

文章编号: 1004-0609(2014)07-1915-06

光电化学协同催化降解水中的扑草净

唐建军^{1,2}, 陈益清², 李文龙²

(1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055;
2. 深圳市工业节水与城市污水资源化技术重点实验室, 深圳 518055)

摘要: 以网状铱钽钛电极为阳极、石墨板为阴极、饱和甘汞电极为参比电极, 设计一种在线生成 H₂O₂ 的电化学反应器, 并以锐钛矿、金红石及混晶 TiO₂(TiO₂-P25)为光催化剂, 研究 TiO₂ 光催化化学协同电化学催化降解扑草净的过程。结果表明: 电生 H₂O₂ 能协助 TiO₂ 可见光催化降解扑草净, 反应 300 min 后, 扑草净降解率达到 100%; 在扑草净的降解过程中, 外层的甲基、硫基及氨基被氧化脱除, 降解过程生成多种中间产物, 降解终产物为三聚氰酸, 总有机碳的去除率为 60%~70%。对反应体系的光谱分析显示: 扑草净的降解涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的产生和参与。

关键词: 可见光催化; 电生 H₂O₂; 扑草净; 羟基自由基; 超氧自由基

中图分类号: O 643.3

文献标志码: A

Synergetic degradation of prometryn by photo-electro-chemical catalytic method

TANG Jian-jun^{1,2}, CHEN Yi-qing², LI Wen-long²

(1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;
2. Shenzhen Key Laboratory of Industrial Water Conservation and
Municipal Wastewater Resources Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: An electrochemical reactor with hydrogen peroxide in-situ generation was designed using net structure titanium electrode coated with IrO₂-Ta₂O₃(Ir-Ta/Ti) as the anode, graphite phase as the cathode and saturated calomel as the reference electrode. The degradation of prometryn by TiO₂ photo-electro-chemical catalytic method was also studied using anatase, rutile and mixing crystalline TiO₂ as photocatalysts. The results indicate that prometryn can be degraded by TiO₂ visible-light photocatalysis with electrolytic hydrogen peroxide assistance, and the degradation rate reaches 100% after 300 min reaction. In the degradation process of prometryn, the methyl, thio and amino groups in the outer layer are oxidized, the removal rate of total organic carbon (TOC) reaches 60%~70%, and the end product of prometryn degradation is cyanuric acid. Spectrum analysis results indicate that the degradation of prometryn involves the generation and participation of hydroxyl free radical ($\cdot\text{OH}$) and superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) in the system.

Key words: visible light photocatalysis; electrolytic hydrogen peroxide; prometryn; hydroxyl free radical; superoxide radical

TiO₂ 光催化作为一种基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)过程的高级氧化技术, 在应用于降解水中的有毒、有害、难生物降解的有机污染物方面具有优势。但由于 TiO₂ 的光吸收范围限于波长小于 387 nm 的紫外区, 而太阳

光谱中紫外部分能量通常不到 5%, 实际应用时需要耗费大量的电能产生紫外光, 致使这一高级氧化技术目前难以工程推广应用。

从利用太阳能角度出发, 发展 TiO₂ 可见光催化反

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2409K3080018); 深圳市战略性新兴产业发展专项(ZDSY20120619093952884)

收稿日期: 2013-11-20; 修订日期: 2014-03-27

通信作者: 唐建军, 教授, 博士; 电话: 0755-26731157; E-mail: tangjj7384@sina.com

应势在必行，此项工作主要集中在对 TiO_2 金属^[1]或非金属^[2]掺杂改性。掺杂改性处理虽可拓宽 TiO_2 的光吸收范围至可见光区，也将同时影响 TiO_2 的稳定性，且掺杂改性后的 TiO_2 能带间隙变窄，在可见光作用下对有机污染物的降解有选择性^[3]。此外，也有研究者基于有机染料分子吸收可见光形成激发态的特点，开发 TiO_2 可见光催化降解有机染料的反应体系^[4]。但这一可见光催化反应的降解对象限于染料类有机物，且在染料分子的发色基团被破坏后，反应相应停止，反应矿化度低。

在 TiO_2 可见光催化降解有机染料的反应中，反应过程生成中间产物 H_2O_2 ^[5-6]，且中间产物 H_2O_2 的生成是由于有机染料分子的光敏化效应及 TiO_2 的电子传输作用所致。另有研究显示^[7]，中间产物 H_2O_2 虽只是一瞬时产物，但对有机染料的降解起决定性作用。由此可见，当染料分子的发色基团被破坏后反应停止是因为此时反应体系不能生成中间产物 H_2O_2 ， H_2O_2 能协助 TiO_2 可见光响应。LI 等^[8]、OHNO 等^[9-10]、YAO 等^[11-12]及唐建军等^[13-14]的研究显示， H_2O_2 能协助 TiO_2 可见光催化降解水杨酸、利谷隆、苯酚、阿特拉津等非染料有机物，且反应机理区别于对 TiO_2 的掺杂改性或光敏化效应，反应的实质是 H_2O_2 吸附于 TiO_2 表面形成复合物，再在可见光作用下转化为自由基等活性物种所致^[8-10]。

基于 H_2O_2 这一特性的 TiO_2 可见光催化反应，不需要对 TiO_2 光催化剂作复杂的掺杂改性处理而影响 TiO_2 的稳定性，且其光催化反应理论上能完全矿化有机污染物，从而显示较好的应用前景。但由于这一可见光催化反应发生的前提是反应体系中的 H_2O_2 吸附于 TiO_2 表面形成复合物，并在吸收可见光后转为自由基等活性物种，在反应的初始阶段， H_2O_2 浓度高，而 TiO_2 吸附性有限，那些不能及时吸附于 TiO_2 表面形成复合物的 H_2O_2 ，将由于 H_2O_2 本身的自分解及自由基俘获特性而消耗掉，不仅 H_2O_2 利用率低，而且也影响自由基等活性物种的生成；而在反应后期，由于前期损耗，反应体系 H_2O_2 浓度太低，反应速率不能维持在较高水平。

维持这一可见光催化反应自始至终较高反应速率及提高 H_2O_2 利用率的关键是，反应体系中的 H_2O_2 自始至终处于合适的浓度水平。为此，本文作者以电化学方法向反应体系现场提供 H_2O_2 的新方法，并以扑草净为目标有机污染物，研究电生 H_2O_2 助 TiO_2 可见光催化降解扑草净的反应特性。

1 实验

1.1 实验材料与装置

实验装置如图 1 所示。以恒电流/电位仪(PS-1)提供直流电源；反应槽(自制有机玻璃槽)容积为 100 mm×60 mm×100 mm，阴极选用石墨板(50 mm×70 mm×1 mm)，有效高度为 60 mm，阳极选用铱钽涂层的钛极板(45 mm×90 mm×1.5 mm)，有效高度为 75 mm，参比电极选用 232 型饱和甘汞电极(SCE)；溶液 pH 值由雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计测定；以硫酸钠(AR)为支持电解质，用稀 H_2SO_4 调节反应体系 pH 值为 3.0。激发光源采用 CMH-250 型金卤灯光纤照射装置，功率为 200 W，发光波长范围为 380~800 nm，滤光片规格为 400 nm，光强为 75.9 W/m²；催化剂采用自制的锐钛矿 TiO_2 (煅烧温度 400 °C)、金红石 TiO_2 (煅烧温度 900 °C)和混晶 TiO_2 (Degussa 产品)，分别记为 TIO-A、TIO-R 及 TIO-P25，特征参数见文献[13]；模型污染物扑草净(纯度 99.3%)的起始浓度为 9 mg/L，其分子结构式及液相色谱图如图 2 所示；反应溶液体积 450 mL，以浓度为 1 mol/L 的 NaOH 和 0.5 mol/L 的 HCl 调节 pH 值，除非特别说明，催化剂浓度为 1.0 g/L，初始 pH 值为 3.0。

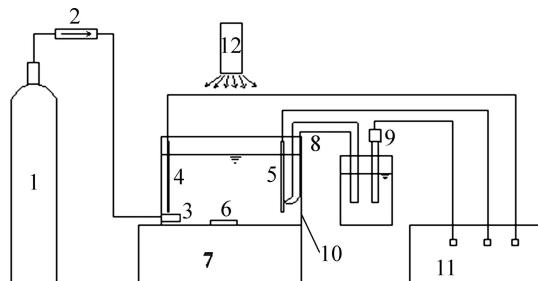


图 1 光电催化反应器实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photo-electro-chemical catalytic reactor: 1—Oxygen tank; 2—Gas flowmeter; 3—Aeration heat; 4—Graphite electrode; 5—Ir-Ta/Ti electrode; 6—Stirrer; 7—Magnetic stirrer; 8—Salty bridge; 9—Reference electrode; 10—Organic glass cell; 11—Potential instrument; 12—Metal halide lamp

1.2 实验方法

根据正交优化实验结果，确定电化学操作参数如下：电极间距 $D=8$ cm、电流值 $I=40$ mA、支持电解质 Na_2SO_4 浓度 $c=0.025$ mol/L、氧气曝气量 $Q=0.2$ L/min。控制上述条件电解 60 min 后，电生 H_2O_2 (E- H_2O_2)浓度

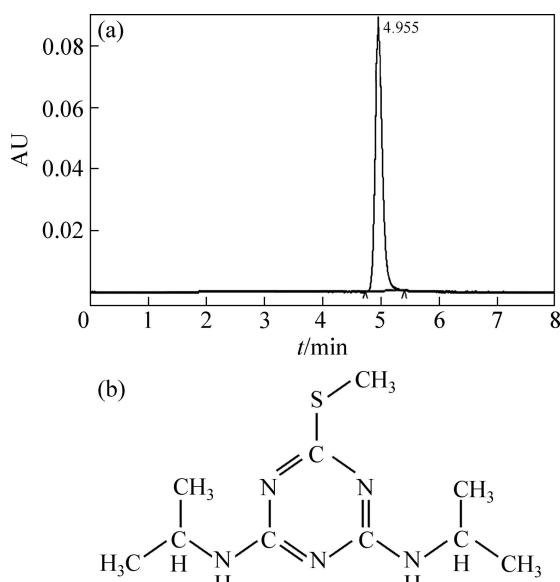


图2 扑草净的分子结构式及液相色谱图(9 mg/L)

Fig. 2 Molecule structure (a) and HPLC spectrum (b) of prometryn (9 mg/L)

可达 0.6 mmol/L。

在光电催化实验中, 经电解槽加入 450 mL 含扑草净、 Na_2SO_4 及 TiO_2 光催化剂的悬浊液; 恒温磁力搅拌, 并打开金卤灯及直流电源开关, 开始计时; 反应一定时间取样, 水样先经 Hitachi CR22G II 型高速冷冻离心机分离, 再用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用于浓度分析。

反应过程可表示为



1.3 分析与测试

扑草净浓度分析采用 Waters 2695 型高效液相色谱仪, 其中进样量 10 μL , 流动相 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=65:35$, 流速 1.0 mL/min, 分离柱 Symmetry C18 5 μm , 4.6 mm \times 150 mm, 2998PDA 检测器, 检测波长 $\lambda=221\text{ nm}$; H_2O_2 浓度分析采用草酸钛钾分光光度法, 检测波长 $\lambda=385\text{ nm}$; 反应体系羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计^[15], 以浓度 3.0 mmol/L 的对苯二甲酸作探针分子, 溶液 pH 值为 11; 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的测试则利用氯化硝基四氮唑蓝(NBT)可被 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原产生蓝色(或黑紫色)沉淀来表征^[16], 其中 NBT 浓度为 40 mg/L, 反应时间为 15 min。

2 结果与讨论

2.1 光电催化降解扑草净

图 3 所示为不同反应条件下扑草净的实验结果对比。表明单纯电化学反应, 即阴极电生 H_2O_2 及阳极氧化, 对扑草净的降解效果较差, 反应 300 min 后扑草净的降解率仅 40%, 而在加入 TiO_2 光催化剂后, 扑草净的降解率显著增大, 反应 300 min 后扑草净的降解率近 100%, 尤其当以 TiO-P25 为光催化剂时, 降解效果更显著。实验同时发现, 当以 Fe^{3+} 代替 TiO_2 光催化剂而构成光电 Fenton 反应体系时, 扑草净的降解效果较以 TiO_2 为光催化剂时差, 并且反应过程有黄色沉淀物析出, 其原因可能是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与扑草净降解过程生成的中间产物形成络合物而沉淀析出^[17]。

图 4 所示为扑草净光电催化降解过程的紫外扫描

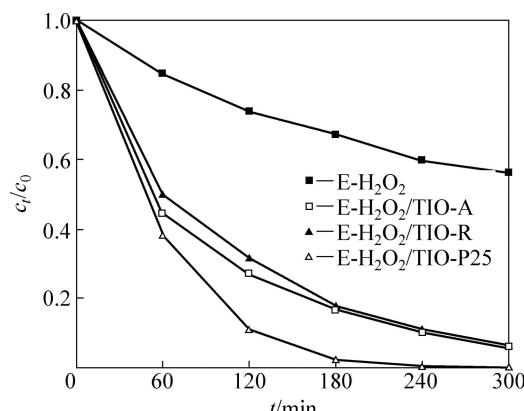


图3 不同反应条件降解扑草净的结果

Fig. 3 Results of prometryn degradation under different reaction conditions

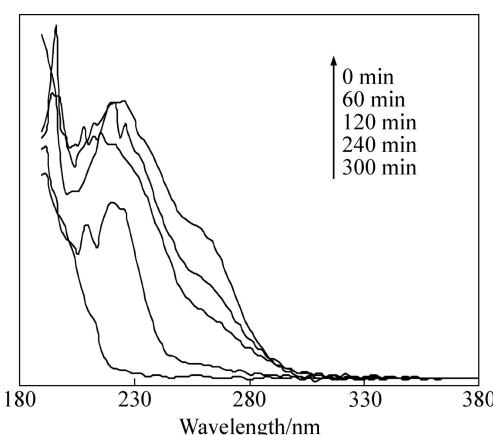


图4 TIO-P25 光电催化降解扑草净的紫外扫描谱

Fig. 4 UV-vis spectra of prometryn degradation by TIO-P25

图, 其中催化剂为 TiO-P25 。表明反应 300 min 后扑草净的吸收峰完全消失, 即此时扑草净已被完全降解, 这与图 3 实验结果是一致的。

为更进一步了解降解情况, 对 TiO-P25 光电催化降解扑草净可能生成的中间产物进行液相色谱分析, 其结果如图 5 所示, 其中峰 1 表示扑草净色谱峰, 峰 2 为扑草净脱硫产物的色谱峰, 峰 3 为脱异丙基产物的色谱峰, 峰 4 为脱掉一个氨基的色谱峰, 峰 5 则为扑草净脱完氨基形成三聚氰酸的色谱峰。图 5 表明在

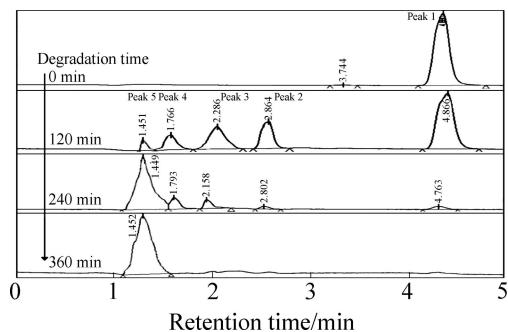


图 5 TiO-P25 光电催化(PEC)降解扑草净的液相色谱图

Fig. 5 HPLC spectra of prometryn degradation by PEC with TiO-P25 as photocatalyst

扑草净的降解过程中生成了多种中间产物, 而降解的终产物为三聚氰酸。

图 6 所示为光电催化降解扑草净中间产物的液相色谱峰面积的变化。单纯电化学方法能将扑草净的硫基及脱异丙基脱除, 但不能进一步降解以上中间产物, 不能脱除扑草净的氨基; 在加入 3 种不同晶型的 TiO_2 光催化剂后, 则脱硫基、脱异丙基及脱氨基反应均能进行, 峰 2、3 和 4 所表示的中间产物在反应的初始阶段浓度增大, 随着反应继续进行则显著降低, 即所代表的中间产物被进一步降解; 峰 5 为扑草净完全脱完外层硫基、异丙基及氨基形成三聚氰酸的色谱峰, 反应进行 300 min 后, 峰 5 的色谱峰面积的变化已不明显, 表明降解反应此时已基本结束, 本研究的可见光催化反应体系不能将三聚氰酸进一步氧化分解。图 6 同时也表明, 在本研究的反应条件下, TiO-P25 的催化效率最高, TiO-R 的其次, 而 TiO-A 则相对较弱。通过对反应体系的 TOC 测定结果表明, 反应进行 300 min 后, TOC 去除率约 60%~70%, 与理论计算结果基本吻合。

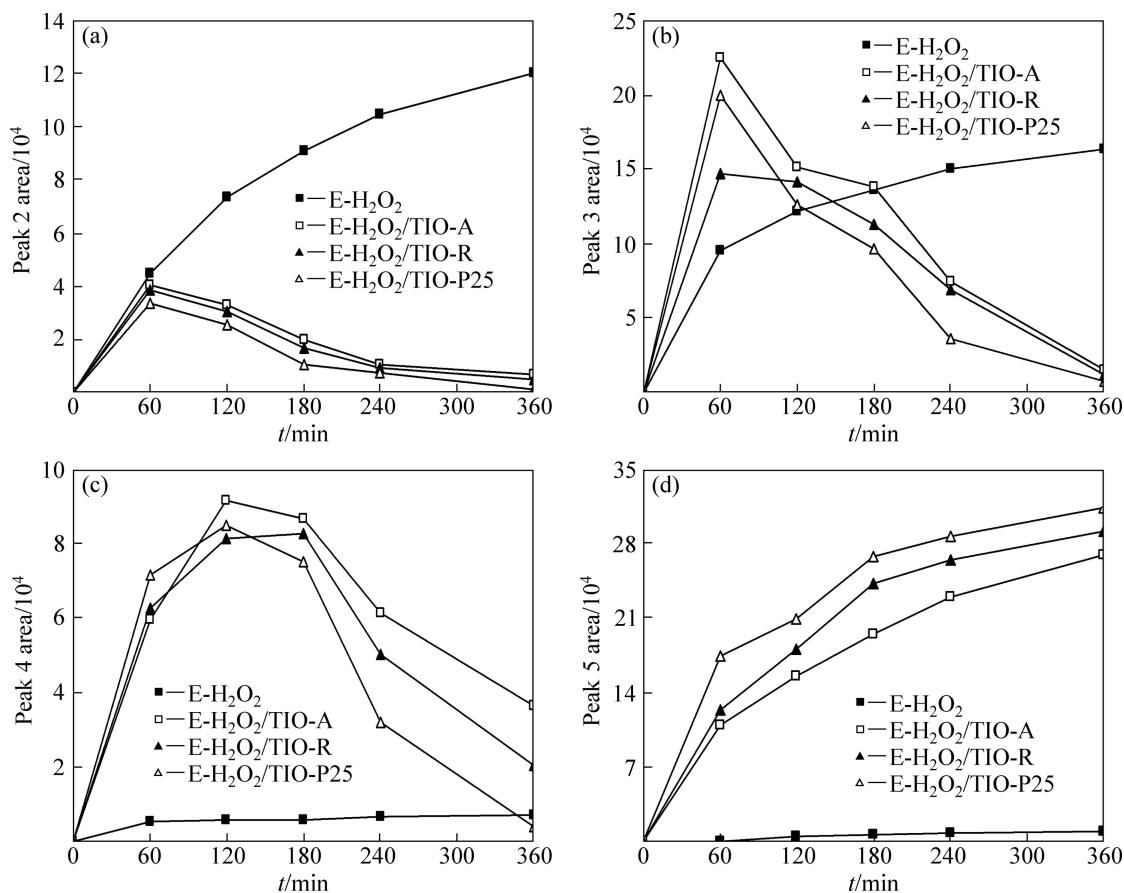


图 6 光电催化降解扑草净中间产物的峰面积变化

Fig. 6 Intermediate peak area changes of prometryn degradation by PEC

2.2 活性物种测试

图 7 所示为以 TIO-P25 为光催化剂的不同反应体系的 3D 荧光扫描谱图, 反应时间为 40 min。表明 TIO-P25 光电催化反应体系中, 在波长 312 nm 光激发下, 422 nm 发射处有一很强的荧光峰, 而反应体系没有电生 H_2O_2 的生成时(即不通电时), 则 422 nm 发射处并未出现明显的荧光峰。 $\cdot\text{OH}$ 自由基是光催化反应体系中的主要活性物种, 对苯二甲酸可与其作用生成荧光物质二羟基对苯二甲酸(TA-OH)^[15]。因此, 在 TIO-P25 光电催化反应体系中, 荧光的产生是由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基与对苯二甲酸生成 TA-OH 的结果, 即反应体系扑草净的降解涉及 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生与参与。

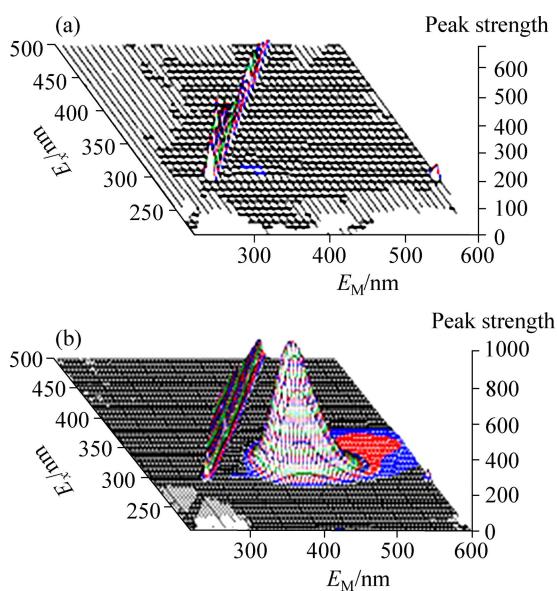


图 7 二羟基对苯二甲酸(TA-OH)的 3D 荧光扫描谱图

Fig. 7 3D scanned images of 2-hydroxyterephthalic acid (TA-OH): (a) Without $\text{E-H}_2\text{O}_2$; (b) With $\text{E-H}_2\text{O}_2$

图 8 所示为不同反应体系·OH 生成量的对比, 其中·OH 的生成量以 422 nm 发射处荧光峰的强度间接反映。表明单纯电化学过程也能检测出反应体系少量·OH 自由基的产生; 往电化学反应体系中加入 TIO-R 及 TIO-P25 时, 则·OH 自由基的产生量显著增加; 但往电化学反应体系加入 TIO-A, 则以本研究所采用的化学荧光法基本检测不到·OH 自由基。图 3 表明, 电生 H_2O_2 能协助 TIO-A 可见光催化降解扑草净, 说明 TIO-A 光电催化反应体系可能涉及其他活性物种的产生与参与。为此, 再对反应体系超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的产生情况进行研究, 其结果如图 9 所示。

NBT 可被反应体系中产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原生成蓝色或紫色沉淀, 当反应体系 $\cdot\text{O}_2^-$ 较少、而 NBT 过量时, 沉淀为蓝色还原产物, 而当 $\cdot\text{O}_2^-$ 过量时, 沉淀为紫色还原

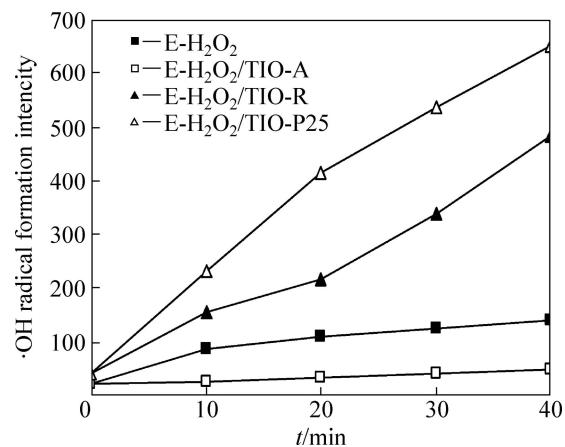


图 8 不同反应条件下产生·OH 自由基量对比

Fig. 8 Comparsion of ·OH formation amount under different reaction conditions

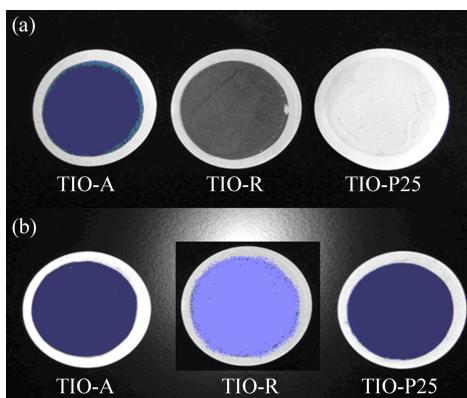


图 9 硝酸四氮唑蓝溶液体系的滤渣

Fig. 9 Reduzate of NBT after suction filtration: (a) NBT; (b) NBT+TA

产物^[16]。不同催化剂光电协同催化反应体系的还原沉淀产物如图 9(a)所示, 表明以 TIO-A 作光催化剂时, 反应体系加入 NBT 后的还原沉淀产物为紫色, 即此时反应体系有 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成, 而以 TIO-P25 或 TIO-R 作光催化剂时, 则还原沉淀产物颜色很淡, 尤其是 TIO-P25。

考虑到以 TIO-P25 及 TIO-R 作光催化剂时, 反应体系生成大量的·OH 自由基(如图 8 所示), 而·OH 自由基干扰 O_2^- 还原 NBT, 为此, 采用在 NBT 法定性检测 $\cdot\text{O}_2^-$ 时加入对苯二甲酸(TA)作为·OH 的捕获剂, 其结果如图 9(b)所示。表明此时 3 种不同光催化剂的反应体系均能检测到 $\cdot\text{O}_2^-$, 但 TIO-R 的还原沉淀产物颜色显示蓝色, 而 TIO-A 及 TIO-P25 的均显示紫色。由此表明, TIO-A 反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成量较少, 而 TIO-P25 则不仅·OH 的生成量多, 而且 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成量也多, 故在降解扑草净时显示更高的催化活性(见图 3 和 6)。

3 结论

1) 以网状铱钽钛电极为阳极、石墨板为阴极, 电极间距 $D=8\text{ cm}$ 、电流值 $I=40\text{ mA}$ 、支持电解质 Na_2SO_4 浓度 $c=25\text{ mmol/L}$ 、氧气曝气量 $Q=0.2\text{ L/min}$, 在此条件下能使反应体系持续稳定生成 H_2O_2 , 并与外加的 TiO_2 光催化剂构成光电协同降解体系, 有望解决一次性往反应体系加入 H_2O_2 而导致的 H_2O_2 利用率低及反应后期降解效果不明显等不足。

2) 电生 H_2O_2 能协助 TiO_2 可见光响应及降解扑草净, 反应 300 min 后扑草净的降解率达 100%, 扑草净的降解涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的产生与参与。

3) 在扑草净的降解过程中, 可能生成一些含 S 及 N 的中间产物, TiO_2 光电协同反应体系不能氧化分解三嗪环结构, 降解终产物为三聚氰酸, TOC 去除率为 60%~70%。

REFERENCES

- [1] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 罗颖. 硫掺杂对 TiO_2 结构相变及可见光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1233~1238.
- ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, LUO Ying. Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano- TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1233~1238.
- [2] 吴晶, 高攀, 朱忠其, 柳清菊. 镧和氮共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1480~1484.
- WU Jing, GAO Pan, ZHU Zhong-qi, LIU Qing-ju. Preparation and properties of praseodymium and nitrogen co-doped nano-titanium dioxide photocatalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1480~1484.
- [3] MARTA M, WILLIAM B, COLUSSI A J. Oxidative power of nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts under visible illumination[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(45): 17269~17274.
- [4] WU T X, LIN T, ZHAO J C. TiO_2 -assisted photodegradation of dyes. 9. photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light Irradiation[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1379~1387.
- [5] WU T X, LIU G M, ZHAO J C. Evidence for H_2O_2 generation during the TiO_2 assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination[J]. J Phly Chem B, 1999, 103: 4862~4867.
- [6] GOTO H, HANADA Y, OHNO T. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles[J]. Catalysis, 2004, 225: 223~229.
- [7] 唐建军, 范小江, 邹原, 邓爱华, 张伟, 周康根. H_2O_2 在 TiO_2 可见光催化反应中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 292~297.
- TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, ZOU Yuan, DENG Ai-hua, ZHANG Wei, ZHOU Kang-gen. Effects of H_2O_2 on TiO_2 photocatalysis under visible light irradiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 292~297.
- [8] LI X Z, CHEN C C, ZHAO J C. Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2001, 17: 4118~4122.
- [9] OHNO T, MASAKI Y, HIRAYAMA S, MATSUMURAL M. TiO_2 photocatalyzed epoxidation of 1-decene by H_2O_2 under visible light[J]. Journal of Catalysis, 2001, 204: 163~168.
- [10] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. TiO_2 -photocatalyzed oxidation of adamantane in solutions containing oxygen or hydrogen peroxide[J]. J Photochem Photobio A: Chem, 2003, 160: 3~9.
- [11] YAO Y F, CHU W. Reaction mechanism of linuron degradation in TiO_2 suspension under visible light irradiation with the assistance of H_2O_2 [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 6183~6189.
- [12] YAO Y F, CHU W. Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without H_2O_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158: 181~187.
- [13] 唐建军, 范小江, 刘淑君, 邹原, 周康根. TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解水中的有机污染物[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 2017~2022.
- TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, LIU Shu-jun, ZOU Yuan, ZHOU Kang-gen. Degradation of organic pollutants with H_2O_2 photocatalyzed by TiO_2 under visible irradiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 2017~2022.
- [14] 唐建军, 邹原. $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的协同效应[J]. 环境科学学报, 2013, 33(3): 736~741.
- TANG Jian-jun, ZOU Yuan. The synergistic effects of atrazine degradation with H_2O_2 photocatalyzed by $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ under visible irradiation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(3): 736~741.
- [15] ISHIBASHI K, FUJISHIMA A, WATANABE T. Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(3): 207~210.
- [16] 刘瑞恒, 付时雨, 詹怀宇. 氯化硝基四氮唑蓝显色检测超氧阴离子自由基的研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(4): 355~359.
- LIU Rui-heng, FU Shi-yu, ZHAN Huai-yu. Spectrophotometric determination of superoxide anion radical with nitro blue tetrazolium[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(4): 355~359.
- [17] EVGENIDOU E, BIZANI E, CHRISTOPHORIDIS C, FYTIANOS F. Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-vis irradiation[J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1877~1882.

(编辑 李艳红)