

活性炭的孔隙结构和表面酸性对其香料吸附性的影响

姚晶晶¹, 陈森林², 孔浩辉², 肖静¹, 刘振龙¹

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510640)

(2. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广东广州 510385)

摘要: 本文主要研究两种活性炭吸附材料 SY-1 和 SY-11 对薄荷醇, 呋喃酮和 2-环戊烯酮三种香料的吸附性能。使用 ASAP2010M 测定了活性炭 SY-1 和 SY-11 的孔隙结构, 用 Boehm 滴定测定了活性炭表面化学性质的含氧基团的浓度, 用静态吸附法测试了三种香料在两种活性炭上的吸附动力学, 采用程序升温脱附技术测定了三种香料在两种活性炭上的脱附活化能。结果表明, 两种活性炭 SY-1 和 SY-11 的比表面积分别为 928 m²/g、1065 m²/g, 平均孔径分别为 2.3 和 2.6 nm, 表面酸性基团总含量分别为 0.5498 mmol/g, 0.5289 mmol/g。SY-1 对三种香料的平衡吸附量均大于 SY-11, 这主要由于 SY-1 的平均孔径小于 SY-11, SY-1 表面的酸性基团含量高于 SY-11。较小的孔径则有利于孔壁表面对香料分子形成较强的吸附作用, 较丰富的表面基团含量, 有助于形成更多吸附位, 从而提高吸附量。三种香料在两种活性炭上的脱附活化能大小顺序均为: 薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮, 这主要是由于三种香料分子的分子直径大小的顺序也是: 薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮, 较大直径的分子易受到孔壁表面更强的吸附作用力, 与表面吸附就更牢, 相应的分子的脱附活化能就越大。

关键词: 香料; 活性炭; 吸附性能; Boehm 滴定

文章编号: 1673-9078(2014)2-72-77

Effects of Porosity Property and Acid Functional Groups of Activated Carbons on Adsorption of Three Flavors

YAO Jing-jing¹, CHEN Sen-lin², KONG Hao-hui², XIAO Jing¹, LIU Zhen-long¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd, Guangzhou 510385, China)

Abstract: The adsorption property of two kinds of activated carbons (SY-1 and SY-11) for menthol, furanone and 2-cyclopentenone was investigated. Textural parameters of pore structure and the concentration of acid functional groups were measured by ASAP 2010M and Boehm titration, respectively. The adsorption kinetics of the activated carbons for flavors were determined by static adsorption method, and the desorption activation energies of flavors on the activated carbons were estimated by means of temperature programmed desorption technique (TPD). Results showed that the specific surface areas, average pore sizes, acid functional group contents of SY-1 and SY-11 were 928 and 1065 m²/g, 2.3 and 2.6 nm and 0.5498 and 0.5289 mmol/g, respectively. The adsorption capacities of SY-1 for three flavors were higher than that of SY-11, for smaller pores was benefit to form stronger force fields for adsorption of flavors and more surface acidic groups provided more adsorption sites for the flavors. The sequence of desorption activation energy for the flavors was: menthol > furanone > 2-cyclopentenone, which was coincident with their molecular diameters. The molecule with larger diameter needed stronger adsorptive force from the pore surface, and thus the higher activation energy was required.

Key words: flavor; activated carbons; adsorption property; Boehm titration

卷烟的香气香味以及在燃吸过程中香味的释放是评估卷烟质量的一个重要因素, 香味直接影响消费者对卷烟的嗅觉和味觉。在卷烟中添加香精香料, 其作用在于改善卷烟的理化特性、圆润香气、修饰香味、

改善吸味以及确立产品的风格^[1]。例如, 添加一些天然香料如薄荷醇, 呋喃酮等凉味剂和甜味剂, 可以调和卷烟的香气, 使吸味柔和, 增进抽吸时烟气的津甜感^[2]。

目前已开发的卷烟加香技术根据加香部位不同可以分为烟丝加香^[3], 滤嘴加香^[4-5], 卷烟纸加香^[6]。根据加香方法不同分为直接加香法, 溶剂法, 微胶囊法以及吸附剂法^[7]。在众多的加香技术中, 滤嘴添加吸

收稿日期: 2013-09-09

基金项目: 广东中烟科技项目(粤烟工[2011]科字第028号)

作者简介: 姚晶晶(1986-), 女, 硕士, 从事化学工程研究

通讯作者: 孔浩辉(1974-), 男, 高级工程师, 从事烟草化学研究

附剂的方法由于其可以实现香料存储和释放的可控性并保证香料纯正^[8], 充分利用香料等方面优势引起了研究者的关注。其中, 吸附材料是滤嘴添加吸附剂加香技术的关键, 它直接影响着加香过程中香料的利用率和加香效果。目前用于卷烟加香的吸附剂有活性炭, 沸石分子筛, 硅铝酸盐^[9]等。K K Yang 等人^[10]研究了斜发沸石在薄荷醇卷烟方面的应用, 实验表明沸石对薄荷醇的吸附量偏小, 而分子筛保留薄荷醇的能力也较弱。进而得出沸石吸附剂无法满足加香后香料存储的可控性。因此, 找到既满足香料吸附量, 又能实现香料储存和释放可控性的吸附材料尤为重要。

活性炭由于其具备丰富的孔隙结构和巨大的比表面积而广泛应用于吸附、分离等诸多领域, 活性炭的吸附性能由其表面孔隙结构和表面化学性质共同决定。其中表面化学性质主要由含氧官能团和含氮官能团决定^[11], 含氧官能团又分为酸性基团和碱性基团, 其中酸性基团包括羧基, 酚羟基, 内酯基等, 它们可与 Lewis 碱反应。所以可通过改性来调节活性炭的表面酸碱性, 进而调节对吸附质的吸附性能。

本文以活性炭/香料吸附体系为对象, 从碳材料的孔隙结构和表面酸度以及与香料分子间的结合力两个方面深入探讨两种活性炭颗粒 (SY-1 和 SY-11) 对三种香料 (薄荷醇, 呋喃酮, 2-环戊烯酮) 吸附性能。探究影响香料吸附量, 吸附速率和结合力的因素, 为进一步研制新型高效吸附材料用于卷烟加香提供依据。

1 TPD 理论和模型

程序升温脱附 (Temperature-Programmed Desorption 简称 TPD) 常用于估算吸附质与吸附剂之间形成的表面键能以及测定两者的脱附活化能, 脱附活化能越大, 表明该吸附质与吸附剂吸附表面的相互吸附作用力得越强。

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^[12]:

$$\frac{r_d}{N_s} = -\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta_A \quad (1)$$

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

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/cm²; 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))。

(1) 式经整理计算可得:

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

分别在不同的升温速率条件下进行香料物质的 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 $\ln\left(\frac{\beta H}{RT_p^2}\right)$ 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 。从而得到香料物质在吸附剂上的脱附活化能。

2 材料与方法

2.1 原料及主要仪器设备

活性炭 SY-1、SY-11, 60~80 目, 黑龙江朝阳森源活性炭有限公司; 薄荷醇, 99.7%, 上海安谱科学仪器有限公司; 呋喃酮, 95%, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司; 2-环戊烯酮, 98%, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司。

ASAP2010 快速比表面积和孔径分布分析仪, 美国, Micromeritics; 电位滴定仪 702SM Titrino, 瑞士万通中国有限责任公司 Metrohm; 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。

2.2 吸附材料的表征

2.2.1 吸附材料比表面积和孔径分析^[13]

采用美国 ASAP2010M 快速比表面积和孔径分布分析仪以 N₂ 为分析气体, 在 77.35 K 条件下测定两种吸附材料的比表面积和孔径分布。

2.2.2 吸附材料表面酸碱性含氧基团分析^[14]

通过 Boehm 滴定测定活性炭表面酸碱性基团的数量, 在室温条件下配制标准浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液各 1 L, 准确称取 0.5 g 活性炭放入 25 mL 的具塞锥形瓶中, 用移液管准确移取 25 mL 上述 NaOH 溶液, 振荡片刻, 将锥形瓶置于 25 °C 的摇床振荡 48 h, 进行过滤, 取滤液 10 mL, 加入 10 mL 去离子水。采用 702SM Titrino 自动电位滴定仪 (滴定精度为 1/10000), 用上述标准浓度 HCl 滴定加了去离子水的滤液, 滴定终点时记录消耗 HCl 体积。由(3)式可计算两种活性炭的总酸性基团数量。

$$Q_{\text{酸}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - 2.5 C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{m} \quad (3)$$

活性炭材料表面碱性基团含量的测定操作与表面酸性基团测定方法类似,由(4)式可计算两种活性炭的总碱性基团数量。

$$Q_{碱} = \frac{C_{HCl}V_{HCl} - 2.5C_{NaOH}V_{NaOH}}{m} \quad (4)$$

注: Q 为单位吸附剂上总酸(碱)性基团量(mmol/g); m 为活性炭的质量(g)。

每个样品表面的酸碱性基团重复测试三次,取三次测定结果的平均值,误差范围为±0.1%。

2.3 三种香料在两种活性炭吸附材料上的吸附

采用静态吸附法测定 SY-1 和 SY-11 活性炭分别对薄荷醇, 呋喃酮, 2-环戊烯酮的吸附量(实验天平的精度为 0.0001 g)。将香料置于密闭容器的下层, 将盛有吸附剂的称量瓶置于上层, 每隔一段时间, 记录吸附香料的质量, 根据活性炭质量的增加来计算香料的吸附量, 平行进行三次测定吸附量的实验, 吸附量的实验结果取平均值。采用式(5)计算不同时刻 t 时, 香料在活性炭上的吸附量:

$$Q_t = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (5)$$

注: Q_t 为不同时刻下活性炭对香料的吸附量(mg/g), m_1 是称量瓶和盖子的质量(g), m_2 是吸附前活性炭和称量瓶以及盖子的质量(g), m_3 是吸附香料后活性炭和称量瓶以及盖子的质量(g)。

2.4 程序升温脱附 TPD 实验

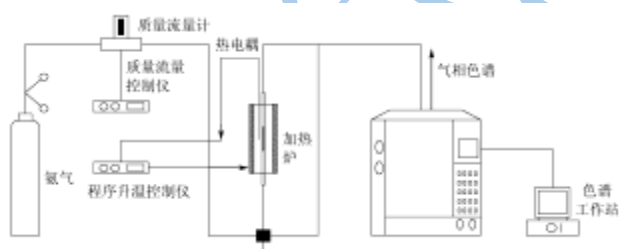


图1 程序升温脱附实验装置

Fig.1 Apparatus of 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 上述分别吸附了薄荷醇, 呋喃酮, 2-环戊烯酮的两种活性炭 SY-1 和 SY-11, 将其填充于填充柱, 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。

3 结果与讨论

3.1 两种活性炭的孔隙结构表征

两种活性炭的孔隙结构参数是由 ASAP2010M 快速比表面积和孔径分布分析仪测得。图2是两种活性炭在 77.35K 条件下对 N₂ 的吸附-脱附等温线, 由图可知, SY-11 对 N₂ 的吸附量大于 SY-1。表1列出了两种活性炭的比表面积, 孔径和孔容等孔隙结构参数, 由表可知, 两种活性炭的 BET 比表面积大小顺序为: SY-11>SY-1; 平均孔径大小顺序为: SY-11>SY-1, 总孔容大小顺序为: SY-11>SY-1。

表1 吸附材料的孔结构参数

Table 1 The pore structure parameters of adsorbent

吸附材料	BET 比表面积/(m ² /g)	平均孔径/nm	总孔容/(cm ³ /g)	BJH /nm	HK /nm
SY-1	928	2.32	0.54	4.14	0.5
SY-11	1065	2.6	0.69	4.4	0.53

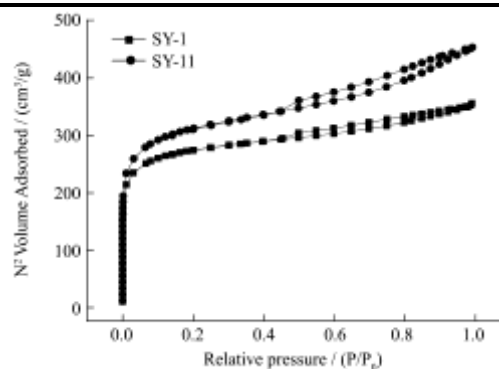


图2 两种活性炭吸附材料的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.2 The adsorption-desorption isotherm of activated carbons

3.2 两种活性炭对三种香料的吸附量

活性炭对目标香料的吸附量是衡量活性炭吸附性能的重要指标, 表2是两种活性炭分别吸附三种香料 24 小时后对分别对三种香料的吸附量及相对偏差。每种香料都有吸附量大于 200 mg/g 的吸附材料。表2可以得出, SY-1 和 SY-11 对每种香料的吸附量大小顺序均为: SY-1>SY-11。我们注意到, 两种吸附材料的比表面积、平均孔径和孔容大小顺序均为: SY-1<

SY-11。虽然 SY-1 的比表面积和孔容小，但其对三种香料的吸附量反而大。一般说来，活性炭的吸附性能是由其孔隙结构和表面化学性质共同决定的。比表面积大仅是有利于提高吸附容量的一个重要的影响因素之一，而较小的孔径则有利于较强的吸附力场，使孔壁表面对香料分子形成较强的吸附作用，从而提高吸

附量。另一方面，活性炭表面的化学性质是影响其对香料分子吸附性能的另一个重要因素。表 3 列出了两种活性炭表面的酸碱基团含量（相对误差小于 0.1%），它们的表面酸性基团浓度大小顺序为 SY-1>SY-11，这与两种活性炭对每种香料的吸附量大小顺序一致。

表 2 两种材料吸附三种香料 24h 后的香料吸附量及相对偏差

Table 2 The adsorption amounts and SDs of flavors on two adsorbents after 24h

吸附剂	薄荷醇		呋喃酮		2-环戊烯酮				
	吸附量/(mg/g)	相对误差%	吸附量/(mg/g)	相对误差%	吸附量/(mg/g)	相对误差%			
SY-1	测量 1	234.22	-1.72	测量 1	223.01	-2.42	测量 1	473.21	0.14
	测量 2	242.18	1.62	测量 2	229.24	0.31	测量 2	478.10	1.17
	测量 3	238.55	0.10	测量 3	233.35	2.11	测量 3	466.35	-1.31
SY-11	测量 1	179.39	-0.25	测量 1	205.78	0.11	测量 1	429.11	-0.27
	测量 2	174.45	-3.00	测量 2	200.91	-2.26	测量 2	422.27	-1.86
	测量 3	185.68	3.25	测量 3	209.98	2.15	测量 3	439.45	2.13

表 3 两种活性炭材料表面的化学基团 Boehm 滴定结果

Table 3 Boehm titration results of two kinds of activated carbon

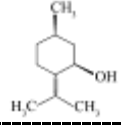
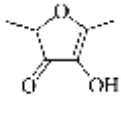
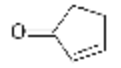
吸附剂	表面碱性基团 / (mmol/g)		平均值	相对误差 / %	表面酸性基团 / (mmol/g)		平均值	相对误差 / %
	测量 1	测量 2			测量 1	测量 2		
SY-1	测量 1	0.3415	0.3418	0.0488	测量 1	0.5494	0.5498	-0.0667
	测量 2	0.3420			测量 2	0.5496		
	测量 3	0.3420			测量 3	0.5503		
SY-11	测量 1	0.4062	0.4065	0.0656	测量 1	0.5289	0.5289	-0.0126
	测量 2	0.4068			测量 2	0.5288		
	测量 3	0.4066			测量 3	0.5293		

本文应用 Hyperchem7.5 分子模拟软件计算三种香料的分子构型^[15]，并计算得到三种香料的分子极性和电负性，如表 4 所示。根据这三种香料分子的电负

性，应用软硬酸碱理论^[16]可判断它们都属于碱性物质，因此，活性炭表面的酸性基团越多，越有利于吸附这三种香料分子。

表 4 香料的分子性质

Table 4 The molecular characteristics of the flavors

香料分子	分子结构图	分子直径/nm	偶极矩 D	电负性	软硬判断
薄荷醇		0.7808	1.991	2.664	软碱
呋喃酮		0.6231	2.017	2.965	交界碱
2-环戊烯酮		0.4502	4.207	3.593	硬碱

3.3 三种香料在两种活性炭的脱附活化能

脱附活化能反映香料从吸附材料表面脱附所需要的能量，脱附活化能的大小，可以用来衡量活性炭对香料的吸附性能。图 3~8 分别示出了在不同升温速率

4~10 K/min 条件下，三种香料分别在 SY-1 和 SY-11 上的程序升温脱附谱图。可从图中看出，谱图中出现的峰是香料分子在吸附剂表面形成物理吸附后，随着温度的升高而逐渐从吸附剂上脱附形成的脱附峰。这些 TPD 谱图表明薄荷醇在 SY-11 上的脱附谱图有两个

峰,说明薄荷醇与SY-11有两类吸附位点;而薄荷醇在SY-1只有一个峰,说明薄荷醇与SY-1有一类吸附位点。此外,三种香料分在SY-1上的峰温也不相同,说明不同香料与同一吸附材料的结合力不同。

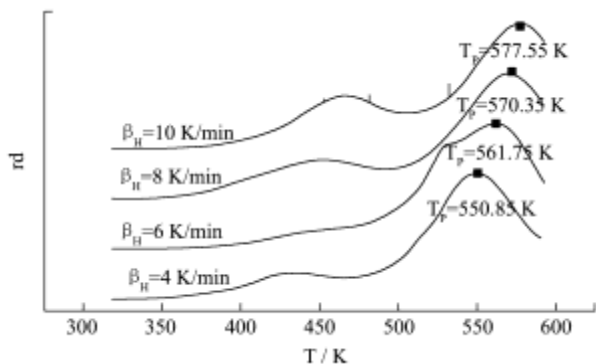


图3 薄荷醇在SY-1的脱附谱图

Fig.3 TPD curves for menthol on SY-1 AC

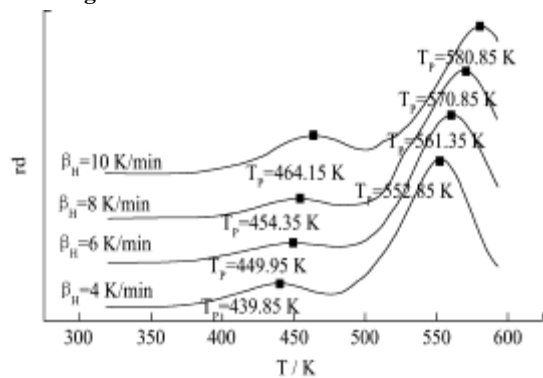


图4 薄荷醇在SY-11的脱附谱图

Fig.4 TPD curves for menthol on SY-11 AC

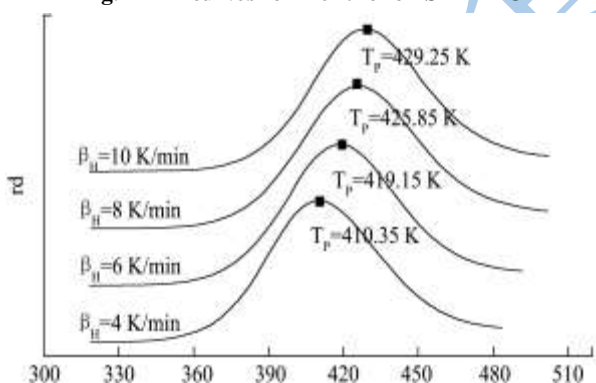


图5 呋喃酮在SY-1的脱附谱图

Fig.5 TPD curves for furanone on SY-1 AC

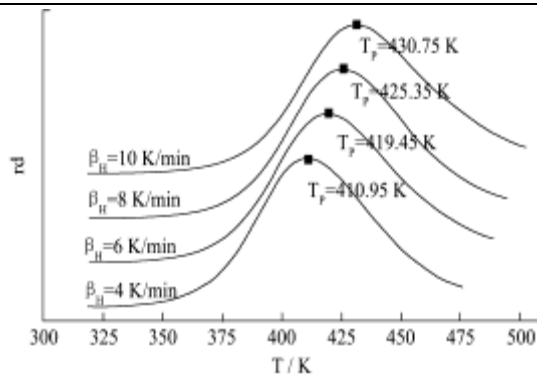


图6 呋喃酮在SY-11的脱附谱图

Fig.6 TPD curves for furanone on SY-11 AC

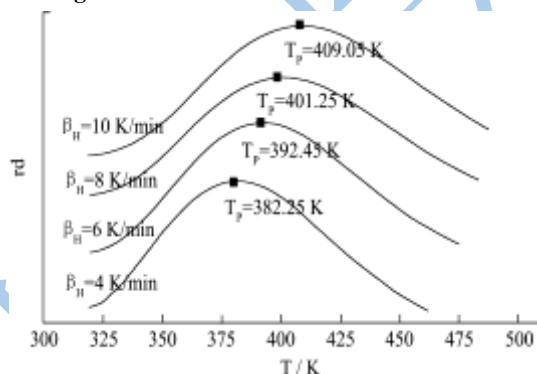


图7 2-环戊烯酮在SY-1的脱附谱图

Fig.7 TPD curves for cyclopentene on SY-1 AC

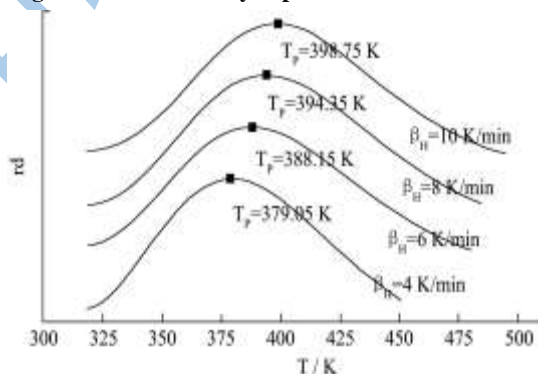


图8 2-环戊烯酮在SY-11的脱附谱图

Fig.8 TPD curves for cyclopentene on SY-11 AC

将不同升温速率下的脱附峰温带入计算脱附活化能的公式(2)中,可以求出三种香料分别在两种活性炭上的脱附活化能,表5和表6列出三种香料分子在SY-1和SY-11上的脱附活化能。

表5 三种香料分子在SY-1活性炭上的脱附活化能

Table 5 Desorption activation energies of the flavor molecules on SY-1 AC

香料分子	不同升温速率的峰温/K				脱附活化能/(kJ/mol)	拟合系数/%
	$\beta=4$ K/min	$\beta=6$ K/min	$\beta=8$ K/min	$\beta=10$ K/min		
薄荷醇	550.85	561.75	570.35	577.55	81.46	99.93
呋喃酮	410.35	419.15	425.85	429.25	62.25	99.50
2-环戊烯酮	382.25	392.45	401.25	409.05	37.88	99.68

表6 三种香料分子在SY-11活性炭上对的脱附活化能

Table 6 Desorption activation energies of the flavor molecules on SY-11 AC

香料分子	不同升温速率的峰温/K				脱附活化能 (kJ/mol)	拟合系数/%
	$\beta=4$ K/min	$\beta=6$ K/min	$\beta=8$ K/min	$\beta=10$ K/min		
薄荷醇	439.85	449.95	454.35	464.15	58.14	97.41
	552.85	561.35	570.85	580.85	76.93	97.67
呋喃酮	410.95	419.45	425.35	430.75	61.53	99.95
2-环戊烯酮	379.85	388.15	394.35	398.75	54.19	99.96

从表5和表6可以看出,三种香料在SY-1和SY-11上的脱附活化能大小顺序均为:薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮,脱附活化能越大,表明香料从吸附材料上脱附所需要的能量越大,意味着香料被吸附材料吸附得越牢。

表4显示三种香料分子的分子直径大小顺序为:薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮。这与 T_M 在两种吸附剂上的脱附活化能的大小顺序是一致的。这也表明香料分子的直径越大,其受到吸附剂内孔表面吸附力场的作用力越强,吸附就越牢,最终表现出其脱附活化能就越大。

4 结论

三种香料薄荷醇,呋喃酮,2-环戊烯酮在SY-1和SY-11上的的吸附容量可达到200 mg/g。影响这两种活性炭对香料吸附量的主要因素是其孔径和表面基团含量。较小的孔径则有利于孔壁表面对香料分子形成较强的吸附作用,较丰富的表面基团含量,有助于形成更多吸附位,从而提高吸附量。SY-1活性炭具有较丰富的表面酸性基团和较小的平均孔径,其对三种香料的吸附量就越大。三种香料分子在SY-1和SY-11活性炭上的脱附活化能大小顺序均为:薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮,这可能主要是由于三种香料分子的分子直径大小的顺序也是:薄荷醇>呋喃酮>2-环戊烯酮,较大直径的分子受到孔壁表面更强的吸附作用力,与表面吸附就更牢,相应的分子的脱附活化能就越大。

参考文献

- [1] 朱亚峰,胡军,唐荣成等.卷烟滤嘴加香研究进展[J].中国烟草学报,2011,17(6):104-109
Zhu Ya-feng, Hu Jun, Tang Rong-cheng, et al. Research on citrate filter adding flavor [J]. ACTA TABACARIA SINICA, 2011, 17(6): 104-109
- [2] 何智慧,罗嘉,练文柳.薄荷醇卷烟研究进展[J].烟草科技, 2006,230(9):38-42
He Zhi-hui, Luo Jia, Lian Wen-liu. Research development on menthol citrate[J]. Tobacco Science & Technology, 2006, 230(9): 38-42
- [3] Grand-Lancy G. H., Confignon G. U., Satigny G. S.. Process for the aromatization of tobacco[P]. US Patent: 4785833, 1987-01-28
- [4] 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
- [5] Chida M., Nakagawa Y. Flavor bead and cigarette filter [P]. US Patent: 20090235941, 2008-06-02
- [6] 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. Cigarette with double digarette paper [P]. China: CN1672599A, 2005-09-28
- [7] 宋瑜冰,谢剑平,宗永立,等.薄荷醇在卷烟中转移行为的控制及检测研究综述[J].香料香精化妆品,2005,3:25-28
Song Yu-bing, Xie Jian-ping, Zong Yong-li, et al. Summary of Transfer Control and Determination Research of Menthol in Cigarette [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2005, 3: 25-28
- [8] Chida M., Nakagawa Y. Flavor bead and cigarette filter [P]. US Patent: 20090235941, 2008-06-02
- [9] 刘立全,孙瑞申.薄荷醇吸附剂的研究[J].烟草化学,1988,3: 18-21
Liu Li-quan, Sun Ruishen. Research on adsorbent of menthol [J]. Tobacco Chemical, 1988, 3: 18-21
- [10] Yang K K, Chos S. H.. A study on the fixation of menthol by clinoptilolites [J]. TA, 1986, 9(10): 682
- [11] 单晓梅,杜铭华,朱书全等.活性炭表面改性及吸附极性气体[J].煤炭转化,2003,26(3):33-39
Chan Xiao-mei, Du Ming-hua, Zhu Shu-quan, et al. A survey of activated carbon surface chemical modification and its application in adsorption of polar molecules [J]. Coal Conversion, 2003, 26(3): 33-39
- [12] Li Zhong, Wang Hongjuan, Xi Hongxia, et al. Efficient microwave radiation regeneration of polymeric resin

- adsorbing volatile organic compound [J]. Adsorption Science and Technology, 2003, 21(2): 125-132
- [13] Li X, Li Z, Xia Q B, et al. Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour[J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27: 869-876
- [14] Boehm H P. Some aspects of surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769
- [15] 潘红艳,李忠,夏启斌,等.金属离子改性活性炭对二氯甲烷脱附活化能的影响[J].化工学报,2007,58(9):2259
- Pan Hong-yan, Li Zhong, Xia Qi-bin, et al. Effects of metal ions loaded onto activated carbons on desorption activation energy of dichloromethane [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(9): 2259
- [16] Qibin Xia, Zhong Li, Limin Xiao, et al. Effects of Loading different metal ions onto an activated carbon on interaction of its surfaces with dichloromethane/trichloromethan [J]. Hazardous Material, 2010, 179(13): 790-794