

Ж.М. Жандосов, А.Р. Керимкулова, М.А. Бийсенбаев, З.А. Мансуров, А.А. Жубанова
**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
АБРИКОСОВЫХ КОСТОЧЕК В ПРОЦЕССЕ ГЕМОПЕРФУЗИИ**
(Институт проблем горения, КазНУ им. аль-Фараби)

Physico-chemical properties of carbonized apricot stones (AS-850) activated by steam for two hours at 850°C were investigated by different methods: SEM/EDAX, low-temperature nitrogen adsorption, methylene blue adsorption studies. The obtained material was tested as a sorbent with respect to blood toxicants in preliminary studies on hemoperfusion. The results indicated the prospect of the sorbent AS-850 to be used for blood purification from toxins, e.g.: maximal sorption degree reached 80% for alcohol and 62% for sodium barbiturate.

В последнее время углеродные адсорбенты успешно используют в медицине для очистки крови от эндо- и экзотоксинов, для детоксикации желудочно-кишечного тракта и других целей. Как правило, свойства углеродных адсорбентов определяются свойствами исходного сырья и технологическими условиями их получения. При этом большое значение имеют характер пористой структуры, форма и размер гранул и их механическая прочность, от которых зависит сорбционная способность адсорбентов и возможная генерация угольных частиц в процессе эксплуатации. Учитывая тот факт, что угли из скорлупы орехов и косточек плодов обладают, как правило, гораздо большей прочностью по сравнению с древесными углями [1], ранее был разработан гемосорбент на основе косточкового активированного угля КАУ [2], который успешно прошел экспериментальную и клиническую апробацию и рекомендован к медицинскому применению. Как показали исследования, технология, разработанная в Институте проблем горения (ИПГ, КазНУ) на основе углей из растительного сырья, также обеспечивает получение адсорбентов медицинского назначения [3].

Материалы и методы исследований

1. Методика получения углеродного гемосорбента

Углеродный материал АК-850 был изготовлен путём карбонизации абрикосовых косточек, дробления для получения фракции 1-2 мм и последующей активации водяным паром в течение двух часов при 850°C. После этого была проведена деминерализация раствором соляной кислоты и промывка до нейтральной среды. Сорбент был помещён в бутылки ёмкостью 250 мл по 175 г в каждую и залит физиологическим раствором (0,9% раствор хлорида натрия).

2 Методы исследования

2.1 *Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ/EDAX)*. Исследования морфологии образцов проводились на микроскопе QUANTA 3D 200i (FEI, США) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Для проведения локального анализа химического состава образца, микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX, оснащённым полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением 128 эВ (полимер, окошко $d = 0,3$ мм.). Электрический пучок фокусируется.

2.2 *Определение удельной поверхности методом БЭТ по данным адсорбции азота*. Информацию о микро/мезопористой текстуре (область от 17 до 3000 Å) образца АК-850 получали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 («Micromeritics Instrument. Sorption», Norcross, GA, USA) после предварительной тренировки образцов, проводимой при 150°C и остаточном давлении менее 0,001 мм.рт.ст. Далее проводили измерения изотерм адсорбции азота при температуре жидкого азота 77К в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991 и их стандартную обработку по методу Barret-Joyner-Halenda (BJH) с применением условной модели цилиндрических пор с расчетом суммарной поверхности S_{Σ} и поверхности микропор S_{μ} методом БЭТ, суммарного объема пор V_{Σ} ; объема микропор V_{μ} ; среднего диаметра пор.

2.3 *Исследования адсорбции метиленового голубого (МГ)*. Модельные растворы с необходимыми концентрациями красителя готовили путем последовательного разбавления исходного раствора с концентрацией 4000 мг/л. Навеску $0,1 \pm 0,001$ г растертого в агатовой ступке угля переносили в стеклянную емкость вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл раствора МГ, накрывали чашкой Петри и перемешивали в течение 20 минут на магнитной мешалке. Угольную суспензию переносили в пробирки и центрифугировали в течение 15 минут. Отбирали 5 мл осветлённого раствора для измерения оптической плотности, в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм на фотоэлектроколориметре с использованием синего светофильтра. По значению оптической плотности, используя градуировочный график, определяли остаточную концентрацию МГ в растворе. На основании результатов сорбции МГ на углеродном материале рассчитаны значения равновесной адсорбционной способности по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

По результатам экспериментов, в координатах $C_e/q_e - C_e$ построены изотермы адсорбции Лангмюра в линеаризованной форме, имеющей следующий вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

где C_e – равновесная концентрация МГ, мг/л;

q_e – адсорбционная способность в условиях равновесия, мг/г;

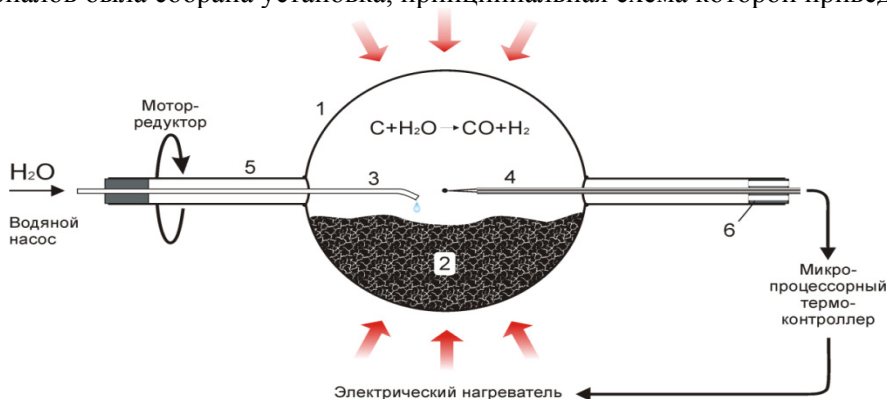
K_L – константа Лангмюра, л/мг;

q_{\max} – сорбционная емкость монослоя (максимальная адсорбционная способность), мг/г.

Результаты и обсуждение

1 Синтез и физико-химические свойства сорбента АК-850.

В данной работе для изучения процесса карбонизации и активации лигноцеллюлозных материалов была собрана установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.



1– корпус сферического реактора; 2– активируемый материал ; 3– капилляр для подачи водяного пара; 4– термопара; 5– ось механического вращения; 6– выпускной патрубок

Рис. 1 – Схема установки парогазовой активации углеродного материала

Согласно ранее проведенным исследованиям в лаборатории углеродных наноматериалов Института проблем горения [4, 5, 6] было установлено, что карбонизацию абрикосовых косточек целесообразно проводить при температуре 800°C.

Термодинамические расчеты показывают, что взаимодействие угля с водой протекает эффективно при температуре выше 800°C с образованием синтез-газа. Эмпирически были подобраны следующие условия парогазовой активации карбонизованных абрикосовых косточек: температура активации– 850°C, скорость подачи воды–100 мл/ч, и времени процесса– 2 часа. Активацию вели на установке, во вращающемся сферическом реакторе (рис. 1). Полученный материал АК-850 исследован при помощи энергодисперсионного элементного микроанализа, рис. 2.

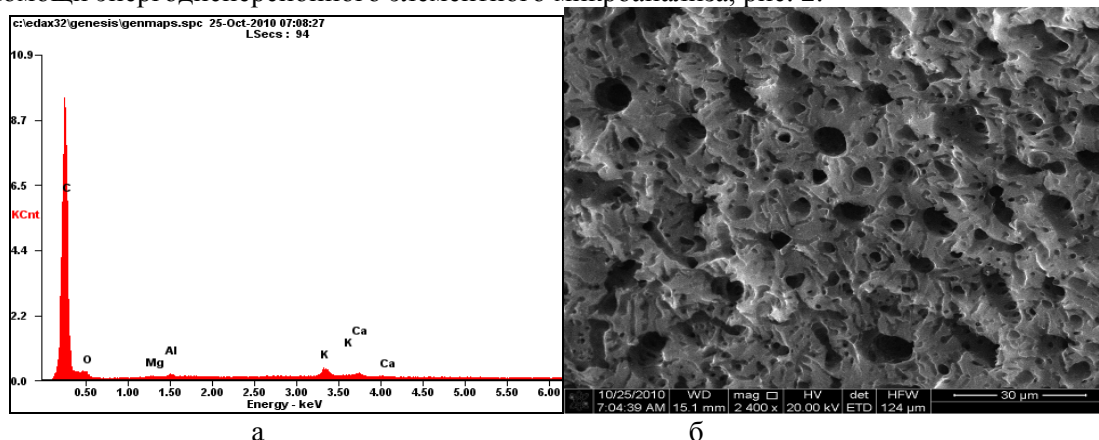


Рис. 2 - Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ образца АК-850 (а), и снимок образца АК- 850 методом СЭМ (б), увеличение- x2400

Для разблокировки пор образец АК-850 был подвергнут деминерализации путем кипячения в растворе 0,33 М HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной среды. При

этом, элементы зольного остатка, такие как Mg, Al, K и Ca растворяются и вымываются из получаемого сорбента.

По данным адсорбции азота, удельная поверхность ($S_{БЭГ}$) и общий объем пор ($V_{пор}$) для АК-850 составили 432 м²/г и 0,22 см³/г соответственно, а сорбционная емкость по метиленовому голубому составила 176,4 мг/г.

Методом сканирующей электронной микроскопии определена морфология АК-850: на рис.2(б) приведен соответствующий снимок, из которого видно, что образец имеет упорядоченную структуру. Общий вид материала имеет выпуклости, канальную структуру макропор, характерную для карбонизованных абрикосовых косточек. Таким образом, текстурные и сорбционные свойства АК-850 предполагают наличие элементов наноразмерной морфологии: микро-, мезо- и макропор.

2 *Применение сорбента АК-850 для элиминации токсикантов крови.* Для проведения экспериментов по определению сорбционной способности АК-850 по отношению к возможным токсикантам крови, была собрана установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 4.

Циркуляция через сорбент донорской крови с добавлением токсиканта, например этилового спирта, осуществлялась посредством работы перистальтического насоса вдоль магистралей, укрепленных на штативе. Пакет с донорской кровью, ёмкостью 450 мл, размещался поверх кровопроводящих магистралей.

Исходные и конечные концентрации спирта в крови определены путем газожидкостной хроматографии в Республиканском токсикологическом центре и составили 10,69; 21,2 и 30,4 г/л– до сорбции, и 6,22; 6,04 и 6,08 г/л– после сорбции, а расчетные значения степени сорбции составили 41,8; 72,3 и 80,4% соответственно. Аналогичный эксперимент был проведен с барбитуратом натрия – лекарственным препаратом часто вызывающим передозировку. При начальной и конечной концентрации 414,94 нг/мл и 157,47 нг/мл, степень извлечения составила 62,05%.

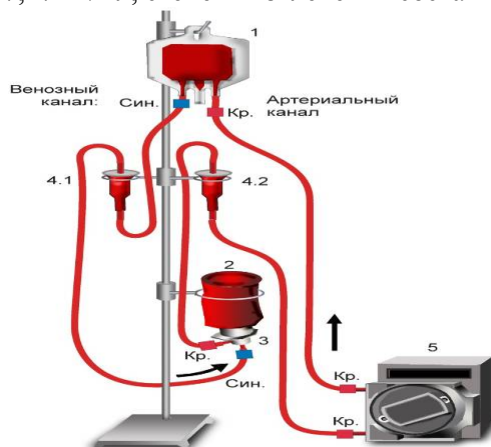


Рис. 4 - Гемодиализная установка для элиминации токсикантов из крови

Заключение

В данной работе получен углеродный адсорбент наноструктурной морфологии путем карбонизации абрикосовых косточек с последующей парогазовой активацией при 850°С и деминерализацией раствором соляной кислоты. Физико-химические свойства полученного материала исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа; определена максимальная адсорбционная способность по метиленовому голубому. Проведены модельные сорбционные испытания в отношении токсикантов крови. Полученные результаты показали перспективность использования сорбента АК-850 для очистки крови от токсикантов: максимальная степень сорбции достигала 80% для спирта и 62% для барбитурата.

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1976. - 512 с.

2. Стрелко В.В., Кортвин Ю.В., Картель Н.Т. Структурно-сорбционные свойства активированных углей КАУ медицинского назначения// Журн.прикл. хим. - 1984. - Т. 57, - № 6. - С.1225-1230.

3. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья// Под ред. З.А.Мансурова. Алматы: Казак университети. 2010. - С.207-274.

4. Mansurov Z.A., Zhylybaeva N.K., Ualieva P.S. and Mansurova R.M. Obtaining procedure and properties of the sorbents from plant raw material // Chemistry for Sustainable Development. -2002. –Vol. 10. - P. 321-328.

5. Mansurov Z.A. Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices // Gross R. et al (eds.). Nonoscale-Devices – Fundamentals.- Springer, 2006. - P. 355-368.

6. Мансурова Р.М. Углеродсодержащие композиции. Химия и химическая технология. Современные проблемы. - Алматы: XXI век, 2001. - С. 152-175.