

羧甲基魔芋葡甘聚糖的制备及其对铅的吸附研究

牛春梅^{1,2}, 吴文辉¹, 王 著¹, 李淑敏³, 王建全¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;

3. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:以异丙醇为分散剂,在碱性介质中一氯乙酸(MCA)和魔芋葡甘聚糖(KGM)反应制备了系列羧甲基魔芋葡甘聚糖(CMKGM)。研究了反应时间、反应温度、MCA 和 NaOH 量等因素对取代度及反应率的影响,优化反应条件为: $n(\text{KGM}):n(\text{MCA}):n(\text{NaOH})=1:1:2$,反应温度为 50℃,反应时间为 4 h。将制得的 CMKGM 用环氧氯丙烷交联,结果表明交联羧甲基魔芋葡甘聚糖(CCMKGM)能有效的吸附水中的 Pb^{2+} ;且再生后的 CCMKGM 吸附性能好,解吸附百分率高。

关键词:羧甲基魔芋葡甘聚糖; Pb^{2+} 离子;吸附

中图分类号:O631.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0176-03

Study on preparation of carboxymethyl konjac glucomannan and its adsorption of Pb^{2+}

NIU Chun-mei^{1,2}, WU Wen-hui¹, WANG Zhu¹, LI Shu-min³, WANG Jian-quan¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Under alkaline conditions, carboxymethyl konjac glucomannan with different degree of substitution (DS) was prepared through the reaction of monochloroacetic acid (MCA) and konjac glucomannan (KGM) using isopropyl alcohol as dispersing agent. The effect of reaction time, reaction temperature, the amount of MCA and NaOH on DS and reaction yield were studied, the optimum reaction conditions are the following: $n(\text{KGM}):n(\text{MCA}):n(\text{NaOH})=1:1:2$, reacting at 50 °C for 4 h. The prepared products were crosslinked with epichlorohydrin (ECH), the crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan (CCMKGM) was able to adsorb Pb^{2+} effectively, it has good adsorptive performance and the desorption percentage is high.

Key words: carboxymethyl konjac glucomannan; Pb^{2+} ion; adsorption

魔芋所含有的葡甘聚糖(KGM)是葡萄糖和甘露糖以 β -1,4 糖苷键连接起来的高分子杂多糖。羧甲基魔芋葡甘聚糖(CMKGM)是 KGM 中的羟基与一氯乙酸(MCA)作用生成的魔芋取代基醚,研究者^[1-3]分别用水、甲醇或乙醇为反应介质制得了系列 CMKGM,并研究了其在胶粘剂和印染等方面的应用;或者以甲醇为反应介质制得了不同取代度 CMKGM^[4],但反应效率都很低,最大为 33.8%。笔者以异丙醇为分散剂,制得了取代度不同的 CMKGM,研究了影响取代度及反应率的各种因素;用环氧氯丙烷(ECH)交联 CMKGM 制得交联羧甲基魔芋葡甘聚糖(CCMKGM)并用于吸附溶液中的 Pb^{2+} ,并对 CCMKGM 的再生性进行研究,为扩大其

在废水处理等领域的应用提供参考。国内外许多研究将目标放在开发天然多糖吸附剂上,但主要集中在甲壳素、淀粉及其衍生物上^[5-7],有关 CCMKGM 吸附重金属离子的研究目前尚未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

魔芋精粉,湖北十堰花仙子魔芋制品有限公司;硝酸铅、一氯乙酸、环氧氯丙烷、异丙醇和 NaOH 等,均为分析纯。

原子吸收分光光度计,WFX-IE2 型,北京第二光学仪器厂;离心沉淀器,80-2 型,上海手术器械厂;HANNA 酸度计,pH 211 型,意大利产。

收稿日期:2005-12-05

基金项目:中国石油化工公司科研基金项目(P0043)

作者简介:牛春梅(1971-),女,博士生,讲师,主要从事功能高分子材料的制备与应用研究;吴文辉(1947-),男,本科,教授,博士生导师,主要研究方向为功能高分子的制备与应用研究,通讯联系人,010-81994648。

1.2 CMKGM的合成

将 15 g KGM 和 50 mL 异丙醇放入一个带有搅拌和冷凝装置的三颈瓶中,升温到 50℃,在搅拌条件下滴加 $w(\text{NaOH}) = 45\%$ 的水溶液,1.5 h 后将计量的 $w(\text{MCA}) = 80\%$ 水溶液缓慢加入,在 50℃ 连续搅拌至所需反应时间后,用 1 mol/L 的 HCl 中和至中性,然后用 $w(\text{乙醇}) = 80\%$ 的溶液冲洗数次、过滤,在 50℃ 的真空烘箱内烘干至恒重。

1.3 CMKGM 取代度的测定

取代度(DS)定义为每个 KGM 结构单元上取代基的平均数,反应率定义为实验 DS 与理论 DS 的比值,取代度的测定采用酸洗法。将样品浸在 0.5 mol/L 盐酸异丙醇溶液中(用 80% 的异丙醇配制),搅拌 3 h,使羧甲基钠的钠离子完全被氢离子取代转变成游离的羧甲基酸,抽滤、水洗到洗液中无氯离子存在(用 AgNO_3 检查),用过量的标准 NaOH 溶解,然后用标准盐酸液反滴定,用酚酞作指示剂,每个实验平行 3 次,取平均值。设定 A 为每克 CMKGM 样品消耗的 NaOH 的量(mmol),计算取代度和反应率:取代度(DS) = $0.162A / (1 - 0.058A)$,反应率(R) = (DS 实验值)/(DS 理论值) × 100%。

1.4 CCMKGM 的制备

制备的 CMKGM 和环氧氯丙烷在温度为 40℃, pH = 11 条件下反应 2 h,然后用 1 mol/L 的 HCl 中和至中性,用水冲洗数次、过滤,在 50℃ 的真空烘箱内烘干至恒重,CCMKGM 羧甲基取代度的测定参照文献^[8]。

1.5 CCMKGM 吸附 Pb^{2+}

按 GB7475—87^[9] 配制 1 000 mg/L 的 Pb^{2+} 的标准储备液,然后用蒸馏水稀释成浓度分别为 25、100、200、300 mg/L 的标准溶液。用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L NaOH 调至 pH = 5,倒入 25 mL 的具塞比色管中,加入 CCMKGM(质量分数 1%),室温振荡放置 60 min 后,离心分离 5 min(1 500 r/min),取上清液用原子吸收分光光度计在最大吸收波长 283.3 nm 测定溶液中剩余 Pb^{2+} 浓度(必要时稀释),计算吸附量 Q (mg/g) 和去除率 $P: Q = (c_0 - c_t) V / m$, $P = 1 - c_t / c_0$,式中 c_0 、 c_t 分别为吸附前后溶液中 Pb^{2+} 离子质量浓度(mg/L), m 为吸附剂干质量(g), V 为溶液体积(L)。

1.6 CCMKGM 的再生

将吸附有 Pb^{2+} 的 CCMKGM 放在 0.1 mol/L HCl 解吸液中室温搅拌 30 min(600 r/min)。用原子分光光度计测定水溶液中 Pb^{2+} 离子浓度,计算解吸百分

率 = $(m_r - m_0) \times 100\%$,式中 m_r 为解吸附金属离子质量(mg), m_0 为吸附金属离子质量(mg)。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 CMKGM 取代度的影响

影响羧甲基化反应取代度的主要因素有 MCA 与 KGM 及碱的配比、反应时间和温度等。按照 $n(\text{MCA}):n(\text{KGM}) = 1:1$,在 50℃ 反应 4 h,NaOH 用量与产品取代度的关系见表 1。

表 1 NaOH 加入量对 DS 的影响

$n(\text{NaOH}):n(\text{KGM})$	1	1.5	2	2.5	3
取代度(DS)	0.28	0.63	0.868	0.807	0.537

注: $n(\text{KGM})$ 为以 KGM 分子结构单元的相对分子质量计算的物质的量。

由表 1 可知,MCA 与魔芋的摩尔比恒定时,随 NaOH 用量的增加取代度随之增大;当 NaOH 用量为 MCA 的 2 倍时,取代度最大,随后 NaOH 用量再增加产物取代度反而降低。这是因为魔芋羧甲基化过程中 KGM 的羟基和氢氧化钠同时与氯乙酸钠的氯进行竞争反应。当 NaOH 用量超过 MCA 的 2 倍时,生成醇乙酸钠的反应占优势,副反应消耗了 MCA 使其活性降低。次要的原因可能是随着 NaOH 水溶液的加入,导致水的质量分数增大,活性中心的浓度变小,不利于反应的进行,产物取代度下降。此外,过量 NaOH 会使 KGM 发生降解。在 $n(\text{KGM}):n(\text{MCA}):n(\text{NaOH}) = 1:1:2$,反应温度为 50℃ 时,产物取代度与反应时间的关系见表 2。DS 随着反应时间的延长而增大,反应 4 h 后,DS 变化不大,确定反应时间为 4 h 较佳。保持 KGM 与 NaOH 的摩尔比为 1:2,反应时间为 4 h,改变 MCA 的量,产品取代度和反应率的变化如表 3。

表 2 反应时间对 DS 的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5	6
取代度(DS)	0.736	0.794	0.868	0.902	0.904	0.905

表 3 MCA 用量对 DS 及反应率的影响

$n(\text{MCA}):n(\text{KGM})$	0.50	0.75	1.00	1.25	1.5
取代度(DS)	0.133	0.522	0.902	0.738	0.472
反应率 $R/\%$	26.6	69.6	90.2	58.1	31.5

由表 3 可知,随着 MCA 量的增加,取代度和反应率逐渐增加,当 $n(\text{ClCH}_2\text{COOH}):n(\text{KGM}) = 1:1$

时,取代度最大为 0.902,反应率最大为 90.2%,进一步增加其摩尔比,取代度和反应率并没有进一步增加,相反却呈现下降趋势。确定较佳配比为: $n(\text{KGM}):n(\text{MCA}):n(\text{NaOH}) = 1:1:2$ 。在此条件下,选择 30、40、50、60℃ 温度下反应 4 h,测得的 DS 分别为 0.512、0.649、0.902、0.817,可见反应温度为 50℃ 较佳。

2.2 交联前后取代度的比较

选择 DS 不同的 CCMKGM,在相同的条件下与环氧氯丙烷反应,交联前后取代度的变化见表 4。由表 4 可知交联后取代度降低,表明羧基上的部分羧基和环氧氯丙烷也发生了交联反应。

表 4 CCMKGM 交联前后 DS 的测定值

样品	取代度(DS)				
CMKGM	0.902	0.868	0.738	0.630	0.472
CCMKGM	0.742	0.559	0.486	0.465	0.265

2.3 CCMKGM 吸附 Pb^{2+}

在 25℃、pH = 5、 $w(\text{CMKGM}) = 1\%$ 、反应 60 min 的条件下^[10],研究 Pb^{2+} 起始浓度对吸附量的影响,结果见表 5。由表 5 可知,取代度对 Pb^{2+} 吸附量和去除率影响很大,取代度越大,去除率和吸附量越大,表明高取代度的 CCMKGM 有利于金属离子的吸附; Pb^{2+} 的起始浓度越高,吸附量越大;对于 DS = 0.550 的 CCMKGM,即使是 Pb^{2+} 的起始浓度为 300 mg/L 时,吸附量为 29.19 mg/g,去除率仍可达 97.3%,表明 CCMKGM 有望作为一种有效的 Pb^{2+} 吸附剂。

表 5 Pb^{2+} 的起始浓度与 Pb^{2+} 去除率和吸附量的关系

Pb^{2+} 质量 浓度 $c_0/$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 $R/\%$			吸附量 $Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		
	DS = 0.265	DS = 0.457	DS = 0.550	DS = 0.265	DS = 0.457	DS = 0.550
25	93.4	96.1	99.3	2.34	2.40	2.53
100	92.9	93.2	97.9	9.29	9.32	9.79
200	91.8	92.8	97.7	18.36	18.56	19.54
300	87.4	92.0	97.3	26.22	27.60	29.19

2.4 CCMKGM 的再生

吸附 Pb^{2+} 的 CCMKGM 放入 0.1 mol/L HCl 溶液中搅拌 30 min,用原子吸收光谱测脱吸附的重金属离子浓度。3 次吸附和解吸附循环测试结果列于表 6。由表 6 可知当用 HCl 作解吸剂时,再生后的

CCMKGM 能反复使用而吸附量没有明显降低,解吸百分率较高。

表 6 Pb^{2+} 的吸附和解吸附循环

样品(DS)	CCMKGM(0.265)			CCMKGM(0.457)			CCMKGM(0.550)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
循环次数									
吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	26.2	25.9	24.1	27.6	26.4	26.3	29.2	29.4	28.9
解吸率/ $\%$	92.4	93.0	89.9	93.9	92.1	89.8	94.1	89.7	91.8

3 结语

以异丙醇为分散剂,在碱性介质中氯乙酸和魔芋葡甘聚糖反应的最佳工艺条件为:KGM、MCA、NaOH 的摩尔比为 1:1:2,反应温度为 50℃,反应时间为 4 h,反应率可达 90%。CCMKGM 能有效的吸附水溶液中的 Pb^{2+} ,吸附容量和去除率随取代度的增加而增大,当取代度为 0.550 时,吸附量为 29.19 mg/g,去除率仍可达 97.3%,提高 CCMKGM 取代度是增加吸附量的一个有效手段;再生后的 CCMKGM 吸附性能好,解吸附百分率高。高取代度的 CCMKGM 有望作为一种新的 Pb^{2+} 吸附剂使用。

参考文献

- [1] 田志高. 魔芋葡甘聚糖改性胶的研究[J]. 粘接, 2003, 24(6): 33-35.
- [2] 李斌, 谢笔钧, 任熙儒. 魔芋葡甘聚糖的羧甲基化改性及其应用研究[J]. 西部粮油科技, 2002(3): 29-32.
- [3] 杨兴钰, 张香才, 郭能, 等. 魔芋葡甘聚糖的化学修饰及应用研究[J]. 湖北化工, 2001(4): 20-21.
- [4] Kobayashi S, Tsujihata S, Hibi N, et al. Preparation and rheological characterization of carboxymethyl konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16: 289-294.
- [5] Ciesielski W, Li C Y, Yen M T, et al. Interaction of starch with salts of metals from the transition groups[J]. Carbohydr Polym, 2003, 51: 47-56.
- [6] Ravi Kumar M N V. A review of chitin and chitosan applications[J]. React Funct Polym, 2000, 46: 1-27.
- [7] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. J Hazardous Mat, 2003, B97: 219-243.
- [8] 林友文, 许晨, 卢灿辉. 超声波辐射制备羧甲基壳聚糖[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(1): 54-57.
- [9] GB7475-87 水质分析方法标准汇编[S].
- [10] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye of cross-linked chitosan beads[J]. J Hazard Mater, 2002, 93(2): 233-248. ■