

流动注射分光光度法研究离子强度与温度 对活性炭吸附阴离子染料的影响

梁锐杰 陈炳稔*

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘 要 运用流动注射分光光度法,考察了在不同离子强度介质(NaCl)与温度下,水溶液中表面带负电的活性炭吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 的行为。结果表明,离子强度的增大降低了吸附的活化能,在动力学上起到加速吸附的作用;在热力学上,各个温度下的吸附自由能变化均随着离子强度的增大而从正值转变为负值,吸附焓变与吸附熵变皆为正值并随着离子强度的增大而增大。结合这些动力学与热力学参数,初步解释了离子强度与温度对吸附的影响。

关键词 流动注射分光光度法 吸附 离子强度 温度 活性炭 阴离子染料

Study of the Effects of Ionic Strength and Temperature on the Adsorption of Anionic Dye on Activated Carbon with Flow Injection-spectrophotometry

Liang Ruijie, Chen Bingren*

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The effects of ionic strength of NaCl and temperature on the adsorption behavior of anionic dye (Acid chrome blue K) on activated carbon which presents a negative surface charge in aqueous solution were studied by flow injection-spectrophotometry. The results show that the rise of ionic strength increases the rate of dye adsorption through reducing adsorption activation energy, moreover, thermodynamically, the change in free energy of adsorption decreases from positive to negative with increasing ionic strength at each temperature investigated, but the changes in enthalpy and entropy of adsorption are positive and both increase with the increase of ionic strength. On the other hand, the mechanisms of the effects of ionic strength and temperature were discussed in adsorption kinetic and thermodynamic aspects.

Key words Flow injection-spectrophotometry, Adsorption, Ionic strength, Temperature, Activated carbon, Anionic dye

活性炭作为一种优良的吸附剂已广泛应用于各类水体污染的净化处理中。特别是在染料废水的脱色方面,活性炭对废水中的大部分染料组分具有良好的吸附性能。目前,已有一系列研究^[1-4]报道了溶液的 pH 对活性炭吸附阴离子染料的影响。但是,工业生产中的染料废水组分多样,无机盐(主要是氯化钠)^[5]是其中的一大成分。此外,由于生产过程的影响,废水的温度往往会有较大幅度的波动。因此,当活性炭自废水中吸附染料时,离子强度与温度也是客观存在的

梁锐杰 男, 25 岁, 硕士生, 现从事吸附分离方面的研究。*联系人

2003-08-23 收稿, 2003-11-28 收稿

两种影响。本文运用流动注射分光光度法,考察了不同离子强度与温度下,活性炭吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 的行为,并分别从吸附动力学与热力学角度分析了离子强度与温度对吸附的影响,希望这些能为活性炭在染料废水脱色方面的应用提供有参考意义的实验与理论依据。

流动注射分析(Flow Injection Analysis, 简称 FIA)是一种通用的溶液处理和信息采集技术。它自 20 世纪 70 年代中期创立以来,在连续分析、化学过程监测、化学基本常数的测定以及扩大仪器的基本应用范围等方面都取得了显著的进展^[6]。将流动注射分析与分光光度法联用,不仅可以克服比色法难以在线追踪固-液吸附动力学过程的缺点,而且具有消除人工采样带来的误差,采样量少,自动化程度高等优点。已有报道^[7,8]表明,流动注射分光光度法是一种适用于研究固-液界面吸附动力学的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

采用武汉凌云中学化工厂生产的活性炭(沥炭),过筛取 40~80 目部分,用于吸附染料实验;另取 160~200 目部分,用于活性炭等电点 pH_{IEP} 的测定。阴离子染料酸性铬蓝 K 为指示剂级,分子量为 586.47,用蒸馏水溶解直接配制成所需浓度的染料溶液,并且不调节溶液 pH,测定波长采用其水溶液的最大吸收波长($\lambda_{\text{max}}=520\text{nm}$)。实验用其它试剂均为分析纯。

pHS-25 型酸度计(上海伟业仪器厂);POWEREACH™ JS-94F 型微电泳仪;GS501 型超级恒温器(重庆试验设备厂);D-8401 型多功能搅拌器(天津华兴科学仪器厂);LZ-2000 型流动注射仪(沈阳肇发实验室自动化研究所);722 型光栅分光光度计(上海分析仪器厂);台式自动平衡记录仪(上海大华仪表厂)。

1.2 活性炭等电点 pH_{IEP} 的测定^[1,9]

称取 0.05g 活性炭(160~200 目)数份,分别加入 100mL 蒸馏水,在磁力搅拌下以 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH。搅拌 40min 后,静置 10min,用 pH 计测定各悬浮液 pH。24 室温下,分别取各悬浮液适量于微电泳仪中测定活性炭的 ζ 电位,作 ζ 电位对 pH 的关系曲线,求得 ζ 电位等于零时的 pH,称为活性炭等电点 pH_{IEP} 。

1.3 活性炭吸附染料实验^[8]

在 200mL 烧杯中,加入适当浓度的染料溶液 100mL,置于恒温器内恒温至所需温度后,开动搅拌器,启动已调试好程序的流动注射仪进行采样,测量并记录 4 个初始值。然后暂停测量系统,加入已称重的活性炭,使之浸润 70s 后,重启测量系统进行实验。其中,流动注射仪 A、B 泵设定在适当的转速,采样时间为 10s,注射时间为 60s,循环次数为 28 次,每次循环采样 100 μL 。分光光度计将吸光度转化为电压值输出,并由自动平衡记录仪记录数据。以下式计算时间 t 时的吸附分率:

$$\alpha_t = (V_0 - V_t) / V_0$$

式中 V_0 为初始时的电压峰值, V_t 为时间 t 时的电压峰值。每次实验均要求在 4% 的相对误差以内重现。

1.4 固-液界面吸附的动力学方程

从质量作用定律出发, 遵循单分子层吸附机理推导出来的研究固-液界面吸附的动力学方程^[10]:

$$\frac{t}{\alpha_t} = \frac{M_{AR} \cdot V}{k \cdot m} + \frac{t}{\alpha_e} \quad (1)$$

式中, k 为表观吸附速率常数($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$), α_e 为吸附质的平衡吸附分率, V 为吸附质溶液的体积(L), m 为吸附剂的用量(g), M_{AR} 为吸附剂的摩尔质量($g \cdot mol^{-1}$)。虽然活性炭中存在多种表面基团和少量无机灰分^[9], 不是严格的纯净物, 但为了方便分析, 本实验中统一取单质碳的摩尔质量(即 $12.0 g \cdot mol^{-1}$)作 M_{AR} 值, 这样处理并不影响单一条件改变时, 吸附实验所得 k 值或 α_e 值之间的相互比较。如果实验结果满足式(1), 则以 t/α_t 对 t 作图应得直线, 从截距和斜率分别求得 k 与 α_e 。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的等电点 pH_{IEP}

活性炭 ζ 电位对 pH 的关系曲线如图 1 所示。它表明此活性炭的 $pH_{IEP}=3.5$, 因此, 当溶液的 $pH < 3.5$ 时, 活性炭表面带正电; 当溶液的 $pH > 3.5$ 时, 活性炭表面带负电。

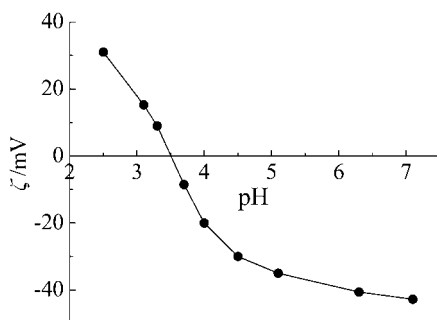


图 1 活性炭 ζ 电位对 pH 的关系曲线

Fig.1 Variation of ζ potential of activated carbon with pH

2.2 离子强度与温度对活性炭吸附阴离子染料动力学行为的影响

在不同离子强度的 NaCl 介质中, 温度对活性炭(40~80 目)吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 动力学行为的影响, 如图 2~图 6 所示。不同离子强度下的实验数据以 t/α_t 对 t 作图, 各得到一组直线, 其线性相关系数(R^2)均大于 0.991。由此可见, 实验结果满足上述方程(1), 说明在考察的离子强度与温度范围内, 活性炭吸附酸性铬蓝 K 是遵循单分子层吸附机理进行的。由各直线截距求得的表观吸附速率常数(k), 与根据 Arrhenius 方程求得不同离子强度下的表观吸附活化能(E_a)均列于表 1。

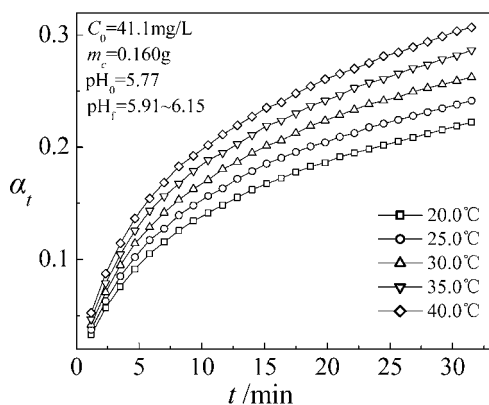


图2 $I=0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 动力学行为的影响

Fig.2 Effect of temperature on the adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at ionic strength $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

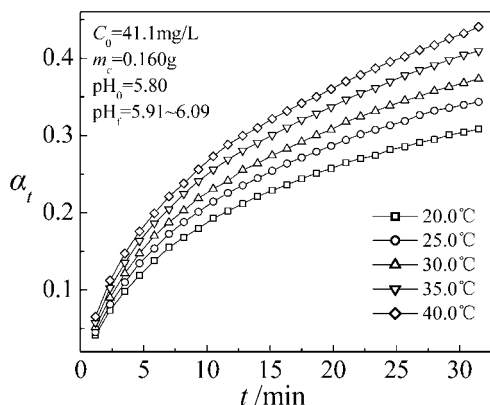


图4 $I=5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 动力学行为的影响

Fig.4 Effect of temperature on the adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at ionic strength $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

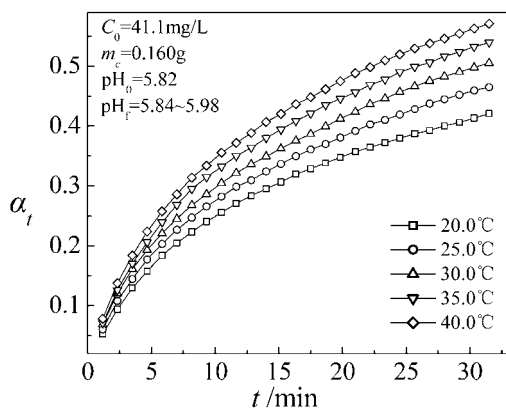


图3 $I=1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 动力学行为的影响

Fig.3 Effect of temperature on the adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at ionic strength $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

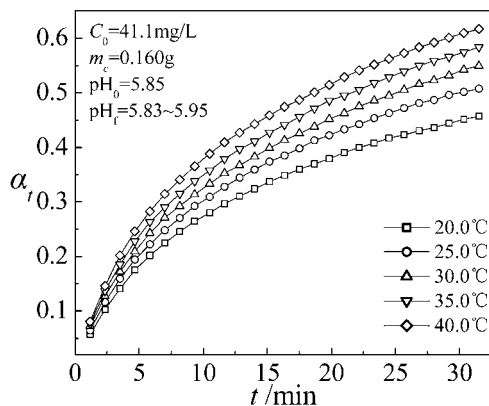


图5 $I=1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 动力学行为的影响

Fig.5 Effect of temperature on the adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at ionic strength $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

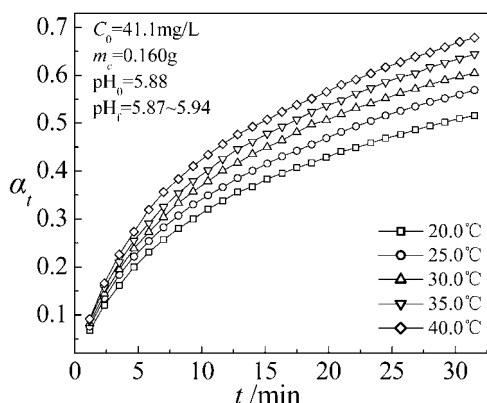


图6 $I=4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 动力学行为的影响

Fig.6 Effect of temperature on the adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at ionic strength $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1 吸附实验的表观吸附速率常数(k)与表观吸附活化能(E_a)
Tab.1 The apparent adsorption rate constants and activation energies of Acid chrome blue K on activated carbon at different ionic strengths and temperatures

| $I(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $k/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | | | | | $E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|---|--|-------|-------|-------|-------|---|
| | 20.0 | 25.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 | |
| 0 | 0.208 | 0.237 | 0.265 | 0.294 | 0.325 | 16.9 |
| 1.00×10^{-3} | 0.264 | 0.293 | 0.322 | 0.360 | 0.390 | 15.1 |
| 5.00×10^{-3} | 0.340 | 0.378 | 0.413 | 0.451 | 0.492 | 14.0 |
| 1.00×10^{-2} | 0.374 | 0.415 | 0.451 | 0.490 | 0.538 | 13.6 |
| 4.00×10^{-2} | 0.435 | 0.479 | 0.524 | 0.563 | 0.617 | 13.1 |

活性炭的表面存在多种含氧基团(主要有羧基、酚羟基、内酯基、羰基、醌基等),使其具有一定的极性、亲水性和解离荷电性。但是,活性炭是由石墨微晶和无定形碳所组成的,这种结构决定了活性炭表面总体上还是非极性的、疏水的。不少研究^[1-4,11-15]表明,活性炭自水溶液中吸附具有不饱和结构的有机大离子(例如苯胺、萘磺酸、染料)时,在其表面与吸附质之间存在着静电力和非静电力的共同作用。

由表 1 可见,在相同温度下,当离子强度增大时,活性炭吸附酸性铬蓝 K 的表观吸附速率常数随之增大,而由五个温度求得的表观吸附活化能却随之减小,这表明了离子强度的增大在动力学上起到加速吸附的作用。这种加速作用的原理,可以分别从静电机制与非静电机制两方面来加以说明。首先,在实验中,阴离子染料酸性铬蓝 K 溶液的初始 $\text{pH}(\text{pH}_0)$ 为 5.77~5.88,不同离子强度与温度下实验后的 $\text{pH}(\text{pH}_f)$ 处在 5.83~6.15 之间,即所有吸附体系的 pH 均保持大于活性炭的 pH_{IEP} ,说明活性炭表面在整个吸附过程中都带负电,则活性炭表面与酸性铬蓝 K 之间存在着静电排斥。当溶液中 NaCl 浓度增大时,活性炭表面双电层内 Na^+ 浓度随之增大,并且普遍认为 Cl^- 在炭表面不发生特性吸附,因此, Na^+ 浓度的增大将削弱活性炭表面与酸性铬蓝 K 之间的静电排斥,有利于酸性铬蓝 K 从溶液向活性炭表面迁移。这是离子强度的增大通过静电机制加速吸附的原因。而在非静电机制方面,则与染料的化学结构有关。与其它绝大部分染料相似,酸性铬蓝 K 分子的骨架(由苯环、萘环、偶氮基构成)本身是疏水的,分子的亲水性来源于骨架上键连的极性基团(酚羟基)与带电基团(磺酸基)的水化作用。在本实验中,若按物质的量的浓度计算,溶液中 NaCl 浓度是酸性铬蓝 K 浓度的几十倍至几百倍(真实染料废水中无机盐对染料的比例往往如此,甚至更高),因此,在溶液中引入具有强烈水化作用的 Na^+ ,将使本来被吸引在染料极性基团与带电基团周围的水分子数目减少,引起染料的亲水性减弱,而疏水性则相对增强^[16],染料由此变得更倾向于与总体上是疏水的活性炭表面结合,这种结合可以通过色散力^[1-3,11-14],或者通过染料骨架与炭表面石墨微晶层之间的 π - π 电子相互作用力^[15]等非静电力方式而实现。由此可见,离子强度的增大既减小了活性炭吸附酸性铬蓝 K 的阻力(静电斥力),又增强了吸附推动力(非静电力)的作用效果,这两方面都直接降低了吸附的势能垒,从而使各个温度下的吸附速率均随着离子强度的增大而增大。另外,从表 1 中表观吸附速率常数的变化可见,离子强度的增大对吸附的加速作用,在低温时比在高温时表现得更为显著。这是因为低温时,吸附体系可获得用来克服吸附势能垒的能量较少,从而对表观吸附活化能的降低表现得比高温时更敏感。

由表 1 还可见,尽管温度对活性炭吸附酸性铬蓝 K 的影响要比离子强度的影响稍弱一些,

但温度的升高也在动力学上引起吸附的加速。其中的主要原因是温度的升高使染料获得更多的能量用以克服自身与活性炭表面之间的静电斥力,从而更利于染料靠近活性炭表面,增大染料通过非静电力方式被吸附的机率。

2.3 离子强度与温度对活性炭吸附阴离子染料热力学参数的影响

如上所述,在本实验考察的离子强度与温度范围内,活性炭吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 的行为都符合上述动力学方程(1)的表述。因此,通过该动力学方程就能直接求得各实验的平衡吸附分率(α_e)。不同离子强度与温度下,吸附实验的平衡吸附分率(α_e)列于表 2。

表 2 不同离子强度与温度下,活性炭吸附酸性铬蓝 K 的平衡吸附分率(α_e)

Tab.2 The equilibrium percentages of adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at different ionic strengths and temperatures

| $I(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | α_e | | | | |
|---|------------|-------|-------|-------|-------|
| | 20.0 | 25.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 |
| 0 | 0.288 | 0.310 | 0.335 | 0.360 | 0.382 |
| 1.00×10^{-3} | 0.416 | 0.466 | 0.498 | 0.541 | 0.574 |
| 5.00×10^{-3} | 0.578 | 0.636 | 0.686 | 0.732 | 0.767 |
| 1.00×10^{-2} | 0.629 | 0.701 | 0.747 | 0.789 | 0.828 |
| 4.00×10^{-2} | 0.700 | 0.767 | 0.815 | 0.859 | 0.891 |

此外,吸附的结果可被看作是吸附过程与脱附过程达到了可逆平衡^[11,17],则当吸附平衡时:

$$K = \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{de}}} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} = \frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e} \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

式中, K 为吸附平衡常数, k_{ad} 与 k_{de} 分别为吸附与脱附速率常数, C_0 与 C_e 分别为染料的初始浓度与平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), ΔG 为吸附过程的自由能变化($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K), ΔH 为吸附焓变($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS 为吸附熵变($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。在本实验中,由式(3)求得不同离子强度与温度下吸附过程的 ΔG ,列于表 3。再以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,发现两者存在良好的线性关系,其线性相关系数(R^2)均大于 0.996。从各直线的截距与斜率分别求得不同离子强度下的 ΔH 与 ΔS ,也列于表 3。

表 3 不同离子强度与温度下,活性炭吸附酸性铬蓝 K 的热力学参数

Tab.3 The thermodynamic parameters for adsorption of Acid chrome blue K on activated carbon at different ionic strengths and temperatures

| $I(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | | | | | $\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|---|--|-------|--------|--------|--------|--|---|
| | 20.0 | 25.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 | | |
| 0 | 2.20 | 1.98 | 1.73 | 1.48 | 1.25 | 16.4 | 48.3 |
| 1.00×10^{-3} | 0.823 | 0.335 | 0.0191 | -0.417 | -0.773 | 23.9 | 79.0 |
| 5.00×10^{-3} | -0.767 | -1.39 | -1.97 | -2.57 | -3.10 | 33.5 | 117 |
| 1.00×10^{-2} | -1.29 | -2.11 | -2.72 | -3.38 | -4.09 | 38.9 | 137 |
| 4.00×10^{-2} | -2.06 | -2.95 | -3.73 | -4.62 | -5.46 | 47.6 | 170 |

从表 3 可见,在相同温度下,吸附过程的 ΔG 随着离子强度的增大而减小,并且是从正值转变为负值,表明离子强度的增大使活性炭吸附酸性铬蓝 K 由不自发过程变成自发过程。在低

离子强度时, 吸附过程不自发或者自发程度不大, 主要是因为此时活性炭表面与酸性铬蓝 K 之间仍存在较强的静电排斥。从热力学角度来看, 等温时 ΔG 越负, 表明离子强度越大所引起的吸附推动力越大, 这与上述吸附动力学分析的结论是一致的。另外, 相同离子强度下, 当温度升高时, ΔG 也随之减小, 说明温度的升高有利于活性炭吸附酸性铬蓝 K。

从表 2 可见, 各离子强度下, 平衡吸附分率(α_c)均随着温度的升高而增大, 表明活性炭吸附酸性铬蓝 K 的过程是吸热的, 升高温度有利于吸附的进行。因此, 不同离子强度下, 求得的吸附焓变(ΔH)皆为正值。这意味着体系必须从外界吸收能量用来克服活性炭表面与染料之间的静电排斥能, 才能使吸附得以发生。这种当活性炭表面与染料带同种电荷时, 出现 ΔH 大于零的情况与已有的文献报道^[1-4]一致。另外, 从表 3 可见, ΔH 随着离子强度的增大而增大, 这主要是由平衡吸附分率(α_c)在各个温度下均随着离子强度的增大而增大所引起的。在本实验中, 由于酸性铬蓝 K 在溶液中呈阴离子状态, 所以先被吸附的染料离子会增加活性炭表面的负电量, 从而使后来的染料离子需要额外的能量用来克服由此产生的附加静电排斥能, 才能被吸附。因此, 若平衡吸附量越大, 则体系每完成一个单位量的吸附, 平均要从外界吸收的能量就会越多。也就是说, 平衡吸附量的增大(即平衡吸附分率的增大)会引起吸附焓变(ΔH)的增大。

从以上的分析可知, 离子强度的增大虽然能通过降低表观吸附活化能来达到在动力学上加速吸附的目的, 却并不能减少发生吸附时染料克服自身与活性炭表面之间静电排斥所需做的功, 即离子强度的增大并不会在热力学上减小 ΔH 。相反, 离子强度的增大使各个温度下的平衡吸附分率(α_c)均增大, 从而间接造成了吸附焓变(ΔH)的随之增大。

从表 3 可见, 不同离子强度下, 所得的吸附熵变(ΔS)皆为正值。这种当活性炭表面与染料带同种电荷时, 出现 ΔS 大于零的情况也与已有的文献报道^[1-4]一致。根据置换吸附理论^[18], 在溶液吸附中, 溶质的吸附必然伴随着溶剂的脱附。前一过程引起熵的减小, 后一过程导致熵的增大, 吸附熵变(ΔS)则是这两者的总和。由于染料酸性铬蓝 K 离子的体积较大, 且在本实验条件下, 酸性铬蓝 K 会倾向于采取比较平伏的吸附状态, 以增强与活性炭表面之间色散力等非静电力方式的作用效果, 获得更好的吸附强度。因此, 每当一个染料离子被吸附到活性炭表面上, 就会置换下来多个水分子到溶液中, 从而使吸附过程总熵变(ΔS)大于零。此外, 还发现 ΔS 随着离子强度的增大而增大, 这可能主要是由以下两个方面引起的。一方面, 由于离子强度的增大引起了体系平衡吸附量的增大, 而后的增大又会令吸附平衡时, 吸附态染料离子之间的静电排斥作用变强, 从而使染料在活性炭表面上的运动性有所增大, 由此产生了一部分额外的正熵变。而另一方面, 考虑到染料的极性基团与带电基团会从溶液中携带一部分水分子随染料一同被吸附。因此, 当离子强度的增大引起染料的亲水性减弱时, 上述那部分能随染料一起迁移到活性炭表面上的水分子数目将会减少, 从而结果就是, 离子强度的增大减少了每一个染料离子被吸附时所引起的负熵变。

3 结论

(1)在本实验中, 活性炭吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 时, 其表面带负电。

(2)在实验考察的各个温度下, 当 NaCl 介质的离子强度增大时, 活性炭吸附阴离子染料酸性铬蓝 K 的速率均随之而增大。这是因为活性炭自水溶液中吸附染料, 是活性炭表面与染料之

间静电力与非静电力共同作用的结果。 NaCl 浓度的增大不仅削弱了活性炭表面与酸性铬蓝 K 之间的静电排斥, 而且促进了这两者之间的非静电力作用, 从而降低了吸附的活化能。因此, 离子强度的增大在动力学上就起到加速吸附的作用。另外, 不同离子强度下, 温度的升高也会在动力学上引起吸附的加速, 但其作用效果要比离子强度的稍弱。

(3)在热力学上, 随着离子强度的增大, 活性炭在各个温度下吸附酸性铬蓝 K 的自由能变化(ΔG)均从正值转变为负值, 表明吸附过程自发程度的增大; 平衡吸附分率(α_e)随着温度的升高或离子强度的增大而增大, 这使得吸附焓变(ΔH)大于零, 并且随着离子强度的增大而增大; 吸附熵变(ΔS)大于零, 并也随着离子强度的增大而增大, 这主要是与吸附体系自身的特点有关。

参考文献

- [1] 戴闽光, 林清清, 阙凯文. 林产化学与工业, 1994, 14(2): 25~31.
- [2] 戴闽光, 何联合, 林添耀. 应用化学, 1995, 12(5): 62~66.
- [3] 缪蕊平, 戴闽光. 福州大学学报(自然科学版), 1996, 24(2): 83~86.
- [4] M G Dai. J. Colloid Interface Sci., 1998, 198: 6~10.
- [5] 李家珍. 染料、染色工业废水处理. 北京: 化学工业出版社, 1997: 71.
- [6] 方肇伦 等. 流动注射分析法. 北京: 科学出版社, 1999: 3~4.
- [7] G P He, B R Chen, H L Xu et al. Chinese J. Reactive Polymers, 2001, 10(2): 154~159.
- [8] 梁锐杰, 陈炳稔, 何广平. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 419~425.
- [9] F Julien, M Baudu, M Mazet. Wat. Res., 1998, 32(11): 3414~3424.
- [10] 陈炳稔. 可再生甲壳质的吸附特性研究. 广州: 华南理工大学出版社, 1998: 58.
- [11] M G Dai. J. Colloid Interface Sci., 1994, 164: 223~228.
- [12] 缪蕊平, 戴闽光, 林 钦. 福州大学学报(自然科学版), 1996, 24(6): 76~80.
- [13] M F R Pereira, S F Soares, J J M Orfao et al. Carbon, 2003, 41: 811~821.
- [14] L R Radovic, I F Silva, J I Ume et al. Carbon, 1997, 35: 1339~1348.
- [15] J Rivera-Utrilla, M Sanchez-Polo. Carbon, 2002, 40: 2685~2691.
- [16] 刘兴民, 刘瑞霞, 汤鸿霄 等. 环境科学, 2002, 23(1): 45~49.
- [17] M S Chiou, H Y Li. Chemosphere, 2003, 50: 1095~1105.
- [18] 赵振国, 赵子健, 顾惕人. 化学学报, 1985, 43: 813~817.