



引用格式:宋亚丽,张肖静,朱艺博,等. Ag/g-C₃N₄ 可见光催化技术降解水中磺胺嘧啶的研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):72-79.

中图分类号:X703 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.010

文章编号:2096-1553(2019)06-0072-08

Ag/g-C₃N₄ 可见光催化技术降解 水中磺胺嘧啶的研究

Study on degradation of sulfadiazine in water by visible-light catalytic technology
of Ag/g-C₃N₄

宋亚丽,张肖静,朱艺博,金雅霖,张硕,张宏忠

SONG Yali, ZHANG Xiaojing, ZHU Yibo, JIN Yalin, ZHANG Shuo,
ZHANG Hongzhong

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院/环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering/He'nan Collaborative Innovation Centre of
Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450001, China

关键词:

Ag/g-C₃N₄; 可见光催化技术; 磺胺嘧啶; 降解机理

Key words:

Ag/g-C₃N₄;
visible-light catalytic
technology; sulfadiazine;
degradation mechanism

摘要:将 Ag/g-C₃N₄ (银/石墨相氮化碳) 可见光催化技术应用于废水中磺胺嘧啶的去除,考察 Ag/g-C₃N₄ 对磺胺嘧啶的降解效果、水质因素对降解效果的影响、降解机理、中间产物及其应用于实际水体时磺胺嘧啶的降解情况。结果表明:1) 质量分数为 5% 的 Ag/g-C₃N₄ 在可见光照射下能将磺胺嘧啶有效降解,去除率高达 98.3%,且降解过程符合拟一级动力学模型;2) 溶液的 pH 值和碱度对 Ag/g-C₃N₄ 降解磺胺嘧啶的效果影响不大,但溶液中腐殖酸的存在对磺胺嘧啶的降解起抑制作用;3) 在磺胺嘧啶的降解过程中,·O₂⁻ 和光生空穴是主要的活性物种;4) 降解过程主要产生 4 种中间产物,分别为 2-氨基嘧啶、对氨基苯磺酸、羟基化磺胺嘧啶和硝基化磺胺嘧啶;5) 以松花江水和生活污水的二级出水为水质背景时,Ag/g-C₃N₄ 对磺胺嘧啶的去除率分别为 95.4% 和 77.5%。

收稿日期:2019-06-13

基金项目:国家自然科学基金项目(41701569);郑州轻工业大学博士基金项目(2018BSJJ023);河南省重点研发与推广专项(192102310243);河南省创新型科技团队项目(CXTD2015023)

作者简介:宋亚丽(1988—),女,河南省开封市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为光催化技术在水体修复中的应用。

通信作者:张宏忠(1968—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为环境水处理技术。

Abstract: Visible-light catalysis technology of Ag/g-C₃N₄ (silver/graphite carbon nitride) was applied to the removal of sulfadiazine in wastewater. The degradation effect of Ag/g-C₃N₄ on sulfadiazine and water quality factors, degradation mechanism, intermediate products and its degradation effect on sulfadiazine in actual water were investigated. The results showed that Ag/g-C₃N₄ with a mass fraction of 5% could effectively degrade sulfadiazine under visible-light irradiation, with a removal rate of up to 98.3%, and the degradation process conformed to the pseudo-first-order kinetic model; the pH and alkalinity of the solution Ag/g-C₃N₄ had little effect on the degradation of sulfadiazine, but the presence of humic acid in the solution inhibited the degradation of sulfadiazine; during the degradation of sulfadiazine, $\cdot\text{O}^{2-}$ and photogenerated holes were the main activities species; the degradation process mainly produced 4 kinds of intermediate products, which were 2-aminopyrimidine, p-aminobenzenesulfonic acid, hydroxylated sulfadiazine, and nitrated sulfadiazine. When the Songhua River water and the secondary effluent of domestic sewage were used as the water quality background, the removal rates of Ag/g-C₃N₄ for sulfadiazine were 95.4% and 77.5%, respectively.

0 引言

磺胺类抗生素是一类人工合成的抗菌药物,主要应用于医疗和养殖业^[1].随着磺胺类抗生素的广泛应用,很多国家的地表水和二级出水中都检测到了磺胺类抗生素的存在^[2-3],其中检出频率较高的有磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶^[4].这些磺胺类抗生素的存在会导致抗性菌和抗性基因的产生,对生态环境造成潜在危害^[5].

由于传统污水生物处理方法在降解磺胺类抗生素中降解效果不理想,不能将这类有机物彻底去除^[6],磺胺类抗生素有可能随着二级出水进入到水环境中,所以,对磺胺类抗生素进行深度处理是很有必要的.目前,常用的深度去除磺胺类抗生素的方法为高级氧化法^[7],包括过硫酸盐活化法^[8]、碘自由基氧化法^[9]、光催化技术^[10]等.其中,光催化技术是一种利用可见光或太阳光去除水体中有机污染物的方法,因其具有绿色环保、无二次污染等优点,已被美国环保局列为最具有产业化前景的新技术^[11].在光催化技术降解有机污染物的研究中,银/石墨相氮化碳(Ag/g-C₃N₄)已被证实在可见光下能将磺胺甲恶唑有效降解^[12],但是对水体中检出频率较高的磺胺嘧啶的降解效果还不确定,而这

对于Ag/g-C₃N₄可见光催化技术是否能应用于磺胺类抗生素的去除至关重要.

本文拟在Ag/g-C₃N₄可见光催化降解磺胺甲恶唑的基础上,采用催化性能最优的质量分数为5%的Ag/g-C₃N₄(指纳米Ag颗粒在Ag/g-C₃N₄中所占的质量分数为5%,本文简称为Ag/g-C₃N₄)为催化剂,考察其在可见光下降解磺胺嘧啶的效果、降解机理、中间产物及其用于实际水体时对磺胺嘧啶的去除率,以期Ag/g-C₃N₄可见光催化技术在磺胺类抗生素去除领域的应用奠定理论基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

尿素、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、叔丁醇(t-BuOH)、AgNO₃,国药集团化学试剂有限公司产;磺胺嘧啶、腐殖酸(HA)、EDTA-2Na,西格玛奥德里奇贸易有限公司产;NaHCO₃, NaOH,西陇化工股份有限公司产;浓H₂SO₄,天津市光复精细化工有限公司产.以上试剂均为分析纯.

HSX-F/UV300 氙灯光源(该光源配置有400 nm的截止滤光片以保证照射到磺胺嘧啶溶液上的光为可见光),北京泊菲莱科技有限公司产;TM-0610P 马弗炉,北京盈安美诚科学仪器有限公司产;ACQUITY UPLC 超高效液

相色谱仪,安捷伦科技有限公司产;HT-300BQ 超声波清洗槽,济宁恒通超声电子设备有限公司产;AL104 分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产;3310 pH 计,德国 WTW 实验仪器公司产。

1.2 Ag/g-C₃N₄ 光催化剂的制备

g-C₃N₄ 的制备:将装有 10.0 g 尿素的氧化铝坩埚加盖后置于马弗炉中,以 0.5 °C/min 的升温速率升至 550 °C,然后在该温度下维持 3 h. 待马弗炉内温度降到室温后,将得到的固体取出,并用去离子和无水乙醇分别洗涤 3 次后,于 60 °C 的温度下烘干,即得 g-C₃N₄.

Ag/g-C₃N₄ 的制备^[12]:首先,将 0.1 g g-C₃N₄ 超声分散于 100 mL 去离子水中,然后加入到 30 mL AgNO₃ 和 PVP 的混合液中,搅拌 30 min 使其混合均匀,即得所需悬浮液,该悬浮液中 Ag⁺ 质量浓度为 0.17 mg/L, PVP 质量浓度为 10 mg/L. 最后,将上述悬浮液(温度保持在 25 °C)置于氙灯下光照 1.5 h,然后通过离心分离的方式对所得固体进行洗涤,经烘干后保存备用,该固体样品记为 Ag/g-C₃N₄.

1.3 Ag/g-C₃N₄ 降解磺胺嘧啶的效能分析实验

Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验:将 5 mg Ag/g-C₃N₄ 超声分散于 100 mL 浓度为 10 μmol/L (2.5 mg/L) 的磺胺嘧啶溶液中,在无光照的条件下搅拌 30 min,使磺胺嘧啶与催化剂之间达到吸附-脱附平衡,然后进行光催化降解磺胺嘧啶的实验. 反应一定时间后,取出 1.5 mL 的反应液并经膜(膜滤径为 0.22 μm)过滤后进行液相色谱检测。

自由基捕获实验:以 EDTA-2Na 和 t-BuOH 为捕获剂,分别考察光生空穴和 ·OH 在降解过程中的作用^[13-14],实验步骤与 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验相似. 不同的是,在磺胺嘧啶与催化剂之间达到吸附-脱附平衡后,需要向反应液中分别加入浓度均为

1 mmol/L 的 EDTA-2Na 和 t-BuOH,然后再进行光催化实验;在考察 ·O₂⁻ 作用的实验中,需要从吸附反应开始便向反应液中通入 N₂ 以赶走溶解氧,直到实验结束^[15].

不同水质中磺胺嘧啶降解效果研究实验:以松花江水和生活污水的二级出水(取自哈尔滨市文昌污水处理厂,生物处理工艺为 A/O 工艺)为水质背景,考察 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的效果. 在该实验中,分别用经 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤后的松花江水和生活污水的二级出水来配制浓度为 10 μmol/L 的磺胺嘧啶溶液,其他实验步骤同 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的实验步骤. 松花江水的水质指标为:pH 值为 7.5, UV₂₅₄ 为 0.112, DOC 为 5.84 mg/L, 碱度为 210 mg/L (以 CaCO₃ 计);生活污水的水质指标为:pH 值为 7.6, UV₂₅₄ 为 0.150, DOC 为 8.32 mg/L, 碱度为 228 mg/L (以 CaCO₃ 计)。

1.4 分析方法

采用配有紫外检测器的超高效液相色谱仪来检测磺胺嘧啶的浓度:检测波长为 265 nm,分析柱为 BEH C18 (2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm),流动相流速为 0.1 mL/min,流动相为体积分数 0.1% 的甲酸和乙腈混合液,二者的体积比为 70:30.

采用高效液相色谱-质谱(UPLC/MS/MS)联用仪对降解过程中的氧化产物种类进行检测,液相分离条件与超高效液相色谱仪的检测条件相同,质谱检测条件为正离子模式的全谱扫描。

2 结果与讨论

2.1 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的效果分析

首先考察在可见光照射下,纯 g-C₃N₄ 和 Ag/g-C₃N₄ 降解磺胺嘧啶的效果图和动力学模

型(见图1).从图1a)可以看出,经可见光照射30 min后,g-C₃N₄降解磺胺嘧啶的去除率为77.3%,而Ag/g-C₃N₄降解磺胺嘧啶的去除率高达98.3%.此外,对两种光催化体系的降解过程进行动力学分析可知,两个体系的降解过程均符合拟一级动力学模型,如图1b)所示.从图1b)可以看出,g-C₃N₄在可见光照射下降解磺胺嘧啶的一级动力学常数为0.049 min⁻¹,而Ag/g-C₃N₄降解磺胺嘧啶的一级动力学常数为0.139 min⁻¹.这表明,Ag纳米颗粒在g-C₃N₄片上的成功负载很大程度地提高了磺胺嘧啶的降解效率.

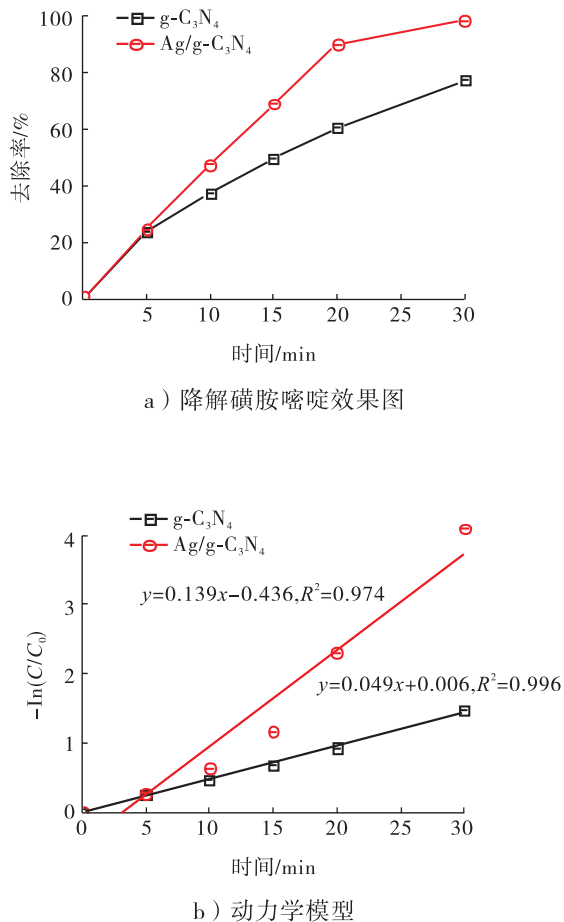


图1 不同催化剂在可见光照射下降解磺胺嘧啶的效果图和动力学模型

Fig. 1 Effect diagram and kinetic model of sulfadiazine degradation by different catalysts under visible light

结合前期研究结果^[12]可以得出:对于水中检出频率较高的磺胺甲恶唑和磺胺嘧啶,Ag/g-C₃N₄在可见光照射下都能将其有效降解.

2.2 Ag/g-C₃N₄可见光催化降解磺胺嘧啶效果的主要影响因素分析

水质因素对Ag/g-C₃N₄可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响见图2.溶液的pH值不仅影

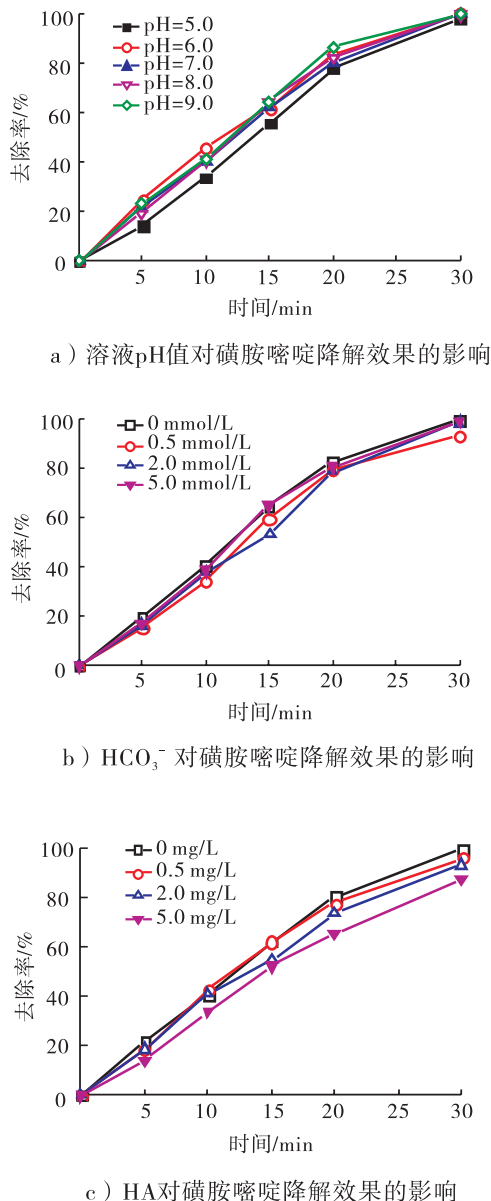


图2 水质因素对Ag/g-C₃N₄可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响

Fig. 2 Effect of water quality factors on Ag/g-C₃N₄ catalytic degradation of sulfadiazine under visible light

响磺胺嘧啶 ($pK_{a1} = 2.15 \pm 0.20$, $pK_{a2} = 6.41 \pm 0.14$) 在水溶液中的存在形态^[16], 而且还影响 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等自由基在水中的分布情况^[17]. 由图 2a) 可以看出, 当溶液 pH 值由 5.0 增加到 9.0 并在可见光照射 30 min 后, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 降解磺胺嘧啶的去除率都能达 98% 以上. 这说明溶液 pH 值对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 体系降解磺胺嘧啶的效果影响不明显, 在 pH 值为 5.0 ~ 9.0 的范围内, 磺胺嘧啶都能被有效降解.

HCO_3^- 是水体中普遍存在的一种 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 与 $\cdot\text{OH}$ 反应后生成氧化能力较弱的 $\cdot\text{CO}_3^-$ ^[18], 进而影响 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 体系对磺胺嘧啶的降解效果. 由图 2b) 可以看出, 当 HCO_3^- 的浓度由 0 mmol/L 增加到 5.0 mmol/L 时, 并在可见光照射 30 min 后, $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 降解磺胺嘧啶的去除率变化趋势基本一致, 即溶液的碱度对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 体系降解磺胺嘧啶的效果影响不明显, 都能将其有效降解. 这可能是因为, 在降解磺胺嘧啶的过程中, $\cdot\text{OH}$ 不是主要的活性物种.

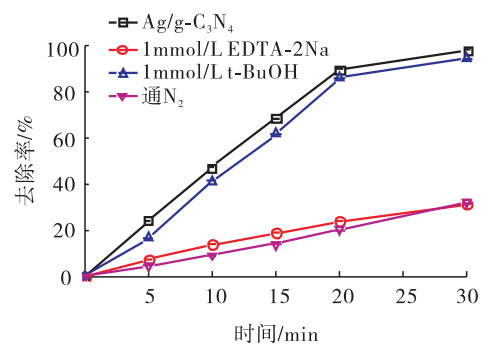
HA 是一种普遍存在于天然水体中的有机物, 是水体中天然有机物的代表, 其自身具有的一些有机官能团可以消耗氧化剂, 从而抑制有机污染物的去除. 由图 2c) 可以看出, 当 HA 的质量浓度由 0 mg/L 增加到 5.0 mg/L 并在可见光照射 30 min 后, 对磺胺嘧啶的去除率逐渐降低, 这说明 HA 对磺胺嘧啶的降解起到抑制作用. 这一方面是因为 HA 携带的一些官能团会与活性物种反应, 使得参与降解磺胺嘧啶的活性物种减少, 导致其去除率降低^[19]; 另一方面是因为 HA 能吸收一定的光子, 导致 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 对光子的利用率下降, 从而使其去除率降低^[20].

2.3 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化技术降解磺胺嘧啶机理分析

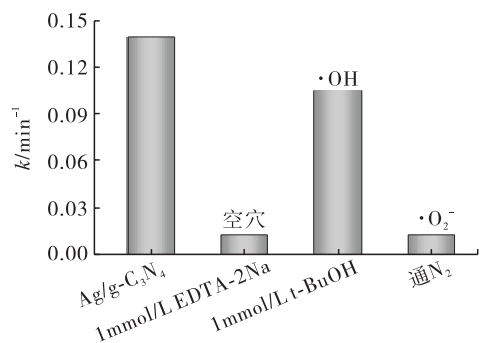
采用自由基捕获实验来探究活性物种在

$\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解磺胺嘧啶过程中的作用. 不同捕获剂对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 降解磺胺嘧啶效果和动力学常数的影响见图 3. 由图 3a) 可以看出, 当在反应体系中加入 1 mmol/L EDTA-2Na 时, 磺胺嘧啶的降解效果受到抑制, 对磺胺嘧啶的去除率由 98.3% 下降到 31.7%. 当在反应体系中加入 1 mmol/L t-BuOH 时, 对磺胺嘧啶的去除率有稍许降低, 但是变化不明显. 此外, 反应体系中 N_2 的通入也抑制了磺胺嘧啶的降解, 对磺胺嘧啶的去除率由 98.3% 降低到 32.0%.

通过对加入不同捕获剂后的反应过程进行动力学分析可知, 降解过程均符合拟一级动力学模型. 从图 3 b) 可以看出, 当向反应体系



a) 对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 降解磺胺嘧啶效果的影响



b) 对动力学常数的影响

图 3 不同捕获剂对 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ 可见光催化降解磺胺嘧啶效果和动力学常数的影响
Fig. 3 Effects of different capture agents on the efficiency and kinetic constant of $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ degradation of sulfadiazine under visible light

中加入 1 mmol/L EDTA-2Na 并通入 N₂ 时, Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的动力学常数分别为 0.012 min⁻¹ 和 0.013 min⁻¹, 远小于 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化下降解磺胺嘧啶的常数(0.139 min⁻¹); t-BuOH 的加入对 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶的动力学常数影响不大. 以上实验结果表明, 光生空穴和 ·O₂⁻ 是磺胺嘧啶降解过程中的主要活性物种, 而 ·OH 在磺胺嘧啶的降解过程中的作用很微弱.

2.4 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶过程中中间产物的鉴定分析

采用等度洗脱的液相色谱分离方式和正离子全扫模式的质谱分析方式, 对 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶过程中的中间产物进行了鉴定与分析, 中间产物的质谱离子和分子结构见表 1. 由表 1 可知, 共鉴定出了 4 种中间产物, 分别为 TP95 ($m/z = 96$)、TP173 ($m/z = 174$)、TP266 ($m/z = 267$) 和 TP280 ($m/z = 281$). 其中, 中间产物 TP95 的主要质谱离子为 53 和 79, 这是因为在降解过程中磺胺嘧啶结构中 S—N 键的断裂生成了 2-氨基嘧啶; TP173 的

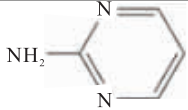
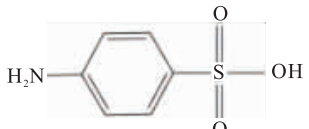
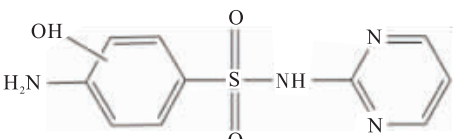
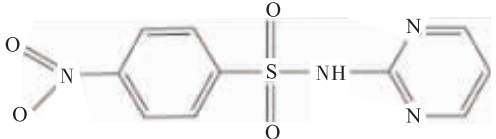
主要质谱离子为 57, 86 和 105, 这是因为 S—N 键的断裂生成了对氨基苯磺酸; TP266 的主要质谱离子为 69, 127, 156 和 173, 这是因为苯环与产生的羟基反应生成了羟基化磺胺嘧啶; TP280 的主要质谱离子为 75, 95, 122, 169 和 265, 这是由于苯环上的氨基氧化成硝基而生了硝基化磺胺嘧啶. 在 Ag/g-C₃N₄ 可见光降解磺胺甲恶唑的过程中也发现了类似中间产物的产生途径^[12]. 这说明 S—N 键的断裂、苯环的羟基化和苯环上氨基的硝基化, 是 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺类抗生素的主要途径.

2.5 实际水体中 Ag/g-C₃N₄ 对磺胺嘧啶的降解效果分析

分别以松花江水和生活污水的二级出水为水质背景, 考察 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化对磺胺嘧啶的去除情况, 结果见图 4. 从图 4 可以看出, 经可见光照射 30 min 后, 在松花江水中对磺胺嘧啶的去除率为 95.4%, 在生活污水的二级出水中对磺胺嘧啶的去除率为 77.5%. 与去离子水相比, 在松花江水中对磺胺嘧啶的去除率变化不大, 而在生活污水的二级出水中, 对磺

表 1 中间产物的质谱离子和分子结构

Table 1 Mass spectrometry fragments of intermediate products and their structures

中间产物	分子式	质谱离子(m/z) ⁺	分子结构
TP95	C ₄ N ₃ H ₅	53, 79	
TP173	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	57, 86, 105	
TP266	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	69, 127, 156, 173	
TP280	C ₁₀ H ₈ N ₄ O ₄ S	75, 95, 122, 169, 265	

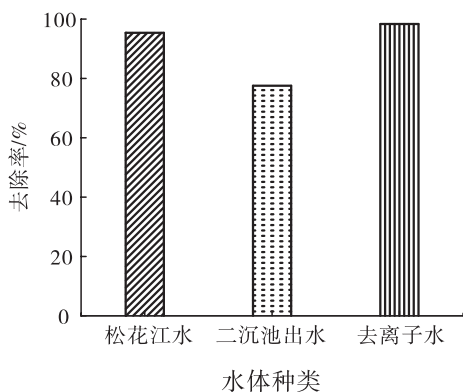


图4 水质背景对 Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺嘧啶效果的影响

Fig. 4 Effect of water quality background on degradation of sulfadiazine under visible light by Ag/g-C₃N₄

胺嘧啶的去除率下降了 18.8%，这可能是因为生活污水的二级出水中的有机物含量较高。

3 结论

本研究以 Ag/g-C₃N₄ 为光催化剂,考察了可见光下质量分数为 5% 的 Ag/g-C₃N₄ 对水中磺胺嘧啶的降解效果、主要影响因素、降解机理、中间产物及其在实际水体中磺胺嘧啶的去除,得到如下结论:

1) 经可见光光照 30 min 之后, Ag/g-C₃N₄ 对磺胺嘧啶的去除率和一级动力学常数分别为 98.3% 和 0.139 min⁻¹, 均高于 g-C₃N₄ 的 77.3% 和 0.049 min⁻¹;

2) 溶液的 pH 值和碱度对 Ag/g-C₃N₄ 降解磺胺嘧啶的效果影响不明显,而溶液中 HA 的存在会抑制磺胺嘧啶的降解;

3) 在 Ag/g-C₃N₄ 可见光降解磺胺嘧啶的过程中, ·O₂⁻ 和光生空穴是主要活性物种,而 ·OH 在磺胺嘧啶降解过程中的作用很微弱;

4) Ag/g-C₃N₄ 可见光降解磺胺嘧啶的中间产物主要有 2-氨基嘧啶、对氨基苯磺酸、羟基化磺胺嘧啶和硝基化磺胺嘧啶, S—N 键的断

裂、苯环的羟基化和苯环上氨基的硝基化是 Ag/g-C₃N₄ 可见光降解磺胺类抗生素的主要途径;

5) 以松花江水为水质背景时, Ag/g-C₃N₄ 在可见光下仍能将其有效降解,去除率达 95.4%,而以生活污水的二级出水为水质背景时,对磺胺嘧啶的去除率为 77.5%。

本文提出了一种降解磺胺嘧啶的绿色处理方法,为实际水体中磺胺嘧啶的去除提供了理论依据和技术支持。

参考文献:

- [1] 苟玺莹,张盼月,钱锋,等. UV/H₂O₂ 降解水中磺胺嘧啶影响因素及机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 5810.
- [2] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 435.
- [3] BU Q, WANG B, HUANG J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 189.
- [4] ZHANG T, LI B. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011, 41: 951.
- [5] 王国庆,刘云,柯玮,等. 超高效液相色谱-静电场轨道离子阱高分辨质谱联用筛查分析饲料中抗菌类药物[J]. 轻工学报, 2016, 31(4): 15.
- [6] CLARA M, STRENN B, GANS O, et al. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2005, 39(19): 4797.

- [7] DEWIL R, MANTZAVINOS D, POULIOS I, et al. New perspectives for advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 195:93.
- [8] AO X, LIU W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 629.
- [9] 魏红, 杨小雨, 李克斌, 等. UVA 紫外辐射下 H₂O₂/KI 降解水中磺胺嘧啶[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(5):1697.
- [10] IOANNIDOU E, FRONTISTIS Z, ANTONOPOULOU M, et al. Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten modified TiO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 143.
- [11] 邵鹏辉. 纳米氧化铁的优化制备及其可见光芬顿降解水中的双酚 S[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [12] SONG Y, QI J, TIAN J, et al. Construction of Ag/g-C₃N₄ photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341:547.
- [13] BAI X, WANG L, WANG Y, et al. Enhanced oxidation ability of g-C₃N₄ photocatalyst via C60 modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014(152/153):262.
- [14] 宋亚丽, 张光明, 常爱敏, 等. US/Zn⁰ 体系降解水中的对硝基苯甲酸[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5):1797.
- [15] WANG J, YANG Z, GAO X, et al. Core-shell g-C₃N₄@ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217:169.
- [16] 宋亚丽. g-C₃N₄ 基可见光催化剂降解水中典型磺胺类抗生素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [17] CUI Y, DING Z, LIU P, et al. Metal-free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4):1455.
- [18] YANG Y, LU X, JIANG J, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate [J]. *Water Research*, 2017, 118:196.
- [19] 江进. 高价态锰、铁氧化降解水中典型有机物的特性与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [20] CHAN K, CHU W. Effect of humic acid on the photolysis of the pesticide atrazine in a surfactant-aided soil-washing system in acidic condition[J]. *Water Research*, 2005, 39(10):2154.