

# 结冰过程对溶解性有机质典型组分 还原 Cr(VI) 的影响

钟宇博<sup>1</sup>, 康春莉<sup>1</sup>, 王月琪<sup>1</sup>, 许晓雷<sup>1</sup>, 包思琪<sup>1</sup>, 薛洪海<sup>2</sup>, 田涛<sup>1</sup>

(1. 吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130012;

2. 吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室, 长春 130118)

**摘要** 研究了结冰过程对溶解性有机质(DOM)的4种典型组分草酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸还原 Cr(VI) 的影响. 结果表明, 在低浓度下 Cr(VI) 在水溶液中不能被4种有机酸所还原; 而在冰中, 不同的有机酸对 Cr(VI) 的去除均有促进作用, 且去除效果随着有机酸浓度的增大逐渐增强. 4种有机酸的作用效果强弱顺序为草酸>酒石酸>苹果酸>柠檬酸. 通过使用不同浓度的无机盐和无机酸可以改变冰表面上类似液体层的厚度来抑制 Cr(VI) 的还原, 作用效果与无机盐种类无关. 溶液的初始 pH 值和有机酸结构是影响 Cr(VI) 还原的重要因素. 实验条件下冷冻浓缩效应的富集倍数至少可达  $10^3$ , 对冰中草酸去除 Cr(VI) 有明显的促进作用.

**关键词** Cr(VI); 还原; 冰; 溶解性有机质

**中图分类号** O647

**文献标志码** A

结冰过程是自然界普遍存在的自然现象, 诸如河流、湖泊及海洋的结冰过程, 土壤的冻融过程, 对流层上部大气液滴的结冰过程以及雪、霜等天气现象的形成过程. 近年来, 结冰过程对环境中污染物迁移转化的影响受到广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 在水溶液结冰过程中, 化学反应的表观速率常数会明显增大, 最高可达到  $10^5$  倍<sup>[6-9]</sup>. 研究认为, 水在结冰过程中会形成大量气-冰界面(Air-ice interface)、微囊(Micropocket)和微小纹脉(Microvein). 在这些边界上水分子的存在状态介于固态与液态之间, 具有与液态水类似的性质, 因此将这种边界层称为类似液体层(Liquid-like layers, LLL)<sup>[10]</sup>. 在溶液结冰过程中, 大部分无机或有机溶质从冰晶中排出, 在上述边界的 LLL 中浓缩, 此过程即为冷冻浓缩效应, 它是导致冰中化学反应加速的主要原因. 一方面, 结冰过程中的冷冻浓缩效应使反应介质中反应物局部浓度升高, 从而导致反应速率加快<sup>[11]</sup>. 缓慢地冻结水溶液, 会使冰冻样品中溶质的局部浓度提高  $10^6$  倍<sup>[12]</sup>. 结冰过程中形成的这种高局部浓度在冰中得以继续存在, 也会提高冰中的化学反应速率. 此外, 结冰过程中的冷冻浓缩效应会引起局部 pH 值发生显著变化, 从而对结冰过程中以及结冰后的化学反应产生显著影响<sup>[13]</sup>. 冷冻浓缩效应导致化学反应加速的现象, 意味着一些在水中进行得很慢、甚至可以被忽略的反应对环境地球化学过程以及生态环境的影响要远远超过人们现有的预期. 这方面的研究有助于全面、深入地认识自然界的环境地球化学过程, 具有重要的理论和实际意义.

Cr(VI) 和 Cr(III) 是环境中铬的主要存在形式, 通常前者的毒性远大于后者<sup>[14]</sup>. 因此, 自然界中 Cr(VI) 转化成 Cr(III) 的途径备受关注. 虽然, Cr(VI) 在自然环境中可以被许多有机物质如苯醌类、有机硫化物以及溶解性有机质(DOM)等还原形成 Cr(III), 但该过程通常进行得非常缓慢, 有的需要几个月到几年的时间<sup>[15]</sup>, 并且需要很强的酸性条件<sup>[16]</sup>, 或者高温<sup>[17]</sup>, 或者极高的浓度. 因此, 虽然理论上 Cr(VI) 在环境中可以被有机质直接还原, 但实际上这种还原过程并不容易发生. 目前, 已有研究<sup>[18,19]</sup>表明, 结冰过程可以极大地促进 Cr(VI) 的还原. 但有关冰中 Cr(VI) 还原的机理、作用过程和影响因素尚有待深入研究.

收稿日期: 2017-03-29. 网络出版日期: 2017-11-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41073063, 41403101)资助.

联系人简介: 田涛, 男, 博士, 讲师, 主要从事环境化学与环境材料方面的研究. E-mail: tiantao@jlu.edu.cn

溶解性有机质(DOM)是陆地和水生生态系统中一类重要的、十分活跃的化学组分,也是环境中重要的有机配位体和还原剂,对元素的地球化学循环及污染物的迁移转化均具有重要影响.基于此,本文研究了在DOM的4种典型组分即草酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸作用下的结冰过程中Cr(VI)还原的动力学规律,考察了影响因素,分析了作用机理.本文研究结果为准确预测铬等重金属污染物的生物有效性和环境风险提供了理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

重铬酸钾(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);二水合草酸、一水合柠檬酸、DL-苹果酸及L(+)-酒石酸均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);二苯基碳酰二肼(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);丙酮(分析纯,北京化工厂)

VIS-7220型分光光度计(北京第二光学仪器厂);BC/BD-447SH型冰柜(澳柯玛公司);RC-4型温度记录仪(精创电气股份有限公司).

### 1.2 实验过程

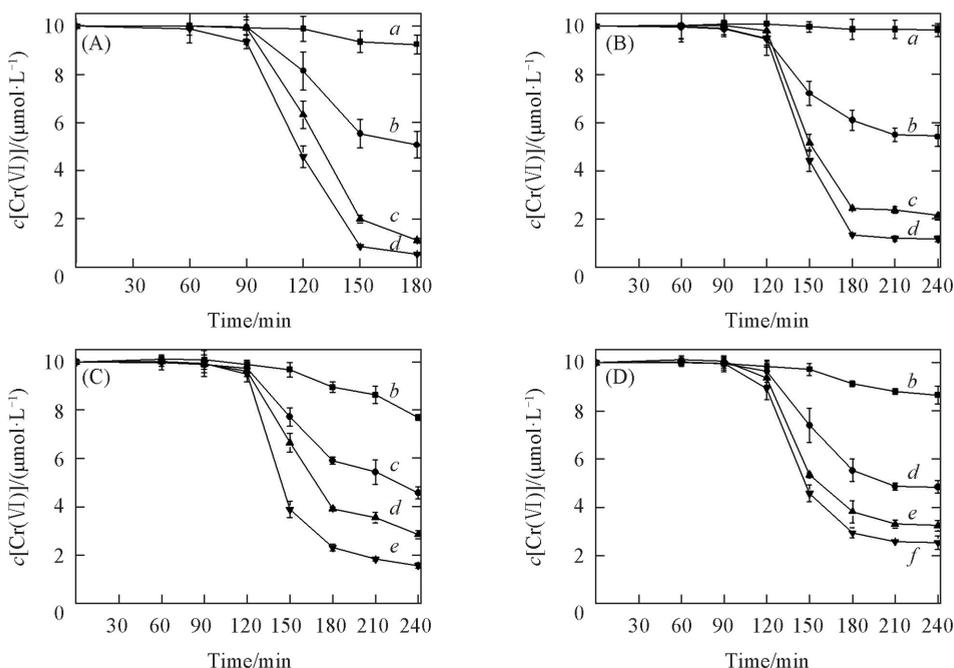
取2.5 mL铬标准贮备液和不同体积有机酸溶液置于500 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,配制成铬-有机酸混合溶液,Cr(VI)初始浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$ .分别取15 mL上述混合溶液,移入内径为15 mm的具塞玻璃管中,放入冰箱( $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ )中,开始计时.于不同时间点每次取3个平行样,融化后采用二苯基碳酰二肼分光光度法(GB7467-87)测定溶液中Cr(VI)的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 冰相中Cr(VI)与有机酸反应的动力学特征

实验中各条件下的冰相反应均进行了水溶液对照实验,结果表明,水相中无相关反应发生.

图1示出了冰相中不同浓度的草酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸对Cr(VI)去除的影响.由图1可知,与水相反应不同,在冰相中有机酸-Cr(VI)体系发生了明显的化学反应,Cr(VI)的浓度随时间显著降低.不同浓度的有机酸对Cr(VI)的去除均有促进作用,且随着有机酸浓度的增大,Cr(VI)的去除效果



**Fig.1** Effects of concentrations of the organic acids on the removal of Cr(VI) in ice  
 $c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ . (A) Oxalic acid; (B) tartaric acid; (C) malic acid; (D) citric acid.  
 Concentration of organic acid/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 10; b. 20; c. 30; d. 40; e. 50; f. 60.

逐渐增强. 4 种有机酸的作用效果强弱顺序为草酸>酒石酸>苹果酸>柠檬酸.

图 2 为冰相实验过程中的样品温度变化曲线. 由图 2 可知, 当溶液放入  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  的冰箱后, 溶液温度开始下降,  $0\sim 25\text{ min}$  内溶液从初始温度下降至  $-4.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 变为过冷水; 在  $26\text{ min}$  时溶液温度变为  $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 结冰过程开始;  $26\sim 105\text{ min}$  内溶液温度维持在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 说明结冰过程在进行中;  $106\text{ min}$  后溶液温度开始逐渐下降, 说明结冰过程已结束; 随后温度继续下降至  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

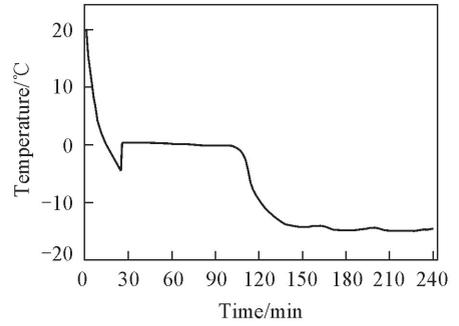


Fig.2 Temperature variation curve in the sample freezing process

比较图 1 和图 2 可知, 反应  $90\text{ min}$  以内, 草酸对 Cr(VI) 的去除作用很小, 草酸对 Cr(VI) 的去除主要发生在  $90\sim 150\text{ min}$ ,  $150\text{ min}$  后反应速度趋于缓慢. 这说明冰中草酸对 Cr(VI) 的还原作用主要发生在结冰即将结束的后期及结冰完成后的初期. 在结冰之前的大部分时间内, Cr(VI) 的去除反应没有发生. 在酒石酸、苹果酸和柠檬酸与 Cr(VI) 的反应中, 反应  $120\text{ min}$  以内, 3 种酸对 Cr(VI) 的去除作用很小, 酒石酸、苹果酸和柠檬酸对 Cr(VI) 的去除主要发生在  $120\sim 180\text{ min}$ ,  $180\text{ min}$  后反应速度趋于缓慢. 这说明冰中酒石酸、苹果酸和柠檬酸对 Cr(VI) 的还原作用主要发生在结冰完成后的初期. 在结冰之前的大部分时间内, Cr(VI) 的去除反应没有发生. 此结果表明, 在结冰后期或结冰完成的初期, 冷冻浓缩效应使得 LLL 中的反应物浓度足够高, 并迅速发生反应.

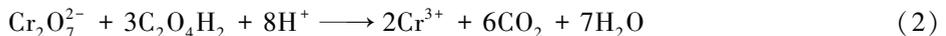
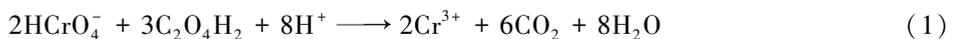
利用一级动力学方程  $\ln(c_t/c_0) = kt$  对图 1 中 Cr(VI) 浓度发生明显变化的时间段的曲线进行拟合, 其中草酸选取时间段为  $90\sim 180\text{ min}$ , 酒石酸、苹果酸和柠檬酸选取时间段均为  $90\sim 210\text{ min}$ . 所得的一级动力学方程及参数列于表 1. 由表 1 可知,  $\ln(c_t/c_0)$  对  $t$  的线性关系较好, 说明冰相中 Cr(VI) 与 4 种有机酸的反应均符合一级反应动力学模型.

Table 1 Simulation of the first order kinetics of the reduction of Cr(VI) in ice

Acid	Concentration/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	First order kinetics equation	$k/\text{h}^{-1}$	Coefficient of determination, $R^2$
Oxalic acid	10	$y = -0.0007x + 0.0543$	0.0007	0.8520
	20	$y = -0.0065x + 0.4814$	0.0065	0.9109
	30	$y = -0.0200x + 2.1408$	0.0200	0.9039
	40	$y = -0.0273x + 2.0323$	0.0273	0.9107
Tartaric acid	10	$y = -0.0002x + 0.0333$	0.0002	0.9000
	20	$y = -0.0054x + 0.5112$	0.0054	0.9609
	30	$y = -0.0142x + 1.4327$	0.0142	0.9097
	40	$y = -0.0207x + 2.0973$	0.0207	0.9133
Malic acid	20	$y = -0.0014x + 0.1477$	0.0014	0.9380
	30	$y = -0.0056x + 0.5608$	0.0056	0.9406
	40	$y = -0.0098x + 0.9895$	0.0098	0.9276
	50	$y = -0.0159x + 1.5606$	0.0159	0.9372
Citric acid	20	$y = -0.0011x + 0.1103$	0.0011	0.9145
	40	$y = -0.0066x + 0.6651$	0.0066	0.9543
	50	$y = -0.0104x + 1.0119$	0.0104	0.9469
	60	$y = -0.0127x + 1.2155$	0.0127	0.9445

## 2.2 冰相中不同种类有机酸对 Cr(VI) 去除的对比分析

冰相中 Cr(VI) 与草酸的反应可通过如下反应式表示<sup>[18]</sup>:



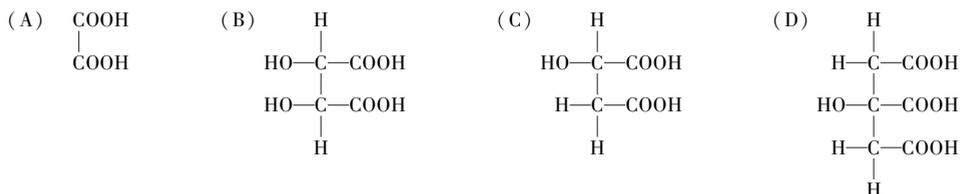
通过检测实验过程中体系 Cr(III) 的浓度<sup>[19]</sup>, 证明了反应过程中 Cr(VI) 已还原形成 Cr(III). 由于反应需要  $\text{H}^+$  的参与, 故酸性条件会促进反应的发生. 实验中使用的不同浓度有机酸所对应的 pH 值如表 2 所示. 由表 2 可知, 当有机酸浓度由小变大时, 体系的 pH 值也不断减小, 会促进 Cr(VI) 的还原. 因此, 除了质量作用定律的影响之外, 随着有机酸初始浓度的增大, 体系的 pH 值减小, 酸性增强,

Cr(VI) 的去除率也显著提高.

**Table 2 Initial pH values of Cr(VI)-organic acid system under different concentrations of the organic acids**

Concentration/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Initial pH value				Concentration/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Initial pH value			
	Oxalic acid	Tartaric acid	Malic acid	Citric acid		Oxalic acid	Tartaric acid	Malic acid	Citric acid
10	5.19	5.27	—	—	40	4.60	4.64	4.75	4.68
20	4.98	4.98	5.04	5.02	50	—	—	4.60	4.46
30	4.86	4.86	4.95	60	—	—	—	4.39	—

尽管 4 种有机酸在水溶液中的电离常数不同, 但对于极稀的溶液来说, 当 4 种有机酸初始浓度相同时, 其 pH 值基本相同. 由表 1 可知, 当草酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸的浓度相同时, 4 种有机酸对 Cr(VI) 的去除速率高低顺序为草酸>酒石酸>苹果酸>柠檬酸. 由式(1)和(2)可见, 由于有机酸本身参与了反应, 因此不同的有机酸由于自身的性质、结构不同, 对于 Cr(VI) 的去除效果也不同. 由 4 种有机酸的结构式(见图 3)可知, 在 4 种有机酸中, 草酸的结构最简单, 最易发生反应, 因而反应速率最快; 而柠檬酸的结构最复杂, 支链最多, 因而反应最慢; 酒石酸和苹果酸结构相近, 但由于酒石酸结构中含有较多性质活泼的羟基基团, 因而酒石酸比较苹果酸更易于反应.



**Fig.3 Structures of the oxalic acid(A), tartaric acid(B), malic acid(C) and citric acid(D)**

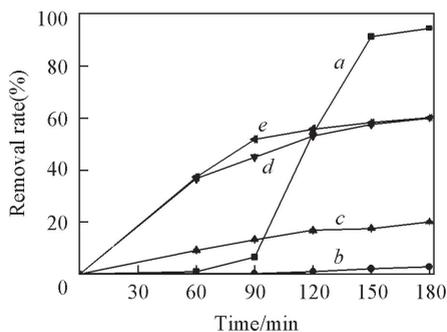
### 2.3 冰相中草酸对 Cr(VI) 去除过程中的冷冻浓缩效应

上述冰相反应在对照水溶液实验中均无反应发生, 而在冰相中发生反应的一个重要原因是冷冻浓缩效应使冰中存在较高的局部浓度. 为了验证实验条件下冷冻浓缩效应的作用, 对 Cr(VI)-草酸体系做了水相等比例扩大浓度的对比实验(图 4), 考察了水溶液中高浓度有机酸与 Cr(VI) 的反应. 结果表明, 以冰相中  $c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ , 草酸浓度为  $40 \mu\text{mol/L}$  这一条件为参照, 当水相中 Cr(VI) 和草酸的浓度同时扩大至 200 倍时, 几乎不会发生反应; 二者浓度扩大至 600 倍时, 对 Cr(VI) 有去除作用, 但去除率较低, 反应 180 min 时去除率仅达到 20%; 当二者浓度扩大至 1200 倍时, 去除率有较大提升, 180 min 时去除率可以达到 60%; 二者浓度扩大至 2000 倍时, 180 min 去除率仍为 60%, 这与浓度扩大至 1200 倍基本一致. 而在冰相中反应 180 min 时 Cr(VI) 去除率即高达 94%, 表明实验条件下冷冻浓缩效应的富集倍数至少可达  $10^3$ , 对草酸去除 Cr(VI) 有明显的促进作用.

### 2.4 冰相中无机盐对草酸去除 Cr(VI) 的影响

自然环境的冰中含有多种无机盐组分, 无机盐的存在不但可能影响冰中的化学反应, 而且可能会影响冰的性质. 为此, 考察了几种常见的无机盐  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对冰中草酸去除 Cr(VI) 的影响. 由图 5 可知, 加入无机盐会对草酸去除 Cr(VI) 产生抑制作用, 且抑制作用随着离子浓度的增大而增强. Grannas 等<sup>[20]</sup> 提出了 LLL 层存在的假定以及 LLL 层占比公式:

$$\Phi(T) \approx \frac{\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}} RT_f}{1000 \Delta H_f^0} \left( \frac{T}{T - T_f} \right) C_T^0 \quad (3)$$



**Fig.4 Removal of Cr(VI) by oxalic acid in water**

- a.  $c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 40 \mu\text{mol/L}(\text{ice})$ ;  
 b.  $c[\text{Cr(VI)}] = 2 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 8 \text{ mmol/L}(\text{water})$ ;  
 c.  $c[\text{Cr(VI)}] = 6 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 24 \text{ mmol/L}(\text{water})$ ;  
 d.  $c[\text{Cr(VI)}] = 12 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 48 \text{ mmol/L}(\text{water})$ ;  
 e.  $c[\text{Cr(VI)}] = 20 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 80 \text{ mmol/L}(\text{water})$ .

式中： $\Phi$  为 LLL 层水分子占比； $\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  为水的分子量； $R$  为理想气体常数； $T_f$  为纯水凝固点； $T$  为实验温度； $\Delta H_f$  为水的溶解焓； $C_T^0$  为所有溶质的总摩尔浓度。由式(3)可知，LLL 层的厚度与溶质浓度呈正相关。当盐离子浓度( $C_T^0$ )增大时，LLL 层厚度增大。此时反应区域的增大致使反应物的浓度相对降低，从而使去除率下降。由图 5 可见，相同浓度的  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  对  $\text{Cr(VI)}$  冰相反应的抑制程度基本相同，即  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  的抑制作用基本相同。实验选取的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度可使体系中离子总量与  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  体系相同，由结果可知，在离子总量相同的情况下，3 种无机盐对反应的抑制作用也是相同的，说明无机盐的抑制作用与离子自身的性质关系不大，主要取决于离子的数量。

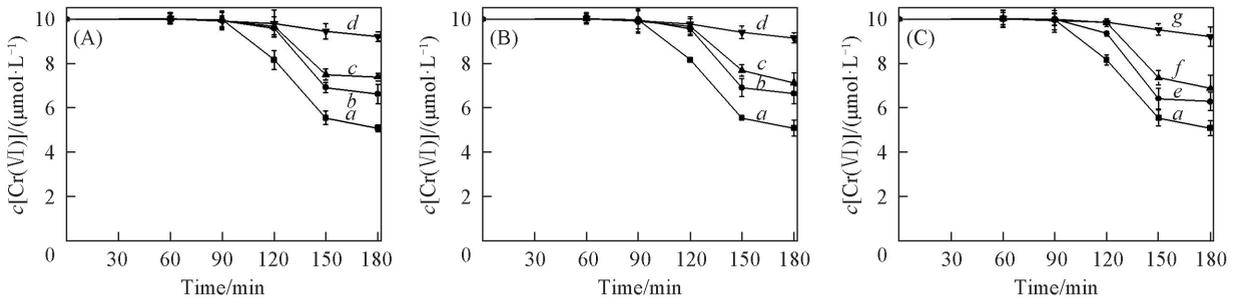


Fig.5 Effects of the concentrations of inorganic salts on the removal of Cr(VI) in ice

$c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 20 \mu\text{mol/L}$ . (A)  $\text{NaNO}_3$ ; (B)  $\text{NaCl}$ ; (C)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Concentration of inorganic salt/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 0; b. 15; c. 150; d. 1.5; e. 10; f. 100; g. 1.

## 2.5 无机酸对 Cr(VI) 去除的影响

2.5.1 冰相中初始 pH 值对 Cr(VI)-草酸体系中 Cr(VI) 去除的影响 在浓度为  $20 \mu\text{mol/L}$  的草酸溶液中，分别用硫酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值，研究初始 pH 值对 Cr(VI) 去除的影响。对照实验结果表明，在各种 pH 值的对照溶液中均不发生反应。图 6 示出了冰相中初始 pH 值对草酸去除 Cr(VI) 的影响，在不调节 pH 值的情况下，混合溶液的初始 pH=4.98。由图 6 可知，将混合溶液 pH 向酸性调节时(pH=3.58)，对 Cr(VI) 的去除有促进作用，去除率增大，去除速率加快，这是因为  $\text{H}^+$  浓度增大对反应有促进作用。但当 pH 值进一步降低至 pH=1.58 时，则表现为抑制作用，这是由于为调节 pH 值加入的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度高达约  $1.3 \times 10^4 \mu\text{mol/L}$ ，此时溶液中离子浓度增大，导致 LLL 层厚度增大，稀释了反应物浓度，导致去除率降低，同时也使反应速度有所减缓。当 pH 值向碱性转变时(pH=5.52, 6.55, 7.56, 8.53)，对反应表现为抑制作用，这是因为体系中  $\text{H}^+$  减少，草酸分子数量不断减少，均不利于 Cr(VI) 去除反应的进行。

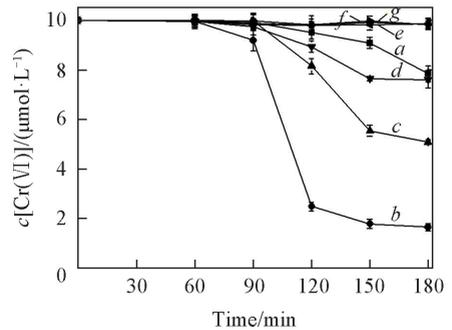
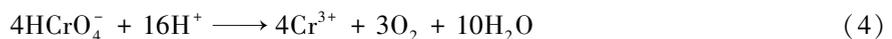


Fig.6 Effects of initial pH values on the removal of Cr(VI) in Cr(VI)-oxalic acid system in ice

$c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 20 \mu\text{mol/L}$ ; pH: a. 1.58; b. 3.58; c. 4.98; d. 5.52; e. 6.55; f. 7.56; g. 8.53.

2.5.2 冰中硫酸作用下 Cr(VI) 的去除 在上节中，为研究冰相中初始 pH 值对 Cr(VI)-草酸体系中 Cr(VI) 去除的影响，选取了硫酸调节溶液的 pH 值。为确定在该体系中硫酸本身对 Cr(VI) 还原反应的影响，考察了 Cr(VI)-硫酸体系中 Cr(VI) 的变化情况。结果表明，在仅有硫酸存在的条件下，冰中 Cr(VI) 也会发生还原反应。

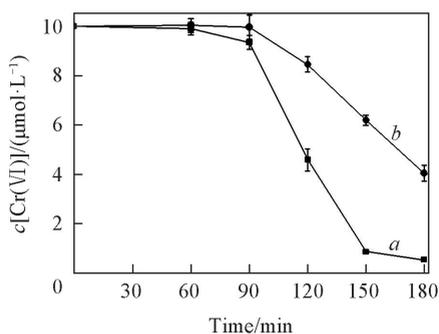
图 7 示出了硫酸溶液初始 pH 值对冰中 Cr(VI) 去除的影响，在不调节 pH 值的情况下，Cr(VI) 溶液的初始 pH 值为 6.55。当溶液 pH 值由 6.55 减小至 5.20，再减小至 4.62 时，Cr(VI) 的去除速率逐渐加快，这是因为体系中发生了如下反应<sup>[21]</sup>：



但是，随着 pH 值由 4.62 进一步降低至 3.58，再降低至 1.53 时，促进作用开始减弱。这也是由于

硫酸的加入使体系的离子浓度增大,导致 LLL 层厚度增大,稀释反应物浓度,导致去除率降低.由于  $\text{pH} = 1.53$  时,加入的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度高达约  $1.5 \times 10^4 \mu\text{mol/L}$ ,导致离子浓度显著增大,故  $\text{Cr(VI)}$  去除率明显降低.

以上实验结果表明,硫酸和草酸均可以促进  $\text{Cr(VI)}$  的还原.为比较二者促进作用的大小,对比分析了在相同初始  $\text{pH}$  值条件下,冰相中  $\text{Cr(VI)}$ -草酸体系和  $\text{Cr(VI)}$ -硫酸体系中  $\text{Cr(VI)}$  的去除效果.由图 8 可知,当初始  $\text{pH}$  值均为 4.6 时,草酸对  $\text{Cr(VI)}$  还原的促进效果优于硫酸.这是由于在  $\text{Cr(VI)}$ -硫酸体系中,仅有  $\text{H}^+$  的作用,而在  $\text{Cr(VI)}$ -草酸体系中,  $\text{H}^+$  和草酸均参与了  $\text{Cr(VI)}$  的还原反应,体系中既有  $\text{H}^+$  的作用,又有草酸有机质的作用,从而导致草酸的促进作用优于硫酸.



**Fig.8** Removal of  $\text{Cr(VI)}$  in  $\text{Cr(VI)}$ -oxalic acid system and  $\text{Cr(VI)}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  system at the same initial  $\text{pH}$  value in ice

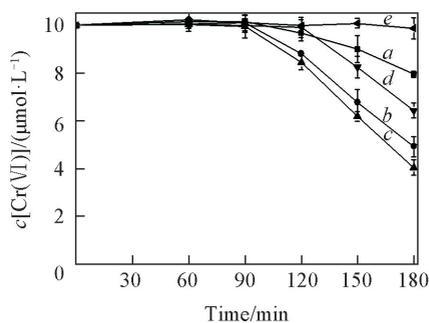
$c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ; a. oxalic acid,  $\text{pH} = 4.60$ ;  
b.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} = 4.62$ .

通过对比分析在初始  $\text{pH}$  值相同条件下,  $\text{Cr(VI)}$ -草酸-硫酸体系和  $\text{Cr(VI)}$ -硫酸体系中  $\text{Cr(VI)}$  的去除效果,发现当初始  $\text{pH}$  值均为 3.58 时,  $\text{Cr(VI)}$ -草酸-硫酸体系中  $\text{Cr(VI)}$  的去除率明显高于  $\text{Cr(VI)}$ -硫酸体系(见图 9).这进一步证明草酸的作用效果优于硫酸,草酸作为有机质也参与了  $\text{Cr(VI)}$  的还原反应.

综上所述,在实验选用的低浓度条件下,  $\text{Cr(VI)}$  在水溶液中不能被草酸、酒石酸、苹果酸及柠檬酸 4 种有机酸所还原;而在冰中,4 种有机酸对  $\text{Cr(VI)}$  的去除均有促进作用,且去除效果随着有机酸浓度的增大逐渐增强.4 种有机酸的作用效果强弱顺序为草酸 > 酒石酸 > 苹果酸 > 柠檬酸.通过使用不同浓度的无机盐和无机酸可以改变冰表面上 LLL 层的厚度来抑制  $\text{Cr(VI)}$  的还原,作用效果与无机盐种类无关.溶液的初始  $\text{pH}$  值和有机酸结构是影响  $\text{Cr(VI)}$  还原的重要因素.实验条件下冷冻浓缩效应的富集倍数至少可达  $10^3$ ,对草酸去除  $\text{Cr(VI)}$  有明显的促进作用.

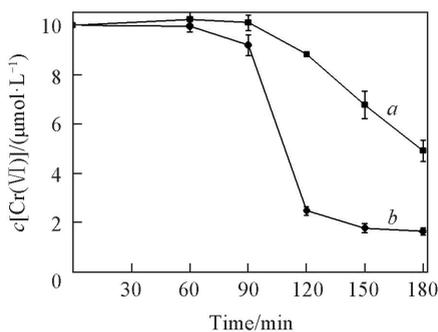
## 参 考 文 献

- [1] Bower J. P., Anastasio C., *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*(30), 6612—6621
- [2] Ge L. K., Li J., Na G. S., Chen C. E., Huo C., Zhang P., Yao Z. W., *Chemosphere*, **2016**, *155*, 375—379
- [3] Fede A., Grannas A. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*(21), 12808—12815
- [4] Bower J. P., Anastasio C., *Environ. Sci.: Processes and Impacts*, **2014**, *16*(4), 748—756
- [5] Tang X. J., Wang Y. X., Kang C. L., Liu H. F., Chen B. Y., Qiu S. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, *36*(9), 1719—1723(唐晓剑, 王依雪, 康春莉, 刘汉飞, 陈柏言, 裴式纶. 高等学校化学学报, **2015**, *36*(9), 1719—1723)
- [6] Kahan T. F., Donaldson D. J., *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*(10), 3819—3824



**Fig.7** Effects of initial  $\text{pH}$  values on the removal of  $\text{Cr(VI)}$  in  $\text{Cr(VI)}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  system in ice

$c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{pH}$ : a. 1.53; b. 3.58;  
c. 4.62; d. 5.20; e. 6.55.



**Fig.9** Removal of  $\text{Cr(VI)}$  in  $\text{Cr(VI)}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  system and  $\text{Cr(VI)}$ -oxalic acid- $\text{H}_2\text{SO}_4$  system at the same initial  $\text{pH}$  value ( $\text{pH} = 3.58$ ) in ice

$c[\text{Cr(VI)}] = 10 \mu\text{mol/L}$ ,  $c(\text{oxalic acid}) = 20 \mu\text{mol/L}$ ;  
a.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b. oxalic acid +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- [ 7 ] Takenaka N., Furuya S., Sato K., Bandow H., Maeda Y., Furukawa Y., *Inte. J. Chem. Kinet.*, **2003**, 35(5), 198—205
- [ 8 ] Bartels-Rausch T., Jacobi H. W., Kahan T. F., Thomas J. L., Thomson E. S., Abbatt J. P. D., Ammann M., Blackford J. R., Bluhm H., Boxe C., Domine F., Frey M. M., Gladich I., Guzman M. I., Heger D., Huthwelker T., Klačn P., Kuhs W. F., Kuo M. H., Maus S., Moussa S. G., McNeill V. F., Newberg J. T., Pettersson J. B. C., Roeselova, M., Sodeau J. R., *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, 14, 1587—1633
- [ 9 ] Xue H. H., Tang X. J., Kang C. L., Liu J., Shi L., Wang H. L., Yang T., *Water Sci. Technol.*, **2013**, 68(11), 2479—2484
- [ 10 ] Bao S. Q., Kang C. L., Zhong Y. B., Zhou L., Yao Z. F., Huang D. M., Wang Y. H., Tian T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2253—2259(包思琪, 康春莉, 钟宇博, 周林, 姚志富, 黄冬梅, 王宇寒, 田涛. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2253—2259)
- [ 11 ] Adorno W. T., Rezzadori K., Arend G. D., Chaves V. C., Reginatto F. H., Luccio M. D., Petrus J. C. C., *Int. J. Food Sci. Technol.*, **2017**, 52, 781—787
- [ 12 ] Heger D., Jirkovsky J., Klán P., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109(30), 6702—6709
- [ 13 ] Abida O., Osthoff H. D., *Geophys. Res. Lett.*, **2011**, 38, L16808—L16812
- [ 14 ] Zhang F., Wang B., Wang J. N., Li X. Y., Li C. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(11), 2117—2124(张凡, 汪滨, 王娇娜, 李秀艳, 李从举. 高等学校化学学报, **2016**, 37(11), 2117—2124)
- [ 15 ] Deng B., Stone A., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2484—2494
- [ 16 ] Kim K., Chung H. Y., Ju J. J., Kim J. W., *Science of Total Environment*, 2017, 590, 107—113
- [ 17 ] Wang Y. H., Chen W. Y., Gu H. B., *China Leather*, **2005**, 34(3), 30—32(王应红, 陈武勇, 辜海彬. 中国皮革, **2005**, 34(3), 30—32)
- [ 18 ] Kim K., Choi W., *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(6), 2202—2208
- [ 19 ] Dong X. L., Ma L. Q., Gress J., Harris W., Li Y. C., *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 267, 62—70
- [ 20 ] Grannas A. M., Bausch A. R., Mahanna K. M., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(43), 11043—11049
- [ 21 ] Kim K., Kim J., Bokare A. D., Choi W., Yoon H., Kim J., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(18), 10937—10944

## Influences of Freezing on the Reduction of Cr(VI) by Typical Components of Dissolved Organic Matter<sup>†</sup>

ZHONG Yubo<sup>1</sup>, KANG Chunli<sup>1</sup>, WANG Yueqi<sup>1</sup>, XU Xiaolei<sup>1</sup>,  
BAO Siqi<sup>1</sup>, XUE Honghai<sup>2</sup>, TIAN Tao<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education,  
Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education,  
Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

**Abstract** The influences of freezing on the reduction of Cr(VI) by four typical components of dissolved organic matter(DOM), namely oxalic acid, tartaric acid, malic acid and citric acid, were investigated. The results show that under the condition of a low concentration in the experiments, Cr(VI) in the aqueous solution cannot be reduced by those four organic acids. However, in the ice, the four organic acids all facilitate to remove Cr(VI). Moreover, the removing effects gradually strengthens with the increasing concentration of organic acids. And the effects of these four organic acids rank as oxalic acid>tartaric acid>malic acid>citric acid. The concentration of inorganic salts and inorganic acid can inhibit the reduction of Cr(VI) by changing the thickness of liquid-like layers in the ice surface, but the inhibiting effect is independent of the kinds of inorganic salts. It is the initial pH of the solution and the structure of the organic acid that greatly influence the reduction of Cr(VI). Upon the experiment condition, the concentration factor of the freeze-concentration effect can reach 10<sup>3</sup> at least, which apparently facilitates the oxalic acid to remove Cr(VI) in the ice.

**Keywords** Cr(VI); Reduction; Ice; Dissolved organic matter

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.41073063, 41403101).