

某些金属离子对褐藻胶膜构体 穿透行为研究*

包万友 范 晓

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

关键词 金属离子 褐藻胶 极谱分析

1 引言

褐藻胶是一种多糖, 为线性长链聚合物, 呈大分子网状结构体, 其基本单元是甘露糖醛酸共聚块(M-块)和古罗糖醛酸共聚块(G-块)及二者交替共聚块(MG-块), 褐藻多糖是细胞壁的重要组成部分, 并具有良好的胶体化学性能, 如悬浮、乳化、增稠、絮凝等特性, 被广泛应用于食品、医药等行业. 本文应用汞膜电极反向极谱法以 Pb^{+2} 等离子为例, 研究和探讨了植物生长所必需的微量元素对褐藻胶结构的穿透性, 为试制以褐藻多糖为一定组分的新型植物生长化控营养素提供理论参考.

2 材料和方法

2.1 实验材料

褐藻酸钠(Sodium alginate, c. p.), 中国科学院海洋研究所, 用蒸馏水配成各种浓度溶液.

2.2 仪器

示波极谱仪, DAVIS A1660(英国), 扫描周期 7s, 扫描时间 2s, 扫描速率 0.25V/s.

汞膜电极, 银基长 2cm, 直径 1.6mm, 表面积约 1.0 cm^2 , 自制.

2.3 方法

电极褐藻酸(钙)胶膜的制备: 称取不同重量的褐藻酸钠分别溶于一定体积的蒸馏水中, 将汞膜电极活化后分别插入褐藻酸钠溶液中, 慢慢提电极离开液面, 然后再轻放入 0.1 N HCl 或饱和 $CaCl_2$ 溶液中, 停留 5~10s, 提出电极. 此时, 在电极表面形成了褐藻酸(钙)胶膜. 褐藻酸胶膜适用于酸性样品, 褐藻酸钙胶膜适用于碱性样品. 电极褐藻酸(钙)胶膜的制备原理是

本文于 1997-04-15 收到, 修改稿于 1998-10-13 收到.

* “九五”国家科技攻关资助项目(编号: 96-916-04-02).

第一作者简介: 包万友, 男, 49 岁, 副研究员, 从事海洋化学及综合利用研究.

褐藻酸钠溶于水,而褐藻酸或其钙盐在通常状态下不溶于水,所制电极褐藻酸(钙)胶膜的厚度经测定为 0.1~0.2mm.

金属离子的测定:依据单池示差反向极谱法^[1]和银基汞膜电极稳定性与活化法^[2,3]测试 Pb⁺²等金属离子穿透褐藻胶膜的活性行为.金属离子测定方法的定量及回收误差分别是: -9% < Zn⁺² < +9% 及 -10% < Zn⁺² < +10%; -11% < Pb⁺² < +11% 及 -15% < Pb⁺² < +15%; -10% < Cu⁺² < +10% 及 -5% < Cu⁺² < +5%,精确度良好.

褐藻酸钠浓度选择试验:配制不同浓度褐藻酸钠溶液,应用同一饱和 CaCl₂ 溶液进行固化制备电极胶膜,在极谱仪上测试标准样品 Pb⁺²等离子在电极上的峰电流,选择最佳褐藻酸钠浓度.

3 实验数据及有关资料

表 1 褐藻酸钠浓度选择实验数据

褐藻酸钠浓度 (%)	0.20	0.60	0.80	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0
胶膜使用次数	3	5	6	11	5	3	膜脱落	无电流

表 2 极谱胶膜电极测 Pb⁺²电流(pH 8.1)

Pb ⁺² 浓度/ $\times 10^{-10}$ mol	1.9	2.3	2.3	1.7	1.9	2.1	2.3	2.1	2.1	1.7	1.7
胶膜电极 I _p /μA	0.50	0.60	0.60	0.45	0.50	0.55	0.60	0.55	0.55	0.45	0.45
无胶膜电极 I _p /μA	0.38	0.37	0.29	0.24	0.18	0.17	0.14	0.14	0.14	0.11	

表 3 极谱胶膜电极测定 Pb⁺² I_p、E_p、I_c 值

测定序号		I _p /μA	E _p /V	I _c /μA	测定序号	I _p /μA	E _p /V	I _c /μA	
1	无膜	0.55	-0.46	2.08	3	无膜	0.50	-0.47	2.16
1	胶膜	0.50	-0.47	1.68		胶膜	0.50	-0.48	1.92
2	无膜	0.60	-0.46	2.08	4	无膜	0.60	-0.47	2.16
2	胶膜	0.60	-0.47	1.76		胶膜	0.50	-0.48	1.84

注:0.6μA 相当于 Pb⁺²浓度 2.0×10^{-10} mol.

表 4 极谱胶膜电极测 Pb⁺²、Zn⁺²、Cu⁺²峰电位

离子	Pb ⁺²	Zn ⁺²	Cu ⁺²
反扫峰电位/V	无胶膜 -0.460	-1.00	-0.230
反扫峰电位/V	有胶膜 -0.470	-0.990	-0.240
正扫峰电位/V	无胶膜 -0.540	-1.08	-0.270
正扫峰电位/V	有胶膜 -0.530	-1.07	-0.280

据 Atkins^[4,5]等报道褐藻酸(alginic acid)是由多聚-β-D-甘露糖醛酸(D-mannuronic acid)区段,多聚-α-L-古罗糖醛酸(L-guluronic acid)区段,及二者交替共聚区段构成,多聚-β-D-甘露糖

醛酸及多聚- α -L-古罗糖醛酸为大分子网状结构,其斜方晶胞沿纤维轴的周期分别为 $10.4 \times 10^{-10} \text{m}$ 和 $8.7 \times 10^{-10} \text{m}$.

表 5 列出植物生长所需的微量元素及其离子半径,依据 J·格林元素地球化学表.

表 5 植物生长所需部分微量元素及其离子半径

元素名称	铜	铁	锌	锰	钼	硼	钴
离子价	Cu^{+2}	Fe^{+2}	Zn^{+2}	Mn^{+2}	Mo^{+6}	B^{+3}	Co^{+2}
半径 A	0.72	0.74	0.71	0.80	0.59	0.21	0.72
常见微肥中元素化合价							

4 讨论与结论

4.1 褐藻酸钠浓度影响

本实验分析方法准确可靠,有关分析测试方面准确度、偏差及胶膜保护电极灵敏度机理等问题已在有关文章中做过论述^[2,3,6],本文不讨论分析方法方面的问题.由表 1 实验数据可看出:最佳褐藻酸钠试验浓度是 1%,浓度过高,制成电极胶膜强度过大,膜对金属离子的通透性能改变,待测离子不能通过,极谱分析无电流峰出现;浓度太低胶膜强度不足,溶失较快,不利于分析测试工作,故本实验选用 1% 浓度.

4.2 电极胶膜测试效应

由表 2、表 3 及表 4 实测数据看出,电极带膜与否并未影响溶液中金属离子在电极上的还原与氧化,这表明 Pb^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Cu^{+2} 等金属离子在预电解及反扫氧化时,能够借助于溶液的流动和电场力的作用,自由进出由本实验用浓度制备的褐藻酸(钙)胶膜的网状通道.

4.3 金属离子动态行为过程

褐藻酸及其不溶性盐的大分子嵌段共聚物网状结构,可使金属离子通过,而使体积较大的悬浮物质难以通过,故胶膜电极对比无胶膜电极有较高的稳定性和灵敏度,如表 2 电极电流数据所示. Pb^{+2} 半径是 $1.28 \times 10^{-10} \text{m}$,多聚- α -L-古罗糖醛酸及多聚- β -D-甘露糖醛酸的斜方晶胞沿纤维轴的周期为 $8.7 \times 10^{-10} \text{m}$ 及 $10.4 \times 10^{-10} \text{m}$.多聚- α -L-古罗糖醛酸结构中有容纳水分子空隙,每个单位应有一水分子,每个水分子以 $2.8 \sim 2.9 \times 10^{-10} \text{m}$ 距离同 3 条分子链以氢键相结合^[4,7].笔者由实验结果推断,金属离子在电场力的作用下可以取代水分子位置而通过褐藻酸及其钙盐的网状空隙.

4.4 部分离子的测试验证

由表 5 所列元素离子半径对比 Pb^{+2} 半径推断,它们在上述实验胶膜强度情况下,均可动态通过褐藻糖胶的网状空隙.这由笔者在用胶膜电极测定 Zn^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Cd^{+2} 等离子的分析实验中已得到验证.

4.5 实验结果可应用性

由本文实验结果可看出:不同浓度褐藻酸钠制成的胶膜强度不同,其对金属离子的阻隔程度亦不同,重量比 3% 浓度制成的胶膜即可屏蔽金属离子的还原与氧化.由此实验结果反推可知:选择合适的褐藻酸钠浓度,并在添加一定量络合剂对金属离子进行改性的前提下,能使其

与褐藻多糖溶液乳化。据此,可以研制成以褐藻多糖和营养金属元素为部分组分的植物生长多效营养素。

参考文献

- 1 顾宏堪,刘明星. 单池示差反向极谱. 分析化学, 1973, (1):15~22
- 2 包万友,顾宏堪,刘明星. 物理涂汞电极稳定性研究. 海洋与湖沼, 1986, 17(5):449~452
- 3 包万友,张 昊,刘明星等. 银基汞膜电极活化法. 海洋与湖沼, 1988, 19(5):494~498
- 4 Atkins E D T, Mackie W, Smolko E E. Crystalline structure of alginic acid. *Nature*, 1970, (225):626~628
- 5 Atkins E D T, Nieduszynski I A, Mackie W *et al.* Structural components of alginic acid I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. *Biopolymers* 1973, 12(8):1865~1879
- 6 顾宏堪,刘明星,包万友. 电极防吸附膜研究. 化学学报, 1980, 38(4):381~386
- 7 Atkins E D T, Nieduszynski I A, Mackie W *et al.* Structural components of alginic acid II. The crystalline structure of poly- α -L-guluronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. *Biopolymers*, 1973, (12): 1879~1887

Study on penetrantion action of some metal ions to the structure of algin membrane

Bao Wanyou,¹ Fan Xiao¹

1. *Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*

Key words Metal ion, algin, polarographic analysis