

文章编号:2095-0411(2017)01-0035-06

超声波-热联合活化过硫酸盐氧化修复 有机氯农药污染土壤

陈 垚,董良飞,张凤娥
(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:采用超声-热联合活化过硫酸钠降解土壤中的六六六,考察了超声时间、温度、过硫酸钠投加量、初始 pH 对降解过程的影响。实验结果表明:超声时间为 240min,温度为 60℃,过硫酸钠投加量为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 pH 为 5.4 时, α -六六六降解率可达 95.96%;提高温度、增加过硫酸钠浓度以及延长超声时间均对 α -六六六的降解效果有促进作用,改变反应初始 pH 对 α -六六六的去除影响不大;酸性条件下 α -六六六的去除效果略优于碱性条件和中性条件;超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -六六六的降解符合一级动力学模型,当温度在 40~80℃ 时,其反应活化能为 $75.64\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词:活化过硫酸盐;超声波; α -六六六;土壤修复

中图分类号:X 53

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.006

Degradation of Organochlorine Pesticides by Ultrasonic-Thermally Co-activated Persulfate in Soil System

CHEN Yao, DONG Liangfei, ZHANG Feng'e

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Degradation of HCH by ultrasonic-thermally activated persulfate in soil system was studied in this work. The effect of various operating parameters, viz, the reaction time of ultrasound, reaction temperature, initial concentration of persulfate and initial pH were systematically examined. The results showed that α -HCH degradation rate can reach 95.96% under the condition (ultrasonic time 240min, temperature 60℃, PS dosage $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5.4); The removal effect was found to be improved with increasing the reaction time, the temperature and the initial concentration of persulfate, The initial pH of the system was found to be having no significant effect on the degradation process; and the removal of the α -HCH was slightly better under acidic system than neutral and alkaline system; Further, oxidation reaction of α -HCH follows a pseudo-first-order kinetic model, the apparent activation energy achieved $75.64\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ when the temperature ranges from 40 to 80℃.

Key words: activated persulfate; ultrasonic; α -HCH; soil remediation

有机氯农药是一类难降解的有机污染物,因其具有环境持久性、生物积累性、半挥发性和致毒性等特性,对环境和人类健康具有较大潜在威胁,在中国已被禁止生产^[1-2]。但是由于中国作为农业大国,在 20 世纪

收稿日期:2016-08-15。

基金项目:江苏省创新基金项目(BY2014037-06)。

作者简介:陈垚(1992—),女,湖南茶陵人,硕士生。通讯联系人:董良飞(1972—),E-mail:dlf@cczu.edu.cn

60—80 年代曾大量生产和使用过滴滴涕(DDT)、六六六(HCH)、六氯苯(HCB)等 5 种有机氯农药(OCPs), 根据大量调查研究表明我国的大气、土壤、水体底泥普遍有 OCPs 的检出^[3-5]。特别是 OCPs 生产和使用过程中造成的点源污染, 即场地污染更需要特别关注, 这类场地多属于城市化工企业搬迁后遗留地, OCPs 残留水平高, 污染物成分复杂, 难于处理, 已成为当前亟需解决的土壤环境问题^[6-7]。

基于硫酸根自由基的高级氧化技术是近年来国内外学者关注的热点。过硫酸盐在水中电离产生过硫酸根离子 $S_2O_8^{2-}$, 是一类氧化能力较强的氧化剂, 它的标准氧化还原电位为 2.01V, 仅次于 O_3 , 大于 MnO_4^- 和 H_2O_2 ^[8]。 $S_2O_8^{2-}$ 可以在光(紫外线)、热、过渡金属离子等的活化下, $-O-O-$ 键发生断裂, 生成强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$ 。目前过硫酸盐的活化方式主要包括热活化、过渡金属离子活化、光活化、碱活化、活性炭活化等^[9-13]。

鉴于国内外对超声-热联合活化过硫酸盐氧化处理有机氯农药污染土壤的研究尚鲜有报道, 以六六六污染土壤为研究对象, 采用 $Na_2S_2O_8$ 为氧化剂, 结合超声-热联合活化的方法处理, 并对超声-热联合活化过硫酸盐氧化去除六六六的效果及其关键影响因素进行研究, 旨在为我国有机氯农药污染场地过硫酸盐氧化修复法的工程应用奠定理论及实验基础。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

供试土壤: 实验土壤采自学校东区未受农药污染的 0~20cm 的表层土, 其含水率为 17.8%, pH 为 6.3, 土壤置于室内阴凉处自然风干, 研磨后过筛, 装袋备用。称取 500g 风干后的无污染的土壤于 1L 烧杯中, 取 $1\,000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 α -六六六(α -HCH)石油醚溶液 40mL 混入, 用玻璃棒搅拌均匀, 于通风处风干 14d, 使得石油醚挥发完全, 污染土壤中的理论 α -HCH 质量分数为 $80\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 实测土壤中 α -HCH 的质量分数为 $73.52\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

实验药品: α -HCH 标准品(99.5%), 购自北京世纪奥科生物技术有限公司; 过硫酸钠, 氢氧化钠, 丙酮, 石油醚等试剂均为分析纯, 浓硫酸为优级纯, 购自上海国药试剂公司。

实验仪器: 气相色谱(GC2010, 岛津)、pH 计(FE20, 梅特勒)、超声波清洗器(SK8200HP, 上海科导超声仪器)、冷冻干燥机(LGJ-12, 北京博医康实验仪器)、离心机(TDL-5-A, 上海安亭科学仪器)。

1.2 实验方法

称取 3g 污染土壤加入 40mL EPA VOA 样品瓶中, 瓶盖内衬聚四氟乙烯/硅胶隔垫, 加入 20mL 一定浓度的 $Na_2S_2O_8$ 水溶液, 用稀 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 至所需值, 将 EPA VOA 样品瓶置于超声波清洗器中, 设定超声时间及反应温度, 反应完成后取出, 置于冰水中冷却 15min, 每个实验设置 3 个平行样。将样品瓶离心, 实现水土分离, 并反复用超纯水清洗土壤, 再离心, 最后将土壤置于冷冻干燥机中干燥, 待测。

土壤中 α -HCH 的提取: 取污染土壤 3g 于 40mL EPA VOA 样品瓶中, 加入 6mL 石油醚和丙酮的混合液($V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮})=1:1$)浸泡 6h 后, 置于超声波清洗器中超声 30min, 静置后取上层液体经 $0.45\mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤, 进气相色谱分析。

为了验证土壤中 α -HCH 的提取测定方法的准确性, 以空白土壤为研究对象, 采用上述的前处理方法, 分析了样品中添加 $10\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 α -HCH 的平均回收率和精密度, 验证方法的可靠性, 设置 3 次重复, 从检测结果看, 相对标准偏差(RSD)为 2.23%, 平均回收率为 95.25%, 测定方法的准确度良好, 满足分析测试要求。

1.3 分析方法

气相色谱: 气相色谱岛津 GC2010 型带 FID 检测器, 色谱柱 DB-5($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)。进样方式: 不分流进样, 进样量: $1\mu\text{L}$, 进样口温度为 280°C , 检测器温度为 280°C , 初始温度 100°C , 保持 5min, 以 $18^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度上升至 220°C , 保持 3min, 载气为 N_2 , 流量为 $0.9\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; H_2 流量为 $47\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流量为 $400\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 不同方式活化的效果比较

为了比较不同方式活化过硫酸盐对污染土壤中 α -HCH的去除效果,分别进行了超声波、热单独活化以及二者联合活化过硫酸盐的实验,经前期探索性实验,确定反应条件如下。

单独超声波:pH为5.4,超声处理时间为120min, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;单独热:pH为5.4,反应时间为120min, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 60°C ;超声-热:pH值为5.4,超声处理时间为120min, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 60°C 。实验结果如图1所示。

由图1可以看出,3种活化方法对于 α -HCH的去除均有一定的效果,但是超声波-热联合活化过硫酸盐对土壤中的 α -HCH的去除效果高于单独超声和单独热活化过硫酸盐。单独热活化过硫酸盐在处理120min后,对 α -HCH的去除率最高可达71.15%。相同处理条件下,超声波-热联合活化过硫酸盐对土壤中 α -HCH的去除率提高了11.6%。

在热活化过硫酸盐的基础上加入超声波,会促进土壤中的污染物解吸,并在一定程度上提高 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产率,从而将有机污染物高效快速的去除。超声波与热的协同作用,使得土壤中 α -HCH的去除率显著提高。

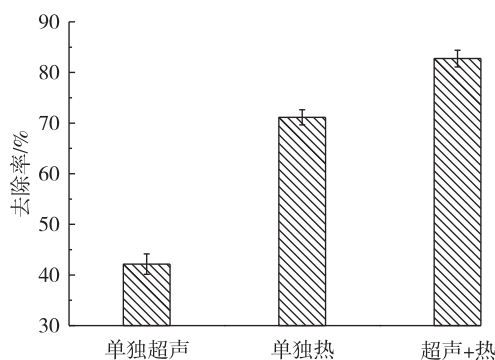


图1 不同活化方法对 α -HCH污染土壤的去除效果

2.2 超声波-热联合活化过硫酸盐去除 α -HCH的影响因素

2.2.1 超声时间

为了研究超声时间对超声波-热联合活化过硫酸盐对土壤中 α -HCH的降解的影响,本实验考察了超声时间在20、40、80、160、240、300min时超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -HCH的去除效果。在过硫酸盐浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 60°C ,pH为5.4时,不同超声时间下活化过硫酸盐对 α -HCH的降解如图2所示。

由图2知,随着反应时间的增加,土壤中 α -HCH的去除率随之上升,在初始的80min内,增加超声时间能够显著的提高 α -HCH的去除率。当反应时间达到240min时, α -HCH去除率为95.96%,继续增加超声时间,去除率变化不明显。在反应初期,土壤颗粒表面最外层的 α -HCH因与土壤颗粒的结合力较弱而容易被脱附下来,被过硫酸盐产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解。随着时间的延长,反应达到了一定程度,大部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被消耗掉, α -HCH去除率达到顶峰,氧化反应速度变慢,并且内层的 α -HCH分子因与土壤颗粒吸附紧密而难以被脱附下来,残留在土壤颗粒上的 α -HCH需要更长的时间才能被去除。综合考虑时间成本,本实验确定最佳超声时间为240min。

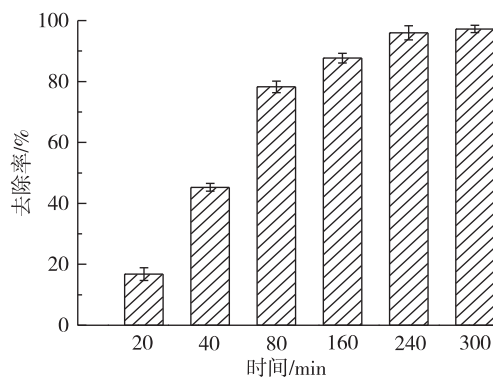


图2 超声时间对 α -HCH氧化的影响

2.2.2 温度

温度是影响活化过硫酸盐去除效果的一个重要因素。研究表明,一定范围内温度的升高有利于污染物的去除^[14]。为了研究不同反应温度对超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -HCH的降解的影响,本实验考察了反应温度在40、60、 80°C 时超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -HCH的去除效果。在过硫酸盐浓度 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,超声时间为240min,pH为5.4时,不同温度下活化过硫酸盐对 α -HCH的降解效果如图3所示。

由图3知, α -HCH的降解率随反应温度的升高而明显地增加。在 40°C , α -HCH的降解率最大只有39.61%。随着温度的升高, α -HCH降解率随之提高,而在 60°C 条件下,反应240min后 α -HCH降解率达到

了 95.96%, 在 80℃ 下反应 120min, α -HCH 几乎完全降解。由此表明升温对过硫酸钠降解 α -HCH 的效果提升十分明显。其原因是反应温度越高, 过硫酸钠中的一 O—O— 越容易断裂, 产生的自由基就越多, 从而使得 α -HCH 降解速率迅速增大。温度在 60℃、80℃ 时均能较快的降解 α -HCH, 但是 80℃ 时能耗过大, 因此, 选择 60℃ 作为降解 α -HCH 的温度。

2.2.3 过硫酸盐浓度

为了研究过硫酸盐浓度对超声波-热联合活化过硫酸盐对土壤中 α -HCH 的降解的影响, 本实验考察了过硫酸盐浓度在 0.05、0.1、0.2、0.4 mol · L⁻¹ 时超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -HCH 的去除效果。在反应温度为 60℃, 超声时间为 240min, pH 为 5.4 时, 不同浓度下活化过硫酸盐对 α -HCH 的降解如图 4 所示。

由图 4 可知, 利用超声波-热联合活化过硫酸盐处理 α -HCH 污染土壤, 随着过硫酸钠投加量的不断增大, α -HCH 降解率逐渐增大。当投加量为 0.05、0.1、0.2 和 0.4 mol · L⁻¹ 时, α -HCH 去除率分别为 66.41%、81.01%、95.96%、96.81%。可见在一定浓度范围内提高 Na₂S₂O₈ 浓度有利于提高降解率。这是因为 Na₂S₂O₈ 是自由基的来源, 高浓度的 Na₂S₂O₈ 有利于产生更多的 SO₄⁻ · 自由基从而促进污染物的降解。然而当进一步增大投加量时, α -HCH 的去除率并没有显著提升, 降解率的增幅趋于平缓, Na₂S₂O₈ 投加量为 0.4 mol · L⁻¹ 时对 α -HCH 的降解率比投加量为 0.2 mol · L⁻¹ 时仅提高了 0.85%。这可能是因为过多的 Na₂S₂O₈ 会消耗掉一部分 SO₄⁻ · 自由基, 并且当反应进行到一定阶段, 系统中大部分目标污染物被氧化降解后, 系统存在的多余硫酸根自由基会发生淬灭反应, 导致反应的终止。因此, 加入较高浓度的 S₂O₈²⁻, 污染物降解率的增加会变得非常有限。综合考虑成本和去除效果, 选择 0.2 mol · L⁻¹ 作为本实验条件下土壤修复的最佳 Na₂S₂O₈ 浓度。

2.2.4 初始 pH

为了研究初始 pH 对超声波-热联合活化过硫酸盐对土壤中 α -HCH 的降解的影响, 本实验考察了 pH 在 3、5、7、10 以及不调 pH (5.4) 时超声波-热联合活化过硫酸盐对 α -HCH 的去除效果。在反应温度为 60℃, 超声时间 240min, 过硫酸盐浓度为 0.2 mol · L⁻¹ 时, 不同初始 pH 下活化过硫酸盐对 α -HCH 的降解如图 5 所示。

由图 5 可知, 当初始 pH 从 3 到 10 变化时, α -HCH 的降解率并没有明显的变化, pH 为 3、5、7、10 时 α -HCH 降解率分别为 90.24%、96.13%、89.81%、92.96%。结果表明, 初始 pH 对 α -HCH 的降解影响不大, 酸性条件下的去除效果略优于碱性条件和中性条件。这可能是因为弱酸性条件下, 过硫酸盐的活化过程受到催化, 加速产生 SO₄⁻ ·, 从而促进了 α -HCH 的氧化降解; 随着 pH 的上升, 渐渐达到中性条件, 一部分 SO₄⁻ · 与 OH⁻ 反应生成 ·OH, 虽然 ·OH 的氧化还原电位较高于 SO₄⁻ ·, 但 ·OH 对污染物的氧化没有选择性, 并且对 SO₄⁻ · 具有清除作用, 又会降低 α -HCH 的氧化速率; 继续升高 pH 至碱性条件, 系统中 ·OH 占据主要地位, 由于其强氧化性, α -HCH 的降解率略有提升。不调节溶液的 pH, 即过硫酸钠与 α -HCH 污染土壤的混合液 pH 为 5.4 时, 降解率为 95.96%, 因此考虑实际应用的操作性方便, 可不进行 pH 调节。

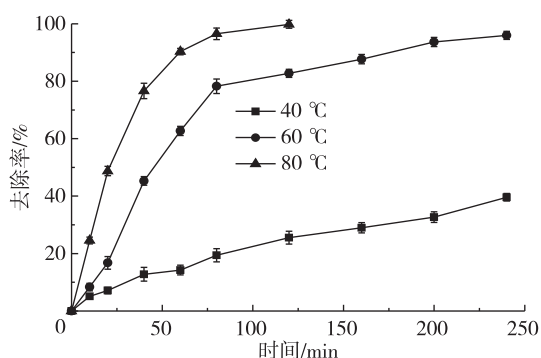


图 3 温度对 α -HCH 氧化的影响

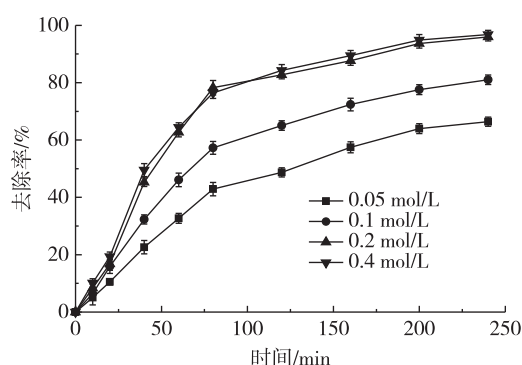


图 4 过硫酸盐浓度对 α -HCH 氧化的影响

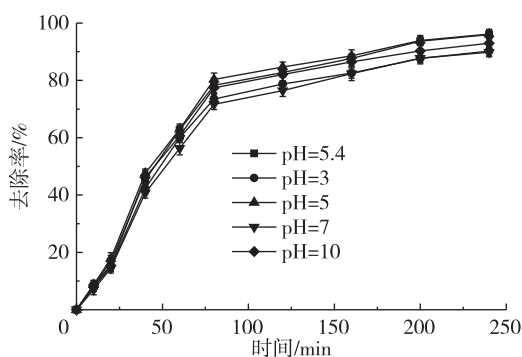


图 5 初始 pH 对 α -HCH 氧化的影响

在土壤反应系统中,过硫酸盐在热和超声波的作用下裂解产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 自由基,部分 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 及 $\cdot\text{OH}$ 自由基与吸附在土壤颗粒上的 $\alpha\text{-HCH}$ 发生氧化还原反应, $\alpha\text{-HCH}$ 易脱氯形成五氯环己烯作为中间产物,并进一步降解为无毒或低毒的有机物。

2.3 超声波-热联合活化过硫酸盐去除 $\alpha\text{-HCH}$ 的动力学分析

有文献研究表明,热活化过硫酸盐对污染物的去除过程符合一级动力学方程^[15-16],为了研究超声波-热联合活化过硫酸盐对 $\alpha\text{-HCH}$ 去除的动力学和热力学,将实验数据按式(1)进行拟合并结合式(2)计算反应活化能,数据处理结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,当反应温度分别为 40、60、80℃时,在一定的反应时间内拟合 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 的关系均近似为直线关系,即说明超声波-热联合活化过硫酸盐氧化 $\alpha\text{-HCH}$ 符合一级反应动力学。其中,反应温度为 40、60、80℃时,其反应速率常数分别为 0.001 9、0.013 4 和 0.050 6。由温度与 k 可以通过阿伦尼乌斯方程(式(2))计算得到氧化 $\alpha\text{-HCH}$ 过程的反应活化能,图 7 是以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到 40~80℃内热活化过硫酸钠降解 $\alpha\text{-HCH}$ 的反应活化能为 $75.64\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($R^2=0.99$)。

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中: C 为时间 t 时土壤中剩余 $\alpha\text{-HCH}$ 的质量分数, mg/kg ; C_0 为土壤中 $\alpha\text{-HCH}$ 的初始质量分数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k 为一级反应动力学常数 (min^{-1})。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: A 为频率因子, E_a 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314\text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; T 为热力学温度, K 。

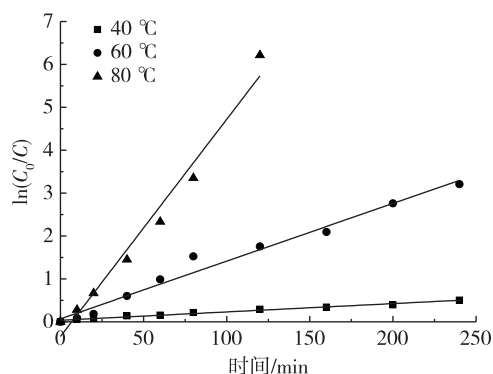


图 6 $\alpha\text{-HCH}$ 降解动力学过程

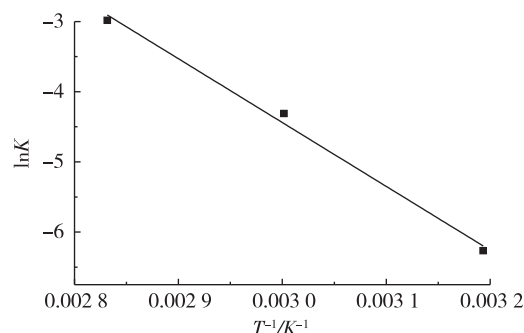


图 7 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图求活化能

3 结 论

1) 超声波-热联合活化过硫酸盐氧化降解有机氯农药污染土壤,处理效果比超声波、热单独活化过硫酸盐的氧化效果更好。

2) 温度为 60℃、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量为 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液初始 pH 为 5.4 时,反应 240 min 后的 $\alpha\text{-HCH}$ 降解率可达到 95.96%,表明超声波-热联合活化过硫酸钠可以有效去除土壤中的 $\alpha\text{-HCH}$ 。

3) 超声波-热联合活化过硫酸盐对 $\alpha\text{-HCH}$ 具有很好的降解效果,提高温度、增加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度以及延长超声时间均对 $\alpha\text{-HCH}$ 的降解效果有促进作用,改变 pH 对 $\alpha\text{-HCH}$ 的去除影响不大。 $\alpha\text{-HCH}$ 的降解呈现准一级反应动力学规律,40~60℃时的活化能为 $75.64\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4) 在一定浓度范围内增加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度可以提高 $\alpha\text{-HCH}$ 的降解率,继续加大 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量,并不会提高 $\alpha\text{-HCH}$ 的去除率。酸性条件下 $\alpha\text{-HCH}$ 的去除效果略优于碱性条件和中性条件。

参考文献:

[1] USMAN M, TASCONE O, FAURE P, et al. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils

- [J]. Science of the Total Environment, 2014, 476: 434-439.
- [2] GAO J, ZHOU H F, PAN G Q, et al. Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the hongze lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 443: 7-13.
- [3] 亓学奎, 马召辉, 王英, 等. 太湖沉积物柱状样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 918-924.
- [4] 朱英月, 刘全永, 李贺, 等. 辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 888-900.
- [5] 冯精兰, 余浩, 刘书卉, 等. 新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2849-2856.
- [6] PENG L B, DENG D Y, GUAN M Y, et al. Remediation HCHs POPs contaminated soil by activated persulfate technologies; Feasibility impact of activation methods and mechanistic implications[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 215-222.
- [7] 张春玲, 吕晓华, 王晓慧, 等. 化工厂场地土壤污染情况调查及修复的研究[J]. 河南科学, 2014, 32(8): 1613-1617.
- [8] 郭涓. 活化过硫酸盐氧化技术修复有机污染土壤[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版), 2014, 26(4): 376-379.
- [9] DENG D Y, LIN X T, OU J M, et al. Efficient chemical oxidation of high levels of soil sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265: 176-183.
- [10] WENG C H, Tsai K L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe^0 aggregate for the decolorization of C. I. Direct Red 23[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 11-18.
- [11] MONTEAGUDO J M, DURAN A, GONZALEZ R, et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176: 120-129.
- [12] 魏海江, 杨兴伦, 叶茂, 等. 活化过硫酸钠氧化法修复 DDTs 污染场地土壤研究[J]. 土壤, 2014, 46(3): 504-511.
- [13] 赵进英, 张耀斌, 全燮. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1233-1238.
- [14] LIANG C J, CLIFFORD J B, MICHAEL C M, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil & Sediment Contamination, 2003, 12(2): 207-228.
- [15] 栾海彬, 杨立翔, 鲁帅, 等. 热活化过硫酸盐对双酚 A 的降解及其机理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2459-2464.
- [16] CHEN X Q, MUTHU M, ZHANG Y R. Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1357-1365.

(责任编辑: 李艳)

【上接第 11 页】

- [10] WANG L, SAKKA Y, RUSAKOV D A, et al. Novel incipient ferroelectrics based on $\text{Ba}_4\text{M}\text{Nb}_x\text{Ta}_{10-x}\text{O}_{30}$ where $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(10): 2586-2594.
- [11] WEI T, WANG Y Q, ZHOU Q J, et al. Bright reddish-orange emission and enhanced electrical properties of Sm-doped unfilled tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_9\text{O}_{30}$ [J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16647-16651.
- [12] HU C, HOU L, FANGL, et al. Preparation and dielectric properties of unfilled tungsten bronze ferroelectrics $\text{Ba}_4\text{RET-iNb}_9\text{O}_{30}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 547-552.
- [13] BODEUX R, MICHAU D, JOSSE M, et al. Dielectric properties of tetragonal tungsten bronze films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Solid State Sciences, 2014, 38: 112-118.
- [14] HU C, SUN Z, ZHU Q, et al. Dielectric and ferroelectric properties of unfilled tungsten bronze $\text{KBa}_3\text{RNb}_{10}\text{O}_{30}$ ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(1): 515-520.
- [15] JOSSE M, BIDAULT O, ROULLAND F, et al. The $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ “tetragonal tungsten bronze”: towards RT composite multiferroics [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(6): 1118-1123.
- [16] ROULLAND F, JOSSE M, CASTEL E, et al. Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of the $\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ TTB system [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(9): 1709-1716.

(责任编辑: 李艳)