

Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在水中催化杀菌的影响因素

常青云¹, 贺泓¹, 曲久辉¹, 赵进才²

(1 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了不同实验条件下磷酸铝负载的银-铈催化剂(Ag-Ce/AlPO₄)在水中 对大肠杆菌(*E. coli*)的催化杀灭作用。结果表明, 催化杀菌效果随初始菌液浓度的增加而减弱, 但当初始菌液浓度为 5×10^5 CFU/ml 时, 120 min 内即可使 *E. coli* 100% 灭活, 可以满足饮用水消毒要求。固定初始菌液浓度后, 在室温 25~40 °C 时, 催化杀菌活性随温度的升高而显著增强。适当调节反应体系的 pH 值, 发现弱碱性条件下催化杀菌活性较高, 而强酸性条件下几乎完全没有杀菌活性。结合不同 pH 值条件下的电子自旋共振光谱测试结果, 证明弱碱性条件更有利于强氧化性的 ·OH 产生, 进一步验证了 ·OH 的生成是催化剂具有高杀菌活性的决定因素。

关键词: 磷酸铝; 银; 铈; 负载型催化剂; 活性氧化物; 催化杀菌; 大肠杆菌; 饮用水

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influencing Factors in Catalytically Bactericidal Process of Ag-Ce/AlPO₄ Catalyst in Water

CHANG Qingyun¹, HE Hong^{1*}, QU Jiuhui¹, ZHAO Jincai²

(1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2 Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Influencing factors in the catalytically bactericidal process over a Ag-Ce/AlPO₄ catalyst against *E. coli* in water were investigated. The bactericidal effect of the catalyst decreased with the increase in initial bacterial concentration. A 100% inactivation of *E. coli* using Ag-Ce/AlPO₄ at 25 °C was achieved in 120 min when the initial bacterial concentration was 5×10^5 CFU/ml. Therefore, this catalytic method is sufficient for disinfection of drinking water. Once the initial bacterial concentration was fixed, the bactericidal activity increased with increasing temperature from 25 to 40 °C. The pH value also played an important role in the bactericidal process. The Ag-Ce/AlPO₄ catalyst exhibited high bactericidal activity under weak alkaline conditions, while almost no bactericidal effect was observed at acidic pH. Electron spin resonance was used to detect the reactive oxygen species involved in the bactericidal process at different pH values. Hydroxyl radical ·OH with strong oxidative ability proved to be formed under weak alkaline conditions and was not observed at acidic pH. These results give evidence of our proposed catalytically bactericidal mechanism, in which ·OH is the key intermediate responsible for the efficient inactivation of *E. coli* by Ag-Ce/AlPO₄ in water at room temperature.

Key words: aluminum phosphate; silver; cerium; supported catalyst; reactive oxygen species; catalytically bactericidal process; *E. coli*; drinking water

致病性微生物污染是影响饮用水安全最重要的因素之一, 直接关系人类的生存与健康。因此, 寻求

安全高效的饮用水消毒技术对于减少水媒疾病的传播, 提高公众健康水平具有十分重要的意义。目前

应用最为广泛的氯气和臭氧消毒法虽然具备高效性,但越来越多的研究表明杀菌过程中会产生三卤甲烷和溴酸盐等潜致癌消毒副产物,从而对人体健康造成潜在威胁^[1-3]。近年来,无机抗菌材料因其安全、稳定、不易产生二次污染等特点逐渐为人们所重视,其中 TiO₂ 光催化杀菌材料更是成为研究热点。但该技术在使用过程中必须有足够的光照或其他能量(如超声波和等离子体等)辅助方可有效发挥作用,设备相对复杂,因而限制了其大规模实际应用^[3-5]。我们前期研究结果表明^[5-7],在空气中,无需外加光照条件下,Al₂O₃ 负载的银催化剂(Ag/Al₂O₃)表面对 SARS 冠状病毒、大肠杆菌和多形德巴利酵母菌具有很好的杀灭作用,并提出了催化剂通过激活表面吸附的 O₂ 成为氧化性极强的活性氧物种,从而实现活性氧灭菌的催化杀菌机理。刘中民等^[8]对多种催化材料杀灭病毒的研究发现,许多催化材料对吸附在其表面的微生物都具有明显的破坏作用,说明催化灭活微生物是普遍存在的现象。

在前期气相中杀菌研究工作的基础上,我们重新设计开发了适用于水中催化消毒的新型 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂。该催化剂以具有良好吸附性能和离子交换能力的磷酸铝^[9,10]作为载体,负载活性组分银的同时负载适量具有强储氧能力的铈^[11,12],且经过初步实验已确定了水中催化杀菌过程的存在。另一方面,采用 AlPO₄ 作为载体和添加 Ce 组分都可以有效抑制 Ag⁺ 的溶出,有利于该催化剂应用于饮用水消毒。根据我们的实验结果,同时负载 Ag 和 Ce 的催化剂与只负载 Ag 的催化剂相比在催化活性上似乎看不出明显的区别。这也间接证明了 Ce 的添加实际上促进了整个催化氧化过程中氧的循环,从而促进了催化氧化杀菌作用^[13,14]。

为进一步明确杀菌过程中各种可能的因素对催化活性的影响,本文以大肠杆菌为目标指示菌,对不同初始菌液浓度、反应温度以及 pH 值等条件下 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的杀菌活性进行了系统考察,并结合电子自旋共振光谱(ESR)实验结果从催化机理上进行了探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取适量拟薄水铝石缓慢加入到 1 mol/L 磷酸水溶液中,边加边快速搅拌,继续搅拌 1 h 使其反应完全。按 Ag 与 Ce 摩尔比为 1:1 的比例称取适量

硝酸银和硝酸铈溶于水,加入到上述反应浆液中,于室温下继续搅拌 2~3 h。随后将反应混合物于 60 °C 减压蒸干溶剂,120 °C 烘箱中烘干过夜。最后经马弗炉 600 °C 焙烧 3 h,粉碎,过筛,即得 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂样品。本实验中所使用的 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂均为含 Ag 4%(质量分数)的样品,杀菌实验中以未负载任何活性组分的载体(AlPO₄ 粉末)作为对照。

1.2 催化剂表征

采用美国热电公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征催化剂表面元素 Ag 和 Ce 的化学形态。Al K_α 辐射源,通能 20 eV,采用污染碳(C 1s 284.80 eV)进行校正,以消除荷电效应产生的峰位偏移。所得曲线采用扣除积分背景后进行 Gaussian-Lorentzian 拟合,在拟合曲线中高斯含量不低于 95%。

采用英国 Malvern 公司 Zetasizer 2000 型 Zeta 电位测试仪对去离子水中的催化剂和原始菌液的 Zeta 电位进行表征。

采用德国 Bruker 公司 ESP 300E 型电子自旋共振仪检测催化剂产生的羟基自由基(·OH)。待测溶液经快速混合均匀后立即转移至石英毛细管内用 ESR 波谱仪测定,操作条件为中心磁场 3 480.00 G,微波频率 9.75 GHz,微波功率 20.15 mW。

1.3 菌液配制

实验采用中国普通微生物菌种保藏中心提供的大肠杆菌 *Escherichia coli* K-12 菌种(ATCC8099,以下简称 *E. coli*)。首先将活化的 *E. coli* 接种到 50 ml LB 液体培养基(FLUKA)中,37 °C 培养 24 h。然后吸取其中 20 μl 接种到 50 ml 新鲜液体培养基中,相同条件下培养 4 h,以保证细菌处于活性较强的对数生长期。

培养过程完成后,采用离心的方法将 *E. coli* 从液体培养基中分离出来,并用无菌水稀释,配成一定浓度的初始菌液。最后用平板计数法确定该菌液的浓度,初始菌液的浓度在 1 × 10⁶ ~ 1 × 10⁸ CFU/ml (CFU 为菌落形成单位)。

1.4 杀菌活性实验

用移液器准确量取适量菌液加入盛有 100 ml 无菌去离子水的锥形瓶中,形成浓度为 1 × 10⁵ ~ 1 × 10⁷ CFU/ml 的菌悬液。称取 10 mg 催化剂加入到菌悬液中(使最终催化剂浓度为 100 mg/L)并计时,间隔一定时间取样,以无菌生理盐水梯度稀释后

进行平板计数, 计算残留活菌数. 整个反应过程均在恒温加热磁力搅拌器中进行, 严格控温并定速搅拌, 防止催化剂聚集沉积.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

前期实验中, 我们通过对比负载活性组分前后催化剂的 XRD 谱^[13, 14]发现, 负载 4% Ag 并按 Ag: Ce 摩尔比为 1:1 负载 Ce 后, 主要晶相仍为载体 AlPO₄ 的晶相, 没有观察到金属银及其氧化物的晶相, 表明金属 Ag 很好地分散在载体 AlPO₄ 表面, 没有改变 AlPO₄ 的结构. 同时样品中出现了 CePO₄ 和 CeO₂ 的晶相, 表明 Ce 可能以不同的氧化态分布于催化剂表面, 通过不同价态之间的转换而有效发挥其储放氧功能^[11, 12], 促进催化反应的进行.

为进一步确定催化剂表面 Ag 和 Ce 的价态及组成, 对 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂进行了 XPS 表征, 结果如图 1 所示. 可以看出, Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂上 Ag 3d_{5/2} 的结合能在 368.3 eV 左右. 根据文献

[15] 报道, Ag 的几种主要赋存状态——金属 Ag, Ag₂O 和 AgO 的 Ag 3d_{5/2} 的结合能分别为 368.3, 367.8 和 367.4 eV, 表明催化剂表面负载的 Ag 主要为金属态. 与前述 XRD 表征结果相联系, 可以认为金属态 Ag 很好地分散在载体 AlPO₄ 表面.

Ce 3d 的 XPS 谱中包括实验数据和经 Peakfit 软件分峰处理后的数据. Ce 3d 谱峰经软件拟合后可以分为四组八个峰^[16]. 位于 883.30, 886.45, 889.15 和 898.45 eV 的谱峰分别标记为 v, v', v'' 和 v''', 归属为 Ce 3d_{5/2} 特征峰. Ce 3d_{3/2} 特征峰出现在 901.15, 904.30, 907.06 和 915.10 eV, 分别标记为 u, u', u'' 和 u'''. 其中 v' 和 u' 来源于 Ce³⁺ 物种, v, v'' 和 v''' 以及 u, u'' 和 u''' 六个谱峰均来源于 Ce⁴⁺ 物种^[16-18], 通过积分面积计算可知 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 约各占 50%. 这一结果证明了前述推测, 即 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原对的相互转化使其具有良好的储放氧能力, 可为催化过程提供充足的氧来源.

2.2 初始菌液浓度的影响

初始菌液浓度是影响杀菌材料杀菌能力的重要因素, 因此我们分别在初始菌液浓度为 5 × 10⁵, 5 × 10⁶ 和 5 × 10⁷ CFU/ml 条件下考察了 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的杀菌活性, 并在初始菌液浓度为 5 × 10⁵ CFU/ml 条件下用未负载任何活性组分的 AlPO₄ 载体进行了对照实验, 结果如图 2 所示. 可以看出, 未负载任何活性组分的 AlPO₄ 载体对大肠杆菌几乎没有灭活作用, 在考察的 120 min 接触时间内仅使活菌数降低了约 1 个数量级, 这很可能源于 AlPO₄

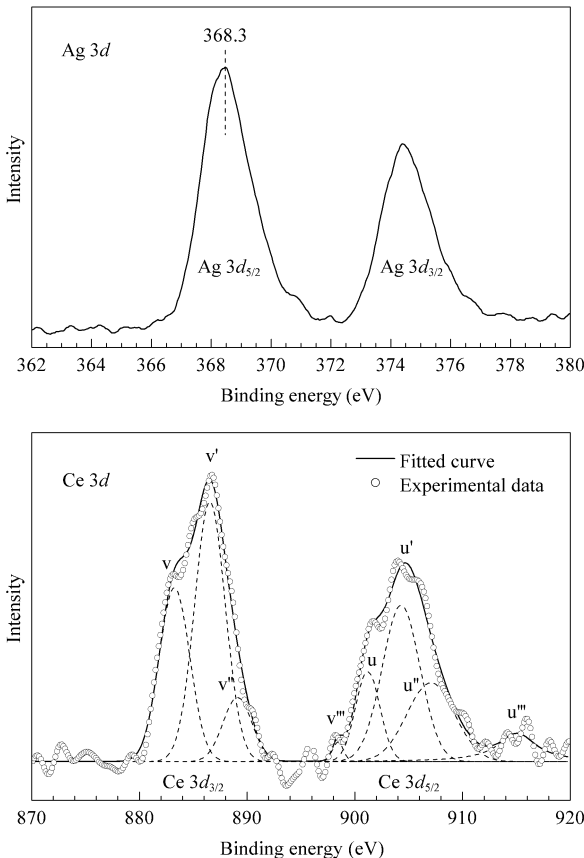


图 1 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的 Ag 3d 和 Ce 3d 的 XPS 谱
Fig 1 Ag 3d and Ce 3d XPS spectra of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst

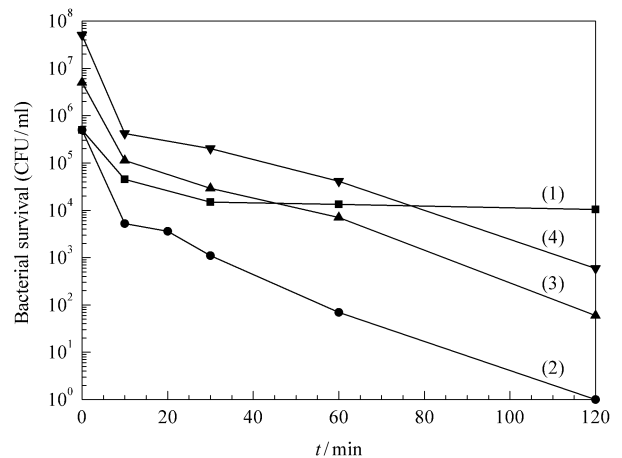


图 2 25 °C 下初始菌液浓度对 Ag-Ce/AlPO₄ 杀菌效果的影响
Fig 2 Effect of initial bacteria concentration on the bactericidal action of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst at 25 °C
Initial bacteria concentration (CFU/ml): (1) 5 × 10⁷ (AlPO₄ as catalyst), (2) 5 × 10⁵, (3) 5 × 10⁶, (4) 5 × 10⁷

良好的吸附作用^[9,10]. 而负载活性组分后, 催化剂的杀菌活性大大提高, 但随着初始菌液浓度的提高, 催化剂的杀菌效果明显减弱. 这可能是因为催化杀菌过程是一个接触反应的过程, 当菌液浓度过高时, 很多菌体接触不到催化剂表面, 或者不能与催化剂充分作用, 导致杀菌效率较低. 但值得指出的是, 当初始菌液浓度为 5×10^5 CFU/ml 时, 120 min 内即可使细菌 100% 灭活, 而饮用水中的细菌浓度远远小于 10^5 数量级, 所以该催化剂完全可以满足饮用水消毒的要求.

2.3 温度的影响

细菌的生长受温度影响十分显著, 在适宜生长的温度范围(25~40 °C)内, *E. coli* 的生长速度随温度的升高而加快, 因此我们考察了 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在不同温度条件下的杀菌效果. 考虑到实际应用时一般是在室温条件, 结合 *E. coli* 的适宜生长温度不宜过低或过高, 我们分别选取 25, 30, 35 和 40 °C 作为考察温度进行了杀菌实验, 结果如图 3 所示. 为了更加清楚地表现出不同温度条件下杀菌作用的差别, 本实验中采用的初始菌液浓度略高于前述杀菌实验, 为 5×10^6 CFU/ml.

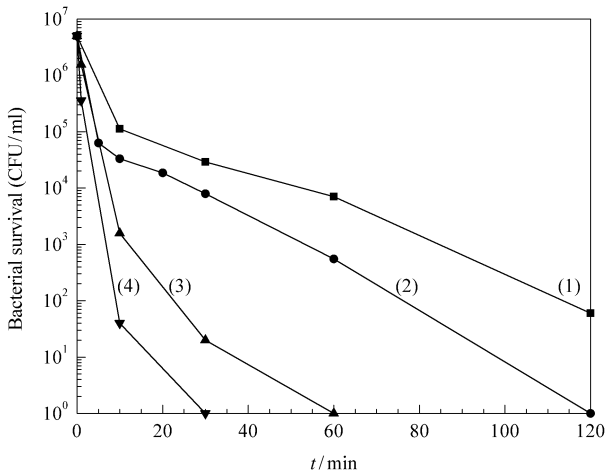


图 3 不同温度下 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的杀菌效果

Fig 3 Bactericidal activity of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst at different temperatures
(1) 25 °C, (2) 30 °C, (3) 35 °C, (4) 40 °C

由图可以看出, 催化剂的杀菌活性随着温度的升高明显增强, 当温度达到 40 °C 时, 仅需 30 min 即可达到 100% 的灭菌率. 这一结果进一步验证了催化作用的存在, 并且杀菌活性增强与细菌生长速度加快的趋势相一致, 表明该催化剂是一种具有潜在应用价值的高效催化灭菌材料.

2.4 pH 值的影响

溶液的酸碱性是影响在水中进行的反应的另一个重要因素, 因此我们也考察了 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在不同 pH 值条件下的杀菌活性. 未经调节的反应体系的初始 pH 值为 6.01, 考虑到适宜细菌生长的 pH 值范围为 4.0~9.0, 分别用稀硝酸和氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 值为 3.99 和 8.01, 结果如图 4 所示. 可以看出, Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的杀菌活性随着 pH 值的增大而显著增强, 在 pH 值为 3.99 时几乎未表现出任何杀菌活性, 而当 pH 值增加到 6.0 以上时在 120 min 内可达到对细菌的 100% 灭活, 且杀菌活性不随 pH 值的增加而提高.

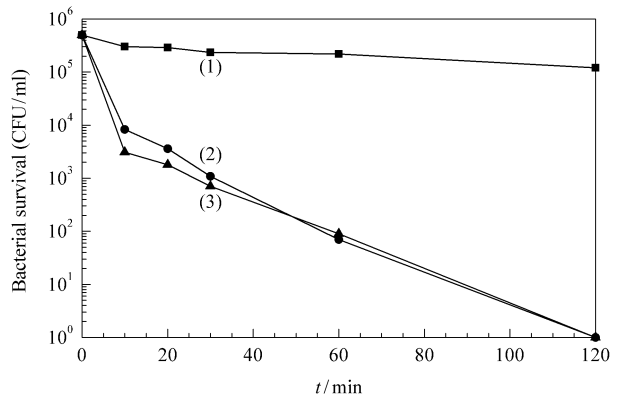


图 4 不同 pH 值下 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂的杀菌活性

Fig 4 Bactericidal activity of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst at different pH values
(1) pH=3.99, (2) pH=6.01, (3) pH=8.01

由于催化剂的 Zeta 电位与 pH 值密切相关, 而 Zeta 电位又决定了催化剂在不同条件下表面电荷的种类, 为了验证是否表面电荷种类的改变导致催化剂对 *E. coli* 吸附作用的变化, 从而影响了杀菌活性, 我们对不同 pH 值条件下催化剂和 *E. coli* 的 Zeta 电位分别进行了考察, 结果如图 5 所示. 可以看出, Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在 pH<6 的条件下表面带正电荷, 在 pH 6~12 范围内表面均带负电荷. 而 *E. coli* 在 pH<3 的条件下表面带正电荷, 在 pH 3~12 范围内表面均带负电荷. 前面提到由图 4 的活性可知, 当 pH 值增加到 6 以后杀菌活性达到最高, 且基本保持不变. 在这个 pH 范围时催化剂和 *E. coli* 表面所带电荷相同, 均为负电荷, 而在催化剂和 *E. coli* 表面带相反电荷时的 pH 条件下杀菌活性反而很低或基本没有活性(图 4(1)). 因此可以认为催化剂与 *E. coli* 之间的吸附作用在杀菌过程中并未占据主导地位.

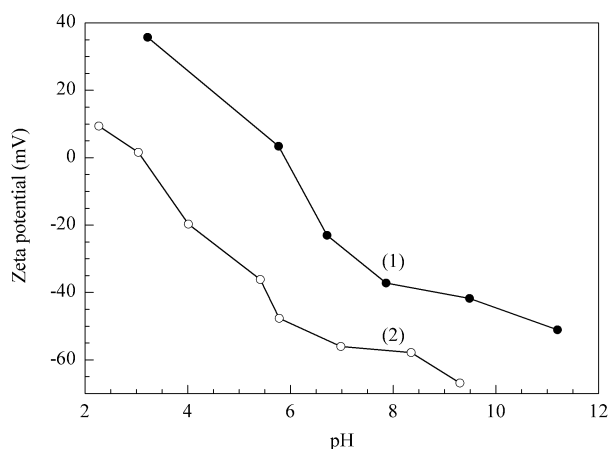


图 5 不同 pH 值下催化剂和 *E. coli* 的 Zeta 电位

Fig 5 Zeta potential of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst (1) and *E. coli* (2) at different pH values

最近, Zhao 等^[19, 20]报道 TiO₂ 水中可见光催化体系可生成并分解 H₂O₂, 且在分解 H₂O₂ 的过程中会产生具有强氧化性的 ·OH, 导致吸附在 TiO₂ 表面的有机物被氧化降解. 进一步研究表明, 随着体系 pH 值的增大, H₂O₂ 的分解速度加快, 氧化降解有机物的能力提高. 这一实验现象与本文反应体系的变化规律一致. 而且我们通过向反应体系中引入过氧化氢酶作为 H₂O₂ 的捕捉剂, 发现杀菌活性受到了明显的抑制, 表明确实有 H₂O₂ 的生成^[13, 14]. 因此我们推测, Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂也是通过活化表面吸附的氧生成 H₂O₂, 随后分解 H₂O₂ 产生 ·OH 实现对水中细菌有效杀灭的. 另外, H₂O₂ 的 pK_a = 11.56, 如果 pH 值太高则 H₂O₂ 稳定性减弱^[20], 所以会出现 pH 值增加到一定值后催化活性不再提高的现象.

2.5 活性氧物种的表征

为了进一步确定活性氧物种的存在及不同 pH 条件对其产生过程的影响, 我们采用 ESR 对催化体系进行了表征. ESR 是表征水溶液中 ·OH 存在的有效手段之一. 通过加入 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 作为自旋捕捉剂, 可以将短寿命的 ·OH 转化为稳定的 DMPO-OH· 自旋加合物, 直观检测相应的信号响应^[3, 21, 22], 从而方便地获得相关信息.

图 6 给出了不同 pH 值条件下 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在去离子水中加入 DMPO 后的 ESR 表征结果. 由图可以看出, 在 pH=3.99 的催化剂体系中没有任何信号变化(图 6(1)), 而在 pH=6.01 和 pH

=8.01 的催化剂体系中, 明显观察到了 DMPO-OH· 物种的四条特征谱线(强度比为 1:2:2:1), 证明反应过程中产生了 ·OH. 这一结果与前面的推测完全吻合, 即在合适的范围内, 较高的 pH 值有利于催化剂催化活化分子氧并生成 H₂O₂, H₂O₂ 分解产生 ·OH. 而 ·OH 具有极强的氧化性, 可以氧化灭活几乎所有的微生物^[3, 21, 22]. 因此, 可以认为催化剂表面产生的 ·OH 是催化杀菌过程的决定性因素. ESR 表征结果进一步证明了 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂可通过激活表面吸附的氧产生活性氧物种, 从而有效地实现催化氧化杀菌.

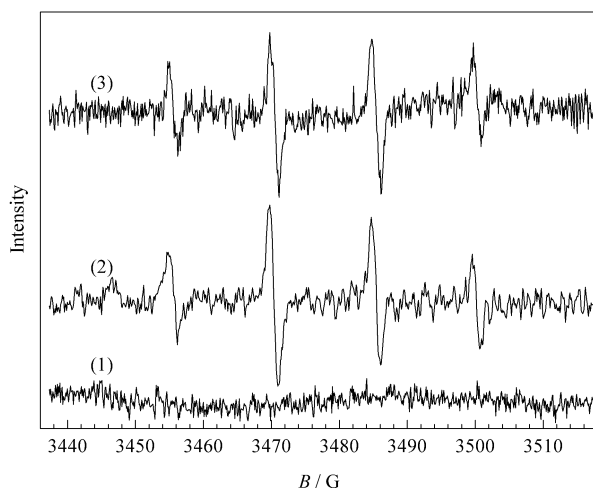


图 6 Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在 DMPO 水溶液中的 ESR 谱

Fig 6 DMPO spin-trapping ESR spectra of Ag-Ce/AlPO₄ catalyst recorded in deionized water
(1) pH=3.99, (2) pH=6.01, (3) pH=8.01
(DMPO—5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide.)

另外, 高迎新等^[23]在研究 Fe³⁺ 或 Fe²⁺ 均相催化 H₂O₂ 生成羟基自由基的规律时发现, 溶液 pH 值本身对 DMPO 捕捉测定 Fenton 体系产生的自由基有很大影响. 因此针对我们的催化反应体系, pH 值对自由基检测结果的影响还需更深入的研究.

3 结论

Ag-Ce/AlPO₄ 催化剂在室温无需外加能量的条件下即对 *E. coli* 表现出良好的催化杀菌活性. 催化杀菌效果随初始菌液浓度的增加而减弱, 但当初始菌液浓度为 5 × 10⁵ CFU/ml 时, 120 min 内即可使 *E. coli* 100% 灭活, 可以满足饮用水消毒要求. 固定初始菌液浓度后, 在适当的范围内, 较高的温度和中性偏弱碱性的条件均有利于杀菌过程的有效进行, 恰好与实际应用条件相匹配, 因此该材料极具应

用前景. 弱碱性条件有利于反应体系活化表面吸附的 O_2 生成 H_2O_2 , 随后分解产生具有强氧化性的 $\cdot OH$, 从而有效杀灭细菌, 验证了催化氧化的杀菌机理. 有关活性氧物种的具体产生机制及与其它微生物的相互作用仍需进一步实验研究.

参 考 文 献

- 董丽丽, 黄骏雄. 化学进展(Dong L L, Huang J X. *Progr Chem*), 2005, **17**(2): 350
- Koivunen J, Heinonen-Tanski H. *Water Res*, 2005, **39**(8): 1519
- Yu J C, Ho W K, Yu J G, Yip H, Wong P K, Zhao J C. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(4): 1175
- Ince N H, Belen R. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(9): 1885
- He H, Dong X P, Yang M, Yang Q X, Duan S M, Yu Y B, Han J, Zhang C B, Chen L, Yang X. *Catal Commun*, 2004, **5**(3): 170
- Chen M X, Yan L Z, He H, Chang Q Y, Yu Y B, Qu J H. *J Inorg Biochem*, 2007, **101**(5): 817
- 闫丽珠, 陈梅雪, 贺泓, 曲久辉. 催化学报(Yan L Zh, Chen M X, He H, Qu J H. *Chin J Catal*), 2005, **26**(12): 1122
- 刘中民, 张卓然, 许国旺, 杨凌, 马磊 等. 催化学报(Liu Zh M, Zhang Zh R, Xu G W, Yang L, Ma L *et al.* *Chin J Catal*), 2003, **24**(5): 323
- Campelo J M, Jaraba M, Luna D, Luque R, Marinas J M, Romero A A. *Chem Mater*, 2003, **15**(17): 3352
- Takita Y, Wakamatsu H, Li G L, Moro-Oka Y, Nishiguchi H, Ishihara T. *J Mol Catal A*, 2000, **155**(1-2): 111
- Martínez-Arias A, Fernández-García M, Salamanca L N, Valenzuela R X, Conesa J C, Soria J. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(17): 4038
- Hedriok S A, Chuang S C C, Almusaiter K, Stevens R W Jr. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(20): 4834
- 常青云, 贺泓, 曲久辉, 赵进才. 第五届全国环境催化与环境材料学术会议论文集. 烟台: 烟台大学(Chang Q L, He H, Qu J H, Zhao J C. Proceedings of the 5th Chinese National Conference on Environmental Catalysis and Materials. Yantai: Yantai Univ), 2007. 460
- Chang Q Y, He H, Zhao J C, Yang M, Qu J H. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(5): 1699
- Onodera Y, Iwasaki T, Chatterjee A, Ebina T, Satoh T, Suzuki T, Mimura H. *Appl Clay Sci*, 2001, **18**(3-4): 123
- Ferrizz R M, Gorte R J, Vohs J M. *Catal Lett*, 2002, **82**(1-2): 123
- Damyanova S, Bueno J M C. *Appl Catal A*, 2003, **253**(1): 135
- Liotta L F, Carlo G Di, Pantaleo G, Venezia A M, Deganello G. *Appl Catal B*, 2006, **66**(3-4): 217
- Wu T X, Liu C M, Zhao J C. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(23): 4862
- Li X Z, Chen C C, Zhao J C. *Langmuir*, 2001, **17**(13): 4118
- Hu C, Hu X X, Guo J, Qu J H. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5508
- Ma W, Huang Y P, Li J, Cheng M M, Song W J, Zhao J C. *Chem Commun*, 2003, (13): 1582
- 高迎新, 张昱, 杨敏, 胡建英. 环境科学(Gao Y X, Zhang Y, Yang M, Hu J Y. *Environ Sci*), 2006, **27**(2): 305

(Ed ChRH)