

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的多相光化学反应

沈建东 张士成* 连进军 孔令东 陈建民*

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 利用原位漫反射红外光谱(DRIFTS)并结合气相色谱-质谱(GC-MS)分析研究了苯并[a]蒽(B[a]A)在 TiO₂ 颗粒气固界面的光化学反应过程. 结果表明, 在氙灯照射下, 苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒气固界面发生光催化反应, 表面羟基和表面氧参与了光催化反应, 主要产物为苯并[a]蒽-7,12-二酮, 根据分析结果给出了苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的光化学反应机理模型. 在模拟太阳光(22 mW·cm⁻²)照射下, 苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的光降解过程符合指数衰减方程, 半衰期为 6.8 min.

关键词: 苯并[a]蒽; TiO₂; 光化学反应; DRIFTS

中图分类号: O644

Benz[a]anthracene Heterogeneous Photochemical Reaction on the Surface of TiO₂ Particles

SHEN Jian-Dong ZHANG Shi-Cheng* LIAN Jin-Jun KONG Ling-Dong CHEN Jian-Min*

(Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: The photochemical reaction of benz[a]anthracene (B[a]A) on TiO₂ particles was investigated by using *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). It was confirmed that photocatalytic oxidation of benz[a]anthracene occurred on the surface of TiO₂ particles, and surface hydroxyl and surface oxygen participated in the reactions. The main photochemical product of benz[a]anthracene was benz[a]anthracene-7,12-dione. Possible photochemical mechanism of benz[a]anthracene was also proposed. Under the simulated sunlight irradiation (22 mW·cm⁻²), the process of benz[a]anthracene photodegradation on TiO₂ particles matched the exponential decay equation, and the half-life time was 6.8 min.

Key Words: Benz[a]anthracene; TiO₂; Photochemical reaction; DRIFTS

多环芳烃(PAHs)是一类具有“致癌、致畸和致基因突变”特性的环境污染物, 来源分布广泛^[1]. 大气中的 PAHs 主要吸附于颗粒物表面, 可以通过呼吸系统进入人体危害健康. PAHs 在大气颗粒物表面的光化学反应是其重要的转化途径, 特别是吸附的载体对其反应路径、反应速率都会产生影响, 因此这方面的研究备受关注.

对于 PAHs 在颗粒物表面的光化学反应机理研究主要集中在大气中含量较多的 SiO₂、Al₂O₃、煤烟

等绝缘体颗粒上^[2-6]. 如 Fioressi 等^[2]利用 1000 W 氙灯做光源研究了苯并[a]蒽在氧化硅和氧化铝表面的光化学反应过程; Reyes 等^[3]研究了蒽在活化和未活化的氧化硅表面的光化学反应; Behymer 等^[4]研究了苯并[a]蒽在 SiO₂、Al₂O₃ 和飞灰表面的光化学反应. PAHs 在绝缘体颗粒表面的主要光化学反应途径是, PAHs 分子在光照下吸收光子, 然后发生电子跃迁、能量转移、生成活性氧或自由基、活性氧或自由基攻击苯环等过程的单一作用或复合作用^[2,3,7]. 大

Received: May 31, 2007; Revised: June 22, 2007; Published on Web: August 1, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding authors. Email: zhangsc@fudan.edu.cn, jmchen@fudan.edu.cn; Tel: +8621-65642297.

国家自然科学基金(40533017、40605001), 教育部博士学科点基金(20030246029)及复旦大学“世纪之星”培养计划资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

气气溶胶中除了绝缘体颗粒之外, 还包含 TiO_2 、 Fe_2O_3 等半导体颗粒, 半导体颗粒在光的照射下, 当光子的能量大于半导体禁带宽度时, 会吸收光子发生电子跃迁, 参与大气光化学反应^[9]. 但关于大气中的 PAHs 在半导体颗粒的“气/固”界面上的光化学反应过程研究非常少.

本文选择对流层大气气溶胶颗粒中含量中等的半导体金属氧化物 TiO_2 (Ti 的含量在 $50\text{--}100\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间^[9]), 以及美国 EPA 规定的 16 种优控多环芳烃之一的苯并[a]蒽作为研究对象, 利用原位漫反射红外光谱(DRIFTS), 并结合 GC-MS 分析, 研究苯并[a]蒽(B[a]A)在 TiO_2 颗粒表面的多相光化学反应过程, 初步获得苯并[a]蒽在 TiO_2 颗粒表面的光化学转化机理和动力学数据.

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯并[a]蒽为美国 Fluka 公司试剂, 纯度大于 98%; TiO_2 为气相法制备的纳米颗粒, 商品名 P25, 德国 Degussa 公司生产, 纯度 >99.5%. 甲醇购自上海化学试剂研究所, 纯度 $\geq 99.7\%$; 超临界萃取物用二氯甲烷收集, Sigma-Aldrich 公司生产, 纯度 >99.8%. 高纯二氧化碳、高纯氩和高纯氮由上海云光工业气体有限公司提供, 纯度均 $\geq 99.999\%$; 高纯氧由上海浦江特种气体有限公司提供, 纯度 $\geq 99.999\%$.

1.2 实验设备

原位漫反射红外光谱(DRIFTS)光化学反应系统与 Vogt 等^[9]报导的反应系统类似, 主要由以下仪器设备组建而成: 红外光谱仪(FTIR)为美国 Nicolet 公司生产的 Avatar380 型红外光谱仪, 配有液氮冷却的 MCT 探测器; 漫反射附件采用美国 Harrick 公司生产的“Praying Mantis”椭面镜; 选用低温反应器, 型号为 CHC-CHA-3; 温控系统为美国 Harrick 公司生产的 ATC-024-2 型自动控温系统. 光源采用北京畅拓公司生产的 CHF-XM500 型超高气压球形短弧氙灯光源系统, 功率为 500 W, 配有带石英透镜的光纤(直径为 5 mm). 照射光光强用 International light 公司生产的 IL1400A 型光度计测量.

气相色谱-质谱(GC-MS)为 Agilent 公司产的 6890 气相色谱/5973N 质谱仪, 超临界萃取系统(SFE)为 Isco 公司产的 SFXTM 220 型萃取系统.

1.3 实验方法

1.3.1 样品准备

称取 25 mg 苯并[a]蒽, 加入 50 mL 甲醇, 搅拌溶解后, 加入 500 mg TiO_2 , 避光搅拌, 自然挥发干燥后, 得到吸附了苯并[a]蒽的 TiO_2 样品(B[a]A/ TiO_2).

1.3.2 光化学反应实验

光化学反应实验在原位漫反射红外光谱光化学反应系统中进行, 用 DRIFTS 在线监测反应过程中颗粒物表面的漫反射红外光谱. 每次称取一定量的 TiO_2 颗粒放入漫反射样品池中, 控制样品池温度 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$, 扫红外背景, 然后取出 TiO_2 , 放入相同质量的吸附了苯并[a]蒽的 TiO_2 样品, 用氙灯透过石英窗片照射样品, 进行光化学反应, 同时记录红外图谱. 红外光谱分辨率选用 4 cm^{-1} , 扫描累积次数为 64 次, 扫描范围在 $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. 反应时关闭反应器进气和出气口, 在没有特殊说明的情况下反应气氛为实际大气. 为考察光照波长对光化学反应的影响, 分别用 450 和 350 nm 的截止滤光片截取波长大于 450 和 350 nm 的光. 用光度计测量照射到样品上的光强度, 直接照射光强为 $1.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 加 450 nm 滤光片后光强为 $0.7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 加 350 nm 滤光片后光强为 $0.9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.3.3 TiO_2 颗粒表面产物的 GC-MS 分析

对光化学反应后 TiO_2 颗粒样品表面的产物, 经超临界萃取后, 用 GC-MS 进行分析. 超临界萃取条件为, 控制温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 26.8 MPa, 添加 5% 甲醇作添加剂, 静态萃取 10 min, 动态萃取 30 min, 二氯甲烷为收集液. 色谱条件为, VF-5MS 毛细管柱 (Varian USA, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 载气为氦气 (99.999%, $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); 进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 不分流, 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$; 初始温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 3 min, 以 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 8 min. 质谱条件: 电子轰击电离(EI)源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 定性采用全扫描方式(SCAN), 扫描范围 $40\text{--}350\text{ amu}$, 定量采用选择离子检测(SIM), 选择苯并[a]蒽的特征离子为 228、226、229, 用内标法定量, 内标物为屈的氘代物屈-12.

2 结果与讨论

2.1 原位 DRIFTS 解析

在直接光照下, 苯并[a]蒽在 TiO_2 表面光化学反应过程中 DRIFTS 图谱变化如图 1 所示. 反应前的红外图谱中, 在 3050 、 3030 、 3003 、 1948 、 1924 、 1500 、 1476 、 1413 、 1338 cm^{-1} 处可观察到苯并[a]蒽的特征

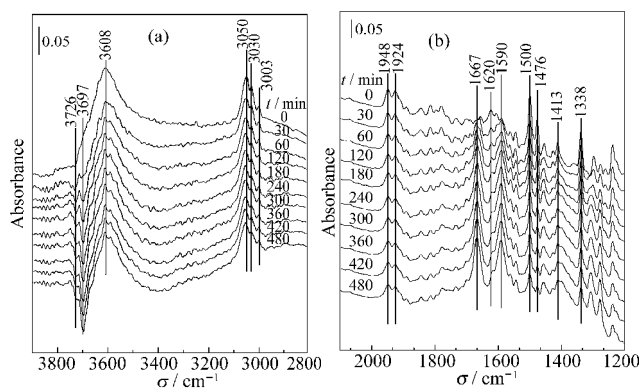


图1 苯并[a]蒽在 TiO₂ 表面光氧化反应过程中的原位漫反射红外图谱变化

Fig.1 *In situ* DRIFTS spectra of benz[a]anthracene (B[a]A)/TiO₂ sample during the photochemical reaction at 25 °C

(a) 2800–3900 cm⁻¹; (b) 1200–2100 cm⁻¹

吸收峰, 这些吸收峰的位置和文献报道^[10,11]基本一致. 其中 3050、3030、3003 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯并[a]蒽苯环中 C—H 的伸缩振动, 1948、1924 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯并[a]蒽苯环中 C—H 面外弯曲振动的倍频峰, 1500、1476 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯并[a]蒽苯环骨架 C—C 伸缩振动^[12], 1413、1338 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯并[a]蒽苯环中 C—H 面内弯曲振动.

在反应过程中, 苯并[a]蒽的各个特征峰都有明显的减小, 表明苯并[a]蒽被降解, 有开环或者苯环中 C—H 被取代的反应发生. 随着反应的进行, 在 1667 和 1590 cm⁻¹ 生成两个尖峰, 且峰面积逐渐增大. 这两个峰分别归属于 C=O 伸缩振动和 C=C 伸缩振动, 这两个峰的生成并逐渐增大表明反应产物主要为含有 C=O 和 C=C 功能团的物质. 为确定产物结构, 用超临界萃取法对反应后颗粒表面产物进行

萃取, 用二氯甲烷收集, 收集液浓缩后用 GC-MS 分析. 分析结果如图 2 所示, 图 2a 中 I 号化合物为苯并[a]蒽, II 号化合物为产物, 图 2b 为 II 号化合物质谱图, 其与 NIST 数据库中的苯并[a]蒽-7,12-二酮质谱图的匹配度达到 98%, 图中质荷比为 258 位置的峰即苯并[a]蒽-7,12-二酮的分子离子峰, 对应苯并[a]蒽-7,12-二酮的分子量^[13], 因此确定产物为苯并[a]蒽-7,12-二酮.

随着反应的进行, 在 3697 和 3726 cm⁻¹ 处出现负峰, 并逐渐增大. 3697 和 3726 cm⁻¹ 归属于 TiO₂ 表面羟基^[14], 其在反应过程中的不断减少表明表面羟基参与了反应. 同时可发现中心在 3608 cm⁻¹ 处的一个宽峰和在 1620 cm⁻¹ 处吸收峰在反应过程中逐渐降低, 这两个峰归属于 TiO₂ 表面的吸附水. 表面吸附水的减少可能是水分子解离吸附在催化剂表面形成表面羟基^[15], 以补充反应消耗掉的表面羟基.

2.2 光化学反应动力学

根据红外图谱特定吸收峰的积分面积随光化学反应时间的变化, 可以有效地用于表征该吸收峰对应基团的光化学反应动力学变化^[16]. 图 3 分别给出了表面羟基(图 3a)、苯并[a]蒽苯环中 C—H 的伸缩振动峰(图 3b)和苯并[a]蒽苯环骨架 C—C 伸缩振动峰(图 3c)、反应生成产物中 C=O(图 3d)和 C=C(图 3e)伸缩振动峰峰面积的变化情况. 从图中可以看出, 在反应初期, 反应颗粒物表面羟基迅速减少, 在后期逐渐变缓, 这和苯并[a]蒽苯环中 C—H 和苯环骨架 C—C 及产物中 C=O 和 C=C 的变化情况基本一致, 表明光化学反应过程与表面羟基密切相关. 在经过 480 min 的反应后, 苯并[a]蒽苯环中 C—H 和苯环骨架 C—C 的峰面积分别占反应开始前的 69% 和

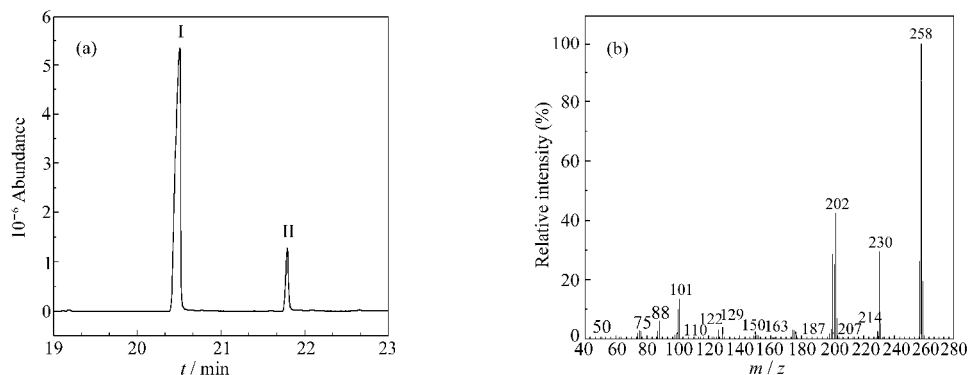


图2 (a) B[a]A/TiO₂ 样品经 480 min 光化学反应后中间产物的色谱图及 (b) 化合物 II 的质谱图

Fig.2 (a) Gas chromatogram of the intermediate products of B[a]A/TiO₂ after 480 min of photochemical reaction, (b) mass spectrum of the major GC component II

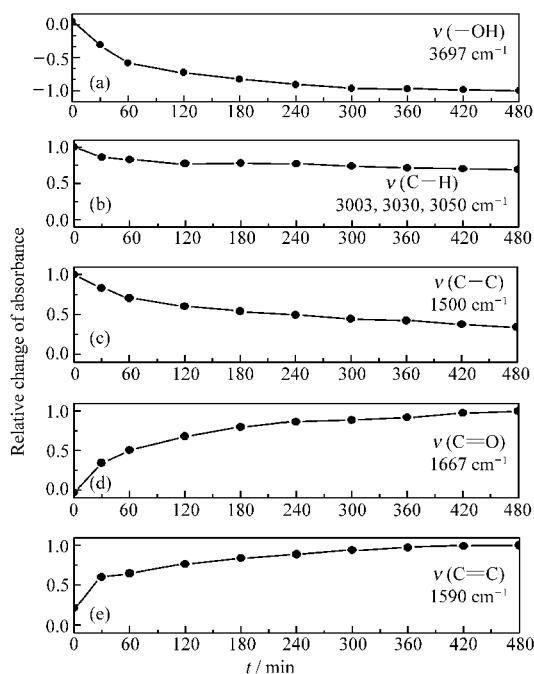


图3 表面羟基、苯并[a]蒽及光氧化产物特征峰的动力学变化

Fig.3 Kinetic behaviors for consumption of hydroxyl and benz[a]anthracene during the photochemical reaction and for production of oxidized products

33%, 这表明,一方面,经过长时间的反应后,苯并[a]蒽仅反应掉小部分,这有可能是氙灯光线穿透深度较小,未能深入照射到样品池下部的反应颗粒物,因而底层的颗粒物未发生反应,而红外透过较深,可以获得较深厚度的样品信息;另一方面,该反应对苯并[a]蒽的作用主要集中在中间的两个苯环上,因而对苯环中C—H和苯环骨架C—C的影响是不同的。

为更准确地确定苯并[a]蒽在TiO₂表面的光氧化降解速率,用氙灯直接照射放置在石英反应器内B[a]A/TiO₂样品,光强为22 mW·cm⁻²,反应过程中定时取样,经超临界萃取后用GC-MS定量分析.反应开始前苯并[a]蒽浓度为1.68 mg·g⁻¹,经过120 min反应后浓度为0.09 mg·g⁻¹,具体浓度变化曲线如图4所示,苯并[a]蒽在TiO₂颗粒表面的光化学降解过程符合指数衰减方程,半衰期为6.8 min.采用光强计测量了下午2:00左右距地面1.5 m处的太阳光强,约为20 mW·cm⁻².实验中采用的氙灯光强与太阳光强比较接近,该研究结果在一定程度上可以用于表征苯并[a]蒽在大气中TiO₂颗粒表面的光化学反应过程. Behymer等^[4]报导了苯并[a]蒽在SiO₂表面的光化学反应半衰期为240 min,在Al₂O₃表面的光化学反应半衰期为120 min,在飞灰表面的光化学反应

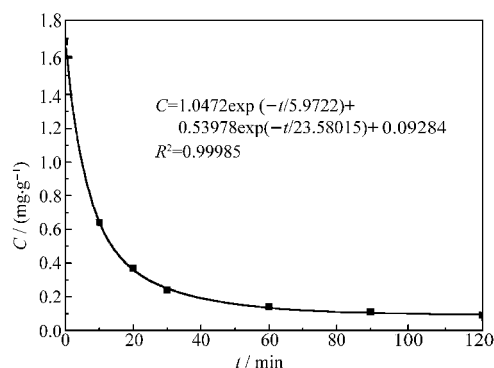


图4 苯并[a]蒽浓度随光化学反应时间变化曲线
Fig.4 Changes in the benz[a]anthracene concentration during the photochemical reaction

半衰期为38 h.为了解苯并[a]蒽在光照后发生光诱导的自氧化反应对苯并[a]蒽降解的作用,我们用同样的方法对吸附在纳米二氧化硅表面的苯并[a]蒽进行了光化学反应实验,结果表明反应开始前苯并[a]蒽浓度为1.23 mg·g⁻¹,经过120 min反应后,苯并[a]蒽浓度为1.19 mg·g⁻¹,反应速率远远低于在TiO₂表面发生的光催化反应,说明苯并[a]蒽在大气气溶胶颗粒表面的光化学反应过程中,颗粒中的TiO₂对光化学反应贡献较大,作用不容忽视。

2.3 光照波长对反应的影响

为了考察光照波长对苯并[a]蒽光化学反应的影响,用滤光片滤掉一定波长的光,比较波长大于450 nm、大于350 nm和全波段三种情况下光化学反应的变化.结果表明,在波长大于450 nm的光照射下,整个红外图谱没有明显的变化;而在波长大于350 nm和全波段光照射下的红外图谱变化情况基本一致,在3697和3726 cm⁻¹处出现负峰,在1667和1590 cm⁻¹处出现两个尖峰,同时苯并[a]蒽在3050、3030、3003、1948、1924、1500、1476、1413、1338 cm⁻¹处的一些特征峰明显减少.图5为三种光照条件下反应进行480 min后的产物特征峰光谱图与未光照样品谱图的比较,波数范围在1200–1900 cm⁻¹之间,波长大于450 nm光照射下没有观察到明显的产物峰,这主要是因为TiO₂的禁带宽度为3.2 eV,紫外可见吸收光谱吸收边为387 nm,在波长大于450 nm的光照射下,不发生光催化反应,而在波长大于350 nm光照射下的产物峰和全波段照射下基本一致,但峰面积比全波段光要小,这主要是加设滤光片后,辐射光能量强度都明显减小造成的.到达对流层的太阳光波长大于300 nm,可以使TiO₂半导体颗粒激发产生光生电子和空穴,进而发生光催化反应,

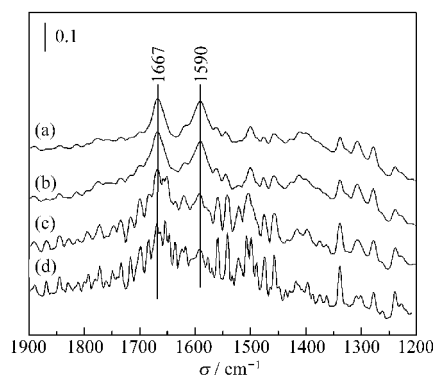


图5 B[a]A/TiO₂ 样品在不同波长光照射下反应 480 min 后的原位漫反射红外图谱

Fig.5 *In situ* DRIFTS of the B[a]A/TiO₂ sample after 480 min irradiation under different wavelength lights

(a) full wavelength; (b) $\lambda > 350$ nm; (c) $\lambda > 450$ nm; (d) black

因此, 在对流层大气中, 苯并[a]蒽可以在含有 TiO₂ 的气溶胶颗粒表面发生光催化反应, 促进苯并[a]蒽光降解.

2.4 反应机理推测

Bonamali 等^[17]研究了蒽和蒽在 TiO₂ 薄膜上的光降解反应, 反应产物主要为萘醌和 9,10-蒽醌. 利用边界电子密度理论计算苯并[a]蒽最易被氧化的位置是7和12, 被氧化后生成苯并[a]蒽-7,12-二醌^[18]. 在我们的实验过程中, 红外图谱上最明显的变化是在 1667 和 1590 cm⁻¹ 处新生成两个大的尖峰, 分别归属于 C=O 伸缩振动和 C=C 伸缩振动. 在苯环骨架中的碳碳键是介于 C—C 单键和 C=C 双键之间的一种特殊的键, 即离域的大 π 键, C=O 键形成导致苯并[a]蒽苯环中碳碳键更接近于 C=C, 因而在 1590 cm⁻¹ 生成一个尖峰. 对照苯并[a]蒽-7,12-二醌的标准红外图谱, 在 1667 和 1590 cm⁻¹ 处存在特征吸收峰, 因此结合 GC-MS 分析结果, 可以认为苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的多相光化学反应主要产物为苯并[a]蒽-7,12-二醌. Kohtani 等^[19]利用 Ag-BiVO₄ 光催化材料在水溶液中降解苯并[a]蒽, 其产物主要是苯并[a]蒽-7,12-二醌. Jang 等^[13]报导苯并[a]蒽直接光降解时, 也生成了苯并[a]蒽-7,12-二醌. 说明不管直接光降解还是光催化降解, 苯并[a]蒽的降解产物中都存在苯并[a]蒽-7,12-二醌. 在光化学反应过程中, 改变反应气氛中 O₂ 浓度, 分别在空气、O₂ 和 Ar 气氛中进行光化学反应实验, 发现 O₂ 浓度增大可以大大促进光化学反应的进行, 说明 O₂ 参与了反应, 这与光催化反应机理一致^[20]. 结合光化学反应过

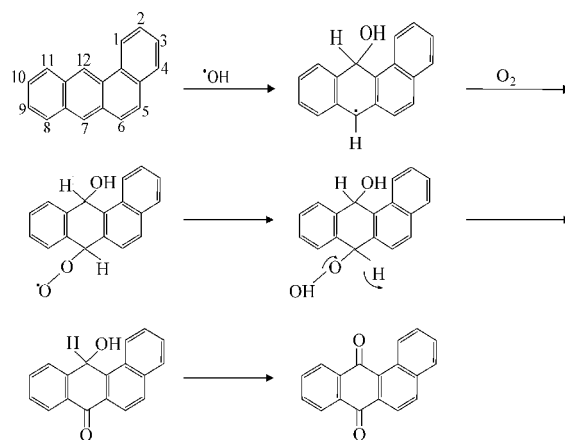


图6 苯并[a]蒽在 TiO₂ 表面多相光化学反应机理

Fig.6 Proposed reaction mechanism for the photooxidation of benz[a]anthracene on TiO₂ particles

程中颗粒物表面羟基和水的变化, 我们认为在反应过程中, 表面羟基和表面氧起了关键作用, 反应气氛中的水在光催化反应过程中起到补充表面羟基的作用. 结合以上分析, 提出苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的光化学反应机理如图 6 所示. 首先 $\cdot\text{OH}$ 自由基进攻苯并[a]蒽形成加合物, 然后进一步与 O₂ 反应, 并脱除 H₂O 得到苯并[a]蒽-7,12-二醌.

3 结论

在氙灯照射下, 苯并[a]蒽可在 TiO₂ 半导体颗粒表面发生光催化氧化反应, 反应的主要产物为苯并[a]蒽-7,12-二醌. 反应过程中, 表面羟基和表面氧起了关键作用. 在模拟太阳光(光强为 22 mW·cm⁻², 与实际太阳光强接近)照射下, 苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的光降解过程符合指数衰减方程, 半衰期为 6.8 min. 在对流层大气气溶胶颗粒中, 与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 相比, 虽然 TiO₂ 的含量相对较少, 但苯并[a]蒽在 TiO₂ 颗粒表面的反应速率大大增加, TiO₂ 对苯并[a]蒽光降解的作用不容忽视.

References

- 1 Wang, L. S. Chemistry of organic pollutants. Beijing: Higher Education Press, 2004: 591 [王连生. 有机污染化学. 北京: 高等教育出版社, 2004: 591]
- 2 Fiorelli, S.; Arce, R. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*: 3646
- 3 Reyes, C. A.; Medina, M.; Crespo-Hernandez, C.; Cedeno, M. Z.; Arce, R.; Rosario, O.; Steffenson, D. M.; Ivanov, I. N.; Sigman, M. E.; Dabestani, R. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*: 415
- 4 Behymer, T. D.; Hltes, R. A. *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, *19*: 1004

- 5 Huang, G. L.; Zhuang, Y. Y.; Dai, S. G. *Acta Scientiarum Naturallum Universitatis Nankaiensis*, **1997**, **30**(1): 98 [黄国兰, 庄源益, 戴树桂. 南开大学学报, **1997**, **30**(1): 98]
- 6 Wang, W. X.; Su, Y. H.; Li, J. H. *China Environmental Science*, **1997**, **17**(2): 97 [王文兴, 束勇辉, 李金花. 中国环境科学, **1997**, **17**(2): 97]
- 7 Jang, M.; McDow, S. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, **29**(10): 2654
- 8 Zakharenko, V. *Topics Catal.*, **2005**, **35**(3-4): 231
- 9 Vogt, R.; Elliott, C. H.; Allen, C.; Laux, J. M.; Hemminger, J. C.; Finlayson-Pitts, B. J. *Atmospheric Environment*, **1996**, **30**(10-11): 1729
- 10 Naziruddin, K. M.; Al-DWayyan, A. S.; Zaidi, Z. H. *Chin. Phys. Lett.*, **2006**, **23**(9): 2407
- 11 Hudgins, D. M.; Sandford, S. A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 329
- 12 Jing, X. Y.; Chen, S. D.; Yao, E. Y. Introduction to infrared spectroscopy. Tianjin: Scientific & Technical Press, 1992: 158 [荆煦瑛, 陈式棣, 么恩云. 红外光谱实用指南. 天津: 科学技术出版社, 1992: 158]
- 13 Jang, M.; McDow, S. R. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31**(4): 1046
- 14 Bezrodna, T.; Puchkovska, G.; Shymanovska, V.; Baran, J.; Ratajczak, H. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **700**: 175
- 15 Henderson, M. A. *Surf. Sci. Rep.*, **2002**, **46**: 1
- 16 Panayotov, D. V.; Paul, D. K.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 10571
- 17 Bonamali, P.; Maheshwar, S. *J. Mol. Catal.*, **2000**, **160**: 453
- 18 Lee, B. D.; Hosomi, M.; Masaaki, H. *Chemosphere*, **2001**, **42**: 431
- 19 Kohtani, S.; Tomohiro, M.; Tokumura, K.; Nakagaki, R. *Appl. Catal. B*, **2005**, **58**: 265
- 20 Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 69