

# 杯芳烃改性壳聚糖对钕离子的吸附性能

杨宇翔<sup>1</sup>, 安洁<sup>1</sup>, 杨育兵<sup>1</sup>, 林海<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237, 2. 温州市颐康家居卫生用品有限责任公司, 浙江 温州 325400)

**摘要:** 采用杯[8]、杯[6]、杯[4]芳烃对壳聚糖颗粒进行包覆改性, 并对钕离子吸附性能进行了研究. 研究发现, 杯芳烃主要靠氢键与壳聚糖作用而包覆于壳聚糖表面, 杯[6]和杯[8]芳烃包覆壳聚糖对钕离子的吸附量均远高于壳聚糖, 而杯[4]芳烃包覆壳聚糖对钕离子的吸附量则较低, 但在钕离子的平衡浓度较低时对钕离子的吸附仍高于壳聚糖. 同时还研究了杯芳烃包覆壳聚糖的吸附量和 pH 值的关系.

**关键词:** 杯芳烃改性; 壳聚糖; 钕离子; 吸附等温线

**中图分类号:** O614.81<sup>+</sup>1; O614.82<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A

## Adsorptive Neodymium Ions Properties of Chitosan Modified by Calixarene

YANG Yuxiang<sup>1</sup>, AN Jie<sup>1</sup>, YANG Yubing<sup>1</sup>, LIN Hai<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. Wenzhou Yikang Housing-health Product Responsibility Limited Liability Company, Wenzhou 325400, China)

**Abstract:** Chitosan was coated and modified by calix [8] arene, calix [6] arene and calix [4] arene, and the adsorption properties of neodymium ion were studied. The study show that calixarene is coated on the surface of chitosan mostly depending on the effect between hydrogen bond and chitosan. Adsorbance of neodymium ion by chitosan coated with calix [6] arene or calix [8] arene is far more than that of chitosan, while adsorbance of neodymium ion by chitosan coated with calix [4] arene is smaller. However, when the equilibrium concentration of neodymium ion is lower, the adsorbance of neodymium ion by chitosan coated with calix [4] arene is still more than that of chitosan. At the same time the relationship of adsorption capacity of calixarene coated chitosan and pH value was studied.

**Key words:** calixarene; chitosan; neodymium ion; adsorption isotherm

壳聚糖是甲壳素发生脱乙酰反应生成以  $\beta$ -(1, 4)-2-氨基-D-葡萄糖单元为主的共聚物, 其分子内含有大量氨基和羟基, 对金属离子有较强的吸附和螯合作用<sup>[1-2]</sup>, 能够有效吸附水溶液中重金属离子. 此外, 壳聚糖还有无毒、可生物降解等特点, 因而是一种十分理想的重金属吸附剂, 在各种含重金属废水的深度处理中显示出很好的优越性<sup>[3]</sup>. 但壳聚糖易在酸性介质中溶解<sup>[4]</sup>, 而且对离子的选择性较差, 使壳聚糖的应用受到很大的限制. 人们根据壳聚糖分子中同时存在羟基和氨基的结构特点, 对其进行化学改性, 既改善了其理化特性, 又提高了选择性.

杯芳烃独特的分子结构, 能与许多金属离子形成主客体配合物, 表现出优异的离子选择性识别性能, 在离子交换与吸附、离子萃取与分离、离子传感器和离子色谱等方面有较好的应用前景, 但这类聚合物的吸附能力较低. 若将杯芳烃通过氢键键合作用改性壳聚糖, 并利用杯芳烃和壳聚糖单元之间的协同作用, 其配合能力应兼具二者的优势, 类似用杯芳烃改性硅胶以及纤维素进行金属离子萃取已有报道<sup>[5-6]</sup>. 但用杯芳烃改性壳聚糖文献报道甚少. 用杯芳烃改性的壳聚糖具有多方面的优点, 而且它的应用前景十分广阔, 本文仅对杯芳烃包覆改性壳聚糖对钕离子的吸附进行了一系列研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂: 壳聚糖(上海伟康生物制品有限公司)、氧化钕、偶氮胂Ⅲ、二氯甲烷、四氯化碳、二苯胍、正丁醇等, 以上试剂均为分析纯, 上海国药集团生产.

仪器: 752 型可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)、PHSJ-3H 雷磁酸度计(上海雷磁仪器厂)、TQZ-312 型台式全温振荡器(上海精宏实验设

备有限公司)。

## 1.2 超分子改性壳聚糖的制备

### 1.2.1 对叔丁基杯[8],[6],[4]的制备

杯[8],[6]和[4]芳烃根据 Gutsche 等<sup>[7-8]</sup>提出的合成方法并通过重结晶提纯制得。

### 1.2.2 杯[8],[6],[4]改性壳聚糖的制备

分别称取 0.06, 0.12 和 0.19 mmol 杯[8]芳烃, 置于 50 ml 烧杯中, 加入 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{CCl}_4$  的混合溶剂( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{CCl}_4$  体积比为 1:1), 搅拌溶解后, 称取 2 g 壳聚糖加入杯[8]溶液中, 充分搅拌。在红外灯条件下将其烘干, 呈白色颗粒状(60~80 目)即为杯[8]包覆后改性壳聚糖, 放入称量瓶中待用, 分别标记为杯[8]-1、杯[8]-2 和杯[8]-3。

同理, 分别称取 0.06, 0.12 和 0.19 mmol 杯[6]和杯[4], 按上述方法溶解于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{CCl}_4$  混合溶剂, 并将壳聚糖均匀分散于其中, 烘干, 即制得杯[6]-1、杯[6]-2、杯[6]-3 和杯[4]-1、杯[4]-2、杯[4]-3。

### 1.2.3 杯芳烃改性壳聚糖吸附 $\text{Nd}^{3+}$ 性能测定

称取一定量的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  于烧杯中, 用高氯酸溶解, 定量转移到容量瓶中, 再稀释至刻度。用  $6.501 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  标准乙二胺四乙酸(EDTA)溶液配位滴定, 以二甲酚橙为指示剂, 测定出钕离子浓度  $C_0 = 4.768 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。进一步将原溶液稀释至  $4.768 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即得到  $\text{Nd}^{3+}$  的初始溶液, 用酸度计测定, pH 为 2.3。于 100 ml 锥形瓶中加入初始浓度  $C_0 = 4.768 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Nd}^{3+}$  溶液 50 ml, 分别称取一定量(毫克级)的壳聚糖及杯[8],[6]和[4]改性的壳聚糖加入其中, 置于全温振荡器中, 温度 25  $^{\circ}\text{C}$ , 振荡 1 h。在此过程中,  $\text{Nd}^{3+}$  被壳聚糖或改性后的壳聚糖表面充分吸附, 达到吸附平衡后, 过滤溶液。取 5 ml 上层清液加入到 30 ml 分液漏斗中, 再向其中依次加入 1.0 ml 质量分数为 10% 的磺基水杨酸钠, 1.0 ml 浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  偶氮胂 III 溶液和 1.0 ml 质量分数为 20% 二苯胍盐酸溶液, 然后加入 5 ml 水将体积调到 14 ml, 然后向其中加入 6 ml 的正丁醇-氯仿混合液(正丁醇和氯仿体积比为 1:1)萃取 1 min。达萃取平衡后, 弃去水相, 将有机相转移到 10 ml 的容量瓶中, 用正丁醇稀释至刻度线, 在 660 nm 波长下测定其吸光度 A。由于该吸光度与钕离子的标准浓度呈线性关系, 根据此关系绘出标准曲线, 然后根据被测水溶液中  $\text{Nd}^{3+}$  的吸光度, 从标准曲线中找出对应吸附平衡后溶液中  $\text{Nd}^{3+}$  的浓度  $C_i$ 。

杯芳烃改性壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量  $\Gamma_i$  根据吸

附方程式  $\Gamma_i = (C_0 - C_i)V/m$  来计算, 其中 V 是  $\text{Nd}^{3+}$  溶液的体积, ml; m 是加入吸附剂的质量, mg。以吸附量  $\Gamma_i$  对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附平衡浓度  $C_i$  作图, 便得到杯芳烃改性壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外光谱分析

由于壳聚糖分子中存在着大量的链内、链间氢键, 氢键的长短和强弱不等, 使其伸缩峰出现在较宽的频率范围内。从图 1 可以看出, 在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处, 形成了较宽的氢键缔合的—OH 伸缩振动吸收峰。在 2 926  $\text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1 614  $\text{cm}^{-1}$  处有较强的一 $\text{NH}_2$ (N—H 弯曲振动)官能团吸收峰<sup>[9]</sup>。在 1 420  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一 $\text{CH}_2$ 和  $\text{CH}_3$  的弯曲和变形吸收峰, 而壳聚糖吡喃环上的 C—O 伸缩振动谱带则出现在 1 041  $\text{cm}^{-1}$  处。

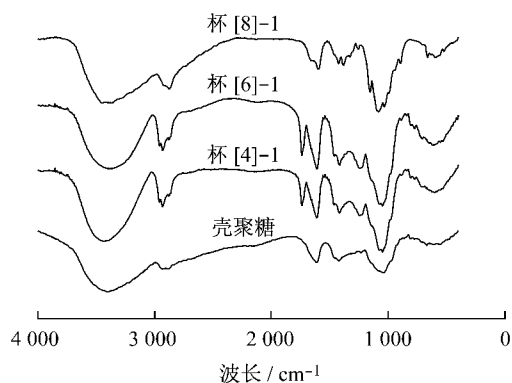


图1 壳聚糖及杯芳烃包覆后的壳聚糖的红外谱

Fig.1 Infrared spectrum of chitosan and chitosan modified by calixarene

由图 1 所示, 当壳聚糖表面包覆杯芳烃时, 在 3 436  $\text{cm}^{-1}$  处出现新峰, 这是杯芳烃的羟基伸缩振动的特征峰; 原来较宽的一OH 伸缩振动吸收峰大大增强, 且没有明显的水吸收峰出现, 说明杯芳烃是通过羟基和壳聚糖的羟基键合的。随着苯酚单元数目的增加, 环的大小增加, 氢键强度减弱, 因而在 3 436  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰逐渐减弱。同时, 在 2 954 和 2 931  $\text{cm}^{-1}$  处出现新峰, 这是芳烃苯酚环上的叔丁基的特征峰在 1 248  $\text{cm}^{-1}$  处为杯芳烃的叔丁基骨架振动吸收峰。从图 1 还可见, 在 1 738  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的峰为壳聚糖内部分的酰胺与杯芳烃环并接产生的, 说明杯芳烃除了通过羟基和壳聚糖键合外还通过芳烃环与壳聚糖酰胺并接包覆于壳聚糖颗粒

表面。

壳聚糖在  $1\,614\text{ cm}^{-1}$  处的一 $\text{NH}_2$  官能团吸收峰,经过杯[4]和杯[6]芳烃包覆后位置没有变化,但强度增强了,这是由于杯芳烃的骨架峰与一 $\text{NH}_2$  官能团吸收峰交叠的结果。但经过杯[8]芳烃包覆后一 $\text{NH}_2$  官能团吸收峰红移至  $1\,599\text{ cm}^{-1}$  处,可能是芳烃环空穴体积增大,增加的羟基与一 $\text{NH}_2$  发生键合缔合作用导致。此外,壳聚糖在  $1\,041\text{ cm}^{-1}$  处吡喃环上的 C—O 伸缩振动谱峰的强度增加并发生蓝移现象,这可能是由于杯芳烃的羟基和吡喃环上的 C—O 发生缔合键合的结果。以上结果表明杯芳烃主要是靠氢键与壳聚糖作用而包覆于壳聚糖表面。

## 2.2 超分子改性壳聚糖的吸附性能

### 2.2.1 壳聚糖对钕离子的吸附等温线

壳聚糖与金属元素之间的吸附作用通常是通过壳聚糖的氨基与金属离子配位进行的<sup>[9]</sup>。如图2所示,当钕离子吸附平衡浓度增加时,壳聚糖对钕离子的配位吸附量也随之增加。壳聚糖对钕离子的吸附等温线类型属于Ⅲ型,曲线前半段近似线性上升,呈向上凹的形状;曲线后半段,当  $C_i = 3.97 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附量急剧上升,呈吸附不饱和状态。

### 2.2.2 杯[8]芳烃改性壳聚糖的吸附等温线

杯[8]芳烃对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附作用是通过杯[8]芳烃空腔与  $\text{Nd}^{3+}$  的匹配效应来进行配位的<sup>[10]</sup>。从图3a中可以看出,杯[8]芳烃-1样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等

温线属于Ⅲ型,曲线的前半段上升缓慢,呈向上凹的形状;曲线后半段,当  $C_i = 2.29 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附量急剧上升,呈吸附不饱和状态。

而杯[8]芳烃-2和杯[8]芳烃-3样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线属于Ⅱ型,曲线的前半段上升缓慢,明显呈向上凸的形状,表明两样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用大于杯[8]芳烃-1和壳聚糖<sup>[11]</sup>。杯[8]芳烃-2和杯[8]芳烃-3样品的曲线分别在  $C_i$  为  $2.35 \times 10^{-5}$  和  $1.50 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到单分子层吸附,该吸附平衡浓度越低表明样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附作用越强<sup>[6]</sup>。因而,杯[8]芳烃-3对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用大于杯[8]芳烃-2,表明杯[8]芳烃包覆壳聚糖的量越大样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用越大。曲线后半段,两样品吸附量均急剧上升,呈吸附不饱和状态。

从图3a还可以看出,杯[8]芳烃-3的曲线位于较低的  $\text{Nd}^{3+}$  平衡浓度一边,杯[8]芳烃-2位于中间,而杯[8]芳烃-1的曲线位于较高的  $\text{Nd}^{3+}$  平衡浓度一边,说明在较低的  $\text{Nd}^{3+}$  平衡浓度时杯[8]芳烃-3就有较大的吸附量。图3b中杯[6]芳烃样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附情况与此类似。因而,杯[8]或杯[6]芳烃包覆壳聚糖的量越大样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量也越大。

### 2.2.3 杯[6]芳烃改性壳聚糖的吸附等温线

如图3b所示,杯[6]芳烃-1样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线属于Ⅲ型,曲线的前半段上升缓慢,呈向上凹的形状;曲线后半段,  $C_i = 2.33 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

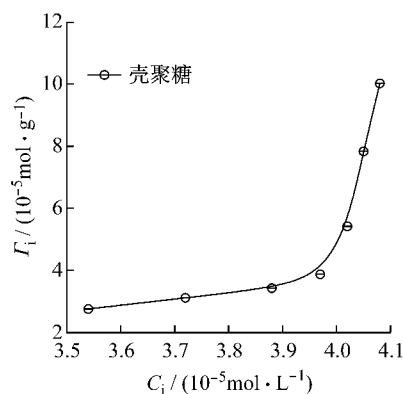
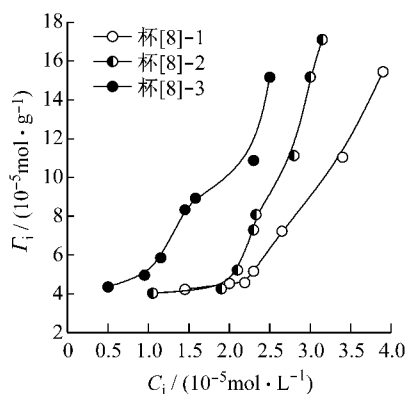
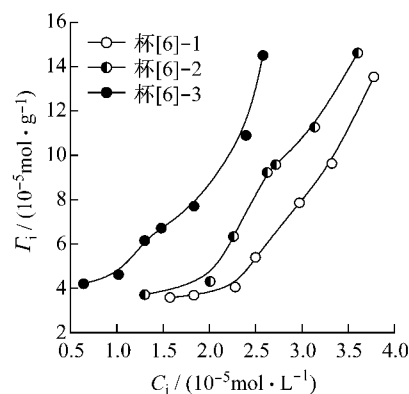


图2 壳聚糖对钕离子的吸附等温线

Fig.2 The absorption of isotherms of neodymium ion by chitosan



a 杯[8]



b 杯[6]

图3 杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖的吸附等温线

Fig.3 the absorption of isotherms of neodymium ion by chitosan modified calix[8]and calix[6]arene

时,吸附量急剧上升,呈吸附不饱和状态。与杯[6]芳烃-1样品不同,杯[6]芳烃-2和杯[6]芳烃-3两样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线均属于Ⅱ型,曲线的前半段上升缓慢,稍呈向上凸的形状,表明两样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用大于杯[6]芳烃-1和壳聚糖<sup>[7]</sup>。杯[6]芳烃-2和杯[6]芳烃-3样品的曲线分别在  $C_i$  为

$2.63 \times 10^{-5}$  和  $1.46 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到单分子层吸附,表明杯[6]芳烃-3对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用大于杯[6]芳烃-2。曲线后半段,两样品吸附量均急剧上升,呈吸附不饱和状态。

把图2和3中壳聚糖、杯[8]芳烃-2、杯[8]芳烃-3、杯[6]芳烃-2和杯[6]芳烃-3的吸附等温线画

在一张图上进行比较,得出图4。由图可知,相比杯[6]芳烃-3和杯[6]芳烃-2,杯[8]芳烃-3、杯[8]芳烃-2样品的等温线均位于较低的  $\text{Nd}^{3+}$  平衡浓度一边,而且呈明显的向上凸的形状,说明杯[8]芳烃-3、杯[8]芳烃-2比相应的杯[6]芳烃-3和杯[6]芳烃-2样品具有较大的吸附量和配位吸附作用,这是由杯芳烃的空穴尺寸与  $\text{Nd}^{3+}$  直径之间的匹配性所决定的。

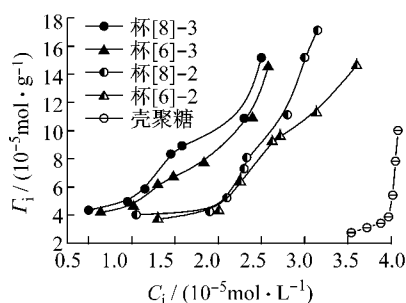


图4 杯[8]芳烃和杯[6]芳烃包覆壳聚糖样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线比较

Fig. 4 The comparison of the  $\text{Nd}^{3+}$  in the adsorption isotherm between calix [8] arene and calix [6] arene coated chitosan samples

根据文献<sup>[6]</sup>,杯[8]、杯[6]和杯[4]芳烃对离子的萃取吸附性能不同,主要是由于它们三者的空穴结构不同所致。杯[8]、杯[6]和杯[4]芳烃的空穴直径分别约为0.480,0.294和0.200 nm,而  $\text{Nd}^{3+}$  的直径为0.432 nm,根据匹配效应原则,  $\text{Nd}^{3+}$  尺寸与杯[8]芳烃空穴的尺寸匹配性较好,而与杯[6]芳烃空穴的尺寸匹配性能略差,使得杯[8]芳烃包覆壳聚糖的配位吸附性能高于杯[6]芳烃包覆壳聚糖。

由图4还可知,杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖的样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量均远高于壳聚糖样品,这是因为具有匹配效应的杯芳烃空穴与  $\text{Nd}^{3+}$  的配位作用远高于壳聚糖氨基官能团与  $\text{Nd}^{3+}$  的作用。

#### 2.2.4 杯[4]芳烃改性壳聚糖的吸附等温线

与杯[8]及杯[6]芳烃包覆壳聚糖样品不同,杯[4]芳烃-1和杯[4]芳烃-2样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线(图5)均属于Ⅲ型,两者曲线很接近,曲线的前半段皆上升缓慢,呈向上凹的形状;曲线后半段,两样品吸附量均急剧上升,呈吸附不饱和状态。但杯[4]芳烃两样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量远低于杯[8]及杯[6]芳烃的样品,这与匹配效应有关。

$\text{Nd}^{3+}$  的直径为0.432 nm,而杯[4]芳烃的空穴直径为0.200 nm,远小于  $\text{Nd}^{3+}$  的直径,两者的匹配效应差,故杯[4]改性壳聚糖与  $\text{Nd}^{3+}$  之间表现出弱的亲和力,对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用较小。杯[4]芳

烃-3样品对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线属于V型,曲线前半段上升缓慢,呈向上凹的形状;曲线后半段,当  $C_1 = 2.15 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附量平缓上升,呈吸附饱和状态。这是由于杯[4]芳烃对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附作用较小,包覆量增加后,导致杯[4]改性壳聚糖外表面吸附  $\text{Nd}^{3+}$ ,故当  $C_1$  增加时呈吸附饱和状态。

通过比较杯[4]改性壳聚糖和壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线发现,当  $C_1 < 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,前者对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量高于后者。这是因为匹配效应较差的杯[4]芳烃仍然以空穴与  $\text{Nd}^{3+}$  配位吸附,其性能高于壳聚糖氨基官能团与  $\text{Nd}^{3+}$  的作用。

#### 2.3 杯芳烃改性壳聚糖的吸附量和 pH 值

为了得到杯芳烃改性壳聚糖的吸附量与 pH 值的关系,选择与  $\text{Nd}^{3+}$  匹配效应较好的杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖样品进行了研究,其结果如图7。可见,壳聚糖未经改性前,在 pH 为3.53时,吸附量达到最佳。当溶液中有大量的  $\text{H}^+$  存在时,容易与壳聚糖分子链上游离的  $-\text{NH}_2$  不断结合,全部形成阳离子  $\text{NH}_3^+$ ; 这时带正电的氨基与  $\text{Nd}^{3+}$  具有排斥作用,使吸附量降低。而当 pH 值增加时,  $\text{Nd}^{3+}$  易发生水解,形成水合氢氧化物,从而导致吸附量降低。

杯[8]芳烃是以离子缔合萃取机理与  $\text{Nd}^{3+}$  形成配合物,在酸性条件下,当 pH 增加时,杯[8]芳烃对  $\text{Nd}^{3+}$  的萃取量随之减少<sup>[10]</sup>。从图1中的红外谱图分析可知,杯芳烃包覆壳聚糖是通过羟基以及芳烃环分别与壳聚糖羟基、吡喃环上的 C—O 及部分酰胺作用的,壳聚糖氨基官能团经杯[6]芳烃包覆前后未发生任何变化,而经杯[8]芳烃包覆后只是发生了键合缔合作用。因此,杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附受到2个因素的制约,当 pH 较低时,包覆层杯芳烃对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用较大,但此时杯芳烃包覆壳聚糖样品中的氨基全部形成阳离子  $\text{NH}_3^+$ ,对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附有排斥作用,而且 pH 越低排斥作用越大,该作用起主导地位,故导致2种包覆壳聚糖在 pH 较低时,吸附量均较低。当 pH 较高时,包覆层杯芳烃对  $\text{Nd}^{3+}$  的配位吸附作用较小,但样品中的氨基所形成阳离子  $\text{NH}_3^+$  量较少,对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附排斥较小。只有当2种作用处于协同状态时杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  吸附达到最佳值,如图6所示。而且,随着包覆量增大,杯[8]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附达到最大值所需的 pH 值依次为3.18,3.24和3.30,杯[6]芳烃包覆壳聚糖的 pH 值依次为3.57,3.65和3.80。

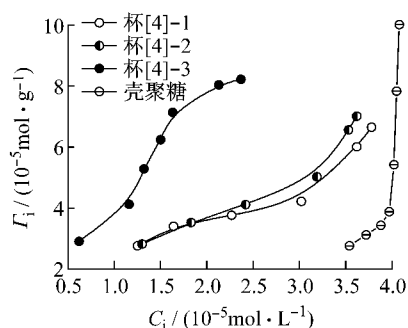
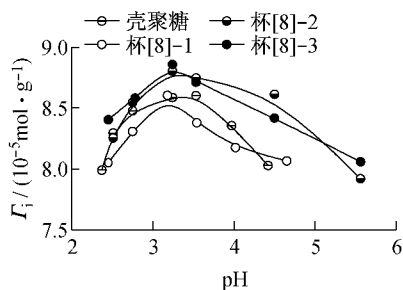
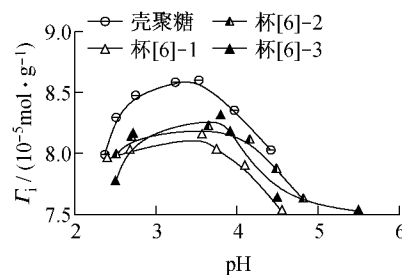


图 5 杯[4]芳烃包覆壳聚糖的吸附等温线  
Fig.5 The absorption of isotherms of neodymium ion by chitosan modified calix [4]arene



a 杯[8]



b 杯[6]

图 6 杯[8]和杯[6]芳烃包覆壳聚糖的吸附量和 pH 值

Fig.6 Calix [8] and calix [6] arene coated chitosan adsorption capacity and pH value

### 3 结论

杯芳烃主要靠氢键与壳聚糖作用包覆于壳聚糖表面,而经杯芳烃包覆改性的壳聚糖主要通过包覆层与  $\text{Nd}^{3+}$  进行配位吸附. 杯[4]、杯[6]和杯[8]芳烃的空穴结构不同,杯[8]空穴尺寸最大,杯[4]最小. 由于匹配效应,杯[6]和杯[8]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量均远高于壳聚糖. 而杯[4]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附量则较低;但当  $\text{Nd}^{3+}$  的平衡浓度较低时其吸附量仍高于壳聚糖. 当杯芳烃负载量为  $0.030 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,杯芳烃包覆壳聚糖和壳聚糖本身对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线皆属于Ⅲ型;当负载量为  $0.060$  和  $0.095 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,杯[6]和杯[8]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线皆属于Ⅱ型;而杯[4]芳烃包覆壳聚糖对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附等温线则从Ⅲ型转变为Ⅴ型. pH 值对杯芳烃包覆壳聚糖吸附  $\text{Nd}^{3+}$  的影响很大,当 pH 值为  $3 \sim 4$  时,其吸附量均达到最大值.

### 参考文献:

- [1] Webster A, Hailing M D, Grant D M. Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative [J]. Carbohydrate Research, 2007, 342(9): 1189.
- [2] Kittur F S, Kumar A B V, Varadaraj M C, et al. Chitooligosaccharides-preparation with the aid of pectinase isozyme from Aspergillus niger and their antibacterial activity [J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(6): 1239.
- [3] WU Zhongbiao, NI Weimin, GUAN Baohong. Application of

chitosan as flocculant for coprecipitation of  $\text{Mn}(\text{II})$  and suspended solids from dual-alkali FGD regenerating process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 757.

- [4] Ngah W S W, Kamari A, Koay Y. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2004, 34(3): 155.
- [5] Yu H M, Chen S T, Wang K T. Enhanced coupling efficiency in solid-phase peptide synthesis by microwave irradiation [J]. J Org Chem, 1992, 57(18): 4781.
- [6] ZHANG Jianbo, YANG Yuxiang, WANG Zhaolun, et al. Adsorption properties of Zhejiang diatomite modified by supramolecule [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(1): 83.
- [7] Gutsche C D, Dhawan B, No K H, et al. Calixarenes. 4. the synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103(13): 3782.
- [8] Gutsche C D, Lqbal M, Stewart D. Calixarenes. 19. syntheses procedures for p-tert-butylcalix [4] arene [J]. J Org Chem, 1986, 51(5): 742.
- [9] 王伟宏, 杨亚玲. 壳聚糖对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附机理研究 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 520.  
WANG Weihong, YANG Yaling. Study on adsorption mechanism of chitosan with  $\text{Pb}(\text{II})$  [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(2): 520.
- [10] 卢青, 杨宇翔, 张剑波, 等. 杯[8]芳烃萃取稀土金属离子的研究 [J]. 化工科技, 2004, 12(6): 24.  
LU Qing, YANG Yuxiang, ZHANG Jianbo, et al. Study on extraction of rare earth metal ions by calix [8] arene [J]. Science Technology in Chemical Industry, 2004, 12(6): 24.
- [11] WANG Zhaolun, YANG Yuxiang, QU Xuping, et al. Decolouring mechanism of Zhejiang diatomite application to printing and dyeing wastewater [J]. Environ Chem Lett, 2005, 3: 33.