

수용액중의 Rhodamine 6G 염료의 콘키올린 층에 대한 흡착평형

신 춘 환 · 송 동 익*
동서대학교 환경공학과, *경북대학교 화학공학과
(2005년 7월 13일 접수; 2005년 12월 27일 채택)

Adsorption Equilibrium of Rhodamine 6G onto the Conchiolin Layer from Aqueous Solution

Choon-Hwan Shin and Dong-Ik Song*

Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Manuscript received 13 July, 2005; accepted 27 December, 2005)

In order to develop a dye coloring technology on Conchiolin layer in cultured pearls, appropriate dyes were selected, their solubilities in various solvents were studied, and adsorption and desorption experiments were performed. Solubilities of several basic dyes known to suitable for the pearl coloring, i.e., Rhodamine 6G(R6), Rhodamine B(RB) and Methylene Blue(MB), in several solvents (distilled water, methanol, ethanol, and acetone) were investigated. Among these dyes, R6 was chosen as a dye for single component adsorption and desorption experiment due to the relatively good solubility in various solvents tested. Solubilities of dyes were judged to be enough to color the pearls since dye concentrations in pearl coloring are, in general, not so high. The internal surface area of the pearl layer is believed to be directly related to the dye adsorption; the single-point internal surface area of the pearl layer measured at the nitrogen relative pressure of 0.3 was found to be $0.913 \text{ m}^2/\text{g}$, and the BET internal surface area, $1.01 \text{ m}^2/\text{g}$. The most probable diameters of micropores and macropores were found to be 40 \AA and 5000 \AA , respectively, from the pore size distribution data. Adsorption isotherm was well fitted to the Langmuir isotherm model, resulting in $q = \frac{1.62C}{1+1.09C}$.

Key Words : Conchiolin, Adsorption, Rhodamine 6G, Dye, Single component

1. 서 론

진주의 가공은 크게 나누어 채취 후 보관, 천공, 탈색, 염색 및 연마공정으로 나누고 있으며, 이중 탈색 및 염색공정이 진주의 품질을 결정짓는 가장 중요한 기술이라 할 수 있다¹⁾.

특히 염색공정은 염료 및 용매의 종류 및 농도, 반응시간, 온도 등 다양한 변수에 의해 결정되기 때문에 가공기술이 발달한 일본의 경우에도 공개하기를 꺼리는 실정이다. 우리나라의 경우 남해안의 청

정해역에서 양식된 진주를 원주상태로 일본으로 수출하여 미키모토를 중심으로 하는 가공회사들로부터 연간 약 240억 규모의 가공 진주를 수입하고 있어 무역의 역조현상을 나타내고 있다. 특히 국내의 양식진주는 우수한 원주의 품질로 평가받고 있으나 가공기술의 미비 및 가공업체들의 영세성으로 인해 제품으로서의 가공성이 뒤떨어져있다²⁾.

진주의 선호도는 은색 및 연한 분홍색이 우위를 차지하고 있어 이러한 색상을 내기위한 염료의 착색기술개발이 원주의 가공기술개발의 일차적인 목적으로 등장하고 있다.

국내의 진주가공기술에 대해서는 약 20여 년 전 과산화수소, 차아염소산나트륨 등의 산화제를 이용한 원주의 탈색방법을 제시한 바 있으며, 일부 가공

Corresponding Author : Choon-Hwan Shin, Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
Phone: +82-51-320-1787
E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

업자들에 의해 소량 생산된 진주들이 판매되고 있는 실정이며, 이마저 서로간의 기술적 교류는 없는 현실이다. 국내생산의 원주에 대한 가공기술개발을 위해 염료의 착색기술이 우선되어야 한다. 착색기술은 진주의 핵과 진주층 그리고 진주층 사이로 염료가 일정한 농도로 착색되어야 착색에 의한 얼룩현상이 발생하지 않는다^{3,4)}.

본 연구에서는 통영해안에서 생산된 원주를 사용하여 염기성염료인 Rhodamine 6G의 증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤에 대한 용해도를 참고문헌의 방법과 같이 조사하였고⁵⁾ 우선 R6를 단일성분으로 흡착시켜 용액 중에서 단일성분의 진주층에 대한 흡착특성을 1차적으로 제시하고 나아가서는 다성분계 흡착특성도 제시하고자 하며, 경험적으로만 시행되던 소량의 흡착가공에 대한 체계적인 흡착기술을 제공하기 위한 이론적인 결론을 정립하고자 한다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 사용염료 및 용매

Rhodamine 6G는 Aldrich사 특급시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올 및 아세톤으로 염료의 용해 및 침전특성을 고찰하여 선택하였다.

2.2. 염료의 흡착속도

방해판이 4개 부착된 2 L 용량의 비커에 0.5 g의 분쇄된 진주층을 넣은 후, 여기에 초기농도가 5.02 ppm인 Rhodamine 6G 염료용액 50 mL를 투입하여 300 rpm으로 교반하면서, 시간에 따라 진주층에의 염료흡착에 의한 용액중의 염료농도 감소를 UV분광광도계(Hewlett-Packard 8453)로 분석하였다.

2.3. 염료의 탈착속도

Rhodamine 6G로 염색된 파쇄진주 (염료 loading 은 0.75mg/g) 0.25 g을 50 mL 증류수에 넣고, 160 rpm으로 회전하는 rotary shaker를 이용하여 25°C에서 탈착속도실험을 수행하였다. 염료탈착에 의한 용액중의 염료농도 증가를 시간대별로 분석하였다.

2.4. 염료의 흡착평형

건조된 파쇄진주층 0.1g을 100 mL 삼각 플라스크에 넣고, 초기농도를 1.5, 3, 5, 7, 10, 및 15 mg/L로 제조한 Rhodamine 6G 수용액 20mL를 부은 후, 25°C에서 150 rpm으로 24시간 교반시켜 흡착평형에 이르도록 하였다. 2000rpm으로 15분간 원심분리하여 상등액의 염료 농도를 UV분광광도계로 분석하였으며, 흡착농도는 염료에 대한 물질수지로부터 계산하였다.

2.5. 파쇄된 진주층과 삼입 핵의 기공크기분포와 내부표면적

양식진주를 진주층과 삼입 핵으로 분리하고, 얇게 박리된 진주층은 오염물질제거와 탈색처리를 용이하게 하기위해 막자사발을 이용하여 평균 입경이 약 60 μm가 되도록 분쇄한 후 전처리 과정을 거쳤으며, 삼입 핵은 전부 60 μm 이하의 크기로 분쇄하였으나 전처리를 하지 않았다. 분쇄된 진주층과 삼입 핵의 기공크기분포와 내부표면적을 Porosimeter (ASAP 2010)를 사용하여 측정하였으며, 파쇄된 진주층을 다음의 전처리 용액으로 실온에서 약 1 주일 동안 처리하였다^{6,7)}.

| | |
|-------------------------------|-------|
| H ₂ O ₂ | 7.9 % |
| Distilled Water | 45.5% |
| Methanol | 45.5% |
| Surfactant | 0.1% |
| NH ₄ OH | 1.0% |

2.6. 기공크기분포 및 내부표면적

미세기공 및 거대기공의 크기분포 및 내부표면적은 Porosimeter(Micrometrics, poresizer9320, USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매의 선택

3.1.1. 증류수

25°C에서 교반하였으나 용해속도는 매우 느렸다. 그러나 초음파를 이용해 용해시키면 온도는 약 3~8°C까지 상승하나, 염료농도가 높은 경우에도 약 3~4시간이 지나면 완전히 용해되었다. 3,000 mg/L 염료용액을 제조한 경우에 용액의 초기 pH는 3.22였으며, 1 N 황산과 1 N 수산화나트륨을 사용하여 pH를 3.06, 5.00, 그리고 7.03으로 변화시킨 경우에는 침전이 생기지 않았으나, pH 11.11에서는 침전이 형성하였다.

3.1.2. 메탄올

용매를 증류수에서 메탄올로 바꾼 경우, 초음파를 사용하지 않아도 증류수에 비해 비교적 빨리 용해되었다. 1000과 5000 mg/L의 염료농도로 용액을 제조한 경우에는 완전히 용해되지는 않았으며(이때의 용액의 pH는 약 5.5), 용액중에 분말이나 가루가 존재함을 확인할 수 있었다. 500 mg/L의 경우에는 전부 용해되었으며, pH에 따른 침전은 관찰되지 않았다. 따라서 약 500 mg/L까지는 메탄올에 용해됨을 알 수 있었다.

3.1.3. 에탄올을 용매로 사용한 경우

메탄올과 마찬가지로 에탄올의 경우에도 증류수보다 용해되는 속도가 빨라서 초음파를 사용하지

않아도 될 정도로 비교적 빨리 용해되었다. 1000 mg/L의 염료농도로 용액을 제조한 경우에는 완전히 용해되지 않았으며, 이때의 용액의 pH는 약 4.4를 나타내었다. 메탄올의 경우와 마찬가지로 약 500 mg/L에서는 침전을 형성하지 않았으며, 또한 pH변화에 따른 침전도 관찰되지 않았다.

3.1.4. 아세톤을 용매로 사용한 경우

1000 mg/L로 용액을 제조할 경우 완전히 녹지 않았으며 작은 입자형상의 침전이 생겼다. 이때의 pH는 약 5.4였으며, pH가 커질수록 색깔이 탁해지고 바닥에 침전이 형성되었다. 100 mg/L의 경우에도 즉시 침전이 형성되었으며, pH가 커질수록 입자는 사라지고 pH 11에서는 바닥에 비늘처럼 들러붙었다. 약 9 mg/L정도에서 어느 정도 용해가 가능한 것으로 나타났다.

이상과 같이 진주층에 대한 각각의 용매의 특성을 고찰하여 증류수를 pH를 조절한 후 사용하는 것이 실험에 용이하다고 판단하였다.

3.2. 파쇄된 진주층에 대한 질소기체 흡착 등온선

파쇄된 진주층에 대한 질소기체 흡착등온선을 액체질소의 온도인 77.37K에서 측정된 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 77.37K에서 질소기체의 증기압에 대한 평형분압의 비로 나타낸 상대압력과 이 상대압력에서 진주층에 흡착된 질소기체의 흡착평형상태에서의 흡착체적을 흡착제 단위질량당의 표준온도압력(STP)에서의 체적으로 환산한 것을 나타내었다. 여기서 + 기호는 흡착시의, 그리고 O 기호는 탈착시의 실험자료를 나타내고 있다. 흡착등온선은 Brunauer, Emmett, 그리고 Teller가 제안한 5가지 유형 가운데 제 3의 유형에 가까우며, 흡·탈착시의 히스테리시스(hysteresis) 현상도 함께 보이고 있다.⁸⁾

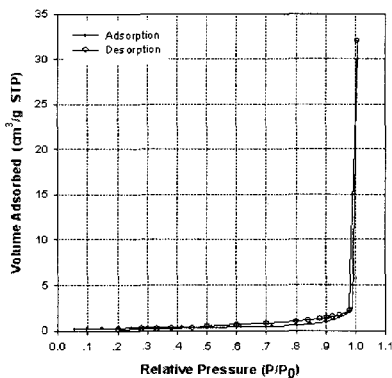


Fig. 1. Adsorption and desorption isotherms of nitrogen in the pearl layers at 77.37K.

3.3. 파쇄된 진주층의 기공크기 분포와 내부 표면적
 질소기체의 탈착곡선을 이용하여 계산한 기공크기 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 기공은 대부분 약 30Å 정도의 크기를 갖는 것으로 나타났으며 단일 기공크기분포를 보이고 있다. 상대압력 0.3에서 계산한 single point 내부표면적은 0.913 m²/g이었으며, BET표면적은 1.01 m²/g로 주어졌다. 또한 흡착곡선과 탈착곡선을 사용하여 계산한 총 기공체적은 각기 0.00362와 0.00341 cm³/g으로 계산되었다. 이로부터 총 기공체적은 개략적으로 0.0035 cm³/g으로 추정되었으며 흡착곡선과 탈착곡선을 사용하여 계산한 평균 기공크기는 각기 103Å 과 81.6Å으로 주어졌다.

3.4. 진주층의 내부표면적 변화에 따른 염료의 흡착량 변화

진주층은 경단백질인 콘키올린 층과 산석 결정층이 구성단위를 이루며 교대로 배열되어 있다. 콘키올린은 결정의 사이에 끼여서 접착제 역할을 한다. 진주표면은 대부분이 직경 4μm 정도인 전형적인 육각판상의 산석결정과 그 결정의 집합으로 되어 있다. 진주층 하나의 두께는 대략 0.5 μm 정도이며, 진주층의 총 두께에 따라 진주층의 수가 변하지만 대략적으로 400~1000개의 층으로 이루어져 있다⁹⁾.

일반적으로 콘키올린은 화학시약에 대한 저항력이 강하고 무기산에 대해서도 분해가 잘 되지 않으며 열을 가한 초산에서도 분해되지 않으나, 강알칼리 또는 열을 가한 무기산에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다. 열처리 및 탈색의 전처리 과정에서 얻어진 분말상 진주층은 IR 분석 결과 분쇄 진주층과 동일한 성분으로 판명되어 전처리 중에 콘키올린의 손상에 의해 진주층에서 유리된 것으로 추정된다.

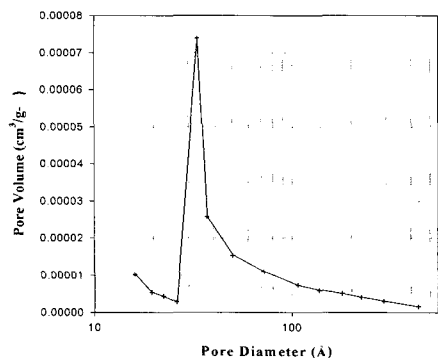


Fig. 2. Pore size distribution of the pearl layer calculated using the desorption isotherm.

기공의 크기가 일반적으로 100Å 이하인 미세기공의 크기분포는 액체 질소 온도에서의 질소기체 흡·탈착 자료를 이용하여 측정하며, 100Å 이상의 거대기공에 대한 크기분포는 고압으로 액체 수은을 기공에 침투시키는 방법을 사용하여 측정하게 된다. 액체 질소 온도에서의 질소기체 흡·탈착 자료로부터 계산한 파쇄 진주층의 기공 크기분포는 미세기공만 나타내고 있으므로, 수은 Porosimeter (Micro-metrics, Poresizer 9320, USA)를 사용하여 파쇄 진주층의 거대기공 크기분포를 측정하였다.

Fig. 3.에 미세 및 거대기공 크기분포를 함께 나타내었다. 미세기공은 40Å 크기의 기공이 가장 많이 존재하며 거대기공은 5000Å 크기가 가장 빈도가 많은 것으로 나타났다.

따라서 표면기공이 클 경우에도 Å단위를 크기를 가지기 때문에 저농도의 염료용액의 흡착은 용이할 것으로 판단할 수 있다.

3.5. 파쇄 된 진주층을 이용한 Rhodamine 6G 염료의 흡·탈착속도와 흡착평형

3.5.1. 파쇄 된 진주층을 이용한 염료의 흡착속도실험
시간에 따른 용액중의 염료농도의 감소를 Fig. 4에 나타내었다.

용액중의 염료농도는 초기에 다소 급격하게 감소하였으며, 약 20시간 (1200분)이 지나면 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다. 회분식 흡착조에서의 염료에 대한 다음의 물질수지로부터 염료의 평형흡착농도 q 를 계산한 결과 약 0.75 mg/g 으로 계산되었다.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W}$$

여기서 V 와 C_0 는 염료용액의 부피와 초기농도를,

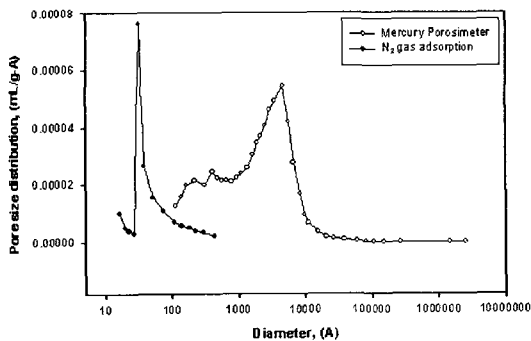


Fig. 3. Macro- and micropore size distribution of the pearl layers.

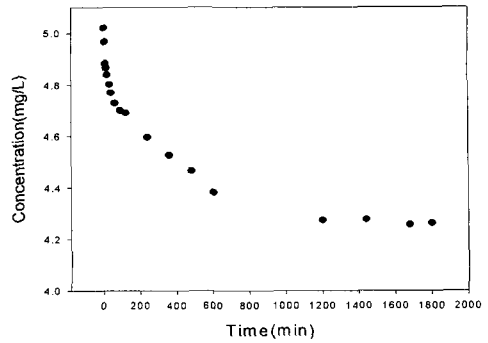


Fig. 4. Adsorption kinetics of Rhodamine 6G in pearl layers.

W 는 투입된 진주층의 무게를, 그리고 C 와 q 는 용액중의 평형염료농도와 진주층에서의 염료의 흡착 평형농도를 각기 나타낸다.

3.5.2. 파쇄 된 진주층에 흡착된 염료의 탈착속도 실험

염료탈착에 의한 용액중의 염료농도 증가를 Fig. 5에 나타내었다.

여기서 보면 약 50시간이 지나면 탈착평형에 도달하였으며, 이때의 용액중의 탈착평형농도는 약 0.47 mg/L였다. 염료에 대한 물질수지¹⁰⁾를 이용하면 탈착평형시의 잔존염료의 loading은 약 0.656 mg/g 으로 계산되며, 탈착전의 초기 염료 loading이 0.75 mg/g 이므로, 이로부터 약 13 %의 염료가 탈착되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 염기성염료의 재분산에 의한 탈착농도인 10~20%의 범위에 있어 흡착기질에 상관없이 동일한 결과를 보이고 있음을 알 수 있었다.

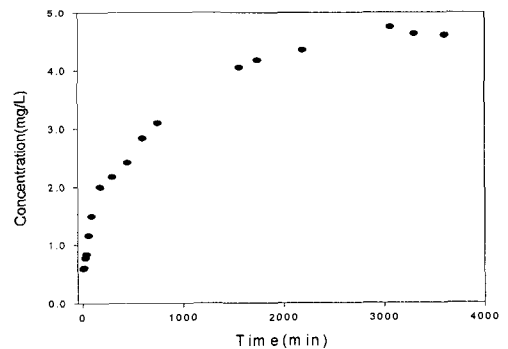


Fig. 5. Desorption kinetics of Rhodamine 6G from pearl layers.

3.5.3. 파쇄된 파쇄된 진주층에의 염료의 흡착평형 실험

흡착등온선과 Langmuir 모델로 curve fitting한 결과를 Fig. 6.에 나타내었다.

이 결과로부터 다음과 같은 상관관계를 도출하였다.

$$q = \frac{1.62 C}{1 + 1.09 C}$$

3.6. 외부경막-고체확산모델을 사용한 회분식 흡착조에서의 염료흡착속도해석

앞서 논의한 파쇄된 진주층과 핵에 대한 Rhodamine 6G 염료의 흡착 속도를 해석하기 위해 외부경막-고체확산 모델(external film-solid diffusion model)을 선택하여, 외부경막에서의 염료의 물질전달계수와 입자 내에서의 고체확산계수를 추정하였다^{11,12}.

3.6.1. 외부경막-고체 확산 모델

이 모델에서는 액체와 구형으로 가정한 고체 입자간의 물질전달을 외부 경막을 사용하여 표현하였으며, 고체입자 내부에서의 확산속도는 고체확산계수를 통한 고체 확산식을 채택하고 있다. 또한 입자 표면에서 내부로의 확산속도는 액체상에서 외부경막을 지나 입자표면으로의 물질 이동속도와 같다고 가정하고 있다. 일반적으로 동일한 반경, R을 가진 구로 가정되어지는 다공성의 입자는 기공이 없는 균일한 고체상으로 수식화 되어지고, 염료의 수축에 따른 용액부피의 변화는 전체 용액부피에 비해 아주 작아 무시할 만하다고 가정하였다.

구형의 고체 입자에 대한 염료의 물질수지를 나타낸 고체 확산식은 다음과 같다.

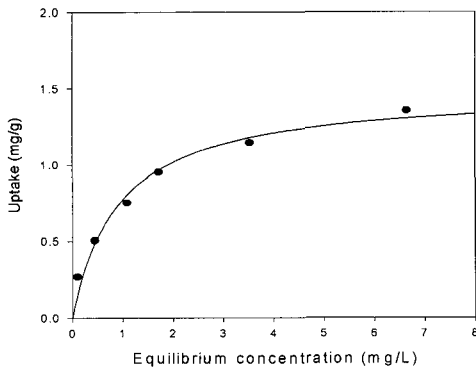


Fig. 6. Adsorption isotherm of Rhodamine 6G in pearl layers at 25°C. Curve represents Langmuir model fitted to the data.

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_r}{\partial r} \right)$$

여기서 q_r 는 시간과 반경위치의 함수인 흡착 상에서의 염료의 농도이며, D_s 는 입자 내에서의 염료의 고체확산계수이다. 위의 식에 대한 초기조건과 경계조건은 각각 다음과 같다.

$$q_r(r, 0) = 0$$

$$\rho_p D_s \left. \frac{\partial q_r}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_s)$$

$$\left. \frac{\partial q_r}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

위에서 C 는 시간에 대한 함수로서 bulk 용액 상에서의 염료의 농도를 나타내며, k_f , ρ_p , 그리고 C_s 는 각각 외부경막 물질전달 계수, 겉보기 밀도, 그리고 입자 표면에서의 염료의 액상 농도를 나타낸다.

부피 V인 회분식 흡착조에 대한 용질의 물질수지는 다음으로 주어진다.

$$V \frac{dC_b}{dt} = - \frac{3k_f W}{\rho_p R} (C - C_s)$$

여기서, W 는 사용된 흡착제의 질량을 나타낸다. 회분식 반응기에서의 초기조건은

$$C(0) = C_0$$

이다. 여기서 C_0 는 용액의 초기 농도를 나타낸다.

염료에 대한 흡착 등온선은 $q_r(R, t)$ 와 $C_s(t)$ 의 관계로 얽혀 있으며, 흡착조와 흡착제에 대한 물질수지식들을 연립해서 풀어 시간에 따른 C 를 계산하고 실험에서의 C 와의 비교를 통해 모델에 포함된 매개변수를 결정할 수 있다. 본 계산에서는 implicit 유한차분법인 Crank-Nicholson법을 사용하여 수치해석적으로 시간에 따른 C 를 계산하여 실험자료와 비교하여 고체확산계수를 추정하였다.

3.6.2. 모델에 필요한 매개변수들의 결정

파쇄된 진주층의 경우, 입경크기분포가 있으나 평균입경을 갖는 구라 가정하면, 앞에서 평균입경이 파쇄진주층의 경우는 약 60 μm , 그리고 파쇄진주핵의 경우는 약 30 μm 로 추정되었으므로 반경 R은 각각 30 μm 와 15 μm 가 된다. 진주의 비중은 산지에 따라 다양한 값을 갖는 것으로 보고 되어있다. 페르시아만에서 생산되는 동양진주라 불리는 천연진주의 비중은 2.68~2.74 범위의 값을 가지며 모드는 2.715

인데 반해 호주산 천연진주는 2.68~2.78 사이의 값을 가지며 평균은 2.74였다고 보고 되어있다. 일본산 양식진주의 비중은 핵만 고려하면 64%가 2.80~2.85 사이에 있으며 평균은 2.84이었으나, 진주층만의 경우에는 2.63~2.74로 나타났다. 천연진주의 비중은 약 2.72로 비교적 일정한 값을 보이지만, 양식진주의 경우 비중의 변화가 심한데 이는 삽입된 핵의 비중이 크게 변하기 때문인 것으로 설명하고 있다. 양식진주의 경우 진주층의 총 기공체적이 대략적으로 0.0035 cm³/g이므로, 진주층만의 진밀도(true density)를 2.70 g/cm³으로 가정하면, 순수한 고체체적 당 기공체적의 비는 (2.70)/(0.0035)=0.00945 (cm³ 기공/cm³ 고체)로 주어진다. 따라서 겉보기밀도는 2.70/1.00945 = 2.67 g/cm³로 계산된다.

파쇄된 핵은 평균반경이 15μm인 구로 가정하였으며 진주핵의 비중은, 3분에서 1.8分 정도의 크기를 갖는 핵의 경우 2.80±0.05 정도인 것으로 보고 되어 있어 진밀도를 2.8 g/cm³로 택하였다. 따라서 핵의 총 기공체적이 0.0116 cm³/g이므로, 앞서 소개된 방법으로 계산하면 핵의 겉보기밀도는 2.71 g/cm³로 계산된다.

외부경막 물질전달계수 k_f 는 다음 식에서 추정하였다: 즉, 초기조건(t=0)에서 C_s=0이므로

$$k_f = - \frac{\rho_p R V}{3 C_0 W} \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0}$$

여기서 $\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0}$ 는 흡착속도실험의 초기농도 기울기를 나타내므로 흡착속도자료를 이용하여 추정할 수 있다.

4. 결 론

- 1) 염기성염료의 용액 중 농도는 그다지 높지 않기 때문에 증류수, 메탄올, 에탄올 등을 용매로 사용하는 경우 흡착에 필요한 염료용액 제조시 염료의 용해도로 인한 문제점은 발견되지 않았다.
- 2) 콘키오린층에 대한 질소기체의 합착등온선은 Brunauer, Emmett 및 Teller가 제안한 5가지 유형 중 제 3의 유형에 가까우며, 흡·탈착 시 histerisis현상도 보이고 있다.
- 3) 질소기체의 탈착곡선을 이용한 콘키오린층의 기공은 약 30Å의 단일기공크기분포를 보이고 있으며, single point 내부표면적은 0.913 m²/g, EBT 표면적은 1.101 m²/g이었다. 총 기공체적은 평균 0.0035 m³/g으로 예상되었다.
- 4) 용액 중에서 콘키오린층에 대한 염료의 흡착은 약 20시간 후 평형에 도달하였으며, 관계식

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \text{로부터 } q = 0.75 \text{ mg/g으로 계산되었다.}$$

- 5) 염료의 탈착은 약 50시간에서 탈착평형에 도달하였으며 13%의 염료가 탈착되는 것으로 계산되었다.
- 6) 콘키오린층에 대한 흡착평형식은 Langmuir모형을 이용한 결과 $q = \frac{1.62C}{1+1.09C}$ 로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부의 1999년 해양수산특정연구과제에 의해 수행되었으며 연구비지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 福田保, 1954, 山田照三, 岩田, 眞珠の色について, 大阪工業技術試験所報告, 3, 141-145.
- 2) 小林新二郎, 1996, 眞珠の研究, 218pp.
- 3) Jossens, L., 1978, Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions, Chem. Eng. Sci., 33, 1097-1106.
- 4) Nayyar, S. P., D. A. Sabatini and J. H. Harwell, 1994, Surfactant Adsolubilization and Modified Admicellar Sorption of Nonpolar, Polar, and Ionizable Organic Contaminants, Environ. Sci. Tech., 28, 11, 1874-1881.
- 5) McKay, G., 1985, The Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Activated Carbon: An External Mass Transfer and Homogeneous Surface Diffusion Model, AIChE, 31, 2, 335-339.
- 6) Few, A. V. and R. H. Ottewill, 1956, A Spectrophotometric Method for the Determination of Cationic Detergents, J. Colloid Science, 11, 34-38.
- 7) Radke, C. J. and J. M. Prausnitz, 1972, Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions, AIChE, 18, 4, 761-768.
- 8) Miller, C. T. and J. A. Pedit, 1992, Use of a Reactive Surface-Diffusion Model To Describe Apparent Sorption-Desorption Hysteresis and Abiotic Degradation of Lindane in a Sub-surface Material, Environ. Sci. Tech., 26, 1417-1427.
- 9) 小林新二郎, 1996, 眞珠の研究, 207-250.

- 10) Kleibaum, D. G. and L. L. Kuppes, 1978, Applied Regression and Other Multivariable Methods, Duxbury Press, North Scituate, MA.
- 11) Yen, C. Y., 1983, The Adsorption of Phenol and Substituted Phenols on Activated Carbon in Single- and Multi-Component Systems, Ph.D. Dissertation, University of the North Carolina at Chapel Hill, U.S.A.
- 12) J. M. Smith, 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill, 3rd ed., Tokyo.