

球形活性炭对 $DL-\beta$ -氨基异丁酸 吸附性能研究

包燕君, 梁晓恽*, 朱靖, 李曰星, 张益坤

(华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 特种功能高分子材料及
相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:考察自制聚苯乙烯球形活性炭(PACS_s)对尿毒症毒素 $DL-\beta$ -氨基异丁酸($DL-\beta$ -AIBA)的吸附性能,以探究其治疗慢性肾病的可能性。测定了4种活性炭对 $DL-\beta$ -AIBA 的吸附等温线、吸附动力学曲线及3 h内吸附率。结果表明, $DL-\beta$ -AIBA 在球形活性炭上的吸附行为符合 Freundlich 吸附等温线,平衡吸附量与比表面积无关,而与孔径范围在0.6~0.8 nm 的微孔容积有较好的线性关系。动力学符合拟二级动力学模型,颗粒内扩散不是唯一的控速步骤。3 h内,4种活性炭对 $DL-\beta$ -AIBA 的吸附率可达40%以上(最高52%),是相同条件下商品药用炭的2.3~3倍,表明其在短时间内对 $DL-\beta$ -AIBA 具有较强的吸附能力。

关键词:球形活性炭; $DL-\beta$ -氨基异丁酸;孔结构;吸附性能

中图分类号:TQ016

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0113-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.026

Adsorption of spherical activated carbon against $DL-\beta$ -aminobutyric acid

BAO Yan-jun, LIANG Xiao-yi*, ZHU Jing, LI Yue-xing, ZHANG Yi-kun

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China)

Abstract: The ability of self-prepared polystyrene-based spherical activated carbons (PACS_s) to remove $DL-\beta$ -aminobutyric acid ($DL-\beta$ -AIBA), a kind of uremic toxin, is investigated to explore possibility of curing chronic renal disease. The adsorption equilibrium, adsorption kinetic curves and 3 h adsorption rates of 4 kinds of activated carbons for $DL-\beta$ -AIBA are measured. Results reveal that the adsorption action of $DL-\beta$ -AIBA on PACS_s fits Freundlich adsorption isotherm well. The equilibrium adsorption amount of $DL-\beta$ -AIBA is independent on specific surface area, but has a good linear relationship with the micro pore volume of pore diameter between 0.6~0.8 nm. The adsorption kinetics is found to comply with the pseudo-second-order equation, and the internal diffusion is not the only rate-controlling step. Within 3 hours, adsorption rates of four kinds of activated carbons against $DL-\beta$ -AIBA are all higher than 40% (up to 52%), which is 2.3~3 times that of medical charcoal under the same conditions, illustrating that the spherical activated carbon has a good adsorption capacity for $DL-\beta$ -AIBA.

Key words: spherical activated carbon; $DL-\beta$ -aminobutyric acid; pore structure; adsorption performance

慢性肾功能衰竭(CRF)是一种高发病率和致死率的疾病^[1]。球形活性炭由于具有比表面积高,孔隙结构发达,粒度均一,流动性好,低灰分等优良特性^[2],近年来被广泛应用于血液净化领域^[3]。20世纪80年代,日本吴羽化学公司研制的球形活性炭AST-120(Kremezin)对尿素、肌酐等小分子毒素具有良好的吸附效果^[4]。

$DL-\beta$ -氨基异丁酸($DL-\beta$ -AIBA)是一种重要的小分子水溶性尿毒症毒素,具有阻碍DNA合成和抑制血小板功能的特点,将其注入急性肾功能衰竭小鼠腹腔会引起痉挛和痉缩,属于脑神经毒素^[5-6]。虽然不少学者研究了活性炭对小分子尿毒症毒素的吸附性能^[7-9],但关于 $DL-\beta$ -AIBA的吸附研究却鲜

有报道,对于何种孔径结构最适宜活性炭吸附 $DL-\beta$ -AIBA也缺乏研究。

基于此,笔者利用悬浮聚合法合成聚苯乙烯基树脂^[10],以树脂球为前躯体,经碘化、炭化、活化工工艺处理,通过改变水蒸气活化时间制备出高比表面积、孔径可调的聚苯乙烯基球形活性炭(PACS_s),进一步探究了球形活性炭对 $DL-\beta$ -AIBA的吸附性能及平衡吸附量与孔结构的匹配性。

1 实验

1.1 聚苯乙烯基球形活性炭的制备

以苯乙烯(国药试剂厂生产)、二乙烯基苯(质量分数为45%,上海阿拉丁试剂厂生产)为原料,采

收稿日期:2017-01-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21177038)

作者简介:包燕君(1990-),女,硕士,研究方向为球形活性炭的制备及应用,15021592619@163.com;梁晓恽(1973-),男,博士,教授,研究方向为新型碳材料的开发与应用,通讯联系人,xyliang@ecust.edu.cn。

用悬浮聚合法合成低交联聚苯乙烯树脂(白球)。将白球在 150℃ 下用质量分数为 98% 的浓硫酸磺化 3 h, 然后在 850℃ N₂ 保护下碳化 2 h, 之后在 800℃ 下用水蒸汽分别活化 2、3、4、5 h 得到不同孔结构的活性炭, 根据活化时间分别记为 AC-2、AC-3、AC-4、AC-5。

1.2 聚苯乙烯基球形活性炭表面形貌及孔结构表征

利用 Nava Nano SEM-450(美国, FEI) 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌, 工作电压为 20 kV。

利用 Quadra orb SI(美国, 康塔) 吸附仪对活性炭的孔结构进行表征, 以 N₂ 为吸附质。采用 BET 方法计算比表面积(S_{BET}), 总孔容(V_{t}) 由相对压力为 0.99 时 N₂ 吸附量折算后的液氮体积得到, 用 DFT 方法解析孔径分布及对应的孔容, 微孔孔容(V_{micro}) 及微孔比表面积(S_{micro}) 利用 t-plot 方法计算得到。

1.3 球形活性炭对 DL-β-氨基异丁酸的吸附性能测定

1.3.1 DL-β-氨基异丁酸质量浓度测定方法

配制系列质量浓度的 DL-β-AIBA(西格玛试剂厂生产) 溶液, 用荧光分光光度计(日立, F2700 型) 以 390 nm 为激发波长, 475 nm 为荧光波长, 测定溶液荧光强度并绘制质量浓度与荧光强度之间的标准曲线。未知质量浓度溶液根据标准曲线确定。

1.3.2 吸附动力学实验

将 2 g 活性炭置于 250 mL 三角烧瓶中, 加入 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 DL-β-AIBA 溶液, 在 37℃ 的恒温水浴振荡器中, 以 150 r/min 的转速振荡。每隔一段时间 t 取溶液过滤, 测其荧光强度, 根据标准曲线确定其质量浓度。

采用准一级、准二级动力学模型及颗粒内扩散模型来研究吸附过程的动力学机理, 其方程表达式如下:

吸附量计算式:

$$q_t = V(\rho_0 - \rho_t)/M \quad (1)$$

准一级动力学方程:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1/2.303)t \quad (2)$$

准二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3)$$

颗粒内扩散模型方程:

$$q_t = k_{\text{int}}t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为吸附时间为 t 时和吸附平衡时的吸附量, mg/g; V 为溶液体积, L; M 为活性炭质量,

g; ρ_0 为初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻质量浓度, mg/L; k_1 、 k_2 分别为准一级速率常数(h^{-1}) 和准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; k_{int} 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$; C 是与边界层厚度相关的常数, mg/g。

1.3.3 吸附平衡实验

在 8 个 50 mL 的三角烧瓶中分别装入 0.5 g 活性炭, 加入 25 mL 不同质量浓度的 DL-β-AIBA 溶液, 在 37℃ 恒温水浴振荡器中, 以 150 r/min 的转速振荡 24 h。达到吸附平衡后, 取溶液过滤, 测其荧光强度。计算各样品的平衡吸附量, 绘制相应的吸附等温线。

为研究活性炭对 DL-β-AIBA 的吸附机理, 确定合适的吸附模型, 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对实验数据进行分析。各方程表达式如下:

平衡吸附量计算式:

$$q_e = V(\rho_0 - \rho_e)/M \quad (5)$$

Langmuir 方程:

$$1/q_e = 1/q_m + (1/Kq_m)(1/\rho_e) \quad (6)$$

Freundlich 方程:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log \rho_e \quad (7)$$

式中: q_m 为活性炭对 DL-β-AIBA 的最大吸附量, mg/g; ρ_e 为溶液的吸附平衡质量浓度, mg/L; K 为 Langmuir 吸附常数; K_f 和 n 是 Freundlich 吸附常数。

1.3.4 3 h 内吸附率

分别在质量浓度为 100 mg/L, 体积为 50 mL 的 DL-β-AIBA 溶液中加入 1 g PACS_s 及商品药用炭(河北长天药业生产), 在 37℃ 恒温水浴振荡器中振荡 3 h, 测定此时质量浓度 ρ_t , 根据式(2)和式(8) 计算 3 h 内吸附量和吸附率:

$$n = [(\rho_0 - \rho_t)/\rho_0] \times 100\% \quad (8)$$

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与孔结构

活性炭 AC-3 的扫描电子显微镜照片如图 1 所示。由图 1 可以看出, 球形活性炭表面光滑, 粒径均一, 球形度极好。

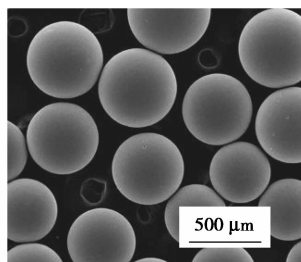


图 1 AC-3 SEM 照片

PACS_s的N₂吸脱附等温线及DFT法孔径分布曲线如图2所示。根据IUPAC分类,4种活性炭均符合I-B型等温线^[11]。在相对压力小于0.2的低压区,吸附等温线快速上升,发生微孔吸附,在平坦区,发生外表面吸附,外表面积远小于孔内表面积。

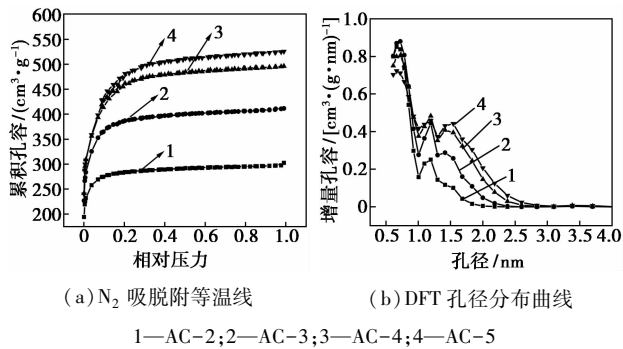


图2 4种球形活性炭的N₂吸脱附等温线及DFT孔径分布曲线

4种PACS_s的孔结构参数如表1所示。由表1可以看出,经水蒸气活化得到的活性炭微孔丰富, S_{micro} 占 S_{BET} 的比率均在91%以上。随着活化时间延长, V_{micro}/V_t 的值逐渐降低,这是由于活化过程中造孔与扩孔同时进行,当扩孔速率大于微孔产生速率时,表现为微孔比率下降,平均孔径逐渐增大。孔径范围在0.6~0.8 nm区间的孔容随着活化时间的延长先增后减,在3 h达到最大值。

表1 PACS_s孔结构参数

样品	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1103	1454	1675	1739
$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.468	0.638	0.769	0.815
$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.420	0.568	0.665	0.698
$S_{\text{micro}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1053	1371	1538	1592
$V_{\text{micro}}/V_t/\%$	89.7	89.0	86.5	85.6
$S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\%$	95.5	94.3	91.8	91.5
$V_{0.6-0.8}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.159	0.189	0.178	0.164
D_{ave}/nm	1.658	1.754	1.836	1.874

2.2 吸附等温线

PACS_s对DL-β-AIBA的吸附等温线如图3

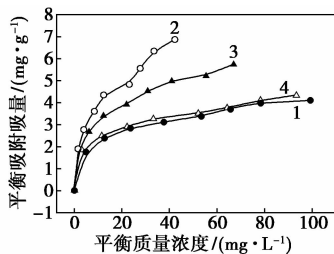


图3 PACS_s对DL-β-AIBA的吸附等温线

所示。

依据Giles的分类,4种PACS_s的吸附等温线均属于L型^[11],吸附量随溶液质量浓度增大而增大,吸附等温线均凹向横坐标,说明当活性炭上的吸附位点被逐渐覆盖时,吸附质分子就很难再被吸附位点捕捉到,即表明DL-β-AIBA在PACS_s表面是平行排列或溶剂对吸附位点没有强烈地竞争^[12]。

吸附等温方程相关参数如表2所示。

表2 吸附等温线拟合参数

样品	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
AC-2	3.87	0.161	0.93	1.153	3.58	0.99
AC-3	5.92	0.278	0.97	1.592	2.60	0.99
AC-4	4.86	0.319	0.89	1.562	3.26	0.99
AC-5	3.75	0.317	0.85	1.416	4.18	0.99

从相关性 R^2 的数值来看,Freundlich等温线模型拟合最好, R^2 值均大于0.99,表明Freundlich吸附模型适合描述PACS_s对DL-β-AIBA的吸附行为。参数 K_f 越大表明吸附容量越大,由图3可知,PACS_s对DL-β-AIBA的吸附容量大小依次为AC-3>AC-4>AC-5>AC-2,与对应 K_f 值的大小关系一致,而与总孔容及比表面积并非正相关。根据微孔填充理论,当吸附剂孔径略大于吸附质孔径时,孔壁对吸附质的作用势发生叠加,吸附质更易被捕获。DL-β-AIBA的分子尺寸为0.43 nm×0.43 nm×0.6 nm,从表3可以看出,4种PACS_s在不同初始质量浓度下的平衡吸附量与 $V_{0.6-0.8}$ 线性相关($R^2 > 0.99$),因此,孔径在0.6~0.8 nm的微孔具有很高的吸附势,对DL-β-AIBA的吸附发挥主要作用。

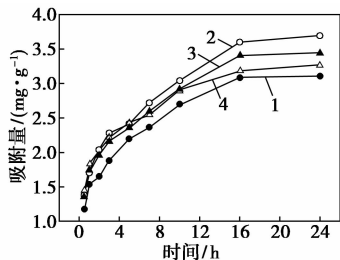
表3 PACS_s孔径区间在0.6~0.8 nm的孔容与DL-β-AIBA吸附量的关系

样品	$V_{0.6-0.8}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	不同初始质量浓度下DL-β-AIBA吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)				
		Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5
AC-2	0.1587	2.39	3.11	3.75	4.00	4.10
AC-3	0.1884	2.77	4.37	5.57	6.34	6.88
AC-4	0.1767	2.69	3.92	4.99	5.22	5.74
AC-5	0.1640	2.50	3.29	3.77	4.09	4.34
R^2		0.95	0.99	0.95	0.97	0.99

注: $Q_1 \sim Q_5$ 对应的溶液初始质量浓度 ρ_0 分别为60、100、140、160、180 mg/L。

2.3 吸附动力学

DL-β-AIBA 在 PACS_s 上的吸附速率曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,总孔孔容及平均孔径越大,吸附速率越快。一方面较大的孔容为分子进入活性炭内部提供丰富的通道;另一方面,平均孔径越大,分子进入孔隙内的难度就越低,当孔径远大于分子直径时,分子能以任意取向进入孔隙内。因此,AC-5 最先达到吸附平衡。



1—AC-2;2—AC-3;3—AC-4;4—AC-5

图 4 PACS_s 对 *DL-β-AIBA* 的吸附速率曲线

吸附动力学参数如表 4 所示。对比准一级、准二级动力学参数,吸附过程符合准二级动力学方程 ($R^2 > 0.99$)。Weber 的颗粒内扩散模型可用来说明扩散机理,吸附边界层厚度 C 随着比表面积增大而增大,说明表面扩散在控速阶段的贡献增大。4 种 PACS_s 的内扩散拟合直线均不过原点,即 C 不为零,表明 PACS_s 对 *DL-β-AIBA* 的吸附过程内扩散并非控制吸附过程的唯一因素,还受表面扩散的影响。

表 4 吸附动力学拟合参数

样品	动力学模型									
	准一级模型			准二级模型			内扩散模型			
$q_{e,exp}/q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 ($(mg \cdot g^{-1}) \cdot h^{-1}$) ⁻¹	R^2	k_{int} ($h^{0.5}$) ⁻¹	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2		
AC-2	3.11	2.16	0.161	0.96	3.25	0.167	0.99	0.455	1.062	0.95
AC-3	4.37	2.67	0.061	0.97	3.93	0.109	0.99	0.545	1.205	0.97
AC-4	3.92	2.25	0.071	0.96	3.63	0.151	0.99	0.492	1.236	0.96
AC-5	3.29	2.13	0.195	0.98	3.42	0.201	0.99	0.423	1.391	0.94

2.4 3 h 吸附率

由表 5 可看出,4 种 PACS_s 在 3 h 内对 *DL-β-AIBA* 的吸附率在 39.72% 以上,其中 AC-3 吸附率为 51.74%,是普通药用炭的 3 倍,表明自制活性炭在短时间内对尿毒症毒素 *DL-β-AIBA* 有较强的吸附能力。

表 5 4 种 PACS_s 对 *DL-β-AIBA* 的 3 h 吸附率

样品	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	药用炭
$q_{t=3h}/(mg \cdot g^{-1})$	1.84	2.64	2.32	2.17	0.85
吸附率/%	39.72	51.74	45.51	43.39	17.05

3 结论

(1) 自制的 PACS_s 对 *DL-β-AIBA* 具有较高的吸附容量,3 h 内的吸附量是普通药用活性炭的 2.3~3 倍,为治疗慢性肾病提供可能。

(2) *DL-β-AIBA* 在 PACS_s 上的吸附符合 Freundlich 吸附模型。其平衡吸附容量与比表面积无关,而与孔径在 0.6~0.8 nm 的微孔孔容存在良好线性关系。

(3) 动力学实验研究表明,PACS_s 对 *DL-β-AIBA* 的吸附符合准二级动力学方程。内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤,还受表面扩散的影响。

参考文献

- [1] 毕增祺.慢性肾功能衰竭临床防治与理论基础[M].北京:中国协和医科大学出版社,2003.
- [2] Romero-Anaya A J, Ouzine M, Lillo-Ródenas M A, et al. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes[J]. Carbon, 2014, 68: 296-307.
- [3] Howell C A, Sandeman S R, Zheng Y, et al. New dextran coated activated carbons for medical use[J]. Carbon, 2016: 134-146.
- [4] Konishi K, Nakano S, Tsuda S, et al. AST-120 (Kremezin®) initiated in early stage chronic kidney disease stunts the progression of renal dysfunction in type 2 diabetic subjects[J]. Diabetes Research and Clinical Practice, 2008, 81(3): 310-315.
- [5] 刘经棠.尿毒症的毒素及治疗[J].广东医学杂志, 1980, (3): 42-45.
- [6] 李洪, 黄烈诚.尿毒症毒素研究进展与血液吸附的再应用[J].中国血液净化, 2004, (8): 454-458.
- [7] 袁立华, 肌酐吸附剂的制备及吸附性能研究[D].天津:天津大学, 2009.
- [8] 王金表.活性炭改性调控对人体肌酐毒素吸附性能及机理研究[J].生物质化学工程, 2015, (3): 66.
- [9] Mitome T, Uchida Y, Egashira Y, et al. Adsorption of indole on KOH-activated mesoporous carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 424: 89-95.
- [10] Raúl Rodrigo, Claudio A Toro I, Jorge Cuellar. Morphological characteristics of poly(styrene-co-divinylbenzene) micro-particles synthesized by suspension polymerization. [J]. Powder Technology, 2013, 247: 279-288.
- [11] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [12] Ania C O, Bandosz T J. Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption[J]. Carbon, 2006, 44(12): 2404-2412. ■