

VUV/TiO₂/O₃ 去除水中微量硝基苯的研究

尹菁菁, 张彭义*

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用负载在钛片上的二氧化钛(TiO₂)薄膜光催化剂, 以能发射 185 nm 真空紫外线(VUV)的紫外灯为光源, 研究臭氧强化的真空紫外光催化方法(VUV/TiO₂/O₃)对水中微量硝基苯的去除效果. 结果表明, VUV/TiO₂/O₃ 是一种有效地去除水中微量硝基苯的方法, VUV/TiO₂/O₃ 的表现一级反应速率常数比 UV/TiO₂/O₃ 和 VUV/O₃ 分别高 102.8% 和 30.8%, 去离子水中 50 μg/L 的硝基苯反应 60 s 后就降低到检测限以下. VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的降解速率随臭氧投加量的增加而显著增大, 臭氧投加量 1.52 mg/L 时的反应速率比不加臭氧时提高了 134.4%; 虽然表现一级反应速率常数随初始浓度增加而稍有下降, 但初始浓度 170 μg/L 的硝基苯反应 2 min 后也无法检出. 水中常见的重碳酸盐和腐殖酸对硝基苯降解有显著的抑制作用, 两者浓度分别为 2 mmol/L 和 3.2 mg/L 时, VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的表现反应速率常数分别下降 82.9% 和 71.6%, 反应速率常数的倒数与重碳酸氢根浓度线性相关. VUV/TiO₂/O₃ 能快速有效地去除地表水(含碳酸盐和天然有机物)中的微量硝基苯, 4 min 内初始浓度为 90 μg/L 的硝基苯去除率达到 96%, UV₂₅₄ 降低了 80%.

关键词: 真空紫外光; 光催化; 臭氧; 硝基苯; 重碳酸根; 腐殖酸; 微污染物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0134-06

Removal of Trace Nitrobenzene in Water by VUV/TiO₂/O₃

YIN Jing-jing, ZHANG Peng-yi

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The removal of trace nitrobenzene in water by the ozone-enhanced VUV photocatalysis process (VUV/TiO₂/O₃) was investigated, in which low-pressure mercury lamp emitting 185 nm vacuum ultraviolet and titanium dioxide film coated on the titanium plate were used as light source and photocatalyst respectively. The results show that, VUV/TiO₂/O₃ is an effective method to remove trace nitrobenzene in water, and the pseudo-first-order rate constant of nitrobenzene in the VUV/TiO₂/O₃ process is 102.8% and 30.8% higher than that in the UV/TiO₂/O₃ and VUV/O₃ respectively. And 50 μg/L nitrobenzene in deionized water is totally removed within 60 s by the VUV/TiO₂/O₃ process. Higher ozone dosage is beneficial to accelerate nitrobenzene degradation, and the apparent rate constant at ozone dosage of 1.52 mg/L is 134.4% higher than that without ozone addition. Though the rate constant is slightly decreased with increase of nitrobenzene concentration, 170 μg/L nitrobenzene is removed to below the detection limit within 2 min. Common species such bicarbonate and humic acid in water significantly inhibit the removal of nitrobenzene, and the apparent rate constant is reduced 82.9% and 71.6% respectively when 2 mmol/L bicarbonate and 3.2 mg/L humic acid are added into the water. The inverse of the apparent rate constant is linear with the bicarbonate concentration. Trace nitrobenzene in surface water containing bicarbonate and natural organic matter can be removed fast and effectively by the VUV/TiO₂/O₃ process, and 96% nitrobenzene with initial concentration of 90 μg/L is removed within 4 min and the UV absorbance at 254 nm is also reduced 80%.

Key words: vacuum ultraviolet; photocatalysis; ozone; nitrobenzene; bicarbonate; humic acid; micro-pollutant

随着新的生活饮用水卫生标准^[1]的实施, 饮水中的微量有机污染物日益引起人们关注. 2005 年松花江水污染事件更是引发了人们对饮水中微量硝基苯污染的恐慌. 硝基苯(nitrobenzene, NB)是生产苯胺、对二氨基联苯和多种染料的中间体, 其蒸气会干扰中枢神经系统, 引发疲劳、头痛、眩晕、呕吐、身体虚弱、失去知觉甚至昏迷^[2], 是美国环保局重点控制的 129 种污染物之一, 属于我国确定的 58 种优先控制的有毒化学品之一^[3]. Beltrán 等^[4]和 Latifoglou 等^[5]采用 UV/O₃ 处理硝基苯均取得了较好的去除效果; Contreras 等^[6,7]比较了单独 O₃ 和 UV/O₃ 对硝基

苯降解的效果; 也有采用 TiO₂/UV 降解硝基苯的报道^[8]. 不过, 以上均是对较高浓度(几百 mg/L)硝基苯的降解研究. 马军等^[9-15]研究了活性炭、水合氧化铁、沸石、纳米二氧化钛、陶瓷等催化臭氧分解低浓度硝基苯, 但反应时间长且不能彻底分解. 真空紫外光(波长 < 200 nm, VUV)的光子能量高, 可以直接分解水和大多数有机物, Lopez 等^[16]和 Dombi 等^[17]分

收稿日期: 2008-01-01; 修订日期: 2008-04-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB613303)

作者简介: 尹菁菁(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水和废水的高级氧化处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: zpy@mail.tsinghua.edu.cn

别证明了 VUV 光解速率大于 H₂O₂/UV 和 TiO₂/UV. 本研究组最先将 VUV 和二氧化钛相结合, 提出真空紫外光催化 (TiO₂/VUV) 方法, 比单独 VUV 光解、TiO₂/UV 更为有效^[18-22]. 本试验以薄膜二氧化钛为光催化剂, 研究臭氧强化的真空紫外光催化 (VUV/TiO₂/O₃) 对低浓度硝基苯的去除效果, 考察臭氧投加量、水中普遍存在的碳酸氢盐和腐殖酸 (humic acid, HA) 对 VUV/TiO₂/O₃ 反应的影响.

1 材料与方法

1.1 试验装置和材料

反应器外壁材质为玻璃, 内置石英套管. 反应器内径 56 mm, 石英套管外径 28 mm, 反应器有效容积 860 mL. 石英套管内放置 23 W 低压汞灯 (广东雪莱特光电科技), 有 2 种型号, 一种为不产臭氧的 UV 灯 (GPH436T5L/4P, 主波长 254 nm); 另一种为产臭氧的真空紫外灯 (VUV, ZW23D15Y-Z436, 主波长 254 nm, 发射少量波长为 185 nm 的真空紫外光). 自制的负载在钛片上的 TiO₂ 催化剂^[23]紧贴反应器内壁. 高压气瓶的氧气通过 VUV 灯产生臭氧 (不加入臭氧时用空气瓶), 含臭氧的氧气从反应器底部通入, 臭氧产量依靠改变氧气流量来调节. 利用 VUV 灯产臭氧比普通小型臭氧发生器更加稳定.

采用 5 L 玻璃瓶配水, 每次倒出 1 L, 加入 NaHCO₃ 或 HA, 混匀后, 立即倒入反应器中, 至排气口溢水为止. 从取样口取出零时刻水样后, 开灯计时, 按照一定时间间隔每次取出 2 mL 留待液相色谱检测. HA 影响试验时, 在开始、中间和结束分别取 50 mL 水样, 测定 TOC 和 UV₂₅₄.

硝基苯为北京北化精细化学品公司生产, 分析纯. NaHCO₃ 系北京益利精细化学品公司生产, 分析纯. 腐殖酸为 Fluka 公司产品, 技术级, 先配制浓度 2 g/L 的母液, 0.7 μm 玻璃纤维膜抽滤后备用. 甲醇为天津市四友生物医学技术公司生产, 色谱纯. 高纯水为 Millipore 装置产.

1.2 分析方法

硝基苯采用高效液相色谱 (Shimadzu LC-10AD vp) 分析, JS-3050 色谱工作站 (大连江申分离科学技术公司生产), SUPELCO 公司的 SUPELCOSIL™ LC-18 色谱柱, 流动相甲醇和水 (70:30, 体积比), 紫外检测波长 268 nm, 最低检测限 2 μg/L. TOC 用日本 Shimadzu 的 TOC-V wp 型 TOC 仪分析. UV₂₅₄ 用美国哈希公司的 DR/4000U 型分光光度计测定. 气相臭

氧浓度采用碘量法滴定.

2 结果与讨论

2.1 硝基苯去除效果对比

图 1 为硝基苯初始浓度 50 μg/L, O₃ 产量 38.5 mg/h, 反应时间 2 min 内的总 O₃ 投加量为 1.52 mg/L 时, 不同反应条件下硝基苯的降解效果比较. 由图 1 可知, 单独臭氧氧化 (O₃) 2 min 内对硝基苯作用甚微, 引入紫外光照射后效果明显提高, 但 UV/O₃ 的作用也相对有限, 2 min 的去除率仅为 42.4%. 加入催化剂 TiO₂ 后去除效果显著增加, UV/TiO₂/O₃ 反应 2 min 硝基苯已无法检出. 而 VUV 灯在去除微量的硝基苯过程中显示出极大的优势, VUV/O₃ 处理 90 s 硝基苯就已不能检出, 而 VUV/TiO₂/O₃ 仅需 60 s.

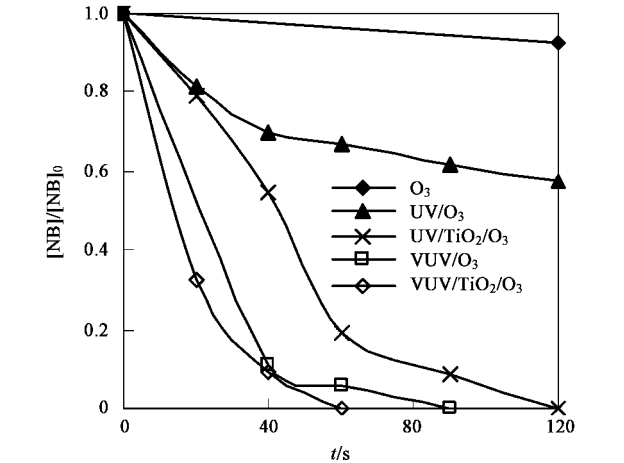
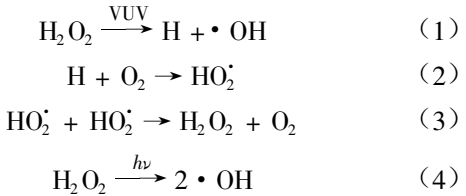


图 1 不同反应过程对硝基苯的降解
Fig.1 Degradation of nitrobenzene by different processes

水在 VUV 的照射下会生成 H 原子和羟基自由基 (·OH), 而 H 原子与水中的溶解氧反应生成 HO₂·, 进而最终转化为具有极高反应活性的 ·OH, 氧化分解水中的有机污染物^[19]:



可见, VUV 灯的存在增加了 ·OH 的产生, 因此效果更好. 另外, 众所周知, 加入的催化剂会在紫外光的照射下产生光生电子和空穴, 进而生成 ·OH, 加速氧化分解过程. 因此, VUV/TiO₂/O₃ 会对硝基苯有最好的降解效果.

拟合硝基苯的降解数据, 各工艺降解硝基苯均

符合伪一级反应动力学方程,表观反应速率常数(k)如图 2 所示,VUV/TiO₂/O₃ 的反应速率常数比 VUV/O₃ 和 UV/TiO₂/O₃ 分别提高了 30.8% 和 102.8% .因此,VUV/TiO₂/O₃ 是所比较的 5 种方法中对硝基苯去除效果最好的方法.

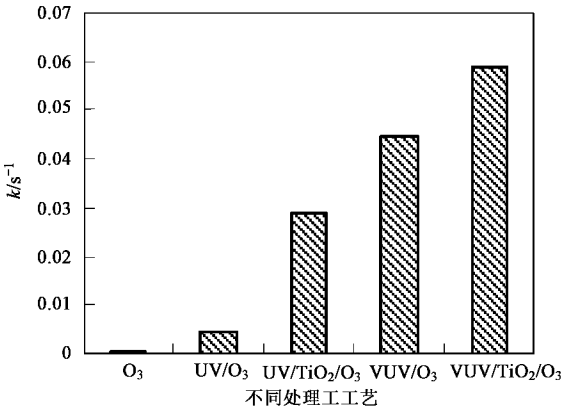


图 2 不同处理工艺的反应速率常数 k

Fig.2 Reaction rate constant of nitrobenzene by different processes

2.2 臭氧投加量对硝基苯降解的影响

许多研究表明^[4~7],臭氧投加量对紫外臭氧和臭氧光催化去除污染物的效果有很大的影响.硝基苯初始浓度 50 $\mu\text{g/L}$,反应时间 2 min,总 O₃ 投加量 0 ~ 1.52 mg/L 时 VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的降解效果见图 3,相应的一级表观速率常数 k 随臭氧投加量的变化见图 4.

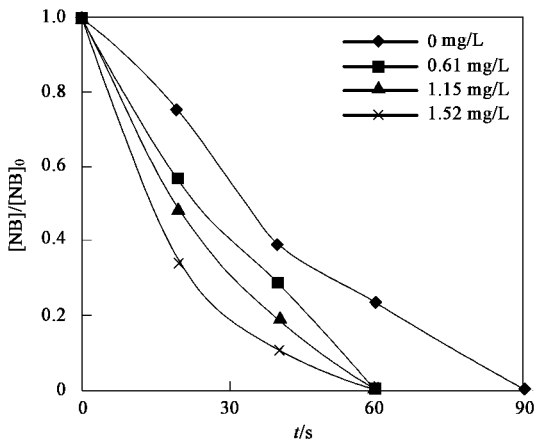


图 3 O₃ 投加量对硝基苯降解的影响

Fig.3 Effect of ozone dosage on nitrobenzene removal

由图 3、图 4 可见, O₃ 投加量为 0,即单纯 VUV/TiO₂对硝基苯也有比较好的降解效果,90 s 硝基苯已经完全去除.随 O₃ 投加量的增加,硝基苯降解效果显著提高,虽然反应 60 s 都检测不到,但反

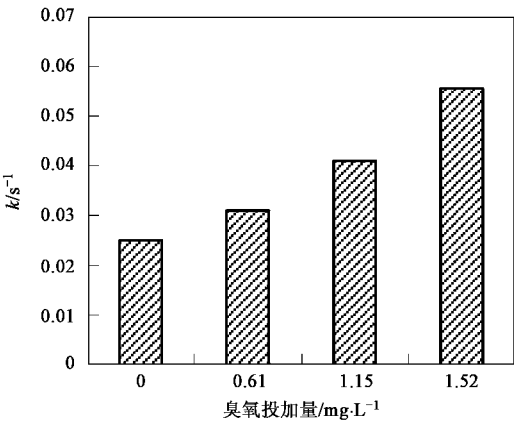


图 4 反应速率常数随 O₃ 投加量的变化

Fig.4 Dependence of reaction rate constant on ozone dosage

应速率常数随投加量增大有显著增长,总 O₃ 投加量 1.52 mg/L 时速率常数为 0.058 6 s⁻¹,比不加 O₃ 时的 0.025 s⁻¹ 提高了 134.4% .因此,在 O₃ 投加量比较低的条件下,投加量越大,硝基苯的去除效果越好,后面均采用这一投加量来考察不同初始浓度以及碳酸氢盐和腐殖酸对反应的影响.

2.3 硝基苯初始浓度对其降解的影响

考察了硝基苯初始浓度为 50 ~ 170 $\mu\text{g/L}$,总 O₃ 投加量 1.52 mg/L 时,VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的降解情况,一级表观反应速率常数随初始浓度的变化见图 5.VUV/TiO₂/O₃ 对水中微量的硝基苯有非常理想的降解效果,试验最大初始浓度 170 $\mu\text{g/L}$ 时,2 min 硝基苯已检测不到;随初始浓度的增大,反应速率常数 k 逐渐减小,但幅度并不大,从 50 $\mu\text{g/L}$ 的 0.058 6 s⁻¹ 下降到 170 $\mu\text{g/L}$ 的 0.045 2 s⁻¹,降幅为 22.9% .这进一步说明了 VUV/TiO₂/O₃ 对微量(浓度低于 200 $\mu\text{g/L}$)硝基苯良好的降解效果.

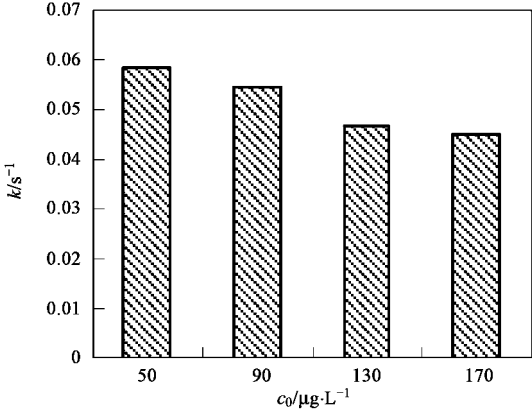


图 5 反应速率常数随初始浓度的变化

Fig.5 Dependence of reaction rate constants on initial concentrations

2.4 HCO₃⁻ 对硝基苯降解的影响

HCO₃⁻ 是水中常见的羟基自由基清除剂,会严重抑制高级氧化反应的进行.由于 VUV/TiO₂/O₃ 对 50 μg/L 硝基苯降解速率太快,加大了试验取样操作的难度,为了更好地研究不同浓度碳酸氢盐和腐殖酸对反应的影响,提高原水硝基苯初始浓度至 90 μg/L,延长反应时间至 4 min,4 min 内的总 O₃ 投加量为 3.04 mg/L,向水中投加 0~2 mmol/L 的 NaHCO₃ (此时大部分碳酸盐以 HCO₃⁻ 形式存在),硝基苯一级表观速率常数 k 随 HCO₃⁻ 浓度(假设 NaHCO₃ 溶解在纯水中计算)的变化见图 6.可知水中常见的碳酸氢根对于 VUV/TiO₂/O₃ 反应的抑制作用相当明显,一级反应速率常数从投加量 0 时的 0.057 3 s⁻¹ 下降到投加量 2 mmol/L 时的 0.009 8 s⁻¹,降幅达 82.9%.

虽然 HCO₃⁻ 对单纯光解反应没有影响,但它与硝基苯竞争·OH,生成不太活泼的重碳酸根自由基(HCO₃·),从而对 VUV/TiO₂/O₃ 系统产生抑制作用^[24, 25]:



可以假设反应系统中只有碳酸氢根和硝基苯与·OH 反应,且·OH 的生成速率为 R ,则反应中·OH 的动力学方程如下:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = R - k_1[\cdot\text{OH}][\text{NB}] - k_2[\cdot\text{OH}][\text{HCO}_3^-] = 0 \quad (7)$$

可以假设反应过程中·OH 很快达到一个稳态浓度,由式(7)可以得到:

$$[\cdot\text{OH}]_{ss} = \frac{R}{k_1[\text{NB}] + k_2[\text{HCO}_3^-]} \quad (8)$$

而硝基苯的降解动力学为:

$$\frac{d[\text{NB}]}{dt} = k_1[\cdot\text{OH}]_{ss}[\text{NB}] = \frac{k_1 R [\text{NB}]}{k_1[\text{NB}] + k_2[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

由式(9),可以将硝基苯降解的表观速率常数 k 表示为:

$$k = k_1[\cdot\text{OH}]_{ss} = \frac{k_1 R}{k_1[\text{NB}] + k_2[\text{HCO}_3^-]} \quad (10)$$

对式(10)两边取倒数,得到:

$$\frac{1}{k} = \frac{[\text{NB}]}{R} + \frac{k_2}{k_1 R} [\text{HCO}_3^-] \quad (11)$$

由式(11)可见,硝基苯的表观降解速率常数 k 的倒数与碳酸氢根的浓度线性相关,图 6 对实验数

据的拟合也正好反映了这一趋势.

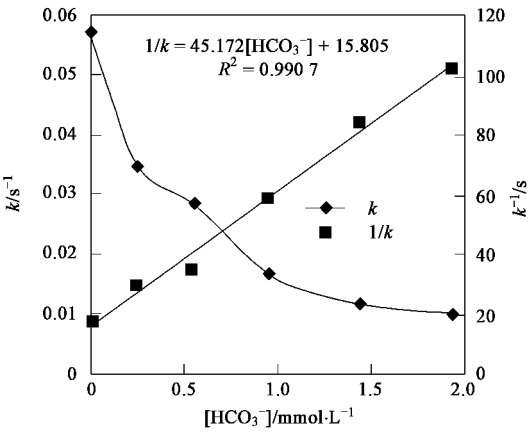


图 6 反应速率常数随 HCO₃⁻ 浓度的变化

Fig.6 Dependence of reaction rate constants on bicarbonate concentration

2.5 HA 对 NB 降解的影响

无论天然水体还是自来水中均含有较大比例的天然有机物,如腐殖酸,这些物质对微量的有机污染物的降解可能产生较大的影响^[3].通过投加腐殖酸来模拟自然水体中的天然有机物,以 TOC 和 UV₂₅₄ 的值表示腐殖酸的投加量,考察不同 HA 投加量对硝基苯降解的影响.硝基苯初始浓度 90 μg/L、总 O₃ 投加量 3.04 mg/L 时,硝基苯的降解曲线如图 7 所示,UV₂₅₄ 的变化见图 8.

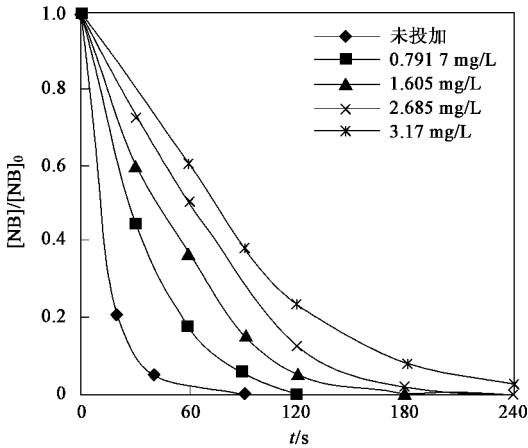


图 7 HA 对硝基苯降解的影响

Fig.7 Effect of humic acid on nitrobenzene removal

由图 7、图 8 可以看出,HA 的加入明显抑制了 NB 的降解,随投加量的增加降解曲线趋缓.不投加时,反应 90 s 硝基苯已检测不到,投加最大量 HA (以初始 TOC 计)为 3.17 mg/L 时,4 min 的去除率为 97.8%,表观速率常数也从未投加 HA 时的 0.057 3

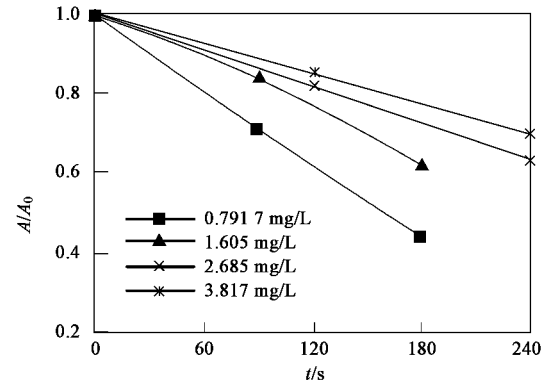


图 8 VUV/TiO₂/O₃/HA 反应 UV₂₅₄ 的变化

Fig.8 Variation of UV₂₅₄ in VUV/TiO₂/O₃/HA

s⁻¹下降到0.016 3 s⁻¹,降幅达到了 71.6%. UV₂₅₄ 的去除率不及硝基苯大,也同样被 HA 抑制,HA 最大投加量时去除率为 30.7%.可见,VUV/TiO₂/O₃ 除对自然水体中所含的硝基苯有非常理想的降解效果外,对于水中的天然有机物也有一定的去除作用.

除与碳酸氢根一样与硝基苯竞争羟基自由基^[5],HA 还通过挡光效应影响硝基苯的降解.HA 具有较高的紫外吸收,在反应中会大量阻挡紫外光,一方面导致能够使 H₂O 光解成·OH 和 H 的有效能量降低^[24];另一方面,照射到 TiO₂ 表面的光也会减少,半导体产生的光生空穴进而生成的·OH 都随之降低.以 HA 投加最大量为例,此时 UV₂₅₄ = 0.374 cm⁻¹,根据吸光度公式 $A = \lg I_0/I = 0.374$,可计算得紫外光穿过这种反应液 1 cm 后,光强即衰减为原始光强的 42.3%,试验反应器溶液厚度 2.8 cm,因此照射到器壁或者催化剂表面的光强仅剩下 $(0.423)^{2.8} = 9.0\%$,同样的方法可以计算出不投加 HA (UV₂₅₄ = 0.002 cm⁻¹) 时,能够照射到催化剂表面的光强为原始光强的 98.7%,损失非常小.可见,HA 对紫外光的吸收严重降低了反应液中有效光的能量,抑制了氧化反应的发生.

2.6 用 VUV/TiO₂/O₃ 去除地表水中的硝基苯

上面研究已证明,水中常见的 HCO₃⁻ 和天然有机物对 VUV/TiO₂/H₂O₂ 降解硝基苯产生了很大的影响.为了验证 VUV/TiO₂/O₃ 对实际水体中硝基苯的去除效果,选取北京京密引水渠水,加入一定量硝基苯储备液,配制初始浓度 90 μg/L 的原水.硝基苯的降解曲线及反应过程中 UV₂₅₄ 的变化如图 9 所示.

测得引水渠水 HCO₃⁻ 浓度 2.376 mmol/L, TOC 3.59 mg/L, UV₂₅₄ 0.062 cm⁻¹. 由图 9 可知,此时 VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯仍然有非常明显的降解效果,

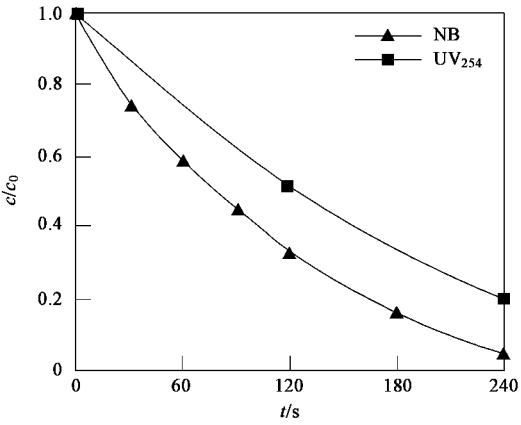


图 9 VUV/TiO₂/O₃ 对地表水中硝基苯和 UV₂₅₄ 的去除

Fig.9 Removal of nitrobenzene and UV₂₅₄ in surface water by VUV/TiO₂/O₃

反应 4 min 的去除率达到 96%, UV₂₅₄ 也降低了 80%.可见,对于天然水体中微量的硝基苯,VUV/TiO₂/O₃ 是一种很有效的处理方法,它在降解目标污染物的同时,对破坏水中天然有机物的芳香环结构,降低其毒性也有一定的作用.

3 结论

(1)VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的降解遵循一级反应动力学方程.与 UV/O₃、UV/TiO₂/O₃ 和 VUV/O₃ 相比,它是一种去除水中微量硝基苯最为有效的方法,VUV/TiO₂/O₃ 对硝基苯的一级反应速率常数比 UV/TiO₂/O₃ 和 VUV/O₃ 分别高 102.8% 和 30.8%.

(2)VUV/TiO₂/O₃ 的一级反应速率常数随 O₃ 投加量的增大而明显增大,反应时间 2 min 内 O₃ 投加量 1.52 mg/L 时的反应速率常数比不加 O₃ 时提高了 134.4%;硝基苯初始浓度 50 ~ 170 μg/L 范围,反应速率常数随初始浓度增加而稍微下降,但 VUV/TiO₂/O₃ 对微量硝基苯的降解效果始终保持在比较高的水平.

(3)水中常见的重碳酸根对 VUV/TiO₂/O₃ 降解硝基苯有明显的抑制作用,反应速率常数的倒数与重碳酸根浓度线性相关.碳酸盐浓度从 0 上升到 2.0 mmol/L 时,硝基苯的反应速率常数下降 82.9%,4 min 内初始浓度为 90 μg/L 的硝基苯去除率达到 90.5%.

(4)水中天然有机物——腐殖酸对 VUV/TiO₂/O₃ 降解硝基苯也有明显的抑制作用,反应速率常数随腐殖酸浓度的增加而持续下降.以 TOC 表示的腐殖酸初始浓度为 3.2 mg/L 时,VUV/TiO₂/O₃ 的速率常数

比不投加时下降了 71.6%, 4 min 内初始浓度为 90 $\mu\text{g/L}$ 的硝基苯去除率达到 97.8%, UV₂₅₄ 也下降了 30.7%.

(5) VUV/TiO₂/O₃ 对地表水中的硝基苯有很好的去除效果, 4 min 内初始浓度为 90 $\mu\text{g/L}$ 的硝基苯去除率达到 96%, UV₂₅₄ 降低了 80%.

参考文献:

- [1] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A C M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scale-up [J]. *Water Research*, 2003, **37**(6): 1223-1230.
- [3] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 85-113.
- [4] Beltrún F J, Encinar J M, Alonso M A. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**(1): 32-40.
- [5] Latifoglou A, Gurol M D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes [J]. *Water Research*, 2003, **37**(8): 1879-1889.
- [6] Contreras S, Rodríguez M, Chamarro E, *et al.* UV- and UV/Fe(III)-enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **142**(1): 79-83.
- [7] Contreras S, Rodríguez M, Chamarro E, *et al.* Oxidation of nitrobenzene by O₃/UV: the influence of H₂O₂ and Fe(III). experiences in a pilot plant [J]. *Water Science and Technology*, 2001, **44**(5): 39-46.
- [8] 石金娥, 闫吉昌, 尚淑霞, 等. 二氧化钛纳米粒子和纳米管的合成、表征及对硝基苯的光催化性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2007, **28**(7): 1325-1328.
- [9] 隋铭皓, 马军. 臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究[J]. *中国给水排水*, 2001, **17**(10): 70-73.
- [10] 张涛, 陈忠林, 马军, 等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 43-47.
- [11] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 78-82.
- [12] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯[J]. *环境科学*, 2005, **26**(6): 84-88.
- [13] 杨忆新, 马军, 秦庆东, 等. 臭氧/纳米 TiO₂ 催化氧化去除水中微量硝基苯的研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(10): 2028-2034.
- [14] 赵雷, 马军, 孙志忠, 等. 蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 335-341.
- [15] 秦庆东, 马军, 刘可, 等. 臭氧/沸石工艺处理水中硝基苯的效能研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 766-771.
- [16] Lopez J L, Einschlag F S G, Gonzalez M C, *et al.* Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3, 5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2000, **137**: 177-184.
- [17] Dombi A, Ilisz I, Laszlo Z, *et al.* Comparison of ozone-based and other (VUV and TiO₂/UV) radical generation methods in phenol decomposition [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2002, **24**(1): 49-54.
- [18] Han W, Zhu W, Zhang P, *et al.* Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light [J]. *Catal Today*, 2004, **90**(3/4): 319-324.
- [19] Han W Y, Zhang P Y, Zhu W P, *et al.* Photocatalysis of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution under irradiation of 254 nm and 185 nm UV light [J]. *Water Research*, 2004, **38**(19): 4197-4203.
- [20] Zhang P Y, Liu J, Zhang Z L. VUV photocatalytic degradation of toluene in the gas phase [J]. *Chemistry Letters*, 2004, **33**(10): 1242-1243.
- [21] 刘栋, 张彭义, 王军伟. 真空紫外光催化降解甲烷的研究[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(6): 653-656.
- [22] 常晓珺, 张彭义. 真空紫外光降解五氯酚钠以及过硫酸盐对反应的促进作用[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(4): 34-37.
- [23] Zhang L, Zhang P Y, Chen S Z. Influence of pretreatment of titanium substrate on long-term stability of TiO₂ film [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(4): 299-306.
- [24] Liao C H, Gurol M D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(12): 3007-3014.
- [25] Wang G S, Hsieh S T, Hong C S. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3882-3887.