

没食子酸还原六价铬反应动力学规律研究

陈子方,焦维琦,白 静,赵勇胜*,杜鹏程 (吉林大学,地下水资源与环境教育部重点实验室,吉林 长春 130021)

摘要: 实验研究了不同 pH 值、温度和六价铬初始浓度等条件对没食子酸还原六价铬的反应动力学的影响,分别建立六价铬还原反应速率常数关于氢离子浓度和温度的函数方程。结果表明:pH 值为 2.0~5.0 时,没食子酸与六价铬发生的氧化还原反应符合准一级动力学反应;而 pH 值为 6 时,因 $[H^+]$ 不足,二者的反应不符合准一级动力学反应。在 pH 值为 2.0~5.0 时,六价铬反应速率常数($10^3 k_{obs}$)分别是 951.6、103.6、17.3 和 $7.5 h^{-1}$ 。pH 值为 2.5 时,温度升高,反应速率常数快速增加;温度为 30℃ 时,没食子酸还原六价铬的反应速率常数分别是温度为 20℃ 和 10℃ 时反应速率常数的 1.61 倍和 3.68 倍。不同初始浓度六价铬的反应体系中,六价铬反应速率常数随着反应体系中六价铬与没食子酸初始浓度比值的增加而逐渐减小。利用最小二乘线性回归法和阿伦尼乌斯公式分别建立了六价铬还原反应速率常数关于氢离子浓度和温度的函数方程,为预测和分析没食子酸还原六价铬反应过程中六价铬的反应速率常数和浓度变化情况提供动力学模型参考。

关键词: 没食子酸; 六价铬还原; 动力学; 影响因素

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2015)05-1391-06

Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with Gallic acid. CHEN Zi-Fang, JIAO Wei-qi, BAI Jing, ZHAO Yong-sheng*, DU Peng-cheng (Key Lab of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China). *China Environmental Science*, 2015,35(5): 1391~1396

Abstract: The objective of this work was to determine the effect of pH, temperature and initial Cr (VI) concentration on kinetics of Cr (VI) reduction, and to develop two kinetics models for the rate constants upon pH and temperature, respectively. Results indicated that the redox reaction of gallic acid and hexavalent chromium was the pseudo-first-order kinetics reaction at pH 2.0~5.0; because H^+ is insufficient, the reaction was not pseudo-first-order at pH 6.5. The rate constants ($10^3 k_{obs}$) were 951.6, 103.6, 17.3 and $7.5 h^{-1}$ respectively when pH was from 2.0 to 5.0. At pH 2.5, increasing temperature could increase the k_{obs} , and the k_{obs} increased by 0.61 and 2.68 times when temperature was adjusted from 10℃ to 20℃ and 30℃. The rate constants of Cr (VI) reduction were gradually decreased with increasing initial concentration ratio of Cr (VI) and gallic acid. The kinetics equation of the rate constants and $[H^+]$ was obtained through a weighted least-squares linear regression method, and Arrhenius formula was used to develop the kinetics equation of the rate constants and temperature. These provided a model reference for analysis and forecast the reaction rates and Cr (VI) concentration on reaction of Cr (VI) reduction with gallic acid.

Key words: gallic acid; Cr (VI) reduction; kinetics; influence factor

可变价重金属铬造成的土壤和地下水污染是环境中最严重、最普遍的重金属污染问题之一。在全球范围内,中国和美国等许多国家将铬列为优先控制污染物^[1-2]。环境中铬的主要来源有 2 种:自然来源和人为污染;其中,铬在工业生产被广泛应用,如染料、化工、镀铬、木材防腐、工业造纸、制革加工等行业产生的废水含有大量的铬,这些工业废水排放到环境中导致土壤、地表水和地下水污染^[3-4]。铬在环境中普遍且稳定存在的形态主要有 2 种:三价铬和六价铬^[5]; Nakayama 等^[6]报道了

环境中的重金属铬的总量中有 25%~40%以六价铬(CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$)形态存在,10%~20%以三价铬(Cr^{3+})形态存在,另外有 45%~60%是以三价铬的有机络合物形式存在。

铬在环境中对动植物和人类的毒害性主要由其存在的价态及其浓度决定。六价铬是环境中

收稿日期: 2014-09-15

基金项目: 国家环保公益项目(2013A073);北京市教育委员会市属高校创新能力提升计划项目(TJSH201310772028)

* 责任作者, 教授, zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

毒性最强的一种价态形式,可导致生物癌变,细胞突变以及人体器官损伤;且在水体中溶解性好,易迁移,污染易扩散^[7-8].而三价铬的毒性小,环境中溶解度低,并且三价铬是动植物代谢的必需元素并且在糖和脂肪的代谢中占有非常重要的作用,但过量的三价铬也会导致人体器官病变^[9-10].由于六价铬和三价铬的毒害性和理化性质的差异,将毒害性大,迁移性强的六价铬还原为毒性小,迁移性差的三价铬是去除地下水中六价铬污染的主要方法.

化学还原是将环境中六价铬转化为三价铬的主要方法.目前,在实验室研究和场地应用中常用的化学还原剂可以分为:基于铁的还原剂(铁屑、纳米零价铁和改性纳米零价铁等)^[11-14],基于硫化物的还原剂(硫代硫酸钠,硫化钠等)^[15-17]和基于亚铁离子的还原剂(硫化亚铁,亚铁盐等)^[18-19].由于还原剂的物理化学性质和实际污染场地的水文地质条件的限制,很多化学还原剂在实际应用中修复效果与实验室中研究结果相差很大,而且不少还原剂在修复中会产生经济成本过高以及环境二次污染问题.

然而,植物派生性有机物因其在植物组织及腐殖质中广泛分布,且具有环境友好性以及成本低廉等优点,而成为还原六价铬的新型处理剂.其中,Arakawa等^[20]以橡树落叶的碱性提取液为处理剂,在酸性条件下将六价铬还原为三价铬.Okello等^[21]研究了槲皮素(黄酮醇类化合物)还原六价铬的反应机理,利用PbNP(钋纳米颗粒)作为催化剂,槲皮素分子中的羟基能够还原六价铬为三价铬,降低反应体系pH值或升高反应温度可以有效提高六价铬反应速率常数.Xu等^[22]利用维生素C将六价铬还原为三价铬,并对影响反应的浓度、温度、pH值、光照、反应时间等因素进行了分析,认为维生素C能够在一个较为广泛的pH值范围内将受污染的土壤和地下水中的六价铬还原为三价铬,且不受光照影响.没食子酸是自然界存在的一种多酚类化合物,广泛存在于掌叶大黄、大叶桉、山茱萸等植物中,在食品、生物、医药、化工等领域有广泛的应用.Nakayasu等^[23]确定了没食子酸作为还原剂将六价铬还原

为三价铬的可行性,并检测到大分子聚合物的形成.Chen等^[23]确定没食子酸还原六价铬的反应机理,论证了降低pH值以及升高温度有利于促进六价铬还原反应的进行.然而,没食子酸还原六价铬的反应速率与pH值和温度等因素的定量关系还没有文献进行详细的研究.

没食子酸的分子结构中酚羟基在酸性反应体系中会失去氢原子而将六价铬还原为三价铬,自身形成苯醌基.本文通过实验研究了不同pH值、温度和六价铬初始浓度对没食子酸还原六价铬的反应动力学规律影响,分别建立六价铬还原反应速率常数与 $[H^+]$ 和温度的函数关系,为分析和预测没食子酸还原六价铬的反应过程提供数学模型参考.

1 材料与方法

1.1 主要药品

重铬酸钾、浓硫酸、浓磷酸等为优级纯试剂,二苯碳酰二肼、无水碳酸钠、没食子酸为分析纯试剂,以上药品购自北京化工厂或国药集团化学试剂有限公司;福林酚试剂购自北京鼎国生物科技有限公司等

1.2 分析方法及仪器

六价铬测定方法为二苯碳酰二肼分光光度法,仪器型号:尤尼克 7200 可见光分光光度计;总铬测定方法为原子吸收分光光度法,仪器型号:岛津 AA-6300;没食子酸测定方法为:福林酚法,仪器型号为:WFZUV-2802H 紫外分光光度计.

1.3 实验方法

1.3.1 pH 值 室温条件下(20℃),设置 5 组实验,分别称量浓度为 50mg/L 溶液体积为 100mL 的没食子酸溶液和浓度为 20mg/L 体积为 100mL 的重铬酸钾溶液先后置于棕色反应瓶中,然后利用 0.5mol/L 的硫酸溶液和 1.0mol/L 的氢氧化钠溶液将五个反应瓶中反应体系的pH值分别调整为 2.0、3.0、4.0、5.0 和 6.5(± 0.1),混合均匀,根据不同反应时间依次取样分析六价铬和没食子酸浓度.

1.3.2 温度 实验前将没食子酸溶液的 pH 值调整为 2.5(± 0.1),设置 3 组实验,分别量取 100mL 浓度为 50mg/L 的没食子酸溶液和 100mL 浓度为

20mg/L 的重铬酸钾溶液置于棕色反应瓶中,混合均匀,将 3 组实验分别置于 10, 20 和 30℃(±1℃),根据不同的反应时间取样分析反应体系中六价铬和没食子酸的浓度.

1.3.3 六价铬初始浓度 室温条件下(20℃),先将没食子酸溶液的 pH 值调整为 2.5(±0.1),设置 3 组实验,分别量取 100mL 浓度为 50mg/L 的没食子酸溶液和 100mL 浓度分别为 10, 25 和 50mg/L 的重铬酸钾溶液置于 3 个棕色反应瓶中,混合均匀,根据不同的反应时间取样分析反应体系中六价铬和没食子酸的浓度.

1.4 动力学模型

很多学者^[25-27]已经确定了六价铬还原反应能够用准一级动力学反应描述,因此假设没食子酸还原六价铬的反应符合准一级动力学规律,方程式如下:

$$v = \frac{dc}{dt} = -k_{obs}c \tag{1}$$

式中: v 是六价铬还原的反应速率,mg/(L·h); c 是还原反应中六价铬浓度, mg/L; t 是反应时间, h; k_{obs} 是一级反应速率常数, h⁻¹.式(1)两边求自然对数,整理可以得到式(2):

$$\ln c = \ln c_0 - k_{obs}t \tag{2}$$

因此,六价铬还原反应的半衰期能够通过式(3)计算:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 pH 值对六价铬还原反应的影响

如图 1 所示, pH 值为 2.0~5.0 时,没食子酸还原六价铬的反应基本符合准一级动力学反应.在酸性条件下特别是氢离子浓度足够大时,没食子酸与六价铬的反应能够很好的用准一级动力学反应描述.随着反应体系中 pH 值逐渐减小,六价铬还原反应的速率常数迅速增大; 其中 pH 值为 2.0 时六价铬还原反应的速率常数分别是 pH 值为 3.0, 4.0, 5.0 时六价铬还原反应速率常数的 9.19, 55.01 和 126.88 倍(表 1).

当 pH 值为 6.5 时,实验结果拟合得到的动力

学曲线的相关系数 R^2 为 0.5005,因此没食子酸还原六价铬的反应在 pH 值为 6.5 时不能用准一级动力学反应表述.这说明 pH 值在没食子酸还原六价铬的反应过程中起到了非常重要的作用,足够的氢离子浓度有利于没食子酸还原六价铬的反应进行,而 pH 值接近 7.0 时,没食子酸自身的不稳定将影响六价铬还原反应的进行.

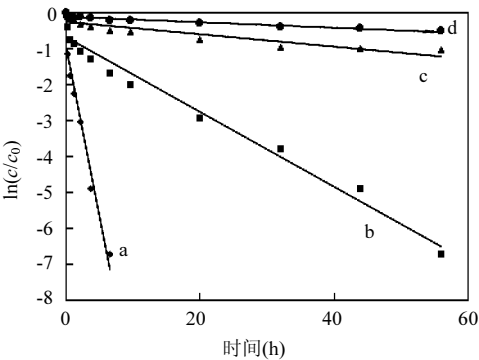


图 1 不同 pH 值对没食子酸还原六价铬反应动力学影响
Fig.1 Kinetics of Cr (VI) reduction at various initial pH values
a.2.0; b.3.0; c.4.0; d.5.0

表 1 不同初始 pH 值下六价铬反应速率常数
Table 1 Rate constant and half-time at different initial pH

pH 值	$10^3 k_{obs}(h^{-1})$	$t_{1/2}(h)$	R^2
2.0	951.6	0.7	0.9955
3.0	103.6	6.7	0.9747
4.0	17.3	40.1	0.9531
5.0	7.5	92.4	0.9225
6.5	3.3	210.0	0.5005

氢离子浓度与反应速率常数的关系无法用简单的线性关系描述,并且该反应的反应速率常数随着 pH 值的增大而以指数关系减小;因此,需要建立一个函数方程来表征六价铬还原反应的速率常数与[H⁺]间的关系.通过加权最小二乘线性回归方法得到一个合适的拟合方程能够说明氢离子浓度与六价铬的反应速率常数之间的定量关系^[28],方程式如下:

$$k=a[H^+]^b \tag{4}$$

式(4)两边求对数,整理后得到式(5):

$$\lg k = b \lg [H^+] + \lg a \tag{5}$$
根据不同 pH 值条件下六价铬的反应速率常数作图(表 1),可得到 $\lg(k)$ 和 $\lg([H^+])$ 之间的线性关系,如图 2 所示.通过直线的斜率和截距可以计算得到式(4)中 a 和 b 分别是 18.09 和 0.7087.所以,氢离子浓度与六价铬的反应速率常数间的函数方程式如下:

$$k = 18.09 [H^+]^{0.7087} \tag{6}$$
通过式(6)和动力学方程(2)能够在不同 pH 值条件下(2.0~5.0)较为准确地预测和分析没食子酸与六价铬的反应速率常数和六价铬浓度随时间的变化规律.

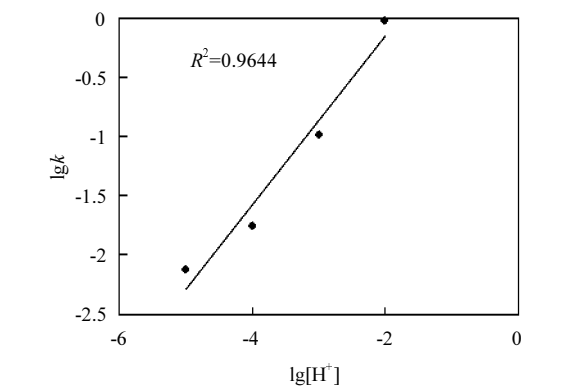


图2 $\lg k \sim \lg [H^+]$ 关系
Fig.2 Relationship of $\lg k$ and $\lg [H^+]$ in the reaction

2.2 温度对六价铬还原反应的影响

温度是影响没食子酸与六价铬氧化还原反应的主要因素之一,在 10、20 和 30℃ 研究没食子酸与六价铬在 pH 值为 2.5 时动力学反应规律.通过对实验数据进行动力学拟合,该反应符合准一级动力学反应,其相关系数 R^2 均大于 98.5%(图 4 和表 2).在不同温度的反应体系中六价铬的去除率都接近 100%,但是六价铬去除所需要的时间随着温度的升高而逐渐减小.随着温度升高,反应速率常数逐渐增大;其中温度为 30℃ 时,没食子酸还原六价铬的反应速率常数分别是温度为 20℃ 和 10℃ 时反应速率常数的 1.61 倍和 3.68 倍(表 2).这是由于升高温度可以增加反应体系中没食子酸和六价铬的活性分子数量,进而加快了没食子酸还原六价铬的反应速率.

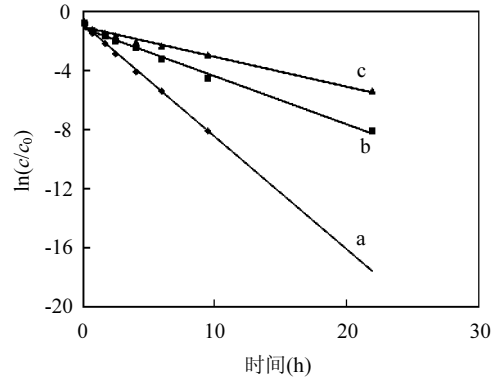


图3 温度对六价铬还原反应动力学影响
Fig.3 Kinetics of Cr(VI) reduction at various temperatures
a.10℃; b.20℃; c.30℃

表2 温度对六价铬反应速率常数的影响
Table 2 Rate constant and half-time at different temperatures

温度(℃)	$10^3 k_{obs} (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	R^2
30	756.7	0.9	0.9851
20	324.4	2.1	0.9913
10	200.9	3.4	0.9987

为进一步研究在没食子酸还原六价铬的反应过程中温度对反应速率常数影响的定量关系,利用阿伦尼乌斯经验公式建立了温度与反应速率常数的函数关系式^[29].阿伦尼乌斯方程式如下:

$$k = A e^{-E_a/RT} \tag{7}$$
式中: E_a 是反应活化能, J/mol; A 是指前因子, s^{-1} ; 方程式两边取对数,式(7)可以整理得到式(8):

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \tag{8}$$

根据表 2 中的不同温度时六价铬还原反应的速率常数,得到温度与反应速率常数的 $\lg k$ 与 $1/T$ 关系图,如图 4 所示.由直线的斜率和截距可以得到六价铬还原反应的活化能 E_a 为 47.16 kJ/mol,指前因子 A 为 $2.6 \times 10^4 s^{-1}$.因此,温度对反应速率常数的函数关系如下:

$$k = 26109.59 e^{-47161/RT} \tag{9}$$
利用式(9)和式(2),在不同温度条件下(10~30℃)可以较为准确的预测和分析没食子酸与六价铬的反应速率常数和六价铬浓度随时间的变

化情况,其中式(9)中活化能(E_a)越大,随温度升高六价铬还原反应的速率常数增加得越快。

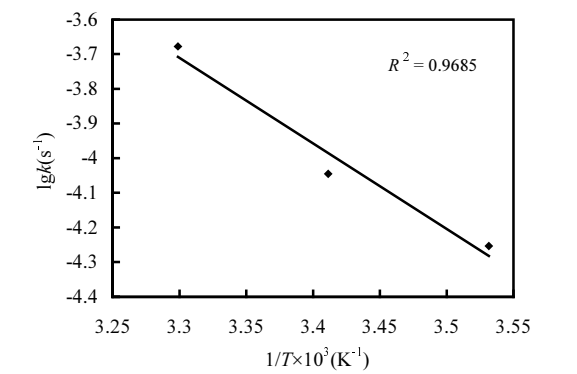


图 4 $\lg k-1/T$
Fig.4 Relationships between $\lg k$ and $1/T$ in the reaction

2.3 六价铬初始浓度对六价铬还原反应的影响
在避光,20℃时,没食子酸与不同初始浓度六价铬的反应体系中六价铬还原反应进入拖尾现象的时间几乎是相同的,均为 9h 左右(图 5)。反应体系中,不同初始浓度的六价铬浓度分别减少了 9.51, 17.47 和 17.59mg/L。这说明随着六价铬初始浓度增加单位时间内六价铬还原速率增大;而当没食子酸浓度不足时,六价铬还原速率受没食子酸浓度的限制。

pH 值为 2.5,不同初始浓度六价铬的反应体系中,没食子酸与六价铬的反应基本符合一级动力学反应,该反应的相关系数 R^2 均大于 0.85。随着六价铬初始浓度与没食子酸浓度比值增大,六价铬还原反应速率常数逐渐减小;当六价铬初始浓度与没食子酸浓度比为 1:2.5 时,六价铬还原反应的速率常数分别是浓度比为 1:1 和 2:1 时反应速率常数的 9.82 和 24.81 倍。这主要是因为六价铬初始浓度较大时没食子酸浓度不足,并且随着三价铬的生成,没食子酸与三价铬在溶液中发生络合反应形成有机络合物,妨碍了没食子酸还原六价铬反应过程中电子传递速率^[30]。

没食子酸在不同反应体系中消耗的物质 的量 分别是 0.092, 0.168 和 0.168 μmol ,所以,在没食子酸还原不同初始浓度的六价铬的反应的过程中,没食子酸的消耗的物质 的量与六价铬还原的物质 的量比值分别为 1:1.98, 1:2 和 1:2.01。这说明在强

酸性条件下,不同初始浓度的六价铬与没食子酸反应原理基本是相同的,每摩尔没食子酸能够提供 6 个电子,将 2mol 的六价铬还原为三价铬。

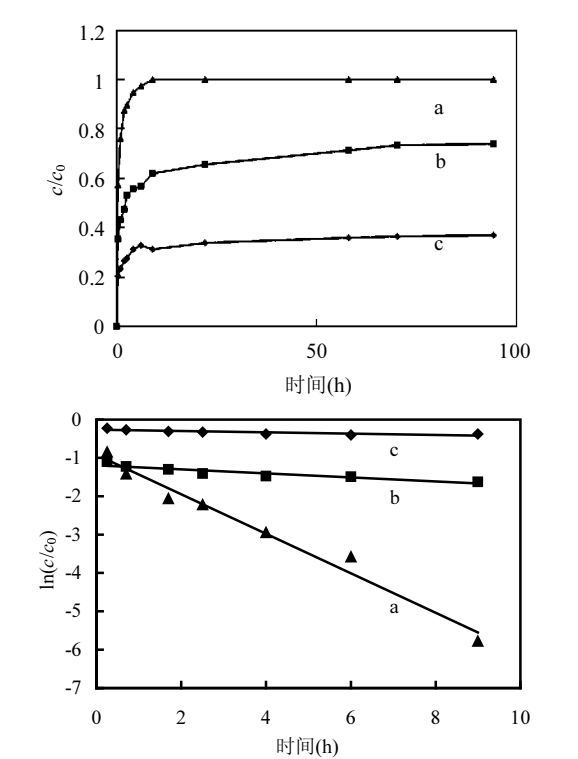


图 5 六价铬初始浓度对六价铬还原反应动力学影响
Fig.5 Kinetics of Cr(VI) reduction at different initial Cr(VI) concentration
a. 10mg/L b. 25mg/L c. 50mg/L

表 3 六价铬初始浓度对反应速率常数的影响 Table 3 Rate constant at different initial Cr (VI) concentration		
浓度(mg/L)	$10^3 k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
50	20.7	0.858
25	52.3	0.8915
10	513.5	0.9115

3 结论

- 3.1 pH 值为 2.0~5.0 时,没食子酸还原六价铬反应符合准一级动力学反应;随体系 pH 值降低,六价铬反应速率常数增大,通过最小二乘法得到六价铬反应速率常数关于与 $[\text{H}^+]$ 的函数关系为 $k=18.09 [\text{H}^+]^{0.7087}$,该方程式的 pH 值适用范围为 2.0~5.0。
- 3.2 升高温度,六价铬还原反应速率常数增大;

拟合阿伦尼乌斯公式可得到该反应活化能为 47.16 kJ/mol, 指前因子 A 为 $2.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 该方程式的温度适用范围为 10~30℃.

3.3 pH 值为 2.0 时, 没食子酸还原六价铬反应的摩尔比约为 1:2; 反应体系中没食子酸浓度不变, 随六价铬与没食子酸初始浓度比值的增大, 六价铬还原反应速率常数减小, 而还原反应速率增大.

参考文献:

- [1] 聂 宁, 丁远昭, 李喜青. 制备斜发沸石和零价铁复合材料处理水中的六价铬污染 [J]. 中国环境科学, 2014, 33(3): 443-447.
- [2] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, et al., Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review [J]. Hazardous Materials, 2013, 250-251: 272-291.
- [3] 王玲玲, 刘 琰, 郑丙辉, 等. 纳污水体中铬的迁移规律及各形态分配系数 [J]. 环境科学研究, 2010, 23(4): 426-429.
- [4] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review [J]. Environmental Management, 2011, 92(3): 407-18.
- [5] Eary L E, Davis A. Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(2): 357-369.
- [6] Nakayama E, Tokoro H, Kuwamoto T, et al. Dissolved state of chromium in seawater [J]. Nature, 1981, 290: 768-770.
- [7] 张义贤. 三价铬和六价铬对大麦毒害效应的比较 [J]. 中国环境科学, 1997, 17(6): 565-568.
- [8] 陈子方, 赵勇胜, 孙家强, 等. 重金属铅和铬在包气带中迁移转化规律研究 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2211-2216.
- [9] 裘波音. 水稻铬胁迫耐性的遗传分析与还原型谷胱甘肽缓解铬毒害的机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [10] Shafaqat Ali. 大麦铬与盐、铝的互作和减轻铬毒害的化学途径研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [11] 秦泽敏, 董黎明, 刘 平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(12): 3106-3111.
- [12] Qiu X, Fang Z, Yan X, et al. Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium-contaminated water shed [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 22: 61-66.
- [13] 朱文会, 王兴润, 董良飞, 等. 海藻酸钠固定化 Fe-Cu 双金属去除 Cr(VI) 的作用机制 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(11): 1965-1971.
- [14] 张 珍, 沈珍妙, 范天恩, 等. 腐植酸对 nZVI 去除水中 Cr(VI) 的抑制及抑制作用的消除 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 63-68.
- [15] 杨俊香, 兰叶青. 硫化物还原 Cr(VI) 的反应动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2005, 25(3): 356-360.
- [16] 谢翼飞, 李旭东, 李福德. 生物硫铁复合材料处理含铬废水及铬资源化研究 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(12): 1269-1275.
- [17] Henderson A D, Demond A H. Permeability of iron sulfide (FeS)-based materials for groundwater remediation [J]. Water Reserch, 2013, 47: 1267-1276.
- [18] Ludwig R D, Su C M, Lee T R, et al. In situ chemical reduction of Cr (VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: A field investigation [J]. Environmental Science Technology, 2007, 41: 5299-5305.
- [19] 韩晓刚, 黄廷林, 陈秀珍. 硫酸亚铁还原法在突发性铬(VI)污染应急处理中的应用研究 [J]. 工业水处理, 2013, 33(6): 40-46.
- [20] Arakawa H, Tsushima M, Kishi M, et al. Reduction of chromium (VI) by water-extracts from withered oak leaves [J]. Chem Lett, (1993) 2113-2116.
- [21] Okello V A, Mwilu S, Noah N, et al. Reduction of hexavalent chromium using naturally-derived flavonoids [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(19): 10743-10751.
- [22] Xu XR, Li HB, Li XY, et al. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2004, 57: 609-613.
- [23] Nakayasu K, Fukushima M, Sasaki K, et al. Comparative studies of the reduction behavior of chromium (VI) by humic substances and their precursors [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(6): 1085-1090.
- [24] Chen Z F, Zhao Y S. Characteristics and kinetics of hexavalent chromium reduction by gallic acid in aqueous solutions [J]. Unpublished, 2015.
- [25] Wittbrodt P R, Palmer C D. Reduction of Cr (VI) in the presence of excess soil fulvic acid [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 255-263.
- [26] Nakayasu K, Fukushima M, Sasaki K, et al. Comparative studies of the reduction behavior of chromium (VI) by humic substances and their precursors [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18: 1085-1090.
- [27] Kassem T S. Kinetics and thermodynamic treatments of the reduction of hexavalent to trivalent chromium in presence of organic sulphide compounds [J]. Desalination, 2010, 258(1-3): 206-218.
- [28] Park D, Yun Y S, Ahn C K, et al. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed Ecklonia biomass [J]. Chemosphere, 2007, 66: 939-946.
- [29] Park D, Yun Y S, Jo J H, et al. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of Aspergillus niger [J]. Water Res, 2005, 39: 533-540.
- [30] Xu G R, In M Y, Yuan Y, et al. In situ spectroelectrochemical study of quercetin oxidation and complexation with metal ions in acidic solutions [J]. Bull. Korean Chem. Soc., 28(2007) 889-892.

作者简介: 陈子方(1987-), 男, 山东聊城人, 吉林大学博士研究生, 主要研究方向为污染场地污染控制与修复.