

阴极材料对三相三维电极反应器电解处理酸性橙 7 的影响研究

徐丽娜, 赵华章, 倪晋仁*

(北京大学环境工程系水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:采用具有不同阴极材料的三相三维电极反应器, 对 300 mg/L 酸性橙 7(AO7)模拟废水进行处理研究, 重点考察阴极材料对脱色率和反应体系矿化能力的影响, 同时利用 HPLC、UV-Vis、GC-MS 等分析方法对 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 以及降解产物进行测定, 探讨了 3 种电极对 AO7 的降解行为. 结果表明, 在电压 20 V 条件下电解 60 min 后, 活性炭纤维(ACF)、石墨和不锈钢等 3 种阴极体系对于 AO7 的脱色率均高于 96%, 三者之间没有明显差别. 但是 ACF 体系对 TOC 的去除率可达到 57.4%, 高于其它两者. 3 种阴极体系中均有高活性的 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 生成, 但是 ACF 阴极体系中产生的浓度较高, 从而决定了其具有较高的矿化能力. 几种不同电极体系电解 AO7 过程中都遵循了相同的产生酮类和萘酚类物质的过程.

关键词:三相三维电极反应器; 阴极材料; 电解处理; 酸性橙 7

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0942-06

Effect of Cathode Material on Electrolytic Treatment of Acid Orange 7 by a Three-Phase Three-Dimensional Electrode Reactor

XU Li-na, ZHAO Hua-zhang, NI Jin-ren

(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The simulative wastewater containing Acid Orange 7 (AO7) of 300 mg/L was electrolytically treated by a three-phase three-dimensional electrode reactor. Particular attention was paid on the comparison of treatment efficiency of different cathodes in the system. Intermediate products and concentration of $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 were further investigated using HPLC, UV-Vis scan and GC-MS, with the purpose of investigating the electrolysis behavior of AO7 with different cathodes. Results showed that activated carbon fiber (ACF) cathode was more effective than graphite or stainless steel cathode. Despite all of the three investigated cathodes showed high efficiency in the decolorization of AO7 (more than 96% after 60 min of electrolysis under 20 V), the TOC removal ratio of ACF system (57.4%) was much higher than those of the other two. Although the generation of $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 were both found in the three systems, the concentration in the system with ACF as the cathode was much higher than those in the other two, which resulted in the better mineralization ability. Moreover, the same degradation route of AO7 was found in the three systems, which involved the generation of ketone and naphthol compounds.

Key words: three-phase three-dimensional electrode reactor; cathode material; electrolytic treatment; Acid Orange 7

电化学法属于一种“环境友好”的高级氧化技术(AOPs)^[1,2]. 近年来, 研究者提出了三相三维电极的概念(three-phase three-dimensional electrode), 它是采用少量的导电颗粒为填充颗粒, 在通入空气或纯氧的条件下, 使导电颗粒相对分散地悬浮在溶液中, 并且通过主电极间的电场使导电粒子发生复极化, 形成许多新的微电极. 在三相三维电极反应器中, 通入的气体可以通过搅动作用, 强化传质, 减少电极表面的浓差极化, 且气体中的氧气可以在粒子电极表面或阴极表面转化为强氧化剂 H_2O_2 等^[3], 与溶液中的 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应, 生成强活性物质羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 对有机物进行间接氧化^[4,5], 进而强化有机污染物的降解.

许多研究者利用三相三维电极体系对含苯

酚^[6]、苯胺^[7]、草酸^[8]等难降解有机废水进行了处理, 并且研究了施加电压、电解时间、初始 pH 等一些操作参数对处理效果的影响, 但电极材料对处理效果的影响目前研究较少. 考虑到阴极材料在电 Fenton 反应的重要作用^[9], 本研究以工业中常用的单偶氮染料酸性橙 7(图 1)为模拟污染物^[10,11], 考察了活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)、石墨和不锈钢 3 种电极材料对三相三维电极反应器电解处理 AO7 效果的影响, 并利用 HPLC、GC-MS、UV-Vis 扫描等方法对处理效果的差异进行了分析, 探讨了污

收稿日期: 2007-04-11; 修订日期: 2007-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20607001); 北京大学大型仪器开放测试基金项目

作者简介: 徐丽娜(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水治理理论与技术, E-mail: xulina@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

染物的降解历程.

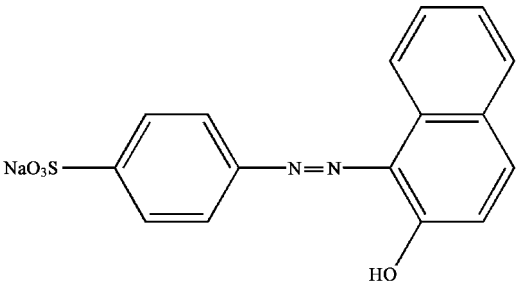


图 1 酸性橙 7 的分子结构

Fig.1 Chemical structure of Acid Orange 7 (C.I.15510)

1 材料与方法

1.1 试验材料

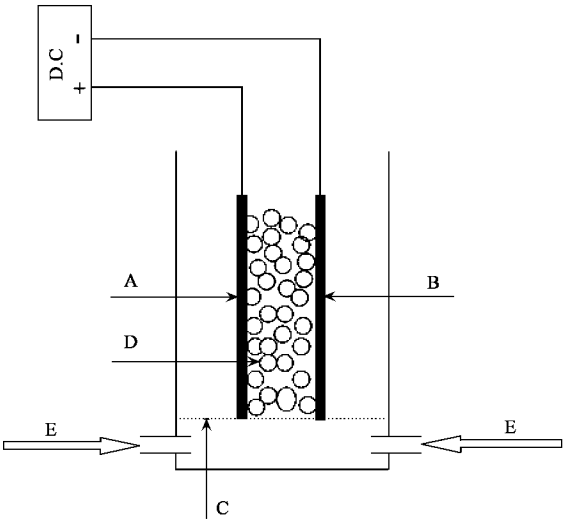
AO7 为工业级产品,使用前未进行纯化处理.用去离子水将 AO7 配制成 7.5 g/L 的储备液,使用前稀释到 300 mg/L,并加入无水 Na₂SO₄ 充当导电介质,浓度 3 g/L.反应前用 1 mol/L H₂SO₄ 将初始溶液 pH 调节到 3.0 左右,以满足电 Fenton 反应最佳的 pH 范围要求^[12]. 试验所用化学试剂除在文中特别指出外,其余均为分析纯.采用活性炭颗粒充当填充电极,形状呈圆柱状,直径大约 3 mm.分别采用 ACF、石墨和不锈钢 3 种电极材料充当阴极,阳极均采用不锈钢材料.阴阳极几何尺寸均为 70 mm × 50 mm.其中,ACF 和石墨电极的主要物理性质如表 1 所示.

表 1 ACF 和石墨电极的主要物理性质

Table 1 Primary physical property of ACF and graphite		
电极名称	BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	平均孔径/nm
ACF	764.13	1.92
石墨	0.93	21.37

1.2 试验方法

三相三维电极反应器为自行设计,由有机玻璃制成,直径 90 mm,高 155 mm,距底部 35 mm 处设有一多孔筛板.一定流速的空气于反应器底部由气泵鼓入体系中,再经过该多孔筛板进行均匀布气.反应器结构如图 2 所示.试验前先将 50 g 活性炭颗粒置于反应器中两极板之间(极板间距为 3 cm),注入 AO7 初始溶液.通入 3 L/min 的空气并开启 DH1716-7A 型直流稳压电源(北京大华无线电仪器厂),控制施加电压 20 V,对 AO7 模拟废水进行电解.按一定时间间隔从反应器中取出适量溶液,于 10 000 r/min 转速下离心 10 min^[13,14]后,再对上清液进行各项指标的测定.



A. 阳极; B. 阴极; C. 多孔布气板; D. 活性炭填充电极; E. 进气管

图 2 三相三维电极反应器结构

Fig.2 Schematic diagram of a three-phase three-dimensional electrode reactor

1.3 分析方法

1.3.1 ·OH 测定

采用二甲基亚砷(DMSO,色谱纯,北京化学试剂公司)作为捕捉剂,并联合高效液相色谱法(HPLC)对·OH 进行测定^[15].其中 HPLC 采用美国 Agilent HP 1100 高效液相色谱系统,色谱条件为:ZORBAX® SB-C18(4.6 mm × 150 mm,颗粒粒径 5 μm)色谱柱;流动相为甲醇/水体系(60 : 40,体积比),流速 1.00 mL/min;进样量 20 μL. VWD 检测器检测波长 355 nm.

1.3.2 GC-MS 分析

将 300 mL 废水分别用 10 mL CH₂Cl₂(色谱纯, Fisher)在 pH 为 7、12、2 的条件下萃取 3 次,合并萃取物,N₂ 吹脱定容至 1 mL,采用 6890N/5973 型气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 美国)进行 GC-MS 分析.采用 DB-35MS 弱极性毛细管分离柱(30 m × 0.25 mm),以高纯氦气为载气,进样量 1 μL(不分流),汽化器温度 280℃.升温程序为初始温度 40℃,保持 5 min,然后按 5℃/min 的速度升至 290℃,保持 10 min 后停止.质子化过程中采用电子轰击源 EI,电子能量为 70 eV,电子倍增器电压为 1 200 V,扫描范围为 50 ~ 800.采用 NIST02 数据库对有机物进行定性分析.

1.3.3 其它指标测定

微量 H₂O₂ 浓度采用分光光度法^[16]测定.测定过程中采用市售 RuO₂/Ti 网状电极充当阳极,以避

免不锈钢阳极氧化生成的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在溶液 中发生 Fenton 反应造成测定的偏差. 电极材料的比表面积和平均孔径通过 ASAP20100 型比表面仪 (Micromeritics, USA) 在 77 K 吸附脱附氮气 (99.999%) 进行测定. TOC 和 pH 分别采用总有机碳/总氮分析仪 (Muti TOC/TN 3000, Analytik Jena AG) 和 pH-201 型 pH 计进行测定. UV-Vis 吸收光谱 (190 ~ 700 nm) 由样品稀释 10 倍后在 Specord 200 UV-Vis 光谱仪 (Analytik Jena AG, 德国) 上测定. 染料模拟废水的脱色率按下式进行计算^[17].

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

吸光度均测定于 AO7 在可见波段中的最大吸收波长 484 nm 处, 其中 A_0 为 AO7 的初始吸光度, A 为 AO7 在时间 t 时的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 电极材料对处理效果的影响

本研究采用序批实验来考察不同电极材料和活性炭吸附作用对三相三维电极反应器处理效果的影响. 实验过程中不更换活性炭, 仅更换染料废水, 每批处理时间为 60 min. 由图 3 可知, 在前 6 批试验中, 3 种电极对 TOC 的去除率均呈快速下降趋势. 这主要是由于在刚开始的试验中, 活性炭填充电极的吸附作用对处理效果的影响较大. 而在后 4 批试验中活性炭的吸附作用已不明显, 加电情况下发生的电氧化、电还原、电迁移和活性炭的电再生过程已占主导作用. 此时, TOC 的去除率基本可以保持稳定, 相对标准偏差均小于 5%. 除 TOC 的去除外, 色度的脱除也具有相同的趋势. 因此选用第 7 ~ 10 批的实验数据进行考察不同电极材料对反应器处理效果的影响. 可以看出, 3 种电极材料对于 AO7 均有较好的脱色效果, 脱色率达到 96% 以上. 其中 ACF 的脱色率为 98.5%, 略高于石墨电极的 97.2% 和不锈钢的 96.6%. 而对于 TOC, ACF 的平均去除率可以达到 57.4%, 明显大于石墨电极的 46.0% 和不锈钢电极的 41.3%. 这说明 ACF 在三维电极反应体系中具有更强的矿化能力, 而这种能力与电极材料在反应器中产生的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 有着密切的联系^[5, 9]. 因此在后续的试验中又分别考察了不同电极体系中这 2 种活性物质的产生情况.

2.2 电极材料对电生成 H_2O_2 的影响

为了避免三相三维电极反应器中活性炭颗粒的吸附作用对 H_2O_2 浓度测定带来干扰, 采用不投加活

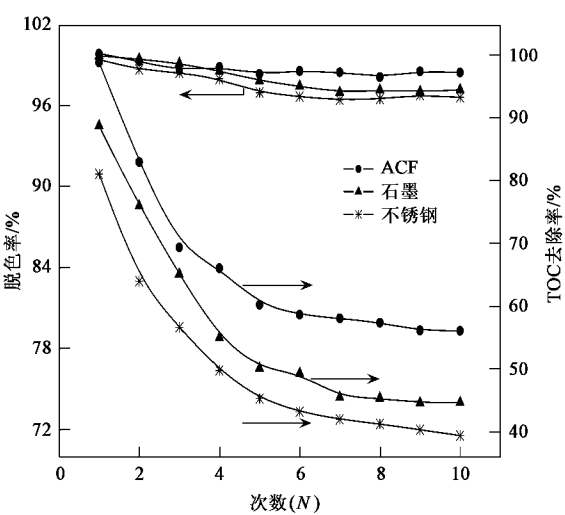


图 3 不同电极材料对色度和 TOC 处理效果的影响
Fig.3 Effect of different cathode material on the removal ratio of color and TOC

性炭颗粒的二维电极体系对不同电极材料生成 H_2O_2 的差异进行考察. 3 种材料对电生成 H_2O_2 浓度的影响如图 4 所示. 当通过 5 300 C 的电通量后, ACF 的电生成 H_2O_2 量可以达到 $170 \mu\text{mol/L}$, 而石墨和不锈钢电极的 H_2O_2 生成量却仅为 $12 \mu\text{mol/L}$ 和 $2 \mu\text{mol/L}$. 可以明显看出, ACF 电极生成的 H_2O_2 浓度要远远高于其它 2 种电极. 这种差异主要来自电极材料不同的材质和表面形态. 碳材料由于具有较高的析氢电压, 且对于 O_2 具有较强的电化学还原能力, 被广泛应用于 H_2O_2 的电生成过程中^[18]. 所以, 由碳材料制成的 ACF 和石墨电极的 H_2O_2 生成量要高于不锈钢电极. 与石墨相比, ACF 由于具有更大的比表面积 (表 1), 更有利于 O_2 分子在其表面还原生成 H_2O_2 . 因此, ACF 在 3 种电极中具有最强的 H_2O_2 电生成能力. 由图 3 还可以看出, H_2O_2 的生成浓度先是随着施加电量的增加而增大, 但是当电量达到一定数值后, H_2O_2 的产生量就会逐渐趋于稳定. 这主要由于 H_2O_2 会被化学分解成 O_2 , 或者被阳极氧化生成中间体 $\text{HO}_2\cdot$ ^[19]. 当电化学生成和分解 2 种速率达到平衡时, H_2O_2 的浓度就会保持稳定.

2.3 电极材料对 $\cdot\text{OH}$ 生成浓度的影响

$\cdot\text{OH}$ 作为一种氧化能力极强的自由基, 其氧化活性仅次于氟, 可以通过电子转移、脱氢和形成双键等方式对有机物进行氧化降解^[20], 效率高, 速度快. 电极材料对 $\cdot\text{OH}$ 生成浓度的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 通过 4 500 C 电通量后, 3 种体系中均产生了一定浓度的 $\cdot\text{OH}$. 其中, ACF 电极体系中产量为 186

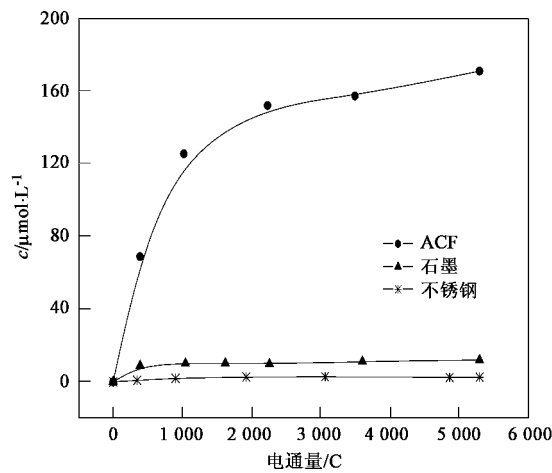


图 4 不同电极材料对电生成 H₂O₂ 浓度的影响

Fig.4 Effect of different cathode material on the concentration of electrogenerated H₂O₂

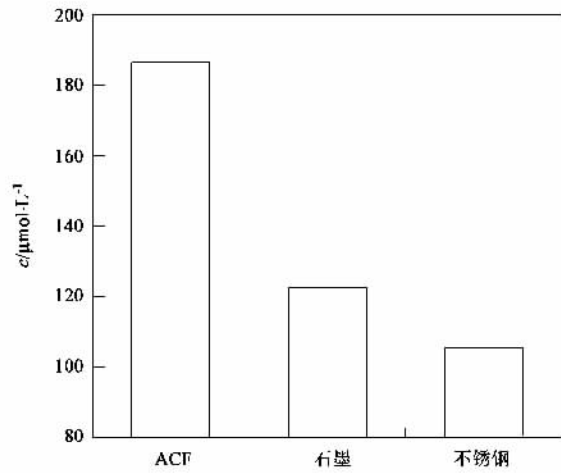


图 5 不同电极材料对•OH生成浓度的影响

Fig.5 Effect of different cathode material on the concentration of generation of •OH

$\mu\text{mol/L}$, 高于石墨电极的 $123\ \mu\text{mol/L}$ 和不锈钢电极的 $106\ \mu\text{mol/L}$. 三相三维电极体系中 $\cdot\text{OH}$ 主要来源于阴极电 Fenton 反应、阳极表面的直接氧化以及体系内部填充电极的复极氧化等^[21]. 其中, 阴极电 Fenton 反应受电极材料的影响较大, 该部分生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度与体系中 H_2O_2 浓度在一定范围内成正比关系^[22]. 在 3 种电极中 ACF 具有最强的电生成 H_2O_2 能力(图 4), 因此, 在三相三维电极体系中 ACF 生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度最高, 对 AO7 的矿化能力最强.

2.4 UV-Vis 全波段扫描分析

在相同条件下, 对 AO7 在不同阴极材料的三相三维电极体系中的降解产物进行了 UV-Vis 全波段扫描分析, 结果如图 6 所示. 处理前 AO7 初始溶液

的 UV-Vis 吸收光谱在 $190\sim700\ \text{nm}$ 的扫描区域内有 3 个特征吸收带, 其中在紫外光区内 $229\ \text{nm}$ 和 $311\ \text{nm}$ 的吸收峰为苯环及萘环共轭体系的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁引起, 可见光区 $484\ \text{nm}$ 的主吸收峰是由分子中偶氮结构的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁引起的^[23, 24]. 经过 40 min 电解后, 不同体系中 AO7 的 3 个吸收带均得到了明显的削弱, 说明在 AO7 降解过程中, 不仅是发色基团得到了破坏, 而且反应中还伴随着萘环和苯环的开环反应. 从 3 种阴极体系中 AO7 降解的 UV-Vis 光谱对比中可以看出, 三者对于 AO7 分子的破坏程度存在一定的差异. 反应 40 min 后, ACF 体系中 $484\ \text{nm}$ 的吸光度要低于石墨和不锈钢体系, 而且三者之中也只有 ACF 体系在 $229\ \text{nm}$ 的吸收峰消失(图中放大部分). 这说明 ACF 体系对 AO7 的破坏程度要高于其余 2 种体系, 其能够更加彻底地降解染料分子.

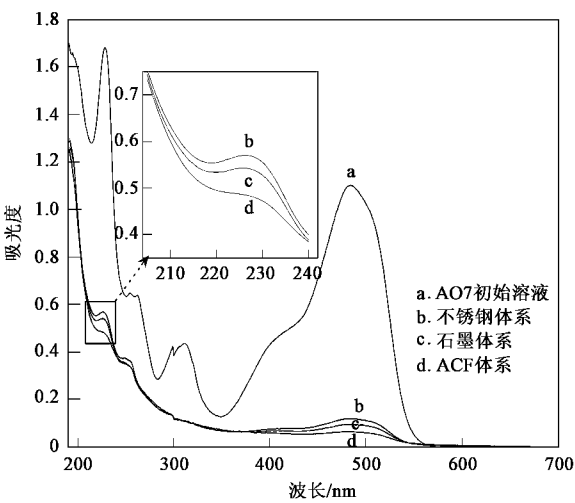


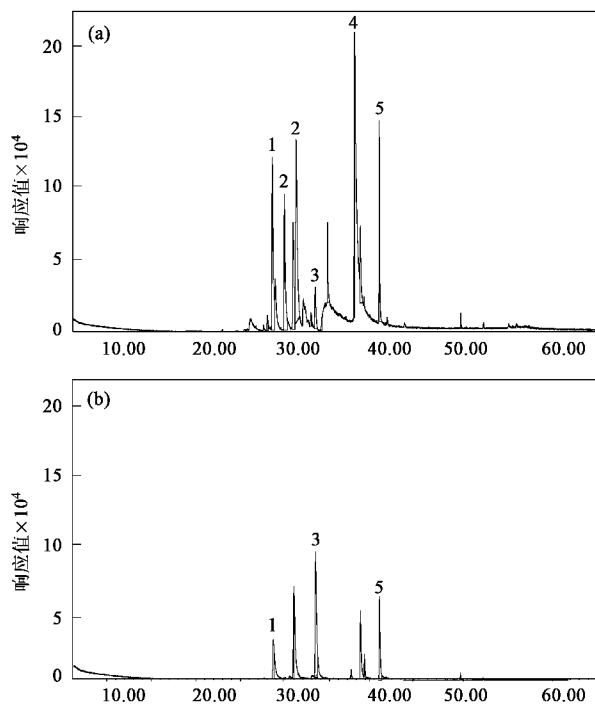
图 6 AO7 在不同阴极材料的三相三维电极体系中电解 40 min 后 UV-Vis 扫描结果

Fig.6 Effect of different cathode material on the UV-Vis scan of AO7 after the 40 min of electrolysis in the three-phase three-dimensional electrode system

2.5 GC-MS 分析

对不同阴极材料的三相三维电极体系电解处理 AO7 的出水以及空白实验(无电极存在情况下在反应器中对去离子水曝气 60 min)出水进行了 GC-MS 分析, 结果如图 7 所示. 其中图 7(a) 出水中的峰 1、峰 3、峰 5 与图 7(b) 空白实验出水中相应位置的 3 个峰主要是反应器的有机玻璃材质释放出的酯类物质. 在经过 3 种电极电解处理 60 min 后的反应液中, 均检测到了相同的氧杂茶邻酮(峰 2)和 1, 2-萘二酚(峰 4)(图 7 中只给出 ACF 电解出水的 GC-MS 分析结果). 这可能是由于有机物在三相三维电极反应器

中的降解和矿化主要依靠体系中不断产生的 $\cdot\text{OH}$, 因此决定了 AO7 分子在 3 种阴极体系中降解历程的相同^[25]. 据文献[26]报道, 在氧化条件下, AO7 通常是先被氧化成芳香类的中间产物, 然后再进一步降解开环, 最终矿化成 CO_2 、 H_2O_2 和无机盐类物质. 但是针对不同的处理方法, 有机物的具体降解产物也可能有所不同. 因此, AO7 分子在三相三维电极反应器中具体的降解途径仍有待于进一步深入研究.



电解体系采用 ACF 为阴极, 不锈钢材料
为阳极的三相三维电极反应器

1. 丁二酸二异丙酯; 2. 氧杂萘邻酮; 3. 己二酸二异丙酯;
4. 1,2-萘二酚; 5. 邻苯二甲酸丁基-2-异丁酯

图 7 AO7 溶液电解 60 min 后(a)及空白实验(b)的 GC-MS 图谱

Fig.7 GC-MS chromatograms of samples after 60 min of
electrochemical treatment (a) and blank experiment (b)

3 结论

(1) 在三相三维电极体系中, ACF、石墨和不锈钢等 3 种电极对于 AO7 都有较高的脱色效率, 反应 60 min 后脱色率均可以达到 96% 以上. ACF 对 AO7 的 TOC 去除率可以达到 57.4%, 明显大于石墨的 46.0% 和不锈钢的 41.3%. 其原因是 ACF 具有较大的比表面积, 更加有利于 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等电化学生活性物质的生成, 对于有机物具有最强的矿化能力.

(2) 虽然 3 种阴极体系对于 AO7 处理效果的影响较大, 但它们有着相同的降解历程, 都经历了产生

酮类和萘酚类物质的步骤.

参考文献:

- [1] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and environment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, **24** (11): 1077-1091.
- [2] Zor S, Yazici B, Erbil M, *et al.* The electrochemical degradation of linearalkylbenzenesulfonate (LAS) on platinum electrode[J]. Water Research, 1998, **32**(3): 579-586.
- [3] Xiong Y, He C, Karlsson H T, *et al.* Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003, **50** (1): 131-136.
- [4] An T C, Zhu X H, Xiong Y. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor [J]. Chemosphere, 2002, **46**(6): 897-903.
- [5] Fockede E, Van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes[J]. Water Research, 2002, **36**(16): 4169-4175.
- [6] Xiong Y, He C, Karlsson H T, *et al.* Performance of three-phase three-dimensionalelectrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol[J]. Chemosphere, 2003, **50** (1): 131-136.
- [7] 杨松, 李玉明, 周集体, 等. 三维三相流化床电极处理苯胺实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(6): 43-47.
- [8] Xiong Y, Karlssonb H T. An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor[J]. Advances in Environmental Research, 2002, **7**(1): 139-145.
- [9] Wang A M, Qu J H, Ru J, *et al.* Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode[J]. Dyes Pigments, 2005, **65**(3): 227-233.
- [10] Rismayani S, Fukushima M, Ichikawa H, *et al.* Decolorization of orange-II by catalytic oxidation using iron (III) phthalocyanine-tetrasulfonic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **114**(1-3): 175-181.
- [11] Fernandes A, Morao A, Magrinho M, *et al.* Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7[J]. Dyes and Pigments, 2004, **61**(3): 287-296.
- [12] Brillas E, Boye B, Sires I, *et al.* Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode[J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(25): 4487-4496.
- [13] Zhang H, Huang C P. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2002, **10**(1): 128-131.
- [14] 徐丽娜, 石绍渊, 赵华章, 等. 三相三维电极反应器电解处理酸性橙 7 模拟废水研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, **15**(1): 9-16.

[15] Tai C, Peng J F, Liu J F, *et al.* Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **527**(1): 73-80.

[16] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R. Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO, and Desert Sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, **22**(7): 798-806.

[17] Li G T, Qu J H, Zhang X W, *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with β-PbO₂ electrodes modified by TiO₂[J]. *Water Research*, 2006, **40**(2): 213-220.

[18] Panizza M, Cerisola G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent [J]. *Water Research*, 2001, **35**(16): 3987-3992.

[19] Harrington T, Plecher D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 1999, **146**(8): 2983-2989.

[20] Bossmann S H, Oliveros E, Gob S. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(28): 5542-5550.

[21] Kong W P, Wang B, Ma H Z, *et al.* Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(3): 1532-1537.

[22] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, **21**(3): 93-96.

[23] Wu F, Deng N S, Hua H L. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(8): 1233-1238.

[24] Styliadi M, Kondarides D I, Verykios X E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2003, **40**(4): 271-286.

[25] 李国亭, 曲久辉, 张西旺, 等. 光助电催化降解偶氮染料酸性橙 II 的降解过程研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(10): 1618-1623.

[26] Zhang S J, Yu H Q, Li Q R. Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(7): 1003-1011.