

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.05.2014090205

于腊佳, 孙岚, 赖注治, 等. Fe-Cu 铁内电解处理甲基橙的谱学表征[J]. 环境化学 2015, 34(5): 977-982

YU Lajia, SUN Lan, LAI Zhuzhi, et al. Spectroscopic characterization of methyl orange degraded by Fe-Cu iron internal electrolysis [J].

Environmental Chemistry 2015, 34(5): 977-982

Fe - Cu 铁内电解处理甲基橙的谱学表征*

于腊佳^{1**} 孙 岚¹ 赖注治¹ 陈韵晴¹ 陈鸿博¹ 林昌健^{1,2}

(1. 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

摘 要 应用紫外-可见光谱(UV-VIS)、质谱(MS)和电子顺磁共振(EPR)对甲基橙印染废水在 Fe-Cu 铁内电解中的变化进行跟踪表征. 研究表明, pH = 3 时, 甲基橙在 Fe-Cu(质量比 1:1)和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)铁内电解体系中随着反应时间的增加在 400—600 nm 区域 UV-VIS 吸收峰面积逐渐减少; Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)吸收峰迅速蓝移至 350—550 nm 区域, 且吸收峰面积也逐渐减少. MS 正负离子模式测得甲基橙准分子离子峰强度逐渐减小, 但相应还检测到由于甲基橙分子断裂引起的逐渐变多的诸如芳香类和苯环裂解后共轭二烯物质的碎片信息. EPR 检测到 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的信号略有增加, 在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)中 Mn^{2+} 的 6 条超精细结构谱峰由弱转强. 这些研究表明, 在 Fe-Cu 铁内电解中甲基橙降解的原因之一是氧化还原反应破坏发色基团, 即偶氮双键的消失, 引起甲基橙溶液脱色; 另一原因是在微电场中, 甲基橙分子断裂为更小质荷比的分子离子碎片而引起甲基橙脱色降解. 这些研究结果为探索甲基橙溶液在铁内电解中脱色、降解机理提供有力的理论依据.

关键词 甲基橙, 铁内电解, 表征, 催化降解.

Spectroscopic characterization of methyl orange degraded by Fe-Cu iron internal electrolysis

YU Lajia^{1**} SUN Lan¹ LAI Zhuzhi¹ CHEN Yunqing¹
CHEN Hongbo¹ LIN Changjian^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

Abstract: The change of methyl orange in Fe-Cu iron internal electrolyzer was examined by UV-VIS, MS and EPR. The results showed that UV-VIS absorption peak in the range of 400—600 nm decreased with the increase of the reaction time in Fe-Cu (mass ratio 1:1) and Fe-Cu-Mn (mass ratio 1:1:0.05) iron internal electrolyzer when the solution pH was 3. Positive and negative ion mode MS displayed that the quasi-molecular or ion peaks of methyl orange gradually decreased, but the fragments produced by the degradation of methyl orange were detected. EPR signals assigned to Fe^{2+} and Fe^{3+} increased slightly and the six fine peaks assigned to Mn^{2+} changed from weak to strong signal. These results indicated that one of the degradation routes of methyl orange is that the azo double bond was destroyed by oxidation-reduction reaction in Fe-Cu iron internal electrolyzer, which results in the decoloration of methyl orange. Another route was that in weak electric field, methyl orange was broken down to smaller fragments with lesser m/z. It is helpful to explore the efficiency of catalytic degradation and the degradation mechanism in the decoloration of methyl

2014 年 9 月 2 日收稿.

* 福建省高校产学研合作科技重大关键资助项目(2012H6008); 福州市科技计划项目(2013-G-92)资助.

** 通信联系人, Tel: 0592-8945348; E-mail: ljiyu@xmu.edu.cn

orange in iron internal electrolyzer.

Keywords: methyl orange, iron internal electrolysis, characterization, catalytic decomposition.

目前人们普遍使用人工合成的偶氮染料,这种染料含有一个或多个偶氮基团及复杂的芳香环,具有化学结构稳定、可生化性低的特点。多数偶氮染料及其降解产物具有强烈的致癌、致畸、致突变等毒性,因此研究偶氮染料造成的污染问题已引起广泛关注,其脱色降解也成为世界性的研究难点和热点^[1-4]。

铁-碳铁内电解法是前苏联在 20 世纪 70 年代提出用于处理工业废水的方法,80 年代传入我国,我国广大科技工作者对此技术进行了广泛深入的研究。由于铁屑易氧化板结、表面钝化,出现沟流现象,从而大大降低了其对废水的处理效率。进入 21 世纪后,由于国家对环境保护的高度重视,用铁内电解处理工业废水的研究又掀起了新的高潮。广大科技工作者针对铁内电解法存在铁碳易板结、钝化、跑碳的问题进行了很多改进研究^[5-10]。迄今铁铜铁内电解应用研究的报道较多、理论研究甚少,尤其催化剂在脱色降解的应用报道更少。对于印染废水在铁内电解中的色度和用重铬酸钾作为氧化剂测定出的化学耗氧量(COD_{Cr})降低的原因究竟是染料分子发色基团消失还是染料分子断裂成分子碎片等问题,将是解决印染废水处理的关键。

本文以含有一个偶氮基的甲基橙溶液的脱色降解为例,应用紫外-可见光谱(UV-VIS)、质谱(MS)和电子顺磁共振(EPR)分别对 Fe-Cu 铁内电解过程中偶氮染料甲基橙分子和 Fe、Mn 的金属价态进行跟踪表征,以期探索催化降解效率和甲基橙废水溶液在铁内电解中脱色降解机理提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

上海金迈仪器仪表有限公司生产 PHS-25 型 pH 计;日本岛津 UV-2100 紫外可见分光光度计;美国 Thermofisher Finnigan LCQ 液相质谱仪;德国 BRUKER EMX-10/12 顺磁共振波谱仪。

甲基橙, MnO₂, CuSO₄ 均为 CP 级,中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2 样品制备

铁屑:称取厦门市杏林机器厂机床切削刨花若干,用洗衣粉清洗刨花污渍,再用 0.02 mol·L⁻¹ NaOH 除油,用 0.01 mol·L⁻¹ 硫酸溶液除锈处理,然后用自来水冲洗 3 次,用去离子水洗 1 次,凉干备用。

铜屑:称取厦门市杏林机器厂机床切削铜刨花若干,用洗衣粉清洗刨花污渍,再用 0.01 mol·L⁻¹ 硫酸溶液去除表面铜绿,然后用自来水冲洗 3 次,用去离子水洗 1 次,凉干备用。

称取 20 mg 甲基橙,溶于 1 L 去离子水中配制 20 mg·L⁻¹ 甲基橙溶液;用 1 mol·L⁻¹ HCl 调节甲基橙溶液为 pH=3,备用。

称取 2 g 铁屑和 2 g 铜屑混合后放入 100 mL 电解池中,制成 Fe-Cu(质量比 1:1) 填料;另称取 2 g 铁屑、2 g 铜屑和 0.1 g MnO₂ 混合后放入另一个 100 mL 电解池中,制成 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 的填料,备用。

1.3 仪器分析

1.3.1 紫外可见分光光度计(UV-VIS) 表征

分别取 2 份上述预先配制的甲基橙溶液 50 mL,注入放置 Fe-Cu(质量比 1:1) 或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 填料的铁内电解池中,分别将注入前的甲基橙溶液和注入后经搅拌棒充分搅拌并反应 2、10、20、30、40、90 min 后的电解液各取出 1.5 mL 到比色皿中进行 UV-VIS 表征,在 200—700 nm 下测试铁内电解过程中甲基橙印染废水的吸光度变化。

1.3.2 质谱(MS) 表征

分别取 2 份以上已配制甲基橙溶液 50 mL,各注入已备的 Fe-Cu(质量比 1:1) 或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 填料的铁内电解池中,分别将注入前的甲基橙溶液和注入后经搅拌反应 2、10、30 min 后的电解液各取出 1 mL 进行 MS 表征,对甲基橙溶液在 Fe-Cu 铁内电解体系中分子裂解进行跟踪检测。实验条件:ESI 正、负离子检测,加热毛细管温度 220 °C,鞘气 8 L·min⁻¹。

1.3.3 顺磁共振波谱仪(EPR)表征

分别取 2 份以上已配制甲基橙溶液 50 ml,各注入已备的 Fe-Cu(质量比 1:1)或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)填料的铁内电解池中,经搅拌反应 2、10、30 min 后的电解液各取出 10 μ L 注入 Φ 1mm 石英毛细管中进行 EPR 表征,对甲基橙溶液在铁内电解体系中氧化还原反应跟踪检测. 实验条件: X 波段,调制频率 100 kHz,调制幅度 0.2 mT,输出功率 20 mW.

2 结果与讨论

2.1 甲基橙溶液在 Fe-Cu 铁内电解体系中的 UV-VIS 表征

图 1(a)和(b)分别是甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1)和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)铁内电解体系中不同反应时间下的 UV-VIS 谱图. 图 1(a)0 min 为未经反应的甲基橙溶液的 UV-VIS 谱线.

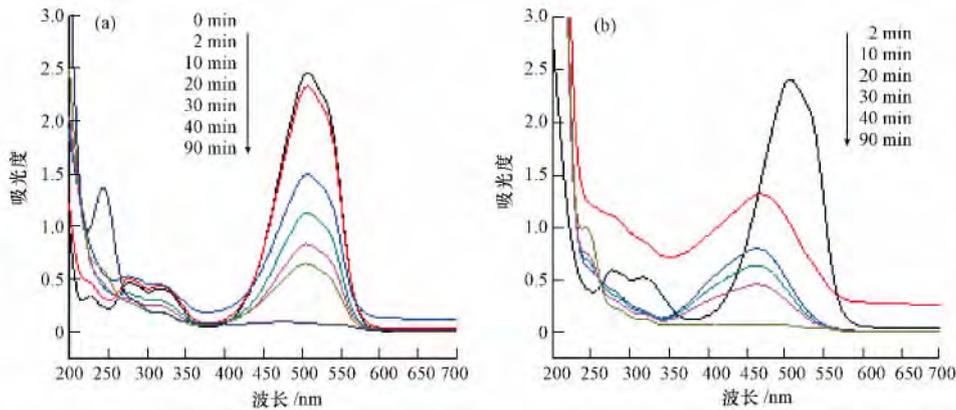


图 1 甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1) (a) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) (b) 铁内电解中不同反应时间下的 UV-VIS 谱

Fig. 1 The UV-VIS spectra of methyl orange solution in Fe-Cu(mass ratio 1:1) (a) and Fe-Cu-Mn(mass ratio 1:1:0.05) (b) iron internal electrolysis after different reaction time

由图 1(a)可以看出,随着反应时间的延长,甲基橙的特征 400—600 nm 区域吸收峰(偶氮)面积逐渐减小,表现下甲基橙溶液的淡玫瑰红色逐渐变浅,400—600 nm 区域的吸收峰在 90 min 后几乎消失,溶液呈黄色.吸收峰变化是甲基橙及其断裂产物浓度改变的综合结果.随着反应时间的增加,甲基橙浓度逐渐降低.图 1(b)与图 1(a)的变化规律相同,但随着反应时间的增加,在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)铁内电解体系的反应体系溶液的吸收峰迅速蓝移至 350—550 nm,且最高吸收峰蓝移至 460 nm 左右,脱离甲基橙溶液的特征峰吸收区,向芳香类物质特征吸收峰偏移.随着反应时间增加,该吸收峰值降低,芳香类物质可能继续裂解为共轭二烯体系(至 250 nm 左右).从某种意义上说这表明 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)铁内电解体系中甲基橙溶液的降解速率比在 Fe-Cu(质量比 1:1)铁内电解体系中快;2 个铁内电解体系降解的中间产物有所不同.

2.2 甲基橙溶液在 Fe-Cu 铁内电解体系中的 MS 表征

图 2 是反应前甲基橙溶液(pH=3)的正、负离子 MS 检测谱.图 3 为甲基橙溶液在 Fe-Cu(1:1,质量比)或 Fe-Cu-Mn(1:1:0.05,质量比)不同反应时间的铁内电解中的正离子模式 MS 检测谱.表 1 为不同反应时间下甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1)或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05)铁内电解体系中的正/负离子 MS 检测结果.

如表 1 所示,甲基橙溶液正离子 MS 检测得到甲基橙($C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$,相对分子质量 $M=327$)的 $M+H^+$ 准分子离子峰($m/z=328$)和由 H^+ 取代碱金属 Na^+ 且质子化后较强的准分子离子峰($m/z=306$);负离子 MS 检测得到甲基橙由 H^+ 取代碱金属 Na^+ 且去质子后的准分子离子峰($m/z=304$).

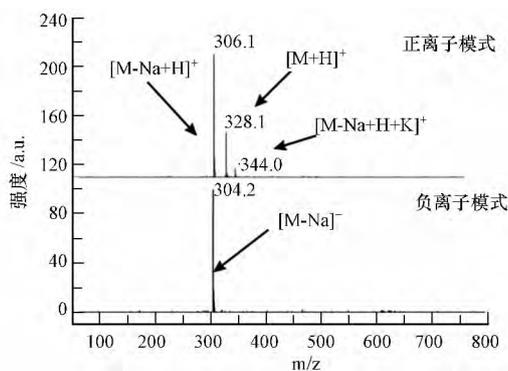


图2 甲基橙溶液的 MS 谱

Fig. 2 The MS spectra of the methyl orange solution

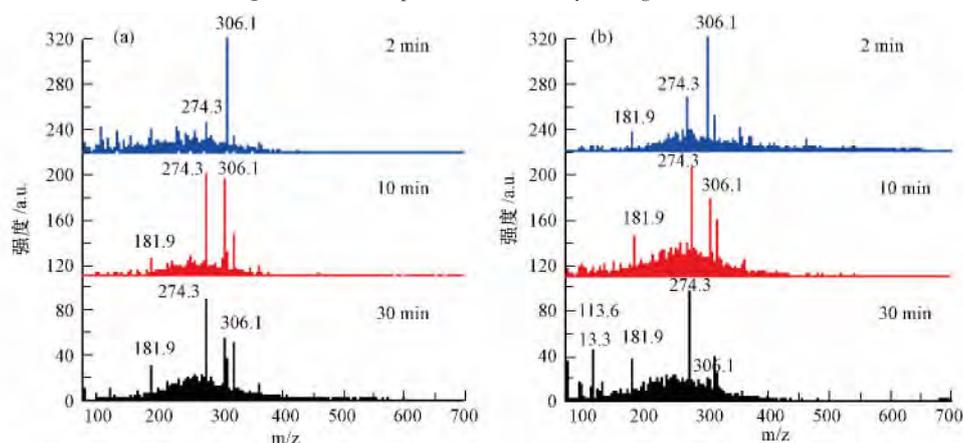


图3 甲基橙溶液在 Fe-Cu (1:1, 质量比) (a) 和 Fe-Cu-Mn (1:1:0.05, 质量比) (b) 铁内电解中的正离子模式 MS 谱

Fig. 3 The MS spectra of the methyl orange solution in Fe-Cu (mass ratio 1:1) (a) and Fe-Cu-Mn (mass ratio 1:1:0.05) (b) iron internal electrolysis in positive ion mode

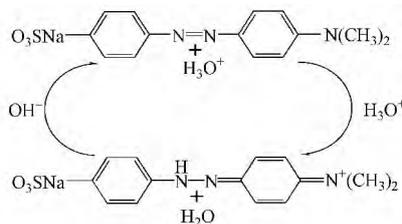
表1 不同反应时间下甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1), 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05), 铁内电解中的正/负离子 MS 检测

Table 1 The MS detection result in positive /negative ion mode of the methyl orange solution and the methyl orange solution in Fe-Cu (mass ratio 1:1); in Fe-Cu-Mn (mass ratio 1:1:0.05), iron internal electrolysis after different reaction time

检测对象	可能化合物	准分子离子峰或碎片峰 m/z(相对丰度)
甲基橙溶液		
正离子	$[M-Na+2H]^+$, $[M+H]^+$, $[M-Na+H+K]^+$	306(100) 328(30) 344(10)
负离子	$[M-Na]^-$	304(100)
Fe-Cu 甲基橙溶液:		
正离子	$[M-Na+2H]^+$, $[C_6H_5SO_3HNa]^+$	
2 min		306(100) 274(20) 181(10)
10 min		306(90) 274(100) 181(20)
30 min		306(60) 274(100) 181(30)
负离子	$[M-Na]^-$, $[2H_2SO_3-H]^-$	
2 min		304(100) 197(50) 163(20)
10 min		304(100) 197(90) 163(30)
30 min		304(40) 197(100) 163(80)
Fe-Cu-Mn 甲基橙溶液:		
正离子	$[M-Na+2H]^+$, $[C_6H_5SO_3HNa]^+$	
2 min		306(100) 274(40) 181(20)
10 min		306(60) 274(100) 181(30)
30 min	$[-CH=CH-]_n$	306(20) 274(100) 181(40) 113(50) 73(40)
负离子	$[M-Na]^-$, $[2H_2SO_3-H]^-$	
2 min		304(100) 197(90) 163(70)
10 min		304(80) 197(100) 163(90)
30 min		304(10) 197(100) 163(100)

以此推测在 $\text{pH} = 3$ 时,该体系甲基橙分子主要以 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{H}$ 的形式存在(相对分子质量为 305)。Fe-Cu(质量比 1:1) 铁内电解中甲基橙的准分子离子峰 m/z 306,随着反应时间增加出现 m/z 274 和 181 两个逐渐增强的质谱峰,而 m/z 306 谱峰随之降低,表明甲基橙在 Fe-Cu(质量比 1:1) 铁内电解中随着反应时间增加,一部分降解为 m/z 274 和 m/z 181 的分子离子碎片。Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解反应中随着反应时间增加伴随着 m/z 306 谱峰强度降低, m/z 274 和 181 谱峰的强度增加速度比在 Fe-Cu(质量比 1:1) 铁内电解中强外还出现更小的 m/z 113 和 73 新谱峰。在负离子 MS 检测中:Fe-Cu(质量比 1:1) 或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中反应最初甲基橙准分子离子峰 m/z 304 强度最高,但随着反应时间的增加逐渐减小,且后者减少得更为明显。综上表明,甲基橙分子处于偶氮或醌式的共轭体系,在酸性溶液中甲基橙分子在微电场中裂解成分子量较小且易被裂解的芳香类物质(c1ccc(cc1)S(=O)(=O)N[Na+], m/z 181); Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中除了出现芳香类物质外还出现了质荷比更小苯环裂解后的共轭二烯物质(—CH=CH—CH=CH—) 的分子离子碎片,说明余下醌式结构发生电子重排再进一步裂解,从而使甲基橙溶液降解得更快、更彻底。表观上溶液颜色也相应地由淡玫瑰红向黄色转化。由此说明甲基橙脱色的原因之一是甲基橙在 Fe-Cu(质量比 1:1) 或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解中裂解为分子量较小的碎片,导致甲基橙脱色降解,后者甲基橙的降解速度更快,说明 MnO_2 催化剂能加速甲基橙脱色和降解。

甲基橙共轭方程式:



2.3 甲基橙溶液在铁内电解体系中的 EPR 表征

在铁内电解过程中,甲基橙脱色的原因除了断裂成分子离子碎片而被降解外,是否与甲基橙在微电解池中的氧化还原反应有关? 为了研究这一问题,本文应用 EPR 跟踪 Fe-Cu(质量比 1:1) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 2 个铁内电解体系中 Fe、Mn 信号随反应时间的变化。图 4 为溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中的 EPR 谱。

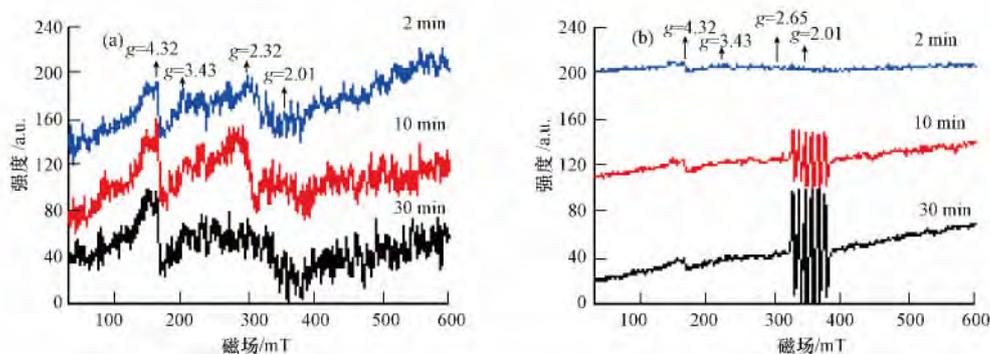


图 4 甲基橙溶液在 Fe-Cu (1:1, 质量比) (a) 和 Fe-Cu-Mn (1:1:0.05, 质量比) (b) 铁内电解中的 EPR 谱

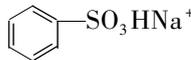
Fig. 4 The EPR spectra of the methyl orange solution in Fe-Cu (mass ratio 1:1) (a) and Fe-Cu-Mn (mass ratio 1:1:0.05) (b) iron internal electrolysis

在 Fe-Cu(质量比 1:1) 铁内电解体系中, EPR 测得 $g = 4.32$ 和 $g = 2.01$ (被指认为 Fe^{3+})^[11-13] 的强度随反应时间的延长略有增强; $g = 3.43$ 、 2.32 和 2.65 (被指认为 Fe^{2+})^[11-12] 的顺磁信号逐渐向 Fe^{3+} 信号转移。在 $\text{pH} = 3$ 的酸性条件下,甲基橙(呈酸式形式)在微电场作用下可能被氧化为有机酸、有机硝基、胺基等化合物^[14] 而破坏偶氮双键,导致甲基橙的脱色。由图 4(b) 可见,分别指认为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的顺磁信号随着反应时间的增加而变化,其变化规律与在 Fe-Cu(质量比 1:1) 铁内电解体系中的实验结

果相一致,所不同的是甲基橙溶液在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 体系中被指认为 Fe^{2+} 的顺磁信号强度变化不甚明显,说明 Fe 从零价被氧化为 3 价的过程中, Fe^{2+} 状态的存在时间较短;反应 10 min 以后,在 $g = 2.0$ 附近出现 6 条超精细结构的 EPR 信号(指认为 Mn^{2+} 的 EPR 特征信号^[15]);且反应 30 min 后,这个超精细结构的 EPR 信号大大增强.从图 1 的 UV-VIS 谱可以看出,在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中,甲基橙的脱色比在 Fe-Cu(质量比 1:1) 体系快,说明在有 MnO_2 催化剂存在的情况下,由于 Mn^{4+} 的催化作用,加速了甲基橙的降解,这时 MnO_2 从 Mn^{4+} 价转变为 Mn^{2+} ,从相关的标准电极电位 $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1.23 \text{ V}$ 、 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.771 \text{ V}$ 和 $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ 可以看出,由于 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的电位比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 要高得多,它与 Fe^{2+}/Fe 构成电池的氧化还原电位大约在 1.6 V,因此 MnO_2 的存在大大加速了甲基橙溶液的氧化还原速度,因而在催化剂 MnO_2 存在下有效提高了甲基橙的脱色效率.这一结果也证实了先前我们对 MnO_2 催化作用的推测^[9].

3 结论

(1) 对反应前的甲基橙溶液、在 Fe-Cu(质量比 1:1) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中不同反应时间下的甲基橙溶液分别进行 UV-VIS 跟踪检测表明,甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中随反应时间的增加而逐渐脱色,而且在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 体系中甲基橙溶液脱色速率比在 Fe-Cu(质量比 1:1) 体系中大.

(2) 甲基橙溶液在 Fe-Cu(质量比 1:1) 和 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中的正、负离子模式 MS 跟踪检测均表明,在微电解体系中的甲基橙分子处于偶氮或醌式的共轭体系,在酸性溶液中甲基橙分子在微电场中易裂解为(, m/z 181) 的芳香类物质等分子离子碎片;Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解体系中出现了苯环裂解后的共轭二烯物质($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) 等分子离子碎片,由此说明甲基橙脱色的原因之一是甲基橙在 Fe-Cu(质量比 1:1) 或 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 铁内电解中裂解为分子质量较小的碎片,导致甲基橙脱色降解.

(3) 甲基橙溶液在铁内电解中的 EPR 跟踪检测结果表明,体系中 Fe 还原为 Fe^{2+} ,继而还原为 Fe^{3+} ,从而使甲基橙得以氧化破坏偶氮双键导致脱色降解.在 Fe-Cu-Mn(质量比 1:1:0.05) 体系中,EPR 检测到伴随着反应时间的增加而增强的 Mn^{2+} 信号,说明 Mn 参与催化反应,提高了脱色速率;在铁内电解中,氧化还原反应为甲基橙脱色降解的另一原因.

(4) 三大谱学的表征结果以期探索催化降解效率和甲基橙废水溶液在铁内电解中脱色降解机理提供理论依据.

参 考 文 献

- [1] 钱霍飞,王安,蒋红. 纺织行业常见受限物质的危害和法规要求及其替代—偶氮染料[J]. 中国纤检, 2013, 14: 85-88
- [2] 王莉,李琛琛. Citrobacter SP LW-3 对偶氮染料甲基橙的降解脱色特性研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2213-2218
- [3] Saratale R G, Saratale G D, Chang J S, et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42: 138-157
- [4] Ghodake G S, Telke A A, Jadhav J P, et al. Potential of brssica juncea in order to treat textile effluent contaminated sites [J]. International Journal of Phytoreme, 2009, 11: 1-13
- [5] 刘霞,卢毅明,马鲁铭,等. 催化铁内电解反应床对水中酸性红 B 的脱色研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1): 98-102
- [6] 司婧,邓欢欢,薛早早,等. 铁铜内电解-膨润土组合工艺处理含铬废水[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(5): 71-74
- [7] 王俊钧,蒋进元,胡翔,等. 铁铜内电解处理二步湿法腈纶聚合单元废水[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1297-1300
- [8] 卢永,严莲荷,李兵,等. 镀铜铁内电解预处理焦化废水的研究[J]. 精细化工, 2008, 25(3): 269-272
- [9] 陈鸿博,林昌健,孙岚,等. 铁内电解催化剂及其制备方法[P]. 中国, 101934230B, 2010. 10.
- [10] 孙岚,李静,王成林,等. 钛基 TiO_2 纳米管阵列的光催化活性[J]. 无机化学学报, 2009, 25(2): 334-338
- [11] 裘祖文. 电子自旋共振波谱[M]. 北京: 科学出版社, 1980, 22-311
- [12] Altshuler T S, Bresler M S, Goryunov Y V. Investigation of ESR on Fe ions in Kondo Dielectric SmB_6 [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2007, 20(2): 127-130
- [13] 姜招峰,郑荧光,杨翰仪,等. $\text{O}^{\cdot -2}$ 损伤过氧化氢酶过程中辅基 Fe(III) 的 ESR 波谱[J]. 青岛海洋大学学报, 1998, 28(2): 259-262
- [14] 王海人,石兴阳,付亚平,等. 镀铜铁内电解法用于甲基橙的脱色研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F): 319-321
- [15] 张刚生,谢先德,温桂兰,等. 珍珠层中的锰及其电子顺磁共振谱特征[J]. 海洋科学, 2003, 27(4): 44-48