

P(Allyl- β -CD)/PSA 微球的制备及对辛可宁的吸附性能研究

唐风娣, 李延斌*, 李巧玲, 刘振兴, 胡译之
(中北大学理学院化学系, 山西 太原 030051)

摘要:以辛可宁为目标吸附分子,采用自由基聚合法制备了一种吸附材料 P(Allyl- β -CD)/PSA。利用 SEM、FT-IR、TG 和 DSC 对 P(Allyl- β -CD)/PSA 的外观形貌、结构和热稳定性等进行表征。结果表明,该吸附材料对辛可宁的吸附行为主要是单分子层化学吸附行为,吸附过程符合 Langmuir 方程和准二级动力学方程。多次吸附实验表明,P(Allyl- β -CD)/PSA 对辛可宁有良好的吸附性能,且可多次重复利用,重复使用率为 97.1%。

关键词: β -环糊精;辛可宁;吸附;疏水作用;自由基聚合

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0167-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.034

Preparation of P(Allyl- β -CD)/PSA microspheres and study on their adsorption properties to cinchonine

TANG Feng-di, LI Yan-bin*, LI Qiao-ling, LIU Zhen-xing, HU Yi-zhi

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract:With cinchonine as the target molecule to be adsorbed, P(Allyl- β -CD)/PSA adsorption material is prepared by means of free radical polymerization method, and is characterized by SEM, FTIR, TG and DSC. It is verified that the adsorption process is in line with Langmuir equation and the pseudo-second-order kinetic equation, indicating that the adsorption behavior of the adsorbent to cinchonine is mainly monolayer chemisorption behavior. Through experiencing repeated adsorption experiments, it is concluded that P(Allyl- β -CD)/PSA has a good adsorption performance to cinchonine, and can be reused for many times, with a reuse rate of 97.1%.

Key words: β -cyclodextrin; cinchonine; adsorption; hydrophobic effect; free radical polymerization

环糊精(Cyclodextrin,简称CD)是吡喃葡萄糖单元组成的环状多糖,由 α -1,4键连接,形成中空圆筒状的分子结构。常见的环糊精有 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精3种,其分别是由6、7、8个D-吡喃葡萄糖单元首尾相连成环的大环化合物^[1-2]。因 β -CD相比于 α -CD有更大的空腔结构,且生产成本比 γ -CD要低,因此 β -CD在实际应用中更加常见。 β -CD是外腔亲水、内腔疏水的结构^[3-4]。 β -CD利用其独特的空腔结构实现主客体间的匹配,通过非共价键作用形成一种具有疏水性、形状相当、大小适宜的稳定复合体^[5]。近年来主要对环糊精的分子结构进行修饰,如将甲基、乙基、羟丙基等基团引入 β -CD分子中,引入这些基团破坏了 β -CD分子内的氢键,改变了其理化性质^[6],使其应用范围更加宽泛。

辛可宁(CCN)是一种喹啉型生物碱,存在于茜

草科金鸡纳属植物中,因此又叫金鸡宁,目前已应用于医学上的发烧治疗以及疟疾的预防和控制^[7]。除此之外还广泛应用于Michael加成反应、手性的不对称还原反应和烯烃的不对称双羟基化反应等。尤其作为手性不对称反应的催化剂因其具有反应条件温和、对环境友好等特点而受到广大化学家的青睐^[8]。另外,由于CCN对肿瘤细胞生长有影响,可以促进肿瘤细胞凋亡,有望在今后抗肿瘤方面得到应用,所以获得高纯度的CCN在实际应用中有非常重要的意义。笔者制备的功能复合微粒P(Allyl- β -CD)/PSA作为固体吸附剂,并考察其对CCN的吸附性能。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

FT-IR-7600S型红外光谱仪;TGA5500型热重

收稿日期:2021-08-16;修回日期:2021-11-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21805249)

作者简介:唐风娣(1996-),女,硕士研究生,研究方向为高分子物理与化学,1255258276@qq.com;李延斌(1979-),男,博士,副教授,研究方向为高分子物理与化学,通讯联系人,lyb2010@nuc.edu.cn。

分析仪;DSC 3500 Sirius 型差示扫描量热仪;UV/VIS-2802 型紫外分光光度计;SU-8010 型扫描电镜。

1.2 试剂

伯胺树脂微球,西安蓝深材料有限公司生产;辛可宁、辛可尼丁、 β -环糊精、溴丙烯,上海麦克林生化科技有限公司生产;乙二醇二缩水甘油醚、无水甲醇,国药集团化学试剂有限公司生产; N,N -二甲基甲酰胺、乙酸,天津市光复科技发展有限公司生产。

2 实验方法

2.1 P(Allyl- β -CD)/PSA 的制备

2.1.1 伯胺树脂微球(PSA)的活化处理

常温下用 DMF 浸泡活化 12 h,抽滤,50℃ 下于真空烘箱中干燥 12 h。

2.1.2 Allyl- β -CD 的制备^[9]

参考文献[9]中所述的制备方法制备 Allyl- β -CD。

2.1.3 P(Allyl- β -CD)/PSA 的制备

取 0.2 g 活化的 PSA、50 mL DMF 于 100 mL 的四口烧瓶中,再加入 0.35 g Allyl- β -CD,充分溶解后通氮气,水浴锅加热升温至 65℃,加入 0.4 g APS,反应 8 h,用乙醇、水依次反复洗涤产物,抽滤,50℃ 真空干燥 12 h,即制得 P(Allyl- β -CD)/PSA。

2.1.4 P(Allyl- β -CD)/PSA 的表征及样品测试

利用 FT-IR 仪对 PSA 和 P(Allyl- β -CD) PSA 样品进行 FT-IR 测试;利用扫描电镜对样品进行形貌分析;利用热重分析仪对样品的热行为和热稳定性进行分析。

2.1.5 主要反应因素对 P(Allyl- β -CD)/PSA 接枝度的影响

分别改变反应体系的温度、反应时间、溶剂、引发剂及单体的用量,确定制备 P(Allyl- β -CD)/PSA 的最佳反应条件。

2.2 P(Allyl- β -CD)/PSA 对 CCN 的吸附性能

2.2.1 动力学吸附实验

分别量取 25 mL 0.045 g/L 的 CCN 溶液于若干锥形瓶中,分别加入 0.05 g P(Allyl- β -CD)/PSA,用保鲜膜密封,置于恒温振荡器中振荡吸附。隔一定时间取一定体积的上清液测其紫外吸收强度。

2.2.2 等温吸附实验

配制质量浓度分别为 0.005、0.015、0.025、0.035、0.045、0.055、0.065 g/L 的 CCN 溶液,各移取 25 mL 的 CCN 溶液分别置于锥形瓶中,加入 0.05 g P(Allyl- β -CD)/PSA 微粒并恒温振荡 4 h,

使吸附达到平衡,测得上清液中 CCN 的平衡浓度。

3 结果与讨论

3.1 P(Allyl- β -CD)/PSA 制备机理

在过硫酸铵的引发作用下,PSA 上的胺基形成胺基自由基诱导 Allyl- β -CD 上的碳碳双键打开,与其相结合发生聚合反应,制备机理如图 1 所示。

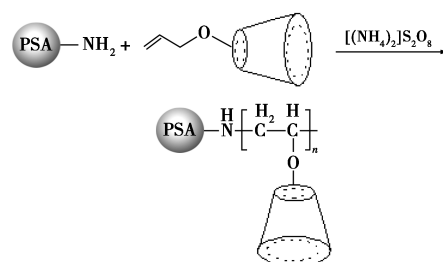
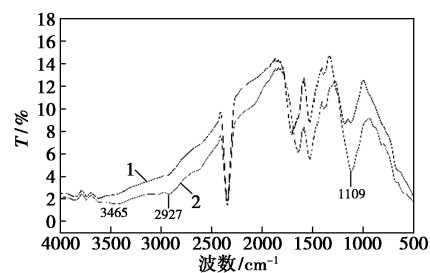


图 1 P(Allyl- β -CD)/PSA 制备机理

3.2 P(Allyl- β -CD)/PSA 的红外表征

PSA、P(Allyl- β -CD)/PSA 的红外光谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,2 927 cm^{-1} 是 C—H 弯曲振动峰,3 465 cm^{-1} 是—OH 的振动吸收峰;接枝 Allyl- β -CD 之后,3 465 cm^{-1} 处—OH 吸收峰和 2 927 cm^{-1} 是 C—H 弯曲振动有所增强,同时在 1 109 cm^{-1} 处出现了 C—O—C 的伸缩振动,由此可知,Allyl- β -CD 已成功接枝到 PSA 上。



1—PSA;2—P(Allyl- β -CD)/PSA

图 2 PSA、P(Allyl- β -CD)/PSA 的红外光谱图

3.3 P(Allyl- β -CD)/PSA 的形貌分析

PSA、P(Allyl- β -CD)/PSA 的 SEM 图如图 3、图 4 所示。

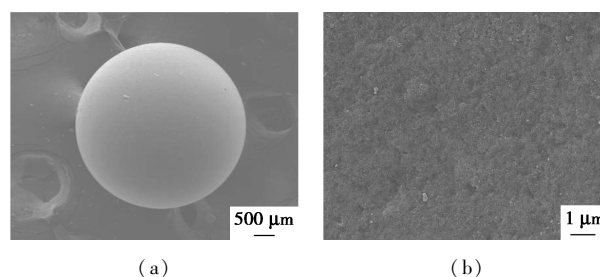


图 3 PSA 的 SEM 表征图

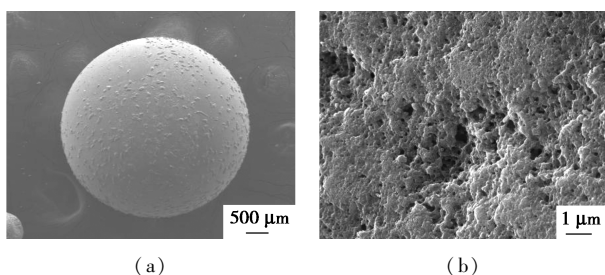


图4 P(Allyl-β-CD)/PSA 的 SEM 表征图

从图3(a)中可以看出,PSA 球面比较光滑。从图4(a)中可以看出,接枝β-CD之后,表面出现小斑点,说明β-CD 此时已接枝到PSA 球表面上。从图3(b)和图4(b)中可以看出,β-CD 吸附CCN 的吸附空腔。由以上表征可知,β-CD 已成功接枝到PSA 上,P(Allyl-β-CD)/PSA 被成功制得。

3.4 P(Allyl-β-CD)/PSA 的热稳定分析

P(Allyl-β-CD)/PSA 的TG 曲线和DSC 曲线见图5。

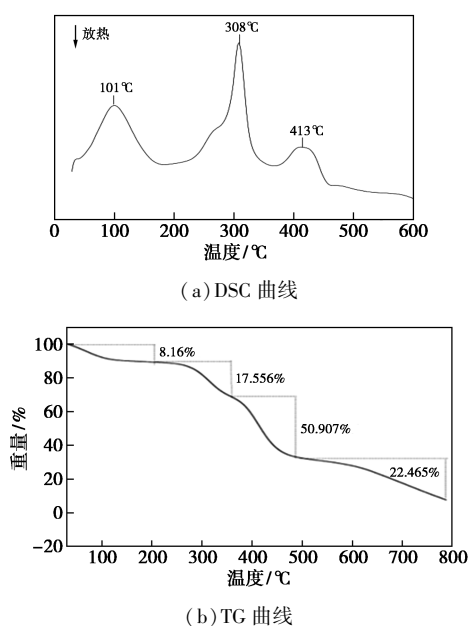


图5 P(Allyl-β-CD)/PSA 的TG 曲线和DSC 曲线

从图5中可以看出,P(Allyl-β-CD)/PSA 在初始温度至200℃区间失重量约为8.16%,DSC 曲线在101℃有1个吸热峰,此过程主要是由于水分的蒸发;第2个失重阶段200~360℃之间出现较大失重,失重量约为17.556%,DSC 曲线在308℃出现吸热峰^[10],此时主要是因为β-CD 交联键的断裂、空间结构坍塌以及葡萄糖单元的分解而导致;第3个失重阶段是在360~490℃之间,失重量为50.907%,在DSC 曲线413℃出现吸热峰,主要是因为聚苯乙烯微球的受热分解而导致;第4个失重阶段失重量

为22.465%,在此阶段P(Allyl-β-CD)/PSA 挥发殆尽。

以上结果证明P(Allyl-β-CD)/PSA 已成功制备,并且可得该接枝微粒的接枝度为17.556 mg/(100 g)。

3.5 影响表面接枝聚合的主要因素

P(Allyl-β-CD)/PSA 的最佳制备条件如表1、图6、图7所示。

表1 不同溶剂对P(Allyl-β-CD)/PSA 制备的影响

溶剂名称	P(Allyl-β-CD)/PSA 的接枝度(GD)
水	90.36
乙醇	99.75
DMF	107.34
二甲基亚砜	45.43
水+乙醇	40.46
二氯乙烷	23.00

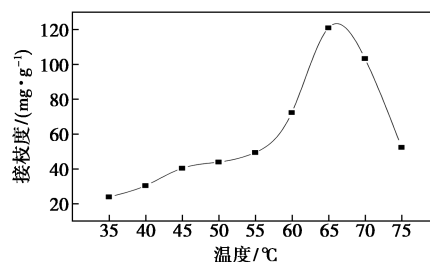
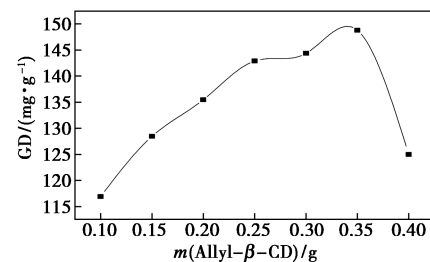
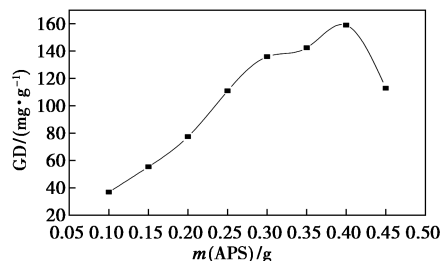


图6 温度对P(Allyl-β-CD)/PSA 制备的影响



(a) Allyl-β-CD



(b) APS

图7 Allyl-β-CD 和 APS 对 P(Allyl-β-CD)/PSA 制备的影响

以DMF 为溶剂,在反应温度为65℃、Allyl-β-CD 质量为0.35 g、APS 质量为0.4 g、反应时间为8 h 时,制得的P(Allyl-β-CD)/PSA 的接枝度最大,

为 175.56 mg/g。

3.6 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附性能的影响

3.6.1 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 吸附机理

P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 吸附机理如图 8 所示。

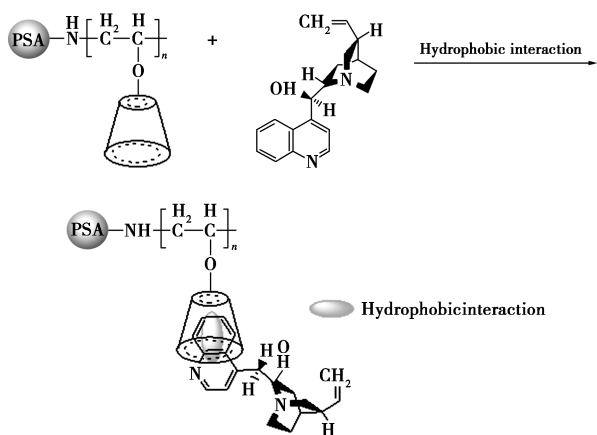


图 8 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附机理

3.6.2 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 吸附的动力学曲线

P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 吸附的动力学曲线如图 9 所示。由图 9 中可以看出, P(Allyl-β-CD)/PSA 吸附 CCN 的量随着时间的增长而递增, 当反应时间达到 4 h 后, 吸附量基本趋于平衡, 饱和吸附量约为 121.47 mg/g。

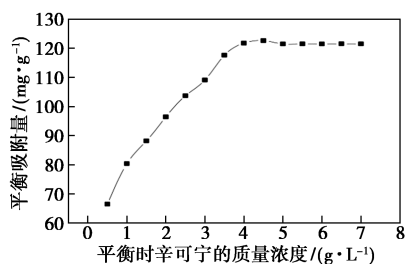


图 9 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附动力学曲线

用准一级动力学模型[见式(1)]与准二级动力学模型[见式(2)]进行拟合^[11], 结果如图 10 和图 11 所示, 计算得出的动力学参数如表 2 所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (2)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; Q_t 为吸附时间为 t 时的吸附量, mg/g; K_1 为准一级动力学方程的速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学方程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

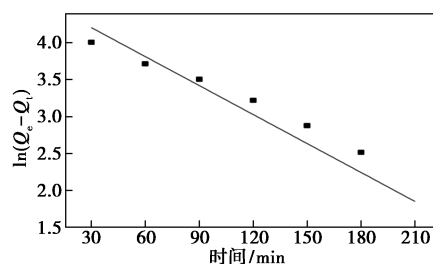


图 10 P(Allyl-β-CD)/PSA 吸附 CCN 的准一级动力学模型

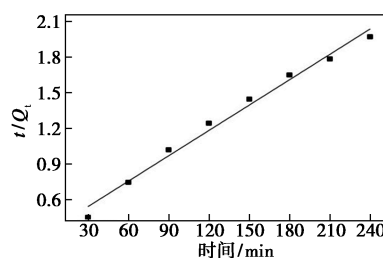


图 11 P(Allyl-β-CD)/PSA 吸附 CCN 的准二级动力学模型

表 2 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附动力学参数

准一级反应动力学		准二级反应动力学	
参数	数值	参数	数值
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	99.26	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	140.65
$K_1/(\text{min}^{-1})$	1.3×10^{-2}	$K_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	1.54×10^{-5}
R^2	0.88125	R^2	0.98516

实验结果表明, 准二级动力学模型的 R^2 为 0.985 16, 优于准一级动力学模型的 R^2 值 0.881 25, 说明该吸附行为符合准二级动力学模型。化学吸附是该吸附过程的控速步骤。

3.6.3 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的等温吸附曲线

P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的等温吸附曲线如图 12 所示。由图 12 中可以看出, P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附容量随着 CCN 质量浓度的增加而增大, 当质量浓度为 0.045 g/L 时达吸附平衡, 吸附量为 121 mg/g。该吸附作用主要来源于 P(Allyl-β-CD)/PSA 与 CCN 之间的疏水作用。

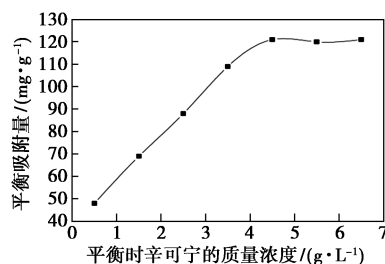


图 12 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附等温线

用 Langmuir 等温吸附模型^[12]和 Freundlich 等温吸附模型^[13]对等温吸附数据进行拟合,分别以 C_e 对 C_e/Q_e 、 $\ln C_e$ 对 $\ln Q_e$ 作图得到图 13 与图 14,计算得出的等温线参数如表 3 所示。

$$C_e/Q_e = 1/(K_L Q_{max}) + C_e/Q_{max} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (4)$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 CCN 的质量浓度, g/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, $\text{mg}^{1-n}/(\text{g} \cdot \text{L}^n)$,与吸附量有关; n 是 Freundlich 常数,与吸附强度有关,无量纲。

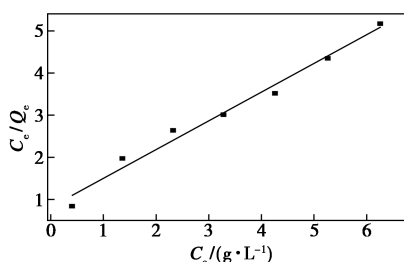


图 13 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的 Langmuir 吸附等温线

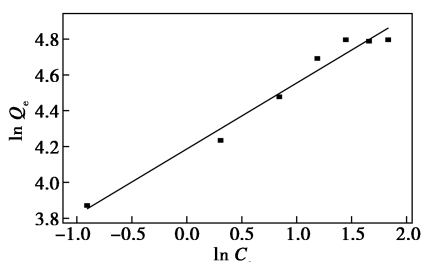


图 14 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的 Freundlich 吸附等温线

表 3 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附等温线参数

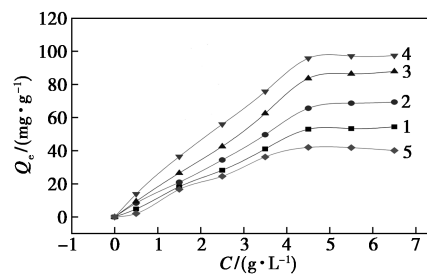
Langmuir		Freundlich	
参数	数值	参数	数值
$Q_{max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.47	$K_F/[\text{mg}^{1-n} \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^n)^{-1}]$	65.80
$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	1.20	n	0.37
R^2	0.9785	R^2	0.9686

从图 13、图 14 及表 3 中可以看出,该吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型。表明 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附作用为单分子层的吸附。

3.6.4 盐度对吸附的影响

影响疏水作用的因素包括盐质量浓度、温度、表面活性剂和有机溶剂,盐的加入使溶剂的极性增强,造成在水溶液中疏水基团通过进一步增强水分子间疏水缔合来力求与水接触体积达到最小,分子间缔合能力增强^[14]。但是随着盐质量浓度的继续增大,包裹在 CCN 外缘上的钠离子越来越多,使得屏蔽效应增强,CCN 上的苯环无法顺利进入环糊精的空腔

中,从而使得吸附能力下降,吸附量减少,如图 15 所示。盐质量浓度为 0.4 g/L 时,P(Allyl-β-CD)/PSA 微粒对 CCN 的吸附能力最强,吸附量最大为 112.53 mg/g。

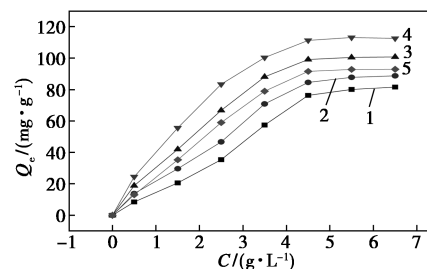


1—C(NaCl)=0.1 g/L;2—C(NaCl)=0.2 g/L;
3—C(NaCl)=0.3 g/L;4—C(NaCl)=0.4 g/L;
5—C(NaCl)=0.5 g/L

图 15 不同质量浓度 NaCl 溶液下 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附曲线

3.6.5 温度对吸附的影响

不同温度下 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附曲线如图 16 所示。



1—30°C;2—35°C;3—40°C;4—45°C;5—50°C

图 16 不同温度下 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附曲线

由图 16 可知,在 45°C 时 P(Allyl-β-CD)/PSA 与 CCN 的作用力最强,吸附量最大,为 112.53 mg/g。

根据式(5)计算出不同温度下的常数 K_d 值,以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 吸附热力学拟合直线得到图 17,根据式(6)求得吸附过程中焓变 ΔH 和熵变 ΔS ^[15-16]。

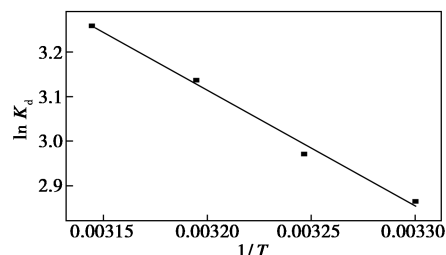


图 17 P(Allyl-β-CD)/PSA 对 CCN 的吸附热力学模型

$$K_d = Q_e/C_e \quad (5)$$

$$\ln K_d = -\Delta H/R \times 1/T + \Delta S/R \quad (6)$$

式中: K_d 为吸附体系中的固液分配系数, L/g; ΔH 为吸附过程中的焓变, kJ/mol; ΔS 为吸附过程中的熵变, J/(mol·K); $R=8.314$ J/(mol·K)。

再由式(7)计算吸附过程的 ΔG , 吸附过程中的热力学数据如表 4 所示。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中: ΔH 为吸附过程中的焓变, kJ/mol; ΔS 为吸附过程中的熵变, J/(mol·K); ΔG 为吸附过程中的吉布斯自由能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, $R=8.314$ J/(mol·K)。

表 4 不同温度下 P(Allyl- β -CD)/PSA 对 CCN 的吸附热力学参数

$\Delta S/$ [J·(mol·K) ⁻¹]	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)			
		303 K	308 K	313 K	318 K
91.86	21.57	-6.26	-6.72	-7.18	-7.64

该吸附过程熵变为正值, 由热力学第二定律可知, 当环糊精的空腔容纳疏水客体分子前需要脱去水壳, 此时会释放出一些结合水, 从而疏水客体分子进入环糊精空腔中, 在这整个过程中会引起熵的正变, 也证明疏水作用在该吸附过程中起着重要作用^[17]。该吸附过程的焓变也是正值, 但一般情况下, 疏水客体分子与环糊精通过范德华力结合是放热过程, 此时由于熵增大过程中吸收的热量大于主客体络合反应释放的热量, 从而导致热焓变^[18]。计算可得该吸附过程中 ΔG 小于零, 说明该吸附过程为一个自发过程, 且 ΔG 随着温度的增加呈现负增加趋势, 说明温度的升高自发倾向越大。而温度的增加也是无序化增加的趋势^[19], 因此, 从能量变化角度初步得出, 熵增加驱动 CCN 进入接枝微粒 P(Allyl- β -CD)/PSA 中的环糊精空腔中主要动力。

4 结论

(1) 以 0.2 g PSA 为基底, 当溶剂为 DMF, 加入 0.35 g 单体 Allyl- β -CD、0.4 g 引发剂 APS、65℃ 下反应 8 h 时, 制的得 P(Allyl- β -CD)/PSA 的接枝度最大为 175.56 mg/g。

(2) 在温度为 45℃、吸附时间为 4 h 时, P(Allyl- β -CD)/PSA 对 CCN 的吸附量达到最大值, 为 121 mg/g, 且吸附的最佳盐度为 0.4 g/L。

(3) 准二级动力学方程与 Langmuir 方程可很好地描述 P(Allyl- β -CD)/PSA 对 CCN 的吸附过程, 且该吸附过程的主要驱动力是熵增加驱动 CCN 进入接枝微粒 P(Allyl- β -CD)/PSA 中的环糊精空腔。

(4) 该接枝微粒的重复使用率为 97.1%, 说明

该微粒有良好的重复使用性。

总之, 所制备的 P(Allyl- β -CD)/PSA 能有效吸附疏水性分子 CCN, 且所需材料成本低、容易获得, 具有较好的利用前景。

参考文献

- [1] Connors, Kenneth A. The stability of cyclodextrin complexes in solution[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5): 1325-1358.
- [2] Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(5): 1743-1754.
- [3] 杨建文, 任晓亮, 戚爱棣. 环糊精及其衍生物在中药提取中的应用研究进展[J]. *药物评价研究*, 2015, 38(2): 208-213.
- [4] 张钊华. 几种新型修饰环糊精/PPT 超分子体系与 BSA 相互作用的实验与理论研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2016.
- [5] 李姝静, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 水溶性 β -环糊精聚合物和疏水改性聚丙烯酰胺的主客体相互作用[J]. *化学学报*, 2005, (19): 74-79.
- [6] Xinyuan X, Hui S, Tianyu Z, et al. A stimuli-responsive insulin delivery system based on reversible phenylboronate modified cyclodextrin with glucose triggered host-guest interaction[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2018, 548(1): 649-658.
- [7] Yuan X, Tan Y, Wei X, et al. Chiral determination of cinchonine using an electrochemiluminescent sensor with molecularly imprinted membrane on the surfaces of magnetic particles[J]. *Luminescence*, 2017, 32(7): 1116-1122.
- [8] 孙文秀, 袁爱爱, 张彩艳, 等. 辛可宁的拆分、晶体结构及其季铵盐的制备[J]. *科技创新导报*, 2011, (10): 121-123.
- [9] 朱珉珉, 韩笑, 江昊, 等. 含乙烯功能团的 β -环糊精单体的合成与表征[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(20): 61-65, 71.
- [10] 王颖, 张亮, 孙海峰, 等. 薄荷醇与 β -环糊精包合物的制备及热分解动力学研究[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(7): 98-103.
- [11] Kul A R, Koyuncu H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 332-339.
- [12] Qi T, Xu Z, Wang J, et al. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131(1-3): 177-185.
- [13] Hatch C D, Wiese J S, Crane C C, et al. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: Application of BET and Freundlich adsorption models[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(3): 1790-803.
- [14] 张健. 盐浓度对交联聚合物线团形态的影响[J]. *油田化学*, 2002, 19(1): 35-37.
- [15] Guo Z, Liu X, Huang H, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of yohimbine onto strong acid cation exchange fiber[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 71: 1-12.
- [16] Hai N T, You S J, Hosseini-Bandegharai A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. *Water Research*, 2017, 120(1): 88-116.
- [17] 李彦斌, 石红翠, 李风, 等. 富马酸与三种环糊精在水溶液中包合作用的研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(3): 94-98.
- [18] 刘培丽, 杨琳琳, 王永圣, 等. 羟丙基- β -环糊精对冬凌草二萜类成分的包合作用[J]. *沈阳药科大学学报*, 2006, (9): 557-561.
- [19] Karathanos V T, Mourtzinis I, Yannakopoulou K, et al. Study of the solubility, antioxidant activity and structure of inclusion complex of vanillin with β -cyclodextrin[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(2): 652-658. ■