

六钛酸钾晶须预分离/富集 ICP-AES 法测定工业废水中 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)

徐婉珍^{1,2}, 王玲玲², 李春香^{1,2}, 荆俊杰², 闫永胜^{1,2}

(1. 江苏大学 环境学院, 江苏 镇江, 212013;
2. 江苏大学 化学化工学院, 江苏 镇江, 212013)

摘要: 以电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)为检测手段, 系统研究新型吸附剂六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附行为以及解吸的主要因素, 并考察共存离子的干扰情况。研究表明: 在 pH 值为 7.0, 振荡时间为 5 min, 静置时间为 30 min 时, 吸附率可达到 95%以上; 以 10 mL 3 mol/L HCl 作为解吸剂, 振荡 5 min, 静置 40 min, 可将吸附在六钛酸钾晶须上的 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)定量洗脱。本法测定 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的检出限分别为: 0.009 2, 0.005 3 和 0.008 9 mg/L, 相对标准偏差(RSD)为 0.98%, 0.75%和 0.87%。在优化的实验条件下, 将其用于磷化废水中 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)含量的测定, 加标回收率为 90%~102%。
关键词: 六钛酸钾晶须; 预分离/富集; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); Co(II); Ni(II); Cr(III)
中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7207(2009)02-0346-06

Determination of trace metals in waste water by ICP-AES after preconcentration of potassium hexatitanate whisker

XU Wan-zhen¹, WANG Ling-ling², LI Chun-xiang^{1,2}, JING Jun-jie², YAN Yong-sheng^{1,2}

(1. School of Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The potassium hexatitanate whisker was used as solid-phase extractant and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) as sensitive detector. The main factors of adsorption and desorption behavior were studied. The results show that the adsorption rates of Co²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺ by potassium hexatitanate whisker are over 95% at pH 7.0 after oscillating for 5 min and holding for 30 min, and Co²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺ can be eluted from potassium hexatitanate whisker with 10 mL HCl (3 mol/L) oscillating time of 5 min and holding time of 40 min. The detection limit of Co²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺ (3 σ , n = 9) are 0.009 2, 0.005 3, 0.008 9 mg/L, respectively, the relative standard deviation (RSD) are 0.98%, 0.75% and 0.87%, respectively. Under the optimum conditions, the method is applied to the determination of analyte in waste water of phosphor, and the obtained recovery is 90%–102%.

Key words: potassium hexatitanate whisker; preconcentration; ICP-AES; Co²⁺; Ni²⁺; Cr³⁺

环境污染所指的重金属主要指生物毒性显著的砷、汞、镉、铅、铬、铜、钴、镍、锡、钒等^[1]。在没有人为污染的情况下, 环境中的重金属绝大部分被

固封在地壳的岩石中, 在自然条件下, 由于岩石与大气和水的相互作用, 少量上述重金属可进入土壤和水体中, 在一般情况下含量很少, 不会对人体和生态系

收稿日期: 2008-05-10; 修回日期: 2008-09-06

基金项目: 科技部创新基金资助项目(05C26213100474); 江苏省研究生培养创新工程资助项目(CX07B_176z); 国家自然科学基金资助项目(20877036)

通信作者: 李春香(1964-), 女, 吉林辽源人, 副教授, 从事分析化学研究; 电话: 0511-85874257; E-mail: lcx@ujs.edu.cn

统造成危害, 甚至还是生命活动的必需元素。由于人们的生产和生活活动产生的重金属在环境中的超常积累, 破坏了与生物圈之间的平衡, 造成重金属污染。目前, 我国已进入环境污染事故高发期, 研究开发新型快速, 有效测定环境样品中重金属含量的方法很有意义。但这些重金属在自然环境中多数以微量形式存在, 不易对其直接测定, 常需要进行预分离/富集。目前, 对于微量和痕量组分重金属元素广泛采用的分离、预富集技术主要有: 固相萃取光度法, 离子交换法, 固相萃取-高效液相色谱法以及电化学沉积法^[2-6]。固相萃取法因其具有操作简单, 分析速度快以及可以结合多种不同的检测手段等优点受到广大分析工作者的关注^[7-9]。

晶须是指直径为几微米, 长为几十微米的理想而无缺陷的完整晶体, 其强度和模量接近于材料本身的理论值。近年来, 晶须作为一种新型材料备受青睐。据统计, 目前在实验室研制出的晶须达百余种, 包括碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、盐类、金属间化合物、金属、石墨及有机晶须等^[10-13]。钛基晶须是一种细小纤维状亚纳米高性能材料, 属单斜晶系, 主要包括钛酸钾、二氧化钛和钛酸钠晶须等。六钛酸钾具有良好的化学稳定性, 在一般情况下不与酸、碱和盐起化学反应, 不溶于有机溶剂等, 经过表面处理后使用, 与化学加工工业上用的其他黏土相比, 六钛酸钾晶须具有比表面积大, 吸附力强的特点, 是痕量金属离子理想的分离富集材料。本文作者利用六钛酸钾晶须这一特性, 研究六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)这 3 种离子的吸附行为以及影响吸附的条件, 考察共存离子的干扰情况及吸附等温线和最大饱和吸附容量。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器有: VISTA MPX 型等离子体发射光谱仪(美国瓦里安); pHS-3C 型酸度计(上海理达仪器厂生产); 802 离心沉淀器(上海手术器械厂生产); DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司生产); SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂生产); 电子天平(BS124S)(北京赛多利斯仪器系统有限公司生产)。

Co(II), Ni(II)和 Cr(III)标准储备溶液分别由 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置,

标准溶液系列由 1 g/L 的储备溶液逐级稀释而成, 各种干扰离子溶液均按常规方法配置。

硫酸、盐酸、氨水、硝酸均为分析纯。六钛酸钾晶须由上海晶须复合材料制造有限公司提供。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪最佳工作条件如下: 雾化气压力为 200 kPa, 辅助气流量为 1.50 L/min, 等离子气流量为 15.0 L/min, 仪器稳定时间为 15 s, 一次读数时间为 5 s, 读 2 次, 清洗时间为 10 s, 进样延时为 30 s, 泵速为 15 r/min, 功率为 1.00 kW; Co(II), Ni(II)和 Cr(III)分析线分别为 238.892, 231.604 和 267.716 nm。

1.3 实验方法

使用前用 5 mol/L 盐酸浸泡 24 h, 蒸馏水洗至中性, 抽滤, 置于 110 °C 烘箱中烘干, 研磨, 过 128 μm 和 180 μm 筛, 备用。

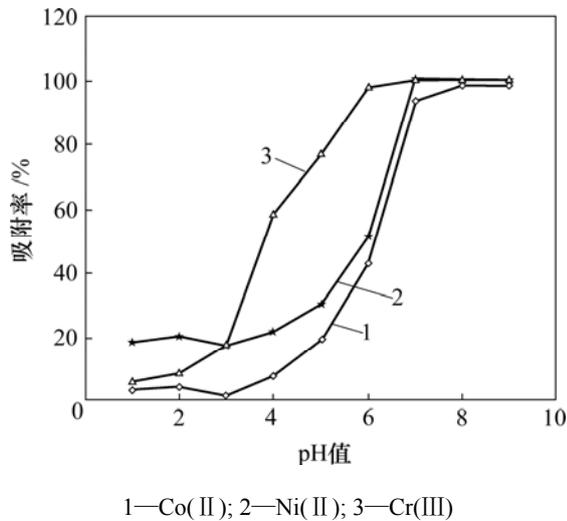
于 50 mL 比色管中加入一定量的 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的标准溶液, 用盐酸和氨水溶液调节 pH 至 7.0, 称取 0.30 g 活化的六钛酸钾晶须加入其中, 振荡 5 min, 静置 30 min 后离心, 移取上层清液用 ICP-AES 法测定 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的含量, 计算吸附率; 沉积物用少量蒸馏水洗涤 2 次, 加入 10 mL 3.0 mol/L HCl, 振荡 5 min, 静置 40 min 后离心, 移取上层清液用 ICP-AES 法测定 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)含量, 计算解脱回收率。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的确定

2.1.1 吸附酸度对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)吸附率的影响

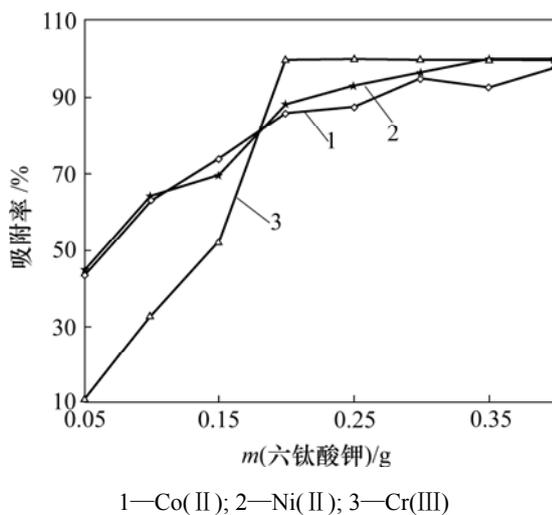
pH 值对六钛酸钾晶须吸附 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)有很大的影响, 其他条件不变, 于 50 mL 比色管中加入 100 μg Co(II), 100 μg Ni(II)和 400 μg Cr(III), 固定六钛酸钾晶须用量为 0.3 g, 分别考察 pH 值为 1~9 时 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附率。不同的吸附酸度对吸附率的影响如图 1 所示。从图 1 可见, 六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附率随 pH 值的增大而迅速提高, 当 pH 值为 7~9 时, 六钛酸钾晶须对 Cu(II), Pb(II)和 Cd(II)的吸附率达到 93%以上, 考虑到碱性条件下, 重金属离子易水解, 本实验选择吸附酸度(pH 值)为 7。



1—Co(II); 2—Ni(II); 3—Cr(III)
图 1 酸度对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)吸附率的影响
Fig.1 Effects of pH value on adsorption of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

2.1.2 六钛酸钾晶须加入量对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)吸附率的影响

按实验方法,其他条件不变,分别考察不同加入量的六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附率的影响,实验结果如图 2 所示。从图 2 可见,六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附率随着六钛酸钾晶须加入量的增加不断增加,当六钛酸钾晶须加入量在 0.30 g 以上时吸附率可达到 90%,因此,本实验中六钛酸钾晶须质量取 0.30 g。



1—Co(II); 2—Ni(II); 3—Cr(III)
图 2 六钛酸钾晶须的加入量对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)吸附率的影响

Fig.2 Effects of sorbent dosage on adsorption of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

2.2 解脱条件的确定

2.2.1 不同解脱剂对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响

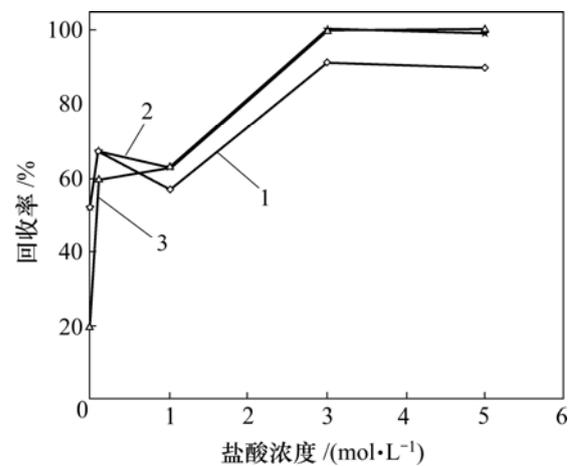
按实验方法进行吸附和解脱实验,分别考察了不同的硝酸,盐酸和硫酸对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响,实验结果如表 1 所示。由表 1 可见,盐酸的解脱效果较好,经综合考虑,本研究选择盐酸作为解脱剂。

表 1 不同解脱剂对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响
Table 1 Effects of different elutions on recovery of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

解脱剂	解脱剂浓度/ (mol·L ⁻¹)	Co(II) 回收率/%	Ni(II) 回收率/%	Cr(III) 回收率/%
HNO ₃	1	76.68	100.00	86.79
	3	100.00	98.20	100.00
HCl	1	97.68	100.00	100.00
	3	100.00	100.00	100.00
H ₂ SO ₄	1	100.00	100.00	100.00
	3	100.00	100.00	100.00

2.2.2 HCl 浓度对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响

不同浓度的盐酸溶液对 Co(II), Ni(II), Cr(III)回收率的影响如图 3 所示。实验结果表明:Co(II),



1—Co(II); 2—Ni(II); 3—Cr(III)
图 3 HCl 浓度对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响
Fig.3 Effects of HCl concentration on recovery of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

Ni(II)和 Cr(III)回收率随着盐酸浓度的不断增加而逐渐提高, 当盐酸浓度超过 3 mol/L 时, Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的回收率可达 95%以上。故本实验选择 3 mol/L HCl 作为解脱剂。

2.2.3 解脱剂的体积对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响

不同体积的 3 mol/L HCl 对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响如表 2 所示。从表 2 可见, 随着盐酸体积不断增加, Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的回收率不断增大, 当酸的体积超过 10 mL 时, Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的回收率达到 95%以上。所以, 本实验选择 3 mol/L 的 HCl 10 mL 作为解脱体积。

表 2 解脱盐酸的体积对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响

Table 2 Effects of HCl volume on recovery of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

体积/mL	Co(II) 回收率/%	Ni(II) 回收率/%	Cr(III) 回收率/%
5	90.33	92.15	91.87
10	95.23	96.61	96.84
15	95.49	96.73	95.65
20	95.91	95.96	95.23
25	93.21	96.13	96.29

2.3 最大饱和吸附容量

于一系列 50 mL 容量瓶中分别加入不等量的 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)。Co(II)和 Ni(II)的浓度分别为 5, 10, 30, 50, 80, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 350 mg/L; Cr(III)的浓度分别为 5, 10, 30, 50, 80, 100 mg/L, pH=7, 加入 0.05 g 吸附剂进行吸附实验, 静置, 离心, 取上层清液, 用 FAAS 法测定 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的平衡浓度, 计算吸附容量。六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附等温线如图 4 所示。从图 4 可见, 六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的最大饱和吸附容量分别为 81.3, 90.8 和 32.9 mg/g。

2.4 六钛酸钾晶须再生前后吸附率和吸附容量的比较

再生前后吸附率和吸附容量的比较如表 3 所示。从表 3 可见, 5 次再生实验后六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附含量和吸附率略有减小, 说明六钛酸钾晶须可以重复使用。

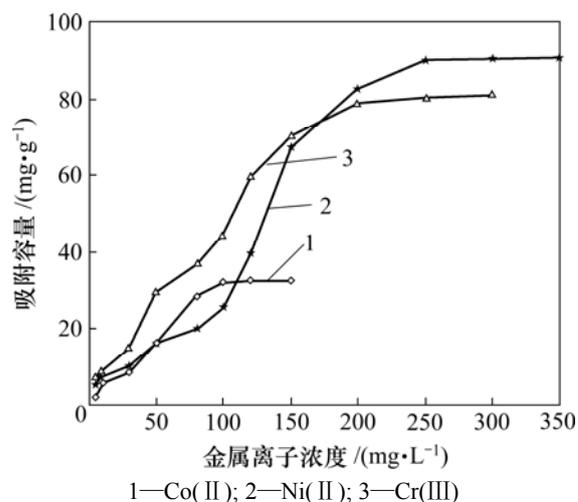


图 4 六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的饱和吸附容量

Fig.4 Adsorption capacity of potassium hexatitanate whisker to Co(II), Ni(II) and Cr(III)

表 3 再生前后吸附率和吸附容量的比较

Table 3 Comparison of adsorption and adsorb content of before and after rebirth

	吸附容量/(mg·g ⁻¹)			吸附率/%		
	Co(II)	Ni(II)	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cr(III)
再生前	81.3	90.8	32.9	98.2	100.0	100.0
一次再生	80.9	90.2	31.3	97.7	100.0	99.8
二次再生	80.5	90.0	31.0	98.0	99.3	100.0
三次再生	80.1	90.0	31.3	97.6	100.0	99.5
四次再生	80.0	89.1	31.0	96.3	98.7	98.5
五次再生	80.1	90.3	30.7	97.0	99.2	100.0

2.5 共存离子的干扰情况

在实验条件下, 含有 50 μg Co(II)和 50 μg Ni(II), 100 μg Cr(III)的 50 mL 溶液中, 共存离子最大允许加入量如表 4 所示。由表 4 可知, 这些共存离子使 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的回收率均有不同程度下降。

2.6 检出限和精度

根据 IUPAC 定义, 对空白溶液连续测得 9 次, 测得采用本法对 Co(II)的检出限(3σ)为 0.009 2 mg/L; 相对标准偏差为 0.98%(Co(II), 0.5 mg/L, n=9), Ni(II)

表 4 干扰离子对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)回收率的影响

Table 4 Effect of interfering ions on recovery of Co(II), Ni(II) and Cr(III)

干扰离子	最大量/ μg	Co(II) 回收率/%	Ni(II) 回收率/%	Cr(III) 回收率/%
Zn ²⁺	500	92.3	96.8	93.7
Fe ³⁺	100	90.0	91.2	93.7
Ca ²⁺	500	89.1	92.3	93.2
Pb ²⁺	300	97.2	98.3	92.3
K ⁺	2 000	92.8	93.5	90.3
Al ³⁺	500	97.2	98.3	92.5
Cu ²⁺	200	93.9	99.1	96.4
Na ⁺	3 000	98.2	96.1	93.5
Mg ²⁺	500	92.4	90.3	91.2
Cd ²⁺	500	94.1	93.0	98.5
Hg ²⁺	500	94.0	90.5	92.3
Mn ²⁺	200	95.9	91.2	89.4
W(VI)	300	92.5	99.1	90.3
Si(IV)	300	92.8	97.4	94.8
Mo(VI)	300	96.3	90.2	95.5
P(V)	300	98.1	94.3	95.0

的检出限(3σ)为 0.005 3 mg/L; 相对标准偏差为 0.75%(Ni(II)), 0.5 mg/L, n=9), Cr(III)的检出限(3σ)为 0.008 9 mg/L; 相对标准偏差为 0.87%(Cr(III)), 0.5 mg/L, n=9)。

3 分析应用

在一系列 50.0 mL 容量瓶中加入 50.0 mL 的磷化废水, 调 pH 值为 7, 按照实验方法进行吸附和解吸实验, 同时做空白实验和加标回收实验, 用火焰原子吸收法测定解吸液中 Co(II), Ni(II)和 Cr(II)的浓度, 计算水样中 Co(II), Ni(II)和 Cr(II)的含量和加标回收率。实测了 3 种磷化废水中 Co(II), Ni(II)和 Cr(II)的含量, 实验结果如表 5 所示(水质为: pH=2.8, COD 1 250 mg/L, 乳化油 500mg/L, 总磷 165.42 mg/L, 悬浮物 73.42 mg/L)。

表 5 磷化废水中 Co, Ni 和 Cr 的测定及加标回收实验(n=5)

Table 5 Determination and recoveries of Co, Ni and Cr in waster water of phosphor (n=5)

磷化废水样品	元素	平均 质量/μg	相对标准 偏差 (n=5)/%	加标 量/μg	回收 量/μg	回收 率/%
1 号	Co	0.023 1	1.7	0.010 0	0.009 6	96.1
	Ni	0.047 9	2.3	0.010 0	0.010 3	102.9
	Cr	0.082 5	2.9	0.010 0	0.009 4	94.5
2 号	Co	0.043 9	3.2	0.010 0	0.009 2	92.2
	Ni	0.065 6	2.1	0.010 0	0.009 0	90.0
	Cr	0.093 2	2.1	0.010 0	0.009 7	97.4
3 号	Co	0.033 1	3.6	0.010 0	0.010 1	101.2
	Ni	0.047 9	1.5	0.010 0	0	90.0
	Cr	0.007 5	0.9	0.010 0	0.009 0	95.2

4 结 论

a. 溶液的 pH 值、吸附剂用量对六钛酸钾晶须的吸附性能均有影响。

b. 不同的解脱剂直接影响解脱回收率, 硝酸与盐酸和硫酸相比, 盐酸的解脱效果较好。

c. 六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的最大饱和吸附容量分别为 81.3, 90.8 和 32.9 mg/g。

d. 共存离子不影响六钛酸钾晶须对 Co(II), Ni(II)和 Cr(III)的吸附。

e. 六钛酸钾晶须可以重复使用。

参考文献:

- [1] 孟 多, 周立岱, 于常武. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 辽宁化工, 2006, 35(9): 534-536.
MENG Duo, ZHOU Li-dai, YU Chang-wu. Heavy metal pollution of water body and treatment[J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(9): 534-536.
- [2] 吴献花, 胡秋芬, 杨光宇, 等. 2-[2-(5-溴喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚固相萃取光度法测定环境样品中镉的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 327-330.
WU Xian-hua, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al. Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of

- cadmium with 2-[2-(5-Bromoquinolinylazo)]-5-Diethylamino-phenol[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis February, 2006, 26(2): 327-330.
- [3] 闫永胜, 黄卫红, 陆晓华. 离子交换树脂预富集与分光光度法联用测定高纯稀土中的痕量硅[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 363-368.
YAN Yong-sheng, HUANG Wei-hong, LU Xiao-hua. Study on the determination of trace Si in high purity rare earth by ion exchange resin preconcentration and spectrophotometry[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(4): 363-368.
- [4] 郭英娜, 姜茁松, 张敏, 等. 固相萃取富集-高效液相色谱法测定环境水中多菌灵和噻菌灵[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 395-397.
GUO Ying-na, JIANG Zhuo-song, ZHANG Min, et al. Determination of carbendazim and thiabendazole in environmental water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(3): 395-397.
- [5] Fu H, Xie C, Dong J, et al. Monolithic column with zwitterionic stationary phase for capillary electro chromatography[J]. Anal Chem, 2004, 76(16): 4877-4874.
- [6] 台希, 胡秋芬, 杨光宇, 等. 2-(2-喹啉偶氮)-1, 5-苯二酚固相萃取光度法测定银的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 125-127.
TAI Xi, HU Qiu-fen, YANG Guang-yu, et al. Study on spectrophotometric determination of Silver(I) with 2-(2-Quinolinylazo)-1, 5-Dihydroxidebenzene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis January, 2004, 24(1): 125-127.
- [7] 施踏青, 梁沛, 李静, 等. 纳米二氧化钛分离富集石墨炉原子吸收光谱法测定水样中痕量铅[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421-1425.
SHI Ta-qing, LIANG Pei, LI Jing, et al. Titanium dioxide nanoparticle separation/preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of trace Pb in water samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(11): 1421-1425.
- [8] 周世萍, 段昌群, 刘宏程, 等. 2-(2-喹啉偶氮)-5-二甲氨基酚固相萃取光度法测定锌的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1667-1670.
ZHOU Shi-ping, DUAN Chang-qun, LIU Hong-cheng, et al. Study on solid phase extraction spectrophotometric determination of zinc with 2-(2-Quinolinylazo)-5-Dimethylamino-phenol[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(10): 1667-1670.
- [9] 董朝青, 蒋新宇, 周春山. 大孔吸附树脂对柚皮甙的吸附分离[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(1): 82-86.
DONG Chao-qing, JIANG Xin-yu, ZHOU Chun-shan. Adsorption and separation of naringin with macroporous resin[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(1): 82-86.
- [10] Yoshimura M, Suda H, Okamoto K, et al. Hydrothermal synthesis of biocompatible whiskers[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(13): 3399-3402.
- [11] Koparova N, Zlatev Z, Genchev D, et al. Cadmium oxide whisker crystals grown by the vapour-liquid-solid mechanism using various elements as growth in Tailors[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(1): 103-109.
- [12] Tjog S C, Mend Y Z. Performance of potassium titanate whisker reinforced polyamide composites[J]. Polymer, 1998, 39(22): 5461-5466.
- [13] Kobayashi M, Takahashi T, Takimoto J, et al. Flow-induced whisker orientation and viscosity for molten composite systems in a uniaxial elongational flow field[J]. Polymer, 1995, 36(20): 3927-3933.