

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

中分子毒素在碳纳米管上的吸附

叶超¹ 巩前明¹ 卢方平² 梁吉^{1,*}¹清华大学机械工程系, 北京 100084; ²清华大学第一附属医院肾内科, 北京 100016

摘要: 研究了两种不同形态的碳纳米管(随机生长多壁碳纳米管(MWCNTs)及定向生长多壁碳纳米管(ACNTs))对典型中分子毒素的吸附性能. 并与两种现有商用血液灌流吸附材料(活性炭(AC)及大孔吸附树脂(MR))进行了对比. 结果显示, 碳纳米管(CNTs)具有优异的中分子吸附能力, 其中 MWCNTs 对典型中分子毒素的吸附量可达 $47.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 为活性炭的 10.8 倍, 为大孔吸附树脂的 5.5 倍. 此外, 碳纳米管的吸附非常迅速, 中分子毒素在 MWCNTs 及 ACNTs 达到吸附平衡的时间仅为 10 min 和 15 min, 而活性炭及大孔吸附树脂则分别需要 60 min 及 120 min. 碳纳米管优异的吸附性能得益于其独特的微观结构所形成的发达的中孔. 因此, 碳纳米管可望成为高效的吸附材料, 应用于血液灌流中.

关键词: 碳纳米管; 吸附; 中分子毒素; 血液灌流

中图分类号: O643; Q647

Adsorption of Middle Molecular Weight Toxins on Carbon Nanotubes

YE Chao¹ GONG Qian-Ming¹ LU Fang-Ping² LIANG Ji^{1,*}¹Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;²Department of Nephrology, the First Affiliated Hospital of Tsinghua University, Beijing 100016, P. R. China)

Abstract: The adsorption properties of middle molecular weight toxins on two types of carbon nanotubes (CNTs) (i.e., multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and aligned multi-walled carbon nanotubes (ACNTs)) were studied and compared with two commercial haemoadsorbents (i.e., activated carbon (AC) and macroporous resin (MR)). The results showed that it took only 10 and 15 min for MWCNTs and ACNTs to achieve the adsorption equilibrium, respectively. The adsorption amount of MWCNTs reached $47.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 5.5 and 10.8 times of that of macroporous resin and activated carbon, respectively. Pore structure analyses indicated that the high adsorption efficiency should be attributed to the higher mesopore volumes of CNTs. All of the results implied the great potential applications of CNTs in haemoperfusion (HP).

Key Words: Carbon nanotube; Adsorption; Middle molecular weight toxin; Haemoperfusion

中分子毒素是一类分子量在 500–5000 Da 之间的代谢产物^[1], 肾衰竭患者血液中中分子毒素的浓度可达正常值的数倍. 中分子毒素的蓄积可以导致血液透析(HD)患者多种并发症, 如淀粉样变性症、动脉粥样硬化、心包炎等, 是导致常规血液透析患者死亡的主要原因之一^[2,3]. 为消除或缓解并发症, 在临床中通常将血液灌流(HP)作为血液透析的辅助疗法,

可以在一定程度上清除中分子毒素^[4–7]. 血液灌流是一种将患者的血液与吸附材料直接接触, 依靠吸附作用清除毒素的疗法^[8]. 血液灌流的疗效取决于血液灌流器中的吸附材料^[9]. 活性炭是一种在血液灌流中大量运用的吸附材料. 但活性炭的孔以微孔(孔径 $d < 2 \text{ nm}$) 为主, 而且其孔结构也很难通过活化的方法加以改善, 因而不易得到以中孔为主的吸附材料; 而

Received: April 4, 2007; Revised: June 1, 2007; Published on Web: July 10, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

* Corresponding author. Email: liangji@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: +8610-62773641; Fax: +8610-62782413.

国家自然科学基金(50602026)资助项目

大部分中分子毒素的分子直径均大于 2 nm, 因此活性炭作为血液灌流吸附材料对中分子毒素的清除能力十分有限^[10,11]. 为此, 开发以中孔(2 nm<*d*<50 nm)为主的吸附材料被认为是提高对中分子毒素的吸附能力的关键^[12].

与传统活性炭相比, 碳纳米管(CNTs)是一种具有中空管状结构、较大比表面积和高表面活性的新型纳米碳材料; 在吸附废水中有害离子(如 Pb²⁺、Cd²⁺、F⁻等)方面, 碳纳米管不仅具有很高的吸附能力, 而且吸附速度很快^[13-17], 远优于活性炭等传统吸附材料, 具有很大应用潜力^[18]. 碳纳米管的氮吸附分析表明, 其孔分布以中孔为主^[19]. 作为新型吸附材料, 碳纳米管在人体血液中分子毒素吸附方面也应具有一定的优势, 可望提高目前血液灌流疗法的疗效.

本文依照中华人民共和国医药行业标准 YY0464-2003(一次性使用血液灌流器), 选取 Vitamin B12 (VB₁₂, MW=1355 Da) 为中分子毒素的代表, 研究了两种不同形态的碳纳米管, 即随机生长多壁碳纳米管 (MWCNTs) 及定向生长多壁碳纳米管 (ACNTs) 对中分子毒素的吸附性能, 并与两种典型的商用血液灌流吸附材料进行了对比研究.

1 实验

1.1 材料及其表征

MWCNTs 采用 Ni 催化裂解丙稀制备, ACNTs 采用二茂铁催化裂解二甲苯制得, 具体制备方法见文献^[20,21]. 两种血液灌流吸附剂, 活性炭(AC)及大孔吸附树脂(MR), 分别取自于商品血液灌流器 YTS-150 及 ZX-150, 这两种产品为目前国内市场主导产品, 其中 ZX-150 专门为清除中分子毒素而设计.

使用 SORPTOMATIC 1990 型比表面积分析仪, 采用氮吸附法(77 K), 测定所研究的各种吸附材料的孔径分布, 孔径分布由 BJH 法计算. 采用 JOEL-1530 型扫描电镜观察碳纳米管的微观形貌.

1.2 中分子毒素的吸附性能表征

将 0.05 g 吸附剂投入 100 mL VB₁₂ 溶液中, 然后将此混合液放入 SHA-B 型恒温振荡器进行振荡吸附. 吸附温度为 37 °C, 振荡速度为 150 r·min⁻¹. 吸附结束后, 将混合物进行固液分离. 吸附前后溶液的浓度采用 UV9100 分光光度计进行测量, 根据式(1)计算平均吸附量(*q*):

$$q = (C_0 - C_t) V / M \quad (1)$$

其中, *C*₀ 为溶液的原始浓度, *C*_t 为吸附后溶液的浓

度, *V* 为溶液体积, *M* 为吸附剂质量^[13].

2 结果与讨论

2.1 吸附能力

吸附达到平衡时, 溶液中被吸附物的平衡浓度 *C*_e 与吸附剂平均吸附量 *q* 的关系在恒定温度下可以用吸附等温线来表达. 吸附等温线不仅能直观地表现各种吸附材料的吸附能力, 而且能反映吸附的类型. 图 1 为四种吸附材料对 VB₁₂ 在 37 °C 下的吸附等温线. 可以看出, 在吸附能力方面, MWCNTs > ACNTs > MR > AC. 在初始浓度 *C*₀ 均为 100 mg·L⁻¹ 的情况下, MWCNTs 的吸附能力分别是商品活性炭及大孔吸附树脂的 10.8 倍及 5.5 倍, 达 47.18 mg·g⁻¹. 虽然 ACNTs 的吸附能力不及 MWCNTs, 但仍然远优于现有的吸附材料, 为活性炭的 4.4 倍, 为大孔吸附树脂的 2.2 倍. 可见, 碳纳米管对中分子毒素具有优异的吸附能力.

吸附等温线可以归纳为数学方程, 进而在一定程度上反映吸附的类型. 描述固体吸附剂在稀溶液中的吸附等温线的方程主要有 Langmuir 方程(L 型)和 Freundlich 方程(F 型). Langmuir 方程可从理论推导得出, 其推导基于下列假设: (1) 吸附为单分子层吸附; (2) 吸附剂表面是均匀的, 即各吸附活性点对被吸附分子的亲和力是相同的; (3) 被吸附分子之间没有横向的相互作用^[15]. 其数学表达式为,

$$q = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2)$$

其中, *C*_e 为溶液中被吸附物的平衡浓度, *q* 为吸附剂平均吸附量, *q*_m 和 *b* 为 Langmuir 系数. Freundlich 方程是来自于实验的经验公式, 它适合描述在表面非均匀的吸附材料上的多分子层吸附^[13]. 其数学表达式为,

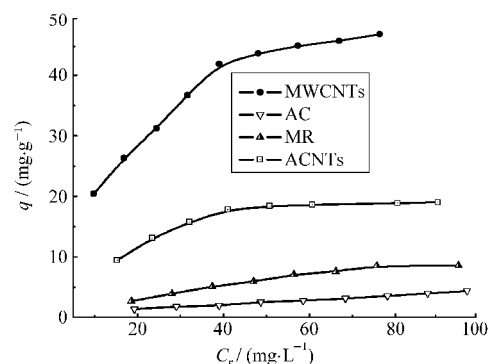


图 1 四种吸附材料对 VB₁₂ 的吸附等温曲线

Fig.1 Adsorption isotherms of VB₁₂ on the four sorbents

MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes; AC: activated carbon; MR: macroporous resin; ACNTs: aligned multi-walled carbon nanotubes

表1 碳纳米管吸附 VB₁₂ 等温线的 L 型及 F 型拟合

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters of VB₁₂ adsorption on CNTs

	Langmuir			Freundlich		
	R ²	q _m	b	R ²	K _F	n
MWCNTs	0.9928	59.52	0.05123	0.9638	7.883	2.337
ACNTs	0.9773	27.07	0.03742	0.9164	3.989	2.704

R²: linear correlation coefficients of the models to the experimental data;

q_m, b: Langmuir constants; K_F, n: Freundlich constants

$$q = K_F C_e^{1/n} \tag{3}$$

其中, K_F 和 n 是 Freundlich 系数.

将实验数据代入两种方程进行拟合, 结果如表 1 所示. 其中, R² 为相关系数, 代表了实测数据与理论模型的吻合程度, R² 越接近 1, 表示实测数据与模型越吻合. 可以看出, Langmuir 方程对两种 CNTs 都相当吻合(R²>0.97), 而 Freundlich 方程对两种 CNTs 的吻合程度较差. 因此, VB₁₂ 在 CNTs 上的吸附接近于均匀表面上的单层吸附.

2.2 吸附速率

吸附动力学具有重要的临床意义, 吸附越快, 则治疗的时间越短, 患者所承受的痛苦也就越小^[9]. 图 2 为 MWCNTs、ACNTs、活性炭及大孔吸附树脂对 VB₁₂ 的吸附速率曲线. 其中, VB₁₂ 的原始浓度均为 100 mg·L⁻¹. 可以看出, VB₁₂ 在 MWCNTs 上的吸附非常迅速, 在 10 min 即可达到平衡. ACNTs 的吸附速率低于 MWCNTs, 平衡时间约为 15 min. 而活性炭及大孔吸附树脂达到吸附平衡的时间分别约为 60 及 120 min. 可见, 与现有吸附材料相比, 在吸附速率上, 碳纳米管具有明显的优势.

2.3 吸附机理的初步探讨

图 3 为两种碳纳米管的 SEM 图像, 由于制备条件不同, MWCNTs 与 ACNTs 呈现出完全不同的微观结构. MWCNTs 外径约为 10–40 nm, 长度约为数微米到数十微米不等, 管壁弯曲而且没有特定生长取向, 管相互缠绕而形成微米级的团聚体. ACNTs 外径较粗, 约为 20–50 nm, 管壁比较平直而且具有特定的生长取向, 长度可达数百微米甚至数毫米.

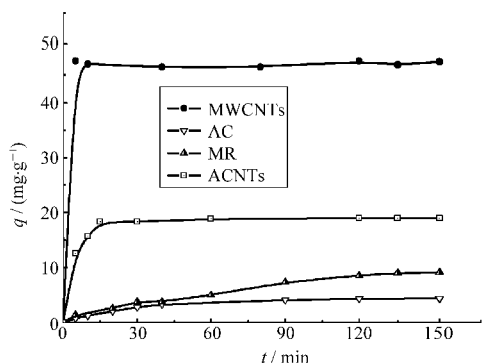


图 2 四种吸附材料对 VB₁₂ 的吸附速率曲线

Fig.2 Adsorption rates of VB₁₂ on the four sorbents

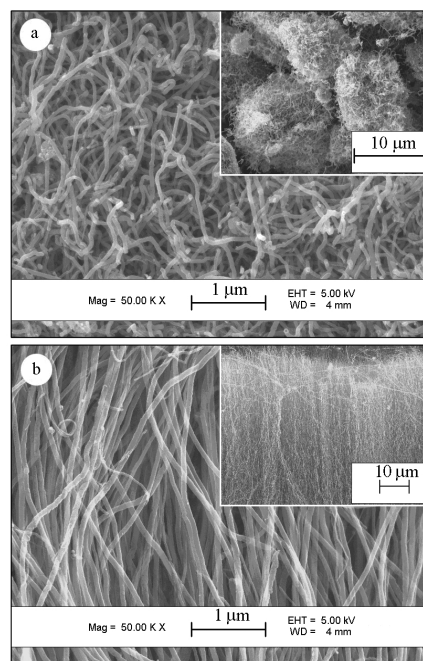


图 3 碳纳米管 MWCNTs (a)及 ACNTs (b)的微观形貌
Fig.3 SEM images of MWCNTs (a) and ACNTs (b)

向, 管相互缠绕而形成微米级的团聚体. ACNTs 外径较粗, 约为 20–50 nm, 管壁比较平直而且具有特定的生长取向, 长度可达数百微米甚至数毫米.

图 4 为 MWCNTs、ACNTs、大孔吸附树脂及活性炭的孔径分布. 国际理论及应用化学联合会(IUPAC) 将孔按大小分为三类: 孔径小于 2 nm 的孔为微孔, 孔径在 2–50 nm 之间的孔为中孔, 孔径大于 50 nm 的孔为大孔^[2]. 活性炭的孔以微孔为主, 微孔孔容积占总孔容积的 77.4%; 而中孔仅占 19.1%. 大孔吸附树脂为典型的“双峰型”孔径分布, 即同时具有微孔峰和中孔峰, 微孔及中孔分别占总孔容积的 29.8% 和 52.6%. MWCNTs 微孔孔容积仅占总孔容积的 5.8%; 中孔孔容积占总孔容积的 72.2%. ACNTs 仅有少量的微孔, 其体积占总孔容积的 3.3%; 而中孔孔容积则占总孔容积的 71.6%. 由此可知, 与活性炭

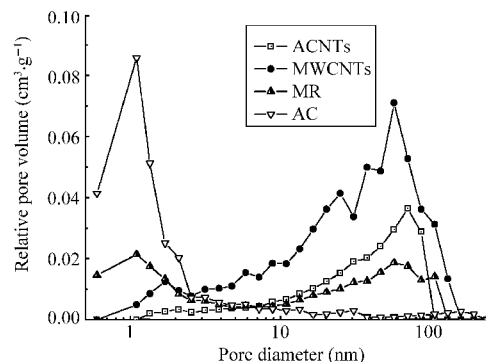


图 4 四种吸附材料的孔径分布

Fig.4 Pore size distributions of the four sorbents

表 2 四种吸附材料的孔体积($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 2 Pore volumes ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) of the four sorbents

	MWCNTs	ACNTs	MR	AC
micropore	0.0357	0.00822	0.0754	0.224
mesopore	0.439	0.176	0.133	0.0553
macropore	0.134	0.0651	0.0446	0.0114
total pore	0.609	0.249	0.253	0.291

及大孔吸附树脂相比,两种 CNTs 在孔结构上具有一些共性,即具有发达的中孔,而微孔较少.同时,两种碳纳米管之间也存在一些差异:从孔容积的绝对值来看,无论是总孔容积还是中孔容积,MWCNTs 都远大于 ACNTs.因此 MWCNTs 的吸附能力优于 ACNTs.

CNTs 发达的中孔来源于其独特的微观结构.CNTs 的孔主要由管之间空隙构成.这种孔又称“堆积孔(agggregated pore)”^[19],孔径等于管之间的距离,而这种堆积孔多在中孔范围内,因此,CNTs 具有发达的中孔,而微孔较少^[19].另一方面,由于 ACNTs 呈定向排列,而且直径较大,因此所形成的堆积孔的数量远小于互相缠绕的 MWCNTs,因而,ACNTs 的总孔容和中孔孔容均远小于 MWCNTs.

吸附发生的前提条件是被吸附物的分子直径小于吸附材料的孔径,这样被吸附物分子可以经由孔入口扩散进入孔内部,进而吸附在孔壁上^[20].由于 VB₁₂ 分子直径为 2.09 nm,微孔无法吸附 VB₁₂,因此发达的中孔是提高吸附能力的关键因素.根据表 2 的数据,四种吸附材料拥有的中孔孔容积大小的顺序是,MWCNTs>ACNTs>MR>AC,这与吸附能力的测试结果完全一致.此外,采用催化裂解法制备的碳纳米管表面存在大量的缺陷,因而具有较高的表面活性,也有助于提高其吸附能力.

另一方面,由于被吸附物分子吸附在孔壁上这个过程能非常迅速地,因此,扩散速率决定了吸附速率.传统吸附材料的中孔较少,微孔较多.而孔径越小,扩散速率越慢;此外,大量的微孔还容易形成扩散瓶颈,阻止扩散的进行.而 CNTs 具有发达的中孔,十分有利于扩散的进行;而且微孔较少,不易形成扩散瓶颈,因此与传统吸附材料相比,CNTs 在吸附速率上具有非常明显的优势.

3 结论

(1) 与现有的材料相比,在中分子毒素的吸附方面,CNTs 不仅吸附能力强,而且吸附速度快,具有良好的应用前景.CNTs 具有优异的吸附能力是由

于其具有高度发达的中孔结构.

(2) 不同的微观结构导致MWCNTs的中孔孔容积远大于ACNTs,所以其吸附能力也远大于后者.此外,MWCNTs的吸附速率也略快于ACNTs.因此在吸附中分子毒素方面,MWCNTs比ACNTs更为适合.

(3) 吸附等温曲线分析显示中分子毒素在 CNTs 上的吸附接近于在均匀表面上的单层吸附.

References

- Babb, A. L.; Farrell, P. C.; Uvelli, D. A.; Scribner, B. H. *ASAIO Trans.*, **1972**, **18**: 98
- Malik, D. J.; Warwick, G. L.; Venturi, M.; Streat, M.; Hellgardt, K.; Hoenich, N. A. *Biomaterials*, **2004**, **25**(15): 2933
- Malik, D. J.; Warwick, G. L.; Mathieson, I.; Hoenich, N. A.; Streat, M. *Carbon*, **2005**, **43**(11): 2317
- Dhondt, A.; Vanholder, R.; van Biesen, W.; Lameire, N. *Kidney Int.*, **2000**, **58**: S47
- Ronco, C.; Brendolan, A.; Winchester, J. F.; Golds, E.; Clemmer, J.; Polaschegg, H. D.; Muller, T. E.; Greca, G. L.; Levin, N. *Blood Purification*, **2001**, **19**(2): 260
- Bosch, T.; Wendler, T.; Duhr, C.; Brady, J.; Samtleben, W. *J. Am. Soc. Nephrol.*, **2000**, **11**: 257A
- Hyodo, T.; Tiara, T.; Hiyama, E.; Honma, T.; Uchida, T.; Baba, S.; Sakai, T.; Hidai, H. *J. Am. Soc. Nephrol.*, **2001**, **12**: 267A
- Winchester, J. F.; Salsberg, J.; Yousha, E. *Artif. Cell. Blood. Sub.*, **2002**, **30**(5-6): 547
- Rosiński, S.; Lewińska, D.; Piątkiewicz, W. *Carbon*, **2004**, **42**(11): 2139
- Yushin, G.; Hoffman, N. E.; Barsouma, M. W.; Gogotsi, Y.; Howell, C. A.; Sandeman, S. R.; Phillips, G. J.; Lloyd, A. W.; Mikhalovsky, S. V. *Biomaterials*, **2006**, **27**(34): 5755
- Mikhalovsky, S. V. *Perfusion-UK*, **2003**, **18**: 47
- Yang, J. B.; Ling, L. C.; Liu, L.; Kang, F. Y.; Huang, Z. H.; Wu, H. *Carbon*, **2002**, **40**(6): 911
- Li, Y. H.; Di, Z. C.; Ding, J.; Wu, D. H.; Luan, Z. K.; Zhu, Y. Q. *Water. Res.*, **2005**, **39**(4): 605
- Li, Y. H.; Wang, S. G.; Luan, Z. K.; Ding, J.; Xu, C. L.; Wu, D. H. *Carbon*, **2003**, **41**(5): 1057
- Li, Y. H.; Wang, S. G.; Zhang, X. F.; Wei, J. Q.; Xu, C. L.; Luan, Z. K.; Wu, D. H. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, **38**(3): 469
- Peng, X. L.; Li, Y. H.; Luan, Z. K.; Di, Z. C.; Wang, H. Y.; Tian, B. H.; Jia, Z. P. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **376**(1-2): 154
- Qiu, K. D.; Li, W. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(12): 1542 [裘凯栋, 黎维彬. 物理化学学报, **2006**, **22**(12): 1542]
- Long, R. Q.; Yang, R. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(9): 2058
- Yang, Q. H.; Hou, P. X.; Bai, S.; Wang, M. Z.; Cheng, H. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **345**(1-2): 18
- Li, Z.; Gong, Q. M.; Liang, J.; Huang, Q. Z.; Huang, B. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(3): 316 [李志, 巩前明, 梁吉, 黄启中, 黄伯云. 物理化学学报, **2006**, **22**(3): 316]
- Zhou, X. W.; Zhu, Y. F.; Liang, J. *Mater. Res. Bull.*, **2007**, **42**(3): 456