

## SỰ PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC TNR TRONG HUYỀN PHÙ TiO<sub>2</sub>

Đến Tòa soạn 4-6-2009

NGUYỄN VĂN CHẤT<sup>1</sup>, ĐỖ NGỌC KHUÊ<sup>2</sup>, NGUYỄN VĂN ĐẠT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện kỹ thuật - Tổng cục kỹ thuật-Bộ Công an

<sup>2</sup>Phân viện Vật liệu mới và Bảo vệ môi trường - Viện KH và CN QS-BQP

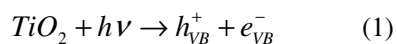
### ABSTRACT

The photocatalytic degradation of TNR in a circular photocatalytic reactor, using a UV lamp as a light source and TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, was investigated. The effects of various parameters such as the initial TNR concentration, and the initial pH on the TNR degradation rate of TiO<sub>2</sub> photocatalysis were examined. In the presence of both UV light illumination and TiO<sub>2</sub> catalyst, TNR was more effectively degraded than with either UV or TiO<sub>2</sub> alone. The reaction rate was found to obey pseudo first-order kinetics represented by the Langmuir-Hinshelwood model. In the mineralization study, TNR (30 mg/l) photocatalytic degradation resulted in an approximately 79% TOC decrease after 60 min, and were further degraded. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were detected as the nitrogen byproducts from photocatalysis and photolysis, and more than 50% of the total nitrogen was converted mainly to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the photocatalysis. However, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> did not adsorb on the TiO<sub>2</sub> surface. TNR showed higher photocatalytic degradation efficiency at neutral and acidic pH.

### I - MỞ ĐẦU

Hiện nay các phản ứng quang xúc tác sử dụng TiO<sub>2</sub> ở dạng nano đang được quan tâm sử dụng rộng rãi xử lý các chất thải hữu cơ môi trường nước, không khí và diệt khuẩn [1 - 6]. Tuy vậy, việc nghiên cứu ứng dụng các phản ứng này để xử lý các chất thải Quốc phòng nói chung và axit Styphnic (TNR) nói riêng còn chưa được công bố.

Một trong những lý do để các nhà khoa học chú ý đến các phản ứng quang xúc tác của TiO<sub>2</sub> là khả năng khoáng hóa triệt để ở mức độ khác nhau một số chất hữu cơ béo và thơm dưới điều kiện thích hợp. Khi TiO<sub>2</sub> được chiếu bức xạ có năng lượng vùng cấm, điện tử quang sinh ở vùng dẫn (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) và các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) được tạo ra theo sơ đồ.



Các phân tử mang điện tích có thể tái kết hợp hoặc là các lỗ trống quang sinh có khả năng oxy hóa một số chất (ví dụ H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) và các điện tử quang sinh có khả năng khử một số chất (ví dụ O<sub>2</sub>) trong dung dịch và tạo ra các gốc tự do:



Gốc hydroxyl là tác nhân oxy hóa mạnh có thể phân hủy hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ đặc biệt là các hợp chất phenol hoặc dẫn xuất của chúng.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả khảo sát quá trình phân hủy TNR một dạng hợp chất nitrophenol bằng phản ứng quang xúc tác TiO<sub>2</sub>. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TNR

ban đầu, pH dung dịch và sự hấp phụ TNR trên  $TiO_2$  để lựa chọn điều kiện xử lý tối ưu. Trên cơ sở xác định tổng cacbon hữu cơ và các sản phẩm phân hủy TNR sẽ đề xuất cơ chế phản ứng quang xúc tác phân hủy TNR.

## II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

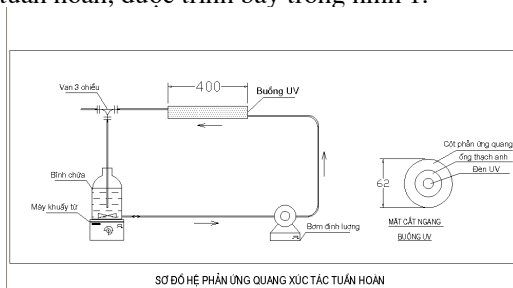
### 1. Hoá chất

- Để nghiên cứu đã sử dụng TNR có độ sạch hóa học (Trung Quốc). Trước khi sử dụng TNR được làm khô trong hệ kín có silicagen trong thời gian 24 giờ. Dung dịch chứa 100 mg/l TNR được điều chế bằng cách cân 100 mg TNR và hoà tan trong nước cất, khuấy và đun nhẹ vì độ hoà tan của TNR thấp.

-  $TiO_2$  là bột Degusa P-25A (của hãng Degusa Chemical Co) có thành phần tinh thể anatase/rutil là 70/30, có diện tích bề mặt  $50 m^2/g$ , đường kính trung bình hạt là 30 nm.

### 2. Hệ phản ứng quang

Tất cả các phản ứng phân hủy quang và quang xúc tác được tiến hành trong hệ phản ứng tuần hoàn, được trình bày trong hình 1.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống phản ứng quang xúc tác

Hệ phản ứng gồm 1 bình chứa được kiểm soát nhiệt độ, bơm định lượng để tuần hoàn dung dịch, 1 buồng phản ứng được nối tiếp bằng ống mềm. Bình chứa có dung tích 1 lít, dung dịch được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ. Dung dịch được tuần hoàn xung quanh đèn UV nhờ máy bơm định lượng tốc độ 750 ml/phút. Buồng phản ứng gồm 1 đèn UV công suất 15 W bước sóng khoảng 254 nm nằm giữa cột phản ứng

cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn, ngoài buồng phản ứng được bọc bằng ống inox để bức xạ UV không lọt ra ngoài. 1 máy khuấy từ 300 vòng/phút để khuấy dung dịch trong quá trình phản ứng.

### 3. Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Tất cả các mẫu chất lỏng được đưa vào ống nghiệm để quay li tâm với mục đích loại bỏ hạt  $TiO_2$  trước khi phân tích. Phần nước lọc được sử dụng để phân tích nồng độ TNR, TOC và các sản phẩm phụ nitơ. Nồng độ TNR được xác định trên thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao sử dụng Detector khối phổ (ký hiệu LC Varian 320-MS), pha động là hỗn hợp metanol/dung dịch  $CH_3COONH_4$  2 mM (88/12), tốc độ dòng 1 ml/phút. Cột XRS-5  $C_{18}$  (15 cm, 4,6 mm và hạt 5  $\mu m$ ).

Thông số TOC được xác định trên thiết bị TOC - analyzer (TOC-V<sub>E</sub>) của hãng Shimadzu.  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , và  $NH_4^+$  được phân tích bằng máy sắc ký ion.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Ảnh hưởng của nồng độ TNR

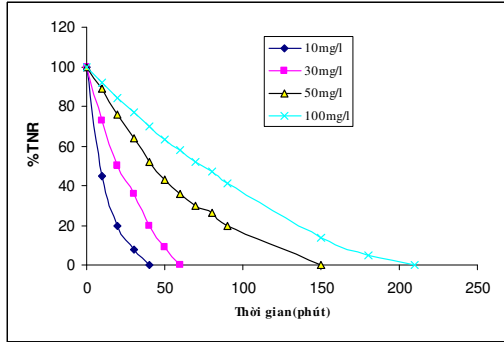
Ảnh hưởng nồng độ ban đầu của TNR tới tốc độ phân hủy quang xúc tác đã được khảo sát trong khoảng từ 10 đến 100 mg/l và kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 2. Từ hình 2 cho thấy, tốc độ phân hủy TNR giảm khi nồng độ ban đầu của TNR tăng. Kết quả này cho thấy phản ứng quang xúc tác phân hủy TNR không phải tuân theo qui luật bậc 1 đơn thuần mà là giả bậc 1.

Để đánh giá đặc tính động học của quá trình phân hủy quang xúc tác TNR với xúc tác là  $TiO_2$ , từ các liệu đầu trên hình 2, chọn dữ liệu thực nghiệm ở nồng độ đầu TNR 30 mg/l (nồng độ đầu TNR được sử dụng trong các thí nghiệm khảo sát) xây dựng đường cong động học (hình 3).

Tính bậc phản ứng theo phương pháp một đường cong như sau:

Gọi  $\alpha_1$  và  $\alpha_2$  là tỉ lệ nồng độ chưa phản ứng tại thời điểm  $t_1$  và  $t_2$  sao cho nồng độ  $C_1$  và  $C_2$  ứng với 2 thời điểm  $t_1$  và  $t_2$  thỏa mãn điều kiện

$$\alpha_2 = \alpha_1^2.$$



Hình 2: Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến hiệu suất phân hủy TNR bằng phản ứng quang xúc tác (điều kiện: TNR 30 mg/l; TiO<sub>2</sub> 1 g/l; pH = 7; đèn UV 15 W)

Áp dụng vào đường cong động học phân hủy TNR bằng bức xạ UV trong sự có mặt TiO<sub>2</sub> như sau:

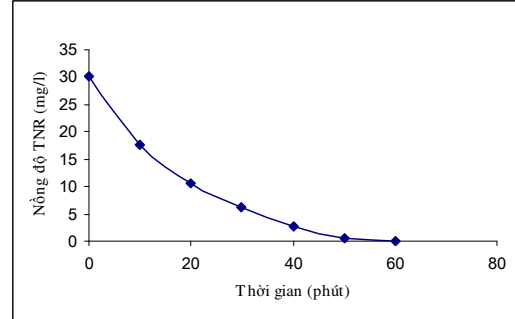
Chọn t<sub>1</sub> = 10 phút, α<sub>1</sub> = C<sub>1</sub>/C<sub>0</sub> = 17,7/30 = 0,59. Khi đó α<sub>2</sub> = α<sub>1</sub><sup>2</sup> = (0,59)<sup>2</sup> = 0,35 = C<sub>2</sub>/30, suy ra C<sub>2</sub> = 10,5 ⇒ t<sub>2</sub> ≈ 20'.

$$\text{Bậc phản ứng } n = 1 - \frac{\lg\left(\frac{20}{10} - 1\right)}{\lg 0,35} = 1.$$

Biểu thức động học Langmuir-Hinshelwood đã từng được dùng cho quá trình quang xúc tác dị thể để mô tả mối quan hệ giữa nồng độ ban đầu và tốc độ phân hủy [1 - 4]. Theo mô hình này, tốc độ phản ứng phân hủy bề mặt của TNR được biểu diễn bằng phương trình sau:

$$W = -\frac{d[TNR]}{dt} = k_C \frac{K_{TNR}[TNR]}{1 + K_{TNR}[TNR]_0} \quad (5)$$

Ở đây [TNR] là nồng độ TNR ở thời điểm t, k<sub>C</sub> là hằng số tốc độ, K<sub>TNR</sub> là hằng số hấp phụ cân bằng của TNR trên TiO<sub>2</sub>, và [TNR]<sub>0</sub> là nồng độ ban đầu của TNR. Như vậy theo công thức (5), quá trình phân hủy quang xúc tác TNR trong sự có mặt TiO<sub>2</sub> biểu thị động học bậc 1 với sự liên quan đến TNR như sau:



Hình 3: Đường cong động học phân hủy quang xúc tác TNR

$$-\frac{d[TNR]}{dt} = k_{bk}[TNR] = k_C \frac{K_{TNR}}{1 + K_{TNR}[TNR]_0} [TNR] \quad (6)$$

Ở đây k<sub>bk</sub> là hằng số bậc 1 hấp phụ đối với sự oxyhoá TNR. Lấy tích phân biểu thức (6) ta được kết quả:

$$\ln\left(\frac{[TNR]}{[TNR]_0}\right) = k_{bk}t \quad (7)$$

Dựa trên công thức (7) và số liệu thực nghiệm thu được đã tính toán hằng số tốc độ biểu kiến k<sub>bk</sub> và thời gian bán hủy t<sub>1/2</sub>, kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu TNR đến tốc độ phân hủy TNR (điều kiện: TiO<sub>2</sub> = 1 g/l, đèn UV 15 W)

STT	C <sub>0</sub> (TNR) (mg/l)	k <sub>bk</sub> (phút)	1/k <sub>bk</sub> (phút)	t <sub>1/2</sub>	R <sup>2</sup>
1	10	0,0802	12,5	8,64	0,979
2	30	0,0363	27,5	19,09	0,980
3	50	0,0147	68,0	47,14	0,986
4	100	0,0088	113,6	78,75	0,997

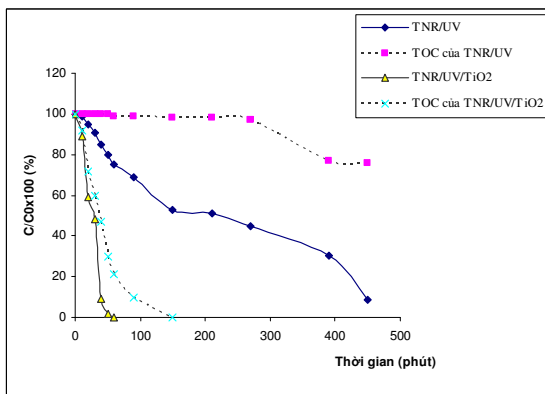
Biểu thức (7) cũng có thể được biểu thị bằng công thức:

$$\frac{1}{k_{bk}} = \frac{1}{k_C K_{TNR}} + \frac{[TNR]_0}{k_C} \quad (8)$$

Biểu thức (8) cũng chỉ ra rằng có quan hệ tuyến tính giữa  $1/k_{bk}$  và nồng độ TNR ban đầu. Sử dụng phương trình (8), và những giá trị của  $k_{bk}$  ở các nồng độ TNR ban đầu khác nhau, áp dụng phương pháp bình phương tối thiểu ta tính được giá trị hằng số cân bằng hấp phụ ( $K_{TNR} = 2,05 \text{ l/mg}$ ) và hằng số tốc độ bề mặt xúc tác ( $k_C = 0,864 \text{ mg/l.phút}$ ), bình phương sai số ( $R^2 = 0,987$ ) tương ứng.

## 2. So sánh phân hủy TNR và TOC giữa phân hủy quang và phân hủy quang xúc tác

Để khẳng định vai trò của  $\text{TiO}_2$  trong phân hủy quang xúc tác, tiến hành 3 loạt thí nghiệm với điều kiện có xúc tác và không có xúc tác để so sánh tốc độ phân hủy. Loạt thứ nhất được tiến hành với TNR (30 mg/l) và  $\text{TiO}_2$  (1g/l) nhưng không có bức xạ UV. Loạt thứ 2 được tiến hành với bức xạ UV nhưng không có mặt  $\text{TiO}_2$ . Loạt thứ 3 tiến hành với sự có mặt của  $\text{TiO}_2$  và chiếu bức xạ UV. Kết quả được trình bày trên hình 4.



Hình 4: So sánh sự phân hủy TNR và sự khoáng hóa giữa quang hóa và quang xúc tác (điều kiện: TNR 30 mg/l; pH = 7; đèn UV 15 W,  $\text{TiO}_2$ )

Trước hết, khi chỉ có  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch TNR, không chiếu bức xạ UV, nồng độ TNR giảm khoảng 10% do hấp phụ trên  $\text{TiO}_2$ . Tiếp theo kết quả thí nghiệm phân hủy quang không

có mặt  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch hiệu suất phân hủy TNR đạt 25% sau 60 phút. Trong khi đó kết quả thí nghiệm phản ứng quang xúc tác  $\text{TiO}_2$  đối với dung dịch TNR có nồng độ tương tự, TNR bị phân hủy hoàn toàn sau 60 phút. Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng phân hủy quang và quang xúc tác trải qua cùng 1 cơ chế phản ứng, sự khác nhau là tốc độ phản ứng của 2 quá trình là nồng độ gốc hydroxyl [5, 6]. Do đó có thể kết luận rằng sự phân hủy TNR trong quá trình phân hủy quang và quang xúc tác do oxi hóa TNR bằng gốc hydroxyl.

Để đánh giá quá trình khoáng hóa người ta thường sử dụng 3 đồng vị là  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{C}^{13}$  và  $\text{C}^{14}$ , việc xác định  $\text{C}^{14}$  thường rất khó khăn, do đó chúng tôi tiến hành xác định TOC để đánh giá quá trình khoáng hóa TNR trong phân hủy quang và quang xúc tác. Kết quả được trình bày ở hình 4. Từ hình 4 cho thấy rằng hơn 80% TNR được khoáng hóa trong 60 phút trong phân hủy quang xúc tác (hệ TNR/UV/ $\text{TiO}_2$ ), trong khi đó chỉ có 25% TNR được khoáng hóa khi phân hủy quang (hệ TNR/UV) trong 450 phút. Sự chuyển hóa thấp của TOC trong phân hủy quang có thể là do sự có mặt của các sản phẩm phụ hữu cơ. Mật khác từ số liệu TOC cho thấy trong trường hợp phân hủy quang xúc tác đa số TNR được khoáng hoá.

## 3. Sự tạo thành sản phẩm phụ chứa nitơ

Vì TNR chứa 3 nhóm nitơ ( $\text{NO}_2$ ) do đó có thể bị oxi hoá hoặc bị khử. Sự hình thành các sản phẩm phụ chứa nitơ đã được phát hiện ở cả 2 quá trình phân hủy quang và phân hủy quang xúc tác, do đó cần phải xác định đo sản phẩm phụ chứa nitơ sinh ra trong suốt quá trình phân hủy quang và phân hủy quang xúc tác.

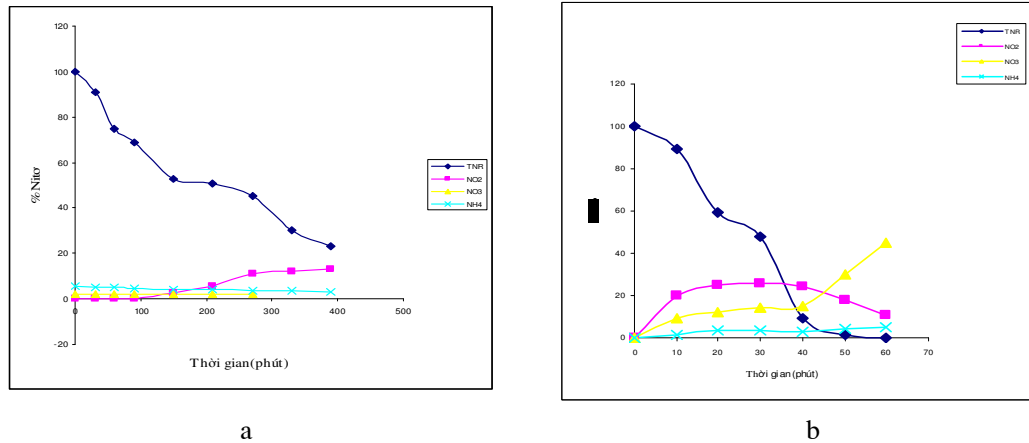
Sự thay đổi nồng độ các sản phẩm chứa nitơ sinh ra trong quá trình quang xúc tác được trình bày trên hình 5b và phân hủy quang trên hình 5a. Nồng độ TNR và nồng độ các sản phẩm phụ chứa nitơ được biểu hiện bằng phần trăm nitơ.

Hình 5b cho thấy các ion  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  được tạo thành là các sản phẩm phụ chứa nitơ của quá trình phân hủy quang xúc tác. Các sản phẩm này được tạo thành đồng thời với sự giảm nồng độ TNR. Nồng độ  $\text{NO}_2^-$  ban đầu

tăng sau đó giảm và nồng độ  $NO_3^-$  đạt được cực đại khi nồng độ  $NO_2^-$  giảm xuống bằng không. Cuối cùng khoảng 60% nitơ tổng có trong TNR chuyển thành  $NO_3^-$  và khoảng 10% nitơ tổng chuyển thành  $NH_4^+$ .

$NO_3^-$  là cấu tử chiếm ưu thế nhất trong 3 sản phẩm phụ chứa nitơ, điều đó cho thấy oxi

hóa là phương thức chính trong quang phân xúc tác TNR. Hiện tượng này có thể giải thích là  $NO_2^-$  được tách ra khỏi phân tử TNR trong suốt phản ứng quang xúc tác và bị oxi hóa một cách nhanh chóng thành  $NO_3^-$  bởi gốc hydroxyl. Sự chuyển hoá của  $NO_2^-$  thành  $NO_3^-$  do các gốc tự do hydroxyl cũng đã được các tác giả khác khẳng định [7, 8].



Hình 5: Sự thay đổi nồng độ  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  khi phân hủy quang (a) và quang xúc tác TNR (b) (điều kiện thực nghiệm: TNR = 30 mg/l, pH = 7, cường độ sáng = 8,2 mW/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> 1 g/l đối với quang xúc tác)

Sự hình thành ion  $NH_4^+$  trong suốt quá trình quang xúc tác dự báo phản ứng khử đồng thời trong suốt quá trình quang xúc tác TNR. Sự khử của nhóm nitro đến amin do electron quang sinh ( $e_{CB}^-$ ) đã được xem xét trong tài liệu [9]. Kết quả nhóm amin có thể được tách khỏi thành phần chính thông qua sự mở vòng và sự đứt liên kết C-C bởi gốc hydroxyl. Lượng nhỏ  $NH_4^+$  được tạo thành cũng giảm ở cuối thực nghiệm này trong phản ứng quang xúc tác (hình 5). Điều này chỉ ra rằng  $NH_4^+$  bị oxyhoá đến  $NO_3^-$ . Một quá trình oxi hoá tương tự của  $NH_4^+$  thành  $NO_3^-$  cũng được phát hiện trong quá trình oxi hoá quang xúc tác *n*-pentylamin [7].

Tổng nitơ sinh ra ở dạng  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  và

$NH_4^+$  đo được là khoảng 61% sau 60 phút thực hiện phản ứng quang xúc tác. Sự thiếu hụt trong cân bằng khi đã phân hủy hoàn toàn TNR có thể trong phản ứng đã tạo ra 2 loại hợp chất, một là sản phẩm trung gian chứa nitơ như là  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  và  $NH_4^+$  đo được trong dung dịch, hai là nitơ phân tử hình thành trong quá trình phản ứng và bay ra khỏi dung dịch, do đó dẫn đến sự thiếu hụt nitơ trong cân bằng phản ứng.

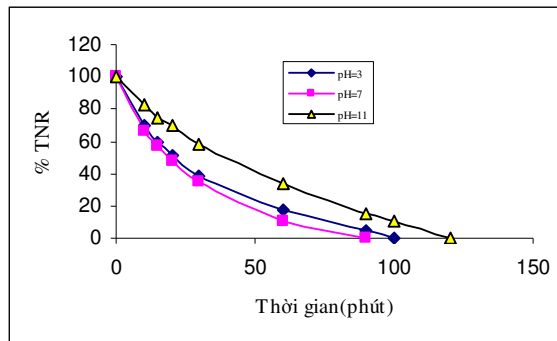
Trong sự khác biệt đối với phản ứng quang xúc tác, tổng sản phẩm phụ chứa nitơ sinh ra trong quang phân thấp hơn tổng sản phẩm phụ chứa nitơ sinh ra trong phản ứng quang phân xúc tác.  $NO_3^-$  hình thành trong quá trình quang phân là đại diện chính chỉ chiếm 25% tổng nitơ ban đầu trong TNR như hình 5a. Một sự khác

biệt khác giữa 2 quá trình quang phân và quang phân xúc tác là trong khi  $NO_2^-$  sinh ra trong phản ứng quang phân xúc tác chiếm 3 - 4% tổng nitơ sau đó giảm đến 0 thì quá trình quang phân, nồng độ  $NO_2^-$  không giảm và đạt cân bằng xấp xỉ 10%. Hiện tượng này có thể giải thích là nồng độ gốc hydroxyl trong quang phân nhỏ hơn nhiều so với trong quang xúc tác và  $NO_2^-$  và

$NH_4^+$  không dễ dàng bị oxyhoá thành  $NO_3^-$ , và do đó nó tích lũy trong dung dịch.

#### 4. Ảnh hưởng của pH ban đầu của dung dịch đến quá trình quang xúc tác TNR

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH ban đầu của dung dịch đến tốc độ phân hủy TNR, đã tiến hành ở 3 giá trị pH = 3, 7 và 11. Kết quả đưa ra ở hình 6 và bảng 2.



Hình 6: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình quang xúc tác phân hủy TNR (điều kiện: TNR 30 mg/l;  $TiO_2$  1 g/l; đèn UV 15 W)

Bảng 2: Hằng số tốc độ biểu kiến, thời gian bán hủy và hệ số tương quan của quá trình quang xúc tác TNR

pH	$k_{bk}$	$t_{1/2}$	$R^2$
3	0,034	20,4	0,990
7	0,036	19,25	0,983
11	0,018	38,5	0,982

Từ hình 6 và bảng 2 chỉ ra rằng sự phân hủy TNR đạt hiệu suất thấp nhất ở pH 11 và tốc độ phân hủy cao ở môi trường trung tính và môi trường axit. Tốc độ phân hủy cao ở pH trung tính có thể giải thích do điểm điện tích 0 của  $TiO_2$  được xác định ở pH 6,25 gần trung tính [16]. Bề mặt tích điện dương ở môi trường axit và tích điện âm ở môi trường kiềm. Vì vậy  $TiO_2$  có đặc trưng lưỡng tính ở pH trung tính do đó sự hấp phụ của TNR có thuận lợi ở môi trường trung tính gần điểm điện tích 0 của  $TiO_2$ , do đó hiệu suất phân hủy TNR cao ở môi trường trung tính. ở pH 11 có hiệu suất thấp hơn có thể giải thích do sự hấp phụ cạnh tranh của TNR với

$HO^-$  trên  $TiO_2$  và do đó làm giảm tốc độ sinh gốc hydroxyl.

#### IV - KẾT LUẬN

1. Nồng độ TNR giảm 25% và 100% sau 60 phút từ quá trình phân hủy quang phân ly và quá trình quang xúc tác tương ứng. Sau chính chu kỳ thời gian này nồng độ TOC giảm 1% và 79% tương ứng.

2. Khoảng 10% TNR bị hấp phụ bởi chất xúc tác quang khi chưa chiếu bức xạ UV.

3. Sự phân hủy TNR tuân theo biểu thức tốc

độ giả bậc 1 theo mô hình động học langmuir-Hinshelwood.

4. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác cao hơn ở môi trường pH trung tính và môi trường axit.

5. Xác định nồng độ sản phẩm phụ chứa nitơ cho thấy  $NO_3^-$  là thành phần chính trong cả 2 quá trình quang phân và quang phân xúc tác, nhưng  $NO_2^-$  tăng lúc ban đầu sau chuyển thành  $NO_3^-$  trong trường hợp phân hủy quang xúc tác. Ngược lại  $NO_2^-$  tăng đều đặn trong phân hủy quang. Sản phẩm  $NO_3^-$  được tạo thành không hấp phụ trên bề mặt  $TiO_2$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. F. Ollis, H. Al-Ekali. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Ed. Elsevier: Amsterdam (1993).
2. Michael R. Hoffmann, Siot T. Martin, Wonyong Choi. Chem. Rev., 95, 69 - 96 (1995).
3. D. Y. Goswoni, D. M. Trivedi, S. S. Block. Photocatalytic disinfection of indoor air. Solar Engineering-ASME 1995, 1, 412 - 427 (1995).
4. J. C. Ireland, E. W. Rice. Inactivation of Environmental Microbiology, 59 (5), 1668 - 1670 (1993).
5. Nguyễn Thị Huệ, Phan Quang Thăng, Trần Thị Đức. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý, Sinh học, T. 1, 59 - 63 (2003).
6. Trần Thị Đức và cộng sự. Tạp chí Hóa học, T. 40, 27 - 31 (2002).
7. R. W. Matthews. J. Catalysis, 111, 264 - 270 (1988).
8. M. C. Lu, G. D. Roam, J. N. Chen, C. P. Huang. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 76, 103 - 110 (1993).
9. G. Mills, M. R. Hoffmann. Environ. Sci. Technol., 27, 1681 - 1689 (1993).
10. D. Chen, A. K. Raym. Water Res. 32, 3223 - 3234 (1998).
11. D. C. Schmelling, K. A. Gray. Water Res. 29, 2651 - 2662 (1995).
12. G. Goutailler, J. C. Valette, C. Guillard, O. Paise, R. Faure. J. Photochem. Photobiol. A 141, 79 - 84 (2001).
13. G. Low, S. R. McEvoy, M. A. Stephan, R. W. Matthews. Environ. Sci. Technol., 25, 460 - 467 (1991).
14. K. D. Zoh, M. K. Stenstrom. Water Res., 36, 1331 - 1341 (2002).
15. P. Piccinini, C. Minero, M. Vincenti, E. Pelizzetti. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 1993 - 2000 (1997).
16. I. Poullos, J. Tsachpinis. J. Chem. Technol. Biotechnol., 71, 349 (1999).