

O_3 /UV降解喹啉过程中不同氧化剂的相对重要性

王小毛,黄霞,胡洪营(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京100084)

摘要:研究 O_3 /UV 降解自配喹啉水溶液时水体中存在的不同氧化剂对喹啉降解的相对重要性的结果表明, O_3 和 $\cdot OH$ 是喹啉降解过程的主要氧化剂.通过靛蓝二磺酸钠法和 $\cdot OH$ 探针化合物(对氯苯甲酸)法分别测定了水体中的 O_3 浓度和 $\cdot OH$ 浓度,定量地计算了 O_3 和 $\cdot OH$ 在降解喹啉时的相对重要性,得到喹啉与 $\cdot OH$ 的二级反应速率常数为 $6.65 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$.在本试验条件下,由 $\cdot OH$ 引起的喹啉去除率占总去除率的 88%,而由 O_3 引起的喹啉去除率占总去除率的 12%.提高水体中 $\cdot OH$ 的浓度有利于提高喹啉的总降解速率.

关键词: O_3 /UV;喹啉; $\cdot OH$;靛蓝二磺酸钠法; $\cdot OH$ 探针化合物法;降解速率

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)03-05-0035

The Relative Importance of Different Oxidants in the Degradation Process of Quinoline Using O_3 /UV

Wang Xiaomao, Huang Xia, Hu Hongying(Environment Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper the relative importance of different oxidants in the degradation process of quinoline using O_3 /UV was studied. O_3 and $\cdot OH$ played the most important roles in removing quinoline. Their concentrations were measured using indigo method and $\cdot OH$ probe compound (pCBA) method respectively, and the relative importance of these two oxidants was quantitatively determined. The second order reaction rate constant between quinoline and hydroxyl radical was calculated as $6.65 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$. In the present experimental condition, $\cdot OH$ and O_3 oxidations contributing to the total degradation rate of quinoline were 88% and 12% respectively. Increasing the hydroxyl radical concentration will help to improve the total removal rate of quinoline.

Keywords: Ozone/UV;quinoline;hydroxyl radical;indigo method method; $\cdot OH$ probe compound method;degradation rate

含氮杂环化合物 (nitrogen heterocyclic compounds, NHCs) 在水中一般具有相当的溶解度且毒性较高^[1],因此表现出相当的生物难降解性和致突、致癌活性^[2].喹啉是含氮杂环化合物的一种,当生物法在处理含喹啉废水受到很大的限制时,高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 能体现出很大的优势.

AOPs 的重要特征是反应体系中存在的最重要自由基是羟基自由基.自由基的存在或多或少地提高了整个反应的反应速率^[3].在高级氧化技术 O_3 /UV 联用反应体系中,有机物的降解主要有 UV 光解、 O_3 直接氧化和臭氧分解次生氧化剂的氧化^[4,5].臭氧分解次生氧化剂的种类有很多,如 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 、 $HO_2\cdot$ 、 $O_2^-\cdot$ 、 $O_3^-\cdot$ 、 $HO_3\cdot$ 等^[6],但其中 $HO_2\cdot$ 、 $O_2^-\cdot$ 与 O_3 反应、 $O_3^-\cdot$ 与

H^+ 反应的专一性很强,不易与其它物质发生反应; $HO_3\cdot$ 分解生成 $\cdot OH$ 的反应也很快; H_2O_2 ($pK_a = 11.8$) 在水中离解生成的共轭碱 HO_2^- 是生成 $\cdot OH$ 的促进剂,在水中的浓度很低且与其它物质反应的速率常数一般不大.因此,起有机物氧化作用的臭氧分解次生氧化剂主要是 $\cdot OH$.通过测定 O_3 /UV 降解喹啉过程中 UV 光解、 O_3 直接氧化和 $\cdot OH$ 氧化的相对重要性,有利于优化反应器设计和处理工艺的运行,以提高降解速率.

1 试验装置和方法

1.1 试验装置

基金项目:国家重点基础发展规划项目(973)(G1999045711)
作者简介:王小毛(1976~),男,博士研究生,主要从事毒性控制方面的研究.

收稿日期:2002-07-06;修订日期:2002-11-16

本试验所用反应器如图 1 所示.为避免反应器被氧化对试验结果产生干扰,反应器的主体材料采用无机玻璃(北京玻璃仪器厂).反应柱为一圆柱体(直径 = 80 mm,高 = 700 mm,容积 $V_1 \approx 3.5\text{ L}$),外部是一个恒温水罩(直径 = 120 mm,高度与反应柱相适应),内部是为紫外灯套管(直径 = 30 mm,高度 = 700 mm,伸入反应柱约 650 mm;容积 $V_2 \approx 0.465\text{ L}$),反应区实际容积 $V = V_1 - V_2 \approx 3\text{ L}$.所有气体和水的进出口外径均为 DN10.紫外灯套管材料采用石英玻璃(北京 605 厂),内部安放 25 W 低压汞灯(254nm, Atlantic Ultraviolet Corporation, USA).

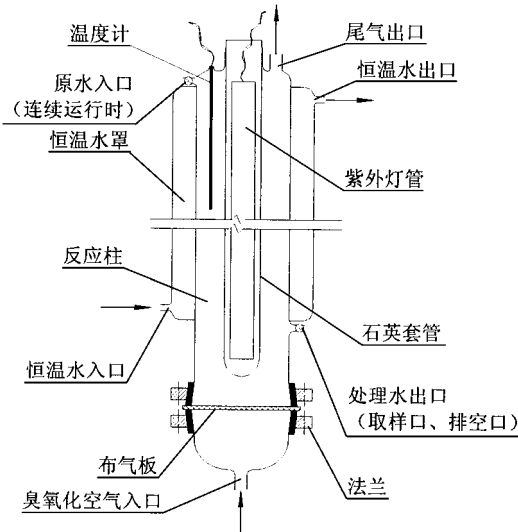


图 1 反应器简图
Fig.1 Sketch of the reactor

运行方式为半连续运行,原水(1.5 L)通过泵一次性地输送到反应柱中,开启制氧机(FY4 医用保健制氧机,北京北辰制氧机厂)电源,调节气体流量为 8 L/min ($p = 0.04\text{ MPa}$, 特别说明除外),待系统稳定之后,开启臭氧发生器(QHGP-6 臭氧发生器,清华科技园发展中心环境事业部生产)电源, O_3/UV 联合作用时需同时开启紫外灯电源和臭氧发生器电源.臭氧化空气(臭氧浓度为 1.8 mg/L)经布气板(金属钛,

孔径 15 ~ 20 μm , 北京有色金属研究院生产)分散成细密的气泡进入受试溶液,与水接触反应后的尾气从尾气出口排出并用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(加入少量 KI 作为指示剂)吸收.每隔一定时间(根据试验要求确定)从取样口取出约 10 mL 水样进行分析.水样如不能在 24h 内进行分析,需冷藏(4 $^\circ\text{C}$)保存.

1.2 受试水样

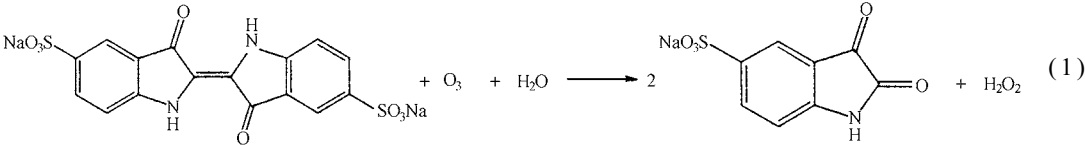
受试水样为自配喹啉水溶液.将一定体积的喹啉(分析纯,北京金龙化学试剂公司产)溶解于 10 L 去离子水中配成受试水样.受试水样在室温下的保存时间不超过 24h.

1.3 测试项目和方法

(1) 水中臭氧浓度 采用靛蓝磺酸盐分光光度法^[7].用该方法测定水中臭氧浓度具有操作简单、干扰少、适用范围广、灵敏度高、检测下限低等优点.本试验采用靛蓝二磺酸钠(IDS, 分析纯,北京华博源科技开发中心),其测定水中臭氧浓度的原理是:在酸性($\text{pH} < 4$)条件下, IDS[最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 610\text{ nm}$, 摩尔吸光系数 $\varepsilon \approx 25\,000\text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{cm})^{-1}$]与臭氧等摩尔反应生成在 610nm 处几乎无吸收的靛红磺酸钠.因此通过分光光度计(UV1200 V, Shimadzu, Japan)测定 610nm 处吸光度的变化即可间接得到水体中臭氧的浓度.上述反应的速率很快($k > 10^7\text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$),测定结果比较准确.反应方程式如(1).

试验时,在带刻度的试管中加入适当浓度(本试验为 40 mg/L) $\text{pH} = 2$ (每 L 溶液中加入 27.6 g 的 KH_2PO_4 和 20.7 mL 85 %磷酸)的 IDS 溶液 10 mL,在反应器取样口取水样约 10 mL,立即盖上试管盖并摇匀,迅速纪录体积并测定吸光度.测定时取 5 次平行样,将计算结果的平均值作为体系中臭氧的浓度.

(2) 水中 $\cdot\text{OH}$ 浓度 水体中 $[\cdot\text{OH}]$ 通常很低,即使在 O_3/UV 联合处理工艺中, $[\cdot\text{OH}]$ 一



般也不会超过 10^{-12} mol/L , 而且 $\cdot\text{OH}$ 的寿命很短(通常在 μs 量级), 所以直接测量 $[\cdot\text{OH}]$ 有很大困难, 本试验采用 $\cdot\text{OH}$ 探针化合物法^[8,9].

试验所用探针化合物为对氯苯甲酸钠. $\cdot\text{OH}$ 探针化合物的特点是该化合物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率很快, 而与 O_3 的反应速率却很慢, 因此在 O_3/UV 反应体系中, 可以认为该化合物的去除全部由 $\cdot\text{OH}$ 引起. 对氯苯甲酸钠与 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 的反应速率常数分别为 $4.4 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $< 0.15 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, 可以作为探针化合物^[10]. 将一定量的对氯苯甲酸(分析纯, 北京市旭东化工厂)用 NaOH 溶液溶解, 制成对氯苯甲酸钠母液. 试验时, 在反应体系中加入少量的对氯苯甲酸钠溶液. 如果体系稳定($[\text{O}_3]$ 和 $[\cdot\text{OH}]$ 稳定), 那么对氯苯甲酸钠的降解将满足二级反应动力学规律, 设对氯苯甲酸钠为 P , 则有:

$$- \frac{d[\text{p}]}{dt} = k_p[\text{p}][\cdot\text{OH}] \quad (2)$$

即,
$$- \frac{d\ln[\text{p}]}{dt} = k_p[\cdot\text{OH}] \quad (3)$$

这样根据对氯苯甲酸钠的降解情况和 k_p 值(对氯苯甲酸钠与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数)就可以间接测定出 $[\cdot\text{OH}]$.

对氯苯甲酸钠的加入可能会影响反应体系的状态, 为了保证测量结果的准确性, 加入对氯

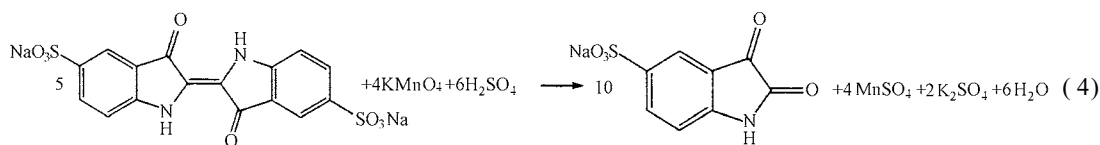
苯甲酸钠的量需控制在一个合理的范围内. 如果水体中除对氯苯甲酸钠以外消耗 $\cdot\text{OH}$ 的速度以 $\sum k_{S_i}[\text{S}_i]$ 表示, 那么这个合理的范围就是 $k_p[\text{p}] \ll \sum k_{S_i}[\text{S}_i]$, 其中 S_i 为水体中除对氯苯甲酸以外消耗 $\cdot\text{OH}$ 的其他物质, k_{S_i} 为 $\cdot\text{OH}$ 与 S_i 反应的二级反应速率常数.

(3) 对氯苯甲酸钠和喹啉浓度 对氯苯甲酸钠和喹啉浓度的测定采用高效液相色谱(HPLC, HP model 1100 with UV detector, USA)法. 分离条件: 固定相为 Zorbax Extend-Cl8 4.6 mm ID $\times$ 250 mm 反相色谱柱, 流动相组成为 70% 甲醇: 30% 水(1% 冰醋酸), 流动相流速为 1.0 mL/min , 环境温度, 进样量 $20 \mu\text{L}$, 检测波长 234 nm (对氯苯甲酸钠)和 313 nm (喹啉). 在这里, 喹啉和对氯苯甲酸钠的去除率是一个与初始浓度相比较的相对概念, 因此, 化合物本身的纯度不会影响到试验结果.

2 试验结果及讨论

2.1 IDS 的标定

市场上出售的 IDS 纯度不一, 需进行标定. 本试验采用 KMnO_4 法进行了标定. KMnO_4 同 O_3 一样, 具有很高的氧化还原电位, 在酸性条件下, KMnO_4 与 IDS 发生如(4)反应:



用已标定好的 KMnO_4 溶液滴定 IDS 溶液(每 L 溶液中加入 27.6 g 的 KH_2PO_4 和 20.7 mL 85% 磷酸, $\text{pH} = 2$), 滴定终点为蓝色刚好变成亮黄色. 滴定结果: IDS 的纯度为 74.87% .

IDS 溶液并不稳定, 见光会发生分解, 上述纯度只代表 IDS 当时的纯度. 因此, 需要测定出 IDS 的摩尔吸光系数作为以后 IDS 纯度的依据. 测定结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, IDS 浓度与吸光度在较大范围内($\text{ABS} \leq 1$) 满足线性相关关系. 吸光度与 IDS 标称浓度的关系为: $\text{ABS} = 0.0411 \text{ C}$. IDS 的分子量为 466.36 , 标定纯度为 74.87% , 由此

可以计算出 IDS 在 610 nm 处的摩尔吸光系数 $\varepsilon = 25\,601 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{cm})^{-1}$.

2.2 不同反应条件下喹啉的去除效果

喹啉的总去除率 $r_T = r_A + r_U + r_D + r_H$, 其中 r_A 、 r_U 、 r_D 和 r_H 分别指由气体吹脱、UV 光解、 O_3 直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的去除. 因此, 首先需要考察气体吹脱和 UV 光解对喹啉去除的相对重要性, 试验结果如图 3 所示.

根据试验结果可以看出, 单独曝气对喹啉的去除率很低. 有研究表明, 有机物的挥发特性与其亨利常数之间存在一定的正相关关系, 喹啉的亨利常数很低($0.15166 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), 与试

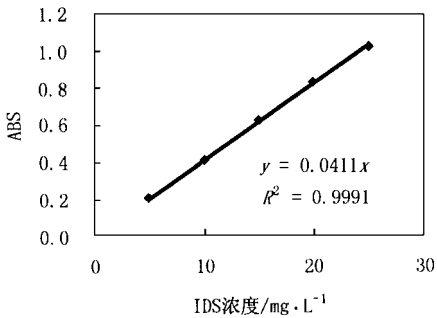
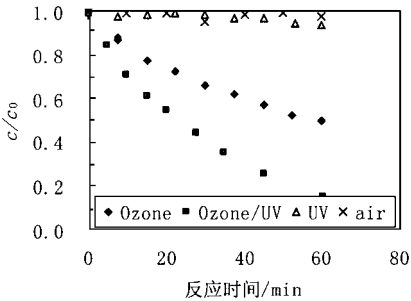


图 2 IDS 标称浓度与吸光度的关系
($\lambda = 610\text{ nm}$, 比色皿长度为 1 cm)

Fig.2 The relationship between the nominal concentration of the IDS and the ABS($\lambda = 610\text{ nm}$, the path length of the u. v. cell is 1 cm)

验结果相符. 同样, 单独照射 UV 时喹啉的去除率也不高, 这样可以近似认为喹啉的去除全部是由 O_3 直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的.



喹啉初始浓度 $c_0 = 91.7\text{ mg/L}$; 气体流量 $Q_N = 9.5\text{ L/min}$;
混合气体中臭氧浓度 $c = 1.8\text{ mg/L}$; 低压汞灯功率 $p = 25\text{ W}$

图 3 O_3 、UV 和 O_3/UV 去除喹啉能力的比较

Fig.3 Comparison of the capabilities of O_3 , UV and O_3/UV in quinoline removal

从图 3 还可以看出, O_3/UV 联合作用时喹啉的去除率要比 O_3 单独作用时的去除率高得多. 尽管如此, 不能根据上述结果将 O_3 直接氧化部分和 $\cdot\text{OH}$ 氧化部分分别计算出来, 因为即使在 O_3 单独作用的情况下, 水体中的氧化剂也不单纯是 O_3 . O_3 单独作用时喹啉降解速率不高的原因一部分是由于 pH 值的影响 (pH 值由 6.8 下降到 3.3)^[5].

2.3 $[\text{O}_3]$ 和 $[\cdot\text{OH}]$ 的测定结果

采用 IDS 分光光度法测得本试验条件 (喹啉初始浓度 $c_0 \approx 100\text{ mg/L}$, 臭氧化气体流量 $Q_N = 6.1\text{ L/min}$, 混合气体中臭氧浓度 $c =$

3.63 mg/L , 低压汞灯功率 $p = 25\text{ W}$, pH 值未调整) 下水体中 $[\text{O}_3] = 0.17\text{ mg/L}$.

在同样条件下, 于原水中加入 5 mg/L 的对氯苯甲酸钠溶液, 喹啉和对氯苯甲酸钠的去除情况如图 4 所示.

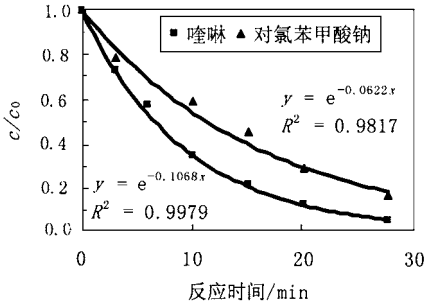


图 4 O_3/UV 联合作用时喹啉和对氯苯甲酸钠的去除情况

Fig.4 Change of the concentration of quinoline and p-chlorobenzoic acid along with reaction time treated by ozone combined with UV

从图 4 可知, 对氯苯甲酸钠的去除基本满足伪一级反应动力学规律. 由公式 (3) 可知, 在整个反应期间水体中 $[\cdot\text{OH}]$ 基本保持恒定.

水体中 $[\cdot\text{OH}]$ 基本保持恒定的原因可认为在 O_3/UV 反应体系, 引发链式反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的启动反应 (反应限制步骤) 主要由以下 3 部分组成^[1,2]:

- (1) $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_3^- \cdot + \text{HO}_2 \cdot$
($k = 70\text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$)
- (2) $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$,
 $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{pK} = 11.8} \text{HO}_2^- + \text{H}^+$
 $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_3^- \cdot + \text{HO}_2 \cdot$
($k = 2.8 \times 10^6\text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$)
- (3) $\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^- \cdot + \text{M}^+$
(M 指水中存在的有机物)

上述反应生成的 $\text{O}_3^- \cdot / \text{HO}_2 \cdot$ 、 $\text{O}_3^- \cdot$ 等自由基能迅速反应再进一步生成 $\cdot\text{OH}$. 随着反应的进行, 体系的 pH 值由 6.8 下降到 3.3, $[\text{OH}^-]$ 下降很明显, 说明在本试验条件下, 第 (1) 部分对 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率贡献很小. 在整个试验期间, 喹啉去除率高达 95.0%, 体系内有机物组成变化很大, 但体系 $[\cdot\text{OH}]$ 却变化不大, 这说明如下 2 种情况至少有一种情况发生: ① HO_2^- 对 $\cdot\text{OH}$ 的生

成速率贡献很大且[H_2O_2]比较稳定;②尽管有机物组成变化很大,但对 $\cdot\text{OH}$ 生成和消耗的总效率比较稳定.

根据图 4 的试验结果,利用伪一级反应动力学模型 $-\text{dln}[p]/\text{dt} = k_p[\cdot\text{OH}]$,得 $k_p[\cdot\text{OH}] = 0.0622 \text{ min}^{-1} = 1.037 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.对氯苯甲酸^[4]的 $k_p = 4.4 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$,得 $[\cdot\text{OH}] = 2.356 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$.

2.4 O_3/UV 联合作用降解喹啉时氧化剂的相对重要性

根据前面分析结果, O_3/UV 联合作用降解喹啉时起主要作用的是 O_3 和 $\cdot\text{OH}$,且在整个反应期间 $[\text{O}_3]$ 和 $[\cdot\text{OH}]$ 都比较恒定.再根据图 4 中喹啉的降解满足伪一级反应动力学规律,因此喹啉的降解可用(5)表示:

$$-\text{dln}c/\text{dt} = k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}] + k_{\text{d}}[\text{O}_3] \quad (5)$$

由试验结果得到: $-\text{dln}c/\text{dt} = 0.1068 \text{ min}^{-1} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $[\text{O}_3] = 0.17 \text{ mg/L} = 3.54 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.根据文献^[6]报道,喹啉与 O_3 直接反应的二级反应速率常数 $k_{\text{d}} = 60.2 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$,于是 $k_{\text{d}}[\text{O}_3] = 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,代入公式(5)得 $k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

又根据试验测得 $[\cdot\text{OH}] = 2.356 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$,因而计算得到喹啉与 $\cdot\text{OH}$ 反应的二级速率常数 $k_{\text{OH}} = 6.65 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ [这与文献^[11]报道的结果 $6.98(\pm 0.63) \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 非常接近].

为了确定上述结果的正确性,还需验证对氯苯甲酸的加入对反应体系的影响.在本试验中,喹啉(以 Q 表示)初始浓度为 100 mg/L ($7.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$),对氯苯甲酸(以 p 表示)初始浓度为 5 mg/L ($3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$).计算得: $k_p[p] = 1.41 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_Q[Q] = 5.16 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_p[p] \ll k_Q[Q]$,上述计算结果成立.

因此,在本试验条件下,由 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的喹啉去除率占总去除率的比例 $R_{\text{OH}} = k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}]/(k_{\text{OH}}[\cdot\text{OH}] + k_{\text{d}}[\text{O}_3]) = 88\%$,由 O_3 氧化引起的喹啉去除率占总去除率的比例 $R_{\text{O}_3} = 1 - R_{\text{OH}} = 12\%$.这说明,在 O_3/UV 联合作用降

解喹啉时,由 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的喹啉去除率占总去除率的大部分,提高体系中 $[\cdot\text{OH}]$ 有利于提高总降解速率.

3 结论

(1) 气体吹脱和 UV 单独照射对喹啉的去除效果不很明显.

(2) 反应体系中主要的氧化剂为 O_3 和 $\cdot\text{OH}$.分别利用 IDS 法和 $\cdot\text{OH}$ 探针化合物法测定了水体中 $[\text{O}_3]$ 和 $[\cdot\text{OH}]$,计算得出喹啉与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数约为 $6.65 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$.

(3) 在本试验条件下,由 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的喹啉去除率占总去除率的 88% ,提高体系中 $[\cdot\text{OH}]$ 有利于提高总降解速率.

参考文献:

- Thomsen A B et al. Wet Oxidation of Quinoline: Intermediates and By-product Toxicity. *Water Research*, 1998, **32** (11):3353 ~ 3361.
- Meyer S et al. Simultaneous Determination of PAHs, Hetero-PAHs (N, S, O), and Their Degradation Products in Cresote Contaminated Soils. Method Development, Validation, and Application to Hazardous Waste Sites. *Analytical Chemistry*, 1999, **71**:4023 ~ 4029.
- Glaze W H et al. Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, **28**:1573 ~ 1580.
- Elovitz M S et al. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{cl} Concept. *Ozone Science & Engineering*, 1999, **21**:239 ~ 260.
- Elovitz M S et al. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. *Ozone Science & Engineering*, 1999, **22**:123 ~ 150.
- Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promotors and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environmental Science & Technology*, 1985, **19**:1206 ~ 1213.
- Bader H and Hoigne J. Determination of Ozone in Water by the Indigo Method. *Water Research*, 1981, **15**:449 ~ 456.
- Werner R, Hoigne J. Photosensitized Oxidation in Natural Water via $\cdot\text{OH}$ Radicals. *Chemosphere*, 1985, **14**:1659 ~ 1671.
- Mitani M M et al. Kinetics and Products of Reactions of MTBE with Ozone and Ozone/ Hydrogen Peroxide in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **89**:197 ~ 212.
- Hoigne J. Inter-calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4):1 ~ 8.
- Atkinson R et al. Atmospheric and Indoor Chemistry of Gas-phase Indole, Quinoline, and Isoquinoline. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**:3423 ~ 3432.