脱乙酰基的产物,是一种具有良好生物降解性、生物相容性、生物活性和物理机械性能的天然高分子。完全脱乙酰化的壳聚糖化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,其结构式如下:

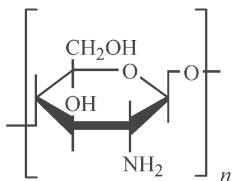


图 1 壳聚糖结构式

Figure 1 Structure of chitosan

壳聚糖及其衍生物与金属离子配位的研究依赖于它们分子链中存在的大量羟基、氨基及 N -乙酰氨基,由于这些基团的存在,使壳聚糖通过氢键或盐键形成具有类似网状结构的笼形分子,从而对金属离子有着稳定的配位作用。由于壳聚糖及其衍生物与金属离子很好的配位作用,使其呈现出许多特殊的物理化学性质和生物活性,从而使其在废水处理、食品工业、化工、农业、生物工程和医药等方面得到了广泛的应用^[1~3]。

本文综述了壳聚糖及其衍生物与金属离子吸附和配位研究的合成、表征及应用研究进展,并对其发展前景作了展望。

1 壳聚糖对金属离子的吸附

1.1 壳聚糖对金属离子的吸附

Muzzarelli^[4]就壳聚糖与金属离子的配位和吸附性能进行了较为系统的研究,发现壳聚糖对过渡金属离子和重金属离子有很好的吸附作用,而对碱金属和碱土金属却没有吸附作用。早期人们研究壳聚糖对金属离子的吸附作用主要侧重于吸附条件的选择,即在什么条件下对金属离子有最大吸附。大量的研究表明^[5~8],壳聚糖对金属离子的吸附与壳聚糖脱乙酰度的大小、物理状态、溶液的 pH 值、吸附时间和

基金项目:甘肃省自然科学基金(ZS021-A25-01072) Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cn>

作者简介:孙胜玲(1976—),女,博士研究生,主要从事功能高分子的研究;

* 通讯联系人, Tel:0931-4968118; E-mail: aqwang@ns.lzb.ac.cn

温度以及所吸附的金属离子的种类有关,不同的吸附条件对同一金属离子可得到不同的吸附结果。

通常壳聚糖的脱乙酰度越大,其对金属离子的配位能力越强,但对不同条件下制备的壳聚糖也有例外。如 Kurita 等^[7]在均相条件下制得的脱乙酰度为 50%的壳聚糖对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 离子有最大吸附量,而不是脱乙酰度越高,吸附量越大。同时,壳聚糖对金属离子的吸附能力与其来源有关,柯火仲等^[8]分别用虾和蟹制得的壳聚糖对 Cu^{2+} 离子的吸附性能进行研究,结果发现虾壳聚糖对 Cu^{2+} 离子的吸附量最大值出现在脱乙酰度约为 70%处,而蟹壳聚糖则随脱乙酰化的增大,吸附量越高。陈天等^[9]研究了结晶态与非结晶态壳聚糖对 Cr^{3+} 离子的吸附动力学和吸附等温线,结果发现,非结晶态壳聚糖对 Cr^{3+} 离子的吸附速率、吸附容量均大于结晶态的壳聚糖。壳聚糖的物理状态对其吸附性能也有影响,粉末状壳聚糖对 Fe^{3+} 的吸附量高于片状壳聚糖和微球状壳聚糖^[10]。

有关壳聚糖与 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 等常见金属离子的吸附条件的文献报道很多^[11~15]。刘振南等^[16]研究了壳聚糖与 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 的配位情况,结果表明随着壳聚糖的用量、配位时间的增长,其配位能力增强,不同金属离子的配位能力随着 pH 值的增加,吸附量增加。张秀军等^[15]研究了壳聚糖对 Fe^{2+} 的吸附行为,得到了较为理想的合成产物 $[\text{Fe}(\text{CTS})_2] \cdot \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。傅民等^[17]研究了不同分子量壳聚糖对 Fe^{2+} 离子的配位能力,表明 $\text{pH}=3.5$ 时不同分子量壳聚糖对 Fe^{2+} 的配位能力与不同的试液浓度、不同的壳聚糖用量有关。刘维俊^[18]则认为壳聚糖与 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 产生螯合作用的理想 pH 环境为 6.5 左右,而在溶液 pH 为 8.0 左右时,壳聚糖表现出螯合与絮凝双重作用,所以出现最大吸附率。

在弱酸性($\text{pH}=4.5$ 的 NaAc-HAc 缓冲溶液)介质中,壳聚糖吸附 Mo(VI) 是以 MoO_4^{2-} 的形式吸附在质子化的壳聚糖上^[19]。吸附反应在 20min 内即可达到平衡,饱和吸附量为 18.4mg/g 。唐兰模等^[20]对壳聚糖吸附溶液中 Cr(VI) 的条件及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等阴离子存在时对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的影响进行了研究,壳聚糖预先质子化, pH 溶液 3~4, Cr(VI) 初始浓度不大于 60mg/L , 10~12h 内达吸附平衡,壳聚糖吸附 Cr(VI) 在一定范围内符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式。谭学才等^[21]认为壳聚糖对二价阴离子(SO_4^{2-})的镉盐的吸附量高于一价阴离子(Cl^- 、 NO_3^-)的镉盐。

壳聚糖对镧系金属离子也有吸附性,吸附序列为 $\text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ce}^{3+}$, 并且吸附作用受离子浓度和反应时间的影响^[22]。有人用间歇吸附法研究了高脱乙酰度壳聚糖对 Nd(III) 离子的吸附性能,探讨了溶液初始浓度、pH 值、时间对吸附性能的影响,结果表明壳聚糖对 Nd(III) 离子吸附率可达 80%以上。

通过大量的壳聚糖对金属离子的吸附性能研究报道,壳聚糖螯合金属离子的大致顺序为: $\text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ag}^+ < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ 。

1.2 交联壳聚糖对金属离子的吸附

壳聚糖能选择性的吸附 Cd(II) 、 Mn(II) 、 Pb(II) 、 Cu(II) 、 Ni(II) 和 Ag(I) 等金属离子,在环境保护和水处理等领域有广泛的应用前景。然而,壳聚糖本身为线性高分子,在被处理溶液的 pH 值过低或在处理后进行金属离子的酸性解吸时,往往会因分子中的一 NH_2 被质子化 ($-\text{NH}_3^+$) 而溶于水造成吸附剂的流失,应用范围受到很大的限制,也不利于回收再利用。因此,需对壳聚糖进行交联改性,使其成为不溶不熔的网状聚合物。

交联壳聚糖在酸性条件下能够与金属离子形成络合物,吸附容量主要依赖于交联的程度,一般随着交联度的增加而减少。与非均相条件下的交联相比,均相条件下由于晶态部分破坏导致亲水性增强,与金属离子的配位能力增强。在均相条件下,壳聚糖与戊二醛交联后(醛氨比为 0.7),对铜的吸附从 74% 增加到 96%,当醛氨比大于 0.7 后,随着醛氨比的增大,吸附容量降低^[23]。也有人以壳聚糖为原料分别经悬浮交联和复合制备得到壳聚糖树脂吸附剂和壳聚糖-活性炭复合吸附剂,发现这两种吸附剂对有毒金属离子 Pb^{2+} 的去除率达 90%以上^[24]。壳聚糖珠在非均相条件下与戊二醛交联,随着戊二醛摩尔量的增加,交联壳聚糖对 Cd^{2+} 的吸附容量从 250mg/g 下降到 100mg/g ^[25]。这主要是因为聚合物的网状结构限制了分子扩散,降低了聚合物分子链的柔韧性^[26]。另外,与醛基反应占据了作为主要吸附点的氨基,也

是导致吸附容量降低的原因。利用壳聚糖 C₂ 的 -NH₂ 发生 Schiff 碱反应来保护 -NH₂, 以环氧氯丙烷为交联剂, 通过多乙烯多胺的引入来增加在壳聚糖分子上的吸附点, 制备的新型多孔多胺化壳聚糖 (P-CCTS), 在 pH 为 6 左右, 对 Cd²⁺ 的吸附能力最强, 溶液中适量的 NaCl 的存在能够显著提高 P-CCTS 对 Cd²⁺ 的吸附容量^[27]。用香草醛与壳聚糖交联, 改性后的壳聚糖对金属离子的饱和吸附量比壳聚糖大, 其中对 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 离子的吸附量分别达 143.5、585.9、357.7 和 178.4 mg/g 树脂^[28]。

Guibal 和 Milot^[29] 研究了戊二醛交联壳聚糖对钼和钒的吸附, Rorrer 等^[30] 用戊二醛交联制成多孔性磁性壳聚糖小球回收工业废水中的 Cd²⁺, 直径为 1mm 的交联壳聚糖对 Cd²⁺ 的饱和吸附量为 518mg/g。刘芳等^[31] 利用壳聚糖 C₂ 位上的活泼氨基与水杨醛进行大分子反应, 再以环硫氯丙烷作交联剂, 合成了带有邻羟基 Schiff 碱的交联型壳聚糖。结果发现 CTSA 对 Au³⁺、Pd²⁺、Hg²⁺、Pt⁴⁺ 和 Ag⁺ 等贵金属离子具有较大的吸附容量, 其中对 Au³⁺ 离子吸附量可达 5.37 mmol/g 树脂。同时还用带游离氨基的交联壳聚糖与丙烯腈进行大分子反应, 合成了带有氰基的功能聚合物, 再与水合肼进一步反应, 制得了带有酰肼基团的壳聚糖, 该交联产品对 Cu²⁺、Pd²⁺、Hg²⁺ 和 Ag⁺ 离子具有较大的吸附容量。在微波辐射下, 用乙二醛和壳聚糖制备的交联壳聚糖, 与传统制备方法相比, 其比表面大, 对 Cu²⁺ 的吸附量较多^[32]。

交联反应虽然解决了树脂强度和可重复使用性能, 但也导致了吸附性能较未交联时差, 其主要原因是交联反应往往发生在活性较高的 -NH₂ 上, 而 -NH₂ 上引入了其它的基团后增加了氮原子同金属离子配位的空间位阻。为此, 为了解决交联壳聚糖吸附能力下降的问题, 近年来一种新的壳聚糖衍生物, 即“交联模板壳聚糖”受到了重视^[33]。交联模板壳聚糖的合成是通过使用金属阳离子作模板、交联, 然后除去模板离子形成具有一定“记忆”功能的高分子吸附螯合树脂。该法合成的交联产物, 因其分子内保留有恰好能容纳模板离子的“空穴”, 从而对模板离子具有较强的识别能力。这种树脂的高选择性和吸附能力依赖于 pH 值的大小。此外, 这种树脂在酸性介质中比较稳定, 也能再生。

以 Cu²⁺ 为交联壳聚糖的模板, 对 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Co²⁺、Ag²⁺、Mo⁴⁺、V⁵⁺、In³⁺、Ga³⁺、Al³⁺ (硝酸铵溶液中) 的溶液进行吸附, 发现这种交联树脂与市售的 Lewait 和 TP-207 亚胺基二乙酸型螯合树脂相比, 选择性却大大地提高^[34]。该交联树脂很容易将 Cu²⁺ 从其它二价金属离子中选择分离出来, 而采用市售的螯合树脂分离效果则较差。铜模板交联壳聚糖从稀 HCl 中以离子交换形式吸附 Pt⁴⁺ 和 Pd²⁺, 对 Cu²⁺ 则是通过与壳聚糖的氨基和羟基螯合配位被吸附的。而当交联壳聚糖采用 Ni²⁺ 作模板时, 它对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 有较好的吸附能力。与非模板树脂相比, 对 Ni²⁺ 的吸附量提高 5~6 倍, 对 Co²⁺ 的吸附量提高两倍多。Inoue 等^[35,36] 以 Ga³⁺ 为模板金属离子, 将壳聚糖与 5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐进行交联反应形成模板 (见图 2) 并对其从稀 H₂SO₄ 溶液中吸附 Mo⁴⁺、V⁴⁺、In³⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Cd²⁺、Ga³⁺ 的能力进行了比较, 结果发现在相同 pH 值下模板树脂的吸附比壳聚糖低, Ga³⁺ 最为明显。此外还能很好的从 Zn²⁺ 富集的溶液中选择分离 Ga³⁺ 和 In³⁺, 最大的吸附量是 1.17 mol/kg 树脂。

黄晓佳等^[37] 以 Zn²⁺ 为模板, 合成了戊二醛交联壳聚糖树脂, 通过对过渡金属离子吸附性能的研究, 显示了该树脂对 Zn²⁺ 有较强的记忆功能, 且对同族的 Cd²⁺、Hg²⁺ 也有较高的吸附能力, 而且在酸性条件下不会发生软化和溶解, 重复使用性好。苏海佳等^[38] 系统研究了球形交联壳聚糖树脂及镍模板壳聚糖交联树脂对去除水体中重金属离子的吸附特性。结果表明: 壳聚糖树脂交联后, 在酸中稳定性增强, 可重复使用 10 次, 吸附容量没有明显降低, 模板壳聚糖交联树脂对 Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 等特定金属离子的吸附容量比非模板壳聚糖交联树脂提高了 1 倍左右, 同时球形交联壳聚糖树脂与商用吸附树脂相比, 两者对 Ni²⁺ 与柠檬酸镍的吸附容量相当。

1.3 壳聚糖降解产物对金属离子的吸附

当壳聚糖降解后分子链节数 n 在 2~10 之间的低聚糖称为壳寡糖。壳寡糖由于易溶于水, 又有较高生物活性, 是一些金属的良好配体。

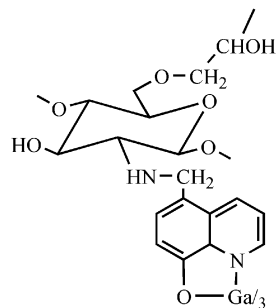


图 2 模板交联壳聚糖 (Ga)

Figure 2 Ga templated oxine chitosan

刘艳如等^[39]研究了壳寡糖与 Zn^{2+} 的配位, 并认为壳寡糖与 Zn^{2+} 最佳配位的 pH 值为 7~9。郭振楚等^[40]研究了壳寡糖与 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 离子的配位情况, 讨论了不同条件(pH、时间和浓度)对配合物形成的影响。在 pH 值为 4~5 时与 Fe^{3+} 配位最佳, 配位的容量随温度的升高而下降, 但是壳寡糖与 Cr^{3+} 离子配位最佳 pH 值在 5.5~6.5, 其配位的容量随温度升高而升高。壳寡糖可与稀土镧配位, 通过元素分析测得壳寡糖与 La^{3+} 、 Ce^{3+} 的配比为 4:1, 研究还表明壳寡糖- La^{3+} 的配合物可提高蔬菜、水稻种子的发芽率, 对十字花科蔬菜的病毒有一定的抑制作用^[41]。

壳聚糖的最终降解产物-*D*-氨基葡萄糖, 具有一定的生理活性。近年来对它的研究受到了广泛的关注。早期 Hlavka 等^[42]用 *D*-氨基葡萄糖盐酸盐与 K_2PtCl_4 制备了 Pt 的配合物, 如下式:

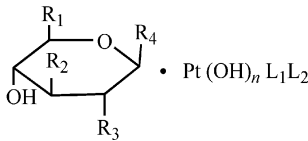


图 3 氨基葡萄糖-铂配合物

Figure 3 Structure of glucosamine-Pt complexe

式中: $\text{R}_1=\text{H}$ 、烷基、 CH_2OH 、 CH_2NH_2 ; R_2 、 R_3 、 R_4 为 OH 、 NH_2 , 其中至少有一个 OH ; $n=0, 2$; L_1 和 L_2 为卤化物、硫酸盐、或者草酸根、硝酸根、丙二酸根。

Genchev 等^[43]在离子强度为 0~0.75 mol/kg 的 NaNO_3 溶液中, 用电位滴定法测定氨基葡萄糖与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 形成配合物的酸了解常数及配合物稳定常数(配体 $\text{pK}_a=7.74$), 结果显示了这些配合物的稳定性按下列次序减小: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, 这些工作为氨基葡萄糖与金属配合物的研究奠定了基础。

叶勇等^[44]选择 *D*-氨基葡萄糖配合物为研究对象, 用电子吸收光谱、荧光光谱、SERS 光谱对化合物与 DNA 的作用进行了研究。采用表面增强拉曼光谱研究了 3 种 *D*-氨基葡萄糖水杨醛 Schiff 碱化合物以及它们对 DNA 的作用情况, 探讨了他们在银胶上的吸附模式和与 DNA 的作用方式, 比较了它们之间的差别。他们还利用紫外可见光谱、荧光光谱、表面增强拉曼光谱研究了 22 种 Schiff 碱类 *D*-氨基葡萄糖形成的抗癌金属络合物与 DNA 的相互作用, 首次提出将荧光光谱与表面增强拉曼光谱结合作为化合物是否有抗癌活性筛选的可能性^[45]。此外, 他们还研究了 *D*-氨基葡萄糖甘氨酸混配金属配合物^[46], 合成了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 的 NG 与甘氨酸混配金属络合物, 用元素分析、红外光谱、电子吸收光谱、氢核磁共振、热重-差热分析、摩尔电导等测试手段对化合物进行了表征, 确定了化合物的结构, 并且认为 CuGluG 、 Co(III)GluG 是值得进一步研究的可能抗癌的药物。

张永安等^[47]以氨基葡萄糖盐酸盐和咖啡酸为配体, 合成了 La^{3+} 与 Sm^{3+} 的三元稀土配合物。由元素分析得配合物的组成分别为 $\text{La}_2(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5)(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{Sm}_2(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5)(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4)_4\text{Cl}_2$ 。利用红外光谱研究了其配位情况, 结果表明氨基葡萄糖和咖啡酸同时参与了配位。

2 壳聚糖衍生物对金属离子的吸附

2.1 壳聚糖不同取代位置衍生物对金属离子的吸附

壳聚糖衍生物归纳起来有三种类型: O-、N-和 N,O-一位取代产物, 它们因取代位置不同, 对金属离子的吸附方式也不同。

(1) *N*-位壳聚糖的衍生物 在壳聚糖的 $-\text{NH}_2$ 上引入不同的基团, 可使壳聚糖的性质发生较大的变化^[48,49], 在其分子链中引入含 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$ 的基团可提高壳聚糖对金属离子的配位或吸附能力^[50]。用脂肪醛或芳香醛与壳聚糖反应生成 Schiff 碱, 然后用 NaBH_3CN 或 NaBH_4 还原是制备壳聚糖的 *N*-衍生物的主要方法。Muzzarelli 等^[51]分别用甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和己醛与壳聚糖反应, 硼氢化钠还原制得了一系列 *N*-烷基化衍生物。他们还用乙醛酸与壳聚糖反应, 再用硼氢化钠还原制得水溶性的 *N*-羧甲基壳聚糖, 发现将其加入到过渡金属离子溶液中能够生成不溶于水的金属螯合物, 在中性溶液中对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、

Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 UO^{2+} 有很好的吸附能力^[52]。研究还发现它与二价金属离子亲合力大小依次为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ ^[53], 在螯合过程中 *N*-羧甲基残基参与了反应, 并且它能非常有效地除去氟化钠和氯化钠溶液中的 Co^{2+} 和 Cu^{2+} ^[54]。

N-(*O*-羧苯甲基)壳聚糖是聚两性电解质, 它的制备类似于 *N*-羧甲基壳聚糖, 通过壳聚糖与苯醛酸在还原剂存在的条件下反应制得, 它也是水溶性的, 而且形成非水溶性螯合物依赖于溶液的 pH 值。该聚合物在浓度为 200~500 mg/mL 范围内能够被除去稀溶液中的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 UO^{2+} , 而且即使在高浓度的溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 也能被全部除去。

高永红等^[55]分别用丙酮酸、 α -酮戊二酸经 Schiff 碱反应对壳聚糖进行修饰, 合成了高取代的水溶性丙酮酸缩壳聚糖(PCTS)(图 4)和 α -酮戊二酸改性壳聚糖(KCTS), 并采用正交试验考察了金属离子浓度、介质酸度、吸附时间对吸附剂去除金属离子的能力影响, 结果表明 PCTS、KCTS 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附能力比壳聚糖、水杨醛壳聚糖效果好。

(2) *O*-位壳聚糖的衍生物 壳聚糖有很多优异的特性来自于 $-\text{NH}_2$, 例如对金属离子的吸附主要是分子中的 $-\text{NH}_2$ 起作用, 而在 $-\text{NH}_2$ 形成 Schiff 碱后尽管稳定性和刚性增强了, 但吸附量却下降了, 而 *O*-位反应不仅保留了一 $-\text{NH}_2$, 而且引入的基团又可进一步增强壳聚糖的功能性。因此该类反应的研究工作中受到了更多的关注。

O-羧甲基壳聚糖有很好的溶解性和很强的金属离子螯合能力, 氮原子上的孤对电子还能够最大限度地与很多金属离子形成配位键, 从而生成络合物沉淀下来。杨智宽等研究了 *O*-羧甲基壳聚糖对水中 Cd^{2+} 的絮凝作用, 结果表明去除效果极佳, 用 *O*-羧甲基壳聚糖和 Na_2SO_4 混用絮凝除 Cd^{2+} , 当水中 Cd^{2+} 含量在 30~50 mg/L 时, 加入 1% 的 *O*-羧甲基壳聚糖水溶液和等体积的 0.1M 的 Na_2SO_4 溶液, 除镉率可达 99.9% 以上^[56]。刘晓鹏等采用化学法对壳聚糖改性, 分别制得 *O*-丁烷基壳聚糖和 *O*-羧甲基壳聚糖, 研究了它们对废水中较难处理的污染物 Cr(VI) 的吸附情况, 壳聚糖对 Cr(VI) 吸附的最佳 pH 值范围 5.0~6.0, 最佳吸附时间大约为 2h, 吸附率可达 90% 以上。丁烷基壳聚糖对 Cr(VI) 的吸附效果都比壳聚糖本身好得多, 吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 值出现在 5.0 附近, 更适应酸性环境^[57]。

(3) *N*, *O*-位壳聚糖的衍生物 壳聚糖分子中有一 $-\text{NH}_2$ 和一 $-\text{OH}$, 在碱性条件下很容易发生 *N*, *O*-位反应^[58~60]。*N*, *O*-羧甲基壳聚糖对重金属离子有很强的螯合作用, 用它处理含 Cu^{2+} 的废水, 螯合反应能在几分钟内达到平衡, 是用壳聚糖处理的平衡时间的 1/300, Cu^{2+} 的平衡浓度为 $1.25 \times 10^{-4} \text{M}$, 螯合容量可达 189 mg/g 样品, 废水经一次处理即可达到排放标准。另外, 还可使水中的 Ce^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属离子形成沉淀析出。

在 Zn^{2+} 与 *N*, *O*-羧甲基壳聚糖衍生物螯合反应中, Hon^[61]探讨了温度、离子浓度、配体浓度对配合物的影响, 得到了 Zn^{2+} 离子浓度 0.005M、温度 50℃、配位体 ZnSO_4 浓度为 0.5g/200mL 是形成 Zn^{2+} 螯合物的最佳条件。IR 光谱显示螯合作用是在羧基的位置上发生的。此外, 还发现水不溶性螯合物有四面体的结构。水溶性螯合物衍生物是由于静电吸引, Zn^{2+} 与羧基和水中的氧结合形成的。因此, 它能够用来除去稀盐溶液中的过渡金属离子。这些衍生物不像壳聚糖能够定量地除去 Co^{2+} , 它们能够有效地在酸性条件和氯化物与氟化物盐水中使用。

与水溶性低聚壳聚糖相比, 羧甲基壳聚糖 Schiff 碱具有更强的络合能力, 羧甲基壳聚糖 Schiff 碱-锌配合物可用于生物活性研究, 为开发生物多糖型补锌剂提供理论依据^[62]。羧甲基壳聚糖还可经戊二醛交联制成的树脂, 它是一种良好的吸附剂, 抗酸碱性好, 吸附容量大, 吸附速度快, 对 Eu^{3+} 离子的吸附率可达 95%, 并且可以重复再生, 吸附可在 5min 达到平衡^[63]。交联羧甲基壳聚糖对 Cu^{2+} 的吸附能力比壳聚糖高, 与壳聚糖不同的是, 它在稀溶液中也能有效地吸附 Co^{2+} ^[64]。

2.2 含杂原子的壳聚糖衍生物对金属离子的吸附

2.2.1 含氮杂原子的壳聚糖衍生物 将氨基酸连接到壳聚糖/部分交联壳聚糖上可得氨基酸壳聚

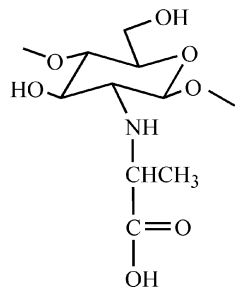


图 4 丙酮酸缩壳聚糖

Figure 4 Pyruvate chitosan

糖化合物,这种壳聚糖对 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的吸附量有了显著提高^[65]。Gomez 等^[66]在酸性条件下用甘氨酸、谷氨酸、赖氨酸、异亮氨酸修饰壳聚糖,并将其对 Cu^{2+} 的吸附与壳聚糖做了比较,结果显示吸附量依赖于离子的初始浓度和所加入基团的链长度,所引入的基团链越长,吸附量越小。

由 2-吡啶烷基二醛和壳聚糖先交联而后由硼氢化钠还原所得的衍生物在较低的 pH 值范围内能够从碱金属离子中选择性吸附 Pd^{2+} ,在 Cu^{2+} — Fe^{2+} (硝酸铵溶液)共存时选择性吸附 Cu^{2+} ^[67]。在对吡啶甲基壳聚糖(见图 5)的进一步探索中,发现在 pH 值较低的条件形成平面配合物,与交联壳聚糖相比它能够选择吸附 Ni^{2+} 和 Pd^{2+} ^[68]。吡啶甲基壳聚糖几乎在与交联壳聚糖相同的 pH 值范围内吸附能形成八面体配合物的金属离子,如 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} ,而 Hg^{2+} 则能够从稀 HCl 溶液中被吡啶甲基壳聚糖选择性地吸附。研究发现 *N*-(2-吡啶甲基)壳聚糖在水溶液中对 Cu^{2+} 的吸附平衡常数较大^[69],吸附平衡常数不同是吡啶环取代位置不同而导致的。因此,吡啶甲基壳聚糖对于能够形成平面配合物的金属离子有较好的吸附能力,如 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等。

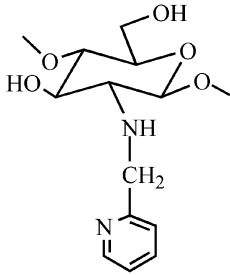


图 5 吡啶甲基壳聚糖

Figure 5 4, 2-Pyridyl methyl chitosan

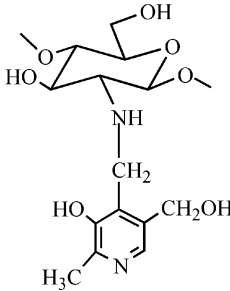


图 6 壳聚糖-吡哆醛

Figure 6 Chitosan-pyridoxal

壳聚糖还可与吡哆醛盐酸盐反应,而后用氰化硼氢化钠还原得壳聚糖-吡哆醛^[70](见图 6)。这种衍生物对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 显示了较强的吸附能力。在 pH=5 的铜溶液中,2h 内吸附铜达 71%,而在同种条件下壳聚糖只能吸附 54%。

研究发现这类衍生物相比于其它的壳聚糖衍生物如巯基琥珀酸壳聚糖、硫杂丙环壳聚糖、琥珀酰胺壳聚糖有更高的吸附能力。用环氧氯丙烷交联时,当这类衍生物对铜离子的选择性要高于铁、锌、镉离子; *N*-2-羟基-3-甲基-氨基-丙基-壳聚糖对 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附能力与壳聚糖相比好得多^[71]。

2.2.2 含硫杂原子的壳聚糖衍生物 二硫代氨基甲酸壳聚糖可通过壳聚糖与二硫碳化物制备(见图 7),也可以通过二硫代氨基甲酸盐和壳聚糖相互作用而制备^[72]。这类衍生物能够选择吸附 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} ,对 Ag^+ 的最大吸附量为 3.6 mmol/g。它比壳聚糖以及含有相同官能团的螯合树脂具有更高的吸附能力。壳聚糖与氯乙醇或含 $-\text{SO}_3$ 基团的环氧化合物反应可以制备壳聚糖磺酸盐衍生物,这种衍生物含有 8% 的 S,而且容易与铁离子进行配位。 *N*-苯基磺酸盐壳聚糖和二磺酸盐都是除去酸性溶液中金属离子的良好吸附剂^[73]。这类衍生物可以通过壳聚糖与 2-甲氨基苯磺酸钠和 4-甲氨基-1,3-苯磺酸钠反应而后用氰化硼氢化钠还原制得。二磺酸盐衍生物对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的吸附性能,要比单磺酸盐衍生物高。在 5 ppm 溶液中,单磺酸盐衍生物仅能吸附 7% 的 Cr^{3+} ,而二磺酸盐能吸附 25% 的 Fe^{3+} 和 26% 的 Cr^{3+} 。

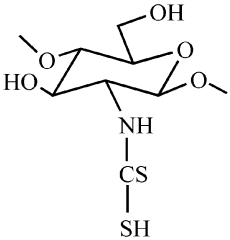


图 7 二硫代氨基甲酸壳聚糖

Figure 7 Dithiocarbamate chitosan

利用氨基硫脲对贵金属离子的良好配位作用,通过接枝的方法将氨基硫脲引入壳聚糖,可生成一种新型的螯合树脂,从而提高壳聚糖对贵金属离子的吸附率和选择性^[74]。壳聚糖和硫氰酸铵与胂反应可生成壳聚糖氨基硫脲衍生物,这种衍生物有交联网状结构^[75],不溶于所有有机溶剂。研究发现这种衍生物对 Hg^{2+} 吸附效果很好,对 Hg^{2+} 、 UO_2^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附能力依次递减。硫脲衍生物对 Pd^{2+} 和 Pt^{4+} 有好的吸附性与选择性,它的最大吸附能力几乎不受阴离子特别是硫酸根的影响^[76]。

甲基噻吩和甲基硫修饰的壳聚糖在盐酸溶液中对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 和 Hg^{2+} 有较高的选择性^[77]。这类衍生物对 Pd^{2+} 的吸附率取决于氯离子的浓度。研究还发现这些衍生物对 Pd^{2+} 吸附能力比 2-氯甲基环氧基壳聚糖及市售的螯合树脂高出 2.5~3 倍。交联壳聚糖与(R)-噻唑烷-4-羧酸和巯基乙酸的酯类衍生物在 pH 值 3~6 范围内对 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 相比选择性要好得多^[78]。金属离子与 1,3-二氨基丙烷四乙酸和巯基乙酸官能团形成稳定的螯合物使这类衍生物即使在较低的 pH 值条件下也会有相当好的吸附能力。

2.2.3 含磷杂原子的壳聚糖衍生物 含磷杂原子衍生物不但提高了壳聚糖与 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的结合能力,而且也能较好地吸附 UO^{2+} 。在二甲基甲酰胺溶液中,通过使用尿素和磷酸能够使壳聚糖和甲壳素磷酸化。研究发现这类衍生物对铀的吸附能力要比对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 大^[79]。

壳聚糖的磷酸化也可以用五氧化二磷在甲磺酸中进行^[80],并且可得到完全取代的衍生物。这种高取代化合物不溶于水,对 Cu^{2+} 有较强的结合力(一个 Cu^{2+} 与两个磷酸化氨基葡萄糖的残基相结合)。使用三甲基磷酸盐- POCl_3 和 H_3PO_4 -DMF 将环氧氯丙烷交联的壳聚糖磷酸化,能够在金属离子浓度较高的溶液中提高金属离子与壳聚糖的键合能力^[81]。

2.3 壳聚糖接枝共聚衍生物对金属离子的吸附

近几年壳聚糖的接枝共聚研究进展较快,通过分子设计可以得到由天然多糖和合成高分子组成的修饰材料。壳聚糖可以和糖基、多肽、聚酯链以及烷基链进行接枝,得到不同类型的壳聚糖接枝共聚物。反应引发主要有化学法和辐射法。国内对壳聚糖与烯类化合物如丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸酯等的接枝共聚研究较多,常用硝酸铈(IV)铵或过硫酸钾作引发剂。

将孔状壳聚糖用乙二醇二缩水甘油醚交联后,再分别与环氧氯丙烷和聚乙烯亚胺反应可以生成聚胺类多孔树脂(见图 8)。在 pH 值为 7 的溶液中,这类树脂对以下金属离子吸附作用的选择顺序为: $\text{Hg}^{2+} > \text{UO}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,而对 Ca^{2+} 、 Ga^{3+} 、 As^{3+} 、 Sr^{2+} 不吸附。吸附选择性主要依赖于 pH 值,随着 pH 值的下降,树脂对金属离子的吸附量下降。与商品化的螯合树脂相比,这种树脂有较高的吸附能力^[82],能够吸附洗涤重复循环,再生性能非常好。

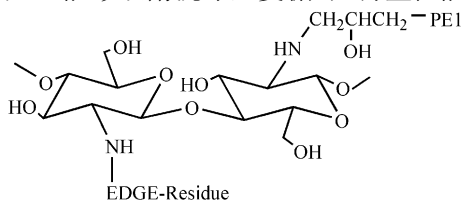


图 8 聚胺类多孔树脂

Figure 8 Chitosan-polyethyleneimine complex

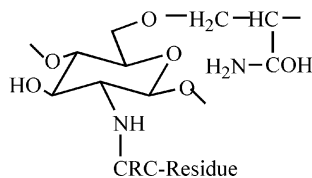


图 9 偕胺肟壳聚糖

Figure 9 Chitosan-g-polyacrylonitrile

将聚丙烯腈接枝壳聚糖进一步衍生化可以得到偕胺肟(amidoximated)壳聚糖(见图 9)^[83]。与交联壳聚糖相比,它对 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 有更好的吸附性,并且对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量与 pH 值成线性关系。但是它对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附有明显的降低^[84]。

将乙烯吡咯烷酮均相接枝到壳聚糖上,可以合成聚乙烯吡咯烷酮接枝壳聚糖^[85],它不溶于一般的有机溶剂和有机/无机酸,能很好地吸附 Cu^{2+} 。与链烯酸一样,链烷二酸、链烯二酸接枝壳聚糖衍生物也有较高的吸附性,可作为两性絮凝剂,在酸性介质中聚阳离子官能团发挥作用,在碱性介质中聚阴离子官能团发挥作用^[86]。用聚丙烯酸钠(PA)修饰壳聚糖,所得化合物(CTS-PA),对高浓度溶液中的 Pb^{2+} 有很好的去除作用,去除率可达 99.991%^[87]。

壳聚糖可与单糖、二糖甚至是多糖在 $-\text{NH}_2$ 上发生支化反应,形成一种新的衍生物。脱氧乳糖壳聚糖能与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 形成络合物^[88]。*D*-半乳糖壳聚糖不仅能吸附稀土金属离子还能吸附碱金属离子,吸附顺序为 $\text{Ga}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Nb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。选择吸附系数受金属离子价态的影响^[89]。壳聚糖与糖类的反应值得进一步研究。

2.4 其它壳聚糖衍生物对金属离子的吸附

2.4.1 冠醚壳聚糖 Yang 等^[90]研究了氮杂冠醚接枝壳聚糖对 Cu^{2+} 等及重金属离子的吸附性能结果发现,该衍生物对 Cu^{2+} 具有较高的吸附量和选择性,在相同条件下对 Cu^{2+} 吸附选择性比壳聚糖有大幅度提高。这是因其在壳聚糖分子骨架上引入了高选择性的氮杂冠醚,增强了对金属离子的选择性,所以在 $\text{Pb}^{2+}-\text{Cd}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 三元体系中对 Cu^{2+} 有较高的选择性。研究发现用交联壳聚糖与 4'-甲酸基苯并 15-冠-5 和 4'-甲酸基苯并 18-冠-6 反应可合成 Schiff 碱型交联壳聚糖冠醚衍生物($\text{CCTSN}=\text{CH-B-15-C-5}$) (见图 10) 和($\text{CCTSN}=\text{CH-B-18-C-6}$) (见图 11), 它们的吸附性量虽然比壳聚糖低,但是对 Ag^+ 和 Pd^{2+} 有更好的选择性。在 $\text{Pd}^{2+}-\text{Pb}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ 三元体系中,它们选择次序为 $\text{Pd}^{2+} \gg \text{Pb}^{2+}$ 且对 Cr^{3+} 不吸附。 $\text{CCTSN}=\text{CH-B-15-C-5}$ 在 $\text{pH}=6$ 时对 Ag^+ 比 Pb^{2+} 有更好的吸附性,对 Ag^+ 的吸附量为 52.5mg/g , 而对 Pb^{2+} 的吸附量为 4.1mg/g 。此外, $\text{CCTSN}=\text{CH-B-15-C-5}$ 对 Ag^+ 的吸附量要比 $\text{CCTSN}=\text{CH-B-18-C-6}$ 好。这可能是因为冠醚 $\text{CCTSN}=\text{CH-B-15-C-5}$ 的半径要比 $\text{CCTSN}=\text{CH-B-18-C-6}$ 小^[91]。

谭淑英等^[92]将二苯并 16-冠-5 氯代乙酸酯冠醚分别接枝到这两种 Schiff 碱型壳聚糖冠醚上,制备了 1,4-壳聚糖双冠醚。该衍生物对 Pd^{2+} 、 Ag^+ 、 Pt^{4+} 、 Au^{3+} 的静态吸附能力较好,并且能在 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 共存的条件下选择吸附 Pd^{2+} , 而且壳聚糖双冠醚比壳聚糖单冠醚具有更好的选择性。

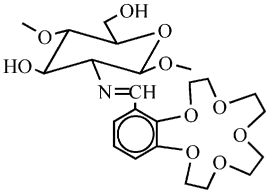


图 10 4'-甲酸基苯并 15-冠-5
Figure 10 CCTSN=CH-B-15-C-5

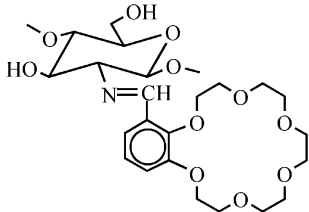


图 11 4'-甲酸基苯并 18-冠-6
Figure 11 CCTSN=CH-B-18-C-6

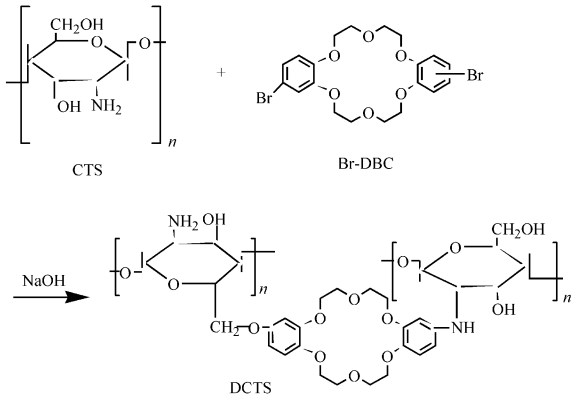


图 12 冠醚交联壳聚糖合成反应式

Figure 12 Reaction formula for synthesis of DCTS

Zhang 等^[93]以 4,4'-二溴二苯并 18-冠-6 为交联剂,合成了一种冠醚交联壳聚糖(DCTS) (见图 12),并研究了对铬的吸附行为,建立了 DCTS 富集分离测定环境水样中痕量 $\text{Cr}(\text{III}、\text{VI})$ 的新方法。在 $\text{pH}=7.5$ 的溶液中,DCTS 对铬的吸附率为 100% ,富集倍数可达 50 倍以上,用 0.20g/L 酒石酸 2mL 溶液可定量解吸总铬,用 0.20g/L 柠檬酸 2mL 溶液可定量解吸 $\text{Cr}(\text{III})$ 。

2.4.2 硅烷化壳聚糖 以硅胶为基质,壳聚糖通过环氧氯丙烷交联后,包覆在硅胶基质表面,这种以硅胶为基质的交联壳聚糖(CTS-SiO_2)克服了纯壳聚糖作吸附剂时存在的酸溶性、质软、难成形等缺点,且壳聚糖使用量减少,同时还因增大了树脂的比表面积,从而大大提高了其对金属离子的吸附速率,吸附效果增强。邬建敏等^[94]研究了该交联壳聚糖对 Ni^{2+} 的吸附影响因素,曲荣君^[95]制备了 Si-BCTS 树脂,并研究了壳聚糖浓度、碱的浓度、交联剂的用量及时间等条件对树脂的负载率及时间等因素对金属离子的吸附性能影响。结果表明,该树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 离子的吸附量分别可达 $0.45\sim 0.75$ 、 $0.34\sim 0.64$ 、 $0.01\sim 0.02$ 、 $0.08\sim 0.21\text{mmol/g}$ 。Xue 等^[96]研究了一种高度立体选择性的催化剂-硅胶负载的壳聚糖-钴化

合物($\text{SiO}_2\text{—CS—Co}$),这种催化剂稳定且能多次重复使用而不影响其催化活性和选择性(见图 13)。

2.4.3 壳聚糖-环糊精复合物 用壳聚糖和氧化的环糊精反应可以得到网状结构的壳聚糖-环糊精复合物。因其与 Cu^{2+} 配合物结构稳定所以用来作为肾上激素氧化催化剂的研究,研究认为 Cu^{2+} 的结构和催化特性取决于作为母体的复合物^[97]。

2.4.4 壳聚糖-玻璃复合物 用 NaOH 活化的玻璃微球先与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷反应,然后再与戊二醛发生缩合反应,形成端基含醛基的产物,然后再与 80% 脱乙酰度壳聚糖发生 Schiff 碱反应,生成的产物再用 NaBH_4 还原就得到壳聚糖-玻璃复合物,该产物对 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} 的富集率都能达到 90% 以上^[98]。

2.4.5 杯芳烃-壳聚糖复合物 Li 等^[99] 首次由杯芳烃修饰壳聚糖得到 CTS-CA 化合物(见图 14),并且对其吸附性能进行了研究,结果表明与壳聚糖相比,CTS-CA 更易吸附金属离子,由于杯芳烃的引入,其对 Ag^+ 和 Hg^+ 的吸附能力增强,1h 之内对 Ag^+ 的吸附达到平衡,并且 Ag^+ 吸附速率明显高于 Hg^+ 。

2.4.6 菌丝体包覆吸附剂 采用废弃的菌丝体作载体,表面包覆壳聚糖薄膜作活性吸附层,吸附容量与菌丝体相比有较大提高,而制备成本与壳聚糖相比却要低得多,因此从资源综合利用与可持续发展来看具有十分重要的意义。苏海佳等^[100] 以菌丝体为核心材料,在其表面包覆壳聚糖膜作为吸附介质,制备成新型菌丝体包覆吸附剂,考察了对 Ni^{2+} 的吸附特性。

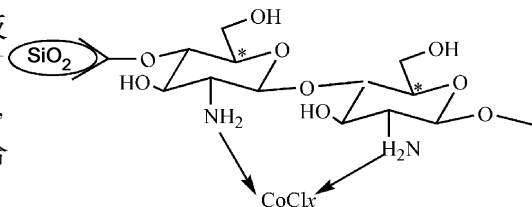


图 13 $\text{SiO}_2\text{—CS—Co}$ 结构式
Figure 13 Structure of $\text{SiO}_2\text{—CS—Co}$

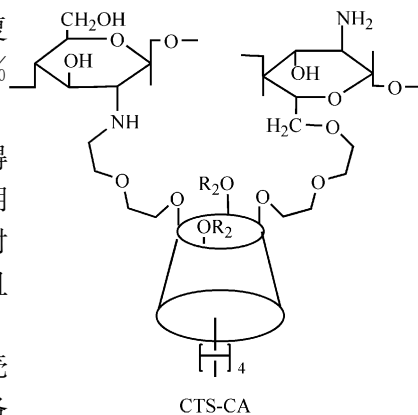


图 14 CTS-CA 结构式
Figure 14 Structure of CTS-CA

参考文献:

- [1] Covas C P, Alvarez L W, Monal W A. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1147~1149.
- [2] Becker T, Schlaak M, Strasdeit H. React Funct Polym, 2000, 44: 289~291.
- [3] Khor E, Lim L Y. Biomaterials, 2003, 24: 2339~2349.
- [4] Muzzarelli R A A. Chitin. New York, Pergamon press, 1977, 134.
- [5] Tseng R L, Wu F C, Juang R S. J Chem Technol Biot, 1999, 74: 533~538.
- [6] Dong S K, Byoung Y P. J Chem Technol Biot, 2001, 76: 1179~1184.
- [7] Kurita K, Samman T, Iwakura Y. J Appl Polym Sci, 1979, 23: 511~521.
- [8] 柯火仲, 吕禹泽. 化学世界, 1991, 4: 158~160.
- [9] 陈天, 汪士新. 离子交换与吸附, 1997, 13(5): 466~468.
- [10] Burke A, Yilmaz E, Hasirci N, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 1185~1192.
- [11] Kathryn L. Int J Eat Disorder, 2003, 33: 443~457.
- [12] Yonekura L, Suzuki H. Nutr Res, 2003, 23: 343~355.
- [13] Guan H M, Cheng X. S. Polym Advan Technol, 2004, 15: 89~92.
- [14] Wang X H, Du Y M, Liu H. Carbohydr Polym, 2004, 56(1): 21~26.
- [15] 张秀军, 郎惠云, 魏永锋. 应用化学, 2003, 20(8): 749~753.
- [16] 刘振南. 广西化工, 1996, 25(2): 9~10.
- [17] 傅民, 陈妹, 金鑫荣. 化学世界, 1998, 2: 79~82.
- [18] 刘维俊. 应用化工, 2002, 31(4): 16~18.
- [19] 严金龙, 吕志敏, 董锐. 分析化学, 2003, 31 (1): 79~82.
- [20] 唐兰模, 符迎群, 张萍, 等. 化学世界, 2001, 2: 59~63.
- [21] 谭学才, 黄在银, 周桂, 等. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 67~68.
- [22] 李继平, 邢巍巍, 杨德君, 等. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2001, 24(1): 54~56.

- [23] Koyama Y, Taniguchi A. *J Appl Polym Sci*, 1986, 31(6):1951~1954.
- [24] 易琼. 离子交换与吸附, 1996, 12(1):19~23.
- [25] Hsien T Y, Rorrer G L. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(9):3631~3638.
- [26] Ruiz M, Sastre M A, Maria A, Guibal E. *React Funct Polym*, 2000, 45(3):155~173.
- [27] 王志华, 李青燕, 王书俊. 北京化工大学学报(自然科学版), 2003, 30(2):93~96.
- [28] 邵健, 杨宇民. 中国环境科学, 2000, 20(1):61~63.
- [29] Guibal E, Milot C. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37:1454~1455.
- [30] Rorrer G L, Hsien T Y, Way J D. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(9):2170~2172.
- [31] 刘芳, 董世化, 徐羽梧. 环境化学, 1996, 15(3):207~213.
- [32] 曹佐英, 赖声礼, 葛华才. 微波学报, 2000, 16(1):96~99.
- [33] Ohga K, Kurauchi Y, Yanase H. *Bull Chem Soc Jpn*, 1987, 60:444~446.
- [34] Inoue K, Baba Y, Yoshizuka K. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66:2915~2921.
- [35] Inoue K, Hirakawa H, Ishikawa Y, et al. *Separ Sci Technol*, 1996, 31(16):2273~2285.
- [36] Inoue K, Yamaguchi T, Shinbaru R, et al. *Advances in chitin Science*, 1996, 1:271~278.
- [37] 黄晓佳, 袁光谱, 王爱勤. 离子交换与吸附, 2000, 16(3):262~266.
- [38] 苏海佳, 贺小进, 谭天伟. 北京化工大学学报(自然科学版), 2003, 30(2):19~22.
- [39] 刘艳如, 陈盛, 余萍, 等. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14(2):58~61.
- [40] 郭振楚. 甲壳素化学与应用研讨会, 浙江, 1998, 121.
- [41] 郭振楚, 刘福清, 彭校宗. 中国稀土学报, 2003, 21(1):98~101.
- [42] Joseph J, Hlavka, Bitha. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15(2):175~178.
- [43] Genchev M. *Koord Khim*, 1984, 10(2):168~167.
- [44] 叶勇, 胡继明, 曾云鹂, 等. 光散射学报, 1999, 11(3):190~193.
- [45] 叶勇, 胡继明, 曾云鹂. 分析化学研究学报, 2000, 28(7):798~804.
- [46] 叶勇, 胡继明, 曾云鹂, 等. 分析测试学报, 2001, 20(1):12~15.
- [47] 张永安, 张英峰, 赵慧春, 等. 北京师范大学学报(自然科学版), 2000, 36(1):82~84.
- [48] Yalpani M, Hall L D. *Macromolecules*, 1984, 17:272~274.
- [49] 黄晓佳, 王爱勤, 袁光谱. 应用化学, 2000, 17(1):66~68.
- [50] Paradossi G, Chiessi E, Venarzi M. *Int J Biol Macromol*, 1992, 14(2):73~76.
- [51] Muzzarelli R A A, Tanfani F, Emanuelli M. *J Membrane Sci*, 1983, 16:295~308.
- [52] Muzzarelli R A A, Tanfani F. *Pure Appl Chem*, 1982, 54(11):2141~2150.
- [53] Muzzarelli R A A, Delben F. *Carbonhydr Polym*, 1992, 18(9):273~282.
- [54] Muzzarelli R A A. In Aspinall G O (Ed.), *The polysaccharides*, New York, Academic Press, 1985, 3:417~449.
- [55] 马全红, 邹宗柏, 高永红. 现代化工, 2000, 20(10):44~46.
- [56] 杨智宽, 单崇新, 苏帕拉. 环境科学与技术, 2000, 1:10~12.
- [57] 刘小鹏, 张剑波, 王维敬, 等. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6):880~887.
- [58] Champluvier B, Marchal F, Rouxhet P G. *Enzyme Microb Tech*, 1989, 11(7):422~425.
- [59] Matsumra S, Cheng H C, Minami M, et al. *Oil Chem*, 1989, 38(6):492~495.
- [60] 王爱勤, 俞贤达. 功能高分子, 1988, 11(1):79~81.
- [61] Hon N S, Tang L G. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(10):2246~2253.
- [62] 崔广华, 刘永新. 河北理工学院学报, 2003, 25(3):76~79.
- [63] 李继平, 崔艳, 韩吉慧, 等. 辽宁化工, 2003, 32(11):469~471.
- [64] Muzzarelli R A A, Tanfani F. *Biotechnol Bioeng*, 1985, 27(8):1115~1121.
- [65] Hiroshi I, Malko M, Boomma L, et al. *Int J Biol Macromol*, 1995, 17(1):21~23.
- [66] Gomez M D, Esparaza M H, Reyes R C, et al. *Macromol. Symp*, 2003, 197:277~288.
- [67] Inoue K, Ohto K, Yoshizuka K, et al. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, 70(10):2443~2447.
- [68] Baba Y, Matsumara N, Shiomori K, et al. *Anal Sci*, 1998, 14(4):687~690.
- [69] Rodrigues C A, Laranjeira M C, De F, et al. *Polymer*, 1998, 39(21):5121~5126.
- [70] Lasko C L, Pesic B M, Oliver D J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48(9):1565~1570.
- [71] Cardenas G, Orlando P, Edelio T. *Int J Biol Macromol*, 2000, 28:167~174.
- [72] Asakawa T, Inoue K, Katsutoshi T, et al. *Kagaku Kagaku Ronbun*, 2000, 27(3):321~326.
- [73] Weltowski M, Martel B, Morcellet M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59(4):647~654.
- [74] 庄莉, 杨智宽. 化学试剂, 2002, 24(5):282~283.

- [75] Choi K S. Macromol Chem Macromol Symp, 1990, 33, 55~63.
- [76] Guibal E, Vincent T, Mendoza R N. J Appl Polym Sci, 2000, 73, 119~134.
- [77] Baba Y, Inoue K. Nippon Ion Kokan Gakkaishi (J Ion Exchange), 1997, 8(4), 227~234.
- [78] Becker T, Schlaak M, Strasdeit H. React Funct Polym, 2000, 44, 289~298.
- [79] Sakasguchi T, Horikoshi T, Nakajima A. Biosci Biotech Bioch, 1981, 45(10), 2191~2195.
- [80] Nishi N, Ebina A, Nishimura S, et al. Int J of Biol Macromol, 1986, 8(5), 311~317.
- [81] Yoo H J, Lee H J. Hanguk Somyu Konghakhoechi, 1997, 34(7), 451~458.
- [82] Kawamura Y, Mitsuhashi M, Tanibe H, et al. Ind Eng Chem Res, 1993, 32, 386~390.
- [83] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. Polymer, 1996, 20(6), 989~995.
- [84] Kang D W, Choi H R, Kweon D K. J Appl Polym Sci, 1999, 73(4), 469~476.
- [85] Yazdani P M, Retuert J. J Appl Polym Sci, 1997, 63(10), 1321~1326.
- [86] Kim Y B, Han S M, Yun C S. Advances in Chitin Science, 1998, 3, 391~398.
- [87] Wang R M, Xie X, Wang J Q, et al. Polym Advan Technol, 2004, 15, 52~54.
- [88] Chiessi E, Palleschi A, Paradossi G, et al. J Chem Res S, 1991, 9, 248~249.
- [89] Kondo K, Sumi H, Matsumoto M. Separ Sci Technol, 1996, 31(12), 1771~1775.
- [90] Yang Z K, Wang Y, Tang Y R. J Appl Polym Sci, 2000, 75(6), 1255~1260.
- [91] Peng C H, Wang Y, Tang Y R. J Appl Polym Sci, 1998, 70, 501~506.
- [92] 谭淑英, 汤心虎, 汪玉庭. 环境污染与防治, 2001, 23(5), 207~209.
- [93] Zhang S Q, Wang Y T, Tang T. J Appl Polym Sci, 2003, 90, 806~809.
- [94] 邬建敏, 王莹. 环境污染与防治, 2001, 23(6), 276~279.
- [95] 曲荣君, 孙言志, 王春华, 等. 离子交换与吸附, 1999, 15(4), 317~324.
- [96] Lei X, Zhou D J, Li T, et al. React Funct Polym, 2004, 58, 117~121.
- [97] Paradossi G, Chiessi E, Cavalieri F, et al. Polymer Gels and Networks, 1998, 5(6), 525~540.
- [98] Liu X, Tokura S, Haruki M, et al. Carbohydr Polym, 2002, 49, 103~106.
- [99] Li H B, Chen Y Y, Liu S L. J Appl Polym Sci, 2003, 89, 1139~1144.
- [100] 苏海佳, 王智星, 谭天伟. 现代化工, 2003, 23(3), 34~36.

Progress in the Research on Metal Complexation of Chitosan and its Derivatives

SUN Sheng-ling^{1,2}, WANG Li^{1,2}, WU Jin^{1,2}, WANG Ai-qin^{1*}

(¹ Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Chitosan is one of the most abundant natural polymers and widely distributed in the cuticle of the crustacea such as shrimps and crabs. This biopolymer has very useful functional groups such as hydroxyl, amine and acetamide groups, so it can interact with transition metal ions. This review is a closer look at the absorption abilities, the adsorption mechanism, and structural on metal ions of chitosan and its derivatives. Based on current research, some new and futuristic approaches are thoroughly discussed. In this part, the recent studies on chitosan and its derivatives were reviewed mainly on their absorption abilities for metal ions.

Key words: Chitosan; Derivatives; Metal ions; Adsorption