

不同化学氧化剂去除水中苯并[a]芘的动力学研究

罗冰^{1,2}, 张清东¹, 蔡信德², 刘晓文², 王冬莹², 李霞²

1. 西南科技大学环境与资源学院, 绵阳 621010
2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

摘要 以环境中常见的多环芳烃污染物苯并[a]芘(Bap)为研究对象,探讨了类Fenton试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾在不同条件下对水中Bap的去除效果以及动力学规律。结果表明,类Fenton试剂氧化Bap的效果最好,去除效率达90.3%;其次是活化过硫酸钠,去除率为86.9%;高锰酸钾对Bap的去除率为76.7%。3种氧化剂氧化Bap的反应过程均符合一级反应动力学规律。根据阿伦尼乌斯方程,做出反应速率常数与温度的关系曲线,计算得到3种氧化剂氧化Bap的表观活化能,其数值均大于一般化学反应,表明该氧化反应比一般的化学反应慢。

关键词 苯并[a]芘;氧化;速率常数;活化能

中图分类号 X131.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.2.011

Kinetics of Benzopyrene Oxidation in Water by Different Oxidants

LUO Bing^{1,2}, ZHANG Qingdong¹, CAI Xinde², LIU Xiaowen², WANG Dongying², LI Xia²

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China
2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China

Abstract In order to investigate the removal ability of polycyclic aromatic hydrocarbons, the most widely existent benzopyrene (Bap) is chosen as the target pollutant. Different oxidants like the modified Fenton reagent, activated persulfate and permanganate are evaluated for removal of Bap from drinking water and the kinetic law of Bap Oxidation is studied. The result shows that modified Fenton reagent has the highest Bap removal rate (90.3%). The removal of Bap by activated persulfate reaches 86.9%. Permanganate can remove 76.7% of Bap. The removal of Bap with these oxidants obeys the first-order kinetics and the curve between the reaction rate constant and temperature is shown using Arrhenius. Meanwhile, the reaction activation energies of different oxidants are obtained, and their chemical reaction rates are slightly lower than that of the common chemical reaction, which reveals that the Bap oxidation by these oxidants is not feasible.

Keywords benzopyrene(Bap); oxidation; reaction rate constant; reaction activation energy

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)指2个或2个以上苯环以线性、非线性方式稠合在一起的碳氢化合物,包括稠环芳烃(苯环之间以稠环形式连接)和非稠环芳烃(苯环间通过单键连接或通过一个或几个碳原子连接)^[1]。PAHs具有特殊的苯环结构,难以被降解,在环境中普遍存在,且具有持久累积和放大效应,是一类典型的持久性有机

污染物(POPs)。目前发现的致癌性PAHs及其衍生物已超过400种,而1979年由美国环保局公布的16种优先监测对象(从二环的萘到六环的芘)一直是研究的重点^[2-5]。

16种PAHs中,苯并[a]芘(Bap)具有高度密集的五环结构,因其有活泼的中菲键,而没有活泼的对位, π 电子在很大程度上被限定在中菲键上,故其致癌性较强(图1)。再加上

收稿日期: 2013-09-09; 修回日期: 2013-11-29

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAD07B13); 西南科技大学研究生创新基金项目(13ycjj19)

作者简介: 罗冰, 硕士, 研究方向为土壤污染修复, 电子信箱: 510120206@qq.com; 张清东(通信作者), 副教授, 研究方向为土壤污染修复与废物资源化, 电子信箱: zqdonger@126.com

引用格式: 罗冰, 张清东, 蔡信德, 等. 不同化学氧化剂去除水中苯并[a]芘的动力学研究[J]. 科技导报, 2014, 32(2): 68-72.

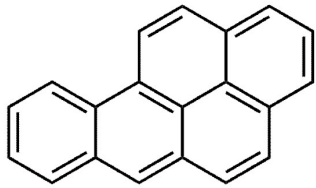


图1 苯并[a]芘结构式

Fig. 1 Structure of Bap.

其来源(包括天然源和人为源,如各种矿物燃料高温不完全燃烧)与分布都比较广泛,受到广泛关注^[6]。

近年来,关于不同氧化剂对场地污染土壤中PAHs的去除效率,已经有一些报道。但因为土壤理化性质不同,16种PAHs结构的差异和在土壤中分配的比例不同,氧化剂氧化污染物存在先后顺序,通过多种污染物的总去除率反应氧化剂的修复效率^[7-9],在一定程度上不能反应单一的氧化剂对单一PAHs的氧化效果。在实际的工程应用中,一定要根据修复的目标来选择合适的氧化剂,目标污染物不同,适宜的氧化剂类型也有所差异。

本实验采用一定浓度的类Fenton试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾溶液作为氧化剂,通过间歇反应试验,在纯水中对难以生物降解的目标污染物Bap进行去除效果及动力学研究,以期后续土壤中Bap的去除提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试剂与设备

有机溶剂:丙酮(广州奥诗科化工有限公司)为分析纯,二氯甲烷、正己烷(北京迪科马科技有限公司),均为色谱纯。

试剂:苯并[a]芘(99%)、萘(95%)、苯并[a]芘标准品、萘标准品(百灵威科技有限公司),均为分析纯,高锰酸钾(>99.5%,天津市化学试剂总厂)、过硫酸钠(天津大茂化学试剂厂)、硫代硫酸钠(广州化学试剂厂)、柠檬酸(天津大茂化学试剂厂)、硫酸亚铁(天津市福晨化学试剂厂)、30%过氧化氢(广州化学试剂厂)、重铬酸钾(天津大茂化学试剂厂)、浓硫酸(广州市御和田化工科技有限公司)、400℃灼烧4h后的无水硫酸钠(广州化学试剂厂),均为分析纯。

设备:恒温水浴振荡箱(HZS2H),超声波清洗器(KQ3200E),旋转蒸发仪(RE 52;86A),BT224S电子分析天平(赛多利斯),Saturn 2100T气相色谱-质谱联用仪(美国Varian公司),马弗炉。

1.2 实验方法

1.2.1 水样制备

称取0.0027 g Bap放入1 L棕色广口瓶中,用10 mL丙酮溶解后,用纯水定容至1 L,使水中Bap的浓度为2.7 mg/L。

1.2.2 Bap标准曲线建立

平行移取一系列不同体积的0.6 mg/L Bap溶液,浓度分

别为0.00、0.03、0.06、0.15、0.30、0.45、0.60 mg/L,作为标准曲线的检测浓度,分别在气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)上分析,依据离子的质荷比与其对应强度之间的关系,做出峰面积对浓度的工作曲线。

1.2.3 Bap氧化实验

实验主要分为两大部分:

1) 主要考查3种氧化剂在3种不同浓度下对模拟水样中定量Bap的去除效能。共设9个处理,涉及3种氧化剂,每种氧化剂3种剂量,每个处理3个平行,同时进行空白实验。室温下氧化12 h后各取20 mL水样,终止反应,测定水样中Bap浓度。

2) 主要选用3种氧化剂的一种适宜浓度,考查其在20、25、30、35℃的动力学特征。以第一部分实验后确定的3种氧化剂最佳反应剂量为基础,先后分别在20、25、30、35℃下进行氧化实验,并设定取样时间为4、12、24、32h。实验流程如图2所示。

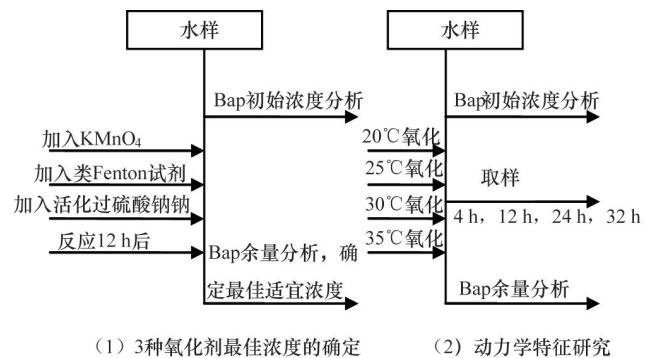


图2 实验流程

Fig. 2 Schematic diagram of experiment

1.2.4 Bap样品分析前处理

取水样20 mL装入60 mL分液漏斗中,加入20 mL二氯甲烷萃取,震荡5 min,静置分层(要充分分层),将二氯甲烷层收集于鸡心瓶中。水层再加入20 mL二氯甲烷,重复上步骤萃取2次,合并萃取液后,向萃取液中加入10 g灼烧过后的无水硫酸钠,摇匀后,静置。取上清液20 mL于鸡心瓶,然后在35℃下旋转蒸发浓缩,用正己烷定容至1 mL,待测。

1.3 分析方法

采用气相色谱-质谱联用仪测定Bap浓度^[11,10-12]。定性分析为全扫描方式,扫描范围为250~252 m/z(质核比)。定量分析采用外标法(控制所测样品中Bap的响应值在标准工作溶液的浓度范围内,且在仪器的线性范围内),选择离子检测SIM,Bap出峰时间为20.18 min左右。

色谱条件:毛细管柱为DB,5 Low Bleed/MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度为280℃;载气为He,纯度为99.999%;柱箱升温程序:60℃保持1 min,10℃/min升至240℃保持4 min,3℃/min升至280℃保持6 min,20℃/min升至

300℃保持5 min;柱流速为1.5 mL/min。

质谱条件:电离源为电子轰击(EI)源;离子源温度:230℃;GC;MS接口温度:280℃。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

将配制的各个不同浓度的Bap标准溶液,按照样品分析方法分析测定,以浓度为横坐标、响应峰面积为纵坐标拟合而得到线性方程为 $y=405423x-12411.2$,其相关系数 $R^2=0.9943$ 。结果表明,Bap浓度在0.03~0.6 μg/mL范围内具有良好的线性关系。

2.2 回收率的确定

本实验中,按照前述方法取样、萃取、浓缩、定容、稀释后Bap的理论浓度为0.135 μg/mL。为了验证结果的可靠性,重复操作整个制样过程,得到水样中Bap实际测定浓度平均值为0.137 μg/mL。

回收率公式为

$$R=C_i/C_s \quad (1)$$

式中, R 为回收率, C_i 为加入标样的浓度, C_s 为水样中实际测定的浓度。

按照前述分析方法可得出,Bap回收率 $R=101.48%$ 。

2.3 3种氧化剂最佳浓度的确定

3种氧化剂按一定剂量加入水样中反应12 h后,比较Bap的去除效果。类Fenton试剂对Bap的去除效率最高,其次是活化过硫酸钠,最后为高锰酸钾,且通过去除率可以确定3种氧化剂最适宜浓度分别为:过硫酸钠浓度为5.991 g/L;高锰酸钾浓度为1.988 g/L,过氧化氢浓度为1.140 g/L(表1)。

表1 氧化剂处理
Table 1 List of oxidants

氧化剂种类	浓度/(g·L ⁻¹)					去除率/%
	柠檬酸	FeSO ₄	H ₂ O ₂	活化过硫酸钠	高锰酸钾	
类Fenton试剂	21.149	13.990	0.285	—	—	76.7
	42.298	27.980	0.570	—	—	76.9
	84.596	55.960	1.140	—	—	76.2
高锰酸钾	—	—	—	—	1.988	70.4
	—	—	—	—	3.976	61.4
活化过硫酸钠	—	—	—	—	7.951	57.2
	21.149	13.990	—	5.991	—	75.2
	42.298	27.980	—	11.982	—	67.9
	84.596	55.960	—	23.964	—	55.6

2.4 3种化学氧化剂对Bap的去除效果

从图3可以看出,随着时间的推移,Bap在3种氧化剂的处理下,去除率逐渐增加,在0~12 h内,去除率增加较为明显。类Fenton试剂对Bap具有较高去除效果,反应32 h后,Bap的去除率可达90.3%,活化过硫酸钠对Bap的去除率可达

86.9%,高锰酸钾对Bap的去除率也有76.7%。氧化剂按照Bap去除率从大到小顺序依次是:类Fenton试剂>活化过硫酸钠>高锰酸钾。这与氧化剂及其氧化基团的氧化还原电位大小有关,即不同的氧化还原电位表现出不同的氧化降解活性,电位越高,氧化能力越强。类Fenton试剂中产生的OH·氧化还原电位为2.8 V^[13],过硫酸钠经Fe(II)活化后产生的SO₄·氧化还原电位为2.5~2.6 V^[14~17],中性高锰酸钾的氧化还原电位为1.695 V^[9,18,19]。氧化剂按照氧化还原电位从大到小顺序依次是:类Fenton试剂>活化过硫酸钠>高锰酸钾。即Bap去除率与其氧化还原电位高低吻合。

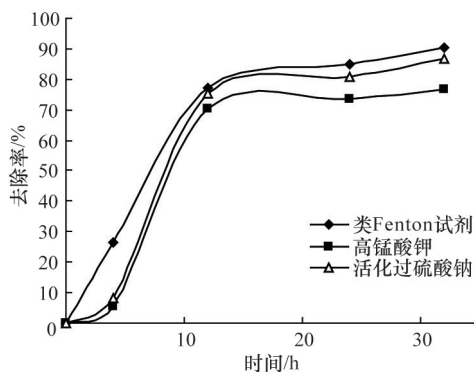


图3 不同化学剂处理后Bap去除率

Fig. 3 Rates of Bap. removed by different chemical oxidants

2.5 反应级数的确定

室温下,假设Bap氧化去除反应符合一级反应动力学方程: $C=C_0\exp(-k\times t)$ ^[20],以 $\ln(C/C_0)$ 为纵坐标,时间为横坐标(图4)。

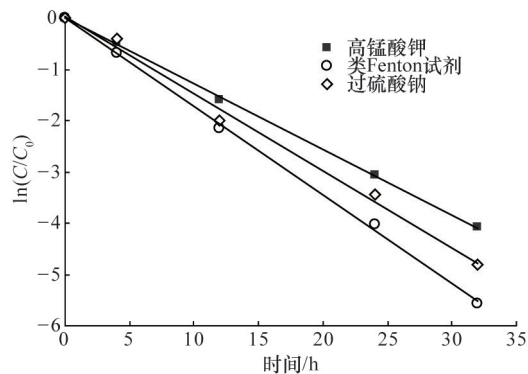


图4 室温下不同氧化剂处理下Bap降解动力学
Fig. 4 Oxidation kinetics for Bap. with different oxidants at room temperature

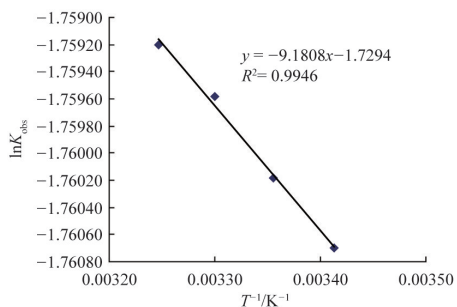
由图4可知,在3种氧化剂选定的适宜浓度下,Bap的去除均符合一级反应动力学方程,模拟结果直线的相关性良好, R^2 均大于0.97,由直线的斜率可以得出每一种氧化剂处理下Bap的反应速率常数 K_{obs} ,即类Fenton试剂、活化过硫酸钠、

高锰酸钾去除 Bap 的反应速率常数分别为 0.17201、0.15052、0.12762 min^{-1} 。

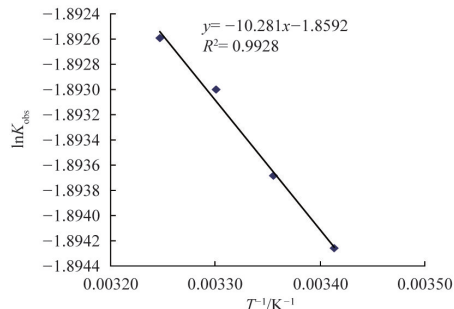
分别在 20、30、35℃ 下,以 $\ln(C/C_0)$ 为纵坐标,时间为横坐标作图,亦可得到类似的模拟结果,得出不同温度下每种氧化剂处理下 Bap 的反应速率常数(表 2)。从表 2 可以看出,同一种氧化剂处理下, Bap 的反应速率常数随温度升高增大。

表 2 在不同温度不同氧化剂处理下 Bap 的反应速率常数
Table 2 Reaction rate constants of Bap. with different oxidants at different temperatures

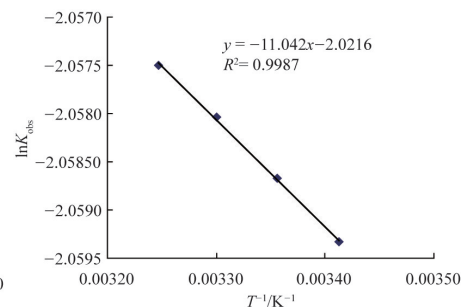
氧化剂	反应速率常数(K_{obs})			
	20℃	25℃	30℃	35℃
类 Fenton 试剂	0.17192	0.17201	0.17213	0.17218
活化过硫酸钠	0.15043	0.15052	0.15062	0.15068
高锰酸钾	0.12754	0.12762	0.12770	0.12778



(a) 类 Fenton 试剂降解 Bap 反应的 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系



(b) 活化过硫酸钠降解 Bap 反应的 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系



(c) 高锰酸钾降解 Bap 反应的 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系

图 5 3 种氧化剂降解 Bap 反应的 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln K_{\text{obs}}$ and T^{-1} in oxidation of Bap. by three kinds of oxidants

3 讨论

类 Fenton 试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾对于土壤中 16 种 PAHs 都有一定的去除效果^[23,24]。然而,高、低环 PAHs 性质不同,土壤类型及其沉积物性质的异同,每一种氧化剂对每一种 PAHs 的氧化效果都不同。从本实验可以得出,对于五环 Bap,类 Fenton 试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾按照去除率从大到小顺序依次是类 Fenton 试剂>活化过硫酸钠>高锰酸钾。而在每一种氧化剂的 3 种浓度范围内, Bap 去除率并不是随着氧化剂浓度的增加而升高,有的甚至反而降低。类 Fenton 试剂主要是因为产生 $\text{OH}\cdot$ 与还原性物质发生反应,当加入的 Fe^{2+} 或 H_2O_2 过量时, Fe^{2+} 容易被氧化成 Fe^{3+} , $\text{OH}\cdot$ 的生成量减少,氧化效果也随之减弱。活化过硫酸钠主要是利用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠产生 $\text{SO}_4\cdot^-$, 氧化有机物。当 Fe^{2+} 过量时, $\text{SO}_4\cdot^-$ 会

2.6 3 种氧化剂氧化 Bap 表观活化能的确定

在温度变化范围不大的情况下,存在化学反应速率常数随温度变化关系的阿伦尼乌斯方程^[21]:

$$K=A\exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

变形后得到:

$$\ln K=-E_a/RT+\ln A \quad (3)$$

式中, K 为反应速率常数, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度, E_a 为表观活化能, A 为频率因子。

在同一种氧化剂处理下,做出不同温度下 $\ln K_{\text{obs}}$ 与 T^{-1} 的关系曲线,由式(3)可以看出,根据关系曲线的斜率,就可以得到 3 种氧化剂氧化 Bap 的表观活化能,如图 5 所示。

根据式(3)可以得出,类 Fenton 试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾氧化 Bap 反应的活化能分别为 76.329、85.476、91.803 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。一般化学反应的活化能在 60~250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能越大,反应越不容易发生,反应速率比较慢^[22]。

与 Fe^{2+} 发生一定的反应,消耗部分的 $\text{SO}_4\cdot^-$, 抑制 Bap 的氧化。

4 结论

1) 类 Fenton 试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾氧化 Bap 的反应均符合一级反应动力学模型,温度对氧化反应速率影响不大。

2) 类 Fenton 试剂、活化过硫酸钠、高锰酸钾氧化 Bap 时,存在最适宜浓度,不是氧化剂浓度愈高,氧化反应效果愈好。在选定的浓度下,即过硫酸钠浓度 6.0 g/L;高锰酸钾浓度 2.0 g/L,过氧化氢浓度 1.14 g/L,32 h 后, Bap 的去除率都能达到 75% 以上,其中类 Fenton 试剂对 Bap 的去除效果最好。

3) 3 种氧化剂氧化 Bap 的活化能均大于一般化学反应,反应慢。3 种氧化剂按活化能从大到小的顺序依次为:高锰

酸钾>活化过硫酸钠>类Fenton试剂,这与氧化剂的氧化还原电位高低相关。

参考文献(References)

- [1] 王莉丽. 城市污水中多环芳烃的测定方法及其去除特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
Wang Lili. The study on measuring method and removal effectiveness for polycyclic aromatic hydrocarbons in Municipal Wastewater[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.
- [2] Abdollahi S, Raoufi Z, Faghiri I, et al. Contamination levels and spatial distributions of heavy metals and PAHs in surface sediment of Imam Khomeini Port, Persian Gulf, Iran[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 71(1/2): 336-345.
- [3] 李慧, 蔡信德, 罗琳, 等. 某氮肥厂场地土壤PAHs污染特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 702-706.
Li Hui, Cai Xinde, Luo Lin, et al. Characteristics of the PAHs in typical chemical venues in guangzhou[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(4): 702-706.
- [4] Colacicco A, De Gioannis G, Muntoni A, et al. Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs [J]. Chemosphere, 2010, 81(1): 46-56.
- [5] Liao X, Zhao D, Yan X. Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 164-170.
- [6] 杨发忠, 颜阳, 张泽志, 等. 多环芳烃研究进展[J]. 云南化工, 2005, 32(2): 44-48.
Yang Fazhong, Yan Yang, Zhang Zezhi, et al. Research advance of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Yunnan Chemical Technology, 2005, 32(2): 44-48.
- [7] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 857-863.
Zhao Dan, Liao Xiaoyong, Yan Xiulan, et al. Chemical oxidants for remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons at a coking site[J]. Environmental Science, 2011, 32(3): 857-863.
- [8] Valderrama C, Alessandri R, Aunola T, et al. Oxidation by fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 594-602.
- [9] Brown G S, Barton L L, Thomson B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Waste Management, 2003, 23(8): 737-740.
- [10] 宋冠群, 林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1287-1296.
Song Guanqun, Lin Jinming. Sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrix[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(10): 1287-1296.
- [11] 薛佳. 环境样品中16种多环芳烃分析方法研究[J]. 福建地质, 2012, 31(4): 358-367.
Xue Jia. Study on 16 kinds of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment[J]. Geology of Fujian, 2012, 31(4): 358-367.
- [12] 康新立, 王学师, 岳千亮. 对环境水样中多环芳烃的分析研究[J]. 能源与节能, 2011(7): 52-53.
Kang Xinli, Wang Xueshi, Yue Qianliang. Study on polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs) in water sample[J]. Energy and Energy Conservation, 2011(7): 52-53.
- [13] Asha A, Juwarkar, Anupa Nair, et al. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils[J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1996-2002.
- [14] 蔡信德, 吴嘉怡, 杜文婷, 等. 过硫酸钠对砂壤土中三氯乙烯的氧化研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7): 1263-1267.
Cai Xinde, Wu Jiayi, Du Wenting, et al. Removal efficiency of trichloroethylene from the contaminated sandy loam soil using sodium persulfate[J]. China Environmental Science, 2012, 32(7): 1263-1267.
- [15] 晏晓旭, 孙德栋, 于林, 等. 硫酸根自由基处理邻苯二甲酸酯类废水[J]. 大连工业大学学报, 2013, 32(4): 263-266.
Yan Xiaoxu, Sun Dedong, Yu Hui, et al. Treatment for phthalate esters wastewater with sulfate free radical[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2013, 32(4): 263-266.
- [16] 杨梅梅, 周少奇, 刘聃, 等. 活性炭催化过硫酸钠降解金橙G动力学[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 962-967.
Yang Meimei, Zhou Shaoqi, Liu Dan, et al. Degradation kinetics of activated carbon catalyzed persulfate oxidation orange[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 962-967.
- [17] 白晓龙, 杨春和, 乔启成, 等. 热活化过硫酸钠处理亚甲基蓝模拟染料废水研究[J]. 印染助剂, 2013, 30(5): 42-44.
Bai Xiaolong, Yang Chunhe, Qiao Qicheng, et al. Study on methylene blue simulated dye wastewater treated with thermally activated sodium persulfate[J]. Textile Auxiliaries, 2013, 30(5): 42-44.
- [18] 刘尧, 张晓健, 戴吉胜, 等. 高锰酸钾氧化水中乙硫醇的动力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1261-1265.
Liu Yao, Zhang Xiaojian, Dai Jisheng, et al. Kinetics on Ethanethiol Oxidation by Potassium Permanganate in Drinking Water[J]. Environmental Science, 2008, 29(5): 1261-1265.
- [19] Souhail R Al-Abed, G Jegadeesan, J Purandare, et al. Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1088-1092.
- [20] 陈雨喆, 何强, 虞丹尼, 等. 高铁酸钾降解苯并芘的荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1842-1845.
Chen Yuji, He Qiang, Yu Danni, et al. Research on the degradation of Bap with potassium ferrate characterized by fluorescence[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1842-1845.
- [21] 徐勇鹏, 赵丽伟, 王在刚. 高锰酸钾氧化水中恩诺沙星的动力学研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(4): 44-47.
Xu Yongpeng, Zhao Liwei, Wang Zaigang. Kinetics on enrofloxacin oxidation by potassium permanganate in drinking water[J]. Journal of harbin institute of technology, 2013, 45(4): 44-47.
- [22] Liao Xiaoyong, Zhao Dan, Yan Xiulan. Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 164-170.
- [23] Zhang Y, He C, Xu Q, et al. Oxidation characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas over Pd/Y-Al₂O₃ catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2011, 39(7): 543-549.
- [24] Zou Y, Yin H, Tan Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution recorded in annual rings of ginkgo (*Ginkgo biloba* L.): Regression analysis and comparison to other pollutants[J]. Microchemical Journal, 2011, 98(2): 303-306.

(编辑 田恬)