

分析测试

高选择荧光增强型 H_2S 探针的合成及性能研究

薛松松¹, 尚红超¹, 苏三宝¹, 董莉¹, 刘长松^{2*}

(1. 中原石油勘探局水务分公司, 河南 濮阳 457001; 2. 中原油田普光分公司, 四川 达州 635002)

摘要:设计制备了一种三苯胺三唑类荧光增强型硫化氢(H_2S)探针SZJ,通过紫外和荧光分析法对SZJ的光学性质进行探究,并通过元素分析、HR-MS、¹HNMR和用卡¹³CNMR对其结构进行表征。在SZJ(1×10^{-5} mol/L)的 CH_3CN-H_2O (体积比6:4, 10 mmol/L HEPES, pH=7.4)溶液体系中,SZJ对 H_2S 展示出优异的选择性、抗干扰性和灵敏度。荧光光谱分析发现,只有在SZJ的溶液体系中加入 H_2S (1×10^{-4} mol/L)时才显示出极强的黄绿色荧光,加入其他阴离子并无响应。并且探针SZJ可通过肉眼检测水样中的 H_2S ,具有潜在的应用价值。

关键词:三苯胺;三唑;荧光增强型;硫化氢

中图分类号:O62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0230-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.043

Synthesis and properties of highly selective fluorescence-enhanced H_2S probe

XUE Song-song¹, SHANG Hong-chao¹, SU San-bao¹, DONG Li¹, LIU Chang-song^{2*}

(1. Water Service Branch Company, Sinopec Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau,

Puyang 457001, China; 2. Puguang Branch, Sinopec Zhongyuan Oilfield, Dazhou 635002, China)

Abstract: SZJ, a triphenylamine triazole-type fluorescence-enhanced hydrogen sulfide (H_2S) probe, is designed and prepared. The optical properties of SZJ are investigated by means of UV and fluorescence analysis, and its structure is characterized through elemental analysis, HR-MS, ¹HNMR and ¹³CNMR. In a CH_3CN-H_2O (a volumetric ratio of 6:4, 10 mmol·L⁻¹ HEPES, pH = 7.4) solution system of SZJ (1×10^{-5} mol·L⁻¹), SZJ shows excellent selectivity, anti-interference and sensitivity to H_2S . It is found through fluorescence spectra analysis that SZJ shows extremely strong yellow-green fluorescence only when H_2S (1×10^{-4} mol·L⁻¹) is added into the solution system of SZJ, while it does not show response when other anions are added. Furthermore, SZJ probe can detect H_2S in water samples with naked eyes, exhibiting a potential application value.

Key words: triphenylamine; triazole; fluorescence-enhanced; hydrogen sulfide

中国石化集团普光气田属于特高含硫气田,在天然气的开发过程中会产生大量高浓度的硫化氢(H_2S)气体。 H_2S 属于高毒性的、具有臭鸡蛋气味的、无色腐蚀性气体,很容易通过人体的呼吸系统、皮肤毛孔、神经系统入侵到人体内,给人体的生理系统造成危害^[1-3]。虽然,普光气田已经通过各种化学、物理除硫方法对气田污水中所含的 H_2S 进行去除,但仍可能有微量的 H_2S 存在。因此为了更简便、快速、高效、经济地检测 H_2S ,就需要进行继续的探索工作。

针对 H_2S 的检测,目前常用的方法有气相色谱

法^[4]、快速比色法^[5]、硫化物沉淀法等^[6],但这些检测方法都需要专业的设备和操作人员,不便于现场实际应用,虽然快速比色法适合应用于现场,然而存在经济成本高的问题,综合实际应用和经济成本因素,仍需要继续探索 H_2S 检测方法。荧光光谱法因适用性强、操作简便、灵敏度高的特点,被广泛用于金属离子、阴离子、有害气体及液体的检测^[7-9]。许多研究者也采用荧光光谱法对 H_2S 进行检测,开发了萘酰亚胺类、香豆素类、喹啉类的不同种类或反应型的 H_2S 荧光探针^[3,7-9],但继续拓展开开发选择性高、抗干扰性强、灵敏度高的荧光增强型 H_2S 探针

收稿日期:2022-04-06;修回日期:2023-01-07

基金项目:中原油田博士后课题(2022BY04);中石化导向项目(YTBXD-DMXX-2022-1-02-003);中石化集团公司科技部重点科技项目(320022)

作者简介:薛松松(1990-),男,博士,助理研究员,研究方向为有机小分子荧光探针的合成及水处理研究,xssxhjxxx@163.com;刘长松(1970-),男,硕士,教授级高级工程师,研究方向为采油工程技术及水处理研究,通讯联系人,lcsdyhzb@sina.com。

仍是研究热点。

本研究以具有优异光学平台的三苯胺及三唑基团为发光团,以 4-(二苯基氨基)苯基硼酸、2-(4-溴苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛和丙二腈作为原料,通过 Suzuki 偶联反应和缩合反应,制备出对 H₂S 具有专一识别、抗干扰性强、灵敏度高的荧光增强型探针,对 H₂S 的检测限为 2.6×10^{-7} mol/L,响应时间为 3 min,并对可能的检测机理进行了探究。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

UV-6000pc 紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;Broker AV-400 MHz 核磁共振仪,美国 Bruker 公司;IT-07A3 加热磁力搅拌器,上海一恒科学仪器有限公司;F-320 荧光分光光度计,天津港东科技公司。

4-(二苯基氨基)苯基硼酸、2-(4-溴苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛、碳酸钾、四氢呋喃、四三苯基磷钯、无水乙醇、冰醋酸、丙二腈、乙酸乙酯、石油醚,均购自上海阿达玛斯试剂有限公司,均为分析纯;实验用水均为去离子水。

1.2 探针 SZJ 的合成与表征

2-(4'-(二苯基氨基)-[1,1'-联苯]-4-基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛(SZ)的合成参考文献[10]。

中间体 SZ 的合成:称取 2-(4-溴苯基)-2H-1,2,3-三唑-4-甲醛 378 mg (1.5 mmol), 15.0 mL 的 5 mol/L 无水碳酸钾溶液,四三苯基磷钯催化剂 52.5 mg (4.5 mmol), 加入到 25.0 mL THF 溶液中,在 70℃ 下冷凝回流 20 min。再向上述溶液体系中加入 15.0 mL 的 4-(二苯基氨基)苯基硼酸 344.0 mg (2.0 mmol), 在 70℃ 下冷凝回流 6 h。上述反应过程均通氮气保护,反应完全后,采用薄层色谱法,以乙酸乙酯/石油醚(体积比 1:30)作为洗脱剂进行产物纯化,得到淡黄色固体 SZ (297 mg, 产率 72%), m. p. 192~195℃, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 10.23 (s, 2H), 8.28 (s, 2H), 8.22~8.14 (m, 4H), 7.77~7.68 (m, 4H), 7.56~7.47 (m, 4H), 7.34~7.23 (m, 8H), 7.17 (s, 2H), 7.19~7.06 (m, 11H), 7.10~7.01 (m, 4H), 1.56 (s, 4H), 1.24 (t, J = 7.0 Hz, 1H)。 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃), δ: 184.22, 147.93, 147.75, 147.50, 141.35, 135.53, 133.10, 129.39, 127.72, 127.48, 124.70, 123.56, 123.29,

119.88。HR-MS, m/z: 415.154 8 [SZ-H]⁻。元素分析, C₂₇H₂₀N₄O, 计算值(实测值), %: C 77.87 (77.01)、H 4.84 (5.38)、N 13.45 (13.89)。

探针 SZJ 的合成:称取 SZ 375.3 mg (0.9 mmol), C₃H₂N₂ 1 mmol 加入到 6 mL 无水乙醇中,滴加 0.2 mL 冰醋酸作催化剂,冷凝回流 3 h,反应完全后,将反应液静置冷却,得到粗固体产物,再用无水乙醇重结晶 3 次,得到浅红色固体 SZJ 447.67 mg (产率 89%), m. p. 221~222℃, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 8.55 (s, 1H), 8.19~8.14 (m, 2H), 8.01~7.98 (m, 1H), 7.75~7.70 (m, 2H), 7.53~7.48 (m, 2H), 7.32~7.27 (m, 4H), 7.18~7.12 (m, 6H), 7.09~7.04 (m, 2H)。 ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃), δ: 148.07, 147.86, 147.44, 141.23, 137.64, 132.83, 129.39, 127.72, 127.56, 124.76, 123.43, 123.36, 119.96, 112.83, 112.21, 77.23。HR-MS, m/z: 503.113 2 [SZJ+K]⁺。元素分析, C₃₀H₂₁N₆, 计算值(实测值), %: C 77.57 (76.89)、H 4.34 (5.06)、N 18.09 (18.74)。SZJ 的合成路线如图 1 所示。

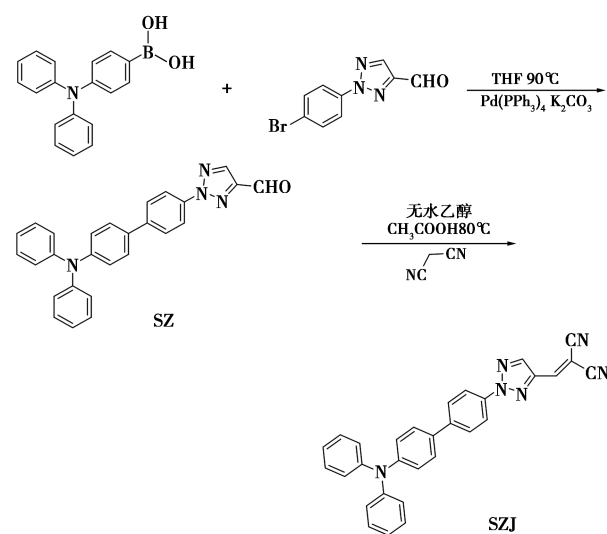


图 1 SZJ 合成路线

1.3 测试溶液的配制

以去离子水为溶剂,铵盐、钾盐、钠盐为原料分别配置不同阴离子溶液母液,浓度均为 1.0×10^{-1} mol/L;探针 SZJ 采用 CH₃CN-H₂O (体积比 6:4, 10 mmol/L HEPES, pH = 7.4) 配置,浓度为 1.0×10^{-1} mol/L,以上溶液测试中可进行具体倍数的稀释。测试条件均为:激发波长 350 nm,狭缝宽度 5 nm×5 nm,测试中空白均是浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的 SZJ CH₃CN-H₂O (体积比 6:4) 溶液。因为 H₂S

在去离子水溶液中主要以 HS⁻ 的形式存在,本测试中采用硫化钠作为 H₂S 源。

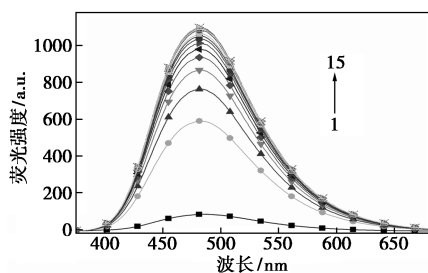
2 结果与讨论

2.1 测试条件的筛选

探针识别目标离子的时候,会受到溶剂环境、时间和 pH 的影响。为了达到更好的检测效果,本研究进行了测试溶剂、时间和 pH 的筛选。表 1 为 SZJ (1.0×10⁻⁵ mol/L) 在不同溶剂体系(二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、无水乙醇和水在一定比例下)中对 H₂S (1.0×10⁻⁴ mol/L) 特异性识别的影响。从表 1 可知,在同一水比例中,与其他混合溶剂相比,在 CH₃CN-H₂O (体积比 6:4, 10 mmol/L HEPES, pH=7.4) 溶液体系下 CN⁻ 对 SZJ 识别 H₂S 并没有干扰,选择性最好。响应时间筛选如图 2 所示,从图中可知当加入 H₂S 20 s 后, SZJ 的荧光强度有一个显著的增高,随着响应时间的延长, SZJ 荧光强度逐渐增强,在 3 min 时荧光增强幅度很小,因此本研究选取测试时间为 3 min。pH 的筛选如图 3 所示,从图中可知在酸性环境下,将 H₂S 加入到 SZJ 溶液中,对 H₂S 的识别没有显著的干扰,在 pH=7 时 SZJ 对 H₂S 的荧光强度最强。当 pH 大于 9 后,碱性环境对 SZJ+H₂S 稍有影响,故选择 pH=7.4 为检测环境。

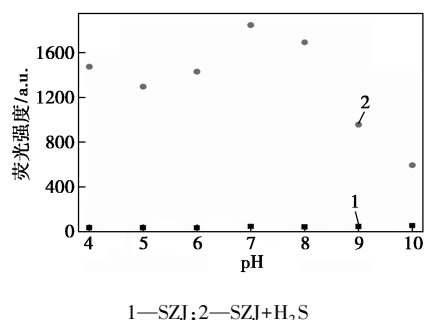
表 1 SZJ 与 CN⁻ 和 H₂S 在不同溶剂中的荧光光谱测试

溶剂体系及比例	SZJ	SZJ+CN ⁻	SZJ+H ₂ S
CH ₃ CN:H ₂ O=6:4	41.1	45.4	992.6
EtOH:H ₂ O=6:4	95.2	203.1	1114.7
DMF:H ₂ O=6:4	92.9	745.7	2102.4
DMSO:H ₂ O=6:4	97.5	1171.3	1593.3



1—0 s; 2—20 s; 3—40 s; 4—60 s; 5—80 s; 6—100 s;
7—120 s; 8—140 s; 9—160 s; 10—180 s; 11—200 s;
12—220 s; 13—240 s; 14—260 s; 15—280 s

图 2 SZJ 对 H₂S 的响应时间

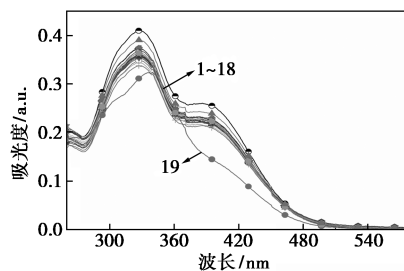


1—SZJ; 2—SZJ+H₂S

图 3 pH 对 SZJ 和 SZJ+H₂S 荧光发射光谱的影响

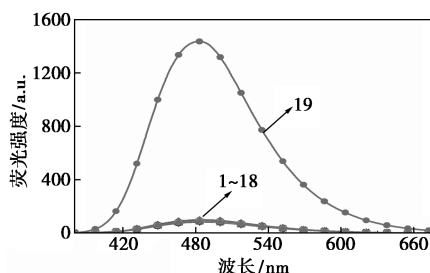
2.2 SZJ 对 H₂S 的响应行为

在 CH₃CN-H₂O (体积比 6:4, 10 mmol/L HEPES, pH=7.4) 溶液体系下,探究了 SZJ (1.0×10⁻⁵ mol/L) 对不同阴离子的响应行为。从图 4 紫外-可见吸收光谱中可知,当加入浓度为 1.0×10⁻⁴ mol/L 的不同阴离子 (AcO⁻、NO₃⁻、P₂O₇⁴⁻、Br⁻、Cl⁻、I⁻、NO₂⁻、CN⁻、CO₃²⁻、HSO₃⁻、F⁻、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻、SCN⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂S) 后,观察到只有加入



1—空白; 2—AcO⁻; 3—Br⁻; 4—Cl⁻; 5—CN⁻; 6—CO₃²⁻;
7—F⁻; 8—H₂PO₄⁻; 9—HCO₃⁻; 10—HPO₄²⁻; 11—HSO₃⁻;
12—I⁻; 13—NO₂⁻; 14—NO₃⁻; 15—P₂O₇⁴⁻; 16—PO₄³⁻;
17—SCN⁻; 18—SO₄²⁻; 19—S²⁻

图 4 SZJ 对不同阴离子的紫外吸收光谱图



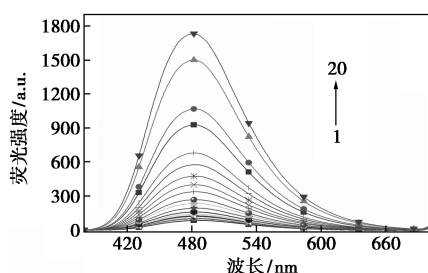
1—空白 (blank); 2—AcO⁻; 3—Br⁻; 4—Cl⁻; 5—CN⁻; 6—CO₃²⁻;
7—F⁻; 8—H₂PO₄⁻; 9—HCO₃⁻; 10—HPO₄²⁻; 11—HSO₃⁻;
12—I⁻; 13—NO₂⁻; 14—NO₃⁻; 15—P₂O₇⁴⁻; 16—PO₄³⁻;
17—SCN⁻; 18—SO₄²⁻; 19—S²⁻

图 5 SZJ 对不同阴离子的荧光光谱图

H₂S 时使 SZJ 的吸收光谱发生了变化,在 400 nm 处的吸收峰减弱了,并且在 326 nm 处的吸收峰不仅减弱而且红移了 10 nm。而在图 5 荧光光谱中可知,只有加入 H₂S 的 SZJ 溶液体系的荧光强度发生了很显著的增强,其他阴离子的加入并没有荧光增强现象。由以上实验结果可知,SZJ 对 H₂S 展示出良好的选择性行为,也说明 SZJ 是一种对 H₂S 具有专一性识别的荧光增强型探针。

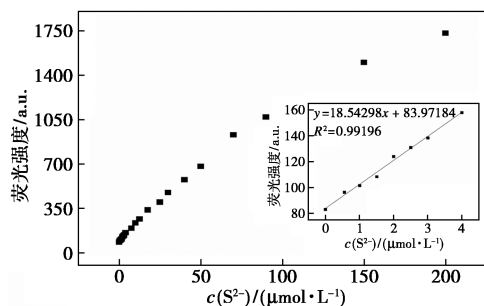
2.3 SZJ 对 H₂S 的灵敏度测试

在 CH₃CN - H₂O (体积比 6 : 4, 10 mmol/L HEPES, pH=7.4) 溶液体系下,通过荧光滴定实验来探究 SZJ 对 H₂S 的灵敏度。从图 6(a) 可知,SZJ 在 483 nm 处的荧光强度随着加入 H₂S 浓度的逐渐增大而增强。从图 6(b) 可知当 H₂S 浓度在 0~4×10⁻⁶ mol/L 范围内,SZJ 的荧光强度和 H₂S 的浓度展示出良好的线性相关性,相关系数为 R²=0.99196。通过 3σ 法则计算^[10],得到 SZJ 对 H₂S 的检出限是 2.6×10⁻⁷ mol/L,说明 SZJ 对 H₂S 具有良好的灵敏度。



1—0 mol/L; 2—5.0×10⁻⁷ mol/L; 3—1.0×10⁻⁶ mol/L;
4—1.5×10⁻⁶ mol/L; 5—2.0×10⁻⁶ mol/L; 6—2.5×10⁻⁶ mol/L;
7—3.0×10⁻⁶ mol/L; 8—4.0×10⁻⁶ mol/L; 9—7.5×10⁻⁶ mol/L;
10—1.0×10⁻⁵ mol/L; 11—1.25×10⁻⁵ mol/L; 12—1.75×10⁻⁵ mol/L;
13—2.5×10⁻⁵ mol/L; 14—3.0×10⁻⁵ mol/L; 15—4.0×10⁻⁵ mol/L;
16—5.0×10⁻⁵ mol/L; 17—7.0×10⁻⁵ mol/L; 18—9.0×10⁻⁵ mol/L;
19—1.5×10⁻⁴ mol/L; 19—2.0×10⁻⁴ mol/L

(a) 荧光滴定光谱图



(b) 线性拟合图

图 6 SZJ 对 H₂S 的灵敏度测试

2.4 SZJ 对 H₂S 的共存性探究

其他离子的存在往往会对探针检测目标离子产生干扰,为了探究 SZJ 的抗干扰性能,本研究进行了离子共存性实验。表 2 为离子共存实验的荧光强度比率,从表中可知在 SZJ CH₃CN-H₂O (体积比 6 : 4, 10 mmol/L HEPES, pH=7.4) 溶液体系中加入其他离子时,荧光强度几乎没发生变化,当添加 H₂S 后,SZJ 的荧光强度发生了显著增强,并且其他离子的存在对 H₂S 的检测干扰性较小,以上实验结果说明 SZJ 对 H₂S 的检测具有专一性和抗干扰性。

表 2 SZJ 的离子共存性实验测试 (I/I₀)

名称	AcO ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻
无 S ²⁻	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0
有 S ²⁻	16.6	13.4	14.5	17.0	14.7	15.2
名称	H ₂ PO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	HSO ₃ ⁻	I ⁻	NO ₂ ⁻
无 S ²⁻	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0
有 S ²⁻	14.4	14.1	15.2	15.4	14.9	15.9
名称	NO ₃ ⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	PO ₄ ³⁻	SCN ⁻	SO ₄ ²⁻	空白
无 S ²⁻	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0
有 S ²⁻	15.0	15.2	13.3	15.1	15.0	17.3

注:I 为空白+其他离子+H₂S 的荧光强度值;I₀ 为空白+其他离子的荧光强度值。

2.5 SZJ 对 H₂S 的识别机理探究

为了更深一步探究 SZJ 与 H₂S 之间最可能的作用机理,本研究结合文献^[11-12]可知,二氰基乙烯基一直被作为优良的反应位点,能和 H₂S 进行加成反应。并且 SZJ 自身会发生分子内的电荷转移 (ICT),产生较弱的光。当加入 H₂S 后,由于 H₂S 的亲核加成有效地破坏了 ICT,使得 SZJ 产生荧光增强。从图 7 的机理探究图中可看出,H₂S 攻击 SZJ 的二氰基乙烯基团的 β 共轭位置,打破了 β 共轭分子内的电荷转移。

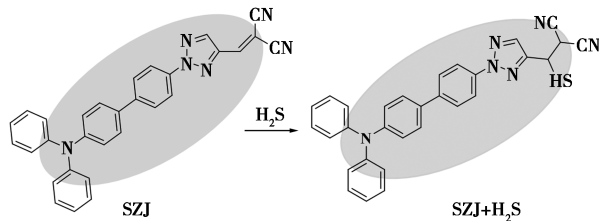


图 7 SZJ 对 H₂S 最可能的识别机理

3 结论

以官能化的三苯胺为母体,设计并制备了一种

三苯胺三唑类荧光增强型 H₂S 探针 SZJ, 该探针通过与 H₂S 进行亲核加成反应来达到专一性识别检测。SZJ 检测 H₂S 时, 展示出优良的选择性、快速响应性、抗干扰性及灵敏度, 响应时间为 3 min, 检出限为 2.6×10^{-7} mol/L, 并且也可以进行肉眼可视化检测。本探针分子结构的设计拓展了 H₂S 荧光增强型探针的种类, 对后续研究具有较大的理论指导意义。

参考文献

- [1] Liu W J, Bu D D, Zhang H Y, *et al.* A mitochondrial and lysosomal targeted ratiometric probe for detecting intracellular H₂S[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14: 101–105.
- [2] 刘春霞, 马兴, 魏国华, 等. 一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 343–348.
- [3] 吕荫妮, 李宏达. 基于双 8-羟基喹啉半花菁铜离子复合物的 S²⁻ 置换型荧光探针的制备及应用研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(5): 563–567.
- [4] Donzelli S, Espey M G, Thomas D D, *et al.* Discriminating formation of HNO from other reactive nitrogen oxide species[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2006, 40(6): 1056–1066.
- [5] Dhanapal J, Sathishkumar M, Sathiyarayanan K I A highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for the detection of hydrogen sulfide: A real-time application in multiple platforms[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2021, 98(1): 141–149.
- [6] Wang H B, Li Q, Niu X M, *et al.* Tetraphenylporphyrin-modified perovskite nanocrystals enable ratiometric fluorescent determination of sulfide ion in water samples[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 15029–15039.
- [7] 丁娜, 田庆勤, 赵志刚, 等. 基于 FRET 机制的硫化氢荧光探针的合成及其性能研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 240–244.
- [8] 郭心灵, 李静, 李玄, 等. 基于萘酰亚胺的硫化氢荧光探针的合成及光谱性能研究[J]. *化学试剂*, 2020, 42(8): 976–981.
- [9] 刘忠诚, 杜美利, 韩翔, 等. 香豆素类荧光探针对硫化氢检测的研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 27–40.
- [10] Chu Y C, Xie Z F, Zhuang D J, *et al.* An intramolecular charge transfer and aggregation induced emission enhancement fluorescent probe based on 2-Phenyl-1, 2, 3-triazole for highly selective and sensitive detection of homocysteine and its application in living cells[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37(12): 1216–1222.
- [11] Liu C R, Peng B, Li S, *et al.* Reaction based fluorescent probes for hydrogen sulfide[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(8): 2184–2187.
- [12] Chen Y, Zhu C, Yang Z, *et al.* A ratiometric fluorescent probe for rapid detection of hydrogen sulfide in mitochondria[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(6): 1688–1691. ■
- (上接第 229 页)
- 作为合成铜基催化剂的新技术, 超重力共沉淀法可增加均相成核的可控性, 组成达到分子、原子尺度的均匀化, 实现颗粒粒度分布均匀。中试放大是催化剂走向工业应用的重要环节, 该过程影响因素多而复杂, 若要实现超重力共沉淀技术的工业应用, 尚有诸如设备设计、能耗、环保等问题需要解决, 本研究也仅仅在这方面做了有益尝试。
- ### 参考文献
- [1] 彭建林. 丁辛醇产需分析与生产技术[J]. *化工中间体*, 2005, (6): 9–15.
- [2] 朱燕. 丁辛醇加氢催化剂进展[J]. *上海化工*, 2008, 33(1): 25–27.
- [3] Spencer M S. Precursors of copper/zinc oxide catalysts[J]. *Calais Letters*, 2000, 66(4): 255–257.
- [4] 国海光, 沈强, 姚洪. 沉淀方法对铜基甲醇合成催化剂性能影响的研究[J]. *浙江化工*, 2004, 35(1): 18–19.
- [5] 李基涛, 万惠霖, 林建毅, 等. 高速碰撞共沉淀法铜基甲醇合成催化剂的研制[J]. *化工科技*, 1999, (2): 24–26.
- [6] 房德仁, 李海洋. 超细低压甲醇合成催化剂性能评价[J]. *工业催化*, 2003, 11(6): 41–43.
- [7] Shao Shengjuan, Li Zhixing, Gao Kechang, *et al.* Preparation of Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ by high gravity-assisted impregnation method for heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 1–10.
- [8] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 105–106.
- [9] 吕文利, 陈明功. 超重力技术应用研究进展[J]. *安徽化工*, 2020, 46(5): 20–23.
- [10] Choi Y, Futagami K, Fujitani T, *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site mode[J]. *Appl Catal A*, 2001, 208(1/2): 163–167.
- [11] Chen H Y, Lau S P, Chen L, *et al.* The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: A microcalorimetric study[J]. *J Catal*, 2003, 220(1): 249–253.
- [12] Li J L, Inui T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pH and temperatures[J]. *Appl Catal A*: 1996, 137(1): 105–137. ■