

马军, 杨晶晶, 赵吉. 2009. ABTS 显色分光光度法测定水中微量高锰酸钾 [J]. 环境科学学报, 29(3): 668 - 672

Ma J, Yang J J, Zhao J. 2009. Spectrophotometric determination of trace KMnO_4 in water with 2, 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(3): 668 - 672

ABTS 显色分光光度法测定水中微量高锰酸钾

马军^{1,*}, 杨晶晶¹, 赵吉²

1. 哈尔滨工业大学, 城市水资源开发利用 (北方) 国家工程研究中心, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090

2. 东北电力大学应用化学系, 吉林 132012

收稿日期: 2008-05-09 录用日期: 2009-01-12

摘要: 基于 KMnO_4 与 2, 2'-联氮—双-(3-乙基苯并噻唑啉—6-磺酸) (ABTS) 反应产生的绿色自由基在 415 nm 处有最大吸收值, 建立了一种利用分光光度计测定水中低浓度 KMnO_4 ($0 \sim 4.66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的方法. 在 $\text{pH} = 2.1$ 、ABTS 过量 ($28.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的条件下, KMnO_4 与 ABTS 反应的化学计量关系为 1:5, 产生的绿色自由基能够稳定存在, 其在波长 415 nm 处的摩尔吸收系数为 $\epsilon = (3.34 \pm 0.04) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 该方法对高锰酸钾的检测限 (置信区间 90%) 为 $0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 KMnO_4 计).

关键词: 高锰酸钾; ABTS; 水处理; 分光光度法

文章编号: 0253-2468(2009)03-668-05 中图分类号: X830.2 文献标识码: A

Spectrophotometric determination of trace KMnO_4 in water with 2, 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)

MA Jun^{1,*}, YANG Jingjing¹, ZHAO Ji²

1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

2. Department of Applied Chemistry, Northeast Dianli University, Jilin 132012

Received 9 May 2008; accepted 12 January 2009

Abstract: A new method for the determination of concentrations ($0 \sim 4.66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) of permanganate in water was established. The method is based on the reaction of permanganate with ABTS, 2, 2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate), which forms a green radical cation ($\text{ABTS}^{\cdot+}$) that can be measured spectrophotometrically at a wavelength of 415 nm. The reaction between permanganate and ABTS has a stoichiometry of 1:5 in excess ABTS ($28.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). The absorbance at 415 nm has a good linear relationship with permanganate ($0 \sim 4.66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in phosphate buffered solution ($\text{pH} = 2.1$), with a molar absorptivity, $\epsilon = (3.34 \pm 0.04) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A detection limit of about $0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of KMnO_4 ($1.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ as KMnO_4) can be achieved with a 5 cm optical path with a 90% confidence interval.

Keywords: potassium permanganate; ABTS; water treatment; spectrophotometric method

1 引言 (Introduction)

作为一种环境友好的氧化剂, KMnO_4 被广泛地应用于水处理过程的氧化、混凝、杀菌当中 (Moyers *et al*, 1985). 研究表明, KMnO_4 不仅可以通过氧化氯代烯烃 (如 PCE, TCE, DCEs) 脱氯修复地下水 (Huang *et al*, 2001), 而且可以有效地抑制地表水中藻类的繁殖 (Liang *et al*, 2008). 实验证明, KMnO_4 还能够有效地去除蓝藻产生的藻毒素 (Ma

et al, 1996), 对藻类代谢产物的嗅味也有良好的去除作用 (Dietrich *et al*, 1995). 同时, KMnO_4 用作氧化剂和助凝剂能够降低 THMs 前体物浓度 (Ma *et al*, 1996).

尽管 KMnO_4 在水处理中的应用潜力很大, 但只有少数方法能够测定水中的 KMnO_4 浓度. 高浓度的 KMnO_4 可以通过草酸钠滴定法来确定, 但耗时长. 在波长 525 nm 处直接读取吸光度值这一方法被广泛地用于测定水中 KMnO_4 浓度, 它虽然简便, 但其摩

基金项目: 教育部科技创新重大项目培育基金资助项目 (No. 705013)

Supported by the Ministry of Education of China (No. 705013)

作者简介: 马军 (1962—), 男, 教授 (博士), E-mail: majun_hit@163.com; *通讯作者 (责任作者)

Biography: MA Jun (1962—), male, professor (Ph.D.), E-mail: majun_hit@163.com; *Corresponding author

尔吸收系数较低 ($2300 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 最低检测限高 (采用 5 cm 比色皿测定, $0.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (Richards, 1930). 国内有报道关于利用 KMnO_4 与偶氮胂的褪色反应测定其浓度的方法 (万昆等, 2005), 其检测限可以达到 $0.18 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但必须在硫酸介质中反应.

本文试图基于 KMnO_4 与 ABTS (2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)) 的反应建立一种操作简便、高灵敏度、低检测限的测定水中 KMnO_4 的方法. ABTS 是一种过氧化氢酶的底物, ABTS/ $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 的氧化还原电位为 0.68 V , 容易发生电子转移, 生成稳定的绿色自由基 $\text{ABTS}^{\cdot+}$, 如图 1 所示 (Scott *et al*, 1993). 食品工业中利用氧化产生的 $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 的褪色反应测定果蔬中酚类化合物的抗氧化能力 (Nenadis *et al*, 2004; 朱玉昌等, 2005). 而 ABTS 已经被用于过氧羧酸 (Pinkemell *et al*, 1997)、氯和溴的种属 (Pinkemell *et al*, 2000) 以及高铁的测定 (Lee *et al*, 2005a), 并且 ABTS 法测定高铁已经被成功用于高铁氧化酚类物质的动力学研究 (Lee *et al*, 2005b).

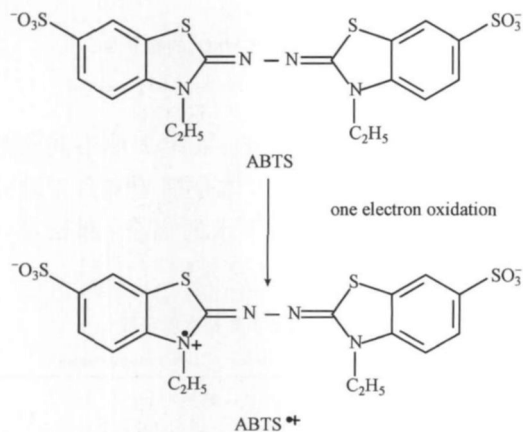


图 1 ABTS 以及其电子氧化产物 $\text{ABTS}^{\cdot+}$

Fig 1 ABTS and its one-electron oxidation product, $\text{ABTS}^{\cdot+}$

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料及仪器

超纯水来自 Milli-Q 系统. 除特别说明外, 所有试剂均为分析纯. 将 0.13 g ABTS 铵盐溶于 100 mL 超纯水中形成 $2.37 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 ABTS 储备液, 在 4°C 条件下储存, 当储备液吸光度值较高时 (波长 415 nm , 在 5 cm 比色皿中吸光度为 0.02), 需重新配置. $\text{pH} = 2.1$ 磷酸缓冲液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 由

$13.465 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $7.8 \text{ mL H}_3\text{PO}_4$ (85%) 溶于 1 L 超纯水制得. 3.2 g KMnO_4 溶于 1 L 蒸馏水中并煮沸 2 h 以充分去除还原性物质, 得到 KMnO_4 储备液; 工作液使用时进行稀释, 在 525 nm 波长下吸光度标定 KMnO_4 浓度. 自由氯溶液采用次氯酸钠配制 (10%), 其浓度用碘量法确定.

利用 UV-752 型分光光度计 (山东高密产) 测定 ABTS 法吸光度 (采用 1 或 5 cm 石英比色皿). 用校准过的 PB-10 pH 计 (德国赛多利斯) 控制 pH.

2.2 以天然水体为本底的测定

采用 2 种不同来源的天然水体评价 ABTS 法在天然水中测定 KMnO_4 浓度的可行性, 两种水经过孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤后在 4°C 条件下冷藏.

2.3 实验过程

ABTS 法测定 KMnO_4 的步骤如下: 将 5 mL 磷酸缓冲液 ($\text{pH} = 2.1$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 0.3 mL ABTS 溶液 ($2.37 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入到 25 mL 比色管中, 然后加入 KMnO_4 溶液振荡, 定容至 25 mL . ABTS 绿色自由基产生后用适当的石英比色皿 (1 或 5 cm) 在 415 nm 波长进行测定 (反应迅速, 充分混合后立即生成稳定的绿色自由基, 可以马上测定), 并进行空白校正. KMnO_4 浓度可以通过比尔-郎伯定律从 415 nm 波长下的吸光度计算得出:

$$[\text{KMnO}_4] = \Delta A_{415}^{415} V_{\text{final}} / (\epsilon V_{\text{sample}}) \quad (1)$$

其中, ΔA_{415}^{415} 为 415 nm 波长处经过校准的样品吸光度; l 为比色皿光程, cm ; ϵ 为摩尔吸收系数, (3.34 ± 0.04) $\times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; V_{final} 为定容后的体积, mL ; V_{sample} 为加入 KMnO_4 的体积, mL .

ABTS 和 KMnO_4 反应标准曲线绘制: 向一系列含有缓冲液和 ABTS 的 25 mL 比色管中加入不同量的 KMnO_4 , 在 415 nm 波长处测定吸光度. KMnO_4 浓度 ($0 \sim 4.66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 通过在 525 nm 波长处测定其吸光度而得到, 浓度低于 $0.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不能准确测定, 通过工作液吸光度及其稀释倍数确定.

$\text{ABTS}^{\cdot+}$ 在 415 nm 波长处的摩尔吸收系数通过碘离子催化 ABTS 和氯的反应确定. 研究表明, 1 mol Cl_2 与 2 mol ABTS 反应产生 $2 \text{ mol ABTS}^{\cdot+}$ (Pinkemell *et al*, 2000).

天然水体中 KMnO_4 浓度的测定: 向 1 L 天然水里加入 50 mL $\text{pH} = 2.1$ 的磷酸缓冲液和过量的 50 mL ABTS 溶液搅拌 4 h 然后将 KMnO_4 按比例投加到 25 mL 充满上述溶液的比色管中.

3 实验结果 (Results)

3.1 ABTS^{•+}的吸收光谱

图 2显示了 ABTS与不同剂量 KMnO_4 反应后的吸收光谱. $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 自由基有 4 个最大吸收峰 (415 nm, 650 nm, 732 nm, 820 nm), 这与其他研究者的结果一致 (Scott *et al* , 1993; Pinkemell *et al* , 1997; Lee *et al* , 2005a). 由于 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 在 415 nm 波长处的吸光度最大, 因此, 本文采用 415 nm 处的吸光度值. 吸收曲线的形状和 最大吸收波长 λ_{max} 不随 KMnO_4 剂量变化而改变.

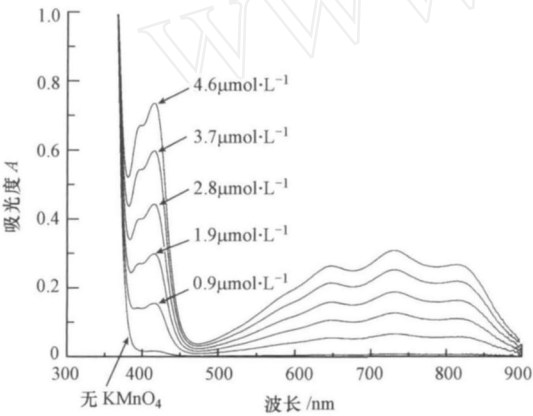


图 2 不同浓度的 KMnO_4 与 ABTS 反应后的吸收光谱

Fig 2 Absorption spectra of the ABTS reagent after reaction with different concentrations of KMnO_4

3.2 灵敏度和精确度

3.2.1 纯水中 ABTS 法测定 KMnO_4 的标准曲线

图 3表明, $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 的吸光度随着 KMnO_4 浓度增加而增大. KMnO_4 在 2 个浓度范围内 ($0 \sim 0.46 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0 \sim 4.66 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的所有标准曲线都为线性 ($R^2 > 0.99$, $n = 24$ 条), 并且其斜率几乎相同 (偏差小于 2%). 因为 ABTS 在 415 nm 波长处有自吸收 ($\approx 0.004 \text{ cm}^{-1}$), 标准曲线在空白校正后经过原点. 每摩尔浓度 KMnO_4 在 415 nm 处引起的吸光度变化为 $(16.60 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 其灵敏度高, 且置信区间为 90% 的检测限为 $0.01 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ ($1.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 KMnO_4 计). 与偶氮胂测定 KMnO_4 浓度的方法相比, 不仅灵敏度高出 7 倍多, 检测限也低了一个数量级 (万昆等, 2005).

3.2.2 以天然水体为本底 KMnO_4 浓度的测定 与纯水相比, 天然水体中含有天然有机物以及各种无机离子, 而其中的一些物质还具有一定的氧化还原能力, 可能会干扰 ABTS 法的测定. 因此, 为了考察

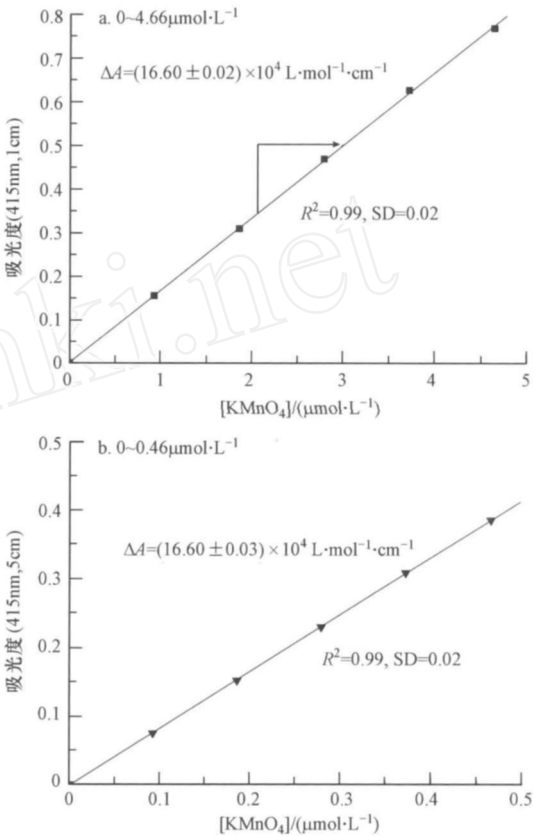


图 3 ABTS 法测定 KMnO_4 的标准曲线

Fig 3 Standard curves for the ABTS method

水中杂质对 ABTS 法的影响, 采用 2 种不同天然水体来进行评价. 2 种天然水体分别是来自于北京某净水厂进水 (地表水和地下水的混合) 和松花江原水, 其基本水质指标如表 1 所示.

表 1 两种天然水体的水质参数

Table 1 Water quality index of two natural waters

水样	DOC / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	碱度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 CaCO_3 计)	pH 值
北京某净水厂进水	6.58	175	8.19
松花江原水	6.77	82	7.88

在 2 种不同来源的天然水 (某净水厂进水和松花江原水) 中, 用 ABTS 法测定 KMnO_4 的标准曲线与在超纯水中的标准曲线进行对比, 如图 4a 和图 4b 所示. 由图可知, 尽管在天然水中水样的空白值较高, 但其斜率与超纯水中的数值相同. 这一结果表明, 天然水体对 ABTS 法测定 KMnO_4 基本没有影响, 但由于水中存在的一些氧化性物质与 ABTS 反应, 导致空白值较高. 从图 4 还可以看出, 松花江原水的空白吸光度明显比北京某净水厂进水高, 这意味着

松花江原水中含有的氧化性物质比北京某净水厂进水更多一些。

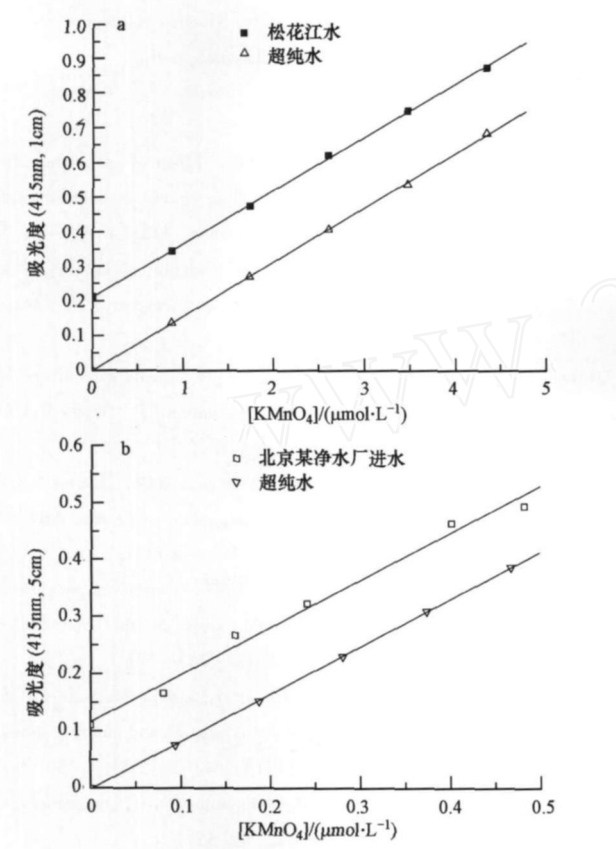


图 4 两种天然水体中 ABTS法测定 KMnO_4

Fig 4 Standard curves for the ABTS method to determine KMnO_4 in different raw waters

3.3 ABTS^{•+}产生的化学计量关系

ABTS法的化学计量关系 ($\Delta[\text{ABTS}^{\bullet+}]/\Delta[\text{KMnO}_4]$) 可以由该方法的灵敏度 ($\Delta A^{415}/\Delta[\text{KMnO}_4] = 16.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)除以 ABTS^{•+}在 415 nm 波长处的摩尔吸收系数 ($\Delta A^{415}/\Delta[\text{ABTS}^{\bullet+}] = \epsilon_{\text{ABTS}^{\bullet+}, 415 \text{ nm}}$)获得. 而 ABTS^{•+}在 415 nm 波长处的摩尔吸收系数可以通过氯和 ABTS 反应产生已知浓度的 ABTS^{•+}计算得出 (Pinkemell *et al*, 2000). 在本文中经过计算得到 $\epsilon_{\text{ABTS}^{\bullet+}, 415 \text{ nm}} = (3.34 \pm 0.04) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这与报道的在 pH 为 0, 波长为 417 nm 条件下测得的摩尔吸收系数 $(3.47 \pm 0.04) \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的结果相似 (Scott *et al*, 1993).

由于 KMnO_4 在不同的 pH 条件下被还原后生成的产物不同, 转移的电子数目也不同, 从而会影响 ABTS 和 KMnO_4 的化学计量数, 故需要在 pH = 2~7 的条件下进行试验, 以确定 ABTS 法适用范围. 从图

5 可以看出, 当 pH 在 2~4 之间变化时化学计量关系为 $\text{ABTS}:\text{KMnO}_4 = 5:1$; 这是由于在 pH 不大于 4 的条件下, KMnO_4 转移 5 个电子变成 Mn^{2+} , 如反应 (2) 所示. 但是, 当 pH 处于 4~7 之间时化学计量关系略小于 4; 这是因为此时不仅会发生反应 (2), 还会发生 KMnO_4 转移 3 个电子变成 MnO_2 的反应 (反应 (3)) (Damm *et al*, 2002), 正是因为反应 (2) 和 (3) 都会发生, 才导致其化学计量数略小于 4. 另外, 由于生成的新生态的 MnO_2 具有很强的吸附能力 (张立珠等, 2006), 它会吸附 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 导致吸光度随着时间的延长不断降低, 从而不利于 KMnO_4 浓度的准确测定. 因此, ABTS 法测定 KMnO_4 浓度的最佳 pH 值范围为 2~4.

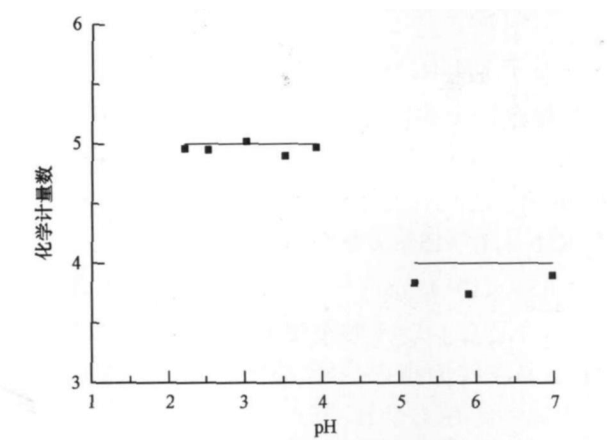
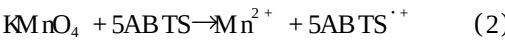


图 5 pH 对 KMnO_4 -ABTS 反应化学计量关系的影响

Fig 5 Stoichiometric factor for KMnO_4 -ABTS reaction as a function of pH

3.4 ABTS^{•+}的稳定性

在超纯水中 pH = 2.1 条件下 KMnO_4 ($0.52 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 产生的 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 很稳定, 在 10h 时间内吸光度的衰减小于 5%, 这与报道中在 pH = 4.3 条件下高铁产生的 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 的稳定性一致 (Lee *et al*, 2005a). 本实验进一步检测 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 在两种天然水中的稳定性, 结果如图 6 所示 (以松花江水和北京某净水厂进水为本底时 KMnO_4 投量分别为 $3.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 结果显示, pH = 2.1 条件下 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 在波长 415 nm 处吸光度 2 h 后在松花江原水和北京某净水厂进水中分别降低 0.46% 和 3.4%. 尽管 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 在天然水体中不如在超纯水中稳定, 但仍有充足的时间进行准确测定.

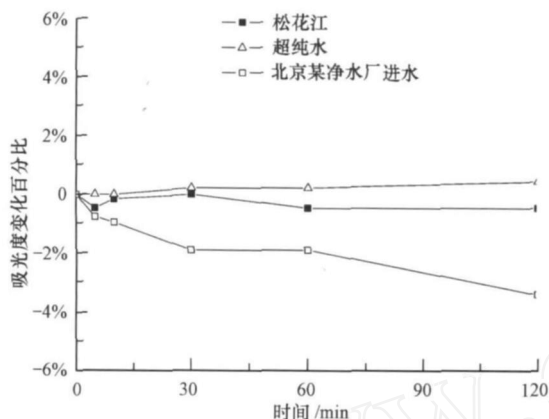


图 6 在超纯水和天然水体中 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 的稳定性

Fig 6 Stability of $\text{ABTS}^{\bullet+}$ generated from KMnO_4 present in natural waters and distilled water

4 结论 (Conclusions)

基于 KMnO_4 与 ABTS 反应在 415 nm 处产生稳定的绿色自由基,建立了一种新的测定水中 KMnO_4 的方法,其特点如下: ①检测浓度低,在 $0.01 \sim 4.66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间有良好的线性关系;灵敏度高,每摩尔 KMnO_4 在 415 nm 处产生的吸光度变化为 $(16.60 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。②该方法操作简单,耗时少,并且在 $\text{pH} < 4$ 时不受 KMnO_4 浓度及水体的影响,容易在实验室内执行。③ ABTS 可以稳定存在,至少能够储存 1 个月。其产生的 $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 在超纯水和天然水中都能稳定存在,给检测者留以充足的时间进行测定。

责任作者简介:马军 (1962—),教育部“长江学者奖励计划”特聘教授,哈尔滨工业大学博士生导师。

参考文献 (References):

- Damm J H, Hardacre C, Kalin R M, *et al* 2002 Kinetics of the oxidation of methyl-tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate[J]. *Water Res*, 36: 3638—3646
- Dietrich A M, Hoehn R C, Dufresne L C, *et al* 1995 Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine, and chlorine dioxide[J]. *Water Sci Technol*, 31(11): 223—228
- Huang K C, Hoag G E, Chheda P, *et al* 2001 Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study[J]. *J Hazard Mater*, B87: 155—169
- Lee Y, Yoon J Y, von Gunten U. 2005a Spectrophotometric determination of ferrate (Fe(VI)) in water by ABTS [J]. *Water Res*, 39: 1946—1953
- Lee Y, Yoon J Y, von Gunten U. 2005b Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)) [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 8978—8984
- Liang H, Yang Y L, Gong W J, *et al* 2008 Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system[J]. *Desalination*, 222(5): 74—80
- Ma J, Graham N. 1996 Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation-destruction of precursor [J]. *Water SRT-Aqua*, 45(6): 308—309
- Moyers Betty, Wu Jy S 1985 Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. *Water Res*, 19(3): 209—314
- Nenadis N, Wang L F, Tsimidou M, *et al* 2004 Estimation of scavenging activity of phenolic compounds using the $\text{ABTS}^{\bullet+}$ assay[J]. *Agric Food Chem*, 52: 4669—4673
- Pinkemell U, Lücke H J, Karst U. 1997 Selective photometric determination of peroxy-carboxylic acids in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Analyst*, 122: 567—571
- Pinkemell U, Nowack B, Gallard H, *et al* 2000 Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS [J]. *Water Res*, 34(18): 4343—4350
- Richards M B. 1930 Colorimetric determination of manganese in biological material [J]. *Analyst*, 55: 554
- Rodríguez EM, Acero J L, Spoo L, *et al* 2008 Oxidation of MC-LR and RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products [J]. *Water Res*, 43: 1744—1752
- Scott S L, Chen W J, Espenson B A, *et al* 1993 Spectroscopic parameters, electrode potentials, acid ionization constants, and electron exchange rates of the 2, 2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) radicals and ions [J]. *J Phys Chem*, 97(25): 6710—6714
- 万昆, 陆茜. 2005 高灵敏分光光度法测定微量锰 (V II) [J]. *江汉大学学报*, 31(1): 32—33
- Wan K, Lu Q. 2005 Study on high sensitive spectrophotometric determination of micro manganese (V II) [J]. *Journal of Jiangnan University (Natural Science)*, 33(1) 32—33 (in Chinese)
- 张立珠, 马军, 陈忠林, 等. 2006 水溶液中新生态 MnO_2 对苯酚的吸附作用 [J]. *化工学报*, 57(12): 2959—2963
- Zhang L Z, Ma J, Chen Z L, *et al* 2006 Adsorption of phenol by MnO_2 formed in situ [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 57(12): 2959—2963 (in Chinese)
- 朱玉昌, 焦必宁. 2005 ABTS 法体外测定果蔬类总抗氧化能力的研究进展 [J]. *食品与发酵工业*, 31(8): 77—80
- Zhu Y C, Jiao B N. 2005 Research progress on ABTS assay in determination of TAA in fruits and vegetables in vitro [J]. *Food and Fermentation Industries*, 31(8): 77—80 (in Chinese)