波长254 nm和365 nm紫外辐照下活性艳红X-3B的光催化降解动力学研究

杨俊^{1,2},张平¹,刘恋¹,曾庆福^{1*}

(1. 武汉纺织大学纺织印染清洁生产教育部工程研究中心,武汉 430073;2. 南京大学生命科学学院,南京 210093) 摘要:以活性艳红X-3B为对象,研究其在不同波段紫外光照射条件下的光催化降解动力学.结果表明,在长波紫外条件下,活 性艳红X-3B的降解动力学符合表观一级动力学方程,其反应表观速率常数与光强之间呈对数关系;在短波紫外条件下,活性 艳红X-3B的降解动力学可以用二级动力学方程拟合,速率常数与光强之间成正比.通过对比X-3B在2种光源下的降解半衰期 发现,在同比条件下,365 nm光源对活性艳红X-3B的降解半衰期为 37.263 min,而254 nm光源则下降为 0.855 min.短波紫外比 长波紫外具有更高的光量子效率,其对X-3B的降解效率也更高.

关键词:波长;活性艳红X-3B;光催化氧化;动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2011) 11-3365-07

Kinetic Study on the Photo-catalytic Degradation of Reactive Brilliant X-3B by UVC and UVA

YANG Jun^{1, 2}, ZHANG Ping¹, LIU Lian¹, ZENG Qing-fu¹

(1. Engineering Research Center for Clean Production of Textile Printing and Dyeing, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China; 2. School of Life Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Different wavelengths of UV light source were studied for the degradation of reactive brilliant red X-3B to reveal the function of wavelengths in photo-catalytic oxidation. The results showed that there were simultaneous photo-oxidation and photo-catalytic oxidation reactions for reactive brilliant red X-3B under ultraviolet light irradiation (254 nm), while under ultraviolet light irradiation (365 nm), there were only photo-catalytic reactions. The degradation of X-3B followed apparent first-order kinetics under 365 nm ultraviolet light irradiation, it also could be depicted by formulation of L-H model more precisely, while under 254 nm ultraviolet light irradiation, it followed apparent second-order kinetics. Compared with the degradation half-life of 365 nm light, the degradation half-life of brilliant red X-3B in 254 nm light decreased from 37.263 min to 0.855 min, indicating that the light quantum efficiency of shortwave UV was higher than that of the long-wave UV.

Key words: wavelength; reactive brilliant red X-3B; photo-catalytic oxidation; kinetic

光催化氧化方法作为一种行之有效的处理难降 解有机物的高级氧化技术,其研究历史已近40年, 其应用于印染废水处理的研究也积累了大量的实验 室数据,人们对各种染料光催化降解的机制及其动 力学过程也有了一定的认识.然而,该技术要实现工 业化应用,仍然面临TiO,光催化光量子效率低下及 悬浮态催化剂易流失等瓶颈问题.为此,包括环境、 物理、化学等专业为数众多的研究者将研究集中在 如何提高催化剂的光量子效率及催化剂的高效负载 上,因此对于 TiO₂ 本身的研究成了解决问题的焦 点.而光源作为光催化氧化方法中极为重要的一个 组成部分,其研究显得极为有限.近年来,虽有部分 文献报道应用新型光源进行光催化降解生物难降解 污染物的报道,但从本质上讲,光源对光催化的效果 的影响主要体现在光照的强度与波长上,因此研究 不同波长条件下各种类型污染物的光催化降解动力

学具有很强的现实意义.

印染废水是一种典型的生物难降解废水,光催 化氧化技术对其不仅能进行快速有效的脱色,同时 能降解大部分的有机物污染物,一直是研究印染废 水处理的热点新技术之一.在印染行业中,偶氮类染 料的使用量占目前整个染料总量的70%以上,因此 研究偶氮类染料的光化学降解具有代表意义.

本研究选择活性艳红X-3B为对象,考察其在不同波段条件下的光催化降解,探讨其在不同波段条件下的光催化降解,探讨其在不同波段条件下的降解动力学过程,对于深入分析波长这一影响因素在光催化氧化反应中的作用具有一定的理论意义.

收稿日期:2010-12-17;修订日期:2011-05-06

基金项目:国家自然科学基金项目(50978208);国家高技术研究发 展计划(863)项目(2009AA063904);湖北省教育厅优秀 中青年人才项目(Q20111608)

作者简介:杨俊(1976~),男,博士,讲师,主要研究方向为工业废水的物化处理技术,E-mail:jun_yang@wtu.edu.cn

^{*} 通讯联系人, E-mail:qfzeng@ vip. sina. com

1 材料与方法

1.1 实验仪器及药品

实验对象为商业用活性艳红X-3B(天津市染料 厂),催化剂为 TiO₂ 催化剂(P25,德国 Degussa), X-3B溶液用去离子水配制.实验用到的主要仪器 有:紫外-可见分光光度计(UV-1201,北京瑞利分析 仪器公司),紫外照度计(UVA、UVB,北京师范大学 光电仪器厂),光纤光谱仪(HR4000CG-UV-NI,美国 Ocean Optics 公司). 本实验的装置如图 1 所示,通过调节支架的高低改变光强,磁力搅拌器搅拌以保持 TiO₂ 在反应液中的均匀.实验用灯分别为 4 W 的254 nm紫外灯和 4 W的365 nm紫外灯,由北京电光源研究所提供,其光谱辐射图见图 2.由图 2 可见,254 nm光源是在 254 nm处的一个线光谱,365 nm光源并非单纯的线状光谱,而是以365 nm为中心的一个连续光谱,同时除了紫外区辐射外,在 > 700 nm 的可见及红外区也有辐射,但该部分光对光化学和光催化反应没有影响,因此可以忽略.



(a) 365 nm光源

(b) 254 nm光源

图 1 不同波长光源实验装置示意 Fig. 1 Photos of the Experimental apparatus



图 2 2 种光源的光谱辐射线 Fig. 2 Spectral lines of 365 nm UV lamp and 254 nm UV lamp

1.2 实验方法

以一周为周期配制 50 mg·L⁻¹活性艳红染液 5 L 备用.实验前开启紫外灯稳定 30 min,在不同波段 的不同光强下,对每个不同的降解时间段均采用 5 组相同的实验装置进行平行实验,降解后的样品首 先经过离心分离 30 min,后经过 0.45 μm 微滤膜过 滤,然后分别进行 UV-vis 检测.为排除自然光线的 影响,整个反应在暗室中进行,在整个实验过程中, 保持环境温度在 20℃.实验染液用量为 20 mL,TiO₂ 浓度为 200 mg·L⁻¹,配制好的溶液在使用以前用超 声振荡 30 min,以确保 TiO₂ 在染液中均匀分散.不 同光源的发射光谱线通过光纤光谱仪测量,光谱强 度通过紫外辐照计测量.

过分光光度计测定滤液在最大吸收波长下的吸 光度,根据标准曲线确定染料的浓度.紫外测定方 法:采用 UV1201 紫外可见分光光度计,在波长 190~800 nm 进行扫描,1 cm 石英比色皿.

2 结果与讨论

2.1 单独催化剂吸附与单独光照对活性艳红X-3B 的去除

为考察各因素对实验的影响并选取合适的条件,以便进行不同波段的光催化降解实验,首先对单独催化剂吸附、单独紫外光氧化、不同催化剂量及不同 pH 值等条件进行了实验,以确定最佳的光催化降解实验条件.

图 3 为单独催化剂吸附、单独365 nm光氧化与

单独254 nm光氧化条件下,X-3B特征吸收峰538 nm 处吸光度的变化.由图3可见,单独的催化剂吸附和 单独365 nm光辐照对X-3B几乎没有影响,只有单独 254 nm光辐照对X-3B有一定的去除作用,且经过 1 h后其去除率在20%左右.通过该图可以说明当 光的辐射波长大于或等于365 nm时,单独通过光辐 照对X-3B不会有降解作用,因此实验所用的光源尽 管在可见区有辐射,但不会对本实验产生影响.



图 3 单独催化剂吸附与单独光氧化对X-3B的去除 Fig. 3 Removal of brilliant red X-3B by adsorption of TiO₂

2.2 催化剂浓度对活性艳红X-3B光催化降解的影响

图 4 为采用254 nm光源在改变催化剂量的条件 下进行的实验.实验结果表明,在本实验条件下,催 化剂浓度 > 100 mg·L⁻¹以后,对提高X-3B的降解效 率就不会产生明显的影响,有研究结果表明,365 nm 光源降解染料需要更长的辐照时间,因此考虑采用 200 mg·L⁻¹的催化剂量进行实验.



2.3 pH 值对活性艳红X-3B光催化降解的影响
 图 5 为采用 254 nm 光源,催化剂浓度为 200

mg·L⁻¹的条件下进行的调节染液 pH 值的实验.实验结果表明,在本实验条件下,pH 值的改变对X-3B 的降解效果影响不大.因此在后期实验过程中,不改变染液 pH 值.



图 5 不同 pH 值条件下X-3B的去除 Fig. 5 Effects of pH on removal of brilliant red X-3B

2.4 活性艳红X-3B在不同强度254 nm光照下的光催化降解

改变254 nm光源与反应液之间的距离分别为 0.5、2、3.5、5 cm,测得的光强分别为 6.61、2.73、 1.63、1.06 mW·cm⁻².在以上4 种光强下对X-3B进 行降解实验,图6 为不同254 nm光强度下活性艳红 X-3B浓度随时间的变化.



图 6 不同254 nm光强度对活性艳红X-3B的降解 Fig. 6 Effects of 254 nm Light intensity on degradation of brilliant red X-3B

通过模拟计算发现:在不同强度254 nm紫外光 照下,活性艳红X-3B浓度的倒数与时间(1/c-t)呈现 出很好的线性相关性,非线性拟合证实其浓度变化 曲线可用如下方程描述:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + K_{app}t$$
 (1)

式中,c (mg·L⁻¹) 是X-3B在溶液中的浓度, c_0 是 X-3B 的 初 始 浓 度, K_{app} 是 反 应 速 率 常 数 [L·(mg·min)⁻¹].

通过 1/c 与反应时间作图可以求出不同辐射强 度下的 K_{app} ,其值分别列于表 1(图 7).当254 nm的 光强从 1.06 mW·cm⁻²上升到 6.63 mW·cm⁻²时, K_{app} 从 0.0039 L·(mg·min)⁻¹ 上 升 到 0.0579 L·(mg·min)⁻¹.统计结果表明,在本实验条件下,紫 外光强(I)与 K_{app} 成正比,并满足下述直线方程:

$$K_{\text{app}} = 0.0097I - 0.0055$$

$$R^2 = 0.9959 \tag{2}$$

这表明,在 c_0 不变的条件下,随着254 nm光强的增加, K_{app} 值明显增加,半衰期显著降低.在光强 6.63 mW·cm⁻²时,活性艳红X-3B的半衰期 < 30 s, 说明在强紫外作用下,活性艳红能很迅速的分解.在 光催化降解60 min后,其去除率 > 99%.

表 1 不同254 nm光强下的X-3B降解反应速率常数 (K_{app}) Table 1 Degradation K_{app} of brilliant red X-3B under

different 254 nm light intensity					
$K_{ m app}$	P^2	t _{0.5}			
$/L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	h	/min			
0.0579	0.9784	0.345			
0.0234	0.963	0.855			
0.0096	0.9548	2.083			
0.0039	0.9504	5.128			
	$\frac{K_{app}}{(L \cdot (mg \cdot min))^{-1}}$ 0.0579 0.0234 0.0096 0.0039	K_{app} R^2 $/L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ R^2 0.057 9 0.978 4 0.023 4 0.963 0.009 6 0.954 8 0.003 9 0.950 4			



图 7 1/c 与反应时间之间的关系 Fig. 7 Relationship between 1/c and time

2.5 活性艳红X-3B在不同强度365 nm光照下的光 催化降解

改变365 nm光源与反应液之间的距离分别为 0.5、2、3.5、5 cm,测得的光强分别为 3.23、1.33、 0.76、0.48 mW·cm⁻². 在以上4种光强下对X-3B进行降解实验,图8为不同365 nm光强度下活性艳红 X-3B浓度随时间的变化.



通过模拟计算发现:在不同强度365 nm紫外光 照下,染料X-3B的降解很好地吻合一级反应动力学 方程:

$$r = -\frac{dc}{dt} = K_{app}c \tag{3}$$

式中,r [mg·(L·min)⁻¹]是 X-3B的降解速率; c (mg·L⁻¹)是X-3B在溶液中的浓度. K_{app} 是表观一级反应速率常数 (min⁻¹). 当t = 0时 $c = c_0$,积分可得:

$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = K_{app}t \tag{4}$$

通过 - ln(*c*/*c*₀)与反应时间作图可以求出不同 光照强度下的 *K*_{app},其值分别列于表 2(图 9).统计 结果表明,在本实验条件下,*K*_{app}与紫外光强(*I*)之 间成对数关系,并满足下述对数方程:

$$K_{\text{app}} = 0.007\ 7\ \ln(I) + 0.009\ 6$$

 $R^2 = 0.997\ 6$ (5)

以上关系式表明,在 c₀不变的条件下,随着 365 nm光强的增加, K_{app}值也增加,半衰期明显降

表 2 不同365 nm光强下的X-3B降解反应速率常数 (K_{app}) Table 2 Degradation K_{app} of brilliant red X-3B under

different	365	nm	light	intoncity	

unicient 505 nin light intensity					
光强/mW⋅cm ⁻²	$K_{\rm app}/{ m min}^{-1}$	R^2	$t_{0.5}/\min$		
3.23	0.0186	0.9775	37.263		
1.33	0.0117	0.9842	59.239		
0.76	0.0079	0.9794	87.734		
0.48	0.0036	0.9922	192. 528		





低.但与254 nm光照比较,在光强3.23 mW/cm²时, 同254 nm波长的2.73 mW/cm²比较,其半衰期分别 为37.263 min和0.855 min.

由此说明,在254 nm光强 < 365 nm光强的条件 下,而254 nm的光催化效率更好.因为254 nm波段 的光子能量更高,在两者强度一样的条件下,则 254 nm波长的光子数量更少,从而说明254 nm波长 条件下的光量子效率比365 nm波长条件下的光量子 效率要高很多.

同时从 2 种波长的强度与速率常数的关系式 [式(2)、式(5)]可以发现,在本实验条件下, 254 nm时光强 $I = K_{app}$ 之间呈线性关系,而365 nm 时光强与 K_{app} 之间呈对数关系,这进一步表明随着 光强的增加,365 nm的量子效率会更加低下,可以推 断,在过强的365 nm紫外辐射条件下,其光量子效率 会非常低下,因此提高长波紫外光强对提高反应速 率的贡献是有限的.

2.6 活性艳红X-3B在不同波段紫外光催化下的降 解动力学探讨

2.6.1 365 nm波长紫外光(长波紫外光)降解动力 学过程探讨

众多的研究结果表明:包括活性艳红X-3B在内的很多染料的光催化降解过程符合表观一级动力学方程,其结果如表 3.

这里需要指出的是,以上研究所采用的紫外光 源的主波长一般为365 nm光源(个别文献没有给出 其光源的主波长值).因此以上的研究结果只能说 明在长波紫外光条件下的光催化降解动力学过程, 也就是365 nm波长辐射条件下的动力学过程.

表 3 不同光源条件下染料的降解反应速率常数 (K_{app})

Table 3 Degradation K_{app} of dyeing under different lamps						
染料	光源	催化剂	$K_{\rm app}/{ m min}^{-1}$	文献		
X-3B	HG-250-UV(365 nm)	TiO ₂	0.01	[1]		
X-3B	125 W high pressure Hg lamp(365 nm)	TiO_2	0.0106	[2]		
X-3B	125 W high pressure Hg lamp(365 nm)	TiO_2 / SiO_2	0.551	[3]		
X-3B	Electrodeless lamp(313 nm)	TiO_2	0.1445	[4]		
Reactive Black 5	75 W UV lamp	P25	0.055	[5]		
Procion Yellow HE4R	Eight 15 W UV lamps	P25	0.0351	[6]		
Direct 80, 3BL	400 W high pressure Hg lamp(365 nm)	${\rm TiO}_2$ from Aldrich	0.0261	[7]		
Reactive Yellow 2, X-6G	400 W high pressure Hg lamp(365 nm)	${\rm TiO}_2$ from Aldrich	0.0305	[8]		
Reactive Black 5	Hg UV lamp	TiO_2	0.057	[9]		

进一步研究表明,在长波紫外光条件下的光催 化动力学过程可以用Langmuir-Hinshelwood动力学 模型来描述,其表达式如下:

$$r_{0} = -\frac{dc}{dt} = \frac{kK_{s}c_{0}}{1 + K_{s}c_{0}}$$
(6)

式中, r_0 代表初始反应速率, c_0 表示反应物初始浓度,k是染料与羟基自由基之间发生的界面反应的速率常数[mg/(L·min)]; K_s 代表染料在催化剂表面的吸附平衡常数(L/mg).

该模型是 Turchi 等^[10]于 1990 年在总结大量的 液相光催化实验数据的基础上提出的,该模型基于以 下4个假设:①光催化氧化反应是一种羟自由基反 应,羟基自由基与有机物之间的反应是光催化氧化的 控制步骤;②H₂O/OH⁻与光致空穴 h⁺产生羟自由基 的过程是一个可逆过程;③与 e 结合的H₂O/OH⁻浓 度远高于 h⁺的浓度;④羟自由基的浓度和 h⁺的浓度 在稳态下是常量(Bodenstein 稳态假设).

基于以上假设,光催化氧化过程的基本反应过 程方程式可用以下4个方程式表述:

$$h\gamma \xrightarrow{k_1} e^- + h^+$$
 (7)

$$e^{-} + h^{+} \xrightarrow{k_{2}} heat$$
 (8)

$$h^+ + OH^- \stackrel{\kappa_3}{\longleftrightarrow} OH$$
 (9)

$$\cdot \text{OH} + \text{C} \xrightarrow{k_4} \text{P} \tag{10}$$

其中式(7)代表光致电子及空穴(h⁺)的反应 过程;式(8)表示电子空穴的复合;式(9)表示羟基 自由基与空穴间的反应平衡;式(10)表示模型污染 物的转化.

因此 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程描述的 反应过程实际上就是方程式(10),其反应速率 r 由 k_4 控制.

在式(6)中,当吸附分子在催化剂表面吸附浓 度很低或吸附很弱时,即 K_sc <<1 时,则简化为式 (3),反应动力学表现为一级反应;当吸附分子在催 化剂表面吸附浓度很高或吸附很强时,式(6)简化 为 r=k,反应动力学表现为零级反应.

由公式(6)和公式(3)可以求得表观速率常数 *K*_{app}与*k*和*K*_s之间的关系式:

$$\frac{1}{K_{\rm app}} = \frac{1}{kK_{\rm S}} + \frac{c_0}{k}$$
(11)

通过 $1/K_{app}$ 与 c_0 作图(或 $1/r_0$ 与 $1/c_0$ 作图), 可以分别求得 k 和 K_s . 文献报道的研究结 果^[2-4,8,9,11-13]表明,二者之间存在很好线性相关 性,这进一步证实了 Langmuir-Hinshelwood 动力学 方程在描述长波紫外光催化降解染料上的正确性.

但是值得一提的是,虽然 L-H 模型能够正确地 表述长波紫外光条件下的光催化降解动力学过程, 但该模型却没有反映出光强分别对 *k* 和 *K*_s 的影响. 按照 *K*_s 的定义,*K*_s 应该是独立于光强 *I* 的一个常 数,但是有研究结果表明^[14, 15],在 L-H 模型中,*k* 和 *K*_s 并未被明确的定义,文献[16, 17]的研究结果则 表明,*K*_s 的值随着光强的增加会显著降低, 1/*K*_s 和 *k* 分别与光强 *I* 的二分之一次方成正比.

2.6.2 254 nm波长紫外光(短波紫外光)降解动力 学过程探讨

关于短波紫外光对有机物的直接光氧化作用目前已有部分研究报道.而且与长波紫外光比较发现, 短波紫外光无论是在直接光氧化还是光催化氧化降 解有机物方面,其效率均更高^[18-25].但是有关短波 紫外光与长波紫外光在降解动力学方面的研究目前 较为少见.

由前面的研究结果表明,在254 nm波长的紫外 光条件下,活性艳红X-3B的降解过程并不符合表观 一级动力学方程,在短波紫外光条件下,光催化反应 的表观速率与浓度的倒数成线性关系,这一结果同 陈晓国等^[25]在用254 nm波长降解微囊藻毒素时的 结果是一致的.同时从图 3 的实验数据可知,在没有 催化剂存在的条件下,单独的254 nm光氧化对X-3B 也具有一定的去除能力,而在没有催化剂的条件下, 这不符合 L-H 模型的基本假设,因此 L-H 模型也不 能用于表达短波紫外光条件下的活性艳红X-3B的 降解过程.

由于在短波紫外光条件下,直接光氧化的作用 不能忽略,因此短波紫外光催化氧化的过程不同于 长波紫外光催化氧化的过程.实际情况应该是,在短 波紫外条件下,同时发生着直接光氧化和光催化氧 化2个过程.

根据人们对多种染料褪色的研究结果推断,在 活性艳红X-3B的短波紫外光催化氧化降解过程中, 发生的光催化过程应该是符合 L-H 动力学方程的, 但是发生光氧化过程应该是另外一种形式,该反应 可以肯定的一点是其发生在液相中,而不是在催化 剂的表面,在254 nm条件下的X-3B的降解过程应该 是按照 2 条不同的途径进行的.但其具体的反应过 程如何还需要进行深入研究.

3 结论

本研究结果表明,活性艳红X-3B在不同波段条件下,其降解的过程是不同的,短波紫外比长波紫外 具有更高的光量子效率,其对X-3B的降解效率也更高;在长波紫外条件下,活性艳红X-3B的降解动力 学方程符合表观一级动力学方程,而且在很多情况 下,可以用更加精确的 L-H 模型来表达,在本实验 条件下,其反应表观速率常数与光强之间呈对数关 系;在短波紫外条件下,活性艳红X-3B的降解动力 学可以用二级动力学方程拟合,速率常数与光强之 间成正比.

参考文献:

- Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. Study on photocatalytic performance and degradation kinetics of X-3B with lanthanide-modified titanium dioxide under solar and UV illumination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 (2-3):762-768.
- [2] Qi X H, Wang Z H, Zhuang Y Y, et al. Study on the photocatalysis performance and degradation kinetics of X-3B over modified titanium dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005,118(1-3):219-225.
- [3] Zhao W K, Niu X Y, He F, et al. Preparation of TiO₂/SiO₂ and its photocatalytic activity for degradation of dye X-3B in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22 (2): 171-174.
- [4] Zhang X W, Li G T, Wang Y Z. Microwave assisted photocatalytic

degradation of high concentration azo dye Reactive Brilliant Red X-3B with microwave electrodeless lamp as light source [J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(3):536-544.

- [5] Tang C, Chen V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor [J]. Water Research, 2004, 38 (11):2775-2781.
- [6] Yu Y, Yu J C, Chan C Y, et al. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2005, 61 (1-2):1-11.
- [7] Habibi M H, Hassanzadeh A, Mahdavi S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2005, 172(1):89-96.
- [8] Kusvuran E, Irmak S, Yavuz H I, et al. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive black 5 azo dye[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005,119(1-3):109-116.
- [9] Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, et al. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of acid red 27 in UV/TiO₂ process
 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2004, 168(1-2):39-45.
- [10] Turchi C S, Ollis D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants; mechanisms involving hydroxyl radical attack [J]. Journal of Catalysis, 1990, 122 (1):178-192.
- [11] Alaton I A, Balcioglu I A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes; a case study with hydrolyzed reactive black 5 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2001, 141 (2-3); 247-254.
- [12] Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, et al. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2005, 57(1):55-62.
- [13] Cunningham J, AlSayyed G. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. I. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters [J]. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1990, 86 (23): 3935-3941.
- [14] Kesselman J M, Lewis N S, Hoffmann M R. Photo-electrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO₂ electrodes: comparison between absorption and photo reactivity [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(8):2298-2302.
- [15] Meng Y B, Huang X, Wu Y X, et al. Kinetic study and modeling

on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities [J]. Environmental Pollution, 2002, **117** (2); 307-313.

- [16] Xu Y M, Langford C H. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-catalyzed degradation of acetophenone under different light intensity [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2000, 133 (1-2):67-71.
- [17] Cao H, Yuan J P, Zhang R, et al. Degradation of polymer coating systems studied by positron annihilation spectroscopy.
 3. Wavelength dependence of UV irradiation effect [J]. Macromolecules, 1999, 32 (18):5925-5933.
- [18] Jeong J, Sekiguchi K, Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using shortwavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst:comparison of three UV sources[J]. Chemosphere, 2004, 57(7):663-671.
- [19] Kruczala K, Aris W, Schlick S. Stabilization and early degradation of UV-irradiated heterophasic propylene-ethylene copolymers based on ESR, ESR imaging, UV-Vis, and DSC: Effect of ethylene content and UV wavelength [J]. Macromolecules, 2005, 38 (16): 6979-6987.
- [20] Langelier C, Bertram T, King D W. Determination of the wavelength dependence on the metal-catalyzed degradation rate of the herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and atrazine[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2000, 219:320.
- [21] Nagai Y, Nakamura D, Ueno H, et al. Photo degradation mechanisms in poly (2, 6-butylenenaphthalate-cotetramethyleneglycol) (PBN-PTMG). II: wavelength sensitivity of the photo degradation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2):256-260.
- [22] Tasaki T, Wada T, Fujimoto K, et al. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162 (2-3): 1103-1110.
- [23] Vulliet E, Emmelin C, Chovelon J M. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonylureas[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2004, 163 (1-2):69-75.
- [24] Wang X H, Li J G, Kamiyama H, et al. Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (13):6804-6809.
- [25] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等.不同波段紫外光对微囊藻毒素 光降解的影响[J].中国环境科学,2004,24(1):1-5.