

文章编号:1674-2869(2015)04-0017-06

HPD-100 大孔树脂吸附葛根异黄酮的热力学和动力学

刘 哲^{1,2}, 张越非^{1,2}, 池汝安^{1,2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:通过 298、308 K 和 318 K 温度下的平衡吸附实验和 298 K 下的动力学实验,考察了 HPD-100 大孔树脂吸附水溶液中葛根异黄酮的热力学和动力学过程. 分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对热力学数据进行拟合并计算得到各热力学参数,结果表明,HPD-100 树脂对水溶液中葛根异黄酮的吸附可用 Freundlich 吸附模型描述(相关系数大于 0.992),吸附为不均匀表面的多分子层吸附. 负的热力学焓变和吉布斯自由能证实反应为可自发进行的放热过程,低温有利于吸附的进行,负的熵变说明吸附后体系的混乱度降低. 动力学实验结果显示,吸附为快速过程. 通过拟一级/二级动力学方程的拟合可知,HPD-100 吸附水溶液中葛根异黄酮的过程遵循拟二级吸附动力学(相关系数大于 0.99)规律. 吸附速率随异黄酮初始浓度升高而显著降低.

关键词:葛根异黄酮;HPD-100;吸附;热力学;动力学

中图分类号:TQ013.1;TQ013.2

文献标识码:A

doi:10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 04. 004

0 引 言

葛根是豆科植物野葛的干燥根. 以葛根素、大豆苷等^[1]为代表的葛根异黄酮是葛根的重要有效成分,具有抗氧化、降血糖、改善心脑血管疾病^[2]等作用. 目前主要通过有机溶剂提取、大孔树脂分离的方法得到纯度较高的葛根异黄酮. 葛根异黄酮的纯化多采用 AB-8^[3]或 S-8 树脂,CHI 等^[4]发现葛根素在 S-8 树脂上的静态吸附符合 Freundlich 热力学模型,通过树脂的纯化,产物中葛根素的纯度达到 43.75%. 易海燕等^[5]从 D-101、HPD-100、NKA-9 和 AB-8 四种树脂种筛选出 HPD-100 树脂用于分离藤茶总黄酮,饱和吸附容量大,静态洗脱率高达 97.81%. 高丽等^[6]比较了包括 HPD-100、HPD-400、HPD-500、S-8、AB-8 在内的 11 种树脂对荷叶黄酮的吸附和解吸附效果,HPD-100 对荷叶黄酮的吸附率和解吸率都较高. 综合来看,HPD-100 对异黄酮具有较好的吸附和解吸附效果,但对吸附葛根异黄酮过程的研究鲜有报道. 本文采用 HPD-100 树脂对葛根异黄酮进行了静态吸附研究,考察了 HPD-100 吸附葛根异黄酮的热力学和动力学特性,为大孔树脂分离纯化葛根异黄酮的工业化放大化提供理论指导.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XH-100A 微波催化合成/萃取仪(购自北京祥鹄科技发展有限公司),SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(购自巩义市予华仪器厂),旋转蒸发仪(购自上海嘉鹏科技有限公司),ZHWY-1102C 恒温摇床(购自上海智城分析仪器制造有限公司),UV-2450 紫外-可见分光光度计(购自日本岛津有限公司),NW Ultra-pure water 超纯水系统(购自力新仪器上海有限公司),AL104 电子分析天平 [购自梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司].

葛根,购于三九大药房,原产地:安徽大别山;葛根素,对照品,购自成都曼思特生物科技有限公司,纯度:HPLC 分析 \geq (质量分数)98%;无水乙醇,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;HPD-100 树脂,购自沧州宝恩吸附材料科技有限公司. 实验中所用去离子水均由实验室超纯水系统自制.

1.2 树脂的预处理

树脂用质量分数 95%(V:V) 的乙醇浸泡 24 h 后,用去离子水反复淋洗,洗至无醇味,用质量分数 5%的盐酸浸泡 4 h,洗至中性后再用质量分数

收稿日期:2015-03-26

基金项目:国家自然科学基金(21006075);湖北省自然科学基金(2014CFA115)

作者简介:刘 哲(1989-),女,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:矿物加工、分离工程.* 通信联系人

5%的 NaOH 溶液浸泡 4 h, 洗至中性, 自然晾干。

1.3 上样液的制备

配制 80%(V:V) 的乙醇, 采用微波法提取葛根异黄酮, 提取条件: 功率 500 W, 温度 60 ℃, 提取 15 min, 得到乙醇提取液。将醇提液在 70 ℃下减压蒸馏, 除去乙醇, 用去离子水定容, 得到葛根异黄酮的水溶液, 即为上样液。

1.4 葛根异黄酮的检测

精确称取葛根素对照品 8.7 mg, 用乙醇溶解并定容于 10 mL 容量瓶中, 得浓度为 0.87 mg/mL 的标准品对照液。分别移取 50、80、110、140、170 μL 对照液于 10 mL 容量瓶, 定容, 在 248 nm 下测量吸光度。以吸光度为纵坐标, 浓度为横坐标作图, 即得葛根异黄酮的标准工作曲线: $A = 0.0514 \times C + 0.0037$, 线性回归系数 $R^2 = 0.9992$ 。

1.5 静态吸附水溶液中葛根异黄酮

1.5.1 静态吸附热力学实验 取 10 mL 不同浓度的上样液加入盛有 0.5 g HPD-100 树脂的 50 mL 锥形瓶, 在 298、308 K 和 318 K 温度下以 120 r/min 的速度匀速震荡。在达到吸附平衡前, 每隔一段时间测量溶液中异黄酮的浓度, 得到不同时间的吸附量 Q_t 以及平衡后的吸附量 Q_e [7]。

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (2)$$

式中 C_0 是上样液中异黄酮的初始质量浓度 (mg/mL), C_t 和 C_e 分别是某时刻和吸附达平衡后溶液中异黄酮的质量浓度 (mg/mL), Q_t 和 Q_e 分别是某时刻和吸附达平衡后树脂的吸附量 (mg/g), V 是上样液的体积 (mL), m 是树脂的质量 (g)。

1.5.2 静态吸附动力学实验 配制一系列浓度的异黄酮溶液。依次取 10 mL 溶液于已处理好的 0.5 g HPD-100 树脂, 分别在室温条件下放入摇床振荡, 每隔一段时间测定溶液中异黄酮的浓度。

1.6 大孔树脂吸附热力学及动力学模型

1.6.1 等温吸附模型 Langmuir 和 Freundlich 模型是两个典型的热力学模型 [8-9]。Langmuir 模型假定吸附剂表面均匀, 吸附质之间没有相互作用, 吸附是单层吸附, 即吸附只发生在吸附剂的外表面。 Q_{\max} 为单层饱和吸附量 (mg/g), 表示单位吸附剂表面, 全部铺满单分子层吸附剂时的吸附量。该模型只能适用于单分子层化学吸附的情况。

其表达式为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

通过换算, 变形为下式:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (4)$$

其中 K_L 是一个和自由能相关的常数 ($K_L \propto e^{-\Delta G/RT}$)。

以实验数据 Q_e 对 C_e 作图, 通过拟合, 得到 Q_{\max} 和 K_L 的值。

Freundlich 吸附方程既可以应用于单层吸附, 也可以应用于不均匀表面的吸附情况。它能够在更广的浓度范围内很好地解释实验结果。

Freundlich 吸附方程表达式 [10-11] 为:

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (5)$$

其中 Freundlich 常数 K_F 与温度、吸附剂种类有关; 常数 n 与吸附体系性质有关。如果 $1/n$ 的值在 0.1~0.5 范围内, 则表示吸附容易进行, 如果大于 2, 则吸附难以进行。

以 Q_e 对 C_e 作图, 用 (5) 式拟合, 可得到 K_F 与 n 的值。

本实验中分别采用 Langmuir 和 Freundlich 两个吸附模型考察吸附过程。

1.6.2 吸附动力学模型 拟一级和拟二级动力学是两个应用比较广泛的吸附动力学模型。拟一级动力学模型是将吸附剂视为均匀的吸附单元, 是进行固液吸附体系模拟分析的常用模型之一。其表达式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

式中 t 是时间 (min)。

通过取对数变换为下式:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

以 Q_t 为纵坐标对 t 作图, 用 (7) 式拟合, 可以判断反应是否符合拟一级动力学规律并求得反应系数 k_1 。

拟二级动力学模型表达式如 (8):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

通过换算转换为下式:

$$Q_t = \frac{Q_e^2}{\frac{1}{k_2 Q_e} + t} \quad (9)$$

以 Q_t 为纵坐标对 t 作图, 用 (9) 式拟合, 可以判断反应是否符合拟二级动力学规律并求得反应系数 k_2 。

本实验采用拟一级、二级吸附动力学模型对本吸附过程进行拟合, 预测吸附动力学行为。

2 结果与讨论

2.1 静态吸附热力学模型

分别在 3 种不同温度下测量 HPD-100 树脂

在不同浓度葛根黄酮溶液中的吸附量,得到吸附等温线,用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合这些曲线,得到的方程参数列于表 1.

表 1 两种模型方程拟合结果及参数

Table 1 Fitting equation and constants in isotherm equations

温度/K	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	n	R^2	$Q_{max}/(\text{mg/g})$	K_L	R^2
298	251.40	3.42	0.993 5	720.046 04	0.295 4	0.900 6
308	230.76	3.72	0.994 5	604.040 64	0.346 3	0.900 8
318	217.14	3.66	0.992 1	587.144 88	0.312 0	0.921 6

由表可知, Freundlich 方程相较于 Langmuir 方程能更好地拟合试验数据, Langmuir 模型一般适用于单分子层吸附, 而 Freundlich 模型可适用于不均匀表面的多分子层吸附. 吸附剂 HPD-100 是大孔吸附材料, 目标物不仅会吸附在树脂表面, 还可能进入材料内部空隙, 从而形成多分子层吸附, 所以 Freundlich 方程更适用于本吸附系统. 平衡吸附系数 K_F 表示吸附量的相对大小, 该数值随温度升高而降低, 结合图可知, 室温对该吸附过程更为有利. 一般来说, n 值大于 1 为优惠吸附, $n=1$ 为线性吸附, n 值小于 1 为非优惠吸附. 该实验中, 各条件下的吸附, n 值都是大于 1 的, 即为优惠吸附^[12].

用 Freundlich 方程拟合得到的等温吸附曲线如图 1 所示.

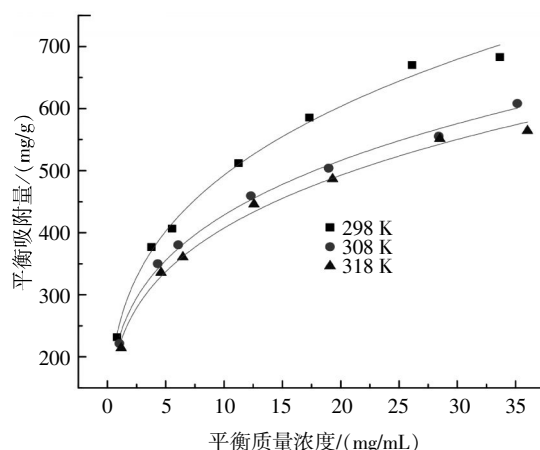


图 1 用 Freundlich 模型拟合的 HPD-100 吸附水溶液中葛根异黄酮的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms fitted with Freundlich model at different temperatures

由图可见平衡吸附量随吸附温度升高而下降. 室温更有利于吸附的进行. 在实验范围内, HPD-100 对异黄酮有很好的吸附效果, 表现为随溶液中异黄酮的含量升高, 吸附量不断升高, 甚至可达

700 mg/g.

2.2 静态吸附热力学函数的计算

HPD-100 大孔吸附树脂吸附水溶液中葛根异黄酮的过程中, 热力学参数吉布斯自由能 ΔG , 吸附焓变 ΔH 以及熵变 ΔS 计算方法如下^[13-16].

$$\Delta G = -RT \ln(K_c) \quad (10)$$

$$\text{其中 } K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

联立上述方程得到新的计算方程如下:

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

以 $\ln(K_c)$ 对 $1/T$ 作图, 根据斜率和截距求得 ΔH 和 ΔS 的值. 然后由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 计算得到吉布斯自由能变, 计算结果列于表 2.

在 298~318 K 温度范围内, 异黄酮初始浓度从 5.46 mg/mL 增加到 13.68 mg/mL, ΔG 值始终是负的, 说明该吸附反应可自发进行. 浓度相同时, 温度越低, ΔG 值越小, 即温度越小, 吸附越易进行; 温度相同时, 异黄酮初始浓度增加, ΔG 值也增加, 说明在相对较低的浓度条件下反应进行更为彻底. 继续增加溶液中异黄酮的初始浓度, 待吸附达平衡时, 溶液中还有很多异黄酮未被吸附, 故而 ΔG 大于 0. 在实验范围内, ΔH 值是负的, 说明反应是放热过程, 低温有利于反应进行. 因此, 从 ΔG 和 ΔH 值的变化来看都是低温有利于反应进行. 图 1 中的 Freundlich 吸附曲线也可以得到相同结论: 在所有的初始浓度下, 都是吸附量随温度升高而降低. Freundlich 吸附曲线和负的反应焓变证实 HPD-100 大孔吸附树脂从水溶液中吸附异黄酮的过程是放热过程. 负的 ΔS 说明吸附后液固界面的混乱的降低, 这是因为溶质分子由液相吸附到固-液界面时会失去一些自由度, 包括分子的平动和转动, 这是熵减少的过程^[17].

表 2 HPD-100 吸附水溶液中葛根异黄酮的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for the adsorption of isoflavonoids onto HPD-100 resin from aqueous solution

初始质量浓度/(mg/mL)	温度/K	K_c	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/(\text{J/mol})$
5.46	298	5.61	-4.27	-17.06	-43.02
	308	4.29	-3.73		
	318	3.64	-3.42		
11.31	298	1.99	-1.71	-12.28	-35.58
	308	1.62	-1.24		
	318	1.46	-1.00		
13.68	298	1.47	-0.95	-10.76	-32.97
	308	1.25	-0.57		
	318	1.12	-0.29		
21.49	298	0.91	0.23	-9.89	-34.15
	308	0.75	0.75		
	318	0.71	0.91		
29.04	298	0.68	0.97	-11.66	-42.62
	308	0.53	1.62		
	318	0.50	1.81		
39.52	298	0.51	1.65	-11.21	-43.52
	308	0.39	2.41		
	318	0.39	2.51		
47.31	298	0.41	2.23	-10.22	-41.85
	308	0.35	2.72		
	318	0.31	3.07		

2.3 静态吸附动力学

吸附量随时间的变化以及拟合结果如图 2。从各曲线可知,吸附量随接触时间的变化规律都是类似的,可以分成 3 个阶段^[18]:1)0~10 min,吸附量迅速增大,说明树脂上有大量的吸附位点;2)10~30 min,吸附量增长变缓并逐渐接近平衡;3)30~180 min,吸附已达到平衡,此后,溶液中的异黄酮浓度和吸附量基本不变。树脂上大量的吸附位点使得前 10 min HPD-100 迅速从溶液中吸附异黄酮。当大部分的位点被异黄酮分子占据后,分子间

的排斥力使异黄酮难于被吸附,需要较长的时间才达到吸附平衡。

当初始质量浓度小于 13.52 mg/mL 时,超过质量分数 96%的异黄酮在 180 min 内被吸附。当初始质量浓度达到 20.14 mg/mL 时,吸附率下降,即使吸附时间延长至 250 min,吸附率也在 85%以下。继续增大初始液质量浓度让吸附率继续下降。不仅如此,吸附达平衡所要的时间也增加了。总体来说,HPD-100 对葛根异黄酮的吸附快速有效。

表 3 HPD-100 吸附水溶液中葛根异黄酮的动力学参数

Table 3 Kinetic constants for the adsorption of isoflavonoid on HPD-100

初始质量浓度 $C_0/(\text{mg/mL})$	准一级方程拟合			准二级方程拟合		
	k_1	$Qe^{cd}/(\text{mg/g})$	R^2	$k_2 \times 10^3$	$Qe^{cd}/(\text{mg/g})$	R^2
0.91	0.858 7	17.48	0.976 0	94.26	18.12	0.996 2
1.85	0.591 9	34.88	0.968 6	30.53	36.28	0.998 8
2.78	0.515 2	52.55	0.978 7	17.50	54.60	0.999 3
3.76	0.480 4	70.31	0.955 7	11.86	73.26	0.997 4
6.06	0.381 1	113.01	0.963 6	5.56	117.64	0.998 3
13.52	1.345 4	250.34	0.948 5	10.58	257.47	0.989 0
20.14	0.190 4	315.73	0.958 5	0.83	335.85	0.994 7
38.80	0.265 5	506.13	0.918 3	0.77	532.48	0.978 5

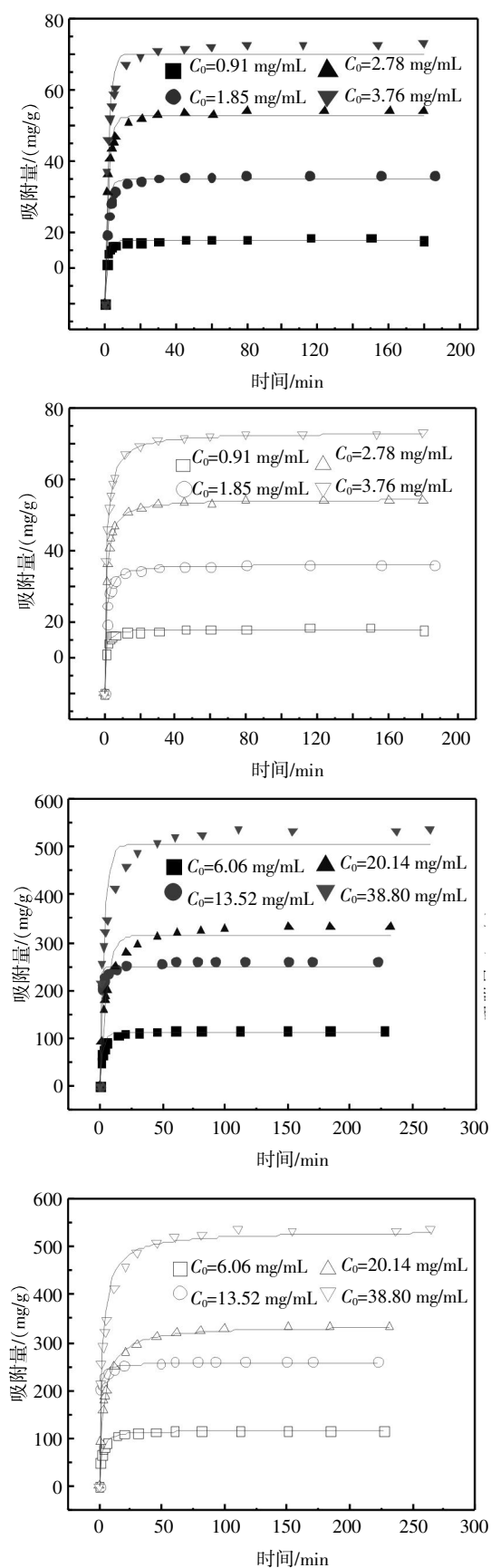


图2 吸附量随时间变化曲线和拟一级、拟二级方程拟合结果

Fig.2 Adsorption curve fitted with pseudo-first/second-order kinetics for the adsorption

吸附动力学参数如表3所示.拟二级动力学模型的相关系数更高并且不同浓度下拟合得到的 Qe^{cal} 和反应实际测得的 Qe^{exp} 更为接近.拟二级模型能更好地描述吸附过程,吸附速率随浓度升高而降低.

3 结 语

本研究考察了HPD-100大孔吸附树脂从水溶液中吸附葛根异黄酮的热力学和动力学过程. HPD-100树脂对葛根异黄酮有很大的吸附容量.

将不同温度下的恒温吸附曲线与Freundlich等温吸附方程拟合,可以获得较好的拟合效果, $R^2 > 0.99$,表明该吸附为不均匀表面的多分子层吸附.在初始浓度相同的条件下,温度越高,HPD-100的吸附量越大.通过计算,得到反应的热力学函数(ΔH 、 ΔG 和 ΔS),各条件下,证实吸附为放热过程,低温有利于吸附的进行.吸附为熵减过程,吸附后系统的混乱度降低.

该吸附为迅速过程,通过动力学曲线可知,前10 min大量异黄酮被吸附在树脂上,30 min后,吸附趋于平衡.拟二级动力学方程可以较好表述该动力学过程.

致 谢

本研究工作得到了国家自然科学基金委和湖北省科技厅的资助,在此表示诚挚的感谢!

参考文献:

- [1] 池汝安,詹斯维,张越非,等.葛根总黄酮在乙醇-无机盐双水相体系中的萃取[J].武汉工程大学学报,2014,36(3):1-7.
CHI Ru-an, ZHAN Si-wei, ZHANG Yue-fei, et al. Extraction and purification of total flavonoids from pueraria lobata using ethanol/inorganic salts aqueous two-phase system[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(3):1-7.(in Chinese)
- [2] 张静,郝建平,王峰,等.6种晋产野生葛根中葛根素、大豆苷和总黄酮含量比较[J].天然产物研究与开发,2015,27(133):99-102.
ZHANG Jing, HAO Jian-ping, WANG Feng, et al. Determination of puerarin, daidzin and total flavonoids in six wild pueraria lobata from shanxi[J]. Natural Product Research and Development, 2015, 27(133):99-102.(in Chinese)
- [3] 潘见,陈强,谢慧明,等.大孔树脂对葛根黄酮的吸附分离特性研究[J].农业工程学报,1999,15(1):236-

- 240.
- PAN Jian, CHEN Qiang, XIE Hui-ming, et al. Performance of absorption and separation of the macroreticular resin for pueraria isoflavones[J]. Transactions of the CSAE, 1999, 15(1): 236-240. (in Chinese)
- [4] CHI Ru-an, ZHOU Fang, HUANG Kun, et al. Adsorption behaviors of puerarin on S-8 macroporous resin [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2011, 9(2): 120-125.
- [5] 易海燕, 何桂霞, 欧阳文, 等. 大孔吸附树脂分离纯化藤茶总黄酮的研究[J]. 中草药, 2011, 42(1): 74-77.
- YI Hai-yan, HE Gui-xia, OUYANG Wen, et al. Separation and purification of total flavones in Ampelopsis grossedentata by macroporous resins[J]. Chinese Traditional and Herbal Drug, 2011, 42(1): 74-77. (in Chinese)
- [6] 高丽, 王燕龙, 熊云景, 等. HPD-100 大孔树脂分离纯化荷叶黄酮的研究[J]. 中国酿造, 2012, 31(8): 127-130.
- GAO Li, WANG Yan-long, XIONG Yun-jing, et al. Isolation and purification of flavonoid from lotus leaf with HPD-100 macroporous resin [J]. China Brewing, 2012, 31(8): 127-130. (in Chinese)
- [7] ABUZER C, SEVIL S B, FARUK G, et al. Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model [J]. Bioresource Technology, 2012, 103: 64-70.
- [8] 付杰, 李燕虎, 叶长荣, 等. DMF 在大孔吸附树脂上的吸附热力学及动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 639-644.
- FU Jie, LI Yan-hu, YE Chang-shen, et al. Study on the adsorption kinetics and thermodynamics of DMF on macroporous adsorbents[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(3): 639-644. (in Chinese)
- [9] GAO B J, GAO Y C, LI Y B. Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly (amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 542-549.
- [10] GRAF K C, CORNWELL D A, BOYER T H. Removal of dissolved organic carbon from surface water by anion exchange and adsorption: Bench-scale testing to simulate a two-stage countercurrent process[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122: 523-532.
- [11] KUTZNER S, SCHAFFER M, BORNICK H, et al. Sorption of the organic cation metoprolol on silica gel from its aqueous solution considering the competition of inorganic cations[J]. Science Direct, 2014, 54: 273-283.
- [12] 杨克迪, 田在福, 田友维, 等. HPD-100 树脂吸附小檗碱的热力学及动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(1): 75-80.
- YANG Ke-di, TIAN Zai-fu, TIAN You-wei, et al. Study on the adsorption thermodynamics and kinetics of berberine on HPD-100 resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(1): 75-80. (in Chinese)
- [13] GIRALDO L, MORENO-PIRAJÁN C J. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from egg shells[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 106: 41-47.
- [14] GAUTAM R K, MUDHOO A, CHATTOPADHYAYA M C. Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013(1): 1283-1291.
- [15] KYZASA G Z, LAZARIDIS N K, MITROPOULOS A C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189(190): 148-159.
- [16] GARG V K, AMITA M, KUMAR R, et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste[J]. Science Direct, 2004, 63: 243-250.
- [17] 代喃喃, 刘玉林, 董庆华, 等. 对甲基苯甲酸在大孔吸附树脂上的吸附热力学及动力学研究 [J]. 应用化工, 2012, 41(1): 79-82.
- DAI Nan-nan, LIU Yu-lin, DONG Qing-hua, et al. Study on adsorption thermodynamics and kinetics of p-toluic acid onto macroporous adsorption resin [J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(1): 79-82. (in Chinese)
- [18] 周尊隆, 卢媛, 孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 476-480.
- ZHOU Zun-long, LU Yuan, SUN Hong-wen. Sorption kinetics and isotherms of phenanthrene in charcoals with different properties[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(3): 476-480. (in Chinese)