

可见光照射下土壤光催化降解有毒有机污染物

梅朋森¹, 黄应平^{1*}, 张丽萍¹, 王奇¹, 陈求稳²

(1. 三峡大学 Alan G. MacDiarmid(艾伦·麦克德米德)再生能源研究所, 宜昌 443002; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 在可见光($\text{vis}, \lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 用天然土壤粉末(Soil)做催化剂降解酸性桃红(Sulfurhodamine B, SRB)和2,4-二氯苯酚(2,4-Dichlorophenol, DCP), 分析了催化剂的用量、 H_2O_2 初始浓度对降解反应的影响, 并通过紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、荧光检测(FL)、红外光谱(IR)等方法对降解反应动力学及反应机制进行了研究. 结果表明, Soil/ H_2O_2 /vis体系能有效地降解SRB, 反应240 min可脱色完全, 10 h COD去除率达90.44%, 反应240 min, DCP的去除率达到80.55%. 荧光检测发现反应中产生了高活性氧化物 $\cdot\text{OH}$, 红外光谱结果表明目标底物最终被氧化降解为胺类、羧酸类小分子, 催化剂具有比较好的稳定性, 循环使用5次, 催化性能无明显变化. 反应机制主要是涉及 $\cdot\text{OH}$ 的异相类Fenton过程.

关键词 土壤; 光催化; 异相类Fenton; 酸性桃红

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-330X(2009)06-

Degradation of Toxic Organic Pollutants by Soil Catalysis under Visible Irradiation

MEI Peng-sen¹, HUANG Ying-ping¹, ZHANG Li-ping¹, WANG Qi¹, CHEN Qiu-Wen²

(1. Alan G. Macdiarmid Research Institute of Renewable Energy, Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Natural Soil was used as catalyst to degrade Sulfurhodamine B (SRB) and 2,4-Dichlorophenol (DCP) under visible irradiation ($\text{vis}, \lambda > 420 \text{ nm}$). The influences of [Soil] and [H_2O_2] on degradation were analysed and the reaction kinetics and mechanism of degradation were studied by UV-Vis, fluorescence spectra and IR. Results indicated, SRB can be degraded available by chosen Soil/ H_2O_2 /vis system. Depigmentation can complete in 240 min, COD was removed by 90.44% in 10 h and DCP was removed by 80.55% in 240min. Fluorescence spectra results show that highly active oxide species $\cdot\text{OH}$ was produced in the reaction. IR results indicate SRB was degraded to small molecular such as amine substances and carbonyl compounds. Catalyst activity did not exhibit any significant loss after used 5 recycles. Degradation mechanism is heterogeneous Fenton-like process related with $\cdot\text{OH}$.

Key words Soil; photo-catalytic; heterogeneous Fenton-like; Sulfurhodamine B (SRB)

土壤是生态环境的重要组成部分, 是人类社会赖以生存和发展的基础^[1]. 土壤是由固相(矿物质和有机质等固体物质)、液相(土壤水分)和气相(土壤空气)组成的, 由于其中包含各种生物和非生物物质, 具有吸附、交换、络合、螯合作用和氧化还原作用, 因此具有降解、转化化学污染物和杀死致病微生物的自净能力. 土壤对污染物的消减除了来源于有机界的生物净化作用外^[2], 还与土壤无机成分尤其所含变价金属离子或氧化物表面效应、氧化还原、孔道效应^[3]、光催化^[4]等有很大的关系. 目前利用土壤存在的化学成分通过光催化降解有毒有机污染物而净化土壤及水体, 作为一个新的研究方向受到广泛关注^[5].

Fenton试剂在酸性($\text{pH} < 3.0$)条件下产生高活性 $\cdot\text{OH}$, 由于其具有高的氧化电位(2.8 V), 能氧化降解有机污染物. 陈传好等^[6]应用Fenton试剂处理洗胶废水, 实验发现紫外光和配体络合物可以增强反应对有毒有机污染物的降解能力. 在引入光的作

用下^[7], 可促进 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化, 提高了反应速度. 作为一种新的氧化技术, 在降解处理有机污染物中具有广阔的应用前景. 尽管如此, 均相Fenton体系在实际应用中仍有很多需要改进的地方^[8]. 之前的研究中, 通过催化剂的负载使得催化剂易被回收再利用^[9]. Fenton试剂对土壤中有毒有机污染物尤其是生物难降解有毒酚类化合物具有很好的降解特性^[10~13]. 土壤中存在具有变价特性的如铁、锰等金属离子或氧化物, 其与自然界的氧化物(如溶解氧、过氧化物等)构成类Fenton体系. 在太阳光照射作用下对有毒有机污染物具有消减降解作用^[5, 14, 15].

利用Fenton反应修复农药污染土壤的报道较多, 而采用土壤矿物光催化降解土壤或水体中有毒

收稿日期: 2008-07-16; 修订日期: 2008-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50639070, 20373074); 湖北省青年杰出人才基金项目(2005ABB030); 湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队计划项目(T200703)

作者简介: 梅朋森(1983~)男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制. E-mail: chem_ctgu@126.com

* 通讯联系人. E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

有机染料及有机污染物尚未见报道.本研究以天然土壤(Soil)为催化剂,利用 Soil/H₂O₂体系在可见光照射下降解 SRB 和 DCP.通过紫外-可见光谱的变化跟踪测定了 SRB 的脱色降解,采用化学需氧量(COD)测定方法分析了有机污染物的深度氧化程度(矿化),用荧光方法跟踪测定了光催化反应体系·OH 相对量的变化.证明土壤光催化反应主要涉及·OH 机制,属异相类 Fenton 反应.本研究旨在探索借助天然土壤矿物成分作为异相 Fenton 试剂,降解有毒有机污染物,这对认识土壤光化学自净化作用具

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the Soil tested

土壤类型	土地利用	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	金属含量/%				
				Fe	Mn	Cu	Co	Zn
黄棕壤	油松林	5.14	2.14	3.88	0.37	0.007 0	0.003 5	0.007 2

SRB(结构式见图 1): 5.00×10^{-4} mol/L 水溶液;辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, POD, 上海丽珠东风生物技术有限公司);配置质量分数 0.10% 水溶液避光处低温(<5℃)保存;DPD(N,N-diethyl-p-Phenylenediamine):质量分数 1.00% 的水溶液;H₂O₂:以 KMnO₄ 标定,配置 7.49×10^{-2} mol/L 水溶液;DCP(结构式见图 1): 1.00×10^{-3} mol/L 水溶液;苯甲酸(AR) 0.01 mol/L 水溶液.实验所用其他试剂为分析纯,水为二次蒸馏水.用 NaOH 和 HClO₄ 调反应液 pH.

F4500 荧光分析仪(日本,日立);Delta 320 pH 计(Mettler-Toledo 仪器上海有限公司);UV-3010 紫外可见分光光度计(日本,日立);360FT 红外分光光度计(美国, Nicolet);LG16-W 高速微量离心机(北京医用离心机厂).

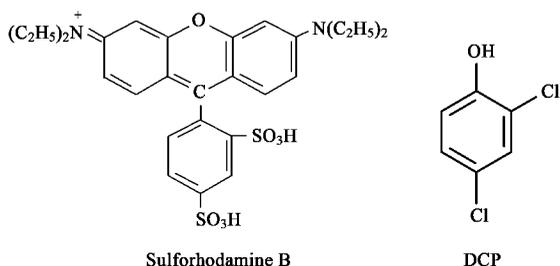


图 1 酸性桃红与 2,4-二氯苯酚的结构式

Fig. 1 Structure of SRB and DCP

1.2 反应装置

光反应装置为自制(如图 2),可见光源为 500 W 碘钨灯(佛山电器照明股份有限公司),将碘钨灯置于一个圆柱型双层硬质玻璃冷凝套中,注入流动自

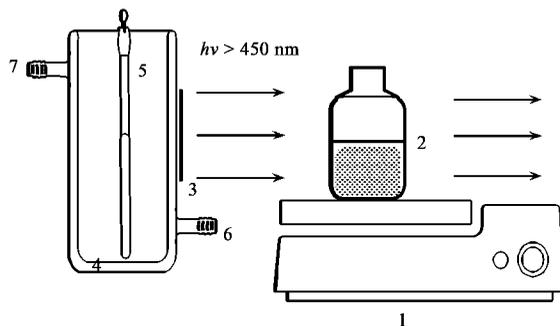
来水冷却.冷凝套外用滤光片(直径 3 cm)滤去波长(<420 nm)的光,以保证反应只在可见光区激发条件下进行.反应器为 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶,反应器与光源相距为 10 cm,将整个反应装置置于暗箱中.

1 材料与方

1.1 主要试剂及仪器

催化剂的处理:采三峡库区香溪河流域土壤(深度 1.0 m, 31.261 52°N, 110.847 92°E),湿热法(121℃, 30 min)灭菌后风干,研磨过 200 目筛,置干燥器中备用.其矿物成分见表 1(中南冶金地质研究所测定).水合热法测定其有机质含量^[16].

来水冷却.冷凝套外用滤光片(直径 3 cm)滤去波长(<420 nm)的光,以保证反应只在可见光区激发条件下进行.反应器为 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶,反应器与光源相距为 10 cm,将整个反应装置置于暗箱中.



1. 磁力搅拌器;2. 反应器;3. 滤光片;4. 冷凝管;
5. 灯源;6. 进水口;7. 出水口

图 2 可见光反应装置示意

Fig. 2 Schematic illustration of the photoreactor and light source

1.3 实验过程和分析方法

在 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶中依次加入 1.5 mL SRB(5×10^{-4} mol/L), 10 mg 土壤,用 NaOH、HClO₄ 调节 pH 至 3.00,定容至 50 mL,置于暗室搅拌 60 min 以达到吸附-解吸平衡.然后加入 100 μL H₂O₂(7.49×10^{-2} mol/L)开始计时,于不同时间间隔用 Ep 管取样,高速离心,用紫外可见分光光度计在 565 nm 处测量其吸光度值,跟踪测定 SRB 吸光度值的变化.

H₂O₂ 的测定:按文献^[17]方法测定 H₂O₂ 浓度,在 10 mL 具塞比色管中依次加入定时反应液 1 mL,

30 μL 质量分数为 0.10% 的 POD 溶液、1 mL pH = 6.80 的 KH_2PO_4 -NaOH 缓冲溶液、150 μL 质量分数为 1.00% 的 DPD 溶液,用二次蒸馏水定容至 10 mL。以空白试剂作参比在 510 nm 处测定吸光度值,根据标准工作曲线计算 H_2O_2 浓度。

$\cdot\text{OH}$ 相对含量的测定:苯甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 作用生成荧光物质^[18],利用这一机制可以测定反应溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的相对量。在 10 mL 具塞比色管中,加入 1 mL 0.01 mol/L 苯甲酸以及 1 mL 不同时间取样的光催化体系反应液,定容至 5 mL,放置 15 min 后,测定相对荧光强度,比较 $\cdot\text{OH}$ 的相对含量,激发波长为 300 nm,发射波长为 407 nm,激发和发射的狭缝宽度均为 5 nm。

COD 的测定:在 500 mL 反应器中,反应体积为 200 mL,体系条件 $[\text{SRB}] = 3.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $[\text{Soil}] = 0.50 \text{ g/L}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.75 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 3.00$,可见光照射。用重铬酸钾滴定法(GB 11914-89)测定反应溶液的 COD,取 20 mL 定时反应液,加入 10 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液(0.025 mol/L),沸石和 30 mL H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液,煮沸冷凝回流 2 h,冷却后用 0.01 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 使用前用重铬酸钾标定,滴定,换算为反应液 COD 值。

IR 测定:分别在降解 0、45、90 和 180 min 的反应混合液(已经离心去除催化剂)中加入少量固体溴化钾,在旋转蒸发仪上蒸发至干(温度 50 ~ 60 $^\circ\text{C}$),用红外灯干燥,压片,在 360FT 红外分光光度计(美国 Nicolet)上进行 IR 光谱测定。

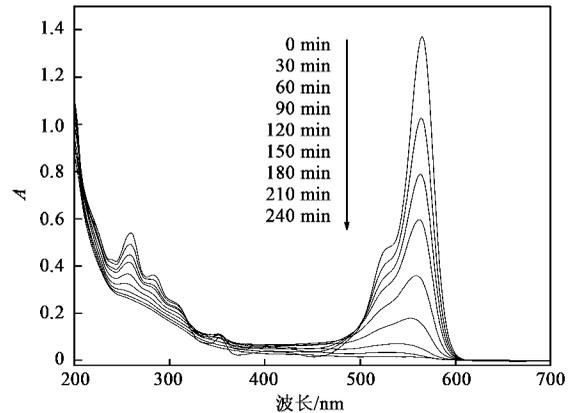
DCP 降解过程分析:DCP 的降解同样在光反应器中进行,在 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶中依次加入 1.0 mL DCP 溶液($5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 10 mg 土壤催化剂,用 NaOH、 HClO_4 调节 pH 至 3.00,定容至 50 mL,置于暗室搅拌 60 min 以达到吸附-解吸平衡。然后加入 100 μL $7.49 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 H_2O_2 溶液,计时并开始反应,于不同时间间隔取样,根据文献[19]用 4-氨基安替比林(4-AAP)比色法跟踪 DCP 量的变化。

2 结果与讨论

2.1 SRB 降解及动力学变化过程

在可见光照射下,利用 Soil/ H_2O_2 体系降解 SRB,体系中 SRB 吸收光谱变化见图 3,SRB 在 565 nm 处有最大吸收峰,随着反应的进行,其特征吸收峰不断降低,反应 240 min 时,SRB 趋于完全脱色。在不同反应条件(Soil/ H_2O_2 /vis、Soil/ H_2O_2 /dark、Soil/vis、

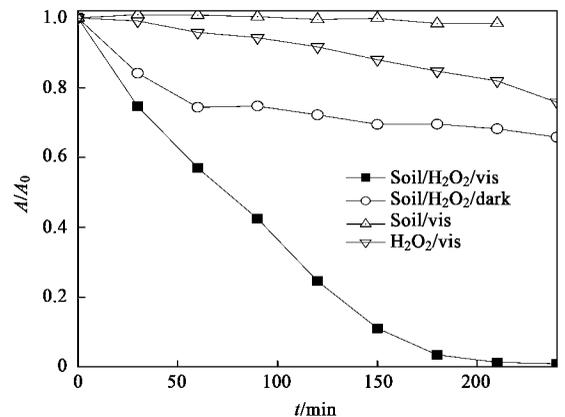
H_2O_2 /vis)下,SRB 的降解动力学曲线见图 4,从中可见:Soil/ H_2O_2 /vis 条件下,SRB 脱色最快,240 min 脱色完全,而暗反应条件下,反应 60 min,脱色率达到 25.59% 后,脱色速率减慢,240 min 时,脱色率 34.15%,说明可见光照射可明显提高体系对 SRB 的降解效率;Soil/vis 反应中,SRB 几乎不脱色,说明在吸附-解吸平衡后,没有 H_2O_2 参与,土壤成分无法氧化降解 SRB。



$[\text{SRB}] = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $[\text{Soil}] = 0.20 \text{ g/L}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 3.00$ vis

图 3 SRB 随反应时间吸收光谱的变化

Fig.3 Temporal UV-Vis spectra changes of SRB under visible light irradiation



$[\text{SRB}] = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $[\text{Soil}] = 0.20 \text{ g/L}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 3.00$

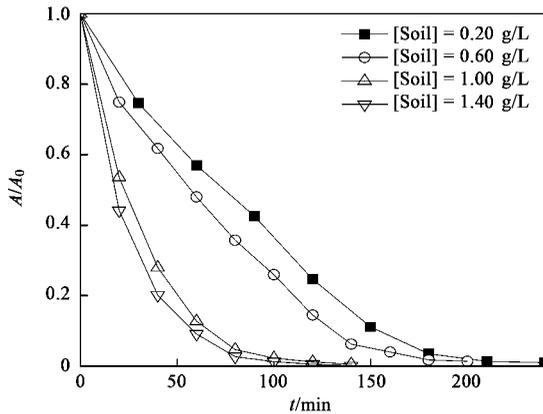
图 4 不同体系对 SRB 的降解

Fig.4 Photo degradation of SRB under different conditions

2.2 催化剂用量的影响

图 5 是在 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{SRB}] = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 3.00$ 条件下,催化剂(土壤)的不同投加量对 SRB 脱色效果的影响。可以看出当

催化剂投加量在 0.20 ~ 1.40 g/L 时随着土壤用量的增加,SRB 的脱色速率逐渐增大,但当 $[Soil] = 1.00$ g/L 时,增加土壤的用量,SRB 的脱色速率变化不大,这是因为异相的 Fenton 催化剂有 2 个方面的影响^[20],催化剂用量越多,一方面吸附量提高,分散度增大,且提供的催化位点越多,降解速率提高;另一方面催化剂的用量过大使可见光的利用率降低,随着催化剂用量的增加脱色速率可能变化不大,因此选择 $[Soil] = 0.20$ g/L 进行实验.



$[SRB] = 1.50 \times 10^{-5}$ mol/L $[H_2O_2] = 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L $pH = 3.00$

图 5 催化剂的量对 SRB 降解效果的影响

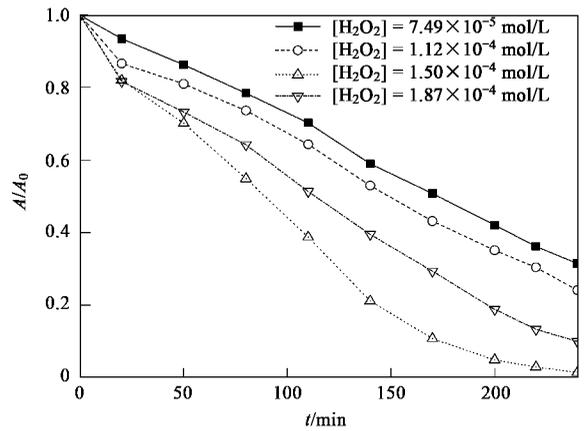
Fig. 5 Effect of Soil concentration

2.3 H_2O_2 用量的影响

图 6 是在 $[Soil] = 0.2$ g/L $[SRB] = 1.50 \times 10^{-5}$ mol/L $pH = 3.00$ 的条件下, H_2O_2 的不同投加浓度对 SRB 脱色效果的影响,当 $[H_2O_2]$ 在 $7.49 \times 10^{-5} \sim 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L 时随着 H_2O_2 投加浓度增加,SRB 的脱色速率逐渐提高,若继续增加 H_2O_2 的量,SRB 的脱色速率反而下降,如在 $[H_2O_2] = 1.87 \times 10^{-4}$ mol/L 条件下,其脱色速率低于 $[H_2O_2] = 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L 时.这主要是因为随着 H_2O_2 量的增加,它与体系中的 $\cdot OH$ 的反应速率也会增加,从而抑制了体系中 $\cdot OH$ 的量^[21],反而使 SRB 降解速率下降. H_2O_2 的投加浓度为 1.50×10^{-4} mol/L 时降解效果最好,因此选择 H_2O_2 的投加浓度为 1.50×10^{-4} mol/L 进行实验.

2.4 反应中氧化物种的分析

图 7、图 8 分别比较了 Soil/ H_2O_2 体系在可见光照射和暗反应条件下, H_2O_2 分解以及 $\cdot OH$ 生成量的变化,从图 7 可见,可见光照射能够加速 H_2O_2 的分解.图 8 表明 Soil/ H_2O_2 /vis 和 Soil/ H_2O_2 /dark 及 H_2O_2 /

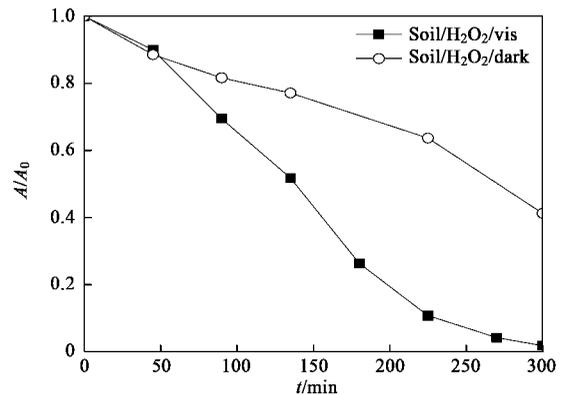


$[SRB] = 1.50 \times 10^{-5}$ mol/L $[Soil] = 0.20$ g/L $pH = 3.00$

图 6 不同 H_2O_2 的量对 SRB 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of the initial H_2O_2 concentration

vis 对 SRB 降解体系产生 $\cdot OH$ 的相对量比例为 1.62:1.24:1.表明对 SRB 降解体系可见光照射可促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot OH$,催化剂的存在可加速 H_2O_2 的分解及 $\cdot OH$ 的产生,而使 SRB 脱色反应加快.



$[SRB] = 1.50 \times 10^{-5}$ mol/L $[Soil] = 0.20$ g/L,

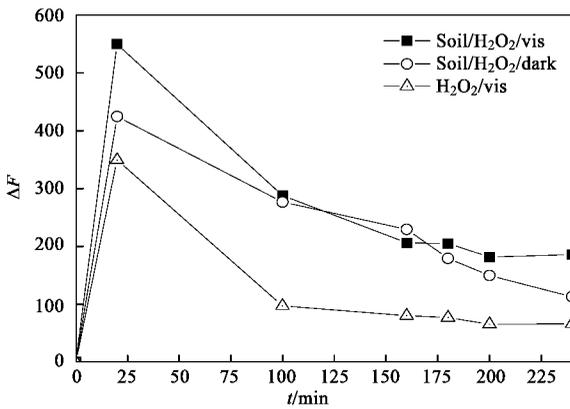
$[H_2O_2] = 1.50 \times 10^{-4}$ mol/L $pH = 3.00$

图 7 不同反应体系中 H_2O_2 分解

Fig. 7 Degradation curve of H_2O_2 under different conditions

2.5 催化剂的循环使用

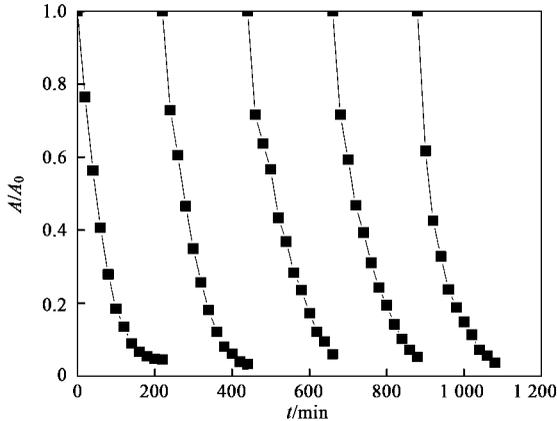
为了考察土壤催化剂的稳定性,进行光催化反应 SRB 的循环降解实验.在下一个循环之前将上一循环的溶液通过自然沉降分离,保留催化剂加入同等量的 SRB,吸附-解吸平衡之后加 H_2O_2 进行下一个循环.土壤催化剂循环使用 5 次后,仍保持着良好的光催化活性(图 9),说明催化剂具有很好的稳定性,在对 SRB 的降解过程中起主要作用的可能是土壤自然载体上的铁、锰等及其化合物,能够避免均相 Fenton 体系外加铁离子对环境造成的二次污染^[22].



[SRB] = 1.50×10^{-5} mol/L [Soil] = 0.20 g/L ,
[H₂O₂] = 1.50×10^{-4} mol/L pH = 3.00

图8 ·OH 相对含量的变化

Fig.8 Concentration change of ·OH under different conditions



[SRB] = 1.20×10^{-5} mol/L [Soil] = 1.00 g/L ,
[H₂O₂] = 1.50×10^{-4} mol/L pH = 3.00

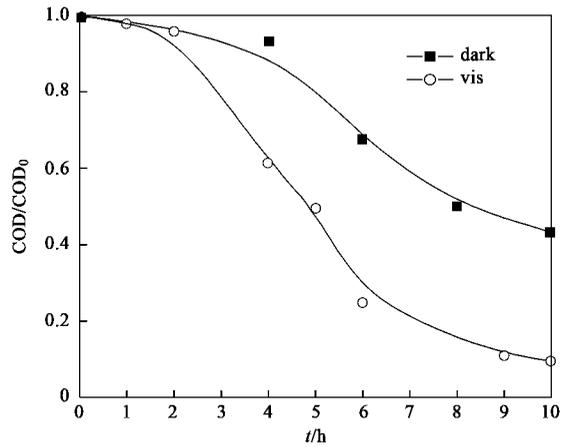
图9 催化反应循环

Fig.9 Catalyst recycling in repetitive degradation of SRB

2.6 SRB 的深度氧化降解(矿化)

为进一步说明 Soil/H₂O₂/vis 体系对 SRB 的氧化降解,分析测定了体系中化学需氧量(COD)的变化并对 0、45、90、180 min 定时反应液进行红外分析,结果见图 10 和图 11。

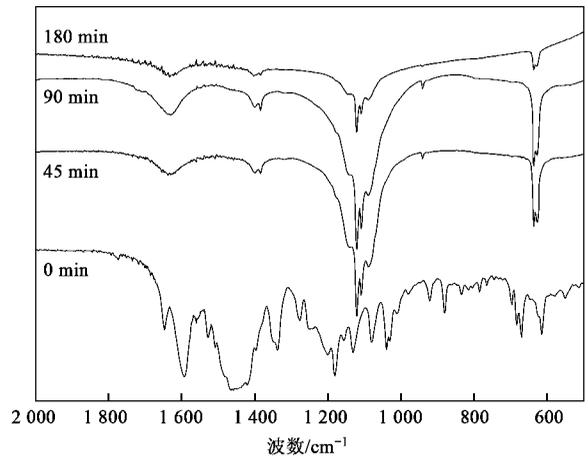
由图 10 可见,在选定条件下,SRB 反应液 10 h 光反应、暗反应的 COD 去除率分别为 90.44%、56.86%。图 11 表征 SRB 降解反应过程中中间体的变化信息,SRB 反应开始 0 min 时 1450、1500、1580 和 1600 cm⁻¹ 归属于 SRB 分子骨架苯环的振动;1649 cm⁻¹ 归属于 C—N 键的振动;1530 ~ 1558 cm⁻¹ 归属于杂环的振动;1345 cm⁻¹ 归属于 C—Ar 键的振动;1120 ~ 1145 cm⁻¹ 和 670 ~ 625 cm⁻¹ 归属



[SRB] = 3.00×10^{-5} mol/L [Soil] = 0.50 g/L ,
[H₂O₂] = 3.75×10^{-4} mol/L pH = 3.00

图10 SRB 降解过程中 COD 的变化

Fig.10 Removal efficiency of COD



[SRB] = 3.00×10^{-5} mol/L [Soil] = 0.50 g/L ,
[H₂O₂] = 3.75×10^{-4} mol/L pH = 3.00

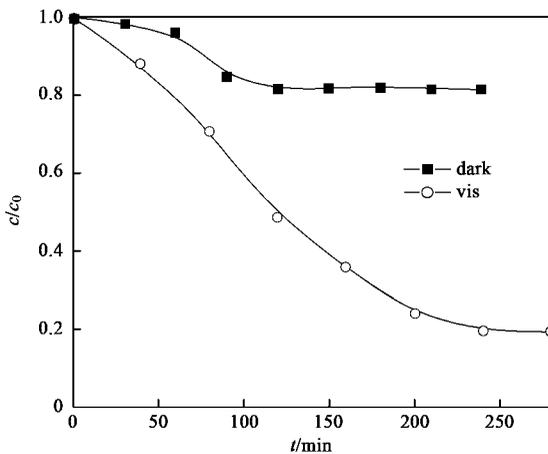
图11 SRB 降解过程的红外谱图

Fig.11 IR spectrum of intermediates during degradation of SRB

于一SO₃—官能团的振动.降解过程中,45 min 后,SRB 分子骨架苯环特征峰、杂环的振动吸收峰已经消失,而产生的1400、1635 cm⁻¹分别归属为羧基的伸缩振动和—NH₂的弯曲振动.1100 cm⁻¹出现的 C—N 的伸缩振动与—SO₃—的伸缩振动叠加,使峰形变宽.随着光催化反应的进行,1400 cm⁻¹的峰消失. IR 结果显示 SRB 大的共轭发色结构在土壤光催化过程中被破坏,降解反应过程中生成胺类和羧酸类产物,并最终降解为胺类小分子物质。

2.7 土壤光催化降解 DCP

生物难降解的有机有毒无色小分子物质的光催化氧化效率是评价催化体系的有效方法^[23]。图12为在可见光照射下DCP的降解动力学曲线,Soil/ H_2O_2 /dark与Soil/ H_2O_2 /vis体系240min对DCP的去除率分别为:18.59%和80.55%。说明可见光可以促进DCP的氧化降解,由于DCP对可见光并没有吸收,反应中可见光加速降解的机制应该是可见光激发了异相催化剂(土壤)而加速了反应,这与均相Fenton可见光敏化降解染料有所不同,可能是土壤中有机或无机阴离子与变价金属离子 Fe^{3+} 或 Mn^{3+} 等形成了金属有机复合物,而可以被可见光激发呈现可见光催化特性,具体内容有待进一步深入研究^[24,25]。



[24-DCP]= 1.00×10^{-4} mol/L [Soil]=0.20 g/L,

[H_2O_2]= 1.50×10^{-4} mol/L pH=3.00

图12 DCP降解的动力学的变化

Fig.12 Photo degradation of DCP under different conditions

3 结论

(1)本研究在可见光照射下,土壤催化剂及 H_2O_2 最适用量分别为0.2 g/L, 1.50×10^{-4} mol/L;此条件下土壤能够有效地去除SRB及DCP。

(2)对COD的测定表明体系具有较高的矿化率,有机污染物最终被降解为胺类、羧酸类小分子。

(3)土壤催化剂易回收循环使用,至少可以循环使用5次,表明土壤催化剂稳定性较好。

参考文献:

[1] 陈刚才,甘露,万国江.土壤有机物污染及其治理技术[J].重庆环境科学,2000,22(2):45-49.
 [2] 鲁安怀.环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):471-481.
 [3] 鲁安怀.无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应

[J].岩石矿物学杂志,2005,24(6):503-510.

[4] 姜利容,赵超,黄应平,等.可见光照射下($-FeOOH$)光催化降解有机污染物的研究[J].环境化学,2007,26(4):434-438.
 [5] Teel A L,Warberg C R,Atkinson D A,et al. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene[J].Wat Res,2001,35:977-984.
 [6] 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,2000,3:93-96.
 [7] 黄应平,刘德富,张水英,等.可见光/Fenton光催化降解有机染料[J].高等学校化学学报,2005,26(12):2273-2278.
 [8] Feng J Y,Hu X J,Yue P L. Novel Bentonite Clay-Based Fe-Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II[J].Environ. Sci. Technol,2004,38(1):269-275.
 [9] Zhao C,Huang Y P,Fang Y F,et al. Visible light-induced degradation of organic pollutants using Fe(II) supported on silica gel as an effective catalyst. Chinese Science Bulletin,2008,53(10):1497-1502.
 [10] Watts R J,Udell M D,Rauch P A. Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using Fenton's reagen[J]. Hazard Waste Hazard Mater,1990,7:335-345.
 [11] Gates D D,Siegrist R L. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide[J]. Environ Eng-Asce,1995,121:639-644.
 [12] Chen G,Hoag G E,Chedda P. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagen[J]. J Hazard Mater,2001,87:171-186.
 [13] Utset B,Garcia J,Casado J,et al. Replacement of H_2O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions[J]. Chemosphere,2000,41:1187-1192.
 [14] Kong S,Watts R J,Choi J. Treatment of petroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide[J]. Chemosphere,1998,37:1473-1482.
 [15] Watts R J,Udell M D,Kong S,et al. Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron mineral[J]. Environ Eng Sci,1999,16:93-101.
 [16] 闻章辉.土壤有机质速测方法的比较与研究[J].土壤肥料,2002,5:36-39.
 [17] Bader H,Sturzenegger V,Hoigne J. Photo metric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-p-phenylene-diamin[J]. Wat Res,1988,22:1109-1115.
 [18] 陈冠华,田益玲,杨更亮,等.荧光分光光度法测定中药对羟自由基的清除率[J].光谱学与光谱分析,2002,22(4):634-636.
 [19] Munaf E,Zein R,Kurniadi I. The Use of Rice Husk for Removal of Phenol from Waste Water as Studied using 4-Aminoantipyrine Spectrophotometric Method[J]. Environ. Sci. Technol,1997,18:355-358.
 [20] 龙明策,林金清,陈建贤,等.可见光/ H_2O_2 /海藻酸铁非均相催化降解吡啶橙的研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(10):49-52.
 [21] Fernandez J,Bandara J,Kiwi J. Photoassisted Fenton degradation of

- nonbiodegradable azo dye(Orange II) in Fe^{2+} free solutions mediated by cation transfer membranes[J]. *Langmuir* ,1999 ,**15** :185-192.
- [22] 赵超 ,黄应平 . 可见光异相 photo-Fenton 体系降解有机染料橙 II[J]. *环境工程学报* ,2007 ,**6** (1) :19-24.
- [23] Benitez F J , Beltrar-Heredia B , Acero J L , *et al.* Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone ,Fenton's reagent ,and UV radiation. *Ind. Eng[J]. Chem. Res* ,1999 ,**38** :1341-1349.
- [24] Huang Y P ,Ma W H ,Li J ,*et al.* A Novel β -CD-hemin Complex Photocatalyst for Efficient Degradation of Organic Pollutants at Neutral pHs under Visible Irradiation[J]. *J Phys Chem B* ,2003 ,**107** :9409-9414.
- [25] Huang Y P ,Li J ,Ma W H ,*et al.* Efficient H_2O_2 Oxidation of Organic Pollutants Catalyzed by Supported Iron Sulfophenylporphyrin under Visible Light Irradiation[J]. *J Phys Chem B* ,2004 ,**108** (22) :7263-7270.