碳酸钙在水溶性甲壳素溶液中的结晶行为

1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院,河南郑州 450002
2. 中国科学院研究生院化学与化学工程学院,北京 100049

摘 要 依据生物矿化基本原理,以甲壳素作为有机基质,探讨了在不同浓度甲壳素溶液中 CaCO₃ 晶体的 生长情况;同时研究了生长体系的 p H 值和温度对生成 CaCO₃ 晶体的影响。通过傅里叶红外光谱、扫描电子 显微镜进行表征的结果表明,甲壳素溶液中形成的 CaCO₃ 晶体完全不同于纯水中形成的晶体;而且甲壳素 溶液的浓度不同,形成的 CaCO₃ 晶体的晶型也有较大差别。在 CaCO₃ 结晶过程中,CaCO₃ 对甲壳素也有影 响,即晶体与甲壳素之间存在相互作用。

关键词 甲壳素;碳酸钙;生物矿化 中图分类号:TB39 文献标识码:A

文章编号:1000-0593(2007)07-1388-05

引 言

合成形态、大小及结构可人为调控的无机材料是现代材 料科学的重要研究方向^[1]。生物矿化是生物体将无机物与有 机质通过自组装形成具有生物功能的特殊材料的过程。研究 生物矿化对通过仿生合成出具有优异性能的特殊材料具有重 要的指导意义。目前,国内外对于生物矿化过程的研究主要 集中于用有机物质做基质,探讨基质对仿生矿化产物的成 核、生长以及形态的控制等方面^[2,3]。

甲壳素是地球上除纤维素之外数量最大的天然有机化合物,广泛存在于甲壳纲动物虾和蟹的甲壳,昆虫的甲壳,真菌(酵母、霉菌)的细胞壁和植物(如蘑菇)的细胞壁中^[4]。由于其与生物体细胞有良好的生物兼容性,没有毒性且具有生物活性,可以被生物体所分解,而被广泛地应用在水处理、医药、食品、分离和环保等领域^[5,6]。

本文用甲壳素作为有机基质,探讨其对 CaCO₃ 晶体的 成核、生长以及形态等方面的影响。同时考察了晶体在结晶 过程中对甲壳素的影响。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

无水 Na₂CO₃(分析纯,上海虹光化工厂);无水 CaCl₂ (分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心);水溶性甲壳素

收稿日期: 2005-11-16, 修订日期: 2006-02-16

基金项目:河南省高校杰出科研人才创新工程(HAIPURT)资助项目 作者简介:宋 锐,1967年生,郑州轻工业学院材料与化学工程学院教授 ermail:rsong@gucas.ac.cn

(山东阿波罗集团)。实验中所用的主要仪器:德国 BRU KER 公司 TENSOR 27 型红外光谱仪(扫描次数 32,本实验均为 KBr 压片);德国 L EO 电子公司 1530vp 型扫描电子显微镜 (工作电压 30 kV);日本理学 D/ MAX-3A 型 X-射线粉末衍 射仪。

1.2 制备和测试

1.2.1 水溶性甲壳素溶液的制备

准确称取不同质量的的水溶性甲壳素粉末放入 25 下 有适量蒸馏水的 100 mL 烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌 30 min 后,倒入 500 mL 的容量瓶中,加纯水至刻度线,即配制 系列浓度甲壳素溶液(本实验浓度分别为 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.5%和 1.0%)。

1.2.2 碳酸钙晶体的制备

晶体的制备分纯水体系和甲壳素体系两种^[6]。首先将准确称取的 5.30 g 无水 Na₂CO₃ 和 5.55 g 无水 CaCl₂ 分别平 铺于 250 mL 大烧杯和 100 mL 小烧杯底部,再将小烧杯置于 大烧杯中,然后缓慢地加入纯水或系列浓度的甲壳素溶液。 当纯水或甲壳素溶液加至将小烧杯淹没,并使液面高于小烧 杯上沿约 5 mm 之后,将反应体系在恒温 25 条件下静置结 晶 15 d,然后对各反应体系抽滤,并将所得晶体分别用纯水 和无水乙醇洗涤,在 40 下真空干燥 48 h。

1.2.3 不同 p H 值条件下反应体系的制备

为研究 p H 值条件对碳酸钙在甲壳素溶液中结晶的影响,参照上述 0.1%甲壳素反应体系,在其他条件不变的情况下,分别用 Hac-NaAc 和 NaCO₃-NaOH 缓冲溶液代替蒸

馏水配制 pH 4.89 和 pH 8.7 的反应体系。

1.2.4 不同温度条件下的反应体系的制备

为研究反应温度对碳酸钙在甲壳素溶液中结晶的影响, 在其他条件不变的情况下,将0.1%甲壳素反应体系放在恒 温50 水浴锅中静置结晶。

1.2.5 水溶性甲壳素 FTIR 光谱的测定

为了测定水溶性甲壳素分子各化学键在实验前后及过程 中的变化情况,取晶体生长过程中不同时间(3,6,9,12和 15 d)的上层溶液经干燥成膜后进行了红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 纯水中的晶体生长

对纯水中形成的晶体进行红外和扫描电镜测试,结果如 图 1 所示。



Fig 1 FTIR spectrum (a) and SEM(b) of CaCO₃ crystals formed in water

从图 1(a) 红外图谱可以看出, 纯水中形成碳酸钙晶体在 876 和 712 cm⁻¹处有非常明显的吸收峰, 这与方解石的标准 吸收峰(876 和 713 cm⁻¹) 基本上一致^[7]。从扫描电子显微镜 图 1(b) 来看, 纯水中形成碳酸钙晶体的表面形态也是方解石 特征的多层重叠的块状斜六面体结构。表明在纯水中碳酸钙 的结晶倾向于生成热力学稳定的方解石晶型^[6]。 2.2 系列溶度水溶性甲壳素溶液中 CaCO3 晶体的生长

对 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.5%和 1.0%浓度的水溶性 甲壳素溶液中的得到的 CaCO3 晶体分别进行红外测试, 结 果如图 2 所示。

根据有关文献^[7],746,760 cm⁻¹分别是球霰石和文石的 标准吸收峰。则由图 2 中各曲线对应的吸收峰可以看出, 0.1%浓度水溶性甲壳素溶液中形成的 CaCO3 晶体是方解 石、球霰石的混合体。0.2%浓度中形成的 CaCO3 晶体是以 球霰石为主兼有部分方解石的混合晶体。在 0.4%,1.0%浓 度水溶性甲壳素溶液中形成的 CaCO3 晶体则是方解石、文 石的混合体。而 0.5%浓度水溶性甲壳素溶液中,CaCO3 晶 体为方解石、文石、球霰石三种晶型的混合体。

对于 0.2%浓度中得到的 CaCO3 晶体,也做了扫描电镜 和 X-射线测试,如图 3。



Fig 2 FTIR spectra of CaCO₃ crystals formed in different chitin

a: water; b: 0. 1 %; c: 0. 2 %; d: 0. 4 %; e: 0. 5 %; f: 1. 0 %



Fig. 3 SEM (a) and the XRD (b) pattern of CaCO₃ crystals formed in 0. 2 % chitin

由图 3(a)扫描电镜图可以看出所得的 CaCO3 晶体的表面形态,是直径为几微米的球霰石特征的多晶球状结构。表明在 0.2%浓度的水溶性甲壳素溶液中生长的 CaCO3 结晶大部分是亚稳态的球霰石晶型。由图 3(b) X射线粉末衍射图可以看出,所得晶体的晶面间距(3.572,3.202 和 2.728)与球霰石的特征晶面间距峰基本一致,也表明所得晶体基本是球霰石晶型。不过图中还有一个方解石的特征晶面间距峰(3.04),说明晶体中也含有一定量的方解石。所以 0.2%浓度的水溶性甲壳素溶液中生长得到的 CaCO3 晶体是球霰石与方解石的混合晶体。

1390

对 0.5%浓度的水溶性甲壳素溶液中形成的 CaCO3 晶体 进行扫描电镜测试,如图 4所示。



Fig 4 SEM of CaCO₃ crystals formed in 0. 5 % chitin

由图 4 可以看出所得的 CaCO3 晶体的表面形态,有方解 石特征的多层重叠的块状斜方六面体结构,也有部分文石特 征的针状和球霰石特征的球形颗粒状的结构,说明在 0.5% 浓度水溶性甲壳素溶液中,生成的 CaCO3 结晶是方解石、文 石、球霰石三种晶型的混合晶体。

各浓度得到的晶体中三种晶型的含量比如图 5 所示。



Fig 5 Scheme of ratio of different CaCO₃ crystals formed in different chitin

c: 方解石; v: 球霰石; a: 文石

2.3 不同 pH值条件下 0.1 %浓度的水溶性甲壳素溶液中

不同 p H 值条件下 CaCO₃ 会以不同的方式存在。由图 6 可以看出, p H 4.89 条件下得到的 CaCO₃ 晶体在 875, 712 和 746 cm⁻¹处都有较强的吸收峰,而且在 850, 830 cm⁻¹附 近也有部分吸收,说明该晶体主要是球霰石、方解石晶体, 也有部分文石型晶体。而在 p H 8.7 条件下得到得 CaCO₃ 晶 体仅在 875, 712 cm⁻¹处有吸收峰,说明在此条件下只生成 方解石。

通过图中 *a*, *b*, *c*对比及以上分析不难看出,在酸性介质存在的情况下,更有利于球霰石、文石晶体的生成。而在碱性介质中,则有利于生成方解石。



Fig 6 FTIR spectra of CaCO₃ crystals formed in 0. 1 % chitin with different pH, respectively

2.4 50 条件下 0.1 %浓度的水溶性甲壳素溶液中

改变水溶性甲壳素溶液的温度同样会影响到晶体的生成 方式。由图 7 可以看出,升高反应温度得到的 CaCO₃ 晶体只 在 873,712 cm⁻¹有很强的吸收峰,在 856 cm⁻¹附近有微弱 的吸收,说明该晶体除微量文石外,大部分都是方解石型晶 体。





a: normal; b: 50

通过图中 *a*, *b* 对比及以上分析可知,反应体系温度在 50 条件时,球霰石的吸收峰(746 cm⁻¹)完全消失,方解石 的吸收峰(712 cm⁻¹)相对变强,同时出现了微弱的文石吸收 峰。这就说明改变反应体系温度会改变 CaCO₃ 晶体的晶型, 在反应温度从 25 变为 50 时,将不利于亚稳态晶体的生 成,而是促进方解石的形成。

2.5 CaCO3 晶体在生长过程中对水溶性甲壳素的影响

为了探讨晶体 CaCO₃ 是否对水溶性甲壳素有作用,对 晶体生长过程中的上层溶液的红外光谱进行了动态的跟踪测 试。分别测定了实验开始后 3,6,9,12 和 15 d 的上层溶液 的红外光谱,如图 8(*b*~*f*)。具体各峰值情况见表 1。

a: normal; *b*: pH 4. 89; *c*: pH 8. 7

	0 0		
	O —H 的伸缩 振动峰	酰胺 谱带 (C==O)	C <i>—</i> O 的伸缩 振动峰
纯水溶性甲壳素	3 423	1 623	1 156 1086
3 d	3 428	1 633	1 156 1 082
6 d	3 426	1 628	1 152 1 081
9 d	3 421	1 631	1 157 1 081
12 d	3 426	1 632	1 155 1 080
15 d	3 431	1 629	1 152 1 081

Table 1	The main assignment of chitin and chitin in process of
	crystal growing in FTIR spectra(cm^{-1})

通过分析发现在晶体生长过程中,水溶性甲壳素分子中 的 O—H 键的峰值发生了位移,分别从 3 423 cm⁻¹处移动了 3 至 8 cm⁻¹不等。且峰变强、变尖,说明羟基和氨基上发生 了衍生化反应,分子内和分子间的氢键消失了。酰胺 谱带 从 1 623 cm⁻¹向高波数位移了 5 ~ 10 cm⁻¹,说明羟基与相邻 分子链上的 N H 或 OH 形成的氢键变弱或消失。在反应过程 中,水溶性甲壳素分子中 C—O—H 中的 C—O 键的伸缩振 动峰位移不多,但相对强度随反应时间的增长而不断减小。

红外光谱的位移以及谱峰强度的变化,应该是晶体 Ca-CO₃ 与水溶性甲壳素之间的相互作用造成的,即在水溶性甲 壳素诱导 CaCO₃ 结晶的同时,CaCO₃ 晶体也对水溶性甲壳 素分子中的某些基团产生了影响。

3 结 论

(1) 在水溶性甲壳素的诱导下, CaCO₃ 的结晶习性发生 了明显的改变。在纯水中 CaCO₃ 结晶倾向于生成热力学稳



Fig 8 FTIR spectra of CaCO₃ crystals formed in 0. 5 % chitin during CaCO₃ formation process

a: pure Chitin; b: 3 d; c: 6 d; d: 9 d; e: 12 d; f: 15 d

定的方解石,而在不同浓度水溶性甲壳素溶液反应体系中, 会有球霰石或文石的生成。但球霰石或文石的生成并不随甲 壳素的浓度的增加呈现一定的规律,说明只有在适量甲壳素 存在下才会完全生成球霰石或文石。

(2) p H 值、反应温度等液体环境条件对 CaCO₃ 结晶的 晶型有很大影响。

(3)在 CaCO₃ 结晶过程中,甲壳素对 CaCO₃ 的结晶有诱 导作用,导致生成了亚稳态晶体;同时,在晶体成长的过程 中,生成的 CaCO₃ 晶体主要依靠氢键、范德华力等弱相互作 用也会对水溶性甲壳素发生影响。通过分析,水溶性甲壳素 与 Ca²⁺的作用位点可能是在水溶性甲壳素分子中的 OH 基 上。

参考文献

- [1] Mann S. Angew. Chem. Int. Ed. , 2000, 39: 3392.
- [2] ZHU Shurfa, TANGJurming, MA Xiao-ming, et al (朱书法, 汤俊明, 马晓明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱 分析), 2003, 23(3): 477.
- [3] REN Yin-zhe, QI Li-min, MA Ji-ming(任引哲, 齐利民, 马季铭). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(8): 1492.
- [4] JIANG Ting da(蒋挺大). Chitin(甲壳素). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003.
- [5] XU Feng, MA Jian-biao, LI Yan-hong, et al (许 峰, 马建标, 李燕鸿, 等). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2003, 16 (2): 137.
- [6] ZHANG Xiurying, LIAO Zhao-jiang, YANG Lin, et al (张秀英, 廖照江, 杨 林, 等). Acta Chimica Sinica (化学学报), 2003, 61(1): 69.
- [7] Naka K, Tanaka Y, Chujo Y. Langmuir, 2002, 18: 3655.

The Crystal Behavior of Calcium Carbonate in Water-Soluable Chitin

SON G Rui^{1, 2} , HE Ling-hao¹ , XIE Qiao-li¹ , YAN G Hao¹

- 1. Department of Meterial and Chemical Engineering, Zhengzhou College of Light Industry, Zhengzhou 450002, China
- 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Based on the basic principles of biominerlization, the paper analyses calcium carbonate crystallization in waterable chi-

tin solution under the control of chitin, using chitin as the matrix; and analyseses the effect on crystals by varying temperature or p H of the system. The obtained calcium carbonate was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy(SEM) and X ray powder diffraction(XRD). As a result, it was found that crystals were different formed in purity water; and the obtained crystals are different in different concentration chitin solution. Calcium carbonate has effect on chitin during the calcium carbonate formation process, so there is the interaction between chitin and calcium carbonate.

Keywords Chitin; Calcium carbonate; Biomineralization

(Received Nov. 16, 2005; accepted Feb. 16, 2006)

关于举办"食品、药品分析检测技术学术交流会"的通知

近年来,随着国民经济的发展,食品、药品安全问题受到了空前的重视,食品、药品检测新技术、新设备、新标准不断涌现,频 频传出药品质量不合格致病事件,越来越多的食品中被检测出含有超标物质,而欧盟、美国、日韩、加拿大等发达国家和地区,则 相继对进口食品安全指标提出了愈来愈严格的要求。此种情况下,中国仪器仪表学会定于2007年10月16日在北京召开" 2007年全国食品、药品分析检测技术学术交流会",就如何应对挑战,加强食品、药品安全管理,提高食品、药品检测技术水平等 问题进行深入的交流与探讨,大会将组织学术报告、技术交流等活动,同时还将编印论文集,并由食品药品质量监测技术基金评 选获奖论文,颁发获奖证书,获奖论文将由大会委员会推荐给相关核心期刊。

大会特邀请贵单位领导、相关技术人员参加,现将有关事项通知如下:

一、主办单位

中国仪器仪表学会、食品药品质量监测技术基金

二、大会主席团

大 会 主 席:吴幼华 金少鸿 周海钧

大 会 委 员:张庆生 李凤祥 金慧薇 燕泽程

论文评审委员会:胡昌勤南、楠、林瑞超 董关木 刘 毅 白东亭 刘震宇

- 三、地点 北京
- 四、时间

2007年10月16~18日,10月15日全天报到。

- 五、会议内容
 - (1) 食品、药品安全的概念及食品、药品安全管理最新动态;
 - (2) 食品、药品分析技术国内外发展综述;
 - (3) 国内外食品、药品安全法规介绍;
 - (4) 色谱技术在食品、药品检测分析中的应用;
 - (5) 质谱技术在食品、药品检测分析中的应用;
 - (6) 食品、药品的热点检测方法介绍;
 - (7) 国内外食品、药品分析检测技术与仪器设备的最新进展。
- 六、征稿内容和要求

(一)凡在 2006 下半年至大会投稿截止日之前未在刊物上发表和未在学术会议上宣读过的反映近期食品、药品安全、管理 模式、检测仪器、分析检测技术方面基础研究,新技术新方法的发展以及在各个领域的分析应用等论文或综述均可投稿。

(二) 征文要求:

(1)论文内容应包括样品预处理,实验条件,数据处理方法、图表,结果和讨论。

(2) 论文全文不超过 4 页,不少于 2 页(包括论文题目、主要参考文献,英文题目和简单英文摘要)。

- (3) 论文格式: A4 版面。页面均应为整页, 不留部分空白页面, 便于排版。
- (4)因是学术交流会征稿,投稿时请一并寄上参加会议的回执,否则稿件不予受理。
- (5)投稿单位不限,生物制品、食品、药品、医疗器械等相关企事业单位、仪器厂商、个人均可投稿。

(下转第1402页)