

奈米光觸媒降解水中腐植酸之研究

陳昌佑 李政達

弘光科技大學環境工程所環境工程所

臺中市沙鹿區臺灣大道六段 1018 號

摘要

水是地球上大多數生物賴以生存的資源，而飲用水中常含有多種天然有機質（Natural Organic Matters, NOMs）會造成色度、臭味及配水管線生物生長的問題，且水中天然有機物中之腐植酸會造成加氯消毒過後之三鹵甲烷之生成，造成飲用水之安全疑慮。二氧化鈦具無毒，高化學安定性及光化活性高，已被廣泛的發展應用，然而光催化後之二氧化鈦粉末回收不易，進而將二氧化鈦固定化於物件表面，更促使其應用範圍的廣泛。

本研究利用溶膠凝膠合併加熱迅速、受熱平均之微波技術(800 W, 30 min)之製程進行製備光觸媒TiO₂為混合晶像、粒徑為30 ~ 50 nm；觸媒形式為懸浮式及固定式以腐植酸作為目標污染物進行光催化實驗，探討不同型式TiO₂之光活性及對於腐植酸之降解探討，由結果可以看出，觸媒TiO₂最佳添加濃度為75 mg/L，懸浮式及固定式觸媒降解將腐植酸皆能達到脫色及礦化之效果，在UV254波長偵測下，腐植酸有90%的降解效率、DOC去除率分別為57%、51%；消毒副產物THMS之去除率分別為25%、15%，結果為懸浮式優於固定式，然而，固定式觸媒有實用上之價值，因為可省卻過濾及方便塑形，對於實用性及經濟成本上考量是一大突破。

關鍵詞：溶膠凝膠、微波、二氧化鈦、固定式、腐植酸

Study of Degradation by Nano-Photocatalyst in Humic Acid of Water

CHANG-YU CHEN, ZHENG-DA LI

Department of Environmental Engineering, Hungkuang University

No. 1018, Sec. 6, TAIWAN BOULEVARD, SHALU DISTRICT, TAICHUNG CITY 43302, TAIWAN

ABSTRACT

Water is the resource of surviving for most organisms on earth. However, the drinking water contained natural organic matters resulted in color, odor and regrowth of biomass in the distribution system. The NOMs(Natural Organic Matters)in water will result in the formation of THM. The TiO₂ has the characteristics of no toxicity, stability in chemical reaction and high photo-reactivity. However the TiO₂ was not easy to recover from liquid state. If the TiO₂ can fixed on media, will promote the wide and safe applications.

The study combined sol-gel method with Microwave Technology (800 W, 30 min), it heated rapidly and homogeneity, TiO₂ photocatalytic process were prepared as mixed grain particle size of 30 ~ 50 nm. The type of catalyst type showed as the form of suspension and fixed-medium to degrade

humic acid as the target pollutant. The results show that the optimum dose of TiO_2 is 75 mg/L, suspended and fixed medium did the best to de-color and mineralization in HA. The removal efficiency of humic acid is 90% in detection of 254 nm of Ultraviolet. The DOC removal rates were 57% and 51%, respectively. The removal rate of disinfection by-products (THMS) were 25% and 15%, respectively. The result of removal efficiency shows that suspended medium is better than the fixed medium, however, fixed type is easy to shape and not to filter on practical value.

Key Words: sol-gel method, chemical vapor deposition, carbon nanotubes

一、前言

水是地球上大多數生物賴以生存的資源，而許多地區因供水不易，或是經費限制導致其缺乏完整之淨水流程，無法提供安全及穩定之飲用水，常使供水單位困擾；而飲用水中常含有多種天然有機質(Natural Organic Matters, NOMs)這些天然有機物質在傳統的淨水流程中包括(混凝、沉澱、及過濾步驟)去除不易，而水源中除了天然有機質，也可能存在其他人工有機汙染物[1]。

由於許多水源遭受污染，使得飲用水水質品質日漸低下，其中NOMs更是會引發加氯消毒後之副產物(Disinfection by Products, DBPs)問題[2]，由於光催化法具有有機物催化及裂解之能力，且同時可達快速、低成本及可利用自然光等優點[3]。本研究使用浸鍍法披覆二氧化鈦光觸媒濾網，以降解除不同濃度之NOMs前質-腐植酸(Humic Acid)。將二氧化鈦光觸媒粒子透過浸鍍的方式吸附在濾網上，以此種吸附在濾網材質的方式，來比較懸浮狀態下的光觸媒粒子降解效果差異。

進階氧化處理(advanced oxidation processes, AOP)機制均利用產生之大量氫氧自由基(hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)來破壞並去除水中之污染物，此法之優勢為材料所佔面積均較小，所需經費亦相對較低，亦較無二次污染之慮，且操作及維護方面均較傳統方法容易[4]。

半導體材料均具有光觸媒特性，但部分半導體材料在酸性或鹼性的環境中容易變質，且部份化合物容易發生化學或光化學腐蝕性，並不太適合做淨水用的光觸媒[5]

而二氧化鈦不但具有相當優良的光觸媒活性，而且有物理與化學性質穩定，耐酸鹼、價格便宜、容易製備、無毒等優點，所以成為最具發展潛力的光觸媒材料。二氧化鈦由於具有低溶解性、高穩定性、無毒性、價廉、可在室溫下作業等優點，因而成為最廣泛使用之光催化材料。

光催化反應是屬於非均相之反應，主要是利用具半導體之 TiO_2 作為觸媒，在適當之波長輻射下，將電子由共價帶激發至導電帶，產生電洞及電子，而電洞及電子與水及氧氣反應生成氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)及過氧化自由基($\cdot\text{O}_2$)，而這些自由基可以分解有機物質、轉成二氧化碳及水達淨化功效[6, 7]

二氧化鈦為金屬氧化物，其主要合成方式有：溶膠凝膠法(Sol-gel method)、熱水解法(Thermal hydrolysis method)、水熱法(Hydrothermal method)[7]。溶膠凝膠法主要反應包含水解和縮合。金屬鹽類(如四氯化鈦)與水接觸，會快速進行水解，再將水容易加熱幫助縮合反應。

微波併同溶膠凝膠法是利用微波高頻率的加熱特性，加熱時間快、作用物質受熱均勻的特點[8]，溶液分子在微波電場的高頻率反覆作用下，分子間高速相互摩擦而產生熱能加快分子溫度的上升來達到快速縮合反應以期得到奈米級光觸媒。因此本研究採用 TiOCl_3 溶液以溶膠凝膠法結合微波技術合成二氧化鈦。

二、實驗方法

本研究以溶膠凝膠法製備二氧化鈦，於製備過程中添加過氧化氫，以期能提高光觸媒之比表面積；並以懸浮式光觸媒及固定於纖維膜光觸媒進行光催化實驗，並以腐植酸做為目標汙染物進行光催化降解，藉以探討懸浮式與固定於纖維膜之光觸媒降解之差異性，最後以分光光度計在UV-254 nm 分析腐植酸之降解情形，總有機碳分析儀分析沉化效果，及以GC-Mass分析三鹵甲烷生成潛勢，探討腐植酸產生之消毒副產物三鹵甲烷生成率，藉以瞭解懸浮式及固定纖維膜光觸媒處理腐植酸之效果。

本研究以溶膠凝膠法製備二氧化鈦並於製程中加入微波程序，以縮短製備時間，並將完成之光觸媒塊材，經研磨過後成為懸浮式光觸媒，而固定於纖維膜光觸媒則以研磨過

之光觸媒加入適當之水量，並放入纖維膜以浸鍍之方式將光觸媒固定於纖維膜上，並烘乾過水直至重量平衡，成品即為固定纖維膜光觸媒。

製備完成之懸浮式光觸媒將做不同的分析及探討，使用氮氣吸附儀進行光觸媒比表面積之分析，以掃描式電子顯微鏡觀察光觸媒二氧化鈦表面結構顯微組織、能量散射光譜分析儀分析光觸媒之元素組成比例。

實驗裝置

本實驗所採用的反應槽為2.0公升之石英槽，槽體四周為八支光源燈管，反應槽內徑及高分別為15公分及15公分；槽體外部與燈管外部配置冷卻風扇，其目的為控制槽體內部溫度；槽頂蓋裝有採樣孔，槽體放置於磁石攪拌器上，實驗中持續攪拌。反應槽設置圖如圖1。

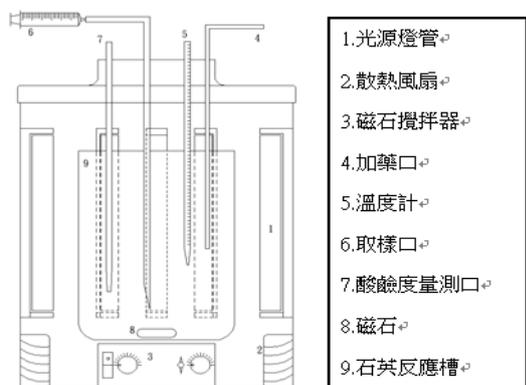


圖1. 光催化反應槽圖

三、結果與討論

以溶膠凝膠法製備TiO₂常為不定形結構，需經高溫鍛燒方可燒除有機物且生成晶相，常為具高光活之銳鈦礦相(anatase, A phase)，以及光活性較差之金紅石相(rutile, R phase)；鍛燒溫度為控制晶相生成之關鍵，鍛燒溫度過高，往往使得TiO₂晶相由A相轉換成R相，且為不可逆之反應。2008年，羅友駿以微波溶膠凝膠法製備TiO₂，在微波時間分別為(10、20、30、40、50分鐘)探討對於TiO₂晶相及活性影響，發現以30分鐘效果最佳，並且隨微波時間之增長，對於光催化效果無顯卓助益且晶相類似[9]，故本研究製備之TiO₂選用30分鐘做為微波時間，圖2為800 W微波30分鐘TiO₂之XRD圖，發現除了含有A相外亦有R相之存在。

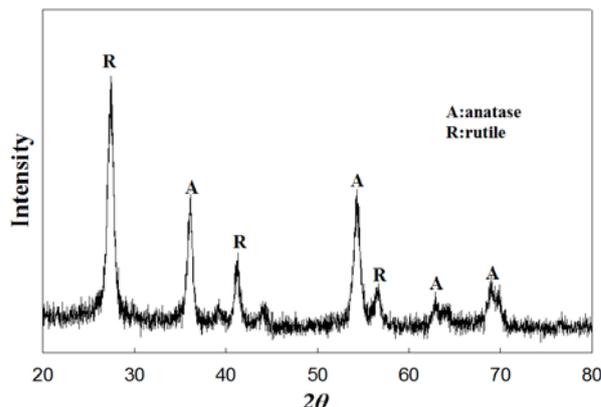


圖2. 微波溶膠凝膠法製備 TiO₂ 之 XRD 圖

(一) 比表面積分析

由於 UV/TiO₂系統降解水中污染物之反應速率受限於TiO₂與污染物間之碰撞機率，且當TiO₂所擁有越高比表面積時，與污染物之碰撞機率亦越高。表1為不同製程TiO₂之比表面積，由表中可看出未經過微波之比表面積較小，僅有74.8 m²/g，而本研究所製備之TiO₂比表面積大於傳統製程；傳統與微波製程方面，因微波屬低溫製備，推測可避免高溫鍛燒下造成比表面積收縮，故本研究以微波法製備之TiO₂比表面積為傳統的2倍。

表1. 不同製程TiO₂之比表面積表

photocatalyst	BET surface area (m ² /g)
微波製程	173.9
傳統製程	74.8

註: BET surface analyzer, Gemini V, Micromertics, USA。

(二) 掃描式電子顯微鏡分析

本研究以微波加熱製程製備 TiO₂，並於製備過程中添加過氧化氫改質，並將以懸浮式及固定式之觸媒型態探討兩種形式之二氧化鈦光觸媒對於腐植酸的光催化效果。將製備完成之 TiO₂ 懸浮式與固定式以SEM分析，觀察其表面顯微組織與有無成功附膜於基材上。圖3為微波製程之TiO₂之50000倍SEM圖，圖4為微波製程放大100000倍SEM圖，顯示粒徑約100 nm以下。圖5為尚未附膜之基材SEM圖，圖6為附膜之基材SEM圖，由圖5及圖6可知，TiO₂成功附膜於基材上。

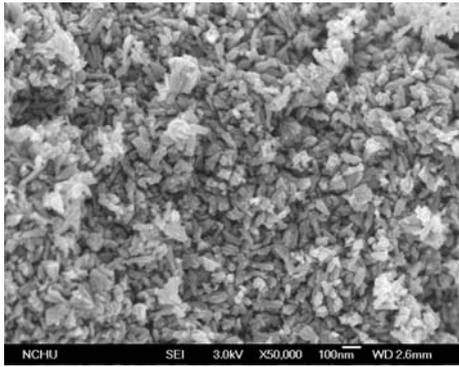


圖 3. 微波製程之 TiO_2 SEM 圖，倍數 50000 倍圖

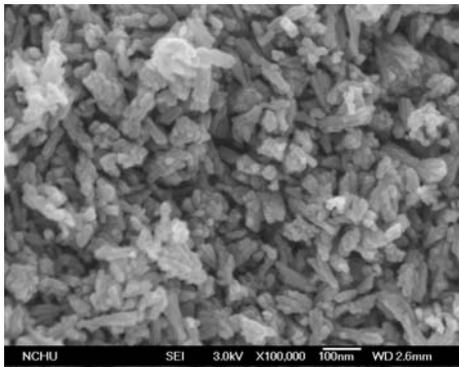


圖 4. 微波製程之 TiO_2 SEM 圖，倍數 100000 倍圖

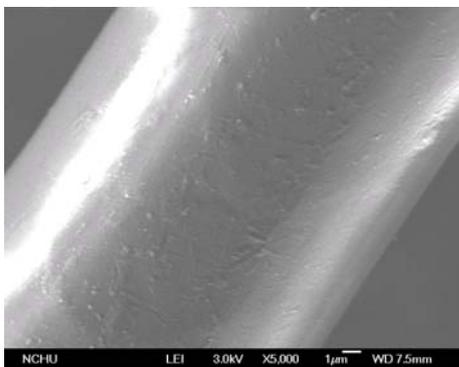


圖 5. 未附膜 TiO_2 之 Polyester 基材表面，放大 5000 倍圖

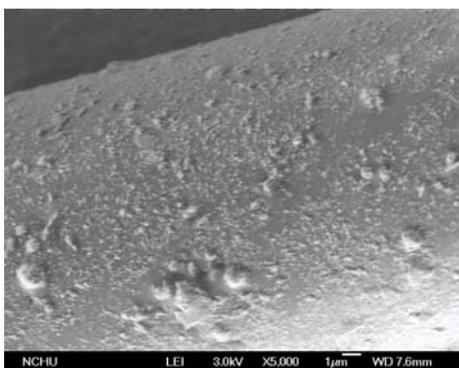


圖 6. 附膜 TiO_2 之 Polyester 基材表面，放大 5000 倍圖

(三) 光催化實驗

1 光觸媒最佳添加量實驗

圖 7 為在波長 254 nm 微波製程下腐植酸殘留濃度光降解圖，前 3 hrs 為暗室吸附平衡。由圖可發現當腐植酸(HA)濃度固定為 8 mg/L 時， TiO_2 觸媒添加濃度為 5、25、50、75、100 mg/L 時，前 3 hrs 為暗室吸附平衡，3 hrs 後為光催化實驗。由圖中可知腐植酸的濃度隨著時間的增長而降低，且降解速度隨著觸媒量的增加而加快；但在添加量為 75 mg/L 時為最佳添加量，因在觸媒添加量為 100 mg/L 所需降解速度降低，但最終皆能降腐植酸濃度降解至 1 mg/L 以下(在波長 254 nm 偵測腐植酸的雙鍵之殘留濃度)。

圖 8 為在波長 254 nm 微波製程下腐植酸去除率光降解圖，前 3 hrs 為暗室吸附平衡。由圖中可知當觸媒添加濃度為 5 mg/L 時要將腐植酸去除至 90%時需要 5 hrs，當觸媒添加濃度為 75 mg/L 時，達到腐植酸去除率 90%只需 1 hr 左右；但如在提高觸媒濃度至 100 mg/L 時，腐植酸的去除率達 90%，但所需時間為 1.5 hrs。相對於 TiO_2 濃度為 75 mg/L 時只需 1 hr，相較之下， TiO_2 添加濃度以 75 mg/L 為最佳。Emmanuil 等人於 2009 年以二氧化鈦 P25 結合 UV/ TiO_2 降解腐植酸濃度 10 mg/L， TiO_2 濃度 50 mg/L，去除率約為 90% [10]，與本研究之結果相似。

圖 9 為單位時間 TiO_2 光觸媒對 HA 之去除量，在不同觸媒添加量之情況下，並固定腐植酸濃度為 8 mg/L 時，每單位克數的二氧化鈦光觸媒可以去除腐植酸的量。由圖中可知，以觸媒濃度為 5 mg/L 之二氧化鈦光觸媒添加量有較佳之單位去除量，並且觸媒單位去除量隨著二氧化鈦光觸媒添加量的增加而降低其單位的去除量。由此圖可以推論，發生之原因可能是因為當觸媒添加量較低之情況下，每單位的光觸媒可以處理之腐植酸的允許量較多。而當二氧化鈦光觸媒添加量逐漸提高，會造成每單位的觸媒所分配到之腐植酸量較低，因此才會造成在觸媒濃度為 5 mg/L 時有較佳的單位觸媒除去率。

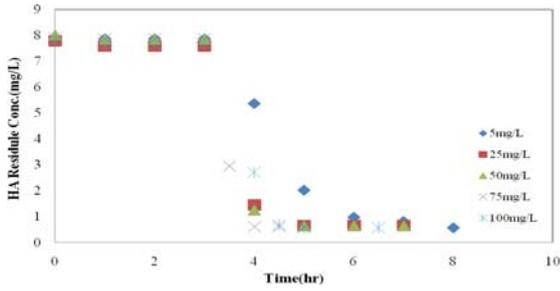


圖 7. 波長 254 nm 下 TiO_2 之腐植酸光降解殘留濃度圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 5、25、50、75、100 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

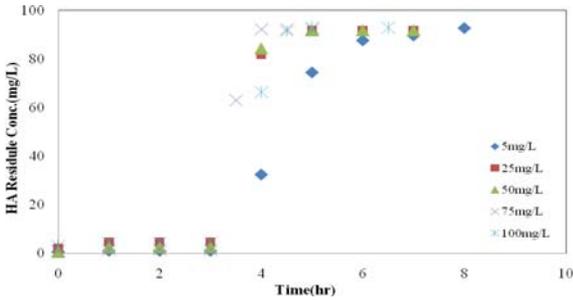


圖 8. 波長 254 nm 下 TiO_2 之腐植酸光降解去除率圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 5、25、50、75、100 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

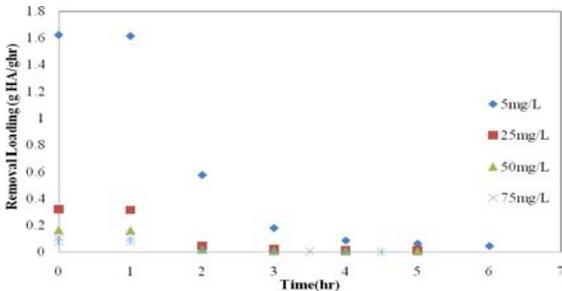


圖 9. 波長 254 nm 下單位時間 TiO_2 光觸媒對 HA 之去除量圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 5、25、50、75、100 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

2 固定式高 TiO_2 觸媒覆膜量光催化效果

本研究參照懸浮式 TiO_2 實驗結果之最佳添加濃度 75 mg/L 作為比較，因此將固定式基材的基材量增加，使固定式觸媒最終附膜量為 0.152 g，腐植酸反應體積為 2 L 換算後濃度為 76 mg/L，實驗結果如圖 10、11 所示。腐植酸 (HA) 濃度固定為 8 mg/L 時，觸媒添加濃度為 76 mg/L 時，前 3 hrs 為暗室吸附平衡，3 hrs 後為光催化實驗。圖 10 為光催化實驗之腐植酸殘留濃度圖，由圖顯示觸媒濃度為 75 mg/L 光催化降解腐植酸，需 5 hrs 來達到幾近完全降解。圖 11 為光催化實驗之腐植酸去除率，顯示可於光催化時間 5 hrs 達 90% 的去除率，且只能去除至 90% 左右，去除率與上述低劑量固定式

觸媒所顯示的去除率效果相當，但低劑量固定式觸媒除去率達 90% 需 25 hrs，而高附膜量觸媒只需 5 hrs，所需時間只有低劑量固定式觸媒添加的 1/5。圖 12 為高附膜量單位時間 TiO_2 光觸媒對 HA 之去除量，顯示隨時間增加，單位觸媒所能去除的腐植酸量而逐漸減少。

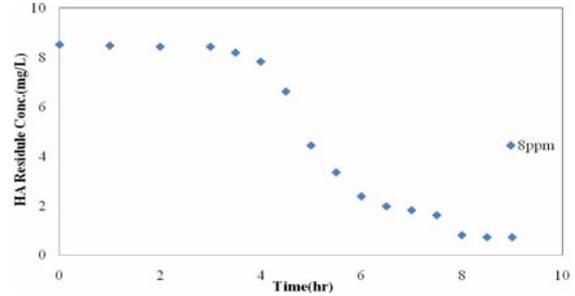


圖 10. 高附膜量 TiO_2 光觸媒對於不同濃度之腐植酸光催化降解殘留濃度圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 76 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, 溫度 = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

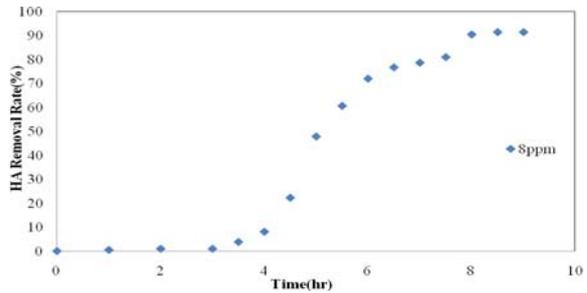


圖 11. 高附膜量 TiO_2 光觸媒對於腐植酸光催化降解去除率圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 76 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

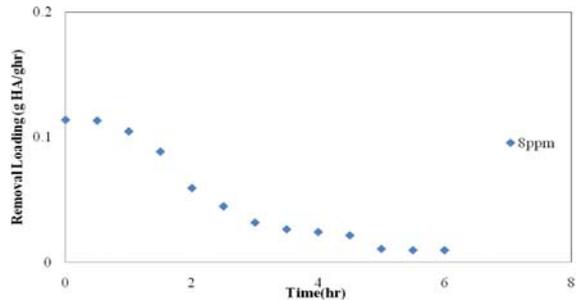


圖 12. 高附膜量 TiO_2 光觸媒對於腐植酸光催化降解後單位去除量圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 76 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

3 懸浮式與固定式光觸媒光催化效果比較

本研究選用懸浮式最佳 TiO_2 添加劑量與高附膜量光觸媒對於腐植酸的去除率比較，並在 TiO_2 濃度相仿下做為對照之依據，圖 13 為比較兩者對於腐植酸去除率的差異，前 3 hrs 為暗室吸附平衡，以除去率達 90% 的所需之時間做比較，懸浮式只需 1 hr 就可達成，而固定式卻需要 5 hrs 的時

間，兩者兩差時間約為 5 倍，顯示在同觸媒劑量下之懸浮式去除率光催化效果優於固定式去除率，此說明固定式仍有其光催化條件的限制，不如懸浮式觸媒不受基材遮蔽效應所影響繼而干擾觸媒光催化反應。

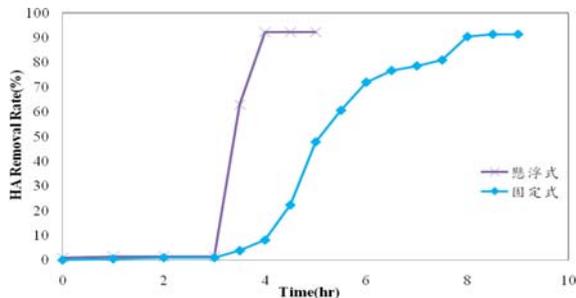


圖 13. 懸浮式與固定式 TiO₂ 光催化腐植酸去除率圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = Suspended 75 mg/L, fixed 76 mg/L, pH = 7.0 ~ 7.2, Temperature = 25±2 °C)

4 腐植酸之 DOC 變化量

由上述實驗結果可知，光催化系統確實可將目標污染物腐植酸(HA)進行色度的去除及結構的破壞，但最終還是希望能將污染物礦化為無害之 CO₂ 與 H₂O，才是最理想的目標，以下實驗主要探討腐植酸經過光催化反應後的 DOC 變化結果。

圖 14 為不同添加量之二氧化鈦對於 8 mg/L 的腐植酸降解 DOC 濃度變化，由圖中可知，二氧化鈦添加濃度為 5 mg/L 時 DOC 之去除率約為 26% 左右，但在最佳二氧化鈦添加濃度 75 mg/L 時 DOC 去除率僅為 57%，觸媒劑量的多寡是影響腐植酸 DOC 去除之重要因素，且降解之趨勢隨著時間的增加而有趨緩的現象。

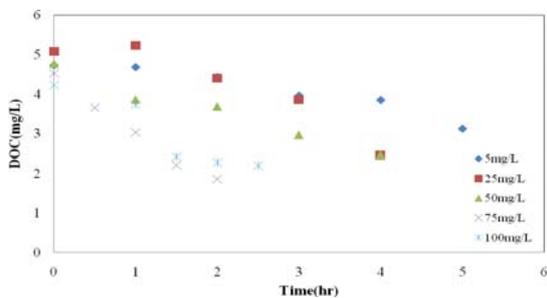


圖 14. 不同添加量之 TiO₂ 對於 8mg/L 的腐植酸降解 DOC 濃度變化圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = 5、25、50、75、100 mg/L, pH = 7.0~7.2, Temperature = 25±2°C)

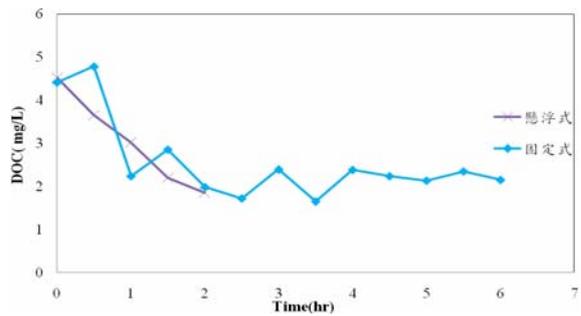


圖 15. 懸浮式與固定式最佳劑量 TiO₂ 添加降解 DOC 變化圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = Suspended 75 mg/L, fixed 76mg/L, pH = 7.0~7.2, Temperature = 25±2°C)

圖 15 為懸浮式與固定式最佳劑量 TiO₂ 添加降解後 DOC 變化，在觸媒劑量相符之情況下固定式觸媒雖能達到 DOC 降解之效果，但與懸浮式相較，固定式仍須花更長之時間才能達到與懸浮式相當之礦化效果。

5 消毒副產物生成潛勢

本單元主要是探討腐植酸經過光觸媒降解後，對於加氯消毒後所產生之消毒副產物生成潛勢之比較，圖 16 為懸浮式與固定式光觸媒之 THMFPP 去除率比較圖，在觸媒劑量相符之情況下，腐植酸濃度 8 mg/L，在未進行光催化反應時所產生之消毒副產物濃度分別為；懸浮式: 765 μg/L、固定式: 767 μg/L，經過光催化反應後濃度分別為；懸浮式: 567 μg/L、固定式: 653 μg/L，有達到消毒副產物生成潛勢去除之效果，懸浮式及固定式光觸媒去除率分別為 25% 及 15% 且懸浮式效果優於固定式。

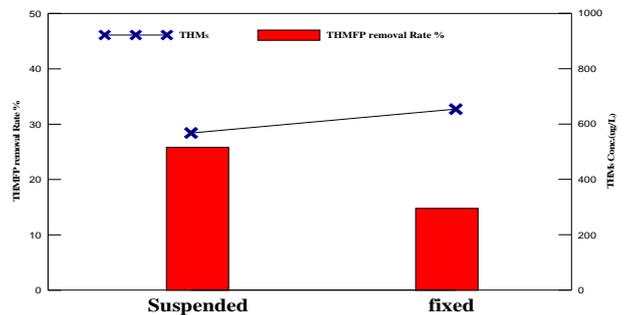


圖 16. 懸浮式與固定式光觸媒之 THMFPP 與其去除率比較圖 (HA = 8 mg/L, photocatalyst dose = Suspended 75 mg/L, fixed 76 mg/L, pH = 7.0~7.2, Temperature = 25±2°C)

四、結論

經由實驗研究，可得以下幾項初步成果：

1. 以溶膠凝膠法結合微波製程(800W、30 分鐘)可得到 A、R 共存混合相，且比表面積為 173.9 m²/g，而傳統製程只有 74.8 m²/g，相較之下微波製程之比表面積為傳統製程之兩倍。
2. 由 SEM 分析可得知，本研究製備之二氧化鈦光觸媒粒徑約為 40 ~ 50 nm，形狀為米粒狀，且成功覆膜於基材上。
3. 光觸媒最佳添加量實驗，腐植酸濃度 8 mg/L，當觸媒添加濃度為 5 mg/L 時要將腐植酸去除至 90%時需要 5 hrs，當觸媒添加濃度為 75mg/L 時，達到腐植酸去除率 90%只需 1 hr 左右；但如在提高觸媒添濃度至 100 mg/L 時，腐植酸的去除率達 90%；但所需時間為 1.5hrs 對於 TiO₂ 濃度為 75 mg/L 時只需 1 hr，相較之下，TiO₂ 添加濃度以 75 mg/L 為最佳。
4. 懸浮式與固定式光觸媒光催化效果比較，同觸媒劑量下之懸浮式去除率光催化效果優於固定式去除率，此說明固定式仍有其光催化條件的限制，不如懸浮式觸媒不受基材遮蔽效應所影響，繼而干擾觸媒光催化反應。
5. 由反應速率常數推估 k 大小呈現為二氧化鈦添加濃度 75 > 50 > 25 > 100 > 5 mg/L，屬 TiO₂ 濃度為 75 mg/L 為最佳添加劑量。
6. 由腐植酸之 DOC 變化量的結果可得知，在低劑量 TiO₂ 觸媒添加量下，懸浮式與固定式光觸媒，對於 HA 雖無礦化效果，但對腐植酸仍可達成脫色斷鏈之能力，高劑量 TiO₂ 觸媒，DOC 下降則是吸附反應所造成，唯有在最佳觸媒添加下，懸浮式與固定式光觸媒對 DOC 去除效率可達到 57%及 51%。
7. 消毒副產物生成潛勢，在最佳觸媒添加量下懸浮式觸媒可達 25%之去除率，而固定式觸媒僅 15%之去除率，結果顯示懸浮式優於固定式觸媒。在不同 HA 濃度，高劑量懸浮式，最高去除率為 72%，雖非光催化降解，但仍達到消毒副產物 HMS 之去除。
2. Langlais, B., D. A. Reckhow and Deborah R. Brank (1991) *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*, Lewis Publisher, Inc., New York.
3. Koelsch, M., S. Cassaignon, J. F. Guillemoles and J. P. Jolivet (2002) Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, **403-404**, 312-319.
4. Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.
5. 呂宗昕，吳偉宏 (民 93)，奈米科技與二氧化鈦光觸媒，*科學發展*，**376**，頁 72-77。
6. 陳怡靜 (民 97)，奈米二氧化鈦薄膜的製備和應用：從光催化反應到染料敏化太陽能電池的製備與分析，台北科技大學有機高分子研究所碩士論文。
7. 葉世墉 (民 94)，二氧化鈦的合成與光催化性質的研究，中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文。
8. Haque, K. E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes -a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, **57**, 1-24.
9. 羅友駿 (民 97)，微波溶膠凝膠程序製備二氧化鈦及光活性之研究，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程所碩士論文。
10. Emmanuil, S. T., T. Konstantina, P. X. Nikolaos, P. Nikolaos, D. Evan and M. Dionissios (2009) Simultaneous photocatalytic oxidation of As (III) and humic acid in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of hazardous materials*, **169**, 376-385.

參考文獻

1. 陳昌佑 (民 94)，水中天然有機物在慢砂濾床生物降解研究，國立中興大學環境工程學系研究所博士論文。