

综述与专论

非均相臭氧催化氧化技术处理有机废水研究进展

朱明新*,苑斯文,刘家扬,潘顺龙,周华*

(南京工业大学 环境科学与工程学院,江苏 南京 211816)

摘要:有机废水是以有机污染物为主的废水,极易造成水质富营养化,对环境危害大。处理有机废水的方法主要有吸附法、混凝法、芬顿氧化法、膜生物反应法和臭氧氧化法。臭氧催化氧化法主要通过向臭氧氧化体系中加入催化剂,可促进臭氧在水中的自分解,增加水中产生的羟基自由基浓度,从而提高臭氧氧化降解有机物的能力和效率。该方法由于条件可控,成本低廉,处置效率高等优点在有机废水处置领域具有广阔的应用前景。基于此,系统阐述了多种处理有机废水的技术方法以及臭氧催化氧化技术的研究概况,并且着重介绍了非均相臭氧催化氧化催化剂的研究进展。该研究为有机废水的高效处置提供一定的研究基础。

关键词:有机废水;非均相臭氧催化氧化;催化剂;难降解;羟基自由基

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)03-0001-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0630

Research Progress on Treatment of Organic Wastewater Using Heterogeneous Ozone Catalytic Oxidation Technology

ZHU Ming-xin*, YUAN Si-wen, LIU Jia-yang, PAN Shun-long, ZHOU Hua* (School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Organic wastewater is one kind of organic pollutant-dominated wastewater, which is a major contributor to water quality eutrophication and can cause significant harm to the environment. The main methods of treating organic wastewater include adsorption, coagulation, Fenton oxidation, membrane biological reaction, and ozone oxidation. The ozone catalytic oxidation method is mainly conducted by adding a catalyst to the ozonation system, which can promote the self-decomposition of ozone and increase the concentration of hydroxyl radical produced in water, therefore the ability and efficiency of ozonation to degrade organic matter can be enhanced. This strategy has broad application prospects in the field of organic wastewater treatment due to the advantages of controllable conditions, low costs, and high disposal efficiency. This work focused on the research of heterogeneous ozone-catalyzed oxidation catalysts that were applicable for the treatment of organic wastewater technology and ozone-catalyzed oxidation technology. It provides a certain research basis for the efficient disposal of organic wastewater.

Key words: organic wastewater; heterogeneous catalytic ozonation; catalyst; refractory; hydroxyl radicals

作为世界上最大的工业品生产国,我国全年工业废水排放量达到了 186.4 亿 t^[1],其中包含大量的有机物。因为生物降解作用,高浓度的有机物会造成水中生物死亡,严重恶化水质,影响水体附近人民的正常生活。目前,使用常规的污水处理方法难以做到达标排放,未达标排放的有机废水会严重危害水生态环境与人类健康^[2,3]。因此,发展高效的有机废水处置技术已经迫在眉睫。目前有机废水的主要处理工艺有吸附法、臭氧氧化法、膜生物反应法、芬顿氧化法、混凝法,主要以先预处理有机废水,然后经过生物处理技术进行脱氮,最后进行深度处理达标排放作为常见处理方法。

1 有机废水处理技术现状**1.1 吸附法**

吸附法是指先通过多孔性固体吸附剂来吸附

收稿日期:2023-09-28;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52000102);江苏省自然科学基金资助项目(BK20190689)。

作者简介:朱明新(1976-),男,江苏南通人,博士,副教授,主要研究方向为工业三废高效预处理、工业三废深度处理与回用、工业生产过程清洁生产改造。

通讯作者:朱明新, E-mail: zmx@njtech.edu.cn;周华, E-mail: zhouhua@njtech.edu.cn。

引用本文:朱明新,苑斯文,刘家扬,等.非均相臭氧催化氧化技术处理有机废水研究进展[J].化学试剂,2024,46(3):1-7。

水样中的一种或若干种污染物组分,再通过溶剂萃取、吹气或加热等途径解吸吸附的相关组分,由此实现分离与富集的目的。吸附法的优点是处理效果好,但是使用过的吸附剂存在处置困难的问题。此外,吸附法仅是将污染物从废水中吸附去除,并不是将污染物分解掉,并且吸附剂处理不当还会造成二次污染^[4]。付江涛等^[5]将 DEC 树脂吸附法应用在处理焦化废水上,结果显示:在过滤流速 6 BV/h 条件下处理已经生化后的焦化废水尾水,出水化学需氧量(COD)去除率大于 70%,达到了良好的去除效果。

1.2 混凝法

混凝法是通过将混凝剂投加于废水内,使得水体胶体粒子之间互斥力减小,粒子之间发生相互撞击与附聚搭接,形成较大的絮体或颗粒,从而实现污染物与水体的有效分离。混凝法具有处理水量大、成本低等优点^[5],但是使用混凝法也存在操作困难、能耗大等问题^[6]。袁霄等^[7]在 pH 为 7~8 时,投加 2 000 mg/L 的强化铁盐混凝剂,并快速搅拌 20 min,对焦化废水的 COD 去除率达 76%,并符合排放标准。

1.3 芬顿氧化法

芬顿氧化法主要是以亚铁离子(Fe^{2+})为催化剂,通过过氧化氢(H_2O_2)进行化学氧化,从而实现废水的高效处理,该方法能够高效降解有机物和氰化物^[8]。但是,在实际使用过程中,芬顿氧化法会形成大量污泥,增加了处理污水的成本,而且在回用过程中还存在 TDS 和 Cl^- 浓度过高的缺点^[9]。尹胜奎等^[10]使用了芬顿氧化技术,处理后焦化废水的出水 COD 小于 15 mg/L。

1.4 膜生物反应法

膜生物反应法,是指一门由生物活性污泥法和膜分离技术相结合的新型生物处理技术。膜生物反应法具有操作简便、成本低,且出水质量较好的优点,但该方法存在投资大、膜易污染、单独作为深度处理单元时效果较差的缺点。苏传辉等^[11]用 MBR 膜工艺对已生化处理过的焦化废水进行深度处理,结果显示,焦化废水经过 MBR 膜工艺处理之后,不会影响后续反渗透工艺运行的安全性和稳定性,而且氨氮、COD 的去除率均可以达到 30%。

1.5 臭氧氧化法

臭氧氧化法是指利用臭氧作氧化剂的废水处理技术。臭氧氧化法处理有机废水的优点是没有

二次污染^[12]。郑俊等^[13]采用了臭氧氧化法处理焦化废水,实验结果表明,经臭氧氧化后大部分有机物都能够被完全消除,从而增强了焦化废水的可生化性能。但是,单纯地使用臭氧处理有机废水时,存在臭氧氧化率低的问题^[14]。

与传统的臭氧氧化技术相比,臭氧催化氧化技术具有更高的臭氧利用率和反应速率。在催化剂的作用下,臭氧的氧化能力得到大幅度的提升,分解水中有机物的速率大大加快,提升了有机物的分解率和矿化率。臭氧催化氧化技术具有适用范围广、氧化能力强、无二次污染等优点,并且对有机废水有良好的处理效果,因而在有机废水处置领域具有广阔的应用前景。

2 臭氧催化氧化法处理有机废水

臭氧催化氧化工艺的原理就是以添加催化剂的方式来提升臭氧的转化率。臭氧催化氧化法的好处是反应速度快、过程简便、无二次污染,具有广阔的应用前景。

刘璞等^[15]对焦化废水进行处理时采用了两种方式,即不同催化剂-臭氧协同和单独臭氧,结果表明使用负载金属的催化剂可以显著提升臭氧氧化效果。采用臭氧催化氧化法的 COD 消除率高达 50.36%,更便于废水的再深度处理。韩涛等^[16]研究了臭氧催化氧化法对焦化废水中污染物的去除效果。结果表明,COD 的去除率可达 49.1%,达到了排放标准。

臭氧和有机物反应的机理主要涉及以下两种:1)臭氧直接氧化产生活性氧(ROS);2)臭氧间接氧化产生活性氧^[17]。

2.1 臭氧直接氧化

臭氧直接氧化的优点是氧化性强,缺点是反应速率不高。臭氧和有机物之间的直接反应机理,以亲核反应、亲电取代反应、环加成反应、氧化还原反应为主。

1)亲核反应:臭氧分子中的氧,有正电和负电之分,有机物的分解速度会在作为亲核位点的负电氧的作用下有所增加。

2)亲电取代反应:臭氧作为亲电试剂攻击有机污染物电子云高密度区,使得分子中一部分被取代。

3)环加成反应:周洁等^[18]对烯烃与臭氧的环加成反应的可能机理进行了分析,将之划分为 3 个阶段:(1)五元环阶段,由臭氧和双键结构生

成;(2)两性离子生成阶段;(3)通过不同反应途径生成酸、醛、酮等产物。

4)氧化还原反应:臭氧是一类强氧化剂,利用电子转移和污染物直接进行氧化还原反应^[19]。

2.2 臭氧间接氧化

水溶液中的溶解性臭氧会分解为单线态氧、 O_2^- 或 $\cdot OH$ 。 $\cdot OH$ 拥有比臭氧更高的氧化电势^[20],能够更快地和有机物进行反应。臭氧产生自由基的公认途径是链引发、链增长、链终止。

1)链引发:臭氧分解的 $\cdot OH$ 、ROS 进行链引发反应^[21]。

2)链增长:在臭氧不充足的情况下会生成 H_2O_2 。在臭氧充足情况下通过进一步反应生成 $\cdot OH$ ^[17]。

3)链终止:在氧化有机物方面, $\cdot OH$ 具有非选择性,可与大多数有机物进行反应。

在中性和酸性条件下,臭氧不容易被分解,在碱性条件下则容易被分解,由此可见,pH 与 $\cdot OH$ 的形成密切相关;链反应会由于体系中臭氧和自由基过多而终止^[22]。除此之外,溶液中存在的无机阴离子(如 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$)属于自由基的猝灭剂,会快速与 $\cdot OH$ 等自由基反应,造成自由基猝灭^[23]。根据反应体系的不同,臭氧催化氧化法可以分为均相臭氧催化氧化和非均相臭氧催化氧化。

1)均相臭氧催化氧化

均相臭氧催化氧化技术提升反应效率的原理是在水中加入金属离子作为催化剂,此法的优势是反应速度快、活性高,溶液中的催化剂以离子形式存在,离子间扩散不会受到影响,但是,均相催化氧化很容易造成二次污染,因此在实际工程应用中很少采用均相臭氧催化氧化法^[24,25]。

2)非均相臭氧催化氧化

非均相臭氧催化氧化法是通过固态催化剂提高反应速率的方法。常用催化剂主要有贵金属催化剂、碱土金属催化剂、过渡金属催化剂和非金属催化剂。非均相臭氧催化氧化法有两种常见反应原理^[26]:(1)通过固体催化剂使水溶液内臭氧传质过程发生变化,同时催化剂本身也具有一定的吸附性;(2)臭氧、水和有机化合物之间的催化反应因为催化剂的存在而拥有了更多的活性位点,能够快速分解臭氧,产生活性自由基,上述富有氧化能力的自由基能够在液相中对产生的有机物进行间接氧化降解。Hassani 等^[27]发现催化表层具

有吸附臭氧分子的作用,臭氧和催化表层的羟基产生弱键,该作用推动了臭氧的分解。催化剂的臭氧和有机物的反应存在下列 3 个情况^[17]:①有机物被吸附在催化剂表层,被臭氧或者其他活性成分分解;②臭氧与有机物附着于催化剂表面,在催化剂表面相互作用产生配合物,通过氧化反应生成中间产物,脱附于溶液内,被臭氧或活性氧氧化;③催化剂先对臭氧进行吸附,通过分解产生活性氧,在水溶液中或催化剂表面对有机物进行分解。

与传统均相臭氧氧化工艺相比,非均相臭氧催化氧化工艺具有利用效率高、成本低的优势,因而受到业界的广泛关注^[9]。非均相催化氧化反应机理比较复杂,进一步分析和归纳臭氧催化氧化降解污染物的反应过程,揭示其催化原理是未来研究的重点^[28]。

3 非均相臭氧催化氧化催化剂的研究

3.1 负载贵金属催化剂

贵金属催化剂的优点是催化性能好、稳定性好、寿命长,但因成本高昂、回收率低、二次污染等缺点其应用受到一定限制。Puagazhenthiran 等^[29]研究了 $Au-Bi_2O_3$ 催化剂催化臭氧降解酸性橙-10,研究表明其具有优异的催化剂降解性能,在 30 min 内对酸性橙-10 的去除率可以达到 47%。Liu 等^[30]使用浸渍法制备铂金属催化剂,通过臭氧催化氧化技术来降解草酸,30 min 内对草酸的去除率基本达到了 100%。

3.2 非贵金属氧化物催化剂

非贵金属催化剂大多采用过渡金属氧化物作为催化剂,成本较低。同时,制备过程简单、易于操作,能够减少工业生产中催化剂的废弃物和毒性物质的产生,对环境具有更好的保护作用。过渡金属氧化物在工业催化剂制备领域获得广泛应用,过渡金属氧化物中金属阳离子的 d 电子层容易得失电子,氧化还原性能较强^[31]。

3.2.1 铁基催化剂

铁基催化生产门槛低且来源广,在臭氧进行氧化反应的过程中,铁元素还具有提供酸性位点的作用,具备较高催化活性,还能够增大催化剂的比表面积,使催化剂的催化性能获得有效改善。

目前常用的铁基催化剂主要有羟基亚铁($FeOOH$)、磁性氧化铁(Fe_3O_4)、氧化铁、零价铁,其具有无毒、活性高、合成难度低、成本可控等优

点,因此被广泛应用于臭氧催化氧化催化剂^[32]。与此同时,还可以通过载体负载的途径增大催化剂的比表面积,同时提升结构的稳定性^[33]。

Zhu 等^[34]通过纳米铸造法制备了 Fe_3O_4 催化剂,并通过臭氧催化氧化法来降解阿特拉津。研究发现,这种催化剂显示出了非常优异的催化剂性能,在 10 min 时对阿特拉津的去除率可以达到 80%。Sun 等^[35]采用掺杂焙烧法制备 Fe-Mn@Bt 臭氧催化剂,并将其用于煤化工废水生化尾水深度处理,研究发现, Fe-Mn@Bt 多孔催化剂的加入使臭氧的实际利用率从 0.14 kg COD/kg O_3 (臭氧单独氧化系统)提高至 0.22 kg COD/kg O_3 。在最佳水平下,总酚和 TOC 的去除率分别达到了 58.7% 和 53.5%。Li 等^[36]以改性后的铁屑作为催化剂,反应 15 min 后污水中的有机物被大量降解,TOC 的去除率可以达到 78%。

3.2.2 铈基催化剂

铈基催化剂是利用氧化铈存在丰富氧空位的特点,将氧化铈负载到多孔载体上,使催化剂的结构发生变化,比表面积增加,从而提高对有机物的催化降解能力。

Chen 等^[37]发现在臭氧催化氧化降解磺胺甲噁唑(SMZ)时,将 CeO_2 作为催化剂具有良好的效果。在 pH 6.3,臭氧浓度为 4 mg/L 的条件下,对磺胺甲噁唑的降解率可以达到 71.4%。Afzal 等^[38]还分析了 CeO_2 纳米晶臭氧催化氧化降解硝基苯酚的能力与各煅烧温度之间的联系,研究结果表明,要获得催化效果最理想的氧化铈纳米棒催化剂,就必须确保制备温度达到 300 $^{\circ}\text{C}$,其能够去除 86% 的 TOC。Wang 等^[39]完成了对氧化碳纳米管表面高分散氧化铈催化剂的制备,并且在臭氧催化氧化过程下表现出了良好的去除效果。刘晓静等^[40]以活性氧化铝小球为载体,以铈和锰作为活性组分,通过浸渍焙烧法生产出了 $\text{Ce-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在臭氧中催化氧化条件下废水 COD 的去除率可以达到 71.4%。

3.2.3 锰基催化剂

土壤中富含锰的氧化物,其特点是氧化还原性可调、晶体结构多变且制备难度低,因此被广泛应用于臭氧催化氧化降解废水中^[41]。

Tan 等^[42]采用自模型法制备了一种以 MnO_2 为活性组分的催化剂,并用臭氧催化氧化法降解双酚,在 30 min 内对双酚的分解效率超过了 90%。Chen 等^[43]通过在 SBA-15 上负载氧化锰

来制备出了一种新型催化剂,在通臭氧的条件下对有机物的去除率超过了 54%。

3.2.4 铜基催化剂

铜基催化剂具有制备成本可控、毒性弱的优点,故而被广泛应用于实际工程^[44]。

Sable 等^[45]在室温下用数种方法合成氧化铜通过臭氧催化氧化方法降解绿原酸,结果显示,在反应 2 h 后,对绿原酸的降解率达到了 81.7%。He 等^[46]研发出了一类新兴铜-氧化铈负载氧化铝催化剂,大大改善了催化剂的催化能力,与只以铈为活性组分的催化剂相比,相同条件下废水 TOC 的去除率增加了 3.3%。Ma 等^[47]通过加热 Cu 制备出了 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 催化剂,大大提高了臭氧转换率,使臭氧的催化活性从 71% 提高到了 91%,取得了良好的催化效果。

3.2.5 复合金属催化剂

复合金属催化剂指的是由两种及两种以上金属氧化物组成的多组分金属催化剂,各类金属氧化物经由协调作用,彼此促进,同时有效催化经由臭氧氧化途径产生的活性基团,从而达到降解有机物的目的。

Wu 等^[48]通过简易的浸渍-煅烧法,成功制备了在活性氧化铝上负载锰和铈的 $\text{Mn-CeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,表现出了良好的催化性能,在反应 2 h 时对 TOC 的去除率达到了 60%,比单独臭氧氧化提高了接近 30%。Zhang 等^[49]设计出了新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 催化剂,该催化剂有磁性利于回收利用,并且在臭氧催化氧化的条件下,在 30 min 时对双酚 A 的去除率达到了 100%。Yun 等^[50]通过共沉淀法制备出了 $\text{Cu-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂,该催化剂在分解臭氧方面表现出了优异的性能,将臭氧的转换率提高到了 98%,并且具有良好的稳定性。

3.3 碱土金属催化剂

3.3.1 镁基催化剂

氧化镁纳米晶表面存在大量吸收性能强、活性高、比表面积大的表面碱基,故可将其作为催化剂来催化臭氧氧化,因而可用于有机物污染物的降解^[51]。

Mashykeh-Salehi 等^[52]使用 NH_4OH 和 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的煅烧条件下,制备得到一类新型的纳米氧化镁催化剂,在臭氧催化氧化过程中表现出了良好的催化性能,在反应 30 min 时对 TOC 的降解率高达 93%。Tian 等^[53]已经制

备出了一种 Mg/Al-HT 催化剂,在用臭氧催化氧化分解的进程中,对 2,4-二氯苯氧乙酸的去除率已经超过了 68%。

3.3.2 钙基催化剂

钙剂催化剂的优点是制备过程简单,成本低。Wu 等^[54]制备出 CaO 催化剂,并与 Fe₂O₃、CuO、Al₂O₃ 和 ZnO 这 4 种氧化物进行比较,发现制备的 CaO 催化剂具有更好的臭氧氧化性能,在反应 210 min 时对污染物的去除率接近 100%。Chen 等^[55]通过浸渍法制备出了以氧化铝为载体,负载钙的催化剂,在臭氧催化氧化处理含盐有机废水中具有良好的稳定性,COD 的平均去除率达到了 54.58%。

3.4 非金属催化剂

活性炭能够提升臭氧氧化分解有机物的速率,并且具有高机械强度和大比表面积的特点,这使得它也成为了一种催化臭氧氧化降解有机物的催化剂。

Wang 等^[56]使用再生颗粒活性炭(rGAC)通过臭氧催化氧化法处理印染污水,发现与单纯使用臭氧相比,效率提高了 1.6~2.0 倍,并且具备良好的稳定性,显著提高了废水的可生化性。Wang 等^[57]制备出了一种 Co-N@CNTs 催化剂,在催化臭氧氧化反应 15 min 后对草酸的分解效率能够达到 95%。Wang 等^[58]制备了一种活性炭复合催化剂,可以用来处理石化污水。结果显示,经过催化处理后的废水出水 COD 值均低于 50 mg/L。总的来说,非金属催化剂具有环保性好、耐高温、催化性能高等优点,但也存在稳定性差、活性低等缺点。解决了非金属催化剂的性能和效率问题,将会大大提高非金属催化剂的应用前景。

4 结论与展望

有机废水由于其污染物种类多、环境危害大、可生化性差等特点成为废水处置领域的重点和难点。在众多有机废水处置方法中,通过臭氧催化氧化技术,特别是非均相臭氧催化氧化技术可以高效地处理有机物。基于此,本文在分析了臭氧催化氧化技术的原理和方法基础上,重点论述了非均相臭氧催化氧化技术处理有机废水处置领域的研究进展。

目前非均相臭氧催化氧化已经得到广泛应用,但是非均相臭氧催化氧化的反应机理比较复

杂,并且在催化过程中的稳定性与反应活性有待提高。在未来,对非均相臭氧催化氧化的研究要从以下几个方面进行:(1)要进一步分析和归纳臭氧催化氧化降解污染物的反应过程与催化原理;(2)针对防止催化组分流失、延长催化剂使用寿命展开研究,提高非均相臭氧氧化的稳定性;(3)进一步提升臭氧利用率,减少运行成本,拓展其工业化应用领域,为高效处置有机废水开辟新路径。

参考文献:

- [1] KONG Z, LI L, XUE Y, et al. challenges and prospects for the anaerobic treatment of chemical industrial organic wastewater: A review [J]. *J. Clean. Pr.*, 2019, **231**: 913-927.
- [2] LI J, YUAN X, ZHAO H P, et al. Highly efficient one-step advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by an integration of coagulation and adsorption process [J]. *Bioresource Technol.*, 2018, **247**: 1 206-1 209.
- [3] 王志刚, 费荣杰. 有机磷农药检测方法研究与进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(3): 141-147.
- [4] WU H Y, LI C T, ZHAO L K, et al. Removal of gaseous elemental mercury by cylindrical activated coke loaded with CoO_xCeO₂ from simulated coal combustion flue gas [J]. *Energ. Fuel*, 2015, **29**(10): 6 747-6 757.
- [5] 付江涛, 王黎, 王伟, 等. 焦化废水树脂吸附及深度处理回用 [J]. *工业水处理*, 2017, **37**(5): 109-112.
- [6] 张晓航, 何绪文, 王浩, 等. 磁絮凝工艺对含悬浮物矿井水处理效果的研究 [J]. *水处理技术*, 2018, **44**(4): 122-125; 132.
- [7] 袁霄, 李杰, 李风亭. 新型强化铁盐混凝剂对焦化废水深度处理的研究 [J]. *工业水处理*, 2017, **36**(10): 65-71.
- [8] TYAGI M, RANA A, KUMARI S, et al. Adsorptive removal of cyanide from coke oven wastewater onto zero-valent iron; Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies [J]. *J. Clean. Pr.*, 2018, **20**(178): 398-407.
- [9] 何绪文, 张斯宇, 何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展 [J]. *煤炭科学技术*, 2020, **48**(1): 100-107.
- [10] 尹胜奎, 曹文彬, 耿天甲, 等. 焦化废水深度处理回用技术的创新与实践 [J]. *工业水处理*, 2017, **37**(9): 104-108.
- [11] 苏传辉, 马训孟, 孙慧玲. MBR 膜工艺在焦化废水深度处理的研究 [J]. *山东化工*, 2017, **46**(8): 157-162.
- [12] HANG S Y, WU C Y, ZHOU Y X, et al. Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the ad-

- vanced treatment of petrochemical secondary effluent [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, **345**: 280-289.
- [13] 郑俊, 毛异, 宁靓, 等. 焦化废水生化处理后有机物的臭氧氧化降解与转化 [J]. 中国给水排水, 2011, **27**(21): 72-75.
- [14] 何灿, 刘鲤棕, 何文丽. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水的试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2016, **22**(5): 53-58.
- [15] 刘璞, 王丽娜, 张垒, 等. 焦化废水臭氧催化氧化深度处理试验研究 [J]. 工业用水与废水, 2016, **47**(5): 33-35.
- [16] 韩涛, 陈梓晟, 韦朝海. 臭氧深度处理焦化废水尾水及臭氧尾气利用研究 [J]. 工业水处理, 2017, **37**(9): 40-44.
- [17] 章琴琴, 丁世敏, 封享华, 等. Fenton 法降解邻苯二甲酸二乙酯的动力学特征及其影响因素研究 [J]. 环境化学, 2020, **39**(11): 3 009-3 016.
- [18] 周洁, 徐军, 涂勇, 等. 催化强化臭氧氧化处理化工园区生化尾水 [J]. 环境工程学报, 2016, **10**(3): 1 081-1 086.
- [19] 吴晴, 刘金泉, 王凯, 等. 高级氧化技术在难降解工业废水中的研究进展 [J]. 水处理技术, 2015, **41**(11): 25-29.
- [20] 史蕊町. 臭氧催化氧化深度处理某化工厂二级生化出水实验研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [21] 陈尧, 彭若帆, 丁忠展, 等. Ti(IV) 臭氧催化预处理酸性难降解制药废水 [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(8): 3 687-3 691.
- [22] 刘增军, 李永勤. MBR+臭氧催化氧化工艺处理光伏电池废水工程实例 [J]. 中国给水排水, 2020, **36**(6): 88-90; 96.
- [23] 尹智聪. 二氧化锰臭氧催化氧化预处理替尼类制药废水试验研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [24] 孔涛, 任诺, 陈春茂, 等. 多金属氧化物臭氧催化氧化有机污染物的研究进展 [J]. 工业水处理, 2021, **7**(12): 1-35.
- [25] 侯利玮. 金属氧化物的制备及其催化氧化降解水中四环素和苯酚的研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
- [26] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents—Application of mesoporous materials: A review [J]. *J. Environ. Manage.*, 2018, **211**: 83-102.
- [27] HASSANI K, KALNINA D, TURKS M, et al. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide catalyst [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **210**: 764-774.
- [28] JAYANTI M, KUMAR B L, RAMESH S, et al. Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects [J]. *Chemosphere*, 2023, **345**: 140 473.
- [29] PUAGAZHENTHIRAN N, SATHISHKUMAR P, MURUGESAN S, et al. Effective degradation of acid orange 10 by catalytic ozonation in the presence of Au-Bi₂O₃ nanoparticles [J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, **168**(3): 1 227-1 233.
- [30] LIU Z Q, MA J, CUI Y H. Carbon nanotube supported platinum catalysts for the ozonation of oxalic acid in aqueous solutions [J]. *Carbon*, 2008, **46**(6): 890-897.
- [31] 马惠, 宋利, 于彦龙, 等. 阴离子空位调控电解水制氢过渡金属基催化剂的研究进展 [J]. 化学试剂, 2023, **45**(8): 17-24.
- [32] WANG J L, BAI Z Y. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, **312**: 79-98.
- [33] CHEN W R, LI X K, PAN Z Q, et al. Effective mineralization of diclofenac by catalytic ozonation using Fe-MCM-41 catalyst [J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, **304**: 594-601.
- [34] ZHU S M, DONG B Z, YU Y H, et al. Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe₃O₄ for degradation of atrazine [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, **328**: 527-535.
- [35] SUN W, SUN Y, ZHU H, et al. Catalytic activity and evaluation of Fe-Mn@Bt for ozonizing coal chemical biochemical tail water [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **239**: 116 524.
- [36] LI X, CHEN W, MA L, et al. Characteristics and mechanisms of catalytic ozonation with Fe-shaving-based catalyst in industrial wastewater advanced treatment [J]. *J. Clean. Pr.*, 2019, **222**: 174-181.
- [37] CHEN X X, YANG H, AU C, et al. Efficiency and mechanism of pollutant degradation and bromate inhibition by faceted CeO₂ catalyzed ozonation: Experimental and theoretical study [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **390**: 480.
- [38] AFZAL S, QUAN X, LU S. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO₂ nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **248**: 526-537.
- [39] WANG J, QUAN X, CHEN S, et al. Enhanced catalytic ozonation by highly dispersed CeO₂ on carbon nanotubes for mineralization of organic pollutants [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2019, **368**: 621-629.
- [40] 刘晓静, 王晓磊, 康梦远, 等. Ce-Mn/Al₂O₃ 复合催化剂的制备及其在工业废水的应用研究 [J]. 应用化工, 2021, **50**(8): 2 157-2 160.
- [41] 陈文凯, 曹宇, 赵焕新, 等. MnOOH@g-C₃N₄ 的制备及

- 其活化 PMS 降解苯酚的研究[J].化学试剂,2022,**44**(10):1 491-1 499.
- [42] TAN Q, WAN F, HUA N, et al. Three-dimensional MnO_2 porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**: 162-172.
- [43] CHEN W R, LI X K, PAN Z, et al. Synthesis of $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$ for norfloxacin degradation by catalytic ozonation[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **173**: 99-104.
- [44] 刘宁, 曹忠, 崔莎, 等. 高分散 Cu/SiO_2 逆水煤气变换反应催化剂研究[J]. 化学试剂, 2023, **45**(8): 40-46.
- [45] SABLE S S, GHUTE P P, FAKHRNASOVA D, et al. Catalytic ozonation of clofibric acid over copper-based catalysts: In situ ATR-IR studies[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **209**: 523-529.
- [46] HE S, LUAN P, MO L, et al. Mineralization of recalcitrant organic pollutants in pulp and paper mill wastewaters through ozonation catalyzed by Cu-Ce supported on Al_2O_3 [J]. *Bioresources*, 2018, **13**(2): 3 686-3 703.
- [47] MA G, TANG W, WANG A, et al. Heterogeneity $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ catalyst for highly efficient ozone removal[J]. *J. Environ. Sci.*, 2023, **125**(3): 340-348.
- [48] WU Z W, ZHANG G Q, ZHANG R Y, et al. Insights into mechanism of catalytic ozonation over practicable mesoporous $\text{Mn-CeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**(6): 1 943-1 953.
- [49] ZHANG H, HE Y L, LAI L D, et al. Catalytic ozonation of bisphenol A in aqueous solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **245**: 449.
- [50] YUN H, LI H, ZHAO B G, et al. Synthetic effect of supports in Cu-Mn-doped oxide catalysts for promoting ozone decomposition under humid environment[J]. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2023, **30**(46): 102 880-102 893.
- [51] LIU H L, CHEN L, JI L. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2019, **376**: 125-132.
- [52] MASHYEKH-SALEHI A, MOUSSAVI G, YAGHMAEIN K. Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant[J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, **310**: 157-169.
- [53] TIAN X K, ZHU J L, TANG M, et al. Surface acidity and basicity of Mg/Al hydrotalcite for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation with ozone: Mineralization, mechanism, and implications to practical water treatment [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **402**: 475.
- [54] WU J F, SU T M, JIANG Y X, et al. Catalytic ozonation of cinnamaldehyde to benzaldehyde over CaO : Experiments and intrinsic kinetics [J]. *AIChE J.*, 2017, **63**(10): 4 403-4 417.
- [55] CHEN J J, TU Y M, SHAO G Y, et al. Catalytic ozonation performance of calcium-loaded catalyst ($\text{Ca-C}/\text{Al}_2\text{O}_3$) for effective treatment of high salt organic wastewater[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **301**: 121 937.
- [56] WANG W L, HU H Y, LIU X, et al. Combination of catalytic ozonation by regenerated granular activated carbon (rGAC) and biological activated carbon in the advanced treatment of textile wastewater for reclamation[J]. *Chemosphere*, 2019, **231**: 369-377.
- [57] WANG Y X, REN N, XI J X, et al. Mechanistic investigations of the pyridinic N-Co structures in Co embedded N-doped carbon nanotubes for catalytic ozonation[J]. *ACS ES & T Eng.*, 2020, **1**(1): 32.
- [58] 王雪清, 赵越, 蒋广安, 等. 改性活性炭复合催化剂催化臭氧氧化处理石化污水的研究[J]. 现代化工, 2020, **40**(2): 172-176.

纳米零价铁的合成与修饰研究进展

肖禹圣^a, 常言言^a, 赵孟雅^a, 田璐^a, 李钠^b, 赵幻希^{*a}, 修洋^{*a}
(长春中医药大学 a. 吉林省人参科学研究院, b. 药学院, 吉林 长春 130117)

摘要: 纳米零价铁 (Nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI) 是粒径在 1~100 nm 范围的零价铁粒子, 具有良好的吸附性和还原性, 在水体污染治理领域具有良好的应用潜力。nZVI 的磁性和高表面能导致其易于团聚和钝化, 降低比表面积和反应位点数量。为了提高 nZVI 的结构稳定性和反应活性, 目前已开发了多种 nZVI 的合成和修饰方法。总结了近年来报道的 nZVI 的主要合成方法, 包括物理合成法、化学合成法、生物合成法, 以及表面修饰、负载、金属修饰、硫化修饰、乳化修饰和微生物联用等修饰方法, 总结了各种方法的特点和优势, 展望了 nZVI 的合成与修饰方法的发展方向, 以期今后 nZVI 的高效制备和水污染治理领域的广泛应用提供参考。

关键词: 纳米零价铁 (nZVI); 合成; 修饰; 水污染物处理; 稳定性

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0008-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0663

Progress in Synthesis and Modification of Nanoscale Zero-Valent Iron XIAO Yu-sheng^a, CHANG Yan-yan^a, ZHAO Meng-ya^a, TIAN Lu^a, LI Na^b, ZHAO Huan-xi^{*a}, XIU Yang^{*a} (a. Jilin Ginseng Academy, b. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) refers to zero-valent iron particles with a size range of 1~100 nm. It exhibits excellent adsorption and reduction properties, making it good applicability in the field of water pollution treatment. The magnetic and high surface energy of nZVI can lead to aggregation and passivation, leading to the decrease of specific surface area and density of reactive sites. To enhance the structural stability and reactivity of nZVI, various synthesis and modification methods have been developed. This article provided a comprehensive summary of the main synthesis methods reported in recent years, including physical synthesis methods, chemical synthesis methods, and bio-synthesis methods. It also discussed various modification methods, such as surface modification, loading, metal modification, sulfidation modification, emulsion modification, and microbial association modification. The characteristics and advantages of each synthesis and modification method were described in detail. Additionally, an outlook on the future development direction of synthesis and modification methods for nZVI was provided, aiming to serve as a reference for the efficient preparation and widespread application of nZVI in water pollution treatment.

Key words: Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI); synthesis; modification; water pollution treatment; stability

纳米零价铁 (Nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI) 是粒径在 1~100 nm 范围的零价铁粒子^[1]。nZVI 比零价铁具有更小的粒径、更大的比表面积和表面能、更多的吸附位点和反应位点, 以及独特的吸附性和还原性。这使得 nZVI 能够有效地吸附污染物, 并将一些氧化性污染物还原为低毒性或无毒的物质^[2]。nZVI 对重金属、有机氯化物、抗生素、农药和染料等环境污染物均有良好的去除效果, 已被应用于环境修复、水污染治理和土壤修复等领域^[3,4]。nZVI 可随地下水迁移, 并长时间保持胶体粒子的形态, 持续地清除水中的污染物, 联用类芬顿氧化反应可以使其在水污染治理方面的优势更为显著^[5]。基于 nZVI 的水体修复技术已成为近年来环境科学研究的热点。然而, nZVI 的高表面能和磁性会使其团聚成链状或大

颗粒的聚合体, 减小比表面积和反应位点, 进而降低反应活性和稳定性^[6]。此外, nZVI 的强还原性还导致其易与氧气分子和游离态羟基反应, 形成氧化物或氢氧化物钝化层覆盖在粒子表面, 阻碍其与反应物接触, 降低反应活性^[7]。因此, 合成

收稿日期: 2023-10-13; 网络首发日期: 2023-12-18

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20210204098YY, YDZJ202201ZYTS261); 吉林省教育厅科学研究项目 (JJKH20241090KJ); 国家自然科学基金项目 (21475012)。

作者简介: 肖禹圣 (1999-), 男, 吉林四平人, 硕士生, 主要研究方向为分子生药学新技术和新方法。

通讯作者: 赵幻希, E-mail: phoenix8713@sina.com; 修洋, E-mail: ys830805@sina.com。

引用本文: 肖禹圣, 常言言, 赵孟雅, 等. 纳米零价铁的合成与修饰研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 8-15。

稳定、分散和高反应活性的 nZVI 是其进一步应用的前提条件。

nZVI 的合成方法可分为物理合成法、化学合成法和生物合成法。不同的合成方法决定了 nZVI 的粒径、比表面积和反应位点的数量,这些参数直接影响 nZVI 的反应活性。为了解决聚集和钝化的问题,合成的 nZVI 通常需要进行修饰。目前常用的修饰方法主要有表面修饰、负载、金属修饰、硫化修饰、乳化修饰和微生物联用修饰。通过选择适宜的合成与修饰方法,能够有效提高 nZVI 清除水中污染物的反应活性。本文总结了近年来 nZVI 的合成方法和修饰方法。

1 nZVI 的合成

根据合成原理的不同,nZVI 的合成方法可以分为物理合成法、化学合成法和生物合成法,如图 1 所示。

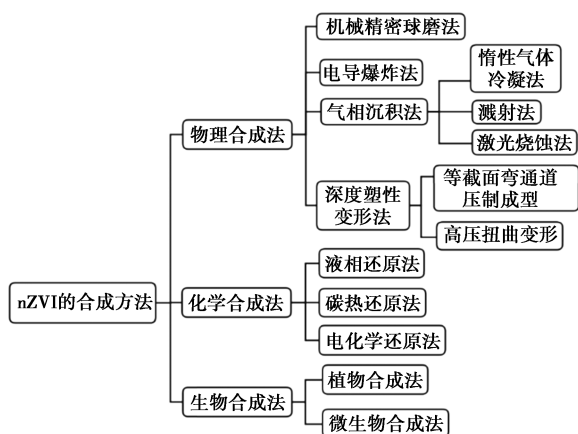


图 1 nZVI 的合成方法

Fig.1 Synthetic methods of nZVI

1.1 物理合成法

物理合成法^[8]主要通过摩擦、冲击和研磨等机械加工工艺或将铁粉气化后急速冷却凝华等物理方法降低零价铁粉的粒径制备 nZVI,包括精密球磨法、电导爆炸法、气相沉积法和深度塑性变形法。

1.1.1 机械精密球磨法

机械精密球磨法是通过研磨降低铁粉尺寸制备 nZVI 的一种物理方法。其主要利用高硬度的研磨介质,如不锈钢球、低碳钢球、氧化锆珠等,与铁粉在球磨机高速旋转的真空室中不断碰撞、摩擦,从而得到尺寸小于 100 nm 的 nZVI。Li 等^[9]经过 8 h 的精密研磨制备了直径为 20 nm、比表面积为 39 m²/g 的 nZVI。制备的 nZVI 对三氯乙烯

(TCE)、四氯乙烯(PCE)等 7 种常见的水中氯化污染物具有明显的去除作用,其中对 TCE 的去除效率高达 99.5%。Ribas 等^[10]将乙二醇、铁粉和低碳钢球混合,精密研磨 24 h 后,加入平均直径为 5 μm 的氧化铝粉末再次研磨 24 h,得到了粒径为 5~10 nm,比表面积为 29.6 m²/g 的不规则 nZVI,制备的 nZVI 对 Cr、TCE 和 PCE 均表现出优异的吸附性。

1.1.2 电导爆炸法

电导爆炸法是在 Ar、N₂、CO₂ 等高纯度气体中,利用高压电容器放电轰击铁制导线,使其发生爆炸制备 nZVI 的方法^[11]。Pustovalov 等^[12]分别利用不同直径的铁丝和钢丝电导爆炸制备了不同粒径 nZVI,并考察了 Ar、CO、CO₂ 和 N₂ 等填充气体对 nZVI 粒径和比表面积的影响。在 CO₂ 环境中,得到了粒径最小为 66 nm,比表面积为 8.2 m²/g 的 nZVI。

1.1.3 气相沉积法

气相沉积法是通过真空蒸发、电子溅射、激光烧蚀等方法使反应物气化后在低温介质中急剧冷凝来制备纳米级材料的常用方法。根据气化方法不同,用于制备 nZVI 的气相沉积法可分为惰性气体冷凝法、溅射法和激光烧蚀法等。惰性气体冷凝法以难熔金属为热源,在高纯度惰性气体的环境中,加热铁块成原子雾,原子雾与惰性气体接触碰撞失去能量,逐渐结晶形成纳米颗粒,并附着在液氮冷却棒上^[13]。溅射法利用阳极金属发射高能粒子轰击阴极铁块,使表面铁原子蒸发后沉积在附着面上制备 nZVI^[14]。激光烧蚀法利用激光脉冲照射液体介质中的金属铁块使其局部气化来制备 nZVI。Okazoe 等^[15]将铁块放入含有有机磷酸酯类混合的液体介质中,通过激光照射金属铁,得到了粒径为(7.9±3.5) nm 的 nZVI。

1.1.4 深度塑性变形法

深度塑性变形法包括高压扭曲变形和等截面弯通道压制成型两种方法^[16]。在外加压力的作用下,含铁样品在高速旋转的冲头和不同角度的模具间进行摩擦和剪切后,发生严重塑性变形得到 nZVI。

nZVI 的物理合成方法通常操作简便,不需要或仅需要少量的化学试剂且环境友好,但需要专业的仪器设备和较高的能量以达到严苛的制备条件,并且制得的 nZVI 粒径均一度较差,杂质较多,制备成本较高,在实际生产和应用中的适

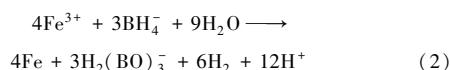
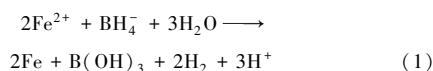
用性较差。

1.2 化学合成法

化学合成法通过还原固相或液相中的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 制备 nZVI, 反应速度快, 操作简便, 是目前常用的 nZVI 合成方法。根据采用的还原剂不同, 化学合成法可以分为液相还原法、碳热还原法和电化学还原法。

1.2.1 液相还原法

液相还原法利用 NaBH_4 或 KBH_4 作为还原剂, 还原 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 为零价铁制备 nZVI^[17]。反应方程式为:



液相还原法的操作简单, 反应条件较为温和, 得到的 nZVI 尺寸小、活性高, 是合成 nZVI 的主要方法。然而, 由于量子隧道效应和界面原子的相互耦合作用, 合成的 nZVI 易于团聚为链状结构或簇状结构, 导致粒径增加, 比表面积降低。因此通常在合成过程中添加一定浓度的稳定剂和分散剂, 如聚乙烯吡咯烷酮^[18]、乙二酸四乙酸 (EDTA)、聚乙二醇等。De 等^[19]以 EDTA 为分散剂, 利用 NaBH_4 还原 FeSO_4 合成了 nZVI。nZVI 在 1 h 内对焦炉废水中苯酚的去除率可达 70% ~ 75%。

1.2.2 碳热还原法

碳热还原法是以炭黑^[20]、碳纳米粒子等碳基材料或木质素、纤维素^[21]等生物碳材料为还原

剂, 在高温下还原铁离子或铁氧化物制备 nZVI 的方法。纤维素和木质素等生物碳源具有多级孔道结构, 还原产生的 nZVI 粒子负载于其中, 有助于提高 nZVI 的分散度和稳定性^[22]。碳热还原反应副产物均为气体, 易于从反应体系中去除, 有利于提高 nZVI 的纯度。Tan 等^[23]利用棉花纤维 (Cotton Fibre, CF) 碳化还原 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 制备了负载型 nZVI/CF。nZVI/CF 结构稳定, 对水中的左氧氟沙星有良好的去除作用。Lawrinenko 等^[24]使用从玉米秸秆中提取的木质素还原 Fe_3O_4 制备了 nZVI。表征结果显示 nZVI 均匀的分布在碳化的材料上, 可以吸附和降解污染水体中的 TCE。

1.2.3 电化学还原法

电化学还原法利用外加电流电解 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 为电解质的溶液, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 得到电子被还原为 nZVI 并吸附在电极上。电化学还原得到的 nZVI 纯度高, 但是产生的铁原子会逐渐聚集和沉积在阴极, 因此通常采用超声或加入阳离子表面活性剂使其分散^[25]。电化学还原法不需要引入化学还原试剂, 成本低且环境友好。Chen 等^[26]在超声条件下, 用铂作为阴极电解加入了十六烷基氯化吡啶的 FeCl_3 溶液, 合成了直径为 1~20 nm、比表面积为 25.4 m^2/g 的 nZVI, 制得的 nZVI 对硝酸盐具有良好的去除作用。

化学合成法的合成路线简单, 反应速度快, 制备的 nZVI 具有纯度高、活性高、尺寸小且均匀的特点, 是目前最广泛被采用的 nZVI 合成方法。常见的制备 nZVI 的化学合成法如表 1 所示。

表 1 常见的 nZVI 化学合成方法汇总

Tab.1 Summary of common nZVI prepared by chemical synthetic method

化学合成法	反应物	还原剂	反应温度	分散剂	粒径/比表面积	用途	参考文献
液相还原法	FeCl_3	NaBH_4	常温	聚乙烯吡咯烷酮	120.2 nm	去除水体中的硝酸盐, 去除率为 73.2%	[18]
	FeSO_4	NaBH_4	常温	EDTA	13.8 nm	降解焦炉厂废水中的苯酚, 降解率为 75%	[19]
碳热还原法	$\text{C}_2\text{H}_4\text{FeO}_6$	炭黑	900 $^\circ\text{C}$	炭黑	50 nm	去除废水中的 As^{5+} , 去除率为 99.77%	[20]
	FeCl_3	松木纤维	800 $^\circ\text{C}$	多孔碳	27 nm, 423 m^2/g	去除水体中的多氯联苯	[21]
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	棉花纤维	900 $^\circ\text{C}$	棉纤维	50 nm	去除水体中的左氧氟沙星, 去除率为 93.83%	[23]
	Fe_3O_4	玉米秸秆	900 $^\circ\text{C}$	木质素	—	吸附和降解水体中的 TCE	[24]
电化学还原法	FeCl_3	铂电极	常温	十六烷基氯化吡啶	1~20 nm, 25.4 m^2/g	去除水体中的硝酸盐	[26]

1.3 生物合成法

生物合成法主要利用植物提取物或微生物还

原铁离子合成 nZVI, 可分为植物合成法和微生物合成法。

1.3.1 植物合成法

植物合成法是指利用从植物中提取的具有还原性的成分,如多酚、糖、生物碱、酚酸和辅酶等,还原 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 合成 nZVI 的方法^[27]。绿茶、石榴叶、薄荷等还原性化合物含量较高的植物都已被用于 nZVI 的合成。此外,植物提取物中的微量蛋白质可以作为 nZVI 的分散剂和封端剂,有助于减少 nZVI 的团聚。植物合成法制得的 nZVI 的粒径普遍较小,粒子表面通常覆盖大量的有机官能团,这些官能团可以促进 nZVI 对水中污染物的吸附和还原^[28]。Chao 等^[29]利用绿茶水提取物加热还原 Fe^{3+} 溶液制备了表面含有大量有机基团的 nZVI。通过表面吸附和催化还原降解作用,制备的 nZVI 能够有效去除水体中的铅离子和利福平。王嘉瑜等^[30]筛选了 9 种富含多酚的植物提取物用于还原 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备 nZVI,得到的多种 nZVI 均对水中的 Cr^{6+} 具有良好的去除作用。植物合成法绿色环保,操作简便,生成的 nZVI 具有良好的化学活性,是近年来 nZVI 合成研究的热点。

1.3.2 微生物合成法

微生物合成法是指利用培育微生物产生的生物物质或酶促反应还原铁离子合成 nZVI 的方法,得到的 nZVI 多表现为单分散的纳米粒子。微生物产生的蛋白质和肽还可以稳定 nZVI 并减少团聚。Yu 等^[31]利用不同浓度的 *Shewanella oneidensis* MR-1 菌株还原 FeCl_3 合成了粒径为 (2.81 ± 4.13) nm 的表面包覆了 FeS 的 nZVI,这种 nZVI 能够去除水中 Cr^{6+} 。An 等^[32]利用蜡样芽孢杆菌与 Fe^{3+} 溶液混合制备的 nZVI 具有不规则的层状介孔结构和负电荷。表面的负电荷增加了 nZVI 的静电排斥作用,提高了 nZVI 的分散性,介孔结构则提高了对矿井废水中 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的吸附性。Mehrotra 等^[33]将酵母提取物与 Fe^{3+} 溶液混合制备了粒径为 2~19 nm 的球形 nZVI,这种 nZVI 对有机磷类杀虫剂敌敌畏具有良好的去除作用。

生物合成法通常不需要特殊的仪器设备,且操作简便,主要反应原料,无论是植物提取物还是微生物,都有广泛的来源和较大的选择空间,产生的副产物对环境友好,更容易得到粒径小、活性高的 nZVI,较物理和化学方法具有显著优势。此外,所利用的生物物质与 nZVI 在去除水中污染

物方面具有协同作用,可有效提高污染物的去除效率^[34]。

2 nZVI 的修饰

初步合成的 nZVI 通常具有磁性和高表面能,导致其易发生团聚和钝化,降低比表面积和反应活性位点。因此,通常通过修饰来提高 nZVI 的分散性和稳定性。常用的修饰方法有表面修饰、负载、金属修饰、硫化修饰、乳化修饰、和微生物联用修饰等。

2.1 表面修饰

表面修饰是利用表面修饰剂降低粒子间的作用力来减少 nZVI 聚集的一种修饰方法。表面修饰剂的引入能够提高 nZVI 在水中的分散性和在多孔材料中的迁移性^[35]。常用的表面修饰剂可分为高聚合剂,如聚丙烯酸^[36]、淀粉、聚丙烯酰胺等,表面活性剂,如 Triton X-100^[37]、溴化十六烷基三甲铵(CTAB)^[38]等,和其他有机化合物,如羧甲基纤维素、瓜尔胶^[39]、琼脂糖、黄原胶、亚麻籽胶^[40]等。这些表面修饰剂大多数具有无毒、反应活性低、廉价易得和生物相容性好的特点。Liu 等^[41]发现羧甲基纤维素修饰的 nZVI 具有高分散性和微小尺寸,能够随地下矿藏迁移,对铀污染的酸性地下水表现出优异的原位清除能力。

2.2 负载

将 nZVI 均匀地负载于载体内部或表面可以提高其分散性和稳定性,并避免其聚集和钝化,是一种常用的 nZVI 修饰方法。nZVI 的载体多具有一维或多维孔道结构,主要有分子筛(如天然沸石^[42]、高岭石^[43]、Y 型分子筛等)、粘土(如凹凸棒土^[44]、膨润土、硅藻精土等)、金属有机骨架化合物(如 MILs^[45]、ZIF-8^[46]等)、碳基化合物(如活性碳^[47]、生物碳、碳纳米管、石墨烯等)。在环境污染物的清除研究中,载体的吸附性使其可以和 nZVI 协同作用于污染物,提高污染物的清除率^[48]。Ndagijimana 等^[49]将 nZVI 和 Ag 纳米粒子均匀分散于活性碳(AC)和还原氧化石墨烯(RGO)中合成了复合材料 nZVI/Ag@AC-RGO。nZVI/Ag@AC-RGO 可以有效去除饮用水中的三卤甲烷,去除效率显著高于未负载的 nZVI。常见的 nZVI 表面修饰和负载方法列于表 2。

表 2 常见的 nZVI 表面修饰和负载方法汇总

Tab.2 Summary of common nZVI surface modification and loading

修饰种类	修饰剂类别	修饰试剂	产物名称	反应温度	粒径/比表面积	用途	参考文献
表面修饰	高聚合剂	聚丙烯酸	PAA-M3-nZVI	60 °C	(57±18) nm	去除水体中的亚甲基蓝和 Cu ²⁺ , 去除率分别为 94% 和 83.6%	[36]
	表面活性剂	Triton X-100	TX-nZVI	常温	15 nm	去除水体中的多溴联苯醚	[37]
		CTAB	S-nZVI/ CTAB-SBE@C	150 °C	158.7 nm	去除水体中的双氯芬酸, 去除率达到 83.3%	[38]
	其他有机化合物	瓜尔胶	PPG-nZVI	常温	200 nm	吸附水体中的 Pb ²⁺ , 最大吸附容量为 82.1 mg/g	[39]
		亚麻籽胶	FS-nZVI	常温	73~87 nm	用于地下水原位修复	[40]
负载	分子筛	天然沸石	NCZM	常温	69.95 m ² /g	降解水体中的对氯苯酚, 降解率为 100%	[42]
		高岭石	nZVI/Kao	常温	46.04 m ² /g	去除水体中的 Cr ⁶⁺ , 去除率为 91.7%	[43]
	粘土	凹凸棒土	S-nZVI@ATP	常温	46.04 m ² /g	吸附和还原水中的 Cu ²⁺ , 最大吸附还原量可达 587.8 mg/g	[44]
	金属有机骨架化合物	MILs	nZVI/MIL-101	常温	786.4 m ² /g	吸附水体中的 Cr ⁶⁺ , 最大吸附量为 625.0 mg/g	[45]
		ZIF-8	nZVI@CA/ZIF-8	常温	1 271 m ² /g	吸附水体中的 U ⁶⁺ , 最大吸附量为 110 mg/g	[46]
	碳基化合物	活性碳	S-nZVI@HPAC	常温	1 229.8 m ² /g	吸附水体中的 Pb ²⁺ , 最大吸附量为 295.30 mg/g	[47]

2.3 金属修饰

金属修饰通过掺杂将金属元素修饰在 nZVI 表面形成 Fe-金属纳米粒子。钡、镍、锌、金、银、铂、铜等多种金属元素均可以用于修饰 nZVI^[50]。修饰后的金属覆盖在 nZVI 表面, 不仅能够防止 nZVI 的钝化, 还可以作为催化剂降低还原反应的活化能。Jin 等^[51]利用 Ni 修饰的 nZVI 去除废水中的土霉素。修饰后的 Fe-Ni 对土霉素的去除效率由 58.5% 提高到 74.6%, 且具有良好的回收率。

2.4 硫化修饰

硫化修饰利用硫化剂在 nZVI 表面发生硫化反应, 形成 FeS 包覆的 S-nZVI。常用的硫化剂有硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。表面覆盖 FeS 不仅可以防止 nZVI 钝化, 还能够促进电子在污染物与 nZVI 之间的转移, 提高污染物的清除率^[52]。Zhang 等^[53]发现微塑料会抑制 nZVI 对十溴二苯醚的降解作用, 而硫化修饰的 S-nZVI 可以通过提高电子在十溴二苯醚和 Fe 原子之间的转移能力降低微塑料的抑制作用, 进而提高对十溴二苯醚的清除率。S-nZVI 也可以负载于凹凸棒土中形成 S-nZVI@ATP 复合材料, 其比表面积较未修饰的 nZVI 提高了 1.35 倍, 对水中 Cu²⁺ 的最大吸附/还原量高达 587.8 mg/g^[54]。

2.5 乳化修饰

乳化修饰是利用吐温 80、吐温 60、表面活性剂和植物油混合的乳化油等乳化剂包覆 nZVI 的一种修饰方法。乳化剂在 nZVI 表面形成的疏水

膜可以隔绝氧气, 避免 nZVI 表面形成钝化层。水中的有机污染物能够在浓度梯度的驱动下进入疏水膜, 增加与 nZVI 的接触几率, 提高污染物的清除率^[55]。同时, 乳化修饰增大了 nZVI 粒子之间的空间位阻, 可以有效减少 nZVI 的团聚。利用植物油与司盘 85 混合的乳化油修饰的 nZVI 能够还原降解饮用水中的 TCE, 其表面的疏水膜在反应初始阶段还可以吸附大量未反应的 TCE^[56]。

2.6 微生物联用修饰

微生物的生物质和酶可以将 nZVI 钝化层中的 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 还原为 nZVI, 降低钝化对 nZVI 表面结构和化学活性的影响, 增加 nZVI 的反应活性位点。真菌、有机卤化物呼吸菌 (OHRB)、硫酸盐还原菌 (SRB)、铁还原菌 (IRB) 等均可用于 nZVI 的修饰^[57]。nZVI 还可以与微生物形成协同体系用于水体中无机酸盐、硝基芳香化合物、氯化脂肪烃、染料、重金属等污染物的清除反应。此外, 通过提供 H₂ 和铁元素, nZVI 能够促进微生物的生长和聚集, 维持微生物在反应体系中的浓度, 提高污染物的降解率。Koenig 等^[58]将 nZVI 和 OHRB 共同用于去除水中的氯乙烷, OHRB 产生的 L-半胱氨酸和维生素破坏了 nZVI 的钝化层, 提高了 nZVI 对氯乙烷的清除效率。

3 结论

综上所述, 无论是物理、化学还是生物合成方法都可以有效的合成 nZVI。物理合成方法操作简便、环境友好, 但受限于合成设备的专业性和较

为严格的合成条件。相比之下,化学和生物合成法操作更为简便、灵活,反应条件可控,合成的 nZVI 尺寸更均匀,为 nZVI 的合成提供了更多的选择。无论哪种方法合成的 nZVI 都可能因团聚或钝化而影响其表面结构,需要进一步的修饰以维持其化学活性。本文总结的几种修饰方法均可以通过提高分散度、抑制钝化层的形成或还原钝化层中的铁离子来提高 nZVI 在污染物去除反应中的活性。可以预见的是,化学合成法结合表面修饰和负载仍将是制备 nZVI 的主要方法。生物合成法凭借其广泛的微生物和植物来源将为 nZVI 的合成提供更多新的选择。

随着水体修复技术的发展,建立高效、环保、简便的 nZVI 合成与修饰方法,将是未来研究的基础和重点。对于 nZVI 的合成研究,应致力于实现粒径与形貌的精细调控。通过深入探究合成方法和合成条件对 nZVI 结构与性能的影响,进一步优化制备过程,提高 nZVI 的活性。对于修饰方法的研究,应注重多种修饰方法的联用,提高 nZVI 对重金属、农药、抗生素和染料等污染物的吸附选择性和降解能力。在利用 nZVI 去除环境污染物的同时,还应关注和评价其对环境的潜在影响,并进一步拓宽 nZVI 的应用范围,使其在医疗、化工、农业和纺织等领域的污染物处理方面发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] 陈哲,冯秀娟,郑先坤,等.纳米零价铁改性技术及其在污染修复中的应用研究进展[J].现代化工,2019,39(7):33-37.
- [2] KIM C, AHN J Y, KIM T Y, et al. Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (nZVI): Mechanisms and transformation products of nZVI [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(6): 3 625-3 633.
- [3] 王硕,汪雅茹,尹通,等.改性生物炭对水体中氮和磷共去除:改性方法和吸附机制[J].化学试剂,2023,45(7):119-127.
- [4] SHAHEEN S, SAEED Z, AHMAD A, et al. Green synthesis of graphene-based metal nanocomposite for electro and photocatalytic activity: Recent advancement and future prospective [J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 136 982.
- [5] QASIM G H, FAREED H, LEE M, et al. Aqueous monomethylmercury degradation using nanoscale zero-valent iron through oxidative demethylation and reductive isolation [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 435: 128 990.
- [6] LIU Y L, ZHANG H, DING Y, et al. Preparation of carboxy methyl cellulose stabilized nano-sized zero-valent iron and its properties for in situ remediation of groundwater in areas after acid in situ leach uranium mining [J]. *Environ. Sci. Wat. Res.*, 2023, 9(5): 1 480-1 490.
- [7] BAE S, COLLINS R N, WAITE T D, et al. Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: A critical review [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(21): 12 010-12 025.
- [8] 王蕊,张岩,高平强.改性纳米零价铁及其在水体修复中的应用研究进展[J].化工科技,2022,30(1):74-79.
- [9] LI S L, YAN W L, ZHANG W X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling [J]. *Green Chem.*, 2009, 11(10): 1 618-1 626.
- [10] RIBAS D, PEŠKOVÁ K, JUBANY I, et al. High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 366: 235-245.
- [11] SANTHOSH K L, CHAKRAVARTHI S R, SARATHI R, et al. Thermodynamic modeling and characterizations of Al nanoparticles produced by electrical wire explosion process [J]. *J. Mater. Res.*, 2017, 32(4): 897-909.
- [12] PUSTOVALOV A, ZHURAVKOV S P. Production of iron nanopowders by the electric explosion of wire [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2015, 1 097: 3-7.
- [13] 罗驹华,张振忠,张少明.气相法制备纳米铁颗粒新进展[J].材料导报,2007,S1:130-133.
- [14] 潘成福,侯登录,张民.纳米 Fe 微粒的溅射制备及粒度计算[J].磁记录材料,1999,17(2):3.
- [15] OKAZOE S, YASAKA Y, KUDO M, et al. Synthesis of zero-valent iron nanoparticles via laser ablation in a formate ionic liquid under atmospheric conditions [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54: 7 834-7 837.
- [16] TASKAEV S V, ULYANOV M N, GUNDEROV D V, et al. Magnetic properties of ternary Fe-Ni-Ti alloys after severe plastic deformation [J]. *IEEE Magn. Lett.*, 2020, 11: 1-4.
- [17] 左国强,苏小莉,刘改云,等.纳米零价铁吸附法去除废水中的 Pb^{2+} [J].化学试剂,2022,44(6):828-834.
- [18] LEE N, CHOI K, UTHUPPU B, et al. Synthesis of iron nanoparticles with poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) and its application to nitrate reduction [J]. *Adv. Environ. Res.*, 2014, 3(2): 107-116.
- [19] DE A, DE A K, PANDA G, et al. Synthesis of zero valent iron nanoparticle and its application as a dephenolization agent for coke oven plant wastewater situated in West Bengal: India [J]. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 2017, 36(6): 1 700-1 708.
- [20] KONG Y, LI M, ZHOU Y, et al. Carbothermal synthesis

- of nano-iron-carbon composites for arsenate removal from high-arsenic acid wastewater [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**(2): 107-140.
- [21] LIU Z, ZHANG F S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs [J]. *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**(7): 2 562-2 564.
- [22] KONG L, ZHU Y, LIU M, et al. Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOII [J]. *Environ. Pollut.*, 2016, **216**: 568-574.
- [23] TAN W, RUAN Y, DIAO Z, et al. Removal of levofloxacin through adsorption and peroxymonosulfate activation using carbothermal reduction synthesized nZVI/carbon fiber [J]. *Chemosphere*, 2021, **280**: 130-626.
- [24] LAWRENKO M, WANG Z, HORTON R, et al. Macroporous carbon supported zerovalent iron for remediation of Trichloroethylene [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**(2): 1-586.
- [25] KASSAEI M, MOTAMEDI E, MIKHAK A, et al. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction [J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, **166**(2): 490-495.
- [26] CHEN S S, HSU H D, LI C W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2004, **6**(6): 639-647.
- [27] WANG T, JIN X, CHEN Z, et al. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater [J]. *Sci. Total Environ.*, 2014, **466/467**: 210-213.
- [28] MONGA Y, KUMAR P, SHARMA R K, et al. Sustainable synthesis of nanoscale zerovalent iron particles for environmental remediation [J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(13): 3 288-3 305.
- [29] CHAO X, CAI W, WENG X, et al. A one step synthesis of hybrid Fe/Ni-rGO using green tea extract for the removal of mixed contaminants [J]. *Chemosphere*, 2021, **284**: 131-369.
- [30] 王嘉瑜, 蒲生彦, 侯国庆. 植物提取液绿色合成纳米铁去除地下水中 Cr(VI) [J]. *环境工程学报*, 2020, **14**(9): 2 537-2 547.
- [31] YU Y Y, CHENG Q, SHA C, et al. Size-controlled biosynthesis of FeS nanoparticles for efficient removal of aqueous Cr(VI) [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **379**: 122-404.
- [32] AN Q, LIN X, CHEN Z, et al. Biosynthesis of bionanomaterials using *Bacillus cereus* for the recovery of rare earth elements from mine wastewater [J]. *J. Environ. Manage*, 2023, **329**: 117-098.
- [33] MEHROTRA N, TRIPATHI R M, ZAFAR F, et al. Catalytic degradation of dichlorvos using biosynthesized zero valent iron nanoparticles [J]. *IEEE Trans. Nano Biosci.*, 2017, **16**(4): 280-286.
- [34] DONG H, LI L, LU Y, et al. Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: A review [J]. *Environ. Int.*, 2019, **124**: 265-277.
- [35] WANG J L, JI B, SHU Y R, et al. Cr(VI) removal from aqueous solution using starch and sodium carboxymethyl cellulose-coated Fe and Fe/Ni nanoparticles [J]. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2018, **27**(6): 2 785-2 792.
- [36] PENG Y P, CHEN T Y, WU C Y, et al. Dispersant-modified iron nanoparticles for mobility enhancement and TCE degradation: A comparison study [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**(33): 34 157-34 166.
- [37] LIANG D W, YANG Y H, XU W W, et al. Nonionic surfactant greatly enhances the reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent iron: Mechanism and kinetics [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2014, **278**: 592-596.
- [38] SONG X, ZHANG J, CHEN Y, et al. Removal of diclofenac by cetyltrimethylammonium bromide modified spent bleaching earth carbon loaded with sulfided nano-zero-valent iron: Performance, mechanism insight and toxicity assessment [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **314**(3): 123-644.
- [39] LI H Y, GE Y, ZHANG X R. High efficient removal of lead from aqueous solution by preparation of novel PPG-nZVI beads as sorbents [J]. *Colloids Surf. A*, 2017, **513**: 306-314.
- [40] IZADI N, SANGANI M M M, YAVARI M A, et al. Optimization of a simple continuous system for the preparation of zero-valent iron nanoparticles coated with flaxseed gum; Effect of groundwater quality on the aggregation [J]. *Environ. Technol. Innovation*, 2023, **30**: 103-119.
- [41] LIU Y L, ZHANG H, DING Y, et al. Preparation of carboxy methyl cellulose stabilized nano-sized zero-valent iron and its properties for in situ remediation of groundwater in areas after acid in situ leach uranium mining [J]. *Environ. Sci-Wat. Res.*, 2023, **9**(5): 1 480-1 490.
- [42] 归显扬, 鲍腾, 陈岗. 天然斜发沸石基纳米零价铁复合材料的制备及应用研究 [J]. *工业用水与废水*, 2023, **54**(2): 34-38.
- [43] 刘柳, 胡佩伟, 高润琴, 等. 纳米零价铁强化高岭石去除水中 Cr(VI) 及机制研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, **40**(5): 1 529-1 535.

- [44] 黄超, 余兵, 李任超, 等. 有机膨润土负载纳米零价铁还原类芬顿氧化降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(8): 3 643-3 649.
- [45] HOU X, SHI J, WANG N, et al. Removal of antibiotic tetracycline by metal-organic framework MIL-101 (Cr) loaded nano zero-valent iron[J]. *J. Mol. Liq.*, 2020, **313**: 113 512.
- [46] 何江, 高飞, 张峰, 等. ZIF-8 负载柠檬酸包覆纳米零价铁复合物的制备及其对 U(VI) 的吸附性能研究[J]. 核技术, 2021, **44**(4): 37-46.
- [47] QU J, LIU Y, CHENG L, et al. Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI for enhanced Pb(II) scavenging from water: Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **403**: 123 607.
- [48] LIANG W, WANG G, PENG C, et al. Recent advances of carbon-based nano zero valent iron for heavy metals remediation in soil and water: A critical review[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **426**: 127 993.
- [49] NDAGIJIMANA P, LIU X, XU Q, et al. Nanoscale zero-valent iron/silver@ activated carbon-reduced graphene oxide: Efficient removal of trihalomethanes from drinking water[J]. *SSRN Electron. J.*, 2022, **839**: 156 228.
- [50] PASINSZKI T, KREBSZ M. Synthesis and application of zero-valent iron nanoparticles in water treatment, environmental remediation, catalysis, and their biological effects[J]. *Nanomaterials*, 2020, **10**(5): 917.
- [51] JIN X, LI H, ZHU X, et al. Enhanced removal of oxytetracycline from wastewater using bimetallic Fe/Ni nanoparticles combined with ZIF-8 nanocomposites[J]. *J. Environ. Manage.*, 2022, **318**: 115 526.
- [52] HE F, LI Z, SHI S, et al. Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale Zero-Valent Iron[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**(15): 8 627-8 637.
- [53] ZHANG X, CHEN R, LI Z, et al. The influence of various microplastics on PBDEs contaminated soil remediation by nZVI and sulfide-nZVI: Impedance, electron-accepting/-donating capacity and aging[J]. *Sci. Total Environ.*, 2023, **880**: 163 233.
- [54] 刘红, 李春侠, 范先媛, 等. 凹凸棒土负载硫化纳米零价铁对水中 Cu(II) 的去除机理研究[J]. 武汉科技大学学报, 2019, **42**(3): 187-193.
- [55] PENG Y P, CHEN T Y, WU C Y, et al. Dispersant-modified iron nanoparticles for mobility enhancement and TCE degradation: A comparison study[J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**(33): 34 157-34 166.
- [56] 孙鸣璐, 董军, 张梦玥, 等. 乳化纳米铁(EZVI)强化地下水氯代烃还原脱氯[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(6): 2 690-2 696.
- [57] HONETSCHLÄGEROVÁ L, ŠKAROHLÍD R, MARTINEC M, et al. Interactions of nanoscale zero valent iron and iron reducing bacteria in remediation of trichloroethene[J]. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2018, **127**: 241-246.
- [58] KOENIG J C, BOPARAI H K, LEE M J, et al. Particles and enzymes: Combining nanoscale zero valent iron and organochlorine respiring bacteria for the detoxification of chloroethane mixtures[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2016, **308**: 106-112.

生化与药用试剂

香草醛异噁唑衍生物的设计合成及杀菌活性

刘伟童, 朱长恒, 蒋禹, 赵汗青*

(北京农学院 农业农村部华北都市农业重点实验室, 北京 102206)

摘要:为了寻找结构新颖、杀菌活性更好的绿色农药。选用天然产物香草醛作为基本原料,引入五元杂环异噁唑结构,首次设计并合成了 28 个香草醛异噁唑类衍生物。结构经核磁共振氢谱、碳谱及高分辨质谱分析确认。测试了所有目标衍生物对烟草灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)、层出镰刀菌(*Fusarium proliferatum*)、木贼镰刀菌(*Fusarium equiseti*)、玉米圆斑病菌(*Bipolaris zeicola*)、胶胞炭疽菌(*Colletotrichum gloeosporioides*)、草茎点霉菌(*Phoma herbarum*) 6 种广谱菌的杀菌活性。杀菌活性测定结果显示:在 50 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度下,部分化合物对 6 种真菌的菌丝生长均具有一定抑制作用,2-甲氧基-4-(5-苯基异噁唑-3-基)苯乙酸酯对 6 种真菌的抑菌活性整体良好,对玉米圆斑病菌等 3 种菌的抑菌活性超过对照组百菌清;2-甲氧基-4-(5-(4-乙基苯基)异噁唑-3-基)苯酚对烟草灰霉病菌的抑菌活性最高,抑菌率可以达到 93%。初步构效关系表明,对活性片段香草醛上的酚羟基进行乙酰化衍生,有助于提高化合物对 6 种病原菌的抑菌活性,为后续的生物活性研究提供了参考。

关键词:香草醛;异噁唑;合成;百菌清;杀菌活性

中图分类号:R9 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)03-0016-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0677

Design, Synthesis and Biological Activity of Vanillin Isoxazole Derivatives LIU Wei-tong, ZHU Chang-heng, JIANG Yu, ZHAO Han-qing* (Key Laboratory of Urban Agriculture (North China), Ministry of Agriculture, Beijing University Of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: In order to develop green pesticides with novel structure and better antifungal activity. The natural product vanillin was selected as the basic material, and a five-membered isoxazole was introduced into its structure. 28 vanillin isoxazole derivatives were designed and synthesized. Their compounds were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and HRMS. Their antifungal activities against *Botrytis cinerea*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium equiseti*, *Bipolaris zeicola*, *Colletotrichum gloeosporioides* and *Phoma herbarum* were evaluated. The antifungal activity study indicated that at a mass concentration of 50 $\mu\text{g/mL}$, some compounds had certain inhibitory effects on the mycelial growth of six fungi. The antifungal activity of 2-hydroxy-4-(5-phenylisoxazol-3-yl) phenyl acetate against six fungi was good as a whole. 2-hydroxy-4-(5-phenylisoxazol-3-yl) phenyl acetate against three kinds of bacteria, such as *Bipolaris zeicola*, was higher than that of the control group chlorothalonil. Moreover, 4-(5-(4-ethylphenyl) isoxazol-3-yl)-2-methoxyphenol had the highest antifungal activity against *Botrytis cinerea*, and the antifungal rate can reach 93%. The preliminary structure-activity relationship showed that acetylation and derivatization of phenolic hydroxyl groups on vanillin were helpful to improve the antifungal activity of the compound against six fungi, and provided a reference for the subsequent biological activity research.

Key words: vanillin; isoxazole; synthesis; chlorothalonil; antifungal activity

天然产物香草醛具有优秀的生物活性、独特的奶油香气与良好的安全性,被用作重要的中间体化合物,广泛应用于轻工业^[1]、化工^[2]、医药^[3]和农业生产^[4]等领域中。此外,研究表明利用香草醛与壳聚糖的席夫碱反应,经过还原后合成了具有抑菌活性的 N-香草醛基-壳聚糖^[5]。目前,基于香草醛的衍生物的开发与合成已经成为当前的研究热点之一。

异噁唑是很多药物和天然产物的结构单元和重要活性基团,也是化学合成中重要的分子骨架。

收稿日期:2023-10-23;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2232004);北京农学院学位与研究教育改革与发展项目(5056516030/003)。

作者简介:刘伟童(1997-),男,北京人,硕士生,主要从事新农药创制与开发研究;朱长恒(1997-),男,山东日照人,硕士生,主要从事新农药创制与开发研究。

通讯作者:赵汗青, E-mail: zhaohanqingbua@163.com。

引用本文:刘伟童,朱长恒,蒋禹,等.香草醛异噁唑衍生物的设计合成及杀菌活性[J].化学试剂,2024,46(3):16-23。

异噁唑含氮杂环,具有很高的药效活性,可与多种蛋白质靶标相互作用,其生理、药理活性较高^[6-8]。近几年,由于其具有杀虫^[9]、灭菌^[10]、除草^[11]等生物活性,以及独特的作用机理,异噁唑在药物开发^[12]、农药研制^[13]、有机合成^[14]、催化反应^[15]、电化学^[16]等领域被广泛应用。其中以对异噁唑结构优秀的抑菌活性的报道尤为众多:台立民等^[17]在 2002 年尝试将甲基丙烯酰氯与杀菌剂恶菌灵反应,合成了 3-(2-甲基)丙烯酰氧基-5-甲基异噁唑,在浓度为 20 mg/L 时,对立枯病菌 (*Rhizoctonia solani* Kuhn)、赤霉病菌 (*Fusarium graminearum*) 等 4 种真菌抑制率达到 81% ~ 100%;滕信煊等^[18]在 2012 年合成了一系列新化合物 2-取代苯胺基-5-(取代异噁唑-4-基)-1,3,4-噁二唑,其中大多化合物对番茄灰霉病菌 *botrytis cinerea* 的抑制活性大于对照药物多菌灵。张文广等^[19]设计并合成了 15 个 5-甲基异噁唑-4-甲酸酯类新化合物,对水稻纹枯病菌 (*Rhizoctonia solani*)、苹果树腐烂病菌 (*Valsa mali*) 和小麦全蚀病菌 (*Gaeumannomyces graminis*) 等均有抑菌活性。

基于以上方面考虑,本文致力于以环境友好的方法进行新化合物的创制。本研究以安全、具有多种生物活性的香草醛为基本原料,引入高效低毒的农药活性基团异噁唑结构,设计合成出未经报道的 28 个香草醛异噁唑衍生物,合成路线见图 1。并采用菌丝生长速率法测定目标产物对 6 种病原菌生长的抑制率,初步探究它们的构效关系,为新型抑菌剂的开发提供参考。

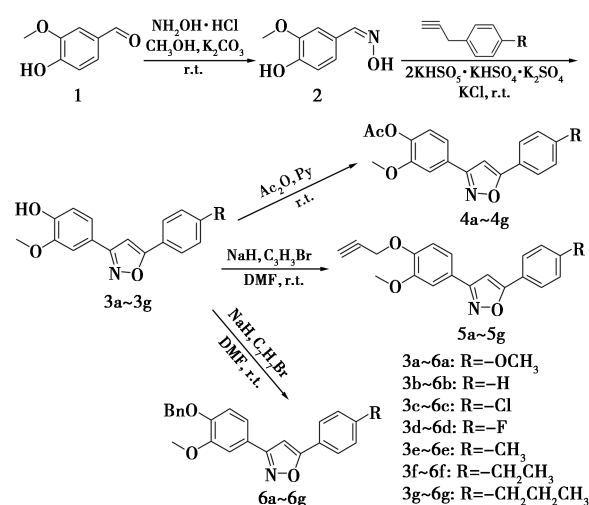


图 1 目标化合物的合成路线

Fig.1 Synthetic route of target compounds

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

BSA124S 型万分之一分析天平(上海精密科学仪器有限公司);254 nm ZF-2 型三用紫外分析仪(上海安亭电子仪器厂);ULTRASHIELD 400 Plus 型核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标,德国 Bruker 公司);Bruker Daltonics Bio-TOF-Q III 型质谱仪(ESIMS,美国布鲁克·道尔顿公司)。

所有试剂均为市售分析纯,未经进一步纯化直接使用。所有溶剂均为市售分析纯,并在使用前经标准无水化处理。

1.2 化合物的合成

1.2.1 香草脞(2)的合成

参照文献[20]的方法进行改进,中间体 2 的具体合成步骤为:称取 30 g (0.197 mol) 香草醛(1)结晶性粉末于 1 000 mL 圆底烧瓶中,先加入适量无水甲醇,待其溶解后,缓慢加入 16.44 g (0.236 mol) 盐酸羟胺与 32.76 g (0.237 mol) 无水碳酸钾,在室温下搅拌 16 h。TLC (V(石油醚):V(乙酸乙酯)=2:1) 监测反应完全,将反应完的体系进行抽滤,浓缩,干燥,得到中间体 2,无须纯化用于下一步。

1.2.2 目标化合物 3a~3g 的合成

取 0.4 g (2.4 mmol) 中间体 2 于 250 mL 圆底烧瓶中,50 mL 去离子水作反应溶剂,加入 1.47 g (2.4 mmol) 44% 过硫酸氢钾复合盐 (Oxone, 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄)、0.18 g (2.4 mmol) 氯化钾、3.1 mmol 端基炔,室温搅拌反应 18 h, TLC (V(石油醚):V(乙酸乙酯)=3:1) 监测反应。旋转蒸发脱去溶剂,用乙酸乙酯萃取(30 mL×3)。合并有机相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发脱去溶剂,经硅胶柱层析 (V(乙酸乙酯):V(石油醚)=6:1) 分析提纯,得香草醛异噁唑化合物 3a~3g。

2-甲氧基-4-(5-(4-甲氧基苯基)异噁唑-3-基)苯酚(3a):黄色固体,产率 45%, m. p. 156 ~ 157 °C。¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ: 7.81~6.95 (m, 7H, Ar—H); 6.66 (s, 1H, Oxazole-H); 5.85 (s, 1H, —OH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 3.87 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ: 170.0, 162.6, 161.0, 147.3, 146.8, 127.3, 121.3, 120.5, 120.3, 114.5, 114.3, 108.7, 95.8, 55.9 (OCH₃), 55.3 (OCH₃)。 HRMS, C₁₇H₁₅NO₄, 计算值(实测值), 298.107 9(298.107 9) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-苯基异噁唑-3-基)苯酚(3b):黄色固体,产率 60%, m. p. 128 ~ 129 °C。¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.83 ~ 6.98 (m, 8H, Ar—H); 6.76 (s, 1H, Oxazole-H); 6.18 (s, 1H, —OH); 3.92 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.1, 162.7, 147.4, 146.8, 130.0, 128.8, 127.4, 125.7, 121.2, 120.5, 114.5, 108.7, 97.2, 56.0 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₆H₁₃NO₃, 268.097 4 (268.097 5) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-(4-氯苯基)异噁唑-3-基)苯酚(3c):棕色固体,产率 37%, m. p. 112 ~ 113 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.79 ~ 6.97 (m, 7H, Ar—H); 6.77 (s, 1H, Oxazole-H); 5.91 (s, 1H, —OH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 168.9, 162.7, 147.5, 146.8, 136.1, 129.2, 126.9, 125.8, 120.9, 120.5, 114.5, 108.7, 97.5, 50.0 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₆H₁₂ClNO₃, 302.058 4 (302.058 5) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-(4-氟苯基)异噁唑-3-基)苯酚(3d):红色固体,产率 41%, m. p. 154 ~ 155 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.89 ~ 6.99 (m, 7H, Ar—H); 6.72 (s, 1H, Oxazole-H); 5.91 (s, 1H, —OH); 3.97 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 169.1, 162.7, 147.4, 146.8, 127.8, 127.7, 123.8, 123.7, 121.0, 120.5, 116.2, 115.9, 114.5, 108.7, 97.0, 55.9 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₆H₁₂FNO₃, 286.087 9 (286.087 9) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-(对苯甲基)异噁唑-3-基)苯酚(3e):黄色固体,产率 59%, m. p. 161 ~ 162 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.75 ~ 6.99 (m, 7H, Ar—H); 6.73 (s, 1H, Oxazole-H); 5.90 (s, 1H, —OH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.41 (s, 3H, —CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.3, 162.6, 147.3, 146.8, 140.3, 129.5, 125.6, 124.7, 121.3, 120.5, 114.5, 108.7, 96.6, 56.0 (OCH₃), 21.3 (CH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₇H₁₅NO₃, 282.113 0 (282.112 9) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-(4-乙基苯基)异噁唑-3-基)苯酚(3f):白色固体,产率 41%, m. p. 133 ~ 134 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.76 ~ 6.99 (m, 7H, Ar—H); 6.73 (s, 1H, Oxazole-H);

5.89 (s, 1H, OH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.71 (q, 2H, *J* = 7.6 Hz, —CH₂); 1.28 (t, 3H, *J* = 7.6 Hz, —CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.3, 162.6, 147.4, 146.8, 146.6, 128.3, 125.7, 124.9, 121.3, 120.5, 114.5, 108.8, 96.6, 55.9 (OCH₃), 28.7 (CH₃), 15.1 (CH₂)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₈H₁₇NO₃, 296.128 7 (296.128 7) [M+H]⁺。

2-甲氧基-4-(5-(4-丙基苯基)异噁唑-3-基)苯酚(3g):白色固体,产率 32%, m. p. 117 ~ 118 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.78 ~ 6.99 (m, 7H, Ar—OH); 6.73 (s, 1H, Oxazole-H); 5.95 (s, 1H, OH); 3.97 (s, 3H, OCH₃); 2.64 (t, 2H, *J* = 16 Hz, —CH₂CH₂CH₃); 1.71 ~ 1.66 (m, 2H, —CH₂CH₂CH₃); 0.96 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, —CH₂CH₂CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.3, 162.6, 147.4, 146.8, 145.1, 128.9, 125.6, 124.9, 121.3, 120.5, 114.5, 108.8, 96.6, 55.9 (OCH₃), 37.8 (CH₃), 24.2 (CH₂), 13.6 (CH₂)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₉H₁₉NO₃, 310.1443 (310.144 2) [M+H]⁺。

1.2.3 目标化合物 4a~4g 的合成

称取 1 mmol 化合物 3a~3g 加入 50 mL 圆底烧瓶中,加压泵入 10 mL 干燥吡啶充分溶解原料,冰水浴中向反应体系缓慢滴加 0.28 mL (3 mmol) 乙酸酐,常温搅拌反应 18 h, TLC (*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯) = 2.5:1) 监测直至反应完全,停止反应。旋转蒸发脱去溶剂,用乙酸乙酯萃取 (30 mL×3)。合并有机相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发脱去溶剂,经硅胶柱层析 (*V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚) = 5:1) 分析提纯,得到目标化合物 4a~4g。

2-甲氧基-4-(5-(4-甲氧基苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4a):黄色固体,产率 85%, m. p. 148 ~ 149 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.80 ~ 6.97 (m, 7H, Ar—H); 6.68 (s, 1H, Oxazole-H); 3.92 (s, 3H, —OCH₃); 3.87 (s, 3H, —OCH₃); 2.34 (s, 3H, CH₃CO—)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.4, 168.6 (CH₃CO—), 161.1, 151.4, 141.1, 128.0, 127.3, 123.1, 120.1, 119.4, 114.3, 110.5, 96.0, 55.9 (OCH₃), 55.2 (OCH₃), 20.5 (CH₃CO—)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₉H₁₇NO₅, 340.118 5

(340.118 4) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-苯基异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4b):黄色固体,产率84%,m.p.106~107℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.90~7.16(m,8H,Ar—H);6.83(s,1H,Oxazole-H);3.94(s,3H,—OCH₃);2.37(s,3H,CH₃CO—)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :170.4,168.6(CH₃CO—),162.3,151.4,141.1,130.2,128.9,127.8,127.2,125.7,123.1,119.4,110.5,97.4,55.9(OCH₃),20.5(CH₃CO—)。HRMS,计算值(实测值),C₁₈H₁₅NO₄,310.107 9(310.107 9) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-(4-氯苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4c):白色固体,产率79%,m.p.138~139℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.79~7.14(m,7H,Ar—H);6.80(s,1H,Oxazole-H);3.92(s,3H,—OCH₃);2.35(s,3H,CH₃CO—)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :169.27,168.60(CH₃CO—),162.4,151.5,141.2,136.2,129.2,127.6,126.7,125.7,123.1,119.4,110.5,97.7,55.9(OCH₃),20.5(CH₃CO—)。HRMS。计算值(实测值),C₁₈H₁₄ClNO₄,344.069 0(344.068 6) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-(4-氟苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4d):黄色固体,产率74%,m.p.157~158℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.85~7.11(m,7H,Ar—H);6.75(s,1H,Oxazole-H);3.92(s,3H,—OCH₃);2.35(s,3H,CH₃CO—)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :169.5,168.6(CH₃CO—),164.9,162.4,151.5,141.2,127.84,127.75,127.69,123.63,123.60,123.1,119.4,116.2,116.0,110.5,97.2,55.9(OCH₃),20.5(CH₃)。HRMS,计算值(实测值),C₁₈H₁₄FNO₄,328.098 5(328.098 6) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-(对甲苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4e):黄色固体,产率85%,m.p.155~156℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.78~7.14(m,7H,Ar—H);6.76(s,1H,Oxazole-H);3.93(s,3H,—OCH₃);2.43(s,3H,—CH₃);2.36(s,3H,CH₃CO—)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :170.6,168.6,162.2,151.4,141.1,140.45,129.6,128.0,125.6,124.5,123.1,119.4,110.5,96.8,55.0(OCH₃),21.3(Ar—

CH₃),20.5(CH₃)。HRMS,计算值(实测值),C₁₉H₁₇NO₄,324.123 6(324.123 5) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-(4-乙基苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4f):白色固体,产率80%,m.p.108~109℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.76~7.13(m,7H,Ar—H);6.76(s,1H,Oxazole-H);3.92(s,3H,—OCH₃);2.70(q,2H, $J=7.6$ Hz,—CH₂);2.34(s,3H,CH₃CO—);1.27(t,3H, $J=7.6$ Hz,—CH₃)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :170.6,168.6(CH₃CO—),162.2,151.4,141.1,128.4,128.0,125.8,124.5,123.1,119.4,110.5,96.8,55.9(OCH₃),28.7(CH₃),20.5(CH₃CO—),15.1(CH₂)。HRMS。计算值(实测值),C₂₀H₁₉NO₄,338.139 2(338.139 2) $[M+H]^+$ 。

2-甲氧基-4-(5-(4-丙基苯基)异噁唑-3-基)苯乙酸酯(4g):白色固体,产率82%,m.p.123~124℃。 $^1\text{H NMR}$ (Chloroform-*d*,400 MHz), δ :7.77~7.14(m,7H,Ar—H);6.77(s,1H,Oxazole-H);3.93(s,3H,—OCH₃);2.66(t,2H, $J=7.6$ Hz,—CH₂CH₂CH₃);2.36(s,3H,CH₃CO—);1.75~1.67(m,2H,—CH₂CH₂CH₃);0.97(t,3H, $J=7.3$ Hz,—CH₂CH₂CH₃)。 $^{13}\text{C NMR}$ (Chloroform-*d*,101 MHz), δ :170.7,168.6(CH₃CO—),162.2,151.4,145.2,141.1,129.0,128.0,125.7,124.8,123.1,119.4,110.5,96.8,55.9(OCH₃),37.8(CH₃),24.1(CH₂),20.5(CH₃CO—),13.6(CH₂)。HRMS,计算值(实测值),C₂₁H₂₁NO₄,352.154 9(352.154 9) $[M+H]^+$ 。

1.2.4 目标化合物5a~5g的合成

称取2 mmol 化合物3a~3g加入50 mL圆底烧瓶中,加压泵入10 mL无水DMF作溶剂。将圆底烧瓶固定于低温冷却液循环泵中,设定温度为-30℃,搅拌下缓慢加入0.1 g(4 mmol)氢化钠,低温-30℃搅拌5 min,待反应体系不产生气体后缓慢滴加0.26 mL(3 mmol)的3-溴丙炔,然后将反应体系移至室温下反应12 h,TLC(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=2.5:1)监测直至反应完全,停止反应。将反应后物料转移至1 000 mL圆底烧瓶中,加入大量去离子水淬灭反应,然后于70℃旋干,用乙酸乙酯萃取(30 mL×3)。合并有机相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发脱去溶剂,经硅胶柱层析(V (乙酸乙酯): V (石油醚)=5:1)分析提纯,得到目标化合物5a~5g。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-

(4-甲氧基苯基)异噁唑(5a):黄色固体,产率72%, m. p. 150 ~ 151 °C。¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.81 ~ 6.96 (m, 7H, Ar—H); 6.67 (s, 1H, Oxazole-H); 4.83 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.97 (s, 3H, —OCH₃); 3.87 (s, 3H, —OCH₃); 2.56 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.2, 162.4, 161.0, 149.9, 148.2, 127.3, 123.3, 120.2, 119.5, 114.3, 114.0, 109.8, 95.9, 78.1 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃), 55.3 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₀H₁₇NO₄, 336.123 6 (336.123 5) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-苯基异噁唑(5b):黄色固体,产率94%, m. p. 132 ~ 133 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.88 ~ 7.11 (m, 8H, Ar—H); 6.80 (s, 1H, Oxazole-H); 4.84 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.56 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.2, 162.4, 149.9, 148.2, 130.1, 128.9, 127.4, 125.7, 123.1, 119.5, 114.0, 109.8, 97.2, 78.1 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₉H₁₅NO₃, 306.113 0 (306.112 9) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-(4-氯苯基)-异噁唑(5c):黄色固体,产率87%, m. p. 139 ~ 140 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.77 ~ 7.11 (m, 7H, Ar—H); 6.78 (s, 1H, Oxazole-H); 4.83 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.96 (s, 3H, —OCH₃); 2.55 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 169.0, 162.5, 149.9, 148.3, 136.1, 129.2, 126.9, 125.8, 122.8, 119.5, 113.0, 109.8, 97.5, 78.0 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₉H₁₄ClNO₃, 340.074 0 (340.074 0) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-(4-氟苯基)-异噁唑(5d):棕色固体,产率72%, m. p. 137 ~ 138 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.85 ~ 7.11 (m, 7H, Ar—H); 6.74 (s, 1H, Oxazole-H); 4.83 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, CH₂); 3.97 (s, 3H, —OCH₃); 2.55 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz,

—OCH₂CCH)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 169.2, 162.5, 149.9, 148.3, 127.8, 127.7, 123.74, 123.71, 122.9, 119.5, 116.2, 116.0, 114.0, 109.8, 97.0, 78.0 (—OCH₂CCH₃), 76.0 (—OCH₂CCH₃), 56.6 (—OCH₂CCH₃), 55.9 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₁₉H₁₄FNO₃, 324.103 6 (324.103 6) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-(对甲苯基)异噁唑(5e):黄色固体,产率100%, m. p. 155 ~ 156 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.77 ~ 7.11 (m, 7H, Ar—H); 6.75 (s, 1H, Oxazole-H); 4.84 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.56 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 2.43 (s, 3H, —CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.4, 162.4, 149.9, 148.2, 140.3, 129.5, 125.6, 124.7, 123.2, 119.5, 114.0, 109.8, 96.6, 78.1 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃), 21.3 (CH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₀H₁₇NO₃, 320.128 7 (320.128 6) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-(4-乙基苯基)异噁唑(5f):白色固体,产率94%, m. p. 108 ~ 109 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.77 ~ 7.11 (m, 7H, Ar—H); 6.76 (s, 1H, Oxazole-H); 4.84 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.72 (q, 2H, $J = 7.6$ Hz, —CH₂); 2.56 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 1.29 (t, 3H, $J = 7.6$ Hz, —CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.4, 162.4, 149.9, 148.2, 146.6, 128.3, 125.7, 124.9, 123.2, 119.5, 114.0, 109.8, 96.6, 78.1 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃), 28.7 (CH₃), 15.2 (CH₂)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₁H₁₉NO₃, 334.144 3 (334.144 2) [M+H]⁺。

3-(3-甲氧基-4-(丙-2-炔-1-基氧基)苯基)-5-(4-丙基苯基)异噁唑(5g):白色固体,产率90%, m. p. 106 ~ 107 °C。 ¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.77 ~ 7.11 (m, 7H, Ar—H); 6.76 (s, 1H, Oxazole-H); 4.84 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 3.98 (s, 3H, —OCH₃); 2.70 ~ 2.61 (t, 2H, $J = 8$ Hz, —CH₂CH₂CH₃); 2.56 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, —OCH₂CCH); 1.74 ~ 1.64 (m, 2H,

—CH₂CH₂CH₃); 0.98 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz, —CH₂CH₂CH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.4, 162.4, 149.9, 148.2, 145.1, 128.9, 125.6, 124.9, 123.2, 119.5, 114.0, 109.8, 96.6, 78.1 (—OCH₂CCH), 76.0 (—OCH₂CCH), 56.6 (—OCH₂CCH), 55.9 (OCH₃), 37.8 (CH₃), 24.2 (CH₂), 13.6 (CH₂)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₂H₂₁NO₃, 348.160 0 (348.160 1) [M+H]⁺。

1.2.5 目标化合物 6a~6g 的合成

称取 2 mmol 化合物 3a~3g 加入 50 mL 圆底烧瓶中,加压泵入 10 mL 无水 DMF 作溶剂。将圆底烧瓶固定于冷却液温度为-30 °C 的冷却液循环泵中,向反应体系中加入 0.1 g (4 mmol) 氢化钠,低温搅拌 5 min,待反应体系不产生气体后缓慢滴加 0.59 mL (5 mmol) 的溴化苄,然后将反应体系移至常温下反应 14 h, TLC (V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1) 监测直至反应完全,停止反应。将反应后物料转移至 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入大量去离子水淬灭反应,然后于 70 °C 旋干,用乙酸乙酯萃取(30 mL×3)。合并有机相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发脱去溶剂,用石油醚-乙酸乙酯重结晶,得到目标化合物 6a~6g。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(4-甲氧基苯基)异噁唑(6a):白色固体,产率 96%, m. p. 158~159 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.83~6.92 (m, 12H, Ar—H); 6.66 (s, 1H, Oxazole-H); 5.23 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.99 (s, 3H, —OCH₃); 3.88 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.1, 162.5, 161.0, 149.9, 149.6, 136.7, 128.5, 127.8, 127.3, 127.1, 122.4, 120.3, 119.6, 114.3, 113.7, 109.9, 95.8, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃), 55.3 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₄H₂₁NO₄, 388.154 9 (388.155 0) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-苯基异噁唑(6b):黄色固体,产率 84%, m. p. 140~141 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.87~6.95 (m, 13H, Ar—H); 6.77 (s, 1H, Oxazole-H); 5.22 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.98 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.1, 162.5, 149.9, 149.7, 136.6, 130.0, 128.8, 128.5, 127.8, 127.4, 127.1, 125.7, 122.2, 119.7, 113.7, 109.8, 97.2, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃)。

HRMS, 计算值(实测值), C₂₃H₁₉NO₃, 358.144 3 (358.144 3) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(4-氯苯基)异噁唑(6c):黄色固体,产率 75%, m. p. 177~178 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.81~6.95 (m, 12H, Ar—H); 6.76 (s, 1H, Oxazole-H); 5.23 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.99 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 168.9, 162.6, 149.9, 149.8, 136.6, 136.1, 129.2, 128.5, 127.8, 127.1, 126.9, 125.8, 122.0, 119.7, 113.7, 109.8, 97.5, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₃H₁₈ClNO₃, 392.105 3 (392.105 3) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(4-氟苯基)异噁唑(6d):白色固体,产率 87%, m. p. 161~162 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.86~6.94 (m, 12H, Ar—H); 6.71 (s, 1H, Oxazole-H); 5.22 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.98 (s, 3H, —OCH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 169.1, 164.9, 162.6, 162.4, 149.9, 149.7, 136.6, 128.5, 127.84, 127.79, 127.7, 127.1, 123.79, 123.76, 122.1, 119.7, 116.2, 116.0, 113.7, 109.8, 97.0, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₃H₁₈FNO₃, 376.134 9 (376.135 0) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(对甲苯基)异噁唑(6e):白色固体,产率 81%, m. p. 142~143 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.75~6.94 (m, 12H, Ar—H); 6.72 (s, 1H, Oxazole-H); 5.22 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.98 (s, 3H, OCH₃); 2.41 (s, 3H, —CH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.3, 149.9, 149.6, 140.3, 136.7, 129.5, 128.5, 127.8, 127.1, 125.6, 124.7, 122.4, 119.7, 113.7, 109.9, 96.6, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃), 21.3 (CH₃)。 HRMS, 计算值(实测值), C₂₄H₂₁NO₃, 372.160 0 (372.160 1) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(4-乙基苯基)异噁唑(6f):白色固体,产率 94%, m. p. 146~147 °C。 ¹HNMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.75~6.94 (m, 12H, Ar—H); 6.72 (s, 1H, Oxazole-H); 5.22 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.98 (s, 3H, OCH₃); 2.71 (q, 2H, $J = 7.6$ Hz, —CH₂CH₃); 1.28 (t, 3H, $J = 7.6$ Hz, —CH₂CH₃)。 ¹³CNMR (Chloroform-*d*, 101

MHz), δ : 170.3, 162.5, 149.9, 146.6, 136.7, 128.5, 128.3, 127.8, 127.1, 125.7, 124.9, 122.4, 119.7, 113.7, 109.9, 96.6, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃), 28.7 (CH₂), 15.2 (CH₃)。HRMS, 计算值(实测值), C₂₅H₂₃NO₃, 386.175 6 (386.175 6) [M+H]⁺。

3-(4-(苄氧基)-3-甲氧基苯基)-5-(4-丙基苯基)异噁唑(6g): 白色固体, 产率 81%, m. p. 122~123 °C。¹H NMR (Chloroform-*d*, 400 MHz), δ : 7.76~6.95 (m, 12H, Ar—H); 6.73 (s, 1H, Oxazole-H); 5.23 (s, 2H, Ar—CH₂); 3.99 (s, 3H, —OCH₃); 2.65 (t, 2H, *J* = 8 Hz, —CH₂CH₂CH₃); 1.75~1.64 (m, 2H, —CH₂CH₂CH₃); 0.98 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, —CH₂CH₂CH₃)。 ¹³C NMR (Chloroform-*d*, 101 MHz), δ : 170.3, 162.5, 149.9, 145.1, 136.7, 128.9, 128.5, 127.8, 127.1, 125.6, 124.9, 122.4, 119.7, 113.7, 109.9, 96.6, 70.9 (Ar—CH₂), 56.0 (OCH₃), 37.8 (CH₃), 24.2 (CH₂), 13.6 (CH₂)。HRMS, 计算值(实测值), C₂₆H₂₅NO₃, 400.191 3 (400.191 3) [M+H]⁺。

1.3 杀菌活性测定

烟草灰霉病菌 (*Botrytis cinerea*)、层出镰刀菌 (*Fusarium proliferatum*)、木贼镰刀菌 (*Fusarium equiseti*)、玉米圆斑病菌 (*Bipolaris zeicola*)、胶胞炭疽菌 (*Colletotrichum gloeosporioides*)、草茎点霉菌 (*Phoma herbarum*), 供试菌种均由中国农业科学院植物保护研究所和北京农学院植物保护实验室农药组提供。将化合物 3a~6g 共 28 个香草醛异噁唑衍生物分别溶解于丙酮, 配成浓度 5 000 μg/mL 供试药液, 保存于 4 °C 冰箱, 备用。

分别从 5 000 μg/mL 药液吸取 1.0 mL 定容至 PDA 培养基共 100 mL, 制成质量浓度为 50 μg/mL 含药培养基, 倒入 9 个直径为 9 cm 的培养皿中, 制成 11 mL/皿的含药培养基, 在培养基上接入菌饼。以 50 μg/mL 含百菌清培养基为药剂对照, 1% 含丙酮培养基为试剂对照, 同时设空白对照, 均 3 次重复。置于 25 °C 培养箱中避光培养。当空白对照的菌落长至接近 2/3 培养皿直径时, 以十字交叉法测量各菌落直径, 取平均值。以校正后的空白对照和各含药培养基平板中菌落平均直径计算抑制率, 公式如下所示。

$$I/\% = [(\bar{D}_1^2 - \bar{D}_0^2)/\bar{D}_1^2] \times 100\%$$

式中: $\bar{D}_1$ 为空白对照菌落直径, cm; $\bar{D}_0$ 为处理菌落直径, cm; *I* 为抑制率。

2 结果与讨论

测试结果如表 1 所示, 在 50 μg/mL 质量浓度下, 28 个香草醛异噁唑化合物对 6 种真菌的菌丝生长均具有一定抑制作用, 其中化合物 4 系列对整体的 6 种菌抑制效果最明显。相同保护基团条件下, 苯环上 R 基团对化合物杀菌活性影响中, 香草醛异噁唑化合物 4b (R = H) 的抑菌活性最强, 对 5 种菌株均产生 57% 以上的抑制率, 对玉米圆斑病菌、胶胞炭疽菌和草茎点霉菌 3 种菌株的抑制率已超过对照药剂百菌清; 与其拥有相同苯基取代的香草醛异噁唑化合物 3b (R = H) 次之, 对 4 种病原菌产生 69% 以上的抑制率; 通过进

表 1 目标化合物在 50 μg/mL 下抑菌活性^注

Tab.1 Antibacterial activity of target compounds at 50 μg/mL

化合物	抑制率/%					
	A	B	C	D	E	F
3a	89.3	30.3	19.6	36.0	32.6	7.0
3b	80.3	72.6	58.3	71.6	53.6	69.3
3c	89.3	27.3	10.6	60.0	51.0	33.3
3d	92.3	32.3	35.0	36.6	44.0	24.0
3e	59.6	20.0	27.0	65.0	69.0	28.3
3f	93.3	16.3	35.0	60.6	44.6	33.3
3g	35.3	8.6	7.3	56.0	39.0	28.6
4a	49.6	20.6	31.0	56.0	76.6	21.3
4b	79.6	59.0	57.3	82.3	86.3	79.3
4c	74.3	27.3	32.0	65.0	27.3	42.3
4d	89.3	36.6	24.3	60.6	55.3	56.0
4e	81.6	14.6	31.0	18.0	44.3	11.3
4f	88.3	27.3	27.3	75.3	53.3	38.3
4g	82.3	21.0	20.0	57.3	34.0	30.3
5a	77.6	19.3	19.0	42.3	18.0	19.6
5b	91.6	35.0	48.3	57.3	38.3	25.0
5c	83.3	20.6	15.3	22.0	26.0	11.6
5d	78.6	12.6	36.6	27.3	42.3	7.0
5e	70.6	25.6	19.3	32.6	30.3	4.6
5f	83.6	21.0	35.6	30.6	33.3	4.0
5g	91.6	24.3	18.3	22.0	30.6	15.6
6a	83.3	12.3	35.0	31.6	23.3	4.6
6b	82.3	8.6	15.6	23.0	29.3	6.6
6c	79.0	13.6	25.6	39.6	32.6	7.0
6d	79.3	14.6	7.3	26.3	17.3	13.3
6e	79.6	11.3	31.0	36.0	26.3	5.3
6f	61.6	14.3	22.6	14.3	41.3	4.0
6g	79.6	16.6	21.3	25.3	19.0	13.6
百菌清	92.3	87.8	70.6	78.3	82.9	70.6

注: A: 烟草灰霉病菌 (*B. cinerea*), B: 层出镰刀菌 (*F. proliferatum*), C: 木贼镰刀菌 (*F. equiseti*), D: 玉米圆斑病菌 (*B. zeicola*), E: 胶胞炭疽菌 (*C. gloeosporioides*), F: 草茎点霉菌 (*P. herbarum*)。

一步对比 R 基取代种类对抑菌活性的影响,以对 6 种供试菌种的抑菌率 $\geq 60\%$ 的化合物数目为参考, R 基为 H 的化合物抑制活性最好, R 基为 F 的化合物次之, 取代基为 CH_3 的化合物抑制活性相对较低。烟草灰霉病菌对所设计合成的香草醛异噁唑衍生物的抑制活性最为敏感, 对其菌丝生长抑制率高于 90% 的化合物有 4 个; 目标化合物 3f (R=H) 对烟草灰霉病菌的抑制活性最高, 抑制率为 93%。

对化合物 3 系列的酚羟基上的 H 分别进行乙酰化、苯甲酰化、苄基化衍生, 得到化合物 4、5、6 系列。对比化合物 3、4、5、6 这 4 个系列对抑菌活性的影响。以 6 种供试菌种的抑菌率 $\geq 60\%$ 的化合物数目为参考, 化合物 4 系列的抑制活性最好, 化合物 3 系列的抑制活性次之, 化合物 5、6 系列的抑制活性相对较低。对比 R 基取代种类对抑菌活性的影响, 以对 6 种供试菌种的抑菌率 $\geq 60\%$ 的化合物数目为参考, R 基为 H 的化合物抑制活性最好, R 基为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的化合物抑制活性相对较低。

3 结论

本文以具有多种生物活性的天然产物香草醛为基本骨料, 引入农药活性基团异噁唑结构, 首次设计合成了 28 个未见报道的香草醛异噁唑衍生物。部分化合物对 6 种真菌的菌丝生长均具有一定抑制作用, 其中化合物 4b 对玉米圆斑病菌等 3 种菌的抑菌活性超过对照组百菌清。在苯环上 R 基团对化合物杀菌活性影响中, R 基为 H 的化合物的抑制活性最好。目标化合物 3f 对烟草灰霉病菌的抑制活性最高, 抑制率为 93%。4 种目标化合物系列中, 对 6 种真菌抑制活性最好的是乙酰化衍生的化合物 4 系列。

综上所述, 本实验所设计的一系列香草醛异噁唑衍生物对烟草灰霉病菌具有良好抑制效果, 后续会针对抑菌活性高的代表性化合物进行精密毒力测定, 以期筛选出广谱, 可作为杀菌农药前体的香草醛异噁唑化合物。

参考文献:

[1] 王伟, 李艳清, 杨坤坤, 等. 一种以香草醛为原料合成高密度航空燃料的方法: CN115 093 879A [P]. 2022-09-23.
[2] 周姚红, 张晓华, 熊万明. 木质素催化氧化制备芳香醛研究进展 [J]. 精细化工, 2022, **39**(3): 442-453.

[3] 谷晓霞, 赵祖岭, 周芸, 等. 邻香草醛缩邻甲氧基苯胺镍配合物的合成、表征及抗菌活性 [J]. 合成化学, 2022, **30**(4): 252-258.
[4] 马金鹏. 基于香草醛衍生物的生物基环氧树脂合成与性能 [D]. 长春: 长春工业大学, 2022.
[5] SKATOVA A V, BORODA A V, PRIVAR Y O, et al. Hydrogels of N-(2-Carboxyethyl) chitosan with Vanillin [J]. *Polymer Sci. B*, 2022, **64**(5): 699-706.
[6] LI Y L, ZHUO L, LI X B, et al. Myxadazoles, myxobacterium-derived isoxazole-benzimidazole hybrids with cardiovascular activities [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **133**(40): 21 847-21 852.
[7] 曾宪霞, 黄怀征, 凌珍, 等. 2,4-二取代-6-氯三氮唑类化合物的合成及其抗肺癌活性研究 [J]. 化学试剂, 2023, **45**(8): 65-71.
[8] 吴辉, 余佳, 余刚, 等. 2-三氟甲基噁唑啉衍生物的合成及抗肿瘤活性研究 [J]. 化学试剂, 2022, **44**(5): 668-673.
[9] 艾大朋, 巨修练, 刘根炎. 作用于离子型 γ -氨基丁酸受体的异噁唑啉类杀寄生虫剂 [J]. 化学通报, 2020, **83**(11): 986-996.
[10] 刘辉, 张晓梅. 5-氨基异噁唑的 4-位芳基化 [J]. 合成化学, 2022, **30**(2): 126-132.
[11] 李琦, 于金萍, 刘亦学, 等. 48% 异噁唑草酮·精异丙甲草胺可分散油悬浮剂防治玉米田一年生杂草效果与安全性评价 [J]. 中国农学通报, 2020, **36**(34): 129-133.
[12] 刘芸竹, 张慧珍, 周成合. 抗肿瘤噁唑类化合物的研究进展 [J]. 华西药理学杂志, 2020, **35**(3): 325-337.
[13] 靳飞, 万福贤, 咎宁宁, 等. 含苯并咪唑和异噁唑结构席夫碱的合成及其抑菌活性 [J]. 合成化学, 2017, **25**(1): 9-13.
[14] M PALLAVI H, AL-OSTOOT F H, VIVEK H K, et al. Synthesis, characterization, DFT, docking studies and molecular dynamics of some 3-phenyl-5-furan isoxazole derivatives as anti-inflammatory and anti-ulcer agents [J]. *J. Mol. Struct.*, 2022, **1250**(P2): 131 812.
[15] BUMAGIN N A, POTKIN V I. Functionalized isoxazole and isothiazole ligands: Design, synthesis, palladium complexes, homogeneous and heterogeneous catalysis in aqueous media [J]. *Russian Chem. Bull.*, 2016, **65**(2): 321-332.
[16] WALLACE A A, DAULETYAROV Y, SANOV A. Deprotonation of isoxazole: A photoelectron imaging study [J]. *J. phy. chem. A*, 2020, **124**(38): 7 768-7 775.
[17] 台立民, 刘冬雪, 沈永嘉, 等. 3-(2-甲基) 丙烯酰基-5-甲基异噁唑的合成 [J]. 农药, 2002, **41**(1): 12-13.
[18] 滕信煥, 姜林, 周少方, 等. 含异噁唑环的新型 2,5-二取代-1,3,4-噁二唑的合成及其杀菌活性 [J]. 合成化学, 2012, (1): 73-75.
[19] 张文广, 刘函如, 魏志敏, 等. 5-甲基异噁唑-4-甲酸酯衍生物的合成及抑菌活性 [J]. 农药学报, 2023, **25**(2): 468-473.
[20] 韩留全. 以醛、醛肟为原料经催化氧化法合成异噁唑啉衍生物 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.

1,3,4-噁二唑类化合物的合成及生物活性研究进展

杨碧蓉¹, 邵晔弘¹, 王玉梨¹, 王顺优¹, 张海珍², 杨岚^{*1}

(1. 贵州大学 a. 药学院, b. 贵州省合成药物工程实验室, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省联大检测技术有限公司, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 1,3,4-噁二唑是一类重要的含氮五元芳香杂环类结构单元, 可与多种药效团融合, 产生不同的生物活性, 因此引起了人们的关注, 也显示了广泛的应用和发展前景, 在医药和农药领域尤为突出。综述了国内外以酰肼环合法、Huisgen 反应高效构建 1,3,4-噁二唑类化合物的方法, 同时对 1,3,4-噁二唑类化合物在抗病毒、抗菌、抗肿瘤、除草、杀虫等方面的生物活性进行了介绍, 并对各类化合物的构效关系进行总结, 为进一步研究 1,3,4-噁二唑类化合物的设计合成及其生物活性提供参考和借鉴。

关键词: 1,3,4-噁二唑; 合成; 药效团融合; 生物活性; 研究进展

中图分类号: O626.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0024-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0595

Research Progress in the Syntheses and Biological Activities of 1,3,4-Oxadiazole Compounds YANG Bi-rong¹, TAI Ye-hong¹, WANG Yu-li¹, WANG Shun-you¹, ZHANG Hai-zhen², YANG Lan^{*1} (1a. College of Pharmacy, 1b. Engineering Laboratory for Synthetic Drugs, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Lianda Testing Technology Co., Ltd., Guiyang 550025, China)

Abstract: 1,3,4-oxadiazoles are important class of nitrogen-containing five-membered aromatic heterocyclic structural unit, which can produce a variety of biological activities after combining with multi kinds of pharmacophore, so many compounds containing 1,3,4-oxadiazoles core structure have attracted people's attention and show a wide application and development prospects, especially in the field of medicine and agriculture. The efficient construction of 1,3,4-oxadiazole compounds by hydrazide ring method and Huisgen reaction, meanwhile, the biological activities of 1,3,4-oxadiazole such as antiviral, antibacterial, antitumor, herbicidal and insecticidal and so on have been introduced, and summarized the structure-activity relationship of various compounds. It provides reference and guidance for further study on the design, synthesis and biological activities of 1,3,4-oxadiazole compounds.

Key words: 1,3,4-oxadiazole; synthesis; pharmacophore-merging; biological activity; research progress

1,3,4-噁二唑为一类含有 N、O 的芳杂五元杂环化合物, 早在 1955 年 Ludsteck 和 Ainsworth 两个课题组就已首次报道了单取代的 1,3,4-噁二唑^[1]。含 1,3,4-噁二唑核心单元的化合物具有广泛生物活性, 是重要的医药、农药中间体, 药物化学家们通常采用药效团融合或活性拼接原理^[2,3]对其进行分子设计, 设计的分子具有优良的抗肿瘤、抗病毒、抗菌、杀虫、除草等生物活性^[4-9]。已商品化药物有杀虫剂噁虫酮 (Metoxadiazone)、除草剂噁草酮 (Oxazone)、抗生素呋喃咪唑 (Furamizole)、抗病毒药物艾生特 (Isentress)、抗高血压药物奈沙地尔 (Nesapidil) 及用于治疗肥胖和糖尿病的 AZD-3988 等 (图 1)。1,3,4-噁二唑类化合物具有广阔的应用前景, 为了寻找更高生物活性的 1,3,4-噁二唑类化合物, 本文以文献发表时间及相关工作的逻辑为线索, 综述了近年来国内外通过酰肼类化合物在脱水剂存在下

与酰肼环合, 在碱性条件下与二硫化碳环合、其他条件环合以及通过四唑类化合物合成 1,3,4-噁二唑骨架的方法, 并给出普适的机理。此外, 围绕了 1,3,4-噁二唑类化合物在抗病毒、抗菌、抗肿瘤 (抗癌)、除草、杀虫活性及其相关结构的构效关系分析展开详细的阐述, 以期为 1,3,4-噁二唑类化合物的研究提供思路。

收稿日期: 2023-09-12; 网络首发日期: 2023-12-18

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目 (贵大 (校) 创字 (2022) 028 号); 贵州大学 2023 年实验室开放项目 (SYSKF2023-096)。

作者简介: 杨碧蓉 (2001-), 女, 苗族, 贵州铜仁人, 本科生, 主要研究方向为药物化学。

通讯作者: 杨岚, E-mail: yanglan20ty@163.com。

引用本文: 杨碧蓉, 邵晔弘, 王玉梨, 等. 1,3,4-噁二唑类化合物的合成及生物活性研究进展 [J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 24-32。

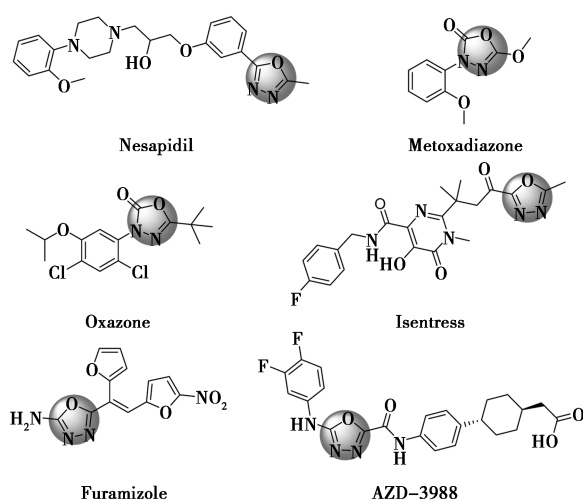


图 1 一些含有 1,3,4-噁二唑骨架的农药和医药分子的化学结构

Fig.1 Chemical structures of some pesticide and medicine molecules containing the 1,3,4-oxadiazole backbone

1 1,3,4-噁二唑类化合物的合成

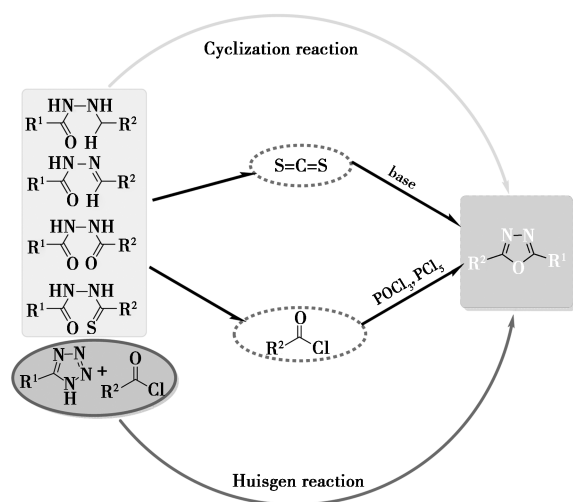


图 2 1,3,4-噁二唑的合成方法

Fig.2 Synthetic methods of 1,3,4-oxadiazole

1.1 通过酰肼类化合物合成 1,3,4-噁二唑的方法

酰肼环合法是合成 1,3,4-噁二唑的常用方法,主要以酰肼、双酰肼、单硫代酰肼、酰肼为环合位点,在碱性条件下(KOH、NaOH)与二硫化碳闭环,或者在脱水剂(POCl_3 、 P_2O_5 、多聚磷酸等)的作用下与不同取代的羧酸、酰氯等化合物脱去一分子水,或经某些高效催化剂催化环合形成 1,3,4-噁二唑骨架。

早在 1962 年, Gibson 等^[10]就已对 1,3,4-噁

二唑的环合机理进行了详细的阐述(图 3)。

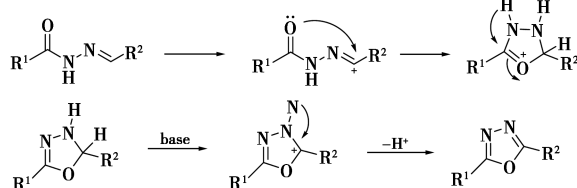


图 3 酰肼类化合物环合的机理^[10]

Fig.3 Mechanism of cyclization of hydrazide compounds^[10]

1.1.1 脱水剂存在下与酰氯类环合

2001 年, Shi 等^[11]以 2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷甲酸甲酯和水合肼为原料,经过肼解、取代、脱水闭环合成了 6 个新型 2,5-取代 1,3,4-噁二唑化合物(图 4)。

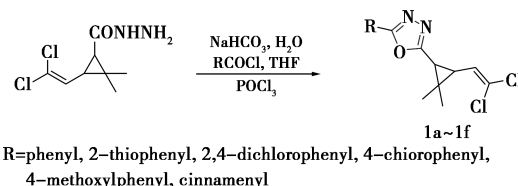


图 4 化合物 1a~1f 的合成方法

Fig.4 Synthetic method of compounds 1a~1f

2007 年,王喜存等^[12]以苯并呋喃-2-酰肼与氯乙酸为原料溶于 POCl_3 中,在微波辐射(750 W)下合成 2-氯亚甲基-5-苯并呋喃-1,3,4-噁二唑中间体(图 5)。

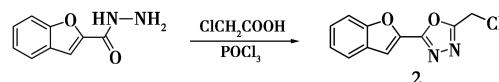


图 5 化合物 2 的合成方法

Fig.5 Synthetic method of compound 2

2008 年, Rostamizadeh 等^[13]报道了一种简单、快速、温和的方法,以酰肼、酰氯为原料,在乙腈为溶剂, P_2O_5 为脱水剂的作用下室温一锅法合成了 2,5-二取代的 1,3,4-噁二唑。其中以苯甲酰肼与苯甲酰氯合成的产物产率最高,可达到 97%(图 6)。

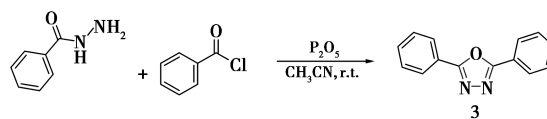


图 6 化合物 3 的合成方法

Fig.6 Synthetic method of compound 3

2023 年,杨佳欣等^[14]用取代苯甲酸在浓硫酸的作用下与乙醇进行酯化,后与水合肼作用得

到酰肼,最后经取代和脱水环合得到一系列新型 1,3,4-噁二唑类化合物,其中以 3-硝基苯甲酸为原料所得产物产率最高(图 7)。

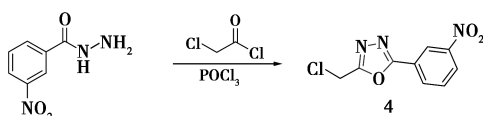


图 7 化合物 4 的合成方法

Fig.7 Synthetic method of compound 4

1.1.2 碱性条件下与二硫化碳环合

2006 年, Liu 等^[15]用 Merrifield 树脂作为载体,合成了高产率、高纯度的 1,3,4-噁二唑衍生物(图 8)。

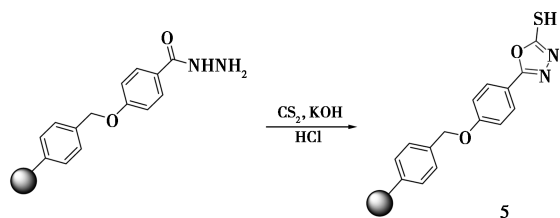


图 8 化合物 5 的合成方法

Fig.8 Synthetic method of compound 5

2017 年,王俊玲等^[16]以 5-(4-氯苯基)-3-吡唑甲酰肼为主要原料经肼解、关环合成了含 1,3,4-噁二唑环的中间体(图 9)。2018 年,该团队以同样的方法合成得到 2-取代硫醚-5-[5-(4-硝基苯基)-1H-吡唑-3-基]-1,3,4-噁二唑类化合物^[17]。

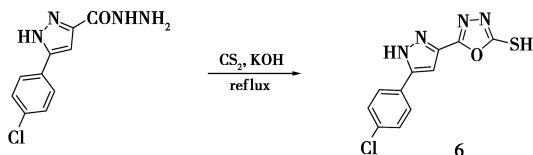


图 9 化合物 6 的合成方法

Fig.9 Synthetic method of compound 6

2021 年,王志玲等^[18]用类似合成路线,以 3-(4-氟苯基)-1H-吡唑-5-甲酸乙酯为原料,经过肼解、环化、烷基化合成了 8 个新型的 2-硫醚-5-吡唑基-1,3,4-噁二唑类化合物(图 10)。



图 10 化合物 7 的合成方法

Fig.10 Synthetic method of compound 7

2023 年, Wang 等^[19]以 1-甲基哌嗪为起始原

料,经酰化、肼解、环合三步反应得到含 1,3,4-噁二唑骨架中间体(图 11)。

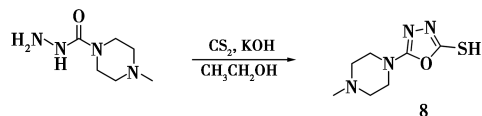


图 11 化合物 8 的合成方法

Fig.11 Synthetic method of compound 8

汪洲洋等^[20]以硫脲和乙酰丙酮为起始原料合成 4,6-二甲基嘧啶-2-硫醇,随后进行取代、肼解、闭环和苄基化反应,将 1,3,4-噁二唑与嘧啶环通过硫醚键拼接,设计合成 13 个新型 2-(取代苄硫基)-5-(4,6-二甲基嘧啶-2-硫甲基)-1,3,4-噁二唑化合物(图 12)。

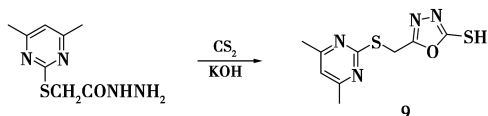


图 12 化合物 9 的合成方法

Fig.12 Synthetic method of compound 9

1.1.3 其他条件环合

由于酰肼在脱水剂存在的条件下与酰氯环合或在碱性条件下与二硫化碳环合成 1,3,4-噁二唑的方法步骤较多,所需时间长,产率普遍不高。近年来,大量涌现了构建 1,3,4-噁二唑骨架的快捷、高效、高选择性的条件及方法。

2006 年, Dabiri 等^[21]用芳基酰肼与芳族醛在无溶剂条件下使用 CAN 进行环化-氧化得到 1,3,4-噁二唑类化合物(图 13),同年, Wang 等^[22]利用微波辅助技术,以聚苯乙烯负载的三苯基膦(PS-PPh₃)为支载体试剂将二元酰肼闭环得到 1,3,4-噁二唑衍生物,此方法的产率高达 95%。

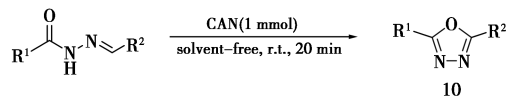


图 13 化合物 10 的合成方法

Fig.13 Synthetic method of compound 10

2008 年, Polshettiwar 等^[23]通过对 Ainsworth 等^[24]的一步合成 1,3,4-噁二唑化合物方案重新审视得到了以对位取代苯甲酰肼与丙烷酸三乙酯

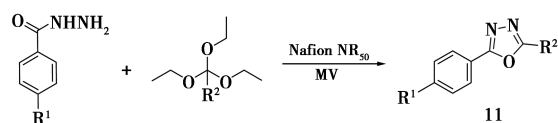


图 14 化合物 11 的合成方法

Fig.14 Synthetic method of compound 11

在微波(MW)及 Nafion 催化下合成 1,3,4-噁二唑类化合物的方法(图 14)。

2011 年, Xie 等^[25]采用异硒氰酸酯与酰肼或二酰肼为原料, 一锅法合成了 2-氨基-1,3,4-噁二唑, 后处理方法简单且以相当高的产率得到产物(图 15)。

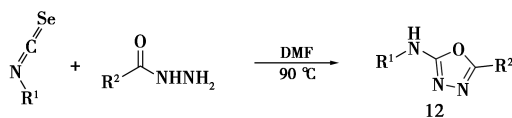


图 15 化合物 12 的合成方法

Fig.15 Synthetic method of compound 12

2014 年, Singh 等^[26]报道了以醛-N-芳基脒为原料, 无水 MeCN-LiClO₄ 溶液为阳极氧化, 在电极中进行恒电位电解闭环成 2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑化合物(图 16)。

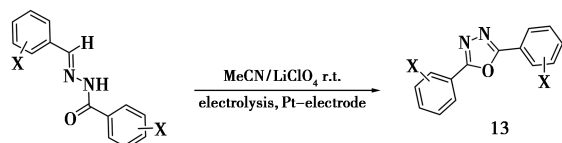


图 16 化合物 13 的合成方法

Fig.16 Synthetic method of compound 13

2022 年, Sciarretta 等^[27]以酮酸和酰肼为底物, GA-TiO₂ 作为多相光催化剂合成 2,5-二取代 1,3,4-噁二唑, 石墨烯固定的纳米 TiO₂ 与裸露纳米 TiO₂ 相比, 表现出增强的光活性的特点, 能够减少反应时间(图 17)。

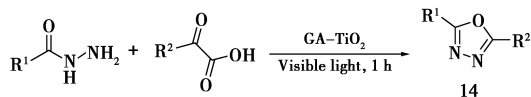


图 17 化合物 14 的合成方法

Fig.17 Synthetic method of compound 14

2023 年, Babita 等^[28]报道了一种以 N-酰基氨基硫脲为原料, 在有氧可见光下合成 2-氨基-1,3,4-噁二唑的方法。该方案首次提出利用可见光和空气对 N-酰基氨基硫脲进行氧化环化脱硫(图 18)。同年, Alharthi 等^[29]在半水条件下, 以 2-氨基苯甲酰肼和取代醛为原料, 以 1% Zn 促进的 Cu/CeO₂ 作为催化剂合成 1,3,4-噁二唑类化合物。

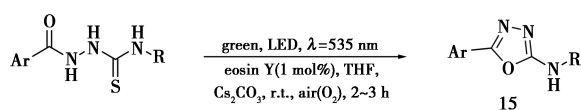


图 18 化合物 15 的合成方法

Fig.18 Synthetic method of compound 15

1.2 通过四唑类化合物合成 1,3,4-噁二唑的方法

在 1958 年 Huisgen 等^[30]首先报道了用四唑合成 1,3,4-噁二唑的方法并研究其机理, 但通过此方法用的比较少, 可能跟四唑结构的不稳定性有关。

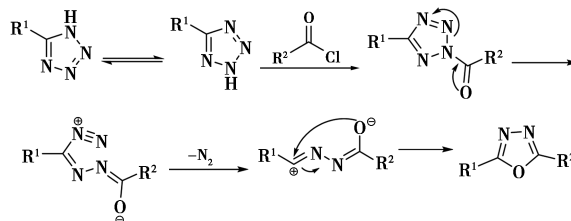


图 19 Huisgen 反应的机理

Fig.19 Mechanism of Huisgen reaction

2008 年, 王宝雷等^[31]报道以四氮唑溶解在干燥的吡啶中, 于室温搅拌下滴加适量的酰氯(或草酰氯单乙酯), 适宜温度下搅拌反应或者加入乙酸酐在相应温度下合成 2-取代-5-(4-烷氧/苄氧基)苯基-1,3,4-噁二唑(图 20)。

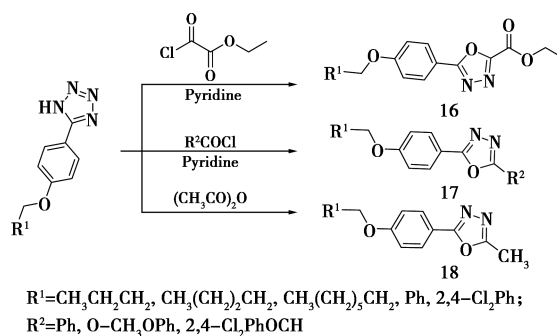


图 20 化合物 16~18 的合成方法

Fig.20 Synthetic methods of compounds 16~18

2011 年, Kun 等^[32]以 O-过苯甲酰化-β-D-吡喃葡萄糖苷为原料, 通过一定条件反应合成了 5-(O-过苯甲酰化-β-D-吡喃葡萄糖基)四唑, 该四氮唑分别与丙炔酸-DCC 或氯乙酰氯酰化生成 5-乙炔基-和 5-氯甲基-2-(O-过苯甲酰化-β-D-吡喃葡萄糖基)-1,3,4-噁二唑(图 21)。

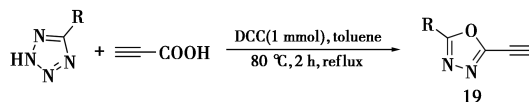


图 21 化合物 19 的合成方法

Fig.21 Synthetic method of compound 19

2 生物活性研究

2.1 抗病毒活性

2013 年, 鲍小平等^[33]合成了 10 个新型 1,3,4-

噻二唑类化合物,并进行抗菌活性测试,结果表明,在 500 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度下,半数目标化合物都表现出了较好的抗烟草花叶病毒 (TMV) 活性,其中化合物 20a、20b 对 TMV 的抑制率均为 45%,略低于对照药剂宁南霉素 (56%)。

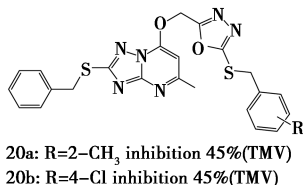


图 22 化合物 20a、20b 的结构式

Fig.22 Structure of compounds 20a, 20b

2017 年, Gan 等^[34]合成了一系列新型 1,3,4-噻二唑- α - β -不饱和酮偶联物,并对目标化合物进行了抗 TMV 的体外和体内活性测试,体内活性测试结果表明,化合物 21 表现出显著的抗 TMV 活性,其 EC₅₀ 值为 33.66 $\mu\text{g/mL}$,与宁南霉素 (36.85 $\mu\text{g/mL}$) 相当,大大优于利巴韦林 (88.52 $\mu\text{g/mL}$)。

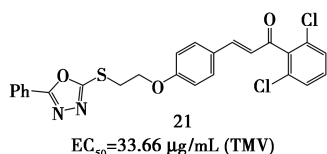


图 23 化合物 21 的结构式

Fig.23 Structure of compound 21

2.2 抗菌活性

2000 年, Chen 等^[35]设计合成了一系列双杂环 1,3,4-噻二唑类的化合物,构效分析结果表明,1,3,4-噻二唑环 2-位被醚化后的活性较高,同时活性随着烷基的大小增加而下降,此外,对目标化合物进行水稻纹枯真菌活性测试,测试结果表明化合物 22 在 100 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度下对水稻纹枯病菌表现出较好的抑制效果 (70%~89%),但仍不及对照药剂多菌灵 (100%)。

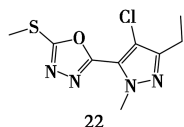


图 24 化合物 22 的结构式

Fig.24 Structure of compound 22

2011 年, Xu 等^[36]报道了一系列 2-取代甲硫基-5-(2,4-二氯苯基)-1,3,4-噻二唑/噻二唑及其砷类化合物。构效分析表明,1,3,4-噻二唑硫化物氧化后增强了抗真菌活性值。对 9 种真菌进行活性测试,所有目标化合物均显示出中等至良好

的抗真菌活性,其中化合物 23 对油菜菌核真菌 (*S.sclerotiorum*) 的活性最佳, EC₅₀ 为 17.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

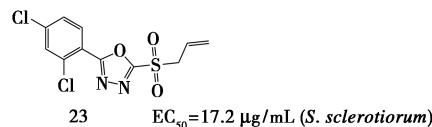


图 25 化合物 23 的结构式

Fig.25 Structure of compound 23

2013 年, 郑娟等^[37]合成了一系列新型吡啶甲酰胺噻二唑类化合物。构效分析发现,苯环上的取代基处于对位时的抑菌活性远低于取代基处于邻位时的抑菌活性,这可能是苯环上取代基的空间构型与位阻对化合物的杀菌活性也有一定的影响。并对所有目标化合物进行了 5 种病原菌的活性测试均具有较好的杀菌效果,其中化合物 24 在 50 $\mu\text{g/mL}$ 浓度对小麦赤霉病菌 (*Gibberella zeae*) 的抑制率可达到 100%,对黄瓜枯萎病菌 (*Fusarium oxysporium*) 的抑制活性达到 86.7%。

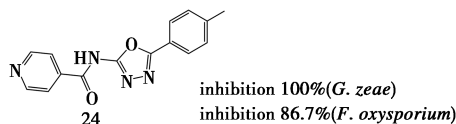


图 26 化合物 24 的结构式

Fig.26 Structure of compound 24

2020 年, Xiang 等^[38]合成了一系列含 3,4-二氯异噻唑酰胺结构的 1,3,4-噻二唑砷类化合物,对其进行抗植物细菌活性测试,结果表明,化合物 25 可以影响生物膜的生理功能,通过抑制胞外多糖的产生和增加细胞膜的通透性来抑制 *Xoo* 的生长。

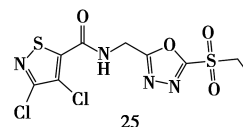


图 27 化合物 25 的结构式

Fig.27 Structure of compound 25

2021 年, 彭涛等^[39]合成了 10 个含噻唑啉酮取代 1,3,4-噻二唑化合物。构效关系分析表明,当硫醚化及氧化为砷后的活性较优,且甲基取代的活性均优于乙基取代。活性测试结果表明,化

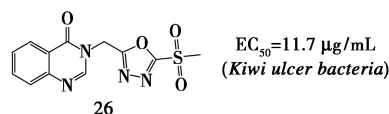


图 28 化合物 26 的结构式

Fig.28 Structure of compound 26

合物 26 对猕猴桃溃疡病菌显示出较好的活性,其 EC_{50} 值为 $11.7 \mu\text{g/mL}$, 优于对照药剂叶枯唑 ($24.5 \mu\text{g/mL}$)。

2.3 抗肿瘤活性

2012 年, Zhang 等^[40] 合成了一系列 2-(1,3,4-噁二唑-2-基硫基)-1-苯基乙酮衍生物, 构效关系研究表明, 吡啶环邻位的取代基随着吸电子能力的增强, 抗肿瘤活性也随之增强。生物活性测试表明, 化合物 27 对 MCF-7 和 A431 细胞的抑制作用最佳, IC_{50} 值分别为 (140 ± 10) 、 $(10 \pm 1) \text{ ng/mL}$, 该化合物也表现出显著的黏着斑激酶 (FAK) 抑制活性, 其 $IC_{50} = (20 \pm 1) \text{ ng/mL}$ 。

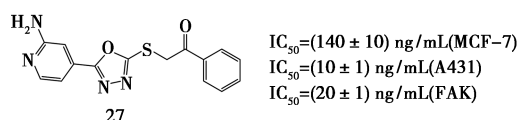


图 29 化合物 27 的结构式

Fig.29 Structure of compound 27

2017 年, Hamdy 等^[41] 设计、合成了一系列 5-(1H-吡啶-3-基)-N-芳基-1,3,4-噁二唑-2-胺, 并进行体外抗 HeLa、K562、MDA-MB-231 和 Jurkat 的癌细胞活性测试, 其中化合物 28 对 HeLa、K562、MDA-MB-231 显现较好的活性, IC_{50} 值分别为 (0.30 ± 0.04) 、 (0.85 ± 0.08) 、 $(0.90 \pm 0.02) \mu\text{g/mL}$ 。

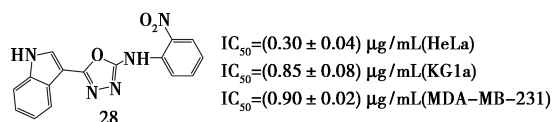


图 30 化合物 28 的结构式

Fig.30 Structure of compound 28

2021 年, Tantak 等^[42] 合成了一系列新型吡啶基- α -酮基-1,3,4-噁二唑衍生物。构效关系研究表明, 吡啶环上引入甲氧基、溴、氟等取代基会降低癌细胞抗增殖活性。测试了目标化合物对 U937、Jurkat & SB 和 BT474 等多种癌细胞系的体外抗细胞增殖活性, 活性测试表明, 部分化合物具有较强抗癌细胞增殖活性, 尤其是化合物 29 表现出最优的抗 U937、Jurkat、BT474 和 SB 癌细胞的

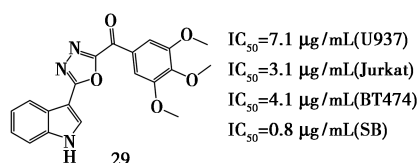


图 31 化合物 29 的结构式

Fig.31 Structure of compound 29

增殖活性, 其 IC_{50} 值分别为 7.1 、 3.1 、 4.1 和 $0.8 \mu\text{g/mL}$ 。

2023 年, Oggu 等^[43] 设计、合成了含 1,2,3-三唑单元的 1,3,4-噁二唑-三嗪衍生物, 并使用 MTT 法测试了在体外对 PC-3、DU-145、A549 和 MCF-7 癌细胞系的抗癌活性。其中具有 4-吡啶基的化合物 30 对 PC-3、A549、MCF-7 和 DU-145 细胞系显示出优异的抗癌活性, IC_{50} 值分别为 (0.17 ± 0.063) 、 (0.19 ± 0.075) 、 (0.51 ± 0.083) 、 $(0.16 \pm 0.083) \mu\text{g/mL}$ 。

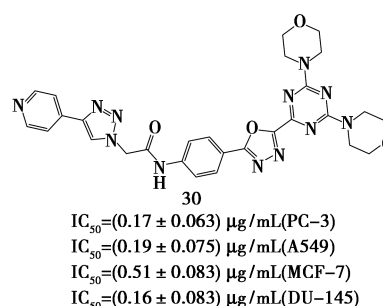


图 32 化合物 30 的结构式

Fig.32 Structure of compound 30

2.4 除草活性

含 1,3,4-噁二唑结构的除草剂噁草酮及丙炔噁草酮是高效的除草剂, 其中丙炔噁草酮是一种用于作物的发芽时期选择性除草剂, 对于马铃薯、蔬菜、果园、水稻和向日葵等苗前的阔叶杂草具有很高的活性^[44], 而噁草酮已在全世界三十多个国家获得了登记许可, 应用十分广泛^[45]。因此, 国内外学者也大量研究 1,3,4-噁二唑的除草活性。2014 年, Sun 等^[46] 合成了新型 1,3,4-噁二唑类化合物, 并对其进行除草活性的测试, 其中化合物 31 的除草活性较好。

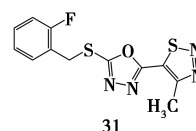


图 33 化合物 31 的结构式

Fig.33 Structure of compound 31

2022 年, Wang 等^[6] 以转酮醇酶 (TK) 为靶点, 设计合成了一系列 2-硫醚-5-(噻吩基/吡啶基)-1,3,4-噁二唑类化合物, 构效分析发现, 在噁二唑 2,5-位上引入吡啶基团有利于目标化合物的除草活性。并进行生物活性测试, 结果显示, 化合物 32a 和 32b 对反枝苋 (AR) 和马唐 (DS) 的除草能力最好, 体外活性测试结果表明, 在 200

mg/L 浓度下,抑制率均超过 90%。

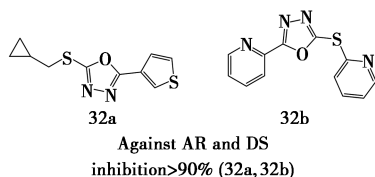


图 34 化合物 32a、32b 的结构式

Fig.34 Structures of compounds 32a, 32b

2.5 杀虫活性

含 1,3,4-噁二唑结构的杀虫剂噁虫酮在上世纪八十年代成功上市后,具有 1,3,4-噁二唑结构的杀虫剂相继被研究。2004 年,徐进等^[47] 研究合成了一系列 5-苯基-3H-1,3,4-噁二唑-2-酮的衍生物,并进行了生物活性测试,结果表明,化合物 33 在 250 mg/L 时杀螨虫效率达到 85%。

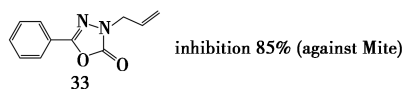
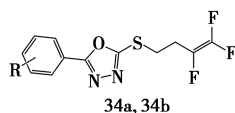


图 35 化合物 33 的结构式

Fig.35 Structure of compound 33

2017 年,陈学文等^[48] 设计并合成了一系列含三氟丁烯的 1,3,4-噁二唑硫醚类衍生物。构效关系分析发现,芳环上取代基的位置和种类对化合物的杀线虫活性具有明显的影响,在苯环的 2-位引入供电子基团时化合物的杀线虫活性较优。对目标化合物进行杀虫活性测试,结果表明,化合物 34a 在对秀丽线虫具有明显的毒杀活性,LC₅₀ 分别为 21.92 μg/mL。此外,在 100 μg/mL 浓度下,大多数化合物对柑橘线虫表现出较好的毒杀活性,其中化合物 34b 在给药 48 和 72 h 后,对柑橘线虫的毒杀活性分别为 79.9% 和 96.7%。



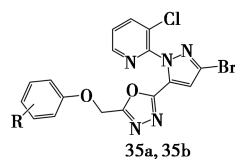
34a: R=H (LC₅₀=21.92 μg/mL, *Caenorhabditis elegans*)
34b: R=4-F (insecticidal 79.9% (48 h) 96.7% (72 h))

图 36 化合物 34a、34b 的结构式

Fig.36 Structure of compounds 34a, 34b

2018 年, Wang 等^[49] 合成了一系列 1,3,4-噁二唑衍生物,对目标化合物的初步构效分析得出,杀虫活性受苯环取代基影响较大,当 2-位引入体积较大的基团可使酶活性略有提高;如 2,4,6-三氯取代时杀幼虫活性明显增强。杀虫活性测试结果显示,化合物 35a 对棉铃虫具有较好的抑制作用,LC₅₀ 值为 69.5 mg/L,化合物 35b 对小菜蛾的

抑制作用最明显,LC₅₀ 值为 13.9 mg/L。



35a: R=2-CF₃ (LC₅₀=69.5 mg/L, *Cotton bollworm*)
35b: R=2,4,6-tri-Cl (LC₅₀=13.9 mg/L, *Plutella xylostella*)

图 37 化合物 35a、35b 的结构式

Fig.37 Structure of compounds 35a, 35b

2021 年, Yang 等^[7] 设计合成了一系列含 1,3,4-噁二唑结构的 1-叔丁基-5-氨基-4-吡唑双噁二唑硫醚衍生物,对所合成目标化合物进行杀虫活性测试。结果表明,化合物 36a、36b 和 36c 对蚜虫表现出一定的杀虫活性,致死率分别为 85%、83% 和 87%。

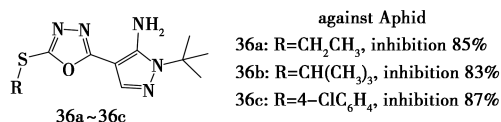


图 38 化合物 36a~36c 的结构式

Fig.38 Structure of compounds 36a~36c

3 结论

综上所述,1,3,4-噁二唑类化合物具有很大的发展空间和广泛的应用前景,吸引了无数药物化学家对其进行广泛而深入的研究。在设计合成方面,主要采用电子等排原理、活性亚结构拼接策略对 1,3,4-噁二唑类化合物进行结构修饰,试图获得新型 1,3,4-噁二唑类化合物;在生物活性方面,1,3,4-噁二唑类化合物在抗菌、抗病毒、抗肿瘤等诸多领域都占有举足轻重的作用。有望在不久的将来能开发出越来越多高活性、低毒性的 1,3,4-噁二唑类化合物,同时能在医药或农药领域得到实际应用,造福人类。

参考文献:

- [1] AINSWORTH C, HACKLER R E. Alkyl-1, 3, 4-oxadiazoles[J]. *J. Org. Chem.*, 1966, **31** (10): 3 442-3 444.
- [2] 杨俊,梁玉清,尹彩霞,等.新型鬼臼毒素拼接抗肿瘤活性分子衍生物的合成及抗肿瘤活性研究[J]. *化学试剂*, 2023, **45** (10): 53-60.
- [3] 谢珺,苗菁,崔杏,等.噁唑联苯并呋喃衍生物的设计、合成及活性研究[J]. *化学试剂*, 2022, **44** (12): 1 843-1 848.
- [4] PIDUGU V R, YARLA N S, PEDADA S R, et al. Design

- and synthesis of novel HDAC8 inhibitory 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles containing glycine and alanine hybrids with anticancer activity [J]. *Bioorgan. Med. Chem.*, 2016, **24**(21): 5 611-5 617.
- [5] XU W M, LI S Z, HE M, et al. Synthesis and bioactivities of novel thioether/sulfone derivatives containing 1,2,3-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole/thiadiazole moiety [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2013, **23**(21): 5 821-5 824.
- [6] WANG Y, YANG D, SHI J, et al. Design, synthesis, herbicidal activity, and molecular docking study of 2-thioether-5-(thienyl/pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles as potent transketolase inhibitors [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2022, **70**(8): 2 510-2 519.
- [7] YANG G, ZHENG H, SHAO W, et al. Study of the in vivo antiviral activity against TMV treated with novel 1-(t-butyl)-5-amino-4-pyrazole derivatives containing a 1,3,4-oxadiazole sulfide moiety [J]. *Pestic. Biochem. Phys.*, 2021, **171**: 104 740-104 747.
- [8] DHONNAR S L, MORE R A, ADOLÉ V A, et al. Synthesis, spectral analysis, antibacterial, antifungal, antioxidant and hemolytic activity studies of some new 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles [J]. *J. Mol. Struct.*, 2022, **1** 253: 132 216.
- [9] LI P, TIAN P, CHEN Y, et al. Novel bithioether derivatives containing a 1,3,4-oxadiazole moiety: Design, synthesis, antibacterial and nematocidal activities [J]. *Pest. Manag. Sci.*, 2018, **74**(4): 844-852.
- [10] GIBSON M S. Hydrazones-III. Intramolecular 1,3-dipolar additions involving nitro- and carbonyl groups [J]. *Tetrahedron*, 1962, **18**(12): 1 377-1 380.
- [11] SHI W, QIAN X, ZHANG R. Synthesis and quantitative structure-activity relationships of new 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**(1): 124-130.
- [12] 王喜存, 杨智, 朱继华, 等. 微波辐射下 2-取代-5-(2-苯并呋喃)-1,3,4-噁二唑类化合物的合成与表征 [J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2007, **133**(2): 53-56.
- [13] ROSTAMIZADEH S, GHAMKAR S. A mild and facile method for one pot synthesis of 2,5-di-substituted 1,3,4-oxadiazoles at room temperature [J]. *Chinese Chem. Lett.*, 2008, **19**(6): 639-642.
- [14] 杨佳欣, 朱晨, 柯岩, 等. 新型 1,3,4-噁二唑类化合物的设计、合成及杀细菌活性 [J]. 农药, 2023, **62**(3): 173-176.
- [15] LIU Z, ZHAO J, HUANG X, et al. Solid-phase synthesis of 1,3,4-oxadiazoline-5-thione derivatives from resin-bound acylhydrazines [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, **16**(7): 1 828-1 830.
- [16] 王俊岭, 汪小伟, 吴峰敏, 等. 2-取代硫醚-5-[5-(4-氯苯基)吡唑-3-基]-1,3,4-噁二唑类化合物的合成及其荧光性质 [J]. 化学试剂, 2017, **39**(5): 525-527.
- [17] 王俊岭, 吴峰敏, 冯书晓, 等. 超声辅助 2-取代硫醚-5-[5-(4-硝基苯基)-1H 吡唑-3-基]-1,3,4-噁二唑类化合物的合成 [J]. 化学世界, 2019, **60**(4): 282-285.
- [18] 王志玲, 李永. 2,5-双取代-1,3,4-噁二唑类化合物的合成与表征 [J]. 化学通报, 2021, **84**(9): 977-980.
- [19] WANG F, YANG B, ZHANG T, et al. Novel 1,3,4-oxadiazole thioether and sulfone derivatives bearing a flexible N-heterocyclic moiety: Synthesis, characterization, and anti-microorganism activity [J]. *Arab. J. Chem.*, 2023, **16**(2): 104 479-104 491.
- [20] 汪洲洋, 徐涵靖, 赵建平, 等. 新型 2-(取代苯硫基)-5-(4,6-二甲基嘧啶-2-硫甲基)-1,3,4-噁二唑化合物的合成及生物活性 [J]. 有机化学, 2018, **38**(11): 3 112-3 144.
- [21] DABIRI M, SALEHI P, BAGHBANZADEH M, et al. A facile procedure for the one-pot synthesis of unsymmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**(39): 6 983-6 986.
- [22] WANG Y, SAUER D R, DJURIC S W, et al. A simple and efficient one step synthesis of 1,3,4-oxadiazoles utilizing polymer-supported reagents and microwave heating [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**(1): 105-108.
- [23] POLSHETTIWAR V, VARMA R S. Greener and rapid access to bio-active heterocycles: One-pot solvent-free synthesis of 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**(5): 879-883.
- [24] AINSWORTH C. The condensation of aryl carboxylic acid hydrazides with orthoesters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**(5): 1 148-1 150.
- [25] XIE Y, LIU J, YANG P, et al. Synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles from isoselenocyanates via cyclodeselenization [J]. *Tetrahedron*, 2011, **67**(30): 5 369-5 374.
- [26] SINGH S, SHARAM L K, SARASWAT A, et al. Electrochemical oxidation of aldehyde-N-arylhydrazones into symmetrical-2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles [J]. *Res. Chem. Intermediat.*, 2014, **40**(3): 947-960.
- [27] SCARRETTA M, BARAWI M, NAVIO C, et al. A graphene acid-TiO₂ nanohybrid as multifunctional heterogeneous photocatalyst for the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2022, **14**(30): 34 975-34 984.
- [28] BABITA Y A, ARVIND K Y. Visible light photoredox

- catalysis for the synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazoles via aerobic cyclodesulfurization of thiosemicarbazides [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2023, **123**: 154 548-154 551.
- [29] ALHARTHI A I, ALOTAIBI M A, ABDLE F E, et al. Facile catalytic construction of one-pot two-component 1,3,4-oxadiazole derivatives over Zn promoted Cu/CeO₃ catalysts in semi-aqueous condition [J]. *J. Mol. Struct.*, 2023, **1** **291**: 136 004.
- [30] HUISGEN R, SAUER J, STURM H J. Acylierung 5-substituierter tetrazole zu 1,3,4-oxdiazolen [J]. *J. Angew. Chem.*, 1958, **70**(9): 272-273.
- [31] 王宝雷, 李正名, 李永红, 等. 4-烷氧/苄氧基苯基四唑和 1,3,4-噁二唑类化合物的合成及除草活性 [J]. 高等学校化学学报, 2008, **29**(1): 90-94.
- [32] KUN S G, NAGY Z, TOTTH M, et al. Synthesis of variously coupled conjugates of d-glucose, 1,3,4-oxadiazole, and 1,2,3-triazole for inhibition of glycogen phosphorylase [J]. *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**(12): 1 427-1 438.
- [33] 鲍小平, 林选福, 蹇军友, 等. 7-位含 1,3,4-噁二唑硫醚单元的新型 1,2,4-三唑并 [1,5-a] 嘧啶类衍生物的合成及其生物活性研究 [J]. 有机化学, 2013, **33**(5): 995-999.
- [34] GAN X, HU D, CHEN Z, et al. Synthesis and antiviral evaluation of novel 1,3,4-oxadiazole/thiadiazole-chalcone conjugates [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, **27**(18): 4 298-4 301.
- [35] CHEN H, LI Z, HAN Y, et al. Synthesis and fungicidal activity against *Rhizoctonia solani* of 2-alkyl (Alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (Thiadiazoles) [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**(11): 5 312-5 315.
- [36] XU W, SONG Y, BHADUR Y, et al. Synthesis and bioactivity of novel sulfone derivatives containing 2,4-dichlorophenyl substituted 1,3,4-oxadiazole/thiadiazole moiety as chitinase inhibitors [J]. *Pestic. Biochem. Phys.*, 2011, **101**(1): 6-15.
- [37] 郑娟, 陈雨, 吴孔丽, 等. 吡啶-4-甲酰胺噁二唑化合物的合成及性质研究 [J]. 有机化学, 2013, **33**(7): 1 536-1 539.
- [38] XIANG J, LIU D, JIXIANG C, et al. Design and synthesis of novel 1,3,4-oxadiazole sulfone compounds containing 1,3,4-dichloroisothiazolylamide moiety and evaluation of rice bacterial activity [J]. *Pestic. Biochem. Phys.*, 2020, **170**: 104 695-104 702.
- [39] 彭涛, 吴文能. 含 4(3H)-噻唑啉酮结构的取代 1,3,4-噁二唑(噻二唑)化合物的合成及抗菌活性研究 [J]. 化学通报, 2021, **84**(6): 604-609.
- [40] ZHANG L R, LIU Z J, ZHANG H, et al. Synthesis, biological evaluation and molecular docking studies of novel 2-(1,3,4-oxadiazol-2-ylthio)-1-phenylethanone derivatives [J]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, **20**(11): 3 615-3 621.
- [41] HAMDY R, ZIEDAN N I, ALI S, et al. Synthesis and evaluation of 5-(1H-indol-3-yl)-N-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-amines as Bcl-2 inhibitory anticancer agents [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, **4**(27): 1 037-1 040.
- [42] TANTAK M P, MALIK M, KLINGLER L, et al. Indolyl- α -keto-1,3,4-oxadiazoles: Synthesis, anti-cell proliferation activity, and inhibition of tubulin polymerization [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2021, **37**: 127 842.
- [43] OGGU S, AKSHINTHALA P, KATARI N K, et al. Design, synthesis, anticancer evaluation and molecular docking studies of 1,2,3-triazole incorporated 1,3,4-oxadiazole-Triazine derivatives [J]. *Heliyon*, 2023, **9**(5): e15 935.
- [44] 李永忠, 徐保明. 丙炔恶草酮的合成研究 [J]. 化学与生物工程, 2001, (5): 39-40.
- [45] 潘忠稳. 恶草酮的合成 [J]. 安徽化工, 2002, **28**(1): 37-40.
- [46] SUN G X, YANG M Y, SUN Z H, et al. Synthesis and bioactivities of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives containing 1,2,3-thiadiazole moiety [J]. *Phosphorus Sulfur*, 2014, **189**(12): 1 895-1 900.
- [47] 徐进, 万三华, 袁莉萍, 等. 1,3,4-噁二唑-2-酮类化合物的合成及生物活性 [J]. 浙江化工, 2004, **35**(9): 16-19.
- [48] 陈学文, 甘秀海, 陈吉祥, 等. 新型含三氟丁烯的 1,3,4-噁二唑(噻二唑)硫醚类衍生物的合成及杀线虫活性研究 [J]. 有机化学, 2017, **37**(9): 2 343-2 351.
- [49] WANG Y, LU X, SHI J, et al. Synthesis and larvicidal activity of 1,3,4-oxadiazole derivatives containing a 3-chloropyridin-2-yl-1H-pyrazole scaffold [J]. *Monatsh. Chem.*, 2018, **149**(3): 611-623.

功能材料

甲醇对于 PEI-SBA 固态胺制备及其性能的影响

胡海涛^{1,2}, 郑岳青^{*1}, 林贻超^{*2}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 浙江省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 固态胺材料具有优异的二氧化碳 (CO₂) 选择吸附性能, 是一类潜在的 CO₂ 捕集材料。作为一种重要的固态胺材料, SBA-15 负载聚乙烯亚胺 (PEI-SBA-15) 由于原材料较为廉价且性能优异受到了大量的关注。PEI-SBA-15 的制备过程需要采用甲醇溶剂, 而溶剂使用量对于其 CO₂ 吸附性能的影响尚无系统研究。系统研究了溶剂使用量对 SBA-15 负载聚乙烯亚胺的 CO₂ 吸附性能的影响。研究结果表明, 可以同时实现提升 CO₂ 吸附性能和 CO₂/N₂ 选择性和大幅降低甲醇的使用量。对于降低 PEI-SBA-15 的制备成本以及提升制备过程环保性具有重要意义。

关键词: SBA-15 分子筛; CO₂ 吸附; 固态胺; 聚乙烯亚胺; 溶剂作用; 碳中和

中图分类号: TQ-9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0033-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0717

Effect of Methanol on the Preparation and Performance of PEI-SBA Solid Amine HU Hai-tao^{1,2}, ZHENG Yue-qing^{*1}, LIN Yi-chao^{*2} (1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Solid amine materials have excellent carbon dioxide (CO₂) selective adsorption properties and are potential materials for CO₂ capture. As an important type of solid amine material, polyethyleneimine-loaded SBA-15 (PEI-SBA-15) has attracted a lot of attention due to its relatively low cost of raw materials and excellent performance. The preparation process of PEI-SBA-15 requires the use of methanol as a solvent, but the influence of solvent usage on its CO₂ adsorption performance has not been systematically studied. Given this, this work systematically investigated the effect of solvent usage on the CO₂ adsorption performance of SBA-15 loaded with polyethyleneimine. The research results showed that it was possible to simultaneously improve CO₂ adsorption performance, and CO₂/N₂ selectivity, and significantly reduce the usage of methanol. This research work is of great significance for reducing the preparation cost of PEI-SBA-15 and improving the environmental friendliness of the preparation process.

Key words: SBA-15 molecular sieve; CO₂ adsorption; solid amine; polyethyleneimine; solvent effect; carbon neutrality

由于化石能源的大量使用, 大气中 CO₂ 的浓度急剧升高, 导致全球气候变暖、极端气候频发^[1]。CO₂ 捕集利用与存储 (CCUS) 是实现我国碳中和目标的重要手段。其中, 燃烧后 CO₂ 捕集技术分为吸收法^[1]、膜分离法^[2,3] 和吸附法^[4]。吸收法主要使用液态吸附剂, 虽然吸收效率高且技术成熟, 但是设备成本也较高且能耗高。膜分离法虽然过程可控且效率高, 但是膜的选择性有限且成本高昂^[5]。相比于化学吸收法, 基于固态多孔材料的吸附法具有以下优点: (1) 高比表面积和可调孔隙结构; (2) 吸附位点种类灵活。多孔材料不仅在骨架结构中具有吸附位点, 还可以通过共缩合法和后期合成等手段增加更灵活的活

性位点, 实现吸附位点之间的有效协同; (3) 优秀循环性能。相对于液体吸附剂, 多孔吸附材料一般利用骨架结构以及部分静电作物理吸附, 其吸附热会远远小于化学吸附的吸附热, 这使得多孔

收稿日期: 2023-11-08; 网络首发日期: 2023-12-19

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目 (2022C01029)。

作者简介: 胡海涛 (1997-), 男, 安徽合肥人, 硕士生, 主要研究方向为二氧化碳捕集。

通讯作者: 郑岳青, E-mail: zhengyueqing@nbu.edu.cn; 林贻超, E-mail: yclin@nimte.ac.cn。

引用本文: 胡海涛, 郑岳青, 林贻超. 甲醇对于 PEI-SBA 固态胺制备及其性能的影响[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 33-38。

材料的再生能耗和循环次数远高于液体吸附剂;(4)良好的稳定性。多孔材料的合成方法一般都要经过水热或高温烧制,具有良好的热稳定性和水热稳定性。近年来,涌现出了多种具有优异 CO_2 吸附能力的新型多孔材料,如新型的金属有机框架材料(MOF)等^[6,7]。然而,高昂的成本限制了这些材料的大范围应用^[8]。

近年来,具有高 CO_2 吸附能力和选择性的多孔固态胺材料作为一种新型的吸附剂进入学术界和工业界的视野^[9,10]。固态胺的制备可分为嫁接法固态胺^[11]、原位共聚法固态胺^[12]和物理浸渍法固态胺^[13]3种。嫁接法是基于载体表面活性基团与有机胺之间缩合反应的化学负载法。原位共聚法是以有机胺、基体材料或者基体的前驱体为单体,通过共聚反应形成超枝化聚合形态的固态胺吸附剂^[14]。物理浸渍法是最简单也是最流行的方法,通常是将有机胺配制成为水溶液或醇溶液,然后加入多孔材料,通过加热搅拌等物理方式去除溶剂,溶剂在挥发过程中有机胺进入到多孔材料孔隙中得到固态胺吸附剂。显然,物理浸渍法因为过程简便被研究者广泛采用^[15-18]。

作为一种典型的固态胺材料,SBA-15 负载聚乙烯亚胺(PEI-SBA-15)是一种非常具有工业应用前景的 CO_2 吸附剂。SBA-15 分子筛是一种介孔无机多孔材料,具有孔径均匀的六方形圆柱状二氧化硅结构^[19]。Zhao 等^[20]采用浸渍法制备了 PEI-SBA-15,发现随着 PEI/SBA-15 重量比的增加,聚合物链逐渐填充介孔材料的孔道,PEI-SBA-15 在 75 °C 下显示出良好的 CO_2 吸附能力,吸附量高达 6 wt%。Gargiulo 等^[21]研究了 SBA-15 负载支链 PEI 对于 CO_2 吸附性能的影响,发现所制备的固态胺材料在 100 kPa 下对 CO_2 具有高效的吸附能力。Sanz 等^[22]基于 PEI-SBA-15 吸附剂提出了“分子篮”的概念,即可以大量地选择性吸附 CO_2 和 H_2S 等酸性气体。

目前,物理浸渍法需要使用大量的挥发性溶剂(例如甲醇)。其原理主要是溶解在甲醇溶剂中的有机胺(例如 PEI)通过扩散进入到多孔材料的孔中,而甲醇具有挥发性,可以通过加热等方式去除。然而,目前甲醇溶剂对于固态胺性能的影响尚未见系统的研究报道。有机胺进入多孔材料孔道的过程是浸渍法制备固态胺过程的核心,分为两个阶段:(1)在多孔材料加入到 PEI 的甲醇

溶液中,多孔材料快速吸附 PEI 的甲醇溶液;(2)有机胺的自由扩散进入到多孔材料的孔道中。本文的研究系统考察了甲醇溶剂对于 PEI-SBA-15 结构和性能的影响,发现甲醇溶剂的使用量与 PEI-SBA-15 的孔结构具有一定的相关性。甲醇溶剂的使用量对于 PEI 进入到 SBA-15 的孔道中有较大的影响,当甲醇溶剂使用量较少时,PEI 浓度较大而导致 PEI 进入孔道内不均匀;当甲醇使用量较多时,SBA-15 快速吸收 PEI 的甲醇溶液,PEI 会随之进入 SBA-15 孔道内,当孔道吸附饱和后,剩余的 PEI 甲醇溶液则通过缓慢的甲醇挥发,部分进入到分子筛孔道中,部分残留在分子筛颗粒表面。其孔径尺寸由初始的 7.53 nm 下降至 5~6 nm,说明 PEI 被成功负载至 SBA-15 分子筛的孔道中。从结构和孔径分布的影响,研究了 CO_2 吸附性能,发现甲醇使用量最少的两个样品(S-1 和 S-2)具有最大的 CO_2 吸附量。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

SQP 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);HJ-6 型磁力搅拌器(常州市金坛友联仪器研究所);KSL-1200X 型马弗炉(合肥科晶材料技术优先公司);DZF-6050 型真空干燥箱(宁波奥博科学仪器有限公司);Xueuss 3.0 UHR 型二维小角 X 射线散射仪(赛诺普(北京)科学仪器有限公司);Regulus 8230 型高分辨扫描电子显微镜(日立高新技术(上海)国际贸易有限公司);ASAP 2020 型全自动比表面吸附仪(麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司)。

SBA-15 分子筛(孔径为 6~11 nm,江苏先丰纳米材料科技有限公司);聚乙烯亚胺(PEI,分子量为 300,山东西亚化学有限公司);无水甲醇(CH_3OH ,上海阿达玛斯试剂有限公司)。

1.2 PEI 负载至 SBA-15 分子筛

称取 1.8 g SBA-15 分子筛放入马弗炉中,以 5 °C/min 速率从室温下升温至 300 °C 并保持 2 h,以去除其中水分。取多份 PEI,每份 0.2 g,向其中加入不同体积(1、2、3、4、5、8、10 mL)的甲醇溶液,搅拌至完全混合均匀。然后称取多份煅烧后的 SBA-15 分子筛,每份 0.2 g,缓慢逐步加入上述甲醇-PEI 溶液中。将混合溶液继续搅拌至完全干燥,然后在 120 °C 真空干燥箱中干燥 8 h,得到白色产物。根据甲醇溶液的体积分别标记为 S-

0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10。

1.3 样品表征

Xueuss 3.0 UHR 型二维小角 X 射线散射于室温下收集完成, 扫描 2θ 范围为 $0.5^\circ \sim 2.5^\circ$; 通过 Regulus 8230 型高分辨扫描电子显微镜来观察分子筛样品表面的形貌; 使用 ASAP 2020 全自动比表面吸附仪测试样品 77 K 下 N_2 吸附/脱附等温线、常温 CO_2 吸附/脱附等温线以及常温 N_2 吸附/脱附等温线。

1.4 气体吸附性能测试

测试气体 CO_2 (纯度为 99.999%)、 N_2 (纯度为 99.999%) 的吸附等温线由 PCTpro-E&E (法国 SETARAM) 采用容积法测定。每次测试前, 称取 0.1 g 左右样品, 通过 ASAP 2020 全自动比表面吸附仪将样品在 120 $^\circ C$ 条件下真空活化 6 h, 然后将冷阱温度调节至 77 K 测试样品 N_2 吸附/脱附。将冷阱温度再调节至 25 $^\circ C$ 测试样品常温 CO_2 和 N_2 吸附/脱附。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 1a 为所制备材料 (S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10) 的二维小角 X 射线散射图谱 (XRD)。可以看出, 所制备材料的 XRD 图谱与 SBA-15 标准图谱的衍射峰位置一致, 表明在负载 PEI 后 SBA-15 的结构并没有发生变化。 2θ 为 0.9° 、 1.5° 和 1.8° 的衍射峰分别对应 (100)、

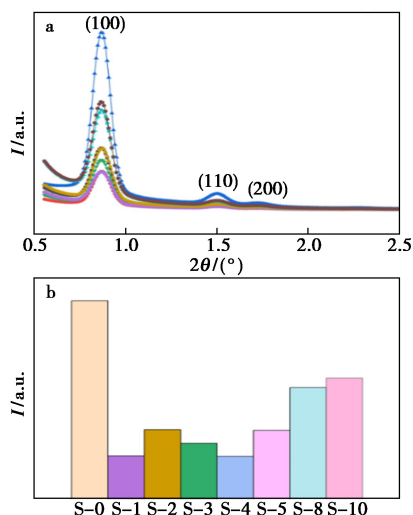


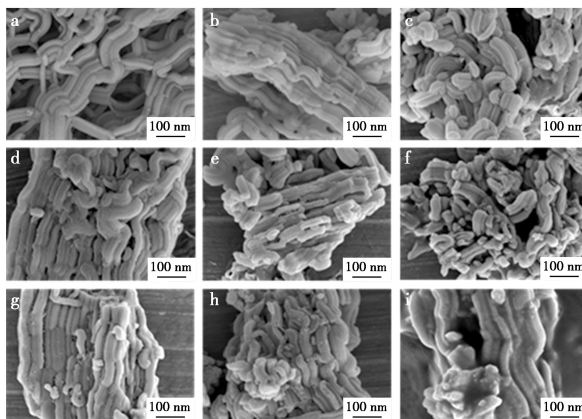
图 a 中曲线分别为 S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10

图 1 样品的 XRD 图谱(a)和(100)晶面的衍射峰强度(b)

Fig.1 XRD spectra (a) and diffraction peak intensity of the (100) crystal plane (b) of samples

(110) 和 (200) 晶面^[23]。负载 PEI 后, SBA-15 的衍射峰强度降低, 这主要是由于其孔道被 PEI 填充。图 1b 为不同样品的 (100) 晶面的衍射峰强度, 可以明显看出在负载 PEI 后, 其衍射峰强度大幅降低, 并且有甲醇溶剂使用量增加, PEI-SBA-15 衍射峰强度升高的趋势。由于 XRD 测试过程中难以保证测试样品制样过程完全一致, 因此无法基于 XRD 数据定量地分析甲醇使用量对于孔结构的影响。

通过扫描电子显微镜观察所制备的样品形貌。如图 2a、2b 所示, SBA-15 分子筛的形貌为大小较为均匀的纤维状, 宽度为 0.2~0.4 nm。负载 PEI 后, SBA-15 的微观形貌并没有发生明显变化, 表明 PEI 的负载并不会导致 SBA-15 分子筛的颗粒形貌坍塌或者改变。仔细观察可以发现, 负载 PEI 后的 SBA-15 颗粒表面变得粗糙, 颗粒之间的粘结也更为紧密 (图 2c~2i)。这说明, 有部分 PEI 可能覆盖在颗粒的外表面或填充小颗粒之间的间隙^[24]。



a、b 为 S-0; c~i 分别为 S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10

图 2 样品的 SEM 谱图

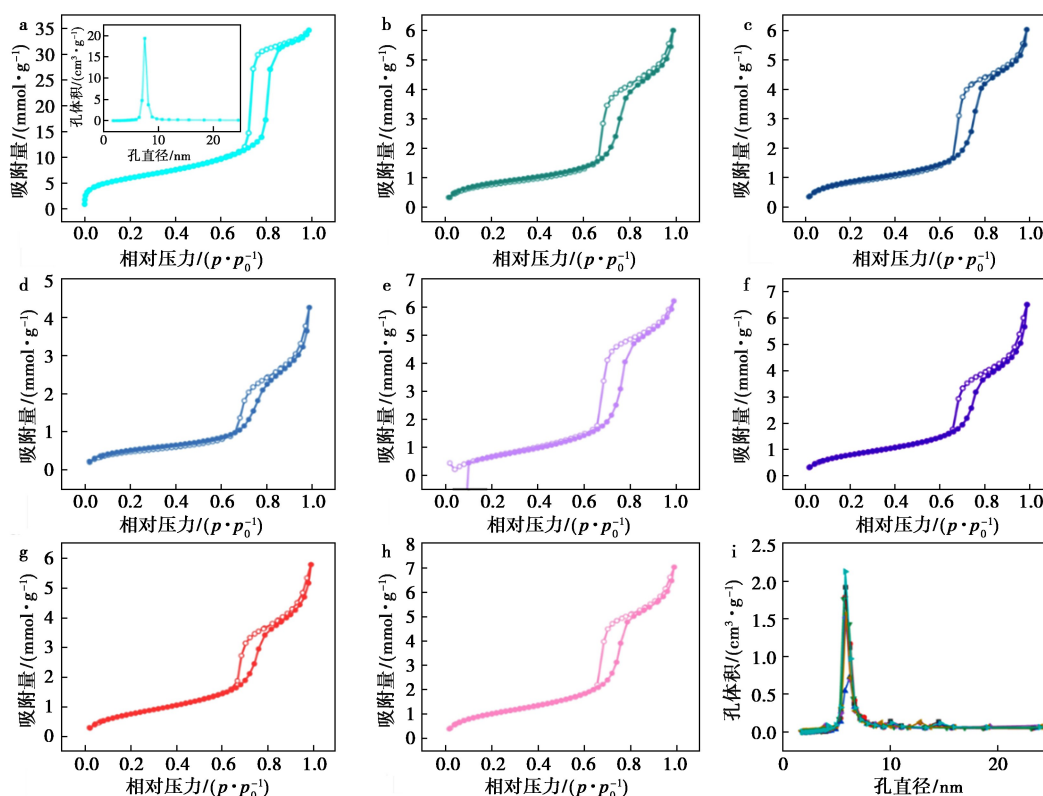
Fig.2 SEM images of samples

2.2 77 K N_2 吸附

图 3 为所制备样品的 77 K N_2 吸附/脱附曲线。根据 IUPAC 分类, 所有样品呈现出回滞环, 同时表现出 II 型和 IV 型等温线的特点, 这是典型的介孔结构特征^[25]。根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算样品的比表面积, 采用 Barrett-Joy-Halenda (BJH) 方法分析样品的孔径分布。表 1 为所制备样品的具体比表面积、孔径和孔容的数据。在负载 PEI 前, SBA-15 的比表面积为 $474.03 \text{ m}^2/\text{g}$, 而负载 PEI 后的 PEI-SBA-15 比表面积降低至 $70 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积也从 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降

低至 $\sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, 充分表明 PEI-SBA-15 的大部分孔已经被 PEI 填充。负载 PEI 后 SBA-15 的孔径尺寸从初始的 7.53 nm 下降至 $5 \sim 6 \text{ nm}$ 。因为基于 77 K N_2 吸附数据和 BJH 模型分析的孔径分布只能反映样品平均孔结构分布, 并不能清晰的揭示部分孔被 PEI 填充的情形。将负载 PEI 前后的 BJH 孔径分布进行对比, 发现介孔部分的孔体积

显著下降, 证实了 PEI 填充于 SBA-15 的孔道中。孔体积的大小直接影响 PEI-SBA-15 的 CO_2 吸附性能的高低, 因为孔体积大小关系到 PEI 分子与 CO_2 分子的接触面积。通过对比不同样品的孔体积, 发现甲醇使用量对于 PEI-SBA-15 的孔体积具有一定的影响, 其中甲醇使用量最少的两个样品, S-1 和 S-2 具有最大的孔体积。



a~h 分别为 S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10; i 为孔体积和孔直径, 曲线分别为 S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10

图 3 77 K 下样品的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径曲线

Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of samples at 77 K

表 1 样品的比表面积和孔隙汇总

Tab.1 Summary of specific surface area and pore properties of samples

样品 编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	CO_2 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)		CO_2/N_2 选择性
				15 kPa	100 kPa	
S-0	474.03	1.20	7.53	0.08	0.46	15.27
S-1	66.70	0.21	5.84	2.01	2.30	567.55
S-2	71.18	0.21	5.81	2.15	2.40	506.84
S-3	42.35	0.15	6.23	2.07	2.22	611.95
S-4	64.94	0.22	5.69	2.09	2.32	590.50
S-5	68.98	0.23	5.83	1.92	2.14	483.17
S-8	67.53	0.20	5.90	2.06	2.26	808.57
S-10	86.92	0.24	5.82	1.76	2.04	391.94

2.3 常温 CO_2 和 N_2 吸附

在获悉孔结构的基础上, 测试了 25°C 下样品的 CO_2 和 N_2 的等温吸附曲线。如图 4a 所示, 所制备的 PEI-SBA-15 均表现出了优异的 CO_2 吸附性能, 远优于未负载 PEI 的 SBA-15。在压力为 100 kPa 时, PEI-SBA-15 的 CO_2 吸附量为 $2.0 \sim 2.4 \text{ mmol/g}$, 而 SBA-15 的吸附量仅为 0.46 mmol/g 。此外, 进一步分析吸附等温线, 可将气体吸附过程划分为两个阶段: 当压力较低时, 气体分子与 PEI 中胺基的相互作用力决定气体吸附量; 随着压力的升高, 比表面积逐渐成为引起吸附量变化的主要因素。所以在低压下, PEI-SBA-15 对 CO_2 的吸附量显著高于未负载 PEI 的 SBA-15。当压力高于 50 kPa 时, PEI-SBA-15 的 CO_2 吸附量均无较

大提升。SBA-15 在负载 PEI 后的 N_2 吸附性能显著下降,这主要是由于 PEI 的负载导致了 SBA-15 比面积的降低。如图 4b 所示,PEI-SBA-15 在高压下对于 N_2 的吸附量均低于未修饰的 SBA-15。在实际生产中,烟道气内 CO_2 的含量约为 15%,因此在 15 kPa 的压力下, CO_2 的吸附性能显得尤为重要。由图 4c 可以看出,负载 PEI 后的样品之间 CO_2 吸附性能差异较小,较 SBA-15, CO_2 吸附性能有显著的提升。通过对比不同甲醇使用量下 PEI-SBA-15 的吸附性能可知,甲醇使用量较少的 PEI-SBA-15 吸附性能较高。例如 S-2 样品在 15 kPa 下的 CO_2 吸附量高达 2.15 mmol/g,明显高于 S-10 的性能(1.76 mmol/g)。

发电厂的烟道气 CO_2 排放约占总化石能源排放的 30%。烟道气的主要成分为 CO_2 (~15%) 和 N_2 (~75%),氧和水蒸气和硫化物(~10%),因此理想的 CO_2 吸附剂应具有优异 CO_2 选择性吸附性能。通过先前报道的方程评估了 PEI-SBA-15 的 CO_2/N_2 选择性^[26-29]。计算公式如下:

$$S = (q_{CO_2}/p_{CO_2}) / (q_{N_2}/p_{N_2}) \quad (1)$$

式中, S 是分离系数; q 是吸附量,mmol/g; p 是气体压力,为模拟烟道气成分,选择 $p_{CO_2} = 15$ kPa, $p_{N_2} = 75$ kPa,计算得到分压选择性。

如图 4d 所示,PEI-SBA-15 的 CO_2/N_2 选择性显著高于 SBA-15,由 15.27 提升至 400~800。此外,甲醇使用量对于 PEI-SBA-15 的选择性具有一

定的影响,由于所有样品的 N_2 吸附量均较低(0.012 7~0.025 1 mmol/g),测试结果存在一定误差,因此计算所得的选择性仅作为性能评估的参考。

3 结论

本文系统的研究了甲醇溶剂的使用量对于 PEI-SBA-15 制备的影响,发现甲醇的使用量对于 PEI-SBA-15 的孔结构和 CO_2 吸附性能具有一定的影响。低甲醇使用量制备的 PEI-SBA-15 兼具较高的 CO_2 吸附量和 CO_2/N_2 选择性,即可以在同时提升 CO_2 吸附性能和 CO_2/N_2 选择性的基础上大幅降低甲醇的使用量。本研究对于降低 PEI-SBA-15 的制备成本以及提升制备过程环保性具有重要意义,也为进一步探索固态胺的制备方法提供了有力的支持。

参考文献:

- [1] 何川,朱英明,薛雨,等.纳米泡沫银用于流动池电催化还原 CO_2 [J].化学试剂,2023,45(8):25-31.
- [2] SHI Y,ZHONG Z.A rigorous model for absorption of carbon dioxide into aqueous N-methyldiethanolamine solution[J]. Chem. Eng. Commun., 2005, 192(9): 1 180-1 193.
- [3] SATYAPAL S,FILBURN T,TRELA J,et al.Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications[J].Energ. Fuel,2001,15(2):250-255.
- [4] GOEPPERT A,CZAUN M,MAY R B,et al.Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(50):20 164-20 167.
- [5] HWANG H T,HARALE A,LIU P K T,et al.A membrane-based reactive separation system for CO_2 removal in a life support system[J]. J. Membrane Sci., 2008, 315(1/2):116-124.
- [6] 范海燕.新型 KCaA 分子筛和 NH_2 -MIL-53 膜的制备、表征及其 CO_2 捕获分离性能的研究[D].宁波:宁波大学,2013.
- [7] LIN J B,NGUYEN T T T,VAIDHYANATHAN R,et al.A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture[J]. Science, 2021, 374(6 574):1 464-1 469.
- [8] LIN Y,KONG C,ZHANG Q,et al.Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage[J].Adv.Energ.Mater.,2017,7(4):1 601 296.

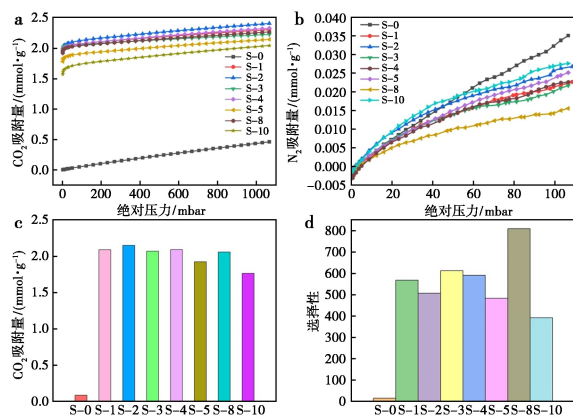


图 a、b 中曲线为 S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-8、S-10

图 4 25 °C 下样品的 CO_2 吸附等温线(a)、 N_2 吸附等温线(b)、15 kPa 下的 CO_2 吸附柱状图(c)、 CO_2/N_2 分压选择性柱状图(d)

Fig.4 CO_2 adsorption isotherms (a), N_2 adsorption isotherms (b), Column chart of CO_2 adsorption at 15 kPa (c) and selectivity column chart of CO_2/N_2 Henry coefficients (d) for different samples at 25 °C

- [9] SABATINO F, GRIMM A, GALLUCCI F, et al. A comparative energy and costs assessment and optimization for direct air capture technologies [J]. *Joule*, 2021, **5**(8): 2 047-2 076.
- [10] CHEN C, XU H, JIANG Q, et al. Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents [J]. *Energy*, 2021, **214**: 119 093.
- [11] 岳明波, 朱建华. 从介孔分子筛原粉研制高效吸附二氧化碳的有机胺-介孔复合材料 [J]. *催化学报*, 2008, (10): 1 051-1 057.
- [12] ZHOU L, FAN J, CUI G, et al. Highly efficient and reversible CO₂ adsorption by amine-grafted platelet SBA-15 with expanded pore diameters and short mesochannels [J]. *Green Chem.*, 2014, **16**(8): 4 009-4 016.
- [13] HICKS J C, DRESE J H, FAUTH D J, et al. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(10): 2 902-2 903.
- [14] 赵毅, 李旭. 浸渍法制备的固态胺 CO₂ 吸附剂吸附性能 [J]. *中国电力*, 2014, (47): 146-150.
- [15] 沈雪华, 颜枫, 谢丰, 等. 固废源固态胺吸附剂用于 CO₂ 捕集研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2023, **51**(9): 2 411-2 422.
- [16] WANG W, LI J, WEI X, et al. Carbon dioxide adsorption thermodynamics and mechanisms on MCM-41 supported polyethylenimine prepared by wet impregnation method [J]. *Appl. Energ.*, 2015, **142**: 221-228.
- [17] JEON S. Double-layer structured CO₂ adsorbent functionalized with modified polyethylenimine for high physical and chemical stability [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(25): 21 213-21 223.
- [18] GUO X, DING L, KANAMORI K, et al. Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethylenimine (PEI) for CO₂ adsorption [J]. *Micro. Mesopor. Mater.*, 2017, **245**: 51-57.
- [19] 赵苏亚, 刘哲, 王永硕, 等. 聚乙烯亚胺改性生物炭对水中甲醛的吸附特性及影响因素研究 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(12): 70-76.
- [20] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, **279**(5 350): 548-552.
- [21] GARGIULO N, CAPUTO D, COLELLA C. Preparation and characterization of polyethylenimine-modified mesoporous silicas as CO₂ sorbents [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, **170**: 1 938-1 943.
- [22] SANZ R, CALLEJA G, ARENCIBIA A, et al. CO₂ adsorption on branched polyethylenimine-impregnated mesoporous silica SBA-15 [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(17): 5 323-5 328.
- [23] MA X, WANG X, SONG C. "Molecular Basket" sorbents for separation of CO₂ and H₂S from various gas streams [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(16): 5 777-5 783.
- [24] 尹昊, 宋通, 彭雄刚, 等. 聚乙烯亚胺改性介孔二氧化硅 SBA-15 微观结构的小角 X 射线散射及正电子湮没谱学研究 [J]. *物理学报*, 2023, **72**(11): 164-170.
- [25] JUN S, JOO S H, RYOO R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(43): 10 712-10 713.
- [26] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**(1): 373-380.
- [27] MCDONALD T M, LEE W R, MASON J A, et al. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(16): 7 056-7 065.
- [28] MCDONALD T M, D'ALESSANDRO D M, KRISHNA R, et al. Enhanced carbon dioxide capture upon incorporation of N,N'-dimethylethylenediamine in the metal-organic framework Cu₂BTTC [J]. *Chem. Sci.*, 2011, **2**(10): 2 022.
- [29] LIN Y, YAN Q, KONG C, et al. Polyethylenimine incorporated metal-organic frameworks adsorbent for highly selective CO₂ capture [J]. *Sci. Rep.-UK*, 2013, **3**(1): 1 859.

La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶的制备及其在净化含磷废水中的应用

林晓燕, 练钊华, 林璟, 左建良, 刘自力*

(广州大学 化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:采用浸渍沉淀法, 制备了 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶吸附材料, 并利用 XRD、SEM、FT-IR、XPS、BET 对吸附剂结构、表面形貌等进行表征。研究了吸附剂投加量、初始 pH 和共存离子对磷酸根吸附效果的影响, 探究了吸附过程的吸附动力学、等温吸附过程及吸附热力学模型。实验结果表明: AER-La0.2 (质量比为 0.2:1 时) 的磷酸根吸附量可达 294.1 mg/g (La); 且对磷酸根具有较好的吸附选择性; 吸附剂添加量为 0.4 g/L 时获得最好的吸附能力; 在较宽的 pH 范围内保持了较好的吸附能力。准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型的结果更准确, 说明吸附过程主要受化学吸附控制且主要为单层吸附。吸附热力学的结果表明, 吸附过程为吸热过程, 温度越高对吸附越有利。结合表征手段, 推断 AER-La0.2 的主要吸附作用可能为静电吸引及配体交换。

关键词: La(OH)₃; 气凝胶; 吸附; 磷酸根; 机理

中图分类号: TQ13 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0039-10

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0634

Preparation of La(OH)₃/SiO₂ Aerogel and Its Application in the Purification of Phosphorus Containing Wastewater

LIN Xiao-yan, LIAN Zhao-hua, LIN Jing, ZUO Jian-liang, LIU Zi-li* (School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: La(OH)₃/SiO₂ aerogel adsorption materials were prepared via immersion precipitation technique and the adsorbent structure and surface morphology were characterized by XRD, SEM, FT-IR, XPS, and BET. The effects of adsorbent dosage, initial pH values, and coexisting ions on the adsorption effect of phosphate were investigated. Meanwhile, the adsorption kinetics, isothermal adsorption processes, and adsorption thermodynamic models were studied. Experimental results showed that the phosphate adsorption capacity of AER-La0.2 (at a mass ratio of 0.2:1) was up to 294.1 mg/g (La) with good adsorption selectivity. The best adsorption capacity was obtained at an adsorbent addition of 0.4 g/L, and very good adsorption capacity can be maintained in a wide pH range. As a fact the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model fit better with the actual data, it was indicated that the adsorption process was mainly controlled by chemisorption and monolayer adsorption. The results of adsorption thermodynamics showed that the adsorption process is heat-absorbing, and higher temperature is more favorable for adsorption. Combined with the characterization methods, it is inferred that the main adsorption of AER-La0.2 may be through electrostatic attraction and ligand exchange.

Key words: lanthanum hydroxide; aerogel; adsorption; phosphate; mechanism

磷是生物生长和维持生态系统正常运行的基本营养素之一^[1]。但是随着人类生产生活的日益频繁, 大量的含磷废水被生产并排放出来^[2]。过多的磷存在会使得水体富营养化, 具体表现为藻类大量繁殖, 水质逐渐恶化, 更严重时会导致水生生物的死亡, 甚至生态系统的崩溃^[3,4]。因此, 废水在排放前设置除磷工序是十分必要的。由于含磷废水中磷酸根的占比最大, 且多数有机磷或固态磷化合物可以转化为无机磷酸根以一并处理, 所以现阶段的除磷主要研究的是磷酸根的去除^[5]。

截至目前, 国内外已经尝试开发了多种磷酸

根的脱除方法, 比如化学沉淀法^[6]、微生物处理法^[7]和电化学法^[8]等, 然而这些方法中存在着处理成本高和能量消耗大等问题^[9,10]。相比之下,

收稿日期: 2023-10-06; 网络首发日期: 2023-12-19

基金项目: Pd 基催化剂化学环境调控及其对甲酸分解制氢性能的影响 (2021A1515010078)。

作者简介: 林晓燕 (1998-), 女, 广东汕头人, 硕士生, 主要研究方向为功能材料的合成与应用。

通讯作者: 刘自力, E-mail: zlliu@gzhu.edu.cn。

引用本文: 林晓燕, 练钊华, 林璟, 等. La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶的制备及其在净化含磷废水中的应用[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 39-48。

吸附法由于具有操作简单、除磷性能稳定以及无二次污染等优点而受到了广泛关注^[11-13]。在众多的除磷活性元素中,环境友好型的稀土金属镧被证实对磷酸根具有很强的亲和力和极高的选择性^[14]。然而,单独使用镧氧化物或氢氧化物作为吸附剂时,镧的利用率较低,成本较大^[15,16]。因此,将镧负载在大比表面积的载体上,制备镧利用率高的经济型吸附剂具有重要的研究价值。Pham 等^[17]采用浸渍法制备镧改性 ZSM-5 分子筛微球,虽然镧改性后的 ZSM-5 比表面积和孔容比纯 ZSM-5 有所减小,但是磷酸根吸附量由改性前的 59.8 mg/g 增加到 106.2 mg/g。Cheng 等^[18]以金属有机框架 UiO-66-NH₂ 为载体,负载无定形氢氧化镧作为除磷吸附剂,结果同样表明,虽然随着 La(OH)₃ 负载量的增加使得吸附剂的比表面积和孔容在不断减少,但是镧的加入也使该材料的吸附量增多,最大吸附量可达到 140.7 mg/g。Rashidi 等^[19]以纳米 La(OH)₃ 掺杂的磁性还原性氧化石墨烯作为除磷吸附剂,用于去除河流和污水中的磷酸根离子,实验表明具有高表面积的石墨烯薄片作为载体,避免了 La(OH)₃ 纳米粒子的团聚,该吸附剂对磷酸根的最大吸附量为 116.28 mg/g。

SiO₂ 气凝胶因具有极高的孔隙率、高比表面积和极低的密度,使其在环境治理、隔热、储能器件等领域具有广阔的应用前景^[20,21]。现阶段, SiO₂ 气凝胶应用在环境吸附方向的研究有石油^[22]、醛类^[23]、重金属离子^[24]等,但阴离子类污染物较少。因此,探索 SiO₂ 气凝胶作为吸附剂载体材料,用于去除阴离子类污染物之一的磷酸根,具有一定的实用意义。综上所述,本研究将以 La(OH)₃ 作为活性物质, SiO₂ 气凝胶作为载体,制备得到 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶吸附剂,并研究其在含磷废水中的吸附性能。运用 FT-IR、XRD、SEM-EDS 和 XPS 等一系列表征手段对吸附剂的形貌结构及机理进行分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AL204 型电子天平(美国梅特勒-托利多有限公司);DF-101A 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司);ZNCL-DB 型数显式恒温磁力搅拌器(广州市星烁仪器有限公司);101-1B 型电热恒温干燥箱(绍兴万力仪器有限公

司);pHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器有限公司);SX-G01133 型马弗炉(天津中环电炉股份有限公司);SHAB 型恒温振荡器(天津市赛多利斯实验分析仪器制造厂);HL-2B 型蠕动泵(上海青浦沪西仪器厂);U-2910 型紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)。

SiO₂ 气凝胶粉末(下文称气凝胶, Si 的质量含量为 39.62%, O 的质量含量为 60.35%, 广东埃力生高新科技有限公司);六水合硝酸镧、钼酸铵、酒石酸锶钾、抗坏血酸(上海麦克林生化科技有限公司);磷酸二氢钾、硫酸、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、硫酸钠、硝酸钠、氯化钠(广州化学试剂厂);所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶的制备

采用浸渍沉淀法制备 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶,具体做法如下:准确称取 0.2 g(0.000 46 mol)、0.4 g(0.000 92 mol)、0.6 g(0.001 39 mol)、1 g(0.002 31 mol)、2 g(0.004 62 mol)、4 g(0.009 24 mol) La(NO₃)₃·6H₂O 于 30 mL 超纯水中溶解,配制成不同浓度硝酸镧溶液。称取 1 g(0.017 mol) SiO₂ 气凝胶粉末分别加入到上述溶液中,并于 50 ℃ 的恒温水浴条件下振荡(200 r/min) 12 h。利用蠕动泵将 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液以 1 滴/s 的均匀速度滴入上述混合物中,当 pH 值调至(10±0.1)后,继续于 50 ℃ 的恒温水浴条件下振荡(200 r/min) 4 h。产物用超纯水离心洗涤 3 次,并于 80 ℃ 烘箱中干燥 24 h 后,制得的 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶分别命名为 AER-La0.2、AER-La0.4、AER-La0.6、AER-La1、AER-La2、AER-La4。此外,利用同样的方法制备无 SiO₂ 气凝胶载体的 La(OH)₃。

1.2.2 吸附实验

本实验所用废水为模拟含磷废水,具体实验操作为:准确称取 4.394 g 干燥后的 KH₂PO₄,定容于 1 000 mL 超纯水中,得到 1 000 mg/L 的标准溶液(溶液中磷酸根的浓度以 P 计,本文均是)。将标准溶液稀释,得到的不同浓度的磷酸根溶液即为模拟废水。

依据国标 GB 11893—1989^[25] 钼酸铵分光光度法测定溶液中磷的浓度。由于模拟废水中不涉及有机磷和不溶于水的含磷固体,故不包含消解过程。分别由式(1)与式(2)计算吸附平衡时的磷吸附量和去除率:

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (1)$$

$$R = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附平衡时的磷酸根吸附量,mg/g; C_0 为初始磷酸根浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时的磷酸根浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂添加量,mg; R 为去除率,%。

1.2.2.1 吸附动力学实验

准确称量 40 mg 吸附剂于 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL (10 mg/L, pH 7) 的磷酸根溶液中,并于温度为 308 K、转速为 200 r/min 的恒温水浴振荡器中进行实验。分别于一定时间间隔取出样品,用 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后,测试磷酸根溶液的浓度。由式(3)及式(4)计算得到准一级动力学模型和准二级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = (k_2 q_e^2 t)/(1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1/2.303)t \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

式中, t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时刻对磷的吸附量,mg/g。 k_1 为准一级速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级速率常数,g/(mg·min)。

1.2.2.2 等温吸附实验

准确称量 20 mg 吸附剂于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL (10~150 mg/L, pH 7) 的磷溶液。除吸附时间取 24 h 外,其余实验过程同 1.2.2.1。由式(7)、(8)计算得到 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程。

$$q_e = (q_{\max} k_L C_e)/(1 + k_L C_e) \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, $q_{\max}$ 为 Langmuir 最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 常数,mg·L^{1/n}/(g·mg^{1/n})。

1.2.2.3 吸附热力学

依据初始浓度为 50 mg/L 条件下的等温吸附数据,研究吸附剂的吸附热力学。由(9)式可求得吉布斯自由能(ΔG)变化。

$$\Delta G = RT \ln K_e \quad (9)$$

根据式(10)、(11),从 $\ln K_e$ 与 $1/T$ 相关曲线的斜率和截距可求得焓变 ΔH 与熵变 ΔS 。

$$\ln K_e = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (10)$$

$$K_e = (q_e m)/C_e \quad (11)$$

式中, R 为气体常数,8.31 J/(mol·K); T 为吸附温度,K; K_e 为吸附平衡常数。

1.2.2.4 吸附单因素实验

1) 投加量。准确称取 5、10、20、30、40、50 mg 吸附剂加入到 50 mL (50 mg/L, pH 7) 的磷酸根溶液中,分别对应 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1 g/L 的吸附剂投加量,其余实验过程同 1.2.2.2。

2) 磷酸根溶液初始 pH。用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 50 mL 浓度为 50 mg/L

磷酸根溶液的 pH 为 2~12,其余实验过程同 1.2.2.2。

3) 共存离子。在 50 mg/L、pH 7 的磷酸根溶液中添加几种典型阴离子(NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^-),并将上述阴离子设置为 0.01 或 0.1 mol/L 两种浓度,其余实验过程同 1.2.2.2。

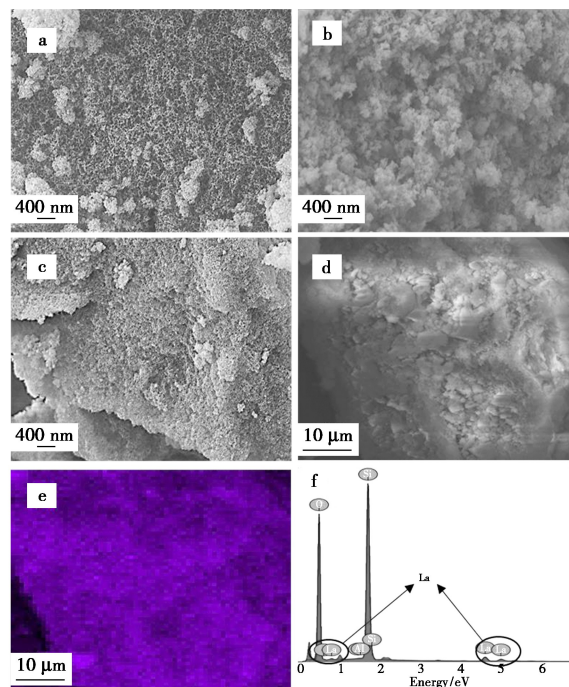
1.2.3 分析测试

采用 ASAP2460M 型比表面积及孔径分析仪测定吸附剂比表面积及孔径;Quanta 250 型场发射扫描电子显微镜和 Oxford IE250X-Max50 型 X 射线能谱仪观察吸附剂微观形貌结构及表面的元素分布;Spectrum 100 Series 型傅里叶变换红外光谱仪分析吸附剂在吸附前后的官能团特征变化;Shimadzu/Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪检测吸附剂在吸附前后的表面化学状态变化;Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析吸附剂的物相结构;Agilent 730 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定吸附剂中 La 的含量。

2 结果与讨论

2.1 SEM-EDS 和 ICP-OES 分析

图 1 的 SiO₂ 气凝胶、La(OH)₃、AER-La0.2



a.SiO₂ 气凝胶;b.La(OH)₃;c.AER-La0.2;
d.AER-La0.2 的高倍率 SEM 图;e.AER-La0.2 的
La 元素分布图;f.AER-La0.2 的 EDS 图

图 1 不同样品的形貌和元素分析

Fig.1 Morphology and elemental analysis of different samples

的 SEM 图可以观察到,未负载前的气凝胶孔隙分明,而负载 $\text{La}(\text{OH})_3$ 后的 AER-La0.2 材料孔隙明显缩窄。纯 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的颗粒感强,且颗粒之间为紧密堆积。由图 1e 可以看出,AER-La0.2 材料中 La 元素均匀地分布在表面上。表 1 中 EDS 检测表明材料表面的 La 元素质量占比为 13.22%,而 ICP-OES 检测得到材料体相的 La 元素质量占比仅为 6.12%,由此证明,活性元素 La 主要分布在材料的表面。

表 1 AER-La0.2 的 La 元素含量分析

Tab.1 La elemental content analysis of AER-La0.2

测试方法	La 元素分布状况	质量分数/%
EDS	表面	13.22
ICP-OES	体相	6.12

2.2 XRD 分析

气凝胶、AER-La0.2、AER-La1 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 XRD 如图 2 所示。气凝胶载体在 23.56° 处有明显的特征峰,但随着 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的负载量增多,该特征峰的峰值逐渐减弱,并逐渐向 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 (101) 峰偏移。AER-La0.2、AER-La1 均没有出现明显的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的特征峰,其原因可能是 AER-La0.2、AER-La1 中的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 在气凝胶表面上均匀分散。

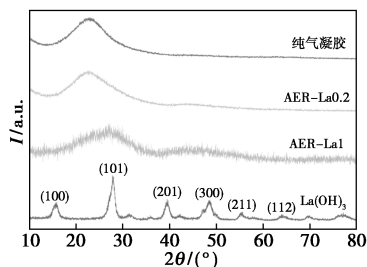


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples

2.3 BET 分析

气凝胶、AER-La0.2、AER-La1 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的吸附解吸曲线和孔径分布曲线如图 3 和 4 所示,根据吸附解吸曲线图分析的材料比表面积、孔容、孔径大小结构参数总结于表 2。由图 3 可知,吸附曲线属于第 IV 型吸附曲线,说明吸附材料存在介孔结构。吸附时在介孔壁上发生多分子层吸附,当孔壁上的吸附层达到足够厚度时发生凝聚现象;而在吸附相同的 p/p_0 比压下脱附时,脱附仅发生在毛细管中的液面上的蒸汽,却不能使 p/p_0 下吸附的分子脱附,要使其脱附,就需要更小的 p/p_0 ,所以出现脱附的滞后现象,形成回滞

环。结合图 3 和 4 可知,气凝胶存在很多大孔,其孔径分布主要集中在 $100 \sim 400 \text{ nm}$ 之间,但负载了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 AER-La0.2 的孔径主要集中在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间,这可能是因为 $\text{La}(\text{OH})_3$ 负载在气凝胶载体上,使材料的孔径变小。气凝胶载体的比表面积高达 $471.85 \text{ m}^2/\text{g}$,但随着 $\text{La}(\text{OH})_3$ 负载量的增多,材料的比表面积及孔容变小。尽管如此,AER-La0.2、AER-La1 的比表面积仍然是没有载体的纯 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的近 8 倍和 4 倍,比表面积的增大将有助于提高吸附剂的 La 利用率。

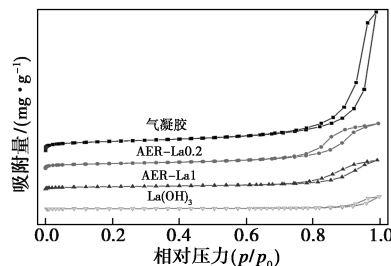


图 3 样品的吸附解吸曲线

Fig.3 Adsorption and desorption curves of samples

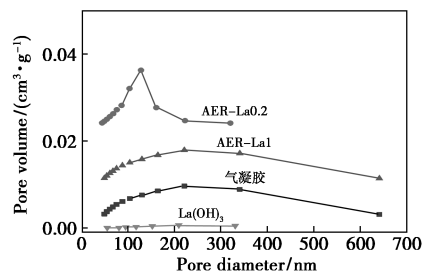


图 4 样品的孔径分布曲线

Fig.4 Aperture distribution curves of samples

表 2 样品的结构参数

Tab.2 Structural parameters of samples

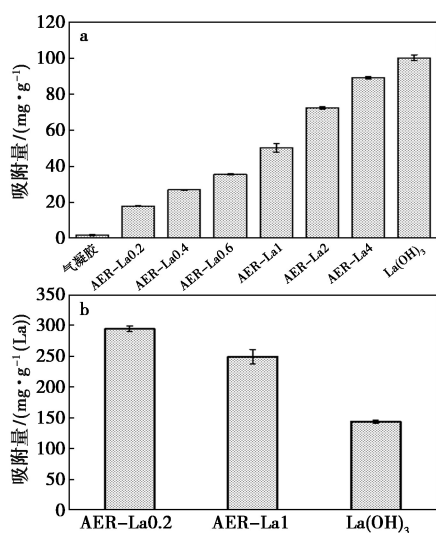
样品	BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
气凝胶	471.85	2.9910	24.12
AER-La0.2	260.85	0.9276	12.26
AER-La1	149.84	0.6238	15.21
$\text{La}(\text{OH})_3$	34.47	0.2416	24.30

2.4 吸附单因素实验

2.4.1 不同质量配比吸附剂的吸附活性

图 5a 为气凝胶、AER-La0.2、AER-La0.4、AER-La0.6、AER-La1、AER-La2、AER-La4、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 对磷酸根的吸附量对比图。由图可知,随着 La 含量的增多,吸附剂的吸附量也不断上升。这是由于气凝胶载体对磷酸根基本没有吸附能力,La 含量越多使得吸附剂的吸附位点越多,吸附量越大。

ICP-OES 测得 AER-La0.2、AER-La1、La(OH)₃ 的 La 质量含量分别为 6.12%、20.21%、69.59%。将吸附数据与 ICP-OES 数据进行综合分析,并转化为以单位 La 元素计算吸附量后,得到的数据如图 5b 所示。可以观察到 AER-La0.2、AER-La1、La(OH)₃ 的吸附量呈不断下降的趋势,AER-La0.2 的吸附量高达 294.1 mg/g(La),最低的纯 La(OH)₃ 仅为 143.91 mg/g(La)。这是因为气凝胶载体具有多孔、大比表面积的结构,利于 La(OH)₃ 的分散,提高了活性元素 La 的利用效率。综上,本文选择 AER-La0.2 作为最佳吸附剂。

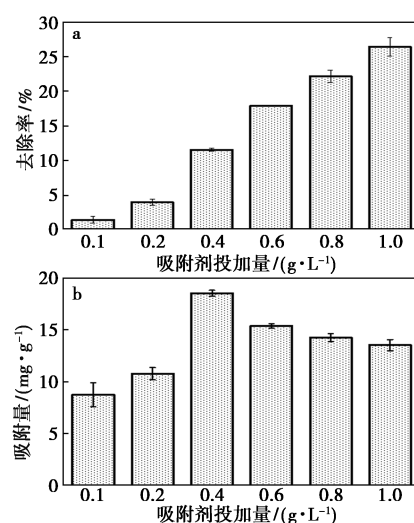


a. 不同质量配比吸附剂的吸附活性;
b. 以 La 计的不同质量配比吸附剂的吸附活性

图 5 不同质量配比吸附剂的吸附活性
Fig.5 Adsorption activity of the adsorbent with different mass ratios

2.4.2 吸附剂投加量的影响

如图 6a 所示,随着 AER-La0.2 的投加量不断增加,磷酸根的去除率一直在上升。与此不同的是,磷酸根吸附量先上升后下降,如图 6b 所示。吸附量开始呈上升的趋势,是因为吸附剂的投加量太少,导致吸附位点少,对于磷酸根溶液浓度的改变能力有限^[26]。当 AER-La0.2 的投加量大于 0.4 g/L 后,吸附剂的吸附量开始下降,主要的原因是吸附剂的吸附位点虽然在不断增多,但是到达一定的投加量后,其位点利用率却是不断下降的^[27,28]。因此,在保证净化效果的前提下,本实验选择 0.4 g/L 作为最佳的投加量,以确保吸附过程的经济性。



a、b 分别为不同 AER-La0.2 投加量下的去除率和吸附量

图 6 吸附剂投加量对磷酸根去除率及吸附量的影响图

Fig.6 Diagram of effect of adsorbent dosage on phosphate removal rate and adsorption capacity

2.4.3 不同 pH 下磷酸根的分布、初始 pH 的影响及零点电位

图 7a 所示为软件模拟得到的不同 pH 下的磷酸根分布。当 pH<2.12 时,磷酸根以 H₂PO₄⁻ 和 H₃PO₄ 形式存在,并以 H₃PO₄ 为主;pH 为 2.12~7.21 时,磷酸根以 HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、H₃PO₄ 形式存在,并以 HPO₄²⁻ 为主;pH 为 7.21~12.3 时,磷酸根以 HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、PO₄³⁻ 形式存在,并以 H₂PO₄⁻ 为主;pH>12.31 时,磷酸根以 HPO₄²⁻、PO₄³⁻ 形式存在,并以 PO₄³⁻ 为主。由图 7b 初始 pH 对吸附量的影响图可知,初始 pH=2 时,AER-La0.2 的磷酸根吸附量极少,其原因可能是强酸使得 AER-La0.2 上的 La(OH)₃ 发生溶解,且 H₃PO₄ 难与吸附位点结合。由于吸附剂的吸附量与自身的表面电荷有关,本文根据文献[29,30]报道的方法对 AER-La0.2 的零点电位(pH_{pzc})进行测定。图 7c 表明,AER-La0.2 的零点电位 pH_{pzc}=7.32。在初始 pH 低于 pH_{pzc} 时,吸附剂会因表面质子化而呈正电性,能与阴离子磷酸根发生静电吸引,从而促进吸附作用。相反地,当初始 pH 高于 pH_{pzc} 时,吸附剂表面会发生脱质子现象而呈负电性,导致与阴离子磷酸根发生静电排斥,从而降低吸附作用。如图 7b 所示,在溶液为弱酸性或中性的条件下,AER-La0.2 的吸附量较高,正是因为 AER-La0.2 表面呈正电性。

而 AER-La0.2 在碱性条件下吸附量明显降低的另一个原因可能是溶液中—OH 的含量较多,磷酸根离子对吸附剂表面—OH 基团的取代作用被削弱^[31]。

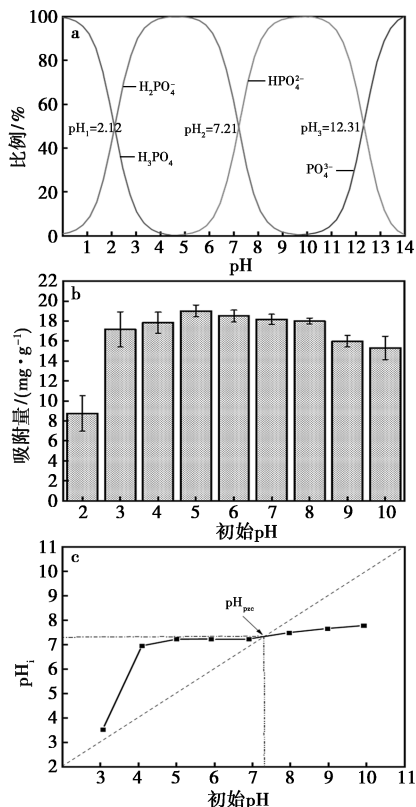


图 7 不同 pH 下磷酸根分布(a)、初始 pH 对 AER-La0.2 吸附量的影响(b)和 AER-La0.2 的零点电位图(c)

Fig.7 Distribution of phosphate at different pH values (a), effect of initial pH on AER-La0.2 adsorption amount (b) and AER-La0.2 zero-point potentiogram (c)

2.4.4 共存离子的影响

图 8 为 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 共存时 AER-La0.2 对磷酸根吸附的影响图。由图可知, Cl^- 、

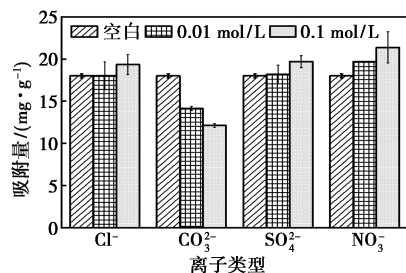


图 8 共存离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对磷酸根吸附量的影响

Fig.8 Effect of coexisting ions Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and NO_3^- on adsorption capacity of phosphate

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的存在并没有对磷酸根的去除产生消极影响,反而有一定的促进作用。但 CO_3^{2-} 共存时, AER-La0.2 的磷酸根吸附量急剧下降,且浓度越高,下降越多。其原因可能是 $La_2(CO_3)_3$ 的溶度积小于 $LaPO_4$, 共存时 CO_3^{2-} 会与磷酸根竞争吸附位^[32]。结果表明,除 CO_3^{2-} 外,上述共存阴离子对吸附量的影响不大, AER-La0.2 对磷酸根具有较好的吸附选择性。

2.5 吸附动力学

图 9 为 AER-La0.2 对磷酸根的吸附动力学曲线。显然, AER-La0.2 对磷酸根的吸附可以分为三个阶段:快速吸附阶段、缓慢吸附阶段以及平衡阶段。采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,其中,准一级动力学模型假设吸附速率受扩散步骤的控制,主要用于描述通过边界扩散完成的物理吸附;而准二级动力学模型假设吸附速率主要受化学吸附的控制,涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用或转移^[33]。实验数据的拟合结果如表 3 所示,相比于准一级动力学模型,准二级动力学模型的 R^2 值更大,即准二级动力学模型的拟合效果更优,说明 AER-La0.2 对磷酸根的吸附过程主要受化学吸附控制。

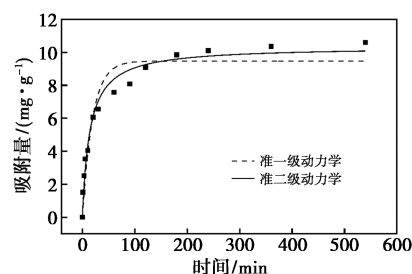


图 9 AER-La0.2 对磷酸根的吸附动力学曲线

Fig.9 Adsorption kinetics curve of phosphate by AER-La0.2

表 3 AER-La0.2 吸附磷酸根的准一级和准二级动力学模型拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of the quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models for the AER-La0.2 adsorbed phosphate

温度/ K	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$k_1/$ min	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	R^2	$k_2/$ (g· mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	$q_e/$ (mg·g ⁻¹)	R^2
308	0.051 3	9.45	0.928	0.006 81	10.37	0.975

2.6 吸附等温曲线及吸附热力学

由图 10 可知,随着磷酸根的初始浓度增大,

AER-La0.2 的平衡吸附量也逐渐增大,但最终趋于稳定。表 4 为吸附等温参数拟合表,可以看出在 308 K 时,AER-La0.2 的最大模拟吸附量 $q_{\max}$ 达 19.31 mg/g。相比于 Freundlich 等温吸附模型,Langmuir 的 R^2 值更大,即等温吸附模型拟合度较高,可以更好地描述 AER-La0.2 对磷酸根的吸附特点。Langmuir 方程描述的是单分子层吸附模型^[34],因此上述模拟数据说明 AER-La0.2 对磷酸根的吸附属于单层吸附行为。

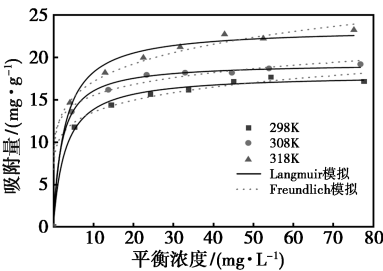


图 10 AER-La0.2 对磷酸根的吸附等温曲线

Fig.10 Adsorption isothermal curve of AER-La0.2 on phosphate

表 4 AER-La0.2 对磷酸根吸附的 Langmuir 及 Freundlich 模拟

Tab.4 Langmuir and Freundlich simulation of phosphate adsorption by AER-La0.2

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	$1/n$	$K_F/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
298	17.97	0.332	0.956	0.143	9.70	0.933
308	19.31	0.483	0.968	0.116	11.84	0.935
318	23.77	0.311	0.939	0.166	11.67	0.848

为了解吸附反应的趋势,确定 AER-La0.2 的吸附驱动力,本实验进行了热力学分析,相应的热力学参数总结在表 5 中。由表可知,AER-La0.2 对磷酸根吸附的 ΔG 值为负值,说明该吸附反应是自发进行的。随着温度的升高, ΔG 值越低,对吸附越有利。 ΔH 值为 9.554 kJ/mol,进一步证实了磷酸根吸附是吸热过程,较高的温度有利于磷酸根的捕获。此外, ΔS 值为正说明了吸附过后的固液界面无序性增加^[35]。

表 5 AER-La0.2 对磷酸根吸附的热力学模拟

Tab.5 Thermodynamic simulation of phosphate adsorption by AER-La0.2

$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$\Delta S/$	$\Delta H/$
298 K	308 K	318 K	($\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
-4.545	-5.045	-5.490	47.34	9.554

2.7 FT-IR 分析

气凝胶以及吸附前后 AER-La1 的 FT-IR 如图 11 所示。吸附磷酸根后的 AER-La1 出现了 541 和 616 cm^{-1} 特征峰,这与 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 的 P—O 不对称拉伸振动及 O—P—O 弯曲振动有关^[36]。1380 cm^{-1} 处是 La-OH 的特征峰^[37],吸附磷酸根后,AER-La1 上的 La-OH 峰有明显的减弱,这证明了一OH 参与了磷酸根的吸附过程。磷酸根很可能通过与—OH 进行配体交换,从而和 La 形成内层配合结构。

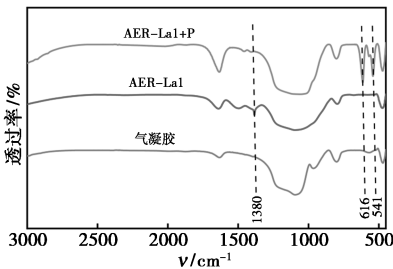


图 11 气凝胶、AER-La1 吸附前和 AER-La1 吸附后的红外光谱图

Fig.11 FT-IR spectra of aerogel, pre-AER-La1 adsorption and post-AER-La1 adsorption

2.8 XPS 及吸附机理分析

图 12 为 AER-La1 对磷酸根吸附前后的 XPS 光谱图。图 12b 中结合能为 133.3 eV 处的 P 2p 峰分解后,分属于 2P_{1/2}、2P_{3/2}。峰值的出现证明磷酸根已经成功地吸附在 AER-La1 上。图 12c 的 O 1s 光谱图可以分解为 3 个峰,它们分属于氧化物氧 (O²⁻)、羟基基团 (—OH) 和吸附水 (H₂O)。通过进一步的峰面积计算,可以得到吸附剂在吸附磷酸根前后表面上不同形式氧的比例。吸附磷酸根后的 AER-La1 表面以一OH 形式存在的氧的百分比从原来的 73.02% 下降到 63.52%。而与此相反的是,吸附磷酸根后的 AER-La1 以 O²⁻ 存在的氧百分比从原来的 21.32% 上升到 31.43%。该结果证实了 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶材料表面的 La-OH 基团对磷酸根的吸附去除起到重要的作用^[38,39],La-OH 基团可能被磷酸根所取代,形成了新的内层配合物。此外,从图 12d 的 La 3d 图可以看出,La 3d_{5/2} 和 La 3d_{3/2} 峰的结合能分别由吸附前的 835.16 和 851.97 eV 转移到了 835.91 和 852.78 eV。La 3d 峰结合能的升高同样证实了 La(OH)₃/SiO₂ 气凝胶材料表面 La-OH 基团对磷酸根吸附去除的重要作用^[40]。即与磷酸根离子形成 La—O—P 键时,会降低 La

上的电子云密度,从而导致 La 的电子结合能增加。

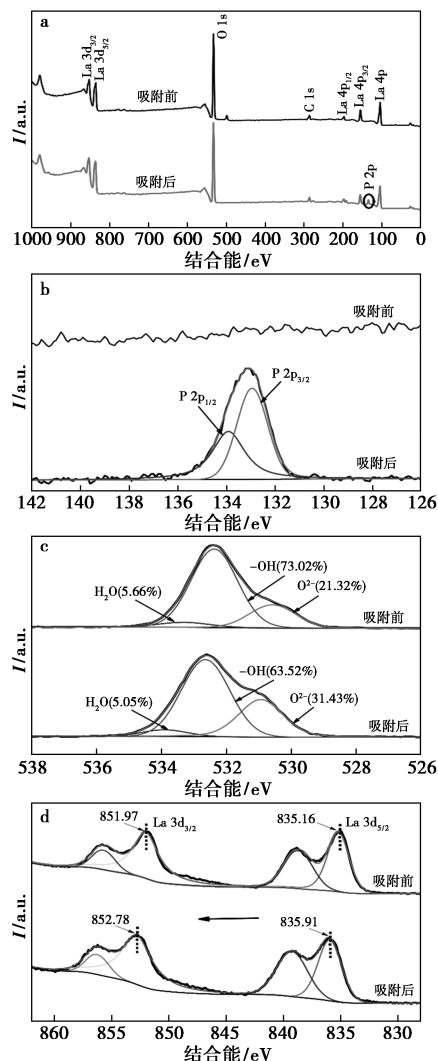


图 12 AER-La1 对磷酸根吸附前后的 XPS 光谱图

Fig.12 XPS spectra before and after adsorption of phosphate by AER-La1

结合表征数据、图 7 以及文献 [41] 报道,推断 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶吸附剂可能的吸附机理如图 13 所示。 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶对磷酸根的吸附作用主要包括静电吸引和配体交换。在弱酸性或中性条件下,磷酸根的存在形式主要为 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 。由于溶液中自由质子(H^+)的存在,使得吸附剂表面大量的 $-\text{OH}$ 反应生成 H_2O 或质子化,从而形成了 La^{3+} 和 $-\text{OH}_2^+$ 两种正电离子,吸引带负电荷的磷酸根。更为重要的是,上述两种磷酸根离子能与吸附剂表面 $-\text{OH}$ 进行配体交换,进而和 La 配位得到单核单齿、单核双齿、双核双齿 3 种内层配合物^[42]。实际上, H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 上同样存在着 $-\text{OH}$ 基团,但是

$\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶吸附的 $-\text{OH}$ 量比 $\text{La}-\text{OH}$ 脱除的 $-\text{OH}$ 量要少,这也是 XPS 表征中 O 1s 显示吸附后的 $-\text{OH}$ 基团占比有所下降的原因。

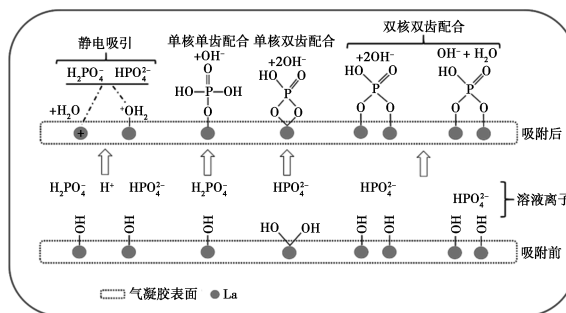


图 13 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶对磷酸根的吸附机理图

Fig.13 Adsorption mechanism diagram of phosphate by $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ aerogel

3 结论

3.1 使用不同配比的硝酸镧和 SiO_2 气凝胶,制备了 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶吸附剂。以单位 La 元素计算吸附量时, AER-La0.2 的吸附量高达 294.1 mg/g(La)。吸附剂投加量为 0.4 g/L 时,吸附量最高。

3.2 AER-La0.2 在弱酸性和中性的溶液下保持了较高的吸附量;与 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子共存时,除 CO_3^{2-} 外,其余离子对磷酸根的吸附量影响不大,说明 AER-La0.2 对磷酸根具有较好的吸附选择性。

3.3 本吸附实验中准二级动力学模型拟合的相关系数较好,说明 AER-La0.2 对磷酸根的吸附过程主要受化学吸附控制;Langmuir 等温吸附模型拟合较好, AER-La0.2 对磷酸根的吸附属于单分子层吸附,最大理论吸附量为 19.31 mg/g。吸附热力学表明,随着温度升高,吸附量不断增大,证明 AER-La0.2 对磷酸根的吸附过程是吸热过程, ΔG 值为负值,吸附反应是自发进行的。

3.4 结合 FT-IR、XPS 等表征手段,推测 $\text{La}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 气凝胶对磷酸根的吸附作用可能主要为静电吸引和配位交换。

参考文献:

- [1] VANCE C P, UHDE-STONE C, ALLAN D L. Phosphate acquisition and use: Critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource [J]. *New Phytol*, 2003,

- 157(3):423-447.
- [2] DI C F, DE S S, FERRARO A, et al. Phosphorous removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions [J]. *Sci. Total Environ.*, 2022, **823**: 153-175.
- [3] HUO S L, MA C Z, XI B D, et al. Establishing eutrophication assessment standards for four lake regions, China [J]. *J. Environ. Sci.*, 2013, **25**(10): 2 014-2 022.
- [4] BACELO H, PINTOR A M A, SANTOS S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphate uptake and recovery from water [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **381**: 122-136.
- [5] 崔宝玉, 李阳, 王家花, 等. ZnMnCo-LDHs 的制备及其对磷酸根废水吸附性能研究 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(10): 117-123.
- [6] YE Y, NGO H, GUO W, et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater [J]. *Sci. Total Environ.*, 2017, **576**: 159-171.
- [7] 罗丽芳. 污水生物脱氮除磷研究进展 [J]. *生物化工*, 2021, **7**(2): 137-141.
- [8] WANG Y, KUNTKE P, SAAKES M, et al. Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus removal and recovery: Progress and perspective [J]. *Water Res.*, 2022, **209**: 117-131.
- [9] MITROGIANNIS D, PSYCHOYOU M, KOUKOUZAS N, et al. Phosphate recovery from real fresh urine by Ca(OH)₂ treated natural zeolite [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**: 618-630.
- [10] HU Y, DU Y, NIE G, et al. Selective and efficient sequestration of phosphate from waters using reusable nano-Zr(IV) oxide impregnated agricultural residue anion exchanger [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, **700**: 134-149.
- [11] HUANG W, ZHANG Y, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review [J]. *J. Environ. Manage.*, 2017, **193**: 470-482.
- [12] LI R, WANG J J, GASTON L A, et al. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution [J]. *Carbon*, 2018, **129**: 674-687.
- [13] XU Q, CHEN Z, WU Z, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration [J]. *Bioresour. Technol.*, 2019, **289**: 121-130.
- [14] CHEN Y, XU R, LI Y, et al. La(OH)₃-modified magnetic CoFe₂O₄ nanocomposites: A novel adsorbent with highly efficient activity and reusability for phosphate removal [J]. *Colloids Surf. A*, 2020, **599**: 124-130.
- [15] 张亦南, 丁佳峰, 张小芳, 等. 铜负载沸石壳聚糖复合吸附剂高效除磷性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(2): 557-565.
- [16] 罗元, 谢坤, 张克强, 等. 镧 (La) 改性吸附材料脱除水体磷酸盐研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, **38**(11): 5 005-5 014.
- [17] PHAM T H, LEE K M, KIM M S, et al. La-modified ZSM-5 zeolite beads for enhancement in removal and recovery of phosphate [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **279**: 37-44.
- [18] CHENG Y, ZHANG J. Facile design of UiO-66-NH₂@La(OH)₃ composite with enhanced efficiency for phosphate removal [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**(1): 104-112.
- [19] RASHIDI N H, SERESHTI H, ZAMIRI A E, et al. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene nanocomposite [J]. *J. Environ. Manage.*, 2017, **197**: 265-274.
- [20] 吕伯昇, 秦磊, 茹瑞, 等. 新型纳米颗粒/SiO₂ 复合 SiO₂ 气凝胶制备及吸附催化应用进展 [J]. *化工进展*, 2020, **39**(12): 5 095-5 103.
- [21] 甘智聪, 赵爽, 李昆峰, 等. SiO₂ 气凝胶吸附剂在环境污水净化领域的研究进展 [J]. *材料导报*, 2022, **36**(S2): 40-47.
- [22] SUN T, ZHUO Q, LIN X, et al. Hydrophobic silica SiO₂ aerogel reinforced with carbon nanotube for oils removal [J]. *J. Porous Mater.*, 2014, **21**(6): 967-973.
- [23] 黄江峰, 刘鸿, 刘启斌, 等. 石墨烯-纳米 SiO₂ 气凝胶对巴豆醛的吸附性研究 [J]. *材料导报*, 2020, **34**(S1): 82-85.
- [24] HASANPOUR M, HATAMI M. Application of three dimensional porous SiO₂ aerogel as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study [J]. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2020, **284**: 102-117.
- [25] 国家技术监督局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法; GB 11893—1989 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989-12-25.
- [26] LEI Y, ZHAN Z S, SAAKES M, et al. Electrochemical recovery of phosphate from wastewater using tubular stainless-steel cathode for a scalable long-term operation [J]. *Water Res.*, 2021, **199**: 117-129.
- [27] 林丽丹, 王哲, 顾伟, 等. 沸石/水合氧化钴吸附水中的磷 [J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(2): 702-708.
- [28] SHAN X, YANG L, ZHAO Y, et al. Biochar/Mg-Al spinel carboxymethyl cellulose-La hydrogels with cationic

- polymeric layers for selective phosphate capture [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2022, **606**(1): 736-747.
- [29] XUE Y, XIANG P, JIANG Y, et al. Influence of Ca^{2+} on phosphate removal from water using a non-core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZIF-67}$ composites [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**(5): 104 458.
- [30] YANG Y, YUEN KOH K, LI R, et al. An innovative lanthanum carbonate grafted microfibrinous composite for phosphate adsorption in wastewater [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **392**: 121 952.
- [31] 吴露, 刘锋, 龙睿, 等. 3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 [J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 677-684.
- [32] FU H, YANG Y, ZHU R, et al. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2018, **530**: 704-713.
- [33] 罗元, 谢坤, 冯弋洋, 等. 镧改性核桃壳生物炭制备及吸附水体磷酸盐性能 [J]. 化工进展, 2021, **40**(2): 1 121-1 129.
- [34] DUAN H, ZHANG L, WANG Y, et al. Phosphate removal from aqueous solution by Fe-La binary (hydr) oxides: Characterizations and mechanisms [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**(44): 62 662-62 676.
- [35] GUAN T, LI X, FANG W, et al. Efficient removal of phosphate from acidified urine using UiO-66 metal-organic frameworks with varying functional groups [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **501**: 144 074.
- [36] FANG L P, LIU R, LI J, et al. Magnetite/Lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles [J]. *Water Res.*, 2018, **130**: 243-254.
- [37] LIAO T W, LI T, SU X D, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. *Bioresour. Technol.*, 2018, **263**: 207-213.
- [38] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载镧磁性水热生物炭的制备及其除磷性能 [J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 773-783.
- [39] YIN X, LI X, PETROPOULOS E, et al. Phosphate removal from actual wastewater via $\text{La}(\text{OH})_3\text{-C}_3\text{N}_4$ adsorption: Performance, mechanisms and applicability [J]. *Sci. Total Environ.*, 2022, **814**: 152 791.
- [40] XIANG C, WANG H, JI Q, et al. Tracking internal electron shuttle using X-ray spectroscopies in La/Zr hydroxide for reconciliation of charge-transfer interaction and coordination toward phosphate [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2019, **11**(27): 24 699-24 706.
- [41] RAZANAJATOVO M R, GAO W, SONG Y, et al. Selective adsorption of phosphate in water using lanthanum-based nanomaterials: A critical review [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, **32**(9): 2 637-2 647.
- [42] SHAN X, ZHAO Y, BO S, et al. Magnetic aminated lignin/ $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites with tailored interfacial chemistry and affinity for selective phosphate removal [J]. *Sci. Total Environ.*, 2021, **796**: 148 984.

CdS/Nb₂O₅ 异质结材料的制备、表征及光催化降解环丙沙星研究

陈玲霞, 朱蓓蓓, 李百裕, 周杰*

(南通职业大学 药品与环境工程学院, 江苏 南通 226007)

摘要:采用水热法制备了 CdS/Nb₂O₅ 纳米复合材料, 利用 X-射线衍射光谱(XRD)、透射电镜(TEM)、红外光谱(FT-IR)、X-射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)对制备的材料进行表征。通过可见光下降解环丙沙星评价材料的光催化活性。结果表明, 制备的 CdS/Nb₂O₅ 纳米复合材料由 CdS 纳米颗粒分散于 Nb₂O₅ 纳米笼表面, 二者形成紧密的 II 型异质结; CdS 的引入增强了 Nb₂O₅ 的可见光吸收性能, 同时提高了光生载流子的分离效率; 当 CdS 的含量为 15% 时, CdS/Nb₂O₅ 可在 60 min 实现环丙沙星的高效降解, 其反应速率常数是 CdS 的 7.5 倍, Nb₂O₅ 的 20 倍, 空穴是该降解反应的主要活性物种, 研究结果为抗生素废水的高效治理提供了一条新思路。

关键词: CdS; Nb₂O₅; 异质结; 光催化; 环丙沙星

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0049-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0751

Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Using CdS/Nb₂O₅ Heterojunction Materials CHEN Ling-xia, ZHU Bei-bei, LI Bai-yu, ZHOU Jie* (College of Pharmaceutical and Environmental Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, China)

Abstract: CdS/Nb₂O₅ nanocomposites were prepared using a hydrothermal method, and the prepared materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of the material was evaluated by the degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation. The results showed that the prepared CdS/Nb₂O₅ nanocomposites consisted of dispersed CdS nanoparticles on the surface of Nb₂O₅ nanocages, forming a closely packed type II heterojunction. The introduction of CdS enhanced the visible light absorption of Nb₂O₅ and improved the separation efficiency of photo-generated charge carriers. When the content of CdS was 15%, the CdS/Nb₂O₅ achieved efficient degradation of ciprofloxacin within 60 minutes, with a reaction rate constant 7.5 times larger than that of CdS and 20 times larger than that of Nb₂O₅, indicating that photo-generated holes were the main active species in the degradation reaction. This study provides a new approach for the efficient treatment of antibiotic wastewater.

Key words: CdS; Nb₂O₅; heterojunction; photocatalysis; ciprofloxacin

五氧化二铌(Nb₂O₅)是一种重要的无机化合物,也是最重要的半导体材料之一。它呈现出黄色至白色的颜色,以多晶或单晶的形式存在,具有优异的光催化性质,在电致变色材料^[1]、超级电容器^[2]、锂离子电池^[3]和催化^[4-8]中得到了广泛应用。与带隙约 3.2 eV 的 TiO₂ 相比, Nb₂O₅ 具有非常相似的带隙结构(E_g=3.4 eV),其中导带(CB)由 Nb 4d 态组成,价带(VB)由 O 2p 态组成。此外, Nb₂O₅ 的导带顶点(CBM)和价带底点(VBM)横跨了 H⁺/H₂ 和 O₂/H₂O 氧化还原电位的范围,从而使得这种氧化物能够借助带隙激发来驱动整体水分解的过程。尤为重要,在酸性和碱性的环境中, Nb₂O₅ 均展现出良好的化学稳定性以及耐腐蚀性能,因此它在光催化领域具备潜在的应用价值。马晓清等^[9]采用原位一步热处理制备

了 Nb₂O₅/NbC 粉末光催化剂,详细考察了热处理温度和保温时间对其光催化特性的影响。Nb₂O₅ 和 NbC 的协同作用可在紫外可见光下高效降解亚甲基蓝,特别是 NbC 杂化相的存在对提高光吸收和载流子的分离起到了积极作用。王钊等^[10]采用静电纺丝技术制备了不同物相的 Nb₂O₅ 纳

收稿日期:2023-11-24;网络首发日期:2023-12-19

基金项目:江苏省“333 人才培养工程”(苏人才办[2022]2 号);南通市科技局科技计划项目(JC2020105, JC2020136)。

作者简介:陈玲霞(1982-),女,江苏射阳人,硕士,讲师,主要研究方向为环境化学。

通讯作者:周杰, E-mail: jomole@ntu.edu.cn。

引用本文:陈玲霞,朱蓓蓓,李百裕,等. CdS/Nb₂O₅ 异质结材料的制备、表征及光催化降解环丙沙星研究[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 49-55。

米纤维,并考察了其对光催化染料降解性能的影响。其中伪六方相 Nb_2O_5 纳米纤维具有最高的光催化活性,这主要是由于带隙变化引起的入射光吸收效率和电子空穴对氧化能力的变化。

然而, Nb_2O_5 作为光催化剂存在带隙较大、电子-空穴复合率大等显著缺陷,带隙较大限制了对可见光吸收能力,电子-空穴快速复合导致光生电荷利用率低以及缺乏对可见光的响应能力等,对其在可见光驱动下的光催化活性产生了消极影响。为此,研究人员正在探索结合其他材料形成异质结构、调控纳米结构、添加修饰剂等方法来提高光催化活性和效率,进一步拓宽 Nb_2O_5 的光响应范围,以期实现其在可见光催化应用中的广泛应用。Yan 等^[11]通过在金红石型 TiO_2 表面原位水解负载超细 Nb_2O_5 纳米颗粒以制备 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 异质结。异质结结构显著提高了光生电子-空穴对的分离效率,其对 α -苯乙醇的选择性光催化氧化和甲醇的光催化重整活性明显高于纯金红石 TiO_2 或 Nb_2O_5 的光催化活性。Ruwer 等^[12]采用微波辅助水热法快速合成了均匀的 Nb_2O_5 纳米棒阵列,将合成时间从几天缩短到 2 h,该纳米棒阵列显示出宽带隙半导体行为。Su 等^[13]则以 Pt 修饰 Nb_2O_5 光催化剂,使用支持诱导改性策略对光催化氢转移反应中的主要产物进行调节。

另一方面,CdS 作为光催化剂助剂,具有良好的光敏性和能带结构,能够将光能转化为电能或化学能,通过有效的电荷分离和传输,在光照下参与氧化还原反应,从而促进催化反应的进行,提高反应速率和效率。Bai 等^[14]采用简单的湿化学方法将 CdS 纳米粒子均匀分散于 TiO_2 纳米管表面,制备了 CdS/TiO_2 纳米复合材料,在可见光照射下对酸性罗丹明 B 的降解能力显著增强。

鉴于 Nb_2O_5 较宽的带隙和对可见光的低响应等缺陷,以及 CdS 优异的可见光吸收特性,本文拟采用水热法以 CdS 纳米粒子对 Nb_2O_5 进行修饰,构建 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 异质结体系,通过 XRD、FT-IR、XPS 和 UV-Vis 漫反射等多种表征手段对纳米材料进行表征,以环丙沙星(CIP)的可见光降解考察其光催化活性,并对光催化反应机理进行讨论。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D8 Advance 型 X-射线衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$

线)、Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片) (德国 Bruker 公司);日本电子 JEM-2100 透射电子显微镜 (英国 VG 公司);ESCALab220i-XL 型光电子能谱仪 (激发源为 $\text{Al K}\alpha$ X 射线,功率约 300 W,Cl_s 峰 (284.6 eV) 校正,美国赛默飞世尔科技公司);Lambda 650S 型紫外可见分光光度计 (光学聚四氟乙烯涂层,美国 PE 公司)。

铌酸铵草酸盐水合物、硫脲、六亚甲基四胺 (HMT) (分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);无水乙醇、醋酸镉 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);(3-氨丙基)三乙氧基硅烷 (ATPS,分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司)。

1.2 Nb_2O_5 纳米笼的制备

采用水热法制备 Nb_2O_5 纳米笼。称取 1.8 g 铌酸铵草酸盐水合物至烧杯中,加入 70 mL V(乙醇):V(水)=1:1 溶解,搅拌 30 min 后转入 100 mL 水热釜,180 °C 反应 24 h。冷却后用乙醇和水各洗涤 3 次,经 70 °C 干燥后,再转入马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h,冷却后得到 Nb_2O_5 白色粉末。

1.3 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的制备

称取一定量 1.2 所制备的 Nb_2O_5 纳米笼,0.019 4 g 乙酸镉、0.3 g 硫脲、0.2 mL ATPS、50 mL 乙醇,90 °C 下水热反应 90 min,得到的沉淀经洗涤后干燥即得 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。通过改变 Nb_2O_5 纳米笼的加入量调节 Cd 和 Nb 的元素比,得到的样品记为 $x\text{CdNb}$,其中 x 为样品中 CdS 的质量分数。

在 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的制备过程中,不加入 Nb_2O_5 可制得纯 CdS。

1.4 样品的光催化活性实验

采用配备 300 W 氙灯的光催化反应器 (北京中教金源) 评价样品的光催化活性。具体过程如下:移取 4 mL 浓度为 500 mg/L CIP 溶液至 250 mL 烧杯中,加入 96 mL 去离子水和一定量的光催化剂样品,超声分散后开启磁力搅拌装置,直到达到吸附/脱附平衡。随后打开带有滤波片 ($\lambda > 420$ nm) 的氙灯光源。在光降解过程中,每隔一定时间取样一次,经两次离心分离后取上层清液采用 UV-1800 紫外-可见分光光度计测试全波长下的吸光度值,读取波长在 278 nm 附近的最大值,记为 A , A/A_0 的值表示反应前 (C_0) 和反应过程中 (C) CIP 浓度的比值 C/C_0 。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 为制备的 Nb₂O₅、CdS 和 *x*CdNb 样品的 XRD 谱图。在图中 Nb₂O₅ 的谱图中, 2θ 位置分别在 22.7°、28.5°、36.7°、46.2° 和 50.4°, 分别与六方相 Nb₂O₅ 的 (001)、(100)、(101)、(002) 和 (110) 晶面有关 (JCPDS 07-0061, 空间群 P6/mmm)^[15]。而在 CdS 的谱图中 2θ 位置分别位于 24.8°、26.5°、28.2°、43.8°、47.9°、51.9° 处的衍射峰与六方相的硫镉矿 CdS 的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103) 和 (112) 晶面有关 (JCPDS 41-1049)^[16]。当 CdS 与 Nb₂O₅ 复合后, 在谱图中观察到 Nb₂O₅ 和 CdS 的特征峰, 表明 Nb₂O₅ 和 CdS 的成功合成。另外, 在 *x*CdNb 谱图中, CdS 的特征峰并不明显, 仅在 26.5° 和 43.8° 附近出现微弱峰, 并且随着 CdS 含量的增加, 峰强有所增加, 这主要是由于样品中 CdS 的含量较低所致。

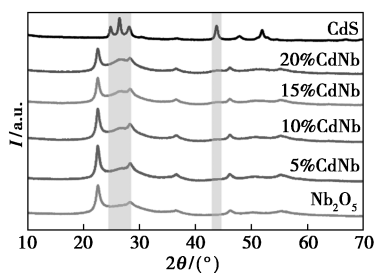


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of samples

2.1.2 TEM 表征

图 2 为样品的 TEM 照片。图 2a 可以看出, Nb₂O₅ 是由纳米线组成的纳米笼形状, 整体在几微米大小, 图 2b 和 2c 进一步可以看出, 在 Nb₂O₅ 纳米线边缘富集了许多纳米颗粒, 即为 CdS 纳米颗粒, 与 Nb₂O₅ 纳米线紧密结合, 形成 CdS/Nb₂O₅ 复合材料。图 2d 和 2e 清晰看出 CdS 约几纳米大小, 均匀分散于 Nb₂O₅ 的表面, 二者的晶格条纹清晰可见。图 2f 中 Nb₂O₅ 的条纹间距约为 0.39 nm, 对应于 Nb₂O₅ 的 (001) 晶面^[17,18], CdS 的条纹间距约为 0.34 nm, 对应 CdS 的 (111) 晶面^[19], 条纹间距与 XRD 分析中通过布拉格公式计算的结果一致。总体来说, 通过 Nb₂O₅ 纳米线的组合制备得到纳米笼结构, 成功构建了纳米材料的空间维度, 从而形成更大的空隙结构。此外, 通过负载 CdS 纳米颗粒, 优化了光生电荷的传输路径, 并为氧化还原反应提供了丰富的活性位点。

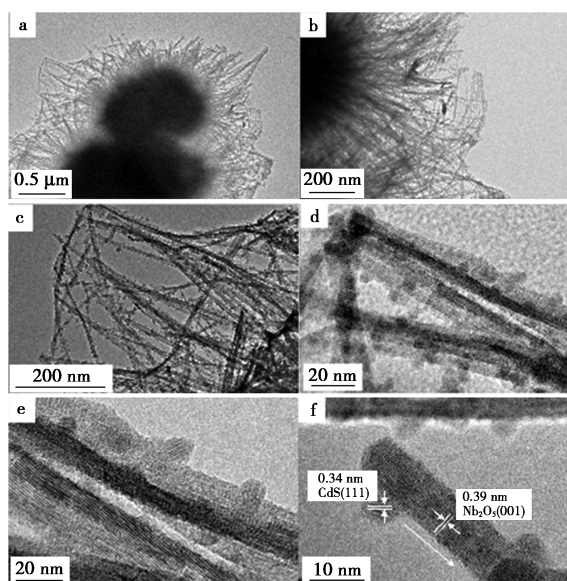


图 2 CdNb 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of CdNb

2.1.3 FT-IR 表征

图 3 所示的是 15% CdNb 的 FT-IR 谱图, 图中 3444 cm⁻¹ 左右的强峰与样品中 O—H 基团的拉伸振动模式有关, 1642 cm⁻¹ 处的特征峰与样品中吸附的水分子有关。而在 900~950 cm⁻¹ 范围内的多个特征峰归属于 Nb—O—Nb 键的特征振动, 500~620 cm⁻¹ 范围内的多个特征峰则归属于 Cd—S 的拉伸振动模式。

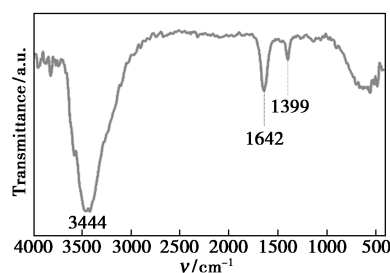


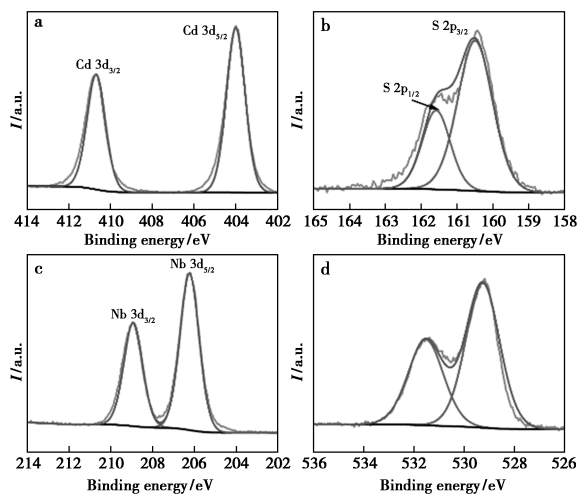
图 3 15% CdNb 的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of 15% CdNb

2.1.4 XPS 表征

15% CdNb 样品的 XPS 谱图如图 4 所示。图 4a 的 Cd 3d 的高分辨谱图中, 结合能在 410.7、404.0 eV 处的两个峰分别归属于 Cd²⁺ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2}^[20,21]。对于 S 2p 的 XPS 信号, 在 161.6 和 160.5 eV 处的两个拟合峰分别对应于 S²⁻ 形式的 S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2} (图 4b)^[20]。Cd 和 S 的光谱结果与 CdS 相匹配^[22]。图 4c 中 209.0 和 206.2 eV 处的结合能分别对应于 Nb 3d_{3/2} 和 Nb 3d_{5/2}, 这是 Nb₂O₅ 中 Nb⁵⁺ 的典型值^[23]。图 4d 中 O 1s 的结

合能在 531.5 和 529.3 eV 位置处的拟合峰分别与样品中游离的 H_2O 和 Nb_2O_5 中的晶格 O 有关^[24]。



a. Cd 3d; b. S 2p; c. Nb 3d; d. O 1s

图 4 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

2.1.5 UV-Vis DRS 表征

图 5 显示了 Nb_2O_5 、 CdS 和 $x\text{CdNb}$ 光催化材料的紫外-可见吸收光谱图和 Nb_2O_5 、 CdS 的禁带宽度图。从图 5a 可以看出, Nb_2O_5 的吸收边缘小于 400 nm, 说明 Nb_2O_5 仅对紫外光有吸收, 而对可见光吸收效果不佳; 而 CdS 的吸收边缘约为 600 nm, 说明该材料具有卓越的可见光吸收性能。当 CdS 与 Nb_2O_5 复合后, 虽然 CdS 的含量不高, 但复合物的吸光区间发生明显红移, 使得复合材料 $x\text{CdNb}$ 具有较好的可见光吸收。另外, 根据图 5b 的估算结果, Nb_2O_5 的 E_g 值约为 3.36 eV, CdS 的 E_g 值约为 2.19 eV, 均与文献^[25,26]报道一致。

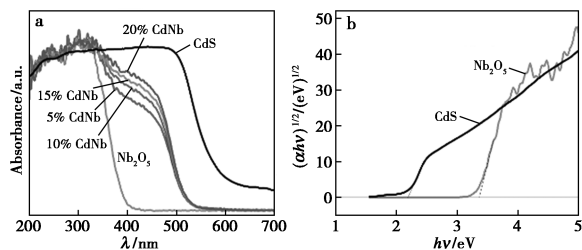


图 5 Nb_2O_5 、 CdS 和 $x\text{CdNb}$ 的 UV-Vis DRS

谱图 (a) 和禁带宽度图 (b)

Fig.5 UV-Vis DRS spectra (a) and band gap (b) of Nb_2O_5 , CdS and $x\text{CdNb}$

2.2 光催化剂降解环丙沙星的性能

2.2.1 光催化剂的活性

为了进一步考察不同催化剂样品的光催化活

性, 在光催化反应器中进行环丙沙星 (CIP) 的可见光降解实验, 结果如图 6a 所示。图 6a 可以明显看出, Nb_2O_5 在可见光下几乎不能降解 CIP, 这主要是因为 Nb_2O_5 只在紫外光区有吸收, 而几乎不能吸收可见光。纯 CdS 对 CIP 具有一定的降解效果, 60 min 内可以降解约 35% 的 CIP, 这主要是因为 CdS 可以吸收部分可见光并激发电子的产生, 但由于其光生载流子的复合而降解效果不佳。当 CdS 与 Nb_2O_5 复合后, CIP 的降解效果显著提升, 其中, 当 CdS 的含量为 15% 时, 可在 60 min 降解 98.5% 的 CIP。图 6b 为各催化剂样品降解 CIP 的准一级拟合速率常数, 15% CdNb 最大, 为 CdS 的 7.5 倍, Nb_2O_5 的 20 倍。

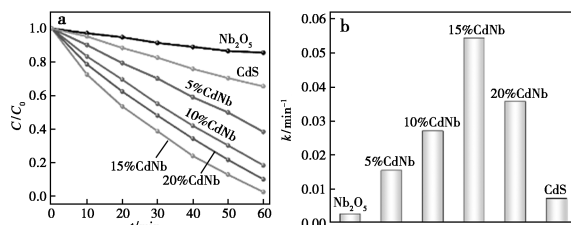


图 6 光催化降解 CIP 的反应曲线 (a) 和不同催化剂样品的反应速率常数图 (b)

Fig.6 Reaction curves of photocatalytic degradation of CIP (a) and plots of reaction rate constants for different catalyst samples (b)

图 7 进一步显示了 15% CdNb 光催化剂存在下溶液的初始浓度和 pH 对可见光降解 CIP 过程的影响。CIP 溶液的初始浓度是影响光催化降解过程的重要因素, 图 7a 为 pH=6 的条件下不同浓度的 CIP 溶液的可见光降解曲线。随着 CIP 溶液初始浓度的增加, CIP 的降解率有所降低, 这主要是因为溶液中较高浓度的 CIP 在一定程度上阻止了可见光到达催化剂表面, 并减少了系统中光生物物种的形成^[27]。

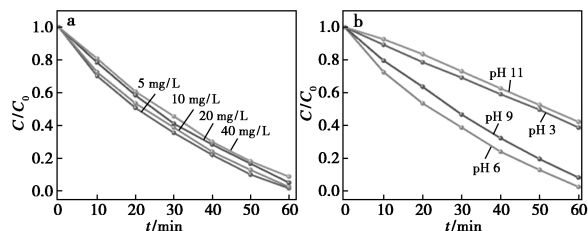


图 7 不同初始 CIP 浓度下 (a) 和不同初始 pH 值下 (b) 的光催化活性比较

Fig.7 Comparison of photocatalytic activity with different initial concentrations of CIP (a) and initial pH value (b)

喹诺酮类抗生素存在一定的荧光特征,其荧光特征峰受 pH 值的变化明显。因此,体系的 pH 值也会影响 CIP 的降解效率。不同 pH 条件 CIP 的降解效率如图 7b 所示。显然,当 pH=6 时,可见光下 CIP 的降解率最高,而当 pH=9 时,CIP 的降解率显著降低,在 pH=3 或 11 时,光降解过程受到抑制,这说明酸性或碱性条件不利于 CIP 的光降解。这种现象的原因可能与溶液的质子化程度以及催化剂表面正负电荷的分布有关^[28]。当溶液处于酸性条件下时,CIP 和光催化剂具有正电荷排斥作用,在一定程度上减少了 CIP 与催化剂之间的接触,从而降低了其降解效率。另一方面,CIP 和光催化在碱性条件下都带负电荷,这也具有排斥作用,导致光催化效率下降。在 pH=6 的条件下,NH⁺和 COOH 基团的质子化使得 CIP 带负电,可以与带正电的光催化剂形成强烈的表面相互作用,从而显著提高光催化降解效率^[29]。

图 8 比较了 Nb₂O₅、CdS 和 15% CdNb 对总有有机碳(TOC)的去除效率。其中,Nb₂O₅ 和 CdS 的 CIP 矿化率分别为 2.5% 和 19.3%,而 15% CdNb 的矿化效率达到 56.4%,表明 CdNb 具有巨大的 CIP 矿化潜力。当反应时间延长到 120 min 时,15% CdNb 的 TOC 去除率可以进一步提高到 76.8%,表现出良好的矿化能力。以上结果可以看出,CdNb 复合材料可以高效矿化 CIP,可进一步作为其他废水治理的材料。

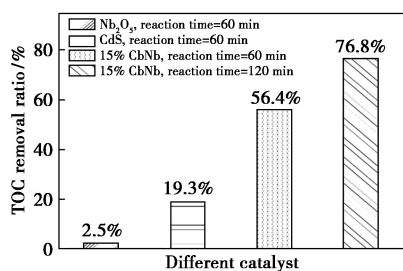


图 8 Nb₂O₅、CdS 和 15% CdNb 的 TOC 去除率

Fig.8 TOC removal by Nb₂O₅,CdS and 15% CdNb

2.2.2 光催化剂的稳定性

在相同的条件下对 x CdNb 光催化剂的稳定性进行评价。光催化剂在经过可见光降解后进行收集,洗涤、离心和干燥后留作下一次使用。稳定性测试的结果如图 9a 所示。由图可知,15% CdNb 光催化剂使用 5 次后对 CIP 的降解率仍保持在 95% 以上,具有较高的稳定性。此外,使用后的 15% CdNb 的 XRD 图谱仍然显示出清晰的峰,与新鲜的 15% CdNb 光催化剂的峰相同(图

9b)。以上结果表明, x CdNb 是一种有前途且稳定的光催化剂,可用于实际的光降解应用。

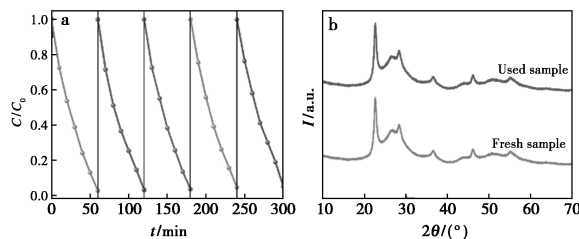


图 9 15% CdNb 的光催化循环实验(a)和新鲜和使用过的 15% CdNb 的 XRD 谱图(b)

Fig.9 Cycling experiments of photocatalysis over 15% CdNb (a) and XRD patterns of fresh and used 15% CdNb (b)

2.2.3 自由基猝灭实验

为了进一步分析光降解过程中的活性物种,进行了自由基猝灭实验。分别选用对苯醌(BQ)、异丙醇(IPA)和三乙醇胺(TEA)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)的猝灭指示剂,实验结果如图 10 所示。由图 10 可知,在可见光降解 CIP 的过程中,IPA 和 BQ 的加入对 CIP 的光降解曲线没有影响,说明光反应过程中对羟基自由基和超氧自由基的消耗不会影响 CIP 的光催化降解过程,羟基自由基和超氧自由基不是该光催化降解过程的主要活性物种。但是,三乙醇胺的加入使得 CIP 的光降解过程得到抑制,说明三乙醇胺对体系中空穴的消耗在一定程度上影响了光催化反应。因此,自由基猝灭实验结果表明, h^+ 是光催化降解 CIP 的主要活性物种。

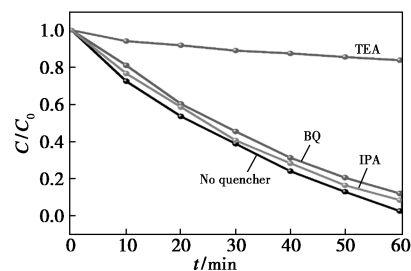


图 10 自由基猝灭实验

Fig.10 Free radical quenching experiment

2.3 光催化机理分析

图 11 显示了 CdNb 光催化降解 CIP 的反应机理。在可见光照射下,CdS 激发出光生电子,由于 CdS 的 CB 较 Nb₂O₅ 位置更高,光生电子会进一步迁移到 Nb₂O₅ 的 CB 上,这些电子可以将 O₂ 转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 。另一方面,Nb₂O₅ 的空穴则会转移到 CdS 的 VB 位置,这些空穴在 CIP 的可见光降解

过程中起着重要作用,可将 CIP 分解为降解的中间产物和产物。根据以上电子迁移路径可以看出,CdS 和 Nb_2O_5 形成了典型的 II 型异质结体系,有利于电子和空穴的转移和分离。

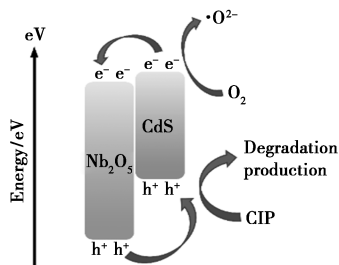


图 11 CdNb 在可见光下对 CIP 的光催化反应机理图

Fig.11 Mechanism diagram of photocatalytic reaction of CIP over CdNb under visible light

3 结论

3.1 采用维度调控策略制备了 $\text{CdS}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 纳米复合材料,该材料由具有纳米笼结构的 Nb_2O_5 和纳米粒子 CdS 组成。维度调控实现了 CdS 纳米粒子均匀分散于 Nb_2O_5 一维结构表面,构建了 0D/1D 复合结构。

3.2 CdNb 在可见光下对 CIP 具有较高的光催化活性,其中 15% CdNb 可在 60 min 内实现 98.5% 的 CIP 的降解,TOC 去除率 56.4%,催化剂具有较好的稳定性。

3.3 CdS 的引入不仅可以改善 Nb_2O_5 对可见光的吸收能力,还能促进光生载流子的生产、分离和传输。CdNb 光催化活性的提升是纳米材料维度调控和 II 型异质结结构协同作用的结果。

参考文献:

- [1] PARK Y J, KANG K M, KANG J H, et al. Enhancement of electrochromic response and cyclic durability of WO_3 thin films by stacking Nb_2O_5 layers [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **582**: 152 431.
- [2] LIAN Y, XU Z, WANG D, et al. Nb_2O_5 quantum dots coated with biomass carbon for ultra-stable lithium-ion supercapacitors [J]. *J. Alloy. Comp.*, 2021, **850**: 156 808.
- [3] ZHENG Y, YAO Z, SHADIKE Z, et al. Defect-concentration-mediated T- Nb_2O_5 anodes for durable and fast-charging Li-ion batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **32**(12): 2 107 060.
- [4] 张敏,魏娟娟,欧阳津,等. Pt 单原子催化剂的构建和应用 [J]. 分析试验室, 2022, **41**(12): 1 400-1 410.
- [5] 胡娅琪,张博,姚琳,等. 无电沉积法制备硼掺杂石墨烯负载钨纳米颗粒催化剂及对过氧化氢的电化学检测 [J]. 分析试验室, 2022, **41**(9): 1 065-1 069.
- [6] 丁佳品,赵芷言,夏斐斐,等. $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 固体酸催化果糖制备 5-羟甲基糠醛 [J]. 精细化工, 2021, **38**(3): 559-565.
- [7] 张震威,乐传俊,胡建恒,等. Nb_2O_5 纳米材料对催化氢化肉桂醛的影响 [J]. 精细化工, 2018, **35**(8): 1 331-1 337.
- [8] 张思佳,范宪楷,陈晗,等. 五氧化二铌/碳纳米管水系锌离子混合电容器负极材料的制备及其电化学性能 [J]. 化学试剂, 2021, **43**(9): 1 180-1 187.
- [9] 马晓清,黄丽娜. 一步原位制备 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbC}$ 复合材料用于高效光催化氧化 [J]. 功能材料, 2021, **52**(11): 11 169-11 176.
- [10] 王钊,童光庆,何婧,等. Nb_2O_5 纳米纤维的物相对光催化性能的影响 [J]. 材料导报, 2015, **28**(10): 1-4.
- [11] YAN J, WU G, GUAN N, et al. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. B*, 2014, **152/153**: 280-288.
- [12] RUWER T L, VENTURINI J, KHAN S, et al. Quick synthesis of homogeneous Nb_2O_5 nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method [J]. *Mater. Lett.*, 2020, **265**: 127 429.
- [13] SU K, WANG Y, ZHANG C, et al. Tuning the Pt species on Nb_2O_5 by support-induced modification in the photocatalytic transfer hydrogenation of phenylacetylene [J]. *Appl. Catal. B*, 2021, **298**: 120 554.
- [14] BAI S, LI H, GUAN Y, et al. The enhanced photocatalytic activity of CdS/TiO_2 nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO_2 nanotubes [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(15): 6 406-6 409.
- [15] LIU X, LIU G, CHEN H, et al. Facile synthesis of Nb_2O_5 nanobelts assembled from nanorods and their applications in lithium ion batteries [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2017, **111**: 8-11.
- [16] REN D, LIANG Z, NG Y H, et al. Strongly coupled 2D-2D nanojunctions between P-doped Ni_2S (Ni_2SP) cocatalysts and CdS nanosheets for efficient photocatalytic H_2 evolution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **390**: 124 496.
- [17] CHEN J, WANG H, HUANG G, et al. Facile synthesis of urchin-like hierarchical Nb_2O_5 nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J. Alloy. Comp.*, 2017, **728**: 19-28.
- [18] LIU X, LIU G, LIU Y, et al. Urchin-like hierarchical H- Nb_2O_5 microspheres: Synthesis, formation mechanism and their applications in lithium ion batteries [J]. *Dalt. T.*, 2017, **46**(33): 10 935-10 940.

- [19] TAI Z, SUN G, WANG T, et al. Defected tungsten disulfide decorated CdS nanorods with covalent heterointerfaces for boosted photocatalytic H₂ generation [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2022, **628**: 252-260.
- [20] LI L L, YIN X L, PANG D H, et al. One-pot synthesis of MoS₂/CdS nanosphere heterostructures for efficient H₂ evolution under visible light irradiation [J]. *Int. J. Hydr. Energ.*, 2019, **44**(60): 31 930-31 939.
- [21] ZHANG X, YANG Y, XIONG L, et al. 3D dahlia-like NiAl-LDH/CdS heterosystem coordinating with 2D/2D interface for efficient and selective conversion of CO₂ [J]. *Chinese Chem. Lett.*, 2022, **33**(4): 2 111-2 116.
- [22] YUE Z, LIU A, ZHANG C, et al. Noble-metal-free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Appl. Catal. B*, 2017, **201**: 202-210.
- [23] WANG Y, KONG X, JIANG M, et al. A Z-scheme ZnIn₂S₄/Nb₂O₅ nanocomposite: Constructed and used as an efficient bifunctional photocatalyst for H₂ evolution and oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**(2): 437-446.
- [24] MANDARI K K, SON N, PANDEY S, et al. Nb₂O₅-SnS₂-CdS heteronanostructures as efficient visible-light-harvesting materials for production of H₂ under solar light irradiation [J]. *J. Alloy. Comp.*, 2020, **835**: 155 399.
- [25] MENG Y, LI T, LIU Z. Constructing heterogeneous structure to improve the redox ability of Nb₂O₅ photoanode and effectively actuate carrier separation for efficient photoelectrochemical water splitting system [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2024, **184**: 111 670.
- [26] AI Z, ZHAO G, ZHONG Y, et al. Phase junction CdS: High efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation [J]. *Appl. Catal. B*, 2018, **221**: 179-186.
- [27] LAI C, ZHANG M, LI B, et al. Fabrication of CuS/BiVO₄ (040) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, **358**: 891-902.
- [28] HU K, LI R, YE C, et al. Facile synthesis of Z-scheme composite of TiO₂ nanorod/g-C₃N₄ nanosheet efficient for photocatalytic degradation of ciprofloxacin [J]. *J. Clean. Pr.*, 2020, **253**: 120 055.
- [29] GAD-ALLAH T A, ALI M E, BADAWY M I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**(1): 751-755.

分离提取技术

肉桂子化学成分鉴定、总黄酮提取工艺优化及其抗氧化活性研究

黄梦^{a,b}, 刘宏炳^{a,b}, 杨珍^{a,b}, 燕雪花^{*a,b}

(新疆医科大学 a. 中医学院, b. 新疆名医名方与特色方剂学重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 采用超高效液相色谱串联质谱法 (UHPLC-MS/MS) 鉴定肉桂子化学成分; 基于单因素实验, 采用响应面法优化肉桂子总黄酮提取工艺及含量测定; 通过 DPPH 法、铁离子还原能力法评价其体外抗氧化活性。结果表明: 肉桂子鉴定出 135 种化学成分; 总黄酮最佳提取工艺为乙醇体积分数 42%、料液比 1:36 (g/mL)、功率 350 W、超声时长 43 min, 在此条件下, 总黄酮含量为 377.90 mg/g; S4 总黄酮含量最高, S18 总黄酮含量最低; 总黄酮对 DPPH· 和 Fe³⁺· 均表现出较好的清除能力。综上, 肉桂子含有黄酮类、萜类、酚类、生物碱等多种成分, 该总黄酮提取工艺合理, 不同批次肉桂子总黄酮均有一定的抗氧化作用。

关键词: 肉桂子; 超高效液相色谱-串联质谱法; 响应面; 总黄酮; 抗氧化

中图分类号: TQ461 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0056-10

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0699

Identification of Chemical Constituents, Optimization of Total Flavonoids Extraction Process, and Study on Antioxidant Activity of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi HUANG Meng^{a,b}, LIU Hong-bing^{a,b}, YANG Zhen^{a,b}, YAN Xue-hua^{*a,b} (a. College of traditional Chinese medicine; b. Key Laboratory of Famous Medical Formulas and Characteristic Prescriptions in Xinjiang, Xinjiang Medical University, Urumqi 830017, China)

Abstract: This study utilized ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) to identify the chemical components of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi. Based on single factor experiments, response surface methodology was used to optimize the extraction process of total flavonoids from Fructus Cinnamomi cassiae immaturi. Based on this extraction process, the content of total flavonoids was determined. Its in vitro antioxidant activity was evaluated through DPPH method and iron ion reduction ability method. The results showed that 135 chemical components were identified from Fructus Cinnamomi cassiae immaturi. The optimal extraction conditions were as follows: ethanol volume fraction of 42%, solid-liquid ratio of 1:36 (g/mL), power of 350 W, and extraction time of 43 minutes. Under these conditions, the total flavonoid content is 377.90 mg/g. It was found that S4 has the highest total flavonoid content, while S18 has the lowest total flavonoid content, and total flavonoids showed good scavenging ability for both DPPH and Fe³⁺. In summary, the compounds of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi consist of flavonoids, terpenoids, phenols, alkaloids, etc. The extraction process of total flavonoids is reasonably designed, and total flavonoids of different batches of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi have certain antioxidant effects.

Key words: Fructus Cinnamomi cassiae immaturi; ultrahigh performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; response surface; total flavonoids; antioxidant

肉桂子是樟科植物肉桂 (*Cinnamomum cassia* Presl) 的干燥带宿萼的未成熟果实, 其味辛、甘, 性温, 归脾、胃、肾、肺经, 具有温中散寒、止痛的功效^[1]。《中华本草·维吾尔药卷》中记载其属于二级干热, 可生热、温中散寒、止痛、祛寒补心、芳香开窍以及促进消化等^[2], 在维吾尔医院临床长期应用于治疗湿寒性或黏液质性心脏和肠胃疾病。肉桂子在《卫生部药品标准》、《四川省中药材标准 1987 年版》、《北京市中药饮片炮制规范 (2023 年版)》等多个标准和地方中药炮制规范

中皆有记载。

收稿日期: 2023-10-31; 网络首发日期: 2023-12-19

基金项目: 新疆维吾尔自治区药品监督管理局科研项目 (20210012)。

作者简介: 黄梦 (1998-), 女, 新疆昌吉人, 硕士生, 主要从事中药活性成分及质量标准研究。

通讯作者: 燕雪花, E-mail: yxh_zy@xjmu.edu.cn。

引用本文: 黄梦, 刘宏炳, 杨珍, 等. 肉桂子化学成分鉴定、总黄酮提取工艺优化及其抗氧化活性研究 [J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 56-65。

肉桂子含有挥发油、醛类、萜类、糖苷、酚苷类、芳香性小分子等多种化合物^[3],除入药使用,肉桂子还可用作香料、调味剂和防腐剂等。研究表明,黄酮类化合物具有多种药理活性,如抗炎^[4]、抗菌^[5]、抗氧化^[6]、抗病毒^[7]、抗癌^[8]、神经保护^[9]、调节免疫功能^[10]等。本实验利用 UHPLC-MS/MS 技术鉴别肉桂子中化学成分,采用 Box-Behnken 响应面法优化肉桂子总黄酮提取工艺,研究其体外抗氧化活性,以期为其在医药及大健康领域深度开发奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

UV-2700 型紫外分光光度仪(岛津仪器(苏州)有限公司);KQ-500DE 型超声仪(昆山市超声仪器有限公司);JXFSTPRP-24 型研磨仪(上海净信科技有限公司);YM-080S 型超声仪(深圳市方奥微电子有限公司);UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm,美国 Waters 公司)。

芦丁(≥98%,四川省维克奇生物科技有限公司);L-2-氯苯丙氨酸(≥98%,上海恒柏生物科技有限公司);硝酸铝、磷酸氢二钠、三氯化铁(天津市致远化学试剂有限公司);亚硝酸钠、氢氧化钠、磷酸二氢钠、铁氰化钾(天津市北联精细化学品开发有限公司);抗坏血酸、三氯乙酸(上海山浦化工有限公司);2,2-联苯基-1-苦基肼基(上海麦克林生化科技有限公司);所用试剂均为分析纯。

18 批肉桂子选自广西,分别编号:S1(RGZ-YP-220510)、S2(RGZ-YP-220510-1)、S3(RGZ-YP-220510-2)、S4(RGZ-YP-220510-3)、S5(RGZ-YP-220510-4)、S6(RGZ-YP-220510-5)、S7(RGZ-YP-220510-6)、S8(RGZ-YP-220511)、S9(RGZ-YP-220511-1)、S10(RGZ-YP-220511-2)、S11(RGZ-YP-220511-3)、S12(RGZ-YP-220511-4)、S13(RGZ-YP-220511-5)、S14(RGZ-YP-220511-6)、S15(RGZ-YP-220511-7)、S16(RGZ-YP-230101)、S17(RGZ-YP-230114)、S18(RGZ-YP-230215),经新疆医科大学医学院徐海燕教授鉴定为樟科樟属植物肉桂的干燥未成熟果实。

1.2 实验方法

1.2.1 UHPLC-MS/MS

1.2.1.1 供试品的制备

取适量 S2 肉桂子药材,将其进行研磨

(60 Hz,30 s),精密称取 100 mg 的肉桂子粉末,加入 500 μL 提取液($V(\text{甲醇}):V(\text{水})=4:1$,内标浓度为 10 μg/mL),涡旋 30 s,45 Hz 匀浆 4 min,冰水浴超声 1 h;-40 ℃ 静置 1 h 后离心 15 min(4 ℃,12 000 r/min(离心力 13 800($\times g$)),半径 8.6 cm));精密吸取上清液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤;取 70 μL 混合成 QC 样本,即得。

1.2.1.2 色谱与质谱条件

色谱条件:色谱柱为 UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm,1.7 μm),以 0.1% 甲酸水(A)-0.1% 甲酸乙腈(B)为流动相梯度洗脱(0~11 min,15%~75% B;11~12 min,75%~98% B;12~14 min,98%~98% B;14~14.1 min,98%~15% B;14.1~16 min);进样体积为 5 μL,流速为 500 μL/min。

质谱条件:鞘气流速:135 L/min;辅助气流速:45 L/min;毛细管温度:400 ℃;全 ms 分辨率:70 000;ms/ms 分辨率:17 500;碰撞能量:在 NCE 模式下为 15/30/45;喷射电压:4.0 kV(正极)或 -4.0 kV(负极)。

1.2.2 肉桂子总黄酮提取工艺

1.2.2.1 对照品溶液的制备

精密称取 5.30 mg 芦丁对照品置于 25 mL 容量瓶中,70% 乙醇溶解并定容,得质量浓度为 0.21 mg/mL 芦丁对照品储备液。

1.2.2.2 供试品溶液的制备

将 S1 号肉桂子粉碎,过 5 号筛。精确称取 0.50 g 肉桂子粉末置于 250 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 70% 乙醇,超声 20 min,离心 10 min(3 000 r/min),精密吸取上清液 1 mL 置于 25 mL 容量瓶中,70% 乙醇定容至刻度,得供试品储备液。

1.2.2.3 检测试剂的制备

总黄酮含量测定检测试剂参考文献[11,12],得到 5% 亚硝酸钠、10% 硝酸铝、4% 氢氧化钠;DPPH 检测试剂参考文献[13-15]略改动,得到 0.1 mmol/L DPPH;Fe³⁺ 检测试剂参考文献[12,13],得到 pH 为 6.6 的磷酸缓冲盐溶液、1% 铁氰化钾溶液、10% 三氯乙酸溶液、0.1% 三氯化铁溶液。

1.2.2.4 总黄酮提取单因素试验

按照 1.2.2.2 方法,考察不同体积分数(30%、40%、50%、60%、70%、80%)、料液比(1:10、1:20、1:30、1:40、1:50(g/mL))、超声功率(200、250、300、350、400 W)、超声时长(10、20、

30、40、50 min)对肉桂子中总黄酮得率的影响。

1.2.2.5 响应面实验

以上述单因素实验结果为依据,选择显著性的单因素,使用 Design-Expert 13 软件结合 Box-Behnken 设计法,选取乙醇体积分数(A)、料液比(B)、超声功率(C)、超声时长(D)为自变量,总黄酮得率为响应值,优化肉桂子药材中总黄酮的提取工艺,因素涉及如表 1 所示。

表 1 总黄酮响应面因素水平表

Tab.1 Response surface factors levels of total flavonoids

因素	水平		
	-1	0	1
A 乙醇体积分数/%	30	40	50
B 料液比/(g·mL ⁻¹)	1:20	1:30	1:40
C 超声功率/W	300	350	400
D 超声时长/min	30	40	50

1.2.3 抗氧化实验

1.2.3.1 DPPH

依据文献[11,12]方法,制备 0.004、0.008、0.012、0.016、0.020、0.024 mg/mL 待测液各两份,一份加入 2.0 mL DPPH 溶液,记作 A₁,一份加入 2.0 mL 无水乙醇,记作 A₂,分别取 2.0 mL 无水乙醇和 2.0 mL DPPH 置于 15 mL 试管中,记作 A₀,相应溶剂为空白,于 517 nm 处测定吸光度,每组实验平行 3 次。

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率} = [1 - (A_1 - A_2)/A_0] \times 100\%$$

1.2.3.2 总还原能力

制备 0.04、0.08、0.12、0.16、0.2 mg/mL 供试品,依据文献[12,13]方法,于 700 nm 处测定吸光度,每组实验平行测 3 次。

1.2.4 数据处理

采用 Oringin 2022 软件绘图,并采用 SPSS 27 软件进行统计学分析。

2 结果与讨论

2.1 UHPLC-MS/MS

根据质谱数据,利用 Xcalibur 工作站对其色谱峰进行检索,通过相对分子质量、碎片离子信息以及裂解规律、文献查阅等方式鉴定肉桂子化学成分,获取谱图相似度得分值 ≥ 0.95 的分子式。结果见表 2,从肉桂子中鉴定出 135 种成分,其中黄酮类成分 24 个、萜类成分 18 个、酚类 14 个、生物碱 14 个、苯丙素类成分 14 个、脂类和类脂分子 11 个、有机酸 9 个等。采用面积归一化法,总成分含量高低依次为苯丙素类(9.32%~12.01%)、黄酮类(0.15%~0.62%)、酚类(0.30%~0.41%)、生物碱类(0.28%~0.30%)、脂类和类脂分子(0.22%~0.27%)、有机酸(0.03%~0.07%);单成分含量高低依次为肉桂醛(5.01%~5.62%)、邻甲氧基肉桂醛(2.87%~3.16%)、香豆素(1.35%~1.69%)、二氢香豆素(0.38%~1.49%)、桑黄素(0.10%~0.34%)、右旋奎宁酸(0.22%~0.25%)等。

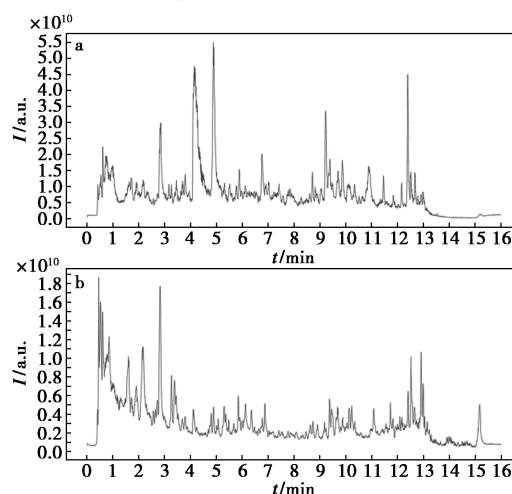


图 1 正离子(a)和负离子(b)模式下肉桂子的 TIC 图

Fig.1 TIC diagram of Fructus Cinnamomi cassiae

immaturi in positive ion (a) and negative ion (b) modes

表 2 肉桂子化学成分表

Tab.2 Table of chemical constituents of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi

序号	t_R/s	成分	类别	分子式	检测离子	测量/MW	δ
1	18.80	Tropine	生物碱	C ₈ H ₁₅ NO	[M+H] ⁺	142.12	3.35
2	19.36	地苈普内酯	萜类	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	197.12	0.69
3	20.37	N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine	其他类	C ₂ H ₅ N ₅ O ₃	[M+H] ⁺	148.05	1.73
4	28.06	右旋奎宁酸	酚类	C ₇ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	191.06	0.48
5	29.01	L-胆碱	其他类	C ₅ H ₁₄ NO+	[M+]	104.11	2.13
6	30.99	甜菜碱	生物碱	C ₅ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	118.09	0.57
7	31.41	L-Arginine	氨基酸衍生物	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	175.12	0.45
8	31.96	Adenosine 3',5'-cyclic monophosphate	生物碱	C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O ₆ P	[M+H] ⁺	330.06	0.79

续表

序号	t_R/s	成分	类别	分子式	检测离子	测量/MW	δ
9	36.17	NICOTINAMIDE	生物碱	$C_6H_6N_2O$	$[M+H]^+$	123.06	0.63
10	36.91	Benzylformate	其他类	$C_8H_8O_2$	$[M+H]^+$	137.06	2.17
11	36.91	Phenylacetaldehyde	醛类	C_8H_8O	$[M+H]^+$	121.06	2.63
12	37.27	异亮氨酸	氨基酸衍生物	$C_6H_{13}NO_2$	$[M+H]^+$	132.10	1.55
13	37.40	苯丙氨酸	氨基酸衍生物	$C_9H_{11}NO_2$	$[M+H]^+$	166.09	1.33
14	37.65	没食子酸	酚类	$C_7H_6O_5$	$[M-H]^-$	169.01	1.52
15	39.92	甲基丁二酸	有机酸	$C_5H_8O_4$	$[M-H]^-$	131.03	0.37
16	41.92	CATECHOL	酚类	$C_6H_6O_2$	$[M-H]^-$	109.03	4.24
17	41.92	原儿茶酸	酚类	$C_7H_6O_4$	$[M-H]^-$	153.02	1.95
18	42.24	L-Tryptophan	生物碱	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	$[M+H]^+$	205.10	0.23
19	52.35	2-异丙基苹果酸	脂类和类脂分子	$C_7H_{12}O_5$	$[M-H]^-$	175.06	0.01
20	52.66	2-酮异戊酸	有机酸	$C_5H_8O_3$	$[M-H]^-$	115.04	0.04
21	53.40	3-羟基苯甲酸	芳香族化合物	$C_7H_6O_3$	$[M-H]^-$	137.02	2.39
22	53.81	Methylgallate	有机酸	$C_8H_8O_5$	$[M-H]^-$	183.03	1.20
23	54.51	3-甲基-2-氧基戊酸	有机酸	$C_6H_{10}O_3$	$[M+H]^+$	113.06	4.20
24	59.94	苯甲酸	酚类	$C_7H_6O_2$	$[M-H]^-$	121.03	3.68
25	60.40	Benzamide	其他类	C_7H_7NO	$[M+H]^+$	122.06	1.64
26	62.87	4-苯基吡啶	吡啶及其衍生物	$C_{11}H_9N$	$[M+H]^+$	156.08	1.56
27	69.05	(R)-ar-姜黄素	酚类	$C_{15}H_{20}O$	$[M+H]^+$	217.16	2.27
28	71.52	3-羟基苯甲醛	酚类	$C_7H_6O_2$	$[M+H]^+$	123.04	1.66
29	78.37	对羟基安息香醛	酚类	$C_7H_6O_2$	$[M-H]^-$	121.03	3.65
30	78.49	Indole-3-carboxaldehyde	生物碱	C_9H_7NO	$[M+H]^+$	146.06	0.25
31	81.79	2,6-DIHYDROXYBENZOIC ACID	酚类	$C_7H_6O_4$	$[M-H]^-$	153.02	0.70
32	93.75	异槲皮苷	黄酮	$C_{21}H_{20}O_{12}$	$[M+H]^+$	465.10	2.05
33	94.93	柠檬酸	有机酸	$C_6H_8O_7$	$[M-H]^-$	191.02	0.66
34	103.59	獐芽菜苷	萜类	$C_{16}H_{22}O_9$	$[M-H]^-$	357.12	0.88
35	103.77	6,8-Diprenylorobol	黄酮	$C_{25}H_{26}O_6$	$[M+H]^+$	423.18	0.70
36	106.13	阿魏酸	苯丙素	$C_{10}H_{10}O_4$	$[M-H]^-$	193.05	3.19
37	107.18	二氢槲皮素	黄酮	$C_{15}H_{12}O_7$	$[M-H]^-$	303.05	0.74
38	113.35	金丝桃苷(紫花杜鹃素丁;槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷)	黄酮	$C_{21}H_{20}O_{12}$	$[M-H]^-$	463.09	0.09
39	115.15	槲皮素	黄酮	$C_{15}H_{10}O_7$	$[M+H]^+$	303.05	0.85
40	115.66	Meperidine (pethidine)	生物碱	$C_{15}H_{21}NO_2$	$[M+H]^+$	248.16	0.67
41	117.27	Kaempferol-3-O-glucoside	黄酮	$C_{21}H_{20}O_{11}$	$[M-H]^-$	447.09	0.35
42	121.10	2',4'-DIHYDROXYACETOPHENONE	其他类	$C_8H_8O_3$	$[M+H]^+$	153.05	2.57
43	122.31	CINNAMIC ACID	苯丙素	$C_9H_8O_2$	$[M-H]^-$	147.05	1.06
44	125.47	dihydroferulic acid	苯丙素	$C_{10}H_{12}O_4$	$[M-H]^-$	195.07	1.56
45	128.74	3(2-HYDROXYPHENYL)PROPANOIC ACID	有机酸	$C_9H_{10}O_3$	$[M-H]^-$	165.06	2.06
46	130.51	桑黄素	黄酮	$C_{15}H_{10}O_7$	$[M+H]^+$	303.05	0.87
47	132.33	(2R,3R,4R,5R,6S)-2-[[(2R,3S,4S,5R,6S)-6-(4-ethenylphenoxy)-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]methoxy]-6-methyloxane-3,4,5-triol	其他类	$C_{20}H_{28}O_{10}$	$[M-H]^-$	427.16	0.84
48	132.85	BENZYL ACETIC ACID	有机酸	$C_9H_{10}O_2$	$[M-H]^-$	149.06	3.73
49	134.97	肉桂酰胺	苯丙素	C_9H_9NO	$[M+H]^+$	148.08	3.30
50	137.40	鞣花酸	苯丙素	$C_{14}H_6O_8$	$[M-H]^-$	301.00	0.83
51	138.49	山柰酚-3-O- α -L-阿拉伯糖苷	黄酮	$C_{20}H_{18}O_{10}$	$[M+H]^+$	419.10	0.59
52	141.45	甲基丁香酚	芳香族化合物	$C_{11}H_{14}O_2$	$[M-H]^-$	177.06	2.40
53	143.4	(2E,4E,6Z)-2,4,6-Decatrienoic acid dehydropiperidide	吡啶及其衍生物	$C_{15}H_{21}NO$	$[M+H]^+$	232.17	2.17
54	143.48	Sinapaldehyde	醛类	$C_{11}H_{12}O_4$	$[M-H]^-$	207.07	1.33
55	146.55	对羟基肉桂酸	苯丙素	$C_9H_8O_3$	$[M-H]^-$	163.04	1.57
56	151.27	槲非醇 3-O-阿拉伯糖苷	黄酮	$C_{20}H_{18}O_{10}$	$[M-H]^-$	417.08	2.03

续表

序号	t_R/s	成分	类别	分子式	检测离子	测量/MW	δ
57	153.79	刺薊苦素	其他类	$C_{19}H_{24}O_6$	$[M+Na]^+$	371.15	0.27
58	161.73	Azuleno(5,6-c)furan-1(3H)-one,4,4a,5,6,7,7a,8,9-octahydro-3,4,8-trihydroxy-6,6,8-trimethyl-	萜类	$C_{15}H_{22}O_5$	$[M+H]^+$	283.15	5.35
59	163.70	阿福豆苷	黄酮	$C_{21}H_{20}O_{10}$	$[M+H]^+$	433.11	0.48
60	169.95	Dihydrocoumarin	苯丙素	$C_9H_8O_2$	$[M-H]^-$	147.05	1.48
61	170.63	Cumarin	苯丙素	$C_9H_6O_2$	$[M+H]^+$	147.04	0.02
62	187.76	alpha-Cyperone	萜类	$C_{15}H_{22}O$	$[M+H]^+$	219.17	0.52
63	193.41	左旋延胡索乙素 A	吡啶及其衍生物	$C_{15}H_{21}NO$	$[M+H]^+$	232.17	2.26
64	196.83	2-酮基丁酸	有机酸	$C_4H_6O_3$	$[M-H]^-$	101.02	5.91
65	204.44	3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone	黄酮	$C_{15}H_{10}O_7$	$[M-H]^-$	301.03	0.87
66	207.54	5-(1-羟基-2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-基)-3-甲基-2,4-戊二烯酸	萜类	$C_{15}H_{20}O_4$	$[M-H]^-$	263.13	1.07
67	213.84	1-PHENYLETHANOL	酚类	$C_8H_{10}O$	$[M+H]^+$	123.08	2.72
68	226.97	Daidzein	黄酮	$C_{15}H_{10}O_4$	$[M-H]^-$	253.05	2.75
69	232.43	4-苯基-2-丁烯醛	芳香类化合物	$C_{10}H_{10}O$	$[M+H]^+$	147.08	2.29
70	234.22	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-6,8-dimethoxychromen-4-one	黄酮	$C_{17}H_{14}O_8$	$[M-H]^-$	345.06	0.03
71	234.39	2,3-Dihydroxytoluene	酚类	$C_7H_8O_2$	$[M+H]^+$	125.06	3.53
72	244.37	橙黄决明素	醌类	$C_{17}H_{14}O_7$	$[M+H]^+$	331.08	2.64
73	244.82	诺卡酮	萜类	$C_{15}H_{22}O$	$[M+H]^+$	219.17	0.66
74	247.39	芹菜素	黄酮	$C_{15}H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	269.05	2.27
75	249.33	肉桂醛	苯丙素	C_9H_8O	$[M+H]^+$	133.06	3.6
76	253.01	去甲蟛蜞菊内酯	苯丙素	$C_{15}H_8O_7$	$[M-H]^-$	299.02	0.89
77	254.30	山奈酚	黄酮	$C_{15}H_{10}O_6$	$[M+H]^+$	287.05	1.46
78	254.64	高黄芩素	黄酮	$C_{15}H_{10}O_6$	$[M-H]^-$	285.04	0.80
79	268.26	蟛蜞菊内酯	苯丙素	$C_{16}H_{10}O_7$	$[M-H]^-$	313.04	2.30
80	277.60	根皮素	黄酮	$C_{15}H_{14}O_5$	$[M+H]^+$	275.09	1.04
81	278.55	山奈素	黄酮	$C_{16}H_{12}O_6$	$[M+H]^+$	301.07	0.93
82	294.11	邻甲氧基肉桂醛	苯丙素	$C_{10}H_{10}O_2$	$[M+H]^+$	163.08	0.46
83	310.04	阿格拉宾	萜类	$C_{15}H_{18}O_3$	$[M+H]^+$	247.13	1.91
84	360.40	山槐素(高丽槐素)	黄酮	$C_{16}H_{12}O_5$	$[M-H]^-$	283.06	0.57
85	366.01	乌药醇	萜类	$C_{15}H_{18}O_2$	$[M+H]^+$	231.14	0.36
86	373.17	吉马酮	萜类	$C_{15}H_{22}O$	$[M+H]^+$	219.17	0.66
87	374.52	isoimperatorin	苯丙素	$C_{16}H_{14}O_4$	$[M-H]^-$	269.08	0.03
88	390.24	百里酚	酚类	$C_{10}H_{14}O$	$[M+H]^+$	151.11	1.61
89	403.47	柳穿鱼黄素	黄酮	$C_{17}H_{14}O_6$	$[M-H]^-$	313.07	2.34
90	404.38	Piperanine	生物碱	$C_{17}H_{21}NO_3$	$[M+H]^+$	288.16	0.68
91	407.34	4-苯基-3-丁烯-2-酮	苯及取代衍生物	$C_{10}H_{10}O$	$[M+H]^+$	147.08	2.60
92	410.34	胡椒碱	生物碱	$C_{17}H_{19}NO_3$	$[M+H]^+$	286.14	1.67
93	415.55	石吊兰素	黄酮	$C_{18}H_{16}O_7$	$[M-H]^-$	343.08	0.65
94	431.59	左旋延胡索乙素 B	吡啶及其衍生物	$C_{15}H_{23}NO$	$[M+H]^+$	234.19	0.77
95	449.76	染料木素	黄酮	$C_{15}H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	269.05	1.45
96	451.08	双氢青蒿素	萜类	$C_{15}H_{24}O_5$	$[M-H]^-$	283.15	1.04
97	460.43	(9Z,11E,13E,15Z)-4-氧-9,11,13,15-十八碳四烯酸	脂类和类脂分子	$C_{18}H_{26}O_3$	$[M+H]^+$	291.20	1.31
98	476.39	Tanshinone I	酮类	$C_{18}H_{12}O_3$	$[M+H]^+$	277.09	1.42
99	486.91	Octinoxate	苯丙素	$C_{12}H_{14}O_3$	$[M+H]^+$	291.20	1.24
100	488.87	3-HYDROXYBENZALDEHYDE	醛类	$C_7H_6O_2$	$[M-H]^-$	121.03	3.52
101	495.50	Fisetin	黄酮	$C_{15}H_{10}O_6$	$[M-H]^-$	285.04	0.68
102	505.96	Evocarpine	生物碱	$C_{23}H_{33}NO$	$[M+H]^+$	340.26	0.55

续表

序号	t_R/s	成分	类别	分子式	检测离子	测量/MW	δ
103	515.30	(2E,4E)-N-(2-methylpropyl) deca-2,4-dienamide	其他类	$C_{14}H_{25}NO$	$[M+H]^+$	224.20	1.76
104	519.11	龙血素 B	黄酮	$C_{18}H_{20}O_5$	$[M-H]^-$	315.12	0.77
105	525.39	棕榈酸甲酯	脂类和类脂分子	$C_{17}H_{34}O_2$	$[M+HCOO]^-$	315.25	1.91
106	544.10	CAPSAICIN	生物碱	$C_{18}H_{27}NO_3$	$[M+K]^+$	344.16	1.10
107	545.91	Curcumenol	萜类	$C_{15}H_{22}O_2$	$[M-H]^-$	233.15	1.51
108	552.90	2-羟基苯乙酮	酚类	$C_8H_8O_2$	$[M+H]^+$	137.06	3.13
109	554.14	Sumaresinolic acid	萜类	$C_{30}H_{48}O_4$	$[M-H]^-$	471.35	2.07
110	562.03	INDOLE	生物碱	C_8H_7N	$[M+H]^+$	118.06	1.65
111	575.74	苯乙烯	芳香类化合物	C_8H_8	$[M+H]^+$	105.07	3.48
112	581.82	13-HODE	其他类	$C_{18}H_{32}O_3$	$[M-H]^-$	295.23	0.26
113	596.24	甘油单棕榈酸酯	酯类	$C_{19}H_{38}O_4$	$[M+H]^+$	331.28	0.66
114	598.61	油酸甘油单酯	酯类	$C_{21}H_{40}O_4$	$[M+H]^+$	357.30	0.35
115	603.71	(2-[3-(十六烷氧基)-2-羟丙基膦酸]氧基}乙基)三甲基氮杂铵	脂类和类脂分子	$C_{24}H_{50}NO_7P$	$[M+H]^+$	496.34	0.27
116	605.40	咖啡醇	萜类	$C_{20}H_{28}O_3$	$[M+H]^+$	317.21	1.36
117	605.77	Phthalic anhydride	其他类	$C_8H_4O_3$	$[M+H]^+$	149.02	1.95
118	607.76	肉豆蔻油酸	脂类和类脂分子	$C_{14}H_{26}O_2$	$[M-H]^-$	225.19	0.68
119	608.62	洛伐他汀	萜类	$C_{24}H_{36}O_5$	$[M+H]^+$	405.26	0.66
120	613.47	m-Xylene	苯及取代衍生物	C_8H_{10}	$[M+H]^+$	107.09	2.42
121	621.68	Lauric acid	有机酸	$C_{12}H_{24}O_2$	$[M-H]^-$	199.17	1.11
122	624.14	17 β -黄花夹竹桃次苷乙	萜类	$C_{30}H_{46}O_8$	$[M-H]^-$	533.31	1.57
123	636.22	Cavipetin D	脂类和类脂分子	$C_{25}H_{38}O_5$	$[M+H]^+$	419.28	0.86
124	649.60	亚麻酸甘油酯	酯类	$C_{21}H_{36}O_4$	$[M+Na]^+$	375.25	0.10
125	685.00	5-乙氧基-10-姜酚	酚类	$C_{23}H_{38}O_4$	$[M-H]^-$	377.27	0.04
126	686.92	Cavipetin C	脂类和类脂分子	$C_{24}H_{36}O_4$	$[M+H]^+$	389.27	0.11
127	705.44	棕榈酸;十六酸;软脂酸	脂类和类脂分子	$C_{16}H_{32}O_2$	$[M-H]^-$	255.23	1.17
128	711.64	熊果酸	萜类	$C_{30}H_{48}O_3$	$[M+H]^+$	457.37	1.12
129	715.96	3-O-乙酰基-16-羟基-氢化松苓酸	萜类	$C_{32}H_{50}O_5$	$[M-H]^-$	513.36	0.93
130	752.39	亚油酸	脂类和类脂分子	$C_{18}H_{32}O_2$	$[M-H]^-$	279.23	0.52
131	871.88	菝葜皂苷元	萜类	$C_{27}H_{44}O_3$	$[M+H]^+$	417.34	1.96
132	872.57	(3 β ,22E,24R)-麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-醇	脂类和类脂分子	$C_{28}H_{42}O$	$[M+H]^+$	395.33	1.69
133	890.32	(Z)-8-癸烯-4,6-二炔-1-基 3-甲基丁酸酯	脂类和类脂分子	$C_{15}H_{20}O_2$	$[M+H]^+$	233.15	0.92
134	915.09	三七素	生物碱	$C_5H_8N_2O_5$	$[M-H]^-$	174.96	0.90
135	919.69	NICOTINIC ACID	生物碱	$C_6H_5NO_2$	$[M+H]^+$	124.04	0.65

2.2 测定波长的选择

按照文献[11,12]方法,以相应试剂为空白,按照紫外分光光度法,在 200~800 nm 区间扫描全波长,确定供试品和对照品在 509 nm 有最大吸收,因此选择 509 nm 为总黄酮检测波长。

2.3 线性关系考察

精密称取 0、1、1.5、2、2.5、3 mL 芦丁对照品储备液,分别置于 10 mL 容量瓶中,显色。以芦丁浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,得标准曲线,回归方程为 $y=12.189x-0.019$ ($R^2=0.9999$),其表明芦丁标准品浓度在 0.021 2~0.063 6 mg/mL 区间有良好的线性关系。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验

取 2 mL 芦丁储备液置于 10 mL 容量瓶中,显色,于 509 nm 处连续测定 6 次吸光度,芦丁 RSD 为 0.40% ($n=6$),结果表明仪器的精密度良好。

2.4.2 稳定性试验

精密吸取 1 mL 供试品溶液置于 10 mL 容量瓶中,显色,分别于 0、30、60、90、120 min 测定吸光度,RSD 为 1.06%,结果表明总黄酮在 2 h 内稳定。

2.4.3 重复性试验

分别制备 6 份 S1 号批次药材的供试品储备

液,测定吸光度,RSD 为 1.01% ($n=6$),结果表明供试品的重现性较好。

2.4.4 回收率试验

精密称取 9 份已知总黄酮含量 S1 号样品,加入 0.6、0.6、0.6、0.8、0.8、0.8、1.0、1.0、1.0 mL 浓度为 0.164 9 mg/mL 的芦丁标准品储备液,按照 1.2.2.2 制备,测定吸光度。样品回收率在 95.03%~100.40%之间,平均回收率为 97.16%,RSD 值为 1.91%,见表 3。

表 3 总黄酮加标回收率试验结果

Tab.3 Results of adding standard total recovery experiment of total flavonoids

样本含量/ mg	加入量/ mg	测得量/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %	RSD/ %
0.1296	0.098 9	0.228 9	100.40		
0.1296	0.098 9	0.228 1	99.60		
0.1296	0.098 9	0.226 4	97.88		
0.1296	0.131 9	0.257 6	97.04		
0.1296	0.131 9	0.256 8	96.44	97.16±1.854 0	1.91
0.1296	0.131 9	0.257 6	97.04		
0.1296	0.164 9	0.286 3	95.03		
0.1296	0.164 9	0.287 1	95.51		
0.1296	0.164 9	0.287 1	95.51		

2.5 单因素实验结果与分析

2.5.1 乙醇体积分数对肉桂子总黄酮得率的影响

随着乙醇体积分数的增加,供试品中总黄酮得率呈现升-降-升-降的趋势,分别在乙醇体积分数 40%、70% 时出现峰值。乙醇体积分数为 40% 时,极性较大的黄酮类成分溶出增多;乙醇体积为 70% 时,极性较小的黄酮类成分溶出增多。随着乙醇体积分数继续增大,脂溶性成分溶出增加,与黄酮类成分竞争溶剂,使其得率降低^[14]。

2.5.2 料液比对肉桂子总黄酮得率的影响

随着溶剂的增加,供试品中总黄酮得率呈现先增后降的趋势;当料液比增加到 1:30 (g/mL) 时,总黄酮得率最高;料液比继续增加后,使得溶剂增大,其他物质溶出增加且空化作用减弱,总黄酮得率降低^[15,16]。

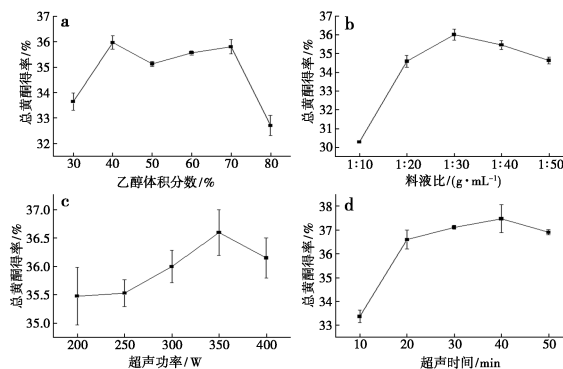
2.5.3 超声功率对肉桂子总黄酮得率的影响

随着超声功率的增加,供试品的黄酮类成分溶出增多,供试品中药材裂解更加完全,黄酮类成分易于溶出,功率达到 350 W 时,供试品总黄酮得率最高;功率超过 350 W 时,超声波破坏了黄酮类成分的构造,使得其总黄酮得率降低。

2.5.4 超声时长对肉桂子总黄酮得率的影响

随着超声时长的增加,总黄酮得率呈现先增

后降的趋势,黄酮类成分随着超声时长的增加而增加,时长到达 40 min 时,总黄酮得率最高;当超声时长继续增加时,破坏了黄酮类结构且杂质溶出增加,使得总黄酮得率降低^[17,18]。



a.乙醇体积分数;b.料液比;c.超声功率;d.超声时间

图 2 不同因素对总黄酮得率的影响

Fig.2 Effect of different factors on the content of total flavonoids

2.6 响应面结果与分析

2.6.1 响应面实验设计结果

肉桂子总黄酮响应面设计与结果见表 4,总黄酮提取液的拟合回归方程为 $y = 37.11 + 0.452 5A + 1.85B + 1.34C + 0.222 5D - 0.11AB + 0.277 5AC - 0.125AD - 0.015BC + 0.897 5BD + 0.395CD - 1.18A^2 - 1.81B^2 - 1.38C^2 - 1.32D^2$ 。

表 4 总黄酮响应面实验设计及结果

Tab.4 Design and results of response surface experiment of total flavonoids

序号	因素				总黄酮得率/%
	A	B	C	D	
1	30	20	350	40	31.70
2	50	20	350	40	32.17
3	30	40	350	40	35.92
4	50	40	350	40	35.95
5	40	30	300	30	32.70
6	40	30	400	30	35.32
7	40	30	300	50	32.33
8	40	30	400	50	36.53
9	30	30	350	30	33.56
10	50	30	350	30	34.87
11	30	30	350	50	34.53
12	50	30	350	50	35.34
13	40	20	300	40	31.51
14	40	40	300	40	33.91
15	40	20	400	40	33.88
16	40	40	400	40	36.22
17	30	30	300	40	33.19
18	50	30	300	40	34.04
19	30	30	400	40	34.95

续表

序号	因素				总黄酮 得率/%
	A	B	C	D	
20	50	30	400	40	36.91
21	40	20	350	30	32.65
22	40	40	350	30	35.58
23	40	20	350	50	31.05
24	40	40	350	50	37.57
25	40	30	350	40	36.75
26	40	30	350	40	37.75
27	40	30	350	40	36.55
28	40	30	350	40	37.14
29	40	30	350	40	37.35

2.6.2 响应面回归模型方差分析

肉桂子总黄酮提取率方差结果见表 5, F 值为 17.11, 表明模型有意义。该模型 P 值 $<0.000\ 1$, 模型极显著, 表明该模型有意义。失拟项 P 值为 0.219 2 ($P>0.05$), 模型失拟项不显著, 说明该模型拟合程度较好, 模型准确可靠。其中相关系数 $R^2=0.944\ 8$, 表明此模型可以解释乙醇体积分数、料液比、超声时长、超声功率 4 个单因素 94.48% 的变异性; 调整决定系数 $R^2_{\text{adj}}=0.889\ 5$, 表明 88.95% 的总黄酮提取条件可用该模型解释^[11]。依据各单因素 F 值大小, 各单因素对总黄酮提取影响大小依次为 B (料液比) $>$ C (超声功率) $>$ A (乙醇体积分数) $>$ D (超声时长)。

2.6.3 响应面试验交互作用分析

如图 3 所示, 等高线图显示两因素交互相强弱, 等高线越是椭圆, 交互相越显著; 响应面图越陡峭, 各因素交互相越显著^[11]。

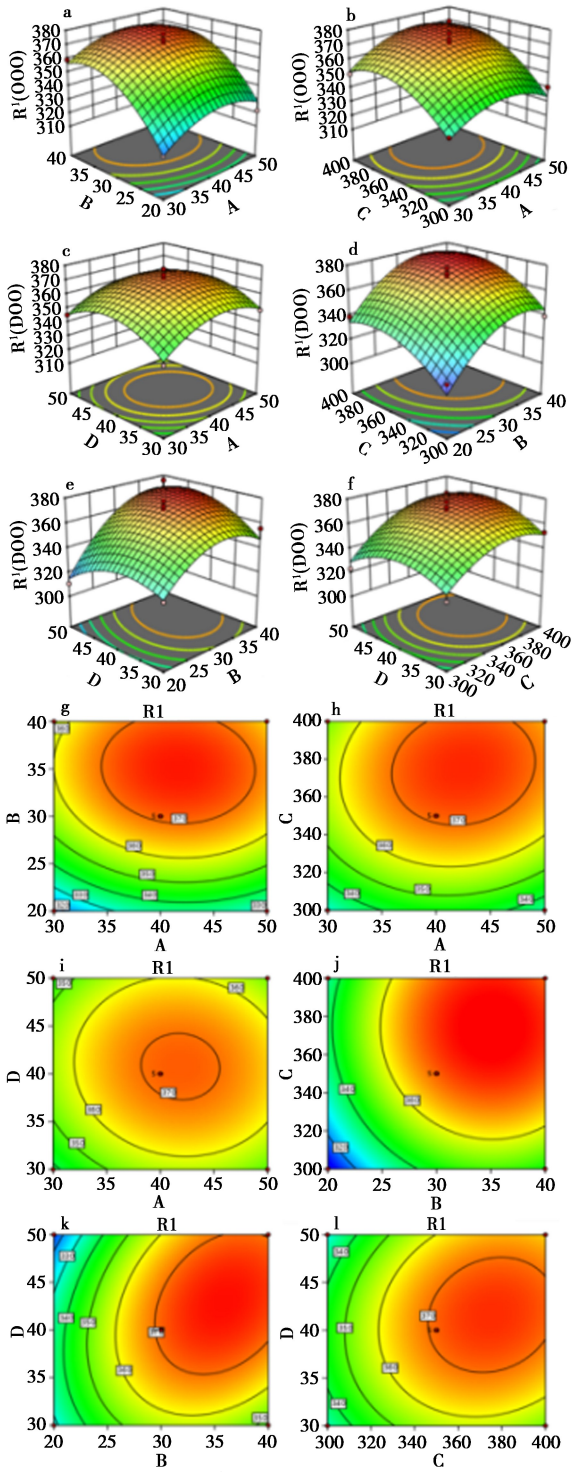
表 5 总黄酮提取率的方差分析

Tab.5 Variance analysis on extraction rate of total flavonoids

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	105.21	14	7.52	17.11	$<0.000\ 1$	**
A	2.46	1	2.46	5.59	0.033 0	*
B	41.03	1	41.03	93.40	$<0.000\ 1$	**
C	21.68	1	21.68	49.35	$<0.000\ 1$	**
D	0.594 1	1	0.594 1	1.35	0.264 3	
AB	0.048 4	1	0.048 4	0.110 2	0.744 9	
AC	0.308 0	1	0.308 0	0.701 1	0.416 5	
AD	0.062 5	1	0.062 5	0.142 3	0.711 7	
BC	0.000 9	1	0.000 9	0.002 0	0.964 5	
BD	3.22	1	3.22	7.33	0.017 0	*
CD	0.624 1	1	0.624 1	1.42	0.253 1	
A^2	9.01	1	9.01	20.51	0.000 5	*
B^2	21.16	1	21.16	48.16	$<0.000\ 1$	**
C^2	12.42	1	12.42	28.26	0.000 1	*
D^2	11.24	1	11.24	25.57	0.000 2	*
残差	6.15	14	0.439 3			

续表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
失拟项	5.24	10	0.523 9	2.3	0.2192	不显著
纯误差	0.911 3	4	0.227 8			
综合	111.36	28				



a~f 和 g~l 分别为 AB、AC、AD、BC、BD、CD 对总黄酮提取率影响的响应面图和等高线图

图 3 各因素交互对总黄酮提取率影响的响应面图

Fig.3 Response surface diagrams of effects of interaction of various factors on extraction rate of total flavonoids

响应面 3D 图中,如图 3a 所示,随着乙醇体积分数和料液比的增加,总黄酮得率呈现先增高后降低的趋势,料液比对应的曲面倾斜度较乙醇体积分数高,与表 5 回归方差分析 AB 结果一致。同样,图 3b、3c、3d、3e、3f 皆与表 5 回归方差分析相应结果一致。

等高线图中,依据椭圆接近圆的趋势依次为 3k、3l、3h、3i、3g、3j,与表 5 回归方差分析 F 、 P 值结果一致。 F 值越小、 P 值越大,等高线越接近椭圆。

2.6.4 最佳提取工艺的确定与验证

根据回归方程及响应面图,得到肉桂子总黄酮最佳提取工艺为 41.039% 乙醇体积分数、料液比 1:36.650 (g/mL)、超声功率 364.777 W、超声时长 43.369 min,预测值为 38.01%。依据实际情况,肉桂子总黄酮最佳提取工艺选择 42% 乙醇体积分数、料液比 1:36 (g/mL)、超声功率 350 W、超声时长 43 min。平行验证 3 组,肉桂子总黄酮平均得率为 37.79%,与预测值相接近,说明该提取工艺有较高的可行性。

2.7 不同批次肉桂子总黄酮含量测定

18 批肉桂子药材总黄酮含量为 229.77 ~ 404.96 mg/g,结果见表 6。

表 6 不同批次肉桂子总黄酮含量

Tab.6 Content of total flavonoids in different batches of Fructus Cinnamomi cassiae immaturi

批次	总黄酮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	批次	总黄酮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
S1	378.14 $\pm$ 3.372 0	S10	367.24 $\pm$ 1.877 7
S2	339.36 $\pm$ 2.396 7	S11	356.29 $\pm$ 3.028 1
S3	362.84 $\pm$ 3.825 9	S12	354.28 $\pm$ 3.995 9
S4	370.02 $\pm$ 0.737 1	S13	351.63 $\pm$ 0.482 1
S5	404.96 $\pm$ 2.092 9	S14	373.93 $\pm$ 2.564 4
S6	368.94 $\pm$ 1.663 3	S15	359.71 $\pm$ 0.755 0
S7	372.58 $\pm$ 1.211 3	S16	273.21 $\pm$ 3.505 3
S8	390.25 $\pm$ 3.417 7	S17	272.13 $\pm$ 1.480 9
S9	374.03 $\pm$ 2.229 0	S18	229.77 $\pm$ 0.928 3

2.8 聚类分析

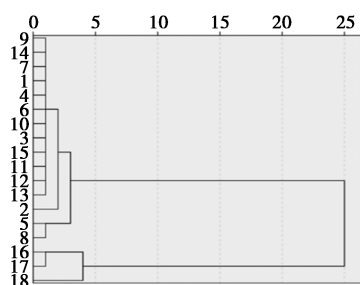


图 4 不同批次肉桂子总黄酮含量聚类分析

Fig.4 Cluster analysis of total flavonoids content in different batches of Cinnamomum cassia seeds

图 4 表明,采用 SPSS 27 软件标准化处理数据,当判定距离为 5 时,18 批肉桂子药材被分为两类,S1~S15 为一类,S16~S18 为一类。结果表明,不同批次肉桂子药材总黄酮含量存在差异,可能与当地气候、采收时间、降水量、温度等因素有关。

2.9 抗氧化结果

2.9.1 DPPH

如图 5 所示,VC 与 18 批供试品对 DPPH 自由基的清除率都随着质量浓度增大而增大,18 批供试品对 DPPH 自由基的清除率接近于 VC 阳性对照,S1~S15 样品对 DPPH 自由基清除率相近,S16~S18 样品对 DPPH 自由基清除率相近且都低于 S1~S15。VC 及 18 批肉桂子的 IC_{50} 分别为 4.69、5.87、6.43、6.49、6.49、6.60、8.41、6.41、7.83、7.29、7.42、7.23、7.73、6.18、7.66、6.95、13.09、12.76、14.59 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。根据 IC_{50} ,S1 号样品对 DPPH 的清除率最高,S18 号样品对 DPPH 的清除率最低。

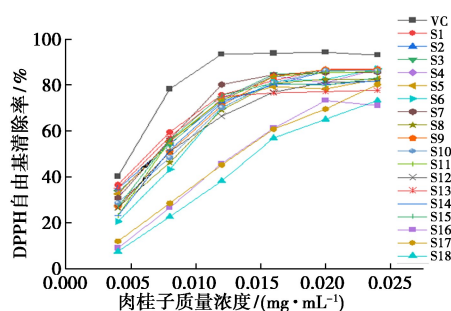


图 5 总黄酮提取物对 DPPH 自由基的清除率

Fig.5 Scavenging rates of total flavonoid extracts for DPPH free radicals

2.9.2 铁离子还原能力

如图 6 所示,VC 与 18 批药材对铁离子还原能力都随着质量浓度增大而增大,且 18 批供试品对铁离子还原能力接近于 VC 阳性对照,S1~S15 样品对铁离子还原能力相近,S16~S18 样品对铁离子还原能力相近且都低于 S1~S15。

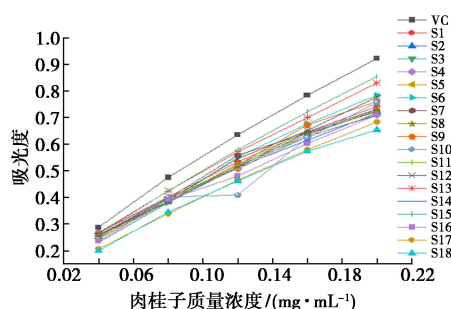


图 6 总黄酮提取物对铁离子还原能力

Fig.6 Total flavonoid extracts ability to reduce iron ions

2.10 总黄酮含量与抗氧化能力进行分析

采用 SPSS27 软件,对肉桂子总黄酮含量与抗氧化能力进行 Person 法相关性分析。由表 7 可知,总黄酮含量与铁离子还原能力、DPPH 自由基清除能力呈极显著相关。

表 7 相关性分析^注

Tab.7 Correlation analysis

项目	总黄酮含量	铁离子还原能力	DPPH 自由基清除率
总黄酮含量	1		
总还原能力	0.998 **	1	
DPPH 自由基清除率	0.917 **	0.969 **	1

注: * 显著相关, $P < 0.05$; ** 极显著相关, $P < 0.01$ 。

2.11 讨论

液质联用技术分析范围广、分离能力强、定性分析结果可靠,已广泛应用于中药、中成药的质量控制等^[19,20]。本实验利用 UHPLC-MS/MS 技术定性分析了肉桂子中的化学成分,鉴定出黄酮类成分 24 个,为后续对总黄酮部位的单一成分进行深入研究奠定了基础。

3 结论

本实验基于响应面法优化肉桂子中总黄酮提取工艺,对 18 批肉桂子中的总黄酮进行含量测定,并比较其抗氧化活性。响应面法可以计算整个区域内的因素最佳组合和最优响应值,具有方便、优选条件预测性好等特点。采用响应面法优化得到肉桂子总黄酮的最佳超声提取工艺为:乙醇体积分数 42%、料液比 1:36(g/mL)、超声功率 350 W、超声时长 43 min。抗氧化结果表明,不同批次肉桂子总黄酮提取物皆有一定的抗氧化能力,且均有一定的质量浓度依赖性。相关性分析表明,总黄酮含量与铁离子还原能力、DPPH 自由基清除能力呈极显著相关,为后续进一步分离抗氧化活性成分、探讨肉桂子药效作用机制提供科学依据。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 卫生部颁药品标准: 中药材 [M]. 第一册. 北京: 人民卫生出版社, 2010.
- [2] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. 维吾尔药卷. 上海: 科学技术出版社, 1999.
- [3] 周浩锋. 肉桂子化学成分及免疫调节活性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [4] LI Z, LIN M, LI Y, et al. Total flavonoids of *Sophora flavescens* and kurarinone ameliorated ulcerative colitis by regulating Th17/Treg cell homeostasis [J]. *J. Ethnopharmacol.*, 2022, **297**: 115-500.

- [5] ZHANG Y, BIAN S, HU J, et al. Natural deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction of total flavonoid compounds from spent sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves: Optimization and antioxidant and bacteriostatic activity [J]. *Molecules*, 2022, **27** (18): 5 985.
- [6] 刘瑶瑶, 钟赛意, 李会鹏, 等. 不同品种肉桂中酚类物质抗氧化和抑制糖消化酶活性比较研究 [J]. 食品科学技术学报, 2022, **40** (4): 116-126.
- [7] MORIMOTO R, HANADA A, MATSUBARA C, et al. Anti-influenza A virus activity of flavonoids in vitro: A structure-activity relationship [J]. *J. Nat. Med.*, 2023, **77** (1): 219-227.
- [8] HASSAN S U, SAMANTA S, DASH R, et al. The neuroprotective effects of fisetin, a natural flavonoid in neurodegenerative diseases: Focus on the role of oxidative stress [J]. *Front. Pharmacol.*, 2022, **13**: 1 015 835.
- [9] SHAH S, NARANG R, SINGH V J, et al. A review on anticancer profile of flavonoids: Sources, chemistry, mechanisms, structure-activity relationship and anticancer activity [J]. *Curr. Drug Res. Rev.*, 2023, **15** (2): 122-148.
- [10] PELUSO I, MIGLIO C, MORABITO G, et al. Flavonoids and immune function in human: A systematic review [J]. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2015, **55** (3): 383-95.
- [11] 余波, 刘璨, 曾妍, 等. 响应面法优化菟丝子类药材总黄酮提取工艺及含量测定 [J]. 中国饲料, 2023, **723** (7): 128-135.
- [12] 杨观兰, 钟朝玲, 张强, 等. 响应面优化南酸枣叶总黄酮的提取及其抗氧化活性研究 [J]. 粮食与油脂, 2022, **35** (9): 133-137.
- [13] 陶添泽, 刘杰, 郭江涛, 等. 响应面法优化芦荟总黄酮提取工艺及抗氧化能力研究 [J]. 粮食与油脂, 2023, **36** (4): 97-102; 107.
- [14] 赫丁轩, 杨立军, 叶润, 等. 不同来源猫爪草总黄酮的提取工艺及其抗氧化活性研究 [J]. 粮食与油脂, 2023, **36** (1): 101-105.
- [15] 高奇, 李齐激, 杨柳, 等. 响应面法优化毛大丁草总香豆素提取工艺及其抗氧化作用研究 [J]. 化学试剂, 2023, **45** (2): 114-120.
- [16] 苏慧慧, 许菲, 吴定坤, 等. 响应面优化三叶木通总黄酮的提取工艺及其抗氧化活性 [J]. 北方园艺, 2022, **516** (21): 100-105.
- [17] 章烨雯, 臧青民, 陈荣, 等. 表面活性剂辅助超声波提取橘红胎总黄酮工艺优化及其抗氧化活性 [J]. 中国食品添加剂, 2022, **33** (9): 83-90.
- [18] 郑沛, 文敏, 刘秋叶, 等. 半枝莲总黄酮提取工艺优化及抗氧化、抗肿瘤活性评价 [J/OL]. 食品工业科技: 1-16 [2023-06-30].
- [19] 肖小武, 许妍, 刘静佳, 等. UHPLC-MS/MS 同时测定参桂鹿茸丸中 5 种人参皂苷的含量 [J]. 中国现代应用药学, 2023, **40** (8): 1 104-1 109.
- [20] 原海越, 史小萌, 李备, 等. UHPLC-MS/MS 和 GC-MS/MS 测定甜菜中 523 种农药及代谢物的残留量 [J]. 农业环境科学学报, 2023, **42** (7): 1 666-1 674.

电化学和新能源

用于锂离子电池高压 LNMO 正极的瓜尔胶-木聚糖粘结剂

胡钰琨¹, 慎洋¹, 韦健伦¹, 邓媛¹, 杨斐婷¹, 杨雅姿¹, 苏静^{*1,2}

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004;

2. 广西高校应用化学技术与资源开发重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要:具有尖晶石结构的镍锰酸锂(LNMO)被认为是最有前景的正极材料之一,然而高工作电压会严重影响 LNMO 正极的循环寿命,导致在充放电过程中容量快速衰减、循环性能较差。针对锂离子电池无钴正极材料镍锰酸锂(LNMO)在高电压下的界面不稳定的缺点,开发了适用于 5.0 V 高压 LNMO 正极的木聚糖-瓜尔胶复合粘结剂。研究表明,瓜尔胶与木聚糖通过交联形成酯基,使粘结剂具备良好的机械性能;与 PVDF 粘结剂相比,使用复合粘结剂的 LNMO 的循环稳定性得到了显著提高,是具有应用前景的锂离子电池高压正极粘结剂。

关键词:瓜尔胶;木聚糖;镍锰酸锂;锂离子电池;粘结剂

中图分类号:O65 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)03-0066-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0721

Guar Gum-Xylan Binder for High-Voltage LNMO Cathode of Lithium-ion Battery HU Yu-jun¹, SHEN Yang¹, WEI Jian-lun¹, DENG Yuan¹, YANG Fei-ting¹, YANG Ya-zi¹, SU Jing^{*1,2} (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Applied Chemistry Technology and Resource Development, Nanning 530004, China)

Abstract: Lithium nickel manganese oxide (LNMO) with spinel structure is considered to be one of the most promising cathode materials, but the high working voltage will seriously affect the cycle life of the LNMO cathode, resulting in rapid capacity decay and poor cycle performance during charging and discharging. In order to solve the shortcomings of the interface instability of LNMO, a cobalt-free cathode material for lithium-ion battery, at high voltage, a xylan-guar gum composite binder suitable for 5.0 V high-voltage LNMO cathode was developed. The results showed that the guar gum and xylan formed an ester group via crosslinking, which grafted the binder with good mechanical properties. Compared with PVDF binder, the cycle stability of LNMO with composite binder has been significantly improved, which is a promising binder for the high-voltage cathode of lithium-ion battery.

Key words: guar gum; Xylan; LNMO; lithium-ion battery; binder

镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LNMO)是锰酸锂(LiMn_2O_4)的一种镍取代产物,它不仅延续了后者高放电比容量(理论比容量 146.7 mA·h/g)的特点,还具备 4.7 V 的高电压放电平台,比 LiMn_2O_4 的 4.0 V 电压平台要高出 15% 以上^[1-4]。此外,其热稳定性、安全性和倍率性能较好,被认为是一种很有应用前景的无钴正极材料之一,非常有望应用于动力电池^[5-8]。但是,在高电压条件下, LNMO 存在的 Mn 的溶解、Jahn-Teller 效应、电解液分解等^[9,10],会导致容量衰减较快。因此,高电压下 LNMO 与电解液之间持续的相互作用造成的界面不稳定和电极材料的结构破坏,严重影响了 LNMO 的循环性能。

在锂电池中,作为电池电极构成之一的粘结剂虽然占比很小(质量分数 1%~10%),但是发挥

着至关重要的作用^[11]:(1)粘结剂可以将活性物质和导电剂紧密附着在集流体上,使活性物质与导电剂形成一个整体,具有连接作用;(2)粘结剂能够均匀分散活性物质和导电剂,从而形成良好

收稿日期:2023-11-08;网络首发日期:2023-12-19

基金项目:广西壮族自治区大学生创新创业训练计划项目(S202310293309);广西自然科学基金项目(2021GXNSFAA220115);广西大学 2023 年本科专业核心竞争力提升计划(西大教学[2023]8 号)。

作者简介:胡钰琨(2003-),女,广西贵港人,本科生,主要研究方向为应用化学。

通讯作者:苏静, E-mail: sujing@gxu.edu.cn。

引用本文:胡钰琨,慎洋,韦健伦,等.用于锂离子电池高压 LNMO 正极的瓜尔胶-木聚糖粘结剂[J].化学试剂,2024, 46(3):66-72。

的电子和离子渗透网络,实现电子和锂离子的高效传输。当前,针对粘结剂的研究主要集中在制备水溶性的聚合物、提高电极的循环稳定等方面,如聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)^[12],环境友好型天然高分子粘结剂,如海藻酸钠(Sodium alginate, SA)^[13]、瓜尔胶(Guar gum, GG)^[14]、黄原胶(Xanthan gum, XG)^[15]、羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose, CMC)^[16]等,在锂电池硅负极的应用中展现出良好的性能。GG 是一种水溶性、无毒、丰富、可再生的环保多糖,具有比 CMC 更高的柔韧性和抗拉强度。作为粘结剂,GG 能够通过保持结构和提高电极的机械强度很好的适应充放电过程中的体积变化^[17]。木聚糖是一种抗氧化的多聚五碳糖,具有丰富的羟基,这为其与其他分子交联提供了条件^[18]。

本文使用来源是天然生物物质的 GG 和木聚糖(Xylan)交联制备了水溶性 LNMO 粘结剂,首先确定了粘结剂原料的最佳配比,测试了粘结剂的粘结性能和润湿性能,研究了粘结剂对 LNMO 电化学性能的影响,并开展了粘结剂作用机理的分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AFA-II 型自动涂布机、MSK-110 型电池封口机、T-06 型手动扭扣式电池切片机(深圳市科晶智达科技有限公司);QM-3B 型高速摆振球磨机(南京南大仪器厂);CT-4008 型扣式电池充放电测试柜(深圳市新威尔电子有限公司);5980 系列双立柱台式电子试验机(美国 Instron 英斯特朗公司);Interface 1010E 型电化学工作站(美国 Gamry 公司);Nicolet iS50 型红外光谱仪(美国 Thermo 公司);S-3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司);LS1 型立式拉力机(美国 AMETEK 公司);Super 1220/750 型氩气手套箱(北京米开罗那公司)。

木聚糖(分析纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司);瓜尔胶(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);LNMO(电池级,深圳凯化科技有限公司);聚偏氟乙烯(PVDF,电池级,广州市兴胜杰科技有限公司);乙炔黑(电池级,东莞鹏金化工有限公司);电解液(LB-111,电池级,惠州亿纬锂能股份有限公司);N-甲基-2-吡咯烷酮(分析纯,广东汕头西陇化工股份有限公司);铝

箔(电池级,河南明泰铝业股份有限公司);金属锂片(电池级,天津中能锂业有限公司);CR2032 电池部件(正极壳、负极壳、垫片、弹簧片,电池级,东莞市科路得实验器材科技有限公司);溴化钾(光谱纯,上海麦克林生化科技有限公司);聚丙烯微孔隔膜(电池级,美国 ENTER 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 复合粘结剂的制备

按不同质量比例称量瓜尔胶和木聚糖(总重为 0.050 0 g)。分别标识为 GX28($m(\text{GG}) : m(\text{Xylan}) = 2 : 8$)、GX37($m(\text{GG}) : m(\text{Xylan}) = 3 : 7$)、GX46($m(\text{GG}) : m(\text{Xylan}) = 4 : 6$)、GX11($m(\text{GG}) : m(\text{Xylan}) = 1 : 1$)和 GX82($m(\text{GG}) : m(\text{Xylan}) = 8 : 2$)。然后向粘结剂中加入 1.5 ~ 2 mL 去离子水,在 80 °C 加热并搅拌直至溶解,得到混合均匀的粘结剂混合液。

1.2.2 表征和测试方法

使用傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)测定粘结剂的化学组成和官能团,扫描范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} 。

通过对电极薄膜进行剥离测试以获得粘结剂的粘结性能,拉伸速度为 10 mm/min,测试位移为 70 mm。

采用静态接触角测量仪对电解液和水在不同粘结剂电极上的润湿性能进行测试。

表面形貌测试:制备极片,截取一小片均匀的极片,通过 SEM 观察循环前后的电极极片的表面状态、颗粒的结构特征。

在 25 °C 条件下,3.5 ~ 5.0 V 电压范围内进行充放电测试,测试电流倍率为 1 C,并在 0.1、0.2、0.5、1、5、10 C 的不同倍率条件下进行了倍率性能测试。

循环伏安测试(CV)和电化学阻抗谱测试(EIS)是在美国 Gamry 公司的 Interface 1010E 型电化学工作站进行。CV 测试实验温度为 25 °C,扫描电压范围 3.5 ~ 5.0 V,扫描速率为 0.1 ~ 0.7 mV/s。EIS 测试温度为 25 °C,测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz,测试交流电压振幅为 5 mV。

1.2.3 极片的制备及半电池的组装

PVDF 电极的制备:使用分析天平按照质量比 $m(\text{LNMO}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{PVDF}) = 8 : 1 : 1$ (总重为 0.500 0 g)称量药品。将称量好的 LNMO、乙炔黑和 PVDF 倒入研钵中充分研磨,随后加入称量瓶,使用磁力搅拌器以 250 r/min 的转速搅

拌 3 h, 得到搅拌均匀的浆料。将浆料均匀的涂抹在铝箔上, 然后放在 60 °C 烘箱中干燥 4 h, 之后将烘箱温度转至 120 °C 真空干燥 12 h。干燥完成后得到电极薄膜, 再使用手动切片机将膜裁成 14 mm 直径的极片, 称取质量相近的极片并记录其质量, 并称取空白极片计算极片活性物质质量。

GG 及 Xylan 电极的制备: 称量 0.050 0 g GG 或 Xylan 于烧杯并加入 1.5~2 mL 去离子水, 在 80 °C 加热并搅拌直至溶解, 得到粘结剂溶液。使用分析天平称量 0.400 0 g LNMO 和 0.050 0 g 乙炔黑倒入研钵中充分研磨, 然后与粘结剂混合液一起倒入球磨罐, 使用高速摆振球磨机搅拌 10 min, 得到搅拌均匀的浆料。将浆料均匀的涂抹在铝箔上, 然后放在 60 °C 烘箱中干燥 4 h, 之后将烘箱温度转至 120 °C 真空干燥 12 h。干燥完成后得到电极薄膜, 再使用手动切片机将膜裁成 14 mm 直径的极片, 称取质量相近的极片并记录其质量, 并称取空白极片计算极片活性物质质量。

复合粘结剂电极的制备: 使用分析天平按照质量比 $m(\text{LNMO}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{粘结剂}) = 8 : 1 : 1$ (总重为 0.500 0 g) 称量药品。将称量好的 LNMO 和乙炔黑倒入研钵中充分研磨, 然后与粘结剂混合液一起倒入球磨罐, 使用高速摆振球磨机搅拌 10 min, 得到搅拌均匀的浆料。将浆料均匀的涂抹在铝箔上, 然后放在 60 °C 烘箱中干燥 4 h, 之后将烘箱温度转至 120 °C 真空干燥 12 h。干燥完成后得到电极薄膜, 再使用手动切片机将膜裁成 14 mm 直径的极片, 称取质量相近的极片并记录其质量, 并称取空白极片计算极片活性物质质量。

CR2032 型纽扣半电池的组装是在手套箱 (水含量和氧含量都控制在 10^{-5} mol/L 以下) 中进行, 按照负极壳、垫片、锂片、隔膜、电解液、极片、垫片、弹簧片、正极壳的顺序依次组装扣式电池, 然后使用扣式电池封口机对电池进行加压封口, 完成后将组装好的电池在常温下静置 24 h 后进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 最佳配比的确定

由图 1 可以看出, 瓜尔胶的木聚糖形成的复合粘结剂普遍都比 PVDF 的稳定性要好。PVDF

电极容量衰减迅速, 200 次循环后放电比容量仅剩 75.8 mAh/g, 容量保持率为 55.8%, 而 GG、Xylan 和复合粘结剂电极容量衰减则相对缓慢, GG 和 Xylan 电极容量保持率分别为 88.3% 和 89.8%。在 20 次的循环后, 复合粘结剂电极的放电比容量 (均大于 110 mAh/g) 和循环稳定性 (均大于 85%) 都高于 PVDF 电极。其中 GX28 电极的电化学性能最佳, 在 200 次循环后, 放电比容量为 129.1 mAh/g, 容量保持率为 94.2%。因此 $m(\text{瓜尔胶}) : m(\text{木聚糖}) = 2 : 8$ 为该粘结剂的最佳配比, 后面的研究都以此配比的粘结剂 GX28 作为实验研究对象。

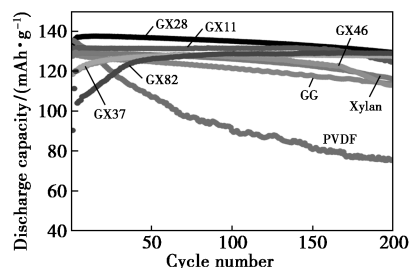


图 1 瓜尔胶与木聚糖不同配比的循环性能

Fig.1 Cycling performance of different weight rate of GG and Xylan

2.2 红外光谱测试

图 2 为木聚糖、瓜尔胶以及复合粘结剂 GX28 的傅里叶红外光谱图。瓜尔胶在 3558 cm^{-1} 附近出现的峰为 —OH 的振动吸收峰, 在 2904 cm^{-1} 附近出现一明显的吸收峰, 为瓜尔胶结构中的 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的振动吸收峰, 在 812 cm^{-1} 附近出现的吸收峰, 为瓜尔胶结构中 —O— 的振动吸收峰, 在 1010 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 C—OH 伸缩振动吸收峰。木聚糖在 3451 cm^{-1} 附近处出现的宽峰为 —OH 的振动吸收峰, 在 896 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 β -糖苷键的吸收峰。与瓜尔胶、木聚糖相比, GX28 在 1000 cm^{-1} 附近的振动吸收峰有所下降, 说明瓜尔胶与木聚糖发生酯化反应形成了酯键。

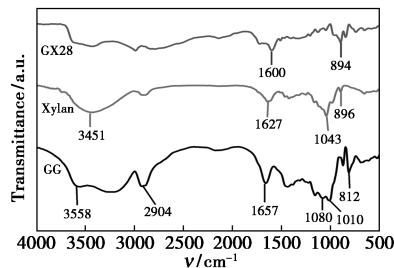
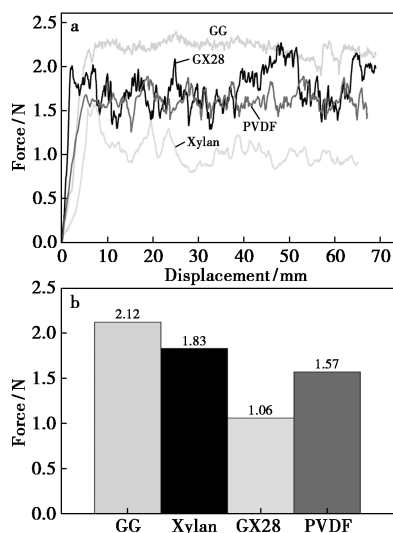


图 2 试样的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of samples

2.3 剥离测试

粘结剂良好的粘结性能能够防止活性物质在充放电循环过程中脱离电极表面,能够维持电极的稳定性。对不同粘结剂进行 180°剥离测试以测定其粘结性能。如图 3a 所示,木聚糖的拉力最小,GG、GX28 和 PVDF 的拉力较为接近。而从图 3b 中可以看出 GG 在 4 项中的平均剥离力最高,GX28 和 PVDF 的平均剥离力比较接近,分别为 1.83 和 1.57 N。木聚糖的平均剥离力仅为 1.06 N,粘结性能较差。由此可以看出在木聚糖中加入了瓜尔胶之后增加了粘性,两者交联之后的产物可以提供丰富的结合位点,能够增强与集流体之间的附着力,从而增强电池电化性能。



a. 不同粘结剂电极的 180°剥离试验图; b. 平均剥离力图

图 3 不同粘结剂电极的 180°剥离试验

Fig.3 180° peel test diagram of different binder electrodes

2.4 接触角测试

液体在固体材料表面上的接触角,是衡量液体对材料表面润湿性能的重要参数。通过接触角测试,探究 GX28 和其他粘结剂的润湿性能。由图 4 可知,不同粘结剂与水的接触角中,GX28 的接触角最小,为 17.9°,对水的湿润能力最强。PVDF 的接触角最大,为 128.3°,对水的湿润性能很差。瓜尔胶和木聚糖的接触角分别为 48.4°和 33.1°,相比于 PVDF 来说湿润性能较好。在图 5 中可以看出,GX28 在与电解液的接触角测试中接触角依旧是最小的,仅为 8.6°,对比 PVDF 的接触角来看,具有很强的湿润性能。GX28 优秀的湿润性能,可使电解液快速充分润湿电极表面,

弱化电池极化作用。

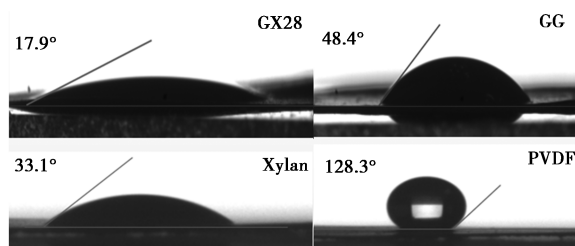


图 4 不同粘结剂与水的接触角

Fig.4 Contact angles of different binders with water

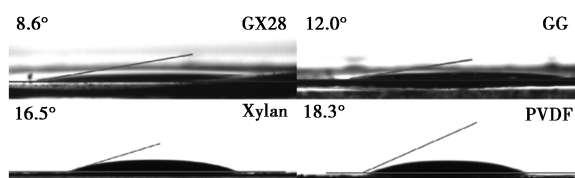


图 5 不同粘结剂与电解液的接触角

Fig.5 Contact angles of different binders with electrolyte

2.5 充放电测试结果分析

图 6 展示了不同电极在不同电流密度下的循环性能。在 1 C 的电流密度下,GX28 的首圈放电

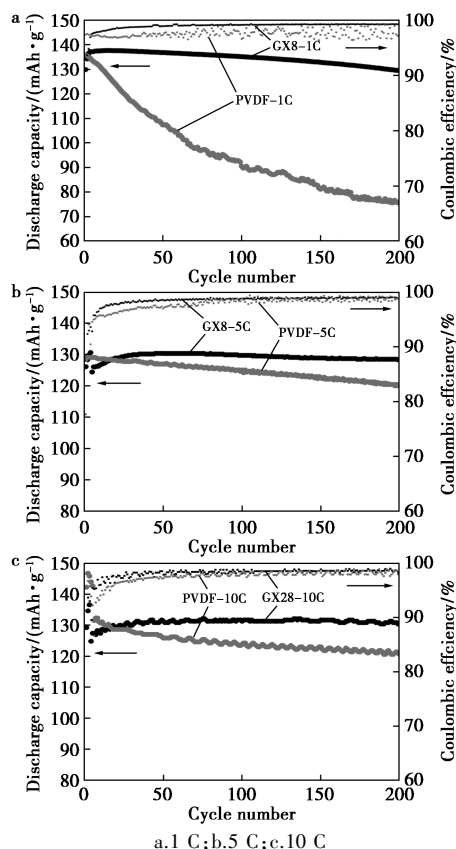


图 6 PVDF 和 GX28 粘结剂在 LNMO 半电池在 25 °C 不同电流密度长循环性能和库伦效率

Fig.6 Long-term cycling performance and coulombic efficiencies of LNMO half-cells with the PVDF and GX28 binders at 25 °C

比容量为 137.1 mAh/g,首圈库伦效率为 96.9%,经过 200 圈循环后,其放电比容量为 129.1 mAh/g,比容量保持率为 94.2%。而 PVDF 电极在 1 C 条件下,首圈放电比容量为 134.5 mAh/g,库伦效率为 97.3%,经过 200 圈循环后,放电比容量为 75.9 mAh/g,比容量保持率仅为 56.6%。在 200 圈的循环中,GX28 的放电比容量比基本一直都保持在 130 mAh/g,库伦效率维持在 98%以上,而 PVDF 首圈放电比容量和库伦效率也比较高,但是稳定性很差,在前 50 圈内便已经有着直线下降的趋势,在 100 圈时,放电比容量便已跌至 90 mAh/g 左右,电池循环性能较差。在 5 C 和 10 C 大电流密度下,GX28 电极循环 200 圈后的比容量保持率分别为 95.4%和 94.4%。PVDF 电极循环两百圈后的比容量保持率分别为 92.6%、84.1%。GX28 电极的循环性能在不同电流密度下都优于 PVDF 电极。表明使用 GX28 粘结剂相较于 PVDF 可以更好提升 LNMO 电池的循环性能。

2.6 倍率性能分析

图 7 显示了在不同电流密度下,GX28 与 PVDF 电极的倍率性能,电流密度从 0.1 C 逐渐增加到 10 C,最后再回到 0.1 C。由图可知,GX28 电极放电比容量、循环稳定性均优于 PVDF 电极。在 0.1、0.2、0.5、1、5、10 C 倍率下,GX28 电极的放电比容量为 132.49、134.87、133.56、131.45、123.36、116.78 mAh/g,而 PVDF 电极放电比容量为 115.2、113.8、110.39、106.97、93.75、81.94 mAh/g,可知在不同电流密度下,GX28 电极的放电比容量都明显高于 PVDF 电极,GX28 粘结剂所表现出的倍率性能相较于传统粘结剂 PVDF 更具优势。

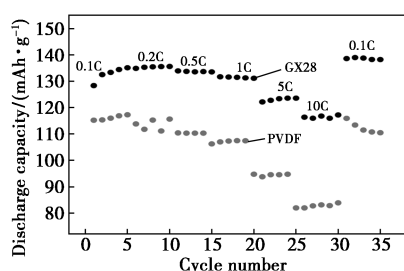


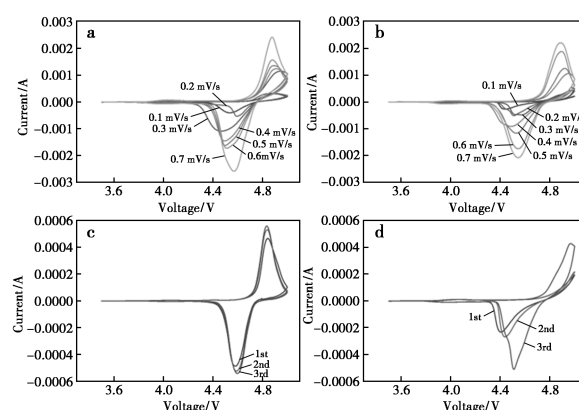
图 7 两种粘结剂在不同电流密度下的倍率性能

Fig.7 Rate performance of two binders at different current densities

2.7 CV 测试

对 GX28 和 PVDF 电极进行循环伏安(CV)测试,以进一步研究 GX28 粘结剂的电化学稳定性。图 8a 和 8b 为 GX28 电极在不同扫描速率下

的对比。在电压为 4.0 V 附近出现一对不明显的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原峰;在 3.5~5.0 V 中,存在一对明显的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原峰。不同的氧化还原峰显示了锂离子从正极材料中提取并插入到正极材料中的电化学反应过程。另外,GX28 电极 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原峰的氧化还原电压分别为 4.87 和 4.57 V,而 PVDF 电极分别 4.91 和 4.53 V, PVDF 电极更大的氧化还原电压差值表明了使用 PVDF 粘结剂具有更大的极化。图 8c 和 8d 为 GX28 电极在 0.1 mV/s 的扫描速率前 3 圈的循环伏安曲线对比。从图中可以明显看出,GX28 电极每一圈的循环伏安曲线基本都一致,相比于 PVDF 电极具有优异的可逆性。这是由于 PVDF 对电解液的浸润性不好,电荷在 LNMO 晶体表面和电解质界面之间进行转移受到影响,因此形成了不均一且不稳定的 CEI 层(正极电解质界面),相比之下,GX28 电极具有更好的动力学过程。说明使用 GX28 粘结剂能够减小 LNMO 电极的极化作用,形成稳定的 CEI 层,使电池具有更优异的电化学性能。



a. GX28 的不同扫速,曲线扫速分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mV/s; b. PVDF 的不同扫速,曲线扫速分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mV/s; c. 0.1 mV/s 下的 GX28 前 3 圈,曲线分别为前 3 圈循环; d. 0.1 mV/s 下的 PVDF 前 3 圈,曲线分别为前 3 圈循环

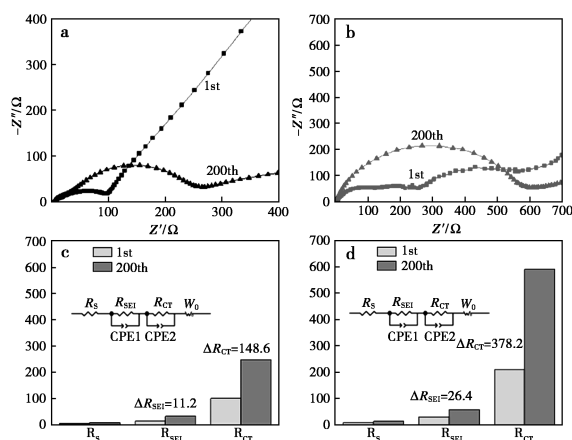
图 8 GX28 和 PVDF 电极的循环伏安曲线

Fig.8 CV curves of GX28 and PVDF electrodes

2.8 EIS 分析

界面阻抗和电荷转移阻抗与循环过程中极化增强以及容量衰减密切相关,使用电化学阻抗谱测试使用不同粘结剂的电池的阻抗,分别测其首圈以及循环 200 圈后的阻抗,测试结果如图 9 所示。在阻抗曲线中,高频区的半圆是电荷转移阻抗 R_{CT} ,电化学反应界面电子转移产生的阻抗。

低频区的斜线为 Warburg 阻抗 Z_w , 该阻抗与 Li^+ 在电极材料颗粒内部固体颗粒间的扩散过程相关。由图可知, 在首圈, 由于 PVDF 对电解液的浸润性不好, 导致其正极相界面不稳定, 形成不稳定的 CEI 层, 加重了电池的极化作用, 因此在 EIS 表现为两个不规则的半圆, 阻抗远大于 GX28。而 GX28 由于对电解液优异的浸润能力, 使得首圈的正极相界面更加稳定, 表现出低的阻抗。而在 200 次循环后, GX28 电极的阻抗仍低于 PVDF 电极, 说明使用 GX28 粘结剂能够降低 LNMO 电极的阻抗, 减小 LNMO 电极的极化作用, 提供一个良好的动力学过程。



a. GX28 的 EIS 图; b. PVDF 的 EIS 图;

c. GX28 的拟合数据图; d. PVDF 的拟合数据图

图 9 不同粘结剂电极在循环前后 EIS 与相对应的拟合数据

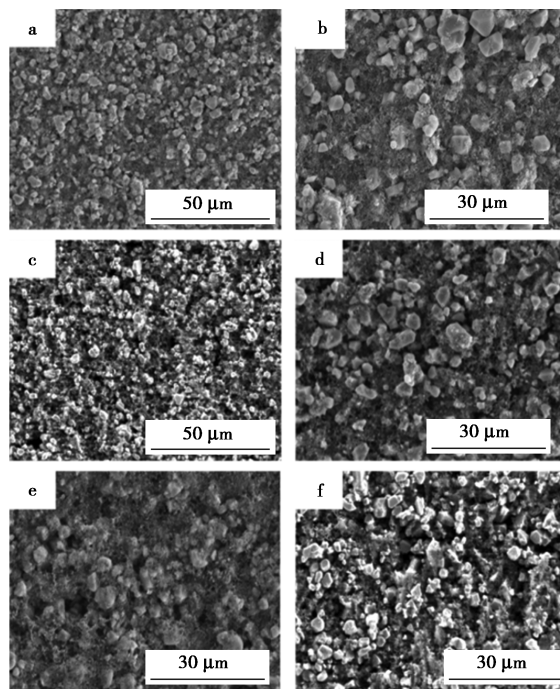
Fig.9 EIS of different binders before and after

200 cycles at 1 C and the corresponding resistance values

2.9 SEM 分析

电极的微观结构是控制电池单元电化学性能的关键参数, 因此使用 SEM 观察电极的微观结构。图 10 为不同粘结剂在循环前后的微观结构图。图 10a 和 10b 是 GX28 电极在不同尺寸下的微观结构, 从图中可以看出 LNMO 颗粒分布的很均匀, 形成了良好的导电网络。而图 10c 和 10d 则为 PVDF 电极在不同尺寸下的微观结构, 从图中可以看出相较于 GX28 电极, PVDF 电极的 LNMO 颗粒分布的均匀程度差于 GX28 电极, 其表面还有许多孤立的 LNMO 颗粒, 没有形成良好的导电网络。图 10e 和 10f 分别是 GX28 电极以及 PVDF 电极经过循环后的微观结构。由图可知, 在经历了 200 圈的循环之后, GX28 电极的表面依然比较平整, LNMO 颗粒分布均匀, 没有出现裂缝

以及材料脱落的情况。而 PVDF 电极在经过循环之后, 电极表面不平整, 出现裂缝, 导电网络被破坏。说明使用 GX28 作为粘结剂能够使 LNMO 电极在多次循环后, 仍能保持电极的结构完整性, 保证了导电网络结构的完整性, 使电极表现出良好的电化学性能。



a. GX28 电极循环前; c. PVDF 电极循环前; e. GX28 电极循环后; f. PVDF 电极循环后; b, d 分别是 a, c 的放大图

图 10 电极循环前后扫描电子显微镜图像

Fig.10 Scanning electron microscope images of before and after electrode cycle

3 结论

针对高电压条件下 LNMO 电极-电解液界面不稳定的问题, 制备了来源于天然物质的瓜尔胶-木聚糖交联水溶性 LNMO 粘结剂。使用最佳配比条件的 GX28 粘结剂的电极在 1、5 和 10 C 大电流密度下循环 200 圈后, 容量保持率分别为 94.2%、95.4% 和 94.4%, 较传统 PVDF 粘结剂有了大幅度的提高。GX28 粘结剂能够减小 LNMO 电极极化, 降低电极阻抗, 并且该粘结剂能使 LNMO 电极表面固体颗粒之间分散均匀, 保持电极结构完整, 具有一定的应用前景。本文的研究为适用于锂离子电池高压正极粘结剂的开发工作提供了思路。

参考文献:

- [1] 魏涛, 王志孟, 刘莹莹, 等. 锂离子电池高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的进展 [J]. 电池, 2020, 50(3): 293-

- 297.
- [2] XU M, YANG M, CHEN M, et al. Enabling structural and interfacial stability of 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode by a coherent interface [J]. *J. Energy Chem.*, 2023, **76**(1): 266-276.
- [3] 王正午, 张琦, 梁祯, 等. 镍锰酸锂正极包覆材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, **37**(1): 86-89.
- [4] 朱伟杰, 董缙, 张树宏. 储能系统锂离子电池国内外安全标准对比分析[J]. 储能科学与技术, 2020, **9**(1): 279-286.
- [5] DONG T, ZHANG H, MA Y, et al. A well-designed water-soluble binder enlightening the 5 V-class $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(42): 24 594-24 601.
- [6] 李晓辉, 魏爱佳, 穆金萍, 等. 磷酸钒包覆对高电压镍锰酸锂正极材料电化学性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2022, **43**(2): 137-147.
- [7] LI T, CHEN Z, BAI F, et al. Diluted low concentration electrolyte for interphase stabilization of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode [J]. *J. Energy Chem.*, 2023, **81**(6): 404-409.
- [8] 耿庆帅, 王丽英, 侯亚平. 均苯四酸钴铁 MOFs 衍生材料的制备及其锂离子电池性能研究[J]. 化学试剂, 2023, **45**(5): 130-135.
- [9] 李想, 裴波, 丁玉峰. 高压镍锰酸锂电池电解液的研究现状和发展趋势[J]. 船电技术, 2023, **43**(9): 27-31.
- [10] MOON H, CHO S, YU D, et al. Nitrile electrolyte strategy for 4.9 V-class lithium-metal batteries operating in flame [J]. *Energy Environ. Mater.*, 2023, **6**(3): 328-336.
- [11] 付甜甜, 陶福兴, 李超伟, 等. 锂离子电池粘结剂研究进展[J]. 电源技术, 2023, **47**(5): 570-574.
- [12] 周烽, 王小飞, 张道明, 等. 聚丙烯酸对 SiO_x/C 电极电化学性能的影响[J]. 电池, 2023, **53**(1): 43-47.
- [13] OISHI A, TATARA R, TOGO E, et al. Sulfated alginate as an effective polymer binder for high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes in lithium-ion batteries [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2022, **14**(46): 51 808-51 818.
- [14] KAUR S, SANTRA S. Application of guar gum and its derivatives as green binder/separator for advanced lithium-ion batteries [J]. *Chemistryopen*, 2022, **11**(2): e202 100 209.
- [15] 王昭勃. 一种新型水性粘结剂黄原胶在锂离子电池石墨电极中的应用研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018.
- [16] 石永吉, 王晓钰, 张瑜, 等. 羧甲基纤维素类粘结剂在硅基锂电池中的应用[J]. 微纳电子技术, 2019, **56**(4): 269-273; 318.
- [17] 刘智, 董甜甜, 张焕瑞, 等. 锂离子电池高电压正极粘结剂的研究进展[J]. 高分子学报, 2021, **52**(3): 235-252.
- [18] LI N, HU Y J, BIAN J, et al. Enhanced mechanical performance of xylan-based composite hydrogel via chain extension and semi-interpenetrating networks [J]. *Cellulose*, 2020, **27**(8): 4 407-4 416.

化学品与环境

食药两用物质天麻、灵芝的外源性污染物分析

黄小兰,谭春蓉,朱德文,易良键,郑容*

(重庆市万州食品药品检验所 三峡库区道地药材开发利用重庆市重点实验室,重庆 404100)

摘要:测定食药两用物质天麻、灵芝的外源性污染物,进行安全性风险评估。采用酸碱滴定法测定二氧化硫残留量,微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定 7 种重金属铬、铜、砷、镉、铅、汞和钡含量,气相色谱质谱联用法测定 44 种农药残留量,并利用内梅罗综合污染指数法评价重金属污染情况。15 批天麻样品中二氧化硫检出率 100%,超标率 100%,25 批灵芝样品检出率 12%,无超标现象。天麻和灵芝中重金属含量按中药材属性判定时,合格率 100%,按食品属性参照国家食品安全标准判定时,15 批天麻中 Cr 超标 11 批,25 批灵芝样品中 Pb 超标 1 批,As 超标 2 批,Cr 超标 14 批;内梅罗综合污染指数显示,天麻和灵芝中轻度以上污染率为 73%和 40%。灵芝中共检出毒死蜱、联苯菊酯和百菌清 3 种农药,均符合相关限量要求,天麻样品未检出农药。天麻和灵芝均存在外源性污染风险,天麻中二氧化硫和重金属超标,灵芝有农药超标的风险,研究可为食药两用类物质开展安全性风险评估及制定限量标准提供参考和依据。

关键词:天麻;灵芝;二氧化硫残留量;重金属;农药残留量;电感耦合等离子体质谱;气相色谱质谱联用

中图分类号:R282.71 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)03-0073-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0750

Analysis of Exogenous Pollutants in *Gastrodia elata* B1 and *Ganoderma lucidum* of Medicinal and Edible Homologous Substances HUANG Xiao-lan, TAN Chun-rong, ZHU De-wen, YI Liang-jian, ZHENG Rong* (Chongqing Key Laboratory for the Development and Utilization of Authentic Medicinal Materials in the Three Gorges Reservoir Area, Chongqing Wanzhou Food and Drug Inspection Institute, Chongqing 404100, China)

Abstract: The exogenous pollutants in *Gastrodia elata* B1 and *Ganoderma lucidum* were determined for security risk assessment. The residues of sulfur dioxide were determined by acid-base titration method. Chromium, copper, arsenic, cadmium, lead, mercury and barium were determined by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry, and evaluated by Nemerow comprehensive pollution index method. 44 kinds of pesticide residues were determined by gas chromatography-mass spectrometry. The sulfur dioxide detection rate of 15 batches of *Gastrodia elata* B1 samples were 100%, resulting in an excess rate of 100%. The detection rate of 25 batches of *Ganoderma lucidum* samples was 12%, therefore showing no exceedance phenomenon. When *Gastrodia elata* B1 and *Ganoderma lucidum* were evaluated according to the standard of Chinese medicinal materials, the qualified rate of heavy metals was 100%. If they were determined according to food standards, 15 batches of *Gastrodia elata* B1 exceeded Cr 11 batches, 25 batches of *Ganoderma lucidum* samples exceeded Pb 1 batch, As exceeded 2 batches, and Cr exceeded 14 batches. Nemerow comprehensive pollution index shows that *Gastrodia elata* B1 and *Ganoderma lucidum* have mild pollution rates of 73% and 40%, respectively. Chlorpyrifos, bifenthrin, and chlorothalonil were detected in *Ganoderma lucidum*, all of which met the relevant limit requirements, and no pesticides were detected in *Gastrodia elata* B1. *Gastrodia elata* B1 and *Ganoderma lucidum* both have exogenous pollution risks, the sulfur dioxide residue, and heavy metals in *Gastrodia elata* B1 exceed the standard, and the risk of pesticides exceeding the standard exists in *Ganoderma lucidum*. This study can provide a reference and basis for the safety risk assessment and the formulation of the limit standard of drug and food homologous substances.

Key words: *Gastrodia elata* B1; *Ganoderma lucidum*; sulfur dioxide residues; heavy metals; pesticide residues; ICP-MS; GC-MS/MS

收稿日期:2023-11-23;网络首发日期:2023-12-19

基金项目:三峡库区道地药材开发利用重庆市重点实验室项目(Sys20210028)。

作者简介:黄小兰(1986-),女,重庆忠县人,硕士,工程师,主要研究方向为食药两用植物资源的开发与利用。

通讯作者:郑容, E-mail:1414896194@qq.com。

引用本文:黄小兰,谭春蓉,朱德文,等.食药两用物质天麻、灵芝的外源性污染物分析[J].化学试剂,2024,46(3):73-80。

天麻(*Gastrodia elata* B1.)是天麻属兰科植物的干燥块茎,具有抗癫痫、神经保护、改善记忆、增智健脑、镇静催眠等作用,对治疗头痛、眩晕、惊厥、失眠等症状效果显著^[1,2]。灵芝(*Ganoderma lucidum*)是担子菌纲多孔菌科灵芝属的干燥子实体,具有改善心脑血管循环、抗肿瘤、抗氧化、增强免疫调节等作用,有“仙草”的美誉^[3,4]。天麻、灵芝用药历史悠久,《神农本草经》将其均列为上品,有滋补强体、延年益寿的功效,是名贵中药材^[5]。日常生活中,人们也常将其作为药膳进行食疗,距今已有 2 000 多年的食用历史^[6,7]。

近年来,随着我国人口老龄化进程加剧,人们的保健意识不断增强,大健康产业蓬勃发展,新资源食品和食药两用物质不断被发现和开发,各类养生食疗产品层出不穷^[8]。目前,卫健委已发布食药两用物质名单 101 种,2019 年又提出对党参、灵芝、天麻等 9 种中药开展生产经营试点工作,对其食用历史、加工和食用方法、安全性评估和质量指标等技术要求进行论证^[9],以便补充到食药两用物质名录中。从已有的安全性研究方面可发现,天麻^[6,10,11]、灵芝^[12,13]均存在重金属、农药残留污染等情况,但尚未见系统、全面监测其外源性污染物的报道。因此,本研究针对重庆市市售的天麻、灵芝中的二氧化硫残留量、重金属含量和农药残留量进行测定和评价,开展风险评估,为其制定限量标准提供参考和依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICAP-Q 型电感耦合等离子体质谱仪、TSQ9000 型三重四极杆气相色谱质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技公司);DH4600Pro 型二氧化硫测定仪(德合创睿科学仪器股份有限公司);AB204S 型天平(精度:万分之一,梅特勒托利多科技(中国)有限公司);MARS6 型微波消解仪(美国 CEM 公司);SDLA-B-1101 型超纯水机(重庆圣德利医疗器械研究有限公司)。

铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铜(Cu)、钡(Ba)标准溶液(浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,美国 Inorganic Ventures 公司);农药标准品溶液(质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$,北京坛墨质检科技有限公司);乙腈、乙酸乙酯(农残级,天津市科密欧化学试剂有限公司);硝酸(电子 MOS 级,成都诺尔施科技有限责任公司);其余试剂为分析纯,水为

超纯水。

本实验所用天麻、灵芝样品购自重庆市渝东北区县中药材市场,经重庆市万州食品药品检验所阳文武副主任中药师鉴定为天麻 *Gastrodia elata* B1. 的干燥块茎,灵芝 *Ganoderma lucidum* 的干燥子实体。天麻编号为 T1~T15,灵芝编号为 L1~L25,取样品粉碎混匀,装入自封袋置于干燥器中备用。

1.2 实验方法

1.2.1 二氧化硫残留量测定

参照 GB 5009.34—2022《食品安全国家标准食品中二氧化硫的测定》^[14]中第一法 酸碱滴定法,称取 10 g 样品于蒸馏瓶中,充氮蒸馏后用氢氧化钠标准溶液滴定计算天麻和灵芝样品中二氧化硫的残留量。

1.2.2 重金属及有害元素测定

参照黄小兰等^[15]的方法稍作修改,称取约 0.3 g 样品粉末,加 6 mL 硝酸,置微波消解炉中消解完全后,取出消解罐,在通风橱中以 120 $^{\circ}\text{C}$ 将酸挥尽,用水转移至 25 mL 容量瓶中并定容至刻度,得样品溶液。同法制备试剂空白溶液,内标法定量。

ICP-MS 条件:功率 1.55 kW,模拟电压 -1.775 kV,进样泵转速 40 r/min,冷却气体积流量 14 L/min,雾化气体积流量 1.07 mL/min,采样深度 5 mm,连续采样次数 3 次。

1.2.3 农药残留量测定

参照黄小兰等^[16]的方法稍作修改,取 2 g 混合均匀的样品粉末,加水 15 mL 浸泡 1 h 后,加入 15.00 mL 1% 醋酸-乙腈溶液超声提取 30 min,4 000 r/min 离心 5 min,取 10 mL 上清液于 QuEChERS 管中净化后,取 5.00 mL 净化液氮吹至近干,加入 1.00 mL 乙酸乙酯复溶,加入 20 μL 内标溶液(环氧七氯溶液,5 $\mu\text{g/mL}$),过 0.22 μm 微孔滤膜,得样品溶液。采用基质内标法定量。

气相条件:色谱柱为安捷伦 DB-17MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);进样口温度:270 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样;流速:1.0 mL/min;进样量:1 μL ;载气:氦气(纯度 $\geq 99.999\%$);升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$;最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

质谱条件:离子源为 EI 源;离子源温度:

300 ℃;传输线温度:280 ℃;碰撞气:氩气(纯度≥99.999%);扫描方式:多反应离子监测模式(SRM);溶剂延迟时间:5 min。

1.2.4 重金属污染评价

分别采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法^[17]对天麻和灵芝样品重金属污染情况进行评价。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 软件处理测定数据,结果以平均值±标准差表示。

2 结果与讨论

2.1 二氧化硫残留量分析

硫磺熏蒸是中药材加工过程中的重要工艺,具有杀虫和增白的作用,同时通过熏硫技术,二氧化硫可以有效防止中药材表面氧化,不仅能提高药材的鲜艳程度,还能保留部分水分。但过量的二氧化硫残留可引起呼吸道腐蚀损伤、心血管系统损害、胎儿先天畸形和致癌等危害,需要严格控制其残留量^[18]。

灵芝天麻中二氧化硫残留量的结果如表 1 所示,15 批天麻中均检出较高含量的二氧化硫残留

表 1 天麻和灵芝样品中二氧化硫残留量测定结果^注

Tab.1 Results of sulfur dioxide residue determination in *Gastrodia elata* B1.and *Ganoderma lucidum*

(g/kg, n=3)					
编号	名称	二氧化硫残留量	编号	名称	二氧化硫残留量
T1	天麻	1.49±0.03	L6	灵芝	—
T2	天麻	1.75±0.04	L7	灵芝	—
T3	天麻	2.00±0.06	L8	灵芝	—
T4	天麻	1.96±0.05	L9	灵芝	—
T5	天麻	1.06±0.02	L10	灵芝	—
T6	天麻	1.38±0.02	L11	灵芝	—
T7	天麻	1.86±0.04	L12	灵芝	0.011±0.00
T8	天麻	1.19±0.02	L13	灵芝	—
T9	天麻	0.95±0.02	L14	灵芝	—
T10	天麻	1.95±0.05	L15	灵芝	—
T11	天麻	1.26±0.02	L16	灵芝	—
T12	天麻	1.42±0.03	L17	灵芝	—
T13	天麻	1.52±0.03	L18	灵芝	—
T14	天麻	1.55±0.04	L19	灵芝	—
T15	天麻	1.33±0.04	L20	灵芝	—
L1	灵芝	—	L21	灵芝	—
L2	灵芝	—	L22	灵芝	—
L3	灵芝	—	L23	灵芝	—
L4	灵芝	—	L24	灵芝	0.014±0.00
L5	灵芝	—	L25	灵芝	0.013±0.00

注:“—”表示低于检出限,下表同。

量,检出率 100%,含量为 0.95~2.00 g/kg,平均含量 1.51 g/kg,25 批灵芝中仅检出 3 批,检出率约 10%,含量较低,为 0.011~0.014 g/kg。根据《中国药典》2020 版^[19]对天麻中二氧化硫的残留限量值不得超过 0.4 g/kg 的规定,天麻超标幅度达 2~5 倍,不合格率为 100%,灵芝均合格。天麻和灵芝为食药两用类物质,考虑其具有食品属性,参照 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[20]中特定食品二氧化硫残留的限量值范围为 0.1~0.9 g/kg,天麻不合格率仍为 100%,灵芝合格率 100%。

2.2 重金属及有害元素分析

2.2.1 方法学考察

各元素回归方程、线性关系、精密度和重复性结果见表 2,各元素在其质量浓度范围内相关系数为 0.998 8~0.999 9,平均回收率为 80.69%~102.51%,精密度均小于 3%,重复性均小于 10%,表明仪器精密度符合要求,所用方法线性关系、重复性良好,准确度高。

表 2 7 种重金属及有害元素线性方程、线性范围、相关系数、回收率、精密度和重复性

Tab.2 Linear equation, linear range, correlation coefficient, recovery rate, precision and repeatability of 7 kinds of heavy metals and harmful elements

元素	回归方程	线性范围/(ng·mL ⁻¹)	相关系数/ <i>r</i>	平均回收率/%	精密度/%	重复性/%
Pb	$Y=6.692\ 1\times 10^4 X+4.620\times 10^3$	1~50	0.999 2	95.25	1.27	7.41
Cd	$Y=3.826\times 10^3 X+28.26$	1~50	0.999 0	94.34	0.69	6.25
As	$Y=1.941\ 1\times X^2+7.048\ 4\times X+33.36$	1~50	0.999 5	89.05	1.98	3.45
Cr	$Y=9.943\times 10^3 X+1.321\times 10^3$	1~50	0.998 9	102.51	2.70	2.92
Hg	$Y=8.794\ 5\times 10^3 X+329.01$	0.1~5	0.999 0	80.69	2.37	0
Cu	$Y=1.167\ 7\times 10^4 X+2.340\times 10^3$	10~500	0.999 9	97.91	0.85	2.88
Ba	$Y=3.062\times 10^3 X+4.970\times 10^3$	10~500	0.998 8	92.33	1.72	2.98

2.2.2 天麻灵芝样品重金属及有害元素含量分析

15 批天麻和 25 批灵芝样品中 7 种重金属及有害元素含量结果见表 3。天麻和灵芝样品中除 Hg 均未检出外,其余 6 种元素均不同程度的检

出。天麻中 Cu 含量最高,为 3.08~13.62 mg/kg,平均值 5.79 mg/kg,其次是 Cr 为 0.56~31.31 mg/kg,平均值 5.07 mg/kg,后面依次是 Ba、As、Pb 和 Cd,平均含量分别为 1.77、0.31、0.18 和 0.12 mg/kg。15 批天麻样品中,T3 样品中各元素的含量最高,高出平均值 1~6 倍,且各批次的相

同元素含量差异显著。25 批灵芝中 Ba 含量最高为 6.47~17.96 mg/kg,平均值为 12.59 mg/kg,其次是 Cu 为 1.31~4.70 mg/kg,平均值 2.25 mg/kg,后面依次是 Cr、Pb、As 和 Cd,平均含量分别为 0.88、0.30、0.20 和 0.06 mg/kg,25 批灵芝样品中相同元素含量差异较小。

表 3 7 种金属元素及有害元素含量测定结果

Tab.3 Content determination results of 7 kinds of metal elements and harmful elements (mg/kg, $n=3$)

编号	Cr	Cu	As	Cd	Ba	Pb	Hg
T1	4.45±0.13	6.25±0.18	0.29±0.01	0.16±0.01	3.02±0.09	0.27±0.02	—
T2	6.54±0.18	3.72±0.13	0.25±0.02	0.05±0.00	0.74±0.03	0.11±0.01	—
T3	31.31±0.82	13.62±0.36	0.39±0.02	0.19±0.02	2.28±0.05	0.40±0.01	—
T4	2.84±0.10	4.59±0.11	0.26±0.01	0.10±0.01	1.32±0.04	0.19±0.02	—
T5	0.78±0.06	4.70±0.12	0.24±0.01	0.12±0.01	1.26±0.05	0.10±0.01	—
T6	1.44±0.08	4.00±0.12	0.32±0.02	0.08±0.00	0.76±0.03	0.07±0.00	—
T7	0.60±0.04	4.66±0.12	0.35±0.02	0.20±0.02	3.60±0.10	0.15±0.02	—
T8	4.84±0.12	7.08±0.14	0.31±0.03	0.11±0.02	1.28±0.06	0.19±0.01	—
T9	0.56±0.04	3.08±0.08	0.27±0.02	0.03±0.00	0.91±0.03	0.09±0.00	—
T10	0.59±0.04	3.81±0.09	0.34±0.03	0.05±0.00	0.81±0.03	0.08±0.00	—
T11	3.89±0.10	6.09±0.14	0.44±0.03	0.16±0.02	1.88±0.07	0.27±0.03	—
T12	6.47±0.12	7.77±0.15	0.28±0.04	0.16±0.03	2.88±0.10	0.20±0.03	—
T13	4.35±0.14	6.29±0.15	0.35±0.03	0.15±0.02	2.30±0.08	0.21±0.02	—
T14	5.11±0.12	5.93±0.16	0.27±0.01	0.16±0.05	1.74±0.08	0.23±0.02	—
T15	2.21±0.04	5.26±0.15	0.25±0.01	0.14±0.03	1.71±0.08	0.18±0.01	—
L1	5.45±0.06	2.13±0.06	0.59±0.02	0.05±0.01	17.96±0.57	1.10±0.04	—
L2	0.60±0.03	1.64±0.04	0.17±0.01	0.06±0.00	11.94±0.40	0.21±0.02	—
L3	0.08±0.00	1.84±0.04	0.06±0.00	0.07±0.00	7.81±0.23	0.12±0.01	—
L4	0.57±0.03	1.57±0.05	0.10±0.00	0.03±0.00	11.22±0.18	0.20±0.02	—
L5	0.60±0.02	1.64±0.04	0.17±0.01	0.05±0.00	13.85±0.15	0.38±0.02	—
L6	1.08±0.03	2.09±0.05	0.28±0.01	0.04±0.00	11.70±0.23	0.46±0.02	—
L7	2.53±0.05	4.70±0.10	0.84±0.02	0.05±0.01	16.61±0.35	0.90±0.03	—
L8	0.22±0.01	2.06±0.07	0.09±0.00	0.06±0.01	10.53±0.21	0.13±0.01	—
L9	0.36±0.01	2.52±0.07	0.10±0.00	0.07±0.01	14.14±0.20	0.15±0.01	—
L10	1.34±0.04	2.31±0.03	0.18±0.00	0.08±0.01	16.25±0.28	0.31±0.02	—
L11	0.44±0.02	2.43±0.03	0.11±0.00	0.05±0.00	12.66±0.16	0.16±0.01	—
L12	0.30±0.01	2.25±0.04	0.08±0.00	0.06±0.00	9.63±0.17	0.13±0.01	—
L13	0.28±0.01	2.29±0.04	0.11±0.01	0.07±0.01	11.55±0.25	0.14±0.01	—
L14	0.47±0.02	1.31±0.02	0.14±0.01	0.14±0.01	14.77±0.26	0.21±0.01	—
L15	1.08±0.03	1.88±0.02	0.17±0.01	0.06±0.00	11.91±0.12	0.17±0.01	—
L16	0.14±0.00	2.83±0.03	0.09±0.00	0.10±0.01	14.46±0.35	0.12±0.01	—
L17	0.87±0.01	2.26±0.04	0.18±0.01	0.05±0.00	16.63±0.15	0.29±0.02	—
L18	0.60±0.01	2.01±0.03	0.18±0.01	0.07±0.01	8.87±0.19	0.25±0.01	—
L19	0.26±0.00	2.74±0.05	0.09±0.00	0.09±0.01	7.43±0.20	0.10±0.01	—
L20	1.17±0.03	2.20±0.03	0.24±0.02	0.05±0.00	11.28±0.28	0.44±0.02	—
L21	0.49±0.01	2.92±0.04	0.35±0.02	0.06±0.00	12.25±0.32	0.12±0.01	—
L22	0.75±0.02	1.57±0.03	0.21±0.01	0.04±0.00	14.90±0.33	0.35±0.02	—
L23	0.44±0.01	1.88±0.02	0.11±0.01	0.05±0.00	6.47±0.15	0.14±0.01	—
L24	0.88±0.02	2.61±0.03	0.24±0.02	0.06±0.00	13.48±0.36	0.33±0.02	—
L25	0.97±0.02	2.65±0.03	0.27±0.02	0.04±0.00	16.53±0.40	0.55±0.02	—

首先根据天麻和灵芝的中药材属性,参照《中医药-中药材重金属限量》ISO 国际标准^[21]的限量规定 ($Pb \leq 10 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 2 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 3 \text{ mg/kg}$, $As \leq 4 \text{ mg/kg}$, Cu 、 Cr 、 Ba 不作要求)发现,所有样品中重金属含量均符合要求;同时与《中国药典》2020 年版^[19]和《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[22]的标准规定 ($Pb \leq 5.0 \text{ mg/kg}$, $As \leq 2.0 \text{ mg/kg}$, $Cu \leq 20.0 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.3 \text{ mg/kg}$, 总量 $\leq 20.0 \text{ mg/kg}$, Cr 、 Ba 不作要求)比较发现,所有样品亦均符合要求。其次鉴于其食品属性,天麻参照 GB 2762—2022《食品安全标准 食品中污染物限量》^[23]中谷物制品的相关规定 ($Pb \leq 0.8 \text{ mg/kg}$, $As \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.02 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 1.0 \text{ mg/kg}$, Cu 、 Ba 不作要求)发现,15 批天麻中 Cr 超标 11 批,超标率为 73%,其中 T3 含量最高,为 31.31 mg/kg ,超标约 30 倍,其余元素均合格。灵芝参照木耳及制品(干重计) ($Pb \leq 1.0 \text{ mg/kg}$, $As \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.1 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, Cu 、 Ba 不作要求)发现,25 批灵芝样品中 Pb 超标 1 批,超标率 4%; As 超标 2 批,超标率 8%; Cr 超标 14 批,超标率 56%。

在已有研究中,小草坝 54 批新鲜天麻中 Pb 超标率达 40.7%^[10];贵州省 21 批次天麻药材中有 2 批次 Cu 、 Cd 超标^[11];鲁西地区灵芝中除 As 存在一定安全风险外,其余重金属元素风险较低^[12],但均未涉及金属元素铬和钡。铬是人体必需的微量元素,在维持人体健康方面起关键作用,但过量的铬可破坏呼吸道和胃肠道,从而影响体内循环,出现肾衰竭、肺癌等病症^[24];钡对人类来说不是必需元素是有毒元素,食入可溶性钡化合物会引起钡中毒,出现胃肠道刺激和心肌受累、呼吸肌麻痹等症^[25]。天麻、灵芝是常用的食药两用物质,作为食品食用时无剂量要求,存在一定的安全风险,应加以控制。

2.2.3 重金属污染评价

综合食品、中药材中天麻、灵芝的重金属判定标准,采取从严判定原则,将天麻中各重金属的限量值设定为: $Pb \leq 0.8 \text{ mg/kg}$, $As \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.02 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 1.0 \text{ mg/kg}$, $Cu \leq 20 \text{ mg/kg}$;灵芝设定为 $Pb \leq 1.0 \text{ mg/kg}$, $As \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Hg \leq 0.1 \text{ mg/kg}$, $Cd \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Cr \leq 0.5 \text{ mg/kg}$, $Cu \leq 20 \text{ mg/kg}$, 计算单因子污染指数 (P_i) 和综合污染指数 (P_n),结果如表 4 所示。

表 4 重金属单因子污染指数和综合污染指数

Tab.4 Single factor pollution index and comprehensive pollution index of heavy metals

编号	P_i					P_n
	Cr	Cu	As	Cd	Pb	
T1	4.45	0.31	0.57	0.82	1.34	3.32
T2	6.54	0.19	0.50	0.23	0.55	4.76
T3	31.31	0.68	0.78	0.94	2.01	22.71
T4	2.84	0.23	0.51	0.50	0.94	2.13
T5	0.78	0.23	0.48	0.60	0.50	0.66
T6	1.44	0.20	0.64	0.41	0.34	1.11
T7	0.60	0.23	0.70	0.98	0.76	0.83
T8	4.84	0.35	0.63	0.55	0.95	3.58
T9	0.56	0.15	0.55	0.13	0.44	0.47
T10	0.59	0.19	0.68	0.26	0.42	0.57
T11	3.89	0.30	0.87	0.79	1.34	2.93
T12	6.47	0.39	0.56	0.79	1.00	4.76
T13	4.35	0.31	0.70	0.75	1.05	3.24
T14	5.11	0.30	0.54	0.82	1.17	3.79
T15	2.21	0.26	0.50	0.71	0.92	1.69
L1	10.91	0.11	1.17	0.10	2.21	7.98
L2	1.21	0.08	0.33	0.11	0.42	0.91
L3	0.17	0.09	0.12	0.15	0.25	0.21
L4	1.15	0.08	0.19	0.07	0.40	0.86
L5	1.20	0.08	0.33	0.10	0.75	0.92
L6	2.16	0.10	0.56	0.08	0.91	1.62
L7	5.07	0.24	1.67	0.11	1.80	3.80
L8	0.45	0.10	0.17	0.12	0.27	0.35
L9	0.71	0.13	0.20	0.14	0.29	0.55
L10	2.68	0.12	0.35	0.16	0.63	1.97
L11	0.88	0.12	0.22	0.10	0.33	0.66
L12	0.61	0.11	0.15	0.12	0.26	0.47
L13	0.56	0.11	0.23	0.15	0.29	0.44
L14	0.94	0.07	0.28	0.27	0.42	0.72
L15	2.15	0.09	0.34	0.12	0.33	1.58
L16	0.27	0.14	0.18	0.19	0.24	0.24
L17	1.74	0.11	0.36	0.10	0.57	1.29
L18	1.20	0.10	0.36	0.13	0.49	0.91
L19	0.53	0.14	0.18	0.18	0.20	0.41
L20	2.33	0.11	0.48	0.11	0.87	1.74
L21	0.98	0.15	0.71	0.12	0.23	0.76
L22	1.50	0.08	0.42	0.07	0.69	1.13
L23	0.88	0.09	0.22	0.11	0.28	0.66
L24	1.76	0.13	0.49	0.11	0.67	1.32
L25	1.95	0.13	0.54	0.07	1.10	1.48

根据内梅罗综合污染指数 (P_n) 评价标准 (P_n)

≤ 0.7 安全等级; $0.7 < P_n \leq 1$ 污染预警; $1 < P_n \leq 2$ 轻度污染; $2 < P_n \leq 3$ 中度污染; $P_n > 3$ 重度污染) 可发现: 15 批天麻综合污染指数为 0.47~22.71, 其中安全等级 3 批, 预警 1 批, 轻度污染 2 批, 中度污染 2 批, 重度污染 7 批, 污染率 73%; 25 批灵芝综合污染指数为 0.21~7.98, 其中安全等级 9 批, 预警 6 批, 轻度污染 8 批, 重度污染 2 批, 污染率 40%, 天麻和灵芝的污染均由 Cr 引起。

表 5 各农药化合物的保留时间、监测离子对、碰撞能量(CE)、回归方程、相关系数(r)、平均回收率和重复性

Tab.5 Retention time, monitoring ion pairs, collision energy (CE), regression equation, correlation coefficient (r), average recovery and repeatability of each pesticide compound

序号	化合物名称	Rt/min	定量离子对	定量离子对	回归方程	r	平均回收率/%	RSD/%
1	敌敌畏	7.89	185→93(12)	109→79(6)	$Y=0.094\ 1X+0.225\ 0$	0.999 9	80.26	3.71
2	内吸磷-O	14.27	88→60(6)	143→115(6)	$Y=0.236\ 8X-0.351\ 0$	0.999 4	79.96	2.93
3	灭线磷	15.52	157.9→96.9(16)	157.9→113.9(6)	$Y=0.175\ 8X-0.192\ 0$	0.999 9	86.26	3.88
4	杀虫脒	16.34	196→181.1(8)	181.1→140(16)	$Y=0.178\ 2X+0.050\ 7$	0.999 7	94.17	4.74
5	治螟磷	17.09	202→145.9(10)	322→202(10)	$Y=0.183\ 0X-0.113\ 0$	1.000 0	85.91	3.19
6	甲拌磷	17.33	121.1→65(10)	260→75.1(8)	$Y=0.682\ 8X-1.017\ 0$	0.999 9	98.20	4.63
7	α -六六六	18.12	216.9→180.9(8)	181→145(14)	$Y=0.183\ 0X-0.309\ 7$	0.999 9	87.70	5.03
8	特丁硫磷	19.07	231→128.9(23)	231→174.9(12)	$Y=0.257\ 7X-0.4182$	0.999 7	87.20	5.20
9	内吸磷-S	19.34	88→60(6)	126→65(10)	$Y=0.278\ 4X-0.467\ 3$	0.999 1	81.33	2.21
10	五氯硝基苯	20.00	295→237(17)	296→265(10)	$Y=0.038\ 1X-0.133\ 2$	0.999 7	111.83	3.62
11	γ -六六六	21.00	216.9→180.9(8)	218.9→182.9(8)	$Y=0.143\ 6X-0.301\ 4$	0.999 9	99.04	4.85
12	久效磷	21.71	127→109(12)	192→127(10)	$Y=0.339\ 1X-2.891\ 0$	0.997 2	84.93	5.14
13	乐果	23.12	229→87(5)	125→79(15)	$Y=0.011\ 5X-0.092\ 9$	0.999 2	105.21	5.68
14	β -六六六	23.32	218.9→182.9(8)	2169→180.9(8)	$Y=0.144\ 4X-0.266\ 5$	0.999 9	93.84	2.35
15	氟甲腈	23.24	388→332.9(17)	333→231(27)	$Y=0.103\ 1X-0.096\ 2$	0.999 9	91.00	1.79
16	艾氏剂	25.24	262.7→192.9(32)	266→220(10)	$Y=0.063\ 3X+0.043\ 0$	0.999 9	82.99	3.61
17	δ -六六六	25.47	216.9→181(8)	181→145(14)	$Y=0.090\ 9X-0.367\ 9$	0.999 7	81.40	2.15
18	百菌清	25.87	168→133(20)	266→231(30)	$Y=0.105\ 1X-0.081\ 7$	0.997 4	92.32	2.51
19	甲基对硫磷	27.17	263→109(12)	124.9→79(6)	$Y=0.079\ 9X-0.250\ 1$	0.999 3	81.11	5.20
20	毒死蜱	28.38	314→258(13)	314→286(8)	$Y=0.105\ 1X+0.143\ 7$	0.999 9	84.22	2.32
21	对硫磷	29.56	291→109(10)	139.1→109(6)	$Y=0.059\ 5X-0.175\ 1$	0.999 4	81.05	2.78
22	氟虫腈	29.77	366.9→213(25)	368.9→214.9(29)	$Y=0.085\ 2X-0.064\ 8$	1.000 0	85.26	4.12
23	倍硫磷	31.08	278→109(20)	278→245(8)	$Y=0.131\ 6X-0.187\ 1$	1.000 0	96.92	3.50
24	甲基异柳磷	31.19	199→121(10)	199→65(34)	$Y=1.763\ 0X-0.930\ 3$	1.000 0	87.65	3.91
25	水胺硫磷	32.59	136→108(13)	120→92(8)	$Y=0.690\ 5X-2.719\ 0$	0.999 8	95.30	1.50
26	α -硫丹	33.37	240.9→205.9(13)	196→160(8)	$Y=0.375\ 4X+0.031\ 5$	0.999 8	90.77	3.30
27	腐霉利	33.46	283→96(10)	283→255(10)	$Y=0.107\ 6X+0.005\ 9$	0.999 9	88.19	1.75
28	p,p'-滴滴伊	36.08	146→176.1(28)	317.8→248(18)	$Y=0.475\ 0X-0.122\ 4$	1.000 0	85.26	1.85
29	狄氏剂	36.08	262.8→192.9(30)	262.8→190.9(30)	$Y=0.031\ 9X+0.017\ 8$	0.999 9	81.39	2.06
30	丙溴磷	37.29	374→339(8)	337→267(15)	$Y=0.003\ 3X-0.019\ 2$	0.999 5	95.61	2.51
31	苯线磷	37.92	154.1→139(10)	217→202(13)	$Y=0.104\ 7X-0.229\ 4$	0.999 5	81.17	1.22
32	甲基硫环磷	39.13	168→109(12)	168→79(20)	$Y=0.114\ 9X-0.763\ 9$	0.998 5	86.81	1.72
33	o,p'-滴滴涕	40.54	235→165.1(20)	237→165(24)	$Y=0.429\ 3X-5.941\ 0$	0.997 7	87.29	2.15
34	除草醚	40.59	202→139(24)	283→253(10)	$Y=0.083\ 5X-0.939\ 7$	0.998 5	87.30	2.78

续表

序号	化合物名称	Rt/min	定量离子对	定量离子对	回归方程	r	平均回收率/%	RSD/%
35	p,p'-滴滴滴	41.56	235→165.1(20)	236.8→165(20)	$Y=0.973\ 0X+0.936\ 5$	0.999 8	86.73	4.08
36	β-硫丹	41.7	240.9→205.9(13)	207→172(13)	$Y=0.023\ 1X+0.023\ 9$	0.999 9	100.37	2.09
37	p,p'-滴滴涕	43.8	235→165.4(22)	237→165(18)	$Y=0.293\ 9X-6.995\ 0$	0.995 7	89.71	1.78
38	联苯菊酯	44.86	181→165(25)	181→166(10)	$Y=1.502\ 0X-0.704\ 9$	0.999 9	106.03	2.16
39	硫丹硫酸酯	45.16	271.8→236.8(10)	273.8→238.8(10)	$Y=0.090\ 4X-0.350\ 2$	0.999 6	94.75	4.49
40	三唑磷	45.94	161→106(13)	161→134(8)	$Y=0.080\ 3X-0.315\ 5$	0.999 8	105.22	2.36
41	甲氰菊酯	46.35	165→89(33)	265→210(10)	$Y=0.040\ 1X-0.075\ 5$	0.999 9	84.69	2.412
42	氯氟氰菊酯	46.82,47.12	208.6→181.01(10)	181.01→152.03(23)	$Y=0.290\ 8X-0.759\ 1$	0.999 9	93.17	3.06
43	蝇毒磷	51.56	210→182(8)	362→109(13)	$Y=0.112\ 0X-0.182\ 4$	0.999 9	97.68	2.85
44	氯氰菊酯	51.74,52.02,52.24	209→116(13)	181→152(22)	$Y=0.005\ 6X+0.002\ 9$	0.999 9	103.51	1.98
内标	环氧七氯	30.36	354.7→264.8(34)	360.8→260.8(15)				

2.3.2 天麻、灵芝样品中农药残留量的分析

从天麻、灵芝样品中农药残留结果发现:15 批天麻样品均未检出 44 种农药残留。25 批灵芝样品中共检出农药 3 种,包括毒死蜱、百菌清和联苯菊酯,其中毒死蜱检出批次 11 批,占比 44%,含量为 0.005~0.047 mg/kg;其次是百菌清,检出 3 批,含量为 0.007~0.012 mg/kg,联苯菊酯检出 2 批,含量分别为 0.025、0.091 mg/kg。样品 L21 同时检出 3 种农药残留,含量分别为 0.012、0.011 和 0.091 mg/kg,L10 同时检出毒死蜱和百菌清,含量为 0.047、0.012 mg/kg,L14 同时检出毒死蜱和联苯菊酯,含量为 0.006、0.025 mg/kg。结合《中国药典》2020 版^[26]中 33 种禁限用农药残留的相关规定,所有样品的已检农药残留量均符合要求,同时参照 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[27]中对药用植物干枸杞的限量规定:毒死蜱≤1 mg/kg,百菌清≤20 mg/kg,干物质茶叶联苯菊酯≤5 mg/kg,天麻灵芝样品中的农药残留量亦符合国家安全食品标准。

中药材在种植栽培过程中常采用喷洒农药进行病虫害防治,为了防止农药滥用,《中国药典》2020 版^[26]对中药材中 33 种禁限用农药进行了检测方法指定和限量值规定。本研究虽在灵芝中检出农药残留,但均为低毒高效、广谱类农药,如毒死蜱作为一种高毒类有机磷农药的理想替代品,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,广泛用于各类作物的地上和地下害虫的防控^[28];联苯菊酯早在上世纪七八十年代就作为新型拟除虫菊类农用杀虫剂用于各类蚜虫、螨类的防治^[29];百菌清作为一种药

效稳定的杀菌剂,对水稻、小麦、果蔬、茶叶等多种作物具有真菌病害的预防作用^[30]。相较于使用残杀威、克百威等农药^[13]安全性更高。

3 结论

本研究二氧化硫残留量的测定结果表明,在天麻的硫熏过程中,存在较为严重的超量使用情况,生产企业应尽快规范天麻加工工艺,监管部门应加大抽查力度,严格监管,防止不法商贩用此法以次充好,同时保护人体健康。在重金属方面,食药两用的中药材只在药品属性方面进行了部分规定,而其作为食品属性方面,却未见相关限量规定;同时对于国际上公认影响比较大、生物毒性较高的铬元素亦缺少规定。本研究中天麻检出了较高含量的铬,灵芝检出了较高含量的钡,通过计算内梅罗综合污染指数发现,天麻和灵芝的重金属污染率分别为 73%和 40%,且均由较高含量的铬引起。在农药残留方面,灵芝中检出了部分农药残留,表明灵芝存在使用该农药的情况且有超标的风险,但目前没有最大残留限量值规定,而天麻作为根茎类药用植物在 GB 2763—2021 标准中已有明确规定。

因此,天麻、灵芝作为食药两用类物质,既具有药品属性,同时具备食品属性,污染物限量除了应符合《中国药典》的要求,还应符合相应的国家安全食品标准。本研究不仅揭示了天麻、灵芝样品中二氧化硫残留量、重金属及有害金属含量、农药残留现状,也可为食药两用类物质开展安全性风险评估以及制定限量标准提供参考和依据。

参考文献:

- [1] 巩晴晴, 俞年军, 王广政, 等. 大别山区金寨县杂交天麻和红天麻质量差异分析[J]. 化学试剂, 2022, **44**(11): 1 650-1 656.
- [2] ZENGHU S, YUANGUI Y, SHIZHONG C, et al. The processing methods, phytochemistry and pharmacology of *Gastrodia elata* Bl.: A comprehensive review[J]. *J. ethnopharmacol.*, 2023, **314**: 116 467.
- [3] 崔馨戈, 张静, 袁抒捷, 等. 赤芝、紫芝孢子粉总三萜的提取工艺优化[J]. 化学试剂, 2022, **44**(10): 1 475-1 481.
- [4] SHARIF M S, PRECIOUS B, YAHUI W, et al. Therapeutic potential and nutritional significance of *Ganoderma lucidum*—A comprehensive review from 2010 to 2022[J]. *Food function*, 2023, **14**(4): 1 812-1 838.
- [5] 高海波, 谭兴贵. 图解神农本草经[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2020.
- [6] 上官晨虹, 赵博, 陈琛. 药食两用天麻的安全性评价研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, **13**(18): 5 946-5 954.
- [7] 罗虹建, 林冬梅, 王联福, 等. 灵芝活性成分分析与质量评价研究进展[J]. 药物分析杂志, 2023, **43**(1): 51-60.
- [8] 刘超群, 任越, 张燕玲. 食药两用食品质量控制的研究现状及策略[J]. 中国中药杂志, 2022, **47**(14): 3 963-3 967.
- [9] 匡创富, 张年, 龚年春, 等. 9 种试点食药物质的安全性评价及试点风险监测现状[J]. 世界中医药, 2023, **18**(4): 548-555.
- [10] 赵晓慧, 许燕, 林佳, 等. 小草坝新鲜天麻中多种金属元素评价分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, **9**(22): 5 987-5 992.
- [11] 陈思颖, 谭丹, 朱迪, 等. 贵州省不同产地天麻中重金属及农药残留分析[J]. 贵阳医学院学报, 2015, **40**(12): 1 301-1 305.
- [12] 赵灵芝, 赵柳, 张小清, 等. 基于二氧化锰纳米片层比色法检测抗氧化物质[J]. 分析试验室, 2022, **41**(11): 1 302-1 306.
- [13] 阮燕明, 林佳, 黄小芹, 等. 云南省灵芝中 20 种农残的 UPLC-MS/MS 检测方法优化和检测结果分析[J]. 职业与健康, 2023, **39**(12): 1 626-1 632.
- [14] 中华人民共和国国家卫生健康委员会 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定: GB 5009.34—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [15] 黄小兰, 何旭峰, 周祥德, 等. 不同产地地参中 22 种元素的测定与分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, **46**(20): 229-235.
- [16] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱-三重四级杆串联质谱法快速测定地参中 63 种农药残留[J]. 中国酿造, 2021, **40**(3): 170-176.
- [17] 张松, 刘晓媛, 吴迪. 6 种食药两用中药材重金属及健康风险评价[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2020, **38**(6): 33-38.
- [18] 毛春芹, 季琳, 陆兔林, 等. 中药材硫磺熏蒸后有害物质及其危害研究进展[J]. 中国中药杂志, 2014, **39**(15): 2 801-2 806.
- [19] 国家药典委员会. 《中华人民共和国药典》(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [21] International Organization for Standardization. 2015 Traditional Chinese Medicine—Determination of heavy metals in herbal medicines used in Traditional Chinese Medicine: ISO 18664[S/OL]. [2017-05-06]. <https://www.iso.org/standard/63150.html>.
- [22] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准: WM/T 2—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [23] 中华人民共和国国家卫生健康委员会 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [24] 骆和东, 吴雨然, 姜艳芳. 我国食品中铬污染现状及健康风险[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, **27**(6): 717-721.
- [25] 聂木海, 潘心红, 谢进, 等. 食物中毒钒的现场快速检测方法探讨[J]. 医学动物防制, 2016, **32**(8): 885-887.
- [26] 国家药典委员会. 《中华人民共和国药典》(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [27] 中华人民共和国国家卫生健康委员会 中华人民共和国农业农村部 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [28] 林志钦, 庄心悦, 张芳, 等. 果蔬中毒死蜱残留的检测与降解方法研究进展[J]. 中国果菜, 2021, **41**(7): 3 329-3 341.
- [29] 单治国, 满红平, 颜学行, 等. 3 种有益菌对联苯菊酯残留晒青毛茶固态发酵过程中多酚类物质含量影响的研究[J]. 中国食品添加剂, 2023, **34**(3): 263-272.
- [30] 陈秋森, 陈凤琼, 刘汉林, 等. 外源褪黑素对菜用大豆残留百菌清和多菌灵降解的影响[J]. 中国油料作物学报, 2022, **44**(4): 893-900.

铁改性香蒲生物炭吸附去除水中刚果红的研究

赵卿瑞¹, 黄钰焜¹, 张洪培^{1,2}, 郭嘉欣¹, 王程豫¹, 王肖丹^{1,2}, 郑宾国^{*1,2}

(1. 郑州航空工业管理学院 土木建筑学院, 河南 郑州 450000;

2. 郑州市流域环境治理重点实验室, 河南 郑州 450000)

摘要:以湿地植物香蒲为原料,通过热解制备了生物炭(BC),采用水热法将 Fe 与 BC 复合,制备了具有良好磁性能的铁改性生物炭(Fe-BC)。采用 SEM、BET、FT-IR、XRD、XPS 和 VSM 等,分析了 Fe-BC 的结构形貌特性及磁性能,并研究了 Fe-BC 吸附去除水中典型有机染料刚果红(CR)的性能。结果表明:制备的 Fe-BC 具有良好的磁性,当 CR 浓度为 100 mg/L、Fe-BC 投加量为 40 mg、溶液 pH 为 3、吸附时间 90 min、反应体系温度 25 ℃时,CR 的去除率可达 99.6%;此外,Cu²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺金属阳离子可提高 Fe-BC 对 CR 的去除率;Fe-BC 进行 3 次吸附-脱附后,Fe-BC 对水中 CR 仍有良好吸附性能,表明磁性 Fe-BC 具有良好的循环稳定性;通过对动力学模型与热力学模型的拟合,表明 Fe-BC 对水中 CR 的吸附过程主要受化学吸附影响,且为自发不可逆的吸热反应。

关键词:香蒲;刚果红;磁性生物炭;吸附;热力学;动力学

中图分类号:X52 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)03-0081-10

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0601

Adsorptive Removal of Congo Red from Water by Iron-Modified Cattail Biochar ZHAO Qing-rui¹, HUANG Yu-kun¹, ZHANG Hong-pei^{1,2}, GUO Jia-xin¹, WANG Cheng-yu¹, WANG Xiao-dan, ZHENG Bin-guo^{*1,2} (1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450000, China; 2. Zhengzhou Key Laboratory of Watershed Environmental Treatment, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Biochar (BC) was produced through the pyrolysis of cattail, a wetland plant, and iron-modified biochar (Fe-BC) with strong magnetic properties was then synthesized through hydrothermal compounding of Fe and BC. The structural morphology and magnetic properties of Fe-BC were characterized through numerous techniques such as SEM, BET, FT-IR, XRD, XPS, and VSM. Its potential for adsorbing and removing Congo (CR), a common waterborne organic dye, was evaluated. It was revealed that the Fe-BC exhibited highly effective magnetic properties, with a CR removal rate of 99.6% achieved at a CR concentration of 100 mg/L, Fe-BC dosage of 40 mg, solution pH of 3, an adsorption time of 90 minutes, and an adsorption temperature of 25 ℃. Notably, the removal of CR by Fe-BC can be strengthened by Cu²⁺, Zn²⁺, and Mn²⁺ metal cations. Moreover, the Fe-BC exhibited very stable adsorption performance for CR after three cycles of adsorption and desorption, demonstrating very good cyclic stability of the magnetic Fe-BC. The fitting of the kinetic model to the thermodynamic model suggested that the adsorption of CR onto Fe-BC is predominantly affected by chemisorption and characterized as a spontaneous, irreversible endothermic reaction.

Key words: cattail; congo red; magnetic biochar; adsorption; thermodynamic; dynamics

印染工业是传统的重要制造业,亚洲地区是世界上最大的印染生产基地,也是印染废水排放量最大的地区之一。印染废水含有高浓度的有机物、颜料、硝酸盐、氯化物、碳酸盐等,成分复杂,毒性大,尤其是废水中的有机染料,尽管其浓度比较低,但不易生物降解^[1,2],在水环境中流动性大,且易在食物链中积累,严重威胁水生生态平衡^[3]。因此,探索水体中持久性有机染料污染物去除的技术迫在眉睫。

刚果红(Congo Red, CR)属水溶性偶氮阴离子染料,其结构中含 6 个苯环分子,性质稳定、价格低廉,在印染行业广泛应用。然而,废水中低浓

度的 CR 不仅会降低水体透明度,阻碍水生生物的

收稿日期:2023-09-14;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:河南省科技攻关项目(232102320105);河南省自然科学基金资助项目(222300420577);郑州航院研究生创新基金项目(2023CX92);大学生创新训练计划项目(202310485004)。

作者简介:赵卿瑞(2000-),男,贵州遵义人,硕士生,主要研究方向为流域水环境治理。

通讯作者:郑宾国, E-mail: guobinzheng@126.com。

引用本文:赵卿瑞,黄钰焜,张洪培,等.铁改性香蒲生物炭吸附去除水中刚果红的研究[J].化学试剂,2024,46(3):81-90。

光合作用,甚至会通过生物累积,引起人或动物呼吸困难、皮肤、眼睛和胃肠道疾病、以及生殖障碍^[4]。

目前,水中有机染料去除的主要方法包括:化学法、物理法和生物法等。化学法主要有光化学法、氧化法、电化学法等。这些方法处理效果好、反应速度快,可使有害物质转化和分解,且能减少有机物和重金属排放,但成本高,易造成二次污染^[5]。生物法处理废水可完全降解废水中的有机物和色素,且操作简单、成本低、无二次污染,但对温度、pH 值、营养物质等环境条件要求高,处理速度相对较慢,处理过程中产生的异味和污泥难以处置,甚至会出现污泥膜破裂和氧耗过多等问题。物理法主要有吸附法、絮凝法、沉降法等,其中吸附法去除水中持久性有机污染物是水环境领域的研究热点之一^[6,7],吸附法处理效果好、适用性广、操作简单、成本低廉^[8],但若吸附材料选择不当会导致去除率低、吸附材料再生成本高、占用空间大、无法完全达到零排放。

近年来,生物炭因吸附性能好、成本低廉、原材料易得、比表面积大、孔隙结构丰富等优点^[9,10],在有机染料处理领域显现出巨大的应用潜力。Huang 等^[11]利用兔子粪便制备生物炭,成功实现对 CR 的吸附处理,其吸附容量为 23.6 mg/g。Yang 等^[12]采用热解法制备了罗汉果生物炭和 ZnCl₂ 活化的罗汉果生物炭,并用于吸附日落黄和碱性红 46 两种染料。结果表明,经过活化处理后的罗汉果生物炭对上述两种染料的吸附效果,显著优于未经活化处理的生物炭。且活化后的罗汉果生物炭的最大吸附量分别为 49.26 和 181.49 mg/g。Zhang 等^[13]利用 FeSO₄ 对香蕉皮生物质进行改性,制备的改性生物炭对亚甲基蓝具有良好的吸附性能(最大吸附容量可达到 862 mg/g),还具有磁性。这些研究表明,生物炭对于有机染料具有良好的吸附处理效果。

因此,本研究以典型湿地植物废弃物香蒲作为原材料制备生物炭,通过磁改性后,用于水中典型有机染料污染物 CR 的去除,分析环境条件对 CR 吸附去除的影响,揭示吸附过程热力学和动力学特征,探讨材料的可重复利用性,实现湿地废弃植物的资源化利用和固碳,达到以废治废的目的^[14,15]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

XL-1800 型马弗炉(上海司阳精密设备有限

公司);U-4100 型紫外-可见光吸收光谱仪(日本日立公司);BrukerD8ANCE 型 X 射线衍射分析仪(北京东方中科集成科技股份有限公司);IS5 型傅里叶红外光谱仪(费尔伯精密仪器(上海)有限公司);德国 ZEISS GeminiSEM 300 型扫描电子显微镜(SEM,德国卡尔蔡司公司);麦克 ASAP2460 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司);ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司);Lake Shore 7404 体系(美国 LakeShore 公司)。

香蒲(江苏省东海县某秸秆加工厂);刚果红(C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂,天津市光复精细化工研究所);硫酸亚铁(FeSO₄)、氯化铁(FeCl₃)(郑州市荣茂净水材料有限公司);氨水(NH₃·H₂O,天津市科密欧化学试剂有限公司);所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 BC 和 Fe-BC 的制备

将香蒲粉碎,取一定量置于坩埚中,紧密压实,用锡纸包裹,转移到马弗炉内,由室温升至 500 ℃(5 ℃/min),恒温炭化 2 h 后降温至室温取出,用去离子水洗涤至中性后放入 60 ℃恒温干燥箱中干燥 6 h,取出研磨,制备出生物炭(BC)。

采用 Fe²⁺/Fe³⁺ 共沉淀法制备磁性生物炭。将 1.22 g 的 FeCl₃·6H₂O、0.84 g FeSO₄·7H₂O、0.8 g BC 和 40 mL 去离子水在锥形瓶中以 160 r/min 的水浴速度混合。将 NH₃·H₂O 缓慢加入到 90 ℃反应的混合物中至溶液 pH 为 10~10.5,保持 1.5 h 以使混合物完全反应。等水浴冷却后用蒸馏水洗涤至恒定 pH 值后收集黑色沉淀物。黑色沉淀物在 60 ℃下干燥 18 h,研磨粉碎,制备出磁性生物炭(Fe-BC)。

1.2.2 表征/测试方法

采用 FT-IR、XRD、SEM、XPS 和 VSM 分析了 Fe-BC 和 BC 的结构和形貌特性。

此外,将实验数据与两种吸附等温线模型(Langmuir 和 Freundlich 模型)和两种吸附动力学模型(拟一级和拟二级)进行拟合,并对其吸附热力学和颗粒内扩散模型进行了分析。

1.2.3 CR 去除率和吸附容量的计算

配备一系列浓度梯度的 CR 标准溶液,使用紫外分光光度计,设置 $\lambda = 495 \text{ nm}$ ^[16],测出溶液的吸光度,由所得数据拟合出 CR 溶液的浓度与吸光度关系的方程为 $Y = 0.015\,56X + 0.000\,83$ ($R^2 =$

0.999 8),可用于计算后续实验中溶液剩余的 CR 浓度。

通过测量实验前后溶液的吸光度变化,确定吸附前后溶液的浓度 C_0 、 C_t ,利用式(1)、(2)计算出 CR 的去除率及吸附材料的吸附容量^[16]。

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \tag{1}$$

$$Q_e = (C_0 - C_t) \times (V/m) \tag{2}$$

式中: m 为材料投加量,mg; η 是 CR 的去除率,%; V 是实验中 CR 溶液的体积,mL; C_0 、 C_t 是吸附初始浓度与吸附结束浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

图 1 是 Fe-BC 和 BC 的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。该表征法是对样品中存在的化学键和官能团进行表征与分析。从图 1 可以看出,两种生物炭多数吸收峰出现的位置大致相同。醇/酚—OH(3 430 cm^{-1})、脂肪族—CH₂—(2 920 cm^{-1})、及芳香族 C=C(1 560 cm^{-1})、C=O(1 390 cm^{-1})均在生物炭 Fe-BC 和 BC 上被检测到。此外,生物炭 Fe-BC 在 987 cm^{-1} 处的峰是含氧官能团的—C—O 伸缩振动,在 630 cm^{-1} 处检测到特征峰,为 Fe—O 键的伸缩振动^[17]。

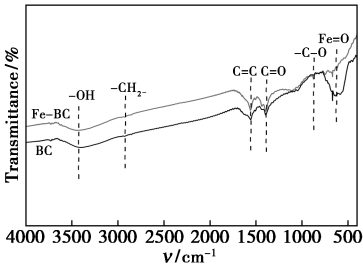


图 1 BC 和 Fe-BC 的 FT-IR 谱图
Fig.1 FT-IR spectrum of BC and Fe-BC

2.1.2 X 射线衍射分析

晶体内部结构是影响吸附剂吸附性能的重要因素之一,采用 X 射线衍射(XRD)分析测定了

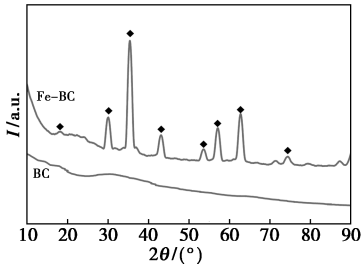


图 2 BC 和 Fe-BC 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD spectrum of BC and Fe-BC

BC 与 Fe-BC 的晶体结构。结果如图 2 所示,可以看出,改性后的生物炭衍射图发生了较大的变化。从图中可知 $2\theta = 18.3^\circ$ 、 30.2° 、 35.8° 、 43.5° 、 53.8° 、 57.3° 、 62.3° 和 74.5° 处对应的峰属于磁铁矿(Fe_3O_4)的(JCPDS 88-0866)晶面^[18],表明成功制备了 Fe-BC。

2.1.3 BC 和 Fe-BC 的比表面积

BC 和 Fe-BC 的孔结构参数如表 1 所示,经氮气等温脱吸附实验,测定 BC 的孔径平均为 3.98 nm,Fe-BC 孔径平均为 5.20 nm。在 BC 上负载 Fe_3O_4 后,其表观孔径会相对增加,但比表面积却略有下降。此现象揭示出 Fe-BC 与 BC 之间存在着显著的孔隙结构差异,Fe-BC 拥有更加丰富的介孔及微孔形态。这些介孔的存在为 CR 分子扩散至其中提供了便利条件。从而进一步提升了该复合材料对 CR 的吸附性能表现。

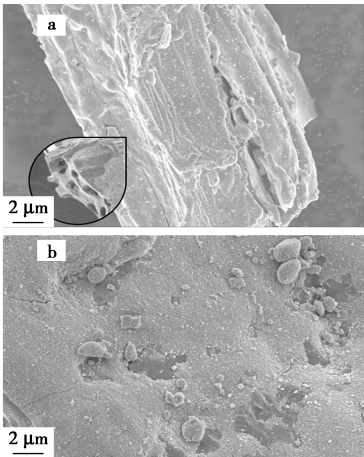
表 1 BC 和 Fe-BC 的孔结构参数

Tab.1 Pore structure parameters of BC and Fe-BC

序号	样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($10^{-3} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
1	BC	248.74	0.11	3.98
2	Fe-BC	113.50	0.14	5.20

2.1.4 BC 和 Fe-BC 表观形貌

图 3a 是 500 $^\circ\text{C}$ 热解的香蒲生物炭(BC)的表观形貌 SEM 图,可以看出 BC 表面较光滑,具有孔状结构,可提供 CR 的吸附和 Fe_3O_4 负载的位点^[19]。图 3b 是负载了 Fe_3O_4 的 BC,可从图中明显的看出许多小球状的颗粒物,说明 BC 上成功负载了 Fe 元素,这与 FT-IR 分析结果一致。



a. BC;b. Fe-BC

图 3 BC 和 Fe-BC 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of BC and Fe-BC

2.1.5 Fe-BC 磁滞回线

Fe-BC 的磁滞回线及相关磁性参数如图 4 所示,当磁场强度自零值逐步提升至 20 000 Oe 的过程中,Fe-BC 的磁化强度逐渐相应增强,最终达致饱和状态,其饱和磁化强度为 34.9 emu/g。反之,若磁场强度降低至零,Fe-BC 的磁化强度亦相应降低并逐渐接近于零。由测试结果可知,材料的磁矫顽力和剩余磁强度几乎为零,且 Fe-BC 具有良好的磁性,得益于在其表面已成功负载的 Fe_3O_4 。此外,Fe-BC 能够在外加磁场的作用下实现固液分离,以便回收再利用。

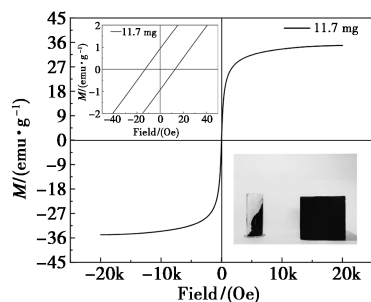


图 4 Fe-BC 的磁滞回线图

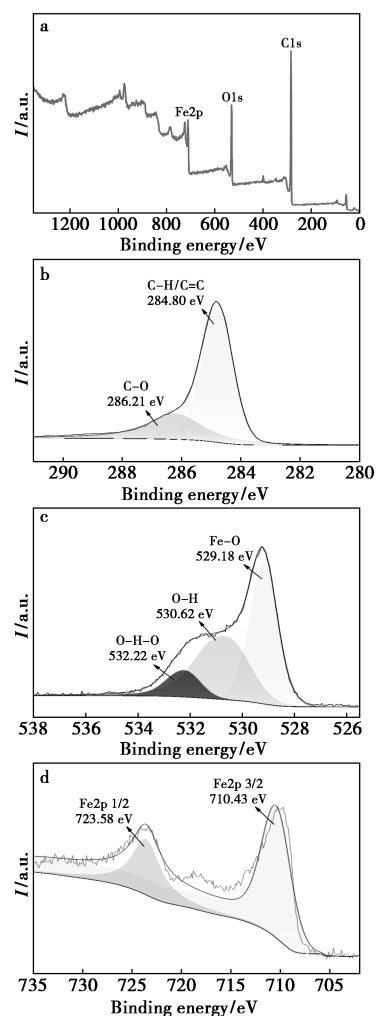
Fig.4 VSM patterns of Fe-BC

2.1.6 X 射线光电子能谱

通过 XPS 表征所得数据既可用于揭示材料表面的化学组成,亦能探明元素的化学形态,还有利于分析吸附反应的机理。图 5a 是 Fe-BC 的总谱图,可以看出,Fe-BC 主要包含的元素有 C、O、Fe,分别在 284、530、710.68 eV 处检测出了 C1s、O1s 和 Fe2p 的特征峰。图 5b 为 C1s 的元素光谱图,其中结合能为 284.80 和 286.21 eV 分别属于 C=C/C—H 和 C—O 基团,再次验证了在 Fe-BC 上含有丰富的活性官能团。图 5c 为 O1s 的元素光谱图,图中主要包括 529.18、530.62 和 532.22 eV 这 3 处特征峰,分别属于 Fe—O、O—H 和 O—H—O 等含氧基团,说明在 Fe-BC 表面含有金属与氧结合的特征峰^[20]。此外,含氧基团的存在还有助于提升碳材料表面的湿润性,并为吸附过程提供丰富的活性位点^[21]。图 5d 为 Fe2p 的元素光谱图,由图可知,结合能为 710.43 和 723.58 eV 对应的峰均为铁的氧化物,表明 Fe_3O_4 已成功负载。

2.2 Fe-BC 和 BC 投加量对 CR 吸附去除的影响

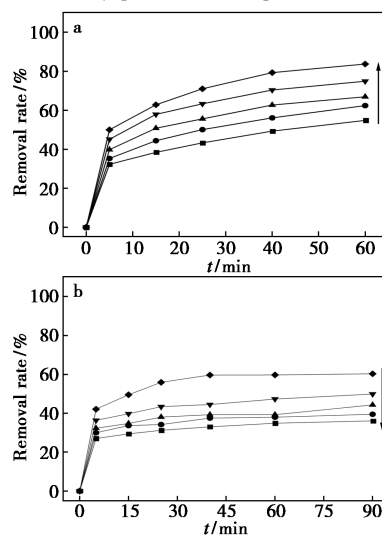
当 CR 的初始浓度为 100 mg/L,温度为 25 ℃,溶液 pH 为 3 时,分析不同 Fe-BC 和 BC 用量对 CR 去除的影响,结果如图 6 所示。



a.总谱图;b.C1s 谱图;c.O1s 谱图;d.Fe2p 谱图

图 5 Fe-BC 的 X 射线光电子能谱图

Fig.5 X-ray photoelectron spectra of Fe-BC



曲线沿箭头方向的生物炭投加量分别为 25、30、35、40、45 mg

a.Fe-BC;b.BC

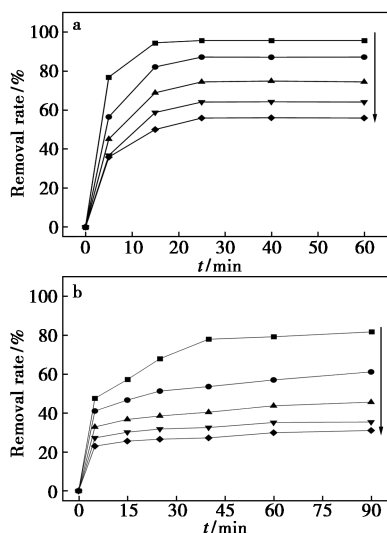
图 6 不同生物炭投加量对 CR 去除率的影响

Fig.6 Effect of different biochar dosage on CR removal rate

由图 6 可以看出,Fe-BC 和 BC 投加量对水中 CR 的吸附去除有较大影响。随着 Fe-BC 和 BC 用量的增加,在 0~5 min 内对 CR 的去除率迅速提高。这是因为随吸附剂用量增加,在一定浓度与体积的 CR 溶液内,能提供更多的吸附活性位点。60 min 时,45 mg Fe-BC 对 CR 的去除率可达 83.7%,25 mg 的 Fe-BC 对 CR 的去除率仅为 54.8%。45 mg 的 BC 对 CR 的去除率最高可达 60.1%,25 mg 的 BC 对 CR 的去除率可达 46.3%,且在 60~90 min 内变化不大,近乎达到吸附平衡。由此说明 Fe-BC 对 CR 的去除效果优于 BC,是一种高效的改性吸附剂,由于 45 mg 与 40 mg 效果近似,考虑经济因素,确定 Fe-BC 投加量为 40 mg。

2.3 初始浓度对 CR 吸附去除的影响

当 Fe-BC 和 BC 投加量为 40 mg,温度为 25 ℃,溶液 pH 为 3 时,分析不同初始浓度对 CR 去除的影响,结果如图 7 所示。



曲线由上到下初始浓度分别为 50、75、100、125、150 mg/L

a. Fe-BC; b. BC

图 7 不同初始浓度对 CR 去除率的影响

Fig.7 Effect of different initial concentrations on the removal rate of CR

在 5 min 时,Fe-BC 对浓度为 50 mg/L 的 CR 去除率即可达 76.9%,但 BC 对浓度为 50 mg/L 的 CR 去除率仅有 50%;吸附 60 min 时,100 mg/L CR 去除率虽高,但在 40 min 时几乎吸附基本已达到平衡,平衡时吸附率达到 74%,吸附容量为 37 mg/g;但 50 mg/L 的 CR 去除率几乎接近 99%。随 CR 溶液浓度增加, Q_e 也随之增大。这是因为溶液浓度高时,生物炭材料与溶液浓度之间的动力差变大,CR 更易与生物炭材料上的吸附

位点结合,去除率明显提高,吸附容量增大。此外,从反应平衡移动的角度而言,当可逆反应达到平衡后,若提高化学反应式一边物质的浓度,则平衡会向另一边移动^[22]。

2.4 反应体系吸附时间对 CR 吸附去除的影响

为确定吸附的平衡时间,当 CR 浓度为 100 mg/L,Fe-BC 和 BC 投加量为 40 mg,温度为 25 ℃,溶液 pH 为 3 时,考察吸附时间对 CR 去除的影响,结果如图 8 所示。

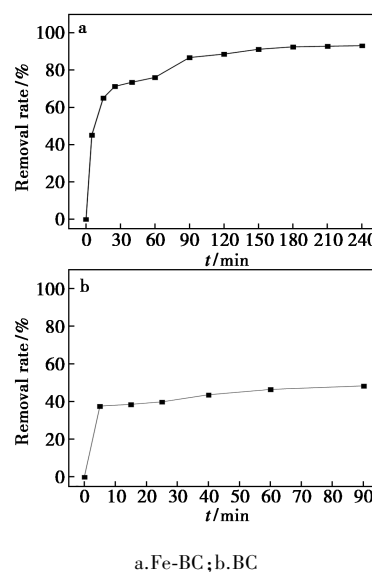


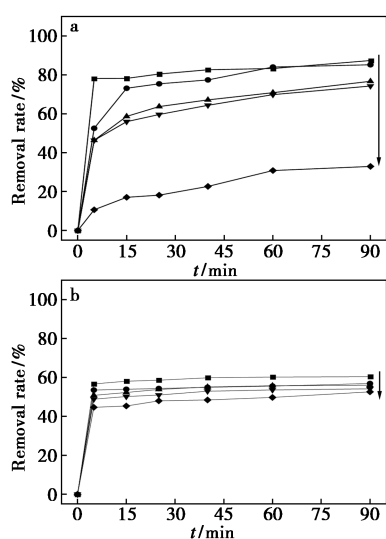
图 8 吸附时间对 CR 去除率的影响

Fig.8 Effect of adsorption time on CR removal rate

吸附剂对于 CR 吸附速率的快慢,是评价吸附剂是否可成功投入到实际废水处理应用中的重要影响因素之一。由对比可知,在同样条件下,Fe-BC 的吸附效果远远大于 BC,说明铁改性提升了香蒲生物炭对于 CR 的去除效率。同时,随着时间的增加,两种吸附剂对于 CR 的去除率也增加。在吸附初期,吸附速率较快,因为吸附剂表面具有大量的吸附位点,CR 能够快速地被吸附。随后,吸附速率减缓,因为吸附位点数量减少,已经被占据的吸附位点会与溶液中的 CR 发生排斥,从而影响吸附速率^[23]。由图 8a 可看出,Fe-BC 在 150 min 后,去除率稳定不变,接近 95%;图 8b 可看出,BC 在 60 min 后,去除率稳定不变,接近 55%。因此 Fe-BC 的吸附平衡时间为 150 min,而 BC 的吸附平衡时间为 60 min。

2.5 溶液初始 pH 值对 CR 吸附去除的影响

当 CR 的初始浓度为 100 mg/L,Fe-BC 和 BC 投加量为 40 mg,温度为 25 ℃时,分析不同溶液初始 pH 值对 CR 去除的影响,结果如图 9 所示。



a.Fe-BC, 曲线由上到下初始 pH 分别为 3→6.2、5→8.2、7→8.1、9→7.8、11→8; b.BC, 曲线由上到下初始 pH 分别为 3→6.7、5→8.4、7→8.2、9→8.3、11→8.5

图 9 不同初始 pH 对 CR 去除率的影响

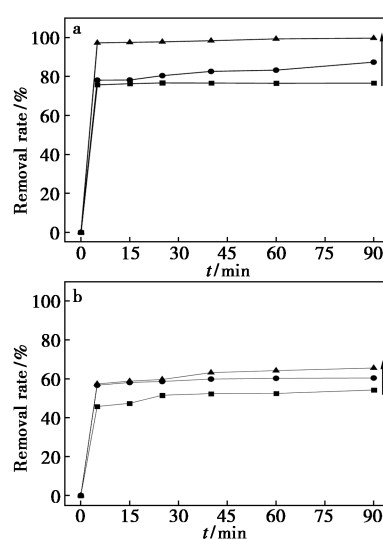
Fig.9 Effect of different initial pH on the removal rate of CR

由图 9 中可以看出,在 pH=3 时,无论是 Fe-BC 还是 BC 对于 CR 的吸附效果都是最好的,在 60 min 时,Fe-BC 对 CR 的去除率可高达 88%,BC 对 CR 的去除率也可达 60%,但是随 pH 增加到 11,两者对 CR 的去除率分别下降到 32.9% 与 55%。这是由于,CR 溶液是阴离子染料,在酸性条件下没有过多阴离子在生物炭上形成竞相吸附,吸附效率在碱性条件时由于受阴离子的竞争而下降^[24],所以溶液 pH 为 3 时,Fe-BC 对 CR 的吸附去除效果最佳。不同 pH 值的刚果红溶液被生物炭吸附后,溶液的 pH 值趋向中性变化,可能是由于生物炭具有无选择性吸附特征所致,从而使得溶液中过量的 H^+ 或 OH^- 被生物炭吸附^[25]。

2.6 反应体系温度对 CR 吸附去除的影响

当 CR 的初始浓度为 100 mg/L,Fe-BC 和 BC 投加量为 40 mg,溶液 pH 为 3 时,分析不同温度对 CR 去除的影响,结果如图 10 所示。

从图 10 中可以看出,温度对吸附效果影响较大。随温度升高,CR 去除率也随之升高。因此,可以推断该吸附反应是一个吸热反应。在 25 °C、5 min 时 Fe-BC 吸附 CR 的效果接近 99%,随后几乎达到吸附平衡,这是因为温度越高,分子热运动的越快,激发了磁性生物炭的吸附性能。但 BC 在 25 °C 时对 CR 的去除率最高仅有 68%,对比发现 Fe-BC 对于 CR 是一种性能优良的吸附剂。



曲线由下到上的温度分别为 5、15、25 °C

a.Fe-BC; b.BC

图 10 不同温度对 CR 去除率的影响

Fig.10 Effect of different temperatures on the removal rate of CR

2.7 阴离子及阳离子对 CR 吸附去除的影响

实验分别配制浓度为 0.01 mol/L 的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 与 CR 的混合溶液,通过调整各影响因素,确定实验在 CR 浓度为 100 mg/L、Fe-BC 投加量为 40 mg 条件下进行。研究了不同阴离子和阳离子对 Fe-BC 吸附去除 CR 的影响,结果如图 11 所示。

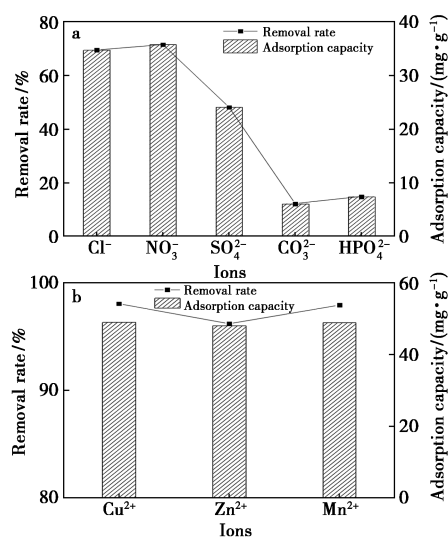


图 11 阴离子(a)和阳离子(b)对吸附效果的影响

Fig.11 Effect of anions (a) and cations (b) on adsorption effect

由图 11a 可知,不同种类的阴离子对吸附效果的影响差距较大,在 CR 溶液中加入 Cl^- 、 NO_3^- 几乎不影响 Fe-BC 对 CR 的吸附作用。添加 0.1

mol/L 的 SO_4^{2-} 可使 Fe-BC 对 CR 的吸附性能降低,去除率由 95% 降至 48.25%,吸附量降至 24.13 mg/g,原因可能是 SO_4^{2-} 会与阴离子染料 CR 产生竞争。对吸附效果影响最大的阴离子是 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} ,在酸性环境中, CO_3^{2-} 会与溶液中大量的 H^+ 结合形成 HCO_3^- ,降低 H^+ 浓度,使溶液 pH 升高。而 HPO_4^{2-} 呈碱性,也会使溶液 pH 升高。在不同的初始 pH 对去除效率影响实验中已有相关分析, H^+ 可有效促进对阴离子染料 CR 的去除, H^+ 的减少导致 Fe-BC 对 CR 的去除效果下降。由图 11b 可知,不同种类的阳离子对吸附效果都有促进作用,其中效果最好的 Cu^{2+} ,去除率由 95% 升高至 98.06%,吸附量升高至 49.03 mg/g。推测是由于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 作为催化剂,可以在生物炭表面上发挥催化氧化作用。它们能够与生物炭表面的活性位点相互作用,形成活性中心,进而促使有机染料的氧化降解^[26]。此外, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 也可能与 CR 分子发生配合反应,形成配合物,从而增强了 CR 在生物炭上的吸附和去除效果。

2.8 循环实验

从经济和生态角度看,吸附材料的可重复利用是重要参数。因此,高效吸附剂应具有出色的吸附能力才经济上可行。本研究通过吸附-脱附循环实验评估 Fe-BC 的再生利用性能。

取 60 mL (100 mg/L) CR、120 mg 的 Fe-BC 进行吸附实验 1 h。实验结束后,用 95% 无水乙醇与去离子水交替洗涤材料,直至洗涤至无色,最后一遍用去离子水洗涤后放入干燥箱中烘干 24 h。将所得样品按照与初始实验材料用量等比例进行重复吸附实验,结果如图 12 所示。循环 3 次后,Fe-BC 对 CR 的去除率分别从 93.6% 下降至 84.3%,循环使用 3 次后,去除率下降至 72%。

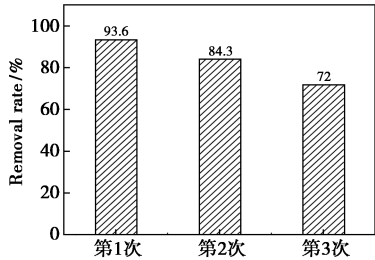


图 12 循环实验对 CR 去除率的影响

Fig.12 Effect of cycling experiment on CR removal rate

循环使用 3 次后,Fe-BC 的吸附量降低,可能是由于 Fe-BC 表面残留的 CR 抑制了 Fe-BC 与溶

液中 CR 的相互作用,活性位点有所减少;在随后的清洗和干燥过程中,Fe 元素也可能从吸附剂上损失^[27]。

尽管随着 Fe-BC 循环次数的增加,CR 的去除率有所下降,但循环 3 次后,CR 的吸附去除率仍可保持 72% 以上,Fe-BC 具有良好的吸附稳定性和可重复利用性。

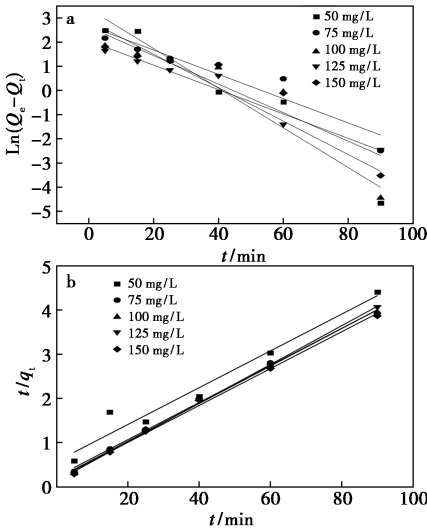
3 拟合吸附模型分析

3.1 吸附动力学分析

为进一步探究 BC 对 CR 的吸附机理,采用拟一级和拟二级动力学方程对实验所得数据拟合分析,拟合结果如表 2 和图 13 所示。

表 2 BC 对 CR 的吸附动力学参数

$C_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟一级动力学			拟二级动力学		
	$Q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1	R^2	$Q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2	R^2
50	29.25	0.08	0.933	24.01	0.26	0.952
75	14.55	0.05	0.876	23.82	0.42	0.996
100	17.87	0.06	0.821	23.55	0.47	0.996
125	7.80	0.05	0.947	22.76	0.57	0.998
150	13.82	0.05	0.850	23.96	0.49	0.996



a.拟一级;b.拟二级

图 13 BC 的吸附动力学模型

Fig.13 Adsorption kinetic modeling of BC

由 BC 的吸附动力学拟合结果可知,当 CR 浓度分别为 50、75、100、125、150 mg/L 时,实验平衡吸附量分别为 20.42、23、22.8、22.2、23.3 mg/g,相关动力学参数如表 2 所示。表 2 中数据显示,拟一级动力学方程的 R^2 在 0.82~0.94 之间,而拟二级动力学方程的相关系数 R^2 在 0.99 以上。

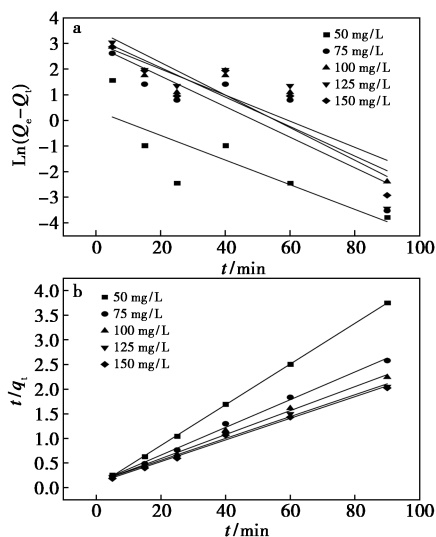
其次,由拟二级动力学方程计算所得的理论平衡吸附量与实验所得平衡吸附量更接近。因此,该条件下吸附过程更加符合拟二级动力学方程。

为进一步探究 Fe-BC 对 CR 的吸附机理,采用拟一级和拟二级动力学方程对实验所得数据拟合分析,拟合结果如表 3 和图 14 所示。

表 3 Fe-BC 对 CR 的吸附动力学参数

Tab.3 Kinetic parameters of adsorption of Fe-BC on CR

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟一级动力学			拟二级动力学		
	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1	R^2	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2	R^2
50	1.45	0.04	0.600	24.19	1.16	0.999
75	18.53	0.05	0.731	35.54	0.53	0.995
100	20.57	0.05	0.748	41.08	0.48	0.993
125	34.13	0.06	0.714	45.08	0.44	0.991
150	24.73	0.05	0.742	45.53	0.49	0.992



a. 拟一级; b. 拟二级

图 14 Fe-BC 的吸附动力学模型

Fig.14 Adsorption kinetic modeling of Fe-BC

由 Fe-BC 吸附动力学拟合结果可知,当 CR 浓度分别为 50、75、100、125、150 mg/L 时,平衡吸附量分别为 24、34.9、40.2、43.9、44.5 mg/g ,相关动力学参数如表 3 所示。表 3 中数据显示,拟一级动力学方程的 R^2 在 0.60~0.74 之间,而拟二级动力学方程的 R^2 在 0.99 以上。其次,由拟二级动力学方程计算所得的理论平衡吸附量与实验所得平衡吸附量更接近。因此,该条件下吸附过程更加符合拟二级动力学方程。

3.2 等温吸附模型分析

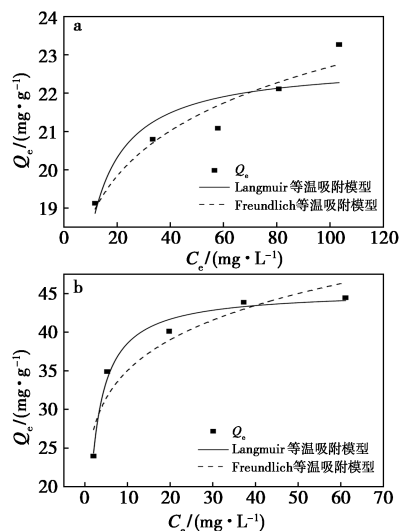
根据 BC 与 Fe-BC 在 15 $^{\circ}\text{C}$ 吸附平衡时的 CR 浓度与平衡吸附量,选取 Langmuir 与 Freundlich 吸附模型进行模拟,拟合结果如图 15 所示,各项

拟合参数如表 4 所示。

表 4 BC 与 Fe-BC 对 CR 的等温吸附模型参数

Tab.4 Parameters of isothermal adsorption modeling of BC and Fe-BC on CR

样品	Langmuir			Freundlich		
	k_L	Q_m	R^2	k_F	$1/n$	R^2
BC	0.41	22.8	0.738	16.97	0.61	0.932
Fe-BC	0.57	45.3	0.982	29.41	0.10	0.859



a. Fe-BC; b. BC

图 15 吸附等温线模型

Fig.15 Adsorption isotherm model

对于 BC,由表 4 可知,BC 对 CR 的吸附更符合 Freundlich 吸附模型($R^2 = 0.932$)。因此,该条件下吸附过程更加符合 Freundlich 吸附模型,BC 对 CR 的吸附主要以多分子层吸附^[28]。

从表 4 还可以看出,Fe-BC 对 CR 的吸附符合 Langmuir 吸附模型的($R^2 = 0.982$)程度更高,且实验数据(45.3 mg/g)与理论平衡吸附量(45.96 mg/g)更为接近。因此,可以看出在该条件下,Fe-BC 对 CR 的吸附主要以单分子层吸附为主^[29]。

3.3 吸附热力学分析

为分析不同温度下 Fe-BC 吸附 CR 的热力学特性,对 288、298 K 下吸附过程的数据进行了拟合,得出 Fe-BC 吸附 CR 的热力学参数,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出 Fe-BC 的吸附热为负值,说明其对 CR 的吸附是自发的。此外,随温度升高,吸附热减小,意味着吸附速率增加。因此,升温有助于 Fe-BC 对 CR 的吸附。Fe-BC 的 ΔH 为正值表示吸附过程为吸热反应,而 ΔS 正值说明吸附的无序性增加,使吸附过程不可逆。

表 5 BC 与 Fe-BC 对 CR 的吸附热力学参数

Tab.5 Thermodynamic parameters of adsorption of BC and Fe-BC on CR

样品	T/K	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$)
Fe-BC	288	-2.97	273.9	0.961
	298	-12.58		

3.4 颗粒内扩散分析

采用颗粒内扩散模型深入阐述 BC 与 Fe-BC 吸附溶液中 CR 的动力学过程,拟合结果如图 16、17 所示,相关拟合参数见表 6、7。可以看出,

表 6 BC 对 CR 的颗粒内扩散参数

Tab.6 Intraparticle diffusion parameters for BC to CR

样品浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_{1p}	R^2	k_{2p}	R^2
50	0.274	0.999	0.698	0.678
75	1.963	0.999	0.834	0.994
100	1.178	0.999	0.817	0.936
125	1.040	0.994	0.541	0.541
150	0.981	0.957	0.889	0.846

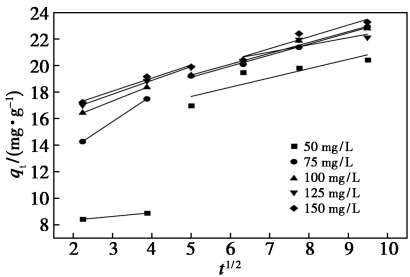


图 16 BC 的颗粒内扩散模型

Fig.16 Intra-particle diffusion model for BC

表 7 Fe-BC 对 CR 的颗粒内扩散参数

Tab.7 Intraparticle diffusion parameters of Fe-BC for CR

样品浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_{1p}	R^2	k_{2p}	R^2
50	1.769	0.749	0.109	0.682
75	4.285	0.865	1.289	0.999
100	5.441	0.890	1.794	0.995
125	6.345	0.894	2.263	0.999
150	5.517	0.967	2.168	0.911

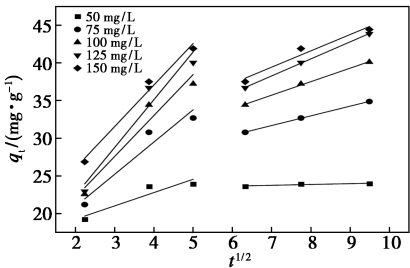


图 17 Fe-BC 的颗粒内扩散模型

Fig.17 Intra-particle diffusion model of Fe-BC

Fe-BC 对 CR 的吸附速率远大于 BC,也间接证明磁改性生物炭去除 CR 有较好效果;拟合方程均不经过原点($C \neq 0$),这表明生物炭对 CR 的吸附过程可能同时受到其他扩散的限制。

4 结论

4.1 以湿地废弃物香蒲为主要原材,通过热解和水热合成,成功制备了磁性 Fe-BC 吸附材料,能高效去除水中持久性有机污染物 CR。

4.2 Fe-BC 吸附材料用量、CR 初始浓度、初始 pH、反应温度等对水中 CR 的吸附去除效果有一定影响,当 CR 初始浓度为 100 mg/L、Fe-BC 投加量为 40 mg、溶液 pH 为 3、吸附时间 90 min、反应体系温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,CR 的去除率可达 99.6%,且 Fe-BC 循环使用 3 次后,性能仍较稳定,对水中 CR 的吸附去除率仍可达 72%。

4.3 Fe-BC 对水中 CR 的吸附主要以单分子层化学吸附为主,吸附过程符合拟二级动力学模型;颗粒内扩散拟合结果表明,Fe-BC 对 CR 的吸附过程同时会受到其他扩散的限制;Fe-BC 对 CR 的吸附是自发进行的吸热反应,吸附为不可逆过程。

参考文献:

[1] GULERIA A, KUMARI G, LIMA E C, et al. Removal of inorganic toxic contaminants from wastewater using sustainable biomass: A review [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2022, **823**: 153 689.

[2] SHARMA E, VASHISHT D, THAKUR V, et al. Graphene quantum dots functionalized with Bovine Serum Albumin for sensing of hypochlorite ions [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2021, **273**: 125 088.

[3] YAN M Y, SHAO M Y, LI J, et al. Antifouling forward osmosis membranes by ϵ -polylysine mediated molecular grafting for printing and dyeing wastewater: Preparation, characterization, and performance [J]. *J. Membrane Sci.*, 2023, **668**: 121 288.

[4] CHOWDHURY A, MAHTO B, KUMARI S, et al. Quaternary Fe-Ni-Co-S nanostructures: Unprecedented removal capacity of congo red and toxic metal ions [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**(1): 109 199.

[5] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review [J]. *J. environ. Chem. Eng.*, 2018, **6**(4): 4 676-4 697.

- [6] ULLAH F, JI G, IRFAN M, et al. Adsorption performance and mechanism of cationic and anionic dyes by KOH activated biochar derived from medical waste pyrolysis [J]. *Environ. Pollut.*, 2022, **314**: 120-271.
- [7] 刘炬, 张柏源, 王思阳, 等. 水滑石基苯酚选择性吸附材料的制备及再生研究 [J]. *化学试剂*, 2022, **45**(4): 128-135.
- [8] ZHOU F, BI H, HUANG F. Ultra-large specific surface area activated carbon synthesized from rice husk with high adsorption capacity for methylene blue [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2021, **36**(8): 893-903.
- [9] HAIDER F U, WANG X, ZULFIQAR U, et al. Biochar application for remediation of organic toxic pollutants in contaminated soils; An update [J]. *Ecotox. Environ. Safe*, 2022, **248**: 114-322.
- [10] DANESH P, NIAPARAST P, GHORBANNEZHAD P, et al. Biochar production: Recent developments, applications, and challenges [J]. *Fuel*, 2022, **337**: 126-889.
- [11] HUANG Q, CHEN C, ZHAO X, et al. Malachite green degradation by persulfate activation with CuFe_2O_4 @ biochar composite: Efficiency, stability and mechanism [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**(4): 105-800.
- [12] YANG X, ZHU W, CHEN F, et al. Modified biochar prepared from *Retinervus luffae fructus* for dyes adsorption and aerobic sludge granulation [J]. *Chemosphere*, 2023, **322**: 138-888.
- [13] ZHANG P, O'CONNOR D, WANG Y, et al. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **384**: 121-286.
- [14] 杨桂英. 大型湿地植物香蒲 (*Typha angustifolia*) 在砷污染条件下对磷的吸收分配及其生态机制 [D]. 昆明: 云南大学, 2020.
- [15] YANG C, XING F, ZHU J, et al. Temporal and spatial distribution, utilization status, and carbon emission reduction potential of straw resources in China [J]. *Environ. Sci.*, 2023, **44**(2): 1-149-1-162.
- [16] YOU Y, SHI Z K, LI Y H, et al. Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **272**: 118-889.
- [17] WEN Z, XI J, LU J, et al. Porous biochar-supported $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanocomposite as an excellent adsorbent for simultaneous and effective removal of organic/inorganic arsenic from water [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **411**: 124-909.
- [18] 张丽萍. 共热解法制备载铁生物炭及其对水中铈的吸附性能与机理 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [19] 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 等. 纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 [J]. *环境科学*, 2023, **44**(6): 3-270-3-277.
- [20] PENG Y, LUO L, LUO S, et al. Efficient removal of antimony (Ⅲ) in aqueous phase by nano- Fe_3O_4 modified high-iron red mud; Study on its performance and mechanism [J]. *Water*, 2021, **13**(6): 809.
- [21] 黄慧婷, 李艳花, 汤贺尧, 等. 氮氧双掺杂多孔碳对四环素的电吸附及其机制 [J]. *环境化学*, 2023, **42**: 1-12.
- [22] 张妍杰, 王欢, 蔡玉福, 等. 改性柚子皮生物炭吸附亚甲基蓝性能研究 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(6): 822-827.
- [23] 罗小生, 李新丽, 杨明, 等. 壳聚糖改性生物炭复合材料的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(7): 66-71.
- [24] SHAGALI A A, HU S, WANG Y, et al. Comparative study on one-step pyrolysis activation of walnut shells to biochar at different heating rates [J]. *Energy Res.*, 2021, **7**: 388-396.
- [25] 毕文龙, 郝茜华, 刘奋武, 等. 硫酸根自由基对活性炭吸附刚果红的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(1): 190-197.
- [26] NGUYEN D L T, BINH Q A, NGUYEN X C, et al. Metal salt-modified biochars derived from agro-waste for effective congo red dye removal [J]. *Environ. Res.*, 2021, **200**: 111-492.
- [27] 姜伟, 沈晓芳, 陈勇宏, 等. 氮掺杂生物炭吸附降解有机污染物的研究进展 [J]. *功能材料*, 2023, **54**(9): 9-049-9-058.
- [28] 汪前雨, 张玉明, 崔彦斌, 等. 磁性活性炭制备及其在水处理中的研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2023, **48**: 1-14.
- [29] XIAO X F, DENG Y Y, XUE J L, et al. Adsorption of chromium by functionalized metal organic frameworks from aqueous solution [J]. *Environ. Technol.*, 2021, **42**(12): 1-930-1-942.

分析与测试

色谱指纹图谱聚类分析在法庭溯源领域的应用

李昊洋, 张文骥*, 韩祺瑞, 罗颖超

(中国刑事警察学院 刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110854)

摘要:物证化学指纹的检验在法庭溯源中至关重要。传统化学法检验耗费样品多,检出限高,检测标志物数量少;光谱分析方法虽消耗样品少、检测速度快,但是不能分离组分,易出现干扰情况。色谱能够分离分析复杂组分,适合化学指纹的检验。化学计量学、化学模式识别方法使得色谱分析方法发生了巨变,分析色谱整体数据提高了数据的利用率,增加了化学指纹的准确性。色谱指纹图谱为聚类分析提供了充足数据,聚类分析方法则充分挖掘了隐藏在色谱指纹图谱中的关键信息。通过对化学模式识别和聚类分析进行了简要介绍,系统总结了色谱指纹图谱无监督模式识别方法在法庭溯源中的应用,介绍了一些色谱新技术,并对色谱指纹图谱在法庭溯源未来发展应用提供了建议。

关键词:色谱指纹图谱;聚类分析;化学计量学;溯源分析;法庭科学

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0091-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0676

Applications of Chromatographic Fingerprint Clustering Analysis in Forensic Tracing LI Hao-yang, ZHANG Wen-ji*, HAN Qi-rui, LUO Ying-chao (Department of Forensic Science of Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110854, China)

Abstract: The testing of chemical fingerprints in physical evidence is crucial in forensic tracing. Traditional chemical test methods require a lot of samples, have high detection limits, and possess a small amount of detection markers. Although spectral analysis methods consume less samples and have faster detection speed, they cannot separate each component in complex samples and are susceptible to interference. Chromatography can separate and analyze complex components, making it suitable for chemical fingerprint testing. Chemometrics and chemical pattern recognition methods have brought about significant changes in chromatographic analysis methods, improving the utilization of overall chromatographic data and increasing the accuracy of determining chemical fingerprints. Chromatographic fingerprints provide sufficient information for clustering analysis while clustering analysis methods fully explore the key information hidden in chromatographic fingerprints. This review article provided a brief introduction to chemical pattern recognition and cluster analysis, systematically summarized the applications of unsupervised pattern recognition methods for chromatographic fingerprints in court tracing, introduced some new chromatographic technologies, and additionally provided suggestions for the future development and application of chromatographic fingerprints in forensic tracing.

Key words: chromatographic fingerprint; cluster analysis; chemometrics; tracing analysis; forensic science

法庭科学是运用自然科学和社会科学原理和方法,研究查明事件法律性质,发现犯罪、揭露犯罪、证实犯罪及预防犯罪的科学技术手段与方法的综合性应用学科,法庭科学是刑事司法制度的支柱^[1,2]。法庭溯源分析指运用法庭科学相关的技术与方法,对检测样本的来源进行分析的研究方法^[3,4]。法庭溯源分析在法庭科学中具有重要意义。

法庭溯源分析中,仪器分析技术的广泛应用为分析物证复杂成分提供了便利条件。其中,色谱分析是法庭溯源分析中的重要手段。先分离后检验的特点使得色谱方法对成分分析灵敏度和准

确性较高。法庭科学中,通过物证色谱图谱的分析与比对研究,能够精准了解体系的物质组成与变化,进行更为准确的溯源分析。

收稿日期:2023-10-21;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:辽宁省教育厅基本科研项目重点攻关项目(JYTZD2023147)。

作者简介:李昊洋(2000-),男,山东临沂人,硕士生,主要研究方向为毒物毒品分析。

通讯作者:张文骥, E-mail: cipc_zwj@163.com。

引用本文:李昊洋, 张文骥, 韩祺瑞, 等. 色谱指纹图谱聚类分析在法庭溯源领域的应用[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 91-98。

色谱指纹图谱 (Chromatographic Fingerprint) 的概念借鉴于中药质量控制中的“中药指纹图谱”^[5]。中药含有的活性成分多,个别活性成分不能代表整体疗效,使用单一成分进行质量控制和评价有效性差,因此中药分析中大量应用了色谱指纹图谱分析技术^[6-9]。色谱指纹图谱分析不单独评价某一成分产生的色谱数据,而是考察谱图中的大部分以至整体数据,提供大量化学属性特征 (Chemical Attribution Signatures, CASs) 信息。化学计量学方法能在快速时域中提供准确、显著的分析归纳结果,非常适合分析色谱指纹图谱的大量数据。通过化学计量学方法计算处理、评价样品的相似性后进行聚类,对法庭溯源起到了推动作用。

本文针对聚类分析在法庭科学溯源研究中的应用进行评述,希望帮助相关研究人员进一步了解聚类分析及其在法庭科学领域溯源分析的应用概况。

1 化学模式识别与聚类分析

化学模式识别 (Chemical Pattern Recognition, CPR) 是使用化学计量学对样品进行分类的方法,其目的是分析多变量的化学测量数据以对不同样本按照某些共同特征进行分类识别,发现被测量样本之间的内在联系^[10]。化学模式识别分为有监督模式识别方法和无监督模式识别方法两大范畴。

聚类分析是无监督模式识别方法的代表。聚类分析是一种检测并合并由多个定性、定量变量描述的对象的方法,可分为系统聚类法 (Hierarchical Cluster Analysis, HCA)、划分聚类法 (Partitioning Clustering)、密度聚类法 (Density-based Clustering) 等。HCA 首先将距离最小的样品聚为小类,再将已聚合的小类按其类间距离合并,不断继续下去直至所有子类都聚合为一个大类^[11]。划分聚类法将数据划分为不同的簇,使簇内的数据点相似度高,簇间的相似度低。常见的划分聚类方法有 K-均值聚类 (K-means) 算法、K-中心点 (K-Medoids) 算法、基于随机采样的大型应用聚类 (Clustering Large Applications based on Randomized Sampling, CLARANS) 算法等^[12]。密度聚类法从样品特征密度的角度考察样本之间的可连接性,一个区域中的样本密度大于规定阈值时,将被划入与之相近的簇中。常用的密度聚类

法包括基于密度的带噪声应用空间聚类 (Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise, DBSCAN) 算法、最大密度聚类应用 (Maximum Density Clustering Application, MDCA) 算法、对象排序识别聚类结构 (Ordering Points To Identify The Clustering Structure, OPTICS) 算法等^[13]。对样品多维测量数据进行聚类分析能够得到不同程度相似度下的样品分类,可以实现不同的分析目的。主成分分析 (Principal Components Analysis, PCA) 也是典型的无监督模式识别方法,能够在减少原始数据丢失的情况下将数据降维,使数据的大部分信息集中于几个主成分,简化进一步分析^[14]。

有监督模式识别方法引入了大量训练数据和测试数据以训练和验证最佳性能模型,相较于无监督模式识别方法聚类效果更优。有监督模式识别方法包括偏最小二乘判别分析 (Partial Least Squares Discrimination Analysis, PLS-DA)、正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA)、双向正交偏最小二乘法 (Two-way Orthogonal Partial Least Squares, O2PLS)、支持向量机 (Support Vector Machine, SVM)、簇状独立软模式法 (Soft Independent Modeling of Class Analogies, SIMCA) 等;判别分析 (Discrimination Analysis, DA) 是利用对已知分组的样本进行建模,再通过模型对未知样本进行分组的技术;PLS-DA 是分别将观测变量和预测变量投影到新空间后寻找线性回归模型、建立数据组与样本类别之间的关系模型以实现样本类别预测的方法;OPLS-DA 综合 PLS-DA 和正交信号过滤 (Orthogonal Signal Correlation, OSC) 技术,剔除与分类变量无关的数据变异,将与聚类最相关的信息数据集中于第一主成分,弱化组内差异的同时强化组间差异,能够寻找两组间潜在差异物质;O2PLS 在 OPLS 的基础上进行泛化,使之能在两个数据矩阵中进行双向建模以及预测,有助于判断两组数据联系和关联,并确定差异性物质;SVM 是一种二分类模型,其基本模型为在特征空间上寻找能够最大化训练集正负样本间隔的最佳分离超平面,能够有效处理小样本分类和非线性问题^[15];SIMCA 是基于 PCA 的有监督模式识别法,其对训练集中的每一个样本分类分别建立 PCA 模型,并在此基础上将未知样本依次拟合各 PCA 模型以达到分类的目的^[16,17]。

有监督模式识别方法模型效果好、精度高、适应性好,但是对数据的要求高、模型易出现过拟合现象,且决策边界解释性不好,通常结合无监督模式识别以寻找组间差异物和解释聚类原因。

利用化学计量学方法将高维度的指纹图谱图像抽象成低维度的数据、提取数据信息、评价相似性、进行聚类,这是色谱图相似性聚类分析应用的基本思路。

2 聚类方法在法庭溯源领域应用

本文对 2011 年至 2022 年在法庭科学中运用

化学计量学方法的文献进行了调查,发现采用聚类分析方法进行法庭溯源研究的范围主要集中在毒品溯源、微量物证溯源、食品药品溯源等几个领域。研究涉及的物证包括毒品、助燃剂、食品等,研究人员利用气相色谱-质谱(GC-MS)和液相色谱-质谱(LC-MS)等多种分析技术,结合不同的聚类分析方法对数据进行分析,获得有效、可靠的结果。通常,研究者会将聚类分析与其他化学计量学的数据处理方法结合使用,以获得更好的结果。表 1 汇总了基于色谱指纹图谱聚类分析的法庭科学溯源研究相关文献中的研究信息。

表 1 色谱指纹图谱聚类分析的法庭溯源中的应用情况^注

Tab.1 Application of chromatographic fingerprint clustering analysis in forensic tracing

分析物	研究目的	分析技术	聚类方法	其他化学计量学方法	参考文献
摇头丸	识别产地	GC×GC-TOFMS	PCA	—	[18]
K 粉	识别来源和贩运模式	UPLC-Q-TOF MS, UPLC-QqQ-MS	HCA	—	[19]
甲基苯丙胺	识别来源	GC-MS, GC-FID	PCA, HCA、 K-means clustering	PLS-DA, OPLS-DA, SVM, DNN	[20]
吗啡	识别来源	LC-MS, CPP	PCA, HCA	OPLS/O2PLS, SIMCA	[21]
海洛因	识别来源与批次	GC-FID	PCA, HCA	—	[22, 23]
可燃液体残留物	分组聚类	GC-MS	HCA	—	[24]
可燃液体残留物	分组聚类	GC×GC-FID	PCA	—	[25]
灵芝	产地识别和质量控制	HPLC	PCA, HCA	—	[26]
水稻	区别种植方式	UPLC-QTOF	PCA, HCA	PLS-DA, OPLS-DA	[27]
茯苓	寻找聚类潜在化学标记	HPGFC-ELSD, PMP-HPLC-DAD, HILIC-HPLC-ELSD	HCA, PCA	PLS-DA	[28]

注:GC×GC: comprehensive two-dimensional gas chromatography; TOFMS: time-of-flight mass spectrometry detection; FID: flame ionization detector; CPP: Chromatographic Purity Profile; UPLC-QTOF MS: ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry detection; QqQ: triple quadrupole; HPGFC: high performance gel filtration chromatography; ELSD: evaporative light scattering detector; PMP: 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone; DAD: diode array detector; HILIC: hydrophilic interaction。

2.1 色谱-聚类分析在毒品溯源研究中的应用

在法庭科学领域,色谱指纹图谱能够提供毒品与杂质的定性定量数据。毒品的 CASs 包括毒品合成反应的前体、副产物、降解产物、溶剂等生产杂质/制造杂质,以及掺假剂、稀释剂等贩售杂质。杂质与毒品活性成分紧密相关,对多个毒品样品的杂质进行聚类分析,能够进行毒品溯源。分析生产/制造杂质可以获得合成毒品的实验室水平、原料、合成路径等信息,分析贩售杂质可以获得贩售情况、市场分布等信息。对于侦查工作而言,传统的仅定性定量分析毒品活性成分的方法获取的信息较少,而同时分析活性成分和杂质,能够获得更多的溯源情报。

2.1.1 溯源合成毒品的合成路径

由于在制作时选择的反应方案不同,使用的原料、试剂不同,合成毒品中会含有不同的生产杂

质。通过分析毒品色谱指纹图谱,获得杂质种类、含量、比例等信息并对其进行聚类,可以对毒品产地、非法实验室等进行溯源。

需要注意的是,判断合成路径需要分析多种杂质数据,不应该仅使用单一特异性杂质。以甲基苯丙胺毒品为例,仅通过检出 N-甲酰基甲基苯丙胺不能说明合成路径为 Leuckart 法,因为还原胺化法路径也会生成该杂质^[29,30],同样,只检出氮丙啶也不能作为 Nagai 方法和 Emde 方法的区分^[31]。

2011 年, Mitrevski 等^[18]针对不同地区缴获的摇头丸(Methylenedioxymethamphetamine, MDMA)样品,采用顶空固相微萃取(HS-SPME)提取挥发成分,使用 GC×GC-TOFMS 进行分析,利用 PCA 对选取的 16 种成分信息进行降维,并成功根据原产国聚类为 8 组。该研究证明了 PCA 降维聚类

方法在分析摇头丸挥发性杂质中的适用性。

2019 年,刘培培等^[19]研究氯胺酮样品中的杂质,采用 UPLC-Q-TOF MS 进行定性检测、UPLC-QqQ-MS 进行半定量检测,选择 17 种制造杂质使用 HCA 进行聚类,成功将 700 份样品分成 14 个关联性极强的组,能够追溯非法制造来源和贩运路线。作者进一步使用已知制造来源的多组样品验证聚类方法,结果为每组内样品欧氏距离均小于 0.3,证明该方法可靠。

2020 年,Shin 等^[20]使用 GC-MS 定性、GC-FID 半定量分析了韩国多个区域缴获的甲基苯丙胺样品,筛选出 166 种制造特征杂质,分别使用了 PCA、HCA、K-means 聚类方法处理数据,得到一致且准确的结果,为确定合成路线、判断供应来源提供了统计基础。此外,作者还采用 PLS-DA、OPLS-DA、SVM 和 DNN 对相同样品进行分组,结果与聚类方法相同,证明了聚类方法的准确性。

2.1.2 溯源天然和半合成毒品地理来源、植物种类与生产批次

天然毒品的制作大多为“提取-干燥”模式,即使用有机溶剂将毒品活性成分提取出来,随后干燥去除有机溶剂。此过程中溶剂不会被完全去除,少部分会残留在毒品成品的盐结构中^[32]。同时原植物含有的与溶剂极性相近的物质也会转移到有机溶剂中,成为稳定的杂质留在毒品成品里。不同种类的同属植物、不同地理位置和种植条件的同种植物的代谢物成分含量不同。利用天然毒品指纹图谱数据进行聚类分析能够判断植株种类、生长地理环境以及种植情况。

半合成毒品的原材料具有天然毒品的性质,其合成过程具有合成毒品的性质,同样可以使用指纹图谱聚类分析对产地和非法实验室进行溯源。

2015 年,Acevska 等^[21]使用 LC-MS 对吗啡来源进行研究。结合 CPP 技术识别指纹图谱,运用 PCA、HCA 对样品进行分组聚类,结论为两种方法得到的结果一致,均能够解释多个杂质数据集的变异性。此外还使用了分类-判别分析(Classification-Discriminant Analysis, CDA)、OPLS/O2PLS、SIMCA 有监督模式识别建立模型作为补充,能够证明 PCA 和 HCA 聚类方法的准确性,为鉴定吗啡来源、揭示伪造奠定了统计基础。

2.1.3 色谱-聚类分析溯源毒品的数据处理

溯源是否准确取决于聚类的效果,而聚类效

果受到聚类算法和色谱数据的影响,其中数据的影响更大。清晰准确的数据一方面离不开精准的仪器(原始数据),另一方面也离不开数据处理的算法(处理方式),在仪器硬件已经固定下来的情况下,改进数据处理算法是提升聚类效果的重要手段。

2012 年,Chan 等^[22]进行对非法海洛因生产批次的溯源研究,在指纹图谱中选出 12 种中性/酸性杂质作为目标物。使用归一化-标准化方法处理目标数据后采用 PCA 对样本进行聚类。即使在样品中稀释剂多达 97% 的情况下,聚类结果仍然准确,能够推断出缴获样品来自不止一个来源。次年,Chan 等^[23]进一步发展了该方法,使用 Ward 连接方法以降低总集群内方差,以平方欧氏距离和平方皮尔逊系数衡量距离,最后采用 HCA 进行聚类,直观地将样品分成了 5 组,实现了利用制造杂质协调海洛因分类、推断生产批次的目的。

2014 年,Morelato 等^[33]使用气相色谱质谱联用分析摇头丸样品中的有机杂质。针对大峰掩盖小峰的问题,使用四次方根处理经过归一化的色谱数据,筛选出 12 种制作杂质,以含量比例计算样品相似性并进行聚类,成功区分样品来源。作者进一步研究了决定样本关联性的标准,在 ROC 曲线中选择阈值以容忍 2.5% 的 FP 率判断样品关联性,认为此方法下的聚类适合用于溯源目的。

2017 年,Shekari 等^[34]使用气相色谱质谱联用分析非法甲基苯丙胺中的有机杂质,利用多元曲线分析-迭代最小二乘法(MCR-ALS)解析二维数据,成功识别和定量了嵌入在毒品活性成分色谱峰之下的痕量杂质成分,提高了 PCA 聚类的正确性。结论为使用路线特异性杂质和结构相似杂质判断样品相关性并进行聚类能够提供毒品制造路线信息。

2.2 色谱-聚类分析在纵火物溯源研究中的应用

纵火案件现场的可燃液体残留物(Ignited Liquid Residue, ILR)分析是法庭科学研究的重要课题之一。分析 ILR 有助于获得其助燃剂原体的来源、品牌、等级等信息。

目前分析 ILR 主要有三个方面的障碍:首先,ILR 是成分复杂的混合物,含有大量色谱行为相似的物质;其次,ILR 中的痕量化合物容易受到基质效应影响,且易被其他高含量化合物的干扰或掩盖;最后,纵火发生后的现场只会留存下极少量

发生过热解、风化等反应的 ILR, 检材目标物含量少。综上所述, 传统色谱分析方法对于分析 ILR、溯源助燃剂原体帮助甚微。而利用色谱指纹图谱包含的全面信息, 结合数据处理方法和化学计量学方法进行聚类分析, 能够有效地对助燃剂进行溯源。

2014 年, Waddell 等^[24]使用气相色谱质谱联用法分析可燃液体参考集中的样品, 采用 HCA 对样品进行聚类。分组结果与美国材料与试验协会 (American Society of Testing Materials, ASTM) 制定的“采用气相色谱-质谱分析法确定燃烧残渣提取物中可燃液体残留物标准试验方法” (ASTM E1618-11) 中概述的多数类别一致, 证明了基于总离子流图的化学聚类方法的适用性。未来的工作需要进一步检查不在分组结果中的 MISC (杂项) 类别样品, 此类样品中可能包含具有多个 ASTM 类别特征的可燃液体残留物, 因此需要改进的数据处理方法以达到完全区分的目的。

助燃剂及其残留物蒸气压高、挥发性好, 分析多使用气相色谱。在一维气相色谱 (One-Dimensional Gas Chromatography, 1D GC) 中, 柱温及组分的沸点是影响样品分离的主要因素。但是石油馏物中含有大量的碳氢化合物、芳香烃、支链烃的同系物, 其沸点差异微小, 很难实现基线分离而容易出现严重峰重叠, 重叠数据会导致聚类效果变差。使用 GC×GC 增加分离度, 有助于提高数据的可用性、保证聚类以及溯源效果^[25,35]。GC×GC 使用调制器将在第一柱中洗脱的分析物捕获后重新注入性能不同的第二柱, 使分析物在两个分析维度上具有不同的保留行为。GC×GC 理论容量为每个柱容量的乘积, 与 1D GC 相比, 可容纳更多的色谱峰, 分辨率更高、分离效率更好, 并且保留时间顺序更合理^[36]。仪器获得的数据清晰准确, 简单的聚类算法同样可以得到较好的聚类结果。

2020 年, Pandohee 等^[25]建立了识别常见可燃液体种类的方法。使用 GC×GC-FID 分析 8 种可燃液体样品以及多组风化样品, 得到二维色谱指纹图谱, 采用 PCA 对样品进行分组。对于未风化的样品, 其指纹图谱非常清晰, 甚至仅凭视觉对比就能进行区分, 通过使用 PCA 能够观察到明显分化, 可以对不同类别的样品进行识别; 对于风化样品, 使用 PCA 能够很容易地区分样品类别, 其中两个主成分解释了样品风化过程中石油含量的

变化。结果表明, GC×GC 比 1D GC 分离更有效, 二维气相色谱数据聚类效果更优, 在区分不同种类的石油产品纵火剂和判断可燃液体风化方面效率更高。

2.3 色谱-聚类分析在食品溯源研究中的应用

食品安全问题在公共领域和法庭科学领域备受关注。食品溯源能够有效保证食品安全、支持地区农产品发展以及规范市场秩序^[37]。传统的物理标记溯源方法虽然直观简洁, 但是有物理标签容易丢失、统计记录容易出错等问题。新兴的生物 DNA 溯源方法虽然准确, 但是溯源时间长、成本高、效率低, 限制了大规模使用。相比而言, 化学成分溯源法更加高效、准确, 通过运用色谱、光谱等手段分析产品, 使用化学计量学方法处理数据, 能够准确识别其真实产地^[38]。食品中不同品种、生长环境的植物原材料和不同品种、养殖环境的动物原材料所含有的代谢物成分和含量不同, 利用指纹图谱数据进行聚类分析能够判断原材料品种、种植/养殖情况, 进而对产品进行溯源。

2014 年, Sun 等^[26]建立了高效液相色谱结合化学计量学的灵芝多糖色谱指纹图谱分析方法。使用超声辅助、水解、衍生化处理灵芝多糖后进行高效液相色谱分析, 使用多糖的相对保留时间和共有峰面积匹配数据进行相似度评价以及 PCA、HCA 分析。结果表明, PCA 和 HCA 能够有效区分不同部位不同种类的灵芝以及不同地理区域不同菌株同一部位的灵芝产品。该方法可以用于灵芝制品的鉴别和质量控制, 能够判断灵芝制品的掺假情况。

使用有监督模式识别方法能够配合无监督模式识别方法提高聚类准确度, 增大聚类原因解释性。2018 年, Xiao 等^[27]建立了区分水稻栽培条件的方法, 使用 UPLC-QTOF 分析水稻代谢物, 利用 PCA 对数据进行降维, 提取 9 种变异解释率 > 73.5% 的主成分使用 HCA 做进一步处理, 能够将常规水稻、有机水稻、质量控制样本三类相对分开。随后使用 PLS-DA 模型选取了 VIP 值 > 1 的 54 个次级代谢变量, 结合 HCA 进行分组, 聚类结果为在 85% 的正确率下将不同栽培条件下的水稻样品区分开。为了进一步研究 HCA 结果是否会受到遗传差异、生长地点、杀虫剂水平和收获时间的影响, 作者使用 OPLS-DA 模型, 通过 7 倍内部交叉验证减小系统误差, 提取了 30 个关键代谢物并对其中 8 种在水稻生长过程中的作用进行了

阐述和解释,表明潜在生物标记能够增大样品聚类的准确性。最终结果表明,色谱指纹图谱结合代谢组学方法可以作为一种可靠、精确和有效的方法来鉴定不同栽培方式下的水稻。

2021 年,Zhang 等^[28]建立了整合多种仪器指纹图谱的茯苓多糖(PCP)质量评价方法,并以此方法分析判别不同产地来源的茯苓。作者使用 HPGFC-ELSD 测定茯苓多糖分子量分布,使用 PMP-HPLC-DAD 分析茯苓多糖全酸水解物,使用 HILIC-HPLC-ELSD 鉴定分离茯苓多糖被 β -(1,3)-D-葡聚糖酶分解物,分别得到反映茯苓多糖多方面结构信息的多组指纹图谱。使用 HCA 处理多指纹图谱数据,将 16 批的茯苓分成 4 类。作者使用 PCA、PLS-DA 模型作为补充,将 16 批茯苓分成了 3 组,突出了组间差异,更有利于寻找不同来源茯苓的差异。同时进一步的 PLS-DA 寻找到了多种区分不同来源茯苓多糖的潜在化学标记物,配合整合指纹图谱能够鉴别样品是否掺杂低分子葡聚糖。利用该方法能够准确地检测茯苓产品中的掺假情况,进一步发展的方向应为简化仪器使用,充分挖掘数据。

3 色谱指纹图谱聚类分析在法庭溯源中的优势

溯源的技术有很多,常见的有条形码溯源技术、稳定同位素溯源技术、元素分析溯源技术、光谱溯源技术、DNA 溯源技术等。这些技术广泛应用于产品溯源、原料溯源等方面,在各自的领域都有成熟的发展,但是应用到法庭科学领域时都有不足:条形码技术对于违禁品和微量物证的溯源没有帮助,应用范围窄;稳定同位素溯源技术虽然需要样品量少、分析快速,但是定位范围不精确且分析成本高;元素分析溯源技术样品前处理复杂,元素组成受到的影响因素过多,难以控制变量,且不能分析有机物;光谱溯源技术具有快速方便的优点,但是对微量物质不敏感,峰重叠严重,且不能分析潜在差异物质;DNA 溯源技术能够做到精确溯源,但是过于依赖信息库的建立,数据库不完善则效果大打折扣。和上述溯源技术相比,色谱指纹图谱技术最大的优势是分离检验,一方面能够避免组分相互干扰,减少数据重叠;另一方面可以寻找和分析潜在差异物,增加解释性和说明性。色谱指纹图谱聚类分析在法庭溯源中还具有分析物质范围广、客观准确、技术成熟操作简单等优点。

除此之外,色谱指纹图谱能够改变传统的色谱分析思维。传统色谱分析重视个别目标物而轻视杂质等非目标物,强调去除和分离非目标物,使用各种方法挖掘目标物数据中的信息,对于非目标物数据中蕴含的信息却少有涉及,这实际上浪费掉了大部分的谱图数据。色谱指纹图谱对整体谱图的应用则利用了这些被浪费的数据。

4 色谱指纹图谱聚类分析溯源技术的潜在应用

当前色谱指纹图谱聚类分析已经广泛应用于中药质量控制^[6,7,9,39-42]、石油泄漏溯源^[42,43]等方面。由于准确度高、误差低、解释性和说明性强,该技术应用前景十分广阔,例如可以分析书写和印刷油墨中的多种色料和溶剂以溯源、根据多个成分比例和特征物质判断有毒植物的种类及来源、通过分析爆炸残留物成分和元素对爆炸物进行溯源等,能够取代一些主观性强的旧溯源方法。此外,将其应用于犯罪现场遗留物证中的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOC)分析,能够更加精确地判断物证形成时间、血液物证种属、物证遗留主体情况等^[44-46],能够在一定程度上缩小侦查范围、指明侦查方向。

5 色谱指纹图谱聚类分析溯源应用存在的问题

色谱指纹图谱溯源技术受到的制约主要来自于色谱分析过程。基于色谱分析的原理,对于不同色谱柱和检测器,仪器条件不同,被分析物前处理的方法也不同,不能形成一个统一的方法,分析灵敏度和准确性参差不齐;其次,相比于以秒计算分析时长的光谱技术等,色谱分析速度过慢;并且,色谱仪器很难做到微型化,这样意味着在现场进行色谱分析难度较大。另外,在数据处理和分析中,不同的聚类算法的效果不同,没有适用于所有被分析物的“最优算法”,因此有一定的试验成本。

未来发展方向有三方面,一方面是色谱分析仪器硬件的发展,进一步提升色谱检测的灵敏度与准确性,为后续的聚类分析的处理提供更加清晰准确的原始数据。另一方面为聚类和数据处理的发展,高效数据处理算法和聚类算法直观提高了聚类的效果,有监督模式识别方法的发展以及与聚类方法的结合不断增强结果的解释性。在数据库方面,色谱指纹图谱数据库正在成为相关领域鉴定分析的重要支柱,虽然目前实验室之间没

有建立起统一的方法,相关色谱指纹图谱的数据库也属于分散的孤立数据库,但是逐步发展为更加广泛全面的合作数据库是必然方向。

6 结论

指纹图谱是一种综合的、量化的鉴定手段。法庭科学溯源分析检材为多组分复杂体系,因此应采用与之相适应的、能提供丰富鉴别信息的检测方法,建立指纹图谱将能够全面地反映鉴定样本中所含化学成分的种类与数量,进而对样本的溯源信息进行整体描述与评价。色谱分析能够对基质中的复杂组分进行分离鉴定,解释图谱差异的原因和机制,大大提高对于复杂样品分析和溯源的准确性。

本文综述了色谱指纹图谱聚类在法庭溯源领域,主要包括对毒品、纵火物、食药产品等溯源方面的应用,讨论了色谱指纹图谱的未来趋势和发展方向。基于色谱图相似性的聚类分析在法庭溯源领域的应用前景广阔,未来会因机器学习和人工智能的发展在法庭溯源等领域而得到更好的发展与应用。

参考文献:

- [1] ROUX C, BUCHT R, CRISPINO F, et al. The Sydney declaration—Revisiting the essence of forensic science through its fundamental principles[J]. *Forensic. Sci. Int.*, 2022, **332**: 111-182.
- [2] 加里·埃德蒙德, 安德鲁·罗伯茨, 刘珏. 程序公正、刑事庭审、法庭科学与法医学[J]. *证据科学*, 2022, **30**(4): 492-511.
- [3] 卢晓刚, 王飞, 王红梅. 化学计量学在毒物化学归因中的应用[J]. *分析测试学报*, 2021, **40**(4): 528-533.
- [4] LU X, ZHANG Z, GAO R, et al. Recent progress in the chemical attribution of chemical warfare agents and highly toxic organophosphorus pesticides[J]. *Forensic. Toxicol.*, 2021, **39**(2): 334-349.
- [5] 谢培山. 中药色谱指纹图谱鉴别的概念、属性、技术与应用[J]. *中国中药杂志*, 2001, **10**: 5-7.
- [6] 韩忠耀, 张涛, 黄春丽, 等. 不同采收期水冬瓜叶的主成分分析及抗炎镇痛谱效关系研究[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(3): 442-449.
- [7] 李沁, 张聪, 陈亮, 等. 基于超高效液相色谱指纹图谱、多指标成分定量及化学计量学的小儿感冒颗粒质量评价[J]. *药物分析杂志*, 2023, **43**(9): 1 612-1 622.
- [8] 齐国敏, 曹华斌, 林旭聪. 凉粉草多糖水解单糖成分的高效液相色谱指纹图谱分析[J]. *分析试验室*, 2023, **42**(4): 501-506.
- [9] 孙礼堂, 刘明川, 曹健, 等. 基于多指标定量指纹图谱和化学计量学的淫羊藿质量标准提高研究[J]. *化学试剂*, 2023, **45**(11): 117-125.
- [10] BRERETON R G. Pattern recognition in chemometrics[J]. *Chemometr. Intell. Lab.*, 2015, **149**: 90-96.
- [11] MURTAGH F, CONTRERAS P. Algorithms for hierarchical clustering: An overview[J]. *Data Min. Knowl. Disc.*, 2012, **2**(1): 86-97.
- [12] AHMED M, SERAJ R, ISLAM M S. The *k*-means Algorithm: A comprehensive survey and performance evaluation[J]. *Electronics*, 2020, **9**(8): 1 295.
- [13] CAMPELLO G B, MOULAVI D, SANDER J. Density-based clustering based on hierarchical density estimates [M/OL]//PEI J, TSENG V S, CAO L, et al. *Advances in knowledge discovery and data mining*[J]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013: 160-172.
- [14] SILVA C, BRAZ A, PIMENTEL M F. Vibrational spectroscopy and chemometrics in forensic chemistry: Critical review, current trends and challenges[J]. *J. Brazil Chem. Soc.*, 2019, **30**(11): 2 259-2 290.
- [15] GHOLAMI R, FAKHARI N. Chapter 27-support vector machine: Principles, parameters, and applications [M/OL]//SAMUI P, SEKHAR S, BALAS V E. *Handbook of neural computation*. Academic Press, 2017: 515-535.
- [16] SCHWENKER F, TRENTIN E. Pattern classification and clustering: A review of partially supervised learning approaches[J]. *Pattern Recogn. Lett.*, 2014, **37**: 4-14.
- [17] SINGH A, THAKUR N, SHARMA A. A review of supervised machine learning algorithms[C]. New Delhi. IEEE. 2016: 1 310-1 315.
- [18] MITREVSKI B, VELESKA B, ENGEL E, et al. Chemical signature of ecstasy volatiles by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Forensic. Sci. Int.*, 2011, **209**(1/3): 11-20.
- [19] 刘培培, 吴健美, 樊颖锋, 等. 氯胺酮杂质的超高效液相色谱-质谱法分析及其关联性判别应用[J]. *分析科学学报*, 2019, **35**(2): 182-186.
- [20] SHIN D W, KO B J, CHEONG J C, et al. Impurity profiling and chemometric analysis of methamphetamine seizures in Korea[J]. *Anal. Sci. Technol.*, 2020, **33**(2): 98-107.
- [21] ACEVSKA J, STEFKOV G, CVETKOVIKJ I, et al. Fingerprinting of morphine using chromatographic purity profiling and multivariate data analysis[J]. *J. Pharmaceut. Biomed.*, 2015, **109**: 18-27.
- [22] CHAN K W, TAN G H, WONG C S. Gas chromatographic method optimization and statistical validation for the determination of trace impurities in street doses of heroin

- [J]. *Anal. Lett.*, 2012, **45**(10): 156-171.
- [23] CHAN K W, TAN G H, WONG R C S. Harmonizing a chemometric procedure for the classification of illicit heroin using manufacturing impurities: Preliminary investigation of heroin simulated links[J]. *Aust. J. Forensic Sci.*, 2013, **45**(2): 153-163.
- [24] WADDELL E E, FRISCH-DAIELLO J L, WILLIAMS M R, et al. Hierarchical cluster analysis of ignitable liquids based on the total ion spectrum[J]. *J. Forensic Sci.*, 2014, **59**(5): 198-204.
- [25] PANDOHEE J, HUGHES J G, PEARSON J R, et al. Chemical fingerprinting of petrochemicals for arson investigations using two-dimensional gas chromatography-flame ionisation detection and multivariate analysis[J]. *Sci. Justice*, 2020, **60**(4): 381-387.
- [26] SUN X, WANG H, HAN X, et al. Fingerprint analysis of polysaccharides from different *Ganoderma* by HPLC combined with chemometrics methods[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2014, **114**: 432-439.
- [27] XIAO R, MA Y, ZHANG D, et al. Discrimination of conventional and organic rice using untargeted LC-MS-based metabolomics[J]. *J. Cereal. Sci.*, 2018, **82**: 73-81.
- [28] ZHANG Y, WU M, XI J, et al. Multiple-fingerprint analysis of *Poria cocos* polysaccharide by HPLC combined with chemometrics methods[J]. *J. Pharmaceut. Biomed.*, 2021, **198**: 114-121.
- [29] KUNALAN V, NIC DAÉID N, KERR W J, et al. Characterization of route specific impurities found in methamphetamine synthesized by the leuckart and reductive amination methods[J]. *Anal. Chem.*, 2009, **81**(17): 7342-7348.
- [30] SHEKARI A, AKHGARI M, JOKAR F, et al. Impurity characteristics of street methamphetamine crystals seized in Tehran, Iran[J]. *J. Subst. Use*, 2016, **21**(5): 501-505.
- [31] KO B J, SUH S, SUH Y J, et al. The impurity characteristics of methamphetamine synthesized by Emde and Nagai method[J]. *Forensic. Sci. Int.*, 2007, **170**(2/3): 142-147.
- [32] MALLETT J R, CASALE J F. Headspace-gas chromatographic-mass spectrometric analysis of south american commercial solvents and their use in the illicit conversion of cocaine base to cocaine hydrochloride[J]. *J. Forensic. Sci.*, 2015, **60**(1): 45-53.
- [33] MORELATO M, BEAVIS A, TAHTOUH M, et al. The use of organic and inorganic impurities found in MDMA police seizures in a drug intelligence perspective[J]. *Sci. Justice*, 2014, **54**(1): 32-41.
- [34] SHEKARI N, VOSOUGH M, TABAR H K. Chemometrics-assisted chromatographic fingerprinting: An illicit methamphetamine case study[J]. *J. Sep. Sci.*, 2017, **40**(6): 1318-1326.
- [35] SUDOL P E, PIERCE K M, PREBIHALO S E, et al. Development of gas chromatographic pattern recognition and classification tools for compliance and forensic analyses of fuels: A review[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2020, **1132**: 157-186.
- [36] REICHENBACH S E, ZINI C A, NICOLLI K P, et al. Benchmarking machine learning methods for comprehensive chemical fingerprinting and pattern recognition[J]. *J. Chromatogr. A*, 2019, **1595**: 158-167.
- [37] 李政, 赵姗姗, 郅梦洁, 等. 动物源性农产品产地溯源技术研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (3): 57-64.
- [38] 余玮玥, 黄冬梅, 李学辉, 等. 化学分析技术在动物源性食品产地溯源中的应用[J]. *农产品质量与安全*, 2018, (1): 59-66.
- [39] 刘冠琼, 胡小祥, 胡雯婷, 等. 藿香清胃片高效液相色谱指纹图谱的建立和化学模式识别分析[J]. *中药新药与临床药理*, 2022, **33**(11): 1558-1564.
- [40] 刘春兰, 陈思梦, 黄莹, 等. 小儿解表颗粒指纹图谱的建立及化学成分分析[J]. *中国医院药学杂志*, 2023, **43**(10): 1114-1118; 1128.
- [41] 李世雄, 张喜利, 刘文龙, 等. 一种中药指纹图谱的定性定量研究新方法: 全成分斜率相似度比较方法[J]. *时珍国医国药*, 2021, **32**(12): 3064-3066.
- [42] 杨晓晴. 炼化企业地下水中石油类污染物泄漏的指纹溯源研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2021.
- [43] 蔡留苹. 炼化企业地下水中石油类污染物泄漏的指纹图谱溯源实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- [44] KUSANO M, MENDEZ E, FURTON K G. Development of headspace SPME method for analysis of volatile organic compounds present in human biological specimens[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **400**(7): 1817-1826.
- [45] LONGO V, FORLEO A, FERRAMOSCA A, et al. Blood, urine and semen volatile organic compound (VOC) pattern analysis for assessing health environmental impact in highly polluted areas in Italy[J]. *Environ. Pollut.*, 2021, **286**: 117-140.
- [46] ÇAKMAK S, COLE C, HEBBERN C, et al. Associations between blood volatile organic compounds, and changes in hematologic and biochemical profiles, in a population-based study[J]. *Environ. Int.*, 2020, **145**: 106-121.

细辛、土壤中重金属含量测定及生态风险评估

姜先慧^{1,2}, 于敏^{*2}, 焦安妮², 焦连庆², 张凤清^{*1}

(1. 长春工业大学 化学与生命科学学院, 吉林 长春 130012; 2. 吉林省中医药科学院, 吉林 长春 130012)

摘要:选取 6 片种植地的细辛及土壤作为研究对象, 通过比较电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测 As、Hg, 全自动汞分析仪测 Hg, 原子荧光光度计(AFS)测 As 的实验结果, 确定 Hg 的测定采用全自动汞分析仪, As 的测定采用 AFS。Pb、Cd、Cu、Cr 选用 ICP-MS 进行测定, 计算细辛对重金属元素的富集系数, 并对土壤中 6 种重金属元素进行生态风险评估。结果显示, 12 批细辛除 Cd 外, Pb、As、Cu、Cr、Hg 均符合药用植物及制剂进出口绿色行业标准; Cd 实测值为 (2.02 ± 0.47) mg/kg, 超标程度 573%, 富集系数为 9.14 ± 3.24 ; Cr 的富集系数为 1.31 ± 0.69 。6 片细辛种植地土壤潜在生态风险系数(E_r^i)均低于 40, 潜在生态风险指数(RI)均低于 150, 属于轻微污染。Cd 的土壤污染最为严重, 针对 Cd 污染的土壤治理及修复成为迫切需要解决的问题。

关键词:细辛; 土壤; 重金属; 富集系数; 风险评估

中图分类号: X833 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2024)03-0099-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0656

Determination of Heavy Metal Content in Asarum and Soil and Ecological Risk Assessment JIANG Xian-hui^{1,2}, YU Min^{*2}, JIAO An-ni², JIAO Lian-qing², ZHANG Feng-qing^{*1} (1. College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. Jilin Academy of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130012, China)

Abstract: Six planting areas of Asarum and soil were selected as the research subjects. Herein, Hg was measured using an automatic mercury analyzer, and As was measured using an atomic fluorescence spectrometer (AFS). Pb, Cd, Cu, and Cr were measured using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). By comparing the experimental results of As and Hg measured by ICP-MS, Hg measured by automatic mercury analyzer, and As measured by AFS, the enrichment coefficients of Asarum for heavy metal elements were calculated, and ecological risk assessment was conducted on six types of heavy metal elements in the soils. Results showed that the twelve batches of Asarum all met the green industry standards for the import and export of medicinal plants and preparations except for Cd, including Pb, As, Cu, Cr, and Hg. The measured value for Cd is (2.02 ± 0.47) mg/kg, with an exceeding degree of 573% and an enrichment coefficient of 9.14 ± 3.24 . The enrichment coefficient of Cr is 1.31 ± 0.69 . The potential ecological risk coefficient (E_r^i) of the soil in the six Asarum planting areas is all below 40, and the potential ecological risk index (RI) is all below 150, indicating a slight extent of pollution. The soil pollution caused by Cd is the most severe, therefore soil remediation and remediation for Cd pollution have become urgent issues to be addressed.

Key words: Asarum heterotropoides; soil; heavy metal; enrichment coefficient; risk assessment

细辛为马兜铃科植物北细辛(*Asarum heterotropoides* Fr. Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag.)的干燥根和根茎。用来治疗风寒感冒、头痛、牙痛、鼻塞流涕、鼻鼽、鼻渊、风湿痹痛、痰饮喘咳^[1]。目前主要是对细辛的化学成分、有害成分马兜铃酸、药理活性及其临床应用等进行研究^[2-4], 很少研究其重金属含量。

重金属对人体的新陈代谢和正常的生理功能有较大的伤害, 能够引起人体机能失调与病变^[5]。对人体有害的重金属元素有 Pb、Cd、Hg、As、Cu 等, 提高中药质量不仅要对其活性成分进行含量分析, 还应对中药中重金属、有害元素进行控制^[6]。在药材的生长过程中, 不同药材富集和

吸收重金属能力不同, 因此重金属元素含量也不同^[7]。杜连云^[8]采用 ICP-MS 对北细辛中重金属含量进行测定。易远红等^[9]采用 ICP-MS 对不同

收稿日期: 2023-10-15; 网络首发日期: 2023-12-19

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20210204027YY)。

作者简介: 姜先慧(2001-), 女, 吉林长春人, 硕士生, 主要研究方向为中药药效物质研究、天然产物提取与功能食品开发研究。

通讯作者: 张凤清, E-mail: 1044424827@qq.com; 于敏, E-mail: 644988139@qq.com。

引用本文: 姜先慧, 于敏, 焦安妮, 等. 细辛、土壤中重金属含量测定及生态风险评估[J]. 化学试剂, 2024, 46(3): 99-104。

产地的细辛药材中重金属进行了测定及聚类分析。上述两篇文章均未对细辛中不同重金属元素的富集系数及土壤中重金属含量进行分析,也未对土壤生态风险进行评估。本文通过检测不同产地的细辛及其土壤中的 6 种重金属元素含量,研究细辛对不同元素的富集能力,探讨其超标原因,评估细辛、土壤污染程度及生态风险,为细辛的绿色种植及重金属污染的消除提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技(中国)有限公司);ETHOS1 型微波消解仪、DM-80 型全自动汞分析仪(意大利 Milestone 公司);EH35Aplus 型微控数显电热板(中国莱伯泰科公司);AFS230E 型原子荧光光度计(北京海光公司);Mili-Q 型超纯水仪(美国 Millipore 公司);XT9800 型分析天平(上海双旭电子有限公司);FW100 型粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);ZK-82A 型电热真空烘干箱(上海实验仪器厂有限公司)。

硝酸、氢氟酸(济南盈动化工有限公司);过氧化氢、高氯酸(上海麦克林生化科技有限公司);铅标准溶液、砷标准溶液、铜标准溶液、镉标准溶液、汞标准溶液(上海易恩化学技术有限公司);铬标准溶液(北京北纳创联生物技术研究院)。试验所用试剂均为优级纯。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集

北细辛分别采自吉林省通化市通化县英额布镇(S1、S7)、四棚乡(S2、S8)、三颗榆树镇(S3、S9)、快大茂镇(S4、S10)、富江乡(S5、S11)、向阳镇(S6、S12) 6 个药材种植区,S1~S6 于 2021 年 8 月采集,S7~S12 于 2022 年 8 月采集。每个采样点采集 3 份细辛样品及根际土壤。土壤样品 SS1~SS12 为与样品 S1~S12 相应的植株根际土。

1.2.1.1 样品前处理

12 批药材进行干燥处理,粉碎,过 80 目筛。称取 0.3~0.5 g($\pm 0.000\ 1$ g)粉碎后的样品置于微波消解管内,加入 3 mL 硝酸,在 100 °C 控温电热板上预消解 20 min,取出放冷后加入 2 mL 过氧化氢,装入罐中,然后放入微波消解仪,依照程序进行微波消解处理。消解程序结束后将样品取出,用少量超纯水冲洗内盖,将消解液于电热板上

赶酸至近干,用超纯水转移至 50 mL 容量瓶中,加超纯水至刻度,混匀,随同做空白试验。

1.2.1.2 土壤样品前处理

称取 0.3~0.5 g(精确至 0.000 1 g)样品,置于电热压力消解罐聚四氟乙烯内罐中,加入 3 mL 硝酸、4 mL 过氧化氢、0.5 mL 高氯酸、0.2 mL 氢氟酸,盖上罐盖,静置过夜,旋紧不锈钢外套,放入电热消解仪中,于 180 °C 消解 4 h。取出,冷却至室温,缓慢旋松不锈钢外套,小心取出聚四氟乙烯内罐,移到可控温电热板上,于 120 °C 条件下,将酸液赶到约 2 mL 时取下,冷却至室温,用超纯水转移至 25 mL 容量瓶中,加少许超纯水洗涤消解内罐及罐盖 3~5 次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀。同时做空白试验。

1.2.2 ICP-MS 测定条件

载气流量 1.07 L/min,补偿/稀释气体 0 L/min,等离子体气体 15.02 L/min,辅助气体 0.90 L/min,氦气储气罐压力 610.5 kPa,射频功率 1 549.287 W,等离子体频率 26.97 MHz,氦气 0.09 mL/min,氦气压力 1.69 kPa,雾化室温度(H) 20.6 °C,雾化室温度(L) 1.93 °C,模拟 HV 1 671.01 V,脉冲 HV 1 281.96 V,冷却水温度 21.93 °C,冷却水 RF/WC/IF 1.25 L/min。

1.2.3 全自动汞分析仪测定条件

称 0.1 g(精确至 0.000 1 g)样品,置于石英舟中。干燥温度 300 °C,干燥时间 10 s;热解温度 850 °C,热解时间 180 s;催化剂温度 600 °C,等待时间 60 s;汞齐温度 600 °C,汞齐加热时间 30 s。

1.2.4 AFS 测定条件

负高压 290 V,砷空心阴极灯电流 60 mA,原子化器温度 200 °C,原子化器高度 8 mm,载气流量 400 mL/min,屏蔽气流量 1 000 mL/min。

1.3 细辛对重金属的富集能力

富集系数是植物中某一元素含量与土壤中该元素含量的比值,用来反映植物对重金属的富集程度^[10]。

$$\text{富集系数} = (\text{植物某一部位重金属含量} / \text{土壤中重金属含量}) \times 100\% \quad (1)$$

1.4 重金属污染评价及风险评估

1.4.1 单因子污染指数法

单因子污染指数可以简单有效地评估重金属污染状况和评估对人类的影响,是对某一单项污染指标进行分析^[11-13]。采用 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试

行)》^[14]给出的污染风险筛选值,通过式(2)^[15]进行计算,单因子污染指数评价标准见表 1。

$$P_i = C_i/S_i \tag{2}$$

式中: P_i 为单因子污染指数; C_i 为重金属 i 的实测含量; S_i 为重金属 i 的评估标准。

1.4.2 潜在风险评估

采用瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态危害指数法评估土壤中重金属的潜在生态风险^[16-18]。该方法侧重于重金属对生态环境的潜在危害,根据不同重金属的不同毒性和区域内重金属背景值的差异,综合反映土壤中重金属对生态环境的污染程度和潜在危害。通过式(3)计算,具体分级标准见表 1。

$$E_r^i = T_r^i \times (C^i/C_n^i)$$
$$RI = \sum_i^m E_r^i \tag{3}$$

式中:RI 为重金属的潜在生态风险指数; E_r^i 为重金属 i 的潜在生态风险系数; C_i 为样品中重金属 i 的实测值; C_n^i 为重金属 i 的土壤背景值; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数;重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 的毒性系数分别为 10、30、2、5、40、5^[19]。

表 1 单因子污染指数、潜在生态风险系数、潜在生态风险指数评价标准^注

Tab.1 Evaluation criteria for single-factor pollution index,potential ecological risk coefficient and potential ecological risk index

单因子污染指数评价标准		重金属潜在生态风险系数分级标准		重金属潜在生态风险指数分级标准	
$P_i \leq 1$	无污染(安全)	$E_r^i < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$1 < P_i \leq 2$	轻微污染(警戒线)	$40 \leq E_r^i < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$2 < P_i \leq 3$	轻度污染	$80 \leq E_r^i < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$3 < P_i \leq 5$	中度污染	$160 \leq E_r^i < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$P_i > 5$	重度污染	$E_r^i \geq 320$	极强	—	—

注:“—”表示标准中没有规定。

2 结果与讨论

2.1 Hg 和 As 元素测定方法比较结果

选用 ICP-MS 及全自动汞分析仪分别测定 S1~S3 样品中 Hg 元素,ICP-MS 及 AFS 分别测定 S1~S3 中 As 元素。

表 2 Hg 元素测定结果

Tab.2 Determination results of Hg element

(mg/kg)						
样品	ICP-MS			全自动汞分析仪		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
含量	0.02	0.04	0.02	0.03	0.05	0.03

表 3 As 元素测定结果

Tab.3 Determination results of As element

(mg/kg)						
样品	ICP-MS			AFS		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
含量	0.80	0.66	1.21	0.76	0.65	1.19

实验结果表明,全自动汞分析仪测定 3 批样品中 Hg 元素高于 ICP-MS 的测定结果,可能与全自动汞分析仪在密闭空间内消解并同时测定有关,这与李鑫等^[20]研究结果一致。AFS 测定 As 元素低于 ICP-MS 的测定结果,这与罗娜等^[21]研究结果一致,若只测定 As 元素,且含量较低时,则推荐采用 AFS。AFS 同时测定 As 和 Hg 元素时,由于需要加入不同浓度的硼氢化物,选择同时测定不能满足 As 元素和 Hg 元素的测定条件要求,故选用 AFS 测定 As 元素,测汞仪测定 Hg 元素。采用测汞仪测定时,样品在密闭条件下直接灼烧形成汞齐,是目前微量汞测定专属性最强,最准确的方法。

2.2 细辛及土壤中重金属元素测定结果

细辛、土壤中重金属元素含量见表 4、5,表内数据均为 3 次测定平均值。根据《药用植物及制剂外经贸绿色行业标准》^[22]对重金属的限定,Hg ≤ 0.2 mg/kg、As ≤ 2.0 mg/kg、Cu ≤ 20.0 mg/kg、Cd ≤ 0.3 mg/kg、Pb ≤ 5.0 mg/kg,结果显示 Cd 含量超标,超标程度达 573%,其余重金属符合标准。

表 4 细辛中重金属元素含量

Tab.4 Concentrations of heavy metal elements in Asarum (mg/kg)

样品名称	元素含量					
	Hg	As	Cr	Cu	Cd	Pb
S1	0.02	0.78	12.30	9.29	1.05	1.43
S2	0.02	0.65	34.20	8.33	2.36	1.44
S3	0.03	1.19	69.00	8.49	2.02	2.48
S4	0.03	0.85	39.80	7.54	2.14	1.70
S5	0.03	1.17	108.00	9.70	2.41	2.30
S6	0.04	1.45	56.50	9.57	1.99	3.00
S7	0.03	0.84	42.80	9.64	1.43	1.06
S8	0.03	0.73	36.40	8.43	1.75	1.37
S9	0.03	0.98	43.30	9.05	2.33	1.27
S10	0.02	0.93	58.60	8.86	1.68	2.02
S11	0.02	0.98	59.50	8.27	2.54	1.57
S12	0.03	1.01	31.60	8.99	2.58	1.99
平均值	0.03	0.96	49.33	8.85	2.02	1.80
标准差	0.01	0.22	23.97	0.66	0.47	0.57

表 5 土壤中重金属元素含量

Tab.5 Concentrations of heavy metal elements in soil
(mg/kg)

样品 名称	元素含量					
	Hg	As	Cr	Cu	Cd	Pb
SS1	0.05	15.10	52.80	13.90	0.36	24.00
SS2	0.06	8.74	39.80	11.00	0.20	19.20
SS3	0.05	9.03	34.10	9.60	0.23	23.50
SS4	0.03	8.90	36.30	10.90	0.17	22.90
SS5	0.04	8.86	36.30	10.30	0.23	24.00
SS6	0.04	8.84	41.00	10.20	0.18	21.90
SS7	0.04	8.18	35.60	10.70	0.33	19.60
SS8	0.05	8.74	40.20	11.60	0.26	20.60
SS9	0.05	8.88	34.60	10.30	0.24	19.50
SS10	0.05	8.68	40.00	11.10	0.23	21.60
SS11	0.05	8.87	37.40	10.20	0.26	21.20
SS12	0.04	8.47	43.20	11.00	0.19	26.30
平均值	0.05	9.27	39.28	10.90	0.24	22.03
标准差	0.01	1.85	5.10	1.09	0.06	2.18

本研究检测的土壤 pH 值在 4.67~5.23 之间,参考 GB15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[14] 给出的污染风险筛选值, pH $\leq$ 5.5 时, Hg $\leq$ 1.3 mg/kg、As $\leq$ 40 mg/kg、Cr $\leq$ 150 mg/kg、Cu $\leq$ 50 mg/kg、Cd $\leq$ 0.3 mg/kg、Pb $\leq$ 70 mg/kg, 依据此标准,发现 SS1、SS7 中 Cd 元素超出污染风险筛选值,表明通化县英额布镇细辛种植地采样点土壤中重金属 Cd 元素超标,其余批次重金属含量均未超标。

2.3 细辛对重金属元素富集能力

细辛中重金属元素的富集系数见表 6,细辛样品对 6 种元素的富集系数依次为 Cd>Cr>Cu>Hg>As>Pb, S1~S12 对 Cd 的富集系数均大于 1, $\bar{X}\pm SD$ 为 9.14 $\pm$ 3.24,对 Cr 元素的富集系数有 9 批大于 1, $\bar{X}\pm SD$ 为 1.31 $\pm$ 0.69。

Cd 在细辛中超标严重,富集系数均值及标准偏差为 9.14 $\pm$ 3.24,这表明细辛对 Cd 的富集能力极强。12 批土壤中 10 批 Cd 含量未超过土壤污染风险筛选值,但在药材中却严重超出标准,细辛本身对 Cd 极强的富集能力是其超标的主要原因,这与王锐等^[23] 试验结果一致。徐琴等^[24] 对川芎镉含量与栽培土壤 pH 及活性态 Cd 含量关系研究表明,土壤的 pH 值越小,土壤中离子态的 Cd 含量越高,有利于川芎对 Cd 的吸收。本实验所选地块土壤的 pH 值为 4.67~5.23,土壤偏酸性,这可能是造成细辛 Cd 含量超标的另一个原因。细辛喜欢生长在中性或者微酸性的土壤

表 6 细辛中重金属元素的富集系数

Tab.6 Enrichment coefficient of heavy metal elements
in Asarum

样品 名称	富集系数					
	Hg	As	Cr	Cu	Cd	Pb
S1	0.48	0.05	0.23	0.67	2.90	0.06
S2	0.36	0.07	0.86	0.76	11.92	0.08
S3	0.50	0.13	2.02	0.88	8.86	0.11
S4	0.96	0.10	1.10	0.69	12.74	0.07
S5	0.78	0.13	2.98	0.94	10.48	0.10
S6	0.90	0.16	1.38	0.94	11.06	0.14
S7	0.76	0.10	1.20	0.90	4.38	0.05
S8	0.58	0.08	0.91	0.73	6.85	0.07
S9	0.59	0.11	1.25	0.88	9.81	0.07
S10	0.44	0.11	1.47	0.80	7.39	0.09
S11	0.44	0.11	1.59	0.81	9.82	0.07
S12	0.68	0.12	0.73	0.82	13.43	0.08
平均值	0.62	0.11	1.31	0.82	9.14	0.08
标准差	0.19	0.03	0.69	0.09	3.24	0.02

中^[25],因此,本样品采集地可考虑控制土壤 pH 值至中性,不仅满足细辛的生长需求,还可以降低细辛中重金属 Cd 的含量。

2.4 重金属污染评价及风险评估

采用潜在生态危害指数法评价土壤中重金属元素的生态风险^[26-28],参考 GB15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[14],单因子污染指数 P_i 是将土壤中元素的测量值与土壤污染风险筛选值进行比较的结果,见表 7。SS1、SS7 中 Cd 单因子污染指数 $1 < P_i \leq 2$,可见通化县英额布镇细辛种植地采样点 Cd 元素轻微污染,达到警戒线。

表 7 单因子污染指数评价

Tab.7 Evaluation of single-factor pollution index

土壤 批次	单因子污染指数					
	Hg	As	Cr	Cu	Cd	Pb
SS1	0.04	0.38	0.35	0.28	1.21	0.34
SS2	0.04	0.22	0.27	0.22	0.66	0.27
SS3	0.04	0.23	0.23	0.19	0.76	0.34
SS4	0.03	0.22	0.24	0.22	0.56	0.33
SS5	0.03	0.22	0.24	0.21	0.77	0.34
SS6	0.03	0.22	0.27	0.20	0.60	0.31
SS7	0.03	0.20	0.24	0.21	1.09	0.28
SS8	0.04	0.22	0.27	0.23	0.85	0.29
SS9	0.03	0.22	0.23	0.21	0.79	0.28
SS10	0.04	0.22	0.27	0.22	0.76	0.31
SS11	0.04	0.22	0.25	0.20	0.86	0.30
SS12	0.03	0.21	0.29	0.22	0.64	0.38

表 8 潜在风险评估
Tab.8 Potential risk assessment

土壤 批次	潜在生态风险系数						潜在生态 风险指数
	Hg	As	Cr	Cu	Cd	Pb	
SS1	1.46	3.78	0.70	1.39	36.20	1.71	45.24
SS2	1.73	2.19	0.53	1.10	19.80	1.37	26.71
SS3	1.59	2.26	0.45	0.96	22.80	1.68	29.74
SS4	1.04	2.23	0.48	1.09	16.80	1.64	23.27
SS5	1.15	2.22	0.48	1.03	23.00	1.71	29.59
SS6	1.33	2.21	0.55	1.02	18.00	1.56	24.67
SS7	1.18	2.05	0.47	1.07	32.70	1.40	38.87
SS8	1.48	2.19	0.54	1.16	25.50	1.47	32.33
SS9	1.39	2.22	0.46	1.03	23.70	1.39	30.20
SS10	1.57	2.17	0.53	1.11	22.70	1.54	29.63
SS11	1.50	2.22	0.50	1.02	25.90	1.51	32.65
SS12	1.38	2.12	0.58	1.10	19.20	1.88	26.25

土壤中重金属潜在生态风险系数及潜在生态风险指数见表 8, 12 批次土壤中重金属的潜在生态风险系数均低于 40, 属于轻微生态风险。12 批细辛土壤的 RI 均低于 150, 属于轻微污染。表明通化县细辛种植地采样点处于轻微生态风险等级。

3 结论

本研究通过对比试验选择出测定 6 种重金属元素的最佳测定方法, 选用 ICP-MS 测定 Pb、Cd、Cu、Cr 元素, 全自动汞分析仪测定 Hg 元素, AFS 测定 As 元素。测定结果表明 12 批细辛药材中 Cd 元素含量均超标, SS1、SS7 中 Cd 元素超出土壤背景值, 其余批次重金属含量均未超标, 可见通化县英额布镇细辛种植地采样点 Cd 元素轻微污染, 应采取有效措施降低该地土壤中 Cd 元素含量。计算富集系数结果显示 12 批细辛对 Cd 元素的富集系数均大于 1, 9 批细辛对 Cr 元素的富集系数大于 1, 表明该地区细辛对 Cd、Cr 元素相对富集。12 批次土壤中重金属的危害指数均低于 40, 属于轻微生态风险。12 批细辛土壤 RI 均低于 150, 属于轻微污染。由此可见, 控制该地土壤中的 Cd 含量是解决该地潜在生态风险的直接手段。

通过对细辛药材及土壤的重金属含量的测定, 分析土壤潜在的生态风险, 有利于控制、消除细辛重金属污染, 降低其对环境的影响, 实现绿色生态种植。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (2020 年版) (一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[2] 杨悦, 王丽娟, 何朋, 等. 北细辛再生植株形态结构及其挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. 中成药, 2018, 40(2): 487-490.

[3] 朱振兴. 细辛药材不同部位中马兜铃酸 A 含量的高效液相色谱法测定 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(10): 2 394-2 395.

[4] 王元清, 江星明, 王智, 等. 细辛炮制品 HPLC 指纹图谱定性有效成分定量分析研究 [J]. 中药材, 2015, 38(7): 1 388-1 392.

[5] FREI B, HIGDON J V. Antioxidant activity of tea polyphenols in vivo: Evidence from animal studies [J]. J. Nutr., 2003, 133(10): 3 275-3 284.

[6] 许晓辉, 王瑞, 党子龙, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定中药类保健品中 6 种有毒生物碱 [J]. 化学试剂, 2022, 44(4): 594-598.

[7] 吴世豪, 宋祥瑞, 赵鹏, 等. 高精度 X 射线荧光光谱法快速分析人体血液中 6 种有毒重金属元素 [J]. 分析试验室, 2023, 42(7): 878-882.

[8] 杜连云. 北细辛和防风外源性有害物质检测方法及其限量标准研究 [D]. 长春: 长春中医药大学, 2023.

[9] 易远红, 蒋东旭, 杜明胜. ICP-MS 法同时测定不同产地细辛药材中 6 种重金属及聚类分析 [J]. 西北药学杂志, 2020, 35(1): 32-37.

[10] 彭崇. 甘蔗生长期对复合污染土壤重金属的富集能力 [J]. 湖北农业科学, 2015, 54(4): 810-813.

[11] 谢志宜, 张雅静, 陈丹青, 等. 土壤重金属污染评价方法研究—以广州市为例 [J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1 329-1 337.

[12] 刘哲民. 宝鸡土壤重金属污染及其防治 [J]. 干旱区资源与环境, 2005, (2): 101-104.

[13] 赵恰, 赵明杰, 郭清, 等. 基于单因子评价法和综合污染指数法解析龙凤河水质状况 [J]. 江苏科技信息, 2023, 40(6): 72-75.

[14] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2018-08-01.

[15] 李秋燕, 魏明辉, 戴慧敏, 等. 锦州市土壤重金属污染特征及生态风险评估 [J]. 地质与资源, 2021, 30(4): 465-472.

[16] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Res., 1980, 14(8): 975-101.

[17] JAHANDARI A. Pollution status and human health risk

- assessments of selected heavy metals in urban dust of 16 cities in Iran[J]. *Environ. Sci. Poll. Res.*, 2020, **27**(18): 23 094-23 107.
- [18] YANG Y Y, ZHANG J X, XIAO X. Speciation and potential ecological risk of heavy metals in soils from overlapped areas of farmland and coal resources in Northern Xuzhou, China [J]. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, 2021, **7**(6): 1-6.
- [19] 盛维康, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 湘江水系沉积物重金属元素分布特征及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(5): 2 230-2 240.
- [20] 李鑫, 张越, 章舒祺, 等. 含鱼辅食制品中总汞和甲基汞含量的测定方法[J]. *食品科技*, 2014, **39**(1): 322-327.
- [21] 罗娜, 甘宁. ICP-MS 与原子荧光光谱法测定化妆品中砷、汞含量的比较[J]. *中国卫生工程学*, 2021, **20**(1): 22-24.
- [22] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准: WM/T 2—2004[S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2005-02-16.
- [23] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 地质高背景区土壤及玉米中重金属的含量及污染评价-以城口县为例[J]. *生态环境学报*, 2021, **30**(4): 841-848.
- [24] 徐琴, 李彬, 李青苗, 等. 川芎镉含量与栽培土壤 pH 及活性态 Cd 含量关系初探[J]. *安徽农业科学*, 2013, **41**(3): 1 044-1 046.
- [25] 于春雷, 高嵩, 孙文松. 连作对辽细辛土壤理化性质和根际微生物群落特征的影响[J]. *江苏农业科学*, 2022, **50**(14): 250-258.
- [26] 阮淑娴, 戴行飞. 潜在生态危害指数法在河道底泥重金属植物修复评价中的应用研究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2021, **2**(8): 93-94.
- [27] 查吕斌. 潜在生态危害指数法在沉积物质量评价中的应用研究[J]. *安徽农学通报*, 2021, **27**(16): 162-164.
- [28] 夏莹, 付晓燕, 刘莲莲. 辽宁省近岸海域表层沉积物重金属污染现状调查及评价[J]. *环境保护与循环经济*, 2022, **42**(3): 70-74.

标准物质与标准品

系列水分活度标准物质的研制

郑涵,王海峰*,张艾蕊,李佳
(中国计量科学研究院,北京 100029)

摘要:水分活度的准确测定对食品安全具有重要意义。水分活度仪急需水分活度标准物质进行校准。研制了氯化钠(NaCl)溶液和氯化锂(LiCl)溶液水分活度标准物质。采用质量平衡法和电位滴定法测定 LiCl 的纯度。采用重量法制备 LiCl 溶液,利用 LiCl 和水的质量以及 LiCl 纯度计算 LiCl 的质量摩尔浓度(m)。将 m 代入德拜-休克尔方程,计算得到渗透系数(ϕ)。根据物理化学基本原理,由 m 和 ϕ 计算得到水分活度的标准值。另外,还采用 NaCl 纯度标准物质制备了 NaCl 溶液水分活度标准物质,并计算出其水分活度标准值。7 种标准物质的标准值分别为 0.250、0.500、0.762、0.797、0.850、0.900 和 0.950,它们的扩展不确定度($U, k=2$)不超过 0.007。以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数据,由美国标准局(NBS)统计并发布。该系列水分活度标准物质可用于水分活度仪的校准和水分活度测量方法的验证。

关键词:水分活度;标准物质;渗透系数;氯化钠;氯化锂;不确定度

中图分类号: O657.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0105-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0675

Development of a Series of Certified Reference Materials of Water Activity ZHENG Han, WANG Hai-feng*, ZHANG Ai-ruì, LI Jia (National Institute of Metrology of China, Beijing 100029, China)

Abstract: Accurate determination of water activity is essential for food safety. The water activity meter needs the certified reference materials (CRMs) for water activity calibration. The CRMs of sodium chloride (NaCl) solution and lithium chloride (LiCl) solution for water activity were developed. The purity of LiCl was determined using the mass balance method and the potentiometric titration. The LiCl solution was prepared using the gravimetric method and its molarity (m) was calculated using the mass of LiCl and water, and the purity of LiCl. m was introduced into the Debye-Hückel equation, and then the corresponding osmotic coefficient (ϕ) was calculated. The certified value of a was calculated using ϕ and m according to physical chemistry basic theory. Furthermore, the CRMs of NaCl solution for water activity calibration were prepared using the CRM of NaCl for purity, and then their water activities were calculated. The certified values of seven CRMs were 0.250, 0.500, 0.762, 0.797, 0.850, 0.900, and 0.950, respectively. The reference value of ϕ expressed in the Debye-Hückel equation was published by the National Bureau of Standards (NBS) of the USA after the statistics and analysis. Their uncertainty ($U, k=2$) was less than 0.007. This series of CRMs can be used in the calibration of instruments and validation of analytical methods.

Key words: water activity; certified reference material; osmotic coefficient; sodium chloride; lithium chloride; uncertainty

水分活度(a)定义为样品中水的逸度(f)与相同温度下纯水的逸度(f°)之比。常温下水的蒸汽压很低,近似等于逸度,因此水分活度等于与被测样品平衡的空气中水的蒸汽压(P)与纯水的蒸汽压(P°)之比。食品中微生物的生物活性、化学反应和酶促反应活性都受到水分活度的影响。因此,水分活度是评价食品中微生物稳定性,从而评价食品保质期和安全性的一个重要参数之一。美国食品和药物管理局规定货架稳定食品的水分活度不得超过 0.85^[1],因此准确测定水分活度对于食品安全具有重要意义。

测量水分活度的方法有很多种。重量法通过

测定吸附剂的质量变化来测定样品的水分活度。例如蛋白质和微晶纤维素可以作为吸附剂,在真空干燥器中与样品平衡,样品的水分活度由吸附剂的质量变化和已知的吸湿等温曲线来计算^[2]。

收稿日期:2023-10-21;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:国家市场监督管理总局能力提升项目(31-ANL1814)。

作者简介:郑涵(2000-),女,黑龙江佳木斯人,硕士生,主要研究方向为水分计量。

通讯作者:王海峰, E-mail: wanghf@nim.ac.cn。

引用本文:郑涵,王海峰,张艾蕊,等.系列水分活度标准物质的研制[J].化学试剂,2024,46(3):105-111。

水分活度也可以通过与样品达到水分平衡的干燥滤纸的质量变化来确定。还可以将样品和盐的饱和溶液一起放在康卫氏皿中,测量平衡前后样品质量的变化;以盐的饱和溶液的水分活度为横坐标,以样品质量变化量为纵坐标作图,数据的拟合直线与 x 轴的交点等于样品的水分活度。重量法适用于水分活度较高的样品(如 0.40~0.98),简单方便,但是耗时且重复性较差^[3]。

蒸汽压法对盛有样品的容器抽真空,用油压力计或电容压力计测量平衡后水蒸汽压力,然后计算水分活度^[4]。蒸汽压法的测量重复性极好。目前,采用电容式、电阻式或冷镜露点式湿度传感器的水分活度仪,广泛用于水分活度的测量。最近, Meter 公司开发了一种基于激光可调吸收光谱法(TDLAS)湿度传感器的水分活度仪,可以在 3~5 min 内快速测定水分活度,并且不受样品中挥发性物质的影响^[5]。

水分活度仪应使用水分活度标准物质进行校准,以保障量值溯源。另外,采用电容式传感器的水分活度仪漂移较为明显,因此需要周期性校准^[6]。盐的饱和溶液由于其水分活度极为稳定,因此被广泛用作标准样品。然而,水分活度仪测量盐的饱和溶液,需要较长的平衡时间;相比之下,盐的不饱和溶液只需几分钟就能达到稳定值,更适合作为标准物质。

虽然蒸汽压法测定盐的不饱和溶液的水分活度结果重复性和准确度都很高,但缺乏商业仪器,测量和计算也很复杂。相比之下,盐的不饱和溶液的水分活度可以根据物理化学基本原理,利用水分活度和电解质的摩尔渗透系数(ϕ)的函数关系(式(1))来计算(式(2))^[7]。

$$\phi = [-1000/(\nu m M)] \ln a \quad (1)$$

$$a = e^{(1/1000)\phi \nu m M} \quad (2)$$

式中, ϕ 是盐的渗透系数; ν 是 1 mol 盐电离出的离子的摩尔数; m 是盐的质量摩尔浓度(mol/kg),即 1 kg 溶剂溶解的溶质的物质的量; M 是水的分子质量,18.015 g/mol; a 是溶液的水分活度; e 是常数,约等于 2.718 3。

例如, m 为 1.00 mol/kg 的氯化钠(NaCl)水溶液, ϕ 为 0.936,水分活度为 0.967,根据式(2)可以计算出不同浓度的 NaCl 溶液的水分活度的标准值,其范围为 0.76~1.00^[8]。另外,NaCl 纯度标准物质容易获得,因此研制 NaCl 溶液水分活度标准物质,较为方便。但是,研制低量值的水分活度标准物质难度较大。Meter 公司提供了两种氯化锂(LiCl)标准溶液,水分活度分别为 0.250

和 0.500。然而,LiCl 具有高度的吸湿性,这使得溶液的制备较为困难。由于 LiCl 杂质的准确测定较为复杂,国内外都没有 LiCl 纯度标准物质。另外,不同研究人员使用不同方法测定的 LiCl 溶液的渗透系数略有不同。没有国际或国家标准规定 LiCl 溶液渗透系数或水分活度的标准值。此外,ISO 导则 35 规定,标准物质的定值应使用权威方法定值,或者使用两种具有独立溯源链的测量方法来联合定值^[9]。所以,开发低水分活度的标准物质目前仍是一个挑战。

本文采用重量法制备了两种 LiCl 溶液和 5 种 NaCl 溶液水分活度标准物质,根据渗透系数的标准数据,计算水分活度的标准值,量值覆盖 0.250~0.950 范围。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

LP6200S 型分析天平(分辨率为 0.01 g,德国赛多利斯公司);MX5 型分析天平(分辨率为 0.001 mg)、XP 205 型分析天平(分辨率为 0.01 mg)(瑞士梅特勒-托利多公司);899 型卡尔·费休库仑法水分测定仪、930 型离子色谱仪(IC)(瑞士万通公司);Ultra E1 型手套箱(箱内气体露点 <-65 °C,北京阿尔克气体净化设备有限公司);iCAP7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国赛默飞公司);7700 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国安捷伦公司);5E-MF6000 型马弗炉(长沙开元仪器股份有限公司);Aqualab 4TEV DUO 型水分活度仪(美国 Meter 公司);622 型温度湿度大气压计(美国德图公司)。

LiCl(超干,美国 Alfa 公司);卡尔·费休试剂(Coulomat AG,美国霍尼韦尔公司);铝箔(厚度 0.014 mm,成都洪昌塑料工业有限公司);无灰滤纸(Whatman 40 号,过滤颗粒尺寸大于 8 μm ,灰分含量不超过 70 mg/kg,美国通用电气医疗保健公司);NaCl 纯度标准物质(GBW 06103,纯度标准值为 999.92 mg/g,扩展不确定度($U, k=2$)为 0.08 mg/g)、29 种金属元素含量标准物质(GBW(E) 082429,元素浓度标准值为 10.0 mg/L,相对不确定度($U_r, k=2$)为 3%)、硫酸根浓度标准物质(GBW(E) 080267,标准值为 100 mg/L, $U_r(k=2)$ 为 1%)、钨酸钠(Na_2WO_4)溶液标准物质(NIM RM3142,浓度为 100 mg/L, $U_r(k=2)$ 为 2%)(中

国计量科学研究院)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准物质的制备

以水分活度为 0.500 的 LiCl 溶液标物为例,介绍制备方法。将 LiCl 原料包装瓶、LP6200S 型分析天平和一个 500 mL 容积的容量瓶,放入手套箱内,以避免大气中水蒸汽的干扰。将颗粒状 LiCl 转移到容量瓶中,直到质量示数接近目标质量(153.3 g),然后逐个加入 LiCl 颗粒,最终加入的 LiCl 质量为 153.31 g。然后,将容量瓶和分析天平移出手套箱。在大气环境下,向容量瓶中加入去离子水,直至水的质量接近目标值(423.3 g),然后一滴一滴地加入水,最终加入的水的质量为 423.36 g。将 LiCl 溶液连续分装至 5 mL 安瓿瓶中,每瓶 2.1 mL,总计 220 瓶;然后用火焰封装安瓿瓶。

LiCl 的称量受到氮气(N₂)浮力的影响。根据式(3)计算真空中 LiCl 的质量。

$$W_0 = W' \times [(1 - \rho_{N_2}/\rho_{weight}) / (1 - \rho_{N_2}/\rho_{LiCl})] \quad (3)$$

式中, W_0 是真空中 LiCl 质量,g; W' 是 N₂ 中 LiCl 的质量测量结果,g; ρ_{N_2} 是 N₂ 的密度(mg/cm³),根据手套箱内的温度和压力计算^[10]; ρ_{weight} 是砝码的密度,8 000 mg/cm³; ρ_{LiCl} 是 LiCl 的密度,2 070 mg/cm³。

类似的,根据式(4)计算真空中水的质量。其中,空气密度根据空气的温度、湿度和压力计算^[11]。

$$W_0 = W' \times [(1 - \rho_{air}/\rho_{weight}) / (1 - \rho_{air}/\rho_{H_2O})] \quad (4)$$

式中, W_0 是真空中水的质量,g; W' 是空气中水的质量测量结果,g; ρ_{air} 是空气的密度,mg/cm³; ρ_{H_2O} 是水的密度,1 000 mg/cm³。

按照类似的方法,配制其他水分活度标准物质。配制 NaCl 溶液标准物质之前,在 500 °C 下干燥 6 h,蒸发去掉可能的水分。

1.2.2 LiCl 纯度定值策略

根据中国有色金属行业标准(YS/T 744—2010)^[12],纯 LiCl 通常含有以下杂质:金属元素(如钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)、钡(Ba)和铜(Cu))、阴离子(硫酸盐(SO₄²⁻))、不溶物质和水,如图 1 所示^[11]。有两种方法来确定 LiCl 的纯度:电位滴定法和质量平衡法。电位滴定法用电位滴定法测定 LiCl 中氯离子的质量分数,然后根据 Li⁺与 Cl⁻的化学计量比(1:1)计算 LiCl 的纯度(图 1)。质量平衡法对所有杂质进行识别和定量,通过从 1 g/g(1 000 mg/g)中减去杂质的总含量,得到 LiCl 的纯度(图 1)。最后,用

这两种方法的结果的平均值作为 LiCl 的纯度的标准值。

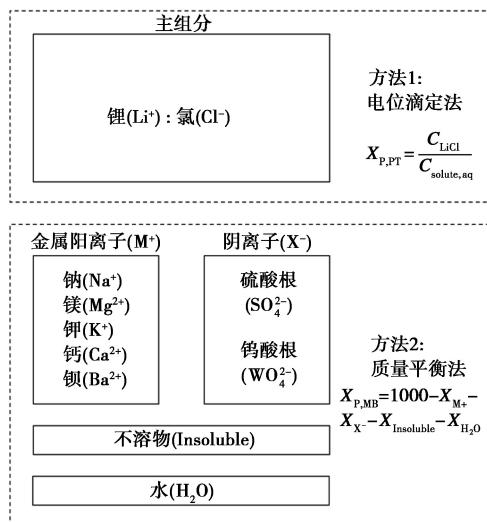


图 1 LiCl 纯度定值策略

Fig.1 Strategy of certification of purity of LiCl

1.2.3 LiCl 水分的测定

采用卡尔·费休库仑法测定 LiCl 中的水分。将库仑法水分仪和分析天平放入手套箱。在手套箱内称取约 0.40 g LiCl 样品,然后打开水分仪滴定池的盖子,直接进样。根据法拉第定律,根据电解电量计算样品水分。

1.2.4 LiCl 金属杂质含量的测定

将含有 29 种金属元素的标准物质(GBW(E) 082429)稀释,校准 ICP-MS 和 ICP-OES,然后用这两台仪器测量浓度为 1.00 g/L 的 LiCl 溶液,测定溶液中 Na、K、Ca、Ba 和 Mg 的浓度,进而计算 LiCl 中 Na、K、Ca、Ba 和 Mg 的含量。

1.2.5 LiCl 阴离子杂质的测定

采用离子色谱测量 LiCl 阴离子杂质的含量。LiCl 溶液的浓度约为 200 mg/L。用 Metrosep A Supp 5 型色谱柱分离阴离子。进样量为 200 μL。

1.2.6 LiCl 不溶物的测定

将长方形铝箔折叠成 3×2×2 cm 的舟状。铝箔坩埚在马弗炉中以 500 °C 加热 12 h。当炉中温度下降到 200 °C 时,坩埚转移到环境气氛中。当坩埚冷却到室温时,称重。随后,将 5 g LiCl 溶解在 100 g 去离子水中, LiCl 溶液通过无灰滤纸过滤。滤纸用 100 mL 去离子水洗涤,重复洗涤 7 次。然后,将滤纸折叠起来,放入退火后的铝箔坩埚中。将坩埚转移到铝盒中,然后将铝盒在马弗炉中以 500 °C 加热 2 h。在炉温下降到 200 °C 后,将铝盒移入干燥器,15 min 后,铝箔坩埚被移

出并称重。对空白滤纸进行同样的操作,并称量铝箔坩埚和空白滤纸灰分的总质量。 LiCl 中不溶性物质的含量按式(5)计算。

$$X_{\text{Insoluble}} = [W_4 - W_3 - (W_2 - W_1)]/W_0 \quad (5)$$

式中, $X_{\text{Insoluble}}$ 为 LiCl 中不溶性物质的含量, g/g ; W_0 是 LiCl 样品的质量, g ; W_1 是空白铝箔坩埚的质量, g ; W_2 是含有空白铝箔坩埚和空白滤纸灰分的总质量, g ; W_3 是样品测定时铝箔坩埚的质量, g ; W_4 是滤纸灰分、 LiCl 不溶物质和铝箔坩埚的总质量, g 。

1.2.7 电位滴定法测定 LiCl 纯度

采用 NaCl 纯度标物(GBW 06103),使用重量法制备了 NaCl 标准溶液。然后用硝酸银(AgNO_3)溶液滴定,从而计算 AgNO_3 溶液的摩尔浓度。然后用 AgNO_3 溶液滴定溶质质量分数约为 4.35 mg/g 的 LiCl 溶液,进样量约为 10 mL 。根据式(6)计算溶液中 LiCl 的质量分数,根据式(7)计算氯化锂的纯度。

$$C_{\text{LiCl}} = (C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} M_{\text{LiCl}})/M_{\text{LiCl,aq}} \quad (6)$$

$$X_{\text{P,PT}} = C_{\text{LiCl}}/C_{\text{Solute,aq}} \quad (7)$$

式中, C_{LiCl} 是 LiCl 溶液中的 LiCl 的质量分数, g/g ; C_{AgNO_3} 是 AgNO_3 溶液的摩尔浓度, mol/L ; V_{AgNO_3} 是消耗 AgNO_3 溶液的体积, L ; M_{LiCl} 是 LiCl 的分子质量, 42.93 g/mol ; W_{LiCl} 是 LiCl 溶液的质量, g ; $X_{\text{P,PT}}$ 是通过电位滴定法测定的 LiCl 的纯度, g/g ; $C_{\text{Solute,aq}}$ 是 LiCl 溶液中溶质的质量分数的配制值, g/g 。

1.2.8 水分活度的测定

使用带有冷镜露点传感器的水分活度仪来测

表 1 水分活度标准物质配制的数据和计算结果

Tab.1 Data of preparation and calculated results of CRM of water activity

溶质	溶质质量/ g	N_2 /空气密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	溶质质量 修正值/g	水质量/ g	空气密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	水质量 修正值/g	溶质纯度/ %	质量分数/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	质量摩尔浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	渗透 系数	水分 活度
LiCl	222.64	1.175	222.73	389.17	1.239	389.59	99.954	0.363 58	13.48	2.851	0.250
LiCl	153.31	1.175	153.37	423.36	1.239	423.82	99.954	0.265 60	8.533	2.251	0.500
NaCl	154.34	1.228	154.40	443.29	1.228	443.77	99.992	0.258 11	5.953	1.267	0.762
NaCl	135.05	1.228	135.11	443.32	1.228	443.80	99.992	0.233 36	5.209	1.208	0.797
NaCl	108.50	1.228	108.54	460.46	1.228	460.96	99.992	0.190 58	4.029	1.118	0.850
NaCl	78.10	1.226	78.13	472.68	1.226	473.19	99.992	0.141 71	2.825	1.034	0.900
NaCl	42.58	1.215	42.60	489.67	1.215	490.19	99.992	0.079 95	1.487	0.957	0.950

将 $m(5.953 \text{ mol/kg})$ 代入渗透系数的拟合方程(德拜-休克尔方程,即式(9))中^[13],得到该浓度下 NaCl 溶液的渗透系数(ϕ),为 1.267。将 NaCl 溶液的 m 、 ϕ 和水的分子量($M_{\text{H}_2\text{O}}$)代入式(2),计算其水分活度(a),结果为 0.762(表 1)。

$$\phi = 1 - 2.30585$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[A/((B^*)^3 m) \right] \left[(1 + B^* \sqrt{m}) - 4.60517 \log(1 + \right. \\ & \left. B^* \sqrt{m}) - 1/(1 + B^* \sqrt{m}) \right] \\ & - 1/2\beta m - 2/3Cm^2 - 3/4Dm^3 - 4/5Em^4 - \\ & \left. 5/6Fm^5 - 6/7Gm^6 \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中, A 、 B^* 、 β 、 C 、 D 、 E 、 F 和 G 分别为 0.510 8、1.449 5、0.020 442、 5.7927×10^{-3} 、 -2.8860×10^{-4} 、0.0 和 0^[13]。

量标准物质候选物。当读数在 3 min 范围内的变化量小于 0.001 时,记录读数。测量时间通常为 7~8 min。水分活度仪用 LiCl 、氯化镁、 NaCl 和溴化钾的饱和溶液进行校准,它们的水分活度标准值分别为 0.113、0.328、0.753 和 0.809。

2 结果与讨论

2.1 NaCl 水分活度标准物质

参考 1.2.1 所述的制备方法,制备了 5 种不同浓度的 NaCl 溶液水分活度标准物质,配制的原始数据和计算结果详见表 1。以目标值为 0.762 的水分活度标物为例,空气中 NaCl 的质量为 154.34 g。称量时,空气的温度为 17.3°C ,湿度为 13.1% rh,大气压为 102.39 kPa,计算得到空气密度为 1.228 kg/m^3 ^[11]。参考式(3)对空气浮力进行修正, NaCl 真空中的质量为 154.40 g。类似的,空气中水的质量为 443.29 g,经过浮力修正后,真空中水的质量为 443.77 g;已知氯化钠的纯度为 99.92 mg/g,按照式(8)计算得到溶液中 NaCl 的质量摩尔浓度(m)为 5.953 mol/kg。

$$m = (W_{0,\text{NaCl}}/X_{\text{P,NaCl}})/(M_{\text{NaCl}}W_{0,\text{H}_2\text{O}}) \quad (8)$$

式中, m 是 NaCl 质量摩尔浓度, mol/kg ; $W_{0,\text{NaCl}}$ 是真空中 NaCl 的质量, g ; $X_{\text{P,NaCl}}$ 是 NaCl 的纯度, g/g ; M_{NaCl} 是 NaCl 的分子量, g/mol ; $W_{0,\text{H}_2\text{O}}$ 是真空中水的质量, g 。

类似的,按照上述方法,分别计算了其他 4 种 NaCl 溶液标准物质,其水分活度分别为 0.797、0.850、0.900 和 0.950(表 2)。

不饱和盐溶液水分活度标准物质的定值,基于渗透系数(ϕ)的标准数据。电解质溶液的 ϕ 可以由电池的电动势测定^[13],因此可溯源至电压的 SI 单位。电解质溶液的 ϕ 也可以用蒸汽压法测定,因此可溯源至压力的 SI 单位。美国标准局(National Bureau of Standards, NBS)的 Hamer 等^[13]总结了 1919 年至 1972 年期间数十家实验室使用不同方法测定的典型电解质溶液的渗透系

数的实验结果,汇总得到了以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数据(即式(9))。针对每种电解质,给出德拜-休克尔公式的各个常数的拟合值,并给出 ϕ 的标准偏差^[13]。例如,NaCl 的 ϕ 的标准偏差仅为 6.4×10^{-4} ,说明多家实验室的数据高度一致;LiCl 的 ϕ 的标准偏差为 0.010 7,说明多家实验室的数据有一定的分散性^[13]。该标准数据,是目前国际范围内最完整的科学数据,由权威单位发布,并提供标准数据的标准偏差,因此,基于该标准数据为水分活度标准物质定值,能够使标物特性量值溯源至电压和压力等 SI 单位,并实现等效一致。

采用水分活度仪检验 NaCl 溶液物质候选物的均匀性。结果表明标准物质候选物是均匀的^[9]。还采用水分活度仪检验 NaCl 溶液物质候选物的长期稳定性和短期稳定性。结果表明,5 种 NaCl 溶液标准物质候选物的量值是稳定的^[9]。

按照 ISO 导则 35 的规定,评定标准物质认定值的不确定度。将式(8)代入式(2),得到水分活度的计算公式(式(10)),以此作为特性量值的数学模型,评定定值结果的不确定度(u_{char})^[9]。

$$a = e^{(\phi v W_{0,\text{LiCl}} M_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{P}})/(W_{0,\text{H}_2\text{O}} M_{\text{LiCl}})} \quad (10)$$

评定每一个变量的不确定度。然后根据不确定度传播定律,采用方差合成的方法,计算得到 u_{char} 。以德拜-休克尔公式表示的 ϕ 的标准数据的不确定度,由两部分构成,一部分是测量方法的不确定度,以蒸汽压法作为代表,对水分活度的不确定度贡献不超过 0.002 5;另一部分是多家实验室 ϕ 数据的分散性,由标准数据的标准偏差表示,对水分活度的不确定度贡献约为 0.000 1 (NaCl) 和 0.001 (LiCl)。可见,标准数据引入的水分活度的不确定度非常小。

然后分别评定均匀性、长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度(u_{H} 、 u_{ls} 和 u_{sts}),将这些不确定度分量方差合成,得到特性量值的标准不确定度(u_{CRM}),进而得到扩展不确定度($U, k=2$)^[9]。

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{H}}^2 + u_{\text{ls}}^2 + u_{\text{sts}}^2} \quad (11)$$

按照上述方法评定 5 种 NaCl 溶液标准物质的不确定度(U),均为 0.006(表 2)。由于篇幅有限,具体过程略。

2.2 LiCl 水分活度标准物质

由于国内外缺乏 LiCl 纯度标准物质,所以先用两种不同原理的方法测定 LiCl 原料的纯度。

表 2 水分活度标准物质的定值结果及不确定度
Tab.2 Certified value and its uncertainty of CRMs
of water activity

标准物质编号	水分活度认定值	不确定度($U, k=2$)
GBW(E) 130843	0.250	0.006
GBW(E) 130844	0.500	0.007
GBW(E) 130845	0.762	0.006
GBW(E) 130846	0.797	0.006
GBW(E) 130847	0.850	0.006
GBW(E) 130848	0.900	0.006
GBW(E) 130849	0.950	0.006

用卡尔·费休库仑法测定 LiCl 原料 10 次,水分的平均值为 366 mg/kg,标准偏差为 27 mg/kg,表明水分测量结果重复性良好。YS/T 744—2010 规定,LiCl 的水分应采用干燥失重法进行测定^[12]。但是,初步实验结果表明,由于 LiCl 在称重和冷却过程中从环境中吸收水分,干燥失重法的灵敏度较差,对水分小于 5 000 mg/kg 的 LiCl 测量结果不准确。相比之下,由于库仑滴定法的重复性好,卡尔·费休库仑法可以准确地测定极低水分的样品。如果在空气环境中打开滴定池直接进样,漂移突然增加,然后非常缓慢地下降,滴定无法正常终止,测量结果的重复性和准确度较差。这是由于大气中的水分随样品进入滴定池,然后缓慢地被碘消耗。为了消除大气中水分的干扰,将水分仪放置在水手套箱内容,打开滴定池后,漂移极低(1~2 $\mu\text{g}/\text{min}$),并且保持稳定,因此保证了测量结果的准确可靠。

LiCl 中不溶物沉积在滤纸上,然后随滤纸在高温下灼烧。重复测量空白滤纸的灰分 6 次,灰分($W_2 - W_1$)的平均值和标准差分别为 85 和 1.7 μg 。重复测定 LiCl 不溶物的质量分数 10 次,质量分数平均值和标准偏差分别为 26.5 和 7.0 mg/kg。YS/T 744—2010 规定,LiCl 中不溶物的质量分数采用重量法测定,即采用预称重玻璃滤坩过滤不溶物,然后在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,然后再次称重,增重部分即为不溶物质量^[12]。初步实验结果表明,采用玻璃滤坩的重量法测量结果重复性差,主要是由于玻璃滤坩质量大(100 g),体积大,冷却过程从环境吸收水分,使得质量测定结果不重复。相比之下,铝箔坩坩在高温退火过程中形成了结晶的 γ 型三氧化二铝薄膜,在空气环境中不吸湿^[14,15],因此,可以采用灼烧残渣法准确测定 LiCl 中不溶物的质量分数。

利用 ICP-MS 半定量地测定了 LiCl 中从 Li

到铷的 72 种元素的质量分数。结果表明, LiCl 的主要金属杂质为 Na、Mg、K、Ca、Ba 和 W, 质量分数分别为 7.68、2.63、1.34、3.01、2.48 和 21.8 mg/kg。校准后, 用 ICP-MS 定量测定 LiCl 溶液中 Na、Mg、K、Ca、Ba 和 W 的浓度, 然后计算其在 LiCl 中的质量分数。结果表明, LiCl 中 Na、K、Mg、Ca、Ba 和 W 的质量分数平均值(标准偏差)分别为 3.99(0.40)、4.00(0.10)、2.19(0.20)、3.43(0.36)、2.64(0.09)和 28.4(0.2) mg/kg, 说明 W 是 LiCl 的主要金属杂质。还用 ICP-OES 法测定了 LiCl 中上述金属元素的含量, 其中 Ca 的质量分数平均值为 3.43 mg/kg, 标准偏差为 0.36 mg/kg。对于大多数元素, ICP-MS 的检测限(LOD)都低于 ICP-OES, 因此以 ICP-MS 的测量结果为准。但是, 用 ICP-MS 测量 Ca, 存在同量异位素的干扰, 因此 ICP-MS 的 LOD(0.1 mg/kg)高于 ICP-OES(0.02 mg/kg)。因此, 以 ICP-OES 的结果作为 LiCl 中 Ca 的质量分数的测量结果。

和去离子水的空白离子色谱图相比, LiCl 溶液的色谱图上除了 Cl^- 离子之外, 发现两个杂质峰, 保留时间分别为 15.5 和 21.5 min, 前者是 SO_4^{2-} , 后者与常见阴离子的保留时间都不一致。考虑到 ICP-MS 结果表明, LiCl 中存在较高含量的钨, 因此使用离子色谱分析了 Na_2WO_4 的标准溶液。 WO_4^{2-} 离子色谱峰的保留时间(21.5 min)和 LiCl 中未知阴离子的一致, 表明在 21.5 min 处的阴离子为 WO_4^{2-} 。离子色谱测定的 LiCl 中 SO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的质量分数(标准偏差)分别为 53.6(3.0)和 41.1(5.3) mg/kg。对应的 LiCl 中 W 的质量分数为 30.5 mg/kg, 与 ICP-MS 的结果(28.4 mg/kg)一致。离子色谱和 ICP-MS 结果的一致证实了杂质 W 来源于钨酸盐。

如上所述, LiCl 中水($X_{\text{H}_2\text{O}}$)和不溶物($X_{\text{insoluble}}$)的质量分数分别为 366 和 27.0 mg/kg。此外, LiCl 的阴离子总量(SO_4^{2-} 和 WO_4^{2-})为 94.7 mg/kg, 阳离子总量(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+})为 16.3 mg/kg。用 ICP-MS 测定的其他阳离子的含量极低, 可以忽略不计。因此, 阴离子杂质电荷数大于阳离子杂质电荷的含量。所以, LiCl 中 Li 的物质的量略多于 Cl 的物质的量, 多出部分的质量分数是 4.62 mg/kg, 应当认为是 LiCl 的杂质, 在计算 LiCl 纯度时应从总质量分数(1 g/g)中扣除。

$$X_{\text{P,MB}} = 1000 - X_{\text{M}^+} - X_{\text{X}^-} - X_{\text{insoluble}} - X_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

如式(12)所示, 根据质量平衡原理, 从 1 g/g 中扣除阳离子杂质(X_{M^+})、阴离子杂质(X_{X^-})、 $X_{\text{insoluble}}$ 和 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 后, 即得到 LiCl 的纯度($X_{\text{P,MB}}$), 结果为 999.49 mg/g。

另一方面, 用电位滴定法测定的 LiCl 的纯度。采用 NaCl 标准溶液标定 AgNO_3 溶液, 得知 AgNO_3 溶液浓度为 0.097 20 mol/L。根据式(6)和(7)计算得到 LiCl 的纯度($X_{\text{P,PT}}$)。 $X_{\text{P,PT}}$ 结果的平均值为 999.57 mg/g, 标准偏差为 0.17 mg/g。

两种方法测定的纯度结果分别为 999.49 和 999.57 mg/g, 偏差仅为 0.08 mg/g, 说明了两种方法准确可靠。以两种方法的平均值(999.53 mg/g)作为 LiCl 的纯度(X_{P}) (表 2)。 X_{P} 通过两条独立的量值溯源链溯源至 SI 质量单位, 因此符合 ISO 导则 35 对标准物质定值的要求^[9]。

LiCl 溶液标准物质配制的详细数据详见表 1。以水分活度目标值为 0.500 的标物为例, 溶液中 LiCl 的质量分数的配制值为 0.265 60 g/g, 换算成质量摩尔浓度为 8.533 mol/kg。

LiCl 溶液的渗透系数拟合如式(9)所示。公式中的 A 、 B^* 、 β 、 C 、 D 、 E 、 F 和 G 分别为 0.510 8、1.305、0.116 03、 $-7.772\ 6 \times 10^{-3}$ 、 $2.927\ 9 \times 10^{-3}$ 、 $-3.195\ 3 \times 10^{-4}$ 、 $1.406\ 8 \times 10^{-5}$ 和 $-2.249\ 8 \times 10^{-7}$ ^[13]。将 LiCl 的 m (8.533 mol/kg) 代入式(9), 得到 LiCl 溶液的 ϕ 为 2.251; 将 m 和 ϕ 代入式(2), 得到溶液的水分活度为 0.500。类似的, 另一个 LiCl 溶液标准物质的水分活度为 0.250。

采用本文所述的方法研制水分活度标准物质或标准样品, 简便易行。标准物质生产者可以据此生产任意水分活度的标准物质; 有经验的分析工作者可以在实验室自制水分活度标准样品, 用于日常仪器校准、方法验证或能力验证。

3 结论

本文报道了 NaCl 溶液和 LiCl 溶液水分活度标准物质的研制。采用质量平衡法和电位滴定法测定 LiCl 的纯度。采用重量法制备 LiCl 溶液, 利用 LiCl 和水的质量以及 LiCl 纯度计算 LiCl 的质量摩尔浓度(m)。根据物理化学基本原理, 由 m 和 ϕ 计算得到水分活度的标准值。7 种标准物质(GBW(E) 130843-130849)的标准值分别为 0.250、0.500、0.762、0.797、0.850、0.900 和 0.950, 它们的扩展不确定度(U , $k=2$)不超过 0.007。以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数

据,由美国标准局(NBS)统计并发布。该系列水分活度标准物质可用于水分活度仪的校准和水分活度测量方法的验证。

参考文献:

- [1] FDA(2003). Water Activity (aw) in Foods[Z]. Food and Drug Administration.
- [2] LABUZA T P, KREISMAN L N, HEINZ C, et al. Evaluation of the abbeon cup analyzer compared to the vpm and fett-vos methods for water activity measurement[J]. *J. Food Process Pres.*, 1977, **1**: 31-41.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. 食品水分活度的测定: GB/T 23490—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-04-27.
- [4] RAHMAN M S, SABLANI S S, GUIZANI N, et al. Direct manometric determination of vapor pressure[J]. *Curr. Protocols Food Anal. Chem.*, 2001, **1**: A2.4.1-A2.4.6.
- [5] ALLAN M, MAUER L J. Dataset of water activity measurements of alcohol: Water solutions using a Tunable Diode Laser[J]. *Data Brief.*, 2017, **12**: 364-369.
- [6] STEKELENBURG F K, LABOTS H. Measurement of water activity with an electric hygrometer[J]. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, 2007, **26**: 111-116.
- [7] LANG A R G. Osmotic coefficients and water potentials of sodium chloride solutions from 0 to 40 °C [J]. *Aust. J. Chem.*, 1967, **20**: 2 017-2 023.
- [8] International standard organization. microbiology of food and animal feeding stuffs-determination of water activity: ISO 21807[S]. Geneva: International standard organization, 2004-09-29.
- [9] International standard organization. reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability: ISO Guide 35[S]. Geneva: International standard organization, 2017-10-31.
- [10] NIST Chemistry WebBook. Isothermal properties for nitrogen[M]. Colorado: NIST, 2023.
- [11] DAVIS R S. Equation for the determination of the density of moist air (1981/91) [J]. *Metrologia*, 1992, **29**: 67-70.
- [12] 中华人民共和国工业和信息化部. 中国有色金属行业标准: YS/T 744—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010-11-22.
- [13] HAMER W J, WU Y C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C [J]. *J. Phys. Chem. Refer. Data*, 1972, **1**: 1 047-1 100.
- [14] CHEN C, WANG H F, LI J, et al. Improved residue on ignition method for the mass fraction of inorganic impurities of pure organic substances [J]. *Accredit. Qual. Assur.*, 2022, **27**: 243-248.
- [15] 王海峰, 李佳, 孙国华. 乙酰苯胺元素含量标准物质的研制[J]. 化学试剂, 2022, **44**(5): 767-772.

合成与工艺技术

一种三重对称硫杂扭曲多环芳烃的合成

邹肖,张宁琪,王宝军,张强*,张勇奇,汪艳,张田雷

(陕西理工大学 化学与环境科学学院 陕西省催化基础与应用重点实验室,陕西 汉中 732000)

摘要:硫杂多环芳烃具有并苯类物质的独特导电作用和光合作用中能够提高导电作用和光电效率的独特优势。围绕硫杂多环芳烃,以 1,3,5-三(2-溴苯基)苯和苯并噻吩-2-硼酸通过钯催化的 Suzuki 反应得到苯并噻吩结构的寡聚苯撑分子,苯并噻吩结构的寡聚苯撑分子在 FeCl_3 作用下氧化脱氢环化合成了三重硫杂扭曲多环芳烃分子。中间体和产物的结构通过核磁共振波谱、质谱进行了表征。三硫杂多环芳烃的合成丰富了硫杂多环芳烃的种类,为合成更大共轭体系的三重硫杂扭曲多环芳烃提供了研究基础,三重硫杂扭曲多环芳烃分子为有机半导体材料,发光材料太阳能电池,光电二极管等分子器件提供的重要的候选材料。

关键词:扭曲多环芳烃;硫杂螺烯;多重螺烯;Suzuki 反应;Scholl 反应

中图分类号: O625 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0112-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0702

Synthesis of a New Sulfur Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons ZOU Xiao, ZHANG Ning-qi, WANG Bao-jun, ZHANG Qiang*, ZHANG Yong-qi, WANG Yan, ZHANG Tian-lei (Shaanxi Key Laboratory of Catalysis Fundamentals and Applications, School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 732000, China)

Abstract: Sulfur heterocyclic aromatic hydrocarbons have the unique conductivity of benzo compounds and the unique advantages of improving conductivity and photoelectric efficiency in photosynthesis. Oligophenylene with benzothiophene structure was synthesized by the palladium-catalyzed Suzuki reaction of 1,3,5-tri(2-bromophenyl) benzene and benzothiophene-2-boric acid around sulfur heteropolycyclic aromatic hydrocarbons. Trithiophene twisted polycyclic aromatic hydrocarbons were synthesized by the oxidative dehydrogenation of oligophenylene with FeCl_3 . The structures of the intermediates and products were characterized by NMR and MS. The synthesis of Trisulfide heteropolycyclic aromatic hydrocarbons enriches the family of Sulfur heteropolycyclic aromatic hydrocarbons and provides a research platform for the synthesis of triple sulfur hetero twisted polycyclic aromatic hydrocarbons with larger conjugated systems. Twisted triplethiapolycyclic aromatic hydrocarbon molecules could be employed as the important candidates for organic semiconductor materials, light-emitting materials, solar cells, and photodiodes as well as other molecular devices.

Key words: twisted polycyclic aromatic hydrocarbons; sulfide helicenes; multiple helicenes; Suzuki reaction; Scholl reaction

杂原子嵌入的多环芳烃是一类重要的有机功能分子,将杂原子引入到螺旋型多环芳烃中是一种制备新型手性材料的有效策略。在很多情况下,杂原子取代的螺烯都表现出比其类似结构全碳螺烯更优的性能,具有重要的研究价值和应用前景。近年来,含杂原子多环芳烃的合成已经成为设计与开发新型光、电性能有机材料的重要课题之一^[1-5]。然而在多环芳烃中引入硫原子也可能存在许多问题,如反应活性差、溶解性差、反应条件苛刻、难以纯化等。噻吩环与苯环相比,噻吩环具有较大的电子云密度,因此更有利于空穴的注入。硫原子嵌入多环芳烃主要有两种途

径^[6-11]:(1)后修饰的方法,将硫原子掺杂到碳骨架中^[12]。2011年,Chiu等^[13]合成了含不同取代基团的四重硫杂六苯并蒽分子,调控碳骨架的几何结构:一方面,引入非六元环结构实现分子结构

收稿日期:2023-11-02;网络首发日期:2023-12-19

基金项目:陕西省教育厅重点项目(20JS015);陕西理工大学科研项目(SLGPT2019KF01-20)。

作者简介:邹肖(1999-),女,陕西铜川人,硕士生,主要研究方向为多环芳烃的合成。

通讯作者:张强, E-mail: zhangqiang22@126.com。

引用本文:邹肖,张宁琪,王宝军,等.一种三重对称硫杂扭曲多环芳烃的合成[J].化学试剂,2024,46(3):112-117。

从平面到曲面的转变,如 2013 年, Kawasumi 等^[14]以心轮烯为母核,通过 π -扩展、脱氢环化反应,设计合成了含有五元环和七元环结构的扭曲纳米石墨烯分子。另一方面,通过改变边缘上的位阻效应实现分子结构的扭曲,如含螺烯分子结构的多环芳烃,由于结构中存在着螺烯分子,使其分子结构变得高度扭曲,从而展现出独特的光学和电子性质。2014 年, Zhang 等^[15]提出了共价自组装的合成策略,采用“自下而上”的方法构建三重对称复杂纳米石墨烯分子,2022 年, Wu 等^[16]以氮杂巴基碗分子为母核,通过与螺烯的杂化,经过三步反应成功得到了硫杂五重[6]螺烯;(2)将含硫的杂环单元,如噻吩环,稠合到多环芳烃骨架中。例如 2019 年, Lin 等^[17]采用对碗烯衍生物的两步 π -扩展,将噻吩融合到多环芳烃的 π -共轭骨架中,合成了硫杂五重[6]螺烯;2022 年, Xu 等^[18]以 4 种噻吩/硒吩掺杂的 1,3,5-三苯乙烯类前体衍生物为原料,通过连续溴化、甲酰化、Wittig 反应、氧化光环化反应成功合成四个噻吩/硒吩嵌入的风车型三重[6]螺烯分子。

本研究结合硫原子掺杂和调控碳骨架几何结构两种方法,通过对含有 3 个噻吩环的寡聚苯撑分子前体进行 Scholl 氧化脱氢环化反应,成功的合成了三重硫杂扭曲多环芳烃分子。通过单晶 X 射线衍射实验对该分子中间体的结构进行确定,通过核磁共振谱和高分辨质谱表征进一步证实了该分子的结构。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

SCR1 型恒温磁力搅拌器(英国 BIOCOTE 有限公司);X-4B 型显微熔点仪(上海仪电物理化学光学仪器公司);C20 型电热鼓风恒温干燥箱(上海勒顿实业有限公司);AVANCE 600 MHz 型傅里叶数字化核磁共振仪、MALDI-TOF 基质辅助激光解吸飞行质谱仪(德国布鲁克有限公司);RE-52AA 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);ZF-2 型三用紫外分析仪(上海市安亭电子仪器厂)。

三氟甲磺酸(TfOH,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);二氯二氧基苯醌(DDQ,分析纯,阿法埃沙(中国)化学有限公司);2-溴苯乙酮(分析纯,上海达瑞精细化学品有限公司);碳酸钾(分析纯,天津市天力化学试剂有限公

司);碳酸钠(分析纯,永华化学股份有限公司);四氢呋喃(THF,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

四氢呋喃经过金属钠回流蒸馏的方式进行无水处理(二苯甲酮作为指示剂)。液体原料使用前均采用蒸馏或柱层析等方法处理;固体原料使用商品化试剂或用文献方法做纯化处理。

1.2 合成路线

多环芳烃的合成路线如图 1 所示。

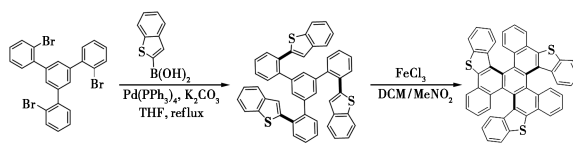


图 1 三重硫杂扭曲多环芳烃的合成路线

Fig.1 Synthetic route of trithionine distorts polycyclic aromatic hydrocarbons

1.3 实验过程

中间体 $C_{48}H_{30}S_3$ 的合成路线如图 2 所示。

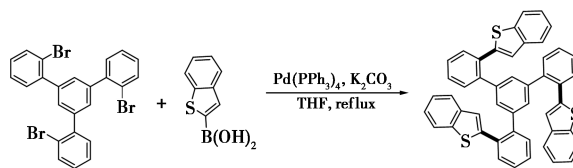


图 2 中间体的合成路线

Fig.2 Synthetic route of intermediates

称取 1.09 g (2 mmol) 1,3,5-三(2-溴苯基)苯、2.71 g (10 mmol) 苯并噻吩-2-硼酸、2.74 g (20 mmol) K_2CO_3 依次加入至 350 mL 的密封管中,再向反应瓶中加入 80 mL THF 以及 30 mL H_2O 。常温下,通氩气条件下搅拌 20 min(加入磁子),然后称取 100 mg 钯催化剂 $Pd(PPh_3)_4$,迅速加入。在惰性气体常温条件下搅拌 15 min 后密封封管,温度维持在 90 $^{\circ}C$,持续反应 48 h。在反应过程中,可用 TLC 跟踪检测,当 1,3,5-三(2-溴苯基)苯原料点消失,且在 254 nm 波长下出现新产物点时,结束反应。自然冷却至室温后,反应液用二氯甲烷进行萃取,浓缩有机相,去离子水洗涤有机相,无水 Na_2SO_4 干燥处理。旋蒸浓缩有机相,装柱进行柱色谱分离,洗脱剂选择为 $V(PE):V(DCM)=5:1$ 的混合液,得到 1.16 g 目标产物,白色固体,产率 82.5%,m. p. 为 249.6~250.5 $^{\circ}C$ 。¹H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz), δ : 7.76 (d, 3H, $J=7.9$ Hz); 7.67 (d, 3H, $J=7.6$ Hz); 7.52 (dd, 3H, $J=7.7, 0.9$ Hz); 7.34~7.26 (m, 9H); 7.13 (s, 3H);

7.05 (td, 3H, $J = 7.6, 1.2$ Hz); 6.98 (s, 3H); 6.70 (d, 3H, $J = 7.1$ Hz)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz), δ : 143.7, 140.8, 140.6, 140.5, 140.1, 132.9, 130.8, 130.7, 128.3, 127.4, 124.2, 123.9, 123.5, 121.9。

目标产物 $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{S}_3$ (1) 的合成路线如图 3 所示。



图 3 目标产物的合环路线

Fig.3 Loop closure route of the target product

方法 1: 无水三氯化铁 (FeCl_3) 催化体系

将 0.210 9 g (0.3 mmol) 中间体 (1,3,5-三(2-苯并噻吩苯基)苯) 加入至 500 mL 的三颈烧瓶中后, 再加入 400 mL DCM 溶液作为溶剂, 加入磁力搅拌, 通氩气作保护气。然后在磁力搅拌器的作用下, 搅拌 10 min 后, 在三颈烧瓶右颈持续通入氩气的同时用恒压滴液漏斗逐滴向溶液中滴加 0.437 g FeCl_3 固体与 20 mL CH_3NO_2 溶液配制的混合溶液, 常温条件下反应 1.5 h, 反应过程通过 TLC 监测, 当中间体反应完全时, 取 50 mL 的 CH_3OH 溶液, 然后加入 100 mL 去离子水在氩气环境下搅拌 20 min 后, 分液漏斗萃取分离有机相, 去离子水洗涤有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后, 以二氯甲烷/石油醚为洗脱液, 硅胶柱层析法对产物进行分离, 甲醇/二氯甲烷混合溶液进行重结晶, 最终得到 0.101 0 g 黄色固体目标产物-三重硫杂扭曲多环芳烃 ($\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{S}_3$), 产率为 49%, 用 $V(\text{DCM}):V(\text{PE}) = 1:30$ 的混合液为展开剂, R_f 值为 0.34。

方法 2: 三氟甲磺酸/二氯二氧基苯醌 (TfOH/DDQ) 催化体系

将 0.210 9 g (0.3 mmol) 中间体 (1,3,5-三(2-苯并噻吩苯基)苯) 加入至 500 mL 的三颈烧瓶中后, 408.6 mg (1.2 mmol) 二氯二氧基苯醌再加入 100 mL DCM 溶液作为溶剂, 加入磁力搅拌, 通氩气作保护气, 搅拌充分溶解, 将反应体系使用冰浴冷却至 0 °C 后, 加入 1 mL TfOH 溶液, 反应 1.5 h。反应过程通过 TLC 监测, 当中间体反应完全时, 用分液漏斗萃取分离有机相, 去离子水洗涤有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后, 以二氯甲烷/石油醚

为洗脱液, 硅胶柱层析法对产物进行分离, 甲醇/二氯甲烷混合溶液进行重结晶, 最终得到 0.103 3 g 黄色固体目标产物-三重硫杂扭曲多环芳烃 ($\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{S}_3$), 产率为 49%, 用 $V(\text{DCM}):V(\text{PE}) = 1:30$ 的混合液为展开剂, R_f 值为 0.34。m. p. 192.5~193.4 °C。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz), δ : 8.83 (dd, 2H, $J = 6.1, 3.0$ Hz); 8.65 (d, 2H, $J = 1.9$ Hz); 8.58 (s, 2H); 8.35 (dd, 2H, $J = 6.1, 2.9$ Hz); 8.08 (d, 4H, $J = 1.8$ Hz); 8.02~8.00 (m, 2H); 7.82~7.79 (m, 5H); 7.47~7.42 (m, 5H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz), δ : 138.6, 137.2, 137.1, 131.3, 130.42, 129.4, 126.9, 126.43, 126.37, 126.2, 125.6, 125.3, 125.0, 124.2, 123.6, 122.5。

2 结果与讨论

2.1 反应条件讨论

在实验过程中, 中间体的合成采用钯催化的 Suzuki 偶联反应作为偶联方法, 分别对钯催化剂 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 PdCl_2), 反应溶剂 (THF/ H_2O 、甲苯/ H_2O), 碱的种类 (K_2CO_3 、 Na_2CO_3) 和温度进行筛选, 最终发现采用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂, 在 THF/ H_2O 反应体系中可以得到较优的产率。在目标产物 $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{S}_3$ 的合成中, 分别采用无水三氯化铁 (FeCl_3) 和三氟甲磺酸/二氯二氧基苯醌 (TfOH/DDQ) 两个催化体系进行实验。最终发现与方法 2 比较, 方法 1 无水三氯化铁 (FeCl_3) 催化体系的实验操作更简洁, 在相同的反应时间下, 产率有所的提高, 无水三氯化铁 (FeCl_3) 为最优的催化条件, 目标产物分离较好。1,3,5-三(2-溴苯基)苯和苯并噻吩-2-硼酸通过钯催化的 Suzuki 反应, 发生氧化加成反应, 生成带有正电荷的配体, 而硼酸类物质在碱类物质 K_2CO_3 的作用下生成带有负电荷的配体。接着两个配体之间进行配体交换生成中间产物, 中间产物在钯催化的作用下发生还原消去反应, 最终中间体的一个溴原子被取代^[19,20]。Scholl 反应的反应机理目前研究尚不清楚, 本次实验是在 Fe^{3+} 的作用下, 使得物质氧化脱氢得到目标产物^[21-23]。

2.2 结构表征

2.2.1 中间体 $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{S}_3$

将经过柱层析分离后的产物溶解于 DCM 中, 以 MeOH 作为不良溶剂, 通过液相扩散法培养晶

体,成功得到了该产物的单晶。通过 X-射线单晶衍射测试及解析,证实了该产物的确切结构,确认了中间体 $C_{48}H_{30}S_3$ 的单晶 X-射线衍射数据为 CCDC 2233093, $a = 22.147\ 3(7)$ 、 $b = 12.901\ 4(4)$ 、 $c = 24.270\ 1(8)$, $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$, 见图 4。MS (APCI 源), $C_{48}H_{30}S_3$, 计算值 (实测值), 703.158 8(703.158 3) (图 5a)。

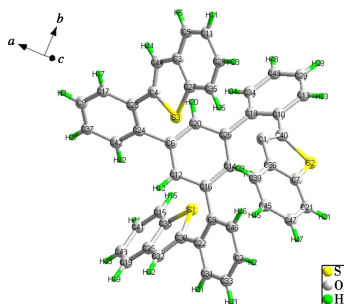


图 4 中间体 $C_{48}H_{30}S_3$ 的单晶结构

Fig.4 Single crystal structure of intermediate $C_{48}H_{30}S_3$

2.2.2 目标产物 $C_{48}H_{24}S_3$

MS (APCI 源), $C_{48}H_{24}S_3 + H$, 计算值 (实测值), 697.111 8(697.110 4) (图 5b)。

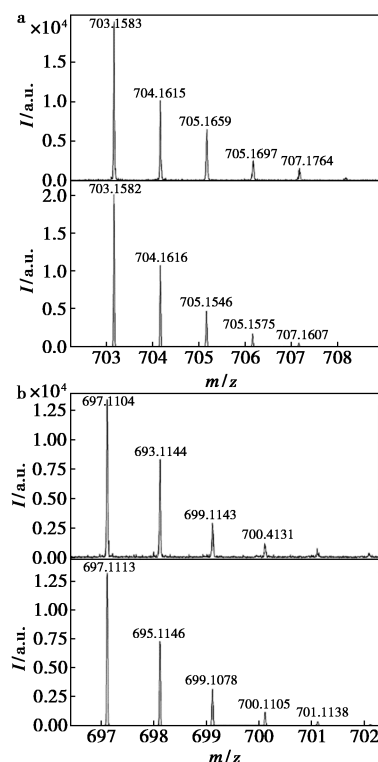


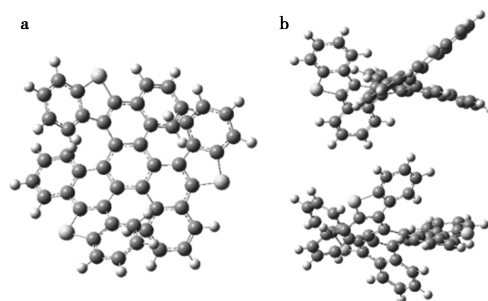
图 5 三硫杂三重[6]螺烯关键中间体(a)和三硫杂三重[6](b)螺烯的高分辨质谱图

Fig.5 High-resolution mass spectrograms of key intermediates of trithionene [6] (a) and trithionene [6] (b)

2.3 结构模拟

为了获得目标产物 ($C_{48}H_{24}S_3$) 三硫杂三重[6]螺烯的基态结构,在 Gaussian 09 程序^[24]中采用 B3LYP 密度泛函理论方法结合 6-31G** 基组对三硫杂三重扭曲[6]螺烯分子进行了几何结构优化和前线分子轨道计算,结果如图 6 所示。

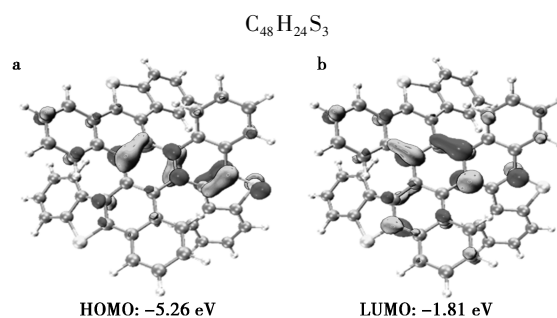
目标产物 $C_{48}H_{24}S_3$ 的呈曲面扭曲结构,这可能是 β -位的相对惰性和完全环化产物的高张力所导致的。图 7 为三硫杂扭曲三重[6]螺烯的 HOMO 和 LUMO 轨道以及 HOMO 和 LUMO 的轨道能级分布。HOMO 值为 -5.26 eV , LUMO 值为 -1.81 eV , 光学带隙约为 3.45 eV 。



a.正面基态结构;b.侧面基态结构

图 6 目标产物 $C_{48}H_{24}S_3$ 的基态结构

Fig.6 Ground state structure of the target product



a.HOMO 能量;b.LUMO 能量

图 7 三硫杂三重[6]螺烯前线轨道能级图

Fig.7 Trisulfide triplet [6] spirotene front orbital energy level diagram

2.4 中间体晶体结构分析

选取晶型完整、大小合适的晶体置于 Bruker P4 CCD 单晶衍射仪,测试温度为 153 K ,辐射源 ($\text{Cu-K}\alpha$) 以 φ - ω 扫描方式,收集晶体的衍射数据。聚合物 1 的结构如图 8、9 所示。所有计算用 SHELXS-97^[14] 和 SHELXL-97^[15] 程序包完成。配位聚合物的晶体学数据见表 1。中间体的 CIF 数据已经保存在英国剑桥晶体结构数据中心,CCDC 号为 (CCDC 2233093),可通过网址免费获取:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk>。

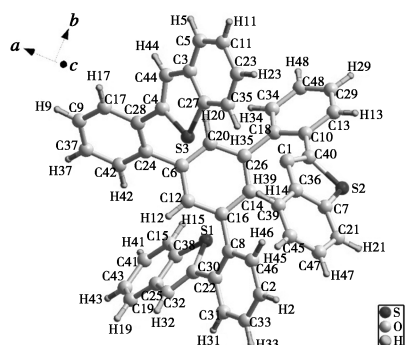


图 8 配位聚合物 1 的不对称结构单元
Fig.8 Asymmetric structure of complex 1

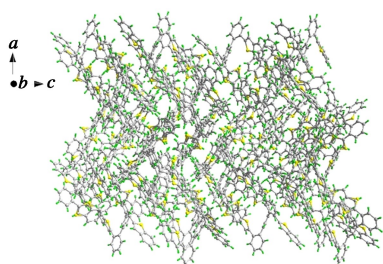


图 9 配位聚合物 1 的三维超分子结构
Fig.9 3D packing diagram of complex 1

表 1 配位聚合物 1 的晶体学数据^注

Tab.1 Crystallographic datas of coordination polymers 1

Parameter	Value	Parameter	Value
Formula	C ₄₈ H ₂₄ S ₃	V/nm ³	2.954 6(6)
Formula weight	701.99	Dx/(g·cm ⁻³)	1.536
T/K	153.00	F(000)	1 408
System, sp. gr., Z	Monoclinic, C2/m, 4	Reflections: measured/ unique	6 593/ 2 981
a/nm	1.590 10(18)	R ₁ , wR ₂	0.087 6,
b/nm	12.901 4(4)	[I>2σ(I)]	0.237 9
c/nm	24.270 1(8)	R ₁ , wR ₂	0.107 6,
α/°C	90.00	(all data)	0.252 5
β/°C	111.183(5)	S	1.10
γ/°C	90.00		

注: $R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ 。

3 结论

本文以 1,3,5-三(2-溴苯基)苯和苯并噻吩-2-硼酸通过钯催化的 Suzuki 反应得到苯并噻吩结构的寡聚苯撑分子,苯并噻吩结构的寡聚苯撑分子在 FeCl₃ 作用下氧化脱氢环化合成了三硫杂多环芳烃分子。中间体和产物结构通过核磁共振波

谱、质谱等表征进行了表征,最后用 Gaussian 09 程序中采用 B3LYP 密度泛函理论方法结合 6-31G ** 基组对目标产物 C₄₈H₂₄S₃ 的结构和能级进行了 HOMO 和 LUMO 能级进行了模拟计算。三硫杂多环芳烃的合成丰富了硫杂多环芳烃的种类,为有机半导体材料、发光材料太阳能电池、光电二极管等分子器件提供的重要的候选材料。

参考文献:

- [1] LIU J Z, FENG X L. Bottom-up synthesis of nitrogen-doped polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Synlett*, 2020, **31**(3): 211-222.
- [2] ZHANG J J, TANG M C, FU Y B, et al. One-pot synthesis of boron-doped polycyclic aromatic hydrocarbons via 1,4-boron migration [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(22): 9 096-9 104.
- [3] WANG X Y, YAO X L, NARITA A, et al. Heteroatom-doped nanographenes with structural precision [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**(9): 2 491-2 505.
- [4] HAHN U, MAISONHAUTE E, NIERENGARTEN J F. Twisted N-doped nano-graphenes: Synthesis, characterization and resolution [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**(33): 10 635-10 639.
- [5] KRZESZEWSKI M, DOBRZYCKI L, SOBOLEWSKI A L, et al. Bowl-shaped pentagon- and heptagon-embedded nanographene containing a central pyrrolo[3,2-b]pyrrole core [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(27): 14 998-15 005.
- [6] GINGRAS M. One hundred years of helicene chemistry. Part 3: Non-stereoselective syntheses of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(3): 1 051-1 095.
- [7] JIN E Q, YANG Q Q, JU C W, et al. A highly luminescent nitrogen-doped nanographene as an acid- and metal-sensitive fluorophore for optical imaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**(27): 10 403-10 412.
- [8] GINGRAS M. One hundred years of helicene chemistry. Part 1: Non-stereoselective syntheses of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(3): 968-1 006.
- [9] VARGHESE E V, GAO C F, CHANG Y L, et al. Synthesis of distorted nitrogen-doped nanographenes by partially oxidative cyclodehydrogenation reaction [J]. *Chem.-Asian J.*, 2022, **17**(6): e202 200 114.
- [10] GINGRAS M. One hundred years of helicene chemistry. Part 2: Non-stereoselective syntheses of carbohelicenes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(3): 1 007-1 050.
- [11] 孟娇龙, 姜雪峰. 浅析硫化学应用前景 [J]. *化学试剂*,

- 2023, **45**(6):20-25.
- [12] DING P P, TAV Y Z. Synthesis and characterization of a twisted tri-sulfur-doped polycyclic aromatic hydrocarbon (in Chinese) [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2021, (**66**):1 250-1 256.
- [13] CHIU C Y, KIM B, GORODETSKY A A, et al. Shape-shifting in contorted dibenzotetrathienocoronenes [J]. *Chem. Sci.*, 2011, **2**:1 480-1 486.
- [14] KAWASUMI K, ZHANG Q, SEGAWA Y, et al. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects [J]. *Nat. Chem.*, 2013, **5**:739-744.
- [15] ZHANG Q, PENG H Q, ZHANG G S, et al. Facile bottom-up synthesis of coronene-based 3-fold symmetrical and highly substituted nanographenes from simple aromatics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**:5 057-5 064.
- [16] WU Y F, YING S W, LIAO S D, et al. Sulfur-doped quintuple [9]helicene with azacorannulene as core [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**:e202 204 334.
- [17] LIN H A, KATO K, SEGAWA Y, et al. Synthesis and structural features of thiophene-fused analogues of warped nanographene and quintuple helicene [J]. *Chem. Sci.*, 2019, **10**:2 326-2 330.
- [18] XU W, WEI J C, TANG K, et al. Thiophene/selenophene-based windmill shaped triple [6]helicenes [J]. *Org. Chem. Front.*, 2022, **9**:6 616-6 643.
- [19] 元春梅. 基于 1,3,5-三苯基苯三吡啶类配体及其金属有机配合物的合成及性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2014.
- [20] 张雷, 杨晨, 郭雪峰, 等. Suzuki-Miyaura 偶联反应机理研究进展 [J]. *有机化学*, 2021, **41**(9):3 492-3 510.
- [21] GAO M Y, WANG J M, SHANG W I, et al. Zeolite-encaged palladium catalysts for heterogeneous Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions [J]. *Catal. Today*, 2023, **410**(15):237-246.
- [22] NAGARAJU P, VENKATAKRISHNAN P. Rearrangements in scholl reaction [J]. *Chem. Eur. J.*, 2022, **28**(17):e202 103 530.
- [23] ZHANG Y Q, PUN S H, MIAO Q. The scholl reaction as a powerful tool for synthesis of curved polycyclic aromatics [J]. *Chem. Rev.*, 2022, **122**(18):14 554-14 593.
- [24] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09 revision D.01, gaussian inc. wallingford CT [CP]. see also: URL: <http://www.gaussian.com>, 2009.