

响应面分析法优化纳米腐植酸 制备工艺研究

程亮,徐丽,侯翠红,雒廷亮,张保林,刘国际*
(郑州大学化工与能源学院,河南郑州450001)

摘要:纳米腐植酸粉体是一种无毒、抗菌且对重金属离子有螯合和络合的多功能材料。在前期单因素实验基础上,以纳米腐植酸产率为考察指标,利用响应面分析法对碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸的工艺参数进行优化;结果表明,制备纳米腐植酸最优工艺条件:反应时间为3.0 h,反应温度为51.2℃,晶粒调整剂用量为249 mg/L,固液比为9.2:1,氨水质量分数为12.60%,剪切速率为2 800 r/min, pH = 2.5;在此条件下纳米腐植酸产率为95.3%,相比正交实验下收率提高6.9%;拟合出响应值与因子间的方程模型,且氨水浓度和反应温度对纳米腐植酸产率的影响最大。

关键词:响应面分析法;纳米腐植酸;方程模型;优化

中图分类号:TQ536.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0069-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.09.016

Optimization of preparation process of nanoscale humic acid with response surface methodology

CHENG Liang, XU Li, HOU Cui-hong, LUO Ting-liang, ZHANG Bao-lin, LIU Guo-ji*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Nanoscale humic acid is a poisonless, anti-bacteria multifunctional material with the complexation and chelation of heavy metal ions. On the basis of the previous single factor experiment, with nanoscale humic acid yield as the main index, the process parameters of preparation of nanoscale humic acid by alkali-solution and acid-isolation and higher shearing technique is optimized using response surface methodology. The optimal process condition of preparation nanoscale humic acid is as follows: 3.0 hours of reaction time, 51.2℃ of reaction temperature, 249 mg·L⁻¹ of mass fraction of crystal regulator, 9.2:1 of solid-liquid ratio, 12.60% mass fraction of ammonia, 2 800 r·min⁻¹ of shear rate and pH = 2.5. Under the optimal condition, nanoscale humic acid yield is 95.3%, which is increased 6.9% compared with that in the orthogonal experiment. The equation model of response and factor is obtained. Ammonia concentration and reaction temperature are the most influencing factors on nanoscale humic acid yield.

Key words: response surface methodology; nanoscale humic acid; equation model; optimization

纳米腐植酸是随着纳米材料技术的发展而诞生的一种新型精细有机材料,其粒径介于1~100 nm,因具有无毒且抗菌,兼容性高,提升肥效,对重金属离子较强的螯合和络合等多功能特性,可用于环保、农业、畜牧、工业及医药等领域^[1]。目前,通常采用微生物溶解法^[2]、固相法^[3-5]等制备腐植酸,鉴于纳米材料的效应,本课题组采用碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术,通过正交实验优化了制备纳米腐植酸粉体工艺参数,在前阶段实验研究中,以巩义风化煤为原料,制备了粒径分布窄,分散性良好的纳米级材料。对纳米腐植酸制备工艺条件进行优化,在提高纳米腐植酸制备效率和扩大纳米腐植酸应用范围方面具有重大意义。响应面分析法(Response Surface Methodology, RSM)是1957年Box^[6-10]提出的一种

通过对回归方程模型的分析来寻求最优工艺条件,是解决多个自变量问题的数学统计方法。笔者以制备纳米腐植酸影响因素为对象,纳米腐植酸产率作目标响应,利用响应面分析法进行3水平4因素实验设计,系统探究了反应温度、固液比、氨水浓度及晶粒调整剂用量影响因素的相互作用关系,确定最佳制备工艺条件,拟合出响应值与影响因子间的方程模型,为纳米腐植酸放大实验及工业设计提供必需的基础数据和理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

风化煤来源于河南巩义,通过工业分析,腐植酸质量分数为42.30%;盐酸、硫酸、氨水(25%~

收稿日期:2015-02-09

基金项目:“十二五”国家科技计划课题(2011BAD11B05);河南省科技厅基础与前沿项目(2011A530008);郑州大学优秀博士学位论文培育基金(20131131)

作者简介:程亮(1986-),男,博士生,主要从事纳米粉体复合材料的制备及应用研究,chengliang627@163.com;刘国际(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色化工、纳米复合材料制备及应用,通讯联系人,guojiliu@zzu.edu.cn。

28%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;晶粒调整剂:十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,国药化学试剂有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,天津永大化学试剂开发公司生产;A₁₂、A₁₇,均为实验室自制;硬脂酸锌(ZS),分析纯,国药化学试剂有限公司生产;恒温高精度 SHB-III 型水浴,巩义市英峪仪器厂生产;BS224S 型精密电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司生产;TG-16 型离心机,江苏金坛亿通电子有限公司生产;DZF-O 型真空干燥箱,上海跃进医疗器械厂生产。

1.2 纳米腐植酸的制备

纳米腐植酸制备参考文献[11]。

1.3 纳米腐植酸产率的计算

将风化煤提取的腐植酸沉淀物转移到干燥恒重的中速定量滤纸上,然后移至蒸发皿中,在 85~90℃ 干燥箱中干燥 2.0 h 后取出,在空气中冷却 3 min,再放入干燥器内冷却至室温后称重,计算腐植酸的质量 G_1 ;于(300±20)℃ 下灼烧 1.0 h,取出冷却 5 min 后称重记 G_2 ,产率计算式为:

$$Y_{\text{Nano-HA}} = (G_1 - G_2) / [G(100 - M_{\text{ad}})] \times 100\% \quad (1)$$

其中, G 为风化煤质量,g; G_1 为腐植酸质量,g; G_2 为腐植酸灼烧残渣质量,g; M_{ad} 为风化煤水分,%。

2 结果与分析

2.1 响应面优化设计

根据前期实验结果,在碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸的反应过程中,对以风化煤为原料制备纳米腐植酸产率影响因素中,剪切速率在 2 500~3 000 r/min,反应时间为 3.0 h 范围内

时,转速的变化对反应转化率的影响作用较小。故选择剪切速率为 2 800 r/min,反应时间为 3.0 h,以反应温度、晶粒调整剂质量浓度、固液摩尔比及氨水质量分数 4 个因素为自变量,分别以 x_1 、 x_2 、 x_3 和 x_4 表示。在制备纳米腐植酸粉体的实验中,以反应产率(Y)作为目标函数,采用 Design Expert 8.0.5b 软件进行响应面设计,研究以上 4 个因素对反应产率的影响,以确定较佳的工艺条件。3 水平 4 因素响应面设计如表 1 所示。

表 1 3 水平 4 因素响应面设计

影响因素 ^①	水平		
	低(-1)	中(0)	高(1)
反应温度 $x_1/^\circ\text{C}$	35	45	55
固液摩尔比 x_2	3:1	7:1	11:1
氨水质量分数 $x_3/\%$	4.93	9.87	14.80
晶粒调整剂质量分数 $x_4/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	100	200	300

注:①影响因素中固液比为风化煤与水的摩尔比。

2.2 响应面优化模型建立及方差分析

按照 3 水平 4 因素响应面设计,根据 1.3 节所述纳米腐植酸产率公式进行计算,其计算结果如表 2 所示。

按照 3 水平 4 因素响应面设计,共 29 个实验点,其中 24 组析因点,5 组零点。每组实验做 3 次平行实验,取其平均值,得到 29 组实验数据。按照二次多项式(2),采用统计分析软件“Design Expert”(Version 8.0.5b, Stat-Ease Inc., USA)对实验结果进行回归拟合分析。

$$Y = \beta_{k0} + \sum_{i=1}^4 \beta_{ki}x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{kii}x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{kij}x_i x_j \quad (2)$$

式中, Y 表示响应值反应转化率, β_{k0} 、 β_{ki} 、 β_{kii} 和 β_{kij} 为二阶多项式系数, x_i 、 x_j 表示未编码的独立变量。

(上接第 68 页)

- [3] Gao L C, McCarthy T J, Zhang X. Wetting and superhydrophobicity [J]. Langmuir, 2009, 25(24): 14100 - 14104.
- [4] Roach P, Shirtcliffe N J, Newton M I. Progress in superhydrophobic surface development [J]. Soft Matter, 2008, 4(2): 224 - 240.
- [5] 王国刚,孙诚,陈良水,等.基于分级结构超疏水表面的防冰冻性能初探[A].中国科学技术协会 2008 防灾减灾论坛论文集[C].2008.
- [6] Cao L L, Jones A K, Sikka V K, et al. Anti-icing super-hydrophobic coatings [J]. Langmuir, 2009, 25(21): 12444 - 12448.
- [7] Kulinich S A, Farzaneh M. How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2009, 25(16): 8854 - 8856.
- [8] Kulinich S A, Farzaneh M. Ice adhesion on super-hydrophobic sur-

faces [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(18): 8153 - 8157.

- [9] Wang J T, Liu Z L, Gou Y J. Deformation of freezing water droplets on a cold copper surface [J]. Science China, 2006, 49(5): 590 - 600.
- [10] Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Recent studies on superhydrophobic films [J]. Monatsh Chem, 2001, 132(1): 31 - 34.
- [11] Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. Science, 2003, 299(5611): 1377 - 1380.
- [12] Li H, Wang X, Song Y, et al. Discovery of super-amphiphobic properties of aligned carbon nanotube films [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 1743 - 1746.
- [13] Sun T, Wang G, Liu H, et al. Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(49): 14996 - 14997. ■

表2 3水平4因素响应面实验数据

组	$x_1/^\circ\text{C}$	x_2	$x_3/\%$	$x_4/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$Y/\%$
1	-1 ^① (35 ^②)	+1(11)	0(9.87)	0(200)	82.96
2	0(45)	-1(3)	0(9.87)	+1(300)	81.14
3	0(45)	0(7)	0(9.87)	0(200)	87.66
4	+1(55)	0(7)	-1(4.93)	0(200)	82.72
5	0(45)	+1(11)	+1(14.80)	0(200)	93.23
6	0(45)	+1(11)	-1(4.93)	0(200)	82.94
7	-1(35)	0(7)	-1(4.93)	0(200)	65.08
8	0(45)	0(7)	0(9.87)	0(200)	88.13
9	+1(55)	0(7)	0(9.87)	-1(100)	84.44
10	-1(35)	0(7)	+1(14.80)	0(200)	84.78
11	0(45)	0(7)	-1(4.93)	+1(300)	79.05
12	-1(35)	0(7)	0(9.87)	-1(100)	72.03
13	0(45)	+1(11)	0(9.87)	+1(300)	91.49
14	0(45)	0(7)	-1(4.93)	-1(100)	71.09
15	+1(55)	-1(3)	0(9.87)	0(200)	81.19
16	0(45)	-1(3)	-1(4.93)	0(200)	63.67
17	0(45)	-1(3)	0(9.87)	-1(100)	65.47
18	0(45)	0(7)	0(9.87)	0(200)	88.21
19	0(45)	0(7)	+1(14.80)	-1(100)	84.23
20	0(45)	0(7)	0(9.87)	0(200)	88.01
21	+1(55)	0(7)	+1(14.80)	0(200)	92.34
22	0(45)	0(7)	+1(14.80)	+1(300)	92.03
23	-1(35)	0(7)	0(9.87)	+1(300)	81.15
24	0(45)	+1(11)	0(9.87)	-1(100)	86.97
25	0(45)	-1(3)	+1(14.80)	0(200)	79.48
26	+1(55)	+1(11)	0(9.87)	0(200)	92.92
27	-1(35)	-1(3)	0(9.87)	0(200)	65.94
28	0(45)	0(7)	0(9.87)	0(200)	89.77
29	+1(55)	0(7)	0(9.87)	+1(300)	92.21

注:①代表编码值;②代表实际值。

回归拟合得到的二次多项式模型见式(3),表示纳米腐植酸产率(Y)和反应因素(x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4)之间的关系:

$$Y = 88.36 + 6.16x_1 + 7.80x_2 + 6.80x_3 + 4.40x_4 - 1.32x_1x_2 - 2.52x_1x_3 - 0.34x_1x_4 - 1.38x_2x_3 - 2.79x_2x_4 - 0.04x_3x_4 - 3.15x_1^2 - 4.44x_2^2 - 4.04x_3^2 - 2.71x_4^2 \quad (3)$$

通过方差分析(ANOVA),二次多项式模型的 F 值为226.57,表明该模型具有统计显著性。实验中,反应温度、固液摩尔比、氨水质量分数及晶粒调整剂质量浓度的 p 值均小于0.05,说明4个影响因素对反应影响显著。另外,模型中的交互项($x_1 * x_2$, $x_1 * x_3$, $x_2 * x_3$, $x_2 * x_4$)及二次项($x_1 * x_1$, $x_2 * x_2$, $x_3 * x_3$, $x_4 * x_4$)的“ $Prob > F$ ”值都小于0.05,表明这些在模型中视为显著的变量,方差分析结果如表3所示。

表3 二阶多项式模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值 Prob > F	注
模型	2271.30	14	162.24	226.57	<0.0001	显著
x_1	454.85	1	454.85	635.21	<0.0001	显著
x_2	730.39	1	730.39	1020.01	<0.0001	显著
x_3	554.06	1	554.06	773.76	<0.0001	显著
x_4	232.67	1	323.67	324.93	<0.0001	显著
$x_1 * x_2$	7.00	1	7.00	9.77	<0.0074	显著
$x_1 * x_3$	25.40	1	25.40	35.47	<0.0001	显著
$x_1 * x_4$	0.46	1	0.46	0.64	0.4384	
$x_2 * x_3$	7.62	1	7.62	10.64	0.0057	显著
$x_2 * x_4$	31.08	1	31.08	43.40	<0.0001	显著
$x_3 * x_4$	6.40E-03	1	6.40E-03	8.94E-03	0.9260	
$x_1 * x_1$	64.26	1	64.26	89.75	<0.0001	显著
$x_2 * x_2$	128.02	1	128.02	178.78	<0.0001	显著
$x_3 * x_3$	105.74	1	105.74	147.67	<0.0001	显著
$x_4 * x_4$	47.46	1	47.46	66.29	<0.0001	显著
残差	10.02	14	0.72			
失拟误差	7.35	10	0.73	1.10	0.5057	不显著
纯误差	2.68	4	0.67			
总计	2281.33	28				

表4中模型的决定系数 $R^2 = 0.9956$,表明二次多项式模型方程的拟合效果较好。二次多项式模型及模型中各影响因素的置信度分析如表5所示,从表5中可看出,二次多项式模型拟合实验数据的效果是显著的。纳米腐植酸产率拟合模型学生化残差分布如图1所示,由图1中可以看出,纳米腐植酸产率残差各点的分布几乎在一条直线上,表明模型拟合效果较好。

表4 模型的可信度分析

参数	均值	复相关系数平方(R^2)	复相关系数	变异系数
数值	228.36	0.9956	0.9132	1.34

表5 二次方模型置信度分析

因素	参数估计	自由度	标准偏差	95%置信区间(低)	显著因素	95%置信区间(高)
模型	2260.89	14	0.49	2259.99	1.00	2261.78
x_1	1.80	1	0.37	1.22	1.00	2.38
x_2	-0.20	1	0.37	-0.78	1.00	0.38
x_3	1.98	1	0.37	1.40	1.00	2.56
x_4	-0.055	1	0.37	-0.63	1.00	0.52
$x_1 * x_2$	0.30	1	0.57	-0.70	1.00	1.30
$x_1 * x_3$	-0.18	1	0.57	-1.18	1.00	0.83

续表

因素	参数估计	自由度	标准偏差	95% 置信区间(低)	显著因素	95% 置信区间(高)
$x_1 * x_4$	0.30	1	0.57	-0.70	1.00	1.31
$x_2 * x_3$	-0.067	1	0.57	-1.07	1.00	0.94
$x_2 * x_4$	0.52	1	0.57	-0.49	1.00	1.52
$x_3 * x_4$	-0.87	1	0.57	-1.87	1.00	0.13
$x_1 * x_1$	-0.72	1	0.47	-1.51	1.08	0.065
$x_2 * x_2$	-0.35	1	0.47	-1.13	1.08	0.44
$x_3 * x_3$	-0.045	1	0.47	-0.83	1.08	0.74
$x_4 * x_4$	0.24	1	0.47	-0.55	1.08	1.02

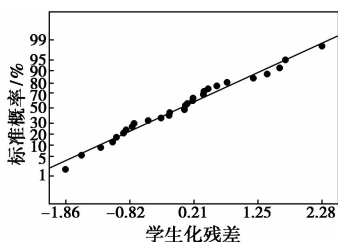


图 1 纳米腐植酸残差分布

2.3 工艺条件对纳米腐植酸产率的交互影响作用分析

通过方差分析可知,反应温度与固液摩尔比、反应温度与晶粒调整剂质量浓度、固液摩尔比与晶粒调整剂质量浓度、固液摩尔比与氨水质量分数之间对反应产率存在较显著的交互作用。使用响应曲面法研究反应因素之间的交互作用结果如图 2 至图 5 所示。

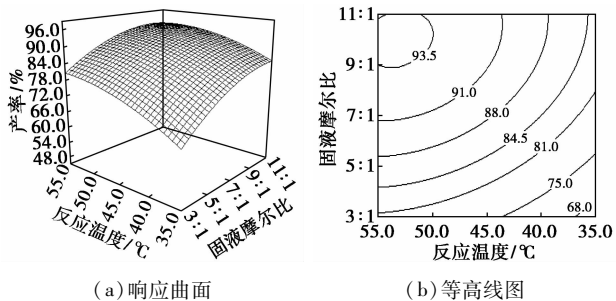


图 2 反应温度和固液摩尔比对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图
反应条件:反应时间为 3.0 h,氨水质量分数为 9.87%,晶粒调整剂质量浓度为 200 mg/L,剪切速率为 2 800 r/min,pH = 2.5。

图 2 反应温度和固液摩尔比对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图

从图 2 可以看出,在 35.0 ~ 53.2℃ 范围内提高反应温度,在 3:1 ~ 13.6 范围内增加固液摩尔比,有利于提高反应的转化率。这是因为提高反应温度可以提高纳米腐植酸的活化效率,增加固液摩尔比相

当于增加反应物风化煤的量,有利于增加反应速率,从而提高产物纳米腐植酸的转化率。但是,反应过程中应注意避免出现过高的反应温度,以免造成纳米腐植酸的热损失现象发生。同时,固液摩尔比也不宜过大,以免造成体系黏度较大,增加传质阻力,从而对反应转化率的提高起到限制作用。

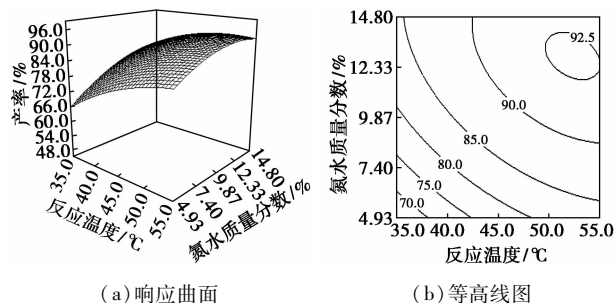


图 3 反应温度和氨水质量分数对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图
反应条件:反应时间为 3.0 h,固液摩尔比为 7:1,晶粒调整剂质量浓度为 200 mg/L,剪切速率为 2 800 r/min,pH = 2.5。

图 3 反应温度和氨水质量分数对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图

由图 3 可知,反应转化率最大值出现在反应温度 52.3℃,氨水质量分数为 12.89% 处。随着反应温度和氨水质量分数的继续增加,反应转化率出现下降趋势。这是因为过高的反应温度可导致转化的纳米腐植酸部分热损失。

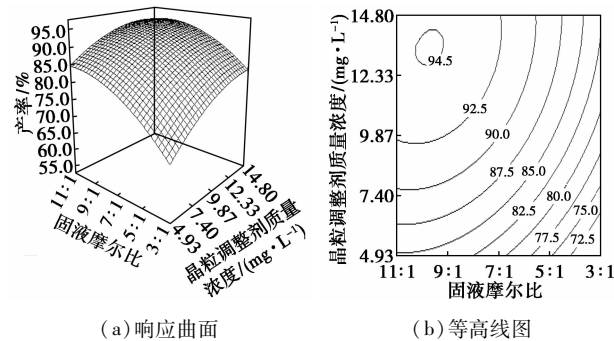
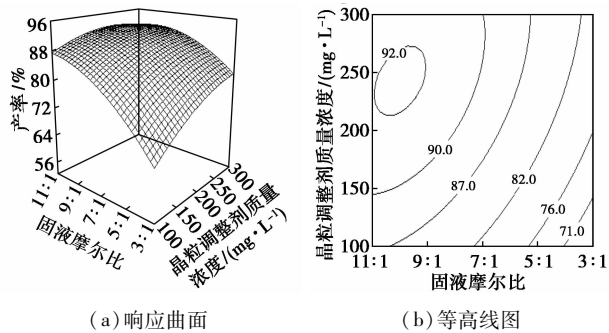


图 4 固液摩尔比和氨水质量分数对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图
反应条件:反应温度为 55.0℃,反应时间为 3.0 h,晶粒调整剂质量浓度为 200 mg/L,剪切速率为 2 800 r/min,pH = 2.5。

图 4 固液摩尔比和氨水质量分数对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图

由图 4 可知,纳米腐植酸产率随着固液摩尔比和氨水质量分数的增加而增大,但是当固液摩尔比超过 10.1:1,氨水质量分数 > 13.37% 时,其产率逐渐开始下降,这是因为固液摩尔比过大造成反应体系内纳米腐植酸浓度过高,体系黏度增加,增加了传质阻力,对产物转化率存在一定的限制作用。

从图 5 可以看出,反应产率的最大值出现在固液摩尔比为 10.0:1 和晶粒调整剂质量浓度为



(a) 响应曲面

(b) 等高线图

反应条件:反应温度为 55.0℃,反应时间为 3.0 h,晶粒调整剂质量浓度为 200 mg/L,剪切速率为 2 800 r/min, pH = 2.5。

图 5 固液摩尔比和晶粒调整剂质量浓度对纳米腐植酸产率交互影响的响应曲面及等高线图

243 mg/L 处。随着晶粒调整剂质量浓度的进一步增加,纳米腐植酸产率反而下降。这是因为向反应体系中加入晶粒调整剂可以除去体系中多余水,促进反应向正反应方向进行。但是过多的晶粒调整剂质量浓度对反应物也存在一定的吸附作用,从而影响反应的进行。

2.4 响应面优化结果及模型验证

根据得到的二次多项式模型和响应曲面,对回归的二次多项式方程模型各自变量求偏导数,用软件 Mathlab 求解方程组,可得回归模型的稳定点 (x_1, x_2, x_3, x_4) 为 (51.2, 9.2:1, 12.60, 249), 此时纳米腐植酸产率的预测值为 95.3%。较优的工艺条件为:反应温度为 51.2℃,反应时间为 3.0 h,氨水质量分数为 12.60%,固液摩尔比为 9.2:1,剪切速率为 2 800 r/min,晶粒调整剂质量浓度为 249 mg/L。在该条件下,进行 3 组独立实验,得纳米腐植酸产率为 $(94.4 \pm 0.7)\%$,与模型的预测值吻合。通过响应面优化碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸工艺条件的研究,得到二次多项式回归模型具有较好的可靠性和准确性。与前期正交实验优化结果相比,纳米腐植酸产率提高 6.9%。通过对比图 2 ~ 图 5 可看出,影响碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸的 4 个因子中,最主要因素为反应温度 (x_1) 和氨水质量分数 (x_3) 。

3 结论

(1) 通过运用响应面法对碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸粉体的试验进行了优化研究,经对实验数据拟合的回归方程进行分析,预测出最佳的工艺条件为:反应温度为 51.2℃,反应时间为 3.0 h,氨水质量分数为 12.60%,固液摩尔

比为 9.2:1,剪切速率为 2 800 r/min,晶粒调整剂质量浓度为 249 mg/L,此时纳米腐植酸产率 (Y) 值为 95.3%,相比正交实验下收率提高 6.9%。

(2) 由实验数据拟合的响应值与因子之间的二元二次回归方程模型为:

$$Y = 88.36 + 6.16x_1 + 7.80x_2 + 6.80x_3 + 4.40x_4 - 1.32x_1x_2 - 2.52x_1x_3 - 0.34x_1x_4 - 1.38x_2x_3 - 2.79x_2x_4 - 0.04x_3x_4 - 3.15x_1^2 - 4.44x_2^2 - 4.04x_3^2 - 2.71x_4^2$$

(3) 通过对回归模型分析得出,反应温度 (x_1) 和氨水质量分数 (x_3) 为影响碱溶酸析沉淀法配加高剪切技术制备纳米腐植酸粉体的最主要 2 个因子,这为纳米腐植酸粉体放大实验及设备提供了基础数据。

参考文献

- [1] 程亮,张保林,侯翠红,等.高剪切条件下纳米腐植酸的制备与表征[J].化工学报,2012,63(8):2648-2654.
- [2] 柳丽芬,阳卫军,韩威,等.腐植酸微生物溶解研究[J].煤炭转化,1997,20(1):71-76.
- [3] Li J J, Li Y, Yan X M, et al. Sorption of atrazine onto humic acid coated nano-particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2009, 347: 90-96.
- [4] Wu J F, Xu Q C, Bai T. Adsorption behavior of some radionuclides on the Chinese weathered coal[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2007, 65: 901-909.
- [5] Konstantinos Chassapias, Maria Roulia, Georgia Nika. Fe(III)-humate complexes from megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer[J]. Fuel, 2010, 89: 1480-1484.
- [6] 殷娣娣,高乃云,高梦鸿,等.响应面分析法优化太湖原水作为水厂水源的预处理工艺[J].四川大学学报(工程科学版),2015,47(1):192-199.
- [7] Li Y, Liu Z Q, Zhao H, et al. Statistical optimization of xylanase production from new isolated Penicillium oxalicum ZH-30 in submerged fermentation[J]. Bio-Chemical Engineering Journal, 2007, 34(1): 82-86.
- [8] Liu B J, Lv X, Meng X H, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb(II) as imprinted ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 412-419.
- [9] Xu M, Wang H J, Lei D, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(3): 479-486.
- [10] Box G E P, Hunter W G. Statistics from experiments: An introduction to design, data analysis and model building[M]. New York: Wiley, 1990.
- [11] 程亮,侯翠红,戴启军,等.多功能纳米腐植酸的制备及抗菌性能研究[J].化工新型材料,2014,42(11):30-34. ■