

周红艳, 李志, 田晓芳, 等. 高岭石表面吸附态 Mn(II) 对有机酸还原 Cr(VI) 的影响 [J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(1): 131-135

高岭石表面吸附态 Mn(II) 对有机酸还原 Cr(VI) 的影响

周红艳, 李志, 田晓芳, 陈浩, 兰叶青*

(南京农业大学理学院, 江苏 南京 210095)

摘要: 通过批次试验研究了高岭石表面吸附态 Mn(II) 对草酸、柠檬酸和酒石酸还原 Cr(VI) 的影响。结果表明, 高岭石表面吸附态 Mn(II) 对 3 种有机酸还原 Cr(VI) 均有良好的催化作用, 其效果大小依次为: 草酸、柠檬酸、酒石酸。酒石酸为还原剂, 当其初始浓度 $\leq 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 高岭石表面吸附态 Mn(II) 对酒石酸还原 Cr(VI) 的催化作用不显著, 但其催化作用随酒石酸初始浓度的增加而明显提高。温度和 pH 对高岭石表面吸附态 Mn(II) 催化草酸和柠檬酸还原 Cr(VI) 有显著影响, 温度越高, 反应速率越快; 当 pH 在 3.5~4.5 范围内, 草酸对 Cr(VI) 的还原反应速率随 pH 的降低而显著升高; 然而, 柠檬酸对 Cr(VI) 的还原速率却在 pH=4.0 时为最快。

关键词: 有机酸; 六价铬 (Cr(VI)); 高岭石; 吸附态锰 (Mn(II)); 催化作用

中图分类号: X75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2030 (2009) 01-0131-05

The influence of Mn(II) adsorbed by kaolinite on the reduction of Cr(VI) by organic acids

ZHOU Hong-yan, LI Zhi, TIAN Xiao-fang, CHEN Hao, LAN Ye-qing*

(College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The influence of Mn(II) adsorbed by kaolinite on the reduction of Cr(VI) by oxalic, citric and tartaric acids is investigated through batch experiments. The results show that Mn(II) adsorbed by kaolinite accelerates the reduction of Cr(VI) by the three organic acids, and the catalysis is in the order: oxalic acid, citric acid, tartaric acid. When the concentration of tartaric acid is lower than $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the catalysis of adsorbed Mn(II) is not obviously observed, but it becomes manifest with a higher concentration. The temperature and pH exert great impact on the reduction of Cr(VI) by oxalic and citric acid, and the reaction rates increase with temperature. When pH ranges from 3.5-4.5, the reduction of Cr(VI) by oxalic acid increases with pH decreasing. However, the reduction of Cr(VI) by citric acid is the fastest at pH=4.0.

Key words: organic acid; chromium (VI); kaolinite; adsorbed manganese (II); catalysis

铬 (Cr) 是多价态的重金属元素, 在自然环境条件下通常以六价铬 (Cr(VI)) 和三价铬 (Cr(III)) 存在。这 2 种形态铬呈现出完全不同的物理和化学性质。其中 Cr(III) 主要以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等沉淀形式存在, 也易被有机酸分子螯合后吸附在矿物表面^[1], 从而有迁移性小和低毒性的特点。然而, Cr(VI) 有强氧化性, 主要以 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形态存在, 土壤对这几种形态的铬没有强的吸附能力, 因此迁移性大。同时, Cr(VI) 的毒性大, 对人有致畸、致癌、致突变作用。

至今为止, 国内外已有许多研究人员对铬的化学行为、反应机理和影响因素进行了研究。Bartlett 等^[2]指出将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 可以减少或降低它对植物、动物以及人类的威胁。朱月珍^[3]和张定一等^[4]研究土壤有机质还原 Cr(VI) 的效果, 指出土壤有机质对 Cr(VI) 有良好的还原能力, 且还原速率随土壤有机质含量的增加而提高。然而, Buerge 等^[5]研究结果却表明, 从土壤中萃取的可溶性有机质单独不能导致 Cr(VI) 还原反应的明显发生。Deng 等^[6-7]也指出, 水杨酸、草酸和酒石酸等有机酸与 Cr(VI) 在溶液中氧化还原作用很弱。

那么, 在土壤环境中是什么因素导致有机物能有效、快速地还原 Cr(VI) 呢? 根据 Li 等^[8]和 Kabir-ud-Din 等^[9-10]的报道, 均相体系中 Mn(II) 能通过与 $\alpha\text{-OH}$ 酸形成配合物, 从而加速了有机酸对

Cr (VI) 的还原反应。土壤中的 Mn (II) 主要以吸附态形式存在于土壤矿物表面, 而土壤溶液中自由离子浓度是很低的。土壤矿物表面吸附态 Mn (II) 对有机酸还原 Cr (VI) 作用如何? 土壤环境中的温度和酸度条件对反应又有何影响? 对这些问题人们还缺乏全面和深入的了解。高岭石是最常见的 1:1 型黏土矿物, 是南方热带和亚热带土壤中普遍而大量存在的黏土矿物。因此, 本文选取代表性黏土矿物高岭石, 研究其表面吸附态 Mn (II) 对草酸、柠檬酸以及酒石酸还原 Cr (VI) 的影响, 进一步探讨土壤中有机物快速还原 Cr (VI) 的原因。

1 材料与方法

1.1 溶液配制

Cr (VI) 储备液: 称取经 120 °C 干燥 2 h 的重铬酸钾 (优级纯) 2.948 g, 用去离子水溶解定容至 1 000 mL, 得浓度为 20.00 mmol · L⁻¹ Cr (VI) 储备液。

有机酸储备液: 依次分别称取分析纯的柠檬酸、酒石酸和草酸 16.8、12.0 和 10.1 g, 用去离子水溶解定容至 100 mL, 得浓度为 0.800 mol · L⁻¹ 有机酸储备液。

显色剂的配制: 称取 0.50 g 分析纯的二苯碳酰二肼 (1,5-diphenylcarbazid, 简称 DPC) 溶于 200 mL 丙酮中, 保存于棕色瓶中并置于冰箱中备用 (至少可保存 7 d)。

醋酸缓冲液: 向 0.20 mol · L⁻¹ 醋酸溶液中滴加 1.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液, 用 pH 计指示。最后, 稀释定容配制成浓度为 0.10 mol · L⁻¹ 和 pH 分别为 3.5、4.0 和 4.5 的醋酸缓冲溶液。

1.2 Mn (II) 饱和的高岭石制备

本试验所用的高岭石来自 Warren County, Georgia, USA。在 25 °C 和 pH 4.0 条件下, 将高岭石分别加入到 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0 和 70.0 mg · L⁻¹ 的 Mn (II) 溶液中 (固液质量比为 1:40), 于恒温振荡水浴 (BS-31, 美国 SIM 公司) 振荡 24 h。然后离心分离, 离心上清液用原子吸收仪火焰光度法测定 Mn (II) 浓度, 并计算得高岭石对 Mn (II) 的吸附曲线 (图 1)。由图 1 可见, 在上述吸附条件下初始质量浓度为 50.0 mg · L⁻¹ Mn (II) 能使高岭石对 Mn (II) 吸附达到饱和。选取此条件, 进一步制备 Mn (II) 饱和的高岭石。离心后的高岭石用去离子水洗涤 6 次, 直至用原子吸收仪火焰光度法检测洗涤液中的 Mn (II) 浓度趋于零, 以除去高岭石表面弱吸附 Mn (II) (指能被水淋洗解吸的)。然后, 将高岭石烘干, 密封保存备用。

1.3 试验步骤

试验中所用玻璃器皿均用 1 mol · L⁻¹ HCl 浸泡 12 h 以上, 然后分别用自来水和去离子水冲洗干净。为避免可能来自光照对反应的影响, 控制所有反应在密封的棕色瓶中进行。先取 100 mL 醋酸缓冲液于反应瓶中, 依次准确加入所需量的 K₂Cr₂O₇、有机酸储备液和高岭石矿物, 然后再用醋酸缓冲液定容至 200 mL, 使反应体系中 Cr (VI) 浓度为 50.0 μmol · L⁻¹, 有机酸浓度分别为 2.0、6.0 和 10.0 mmol · L⁻¹, 高岭石质量浓度分别为 3.0、5.0 和 8.0 g · L⁻¹。然后迅速将反应瓶放入 BS-31 恒温振荡水浴, 控制悬浮液振荡速度 (每分钟 160 次往复), 并立即开始计时。根据反应速率的快慢, 在不同的时间间隔用针筒抽取约 3 mL 悬浮液, 经 0.45 μm 过滤器快速过滤, 滤液用于 Cr (VI) 浓度的测定。

1.4 分析方法

Cr (VI) 浓度用 DPC 吸光光度法测定^[11], 仪器为 UV-9100 紫外可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司)。溶液 pH 用 868 型奥立龙酸度计经二点校正后检测。

高岭石表面吸附态 Mn (II) 用 pH 7.0 浓度为 1.0 mol · L⁻¹ NH₄Ac 溶液, 按 1:10 的固液质量比于 25 °C 恒温振荡水浴中振荡萃取 30 min, 然后取出置于桌面 (时加摇动) 6 h 后过滤, 滤液用于测定矿物表面吸附交换态 Mn (II) 的含量^[12]。Mn (II) 浓度用原子吸收仪火焰光度法测定 (日本日立)。经测定, 未经处理的高岭石表面吸附态 Mn (II) 含量为 0.032 5 μg · g⁻¹, 而经 Mn (II) 饱和处理的高

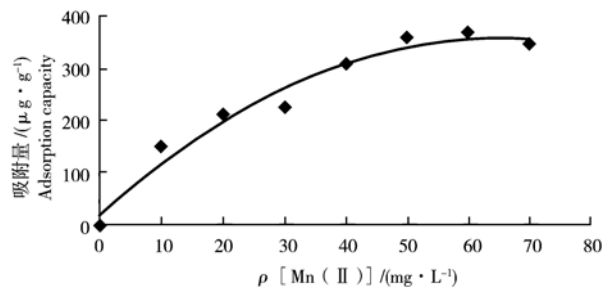


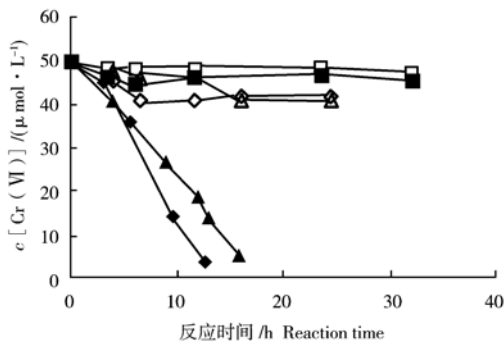
图1 高岭石对 Mn (II) 的吸附曲线 (25 °C 和 pH 4.0)
Fig.1 Adsorption curve of Mn (II) by kaolinite at 25 °C and pH 4.0

岭石表面吸附态 Mn (II) 含量为 278.0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与图 1 结果比较, 这一数值降低了约 80.0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为高岭石表面部分吸附力弱的 Mn (II) 用去离子水淋洗过程中损失所致。高岭石的比表面积用 BET 氮气饱和和吸附法测定 (北京精微高博 JW-004 表面分析仪), 其值为 8.33 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 高岭石表面吸附态 Mn (II) 对有机酸还原 Cr (VI) 速率的影响

由图 2 可见, pH 4.0 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 经 Mn (II) 饱和处理的高岭石对草酸和柠檬酸还原 Cr (VI) 的反应有显著的加速作用, 草酸经 12 h 和柠檬酸经 16 h 几乎将初始浓度为 50.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr (VI) 全部还原, 平均反应速率分别为 4.1 和 3.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。然而, 未经 Mn (II) 处理的高岭石反应体系中, Cr (VI) 浓度除在反应初期阶段有降低外, 如草酸为还原剂时反应前 10 h Cr (VI) 浓度下降了约 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 柠檬酸为还原剂时反应前 18 h 降低约 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后 Cr (VI) 浓度基本维持不变。另一方面, 对于酒石酸为还原剂时, 无论高岭石经过 Mn (II) 饱和处理与否, Cr (VI) 浓度降低都十分缓慢, 32 h 滤液中的 Cr (VI) 浓度仅减少了 5 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 下降了 10%。表明高岭石表面吸附态 Mn (II) 并未表现出对初始浓度为 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸还原 Cr (VI) 有明显的催化作用。在其他相同的试验条件下, 只改变酒石酸初始浓度并进行了试验, 结果 (图 3) 表明, 当酒石酸初始浓度从 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 10.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 酒石酸对 Cr (VI) 的还原速率不断提高, 同时, 高岭石表面吸附态 Mn (II) 对反应的加速作用也显著增加; 当反应经过 30 h 后, 酒石酸初始浓度为 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在高岭石 2 种不同处理的体系中, Cr (VI) 的浓度下降情况基本相同; 当酒石酸初始浓度为 6.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 未经 Mn (II) 处理的高岭石悬浮液中 Cr (VI) 浓度下降了约 9 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 Mn (II) 饱和处理的高岭石悬浮液中 Cr (VI) 下降了约 16 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 几乎是前者的 2 倍; 当酒石酸初始浓度为 10.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 未经 Mn (II) 处理的高岭石悬浮液中 Cr (VI) 浓度下降了约 12 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 Mn (II) 饱和处理的高岭石悬浮液中 Cr (VI) 下降了约 34 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 几乎是前者的 3 倍。

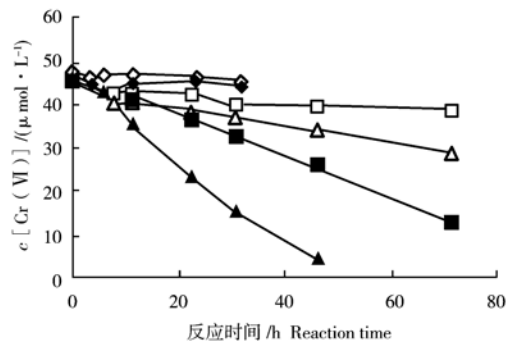


◇ 草酸 + 高岭石 Oxalic acid + kaolinite;
◆ 草酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Oxalic acid + kaolinite saturated by Mn (II);
△ 柠檬酸 + 高岭石 Citric acid + kaolinite;
▲ 柠檬酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Citric acid + kaolinite saturated by Mn (II);
□ 酒石酸 + 高岭石 Tartaric acid + kaolinite;
■ 酒石酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Tartaric acid + kaolinite saturated by Mn (II)

图 2 高岭石表面吸附态 Mn (II) 对有机酸还原 Cr (VI) 反应速率的影响

Fig. 2 The influence of Mn (II) adsorbed by kaolinite on the reduction of Cr (VI) by organic acids

温度 Temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$; pH: 4.0; 高岭石 Kaolinite: 5.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Cr (VI): 50.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 有机酸 Organic acid: 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



◇ 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + 高岭石 Tartaric acid + kaolinite;
◆ 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Tartaric acid + kaolinite saturated by Mn (II);
□ 6.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + 高岭石 Tartaric acid + kaolinite;
■ 6.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Tartaric acid + kaolinite saturated by Mn (II);
△ 10.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + 高岭石 Tartaric acid + kaolinite;
▲ 10.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 + Mn (II) 饱和高岭石
Tartaric acid + kaolinite saturated by Mn (II)

图 3 2 种不同处理的高岭石悬浮液中酒石酸浓度对 Cr (VI) 还原反应速率的影响

Fig. 3 The influence of tartaric acid concentration on the reduction of Cr (VI) in the presence of kaolinite treated with and without Mn (II)

温度 Temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$; pH: 4.0; 高岭石 Kaolinite: 5.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Cr (VI): 50.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 Mn (II) 饱和高岭石浓度、反应温度以及 pH 对草酸和柠檬酸还原 Cr (VI) 的影响

鉴于 pH 4.0 和温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸在 Mn (II) 饱和高岭石悬浮液中对 Cr (VI) 的还原作用十分微弱, 下面仅对草酸和柠檬酸还原 Cr (VI) 反应速率的影响因素做进一步研究。从图 4 可以看到, 随着 Mn (II) 饱和高岭石质量浓度的提高 (5.0 ~ 8.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 草酸和柠檬酸还原

Cr (VI) 的反应速率都有所提高,但并不显著,尤其是草酸为还原剂的效果更不明显。

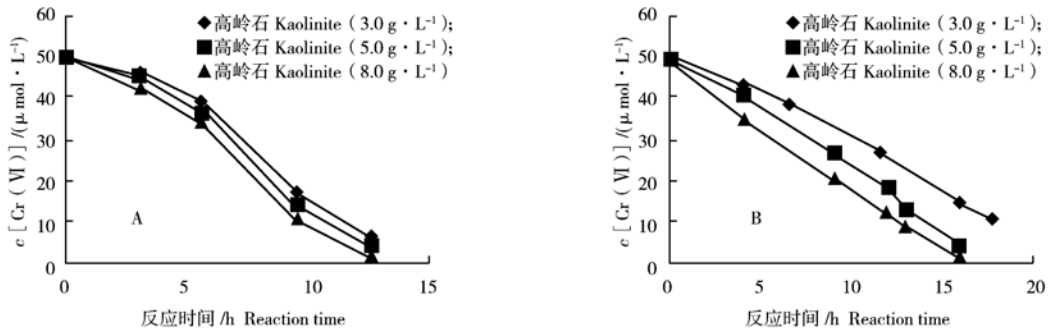


图4 Mn (II) 饱和高岭石质量浓度对草酸 (A) 和柠檬酸 (B) 还原 Cr (VI) 速率的影响

Fig. 4 The influence of concentration of kaolinite saturated Mn (II) on the reduction of Cr (VI) by oxalic acid (A) and citric acid (B) ($2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) at 25°C and pH 4.0

由 5-A 可见,溶液 pH 对草酸还原 Cr (VI) 的反应速率有很大影响。随着 pH 的降低,反应速率迅速提高。然而,柠檬酸为还原剂时 (图 5-B),溶液 pH 对反应速率的影响相对较小,其中 pH 4.0 的反应速率最快。经多次重复试验,结果表明,当 $\text{pH} < 4.0$ 时,在 Mn (II) 饱和高岭石存在下柠檬酸还原 Cr (VI) 的反应速率随 pH 升高而提高;当 $\text{pH} > 4.0$ 时,反应速率随 pH 的升高而降低。

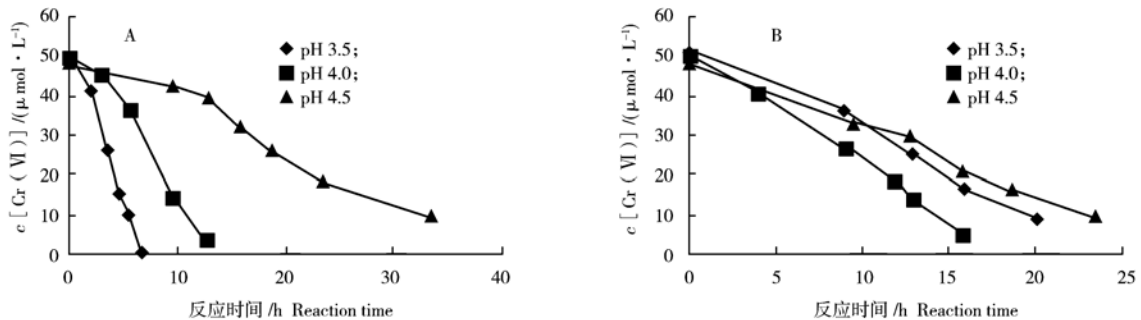


图5 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn (II) 饱和高岭石存在时 pH 对草酸 (A) 和柠檬酸 (B) 还原 Cr (VI) 速率的影响

Fig. 5 The influence of pH on the reduction of Cr (VI) by oxalic acid (A) and citric acid (B) ($2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) with $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ kaolinite saturated by Mn (II) at 25°C

pH 4.0 及经 Mn (II) 饱和高岭石为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改变反应温度,观察 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸和柠檬酸对 $50.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr (VI) 的反应速率影响,结果 (图 6) 表明,温度在 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围内,2 种有机酸对 Cr (VI) 的还原反应速率均随着温度的升高而明显提高,表明温度对反应有显著的影响。

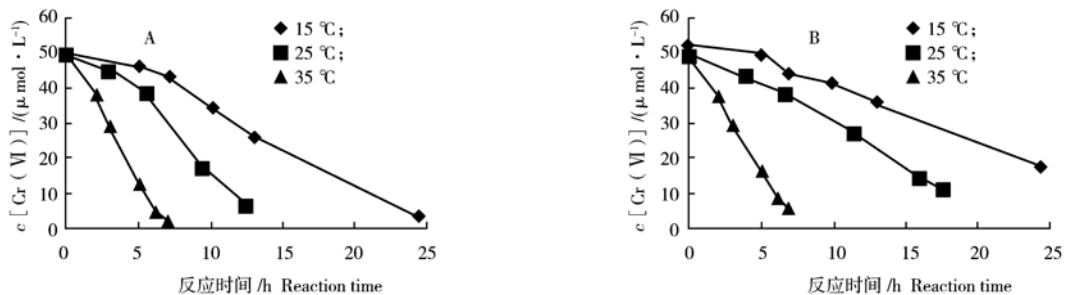


图6 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn (II) 饱和高岭石存在时温度对草酸 (A) 和柠檬酸 (B) 还原 Cr (VI) 速率的影响

Fig. 6 The influence of temperatures on the reduction of Cr (VI) by oxalic acid (A) and citric acid (B) ($2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) with $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ kaolinite saturated by Mn (II) at pH 4.0

3 讨论

由化学热力学知识可知,高价态的 Mn (如 Mn (IV) 和 Mn (VII)) 能将 Cr (III) 氧化为 Cr (VI); 但 Mn (II) 不能将 Cr (VI) 还原为 Cr (III)。我们前期的研究也表明,当只有 Mn (II) 和 Cr (VI) 存在时,溶液中的 Cr (VI) 浓度保持不变;另一方面,未经 Mn (II) 饱和处理的高岭石和有机酸体系中 Cr (VI) 的浓度下降速率又十分缓慢。因此,本研究中经 Mn (II) 饱和的高岭石导致有机酸

还原 Cr(VI) 的反应速率显著提高的原因可归结于高岭石表面吸附态 Mn(II) 对反应的催化作用,而与高岭石在多相体系中提供的比表面积没有关系。Lan 等^[13] 研究矿物对柠檬酸还原 Cr(VI) 的影响时也指出矿物比表面积不是导致柠檬酸还原 Cr(VI) 加速的因素。

高岭石是 1:1 型的黏土矿物,具有比表面积小和其表面电性主要来自于可变电荷等特征,从而导致高岭石表面对阳离子的吸持能力相对较弱。本试验是在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸缓冲液和 $2 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机酸反应体系中进行,因此高岭石表面吸附态的 Mn(II) 易被离子交换解吸或有机配合剂萃取进入溶液相。反应结束后我们测试了悬浮液中的 Mn(II),证实吸附态的 Mn(II) 几乎都进入水溶液中。因此,可以得出高岭石表面吸附态的 Mn(II) 对有机酸还原 Cr(VI) 的催化作用与均相体系中 Mn(II) 的作用是基本相同的,这与多数异相体系的反应过程相符。如 Eary 等^[14] 指出:含铁矿物对 Cr(VI) 的还原过程首先是 Fe(II) 从固体表面溶解并进入溶液,然后在溶液中发生 Fe(II) 与 Cr(VI) 的还原反应,而不是在表面吸附位上直接发生化学反应。我们在研究铁粉对 Cr(VI) 的还原作用时也发现,Cr(VI) 并未从铁粉表面直接获得电子还原为 Cr(III),而是反应过程中首先铁粉在溶液中溶解,释放 Fe(II) 进入溶液,Fe(II) 在液相再与 Cr(VI) 发生氧化还原反应。

本研究结果指出,高岭石表面吸附态的 Mn(II) 对 3 种有机酸还原 Cr(VI) 均有催化作用,但效果有差异,相同条件下反应速率大小依次为:草酸、柠檬酸、酒石酸。酒石酸初始浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn(II) 饱和高岭石未能表现出对反应的加速作用,只有当酒石酸浓度大于 $6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才显示出来,且随酒石酸初始浓度的增加催化作用越明显。Li 等^[8] 和 Kabir-ud-Din 等^[9] 在研究均相体系中 Mn(II) 对柠檬酸还原六价铬的催化作用时指出,柠檬酸-Mn(II) 配合物的形成是催化氧化还原反应的先决条件。酒石酸与草酸、柠檬酸相似,都为含多羧基的低分子质量有机酸,均能与 Mn(II) 形成配合物,但在相对低的 3 种有机酸浓度下,在 Mn(II) 饱和的高岭石悬浮液中对 Cr(VI) 的还原作用为何表现出较大的差异仍有待进一步研究。

Cr(VI) 在水溶液中以 CrO_4^{2-} 或以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,均为含氧酸的强氧化剂。酸度越强,它们的氧化能力越强,在相同的还原剂存在时,也越易被还原为 Cr(III),而且反应速率越快,如草酸对 Cr(VI) 的还原作用。然而,如上所述,Mn(II) 对有机酸还原 Cr(VI) 的催化作用首先是以 Mn(II) 与有机酸形成配合物为先决条件的。有机酸配合物的形成应有合适的 pH 范围,过低的 pH 不利于有机酸-金属离子配合物的形成,而不同的金属离子和有机酸所需的合适酸度范围是不同的。可能是此原因,导致 Mn(II) 存在下柠檬酸还原 Cr(VI) 的反应速率在 pH 3.5 时不如 pH 4.0 快。

参考文献:

- [1] Kožuh N, Štupar J, Gorenc B. Reduction and oxidation processes of chromium in soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 112-119
- [2] Bartlett R J, Kimble J M. Behavior of chromium in soils. II. Hexavalent forms [J]. *J Environ Qual*, 1976, 5: 383-386
- [3] 朱月珍. 影响土壤中铬迁移转化的几个因素 [J]. *土壤学报*, 1985, 22 (4): 390-393
- [4] 张定一, 林成谷, 阎翠萍. 土壤有机质对六价铬的还原解毒作用 [J]. *农业环境保护*, 1990, 9 (4): 29-31
- [5] Buerge I J, Hug S J. Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II) [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2092-2099
- [6] Deng B, Stone A T. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: the TiO_2 -Cr(VI)-mandelic acid system [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 463-472
- [7] Deng B, Stone A T. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2484-2494
- [8] Li C, Lan Y Q, Deng B L. Catalysis of manganese(II) on chromium(VI) reduction by citrate [J]. *Pedosphere*, 2007, 17 (3): 318-323
- [9] Kabir-ud-Din, Hartani K, Khan Z. Unusual rate inhibition of manganese(II) assisted oxidation of citric acid by chromium(VI) in the presence of ionic micelles [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2000, 25: 478-484
- [10] Kabir-ud-Din, Hartani K, Khan Z. One-step three-electron oxidation of tartaric and glyoxylic acids by chromium(VI) in the absence and presence of manganese(II) [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2002, 27: 617-624
- [11] Lan Y Q, Yang J X, Deng B L. Catalysis of dissolved and adsorbed iron in soil suspension for chromium(VI) reduction by sulfide [J]. *Pedosphere*, 2006, 16(5): 572-578
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 136-138
- [13] Lan Y Q, Li C, Mao J D, et al. Influence of clay minerals on the reduction of Cr^{6+} by citric acid [J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 781-787
- [14] Eary L E, Rai D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C [J]. *Am J Sci*, 1989, 289: 180-213