

文章编号:1671-1513(2012)05-0052-04

磁性壳聚糖表面离子液体固定化及其对丙烯酰胺吸附性能研究

孙卿, 马悦, 王琦, 张昕, 徐志祥

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018)

摘要:以 Fe_3O_4 作为磁性纳米粒子, 悬浮交联法制备磁性壳聚糖微球; 以戊二醛作为交联剂在磁性壳聚糖微球表面固定离子液体; 利用紫外分光光度法研究磁性壳聚糖固定化离子液体对丙烯酰胺的吸附性能. 吸附动力学实验表明: 2 h 吸附容量为 1.45 mg/g, 3 h 吸附基本达到平衡. 结果显示: 制备的磁性壳聚糖固定化离子液体对丙烯酰胺具有良好的吸附性能.

关键词: 磁性壳聚糖; 固定化离子液体; 丙烯酰胺; 吸附性能

中图分类号: TS207.3; TQ317.5

文献标志码: A

壳聚糖(chitosan, CTS)是天然多糖甲壳素的脱乙酰基产物, 具有大量的游离氨基, 能结合溶液中的 H^+ , 表现出良好的阳离子型吸附剂的性质^[1-2]. 将壳聚糖和磁性物质结合制备的磁性微球, 除了保留壳聚糖本身的吸附、络合等功能, 还兼有易于分离的优点, 在一定条件下可再生并能回收再利用. 离子液体具有不易燃烧、热稳定性好、毒性小、溶解能力强、导电性能好、挥发性低、结构可调等优点, 广泛用于有机或无机反应、酶催化反应、电化学、分析化学以及分离等领域, 有望替代传统有机溶剂成为高效分离的介质^[3-7].

丙烯酰胺是淀粉类食品经高温处理后生成的一种致癌物, 具有神经毒性、生殖发育毒性、遗传毒性和致癌性等^[8-10], 因此加强丙烯酰胺的监测与控制, 成为食品安全领域研究的热点. 本文利用改性后的磁性壳聚糖微球作为支持载体, 优化条件, 在其表面固定化离子液体, 从而制备一种用于分离富集丙烯酰胺吸附剂, 这对提高丙烯酰胺检测样品的前处理技术将具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖(生化试剂, 脱乙酰度 $\geq 90\%$, 黏度 $< 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), 上海泊奥生物科技有限公司; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津巴斯夫化工有限公司; 丙烯酰胺, 天津凯通化学试剂有限公司; 戊二醛(50%), 天津市大茂化学试剂厂; 离子液体($\text{BMIM}^+ \text{PF}_6^-$), 河南利华有限公司.

1.2 仪器与设备

UV-2450 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司; JEOL 扫描电镜, 日本电子株式会社; SZ-2 型自动双重纯水蒸馏器, 上海沪西分析仪器厂; KA-1000 型台式离心机, 上海市安亭科学仪器厂; DZF-6030A 型真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司; 电磁加热搅拌机, 上海闵行虹浦仪器厂.

1.3 方法

1.3.1 磁性 Fe_3O_4 粒子的制备^[11]

将一定量的二价铁盐($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和三价

收稿日期: 2012-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31071543); 泰安市科技计划项目; 泰安市大学生科技创新项目(2011D2005).

作者简介: 孙卿, 男, 讲师, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制;

徐志祥, 男, 副教授, 主要从事食品安全检测与质量控制方面的研究. 通讯作者.

铁盐 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 混合溶液 ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔质量比为 1:2) 加入到三口烧瓶中,置于 40 °C 水浴中,在磁力搅拌下通 N_2 30 min, 然后加入沉淀剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 混合液由橙色逐渐变为黑色后继续搅拌 15 min, 保持 N_2 环境, 80 °C 恒温水浴 2 h. 真空抽滤, 然后用蒸馏水反复洗涤至中性, 60 °C 真空干燥 24 h, 研磨即得纳米磁性 Fe_3O_4 粒子.

1.3.2 磁性壳聚糖微球的制备

1) 准确称取 4.0 g 壳聚糖黄色粉末加入到 200 mL 体积分数为 5% 的乙酸溶液中, 机械搅拌 10 ~ 30 min, 过夜, 直至完全溶解, 得 2% 壳聚糖乙酸溶液.

2) 分散介质由 80 mL 液体石蜡 4.0 mL 乳化剂 Tween-80 组成, 在 250 mL 的三口烧瓶中预乳化 30 min. 另外, 取 20 mL 壳聚糖乙酸溶液和 0.4 g 纳米磁性 Fe_3O_4 粒子 (质量比为 1:1) 混合, 超声 15 ~ 30 min, 均匀分散.

3) 将三口烧瓶置于 40 °C 水浴中, 在高速搅拌下壳聚糖溶液呈珠状流出, 进入分散介质, 900 ~ 1 200 r/min 继续搅拌 30 min 后, 加入 2.5 mL 体积分数为 50% 的戊二醛, 用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节到 pH 9.0 左右; 升温至 60 °C, 继续高速搅拌 2 h.

4) 反应结束后, 静置, 吸去上层油层, 进行真空抽滤, 用石油醚反复洗涤后依次用丙酮、无水乙醇各洗涤 3 次, 蒸馏水洗涤多次; 40 °C 真空干燥 2 d, 研磨即得磁性壳聚糖微球.

1.3.3 磁性壳聚糖表面离子液体的制备

称取磁性壳聚糖 0.5 g 放入 50 mL 容量瓶中, 加入 1.5 mL 离子液体, 5.0 mL 0.1% 的戊二醛和 5.0 mL 甲醇, 静置片刻放入恒温振荡器中振荡吸附 4 h, 取出后用蒸馏水洗至中性, 抽滤, 将抽滤后的固体 60 °C 真空干燥 24 h, 得固定化离子液体.

1.3.4 固定化离子液体的吸附动力学实验

准确称取 20 mg 固定化离子液体于 50 mL 容量瓶中, 分别加入 10 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙烯酰胺标准水溶液, 室温下振荡 5, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min, 4 000 r/min 离心 20 min, 取上清液在紫外-可见分光光度计上测定吸光度, 并分别计算其吸附容量, 测定波长为 198 nm.

吸附容量 Q (mg/g) 可由公式(1)求出:

$$Q = (C_0 - C_e) V / W, \quad (1)$$

式(1)中, C_0 为丙烯酰胺标准溶液原始浓度, C_e 为吸附后溶液浓度, V 为溶液体积, W 为固定化离子液体用量.

1.3.5 固定化离子液体和磁性壳聚糖吸附性对比实验

准确称取 20 mg 固定化离子液体和磁性壳聚糖微球于 50 mL 的容量瓶中, 然后分别加入 10 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙烯酰胺标准水溶液, 放入振荡器振荡 4 h, 4 000 r/min 离心 20 min, 取上清液在紫外-可见分光光度计上测定其吸光度, 分别计算其吸附容量.

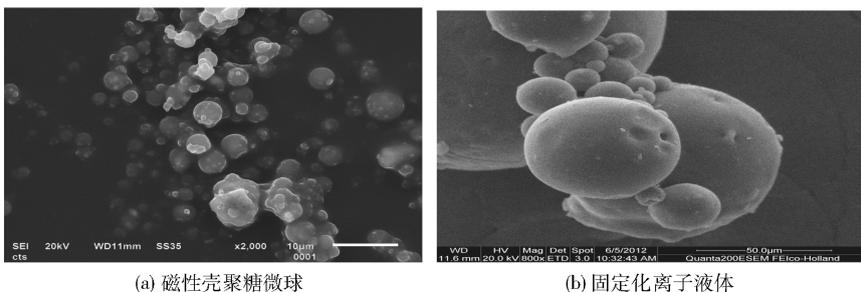
2 结果与分析

2.1 磁性壳聚糖微球制备的影响因素

采用悬浮交联法制备壳聚糖磁性微球, 并对制备工艺参数进行优化. 结果表明: 戊二醛作交联剂交联强度较大, 比甲醛更有利于壳聚糖交联反应生成球形壳聚糖磁性微球; 壳聚糖与磁核微粒的加入量为 1:1, 最佳搅拌速度为 1 000 r/min, 加入交联剂后调节 pH 值至 7 ~ 9, 反应时间为 2 h, 制备的壳聚糖磁性微球性能最佳.

2.2 扫描电镜分析

对磁性壳聚糖微球和磁性壳聚糖固定化离子液体进行扫描电镜 (SEM) 分析, 见图 1.



(a) 磁性壳聚糖微球

(b) 固定化离子液体

图 1 磁性壳聚糖微球和固定化离子液体的扫描电镜图

Fig. 1 SEM of magnetic chitosan and magnetic chitosan immobilized with ionic liquid

由图1可知,两种功能材料的表面光滑,有规则,粒径较均匀。

2.3 离子液体固定化前后磁性壳聚糖吸附性对比实验

离子液体固定化前后磁性壳聚糖吸附性对比实验见图2。

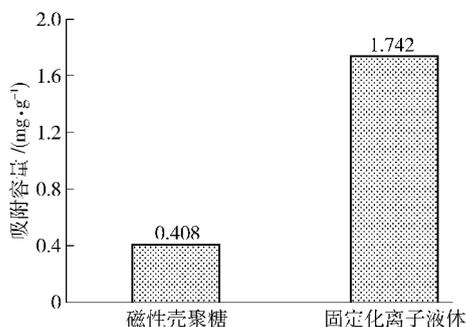


图2 磁性壳聚糖与固定化离子液体对丙烯酰胺吸附性比较

Fig. 2 Adsorption capacity of magnetic chitosan and magnetic chitosan immobilized with ionic liquid toward acrylamide at $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

由图2可知,在相同条件下,磁性壳聚糖对丙烯酰胺吸附容量为 0.408 mg/g ,而固定化离子液体对丙烯酰胺的吸附容量为 1.742 mg/g ,是磁性壳聚糖吸附容量的4倍多。

因此,在磁性壳聚糖表面固定离子液体可显著提高磁性壳聚糖微球对丙烯酰胺的吸附性能。

2.4 固定化离子液体的吸附动力学实验

固定化离子液体对丙烯酰胺的吸附容量随着吸附时间的增加而增大,如图3。

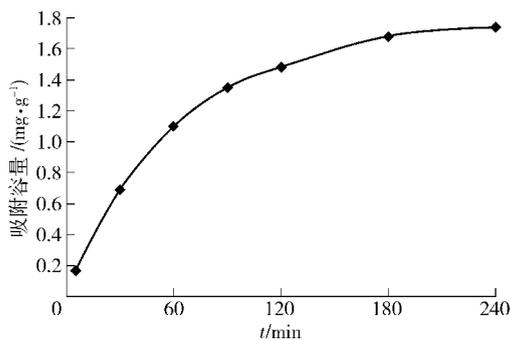


图3 磁性壳聚糖固定化离子液体吸附动力学曲线

Fig. 3 Kinetic uptake plot of magnetic chitosan immobilized with ionic liquid

固定化离子液体吸附量的变化可分为3个阶段。在第一阶段开始的60 min内,固定化离子液体的吸附容量呈直线上升;在第二阶段60~180 min里吸附量继续上升,但趋于平缓;第三阶段180 min以后吸附容量基本上不再变化,说明固定化离子液体对丙烯酰胺的吸附主要发生在第一与第二阶段。

振荡吸附30 min,吸附容量为 0.692 mg/g ,达到最大吸附容量的39.7%;2 h吸附容量为 1.45 mg/g ,达到最大吸附容量的83.2%;吸附180 min之后基本达到平衡。因此,所合成的吸附功能材料对丙烯酰胺具有较快的吸附动力学,作为吸附剂具有较强优势。

3 结论

以 Fe_3O_4 磁性纳米微球作为支持载体,戊二醛作为交联剂,在其表面进行离子液体的固定化研究。结果表明:制备的固定化离子液体对丙烯酰胺具有良好的吸附特性,将其作为吸附剂,具有经济有效、工艺简单、易于操作的优点,是处理环境中丙烯酰胺的有效途径,这对提高丙烯酰胺检测样品的前处理技术具有重要意义。

参考文献:

- [1] 李龙,陶薇薇. 甲壳素在废水处理中的应用[J]. 上海环境科学,1988,7(1): 40-43.
- [2] 黄金明,金鑫荣. 天然高分子壳聚糖作为吸附剂的吸附特性研究[J]. 高等学校化学学报,1992,13(4): 535-536.
- [3] Wilkes J S, Levisky L A, Wilson R A. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis[J]. Inorg Chem, 1982, 21: 1263-1264.
- [4] Schemer T B, Hussery C L, Seddon K R, et al. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: Stailazation of $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ and $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ [J]. Inorg Chem, 1983, 22: 2099-2100.
- [5] Boon J A, Levisky J A, Pflug J L, et al. Friedel-Crafts reactions in Ambient-temperature molten salts[J]. J Org Chem,1986, 51: 480-483.

- [6] 江洋洋, 刘会州, 郭晨, 等. 固定化离子液体在催化与分离方面的应用进展[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 194-201.
- [7] 张晓春, 刘志平. 固定化离子液体[hmim][FEP]的特征[J]. 北京化工大学学报: 增刊, 2006, 36(9): 1-3.
- [8] Swedish National Food Administration. Information about acrylamide in food[EB/OL]. [2012-04-27] [\(http://www.SLV.se\)](http://www.SLV.se). (2002-04-24) 24 April 2002.
- [9] Costa L G, Deng H, Gregotti C, et al. Comparative studies on the neuro and reproductive toxicity of acrylamide and its epoxide metabolite glycidamide in the rat[J]. *Neuro Toxic*, 1992, 13(1): 219-224.
- [10] Dearfield K L, Douglas G R, Ehling U H, et al. Acrylamide: a review of its genotoxicity and an assessment of heritable genetic risk[J]. *Mutat. Res*, 1995, 330(1-2): 71-99.
- [11] 陈亭汝, 孙瑾. Fe₃O₄磁性纳米粒子的共沉淀法制备研究[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 226-228.

Preparation of Magnetic Chitosan Immobilized with Ionic Liquid and Its Adsorption Ability Toward Acrylamide

SUN Qing, MA Yue, WANG Qi, ZHANG Xin, XU Zhi-xiang

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: Preparation of magnetic chitosan immobilized by ionic liquid and the adsorption capacity for acrylamide were studied. Magnetic chitosan was prepared by suspension process using Fe₃O₄ as magnetic nanoparticles and immobilized by ionic liquid using glutaraldehyde as cross-linker. The adsorption of magnetic chitosan immobilized with ionic liquid toward acrylamide was studied by ultraviolet spectrophotometry. The experiment of adsorption kinetics showed that the adsorption capacity of magnetic chitosan immobilized with ionic liquid toward acrylamide was 1.45 mg·g⁻¹ after shaking for 2 h, and the adsorption reaction reached balance after shaking for 3 h. It indicated that magnetic chitosan immobilized with ionic liquid had good adsorption property toward acrylamide.

Key words: magnetic chitosan; immobilized with ionic liquid; acrylamide; adsorption ability

(责任编辑: 檀彩莲)