

TiO₂- 超声协同降解水中乙酰甲胺磷的研究

雷磊, 王欣*, 殷晓梅

(上海理工大学食品质量与安全研究所, 上海 200093)

摘要: 采用自制的 TiO₂ 为催化剂, 探讨 TiO₂- 超声协同降解水中低质量浓度乙酰甲胺磷的作用。考察处理温度、pH 值、超声声强、TiO₂ 加入量及 TiO₂- 超声协同作用对乙酰甲胺磷降解率的影响。结果表明: 在 5~20℃ 之间、超声 1h 以内, 温度越高, 超声时间越长, 乙酰甲胺磷的降解率越高; pH 值为 3.0 的偏酸环境有利于乙酰甲胺磷的降解; 在一定范围内, TiO₂ 加入量与乙酰甲胺磷降解率呈正相关; 当超声功率为 40W/cm² 时, 有利于乙酰甲胺磷降解率的提高; 且超声与 TiO₂ 对于乙酰甲胺磷的降解有一定的协同作用, 当温度 20℃、pH 值 3.0、超声频率 25kHz、声强 40W/cm²、TiO₂ 加入量 0.6g/L 时, 经过 50min 超声降解, 质量浓度为 2mg/L 的乙酰甲胺磷降解率可达 78.3%。

关键词: TiO₂; 超声波; 乙酰甲胺磷; 降解

Synergistic Degradation of Acephate Aqueous Solution by Ultrasonic and Titanium Dioxide

LEI Lei, WANG Xin*, YIN Xiao-mei

(Institute of Food Safety and Quality, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Titanium dioxide was prepared and used to explore its synergistic effect with ultrasonic on degradation of acephate aqueous solution at low concentration. The degradation rate of acephate was investigated with respect to temperature, pH, ultrasonic intensity, titanium dioxide amount and various combinations of ultrasonic intensity and titanium dioxide amount. The degradation rate of acephate increased as the ultrasonic treatment time increased up to 1 h and the temperature increased from 5 °C to 20 °C. An acidic environment of pH 3 was favorable to the degradation of acephate. Within a certain range, titanium dioxide amount was positively related to the degradation rate of acephate. An ultrasonic intensity of 40 W/cm² was conducive to increasing the degradation rate of acephate. Moreover, ultrasonic and titanium dioxide could synergistically degrade acephate. A degradation rate of 78.3% was observed for 2 mg/L acephate aqueous solution at 20 °C and pH 3.0 with the addition of titanium dioxide at 0.6 g/L after 50 min ultrasonic treatment at a frequency of 25 kHz and an intensity of 40 W/cm².

Key words: titanium dioxide; ultrasonic; acephate; degradation

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)01-0039-05

当前,《食品安全法》将“从农田到餐桌”全程食品安全监管纳入法律^[1],消费者对各种食品安全问题的关注也逐步提高,食品中的农药残留问题一直以来都是食品安全不可忽视的重要隐患^[2]。食用“农药果蔬”除了可能导致急性中毒如出现皮肤刺激、呼吸不畅、昏迷等症状外,还会导致慢性中毒,严重者可诱发癌症,导致基因突变,影响下一代的身体健康。加

强对食品农药残留的检测,防止农药残留超标的产品进入市场,固然对控制农药残留超标起到了一定的作用,但由于当前农产品的生产过于分散,大部分农产品就地生产、就地供应,也有相当数量的菜是菜农进城直销,这样就不可避免有农药残留量超标的农产品进入市场^[3-4],因此如何有效降低食品安全风险^[5]、去除产后农产品残留农药已成为维护消费者健康的一道重要屏障。

收稿日期: 2011-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(50776060); 上海市启明星项目(07QA14042); 上海市自然科学基金项目(10ZR1420700); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0559); 上海市教委重点学科项目(S30503); 上海市东方学者资助项目; 上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1022)

作者简介: 雷磊(1985—),男,硕士,研究方向为食品质量与安全。E-mail: leilei19850225@126.com

* 通信作者: 王欣(1975—),女,副教授,博士,研究方向为食品质量与安全。E-mail: wx0426951@126.com

乙酰甲胺磷虽是一种低毒杀虫剂,但其广泛用于蔬菜、果树、茶树、烟草、水稻、小麦、油菜、棉花等作物的害虫防治^[6],且使用不当亦可引起人畜中毒,并引发各种症状,危害人畜健康。在已有的有机磷农药降解方法中,单纯物理吸附法效率太低,化学降解法易引起二次污染,而生物降解法的安全性亦受到人们的质疑^[7-9]。因此,关于农药降解技术的研究是当前环境保护及食品安全控制领域的一大热点问题。研究表明, TiO_2 具有抗化学、光腐蚀,性质稳定,无毒,催化活性高,反应速度快,对有机物的降解无选择性,且能够使之彻底矿化等许多独特的性质^[10]。因此, TiO_2 用于有机物降解的研究也很多。如 Lu 等^[11]研究了 TiO_2 在紫外光下对水溶液中吡啶橙的降解,结果发现在 24h 时的降解率达到 99.7%。张勇等^[12]用 TiO_2 薄膜催化剂降解初始浓度为 0.0478mmol/L 的甲胺磷,18h 时甲胺磷的降解率仅有 45% 左右。习海玲等^[13]在悬浮体系中光催化降解初始浓度为 0.4mmol/L 的乙酰甲胺磷,60min 降解率约为 70%。但单纯 TiO_2 催化降解法存在降解时间长、降解率低的问题。此外,由于超声波具有空化效应、机械效应、热效应以及化学效应,用超声波辅助降解水中有有机物也是近年来一项新型水处理技术^[14]。从总体来看,超声波降解法能耗较高、效率低、费用较大,如 Dukkanci 等^[15]在超声条件下降解初始质量浓度为 0.21g/mL 的乙二酸,在温度 40℃、超声功率 112W 时,乙二酸的降解率仅有 10% 左右。

因此,有必要探索一种高效、安全的农药降解方法,既能降低成本,又能提高农药的降解效率。考虑到超声波强大的空化效应和机械效应在一定程度上可以增加催化剂和水中有有机物的碰撞效率,从而可以促进水中有有机物的降解,王君等^[16]采用纳米锐钛矿催化超声降解甲基对硫磷,50min 降解率可达 95% 以上,但目前尚未见超声协同 TiO_2 降解水中乙酰甲胺磷的研究。因此,本研究就超声协同 TiO_2 降解水中乙酰甲胺磷进行初步的探索,以为后期有机磷农药的快速降解研究提供必要的基础数据。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

TiO_2 自制(采用文献^[17]钛酸四丁酯水解法);乙酰甲胺磷原药(98.3%) 上海农药研究所;所有化学试剂均为分析纯,购于上海高信化玻仪器有限公司;实验用水均为去离子水。

JY92-II 超声细胞粉碎机 宁波生物科技股份有限公司;UV-1700 紫外-可见分光光度计 日本岛津公司;THD-0510 低温恒温槽 宁波天恒仪器厂;雷磁 PHSJ-4A

实验室 pH 计 上海精科仪器有限公司。

1.2 方 法

1.2.1 农药标准液的配制

将乙酰甲胺磷原药配制成质量浓度为 0.1g/L 的农药标准溶液,置于棕色瓶中暗箱保存,实验时根据所需的质量浓度进行稀释。

1.2.2 样品处理

预先将低温恒温槽设定为实验所需温度,取 0.1g/L 的农药标准溶液 1mL 于 50mL 容量瓶中,充分摇匀后移入恒温反应器中,加入一定量 TiO_2 ,调节溶液 pH 值,将超声波探头置于反应液面下约 15mm 处,开启超声波发生器进行实验。超声处理实验设定时间后,过滤,移取 40mL 滤液于 50mL 容量瓶中,采用磷钼蓝法^[18]测定溶液的吸光度。

1.2.3 磷酸根浓度-吸光度的标准曲线

分别取 0(空白)、1、2、3、5、8mL 磷标准溶液于 6 个 50mL 容量瓶中,用去离子水稀释至约 40mL。依次加入 2.0mL 钼酸铵溶液、1.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,于室温放置 10min。用分光光度计于 710nm 波长处(用 1cm 吸收池,以空白调零)测吸光度。以得到的吸光度为纵坐标,相对应的磷酸根浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.2.4 温度对降解率的影响

取 0.1g/L 的农药标准溶液 1mL 于 50mL 容量瓶中,充分摇匀后移入恒温反应器中,调节 pH 值为 3.0,加入 0.03g TiO_2 ,将超声波探头置入恒温反应器中,设定超声声强为 40W/cm²,超声时间为 30min,温度分别为 5、10、15、20、25、30℃,每个样品超声处理 30min 后,过滤,移取 40mL 滤液并用磷钼蓝法测定处理后溶液中无机磷的含量,然后计算乙酰甲胺磷的降解率(η)。

$$\eta/\% = \frac{\rho_t}{\rho_0} \times 100$$

式中: ρ_0 为超声处理反应液中有有机磷总含量/(mg/L);
 ρ_t 为超声处理反应液 t 分钟后无机磷的含量/(mg/L)。

1.2.5 pH 值对降解率的影响

取 0.1g/L 的农药标准液 1mL 于 50mL 容量瓶中,充分摇匀后移入恒温反应器中,分别调节溶液 pH 值为 1、3、5、7、9、11。加入 0.03g TiO_2 ,保持冷阱内溶液温度为 20℃,在 40W/cm² 超声处理 30min,用磷钼蓝法测定乙酰甲胺磷的降解率,并以 pH 值对乙酰甲胺磷降解率作图。

1.2.6 超声声强对降解率的影响

预先设定低温恒温槽的温度为 20℃, 取 0.1g/L 的农药标准溶液 1mL 于 50mL 容量瓶中, 充分摇匀后移入恒温反应器中, 加入 0.03g TiO_2 , 调节溶液 pH 值为 3.0, 超声声强分别为 20、30、40、50、60W/cm², 样品分别超声处理 10、20、30、40、50、60min 后, 用磷钼蓝法测定乙酰甲胺磷的降解率, 以不同功率条件下超声时间对乙酰甲胺磷降解率作图。

1.2.7 TiO_2 加入量对降解率的影响

预先设定低温恒温槽的温度为 20℃, 取 0.1g/L 的农药标准溶液 1mL 于 50mL 容量瓶中, 充分摇匀后移入恒温反应器中, TiO_2 的加入量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0g/L, 调节溶液 pH 为 3.0, 在 40W/cm² 超声处理 30min, 用磷钼蓝法测定乙酰甲胺磷的降解率, 以 TiO_2 加入量对乙酰甲胺磷降解率作图。

1.2.8 超声功率和 TiO_2 加入量对降解率的协同作用

预先设定低温恒温槽的温度为 20℃, 取 0.1g/L 的农药标准溶液 1mL 于 50mL 容量瓶中, 充分摇匀后移入恒温反应器中, 调节溶液 pH 值为 3.0, 超声功率和 TiO_2 加入量依次变化 20W/cm², 1.0g/L; 30W/cm², 0.8g/L; 40W/cm², 0.6g/L; 50W/cm², 0.4g/L; 60W/cm², 0.2g/L 进行实验, 用磷钼蓝法测定乙酰甲胺磷的降解率, 以不同超声时间对降解率作图。

1.3 数据分析处理

每组实验均重复 3 次, 应用 SPSS18.0 软件进行数据处理, 采用 ANOVA 进行 Duncan's 多重检验分析, 并进行多重比较, 以 $P < 0.05$ 作为差异显著性判断标准, 用 Origin8.0 软件进行图形绘制。

2 结果与分析

2.1 磷酸根浓度 - 吸光度标准曲线

在磷钼蓝比色法中, 磷酸根浓度与吸光度成正比, 通过磷酸根浓度 - 吸光度标准曲线可以得到曲线方程为 $Y = 0.06607X - 2.2179 \times 10^{-4}$, $R^2 = 0.9995$ 。线性关系良好, 说明磷酸根浓度 - 吸光度标准曲线可以满足后期实验分析要求。把测得的吸光度代入曲线方程就可以得到降解后的磷酸根离子浓度。

2.2 温度对乙酰甲胺磷降解率的影响

由于超声会产生一定的热效应, 这在一定程度上会抑制乙酰甲胺磷的降解, 因此控制实验的温度是十分必要的。温度对乙酰甲胺磷降解率的影响如图 1 所示。

由图 1 可知, 反应温度对乙酰甲胺磷的降解有重要影响。随着温度由 5℃ 升至 20℃, 乙酰甲胺磷的降解率也随之显著升高 ($P < 0.05$), 这是由于温度升高使得反应体系的分子热运动加快, 从而增加了乙酰甲胺磷分子与

TiO_2 之间的接触机会, 促进了乙酰甲胺磷的降解; 但是, 当温度继续由 20℃ 升至 30℃ 时, 此时乙酰甲胺磷的降解率则无显著差异 ($P > 0.05$), 这是由于当温度超过一定范围时, 随着温度的继续升高, 会造成农药分子之间的无效碰撞增多, 从而使乙酰甲胺磷的降解率略有下降。本实验条件下, 温度为 20℃ 有利于乙酰甲胺磷的降解, 30min 时降解率可达 48.1%; 只加 TiO_2 而不超声的条件下, 30min 时乙酰甲胺磷的降解率仅为 2.3%; 而同样的温度条件下, 单纯超声 30min, 乙酰甲胺磷的降解率也仅有 17.1%。这也初步证明超声与 TiO_2 有一定的协同降解作用。

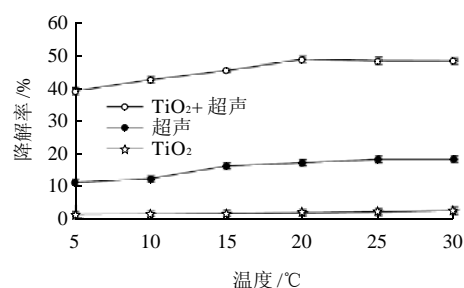


图 1 温度对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig.1 Effect of temperature on degradation of acephate

2.3 pH 值对乙酰甲胺磷降解率的影响

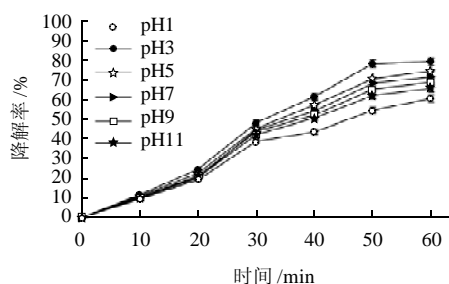


图 2 pH 值对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig.2 Effect of pH on degradation of acephate

由图 2 可知, 总体而言, 随降解时间的延长, 各 pH 值条件下的乙酰甲胺磷的降解率均呈升高趋势, 但溶液的 pH 值不同, 乙酰甲胺磷的降解程度亦有差别。这是由于, 一方面, 乙酰甲胺磷农药含有 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 在酸性溶液或碱性条件下, 亲核物质易使其双键发生断裂; 另一方面, 是由于超声降解一般发生在空化核或空化气泡的气 - 液界面处, 而溶液 pH 值的调节, 有利于乙酰甲胺磷以分子形态存在, 使其更易于挥发进入气泡核内部, 从而促进乙酰甲胺磷的降解。此外,

由于 TiO_2 是一种两性金属氧化物^[19], 其在水溶液中的等电点约为 pH6, 在低 pH 值时, H^+ 会与吸附在催化剂表面上的 O_2 先结合生成 H_2O_2 , 再进一步转变为 $\cdot\text{OH}$; 在高 pH 值时, OH^- 则易于在 TiO_2 表面上失去一个电子形成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化性, 有利于乙酰甲胺磷的降解。降解 30min 时, 乙酰甲胺磷降解率由高至低的 pH 值顺序为: pH3 > pH5 > pH7 > pH9 > pH11 > pH1 ($P < 0.05$), 其中, pH1 时的降解效果相对偏低是由于 H^+ 浓度过高, 不利于水的电离, 使 OH^- 的浓度降低, 从而导致 $\cdot\text{OH}$ 的浓度降低, 影响了乙酰甲胺磷的降解效果。因此, 本研究选择 pH3 作为降解最适 pH 值, 经过 50min 降解, 乙酰甲胺磷的降解率为 78.3%。

2.4 超声功率对乙酰甲胺磷降解率的影响

选择合适的超声功率既可以提高乙酰甲胺磷的降解效率, 又可以减少不必要的能源浪费。超声功率对乙酰甲胺磷降解率的影响如图 3 所示。

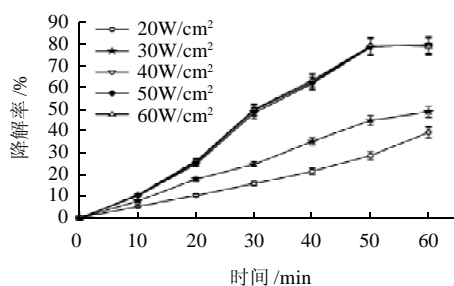


图3 超声功率对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic intensity on degradation of acephate

由图 3 可知, 在实验范围内, 超声功率对乙酰甲胺磷的降解有显著影响。随超声时间延长, 各超声功率条件下的乙酰甲胺磷的降解率均呈升高趋势, 但超声功率为 40、50W/cm² 和 60W/cm² 的 3 组实验的乙酰甲胺磷的降解率显著高于 30W/cm² 和 20W/cm² ($P < 0.05$), 而 40、50、60W/cm² 这 3 种功率对乙酰甲胺磷的降解效果无显著性差别 ($P > 0.05$)。这是由于, 超声声强的增大即增加了单位面积上的超声波强度, 从而使超声空化效应加强, 空化泡内的温度、压力也随之增强, 这种极端的物理化学环境更有利于乙酰甲胺磷的降解, 从而使降解率也随之提高; 但当超声波声强增大到一定量以后, 超声波又起到自由基清除剂的作用, 超声波在加速传质与活化催化剂表面的同时也对催化剂表面的吸附造成一定程度的洗脱, 使乙酰甲胺磷在催化剂表面停留时间缩短, 导致其降解率不能进一步提高甚至会有下降的趋势。因此, 从提高降解效果和节能的角度综合考虑, 应选择的超声波功率为 40W/cm², 经过 50min 降解, 乙酰甲胺磷的降解率为 78.3%。

2.5 TiO_2 添加量对乙酰甲胺磷降解率的影响

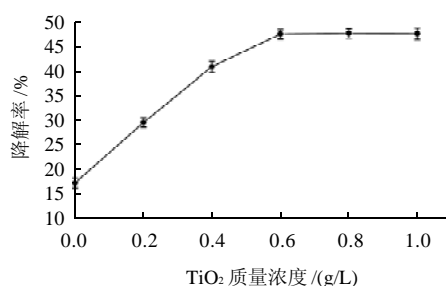


图4 TiO_2 添加量对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig.4 Effect of titanium dioxide concentration on degradation of acephate

由图 4 可知, 当超声功率为 40W/cm²、 TiO_2 质量浓度低于 0.6g/L 时, 随着催化剂添加量增加, 乙酰甲胺磷的降解率也显著增加 ($P < 0.05$), 但当 TiO_2 质量浓度高于 0.6g/L 时, 乙酰甲胺磷降解率无显著差异 ($P > 0.05$)。这是由于, 随着催化剂 TiO_2 量的增加, 提高了水中 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率, 促进了水中有机物降解。当 TiO_2 用量足以保证自由基链引发时, 则可以显著提高乙酰甲胺磷的降解率。但过多的催化剂会对超声波产生一定屏蔽作用, 从而造成了乙酰甲胺磷降解率的降低。因此, 在其他条件不变的情况下, 从能耗和催化剂利用率角度考虑, 农药初始质量浓度为 2.0mg/L 时, 应选择的 TiO_2 用量为 0.6g/L。

2.6 超声功率和 TiO_2 添加量对乙酰甲胺磷降解率的协同作用

从图 1 可以发现, 超声与 TiO_2 对于乙酰甲胺磷的降解有一定的协同作用; 同时, 图 4 的结果亦表明, 在一定条件下, 增加 TiO_2 用量可以提高乙酰甲胺磷的降解效果。因此, 考虑通过增加超声功率、减少 TiO_2 用量或者降低超声功率、增加 TiO_2 用量来提高乙酰甲胺磷的降解效果。超声功率和 TiO_2 添加量对乙酰甲胺磷降解率的协同作用如图 5 所示。

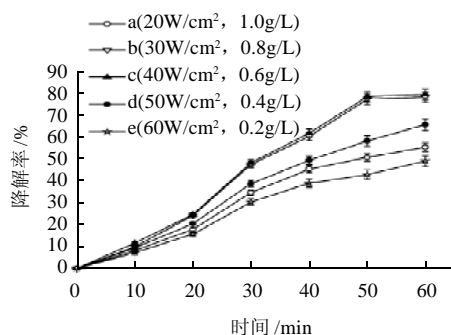


图5 超声功率和 TiO_2 添加量对乙酰甲胺磷降解率的协同作用

Fig.5 Synergistic effect of ultrasonic intensity and titanium dioxide concentration on degradation of acephate

由图5可知,在相同的降解时间内,不同超声功率与 TiO_2 添加量组合对乙酰甲胺磷降解率的影响也不同。降解50min后,降解率由高至低的顺序为: $c(78.3\%) > b(77.6\%) > d(58.1\%) > a(50.6\%) > e(42.7\%) (P < 0.05)$; c组的结果略高于b组,但差异不显著($P > 0.05$)。由此表明,超声降解和 TiO_2 催化降解在一定程度上可以相互协同。本研究中,可选择超声功率 $40\text{W}/\text{cm}^2$, TiO_2 质量浓度 $0.6\text{g}/\text{L}$ 的组合进行乙酰甲胺磷的降解。

目前,对于 TiO_2 和超声协同降解有机物的机理还未完全弄清,只能如下推测:超声波强大的机械效应使乙酰甲胺磷的一部分化学键断裂,得到部分中间产物;超声波强大的空化效应可以产生空化泡,进而产生少量 $\cdot\text{OH}$,从而使乙酰甲胺磷或其中间产物降解;超声波在水溶液中产生波长范围相当宽的光,紫外以及波长更短的部分可以使 TiO_2 产生大量的 $\cdot\text{OH}$,使乙酰甲胺磷大部分或全部降解^[16,20]。

3 结 论

本实验条件下,温度为 20°C 有利于乙酰甲胺磷的降解,30min时降解率可达48.1%,只加 TiO_2 不超声条件下,乙酰甲胺磷的降解率仅为2.3%,而单纯超声条件下,30min时降解率也仅有17.1%,初步证明超声与 TiO_2 有一定的协同降解作用;pH值偏酸性条件有利于乙酰甲胺磷的降解,pH3时,经过50min降解,乙酰甲胺磷的降解率78.3%;超声功率对乙酰甲胺磷的降解有显著影响,当超声功率为 $40\text{W}/\text{cm}^2$ 时,有利于乙酰甲胺磷降解率的提高,再继续提高功率对乙酰甲胺磷的降解意义不大;在底物质量浓度一定的条件下, TiO_2 加入量对乙酰甲胺磷的降解有显著影响,当 TiO_2 质量浓度为 $0.6\text{g}/\text{L}$ 时有利于乙酰甲胺磷的降解;超声和添加 TiO_2 对于乙酰甲胺磷的降解有一定的协同作用,超声功率为 $40\text{W}/\text{cm}^2$ 、 TiO_2 加入量为 $0.6\text{g}/\text{L}$ 时,经过50min降解,乙酰甲胺磷的降解率可达78.3%。

参考文献:

- [1] 武文涵,孙学安. 把握食品安全全程控制起点:从农药残留视角看我国食品安全[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 405-408.
- [2] 柳琪,滕藏. 农药使用技术与残留危害风险评估[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- [3] FERNANDO P C. Agriculture, pesticides, food security and food safety[J]. Environmental Science Policy, 2006, 9(7B): 595-702.
- [4] 陈声明,陆国权. 有机农业与食品安全[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [5] 陈夏,李江华. 食品安全风险分析在农药残留标准制定中的应用探讨[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 430-434.
- [6] 张智杰. 高毒有机磷农药替代品乙酰甲胺磷的应用前景[J]. 广东农业科学, 2007(6): 66-68.
- [7] TEJMYEE S B, PRAVIN R P. Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*[J]. International Biodeterioration Biodegradation, 2007, 59(4): 315-321.
- [8] 杨明伟,叶非. 微生物降解农药的研究进展[J]. 植物保护, 2010, 36(3): 26-29.
- [9] BACZYNSKI T P, PLEISSNER D, GROTEHUIS T. Anaerobic biodegradation of organochlorine pesticides in contaminated soil: significance of temperature and availability[J]. Chemosphere, 2010, 78(1): 22-28.
- [10] 张金龙,陈锋,何斌. 光催化[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2004.
- [11] LU Chungshin, MAI Fuder, WU Renjang, et al. Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous suspensions under UV irradiation[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(3): 706-713.
- [12] 张勇,邓昭平,苏茜,等. TiO_2 光催化降解有机磷农药的机理和应用研究[J]. 成都理工大学学报, 2005, 32(4): 386-390.
- [13] 习海玲,韩世同,左言军,等. TiO_2 光催化降解乙酰甲胺磷[J]. 环境化学, 2008, 27(5): 559-564.
- [14] 张光明,常爱敏,张盼月. 超声波水处理技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2006.
- [15] DUKKANCL M, GUNDUZ G. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2006, 13(6): 517-522.
- [16] 王君,潘志军,张朝红,等. 纳米锐钛型 TiO_2 催化超声降解甲基对硫磷农药的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(6): 761-765.
- [17] 高濂,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [18] GB6913—2008 锅炉用水和冷却水分析方法磷酸盐的测定[S].
- [19] 清山哲郎. 金属氧化物及其催化作用[M]. 黄敏明,译. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1991.
- [20] 钱祖文. 关于声致发光机理的研究[J]. 声学技术, 2000, 19(3): 106-107.