不同金属离子改性的硅酸铝对薄荷醇吸附/脱附性能研究

陈森林[1]，姚晶晶[2]，孔浩辉[1]，肖静[2]，李忠[2]
（1. 广东中烟工业有限责任公司技术中心，广东广州 510385）
（2. 华南理工大学化学与化工学院，广东广州 510640）

摘要：本文应用浸渍法制备三种改性的硅酸铝（AS）材料 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS、Ag^{+}/AS，采用静态吸附法测定了改性硅酸铝对薄荷醇的吸附量；应用程序升温脱附实验测定了薄荷醇在改性硅酸铝上的脱附活化能，并应用 HSAB 软硬酸碱理论分析和讨论了薄荷醇在不同改性硅酸铝上脱附活化能的差异。结果表明：与原始硅酸铝相比，金属离子改性后硅酸铝比表面积显著增加，增幅依次为 105.83%、44.41%、32.69%。改性材料对薄荷醇吸附量增加，吸附量顺序为 Fe^{3+}/AS>Cu^{2+}/AS>Ag^{+}/AS>AS。此外，该改性改变了薄荷醇与硅酸铝表面的结合力，薄荷醇在改性硅酸铝上的脱附活化能顺序如下：Ag^{+}/AS>Cu^{2+}/AS>Fe^{3+}/AS。与原始硅酸铝相比，Ag^{+}和 Cu^{2+}增强了薄荷醇与硅酸铝之间的结合力，Fe^{3+}减弱了薄荷醇与硅酸铝之间的结合力，与 HSAB 软硬酸碱理论预测的结果一致。

关键词：薄荷醇；硅酸铝；改性；脱附活化能；HSAB 软硬酸碱理论

文章篇号：1673-9078(2014)11-133-138 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.11.024

Menthol Adsorption and Desorption Performance of Aluminum Silicates Modified by Different Metal Ions

CHEN Sen-lin[1], YAO Jing-jing[2], KONG Hao-hui[1], XIAO Jing[2], LI Zhong[2]
(1.Technology Center, China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd, Guangzhou, 510385, China)
(2.School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: In this study, three types of aluminum silicate (AS), Fe^{3+}/AS, Cu^{2+}/AS, and Ag^{+}/AS, were prepared using the immersion method to measure the adsorption of menthol by modified AS using a static adsorption method. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were conducted to measure the desorption activation energy, Ed, of menthol by modified AS. The variation in menthol Ed was analyzed and discussed using hard and soft acid and base (HSAB) theory. The results indicated that the surface area of the modified AS was significantly increased compared with that of the original AS. The differences were 105.83%, 44.41%, and 32.69% for Fe^{3+}/AS, Cu^{2+}/AS, and Ag^{+}/AS, respectively. The modified materials also had increased menthol adsorption, which followed the order: Fe^{3+}/AS > Cu^{2+}/AS > Ag^{+}/AS > AS. In addition, these modifications changed the binding force between menthol and the AS surface. The Ed of menthol by modified AS was as follows: Ag^{+}/AS > Cu^{2+}/AS > Fe^{3+}/AS. Compared to the original AS, the loading of Ag^{+} and Cu^{2+} enhanced the binding force between menthol and AS, whereas the loading of Fe^{3+} weakened it, which were consistent with the results predicted by HSAB.

Key words: menthol; aluminum silicates; modification; desorption activation energy; hard and soft acid and base theory

薄荷醇是薄荷精油的主要成分，可以通过蒸馏含有薄荷醇的植物的花、根、叶[1]得到。薄荷醇广泛应用于医疗卫生，生活用品，糖果食品以及烟草工业中[2~4]。在烟草工业中，卷烟中适量添加薄荷醇可以达到缓和烟气的刺激和杂气的效果，尤其有助于除去烟气中的青杂气。

由于薄荷醇易挥发，很难控制薄荷醇在生产过程，储存期间以及抽吸时的转移。所以，开发薄荷醇卷烟的难点是选择一种合适的薄荷醇存储和释放方式。在各种的薄荷醇添加和释放技术中[4~11]，用多孔吸附材料存储薄荷醇然后添加到滤嘴的方法，由于其可以实现薄荷醇在卷烟生产过程，存储期间和燃吸释放过程中的可控性，并保证香精纯正等方面的优势引起了研究者的关注。通过吸附法添加薄荷醇技术的关键是选

收稿日期：2014-04-06
基金项目：中国烟草总公司面上科技项目（中烟办〔2012〕122号）；广东中烟科技项目（粤烟工[2011]科字第028号）
作者简介：陈森林（1981-），男，博士，工程师，从事烟用材料的开发应用研究
通讯作者：孔浩辉（1974-），男，高级工程师，从事烟草化学研究

择合适的吸附剂，已报道的能吸附薄荷醇的多孔材料主要有沸石[11]，活性炭[4]，硅酸盐及其水合物，磷硅酸盐及其氧化物等。硅酸铝是一种具有良好热稳定性及化学稳定性的多孔固体材料，价格低廉，因此刘立全等人[12]从应用的角度，测定了把它应用于香烟滤嘴时，其对烟用香料薄荷醇的缓释效果。目前的应用研究基本上停留在吸附性能测试的层面上，仍未揭示改性材料的孔隙结构和表面化学性能对其吸附脱附香料物质的影响规律。

本文主要应用浸渍法制备三种改性硅酸铝（AS）材料 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS 和 Ag^{+}/AS，作为吸附薄荷醇的缓释吸附材料，利用 ASAP2010 多孔材料孔隙和比表面积分析仪对这些吸附材料进行孔隙结构表征，并通过静态气相吸附测定了四种吸附剂对薄荷醇的吸附量；利用程序升温脱附（TPD）测定了薄荷醇在四种吸附剂上的脱附活化能，并应用 HSAB 软硬酸碱理论分析和讨论了薄荷醇在不同改性硅酸铝上的脱附活化能差异。分析比较了材料的孔隙结构和负载金属离子的表面性能对材料吸附和脱附薄荷醇性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

硅酸铝，粉末，阿拉丁上海晶纯试剂有限公司；薄荷醇，99.7%，上海安谱科学仪器有限公司；硝酸铁，分析纯，广东台山粤侨化工厂；硝酸铜、硝酸银，分析纯，天津市大茂化学试剂厂。

ASAP2010 快速比表面积和孔径分布分析仪，美国 Micromeritics 公司；气相色谱仪 GC9560，上海华爱色谱有限公司；气相色谱仪工作站 Y100-UDB，上海华爱色谱有限公司；程序控制仪 AI-708，厦门宇电自动化科技有限公司；质量流量控制仪 D07-7B，北京七星华创电子股份有限公司；恒温振荡床，江苏富华化工设备有限公司；电子天平，精度 0.0001 g；干燥器、烘箱。

1.2 吸附剂的制备及表征

分别称取 2 g 硅酸铝浸渍于 100 mL 0.1mol/L 的 $Fe(NO_3)_3$、$Cu(NO_3)_2$ 和 $AgNO_3$ 溶液中，置于 30 ℃摇床中振荡 24 h，将过滤后的硅酸铝放在烘箱中于 378 K 干燥 12 h，便得到了负载不同金属离子的硅酸铝，分别标记为 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS、Ag^{+}/AS。

改性后的硅酸铝的比表面积及孔径分布采用 ASAP2010 快速比表面积和孔径分布分析仪在 77.35 K 条件下进行表征。

1.3 实验方法

1.3.1 薄荷醇吸附量实验

分别称取 0.6 g 制备的 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS、Ag^{+}/AS 以及原始硅酸铝于 30×50 mm 的称量瓶中，记下干燥前称量瓶的重量为 m_1，将称量瓶放入 150 ℃的干燥箱中烘干 12 h，干燥后称量瓶与吸附剂的总重量为 m_2，再将称量瓶放入盛有薄荷醇的吸附容器中，在室温条件下吸附 24 h，吸附后称量瓶与吸附剂的总重量为 m_3。根据式（1）进行计算，求出了薄荷醇在硅酸铝上的吸附量。

$$q_i = \frac{(m_3 - m_2) \times 1000}{m_2 - m_1} \quad (1)$$

注：q_i 为单位吸附剂上的吸附量(mg/g)。

1.3.2 程序升温脱附 TPD 实验

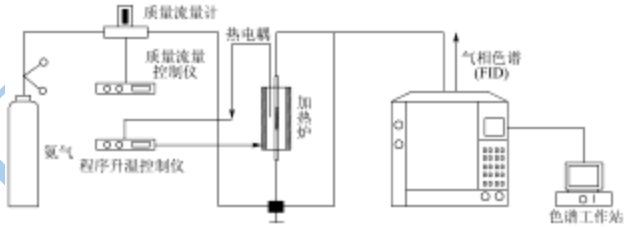

图 1 程序升温脱附实验装置

Fig.1 Apparatus used for TPD

如图 1 程序升温脱附实验装置图所示，程序升温脱附实验在一个固定床反应炉内进行，微分床填充柱是内径为0.3 cm的不锈钢管，吸附剂的装填高度为0.5 cm。

准确称取 0.01 g 上述吸附了薄荷醇的 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS、Ag^{+}/AS 以及原始硅酸铝，将其填装于填充柱，然后进行程序升温脱附实验，以高纯氮气为载气，流速 30 mL/min。微分床填充柱的升温速率分别设定为 K=4、6、8、10 K/min。由程序升温控制仪进行升温速率控制。吸附质在吸附剂上随着床层温度的升高而逐渐脱落，脱附的吸附质在载气的冲洗作用下被带出填充柱，进入检测器，用氢火焰检测器进行在线检测，通过色谱工作站的信号处理得到了 TPD 谱图。

2 结果与讨论

2.1 改性硅酸铝的孔隙结构表征

本文采用 ASAP2010 快速比表面积和孔径分布分析仪对几种改性硅酸铝的孔隙结构参数进行了测定。图 2 示出了几种材料在 77.35 K 条件下对 N_2 的吸附脱附等温线。由图 2 可知，N_2 在三种改性材料上的吸附

等温线高于其在原始硅酸铝上的吸附等温线，意味着这些改性材料有更高的比表面积。表 1 列出了硅酸铝改性后前后的比表面积和孔隙结构参数，它表明改性后的硅酸铝比表面积、微孔孔容和总孔容均比原始硅酸铝都有所增加。四种材料的比表面积的大小顺序为：Fe^{3+}/AS>Cu^{2+}/AS>Ag^{+}/AS>原始硅酸铝。

表 1 改性前后硅酸铝的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of the modified aluminum silicates

Adsorbents	S_{BET} /(m^2/g)	$D_{Average}$ /nm	V_{total} /(cm^3/g)	V_{micro} /(cm^3/g)
Fe^{3+}/AS	150.55	9.7599	0.3673	0.0122
Cu^{2+}/AS	88.44	13.1934	0.2917	0.0056
Ag^{+}/AS	83.10	11.7236	0.2435	0.0050
AS	73.14	14.6962	0.2687	0.0036

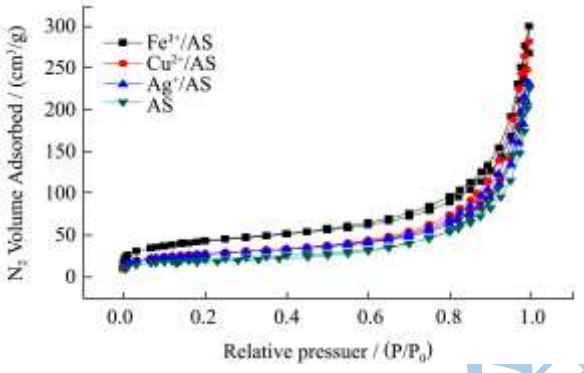

图 2 改性硅酸铝的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherm of aluminum silicate and modified materials

2.2 改性硅酸铝对薄荷醇的吸附量

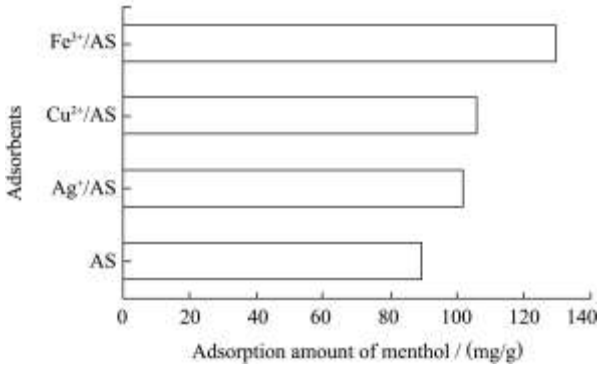

图 3 改性硅酸铝对薄荷醇的吸附量

Fig.3 Amount of menthol adsorbed by aluminum silicate and its modified materials

图 3 是三种改性硅酸铝对薄荷醇的吸附量。与原始硅酸铝相比，改性后的硅酸铝对薄荷醇的吸附量都有所增加，它们对薄荷醇的吸附量大小顺序为：Fe^{3+}/AS>Cu^{2+}/AS>Ag^{+}/AS>原始硅酸铝。相对于原始硅酸铝，这些改性材料对薄荷醇的吸附量分别增加了 45.73%、18.93%和 14.30%。其主要原因是：浸渍法改性一方面改变了硅酸铝表面化学性质，从而能改变或增强香料分子与材料表面的相互吸附作用力；另一方面，在浸渍法改性过程中，也打开了一些原本堵塞的孔道，使得改性后的硅酸铝比表面积增大（如表 1 所示），这两个因素的共同作用，提高了改性材料对薄荷醇的吸附量。

为进一步阐明通过改性使得硅酸铝表面化学发生变化，导致材料表面与香料分子的相互吸附作用力发生变化或增强，本文将在下节应用程序升温脱附（TPD）实验进行验证和进一步讨论。

2.3 薄荷醇在改性硅酸铝上的脱附活化能

程序升温脱附（Temperature-Programmed Desorption，简称 TPD）[13~16]，常用于估算吸附质与吸附剂表面之间形成的结合能力强弱，其中脱附活化能是表征结合能的一个基本的热力学参数，用来反映吸附质从吸附剂表面脱附所需要的最低能耗。脱附活化能越大，表明吸附剂对该吸附质的吸附作用力越强。

Redhead 在 1963 年假设吸附质在单位吸附剂上的脱附速率遵循如下动力学方程，如式(2)所示：

$$\frac{r_d}{N_s} = -\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta_A \tag{2}$$

$$k_d = k_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

注：r_d 表示吸附质 A 脱附速率，单位 mol/min；N_s 是单位吸附剂表面上吸附质最大浓度，单位是 mol/cm^2；θ_A 是组分在单位吸附剂表面上的覆盖率；K_0 是指前因子；E_d 是脱附活化能，kJ/mol；R 是气体常数，J/(mol·K)。

对式(2)式求 t 的导数：

$$\frac{1}{N_S}\cdot\frac{dr_d}{dt} = k_0\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) + k_0\theta_A\frac{E_d}{R}\frac{1}{T^2}\exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)\frac{dT}{dt} \tag{3}$$

当式(3)中的 $dr_d/dt=0$，即吸附质的脱附速率最大，可从数学上确定 TPD 曲线上脱附最高峰所对应的峰温 T_p，把 T_p 带入式(3)，可得：

$$\frac{1}{N_S}\cdot\frac{dr_d}{dt} = k_0\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)\exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) + k_0\theta_A\frac{E_d}{R}\frac{1}{T_p^2}\exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right)\frac{dT}{dt} = 0 \tag{4}$$

在程序升温脱附实验中，先将吸附了吸附质的吸附剂填装于反应管，再通入惰性气体，并以一定的升温速率 β_H(K/min)对反应管加热，其温度 T 与时间关系如下：

$$T = T_0 + \beta_H t \tag{5}$$

将式(2)和式(5)式带代入式(4)，整理后并取对数，可得到：

$$\ln\left(\frac{\beta H}{RT_p^2}\right)=-\left(\frac{E_d}{R}\frac{1}{T_p}\right)-\ln\left(\frac{E_d}{k_0}\right) \quad (6)$$

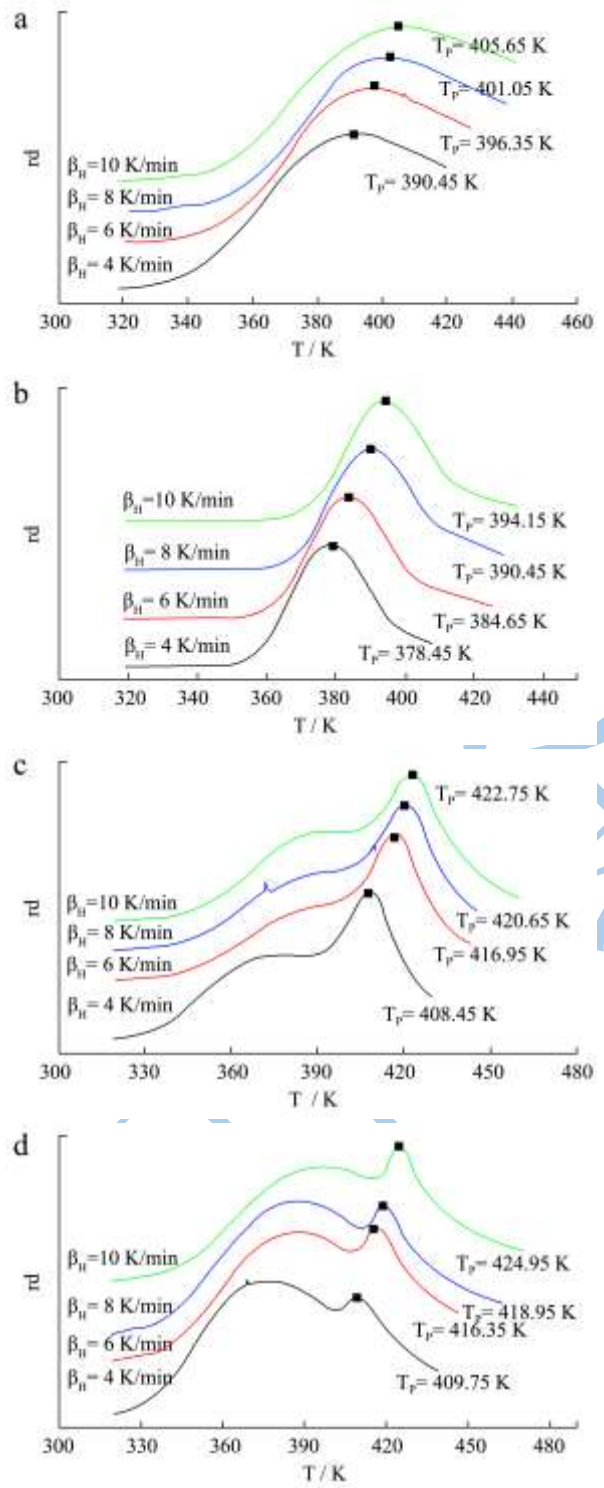

图 4 薄荷醇在不同改性硅酸铝材料上的 TPD 谱图

Fig.4 TPD spectra of menthol desorption by modified aluminum silicate

注：(a) 原始硅酸铝；(b) Fe^{3+}/AS；(c) Cu^{2+}/AS；(d) Ag^{+}/AS。

实验中，分别在不同的升温速率条件下进行 TPD 实验，可测得不同升温速率下的 TPD 曲线和相应系列 T_p 值，用 $\ln(\frac{\beta H}{RT_p^2})$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图，可得到一条直线，从斜率和截距可以求出 E_d 与 k_0。从而得到吸附质在吸附剂上的脱附活化能。

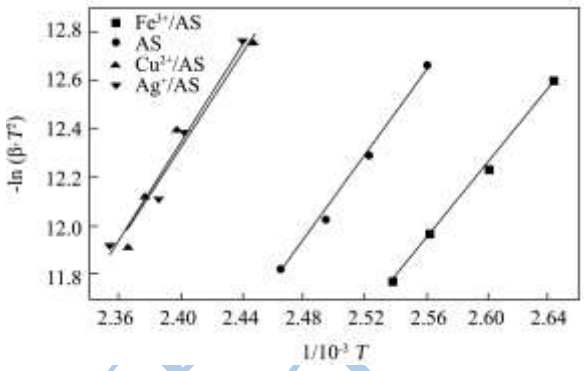

图 5 脱附峰峰温 Tp 与升温速率 β 的关系

Fig.5 The relationship between the maximum desorption temperature (Tp) and heating rate (β)

图 4 示出了在不同的升温速率下，薄荷醇分别在原始硅酸铝和 3 种改性硅酸铝 Fe^{3+}/AS、Cu^{2+}/AS 和 Ag^{+}/AS 上的 TPD 谱图。由图中看出，随着温度的升高薄荷醇逐渐从吸附剂上脱附形成了脱附峰。随着升温速率的提高，对应的脱附峰温 T_p 逐渐增高。我们注意到，薄荷醇在原始硅酸铝上的 TPD 谱图出现有一个峰，说明硅酸铝表面存在一类吸附活性位点与薄荷醇相互吸附。改性后的三种材料中，$Fe(NO_3)_3$ 改性的硅酸铝上的 TPD 曲线出现一个峰，而 $Cu(NO_3)_2$ 和 $AgNO_3$ 改性的硅酸铝上的 TPD 谱图均出现有两个峰，说明 Cu^{2+}/AS 和 Ag^{+}/AS 表面存在两类不同的吸附活性位点与薄荷醇相互吸附。

我们从图 4 的 TPD 曲线中，可得到薄荷醇在每种改性材料上在不同升温速率下的系列脱附峰温 T_p，分别代入公式(6)中，用 $\ln(\frac{\beta H}{RT_p^2})$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图，可分别得到四条直线，如图 5 所示，可根据直线的斜率分别计算出薄荷醇在四种硅酸铝上的脱附活化能 E_d。结果见表 2。

由表 2 可以得出，薄荷醇在不同改性硅酸铝上的脱附活化能不同，从小到大依次为 Fe^{3+}/AS<AS<Cu^{2+}/AS<Ag^{+}/AS。我们注意到，使用 $Fe(NO_3)_3$ 溶液改性，减小了硅酸铝与薄荷醇之间结合力，而 $Cu(NO_3)_2$ 和 $Zn(NO_3)_2$ 溶液改性，却都增强了硅酸铝与薄荷醇分子之间的结合力。

为了进一步分析对硅酸铝表面负载不同金属离子

后，对其吸附性能的影响规律，我们将采用硬软酸碱理论对其进行分析。

表 2 薄荷醇在不同改性硅酸铝上的脱附活化能

Table 2 Desorption activation energy of menthol using four kinds of aluminum silicate

吸附剂	不同升温速率的最高温度/K				吸附活化/(kJ/mol)
	β=4K/min	β=6K/min	β=8K/min	β=10K/min	
Fe^{3+}/AS	378.45	384.65	390.45	394.15	64.84
AS	390.45	396.35	401.05	405.65	73.23
Cu^{2+}/AS	408.45	416.95	420.65	422.75	81.53
Ag^{+}/AS	409.75	416.35	418.95	424.95	82.73

2.4 负载不同离子对活性炭局部酸碱硬度的影响

软硬酸碱理论[17]是 Pearson 于 1963 年提出的，其具体表述为“软亲软，硬亲硬，软硬搭配不稳定”，即对于 Lewis 酸碱，同为硬酸硬碱或者软酸软碱时结合稳定，而软酸与硬碱，硬酸与软碱结合都不够稳定。根据碱类物质的电负性不同，Pearson 将碱类物质划分为三类，电负性 x<2.8 为软碱，2.8<x<3 为交界碱，x>3 为硬碱。

通过 Hyperchem 7.5 分子模拟软件中的 PM3 算法优化薄荷醇分子构型，可运用从头计算(ambintion)法和 Large (6-31Gxx)基组水平计算它们的最低空轨道能量 E_{LUMO} 和最高被占轨道能量 E_{HOMO}。表 3 示出了计算结果。

表 3 薄荷醇的 E_{HOMO}，E_{LUMO}，电负性 χ 和绝对硬度 η

Table 3 E_{HOMO}, E_{LUMO}, electronegativity (χ), and absolute hardness (η) of menthol

香料分子	E_{HOMO}	E_{LUMO}	绝对硬度 η	电负性 χ	软硬酸碱判断
薄荷醇	-10.905	5.577	8.241	2.664	软碱

根据 Pearson 软硬酸碱理论中的软硬划分标准，由于薄荷醇的电负性小于 2.8，所以薄荷醇归为软碱。根据 Pearson 对酸类物质的分类，Ag^{+}为软酸，Cu^{2+}为交界酸，Fe^{3+}为硬酸[17]。本文运用通过浸渍法将不同金属离子（Ag^{+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}）负载于硅酸铝表面，使硅酸铝表面的酸碱性和硬度发生了变化。具体来说，硅酸铝负载属于软酸酸的 Ag^{+}离子后，硅酸铝表面的局部软酸性增强，由于薄荷醇是软碱，因此改性后的硅酸铝（Ag^{+}/AS）表面对薄荷醇的吸附能力增强，表现出薄荷醇在 Ag^{+}/AS 表面上的脱附活化大于原始硅酸铝，正如表 2 所示。当硅酸铝表面负载了属交界酸的 Cu^{2+}离子后，硅酸铝表面的局部交界酸性得到增强，如果这种局部酸性比原始的酸性软，则改性后的硅酸铝对薄荷醇的吸附能力增大，但是如果这种局部酸性比原始的酸性硬，则改性后的硅酸铝对薄荷醇的吸附能力减弱，由实验结果可知：薄荷醇在表面负载了交界酸 Cu^{2+}离子的改性硅酸铝（Cu^{+2}/AS）上的脱附活化能大于在原始硅酸铝上的脱附活化能，即改性后的硅酸铝（Cu^{+2}/AS）对薄荷醇的吸附能力有所加强，这就说明硅酸铝经交界酸 Cu^{2+}离子改性后其表面局部酸性比原始硅酸铝表面的软；当硅酸铝负载属于硬酸的 Fe^{3+}离子后，硅酸铝表面的局部硬酸性增强，根据软硬酸碱理论中“软硬搭配不稳定”的原则，改性后的硅酸铝（Fe^{3+}/AS）表面对薄荷醇的吸附能力将会减弱。实验结果表明，薄荷醇在改性硅酸铝（Fe^{3+}/AS）表面的脱附活化小于原始的硅酸铝，即经硬酸 Fe^{3+}离子改性后的硅酸铝对薄荷醇的吸附能力减小。在实际应用中，可以利用这一特性，增强或削弱薄荷醇与改性硅酸铝表面的吸附结合力，提高材料对薄荷醇的吸附或释放能力。

3 结论

3.1 应用浸渍法金属离子改性硅酸铝，使得硅酸铝比表面积增加，它们的比表面积大小顺序均为：Fe^{3+}/AS>Cu^{2+}/AS>Ag^{+}/AS>AS。经 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ag^{+}离子改性后的硅酸铝对薄荷醇的吸附量相对原始硅酸铝分别提高了 45.73%、18.93%和 14.30%。

3.2 TPD 实验结果表明：薄荷醇在不同金属离子改性后的硅酸铝上的脱附活化能大小顺序为：Ag^{+}/AS>Cu^{2+}/AS>Fe^{3+}/AS。说明硅酸铝表面负载 Ag^{+}和 Cu^{2+}增强了与薄荷醇的结合力，但是表面负载 Fe^{3+}则降低了与薄荷醇的结合力。

3.3 根据 HSAB 软硬酸碱理论，香料薄荷醇是软碱类物质，在硅酸铝的表面负载硬酸类金属离子 Fe^{3+}，增强了硅酸铝表面局部的硬酸性，从而削弱薄荷醇在其表面上的结合力，使得薄荷醇的脱附活化能减小；当硅酸铝表面负载交界酸 Cu^{2+}离子时，薄荷醇在其表面上的脱附活化能增大，说明负载了该金属离子的硅酸铝表面的局部酸性比原始硅酸铝表面的软。在硅酸铝的表面负载软酸类金属离子 Ag^{+}，增强了硅酸铝表面局部的软酸性，使得薄荷醇在其表面的脱附活化能增大。实验结果说明，应用软硬酸碱理论可以预测负载各种硬度的金属离子改性的硅酸铝其对薄荷醇的结合力的强弱变化，理论预测结果与实验结果一致。

3.4 可以通过金属离子改性改变硅酸铝材料对烟用香料薄荷醇的吸附量和结合力，可以通过该方法有效调节硅酸铝对薄荷醇的吸附量和结合力。HSAB 软硬

酸碱理论对研究调节卷烟加香材料与香料物质的结合力具有一定指导意义。

参考文献

[1] Eccles R. Menthol and related cooling compounds [J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1994, 46: 618-630

[2] 陈磊,晏日安.新型凉味剂薄荷酰胺(WS-3)[J].现代食品科技,2006,22(4):269-270
CHEN Lei, YAN Ri-an. The new cooling agent of WS-3 [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(4): 269-270

[3] 张文成,崔艳芳,洪礼乐,等.乙酸薄荷酯分子印迹聚合物的制备及其吸附特性[J].现代食品科技,2013,29(7):1627-1631
ZHANG Wen-cheng, CUI Yan-fang, HONG Li-le, et al. Preparation and adsorption properties of molecular imprinted polymers of menthyl acetate [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(7): 1627-1631

[4] 姚晶晶,陈森林,孔浩辉,等.活性炭的孔隙结构和表面酸性对其香料吸附性的影响[J].现代食品科技,2014,30(2):72-77
YAO Jing-jing, CHEN Sen-lin, KONG Hao-hui, et al. Effects of porosity property and acid functional groups of activated carbons on adsorption of three flavors [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 72-77

[5] Chida M, Nakagawa Y. Flavor bead and cigarette filter [P]. US Patent: 20090235941, 2008-06-02

[6] Yang Z Y, Nepomuceno J G, Taylor B G. Flavored carbon useful as filtering material of smoking article [P]. US Patent: 20030159703, 2002-02-22

[7] Chida M, Nakagawa Y. Flavor bead and cigarette filter [P]. US Patent: 20090235941, 2008-06-02

[8] 李斌,陈章玉,聂荣,等.一种双层卷烟纸卷烟[P].中国: CN1672599A,2005-09-28
LI Bin, CHEN Zhang-yu, NIE Rong, et al. A cigarette with double-layer cigarette paper [P]. China: CN1672599A, 2005-09-28

[9] 吴酉芝,李保国,叶惠民.微胶囊化香精在香烟滤嘴中添加的应用与分析[J].农产品加工学刊,2008,142(7):50-57
WU You-zhi, LI Bao-guo, YE Hui-min. Analysis of adding flavor microcapsules into the filter tip [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2008, 142(7): 50-57

[10] 刘立全,王月霞,邵国泉.薄荷卷烟生产技术进展[J].烟草科技,1993,102(5):5-9
LIU Li-quan, WANG Yue-xia, SHAO Guo-quan. Technical progress of menthol cigarette production [J]. Tobacco Science & Technology, 1993, 102(5): 5-9

[11] 刘立全,李维娜,王月侠,等.特殊滤嘴研究进展[J].烟草科技,2004,200(3):17-24
LIU Li-quan, LI Wei-na, WANG Yue-xia, et al. Progress in special cigarette filter [J]. Tobacco Science & Technology, 2004, 200(3): 17-24

[12] 刘立全,孙瑞申.薄荷醇吸附剂的研究[J].烟草科技,1988,(3): 18-21
LIU Li-quan, SUN Rui-shen. Research on adsorbent of menthol [J]. Tobacco Science & Technology, 1988, 3: 18-21

[13] Masel R I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces [M]. First Edition, Wiley Series in Chemical Engineering, Wiley, New York: A Wiley-Interscience Publication, 1996

[14] Li X, Chen X, Li Z. Adsorption equilibrium and desorption activation energy of water vapor on activated carbon modified by an oxidation and reduction treatment [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(9): 3164-3169

[15] Xi H X, Li Z, Zhang H B, et al. Estimation of activation energy for desorption of low volatility dioxins on zeolites by TPD technique [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(1): 41-45

[16] 夏启斌,徐铭遥,潘红艳,等.二种估算苯酚在改性活性炭上脱附活化能模型.化学工程,2009,37(5):5-8
XIA Qi-bin, XU Ming-yao, PAN Hong-yan, et al. Two models for estimating activation energy of phenol desorption on modified activated carbons [J]. Chemical Engineering, 2009, 37(5): 5-8

[17] Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85: 3533-3539