

碳纳米管负载 TiO₂ 对 1,2,4-三氯苯的光降解研究

张伟^{1,2,3}, 施周^{1,3}, 张茜^{1,3}, 张骅^{1,3}, 徐舜开^{1,3}

(1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南城市学院城市建设系, 益阳 413000; 3. 湖南大学建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082)

摘要: 碳纳米管负载 TiO₂ 复合光催化剂与纳米 TiO₂ 光催化剂对 1,2,4-三氯苯的光催化降解效果, 及降解动力学的研究结果表明, 复合光催化剂比纳米 TiO₂ 有更好的光催化降解效果, 经 254 nm 紫外光辐照 60 min 后, 使用复合光催化剂的 1,2,4-三氯苯降解了 70%, 而使用纳米 TiO₂ 为催化剂的 1,2,4-三氯苯仅降解了 51%; 光催化降解动力学研究也表明复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯光催化反应速率常数为 0.019 6 h⁻¹, 比纳米 TiO₂ 提高了 63.3%。根据分子结构理论, 对氯苯化合物的 C—Cl 键离解能分析可推测 1,2,4-三氯苯的主要光降解路径为: 先脱去邻位的 Cl 生成 1,4-二氯苯, 然后再进一步脱氯, 最终彻底矿化。通过实验检测 1,4-二氯苯作为 1,2,4-三氯苯的产物已证实了其第一步脱氯过程。

关键词: 碳纳米管负载二氧化钛; 复合光催化剂; 1,2,4-三氯苯; 光降解动力学; 光降解路径

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-1974-06

Photocatalytic Degradation of 1, 2, 4-Trichlorobenzene with TiO₂ Coated on Carbon Nanotubes

ZHANG Wei^{1,2,3}, SHI Zhou^{1,3}, ZHANG Qian^{1,3}, ZHANG Hua^{1,3}, XU Shun-kai^{1,3}

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Department of City Construction, Hunan City University, Yiyang 413000, China; 3. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Effects and kinetics of photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene with composite photocatalysts of TiO₂ coated on carbon nanotubes and nano-TiO₂ photocatalysts were studied, respectively. It was found that the composite photocatalysts was better than the nano-TiO₂ for photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene. After 60 min UV irradiation at 254 nm, there was 70% of the initial 1,2,4-trichlorobenzene degraded with the composite photocatalyst while only 51% of the initial 1,2,4-trichlorobenzene degraded with the nano-TiO₂. Results of photocatalytic degradation kinetics also proved that the 1,2,4-trichlorobenzene degradation rate constant with the composite photocatalyst was 0.019 6 h⁻¹, which was increased by 63.3% compared to that with nano-TiO₂. According to molecular structure theory, analysis of dissociation energy of C—Cl bond of chlorobenzenes predicated that main pathway of photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene followed that its ortho-Cl could be took off first to form 1,4-dichlorobenzene, and it might be further dechlorinated and finally be mineralized. The first step of photodechlorination for 1,2,4-trichlorobenzene was also experimentally confirmed through identified 1,4-dichlorobenzene as its product.

Key words: TiO₂ coated on carbon nanotubes; composite photocatalysts; 1, 2, 4-trichlorobenzene; photodegradation kinetics; photodegradation pathway

作为一种典型氯苯类有机污染物, 1,2,4-三氯苯具有物理化学性质稳定、高毒性、持久性、积聚性、毒效应滞留性等特点^[1]。研究表明^[2,3], 1,2,4-三氯苯对水生生物的生长、发育和繁殖具有毒性作用, 对人类健康具有潜在的威胁。1,2,4-三氯苯在我国广州、西安^[4,5]等城市及其周边地区土壤和水体中检测浓度均较高而污染严重。鉴于 1,2,4-三氯苯的严重危害, 该物质已被美国环保署 EPA (U. S. Environmental Protection Agency)^[6]、欧盟(EU)“Red List”^[7]和中国环境保护部^[6]列为优先控制污染物。目前, 国内外对氯苯类有机污染物的处理方法主要有物理方法、化学方法和生物方法 3 种^[8], 其中光催

化氧化技术作为一种环境污染治理的有效手段, 主要是利用光催化剂, 将水中有机污染物分子氧化为水和二氧化碳^[9]。虽然该方法在卤代有机化合物、染料、表面活性剂及农药等的光催化降解方面取得了一定的进展^[10~20], 但在氯苯类有机污染物尤其是利用复合光催化剂进行光催化降解应用方面研究很少。

基于以高比表面积的碳纳米管作为载体具有良

收稿日期: 2010-08-05; 修订日期: 2010-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50778065); 欧盟国际合作项目 ASEM Water Net(PL510897); 湖南省自然科学基金项目(08JJ3103); 湖南省科学计划项目(2010SK3042)

作者简介: 张伟(1973~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为环境污染防治, E-mail: hnweizhang@163.com

好吸附特性,本研究自制碳纳米管负载二氧化钛复合光催化剂,探讨其对 1,2,4-三氯苯的光催化降解效果、动力学与光降解路径,以期为氯苯类有机污染物的光催化环境污染治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料和仪器

主要材料:复合光催化剂(制备方法见下节);实验用水为双蒸馏水;0.45 μm 微孔混合纤维滤膜(上海新亚净化器件厂);氮气(工业级,纯度≥98.5%);L-2040 型多壁碳纳米管(MWNTs,外径:20~40 nm,长度:5~15 μm,比表面积:40~300 m²/g,纯度:>98%,购自深圳纳米港有限公司);1,2,4-三氯苯和内标物 2,2',4,4',6,6'-六氯联苯均为色谱纯(AccuStandard Inc.);正己烷和丙酮为色谱纯试剂;FHLC02500 型 PTFE 微孔滤膜(美国 MILLIPORE 公司)。

主要仪器:岛津(Shimadzu)GC-2010AF 型气相色谱仪(配置 ECD 检测器及 AOC-20i 自动进样器);BS-2F 型振荡培养箱(金伟实验仪器厂);RPR-100 型光化学反应器(台北宗豪科技股份有限公司);波长 254 nm 的低压汞灯;磁力搅拌仪;SZ-93 型自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂);BP211D 型电子分析天平(德国赛多利斯集团)。

1.2 复合光催化剂(TiO₂/MWNTs)的制备

采用溶胶-凝胶法^[21]制备复合光催化剂(TiO₂/MWNTs),即在室温下,将 MWNTs 放在 3 mol/L 的硝酸中超声振荡 6 h,砂心真空气过滤并洗净至中性、80℃烘干后放在 450℃的马弗炉中煅烧 4 h 备用。在磁力搅拌下,缓慢将 15 mL 钛酸丁酯加入到 60 mL 异丙醇的烧杯中,匀速搅拌 30 min 至均匀。然后加入 0.5 g 聚丙乙烯磺酸钠和 0.053 1 g 酸化处理碳纳米管,继续搅拌 10 min;将异丙醇的水溶液(水和异丙醇用量分别为 2.4 mL 和 20 mL,用硝酸将 pH 值调为 2)缓慢滴加到上述溶液中,匀速搅拌 2 h,形成深灰色凝胶。其各反应组分的摩尔比为钛酸丁酯:异丙醇:水 = 1:25:3。将制备好的凝胶在室温下陈化 12 h,65℃烘干研碎,然后在马弗炉中 500℃下灼烧 2 h 后去除有机挥发物,即可制得复合光催化剂,如图 1 所示。

1.3 光催化实验方法

称取 100.0 mg 1,2,4-三氯苯加入 6 mL 甲醇溶液中,分别量取 1,2,4-三氯苯的甲醇溶液 1.5 mL 与去离子水 800 mL 混合后加入到 1000 mL 的磨口塞



图 1 复合光催化剂扫描电镜照片

Fig. 1 SEM image of the composite photocatalyst

锥形瓶中,置于摇床上振荡 6 h。振荡后将锥形瓶取下,静置片刻后将溶液离心分离(12 000 r/min)。量取离心分离好的 1,2,4-三氯苯上清水溶液 500 mL 加入到 RPR-100 型光化学反应器中,放入磁力搅拌子,并加入 20 mg 复合光催化剂。开启磁力搅拌器,使瓶内复合光催化剂与 1,2,4-三氯苯水溶液均匀混合。实验开始后,用各自对应的取样器于不同紫外灯照射时间,从 RPR-100 型光化学反应器中取少量液体用正己烷萃取并用 PTFE 滤膜过滤后进气相色谱检测分析。

1.4 分析方法

本实验中,采用配置电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪(Shimadzu GC-2010AF)进行 1,2,4-三氯苯的分析检测。采用 AOC-20i 自动进样器进样(先以色谱纯正己烷洗针 3 次,再以待测液洗针 2 次,最后用待测液润洗 2 次后进样)。色谱柱温控程序如下:起始温度 60℃,保持 2 min,然后以 12 ℃/min 升至 180℃,再以 4 ℃/min 升至 220℃,保持 3 min。进样口及检测器温度均为 300℃,采用不分流进样。载气和补气均采用高纯氮气,流量分别为 2.2 mL/min 和 25 mL/min。

采用气相色谱定量分析中的内标法来确定试样中 1,2,4-三氯苯浓度,以 2,2',4,4',6,6'-六氯联苯作为内标物,计算公式如式(1)所示^[22]。

$$\sum [X]_s = \sum \frac{[X]_{std}}{[IS]_{std}} \frac{A_{Isstd}}{A_{Istd}} \frac{A_{xs}}{A_{Is}} [IS]_s \quad (1)$$

式中,[X]_{std}、[X]_s 分别表示待测物 X 在标样和 K 样中的浓度;[IS]_{std}、[IS]_s 分别表示内标物在标样和试样中的浓度,本实验 [IS]_{std} = [IS]_s;A_{Isstd} 和 A_{Istd} 分别表示内标物在标样和试样中色谱峰面积;A_{xs} 和 A_{Is} 分别表示待测物 X 在标样和试样中的色谱峰

面积。

以 TiO_2 为催化剂的光催化反应普遍符合 Langmuir-Hinselwood 动力学方程^[23], 该公式可表示为:

$$V = k_1\theta = k_1k_2c/(1 + k_2c) \quad (2)$$

式中, V 为反应速率, c 为底物浓度, k_1 和 k_2 分别为表观反应速率常数和吸附常数。当底物浓度很低时, $k_2c \ll 1$, 则:

$$V \approx k_1k_2c \quad (3)$$

积分后, 1,2,4-三氯苯的光降解速率方程可表示为:

$$-\ln(c/c_0) = k_1k_2t = Kt \quad (4)$$

此反应表现为一级反应, $-\ln(c/c_0)$ 与 t 呈直线关系。式中 $K = k_1k_2$, 为一级速率常数。

2 结果与讨论

2.1 复合光催化剂暗室吸附对 1,2,4-三氯苯浓度的影响

为避免复合光催化剂在 1,2,4-三氯苯吸附过程中 1,2,4-三氯苯自身降解或其他因素作用导致 1,2,4-三氯苯浓度降低对分析复合光催化剂光催化降解 1,2,4-三氯苯效果的影响, 本研究在不开紫外光且其它条件与光催化降解实验相同的条件下, 考察了 1,2,4-三氯苯浓度的变化, 实验结果如图 2 所示。

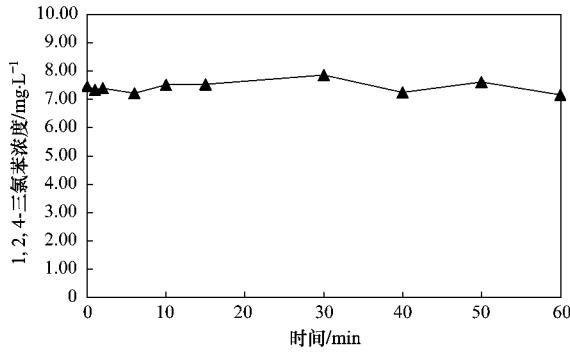


图 2 复合光催化剂暗室吸附过程中 1,2,4-三氯苯浓度的变化

Fig. 2 Concentration variety of 1,2,4-trichlorobenzene in adsorption process with composite photocatalysts ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$)

由图 2 可以看出, 无紫外光作用下, 1,2,4-三氯苯的浓度在整个反应时间内没有太大变化, 基本保持在 7.5 mg/L 左右。这说明无紫外光作用, 1,2,4-三氯苯自身基本不会发生光降解。

2.2 紫外光对 1,2,4-三氯苯降解空白实验

由于紫外光本身具有的高能量能使一些物质发生光解, 为了排除 1,2,4-三氯苯直接光解对准确评

价复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的光催化降解效果的影响, 本研究做了 1,2,4-三氯苯紫外光照射空白实验。实验结果如图 3 所示。

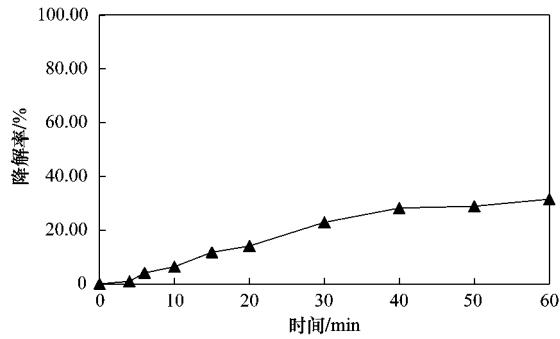


图 3 1,2,4-三氯苯紫外光空白实验

Fig. 3 UV-blank experiment of 1,2,4-trichlorobenzene

由图 3 可以看出, 高能量的紫外光照射对 1,2,4-三氯苯有一定的降解效果, 但光降解效果较差。当降解时间达 60 min 时, 1,2,4-三氯苯的降解率仅有 30% 左右。实验结果证明在无催化剂存在的情况下, 1,2,4-三氯苯比较难降解。

2.3 复合光催化剂与纳米 TiO_2 对 1,2,4-三氯苯的光催化降解

在 1,2,4-三氯苯初始浓度为 7.5 mg/L, 复合光催化剂和纳米 TiO_2 投加量均为 20 mg 的条件下, 60 min 内复合光催化剂和纳米 TiO_2 对 1,2,4-三氯苯光催化降解结果如图 4 所示。

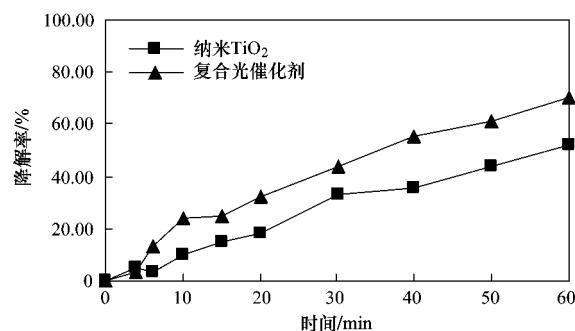


图 4 复合光催化剂与纳米 TiO_2 对

1,2,4-三氯苯的光催化降解效果

Fig. 4 Photocatalytic degradation effect of 1,2,4-trichlorobenzene with composite photocatalysts ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) and nano- TiO_2 photocatalysts

由图 4 可知, 与纳米 TiO_2 相比, 复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯有较好的光催化降解效果。当反应进行到 60 min 时, 复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的降解率达到了 70% 以上, 而此时纳米 TiO_2 对 1,2,4-

三氯苯的降解率仅有 51% 左右, 复合光催化剂光催化降解效果同比提高了 40% 左右。同时由图 4 中纳米 TiO₂ 和复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的降解率随时间变化的趋势可以看出, 随着反应时间的延长, 复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的降解率比纳米 TiO₂ 提高更快。

对 1,2,4-三氯苯 60 min 的光降解实验数据进行 $\ln(c/c_0) \cdot t$ 拟合如图 5 所示, 并求解不同光催化剂对 1,2,4-三氯苯的光催化降解反应动力学方程如表 1 所示。由图 5 和表 1 可知, $\ln(c/c_0) \cdot t$ 之间呈线性相关关系, 相关系数接近于 1。这表明 1,2,4-三氯苯光催化降解反应属于一级反应。由表 1 中反应速率常数可以看出, 复合光催化剂的光催化反应速率提高了 63.3%。由此可见, 复合光催化剂比纳米 TiO₂ 对 1,2,4-三氯苯有更高的光催化降解效果。

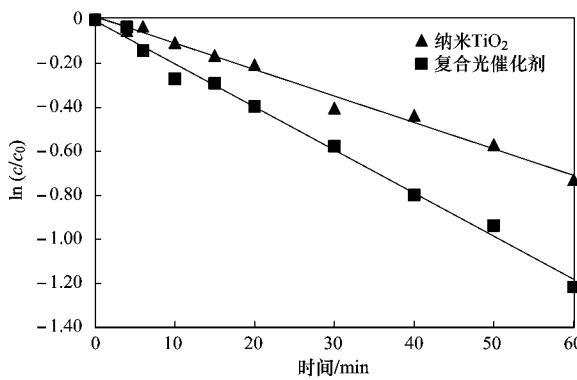


图 5 不同催化剂对 1,2,4-三氯苯光催化降解的 $\ln(c/c_0) \cdot t$ 关系曲线

Fig. 5 The $\ln(c/c_0) \cdot t$ curve of photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene with different photocatalysts

表 1 不同催化剂对 1,2,4-三氯苯光催化降解的一级反应动力学方程

Table 1 First-order reaction kinetics equation of kinetic photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene with different photocatalysts

催化剂类型	一级动力学方程	k/h^{-1}	R^2
纳米 TiO ₂	$y = -0.0120x + 0.0137$	0.0120	0.9885
复合光催化剂	$y = -0.0196x - 0.0055$	0.0196	0.9923

2.4 1,2,4-三氯苯的主要光降解路径

为了更全面深入地了解复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的光催化降解作用, 本研究根据结构化学理论知识和实际实验测试结果对 1,2,4-三氯苯的主要光催化降解路径进行了研究和分析。

据研究表明^[24,25], 含氯芳香烃是通过激发反应来进行脱氯降解反应的, 而含氯芳香烃是否可以发

生脱氯反应取决于 C—Cl 键离解能。离解能越小, C—Cl 键越容易断裂的。因此可以通过计算各个键位的离解能来判断含氯芳香烃是否可以发生脱氯反应, 并预测含氯芳香烃的光降解路径。Shingo 等^[26] 应用非经验分子轨道计算软件高斯 98 W, 对分子结构采用 B3LYP/6-311G 优化过的多氯苯类化合物的各个部位 C—Cl 键的离解能进行了计算, 计算结果如表 2 所示。

表 2 多氯苯 C—Cl 计算离解能(B3LYP/6-311G)^[26]

Table 2 Calculated dissociation energy (B3LYP/6-311G) of C—Cl bond of polystream (B3LYP/6-311G)

结构示意图	C—Cl 键位置	C—Cl 键能(不同溶剂)		
		正己烷	2-丙醇	甲醇
	Cl(1)	331.7	331.7	331.6
	Cl(2)	329.4	329.5	329.4
	Cl(4)	336.7	336.7	336.8
	Cl(1)	331.4	329.6	332.0
	Cl(2)	331.4	329.6	332.0
	Cl(1)	336.1	328.7	337.0
	Cl(3)	336.1	328.7	337.0
	Cl(1)	341.1	341.1	341.1
	Cl(4)	341.1	341.1	341.1

由表 2 可以看出, 1,2,4-三氯苯中 Cl(2) 位的 C—Cl 键的离解能最小, Cl(1) 位的 C—Cl 键次之, Cl(4) 位的 C—Cl 键最大; 根据离解能最弱或数值最小的 C—Cl 键最容易断裂, 可以推测 1,2,4-三氯苯光降解脱去一个 Cl 主要生成 1,4-二氯苯和 1,3-二氯苯, 少量生成 1,2-二氯苯。同时分析二氯苯的三种同分异构体分子结构也可以发现 1,4-二氯苯对称性最好, 分子结构最稳定的; 而 1,3-二氯苯和 1,2-二氯苯的对称性变差, 进而分子结构趋于更加不稳定, 所以 1,2,4-三氯苯光降解脱氯更趋于生成分子结构稳定的 1,4-二氯苯。1,4-二氯苯在紫外光的继续照射下将进一步发生光降解脱氯反应, 生成氯苯, 然后氯苯再次脱氯开环, 直至最终彻底矿化为 H₂O 和 CO₂。1,2,4-三氯苯的光降解路径理论推测如图 6 所示。

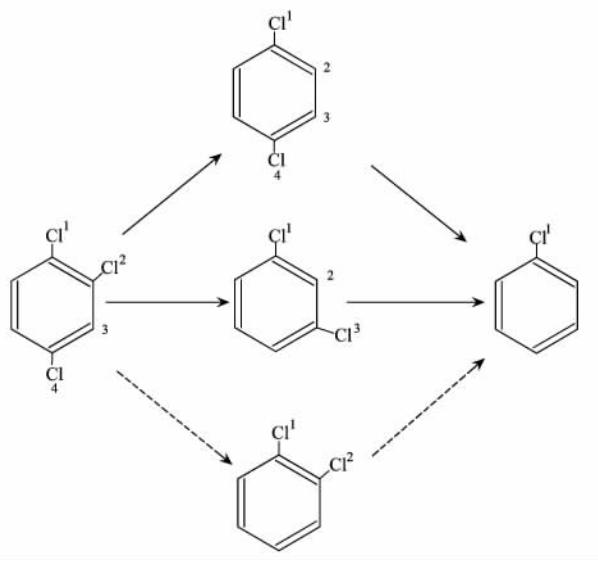


图 6 1,2,4-三氯苯的光降解理论推断途径

Fig. 6 Speculated process of photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene

为了验证 1,2,4-三氯苯理论预测降解路径的正确性,本研究应用气相色谱对 1,2,4-三氯苯复合光催化剂光催化降解过程进行跟踪检测,色谱图如图 7 所示。

由图 7 可以看出,1,2,4-三氯苯的剩余浓度随着时间的延长逐渐减小,直至 85 min 时基本降解为零;同时,在 1,2,4-三氯苯色谱峰旁有一物质的色谱峰随着时间的延长呈现先变大后减小的趋势,通过与二氯苯 3 种同分异构体的标样对比可以发现其停留时间与 1,4-二氯苯的保留时间一致。由此可见,1,2,4-三氯苯光降解首先脱氯生成 1,4-二氯苯,与理论预测基本一致。由于气相色谱采用 ECD 检测器,未能检测氯苯及其开环后的产物,该部分研究有待后续探讨。

3 结论

(1) 与纳米 TiO_2 相比,复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯有较好的光催化降解效果。60 min 时,光催化降解效果同比提高了 40% 左右。同时随着反应时间的延长,复合光催化剂对 1,2,4-三氯苯的降解率比纳米 TiO_2 提高更快。

(2) 复合光催化剂与纳米 TiO_2 光催化剂对 1,2,4-三氯苯的光催化降解反应均可由一级反应描述,复合光催化剂的光催化反应速率常数为 0.0196 h^{-1} ,比纳米 TiO_2 光催化反应速率提高了 63.3%。

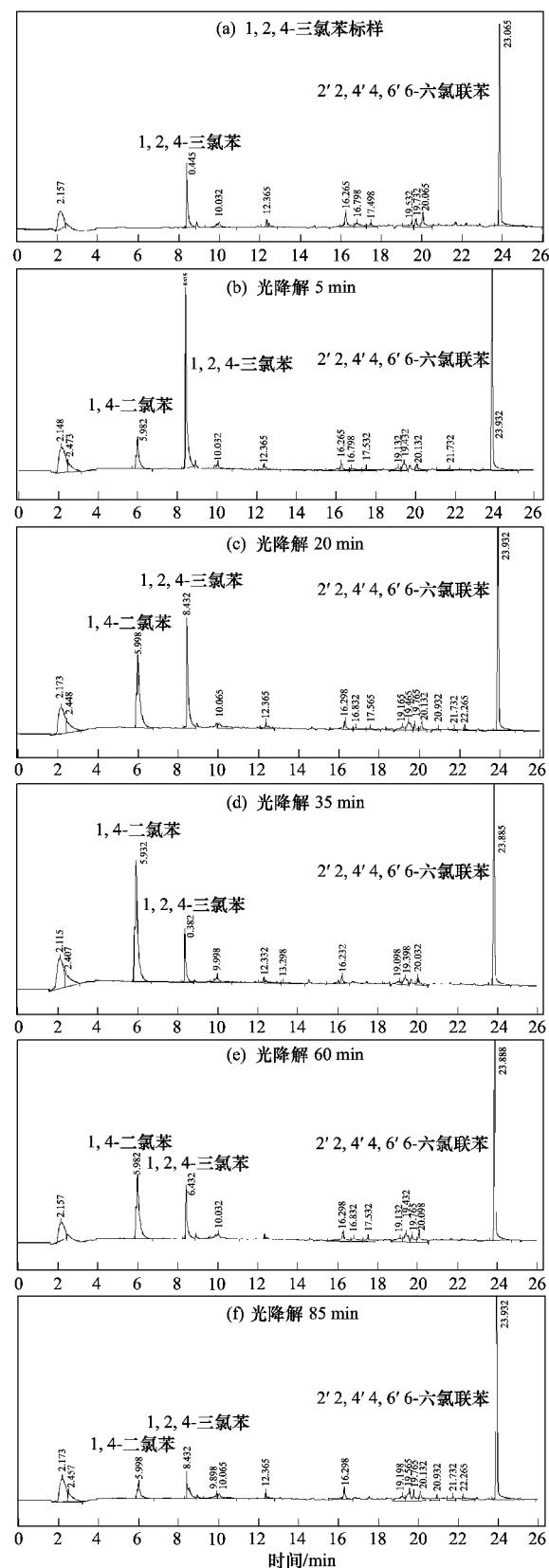


图 7 1,2,4-三氯苯的光降解过程气相色谱图

Fig. 7 Gas chromatogram of photocatalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene

(3) 1,2,4-三氯苯的光降解主要路径为:先脱去邻位的 Cl 生成 1,4-二氯苯,然后再进一步脱氯,最终彻底矿化.

参考文献:

- [1] 王硕,戴炳业,张岩.氯苯类化合物测定方法的研究现状[J].天津科技大学学报,2008,23(1):83-86.
- [2] 吕锡武,孔青青.紫外微臭氧处理饮用水中有机优先污染物[J].中国环境科学,1997,17(4):377-380.
- [3] 周明华,吴祖成,汪大翠.难生化降解芳香化合物废水的电催化处理[J].环境科学,2003,24(2):121-124.
- [4] 张丽珊,于殿臣.慢速渗漏土地系统对沈阳西部城市污水中有机污染物的净化效果[J].应用生态学报,1992,3(4):355-363.
- [5] 蔡全英,莫测辉,吴启堂,等.城市污泥中氯苯类化合物(CBs)的堆肥处理研究[J].农业工程学报,2004,20(3):229-233.
- [6] 周文敏,佛得黔,孙宗光.水中有限控制污染物黑名单[J].中国环境监测,1990,6(4):1-3.
- [7] Mattbew M L, Don M. An assessment of the environmental fate and exposure of benzenes and the chlorobenzenes in Canada[J]. Chemosphere, 1999, 38(8):1777-1796.
- [8] 王玉芬,张肇铭,胡筱敏.含氯苯类化合物废水处理技术研究进展[J].工业安全与环保,2006,32(3):37-40.
- [9] 贺飞,唐怀军,赵文宽,等.光催化剂负载技术研究[J].环境污染防治技术与设备,2001,2(2):47-58.
- [10] Mao Y, Schoneich C, Asmus K D J. Study of mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of chloric ether [J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 95(24):80-89.
- [11] Sun F, Pignatello J J. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 8(29):2065-2072.
- [12] 冷文华,张莉,成少安,等.附载二氧化钛光催化降解水中对氯苯胺(PCA)[J].环境科学,2000,21(6):46-50.
- [13] Chaves A, Shea D, Danehower D. Analysis of chlorothalonalil and degradation products in soil and water by GC/MS and LC/MS [J]. Chemosphere, 2008, 71(4):629-638.
- [14] 刘祥英,邬腊梅,柏连阳,等.TiO₂光催化降解农药研究新进展[J].中国农学通报,2010,26(12):203-208.
- [15] 胡应燕,郭睿,梁文庆,等.表面活性剂光催化降解的研究进展[J].日用化学品科学,2010,33(1):16-19.
- [16] Hidaka H, Horikoshi S, Ajisaka K, et al. Fate of amino acids upon exposure to aqueous titania irradiated with UV-A and UV-B radiation Photocatalyzed formation of NH₃, NO₃⁻, and CO₂[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 1997, 108(2):197-205.
- [17] 陈士夫,梁新,陶跃武.光催化降解磷酸酯农药的研究[J].感光科学与光化学,2000,18(1):7-11.
- [18] Yang Y, Guo Y, Hu C, et al. Preparation of surface modifications of mesoporous titania with monosubstituted Keggin units and their catalytic performance for organochlorine pesticide and dyes under UV irradiation [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 273(1-2):201-210.
- [19] 周武艺,曹庆云,庞永洪,等.光催化技术修复污染土壤的研究进展[J].材料导报,2009,23(5):75-78.
- [20] 于永辉,刘守新,李作臣,等.二元酸废水的生物-光催化氧化组合处理技术[J].工业水处理,2004,24(2):23-25.
- [21] Jitianu A, Caciaguerral T. New carbon multiwall nanotubes-TiO₂ nanocomposites obtained by the sol-gel method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345(4):596-600.
- [22] Frame G M, Wagner R E, Carnahan J C, et al. Comprehensive, Quantitative, congener-specific analyses of eight aroclors and complete PCB congener assignments on DB-1 capillary GC columns[J]. Chemosphere, 1996, 33(4):603-623.
- [23] 夏启斌,李忠,奚红霞,等.气相苯在 TiO₂光催化剂上吸附常数和光催化反应常数测定[J].离子交换与吸附,2005,21(3):216-223.
- [24] Choudhry G, Hutzinger O. Acetone-sensitized and nonsensitized photolysis of tetra-, penta-, and hexachlorobenzenes in acetonitrile-water mixtures: photoisomerization and formation of several products including polychlorobiphenyls [J]. Environmental Science and Technology, 1984, 18(4):235-241.
- [25] Chu W, Jafvert C T. Photodechlorination of polychlorobenzene congeners in surfactant micelle solutions [J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(2):2415-2422.
- [26] Shingo Y, Yuta N, Makoto T, et al. Photodegradation of hexachlorobenzene and theoretical prediction of its degradation pathways using quantum chemical calculation[J]. Chemosphere, 2008, 70(3):731-736.