

竹醋液清除氨气的机制研究

肖立平¹, 张 胜^{1*}, 陈伟波¹, 刘雄杰²

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004;

2. 湖南海鸥环保科技有限公司, 湖南 长沙 410200)

摘要:为了研究竹醋液清除恶臭气体中氨气的机制, 分别对不同用量竹醋液清除定浓度氨气的性能进行了研究。结果表明, 1 mL 竹醋液对定浓度氨气的平均清除率最高可达到 85.8%, 5、10 mL 竹醋液对定浓度氨气的清除率可达 100%, 显示竹醋液对氨气有良好的清除效果。采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用对竹醋液的化学成分进行了鉴定, 结果发现竹醋液中含有挥发性有机物 30 种, 其中, 含量最高的 3 种成分是 2-甲氧基酚 (C₇H₈O₂, 18.60%)、乙酸 (C₂H₄O₂, 10.57%)、苯酚 (C₆H₆O, 10.18%)。采用简缩福井函数对氨(NH₃)分子与竹醋液中主要化学成分 2-甲氧基酚、乙酸、苯酚中每个原子的亲电、亲核活性进行了量化计算, 从原子层面揭示了竹醋液清除氨气的化学机制, 为竹醋液在环境治理领域应用提供了理论依据。

关键词:竹醋液; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 福井函数; 清除氨气; 机制研究

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0234-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.046

Study on mechanism of removing ammonia by bamboo vinegar

XIAO Li-ping¹, ZHANG Sheng^{1*}, CHEN Wei-bo¹, LIU Xiong-jie²

(1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Seagull Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410200, China)

Abstract: To find out the mechanism of removing ammonia in malodorous gas by bamboo vinegar, the performance of bamboo vinegar with different dosages in removing ammonia with constant concentration is studied. It is shown from the results that the average removal rate of ammonia with constant concentration reaches up to 85.8% by 1 mL of bamboo vinegar, and 100% by 5 mL or 10 mL of bamboo vinegar, indicating that bamboo vinegar has a good removal effect on ammonia. The chemical constituents of bamboo vinegar are identified by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). It is shown that there are 30 kinds of volatile organic compounds in bamboo vinegar, among which three components with the highest content are 2-methoxyphenol (18.60%), acetic acid (10.57%) and phenol (10.18%). The electrophilic and nucleophilic activities of each atom of 2-methoxyphenol, acetic acid and phenol in bamboo vinegar as well as ammonia are quantified by means of Fukui function. The results reveal the chemical mechanism of bamboo vinegar in removing ammonia at atomic level, which provides a theoretical basis for the application of bamboo vinegar in the field of environmental governance.

Key words: bamboo vinegar; headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; Fukui function; removal of ammonia; mechanism research

传统林产化工产品竹醋液是竹材烧炭过程中的热解产物^[1]。竹醋液可用于制备杀虫剂^[2]、保鲜剂^[3]、饲料^[4]和肥料^[1], 但用量较少。近年来, 也有文献报道竹醋液可用于环境除臭^[5]。氨气是国家标准规定的环境中的恶臭气体之一^[6], 在化工或制药企业属于严格控制排放的环境污染物。因此, 利用竹醋液清除氨气既能帮助竹材加工厂处理热解液, 同时也能解决氨气排放和治理的问题。

通常认为竹醋液清除氨的机制是竹醋液中的酸性化合物与氨发生酸碱反应, 但是竹醋液作为复杂

的混合物, 其主要成分与氨发生反应的机制并未有深入研究。

计算化学中, Parr 等^[7]提出的福井函数是概念密度泛函理论(DFT)框架中的一个重要概念, 采用福井函数来预测分子中原子亲核、亲电的反应位点, 进而从原子层面揭示化学反应的机制。通常认为, 分子中简缩福井函数值越大的原子位点, 其相应的反应活性也越大^[8]。Ghosh 等^[9]用简缩福井函数研究了配合物 [{ M(μ-OMe) }₂] 与氨分子反应形成 [{ M(μ-NH₂) }₂] 与甲醇的详细机制; Mu 等^[10]通过

收稿日期: 2022-02-07; 修回日期: 2022-04-14

基金项目: 湖南省科技创新团队项目(2020RC4049); 长沙市科技计划项目(kh2005209)

作者简介: 肖立平(1997-), 女, 硕士生, 研究方向为林产化学加工, 1343405529@qq.com; 张胜(1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向为林产化学加工, 通讯联系人, gingshen123@126.com。

计算异质芳烃底物的福井函数来预测有利的亲核位点。但尚未有福井函数解释氨和竹醋液化学成分反应机制的报道。

本文对竹醋液的除氨性能进行测试,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)联用对竹醋液的化学成分进行分析,通过福井函数预测竹醋液主要化学成分与氨反应的活性位点,进而揭示竹醋液清除氨的化学反应机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂

竹醋液,温州甬泰竹业有限公司;浓氨水(分析纯),西陇化工股份有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用(GC-MS)(Trace 1300 ISQ),美国赛默飞世尔科技公司;手动SPME进样器、50/30 μm PDMS/CAR/DVB(2 cm)萃取纤维头,美国Supelco公司;5 L气体收集袋,上海邦沃仪器设备有限公司;可计量气体采样泵(B1),常州爱德克斯管理有限公司;氨气检测器(ADKS-1),常州艾科思电子科技有限公司;10 mL气泡吸收管,深圳市创道实验科技公司。

1.3 实验方法

1.3.1 竹醋液除氨性能测定

用注射器吸取氨水液面上方的气体5 mL,注入气体收集袋内;再用气体采样泵吸入5 L空气至气体收集袋内,通过氨气检测器调节氨气浓度在70.99 mg/L之内,记录并作为氨气的初始浓度。竹醋液装入气泡吸收管内,按图1所示,将气体收集袋、气体采样泵、气泡吸收管、氨气检测器用橡皮管连接起来搭建成为除氨性能测试装置。启动氨气检测器和气体采样泵(流速为0.5 L/min),记录气体采样泵开启15、30、60 s后的读数,重复实验3次,取均数 \pm 标准差。分别测定10、5、1 mL竹醋液对氨气的清除率。根据氨气通过竹醋液前后浓度的变化,

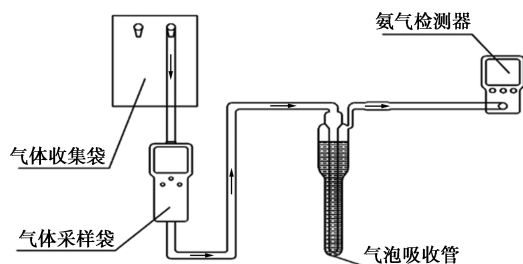


图1 竹醋液除氨性能测试装置示意图

按式(1)计算氨气清除率:

$$\text{氨气清除率}(\%) = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为氨气初始浓度,mg/L; C_1 为通过竹醋液60 s后氨气浓度,mg/L。

1.3.2 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用检测竹醋液成分

具体操作步骤如下:取10 mL水样、1.5 g NaCl和1个微型磁转子置于15 mL的棕色顶空瓶中,立即用带PTFE涂层硅橡胶垫的瓶盖密封;将顶空瓶水浴加热,以500 r/min转速搅拌,于80℃加热30 min,使用装有65 μm PDMS/DVB的固相微萃取手柄的不锈钢针管刺穿硅橡胶垫,于瓶内顶空部分推出萃取头,萃取40 min;萃取完成后,将纤维插入气相色谱进样口,解析1 min后,进行样品测定与分析。

样品处理:取4 mL样品置于20 mL顶空瓶中密封;设定固相微萃取装置温度为55℃,萃取30 min;将SPME萃取纤维头通过瓶盖插入样品的顶空部分,推出萃取纤维头,萃取纤维头高于样品上表面约1.5 cm,顶空萃取30 min;抽回萃取纤维头,从顶空瓶中拔出萃取纤维头;再将萃取纤维头插入GC-MS进样口,推出萃取纤维头,于250℃解析5 min,进行样品测定与分析。

色谱条件:色谱柱为DB-WAX(30.0 m \times 250 μm , 0.25 μm);载气为氦气,载气流量1.0 mL/min,进样口温度为250℃。升温程序:初始温度为60℃(保持5 min),然后以1.5℃/min升高到240℃,并保持5 min。进样量为1 μL 。

质谱分析条件:离子源温度230℃,毛细管直接界面温度280℃,轰击电压为70 eV;扫描速率为2.2 scans/s;全扫描采集模式,扫描范围40~550 m/z 。

定性分析:对检测出的成分采用MS数据库NIST11进行定性鉴别,且仅筛选MS匹配度不小于70%(最高匹配度为100%)的成分。采用面积归一化法定量。

1.3.3 简缩福井函数的计算方法

为了了解分子中原子的亲电与亲核位点,将简缩福井函数收缩到原子上,定性与定量地衡量该分子的位点。目前存在多种原子电荷布局分析,根据对比研究可知,Hirshfeld电荷用于计算简缩福井函数的效果最佳^[11]。在简缩福井函数中 f^+ 或 f^- 的值越大,亲核或亲电反应的活性越强。

本文使用Gaussian 09 D01软件包^[12],利用DFT中的杂化泛函B3LYP方法^[13]和def2-TZVP基组对

氨(NH_3)、2-甲氧基酚($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$)、乙酸(CH_3COOH)、苯酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)分子进行几何结构优化。另外,DFT方法中考虑了 Grimme 的 DFT-D3(BJ)经验分散校正^[14],并在同一水平上计算分子的频率,以确保所有结构无虚频,即分子处于势能面的极小值位置。

将结构优化后的分子检查点文件输入到 Multiwfn 3.7 软件^[15]中,获得 Hirshfeld 原子电荷,并将其应用于计算简缩福井函数中。

2 结果与分析

2.1 竹醋液清除氨的效果

由表 1 可知,在用 10 mL 竹醋液清除氨气初始浓度为 87.9 mg/L 的实验中,氨气通过竹醋液 15、30、60 s 后皆为 0,说明氨气清除率为 100%。

表 1 10 mL 竹醋液对氨的去除率

| 序号 | 氨气浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | | 去除率/ % | 平均去除 率/% |
|----|----------------------------------------|--------|--------|--------|-----------|-------------|
| | 洗气前 | 15 s 后 | 30 s 后 | 60 s 后 | | |
| 1 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | |
| 2 | 87.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 100.0±0.0 |
| 3 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | |

由表 2 可知,在用 5 mL 竹醋液清除氨气初始浓度为 90.2 mg/L 的实验中,氨气通过竹醋液 15、30、60 s 后皆为 0,说明氨气清除率为 100%。

表 2 5 mL 竹醋液对氨的去除率

| 序号 | 氨气浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | | 去除率/ % | 平均去除 率/% |
|----|----------------------------------------|--------|--------|--------|-----------|-------------|
| | 洗气前 | 15 s 后 | 30 s 后 | 60 s 后 | | |
| 1 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | |
| 2 | 90.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 100.0±0.0 |
| 3 | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | |

由表 3 可知,在用 1 mL 竹醋液清除氨气初始浓度为 93.1 mg/L 的实验中,氨气通过竹醋液 15、30、60 s 后的浓度呈现逐渐下降的趋势,60 s 后氨气的平均清除率为 85.8%。

表 3 1 mL 竹醋液对氨的去除率

| 序号 | 氨气浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | | 去除率/ % | 平均去除 率/% |
|----|----------------------------------------|--------|--------|--------|-----------|-------------|
| | 洗气前 | 15 s 后 | 30 s 后 | 60 s 后 | | |
| 1 | | 8.9 | 7.0 | 2.2 | 84.6 | |
| 2 | 93.1 | 7.0 | 6.0 | 1.7 | 87.1 | 85.8±1.3 |
| 3 | | 7.8 | 6.5 | 2.0 | 85.6 | |

2.2 竹醋液 GC-MS 分析结果

根据 1.3.2 得到竹醋液的成分和相对含量,详见表 4。

表 4 竹醋液的组分含量

| 类别 | 保留 时间/ min | 化合物名称 | CAS 号 | 相对 含量/ % |
|-------|------------------|------------------|-----------|----------------|
| 酯类 | 1.52 | 乙酸甲酯 | 79-20-9 | 0.93 |
| | 1.75 | 丙酸甲酯 | 554-12-1 | 0.13 |
| | 2.16 | 丁酸甲酯 | 623-42-7 | 0.04 |
| 醛类 | 17.48 | 3-糠醛 | 498-60-2 | 2.19 |
| | 24.38 | 5-甲基呋喃醛 | 620-02-0 | 0.46 |
| 酮类 | 4.99 | 环戊酮 | 120-92-3 | 0.06 |
| | 11.21 | 环戊烯酮 | 930-30-3 | 0.29 |
| | 11.83 | 2-甲基-2-环戊烯-1-酮 | 1120-73-6 | 0.27 |
| | 12.44 | 1-羟基-2-丁酮 | 5077-67-8 | 0.23 |
| | 19.92 | 1-(2-呋喃基)乙酮 | 1192-62-7 | 0.60 |
| | 41.60 | 3-甲基-1,2-环戊二酮 | 765-70-8 | 0.11 |
| | 51.63 | 2,3-二氢-1H-茚酮 | 83-33-0 | 0.33 |
| | 有机酸类 | 16.01 | 乙酸 | 64-19-7 |
| | 22.63 | 丙酸 | 79-09-4 | 1.30 |
| 酚类 | 43.66 | 4-乙基苯酚 | 123-07-9 | 9.04 |
| | 47.46 | 2,6-二甲基苯酚 | 576-26-1 | 0.36 |
| | 48.97 | 2-甲氧基-5-甲基苯酚 | 1195-09-1 | 0.44 |
| | 49.91 | 甲氧甲酚 | 93-51-6 | 4.91 |
| | 53.14 | 苯酚 | 108-95-2 | 10.18 |
| | 53.56 | 3-甲基苯酚 | 108-39-4 | 3.99 |
| | 54.69 | 4-乙基-2-甲氧基苯酚 | 2785-89-9 | 6.72 |
| | 58.07 | 对甲酚 | 106-44-5 | 7.01 |
| | 59.56 | 2-甲氧基-4-丙基苯酚 | 2785-89-9 | 0.86 |
| | 62.89 | 丁香酚 | 97-53-0 | 0.30 |
| | 63.71 | 2-甲氧基酚 | 90-05-1 | 18.60 |
| 66.25 | 2,4-二甲基苯酚 | 105-67-9 | 0.31 | |
| 68.69 | 2,6-二甲氧基苯酚 | 91-10-1 | 1.61 | |
| 70.91 | 2-乙基-4-甲基苯酚 | 3855-26-3 | 0.16 | |
| 苯类 | 35.52 | 1,2-二甲氧基苯 | 91-16-7 | 0.14 |
| | 56.62 | 1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯 | 6443-69-2 | 0.28 |

根据 GC-MS 分析的结果,选择 NIST11 标准数据库中 SI(正相匹配)、RSI(反相匹配)均大于 880 的化合物进行匹配,共鉴定出 30 种成分:酚类 14 种、酮类 7 种、苯类 2 种、酸类 2 种、醛类 2 种、酯类 3 种。其中,酚类化合物相对含量最高(64.49%),这与 Wang 等^[16]测得的结果一致;其次,有机酸类化合物相对含量为 11.87%;苯类、酯类化合物、酮类、醛类化合物的相对含量为 0.42%~2.65%。文献[17-19]测得的竹醋液所共有的成分为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 、乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$,也是本实验测得的含量最高的 3 种成分,含量分别为 18.60%、10.57%、10.18%。

2.3 福井函数计算分析结果

经过结构优化后的 NH_3 、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 分子的几何构型见图 2, 简缩福井函数的计算分析结果见表 5。

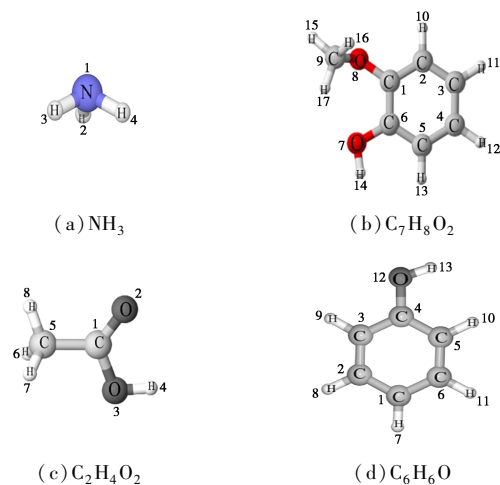


图 2 分子几何构型

表 5 采用 Hirshfeld 电荷计算的简缩福井函数

| 原子 | f^- | f^+ | 原子 | f^- | f^+ | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| NH_3 | N1 | 0.559 | 0.157 | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | C1 | 0.120 | 0.119 |
| | H2 | 0.147 | 0.281 | | O2 | 0.414 | 0.121 |
| | H3 | 0.147 | 0.281 | | O3 | 0.156 | 0.117 |
| | H4 | 0.147 | 0.281 | | H4 | 0.062 | 0.222 |
| $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ | C1 | 0.088 | 0.085 | | C5 | 0.079 | 0.098 |
| | C2 | 0.048 | 0.122 | | H6 | 0.063 | 0.156 |
| | C3 | 0.112 | 0.061 | | H7 | 0.063 | 0.072 |
| | C4 | 0.098 | 0.108 | | H8 | 0.044 | 0.096 |
| | C5 | 0.053 | 0.121 | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ | C1 | 0.144 | 0.062 |
| | C6 | 0.091 | 0.049 | | C2 | 0.066 | 0.124 |
| | O7 | 0.104 | 0.040 | | C3 | 0.090 | 0.122 |
| | O8 | 0.078 | 0.033 | | C4 | 0.100 | 0.053 |
| | C9 | 0.029 | 0.031 | | C5 | 0.082 | 0.119 |
| | H10 | 0.038 | 0.063 | | C6 | 0.074 | 0.126 |
| | H11 | 0.051 | 0.043 | | H7 | 0.060 | 0.047 |
| | H12 | 0.048 | 0.059 | | H8 | 0.046 | 0.068 |
| | H13 | 0.039 | 0.064 | | H9 | 0.049 | 0.067 |
| H14 | 0.045 | 0.035 | H10 | | 0.047 | 0.066 | |
| H15 | 0.032 | 0.043 | H11 | | 0.048 | 0.069 | |
| H16 | 0.028 | 0.024 | O12 | | 0.141 | 0.044 | |
| H17 | 0.018 | 0.019 | H13 | | 0.053 | 0.033 | |

由表 5 可知, 在组成 NH_3 的 4 个原子中, N 原子的 f^- 最大, 为 0.559, 说明 N 原子易受到亲电试剂攻

击。而 3 个 H 原子的 f^+ 值均为 0.281, 较 N 原子高, 说明 H 原子易受到亲核试剂攻击。

在组成 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 的 17 个原子中, C3 原子的 f^- 最大, 为 0.112, 说明 C3 原子最易受到亲电试剂攻击。而 C2 与 C5 原子的 f^+ 值分别为 0.122 和 0.121, 较其他原子高得多, 说明 C2、C5 原子易受到亲核试剂攻击。

在组成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 的 8 个原子中, O2 原子的 f^- 最大, 为 0.414, 说明 O2 原子易受到亲电试剂攻击。而 H4 原子的 f^+ 值为 0.222, 较其他原子高得多, 说明 H4 原子易受到亲核试剂攻击。

在组成 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 的 13 个原子中, C1、O12 原子的 f^- 值分为 0.144 和 0.141, 较其他原子高得多, 说明 C1、O12 原子易受到亲电试剂攻击。C6、C2、C3、C5 原子的 f^+ 值分别为 0.126、0.124、0.122、0.119, 较其他原子高得多, 说明 C6、C2、C3、C5 原子易受到亲核试剂攻击。

亲电性是指能接受外来电子对, 亲核性是指能给予电子对^[20]。 f^+ 值越大表示亲电性越强, f^- 值越大表示亲核性越强^[8]。因此, 在本结果中, NH_3 分子中的 N 原子 f^- 值最大, 亲核性最强, 所以 NH_3 分子中的 N 原子分别与 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 分子中亲电性强的原子发生反应的可能性大, 它们分别是 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 中的 C2、C5 原子, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 分子中的 H4 原子以及 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 分子中的 C6、C2、C3、C5 原子, 因为这些原子分别在各自的分子中的 f^- 值较大, 亲电性强, 可认为它们是与 NH_3 分子发生反应的活性位点。综合上述结果即可解释竹醋液主要成分与氨反应的化学机制。

3 结论

本文研究了竹醋液对氨的清除效果。结果发现 1 mL 竹醋液对定浓度氨气的平均清除率达 85.8%, 5、10 mL 竹醋液对定浓度氨气的清除率均为 100%, 说明竹醋液清除氨气的效果良好。

利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分离与鉴定竹醋液中的主要化学成分, 含量最高的 3 种成分分别是 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 。

简缩福井函数的计算结果表明, NH_3 中的 N 亲核性很强, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 分子中的 H4 及 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 分子中的 C6、C2、C3、C5 原子亲电性较强, 所以竹醋液清除氨气的化学机制可推断为这些原子之间的亲核亲电反应。

参考文献

- [1] Guo H, Gu J, Wang X, *et al.* Responses of antibiotic and heavy metal resistance genes to bamboo charcoal and bamboo vinegar during aerobic composting [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1097–1105.
- [2] Liang R, Tang F, Wang J, *et al.* Photo-degradation dynamics of five neonicotinoids: Bamboo vinegar as a synergistic agent for improved functional duration [J]. *PLoS One*, 2019, 14(10): 1–18.
- [3] 蓝蔚青, 刘嘉莉, 许巧玲, 等. 植酸与竹醋液对冰藏大黄鱼品质、微生物与水分迁移的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(7): 173–179.
- [4] Zhang H Y, He P, Kang H B, *et al.* Antioxidant and antimicrobial effects of edible coating based on chitosan and bamboo vinegar in ready to cook pork chops [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2018, 93(7): 470–476.
- [5] 陈双贵. 关于竹醋液及其功效开发 [J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(1): 174–176.
- [6] 国家环境保护局. GB 14554—1993 恶臭污染物排放标准 [S]. 1993.
- [7] Parr R G, Yang W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(14): 4049–4050.
- [8] 李亚莎, 周筱, 谢云龙, 等. 外电场下 $c-C_4F_8$ 和 C_3F_7CN 分子福井函数与电负性研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36(5): 722–730.
- [9] Ghosh S, Banerjee P, Nandi P K. Heterolytic N—H bond activation of ammonia by dinuclear $[M(\mu-O)Me]_2$ complexes ($M = Sc-V$ and $Mn-Ni$): A theoretical investigation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1145: 44–53.
- [10] Mu L, Fan W, Yuan X A, *et al.* Mechanistic insights into the C(sp^3)-H heteroarylation of amides and Fukui function analysis of regioselectivity [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 502. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111394.
- [11] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 1–18.
- [12] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, *et al.* Gaussian 16 [Z]. Gaussian, Inc. Wallingford, CT. 2016.
- [13] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 1988, 37(2): 785–789.
- [14] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [15] Tian L, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [16] Wang H F, Wang J L, Wang C, *et al.* Effect of bamboo vinegar as an antibiotic alternative on growth performance and fecal bacterial communities of weaned piglets [J]. *Livestock Science*, 2012, 144(1/2): 173–180.
- [17] 宋丽, 王进, 曹先爽, 等. 吹扫捕集-热脱附-气质联用法分析竹醋蒸馏液成分及其水果采后防腐研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2018, 30(11): 1994–1999.
- [18] 何鹏晖, 钱杨, 杨建涛, 等. 竹醋液成分分析及其对食源性致病菌抑制特性的研究 [J]. *食品科技*, 2017, 42(4): 256–261.
- [19] Akakabe Y, Tamura Y, Iwamoto S, *et al.* Volatile organic compounds with characteristic odor in bamboo vinegar [J]. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 2006, 70(11): 2797–2799.
- [20] 徐寿昌. 有机化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. ■
- (上接第 233 页)
- [5] 王伟华, 叶红齐, 覃涛, 等. 含铋光催化材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33(6): 1475–1485.
- [6] 潘杰, 莫剑荣, 任晓芳, 等. Bi_2MoO_6 耦合过硫酸盐降解亚甲基蓝 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(8): 122–126.
- [7] Shen Z Y, Zhou H Y, Pan Z C, *et al.* Degradation of atrazine by Bi_2MoO_6 activated peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123187.
- [8] 刘唱, 炳荣, 张新, 等. 多维石墨烯与钨酸铋纳米颗粒复合材料的制备与光催化性能 [J]. *大连工业大学学报*, 2019, 38(5): 354–359.
- [9] 邢鹏飞, 李秀萍, 赵荣祥. Bi_2MoO_6 的制备及其在离子液体中深度氧化脱硫的应用 [J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 81–85.
- [10] 崔小蕾, 王哲禹, 刘莹莹, 等. 水热法制备钨酸铋及其光催化性能 [J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2020, 40(22): 95–97.
- [11] 王静玲, 董曼茹, 张起程, 等. 镂空 Bi_2MoO_6 微球的制备及其对氧氟沙星抗生素的降解性能 [J]. *无机化学报*, 2020, 36(5): 827–834.
- [12] 张霞, 李艳, 李丹青, 等. 银耳状钨酸铋纳米花的合成及其锂离子电池性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 132–135.
- [13] Tian G H, Chen Y J, Zhou W, *et al.* Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 21(3): 887–892.
- [14] 王敏, 杨长秀, 郑浩岩, 等. 反应温度对钨酸铋粉体形貌和可见光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1643–1649.
- [15] 李宇慧, 冯丽娟, 王景刚, 等. MoO_3 /介孔 $Al_2O_3-H_2O_2$ 体系用于柴油催化氧化脱硫 [J]. *化工进展*, 2010, 29(S1): 659–661.
- [16] Chen Y, Song H Y, Lu Y Z, *et al.* Unified catalytic oxidation-adsorption desulfurization process using cumene hydroperoxide as oxidant and vanadate based polyionic liquid as catalyst and sorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(39): 10394–10403.
- [17] Dai B. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. *RSC Advances*, 2015, 6(1): 140–147.
- [18] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, *et al.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1232–1239.
- [19] Yang P, Zhou S Y, Du Y, *et al.* Synthesis of ordered meso/macroporous $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *RSC Advance*, 2016, 6: 53860–53866.
- [20] Wu J, Li J, Liu J, *et al.* A novel Nb_2O_5/Bi_2WO_6 heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light induced photocatalytic activity [J]. *RSC Advance*, 2017, 7(81): 51046–51054. ■