

绿锈还原转化邻氯硝基苯实验研究

吴德礼^{1,2}, 王文成^{1,2}, 马鲁铭^{1,2}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 合成 2 种含有结构态 Fe(II) 的化合物——硫酸盐绿锈(Gr_{SO₄})和碳酸盐绿锈(Gr_{CO₃}), 研究了它们对邻氯硝基苯(CNB)的还原转化能力, 并探讨了反应途径和还原产物. 实验表明, 2 种绿锈都能使邻氯硝基苯发生快速的还原转化, 绿锈中的结构态 Fe(II) 是主要的还原活性组分, Gr_{SO₄} 的还原能力明显大于 Gr_{CO₃}. 还原产物主要为邻氯苯胺, 绿锈被氧化为磁铁矿、针铁矿等含铁矿物. pH 值对绿锈还原能力有重要影响, pH 值升高有利于绿锈对 CNB 的还原.

关键词: 零价铁; 绿锈; 催化还原; 邻氯硝基苯

中图分类号: X 131.2

文献标识码: A

Reductive Transformation of O-chloronitrobenzene by Green Rust

WU Deli^{1,2}, WANG Wencheng^{1,2}, MA Luming^{1,2}

(1. College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The compounds containing structural Fe(II) including sulphate Green Rust(Gr_{SO₄}) and carbonate Green Rust(Gr_{CO₃}) used in this study were synthesized in laboratory. The reducing capacity of GR for o-chloronitrobenzene(CNB) as well as the reaction pathway and products was investigated. Results show that reductive transformation of o-chloronitrobenzene by Gr_{SO₄} and Gr_{CO₃} is effective and the reducing capacity of Gr_{SO₄} is more than Gr_{CO₃}, the structural Fe(II) as the main active material. O-chloronitrobenzene is mainly transformed to o-chloroaniline after reaction, GR becomes the magnetite and goethite by oxidation reaction. pH is the important influence factor on the reducing capacity of GR and the rise of pH value can increase the reduction rate of CNB by GR.

Key words: zero valent iron; green rust; catalytic reduction; o-chloronitrobenzene

零价铁具有较强的还原能力, 能与氯代有机物、硝基芳香化合物以及高价态重金属离子等发生氧化还原反应^[1-3], 目前零价铁还原转化环境污染物的研究引起了国内外学者的高度关注. 除了单质铁以外, 许多含铁化合物或者矿物也具有还原能力, 比如针铁矿、硫铁矿、绿锈(green rust)等^[4-6]. 绿锈是具有多层结构的 Fe(II)/Fe(III) 氢氧化物复合物, 往往含有阴离子隔层, 其一般组成为 $[\text{Fe}_{(6-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 其中 $x = 0.9 \sim 4.2$; A 为 n 价阴离子, 如 CO_3^{2-} , Cl^- 及 SO_4^{2-} ; y 表示隔层中 H₂O 的数量, 通常为 2~4^[7]. 绿锈是很好的吸附剂, 因为其中间隔层中含有很多可交换的阴离子, 并且该物质为极性非荷电分子.

同时绿锈也是一种很强的还原剂, 具有很高的反应活性, 其活性组分主要是结构中的 Fe(II). 课题组前期研究表明零价铁还原转化污染物的过程能形成绿锈类结构态 Fe(II) 化合物, 可能对还原过程起到重要作用, 笔者在实验室合成不同阴离子层的绿锈, 并以邻氯硝基苯(CNB)为目标污染物研究结构态 Fe(II) 化合物的还原能力和反应机制.

1 实验材料和方法

1.1 仪器和试剂

Thermal 公司 Trace 2000-DSQ 气象色谱质谱联用仪, 色谱柱为 HP-5 毛细管柱, 其内径 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μm, 长度 30 m; 载气为高纯 He 气, 载气流量 1.0 ml·min⁻¹; Rigaku 国际公司 D/max2550VB3 型 X 射线衍射仪(XRD)分析仪; 752 紫外可见分光光度计. 主要试剂包括: 色谱纯级的邻氯硝基苯, 分析纯级的 FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃, H₂SO₄, NaOH, Na₂CO₃ 等.

收稿日期: 2009-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50808136); 同济大学优秀青年人才计划资助项目(2008KJ023); 教育部科技重点资助项目(108142)

作者简介: 吴德礼(1977—), 男, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为铁的反应性能及难降解毒性污染物处理. E-mail: wudeli@tongji.edu.cn

1.2 绿锈的制备方法

绿锈的制作比较简单,主要试剂为亚铁盐,在缺氧的自然环境以及零价铁还原处理废水过程中也能形成该类含铁产物。

硫酸盐绿锈 GR_{SO_4} 的制备方法:按照 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 质量比为 3 分别称取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 于烧杯中,加入去氧去离子水,在磁力搅拌器上剧烈搅动使其充分溶解,滴加 NaOH 溶液调 pH 值为 7,然后转移至厌氧室,用定量滤纸过滤,并用去氧去离子水冲洗至无铁离子检出。滤纸上的物质即是制备的 GR_{SO_4} ,在厌氧环境中保存。

碳酸盐绿锈 GR_{CO_3} 的制备方法:取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加去氧去离子水溶解,按照 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 OH^- 物质的量之比为 0.6 移取 $0.90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 于反应容器中,在磁力搅拌器上充分混合形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,再加入 $0.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ (加入体积与 NaOH 体积相同)后继续搅拌 50 min,然后转移至厌氧室,用定量滤纸过滤,并用去氧去离子水冲洗至无铁离子检出^[8-10]。

在厌氧操作室中将滤纸上的绿锈称量后冲洗到具塞锥形瓶中,加入不同量的邻氯硝基苯溶液。盖上瓶塞于磁力搅拌器上反应。定时取样上清液,测定硝基苯类物质、苯胺类物质和 Cl^- 的质量浓度。

2 绿锈的组成分析

绿锈是 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的氢氧化物, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的含量对绿锈性质有很大影响。首先分析实验室合成的 GR_{SO_4} 和 GR_{CO_3} 中亚铁和三价铁的含量及其组成结构。称取 $2.1684 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.5200 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 合成 GR_{SO_4} ,称取 $3.0024 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 合成 GR_{CO_3} ,然后用盐酸将刚制备好的绿锈完全溶解,定容到 1000 ml ,分别测 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质量,见表 1。

表 1 合成绿锈中 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质量
Tab.1 Content of $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ in green rust

绿锈类别	$\text{Fe}(\text{II})$ 质量/mg	$\text{Fe}(\text{III})$ 质量/mg	$\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 质量比
GR_{SO_4}	390.10	121.94	3.2
GR_{CO_3}	407.70	194.00	2.1

GR_{CO_3} 和 GR_{SO_4} 的 XRD 分析结果如图 1。由图可知,制备的 GR_{CO_3} 样品中可能含有 $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$, $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})$ 等物质;而制备的 GR_{SO_4} 中可能含有 $\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$,

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ 和 FeOOH 等物质。

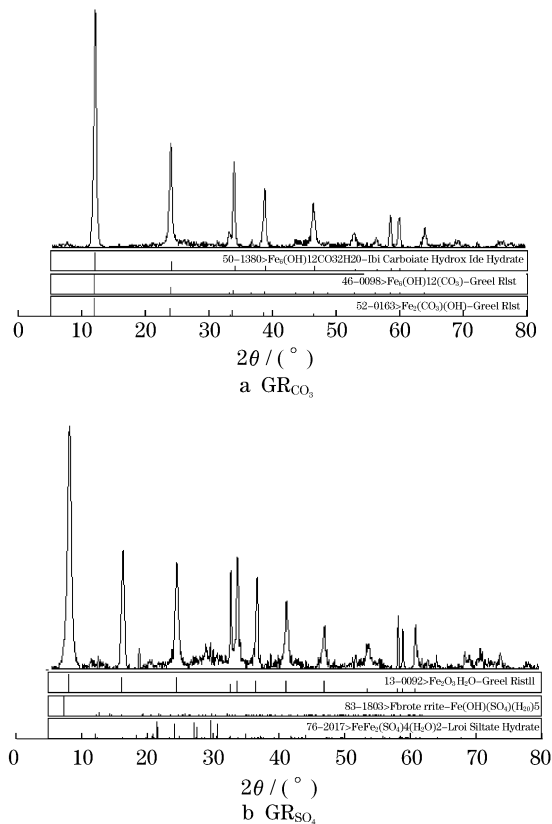


图 1 绿锈的 X 射线衍射分析

Fig.1 X-ray diffraction analysis of green rust

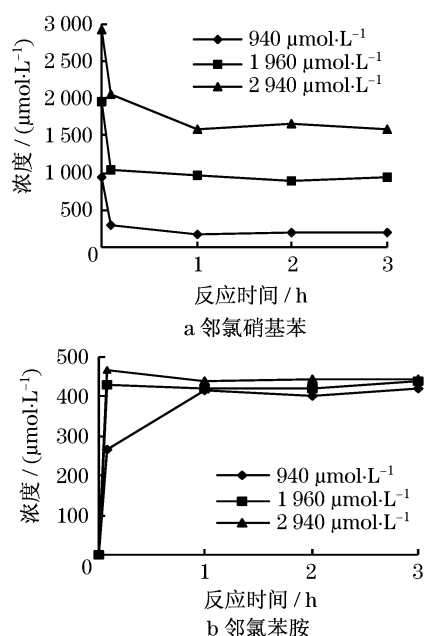
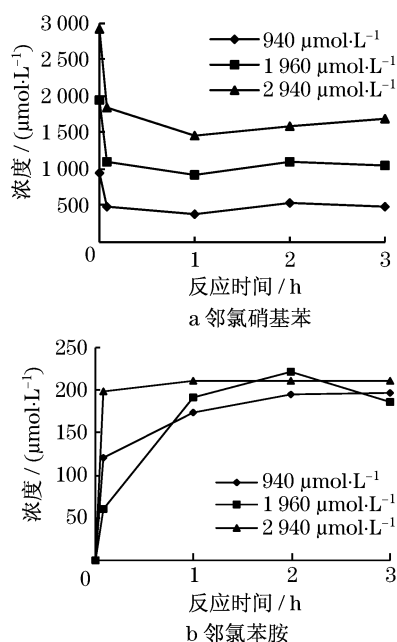
3 结果与讨论

3.1 绿锈对邻氯硝基苯的还原能力

取 $1.0842 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.26 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 制备 GR_{SO_4} ,在制备好的绿锈溶液中分别加入初始浓度为 $940, 1960, 2940 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻氯硝基苯溶液进行反应。结果如图 2。

取 $1.5012 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备 GR_{CO_3} ,在制备好的绿锈溶液中分别加入初始浓度为 $940, 1960, 2940 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CNB 溶液,结果如图 3。

由图 2~3 可知, GR_{CO_3} 和 GR_{SO_4} 能与 CNB 快速发生氧化还原反应,并检测到反应产物邻氯苯胺(CAN)的生成。由于绿锈(GR)的投加量少,而 CNB 的浓度很高,是在 CNB 过量的条件下进行,GR 中的还原活性组分 $\text{Fe}(\text{II})$ 很快反应完毕,1 h 后反应已基本结束,从还原产物的量来看,最终趋于稳定也说明还原剂已消耗完。所以,在 CNB 过量的条件下可以反映 R 的最大还原能力。实验结果表明, GR_{SO_4} 的还原能力明显强于 GR_{CO_3} ,除了 GR_{SO_4} 中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质

图 2 邻氯硝基苯初始浓度对 GR_{SO_4} 反应影响Fig.2 Effect of initial concentration of CNB on the dechlorination of CNB by GR_{SO_4} 图 3 邻氯硝基苯初始浓度对 GR_{CO_3} 反应影响Fig.3 Effect of initial concentration of CNB on the dechlorination of CNB by GR_{CO_3}

量分数比 GR_{CO_3} 高以外,可能是由于 2 种绿锈的组成结构(例如比表面积、层间构型、层间电荷量)的差异导致 GR_{SO_4} 的还原能力明显大于 GR_{CO_3} . 文献研究认为按照绿锈分子结构的空问构型可将绿锈分成 GR_1 和 GR_2 (如图 4). GR_1 是指分子结构的间层插入平面阴离子,例如 GR_{CO_3} , GR_2 是指分子结构的间层插入多面体阴离子,例如 GR_{SO_4} 的分子间层插入了 SO_4^{2-} 四面体. 另外影响绿锈还原能力的因素有:比表面积、层间构型、层间电荷量和 $Fe(II)$ 与 $Fe(III)$ 的质量比^[11].

合 Cl^- 平面分子; GR_2 是指分子结构的间层插入多面体阴离子,例如 GR_{SO_4} 的分子间层插入了 SO_4^{2-} 四面体. 另外影响绿锈还原能力的因素有:比表面积、层间构型、层间电荷量和 $Fe(II)$ 与 $Fe(III)$ 的质量比^[11].

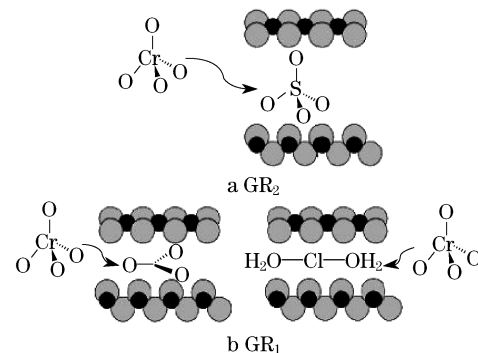


图 4 绿锈层间结构类型

Fig.4 Structure of green rust

3.2 pH 值对绿锈还原能力影响

绿锈只能在一定的 pH 值条件下存在,有报道 GR_{SO_4} 存在的 pH 值范围为 7~11,而 GR_{CO_3} 只存在于 pH 值为 10~11 的范围内. 分别制备了 pH 值为 8,9,10 这 3 种情况下的硫酸盐绿锈,研究了 pH 值对绿锈还原 CNB 的影响,结果如图 5.

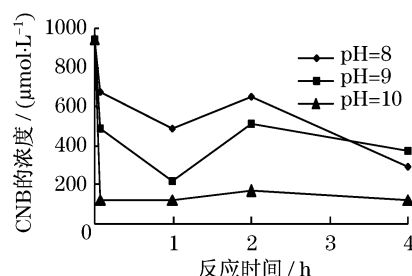


图 5 pH 值对绿锈还原邻氯硝基苯的影响

Fig.5 Effect of pH on the dechlorination of CNB by green rust

随着 pH 值的升高,CNB 的反应速率明显升高,同时其还原产物 CAN 的生成量也大幅增加. Ruby 等^[12]根据能斯特方程得出随着 pH 值的升高绿锈的氧化还原电位降低,还原能力增强,并结合实验数据得到了不同条件下的 $Eh-pH$ 图谱(其中 Eh 为电位). 分析图谱可知绿锈还原能力与 pH 值成正比关系,所以 pH 值升高有利于 CNB 的还原.

3.3 游离态 $Fe(II)$ 的还原

取 1.084 2 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 定容到 250 ml,加入 10 ml CNB 标准污染液,在摇床上振荡反应 24 h,

在不同的时间点取样分析 CNB 和 CAN 的浓度. 结果发现反应液在 24 h 内一直是澄清的, 没有检测出 CAN, 24 h 内 CNB 的浓度也保持不变. 在 GR_{SO_4} 与初始浓度为 $1\,960\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CNB 污染液反应过程中, 考察上清液中的亚铁含量, 如图 6 所示. 在反应过程中上清液还存在少量的 $\text{Fe}(\text{II})$, 但应该是游离态的, 还原能力很弱. 说明游离态亚铁离子不能还原 CNB, 即绿锈还原 CNB 不是靠游离出来的亚铁离子还原, 而是绿锈中的亚铁三价铁复合物能更有效地传递电子到 CNB 分子, 溶液中游离的亚铁离子对此还原反应没有影响, 主要是绿锈结构中的结构态 $\text{Fe}(\text{II})$ 具有较强的还原能力.

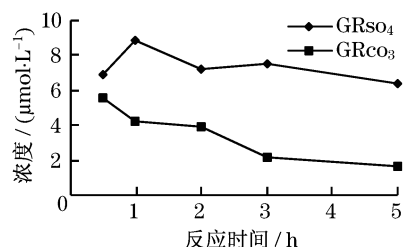


图6 上清液中亚铁浓度

Fig.6 Concentration of $\text{Fe}(\text{II})$ in supernatant liquor

3.4 绿锈的氧化产物

将制备好的 GR_{SO_4} 与 CNB 污染物反应 1 h 和 24 h, 分别对剩余沉淀物做 XRD 分析, 结果表明: 反应 1 h 后绿锈氧化生成 $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, Fe_3O_4 和 FeOOH 等许多铁的氧化物以及水合物的混合物. 反应 24 h 后 Fe_3O_4 和 FeOOH 明显增多, 水合物和羟基氧化物减少. 经过较长时间的进一步老化最终可形成大量的磁铁矿、针铁矿等含铁矿物. Mantha 利用电子能谱(EDS)分析表明铁腐蚀产物中的元素只有 Fe 和 O, 认为绿锈继续被氧化会形成磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[13]. 也有研究认为绿锈本身发生氧化反应会形成水铁矿($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、四方纤铁矿($\beta\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)、磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和磁铁矿(Fe_3O_4)等铁氧化物, 这取决于溶液 pH 值、溶液组成、氧化剂、氧化速率以及脱水的速度和程度^[14].

绿锈发生氧化还原反应后, 生产磁铁矿、针铁矿等结构形态比较稳定的含铁矿物. 如果这些含铁矿物随污水进入生物处理系统, 可能会促进微生物的活性, 而且由于密度较大, 随活性污泥一起沉淀过程中会提高污泥沉降性能, 改善固液分离效果. 含铁矿物对于后继生物处理的影响和作用还需要进一步研究.

3.5 绿锈还原邻氯硝基苯的产物

理论上绿锈降解 CNB 的产物可能有 CAN、硝基苯、苯胺、氯离子等^[15]. 上述反应中都没有检测出氯离子, 说明绿锈对邻氯硝基苯的还原以脱硝基为主. 实验过程中检测出的硝基苯类物质为邻氯硝基苯, 苯胺类物质为邻氯苯胺. 对产物做气相色谱-质谱分析, 检测出邻氯氧化偶氮苯、邻氯偶氮苯和邻氯苯胺等反应产物(图 7). 根据化学反应原理, 邻氯氧化偶氮苯、邻氯偶氮苯应该由邻氯亚硝基苯偶氮反应生成, 但实验中并没有检测到邻氯亚硝基苯, 可能原因是邻氯亚硝基苯在反应液中的存在时间很短, 很快转化成其他物质未能检出. 根据实验数据和文献资料^[14], 推测绿锈降解 CNB 的途径如图 8.

硝基苯类物质被还原为苯胺类物质后, 其毒性会明显降低, 生物降解性能提高. 文献表明: 由于苯环上不同取代基自身吸引电子的能力不同, 对生物的毒性不同, $-\text{NO}_2$ 大于 $-\text{Cl}$ 大于 $-\text{OH}$ 大于 $-\text{NH}_2$ ^[16]. 所以硝基苯类化合物的毒性效应主要与吸电子基团硝基有关, 硝基吸引苯环上的 π 电子云, 使苯环带部分正电荷, 亲电性增强(电子轨道能 Elumo 减小), 毒性增大. 研究表明^[17], 邻氯硝基苯的综合毒性因子模型计算值和回归方程预测值分别为 -0.43 和 -0.19 , 邻硝基苯胺的 ITI(integrated toxicity index)模型计算值和回归方程预测值分别为 -1.10 和 -1.02 , 邻氯硝基苯的生物毒性大于邻硝基苯胺. 由于 $-\text{NO}_2$ 对苯环 π 电子云吸引力大于 $-\text{Cl}$, 即邻硝基苯胺的 ITI 大于邻氯苯胺的, 所以邻氯硝基苯比邻氯苯胺的生物毒性更大. 因此, 通过绿锈还原, 邻氯硝基苯可以被还原为毒性相对较小的邻氯苯胺.

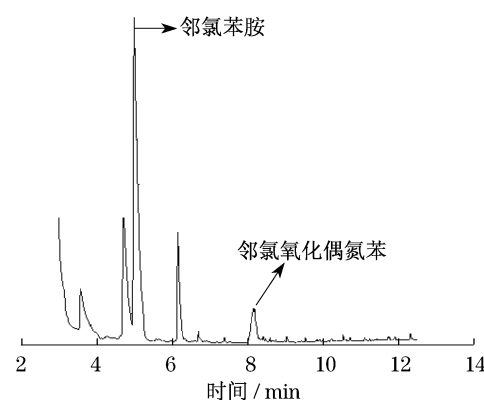


图7 硫酸盐绿锈与邻氯硝基苯反应 5 min 的气相色谱图

Fig.7 Gas chromatogram of reaction products of CNB by green rust within 5 min

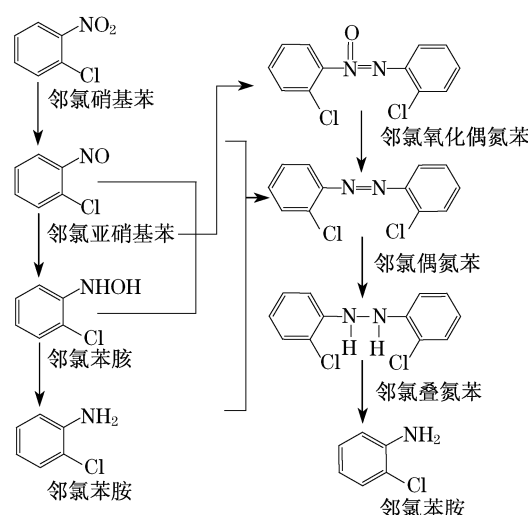


图8 绿锈还原转化邻氯硝基苯的可能途径
Fig.8 Possible reductive reaction pathway of CNB by green rust

4 结论

在实验室通过控制实验条件利用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 制备具有较高反应活性的硫酸盐绿锈 GR_{SO_4} 和碳酸盐绿锈 GR_{CO_3} , 2种绿锈中 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的含量有所差异, 结果导致2种绿锈的反应活性不同。

所制备的2种绿锈都能与邻氯硝基苯发生快速的氧化还原反应, 绿锈中的结构态 $\text{Fe}(\text{II})$ 是主要的还原反应活性组分, GR_{SO_4} 的还原能力明显大于 GR_{CO_3} . 还原产物主要为邻氯苯胺, 邻氯偶氮苯可能为中间反应产物. 绿锈被氧化为磁铁矿、针铁矿等含铁矿物. pH值对绿锈的还原能力具有重要影响, pH值升高有利于绿锈与CNB的还原反应。

参考文献:

- [1] Joo S H, Zhao D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions; effects of catalyst and stabilizer[J]. Chemosphere, 2008, 70(2): 418.
- [2] Kanel S R, Greneche J M, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(6): 2045.
- [3] 吴德礼, 王红武, 马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1802.
WU Deli, WANG Hongwu, MA Luming. Reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons in water by ag/fe catalytic reduction system[J]. Environmental Science, 2006, 27(9): 1802.
- [4] Carlson D L, McGuire M M, Roberts A L, et al. Influence of surface composition on the kinetics of alachlor reduction by iron pyrite[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(11): 2394.
- [5] Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, et al. Dechlorination of carbon tetrachloride by $\text{Fe}(\text{II})$ associated with goethite[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(21): 4606.
- [6] Lee W, Batchelor B. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals: pyrite and magnetite[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(23): 5147.
- [7] Erbs M, Hansen H C B, Olsen C E. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust)[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(2): 307.
- [8] Ruby C, Géhin A, Abdelmoula M, et al. Coprecipitation thermodynamics of iron(II - III) hydroxysulphate green rust from $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ salts[J]. Solid State Sciences, 2003, 37(5): 1055.
- [9] Skovbjerg L L, Stipp S L S, Utsunomiya S, et al. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate Formation of Cr-goethite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 3582.
- [10] Legrand L, Fiquigui A E. Reduction of aqueous chromate by $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ carbonate green rust kinetic and mechanistic studies[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(12): 4587.
- [11] Bond D L, Fendorf S. Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rusts[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(12): 2750.
- [12] Ruby C, Upadhyay C. In situ redox flexibility of $\text{Fe}(\text{II} - \text{III})$ oxyhydroxycarbonate green rust and Fougerite[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(12): 4696.
- [13] Mantha R, Taylor K E, Biswas N, et al. A continuous system for Fe^0 reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(15): 3231.
- [14] O' Loughlin E J, Kemner K M, Burris D R. Effects of AgI, AuIII, and CuII on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by green rust[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(13): 2905.
- [15] 郑昱. 含氯硝基芳烃类污染物 ZVI 还原转化及 QSAR 的研究[D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2005.
ZHENG Yu. Study on reductive transformation of chloronitrobenzenes by zero-valent Iron and QSAR [D]. Hangzhou: Zhejiang University. College of Environmental and Resource Science, 2005.
- [16] 李宝宗. 取代硝基芳烃生物毒性与结构的相关性[J]. 商丘师范学院学报, 2004, 20(5): 113.
LI Zongbao. Correlation study on biological toxicity and structure of substituted nitroaromatic compounds[J]. Journal of Shangqiu Teachers College, 2004, 20(5): 113.
- [17] 王斌, 余刚, 张祖麟, 等. 基于 QSAR 和 PCA 方法的硝基芳烃综合毒性评价 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2007, 47(3): 369.
WANG Bin, YU Gang, ZHANG Zulin, et al. Evaluation of integrated toxicities of nitroaromatic compounds based on QSAR and PCA [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2007, 47(3): 369.