

精氨酸修饰壳聚糖用于中药青蒿水提液的分离纯化研究

冯颖, 王子鑫, 王卓, 张建伟, 董鑫*

(沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以天然生物壳聚糖为原料,通过接枝共聚法制备了新型精氨酸修饰壳聚糖絮凝剂(Arg-CS),并将其用于青蒿水提液的分离纯化。基于量子化学模拟分析了 Arg-CS 絮凝剂的静电势和前线轨道,预测了改性后壳聚糖的结构特征和反应活性。通过 FT-IR、XRD 和 SEM 等表征技术探讨了 Arg-CS 的官能团、结晶度和微观形貌;通过对比实验得到新型 Arg-CS 絮凝剂对青蒿水提液的絮凝除杂率和金属离子去除率分别是壳聚糖(CS)的 1.48 倍和 1.34 倍。利用单因素实验考察了 Arg-CS 絮凝剂用量、温度、体系 pH、金属离子浓度等因素对青蒿水提液除杂分离纯化效果的影响,确定最佳反应条件,此时青蒿水提液的絮凝除杂率和金属离子去除率分别达到 98.98% 和 84.4%。本研究为新型絮凝剂开发及中药水提液分离纯化提供新思路。

关键词:壳聚糖;精氨酸;絮凝;青蒿水提液;量子化学模拟

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0148-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.026

Study on using arginine-modified chitosan in separation and purification of Artemisia annua aqueous extract

FENG Ying, WANG Zi-xin, WANG Zhuo, ZHANG Jian-wei, DONG Xin*

(School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: A novel arginine-modified chitosan flocculant (Arg-CS) is prepared by using chitosan as the raw material through grafting copolymerization method, and applied to the separation and purification of Artemisia annua aqueous extract. The electrostatic potential and frontier orbitals of Arg-CS flocculant are analyzed based on quantum chemical simulation to predict the structural features and reactivity of the modified chitosan. Functional groups, crystallinity, and microstructure of Arg-CS are studied by using characterization techniques such as FT-IR, XRD, and SEM. Comparative experiments show that the flocculation impurity removal rate and metal ions removal rate of novel Arg-CS flocculant for Artemisia annua aqueous extract are 1.48 times and 1.34 times, respectively those of CS. The impacts of flocculant dosage, temperature, system pH, and metal ion concentration on impurity removal and purification of Artemisia annua aqueous extract are investigated via using single-factor experiments, and the optimal reaction conditions are determined. Under the optimal conditions, the flocculation impurity removal rate and metal ions removal rate of Artemisia annua aqueous extract reaches 98.98% and 84.4%, respectively. This study provides new insights into the development of novel flocculants, and the separation and purification of traditional Chinese medicine aqueous extracts.

Key words: chitosan; arginine; flocculation; Artemisia annua aqueous extract; quantum chemical simulation

青蒿素是一种重要的植物代谢产物,自 1972 年中国科学家屠呦呦发现青蒿素以来,对于青蒿素的研究已经受到越来越多研究人员的关注^[1]。青蒿水提液的有效成分主要包括以青蒿素为代表的萜类物质、黄酮类、挥发油和多糖等,具有抗菌、抗炎、调节免疫等显著的药理活性^[2-4]。但青蒿水提液成分复杂,同时也含有鞣质、蛋白质、色素、果胶等多种无效成分和杂质,在水、土壤或空气等环境受污染的地区还会出现重金属离子积累或超标的情况^[5-6],直

接影响药物的疗效、安全性和稳定性。因此,对青蒿水提液进行分离纯化是药物制备的重要环节。

近年来,壳聚糖絮凝剂被广泛用于中药液除杂领域,在去除杂质及保留有效成分方面均优于传统的乙醇沉淀法^[7]。壳聚糖作为自然界中唯一的阳离子多糖,具有无毒无害、生物相容性好和可生物降解等优点^[8],其分子长链上含有大量亲水基团和带正电荷基团,具有良好的电中和与吸附架桥能力,能够有效去除中药液中鞣质、蛋白质、果胶等杂质^[9]。

收稿日期:2025-02-20;修回日期:2025-09-04

基金项目:辽宁省教育厅 2023 年度基本科研项目面上项目(JYTMS20231492);沈阳化工大学优青托举计划项目(2022YQ005)

作者简介:冯颖(1975-),女,博士,教授,研究方向为非均相分离技术及设备、中药现代化技术及设备,fengy75@163.com;董鑫(1990-),女,博士,副教授,研究方向为环境流体多相流传递理论与技术,通讯联系人,dongxin1106@syuct.edu.cn。

壳聚糖主链上游离的氨基和羟基,可以与重金属离子形成稳定的螯合物从而实现重金属离子的去除^[10]。但由于壳聚糖自身机械强度较低,生成的絮体较小且松散,导致沉降速度较慢,并且在搅拌或流动条件下容易破裂,影响絮凝效果,使应用范围受到了限制^[11]。为了提高壳聚糖的使用价值,通常通过改性来提高其物理、化学性能。何义等^[12]制备了壳聚糖-丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵絮凝剂(CS-g-ADM),疏松多孔的网状结构使得其絮凝效果明显优于传统的絮凝剂,在较短时间和较少添加量的条件下对苋菜红、刚果红、酸性橙G三种阴离子染料去除率可达98%以上。Wu等^[13]利用介质阻挡放电(DBD)活化壳聚糖表面,合成了壳聚糖-丙烯酰胺(CS-AM)絮凝剂,实验结果表明,CS-AM对高岭土悬浮液和碳纳米管悬浮液的絮凝率分别可达95.9%、90.2%。

本研究利用含有胍基基团且无毒无害的精氨酸^[14]对壳聚糖进行接枝改性,依赖胍基的强正电性,制备一种兼具良好絮凝性和金属螯合性的精氨酸修饰壳聚糖絮凝剂(Arg-CS)。通过量子化学模拟和多种表征技术,深入分析Arg-CS的结构和反应活性,为其应用提供理论依据。利用Arg-CS对含有悬浮杂质和重金属离子的青蒿水提液进行分离纯化研究,考察絮凝剂投加量、体系温度、体系pH、Cu²⁺初始浓度对青蒿水提液分离纯化效果的影响,并得到最佳工艺条件。

1 试剂与仪器

1.1 实验试剂

壳聚糖(CS)、精氨酸(Arg)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDC)、N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)、冰乙酸、五水硫酸铜、氢氧化钠,黄花蒿(产自河北省),实验室用水均为去离子水。

1.2 实验仪器

高压密闭煎药机(JY-G20L,济南玖延机械有限公司),紫外-可见分光光度计(U2800,日本日立公司),精密电子天平(ESJ120-4,上海雷磁仪器设备公司),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市英峪予华仪器厂),离子浓度检测仪(DR890,美国哈希仪器公司),pH计(PHS-3C,上海雷磁仪器设备公司),场发射扫描电镜(JSM-IT800,日本电子),傅里叶变换显微红外光谱仪(Nicolet iS50 FT-IR,美国赛默飞世尔科技)。

2 实验方法

2.1 Arg-CS絮凝剂的制备方法

配制一定浓度的精氨酸溶液,向其中加入缩合剂EDC和偶联剂NHS,在室温下磁力搅拌活化Arg中的羧基;向该溶液中加入壳聚糖粉末并滴加适量冰醋酸,使其充分溶解。反应4h后,用1mol/L的NaOH溶液将体系pH调至碱性,待产物充分析出后,装入透析袋中,于去离子水中透析,去除未反应的氨基酸、缩合剂、偶联剂及副产物异脲,干燥后得到Arg-CS。

2.2 材料特性表征

2.2.1 傅里叶红外表征(FT-IR)

使用Nicolet iS50型傅里叶变换显微红外光谱仪对CS、Arg和Arg-CS进行表征,通过红外光谱比较和分析特征官能团的变化。

2.2.2 电镜表征(SEM)

使用JSM-IT800型场发射扫描电镜对CS和Arg-CS进行表征(3000倍),分析改性前后材料形貌特征的变化情况。

2.2.3 X射线衍射(XRD)

使用柜式多晶X射线衍射仪对CS和Arg-CS进行表征,扫描速率为5°/min,扫描角度为0~90°,通过XRD衍射图谱分析改性前后材料结晶度的变化。

2.3 指标测定与分析方法

2.3.1 絮凝率

以青蒿水提液的吸光度来表征絮凝剂的絮凝效果。用紫外/可见分光光度计对青蒿水提液进行扫描,测得波峰在510nm处。用去离子水作对照,分别测量加入絮凝剂前后上清液的吸光度来计算溶液的絮凝率 η_1 ^[15]。絮凝率 η_1 的计算方法如式(1)。

$$\eta_1 = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\% \quad (1)$$

其中: η_1 为絮凝率,%; A_1 为原药液吸光度(原始吸光度); A_2 为絮凝处理后上清液的吸光度。

2.3.2 Cu²⁺去除率

用哈希DR890离子浓度检测仪分别对原药液和絮凝处理后的青蒿水提液进行Cu²⁺离子浓度检测并计算Cu²⁺的去除率 η_3 ,计算方法如式(2)。

$$\eta_3 = (B_1 - B_2)/B_1 \quad (2)$$

其中: η_3 为Cu²⁺去除率,%; B_1 为原药液中Cu²⁺浓度,mg/L; B_2 为絮凝处理后药液中的Cu²⁺浓度,mg/L。

3 结果与分析

3.1 CS 和 Arg-CS 的量子化学模拟

基于密度泛函理论^[16-17], 利用 Materials Studio 软件中的 Dmol3 模块构建 CS 和 Arg-CS 的单体分子模型, 通过 Dmol3 模块中的几何优化功能对分子模型进行优化, 优化过程中选择 GGA 和 BLYP 函数来进行计算, 优化完成后对两者的表面静电势和前线轨道进行分析。

图 1 为 CS 和 Arg-CS 的静电势图谱, 由图 1(a) 可以看出壳聚糖的氨基和羟基附近区域呈现蓝色, 具有较强的电负性, 该位点周围电子富集且电荷密度较大, 亲电活性较其他位点大, 易发生亲电反应。观察图 1(b) Arg-CS 分子的静电势图谱可以发现, Arg-CS 大部分区域呈现橙红色, 仅有少部分胍基中的氮原子附近区域呈现蓝色, 说明将精氨酸引入壳聚糖后, 整体负电势趋势下降, 正电势趋势上升。这有利于 Arg-CS 通过静电吸引作用去除中药水提液中带有负电的蛋白质、鞣质和果胶等杂质, 表现出优异的絮凝效果。

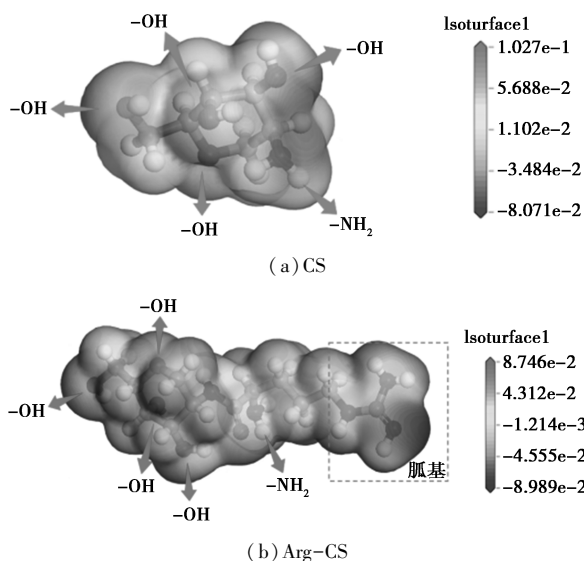


图 1 CS 和 Arg-CS 的静电势图谱

将 CS 和 Arg-CS 的前线轨道进行比较, 如图 2、图 3 所示, 两者的前线轨道的整体分布趋势相同, 最高位占据轨道主要分布在含 N 原子的氨基和胍基附近, 最低位占据轨道主要分布在含有 O 原子和 H 原子的羟基附近。通过软件模拟得到 CS 的 $E_{\text{HOMO}} = -0.19206$ 、 $H_a = -5.226$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -0.003235$ 、 $H_a = -0.088$ eV, CS 的能隙为 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 0.188825$ 、 $H_a = 5.138$ eV。Arg-CS 的 $E_{\text{HOMO}} = -0.176598$ 、 $H_a = -4.805$ eV; $E_{\text{LUMO}} = -0.043032$ 、 $H_a = -1.174$ eV, Arg-

CS 的能隙大小为 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 0.133566$ 、 $H_a = 3.634$ eV。CS 的能隙值 (5.138 eV) 大于 Arg-CS 的能隙值 (3.634 eV), 这说明经过精氨酸修饰的壳聚糖絮凝剂, 分子更容易被激发, 反应活性更强。

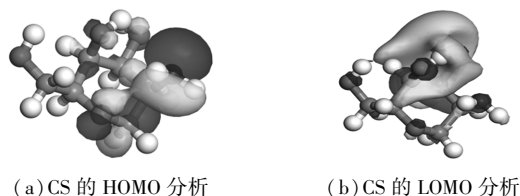


图 2 CS 的前线轨道分析

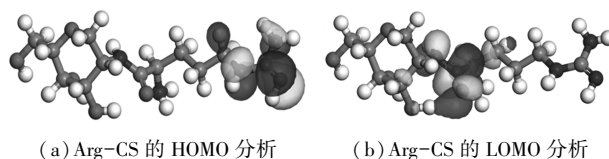
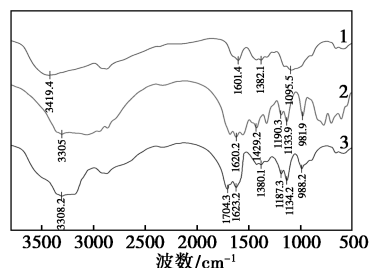


图 3 Arg-CS 的前线轨道分析

3.2 材料特性表征

3.2.1 红外光谱分析 (FT-IR)

由图 4 所示, 在合成的 Arg-CS 图谱中, 3308.2 cm^{-1} 附近吸收峰增大, 是由于 Arg-CS 中引入胍基后, 分子结构中的氨基数量增加引起的, 更有利于对带负电的杂质产生絮凝作用; 1704.3 cm^{-1} 和 1623.2 cm^{-1} 附近分别对应仲酰胺的酰胺 I 带吸收峰和酰胺 II 带的 N—H 变形震动吸收峰, 同时原壳聚糖上 1601.4 cm^{-1} 的伯氨基 ($-\text{NH}_2$) 弯曲振动峰显著减弱; Arg 光谱中 1429.2 cm^{-1} 处的特征吸收峰偏移至 1380.1 cm^{-1} , 证明精氨酸通过 $\alpha\text{-COOH}$ 与壳聚糖上的 $-\text{NH}_2$ 发生反应, 产物中有酰胺键 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) 生成, 表明精氨酸接枝壳聚糖成功。



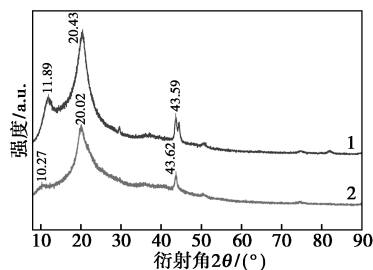
1—CS; 2—Arg; 3—Arg-CS

图 4 CS、Arg 和 Arg-CS 的 FT-IR 图谱

3.2.2 X 射线衍射分析 (XRD)

根据图 5 壳聚糖絮凝剂的 XRD 曲线所示, 壳聚糖絮凝剂 $2\theta = 11.89^\circ$ 、 20.43° 和 43.59° 处, 有 3 个明显尖锐的特征衍射峰, 这归因于壳聚糖分子间氢键作用使其结构有序规整, 属于典型的晶体结构。Arg-CS 在 $2\theta = 10^\circ$ 、 20° 、 43° 附近时的特征衍射峰比

CS 低,说明 Arg-CS 比 CS 的结晶性低。壳聚糖经过精氨酸接枝后,原来的特征衍射峰变得更宽、更弱,并左移至 $2\theta = 10.27^\circ$ 、 20.02° 。这是由于引入的胍基基团增大了壳聚糖分子的空间位阻,削弱了壳聚糖分子间氢键作用,影响了壳聚糖分子结构的有序规整性,进而破坏了其晶体结构,使其呈无定形结构。因为无定形结构比晶体结构更容易水合,Arg-CS 絮凝剂的溶解度明显优于 CS 絮凝剂。

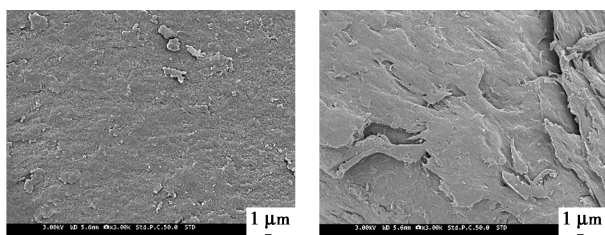


1—CS;2—Arg-CS

图 5 CS 和 Arg-CS 的 XRD 图谱

3.2.3 电镜表征(SEM)

如图 6 所示,在相同放大倍数下,CS 表面相对光滑、平整和致密,而 Arg-CS 表面外部形貌和结构发生了显著变化,其表面形态呈现粗糙且松散的层状结构。层状结构可以优化分离效果,促进絮体形成,使絮体结构更加紧密,加快沉降速度,便于过滤和后续处理;松散的表面结构有助于水溶性的增强,当其完全溶解于水中时,延伸的分子链可以促进 Arg-CS 絮凝剂链的吸附架桥的网捕卷扫作用,可有效提高絮凝效果。



(a)CS 的 3 000 倍放大图

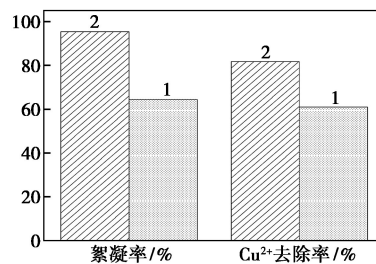
(b)Arg-CS 的 3 000 倍放大图

图 6 CS 絮凝剂、Arg-CS 絮凝剂电镜扫描图

3.3 Arg-CS 絮凝剂与 CS 絮凝剂对青蒿水提液絮凝效果的对比实验

在室温条件下,对 CS 絮凝剂与 Arg-CS 絮凝剂的絮凝效果进行对比试验,配制两组 100 mL 铜离子浓度为 50 mg/L 的青蒿水提液,测定药液 pH 为 5~6,分别向药液中加入 1 mL CS 絮凝剂和 1 mL Arg-CS 絮凝剂,在室温下充分混合后,静置 2 h,测定絮凝后的吸光度和澄清液中 Cu^{2+} 浓度,计算其絮凝

率、 Cu^{2+} 去除率,结果如图 7 所示。



1—CS;2—Arg-CS

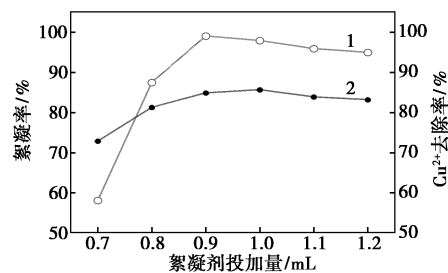
图 7 Arg-CS 与 CS 的絮凝对比实验

CS 絮凝剂的絮凝率和 Cu^{2+} 去除率仅为 64.44% 和 61.0%,而 Arg-CS 絮凝剂的絮凝率和 Cu^{2+} 去除率达到 95.37% 和 81.8%,分别是前者的 1.48 倍和 1.34 倍,由实验结果可知 Arg-CS 絮凝剂在青蒿水提液分离纯化方面更优于 CS 絮凝剂。

3.4 影响絮凝效果的因素分析

3.4.1 絮凝剂投加量的影响

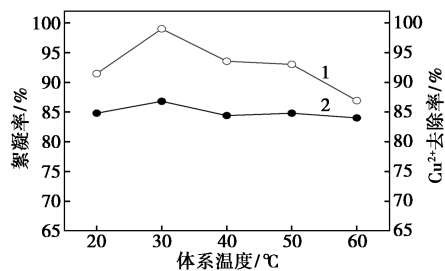
取 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 mL Arg-CS 絮凝剂加入 100 mL Cu^{2+} 浓度为 50 mg/L 的青蒿水提液中,充分混合,絮凝反应 2 h,取上清液测定其吸光度和 Cu^{2+} 浓度,计算出絮凝率及 Cu^{2+} 去除率,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,用量为 0.9 mL 时絮凝效果最好。絮凝剂用量较小时,不能充分地药液杂质发生吸附架桥和电中和作用,许多小颗粒的胶体仍悬浮在药液中;絮凝剂过量使用时,絮凝剂对药液中的胶体颗粒过度吸附,形成空间位阻现象,药液中的静电斥力阻碍了吸附架桥作用,使得絮体再次稳定悬浮在药液中。

1—絮凝率;2— Cu^{2+} 去除率图 8 絮凝剂投加量对药液絮凝率及 Cu^{2+} 去除率的影响

3.4.2 体系温度的影响

取 1.0 mL Arg-CS 絮凝剂加入 100 mL Cu^{2+} 浓度为 50 mg/L 的青蒿水提液中,控制反应温度为 20、30、40、50、60℃,充分混合,絮凝反应 2 h,取上清液测定其吸光度和 Cu^{2+} 浓度,计算出絮凝率及 Cu^{2+}

去除率,结果如图 9 所示。当絮凝反应温度为 30℃ 时絮凝性能最好。反应温度逐渐升高时,药液内胶体颗粒碰撞频率加剧,电中和、吸附架桥作用加强,形成较大且松散的絮团,絮体聚集和沉降速度加快,在下沉过程中,由于絮体粘度小,部分絮体悬浮于药液中,导致絮凝率逐渐下降。

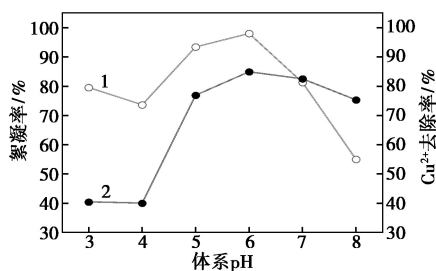


1—絮凝率;2—Cu²⁺去除率

图 9 体系温度对药液絮凝率及 Cu²⁺去除率的影响

3.4.3 体系 pH 的影响

取 1.0 mL Arg-CS 絮凝剂加入 100 mL Cu²⁺浓度为 50 mg/L 的青蒿水提液中,控制体系 pH 至 3、4、5、6、7、8,充分混合,絮凝反应 2 h,取上清液测定其吸光度和 Cu²⁺浓度,计算出絮凝率及 Cu²⁺去除率,结果如图 10 所示。在 pH = 6 时,絮凝效果及 Cu²⁺去除效果均达到最佳值。在较低的 pH 下,H⁺与絮凝剂分子链上的部分氨基质子化生成—NH³⁺,增大了空间位阻,阻碍了 Cu²⁺和—NH₂的结合;当 pH 继续升高至弱碱性时,水体中的 OH⁻会减弱 Arg-CS 絮凝剂中胍基基团所带的正电荷,与药液中带有负电荷的杂质发生排斥作用,导致絮凝率下降。



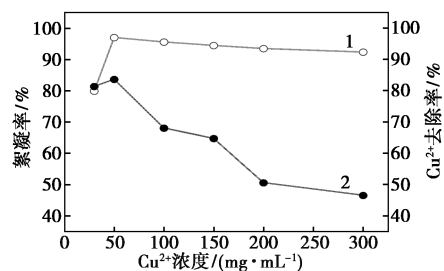
1—絮凝率;2—Cu²⁺去除率

图 10 体系 pH 对药液絮凝率及 Cu²⁺去除率的影响

3.4.4 Cu²⁺初始浓度的影响

取 1.0 mL Arg-CS 絮凝剂加入 100 mL Cu²⁺浓度分别为 30、50、100、150、200、300 mg/L 的青蒿水提液中,充分混合,絮凝反应 2 h,取上清液测定其吸光度和 Cu²⁺浓度,计算出絮凝率及 Cu²⁺去除率,结

果如图 11 所示。随着 Cu²⁺初始浓度的增加,絮凝率逐渐上升后趋于稳定,Cu²⁺去除率呈现先上升后下降趋势;当初始 Cu²⁺浓度达到 50 mg/L 时,絮凝剂发挥出较强的金属螯合性,Cu²⁺去除率最高,此时絮团所带正电荷数量也达到最大,在吸附架桥和电中和作用下使得絮凝率逐渐上升至趋于稳定。



1—絮凝率;2—Cu²⁺去除率

图 11 Cu²⁺初始浓度对药液絮凝率及 Cu²⁺去除率的影响

综上所述,本研究通过单因素实验探讨了 Arg-CS 投加量、体系温度、体系 pH、Cu²⁺初始浓度 4 个因素对青蒿水提液絮凝率和有效成分保留率的影响。结果表明,在 Arg-CS 投加量为 0.9 mL、体系温度为 30℃、体系 pH 为 6、Cu²⁺初始浓度为 50 mg/L 时,絮凝效果最好,絮凝率和 Cu²⁺去除率达到 98.98% 和 84.8%。

4 结论

(1) 本研究制备了 Arg-CS 絮凝剂,利用 Materials Studio 软件对其静电势和前线轨道进行分析。结果表明,Arg-CS 所带正电荷密度明显大于 CS,Arg-CS 的能隙值(3.634 eV)小于 CS 的能隙值(5.138 eV),这说明精氨酸修饰壳聚糖后,更容易与带负电的杂质相结合,分子更容易被激发,反应活性更强,有利于后续对青蒿水提液中的杂质进行絮凝。

(2) FT-IR、XRD 和 SEM 对 CS 和 Arg-CS 表征的结果表明,Arg-CS 中生成了酰胺键(—CO—NH—),证明精氨酸成功接枝在壳聚糖上;Arg 的引入影响了壳聚糖分子结构的有序规整性,使其呈无定形结构,与 CS 相比结晶性减弱,溶解性增强;Arg-CS 絮凝剂表面结构发生明显变化,呈现粗糙且松散的层状形态,比表面积增大,有助于水溶性的增强,促进 Arg-CS 絮凝剂链的吸附架桥、网捕卷扫和电中和作用。

(3) Arg-CS 絮凝剂在青蒿水提液的分离纯化中表现出优异的絮凝效果,其絮凝率和 Cu²⁺去除率

分别是 CS 的 1.48 倍和 1.34 倍。最佳反应条件为: Arg-CS 投加量 0.9 mL, 体系温度 30℃, pH=6, Cu²⁺ 初始浓度为 50 mg/L。在此条件下, 絮凝率和 Cu²⁺ 去除率分别达到 98.98% 和 84.8%。

参考文献

- [1] 袁亚男, 姜廷良, 周兴, 等. 青蒿素的发现和发展[J]. 科学通报, 2017, 62(18): 1914-1927.
- [2] 李海波, 秦大鹏, 葛雯, 等. 青蒿化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2019, 50(14): 3461-3470.
- [3] 蒋沅岐, 董玉洁, 周福军, 等. 青蒿素及其衍生物的研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(2): 599-608.
- [4] 肖立皓, 李海波, 黄玉欣, 等. 青蒿的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(5): 1160-1167.
- [5] 姜燕, 尤婷婷, 柳佳齐, 等. 壳聚糖絮凝作用在中药和果酒澄清中的应用[J]. 食品工业, 2015, 36(2): 228-231.
- [6] Pawel K, Aleksej Z, Agnieszka V, *et al.* Investigations of metallic elements and phenolics in Chinese medicinal plants[J]. Open Chemistry, 2020, 18(1): 1381-1390.
- [7] 章国磊, 王静, 李铭铭, 等. 人参口服液澄清工艺的优化[J]. 中成药, 2021, 43(11): 3121-3124.
- [8] 肖婷, 邹文杰, 余可馨, 等. 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构[J]. 工程科学报, 2025, 47(2): 224-233.
- [9] Rafsanjany N, Lechtenberg M, Petereit F, *et al.* Antiadhesion as a functional concept for protection against uropathogenic Escherichia coli: In vitro studies with traditionally used plants with antiadhesive activity against uropathogenic Escherichia coli[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 145(2): 591-597.
- [10] Feng Y, Xie Y, Li Q, *et al.* Preparation and flocculation effect of copper ion imprinted chitosan flocculant [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2023, 42(6): e14143.
- [11] Alidoust D, Kawahigashi M, Yoshizawa S, *et al.* Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150: 103-110.
- [12] 何义, 汤霞, 魏燕. 改性阳离子高分子絮凝剂 CS-g-ADM 的制备及性能研究[J]. 兰州交通大学学报, 2024, 43(3): 127-135.
- [13] Wu H, Shen W, Zhao Q, *et al.* Synthesis of chitosan-based flocculant by dielectric barrier discharge modification and its flocculation performance in wastewater treatment [J]. RSC Advances, 2024, 14(4): 2410-2421.
- [14] Dalhatu S N, Modu K A, Mahmoud A A, *et al.* L-Arginine grafted chitosan as corrosion inhibitor for mild steel protection [J]. Polymers, 2023, 15(2): 398.
- [15] 张建伟, 王新文, 冯颖, 等. 壳聚糖投加量对白芍水提液絮凝效果的影响研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2017, 44(6): 742-748.
- [16] Tanreh S, Rezvani M, Ganji M D. Molecular simulation investigations on interaction properties of the teriflunomide-chitosan complex in aqueous solution[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023, 174: 111171.
- [17] Xiang H R, Yang Z H, Min X B, *et al.* Enhanced recovery of germanium(IV) from zinc residue leachate by tartaric acid functionalized chitosan: Experiments and DFT calculation [J]. Hydrometallurgy, 2023, 221: 106121. ■
- (上接第 147 页)
- [24] Sun H, Wang C, Liu H, *et al.* Electrochemically regulating COD/TN ratio of aged landfill leachate via rapid chlorine-mediated ammonia oxidation with RuO₂-IrO₂/Ti anode [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(4): 113255.
- [25] Mardani S, Aghabalaee V, Baghdadi M, *et al.* Application of Cu@Cu foam and RuO₂@Ti for removal of nitrogen compounds and organic matters from non-standard treated municipal wastewater by continuous electrochemical process: Optimization and mechanism [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 191: 523-539.
- [26] Kawsar M, Hossain M S, Bahadur N M, *et al.* Synthesis of nano-crystallite hydroxyapatites in different media and a comparative study for estimation of crystallite size using Scherrer method, Halder-Wagner method size-strain plot, and Williamson-Hall model [J]. Heliyon, 2024, 10(3): e25347.
- [27] Tao Z, Zhao Z, Wang C, *et al.* State of charge estimation of lithium batteries: Review for equivalent circuit model methods [J]. Measurement, 2024, 236: 115148.
- [28] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications 3rd ed [M]. Hoboken: Wiley, 2001.
- [29] Wu T, Zhao G, Lei Y, *et al.* Distinctive tin dioxide anode fabricated by pulse electrodeposition: High oxygen evolution potential and efficient electrochemical degradation of fluorobenzene [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(10): 3888-3898.
- [30] 梁吉艳, 耿聪, 李丹, 等. 钛基锡锡氧化物电极掺杂改性及应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 810-814.
- [31] 稽雷, 王均涛, 刘文彬, 等. 钎锡比对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. 电化学, 2008, (3): 263-268.
- [32] Liu H, Zhao K, Wang T, *et al.* Facile preparation of cerium (Ce) and antimony (Sb) codoped SnO₂ for hydrogen production in lactic acid solution [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 40: 670-675.
- [33] Yang K, Liu Y, Qiao J. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189: 459-466.
- [34] 张士民, 陈必清, 高利霞, 等. 稀土-复合电极的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1681-1684.
- [35] 周新新. 铈改性纳米 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极的制备及催化性能 [J]. 中国稀土学报, 2015, 33(6): 682-688.
- [36] Box G E P, Behnken D W. Some new three level designs for the study of quantitative variables [J]. Technometrics, 1960, 4: 455-475. ■