

DOI:10.3969/j.issn.1000-1565.2014.03.010

## 壳聚糖/羟基磷灰石对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附动力学 及热力学研究

马志广, 刘梦超, 宋怡楠, 刘素文, 李江红

(河北大学 化学与环境科学学院, 药物化学与分子诊断教育部重点实验室, 河北 保定 071002)

**摘 要:** 采用原位复合法制备了壳聚糖/羟基磷灰石复合吸附剂(CS/HA), 研究了该吸附剂对水溶液中  $\text{Zn}(\text{II})$  的吸附热力学及动力学. 动力学研究表明: 在实验条件下吸附量与时间的关系符合伪二级动力学方程, 求出了吸附活化能. 热力学研究表明: 在实验条件下, CS/HA 对  $\text{Zn}(\text{II})$  的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程, 得到了  $\Delta H^\theta$ ,  $\Delta S^\theta$ ,  $\Delta G^\theta$  等一些热力学参数.

**关键词:** 壳聚糖; 羟基磷灰石; 吸附; 动力学; 热力学

**中图分类号:** O647.31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-1565(2014)03-0267-06

## Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of $\text{Zn}(\text{II})$ onto chitosan-hydroxyapatite

MA Zhiguang, LIU Mengchao, SONG Yinan, LIU Suwen, LI Jianghong

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry and Molecular Diagnosis of Ministry of Education, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** The chitosan/hydroxyapatite composite adsorbent (CS/HA) was prepared by in situ composite method. The adsorption of  $\text{Zn}(\text{II})$  onto CS/HA in aqueous solution was studied. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of  $\text{Zn}(\text{II})$  onto the adsorbent in aqueous solution were investigated. The adsorption kinetics of  $\text{Zn}(\text{II})$  on the CS/HA was found to follow the pseudo-second-order kinetic model, and the apparent adsorption activation energy was measured. Thermodynamic study indicated that the adsorption of  $\text{Zn}(\text{II})$  onto CS/HA conformed to Langmuir isotherm adsorption equation, and the adsorption thermodynamic parameters such as  $\Delta H^\theta$ ,  $\Delta S^\theta$ ,  $\Delta G^\theta$ , were obtained.

**Key words:** chitosan; hydroxyapatite; adsorption; kinetics; thermodynamics

当人体内的锌含量过低会引起头发枯黄、侏儒症、高血压、第二性特征发育不全等很多不良后果; 如果人体锌的摄入量过多会引起恶心、昏迷、肠功能失调、腹泻等不良后果, 饮用水中锌含量高于个体所需量, 则会发生癌肿<sup>[1-4]</sup>. 国家规定饮用水锌含量不得超过 1.0 mg/L.

自然界中广泛存在的天然高分子材料甲壳素, 经过脱乙酰化作用可得到壳聚糖(CS), 壳聚糖分子链上存在大量的羟基和氨基, 可作为吸附剂用于废水中重金属离子的吸附<sup>[5-9]</sup>, 例如壳聚糖-铝氧化物对  $\text{Cd}^{2+}$

收稿日期: 2013-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61001051); 河北省自然科学基金资助项目(F2011201102); 河北大学博士基金资助项目

第一作者: 马志广(1965-), 男, 河北保定人, 河北大学教授, 主要从事反应动力学和固液吸附研究. E-mail: mzg@hbu.edu.cn

的吸附<sup>[10]</sup>. 然而,壳聚糖作为吸附剂,机械强度较差且其在酸性溶液中会部分溶解,影响它作为吸附剂在酸性溶液中的应用. 羟基磷灰石(HA)具有特殊的晶体化学结构,对多种金属离子具有广泛的吸附固定作用<sup>[11]</sup>. 壳聚糖/羟基磷灰石复合材料(CS/HA)有望克服单一的壳聚糖做吸附剂的一些缺陷. 李宝强等<sup>[12]</sup>以壳聚糖和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  为原料,采用原位复合法制备了 CS/HA. 本文采用稍作改进的原位复合法制备 CS/HA,并研究其对水中  $\text{Zn}(\text{II})$  的吸附动力学和热力学,为该复合材料实际应用及吸附理论的研究提供依据.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

UV-2006 紫外-可见分光光度计;HZS-D 水浴振荡器;CP214 型电子天平. 壳聚糖(脱乙酰度 $>90\%$ ;浙江金壳生物化学有限公司),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , EDTA, 铬黑 T, NaOH 等皆为市售分析纯试剂.

### 1.2 实验方法

文献[12]中方法是首先用 125 mL 乙酸溶液先溶解 1.25 g 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.43 g 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 再加入 100 g 的 CS, 剧烈搅拌得 CS 和 HA 的前驱体溶液. 本文对该步骤稍作改进:在 50 mL 水中先加入 100 g CS, 搅拌后加入 25 mL 体积分数为 6% 的乙酸, 即相当于 100 g 的 CS 溶于 75 mL 的体积分数为 2% 乙酸中, 搅拌至透明, 再加入 1.25 g 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.43 g 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 搅拌后加入 50 mL 体积分数为 2% 的乙酸溶液, 继续搅拌至均匀透明, 得到前驱体溶液. 这样改进可使壳聚糖溶解得更快速、更完全. 在前驱体溶液中加入适量质量分数为 3%~8% 的 NaOH 溶液, 反应完成后静置 12 h, 抽滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 65 °C 烘干, 研磨至粒径 178  $\mu\text{m}$ . 壳聚糖和羟基磷灰石的质量比为 10:1.

称取 0.500 0 g CS/HA, 放入 50 mL 锥形瓶中, 再准确移取 20 mL 已知浓度的  $\text{ZnSO}_4$  溶液, 密封放入水浴振荡器中, 设置振荡转速为 130 r/min, 在设定温度下振荡一定时间后快速过滤, 取一定体积的滤液, 以铬黑 T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定出剩余  $\text{Zn}(\text{II})$  的浓度. 按下式计算吸附量

$$Q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

式中,  $Q$  为吸附量( $\text{mmol/g}$ );  $V$  为溶液的体积( $\text{mL}$ );  $m$  为吸附剂质量( $\text{g}$ );  $c_0$  是溶液中  $\text{Zn}(\text{II})$  的初始浓度( $\text{mol/L}$ );  $c$  是吸附结束时的浓度( $\text{mol/L}$ ). 吸附量取 3 次实验结果的平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CS/HA 对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附动力学研究

在 293~318 K 温度内, 通过研究吸附量随时间的变化关系, 得到 CS/HA 对浓度为 0.040 mol/L 的  $\text{Zn}(\text{II})$  吸附动力学曲线(图 1). 从图 1 可以看出, CS/HA 对  $\text{Zn}(\text{II})$  的吸附具有较好的吸附性能. 开始时  $\text{Zn}(\text{II})$  主要被吸附在吸附剂的外表面, 吸附速度较快, 吸附量增加明显; 随着吸附过程的进行,  $\text{Zn}(\text{II})$  的浓度逐渐减小, 吸附剂的吸附位点也减少, 另外随着吸附质沿微孔向吸附剂的内部扩散, 扩散阻力增加, 吸附速率逐渐变慢, 趋于平衡. 同等条件下, 由于扩散速率随温度的升高而加快, 因此相应的吸附速率增大, 吸附量也增加. 该吸附过程符合溶液中物质在多孔性吸附剂上吸附的 3 个必要步骤<sup>[13,14]</sup>.

伪二级动力学方程的积分式为<sup>[15]</sup>

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_{eq}} + \frac{1}{kQ_{eq}^2}, \quad (2)$$

式中,  $Q_t$ : 吸附时间为  $t(\text{min})$  时的吸附量( $\text{mmol/g}$ );  $Q_{eq}$ : 平衡吸附量( $\text{mmol/g}$ );  $k$ : 表观吸附速率常数( $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

对图 1 中的数据进行伪二级动力学方程拟合,即用  $t/Q_t$  随时间  $t$  作图,呈良好的线性关系,说明该吸附结果符合伪二级动力学模型.由直线的斜率和截距,可求得  $Q_{eq}$  和  $k$  值(表 1).

表 1 不同温度下的吸附动力学参数

Tab. 1 Adsorption kinetic parameters at different temperatures

$T/K$	$Q_{eq}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k/(\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
293	1.338 2	0.106 5	0.999 8
298	1.345 6	0.127 6	0.999 6
308	1.355 3	0.150 3	0.999 5
318	1.361 4	0.168 4	0.999 9
328	1.372 2	0.255 4	0.999 8

以  $\ln k$  对  $1/T$  作图得一条直线(图 2), $R^2=0.995\ 2$ .根据 Arrhenius 方程  $\ln k=-E_a/RT+\ln A$ ,由斜率得出吸附活化能  $E_a=19.75\ \text{kJ/mol}$ .

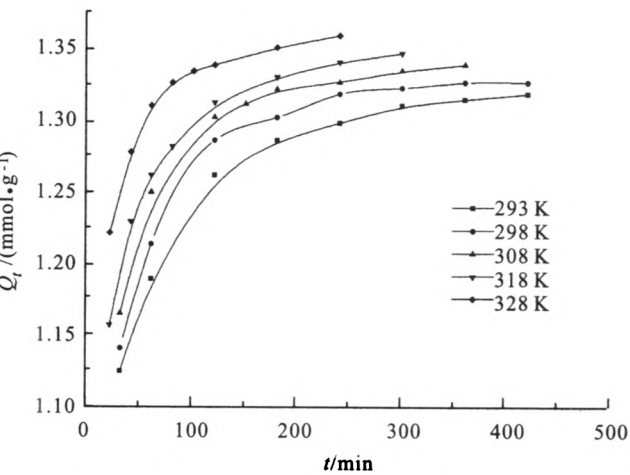


图 1 不同温度下吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves at different temperatures

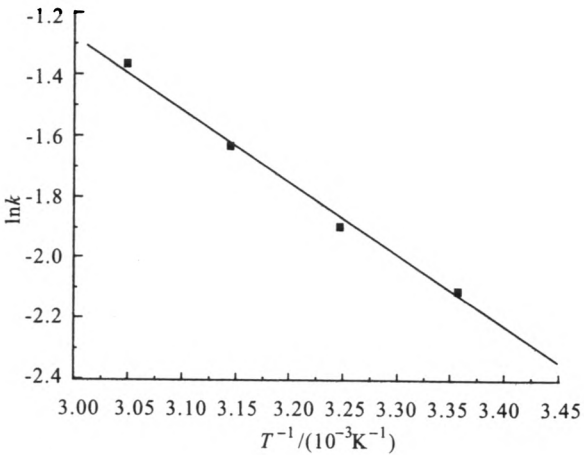


图 2  $\ln k$  与  $T^{-1}$  的关系

Fig. 2 Relationship between  $\ln k$  and  $T^{-1}$

2.2 复合材料对 Zn(Ⅱ)的吸附热力学研究

表 2 分别列出了不同初始浓度的溶液在 5 个温度下的平衡吸附量.每个温度下,随着 Zn(Ⅱ)初始浓度的增加,吸附量开始增加较快,之后变化缓慢,趋于平衡值.这是由于吸附位点数与吸附剂的量有关,锌离子初始浓度较低时,相同量的吸附剂提供的吸附活性位点相对就较多,因而吸附量增大较多<sup>[16]</sup>,随着初始浓度增加时,吸附活性位点相对减少,吸附量的增加值就减小.同一浓度下,温度升高,吸附量稍有增大,可能是由于该吸附是吸热过程所致.

表 2 初始浓度对吸附量的影响

Tab. 2 Effect of initial concentration on the adsorption capacity

$c_0(\text{Zn})/$ $(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{eq}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$					$Q_{eq}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$				
	293 K	298 K	308 K	318 K	328 K	293 K	298 K	308 K	318 K	328 K
10.0	1.616	1.515	1.313	1.151	1.010	0.335 4	0.339 4	0.347 5	0.353 9	0.359 6
20.0	3.474	3.373	3.212	2.949	2.666	0.661 0	0.665 1	0.671 5	0.682 0	0.693 4
40.0	8.282	8.080	7.676	7.373	6.767	1.269	1.277	1.293	1.305	1.329
60.0	14.54	14.34	13.94	13.61	13.13	1.818	1.826	1.843	1.855	1.875
70.0	19.90	19.80	18.99	18.69	18.18	2.004	2.008	2.041	2.053	2.073
80.0	26.00	25.78	25.45	25.21	24.89	2.160	2.170	2.182	2.192	2.205

Langmuir 等温吸附方程<sup>[17]</sup>的线性表达式  $\frac{c_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{c_{eq}}{Q_m} + \frac{c_{eq}}{K_L Q_m}$ , (3)

Freundlich 等温吸附方程<sup>[18]</sup>的线性表达式  $\lg Q_{eq} = \frac{1}{n} \lg c_{eq} + \lg K_F$ , (4)

式中  $Q_m$  为饱和吸附量(mmol/g);  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mmol);  $1/n$ ; Freundlich 常数,  $K_F$  为 Freundlich 吸附平衡常数;  $c_{eq}$ : 吸附结束时金属离子浓度(mmol/L);  $Q_{eq}$ 是与  $c_{eq}$  相对应的吸附量(mmol/g).

分别采用 Freundlich, Langmuir 等温吸附方程, 对不同的温度下的各平衡浓度及平衡吸附量进行拟合, 结果如表 3 所示.

表 3 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温式拟合结果  
Tab. 3 Freundlich and Langmuir isotherm fitting results

T/K	Freundlich 方程拟合结果	R <sup>2</sup>	Langmuir 方程拟合结果	K <sub>L</sub> /(L • mmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
293	lgQ <sub>eq</sub> =0.665 8lgc <sub>eq</sub> -0.564 0	0.993 2	c <sub>eq</sub> /Q <sub>eq</sub> =0.303 3c <sub>eq</sub> +4.156 7	0.072 9	0.999 4
298	lgQ <sub>eq</sub> =0.661 6lgc <sub>eq</sub> -0.542 0	0.993 2	c <sub>eq</sub> /Q <sub>eq</sub> =0.299 1c <sub>eq</sub> +3.948 8	0.075 7	0.999 7
308	lgQ <sub>eq</sub> =0.660 9lgc <sub>eq</sub> -0.515 8	0.993 2	c <sub>eq</sub> /Q <sub>eq</sub> =0.297 2c <sub>eq</sub> +3.685 8	0.080 6	0.999 6
318	lgQ <sub>eq</sub> =0.642 4lgc <sub>eq</sub> -0.472 6	0.993 2	c <sub>eq</sub> /Q <sub>eq</sub> =0.296 3c <sub>eq</sub> +3.411 1	0.086 8	0.999 4
328	lgQ <sub>eq</sub> =0.635 6lgc <sub>eq</sub> -0.431 7	0.993 2	c <sub>eq</sub> /Q <sub>eq</sub> =0.294 0c <sub>eq</sub> +2.944 0	0.099 9	0.999 4

可以看出, Langmuir 等温吸附式拟合的直线, 线性相关系数  $R^2$  均>0.999, 也高于用 Freundlich 方程拟合时的  $R^2$ , 所以 Langmuir 等温吸附模型更加适合用于描述 CS/HA 对 Zn(Ⅱ) 的吸附过程. 由结果看出, Langmuir 平衡常数  $K_L$  随着温度的升高随之增大, 升高温度有利于吸附的进行.

根据 Van't Hoff 方程可得到  $K_L$  随温度  $T$  的变化关系式<sup>[19-20]</sup>

$\ln K_L = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ . (5)

式中:  $\Delta H^0$ (kJ/mol) 和  $\Delta S^0$ (J/mol • K) 分别为吸附过程的焓变和熵变.

$\ln K_L \sim 1/T$  呈线性(图 3), 直线的斜率和截距分别为  $-\Delta H^0/R$  和  $\Delta S^0/R$ . 由此可以求出  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ . 计算结果列于表 4. 由表 4 中结果可以看出, 等压下  $\Delta G^0$  在各实验温度下均小于零, 且温度越高  $\Delta G^0$  越负, 表明 CS/HA 对 Zn(Ⅱ) 的吸附过程是一个自发过程, 温度越高自发程度越大;  $\Delta H^0 > 0$  表明 CS/HA 吸附 Zn(Ⅱ) 的吸附为吸热过程, 升高温度对吸附有利;  $\Delta S^0 > 0$  则表示了 CS/HA 吸附 Zn(Ⅱ) 的过程是一个熵推动的过程<sup>[21]</sup>.

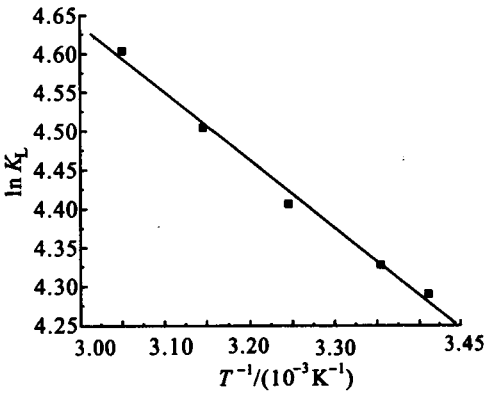


图 3 ln K<sub>L</sub> 与 T<sup>-1</sup> 的关系  
Fig. 3 Relationship between ln K<sub>L</sub> and T<sup>-1</sup>

表 4 不同温度下 CS/HA 吸附 Zn(Ⅱ)的热力学参数  
Tab. 4 Thermodynamic parameters at different temperatures

T/K	$\Delta G^\theta /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\theta /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta /(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$R^2$
293	-0.585	7.153	26.411	0.995 6
298	-0.717			
308	-0.982			
318	-1.256			
328	-1.510			

3 结论

以壳聚糖、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为原料,通过原位复合法制备了 CS/HA. 该材料对 Zn(Ⅱ)的吸附动力学研究表明,在实验条件下,CS/HA 上对 Zn(Ⅱ)的吸附符合伪二级动力学模型,吸附活化能  $E_a$  = 19.75 kJ/mol;热力学研究表明,实验条件下,CS/HA 对 Zn(Ⅱ)的吸附更符合于 Langmuir 等温方程,并得到了  $\Delta H^\theta$ ,  $\Delta S^\theta$ ,  $\Delta G^\theta$  等热力学参数.

参 考 文 献:

[1] WANG Aiqin, ZHOU Jinfang, YU Xianda. Coordination of fully deacetylated chitosan with Zn(Ⅱ) ions[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 1(6): 688-691.

[2] GUO Lei, SUN Changmei, LI Guiying. Thermodynamics and kinetics of Zn(Ⅱ) adsorption on crosslinked starch phosphates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 510-515.

[3] 林友文,陈伟,罗红斌,等. 羧甲基壳聚糖对锌离子的吸附作用研究[J]. 海峡医药, 2000, 12(3): 69-72.  
LIN Youwen, CHEN Wei, LUO Hongbin, et al. Study on the adsorption of Zn(Ⅱ) in solution by carboxymethyl chitosan[J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2000, 12(3): 69-72.

[4] 黄达卿. 壳聚糖吸附处理重金属废水的研究[D]. 上海:东华大学, 2006.  
HUANG Daqing. Study on the Adsorption of chitosan in heavy metal ions wastewater treatment[D]. Shanghai: Donghua University, 2006.

[5] 李琼,奚旦立. 壳聚糖吸附废水中铅离子的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(5): 350-352.  
LI Qiong, XI Danli. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> from wastewater by chitosan[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(5): 350-352.

[6] 杨明平,李国斌. 壳聚糖吸附处理废水中的微量铬(VI) [J]. 材料保护, 2003, 36(12): 37-38.  
YANG Mingping, LI Guobin. Adsorbing of minim chromium (VI) in wastewater by chitosan[J]. Materials Protection, 2003, 36(12): 37-38.

[7] CHU K H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(1): 77-95.

[8] BURKE A, YILMAZ E, HASIRCI N, et al. Iron (Ⅲ) ion removal from solution through adsorption on chitosan[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(6):1185-1192.

[9] DHAKAL R P,INOUE K,YOSHIZUKA K, et al. Synthesis of unconventional materials using chitosan and crown ether for selective removal of precious metal ions[J]. Solvent Extraction& Ion Exchange, 2005, 23(4): 529-543.

[10] 马志广,刘盼,刘素文,等. 壳聚糖-铝氧化物复合材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学及热力学研究[J]. 河北大学学报:自然科学版, 2011, 31(4): 380-384.  
MA Zhiguang, LIU Pan, LIU Suwen, et al. Kinetics and thermodynamic studies on the adsorption of Cd<sup>2+</sup> Onto chitosan-aluminium oxide composite material[J]. Journal of Hebei University: Natural Science Edition, 2011, 31(4): 380-384.

- [11] 刘海弟,李福志,赵璇,等. 工业石膏合成羟基磷灰石及其对  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附作用[J]. 过程工程报, 2008, 8(1): 42-47.  
LIU Haidi, LI Fuzhi, ZHAO Xuan, et al. Preparation of hydroxyapatite with industrial gypsum and Its adsorption upon  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 42-47.
- [12] 李宝强,胡巧玲,汪茫,等. 原位复合法制备层状结构的壳聚糖-羟基磷灰石纳米材[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1949-1952.  
LI Baoqiang, HU Qiaoling, WANG Mang, et al. Preparation of chitosan/hydroxyapatite nanocomposite with layered structure via in-situ compositing[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(10): 1949-1952.
- [13] 黄永如,李仲谨,王海峰,等. 阴离子淀粉微球对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附及动力学研究[J]. 应用化工, 2009, 38(8): 1093-1097.  
HUANG Yongru, LI Zhongjin, WANG Haifeng, et al. Study on adsorption and kinetics of anion starch microspheres for  $\text{Cr}^{3+}$  [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(8): 1093-1097.
- [14] 孙小莉,曾庆轩,冯长根. 多胺型阴离子交换纤维吸附铬(VI)的动力学[J]. 物理化学学报, 2009, 25(10): 1951-1957.  
SUN Xiaoli, ZENG Qingxuan, FENG Changgen. Adsorption kinetics of chromium (VI) onto an anion exchange fiber containing polyamine[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(10): 1951-1957.
- [15] MOHAN D, PITTMAN JR C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B137: 762-811.
- [16] AKSU Z. Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris* [J]. Process Biochemistry, 2002, 38(1): 89-99.
- [17] LANGMUIR I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids[J]. Journal of American Chemical Society, 1916, 38: 2221-2295.
- [18] FREUNDLICH H M F. Uber die adsorption in lasungen[J]. Journal of Physical Chemistry, 1907, 120(1): 19-30.
- [19] ATIA A, DONIA A M, EL-BORAEY H A, et al. Adsorption of  $\text{Ag(I)}$  on glycidyl methacrylate/ N,N'-methylene bis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 48(3): 281-287.
- [20] ADNAN OZCAN, A. SAFA OZCAN, SIBEL TUNALI, et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of capsicum annum[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124(1-3): 200-208.
- [21] 唐嘉英,李鑫,应汉杰,等. 离子交换树脂吸附 TP5 的热力学和动力学研究[J]. 南京工业大学学报, 2006, 28(5): 79-83.  
TANG Jiaying, LI Xin, YING Hanjie, et al. Kinetics and thermodynamics for ion exchange of TP5 on NH1-resin[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2006, 28(5): 79-83.

(责任编辑:梁俊红)