

# 改性活性炭对溶菌酶吸附性能的影响

郭怡悦, 陈珊珊, 胡景宸, 梁晓恽\*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:**采用 KOH 热处理方法对沥青基球形活性炭进行改性, 并通过 BET、Zeta 电位和 XPS 对活性炭进行表征。利用溶菌酶模拟中分子尿毒症毒素  $\beta 2$ -微球蛋白, 测定改性前后活性炭对溶菌酶的 2 h 吸附率, 从而推测对  $\beta 2$ -微球蛋白的吸附能力。同时, 探究了改性条件对活性炭吸附性能的影响。结果表明, 2 h 内未改性的活性炭吸附率为 42.54%, 改性活性炭吸附率最高可达 76.54%, 提高了 83.19%。Zeta 电位和活性炭中 9~80 nm 范围内的孔容是影响活性炭对溶菌酶吸附性能的因素, 整个吸附过程主要由孔结构和静电作用控制。

**关键词:**球形活性炭; KOH 改性; 溶菌酶; 吸附

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0196-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.036

## Study on adsorption properties of modified activated carbon for lysozyme

GUO Yi-yue, CHEN Shan-shan, HU Jing-chen, LIANG Xiao-yi\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Pitch-based spherical activated carbon is modified by potassium hydroxide (KOH) heat treatment, and characterized by BET, Zeta potential and XPS. Taking lysozyme to simulate the middle molecular uremic toxin  $\beta 2$ -microglobulin, the 2 h adsorption efficiencies of activated carbon on lysozyme before and after modification are determined, so as to speculate its adsorption capacity to  $\beta 2$ -microglobulin. The effects of modification conditions on the adsorption performance of activated carbon are investigated. Results show that within 2h, the adsorption efficiency of the unmodified activated carbon is 42.54% while that of the modified activated carbon is up to 76.54%, an increase of 83.16%. Zeta potential and the pore volume of pores in the 9~80 nm pore size range in activated carbon are the factors affecting its adsorption performance, and the entire adsorption process is mainly controlled by pore structure and electrostatic interaction.

**Key words:** spherical activated carbon; modification by KOH; lysozyme; adsorption

活性炭广泛应用于工农业各领域, 其中沥青基球形活性炭还具有孔隙结构发达和生理相容性好等优点<sup>[1-2]</sup>。

肾脏在人体中至关重要, 肾衰竭患者体内的毒素会累积, 目前使用血液灌流清除中大分子毒素。吸附剂是血液灌流技术的核心材料, 如活性炭<sup>[3-5]</sup>。 $\beta 2$ -微球蛋白( $\beta 2M$ )是一种具有代表性的中分子毒素<sup>[6]</sup>。Vadim Davankov 等<sup>[7]</sup>研制了一种超交联苯乙烯聚合物, 可吸附 93%~98% 的  $\beta 2M$ 。Huang 等<sup>[8]</sup>制备了抗  $\beta 2M$  纳米体, 与  $\beta 2M$  的结合能力可达 7 mg( $\beta 2M$ )/mL。张文等<sup>[9]</sup>比较了树脂和活性炭对血浆中的中分子毒素 2 h 静态吸附性能, 结果表明活性炭对其清除率为 32%。 $\beta 2M$  浓度升高会引起透析相关性淀粉样变等并发症, 因此研究活性炭对  $\beta 2M$  的去除具有重要意义。但  $\beta 2M$  难以在体外获得并保存, 而溶菌酶(LZM)在分子尺寸和质量上

与其相近, 且化学性质稳定易保存, 因此可以用 LZM 模拟  $\beta 2M$ <sup>[10]</sup>。

活性炭的制备和改性有化学法和物理法<sup>[11]</sup>。氢氧化钾(KOH)活化法是一种化学活化法, 其会生成丰富的微孔, 改变活性炭表面含氧官能团含量<sup>[12]</sup>。但目前的研究对使用 KOH 改性沥青基球形活性炭用于吸附溶菌酶报道较少。

笔者采用 KOH 热处理法对沥青基球形活性炭进行改性。利用磷酸缓冲盐溶液(PBS, pH=7.4)模拟人体血液, 以 30 mg/L 的质量浓度模拟患者体内  $\beta 2M$  的质量浓度, 研究 KOH 改性活性炭对溶菌酶吸附性能提高的可行性。并依据血液灌流 2 h 的时效性, 考察不同改性条件对活性炭 2 h 吸附性能的影响, 达到活性炭的改性并提高其吸附能力的目的。由此推测其对  $\beta 2M$  的吸附能力, 考察其用于吸附中分子尿毒症毒素的可能性。

收稿日期: 2022-03-08; 修回日期: 2022-12-30

作者简介: 郭怡悦(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为活性炭在血液灌流中的应用, guojoyy@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, xlyiang@ecust.edu.cn。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料和仪器

球形活性炭、超纯水,实验室自制;溶菌酶(酶活力 $\geq 16\ 000\ \text{U}/\text{mg}$ ),上海笛柏生物科技有限公司生产;NaCl、KCl、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、KOH,均为分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产。

SPH-110X12 往复式恒温振荡水浴摇床,上海世平实验设备有限公司生产;T6 紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;Quadratorb SI 吸附仪,美国康塔公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 改性球形活性炭的制备

将改性前活性炭命名为 AC3,浸渍于 KOH 溶液中,KOH 溶液体积和 AC3 的质量比为 20 mL/1 g。浸渍结束后干燥,随后放入高温管式炭化炉中, $\text{N}_2$  下高温处理。取出后洗涤至中性并干燥。改性后的活性炭命名为 ACKX-Y-Z,X 表示浸渍浓度, mol/L;Y 表示热处理温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;Z 表示热处理时间, h。

#### 1.2.2 溶菌酶浓度-吸光度标准曲线的绘制

用 PBS 配制 10~100 mg/L 质量浓度梯度的 LZM 溶液,以 PBS 作参比液,测定各质量浓度溶液在 281 nm 下的紫外吸收强度(A),并绘制溶菌酶质量浓度(C)-吸光度(A)标准曲线:

$$C = 368.77A + 0.267 \quad (1)$$

#### 1.2.3 活性炭对溶菌酶溶液 2 h 吸附率的测定

在初始质量浓度为 30 mg/L、体积为 10 mL 的溶菌酶溶液中加入 0.1 g 球形活性炭,27 $^{\circ}\text{C}$  恒温振荡吸附 2 h,根据式(1)计算质量浓度。活性炭对溶菌酶的吸附率和吸附量计算式分别为:

$$\text{吸附率} = (\rho_0 - \rho_{2h}) / \rho_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{吸附量} = [(\rho_0 - \rho_{2h}) \times V] / M \quad (3)$$

式中: $\rho_0$  为溶菌酶溶液质量浓度, mg/L; $\rho_{2h}$  为溶菌酶溶液 2 h 时的质量浓度, mg/L;V 为溶液体积, L;M 为活性炭质量, g。

#### 1.2.4 样品表征

通过美国 QUANTA 公司生产的 NOVA-2000 型吸附仪测试样品孔结构,由测得的吸附等温线计算比表面积及孔结构。比表面积由 BET 法得出;微孔孔容和孔径分布由 DFT 法得出,中大孔孔容和孔径分布由 BJH 法得出。利用 Malvern Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪对材料表面 Zeta 电位进行测定;利用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对活性炭进行能谱

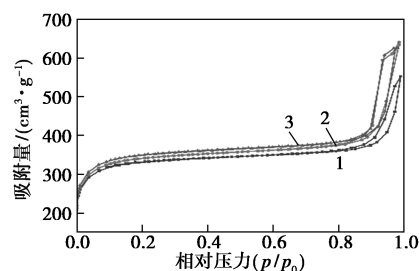
分析,以 Al K $\alpha$  射线为激发源( $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$ ),通能为 50 eV,压力为  $5 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 。

## 2 结果与讨论

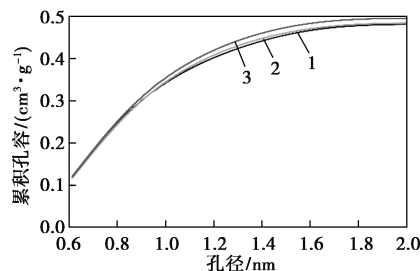
### 2.1 工艺条件对活性炭改性材料制备的影响

#### 2.1.1 热处理时间对改性材料的影响

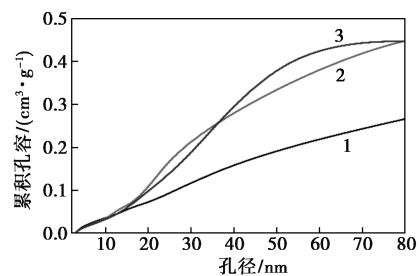
不同热处理时间活性炭样品的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线及孔径分布如图 1 所示。其孔结构参数及 Zeta 电位如表 1 所示。



(a) 氮气吸附-脱附等温线



(b) DFT 孔径分布图



(c) BJH 孔径分布图

1—AC3;2—ACK0.05-800-0.5;3—ACK0.05-800-2

图 1 不同热处理时间活性炭样品的  $\text{N}_2$  吸脱附等温线及孔径分布

表 1 不同热处理时间活性炭样品的孔结构参数及 Zeta 电位值

活性炭样品	比表面积/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中大孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Zeta 电 位/mV
AC3	1265.54	0.361	0.264	-39.0
ACK0.05-800-0.5	1305.72	0.367	0.445	-6.04
ACK0.05-800-2	1339.48	0.375	0.445	-26.3

由图 1(a)可知,几种样品等温曲线符合 IUPAC 定义的 I 型吸附曲线。在较高相对压力下代表毛

细凝聚现象的吸附回滞环,表明存在一定的大孔<sup>[13]</sup>。从图 1(b)、图 1(c)中可以看出,活性炭在 0.6~2 nm 的微孔孔径分布和 3~80 nm 的中大孔孔径分布。随着时间增加,微孔和中大孔均增加。由表 1 可知,随着时间的增加,活性炭的比表面积由 1 265.54 cm<sup>2</sup>/g 增加至 1 339.48 cm<sup>2</sup>/g。

Zeta 电位的符号和数值主要决定于吸附剂表面的电荷。由表 1 可知,热处理使活性炭表面某些带负电的含氧官能团分解和重排,导致其表面所带负电荷减少。当时间由 0.5 h 增加到 2 h 时,电位由 -6.04 mV 降为 -26.3 mV。

不同热处理时间活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成如表 2 所示,不同热处理时间活性炭样品的 O1s 能谱图如图 2 所示。

表 2 不同热处理时间活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成

活性炭样品	C 元素质量分数/%	O 元素质量分数/%	其他元素质量分数/%	含氧官能团质量分数/%			
				醛类 (C=O) (I)	(-O-) (II)	(H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> ) (III)	(IV)
AC3	86.58	12.68	0.74	26.68	31.10	39.34	2.88
ACK0.05-800-0.5	87.68	11.75	0.58	30.05	37.86	31.48	0.61
ACK0.05-800-2	87.55	11.83	0.62	5.30	67.99	21.02	5.70

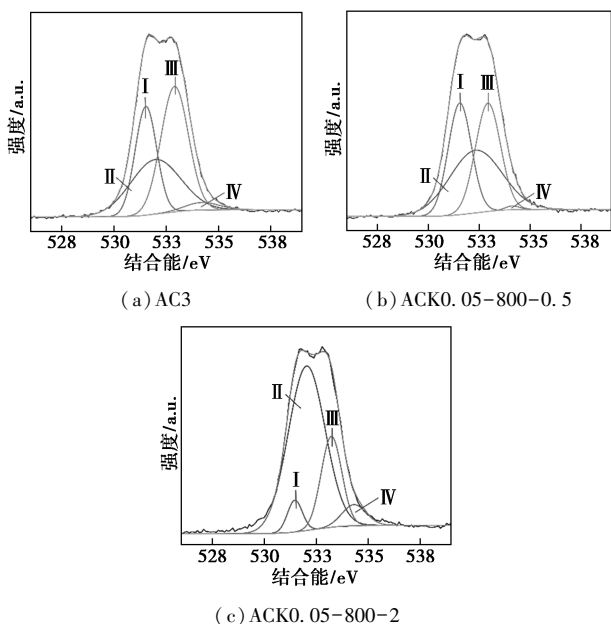


图 2 不同热处理时间活性炭样品的 O1s 能谱图

由表 2 可知,吸附剂表面大多为 C 元素,含少量 O 元素,改性前后活性炭的元素组成变化不明

显。从图 2 中可以看出,531.3~531.6 eV 对应醛类的氧峰 (I)<sup>[14]</sup>;531.9~532.3 eV 处是羟基、醚基的氧峰或酯基、酸酐中 C=O 的氧峰 (II);532.9~533.2 eV 处对应酯类和酸酐非羰基(醚型)的氧峰 (III);534.1~534.4 eV 处是吸附 H<sub>2</sub>O 或 O<sub>2</sub> 中的氧峰 (IV)<sup>[15]</sup>。由表 2 可知,羟基、醚基、酯基或酸酐等官能团的质量分数随着 KOH 热处理时间的增加由 31.1% 增至 67.99%;酯类和酸酐的非羰基(醚型)官能团的质量分数随着 KOH 热处理时间的增加由 39.34% 减至 21.02%。

2.1.2 热处理温度对改性材料的影响

不同热处理温度活性炭样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线及孔径分布如图 3 所示,不同热处理温度活性炭样品的孔结构参数及 Zeta 电位如表 3 所示。

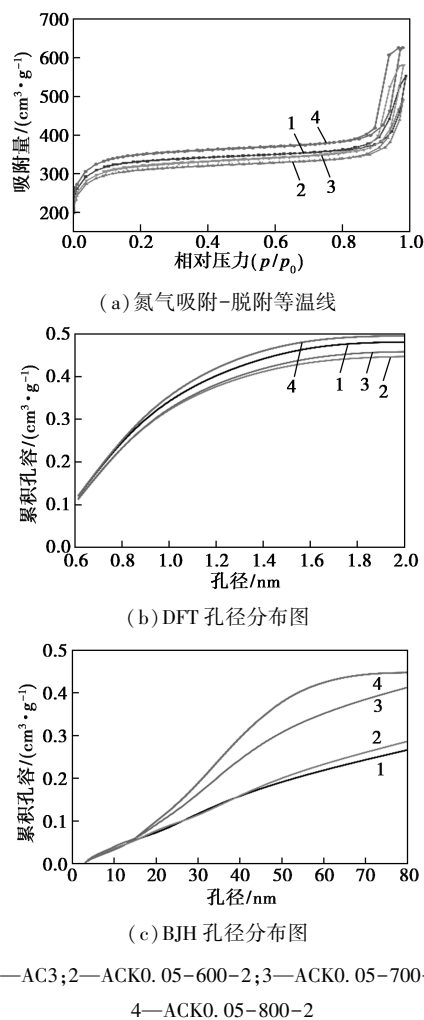


图 3 不同热处理温度活性炭样品的孔径分布

由图 3(a)可知,几种样品等温曲线符合 IUPAC 定义的 I 型吸附曲线。由图 2(b)、图 2(c)中可以看出,随着温度的增加,微孔和中大孔变化规律不同。由表 3 可知,经过 800℃ 热处理温度的活性炭

表3 不同热处理温度活性炭样品的孔结构参数及 Zeta 电位值

活性炭样品	比表面积/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中大孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Zeta 电 位/mV
AC3	1265.54	0.361	0.264	-39.0
ACK0.05-600-2	1187.02	0.333	0.283	-18.5
ACK0.05-700-2	1220.36	0.346	0.410	-23.8
ACK0.05-800-2	1339.48	0.375	0.445	-26.3

比表面积、微孔孔容和中大孔孔容最大。

由表3可知,经过改性后的活性炭的表面所带负电荷减少。当温度由600℃增加到800℃时,电位由-18.5 mV降为-26.3 mV。

不同热处理温度活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成如表4所示,不同热处理温度活性炭样品的O1s能谱图如图4所示。

表4 不同热处理温度活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成

活性炭 样品	C元素 质量 分数/ %	O元素 质量 分数/ %	其他元 素质量 分数/ %	含氧官能团质量分数/%			
				醌类 (I)	(C=O) (II)	(-O-) (III)	( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ) (IV)
AC3	86.58	12.68	0.74	26.68	31.10	39.34	2.88
ACK0.05- 600-2	86.69	13.18	0.13	32.31	21.25	43.67	2.78
ACK0.05- 700-2	88.09	11.31	0.59	27.61	35.07	37.23	0.09
ACK0.05- 800-2	87.55	11.83	0.62	5.30	67.99	21.02	5.70

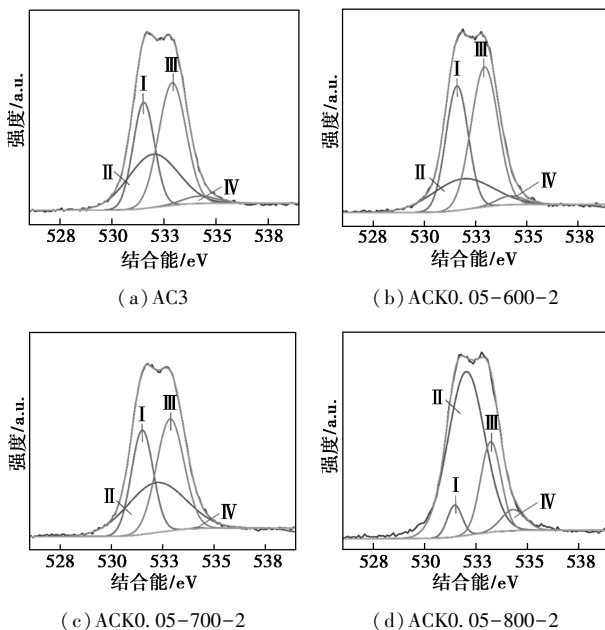


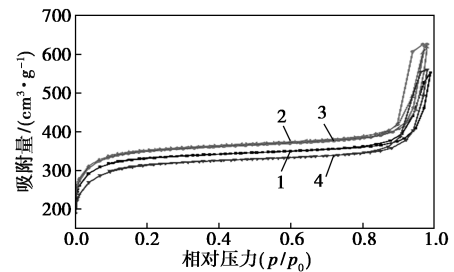
图4 不同热处理温度活性炭样品的O1s能谱图

由表4可知,改性前后吸附剂表面元素组成变化不大。从图4中可以看出,I至IV处所代表的官能团与2.1.1的所述相同。

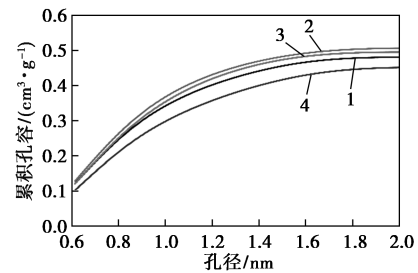
由表4可知,羟基、醚基、酯基或酸酐等官能团的质量分数随着KOH热处理温度的增加逐渐增加,酯类和酸酐的非羰基(醚型)官能团的质量分数随着温度的增加逐渐减少。说明温度是影响表面官能团种类变化的一个因素。

2.1.3 KOH 浸渍浓度对改性材料的影响

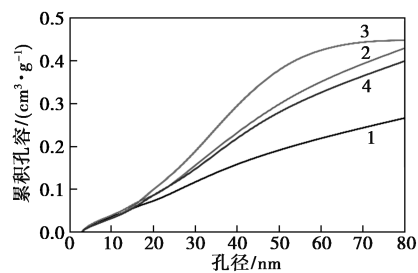
不同KOH浸渍浓度活性炭样品的N<sub>2</sub>吸脱附等温线及孔径分布如图5所示,其孔结构参数及Zeta电位值如表5所示。



(a) 氮气吸附-脱附等温线



(b) DFT 孔径分布图



(c) BJH 孔径分布图

1—AC3;2—ACK0.01-800-2;3—ACK0.05-800-2;

4—ACK2-800-2

图5 不同KOH浸渍质量浓度活性炭样品的N<sub>2</sub>吸脱附等温线及孔径分布

由图5(a)可知,几种样品的等温曲线符合IUPAC定义的I型吸附曲线。由图5(b)中可以看出,用低浓度改性的活性炭微孔增加,但当浓度提高至2 mol/L时其微孔孔容减小。由图5(c)中可以看出,改性后的活性炭中大孔孔容均增加。由表5

表 5 不同 KOH 浸渍浓度活性炭样品的孔结构参数及 Zeta 电位值

活性炭样品	比表面积/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中大孔孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Zeta 电 位/mV
AC3	1265.54	0.361	0.264	-39.0
ACK0.01-800-2	1354.20	0.379	0.426	-17.9
ACK0.05-800-2	1339.48	0.375	0.445	-26.3
ACK2-800-2	1182.88	0.350	0.397	-44.0

可知,经过浓度为 2 mol/L 的 KOH 改性后的活性炭比表面积最小,但中大孔孔容增加。

因此,KOH 浓度是影响活性炭 Zeta 电位变化的因素,且提高 KOH 浸渍浓度有利于表面负电荷的产生。

不同 KOH 浸渍浓度活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成如表 6 所示,其 O1s 能谱图如图 6 所示。

表 6 不同 KOH 浸渍浓度活性炭样品的表面元素组成及含氧官能团组成

活性炭 样品	C 元素 质量 分数/ %	O 元素 质量 分数/ %	其他元 素质量 分数/ %	含氧官能团质量分数/%			
				醌类 (C=O) (I)	(-O-) (II)	(III)	(H <sub>2</sub> O/ O <sub>2</sub> ) (IV)
AC3	86.58	12.68	0.74	26.68	31.10	39.34	2.88
ACK0.01- 800-2	87.98	11.43	0.59	10.55	51.86	28.26	9.32
ACK0.05- 800-2	87.55	11.83	0.62	5.30	67.99	21.02	5.70
ACK2- 800-2	87.33	11.91	0.76	4.14	88.91	5.70	1.25

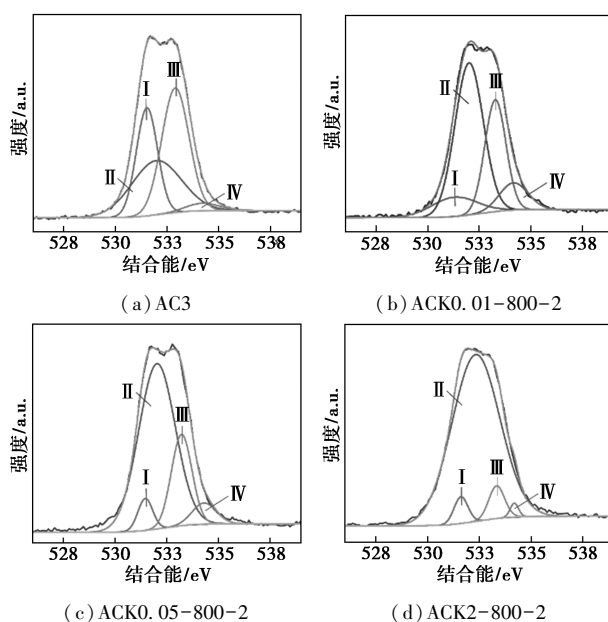


图 6 不同 KOH 浸渍浓度活性炭样品的 O1s 能谱图

由表 6 可知,改性前后吸附剂表面 C 和 O 元素组成变化不大。从图 6 中可以看出, I 至 IV 处所代表的官能团与 2.1.1 的所述相同。

由表 6 可知,羟基、醚基、酯基或酸酐等官能团(II)的质量分数随着 KOH 浸渍浓度的增加由 31.10% 增至 88.91%,酯类和酸酐的非羰基(醚型)官能团(III)的质量分数随浓度的增加由 39.34% 减至 5.70%。说明浸渍浓度是影响表面官能团种类变化的一个因素。

## 2.2 不同工艺条件对活性炭吸附溶菌酶性能的影响

### 2.2.1 热处理时间对溶菌酶 2 h 吸附率的影响

在吸附过程中,孔径大小与蛋白质的大小相似时会出现扩散限制,孔径约为蛋白质最大尺寸的 2 倍时消失。溶菌酶的分子尺寸为 4.5 nm×3.0 nm×3.0 nm<sup>[16]</sup>,因此适宜 LZM 吸附的孔径应大于 9 nm。不同区间孔径的孔容和吸附率如表 7 所示。

表 7 不同热处理时间活性炭样品的分段孔结构参数及对溶菌酶 2 h 的吸附率和吸附量

活性炭样品	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )			吸附 率/%	吸附量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	0.6~2 nm	3~9 nm	9~80 nm		
AC3	0.361	0.030	0.234	42.54	1.285
ACK0.05-800-0.5	0.367	0.028	0.417	47.39	1.443
ACK0.05-800-2	0.375	0.026	0.419	58.69	1.803

从表 7 可知,0.6~2 nm 孔径内,孔容随着时间的延长而增加,这是因为随着时间的增加使 KOH 深度刻蚀形成新微孔<sup>[17]</sup>;9~80 nm 的孔容增加了 79.06%。说明 KOH 的扩孔作用能随着时间的延长有效增加 0.6~2 nm 和 9~80 nm 的孔。

由表 7 可知,改性活性炭吸附率由 42.54% 增加到 58.69%,与 9~80 nm 处孔容呈正相关。当时间为 0.5 h 和 2 h 时,两者中大孔(9~80 nm)孔容差别不大,但吸附率相差较大。活性炭与蛋白质的相互作用包括疏水、范德华、氢键和静电作用<sup>[18]</sup>。溶菌酶在 pH 为 7.4 的溶液中带正电。活性炭与 LZM 的正负电荷可以促进静电作用<sup>[16]</sup>。根据表 1 的 Zeta 电位结果可知,两者对应的 Zeta 电位分别为 -6.04 mV 和 -26.3 mV,前者负电荷较少,静电作用较弱,因此吸附率较低。

### 2.2.2 热处理温度对溶菌酶 2 h 吸附率的影响

不同热处理温度活性炭样品的分段孔结构参数及对溶菌酶 2 h 的吸附率和吸附量如表 8 所示。

表8 不同热处理温度活性炭样品的分段孔结构参数及对溶菌酶2 h的吸附率和吸附量

活性炭样品	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )			吸附率/%	吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	0.6~2 nm	3~9 nm	9~80 nm		
AC3	0.361	0.030	0.234	42.54	1.285
ACK0.05-600-2	0.333	0.029	0.254	44.42	1.372
ACK0.05-700-2	0.346	0.032	0.378	52.78	1.594
ACK0.05-800-2	0.375	0.026	0.419	58.69	1.803

从表8中可以看出,孔径为0.6~2 nm时,随着温度的增加,孔容先减小后增大。600℃时,KOH与活性炭中链烃、环烃发生反应导致微孔部分塌陷,孔容降低;700℃时,升温过程中释放气体,生成 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 引发纵向生孔,微孔孔容增加;800℃时,KOH以金属钾蒸气析出,嵌入炭的微晶层片,将其撑开形成更多微孔,因此其微孔孔容最大<sup>[1,19]</sup>。对于9~80 nm的孔而言,随着温度升高,晶格上的碳继续反应被消耗,将原微孔扩大为中大孔,中大孔容增加。

随着温度增加,活性炭吸附量逐渐增加,最高增加40.31%,且中大孔(9~80 nm)孔容与活性炭对溶菌酶2 h吸附率呈正相关。

### 2.2.3 KOH浸渍浓度对溶菌酶2 h吸附率的影响

不同浸渍浓度活性炭样品的分段孔结构参数及对溶菌酶2 h的吸附率和吸附量如表9所示。

表9 不同浸渍浓度活性炭样品的分段孔结构参数及对溶菌酶2 h的吸附率和吸附量

活性炭样品	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )			吸附率/%	吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
	0.6~2 nm	3~9 nm	9~80 nm		
AC3	0.361	0.030	0.234	42.54	1.285
ACK0.01-800-2	0.379	0.032	0.394	54.58	1.642
ACK0.05-800-2	0.375	0.026	0.419	58.69	1.803
ACK2-800-2	0.350	0.026	0.371	76.54	2.354

由表9可知,浸渍浓度为0.01 mol/L和0.05 mol/L时,0.6~2 nm间的孔容增大,这是因为少量的KOH通过插层作用进入到炭层间反应,生成大量的微孔。KOH浓度增至2 mol/L,过量的KOH与活性炭的反应剧烈导致孔道塌陷、孔容减小<sup>[20]</sup>。KOH进入孔隙与孔表面反应,使微孔进一步转化为中大孔,因此9~80 nm的孔容增加。

改性活性炭吸附率由42.54%增加到76.54%。其中经过2 mol/L KOH改性后活性炭的中大孔(9~

80 nm)孔容并非4种活性炭中最大,但其吸附率最高,吸附量提高了83.19%。根据表5结果可知,2 mol/L KOH改性后Zeta电位为-44 mV,产生的静电作用大幅增加,从而引起吸附率的增加。

### 2.2.4 活性炭对溶菌酶2 h吸附率的影响因素

为了进一步探究吸附率和孔结构以及Zeta电位的关系,将7种活性炭的9~80 nm处孔容与其吸附率作图,结果如图7所示。

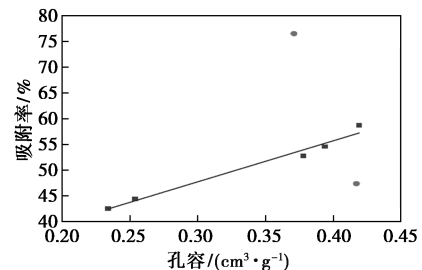


图7 孔容与LZM吸附率的关系

由图7可知,7种样品中,除上述分析提到的ACK0.05-800-0.5和ACK2-800-2,其余活性炭的吸附率与孔容线性相关,且相关性 $R^2$ 可达0.97,说明9~80 nm的中大孔孔容是影响其吸附性能的重要因素。由表1和表5中的Zeta电位数据可知,ACK0.05-800-0.5和ACK2-800-2的Zeta电位分别为-6.04 mV和-44 mV,对应7种活性炭中的最高和最低电位。此时静电作用对吸附产生较大影响,从而导致其吸附率与孔容的线性关系变差。

## 3 结论

以沥青基球形活性炭为原料,采用KOH热处理改性方法制备活性炭吸附剂,探究KOH浸渍浓度、热处理时间和温度对活性炭吸附溶菌酶性能的影响。实验结果表明,在一定范围内,增加时间、温度以及浸渍浓度,均有利于提高吸附性能。浸渍浓度为2 mol/L、温度为800℃、时间为2 h的改性活性炭对LZM的吸附效果最佳,吸附率可达76.54%,吸附性能提高了83.19%。

BET分析结果表明,KOH热处理改性对活性炭孔的分布和大小产生了影响。XPS和Zeta电位分析结果表明,改性活性炭的表面官能团发生了分解或重排,导致含氧官能团种类和含量以及活性炭表面的负电荷量发生改变。其中孔径为9~80 nm的孔容和Zeta电位是影响活性炭吸附性能的主要因素。

球形活性炭在2 h内能有效地吸附LZM,可推

测其在 2 h 内能有效地吸附  $\beta 2M$ 。用 KOH 热处理改性显著地提高了吸附材料的吸附性能。并且模拟实际血液灌流的条件,以较低的初始浓度得到了良好的吸附量,为球形活性炭应用于医学领域吸附中分子尿毒症毒素提供了理论依据。

### 参考文献

- [1] 冯仲军. 沥青基球形活性炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 广州化工, 2021, 49(20): 45-49.
- [2] 莫宝庆, 沈连仲, 田昊, 等. 沥青基球形活性炭的制备与研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2019, 42(4): 282-286.
- [3] Yamamoto S, Kazama J J, Narita I, *et al.* Recent progress in understanding dialysis-related amyloidosis[J]. *Bone*, 2009, 45(1): S39-S42.
- [4] Liu Y, Peng X, Hu Z, *et al.* Fabrication of a novel nitrogen-containing porous carbon adsorbent for protein-bound uremic toxins removal[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2021, 121: 1-13.
- [5] Barnes J, Cowgill L D, Diaz Auñón J. Activated carbon hemoperfusion and plasma adsorption[J]. *Advances in Small Animal Care*, 2021, 2: 131-142.
- [6] Yamamoto S, Kazama J J, Wakamatsu T, *et al.* Removal of uremic toxins by renal replacement therapies: A review of current progress and future perspectives[J]. *Renal Replacement Therapy*, 2016, 2: 2-8.
- [7] Davankov V, Pavlova L, Tsyurupa M, *et al.* Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure[J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2000, 739: 73-80.
- [8] Huang C, Ren J, Ji F, *et al.* Nanobody-based high-performance immunosorbent for selective beta 2-microglobulin purification from blood[J]. *Acta Biomater*, 2020, 107: 232-241.
- [9] 张文, 王占仁, 黄菊, 等. 活性炭与树脂对尿毒症患者中分子物质、甲状原腺激素毒素的体外吸附研究[J]. *中国血液净化*, 2013, 12(1): 42-44.
- [10] 冯秀文, 梁晓怿, 顾钧, 等. 球形活性炭对溶菌酶的吸附研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 60-63.
- [11] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(5): 66-72.
- [12] 吴有龙, 徐嘉龙, 马中青, 等. KOH 活化法制备气化稻壳活性炭及其吸附性能[J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(1): 31-38.
- [13] 尹纪伟, 杜洁, 王旭明, 等. 酚醛树脂基球形活性炭的制备及其吸附性能[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(3): 276-282.
- [14] Wu J, Wang J, Guan T, *et al.* Adsorption and decolorization of hydrogenated coal tar on resin-based activated carbon spheres[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 843-850.
- [15] Yang C, Florent M, De Falco G, *et al.* ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H<sub>2</sub>S from air at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 1-11.
- [16] Bhattacharyya M S, Hiwale P, Piras M, *et al.* Lysozyme adsorption and release from ordered mesoporous materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47): 19928-19934.
- [17] 杨鑫, 童仕唐, 陈东东, 等. 中孔分布活性炭的制备与表征[J]. *炭素*, 2012, 1(3): 29-34.
- [18] Li B, Hao C, Liu H, *et al.* Interaction of graphene oxide with lysozyme: Insights from conformational structure and surface charge investigations[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2022, 264: 1-13.
- [19] 邢宝林, 张传祥, 谌伦建, 等. 配煤对煤基活性炭孔径分布影响的研究[J]. *煤炭转化*, 2011, 34(1): 43-46.
- [20] 谢应波, 张维燕, 张睿, 等. KOH 与 NaOH 活化法所制活性炭孔结构及电化学性能的比较[J]. *炭素技术*, 2008, 27(2): 9-14. ■
- (上接第 195 页)
- [5] Yang Jing, Shen Jian, Shi Wei Wei. Adsorption desulfurization and adsorption kinetics of Cu- $\beta$ /SBA-15[J]. *Fine Chemicals*, 2017, 34(10): 1153-1160.
- [6] Zhang Y, Yang Y, Lin F, *et al.* Improvement of adsorptive desulfurization performance of Ni/ZnO adsorbent by doping with Mn additive[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(1): 140-145.
- [7] Cao Yongzheng, Luo Guohua, Zhang Lanxi, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on raney Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorption for deep desulfurization of benzene stream[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2020, 22(2): 71-78.
- [8] 徐国菲, 董森, 曹永正, 等. 负载骨架镍吸附剂用于苯深度吸附脱硫的研究[J]. *工业催化*, 2021, 29(9): 47-52.
- [9] Meng X, Huang H, Shi L. Reactive mechanism and regeneration performance of NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18): 6092-6100.
- [10] Ruthálvarez, Adriana Tóffolo, Víctor Pérez, *et al.* Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulfurization of thiophene[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137(3-4): 150-155.
- [11] Chen Jiuling, Ma Qing, Thomas E, *et al.* Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 362(1-2): 1-7.
- [12] Tang H, Li Q, Song Z, *et al.* Enhancement of desulfurization performance of nickel-based adsorbents by hydrogen reduction pretreatment[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(12): 1079-1083. ■