

臭氧降解水中苯并三唑反应动力学及效能研究

陈忠林, 蔡金玲, 沈吉敏, 董霖

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 对臭氧氧化去除水中痕量苯并三唑(BTri)的反应动力学、效能及其影响因素进行了实验研究. 结果表明, 臭氧分子与 BTri 直接反应速率常数 $k_{O_3} = 20.18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 臭氧与 BTri 反应的表现反应速率常数 K_{BTri} 随 pH 值的不同而有显著差异, 当 pH 值由 6.63 增加到 7.83 时, 表现反应速率常数由 $63.42 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 提高至 $582.69 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 增加约 8 倍. 单独臭氧化可以有效地去除水体中痕量 BTri, 最终去除率可达 85%; 随着水体 pH 值的增加及水体温度的升高, BTri 的反应速率大幅度提高; 自然水体中常见阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对臭氧氧化去除 BTri 的去除率及反应速率无明显影响; 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)抑制剂叔丁醇对臭氧氧化去除 BTri 有一定的抑制作用, 说明 $\cdot\text{OH}$ 也对臭氧氧化去除 BTri 有一定的贡献, 表明臭氧氧化去除 BTri 的过程为 O_3 直接氧化及 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化共同作用的结果.

关键词: 苯并三唑; 臭氧; 去除; 羟基自由基; 反应动力学常数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1044-06

Kinetics and Degradation Efficiency of Benzotriazole in Water by Ozonation

CHEN Zhong-lin, CAI Jin-ling, SHEN Ji-min, DONG Lin

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Benzotriazole (BTri) is widely used in industrial processes and households as anti-icer and corrosion inhibitors. However, the removal of BTri hasn't been reported yet. The results of an experimental study are presented which provide values for the reaction rate constants between molecular ozone and BTri, and overall reaction rate constants for the degradation of BTri in the pH range of 7-8. The kinetic rate constant for BTri degradation by molecular ozone was calculated to be $20.18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ according to the experimental data. The study showed that the reaction between ozone and BTri was influenced by some factors. The degradation rate of BTri increased with the increase of the solution pH value and the water temperature, but changed little in the presence of some anions, such as NO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- . The hydroxyl radical inhibitor tert-Butyl alcohol affected the removal of BTri to some degree, which proved that the ozone molecule was cooperated with the hydroxyl radical to remove BTri in the oxidation process.

Key words: benzotriazole; ozone; degradation; hydroxy radical; kinetic rate constant

苯并三唑(benzotriazole, BTri)是一类用途广泛的工业助剂(图 1). BTri 对铝、镍、锌等金属有防腐作用, 因此广泛应用于石油化工系统、电力系统的金属防锈, 同时还用作缓蚀剂、照相防灰防雾剂、紫外吸收剂、防雾剂、彩色胶片生产过程中的指示剂以及气相防锈剂的合成; 日用品生产工业作为洗涤用品的添加剂; 农业生产中作为农作物生长调节剂和杀菌剂^[1,2]. 随着工业废水和生活废水的排放, BTri 不可避免地存在于环境中, 有报道表明, 在一些天然水体中已检测到 BTri 类物质的存在^[3,4].

苯并三唑类包括苯并三唑(BTri)、甲基苯并三唑(TTri, 有 4-TTri 和 5-TTri 2 种同分异构体)和 5,6-二甲基苯并三唑(XTri)^[2]. 苯并三唑类化合物极性较高, $\text{p}K_a$ 为 8.2 ~ 8.8, 呈弱碱性^[5], 辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ 较高: BTri 为 1.23, TTri 为 1.89^[6], 因此 BTri 的水溶性都较大. BTri 可生化性低, 还是一种诱导有机体突变的物质, 能引起细胞的基因突变^[7~9].

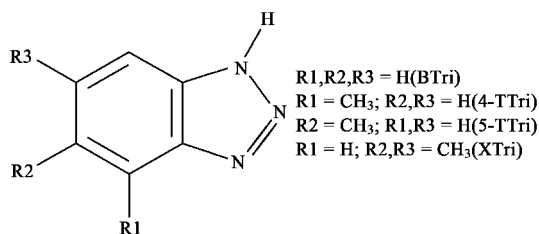


图 1 苯并三唑类结构

Fig. 1 Structures of the benzotriazoles

由于 BTri 的低生物降解活性、水溶性大等特点, 传统的污水处理工艺对 BTri 等物质几乎无法进行有效的去除, 目前还没有关于对水环境中痕量的

收稿日期: 2008-05-22; 修订日期: 2008-09-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z339); 国家自然科学基金项目(50578052); 国家自然科学基金重点项目(50638020); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B02)

作者简介: 陈忠林(1967~), 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为饮用水处理理论与技术, E-mail: zhonglinchen@hit.edu.cn

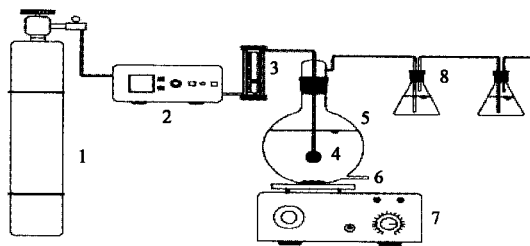
苯并三唑类物质去除技术的相关研究报道.近年来,臭氧氧化技术被广泛用于去除各种难降解有机物以及降低染料和印染废水中的色度.本实验拟利用臭氧氧化降解水中的 BTri,研究臭氧氧化去除 BTri 的反应动力学,考察 pH 值、温度、水中常见阴离子、自由基抑制剂等因素对臭氧去除 BTri 的影响.

1 材料与方法

1.1 实验过程

实验装置如图 2 所示,使用哈尔滨久久电化学工程技术有限公司生产的 DHX2SS21G 型臭氧发生器(臭氧产量范围 $0 \sim 9 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$).臭氧投加量可通过调节氧气流量和通气时间进行控制.影响因素实验在容量为 1.2 L 的拟平底烧瓶反应器中进行,向含有 1 000 mL 水样的反应器中通入 O_3/O_2 混合气体 2 min 后,停止曝气(O_3/O_2 混合气体流速 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,水溶液中含有 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧),立刻向反应器内加入标准浓度的 BTri 溶液,开启磁力搅拌器进行搅拌、反应.在各分析时刻(1、2、3、5、8、10 和 20 min)进行取样,并立即加入 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 终止臭氧氧化反应.动力学实验为连续曝气,半连续流反应.

具体实验条件:反应溶液体积为 1 L, BTri 溶液的初始浓度为 1 mg/L ,臭氧投加量为 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应器温度利用可控水浴($4 \sim 90^\circ\text{C}$ 范围可调).



1. 氧气瓶;2. 臭氧发生器;3. 流量计;4. 曝气头;
5. 反应器;6. 取样口;7. 磁力搅拌器;8. 尾气吸收装置

图 2 实验工艺流程

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验材料

实验中所用 BTri 由北京科明雷德科技有限公司购买,纯度 $\geq 98.0\%$,实验所用其它试剂均为分析纯,所处理水样用蒸馏水配制.

1.3 分析方法

臭氧水中 BTri 浓度用高效液相色谱仪(岛津, LC-10A)分析,UV 检测器,检测波长为 280 nm ,色谱

柱为 C18($5 \mu\text{m} \times 250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$),流动相为体积比 70/30 的甲醇/水,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温箱为 30°C .采用靛蓝法测定水溶性臭氧浓度^[10]

2 结果与讨论

2.1 臭氧分子与 BTri 反应速率常数

在 BTri 的臭氧氧化过程中,可能存在直接的臭氧分子氧化作用以及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的氧化作用(即间接反应).反应可以用式(1)来表示^[11]:

$$-d[\text{BTri}]/dt = k_{\text{O}_3}[\text{BTri}][\text{O}_3] + k_{\cdot\text{OH}}[\text{BTri}][\cdot\text{OH}] \quad (1)$$

式中, k_{O_3} 表示臭氧分子与 BTri 直接反应的反应速率常数, $k_{\cdot\text{OH}}$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 与 BTri 间接反应的反应速率常数.

目前尚无以 BTri 为臭氧氧化目标物的研究报道,因此缺乏一些基本动力学参数.本试验研究拟直接测定臭氧分子与 BTri 直接反应的反应速率常数 $k_{\text{O}_3}[\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$ 及臭氧氧化 BTri 反应的表现反应速率常数 $k_{\text{BTri}}[\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$,用 k_{BTri} 来表征 $\cdot\text{OH}$ 与 BTri 间接反应的强弱程度.

利用半连续流反应模式直接测定 BTri 的反应速率常数,连续向反应器通入含臭氧的气流,使得反应过程中臭氧浓度恒定,然后加入体积远小于臭氧水体积的 BTri 溶液,检测臭氧浓度 $[\text{O}_3]$ 与苯并三唑浓度 $[\text{BTri}]$ 的变化,在酸性条件下,且自由基抑制剂叔丁醇($t\text{-BuOH}$)的浓度远远大于 BTri 的浓度,臭氧主要以分子形式与有机物作用,即直接反应过程,因此可以忽略自由基的影响,反应式(1)可以写成:

$$-d[\text{BTri}]/dt = k_{\text{O}_3}[\text{BTri}][\text{O}_3] \quad (2)$$

从式(2)直接求反应速率常数还是比较困难的,通过控制曝气方式及气流速度,可以使反应体系 $[\text{O}_3]$ 基本保持不变,当 $[\text{O}_3]$ 恒定时,可以把二级反应转化为拟一级反应进行处理,对式(2)积分可转化为式(3):

$$\ln([\text{BTri}]_0/[\text{BTri}]_t) = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]t \quad (3)$$

令 $k_{\text{O}_2}[\text{O}_3] = k'$ (k' 为表观速率常数),即式(3)简化为:

$$\ln([\text{BTri}]_0/[\text{BTri}]_t) = k't \quad (4)$$

根据式(4)利用不同臭氧氧化时间目标物的浓度变化,作 $\ln([\text{BTri}]_0/[\text{BTri}]_t)-t$ 图,斜率即为 k' ,从而求得臭氧分子与 BTri 直接反应的反应速率常

数 k_{O_3} .

图 3 为 pH 为 3.5 ~ 4.0, 加入 1 000 mg·L⁻¹ 叔丁醇时, 不同 [BTri] 及 [O₃] 条件下的反应. 本试验过程除了抑制自由基的因素外, 还考虑了臭氧自分解因素, 整个过程维持臭氧浓度几乎是恒定的(图 3), 产物消耗臭氧量不影响到目标物, 因此完全可以把二级反应转化为拟一级反应进行处理, 实验结果如表 1, 3 组数据得出 $k_{O_3} = 20.18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

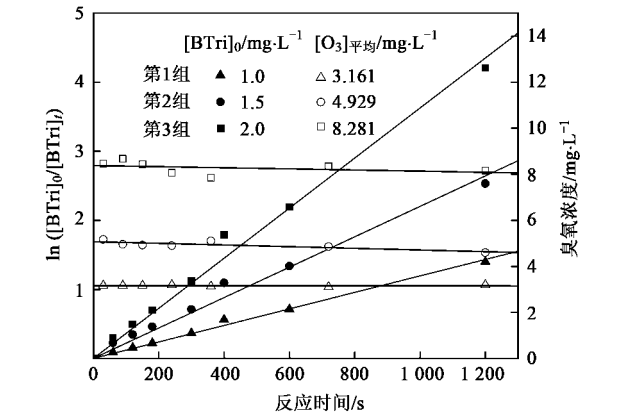


图 3 苯并三唑与臭氧分子直接反应的反应速率常数
Fig.3 Determination of the rate constant of the direct reaction between benzotriazole and molecular ozone

表 1 BTri 与 O₃ 直接反应速率常数

Table 1 Determination of the rate constant of the direct reaction between benzotriazole and molecular ozone				
初始[BTri] /mg·L ⁻¹	平均[O ₃] /mg·L ⁻¹	斜率(k')	R^2	k_{O_3} /L·(mol·s) ⁻¹
1.0	3.161	0.001 19	0.995 40	18.07
1.5	4.929	0.002 2	0.991 19	21.42
2.0	8.281	0.003 63	0.991 89	21.04

2.2 臭氧氧化 BTri 的表观反应速率常数

可用式(5)表示臭氧氧化 BTri 的总反应:

- d[BTri]/dt = k_{BTri} [BTri][O₃] (5)

式中, k_{BTri} [L/(mol·s)] 表示臭氧氧化 BTri 反应的表观反应速率常数.

磷酸缓冲将 pH 调至中性左右, 用同样的半连续流反应模式直接测定臭氧氧化 BTri 的表观反应速率常数, 由于·OH 与有机物反应的显著特点是反应速度快而且无选择性, 因此直接测定自由基与目标物的反应速率常数非常困难. 通过测定臭氧氧化 BTri 反应的表观反应速率常数 k_{BTri} 表征·OH 与 BTri 间接反应, 对式(5)积分得:

$$\ln([BTri]_0/[BTri]_t) = k_{BTri} \int_0^t [O_3] dt \quad (6)$$

连续向反应器通入含臭氧的气流, 使得反应过程中氧化剂(同时存在臭氧分子及自由基)过量, 然后加入体积远小于臭氧水体积的 BTri 溶液, 使初始 [BTri] = 1 mg·L⁻¹, 检测 [O₃] 与 [BTri] 的变化. 利用不同臭氧氧化时间目标物的浓度变化, 作 $\ln([BTri]_0/[BTri]_t) - \int_0^t [O_2] dt$ 图, 斜率即为臭氧化 BTri 过程的表现反应速率常数 k_{BTri} .

O₃ 对有机物的氧化分为 2 种途径^[13]: 一种是直接反应, 反应速度较慢且有选择性, 主要发生在低 pH 条件下; 另一种是间接反应, 即高 pH 值时, HO⁻ 离子促进水中 O₃ 分解, 产生氧化能力更强的·OH, ·OH 能非选择性氧化有机物并且反应速度非常快, 与不同有机物反应速率在 10⁶ ~ 10⁹ L·(mol·s)⁻¹ .

在蒸馏水溶液中, 臭氧的分解速度与氧化能力很大程度上依赖于溶液 pH 值, 一般来说水中臭氧的分解速度随着溶液 pH 值的提高而加快. 在酸性条件下臭氧分解缓慢, 臭氧主要以分子形态存在于体系中. 而在碱性条件下, 臭氧经离子催化分解生成自由基如·OH 等活性基团^[12]. 臭氧在蒸馏水中分解过程见式(7) ~ (13):

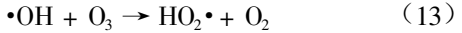
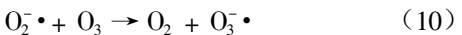
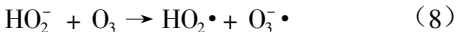


图 4 为不同 pH 条件下 [BTri] 及 [O₃] 的变化. 可以看出, 当 pH = 6.63 时, [O₃] 经过前 1 min 下降后, 基本稳定在 5.1 mg·L⁻¹, 且反应速率常数较小, 仅为 67.07 L·(mol·s)⁻¹. 但当 pH > 7 后, [O₃] 在前 1 min 内随 pH 的增大而减少, 这主要是由臭氧分子在碱性条件下易分解所致. 相同反应时间内 BTri 的剩余浓度也随 pH 的增大而减小, 表明在臭氧氧化 BTri 的过程中, ·OH 也参与了氧化, 且速率大于臭氧分子的氧化. 将在不同 pH 条件下, 将 $\ln([BTri]_0/[BTri]_t)$ 对 $\int_0^t [O_3] dt$ 作图(图 5), 各直线的斜率即为对应 pH 值条件下 BTri 的表观反应速率常数, 表 2 是不同 pH 条件下 BTri 与 O₃ 的表观反应速率常数.

以表 2 中 BTri 与 O₃ 的表观反应速率常数 k_{BTri} 对 pH 作图, 并进行线性回归, 结果如图 6 所示, 在本研究的 pH 范围内(中性附近 pH 为 6.63 ~ 7.83), k_{BTri} 与 pH 有很好的线性相关性, 且斜率较大, 与中性

偏酸(pH = 6.63)条件下 BTri 的反应速率 67.07 L·(mol·s)⁻¹相比, pH 值增大到 7.83 时, BTri 的表观反应速率提高至 582.69 L·(mol·s)⁻¹, 约为前者的 9 倍, 说明 HO⁻ 的存在很大程度上能加速总反应的进行.

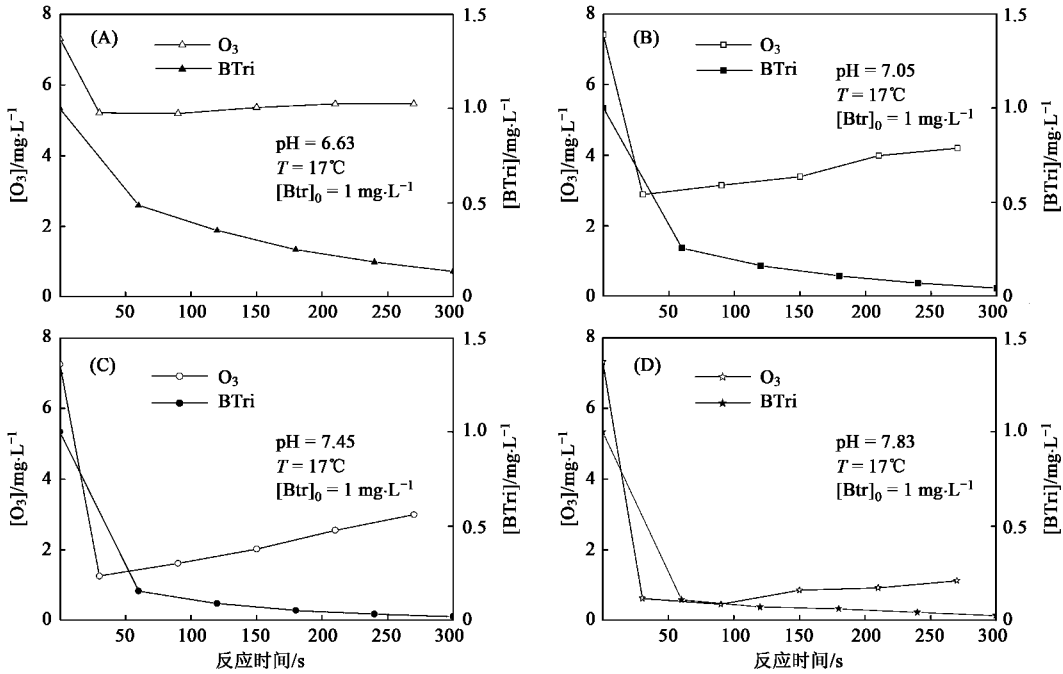


图 4 不同 pH 条件下苯并三唑及臭氧分子浓度的变化
Fig.4 Variation of molecular ozone and benzotriazole concentrations with different pH values

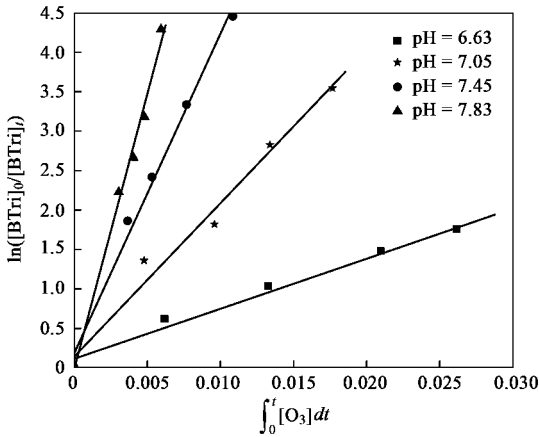


图 5 臭氧氧化苯并三唑反应的表现反应速率常数
Fig.5 Determination of the rate constant of the overall reaction between benzotriazole and ozone

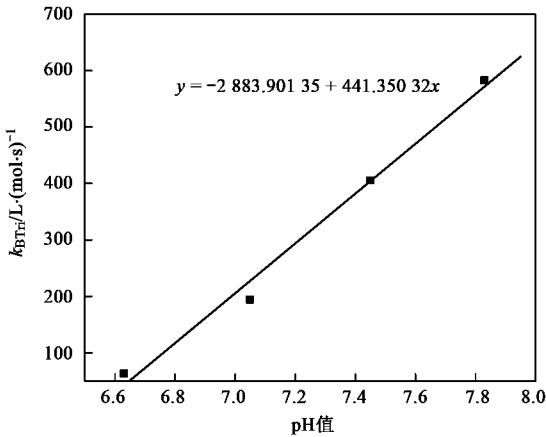


图 6 k_{BTri} 随 pH 值变化的线性拟合
Fig.6 Linear fit of relationship between overall reaction rate constant and pH value

表 2 不同 pH 时 BTri 与 O ₃ 的表观反应速率常数		
Table 2 Determination of the overall rate constant of the reaction between benzotriazole and molecular with different pH		
pH	R^2	斜率 $k_{\text{BTri}}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$
6.63	0.980 19	63.42
7.05	0.980 6	194.50
7.45	0.991 38	405.29
7.83	0.992 04	582.69

2.3 初始 pH 值对 BTri 降解的影响

为了证明式(7)~(13)中 HO⁻ 离子对 O₃ 分解产生·OH的作用, 考察了不同 pH 值条件下 O₃ 氧化 BTri 的效果. 如图 7 所示, 当 pH 值增大时, 在反应前 1 min 里, 反应速率明显加快, pH = 5.44 时, 前 10 min 里, BTri 被去除了 57.99%; 当 pH 值增大到 9.08 时,

前 10 min 内, BTri 去除了 75.60% . 但不同 pH 值在 20 min 后的去除率相差不大, 均在 80% 左右.

增大 pH 值可以提高臭氧的转移率, pH 值由 2.33 增大到 11.84 时, 臭氧向水中的转移率可由 18.18% 上升到 66.84% , 几乎提高 3 倍^[14] . 这是因为在较高的 pH 条件下, 臭氧自身分解为自由基的速率大大加快, 降低了水中溶解的分子臭氧量, 使得臭氧向水中的转移率显著增加. 从图 7 可以看出, 反应初始阶段, 除了 O₃ 氧化 BTri 外, 由于 HO⁻ 离子的增加, 促使更多的 O₃ 分解产生 ·OH, ·OH 快速地氧化 BTri, 明显提高体系的反应速率, pH 值越大反应速率提高越快, 这和前面所测得反应速率常数结果一致. 随着反应的继续, ·OH 的产生和猝灭速率相近, 链式反应达到动态平衡, 没有新的 ·OH 参与氧化反应, 体系中仅有 O₃ 继续氧化 BTri, 从而反应速率显著降低. 由此可见, 臭氧化去除 BTri 是 O₃ 和 ·OH 共同作用的结果, 且 ·OH 的氧化速率大于 O₃ .

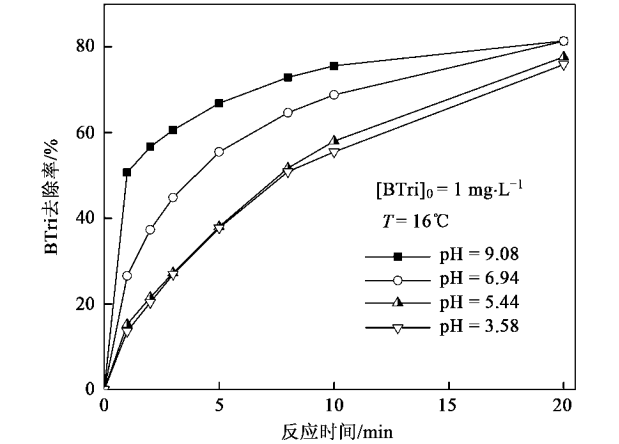


图 7 初始 pH 值对 BTri 去除的影响

2.4 自由基抑制剂对 BTri 降解的影响

在上面的实验中存在 2 种强氧化剂, 臭氧分子 (O₃) 和羟基自由基 (·OH). 但在天然水体中含有不同浓度水平的清除剂, 它们的存在会抑制羟基自由基的反应, 为了探讨水溶液条件下单独臭氧分子和 BTri 的反应机制, 在实验中加入 ·OH 抑止剂叔丁醇 (*t*-BuOH), 考察 *t*-BuOH 对臭氧氧化的影响. *t*-BuOH 与 ·OH 的反应速率常数为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 它与 ·OH 反应生成惰性中间物质, 终止臭氧分解链式反应^[12] , 因此, 采用 *t*-BuOH 作为 ·OH 的抑止剂.

图 8 为采用 *t*-BuOH 作为 ·OH 抑止剂, 臭氧氧化

BTri 的试验结果. 可以看出, *t*-BuOH 的加入对 BTri 氧化有一定的抑制作用. 以及 *t*-BuOH 投加量对 BTri 去除率的影响. 用化学动力学计算证明, 当 $[t\text{-BuOH}] \gg [\text{目标物}]$ 时, *t*-BuOH 对目标物的降解才能发挥抑制作用^[15] . 试验中 $[t\text{-BuOH}] = 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BTri 的抑制作用有所增加, 在原水中没有投加 *t*-BuOH 时 BTri 的最终去除率为 83.13% , 投加 *t*-BuOH = $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 BTri 的去除率为 72.80% , 降低了 10.33 个百分点, 进一步表明臭氧氧化 BTri 是 O₃ 和 ·OH 共同作用的结果.

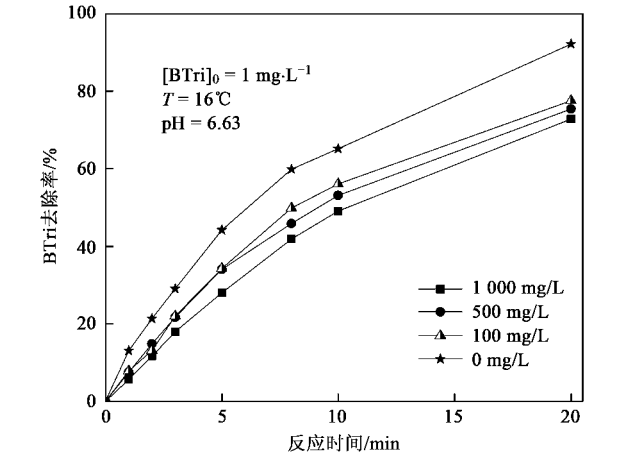


图 8 ·OH 抑制剂叔丁醇对 BTri 去除的影响

Fig. 8 Effect of hydroxy inhibitor *t*-BuOH on benzotriazole removal by conventional ozonation

2.5 反应温度对 BTri 降解的影响

如图 9 所示, 对 BTri 的去除率随温度的升高增加明显, 反应 5 min 后 BTri 去除率从 8℃ 时的 22.05% 提高至 22℃ 时的 54.96% . 温度升高, 对 BTri 的最终去除率也随之增加, 在 8℃ 时最终去除率 (20 min) 仅为 47.94% , 而 15、22、30℃ 时反应 20 min 后的去除率为 79.94%、84.45% 和 86.39% .

BTri 的臭氧化反应的反应速率随温度升高而增大. 温度升高降低了反应活化能, 有利于提高反应速率. 在温度较低时, 由于活化能对反应的改善强于气液传质对反应的影响, 故反应速率随温度的升高而增大; 温度较高时, 深度氧化的反应速率同样在提高, 消耗臭氧, 从而使反应速率提高程度减小^[16] .

2.6 阴离子对 BTri 降解的影响

NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 为自然水体中常见阴离子, 考虑它们对反应影响时, 均取 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 基本接近自然水体中的含量. 如图 10 所示, 在 NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 单独存在时, 对反应并无明显影响. NO₃⁻ 存在时 BTri 去除率稍微降低, 可能是由于 BTri 中含氮基团被完

全氧化后也生成 NO_3^- , 在水中加入 NO_3^- 增加了产物浓度, 从而使正向反应速率降低.

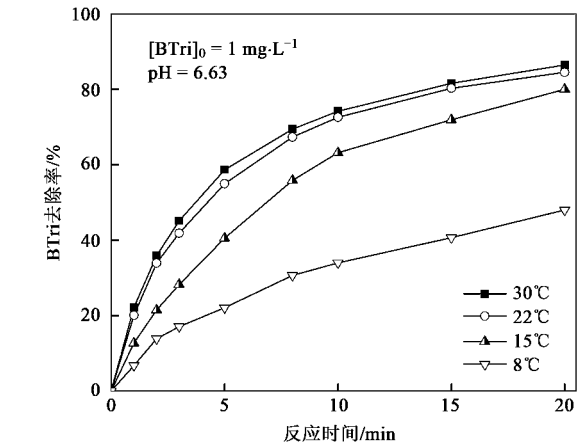


图 9 反应温度对 BTri 去除率的影响

Fig.9 Effect of temperature on benzotriazole removal by conventional ozonation

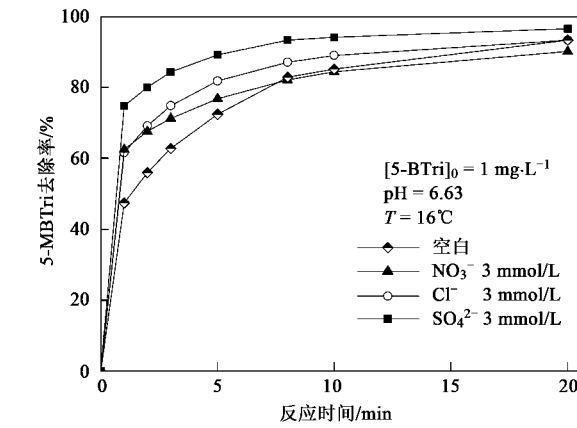


图 10 阴离子对 BTri 去除的影响

Fig.10 Effect of anion on benzotriazole removal by conventional ozonation

3 结论

(1) 通过试验测得臭氧分子与 BTri 直接反应的反应速率常数 $k_{O_3} = 20.18 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 臭氧与 BTri 反应的表现反应速率常数 k_{BTri} 随 pH 的不同而有显著差异, pH 由 6.63 增加到 7.83 时, 表现反应速率由 $63.42 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 提高至 $582.69 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 约增大 8 倍.

(2) 单独臭氧氧化对水中的 BTri 有较好的去除效果. BTri 的去除率和去除速率随着 pH 值的升高而显著提高, 且 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂叔丁醇对 BTri 的降解有一定的抑制作用, 表明臭氧与 BTri 的反应是 O_3 分子氧化和 $\cdot\text{OH}$ 氧化共同作用的结果.

(3) BTri 的去除率和去除速率随温度的升高而增加明显. 在低温时 (8°C), 降解反应效果较差, 20 min 去除率仅为 47.94%; 水温在 15°C 以上时, 20 min 后 BTri 的去除率可达 80% 以上.

(4) 自然水体中常见的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子对反应几乎没有影响.

参考文献:

[1] Pillard D A, Comell J S, Dufresne D L, *et al.* Research Note Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species[J]. *Wat Res*, 2001, **35**(2):557-560.

[2] Stefan W, Thorsten R. Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2005, **77**(22): 7415-7420.

[3] Giger W, Schaffner C, Kohler H E. Benzotriazole and Tolytriazole as Aquatic Contaminants I Input and Occurrence in Rivers and Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(23):7186-7192.

[4] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in US Streams 1999-2000: A National Reconnaissance[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(6): 1202-1211.

[5] Patsalides E, Robards K J. Rapid chromatographic determination of benzotriazoles in automotive cooling waters and cooling water formulations [J]. *Chromatography A*, 1985, **331**(1):149-160.

[6] Cancilla D A, Baird J C, Geis S W, *et al.* Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephalespromelas*) [J] *Environ Toxicol Chem*, 2003, **22**(1):134-140.

[7] Cancilla D A, Baird J C, Rosa R. Detection of aircraft deicing additives in groundwater and soil samples from Fairchild Air Force Base, a small to moderate user of deicing fluids[J]. *Environ Contam Toxicol*, 2003, **70**(5):868-875.

[8] Cancilla D A, Martinez J, Van Aggelen G C. Detection of aircraft deicing/antiicing fluid additives in a perched water monitoring well at an international airport[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(23): 3834-3835.

[9] Corsi S R, Zitomer D H, Field J A, *et al.* Nonylphenol ethoxylates and other additives in aircraft deicers, antiicers, and waters receiving airport runoff[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(18):4031-4037.

[10] Baderh H J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Wat Res*, 1981, **15**(4):449-456.

[11] Hoigné J, Bader H. Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds[J] *Wat Res*, 1983, **17**(2):173-184.

[12] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. *Environ Sci Technol*, 1985, **19**(12): 1206-1213.

[13] 齐飞, 陈忠林, 李学艳, 等. O_3 氧化去除饮用水中嗅味物质 MIB 的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, **39**(10): 1583-1586.

[14] Beltran F J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems [M]. New York: Lewis Publishers, 2004. 7-46.

[15] Shen J, Chen Z, Xu Z, *et al.* Kinetics and Mechanism of Ozonation Degradation of *p*-Chloronitrobenzene in Aqueous Solution [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**(3):1325-1331.

[16] 董里, 李治国, 史惠祥, 等. 2,4-二氯苯氧乙酸臭氧氧化动力学研究[J]. 环境污染与防治, 2004, **26**(4):247-249.