

文章编号 1000-5013(2003)03-0225-09

壳聚糖在分析化学中的应用

刘 斌 孙向英 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 论述壳聚糖及其衍生物在分离富集、电化学分析和生物传感器的应用研究进展。

关键词 壳聚糖, 分析化学, 应用, 研究进展

中图分类号 O 636.1 O 65

文献标识码 A

壳聚糖是由甲壳素经脱去乙酰基的产物, 是自然界唯一的碱性多糖, 结构式如图1所示。其大分子链上分布着许多羟基、氨基, 含有亲水基和疏水基。同时, 骨架链间的氢键形成了壳聚糖大分子的二级结构。壳聚糖结构上的特殊性以及高分子化合物的物理特性, 使得对许多离子(特别是过渡金属离子)、有机物、生物分子等具有离子交换、螯合、吸附等作用, 因而广泛应用于化学的各个领域^[1,2]。近年来, 它在分析化学中的应用已有不少报道, 如作为吸附剂应用于分析检测中的分离富集, 作为修饰材料制备成修饰电极应用于电化学测定, 作为载体应用于生物传感器的制作。本文着重介绍近几年来壳聚糖在分析化学中的应用研究进展。

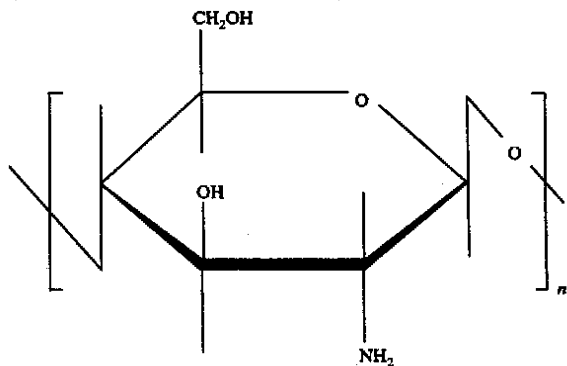


图1 壳聚糖分子结构

1 作为吸附剂应用于分析过程的分离富集

壳聚糖分子中所含有的 $-NH_2$ 、 $-OH$ 基团, 能与许多金属离子等形成稳定的螯合物, 因而在分析领域中被作为吸附剂分离富集待测组分^[6,4]。Tang等^[6]利用壳聚糖分离富集与FAAS法测定自来水中的超微量 Pb^{2+} , 其富集效率可达100%(pH=4~10)。李斌等^[6]以壳聚糖作为富集柱, 对地下水样中的 Cu^{2+} 选择性分离富集。然后, 以稀 H_2SO_4 洗脱, 利用原子吸收光谱法简便、快速地进行测定, 方法检出限为 $20\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 制成的富集柱经稀 $NaOH$ 处理可

收稿日期 2003-02-09

作者简介 刘 斌(1963-), 男, 副教授, E-mail: rsc@hqu.edu.cn

基金项目 福建省科技厅国际合作基金资助项目(994-3); 福建省自然科学基金资助项目(D9910014)

再生. 汤又文等人^[7]以壳聚糖为吸附剂, 对自来水中的 Cr^{6+} 进行分离富集, 在 pH 为 3.1 的试液中, 壳聚糖对 Cr^{6+} 的富集效率最高, 机械振荡时间为 5 min 时即可达到富集平衡. 经 NaOH 洗脱后, 以分光光度法测定 Cr^{6+} , 干扰少, 结果准确度高.

壳聚糖直接作为富集过程的富集剂, 测定的灵敏度极大地提高. 其螯合金属离子的能力虽有差异, 但选择性仍显不足; 同时, 壳聚糖分子中的 $-\text{NH}_2$ 具有碱性, 在 pH 较低的介质中易溶解, 使其应用受到一定的限制. 因此, 用改性壳聚糖作为富集剂已引起人们极大的关注^[8-10].

Baba 等^[11]制备了如图 2 的壳聚糖衍生物, 它可以选择性吸附 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} . Juang 等^[12]研制了戊二醛交联壳聚糖颗粒, 有可能用在多组份溶液中选择性地分离出 Cu^{2+} .

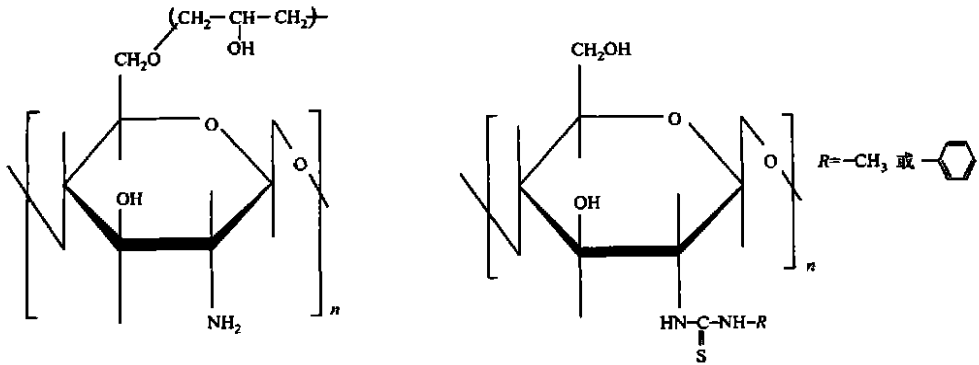


图 2 壳聚糖衍生物分子结构

汤又文等人^[13]选用壳聚糖为原料, 经环氧氯丙烷适当交联, 然后与 N,N-二乙胺基环氧丙烷作用, 引入了叔胺基团, 合成以壳聚糖为母体的凝胶树脂. 它对 Au^{3+} 的选择性分离富集得到较大改善, 除 Al^{3+} 使富集效率降低外, Ca^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等均不干扰. 同时, 树脂在强酸、碱介质中均相当稳定, 应用于矿样中微量 Au^{3+} 的选择性富集后, 以原子吸收分光光度法测定, 取得满意的结果.

Lee 等^[14]在利用 ICP-MS 同时测定河水中 20 多个微量元素之前, 微量样品 (80 μL) 经过含有 IDA (iminodiacetate) 功能团的壳聚糖螯合树脂的微柱富集微量元素, 消除 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等基体干扰. 同时树脂既不溶胀, 也不皱缩, 溶液的流速大, 容易洗脱, 对重金属离子的吸附能力强……得到的测定结果, 与其它方法或参比标准值十分一致. Oshita 等^[15]制备了如图 3 的交联壳聚糖, 并把它装入微柱, 用于吸附超微量的 Hg^{2+} 和贵金属 (Pd, Pt, Au 等), 可以用 ICP-MS 测定淋洗液中的金属离子. 这种交联壳聚糖树脂的优点是在低 pH 范围吸附超微量的 Hg^{2+} , 同时树脂可以很容易用含有 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的洗脱剂再生.

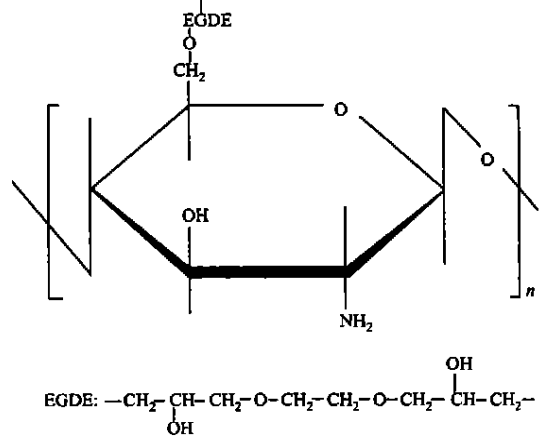


图 3 交联壳聚糖分子结构

这种交联壳聚糖树脂的优点是在低 pH 范围吸附超微量的 Hg^{2+} , 同时树脂可以很容易用含有 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的洗脱剂再生.

改性壳聚糖对金属离子具有更好的选择吸附性能, 富集分离金属离子后广泛用于环境等领域的分析中. Bao 等^[6]制作了 Ag^+ 传感器, 它是利用 N-(2-甲基吡啶) 壳聚糖 (PMC) 修饰在压电石英晶片上, 如图 4 所示. Ag^+ 在含有 EDTA 的 NH_4Cl 缓冲溶液中, 可以选择性地吸附在石英板上, 从而使石英板的振荡频率变化. 其变化值与 Ag^+ 浓度在 $10 \sim 80 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内

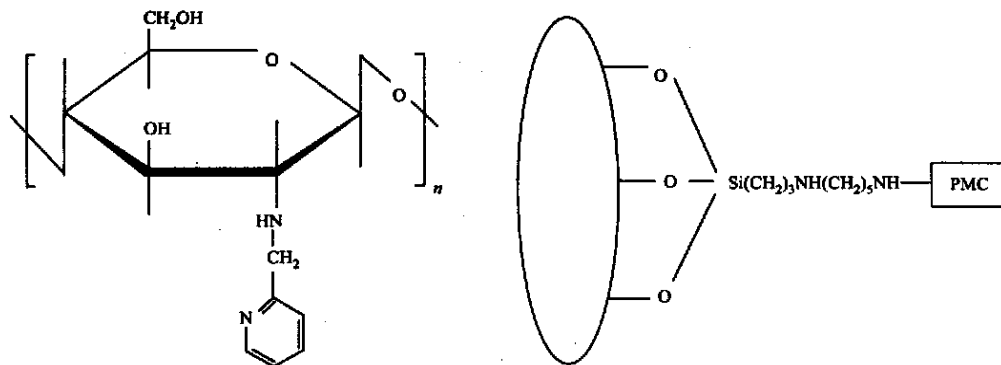


图4 修饰 PMC 的压电石英晶片

成正比, 检测下限为 $6 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ag^+ 具有良好的选择性, 可在许多离子共存的情况下测定. 薛爱芳等^[7]提出了环氧氯丙烷交联壳聚糖在 $\text{pH} = 3$ 时, 对环境样品牡蛎和人发中的锰进行分离富集, 吸附率可达 98%, 使待测 Mn 富集约 20 倍. 利用火焰原子吸收光谱法测定的检出限为 $2.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 姜建生等^[8-20]建立了交联壳聚糖吸附并氢化物发生原子吸收光谱法测定水中 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} , 检出限为 $60 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率为 95% ~ 107%; DPCI 光度法测定水中的 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} , 富集倍数达 50 ~ 100 倍, 方法简便快速; 对环境中的 Se^{4+} , Se^{6+} 和有机硒的形态分析, 检出限达 $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 完莉莉等^[21]则合成了新冠醚交联壳聚糖, 应用于富集分离水样中的痕量 Cd 和 Pb, 取得很好的效果. Tang 等^[22]也合成了冠醚交联的壳聚糖, 用于富集环境水样中的 Cd 和 Pb, 并利用 FAAS 法进行测定, 富集效率达 100% 左右, 回收率为 94% ~ 106%, 检出限分别达到 $0.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Minamisawa 等^[23]利用壳聚糖定量预富集环境水样中微量 Co(), 然后把洗脱的 Co() 用钨炉原子吸收光谱法测定之, 检出限达 $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 另外, 他们^[24]也利用壳聚糖与 Ru 共沉淀分离后用石墨炉原子吸收光谱法测定水样中微量 Ru, 线性范围的上限达 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 王海林^[25, 26]提出以 EDTA 为结合剂, 制成交联壳聚糖能选择性地分离无机汞, 富集倍数达 100 倍. 于亚鑫等^[27]通过戊二醛交联壳聚糖制成壳聚糖交联膜, 采用电渗析法分离处理锌电解液中的 F^- , Cl^- 和 AsO_4^{3-} 离子, 膜性能良好, 对阴离子具有很好的选择性.

壳聚糖和改性壳聚糖作为色谱固定相, 也被广泛用于金属离子、氨基酸及其它有机物的分离. Gao 等^[28]以多孔性交联壳聚糖作为填料基质制成分离柱, 利用交联壳聚糖通过离子交换, 定量地吸附以氯化物阴离子或含氧阴离子形式存在的 Ti, V, Mo, W, Ga, Bi 等元素. 然后, 以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 洗脱后进行测定. 它应用于河水样品分析, 取得良好的效果, 分析的浓度可达 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 黄金明等^[29]把壳聚糖作为反相 HPLC 固定相, 应用于硝基酚、氨基酚、氯代酚对映体的分离, 效果很好. 王俊德等^[30]研制了壳聚糖键合硅胶和壳聚糖涂层交联硅胶填料, 考察了这两种液相色谱填料对小肽有一定的分离能力, 在蛋白质的分离中有一定特色, 但对单

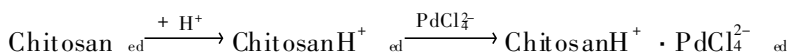
糖的保留不大. 邬建敏等^[61]将硅胶浸渍壳聚糖后, 通过环氧氯丙烷交联使其均匀地包在硅胶表面, 形成亲和层析填料基质. 然后将卵清蛋白用戊二醛偶联于该基质, 装柱后亲和纯化小鼠抗卵清蛋白抗体, 结合酶联免疫分析法检测洗脱液中的抗体含量, 显示出良好的亲和层析效果. 杨越冬^[62]提出用壳聚糖作为富集剂, 以二甲酚橙为柱前衍生试剂, 六次甲基四胺为离子试剂的高效液相色谱-光度法, 快速分离测定海水中痕量 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 的新方法. Ni^{2+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的回收率(%) 分别达到 104.0, 98.7 和 96.7, 方法灵敏度高, 选择性好; 其检出限($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 25.0, 0.3, 33.0. 韩肃等^[63]采用壳聚糖改性层析纸, 实现了纸色谱法分离过渡金属离子 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 贵金属离子 Os^{4+} , Pd^{2+} , Rh^{3+} 和氨基酸, 取得了较好的分离效果及重现性.

壳聚糖用于制作光学传感器也有报道. Yusof 等^[64]把 2-(4-吡啶偶氮) 间苯二酚固定在壳聚糖膜里, 制成用于流动体系中, 可光学法测定 Co^{2+} 的光学传感器, 其线性范围可达 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $7.9 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 传感器重现性好, 再生方便. 他们也把 Gallocynin 固定在壳聚糖膜里, 制作了用于光学法测定流动体系中 Pb 的光学传感器^[65], 在浓度为 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围中仍可测定, 检出限为 $75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

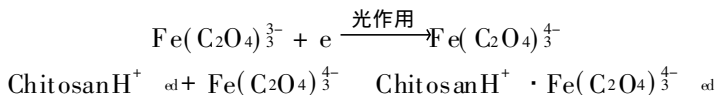
2 在电分析化学中的应用

壳聚糖结构上的活泼基团 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$, 对某些具有电化学活性的金属离子、阴离子及有机物等有很强的螯合、吸附作用. 因此, 壳聚糖可以直接作为修饰材料, 制成壳聚糖修饰电极应用于电分析化学测定.

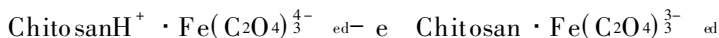
Ye 等^[66]把壳聚糖涂在玻碳电极表面上制作了壳聚糖修饰玻碳电极, 采用阳极溶出伏安法测定 Au, Ag, Pt, Pd, 灵敏度大大提高, 且多数离子不干扰, 样品无须预分离即可测定. 富集是由于壳聚糖分子中 $-\text{NH}_2$ 在酸性介质中质子化, 形成 $-\text{NH}_3^+$, 通过与阴离子的静电引力, 将被测离子如 PdCl_4^{2-} 富集在修饰电极表面. 其电极富集过程为



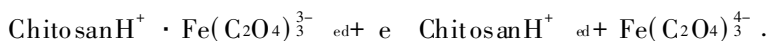
Lu 等^[67]制成壳聚糖修饰玻碳电极, 应用于自来水和地下水中铁总量的阴极溶出伏安测定. 该方法的线性范围为 $2.0 \times 10^{-2} \sim 0.3 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 定量下限达 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 底液中, 提出电极反应机理为



富集过程为



其溶出过程为



Xu 等^[68]采用共价键合的方式将壳聚糖修饰于玻碳电极表面, 制成的壳聚糖修饰电极寿命长、灵敏度高. 它可以应用于 Pb^{2+} 的阳极溶出伏安测定. Pb^{2+} 在富集过程中与电极表面的壳聚糖形成了化合物, 从而提高电分析过程的富集效率, 其灵敏度与未修饰电极相比提高了 14 倍. 电极的制作和富集过程, 如图 5 所示.

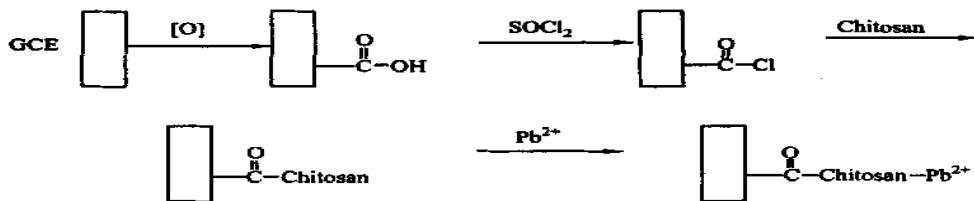


图5 壳聚糖修饰玻璃电极及其铅的富集

李佳等^[69]利用共价键合修饰的玻璃碳电极对环境水样中 NO_2^- 的含量进行测定, 取得满意的结果. 壳聚糖修饰电极对 NO_2^- 具有良好的吸附性和选择性, 其阳极溶出峰电流与 NO_2^- 的浓度在 $1.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系, 检出限可达 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 多数常见离子不干扰, 只有 2 倍的 I^- 稍有干扰. 我们在文 [40] 中建立了共价键合型壳聚糖修饰电极, 开路富集并电分析化学测定工业废水中 Pb^{2+} 的方法. 在不加电压的情况下, 对 Pb^{2+} 富集, 然后进行阳极溶出伏安分析. 开路富集 3 min, 定量下限即可达 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 壳聚糖修饰电极应用于测定有机物也有报道. 陈刚等^[61]利用壳聚糖修饰电极半微分伏安法测定了 *L*-抗坏血酸. 在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液中, *L*-抗坏血酸的浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与氧化峰电流成线性关系, 检测限可达 $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 该方法已成功应用于维生素 C 片剂和人血清中 *L*-抗坏血酸的测定. 我们在文 [42] 中的工作是, 将共价键合型修饰电极应用于皮革中残余五氯苯酚的电化学测定, 其干扰少、检测限低, 电极富集的过程主要是由壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 与五氯苯酚偶合完成. 近年来, 国内外学者对壳聚糖的化学改性开展了大量的工作, 大大拓宽了壳聚糖及其衍生物的应用范围. 把这些改性壳聚糖修饰到电极表面必将明显地改变电极的电化学性能, 从而影响待测物质的电极反应过程, 并改善电化学测定的灵敏度、选择性、线性范围及电极的寿命. 因此, 它在生物分子、有机物、阴离子等测定方面还有很大的改进余地, 特别是应用于环境等领域的检测将使方法的灵敏度、选择性进一步得到提高. 我们的前期研究结果表明, 制作的 *O*-羧乙基壳聚糖修饰玻碳电极对 Cu^{2+} 具有很好的选择性, 使得在壳聚糖上吸附能力更强的绝大部分离子不干扰 Cu^{2+} 的电分析化学测定.

3 在生物传感器方面的应用

壳聚糖是一种具有生物相容性的线型聚合物, 其机械性能好、化学性质稳定, 且分子结构中的 $-\text{NH}_2$ 能通过离子吸附的方式有效地应用于固定酶技术. 这一特性使得将壳聚糖作为生物传感器的材料成为可能. 陈刚等^[63]采用浸涂法将 1-二茂铁基乙胺和壳聚糖修饰到铂电极表面, 在与葡萄糖氧化酶溶液作用后用戊二醛进行交联, 制成了壳聚糖固定化葡萄糖氧化酶生物传感器. 该电极有较长的寿命和稳定性, 响应时间短、灵敏度高、检测下限低. 将所制成的传感器作为毛细管电泳的检测器, 已成功应用于糖尿病和正常人血清中葡萄糖的测定. 冉均图等^[64]以壳聚糖为载体, 凝胶法固定葡萄糖氧化酶制成生物传感器, 其灵敏度大于 $50 \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1}$, 响应时间 60 s, 7 d 后电流响应值大于 80%. Constantine 等^[65]利用层层自组装技术把壳聚糖(CTS)/聚(噻吩-3-醋酸)(PTAA)组装在亲水的石英片上, 然后把有机磷水解酶固定

在 CTS/PTAA 中制成酶传感器. 该传感器可与有毒的有机磷农药对氧磷作用, 改变 PTAA 的光谱特性, 从而达到检测对氧磷的目的. 酶的活性高, 作为检测器, 检测方法简单、快速、灵敏, 低至 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氧磷亦能测定. Wei 等^[6]制作了 Pt/Chit-GDI-AY9-GOx 生物传感器, 其中 Chit= Chitosan, GDI= Glutaric Dialdehyde, AY9= Acetyl Yellow 9, GOx= Glucose Oxidase. 它用于葡萄糖的测定, 工作电压 0.45 V, 响应时间小于等于 3 s, 动力学线性范围达到 3 个数量级, 可检测出的最低实际浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 传感器的寿命长达几个月, 连续测定 24 h, 仍然是稳定的.

Sakuragawa 等^[7]用戊二醛把辣根过氧化物酶(HRP) 固定在壳聚糖颗粒上, 并应用于发光法测定环境试样中微量 H_2O_2 , 测定下限为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 酶的活性好, 可以稳定使用数天. Zhou 等^[8]把 HRP 固定在壳聚糖膜上, 而把鲁米诺固定在阴离子交换树脂上, 两者组装成无试剂化学发光生物传感器, 并应用于 H_2O_2 的测定. 实验结果表明, 固定在壳聚糖上的 HRP 生物活性和稳定性好, 传感器用于测定 H_2O_2 简单、快速、灵敏度高, 检出限达 $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 寿命可达 90 d. 他们^[9]也把酪氨酸酶固定在交联壳聚糖膜上, 制作了以玻碳电极为基体电极的生物传感器, 并应用于酚的检测, 灵敏度高($150 \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1}$), 检出限低($5.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 响应时间短($< 2 \text{ s}$), 酶的活性大(70 d 后仍有 75% 的活性). Zhao 等^[10]利用壳聚糖膜把庚二酸固定在压电石英晶体上, 制作了三甲胺探针, 用于检测鱼的鲜度, 反应快速、可逆性好. 在 $5 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 中, 该探针对于三甲胺呈指数响应, 180 d 内对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三甲胺测定的 RSD 小于 5%. Magalhaes 等^[11]把固定脲酶的壳聚糖膜安装在氨离子选择电极上, 制作了尿素生物传感器. 用电位法测定了血清中的尿素, 响应的线性范围为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应时间 30 s \sim 2 min, 传感器寿命为 60 d.

4 展望

近几年来, 壳聚糖在分析化学中的应用日趋深入. 虽然壳聚糖本身对许多金属离子、生物分子及有机物具有普遍的吸附性, 但是, 通过壳聚糖改性以及在壳聚糖制备工艺上的改进来扩展其应用范围已成共识. (1) 由于壳聚糖的生物相容性好等特点, 使得壳聚糖固定化酶技术及其电极修饰的研究仍然是今后热门课题之一. 利用壳聚糖或其改性物固定过氧化物酶、木瓜蛋白酶、 β -半乳糖苷酶、天门冬酰胺酶、胰蛋白酶等, 已经有报道. 例如, 控制电极修饰条件, 把它们修饰在电极表面上, 必将极大提高对生物物质测定的专一性和灵敏度. (2) 以壳聚糖为载体, 通过交联剂制成对某一分子具有识别能力的模块交联壳聚糖, 并应用于分离富集及检测, 这也是今后的研究方向之一. 例如, 具有 Cu^{2+} 模板离子孔穴的交联壳聚糖树脂, 已显示出对 Cu^{2+} 的高选择性和较大的吸附量; 以 Zn^{2+} 为模板合成的戊二醛交联壳聚糖树脂, 对 Zn^{2+} 具有较强“记忆”能力; 以壳聚糖为功能单体, 以环氧氯丙烷为交联剂, 制成的分子印迹聚合物, 对血红蛋白具有特异识别性能. 这些壳聚糖印迹聚合物, 可望能在分析化学中得到应用. (3) 壳聚糖纳米材料在分析化学中的应用也将成为新热点. Yan 等^[12]已成功地采用离子感胶化法, 制备亲水性壳聚糖纳米粒. Huang 等^[13]研制了荧光标记的 FITC-壳聚糖纳米颗粒. 如果将壳聚糖纳米材料作为修饰剂制成修饰电极或传感器, 预计将会极大地改变电极的性能, 提高分析的灵敏度、改善选择性和缩短响应时间.

参 考 文 献

- 1 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 192 ~ 206
- 2 Majet N V, Kumar R. A review of chitin and chitosan applications[J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, (46): 1 ~ 27
- 3 汪玉庭, 刘玉红, 张涉琴. 甲壳素、壳聚糖的化学改性及其衍生物应用研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 107 ~ 114
- 4 Guibal E, Von Offerbery S N, Vincent T, et al. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption[J]. Reactive & Functional Polymers, 2002, (50): 149 ~ 163
- 5 Tang Youwen, Chen Bingren, Mo Shengjun. Separation and preconcentration of ultratrace lead in biological organisms and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 1996, (43): 761 ~ 765
- 6 李 斌, 崔 慧. 壳聚糖富集 FAAS 法测定水中痕量 Cu() [J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(6): 253 ~ 254
- 7 汤又文, 陈炳稔, 朱小兰. 壳聚糖预富集水样中痕量 Cr() 的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 1999, (2): 71 ~ 74
- 8 梁 勇, 汤又文, 汪朝阳. 以甲壳素为母体的螯合树脂预富集-悬浮液进样 GFAAS 法测定水中痕量银的研究[J]. 分析实验室, 1999, 18(5): 41 ~ 43
- 9 Naoyoshi Egashira, Daisuke Iwata, Kazuya Ohga. Glassy carbon electrode modified with phosphorylated chitosan for voltammetric determination of copper and lead ions[J]. Analytical Sciences, 1990, (6): 781 ~ 782
- 10 吴 炜, 肖 玫, 钱沙华等. 交联壳聚糖在痕量钨() 分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2002, 18(5): 361 ~ 364
- 11 Yoshinari Baba, Hiroshi Noma, Rie Nakayama, et al. Preparation of chitosan derivatives containing methylthiocarbamoyl and phenylthiocarbamoyl and their selective adsorption of copper() over iron() [J]. Analytical Sciences, 2002, 18(3): 359 ~ 361
- 12 Juang Rueyshin, Shao Hueyjen. Effect of pH competitive adsorption of Cu(), Ni() and Zn() from water onto chitosan beads[J]. Adsorption, 2002, (8): 71 ~ 78
- 13 汤又文, 梁 勇, 汪朝阳. 以壳聚糖为母体的合成树脂预富集 GFAAS 测定痕量金的研究[J]. 冶金分析, 2000, 20(3): 26 ~ 28
- 14 Lee K H, Mitsuko Oshima, Toshio Takayanagi, et al. Simultaneous determination of trace elements in river-water samples by ICP-MS in combination with a discrete with a chitosan-based chelating resin[J]. Analytical Sciences, 2000, 16(7): 731 ~ 738
- 15 Koji Oshita, Mitsuko Oshima, Gao Yunhua, et al. Adsorption behavior of mercury and precious metals on cross-linked chitosan and the removal of ultratrace amounts of mercury in concentrated hydrochloric acid by a column treatment with cross-linked chitosan[J]. Analytical Sciences, 2002, 18(10): 1121 ~ 1125
- 16 Bao Shanhu, Toshiaki Nomura. Silver-selective sensor using an electrode-separated piezoelectric quartz crystal modified with a chitosan derivative[J]. Analytical Sciences, 2002, 18(8): 881 ~ 885
- 17 薛爱芳, 钱沙华, 黄淦泉. 交联壳聚糖富集分离火焰原子吸收法测定环境样品中微量锰[J]. 环境科学与技术, 2000, (4): 32 ~ 34
- 18 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖在铈形态分析中的应用[J]. 分析测试学报, 1998, 17(4): 1 ~ 4

- 19 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华等. 水中痕量 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 交联壳聚糖吸附和 DPCI 光度法测定[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 69 ~ 71
- 20 姜建生, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖在硒的形态分析中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(1): 75 ~ 77
- 21 完莉莉, 汪玉许. 新型冠醚交联壳聚糖的合成[J]. 化学试剂, 2001, 23(1): 6 ~ 7
- 22 Tang Yurong, Zhang Shuqin, Wang Yuting, et al. Applications of crown ether cross-linked chitosan for the analysis of Lead and cadmium in environmental water samples[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2002, 7(2): 217 ~ 221
- 23 Hiroaki Minamisawa, Hisayoshi Iwanami, Nobumasa Arai, et al. Adsorption behavior of cobalt(II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, (378): 279 ~ 285
- 24 Hiroaki Minamisawa, Hiromi Kuroki, Nobumasa Arai, et al. Coprecipitation of ruthenium with chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, (398): 289 ~ 296
- 25 王梅林, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖在汞形态分析中的应用[J]. 分析化学, 1998, 26(1): 12 ~ 16
- 26 王海林, 黄淦泉, 钱沙华等. 交联壳聚糖富集分离冷原子吸收分光光度法测定环境水样中痕量无机汞[J]. 分析化学, 1997, 25(8): 893
- 27 于亚鑫, 翟秀静, 祝立英. 壳聚糖交联膜电渗析法分离氯、氟和砷[J]. 有色矿冶, 1998, (5): 53 ~ 55
- 28 Gao Yunhua, Lee K H, Oshima M, et al. Adsorption behavior of metal ions on cross-linked chitosan and the determination of oxoanions after pretreatment with a chitosan column[J]. Analytical Sciences, 2000, 16(12): 1303 ~ 1308
- 29 黄金明, 金鑫荣. 酚类在壳聚糖固定相上的分离[J]. 色谱, 1993, 11(2): 113 ~ 114
- 30 王俊德, 王宇锦, 孙朝晖. 新型壳聚糖液相色谱填料及其在生物分子分离中的应用[J]. 色谱, 1994, 12(5): 327 ~ 329
- 31 邬建敏, 陈正贤, 阮东梁. 以硅胶为载体的交联壳聚糖作为亲和层析填料基质的研究[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1063 ~ 1066
- 32 杨越冬. 壳聚糖柱富集-离子对高效液相色谱分离测定海水中镍、锌、铜[J]. 冶金分析, 1998, 18(2): 1 ~ 4
- 33 韩肃, 阎宏涛. 壳聚糖改性纸色谱法分离金属离子与氨基酸[J]. 化学世界, 2000, (7): 380 ~ 382
- 34 Nor Azah Yusof, Musa Ahmad. A flow cell optosensor for determination of $\text{Co}(\text{II})$ based on immobilised 2-(4-pyridylazo) resorcinol in chitosan membrane by using stopped flow, flow injection analysis[J]. Sensors Actuators B, 2002, (86): 127 ~ 133
- 35 Nor Azah Yusof, Musa Ahmad. A flow cell optosensor for lead based on immobilized gallic acid in chitosan membrane[J]. Talanta, 2002, (58): 459 ~ 466
- 36 Ye Xianzeng, Yang Qinghua, Yan Wang, et al. Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application[J]. Talanta, 1998, (47): 1099 ~ 1106
- 37 Lu Guanghan, Yao Xin, Wu Xiaogang, et al. Determination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode[J]. Microchemical Journal, 2001, (69): 81 ~ 87
- 38 Xu Jinrui, Liu Bin. Preconcentration and determination of Lead ions at a chitosan-modified glassy carbon electrode[J]. Analyst, 1994, (119): 1599 ~ 1601
- 39 李佳, 徐金瑞, 孙向英. 壳聚糖共价键化学修饰电极测定亚硝酸根[J]. 分析化学, 2002, 30(2): 206 ~ 209

- 40 刘 斌, 徐金瑞, 三轮智夫等. 壳聚糖修饰电极开路富集测定工业废水中铅[J]. 理化检验(化学分册), 1996, 32(5): 282~283
- 41 陈 刚, 张剑霞, 张欣等. 壳聚糖修饰石墨电极半微分伏安法测定 L-抗坏血酸[J]. 分析化学, 2000, 28(10): 1 220~1 223
- 42 刘 斌, 徐金瑞, 金继业等. 壳聚糖修饰电极による有機物の定量[A]. 见: 日本分析学会主编. 第56回分析化学讨论会講演要旨集[C]. 大阪: 日本分析学会出版, 1995. 430~431
- 43 陈 刚, 叶建家, 张剑霞等. 新型葡萄糖氧化酶电极与毛细管电泳的联用[J]. 复旦大学学报(自然科学版), 2002, 41(4): 382~387
- 44 冉均国, 冉 旭, 孟宪伟等. 壳聚糖凝胶材料固定葡萄糖氧化酶制电极的研究[J]. 功能材料, 2002, 33(1): 112~114
- 45 Constantine C A, Mello S V, Dupont A, et al. Layer-by-layer self-assembled chitosan/ poly(thio-phenene-3-acetic acid) and organophosphorus hydrolase multilayers [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, (125): 1 805~1 809
- 46 Wei Xin, Cruz J, Gorski W. Integration of enzymes and electrodes: Spectroscopic and electrochemical studies of chitosan-enzyme films[J]. Anal. Chem., 2002, (74): 5 039~5 046
- 47 Akio Sakuragawa, Tetsuyuki Taniai, Tadao Okutani. Fluorometric determination of microamounts of hydrogen peroxide with an immobilized enzyme prepared by coupling horseradish peroxidase to chitosan beads[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, (374): 191~200
- 48 Zhou Guojun, Wang Gang, Xu Jingjuan, et al. Reagentless chemiluminescence biosensor for determination of hydrogen peroxide based on the immobilization of horseradish peroxidase on biocompatible chitosan membrane[J]. Sensors and Actuators, 2002, B(81): 334~339
- 49 Wang Gang, Xu Jingjuan, Ye Lihua, et al. Highly sensitive sensors based on the immobilization of tyrosinase in chitosan[J]. Bioelectrochemistry, 2002, (57): 33~38
- 50 Zhao Changzhi, Pan Yuzhen, Ma Lingzhi, et al. Assay of fish freshness using trimethylamine vapor probe based on a sensitive membrane on piezoelectric quartz crystal[J]. Sensors and Actuators, 2002, B(81): 218~222
- 51 Magalhaes J M C S, Machado A A S C. Urea potentiometric biosensor based urease immobilized on chitosan membranes[J]. Talanta, 1998, (47): 183~191
- 52 Pan Yan, Li Yingjian, Zhao Huiying, et al. Formulation of insulin-loaded chitosan nanoparticles: Influence of factors on entrapment efficiency[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2002, 11(3): 97~100
- 53 Huang Min, Ma Zengshuan, Eugene Khor, et al. Uptake of FITC-chitosan nanoparticles by A549 cells [J]. Pharmaceutical Research, 2002, 19(10): 1 488~1 494

Application of Chitosan to Analytical Chemistry

Liu Bin Sun Xiangying Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract The application of chitosan and its derivatives to separation, enrichment, electrochemical analysis and biosensor are reviewed. The prospects of these applications and research are predicted.

Keywords chitosan, analytical chemistry, application, prospect of research