

茜素绿的微波无极紫外光降解及产物分析

熊重铎^{1,2} 施薇² 程强² 徐爱华² 曾庆福^{1,2*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 武汉纺织大学纺织印染清洁生产教育部工程中心, 武汉 430200)

摘要 以茜素绿为研究对象,探讨了蒽醌类染料在微波无极紫外灯光辐射下的降解行为。结果表明,茜素绿的脱色反应符合一级反应动力学规律,反应 120 min 后 COD 和 TOC 的去除率分别为 65.79% 和 60.98%;采用荧光光谱仪和电子顺磁共振仪检测到降解过程中羟基自由基和超氧自由基为主要活性物种;利用红外光谱仪、离子色谱仪和电子喷雾质谱仪分析了反应过程中的中间产物;采用电喷雾等技术和离子色谱测定了茜素绿降解的中间产物,并推断了茜素绿微波紫外光降解可能的历程;采用大肠杆菌和锦鲤对溶液进行了生物毒性检测与评价,由于中间产物的产生降解溶液的毒性先升后降。

关键词 茜素绿 微波无极紫外灯 光降解 生物毒性

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2015)05-2171-08

Photo-degradation and production analysis of alizarin green with microwave powered electrodeless discharged UV lamp

Xiong Zhongduo^{1,2} Shi Wei² Cheng Qiang² Xu Aihua² Zeng Qingfu^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Engineering Research Center for Clean Production of Dyeing and Printing, Ministry of Education, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract Alizarin green was selected as the target pollution and the degradation behavior of anthraquinone dye was investigated under irradiation by microwave electrodeless discharged UV lamp. The results showed that discoloration reaction of alizarin green followed the first-order kinetics. COD removal efficiency and TOC removal efficiency exceeded 65.79% and 60.98% in 120 min, respectively. Hydroxyl radical and superoxide radical were determined by fluorescence spectrometer and electron paramagnetic resonance as the main reactive oxygen species during the degradation. The intermediate products were analyzed using infrared spectrometer, ion chromatography and electrospray ionization mass spectrometry, and a possible pathway was proposed. The acute toxicity of solution was also assessed by using *E. coli* and brooked carp, which first increased and then decreased, due to the formation and then degradation of toxic intermediates.

Key words alizarin green; microwave electrodeless discharged UV lamp; photo-degradation; toxicity

蒽醌染料是含有蒽醌结构或多环酮结构的染料,因其色泽鲜艳、固色率高、染色牢度好,已成为仅次于偶氮染料的重要染料。然而蒽醌类染料大多数是芳香族化合物,结构复杂又难降解,存在潜在毒性;其废水不仅有机成分含量高,可生化性差,成分复杂,不易被氧化,毒性强,且 pH 值波动大,组分变化大^[1]。常规处理方法物化法(活性炭吸附、大孔树脂吸附和膜分离技术)、生物法(好氧生物降解、厌氧生物降解)和化学法(臭氧氧化法、过氧化氢氧化法和氯系氧化法等)对难降解的有机废水的治理难度很大,满足不了越来越高的环保和工艺要求,处理效果低,废水也很难达到排放标准^[2]。蒽醌染料

废水是目前废水治理中的难点之一。

微波无极紫外灯(MW/UV)作为一种新型独特的光源很早就受到了关注,研究初期主要用于光谱学和分析化学方面,随着微波化学越来越受人们的重视,有报道将微波无极灯用于有机物合成^[3]、杀菌消毒^[4]和光降解反应^[5]中。利用微波(MW)能量激发和维持气体放电,灯内无电极,与电极发射电子

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50978208,21207105)

收稿日期:2014-03-27;修订日期:2014-05-05

作者简介:熊重铎(1984—),女,博士研究生,主要从事环境污染光催化治理的研究工作。E-mail: xiongzongduo@163.com

* 通讯联系人,E-mail: qfzeng@vip.sina.com

维持放电的普通紫外灯相比,具有寿命长、发光强度高、制作工艺简单、灯的形状任意等优点,它能够选择能源的利用方式,这样就能增大光源及反应器设计的灵活性,以便开发出高效低耗的光氧化水处理技术^[8]。将微波无极灯代替常规光源进行污染物的降解成为目前研究的热点^[7-10]。文献研究^[11-13]表明染料降解方面的应用主要集中染料的脱色及矿化方面。本课题组前期工作中以蒽醌染料茜素绿为模拟废水,研究了微波无极紫外 TiO₂ 光催化氧化过程中的中间产物及机理^[14],而不加催化剂条件下,单独微波无极紫外光作用下染料的降解机理及生物毒性方面未做研究。本文利用紫外可见分光光度计、荧光光谱仪、电子顺磁共振仪、红外光谱仪、离子色谱仪和质谱仪分析了微波无极紫光降解过程中茜素绿分子的降解规律及中间产物,同时对降解过程中溶液的毒性进行了初步的研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验用的茜素绿购于上海有限晶纯试剂有限公司,其分子式为 C₂₈H₂₀N₂Na₂O₈S₂, 相对分子量为 622.58;本实验采用 U 型微波无极紫外灯;对苯二甲酸、甲酸、乙酸、草酸、硝酸钠、硫酸钠、甲醇、硫酸、氢氧化钠、重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾和溴化钾为分析纯。

仪器:UV-1201 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);COD 消解测定仪(美国哈希公司);Multi N/C 2100 TOC 测定仪(德国耶拿分析仪器股份有限公司);Hitachi F-4500 型荧光光谱仪(日本日立公司);傅立叶变换红外光谱仪 TENSOR 27X(德国布鲁克公司);ICS900 离子色谱仪(戴安中国有限公司);Bruker amaZon SL 电子喷雾质谱(德国布鲁克公司)。

1.2 实验方法

实验装置采用自制改装微波炉,采用无极紫外灯作为光源,实验条件如下:50 mg/L 茜素绿溶液 1 000 mL(不调 pH),放入一个 U 型微波无极紫外灯开始光催化降解反应,定时取样。采用 UV-1201 型紫外可见分光光度计在 200~700 nm 范围扫描,并测定水样的 TOC、COD。此外,以对苯二甲酸为探针物质采用荧光分光光度计和电子顺磁共振仪测定反应过程中的活性物种;取染料降解液 10 mL,加入 0.1 g 溴化钾,在旋转蒸发仪上蒸发至干(70~

80℃),红外灯干燥后,用红外光谱仪分析染料溶液中官能团的变化情况;利用离子色谱仪分析溶液中的离子,5 种阴离子测定线性范围见表 1;ESI 电子喷雾质谱测定反应前后溶液的负离子模式质谱,推断其降解产物及降解历程;最后采用大肠杆菌^[4]和锦鲤^[15]对降解前后的溶液进行了生物毒性检测与评价。

表 1 5 种阴离子线性方程及检出限
Table 1 Regression equation and linear ranges of five kinds of anions

阴离子	线性方程	相关系数	线性范围(mg/L)
SO ₄ ²⁻	$A = 0.0770C - 0.0250$	0.9995	1.00 - 32.00
NO ₃ ⁻	$A = 0.0762C - 0.0198$	0.9993	0.25 - 8.00
C ₂ O ₄ ²⁻	$A = 0.0574C - 0.0083$	0.9987	0.25 - 8.00
HCOO ⁻	$A = 0.0688C - 0.0055$	0.9999	0.25 - 8.00
CH ₃ COO ⁻	$A = 0.0392C - 0.0019$	0.9993	0.25 - 8.00

2 结果与分析

2.1 MW/UV 光降解茜素绿的性能

首先采用紫外-可见分光光度计分析了 50 mg/L 茜素绿(AG)溶液在微波无极紫外灯光降解反应过程中的变化,结果如图 1(a)所示。0 min 时 AG 主要有 6 个吸收峰,其中 210、254 和 284 nm 处的吸收峰,对应于染料分子结构中苯环和萘环吸收;412 nm 为蒽醌结构的吸收,606 nm 和 644 nm 则由 AG 分子的共轭结构引起的,使染料呈现特有的绿色^[14]。由图 1(a)可知,120 min 后,染料的紫外可见吸收均大大降低,说明染料分子结构被破坏。

将最大吸收波长 644 nm 下的吸光度与时间变化进行拟合,得一级反应动力学方程为:

$$\ln(C_0/C_t) = 0.0489t + 0.00632, R^2 = 0.93649.$$

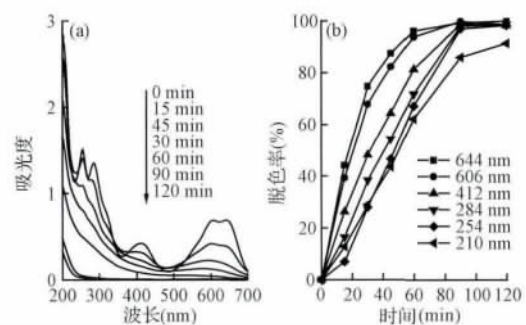


图 1 AG 的紫外-可见光谱图及去除率随光照时间变化
Fig. 1 UV-visible spectra and removal rate changes of AG at different irradiation times

由此可知 AG 的脱色反应符合一级反应动力学规律。

为了了解 AG 分子中不同结构的降解情况,绘制并分析了不同特征波长下对应吸光度去除率(%)随反应时间的变化的趋势图,结果如图 1(b)所示。AG 各特征峰降解快慢顺序为 $644\text{ nm} > 606\text{ nm} > 412\text{ nm} > 284\text{ nm} > 210\text{ nm}$,这说明微波无极紫外光最先破坏染料分子中大的共轭结构,导致溶液脱色效果明显,接着是破坏蒽醌结构,最后进一步破坏苯环使其开环。由于与分子中大的共轭结构相比,分子中的蒽醌和苯环的结构更为稳定,较难降解,但随着反应的进一步进行,蒽醌环和苯环可被完全降解。

光降解过程中初始溶液的 pH、温度和光源对染料降解作用的影响见图 2 所示。图 2(a) 表示不同

pH 对染料的脱色效果影响,MW/UV 体系中碱性条件对染料的脱色效果具有促进作用,而酸性条件与不调 pH (自然值为 5.8) 时的脱色效果相差不大。因为碱性条件提供了更多的可以转化为羟基自由基的氢氧根离子,有利于活性物种羟基自由基的生成;图 2(b) 表示不同反应温度下 AG 的脱色效果,随着反应温度的升高,染料的脱色效果稍有提高,可能由于温度的升高,无极灯的光谱和光强会有所改变,从而对降解过程产生一定的影响^[17]。不同温度对染料最终脱色效果的影响差别不大;图 2(c) 表示了不同光源对染料脱色效果的影响,结果显示,微波无极紫外灯(MEDL)对染料的脱色效果高于普通紫外汞灯(UV 300W),有文献研究表明 MW 辐射对 UV 光降解有机物具有显著的促进作用,MW/UV 比单独 UV 多 20% 产生的 $\cdot\text{OH}$,大大加快了反应速率^[18]。

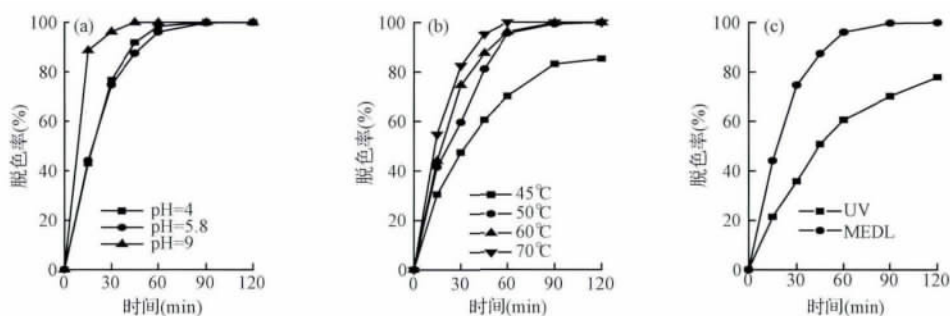


图2 pH、温度和光源对 AG 的脱色率的影响

Fig. 2 Influence of pH, temperature and light source on coloration removal rate of AG

AG 溶液的矿化程度可根据溶液中 COD 和 TOC 的去除率来表示,结果如图 3 所示。60 min 时,COD 和 TOC 的去除率分别只有 27.63% 和 15.82%,120 min 时去除率分别提高到 65.79% 和 60.98%。结合 UV-Vis 数据可推测反应前 60 min 是染料的脱色阶段,后 60 min 是深度降解阶段。脱色阶段仅是大分子的共轭结构被破坏,生成中间产物,脱色效果明显,但 COD 和 TOC 去除率相对较低;而深度降解阶段随着反应进行染料的其他结构及中间产物进一步被降解生成小分子物质或 CO_2 ,从而引起 COD 和 TOC 的去除率升高。

2.2 活性物种分析

由于对苯二甲酸易于羟基自由基发生反应生成可以发射荧光的物质 2-羟基对苯二甲酸,可以利用对苯二甲酸(0.5 mmol/L)为探针物质,利用荧光技术来测定微波无极紫外光降解茜素绿体系中产生的

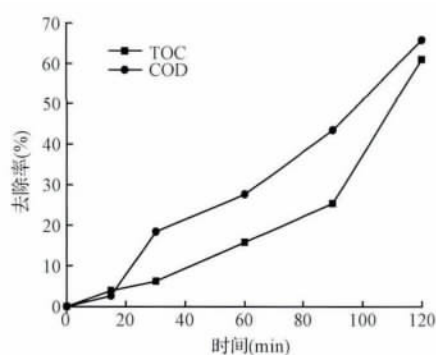


图3 茜素绿溶液不同光照时间下 COD 和 TOC 的变化

Fig. 3 Removal rate changes in COD and TOC of alizarin green at different irradiation times

羟基自由基^[19]。由图 4(a)可知,427 nm 处的荧光强度随光照时间的增加而升高,说明微波无极紫外体系中有羟基自由基产生,反应过程中荧光信号随

着微波无极紫外的光照时间的增加而增强。加入羟基自由基抑制剂异丙醇后茜素绿的脱色反应明显减慢,结果如图4(b)所示,异丙醇加入浓度为20 mmol/L时,60 min时脱色率的脱色率为62%,继续加大异丙醇浓度为100 mmol/L时,脱色率仅为45%,进一步说明MW/UV体系中有羟基自由基的产生。

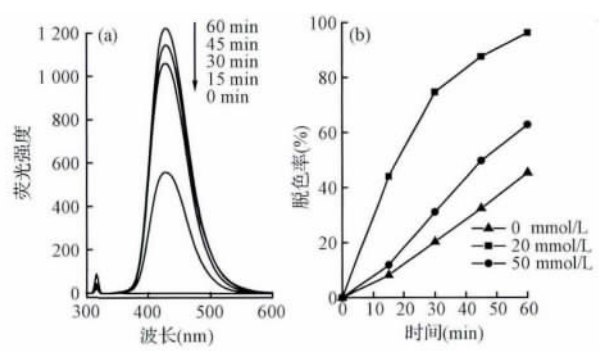


图4 AG的荧光光谱及异丙醇对AG脱色率的影响

Fig. 4 Fluorescence spectra of AG and influence of 2-propanol on coloration removal rate of AG solution at different irradiation times

同时利用ESR自旋捕获法检测反应过程中活性物种,结果图5所示。图5(a)为茜素绿溶液中加入DMPO后ESR检测到四重峰的信号为DMPO/ $\cdot\text{OH}$ 的特征峰,说明反应过程中有 $\cdot\text{OH}$ 的产生,与荧光探针技术检测的结果一致。为了了解MW/UV光降解体系中是否有 $\cdot\text{O}_2$,在溶液中加入一定量的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂甲醇,再加入DMPO进行ESR测定,结果如图5(b)所示,ESR检测到DMPO/ $\cdot\text{O}_2$ 和DM-PO/ $\cdot\text{CH}_3$ 的特征峰信号^[24]。ESR光谱图证实

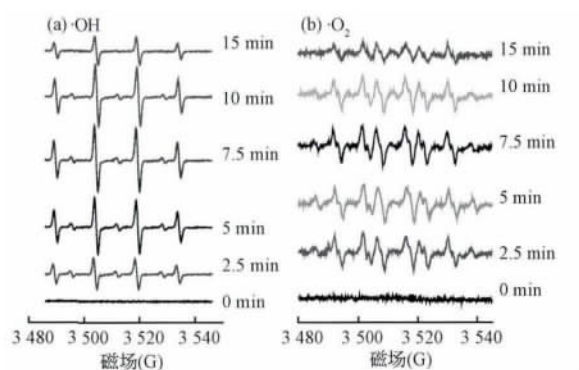


图5 AG降解过程中活性自由基的电子顺磁共振图

Fig. 5 EPR spectra of active radical for degradation of alizarin green

MW/UV光降解体系中的活性物种除了 $\cdot\text{OH}$ 还有 $\cdot\text{O}_2$ 。

2.3 MW/UV光降解AG的中间产物分析

通过红外光谱图可观察茜素绿在光降解过程中主要官能团的变化情况,结果如图6所示。原始溶液AG的IR谱图(0 min)中,3 442 cm^{-1} 为N-H的伸缩振动吸收峰;1 633为染料分子中的对位醌—C=O的伸缩振动吸收峰;1 591、1 502和1 459 cm^{-1} 的峰为苯环骨架振动吸收;1 384 cm^{-1} 为N原子连接与苯环的C-N特征吸收峰,1 261、1 180、1 120和1 029 cm^{-1} 的峰为 R-SO_3^- 的吸收峰;随着反应的进行,苯环的吸收峰明显减弱,反应90 min后,3 442 cm^{-1} 迁移至3 432 cm^{-1} ,1 633 cm^{-1} 迁移至1 650 cm^{-1} ,同时3 137处出现明显的—NH₂伸缩振动产生的吸收峰,可能是由C-N-C断裂而引起的;991 cm^{-1} 和1 400 cm^{-1} 处新出现的吸收峰分别对应于—C=O的伸缩振动和O—H的弯曲振动,说明溶液中有羧酸产生,同时 R-SO_3^- 的特征吸收峰消失,说明反应过程中— SO_3^- 脱落转化成 SO_4^{2-} 。因此,在一定时间的微波紫外光作用下,茜素绿的分子结构被完全破坏。

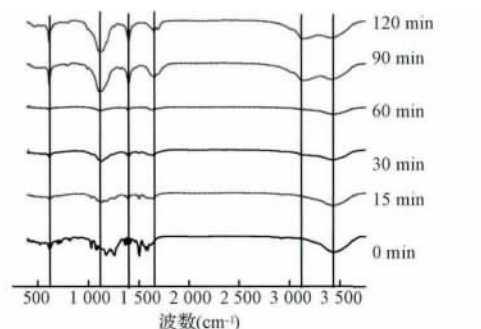


图6 茜素绿溶液降解过程的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of alizarin green solution at different irradiation times

为了进一步研究微波无极紫外光降解蒽醌染料茜素绿生成的中间产物,还利用离子色谱和质谱对染料降解液中的产物进行分析。图7为茜素绿降解生成的阴离子及其变化,随着反应的进行,AG分子结构逐渐被破坏并生成小分子酸,如甲酸、乙酸、草酸等,反应90 min内光降解作用主要用于染料的大分子结构,不断有小分子酸生产,小分子酸的含量是随时间增加而升高,90 min之后,AG大分子基团基本反应完,光降解作用集中于小分子酸,最终分解成

CO₂,导致含量逐渐降低。无机离子 NO₃⁻ 由 C-NH-C 断键氧化生成,整体含量比较低。无机离子 SO₄²⁻ 是由—NaSO₃ 不断转变成 SO₄²⁻,随着时间的增加不断增加。

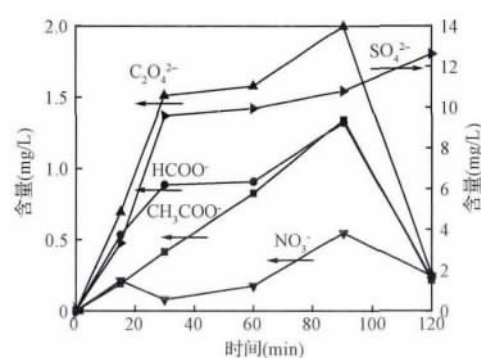


图7 茜素绿降解过程中阴离子的变化

Fig.7 Temporal changes of anion in degradation of alizarin green

将反应过程中的溶液直接注入电喷雾电离-质谱(ESI-MS)中进行检测,根据质谱图可推断微波紫外光降解茜素绿可能机理,结果如图8所示。0 min时可观察到一个强峰(m/z 288)和2个弱峰(m/z 577和599)。这是由于茜素绿染料结构中的RSO₃Na在水溶液中容易水解失去Na⁺, m/z 288和599分别对应于[AG-2Na]²⁻、[AG-Na]⁻。随着反应的进行,染料分子结构逐步被破坏,15 min后在 m/z 288附近新增2个 m/z 296、304, m/z 值比288分别多了8和16,表明AG被·OH连续攻击生成。此外-NH-键断裂生成 m/z 407和187离子峰。 m/z 423、439和203离子峰对应的是由 m/z 407和187分别被·OH连续攻击而生成的中间产物。反应60 min之后,相对于 m/z 288其他峰的相对强度明显提高,说明大部分染料分子结构逐步被破坏并生成新的离子峰,如 m/z 106、119、165、237、255、261、312和455等。随着反应的进一步进行, m/z 255、261的峰相对强度逐渐提高,120 min时 m/z 288的峰消失。

根据以上各 m/z 对应峰结构推断了微波无极紫外光降解茜素绿溶液可能的降解历程,结果见图9所示。反应过程中羟基自由基不断攻击染料并打断-NH-基团,丢失-SO₃⁻基团,并不断氧化中间产物;最后开环形成邻苯二甲酸,再进一步氧化成简单的

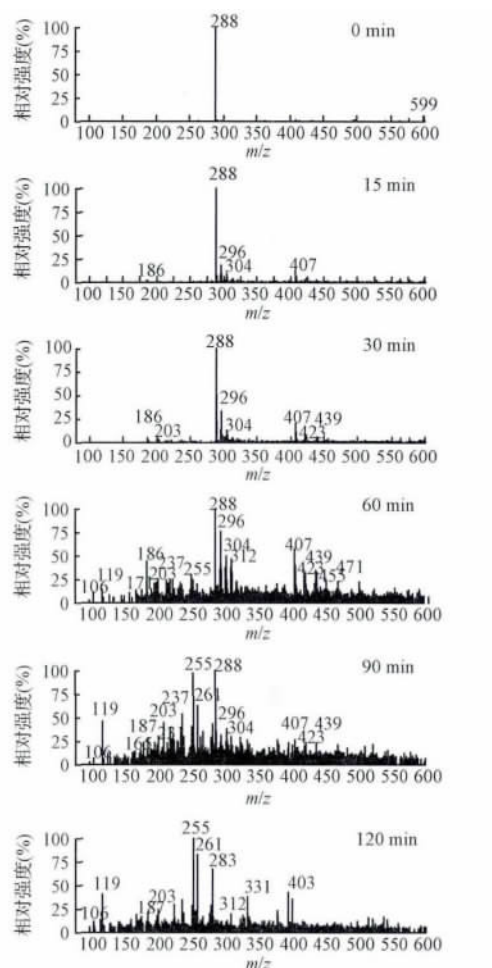


图8 茜素绿降解产物的电子喷雾质谱图(-MS)

Fig.8 ESI(-) mass spectra of AG degradation production

碳酸和CO₂。

2.4 MW/UV光降解AG过程中的生物毒性变化

蒽醌染料在微波无极紫外光降解过程中会产生多种中间降解产物,其中有些中间产物往往比母体化合物有更大的毒性。分别研究并检测了光降解过程中茜素绿溶液对大肠杆菌及锦鲤的急性毒性情况^[1]。

茜素绿浓度为50 mg/L,不调pH,大肠杆菌的急性毒性变化结果见表2。数据表明15 min时茜素绿溶液的毒性最大,随着反应的进行,溶液的毒性明显降低甚至无毒。结合ESI-MS数据可知,微波光降解反应过程前60分钟有大量的母体结构断C-N支链的一些列中间产物,这些中间产物的毒性比茜素绿母体大,随着降解程度的加深,中间产物被逐渐降解,溶液毒性降低甚至无毒。

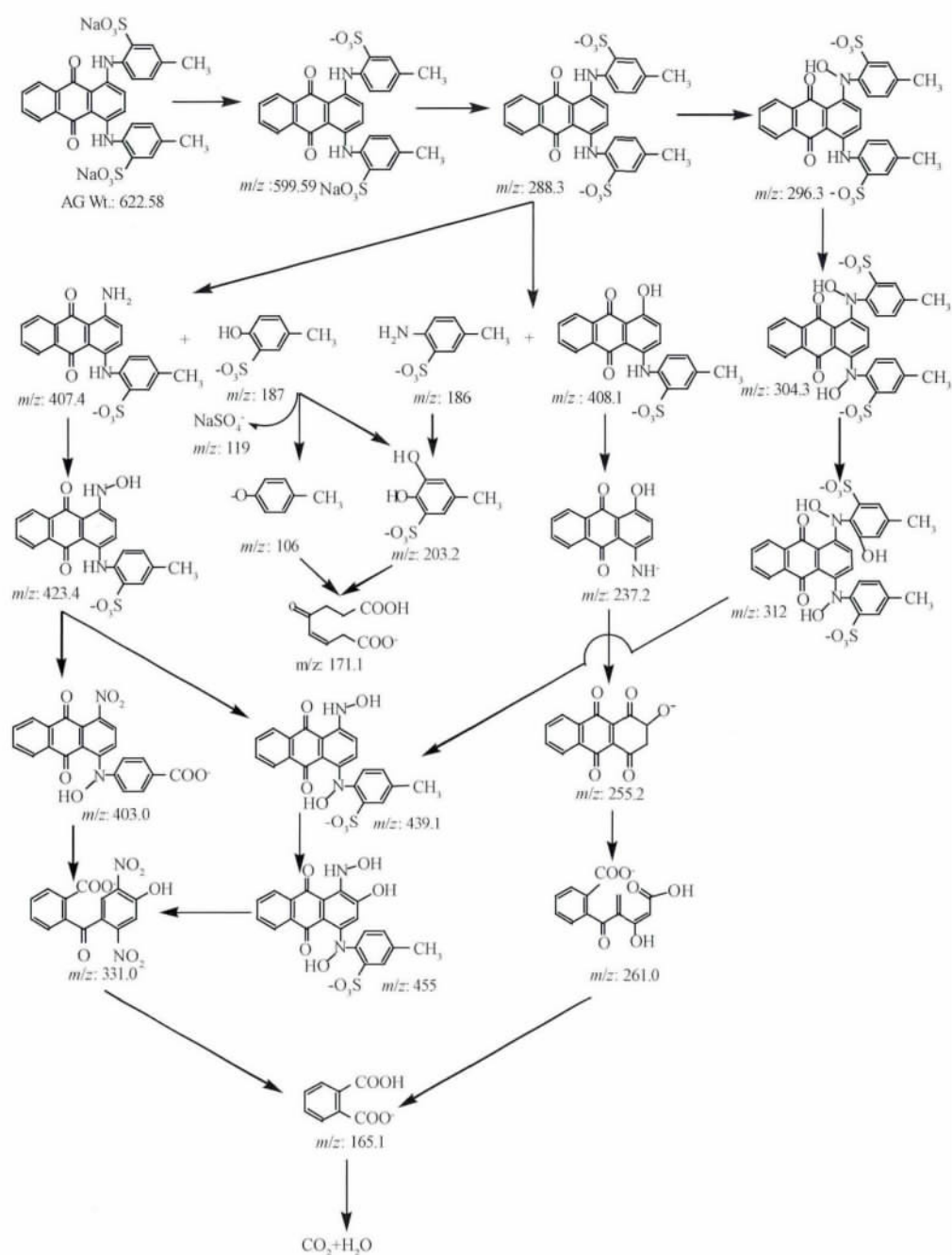


图9 MW/UV 体系中 AG 可能的光降解路径

Fig. 9 Proposed photo-degradation pathways of AG in MW/UV system

表2 微波无极紫外灯光降解过程中染料的毒性变化

Table 2 Variation of toxicity of Alizarin green solution during photo degradation process with microwave electrodeless discharged lamp

抑制率 (%)	时间 (min)					
	0	15	30	60	90	120
抑制率 (%)	1.81	22.67	9.76	3.16	0.32	0

选用锦鲤为受试生物,用 24 h 曝气的脱氯自来

水在实验室暂养 7 d 用于实验,在分别向盛有 4L 不同反应时间的反应液中放入 10 尾鱼,持续 96 h,观察 24、48 和 96 h 锦鲤的生长情况。在实验过程中发现,起始浓度为 50 mg/L 的茜素绿,对应反应时间为 0、15 和 30 min 的溶液中锦鲤对外界干扰的反应灵敏度较差,而 60、90 和 120 min 反应液中的锦鲤对外界干扰的反应灵敏度均较高,96 h 后各反应液中的锦鲤均存活,说明 AG 降解液中反应前 30 min

内生产的毒性物质较多,对锦鲤有一定的影响,浓度未达到锦鲤的致死剂量。但是当茜素绿浓度提高到200 mg/L时,反应90 min后染料的脱色率达73.47%,降解液仍有颜色,锦鲤一投入降解液中表现异常活跃不断浮出液面,1 h后锦鲤出现死亡现象,结合质谱数据表明反应90 min的溶液中含有大量的C-N断链的中间产物,这类中间产物的毒性大从而导致锦鲤死亡。

3 结 论

(1)微波紫外光降解茜素绿染料的脱色反应符合一级反应动力学规律,120 min后脱色率达99.59%,COD和TOC的去除率分别为65.79%和60.98%。

(2)微波紫外光降解过程中有羟基自由基和超氧自由基的生成;结合红外、电喷雾和离子色谱技术测定了茜素绿降解的中间产物,羟基自由基不断攻击染料并打断-NH-基团;接着丢失 SO_3^- 基团,并不断氧化中间产物;最后开环形成邻苯二甲酸,再进一步氧化成简单的碳酸和 CO_2 。

(3)由茜素绿溶液对锦鲤及大肠杆菌的急性毒性实验可知,光降解过程中茜素绿溶液的毒性伴随着中间产物的产生先升高后下降,整个降解过程中生成的毒性物质的浓度未达到锦鲤的致死剂量。

参 考 文 献

- [1] 钱俊,刘福强,胡大波,等. 蒽醌系染料废水的3R处理技术进展与展望. 环境科技, 2009, 22(2): 66-69
Qian Jun, Liu Fuqiang, Hu Dabo, et al. Progress and prospect of 3R processing technology of anthraquinone dye wastewater. Environmental Science & Technology, 2009, 22(2): 66-69 (in Chinese)
- [2] 施跃锦,马楠. 蒽醌类染料废水处理的研究进展. 化工时刊, 2009, 23(6): 49-53
Shi Yuejin, Ma Nan. Research progress of anthraquinone dyes Wastewater treatment. Chemical Industry Times, 2009, 23(6): 49-53 (in Chinese)
- [3] Klán P., Hájek M., Cirkva V. The electrodeless discharge lamp: A prospective tool for photochemistry: Part 3. The microwave photochemistry reactor. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 140(3): 185-189
- [4] 楼朝刚,夏东升,赵帆,等. 微波无极紫外光对自来水中微生物的灭活作用. 环境工程, 2008, 26(3): 10-12
Lou Chaogang, Xia Dongsheng, Zhao Fan, et al. Inactivation of microbe in running water using microwave electrodeless ultraviolet light. Environmental Engineering, 2008, 26(3): 10-12 (in Chinese)
- [5] Horikoshi S., Kajitani M., Sato S., et al. A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in advanced oxidation processes: Degradation of the 2, 4-D herbicide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 189(2-3): 355-363
- [6] 夏东升,施银桃,曾庆福,等. 新型微波无极紫外光源用于光化学反应的综合评述. 自然杂志, 2005, 27(3): 147-150
Xia Dongsheng, Shi Yintao, Zeng Qingfu, et al. Synthetic review of the microwave electrodeless lamp using for photochemical reaction. Chinese Journal of Nature, 2005, 27(3): 147-150 (in Chinese)
- [7] 夏兰艳,顾丁红,董文博,等. 无极紫外灯及其在环境污染治理中的应用. 四川环境, 2007, 26(4): 107-113
Xia Lanyan, Gu Dinghong, Dong Wenbo, et al. Electrodeless UV lamp and its application in pollution control. Sichuan Environment, 2007, 26(4): 107-113 (in Chinese)
- [8] 朱骏,陆雪梅,胡俊,等. 微波无极紫外技术处理硝基苯模拟废水. 南京航空航天大学学报, 2010, 42(4): 510-515
Zhu Jun, Lu Xuemei, Hu Jun, et al. Electrodeless discharge lamp-assisted microwave catalytic degradation on nitrobenzene in simulated wastewater. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 42(4): 510-515 (in Chinese)
- [9] Bae Y. S., Jung S. C. A study of the photocatalytic destruction of propylene using microwave discharge electrodeless lamp. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(6): 947-951
- [10] Zhao Yongjun, Chen Qi, Hou Huiqi, et al. Photolysis of gaseous butyl acetate using built-in microwave discharge electrodeless lamps. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 430-435
- [11] Zhang Xiwang, Li Guoting, Wang Yizhong, et al. Microwave electrodeless lamp photolytic degradation of acid orange 7. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184(1-2): 26-33
- [12] 顾丁红,黄丽,邵春雷,等. 微波无极紫外灯光降解罗丹明B水溶液. 复旦学报(自然科学版), 2006, 45(6): 726-731
Gu Dinghong, Huang Li, Shao Chunlei, et al. Photo-degradation of rhodamine B dye using a microwave electrodeless UV lamp (MWUUVL). Journal of Fudan University (Natural Science), 2006, 45(6): 726-731 (in Chinese)

- [3] 周团团, 王思达, 郑利兵, 等. 微波辅助光催化降解高浓度活性黑. 环境工程学报, 2013, 7(8): 2861-2866
Zhou Tuantuan, Wang Sida, Zheng Libing, et al. Microwave assisted photocatalysis degradation of high concentration Active Black. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 2861-2866 (in Chinese)
- [4] Xiong Zhongduo, Xu Aihua, Li Haiyan, et al. Highly efficient photodegradation of alizarin green in TiO_2 suspensions using a microwave powered electrodeless discharged lamp. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(1): 362-369
- [5] 沈洪艳, 宋存义, 甄芳芳, 等. 对氯硝基苯对锦鲤鱼的急性毒性效应. 河北师范大学学报(自然科学版), 2007, 31(4): 514-519
Shen Hongyan, Song Cunyi, Zhen Fangfang, et al. The acute toxicity of P-NCB to brocarded carp (Cyprinus carpio). Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2007, 31(4): 514-519 (in Chinese)
- [6] 高本春, 徐飒英. 蒽醌型溶剂染料. 染料工业, 2001, 38(6): 13-15
Gao Benchun, Xu Saying. Anthraquinone-based solvent dyes. Dyestuff Industry, 2001, 38(6): 13-15 (in Chinese)
- [7] Literák J., Klán P. The electrodeless discharge lamp: A prospective tool for photochemistry: Part 2. Scope and limitation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 137(1): 29-35
- [8] Horikoshi S., Hidaka H., Sperpone N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. 1. microwave-assisted degradation of rhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersions. Environmental Science Technology, 2002, 36(1): 1357-1366
- [9] Barreto J. C., Smith G. S., Strobel N. H. P., et al. Terephthalic acid: A dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro. Life Sciences, 1995, 56(4): PL89-PL96
- [20] Li Xiaoxia, Shi Wei, Cheng Qiang, et al. Catalytic activation of dioxygen to hydroxyl radical and efficient oxidation of o-aminophenol by cobalt(II) ions in bicarbonate aqueous solution. Applied Catalysis A: General, 2014, 475: 297-304
- [21] 章飞芳, Ayfer Y., 张青, 等. 臭氧氧化活性染料及其降解产物毒性研究. 精细化工, 2003, 20(11): 682-687
Zhang Feifang, Ayfer Y., Zhang Qing, et al. Ozonation of azo reactive dye and assessment of its toxicity. Fine Chemicals, 2003, 20(11): 682-687 (in Chinese)