

DOI:10.11918/202002048

硼掺杂金刚石薄膜电极降解青霉素 G 钠废水机制

曲有鹏^{1,2}, 吕江维³, 冯玉杰¹, 张 杰¹

(1. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 生命科学与技术学院, 哈尔滨 150080; 3. 哈尔滨商业大学 药学院, 哈尔滨 150076)

摘 要: 针对抗生素废水中青霉素类物质难于生化降解的问题, 采用直流等离子体化学气相沉积方法制备硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜电极, 以典型的青霉素 G 钠为目标污染物, 对 BDD 电极降解青霉素的规律及降解历程进行研究. 结果表明, 不同质量浓度的青霉素 G 钠在电极上均能够被完全降解, 发生电化学燃烧. 青霉素 G 钠和化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 的降解符合一级反应动力学, 电流密度从 10 mA/cm² 提高到 20 mA/cm² 时, 青霉素 G 钠和 COD 的反应速率常数分别增加了 51.3% 和 29.1%. BDD 电极上青霉素 G 钠的降解主要受液相传质过程控制, 电流效率 (current efficiency, E_c) 与青霉素 G 钠的质量浓度和电流密度有关. 得到了青霉素 G 钠在 BDD 电极上的降解历程, 主要的中间产物有青霉酸、异构青霉酸、青霉烯酸和青霉噻唑酸.

关键词: 硼掺杂金刚石; 电催化电极; 电化学降解; 抗生素废水; 青霉素

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2020)06-0119-07

Degradation mechanism of penicillin G sodium wastewater at boron-doped diamond electrodes

QU Youpeng^{1,2}, LÜ Jiangwei³, FENG Yujie¹, ZHANG Jie¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China;
2. School of Life Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;
3. School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: To deal with the bio-refractory substances of penicillin in antibiotic wastewater, boron-doped diamond (BDD) electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition system were used to investigate the degradation rule and pathway of penicillin wastewater with penicillin G sodium as target pollutant. Results show that penicillin G sodium with different concentrations could be completely degraded at BDD electrodes by electrochemical combustion reaction. The degradation of penicillin G sodium and chemical oxygen demand (COD) accorded with the pseudo-first-order rate kinetics. When the current density was increased from 10 mA/cm² to 20 mA/cm², the apparent reaction rate constant of penicillin G sodium and COD increased by 51.3% and 29.1%, respectively. The degradation of penicillin G sodium at BDD electrodes was controlled by mass transfer in liquid phase. The concentration of penicillin G sodium and current density greatly influenced the current efficient (E_c). Major intermediate products of the degradation pathway of penicillin G sodium at BDD electrodes were penillic acid, isopenillic acid, penicillenilic acid, and penicilloilic acid.

Keywords: boron-doped diamond (BDD); electrocatalytic electrode; electrochemical degradation; antibiotic wastewater; penicillin

制药废水是最难处理的工业废水之一, 特别是含有抗生素的制药废水, 由于废水中残留的抗生素和高质量浓度有机物导致传统的好氧生物处理法无法达到预期的处理效果, 而厌氧处理高质量浓度的

有机物又难以满足出水达标的要求. 研究适合其污染物处理的技术工艺已经迫在眉睫^[1-2]. 在众多抗生素中, β -内酰胺类抗生素是使用最广泛的一类, 由于其生产存在着原料利用率低、提炼纯度低等诸多问题, 导致生产废水中残留抗生素及其中间代谢产物含量过高, 生物毒性很大, 极大地影响了该类抗生素废水的处理效果^[3-4].

电催化法由于能产生具有强氧化能力的活性基团, 可以用于抗生素废水等很多难降解废水的处理^[5-8]. 该法可以破坏或降低抗生素的活性, 使废水

收稿日期: 2020-02-12
基金项目: 国家自然科学基金(51308171);
中国博士后科学基金(2016M591534);
黑龙江省政府博士后资助项目(LBH-Z16088)
作者简介: 曲有鹏(1981—), 男, 博士后, 高级工程师;
冯玉杰(1966—), 女, 教授, 博士生导师;
张 杰(1938—), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士
通信作者: 冯玉杰, yujief@hit.edu.cn

中难生物降解的物质转化为易生物降解的物质,增加废水的可生化性^[9]. 与其他生物处理方法相结合,对于抗生素废水这类典型的难降解废水的处理尤其有意义. 20 世纪 90 年代, Carey 等^[10]将硼掺杂金刚石(boron-doped diamond, BDD)薄膜电极用于废水处理中,该电极属于具有高析氧过电位的“非活性”电极材料,阳极氧化时可以产生较多的弱吸附羟基自由基,可以非选择性地氧化有机污染物;并且在高氧化电位下具有很好的电极稳定性,有机物的吸附性弱,可以避免电极被有机物吸附而导致的污染. 电极的电势窗口较宽,电流效率较高^[11-14].

基于此,以最典型的 β -内酰胺类抗生素青霉素 G 钠为研究对象,采用电催化氧化工艺,利用具有高催化活性的 BDD 阳极材料处理制药废水中的青霉素类物质,研究青霉素在 BDD 电极上的电化学降解规律及相应的降解历程,为后续结合生物处理提供基础数据,对提高抗生素废水处理的效率和经济性具有重要作用.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

氢气、甲烷纯度 99.999%, 哈尔滨黎明气体集团. 硅片, 上海君合电子材料有限公司. Ti 板, 宝鸡宝冶钛镍制造公司. 硼酸三甲酯, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Na_2SO_4 , 分析纯, 广东汕头西陇化工厂; 青霉素 G 钠(1 650 U/mg), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 磷酸二氢钾、乙酸铵、乙腈、甲酸, 均为色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

Waters 486 液相色谱仪(Waters)、ACQUITY Ultra Performance LC 液相色谱(Waters)、6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS 质谱(Agilent)、DR3900 型 COD 快速测定仪(美国 HACH)、PB-10 型 pH 计(德国 Sartorius).

1.2 实验过程

1.2.1 BDD 电极的制备

采用直流等离子体化学气相沉积方法制备 BDD 薄膜, 反应气体为 CH_4 、 H_2 和 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, 三者体积比 5:190:10, 以 H_2 为载气将挥发的 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 带入反应腔体, 通过系统正负极高压辉光放电, 电压控制在 700 ~ 800 V, 电流控制在 7.0 ~ 9.0 A, 使 CH_4 解离将碳沉积于基体材料重掺杂单晶 Si 表面, 沉积 Si 片温度控制在 1 000 $^\circ\text{C}$. 电极制备的实验装置见文献[15].

1.2.2 青霉素 G 钠降解实验

选取典型的抗生素青霉素进行降解研究, 以青霉素 G 钠为目标物模拟青霉素废水. 将 BDD 电极固定在自制的电催化反应器上, 反应器由有机玻璃制成, 装置见文献[16]. 直流稳流电源输出提供恒定的电流, 阳极 BDD 电极, 阴极 Ti 板, 磁力搅拌器进行降解实验搅拌, 两电极间距为 2 cm, BDD 电极的有效面积为 4 cm^2 . 配置含一定质量浓度的青霉素 G 钠溶液, 电解质为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 , 溶液体积 85 mL. 在不同质量浓度和不同电流密度条件下研究 BDD 电极降解青霉素 G 钠的电化学特性, 取降解不同时刻的溶液测定青霉素 G 钠的质量浓度、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD).

采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定青霉素 G 钠的质量浓度, 色谱仪为 Waters 486, 色谱柱为 XB-C18. 采用紫外检测器, 检测波长 225 nm, 流动相为 0.05 mol/L 的磷酸二氢钾(用磷酸调节 pH 为 2.5)和乙腈溶液, $V_{\text{磷酸二氢钾}}:V_{\text{乙腈}}=60:40$, 流速 1 mL/min, 进样量 20 μL .

采用美国 HACH 的 DR3900 型 COD 快速测定仪测定溶液降解过程的 COD 变化, 每次消解管中样品量为 2 mL, 加入 1 mL 重铬酸钾-硫酸汞溶液和 4 mL 硫酸银-硫酸溶液, 摇匀后, 在 165 $^\circ\text{C}$ 消解 15 min, 消解后样品用测定仪测定 COD.

1.2.3 青霉素降解历程分析

对青霉素 G 钠在 BDD 电极上的电化学降解历程进行了研究, 配置质量浓度 500 mg/L 青霉素 G 钠, 电流密度为 10 mA/cm^2 , 取不同时刻 0, 2, 4, 6, 8 h 的电解液采用液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)测定降解过程产生的中间产物. 液相色谱为 ACQUITY Ultra Performance LC (Waters), 液相色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18 1.7 μm 2.1 $\times$ 100 mm, 流动相 A 为 0.1% 甲酸-1 mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相 B 为含 0.1% 甲酸的乙腈, 梯度洗脱程序: 0 ~ 5.0 min 95% ~ 50% A, 5.0 ~ 7.0 min 50% ~ 95% A, 流速 0.2 mL/min, 进样量 5 μL . 质谱为 6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (Agilent 公司), 电喷雾电离, 正离子(ESI+)模式.

2 结果与讨论

2.1 不同质量浓度青霉素的降解规律

选择质量浓度为 500 和 100 mg/L 的青霉素 G 钠溶液进行降解, 图 1 为在电流密度 10 mA/cm^2 条件下测试得到的青霉素 G 钠和 COD 的去除率曲线.

可以看出,高质量浓度 500 mg/L 和低质量浓度 100 mg/L 的青霉素 G 钠均能够完全去除,分别在 6 和 4 h 时去除率达到 100%,且降解终点这两个质量浓度的 COD 去除率几乎达到 100%,这说明青霉素 G 钠在 BDD 电极上主要发生电化学燃烧反应^[17],高低的两个初始质量浓度,青霉素 G 钠均能被完全矿化.但 COD 的去除要较青霉素 G 钠的去除慢,高质量浓度和低质量浓度在 10 和 8 h 的去除率分别达到 93.1% 和 98.2%,并且降解不同质量浓度青霉素 G 钠,达到相同降解效果或相同 COD 去除率时所需反应时间的增长倍数小于青霉素 G 钠质量浓度的增长倍数.例如当质量浓度由 100 mg/L 提高到 500 mg/L 时,青霉素 G 钠在 BDD 电极上去除所需时间由 4 h 增加至 6 h,增加 1.50 倍,而 COD 去除所需时间分别为 8 和 10 h,增加 1.25 倍.由公式 $Q = I \cdot t$ 可知,在电流密度相同的条件下电催化消耗电量与时间呈正比,即两个质量浓度下青霉素 G 钠和 COD 去除所需能耗分别增加 1.50 倍和 1.25 倍,均小于质量浓度的增长倍数 5. 由此可以看出,BDD 电极更适合于高质量浓度有机污染物的治理,能够缩短反应时间,降低能耗.

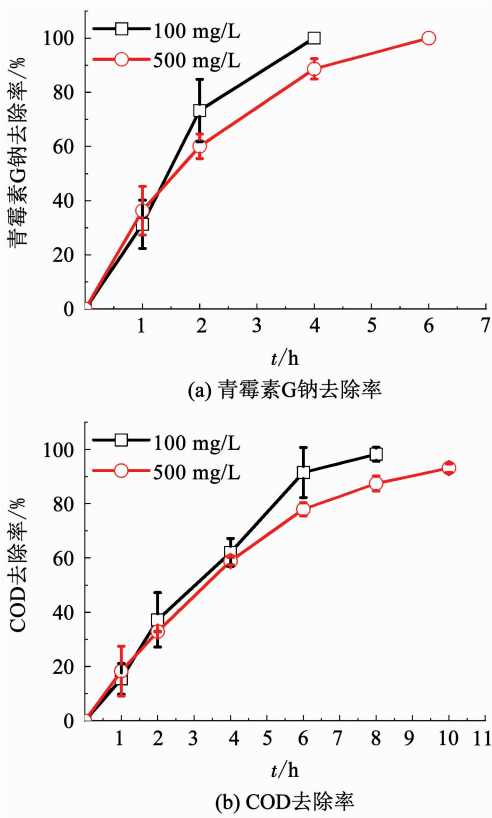


图1 电流密度 10 mA/cm²条件下不同质量浓度青霉素 G 钠的降解

Fig. 1 Degradation of penicillin G sodium of different concentrations at current density of 10 mA/cm²

根据式(1)计算 BDD 电极降解不同质量浓度青霉素 G 钠的电流效率(current efficiency, E_c)^[18],结果见图 2.

$$E_c(\%) = \frac{\Delta\text{COD} \cdot FV}{8I\Delta t \times 1\,000} \times 100. \tag{1}$$

式中: ΔCOD 为 COD 的去除量(mg/L), F 为法拉第常数(96 480 C/mol), V 为溶液体积(L), Δt 为降解时间(s), I 为电流强度(A).

随降解进行,两个质量浓度青霉素 G 钠溶液的 E_c 都有逐渐降低的趋势,但二者的 E_c 数值差别很大.分析认为青霉素 G 钠在 BDD 电极上的氧化反应速度较快,电极过程的控制步骤为液相传质控制, E_c 与溶液中有有机物质量浓度成正比,随着溶液中有机物的不断降低,这两个质量浓度条件下的 E_c 均呈逐渐降低的趋势,所以,对于 BDD 电极这种氧化反应速度快的电极,处理高质量浓度有机物能够达到较高的 E_c .

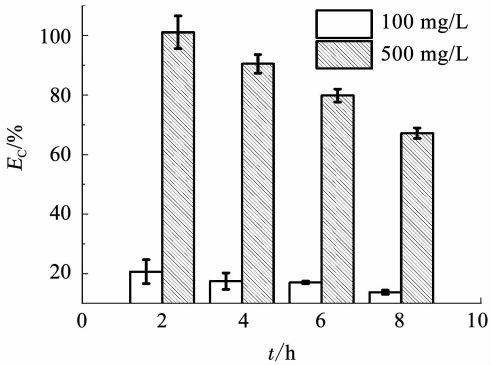


图2 电流密度 10 mA/cm²条件下不同质量浓度青霉素 G 钠在不同时刻的电流效率(E_c)

Fig. 2 E_c of penicillin G sodium of different concentrations at different time at current density of 10 mA/cm²

2.2 不同电流密度条件下青霉素的降解规律

对青霉素 G 钠溶液在不同电流密度条件下的降解情况进行测试,结果如图 3 所示.提高电流密度,青霉素 G 钠的降解速率及 COD 的去除都有显著增加.当电流密度从 10 mA/cm² 增加到 20 mA/cm²,青霉素 G 钠完全去除时间由 6 h 缩短到 4 h, COD 的去除时间也由 10 h(对应去除率 93.1%) 缩短到 8 h(对应去除率 94.3%).

对青霉素 G 钠的降解曲线和 COD 曲线进行反应动力学拟合,如图 4 所示,发现青霉素 G 钠质量浓度及 COD 的对数与反应时间线性相关,线性相关系数接近 1,说明降解反应符合一级动力学方程,即^[18]

$$\rho(t) = \rho_0 e^{-kt}. \tag{2}$$

式中: k 为反应速率常数, $\rho(t)$ 为 t 时刻反应物的质量浓度或 COD, ρ_0 为初始反应物质量浓度或 COD 初始值,拟合结果也列于图 4 中. 反应速率常数随电流密度增加而明显增加. 当电流密度从 10 mA/cm^2 提高至 20 mA/cm^2 时,青霉素 G 钠和 COD 的反应速率常数分别增加了 51.3% 和 29.1% . 说明提高电流密度能够加快降解反应,缩短反应时间.

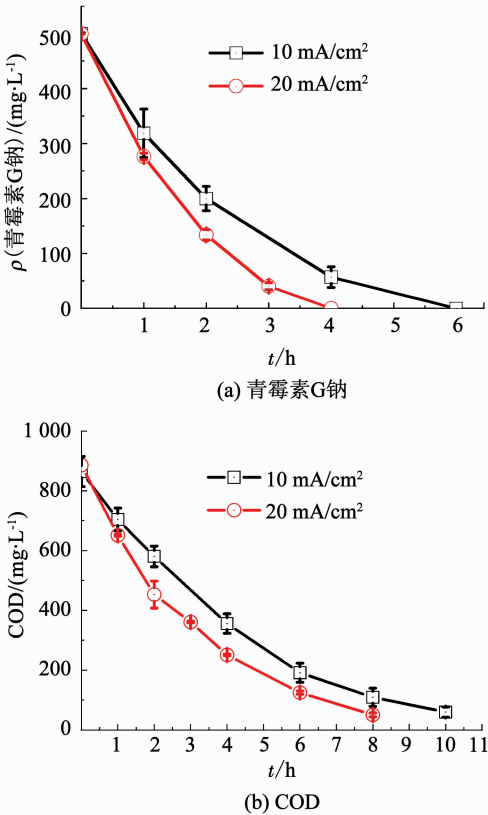


图 3 不同电流密度条件下青霉素 G 钠和 COD 的变化
Fig. 3 Variation curves of penicillin G sodium and COD at different current densities

计算不同时刻这两个电流密度条件下降解青霉素 G 钠的 E_c , 结果如图 5 所示. 随降解进行两个电流密度条件下的 E_c 均呈逐渐降低的趋势, 这与溶液中的有机物质量浓度逐渐降低有关, 与前面实验结果 (图 2) 得到的规律一致. 每个时刻电流密度 20 mA/cm^2 对应的 E_c 均低于 10 mA/cm^2 对应的 E_c , 提高电流密度导致 E_c 明显降低. 对于 BDD 电极这种“非活性”电极材料, 依靠电化学过程产生的高活性基团 (如 $\cdot\text{OH}$ 等) 氧化有机物的间接电化学过程被认为是有机物降解的主要途径, 该过程产生的高活性基团同时也发生副反应 (如析氧反应) 被消耗, 副反应被认为是降低 E_c 的主要原因. 在相同的有机物质量浓度条件下, 且液相传质为反应的控制步骤时, 尽管高电流密度形成的高活性基团较多, 但接触反应的有机物质量浓度一定时, 过多的活性基团之

间发生副反应的机率更大, 这是导致高电流密度下 E_c 反而降低的原因.

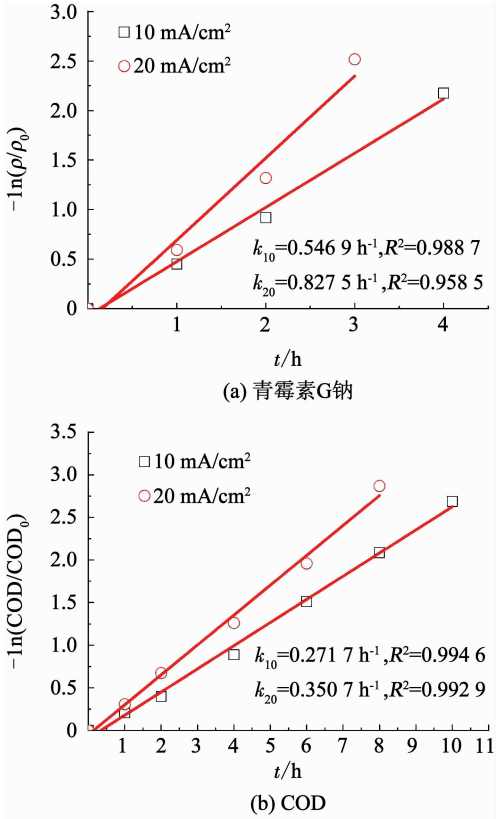


图 4 不同电流密度条件下青霉素 G 钠和 COD 变化的动力学拟合曲线
Fig. 4 Kinetic fit curves of penicillin G sodium and COD at different current densities

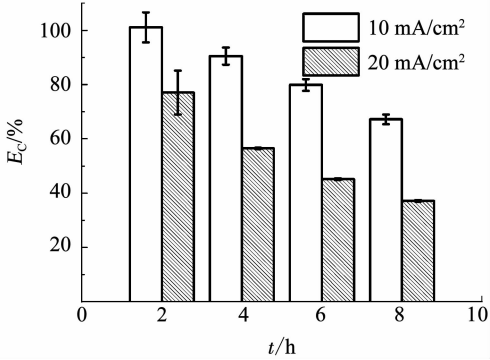


图 5 不同电流密度条件下降解 500 mg/L 青霉素 G 钠溶液的电流效率 (E_c)
Fig. 5 E_c of degradation of 500 mg/L penicillin G sodium solution at different current densities

2.3 青霉素降解历程分析

对青霉素 G 钠在 BDD 电极上的电化学降解历程进行了研究, 图 6 为电解不同时刻的总离子流色谱图.

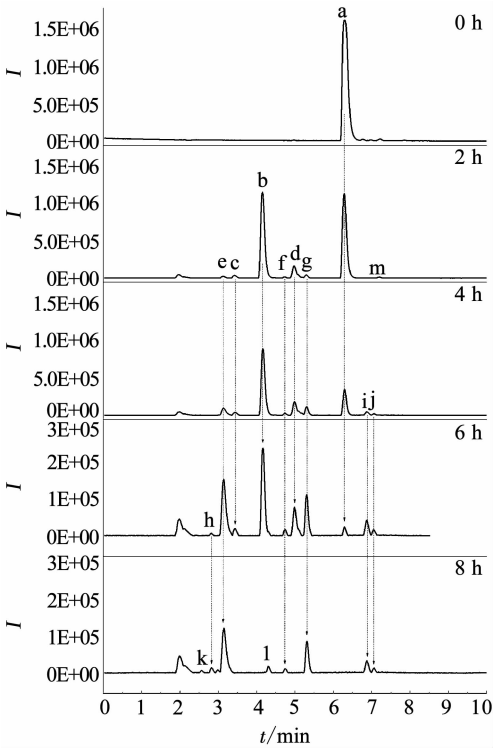


图 6 降解不同时刻电解液的总离子流色谱

Fig. 6 Total ions chromatograph of electrolyte at different degradation time

利用 LC-MS 分析降解过程的中间产物,共检测到 13 种化合物(标号 a ~ m). 文献报道,青霉素 G 的 β -内酰胺环不稳定,在水溶液中发生的反应比较复杂. 在 $\text{pH} = 2$ 的溶液中易发生重排生成青霉酸 (penillic acid), 在 $\text{pH} = 4$ 的溶液中易生成青霉烯酸 (penicillenic acid)^[19-20]. 青霉素 G 生成的青霉酸还会再转变成异构青霉酸(isopenillic acid)^[21]. 根据检测结果,化合物 a 的 $m/z = 335$,确定为青霉素 G. 化合物 b、c、m 的 m/z 均为 $= 335$,因此,这 3 种化合物为青霉酸、异构青霉酸和青霉烯酸. 青霉素 G 的 β -内酰胺环开环后形成一个羧基易生成青霉噻唑酸 (penicilloic acid)^[21], 化合物 d 的 $m/z = 353$,确定 d 为青霉噻唑酸. 化合物 e、f、g、h 的 $m/z = 351$,根据青霉素 G 的结构分析得到了降解过程可能的 4 种不同结构的中间产物;化合物 k 的 $m/z = 367$,化合物 l 的 $m/z = 180$,化合物 i 的 $m/z = 274$,化合物 j 的 $m/z = 318$,根据降解过程推测了可能对应中间产物的结构. 限于篇幅,降解过程中前 2 h 生成的几种主要酸性中间产物的质谱数据列于表 1. 青霉素 G 在 BDD 电极上可能发生的降解历程如图 7 所示.

表 1 部分主要降解产物的 LC-MS 数据						
Tab. 1 LC-MS data of partial main degradation intermediates						
降解时间/h	化合物名称	化合物结构	分子式	离子模式和 m/z	相对分子质量	
0	青霉素 G		$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	ESI + ,335	334	
	异构青霉酸					
2	青霉酸		$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	ESI + ,335	334	
	青霉烯酸					
	青霉噻唑酸		$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	ESI + ,353	352	

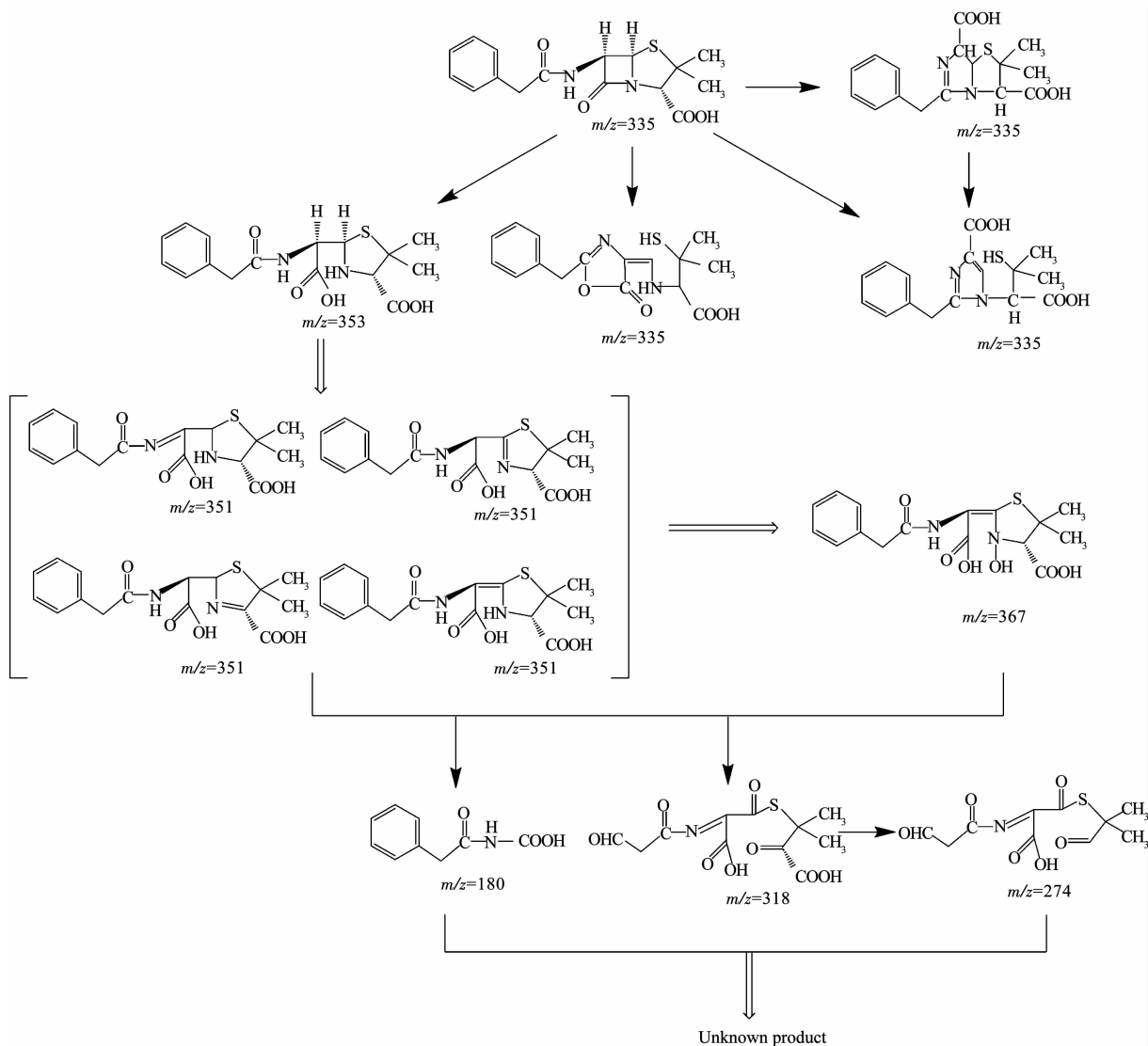


图 7 青霉素 G 在 BDD 电极上的降解途径

Fig. 7 Degradation pathway of penicillin G at BDD electrodes

3 结 论

1) 青霉素 G 钠在 BDD 电极上发生电化学燃烧反应,降解中有酸性中间产物生成,并且可以完全降解。

2) 青霉素 G 钠和 COD 的去除均符合一级反应动力学,电流密度为 10 和 20 mA/cm^2 时,青霉素 G 钠的反应速率常数分别为 0.546 9 和 0.827 5 h^{-1} , COD 的反应速率常数分别为 0.271 7 和 0.350 7 h^{-1} 。

3) 降解过程主要受液相传质过程控制, E_c 与青霉素 G 钠的质量浓度和电流密度有关。

4) 得到了青霉素 G 在 BDD 电极上的降解途径,青霉素 G 分子发生分子内的异构重排生成酸性中间产物青霉酸、异构青霉酸和青霉烯酸,再进一步打开 β -内酰胺环形成青霉噻唑酸,最后逐级降解为不同的中间产物。

参考文献

- [1] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 高级氧化技术在抗生素废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(8): 13
HUANG Yu, LI Xiaoming, YANG Qi, et al. Application of advanced oxidation processes to antibiotic wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(8): 13. DOI:10.3969/j.issn.1005-829X.2006.08.004
- [2] ZWIENER C, FRIMMEL F H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water[J]. Water Research, 2000, 34(6): 1881. DOI:10.1016/S0043-1354(99)00338-3
- [3] 王立群, 孙文, 章广德, 等. 典型抗生素废水净化菌株的分离筛选及其效果研究[J]. 中国农业大学学报, 2008, 13(4): 97
WANG Liqun, SUN Wen, ZHANG Guangde, et al. Isolation and screening of bacterial strains during treatment of a typical antibiotic wastewater and study of their effect[J]. Journal of China Agricultural University, 2008, 13(4): 97. DOI:10.3321/j.issn:1007-4333.2008.04.018
- [4] 王超, 姚淑美, 彭叶平, 等. 高级氧化法处理抗生素废水研究进展[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 135
WANG Chao, YAO Shumei, PENG Yeping, et al. Research

- progresses on treatment of antibiotics wastewater by advanced oxidation process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(2): 135. DOI: 10.3969/j.issn.1006-1878.2018.02.002
- [5] HAIDAR M, DIRANY A, SIRÉS I, et al. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode[J]. Chemosphere, 2013, 91(9): 1304. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.058
- [6] SALAZAR C, CONTRERAS N, MANSILLA H D, et al. Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 319 (SI): 84. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.009
- [7] LAN Yandi, COETSIER C, CAUSSERAND C, et al. On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode[J]. Electrochimica Acta, 2017, 231: 309. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.160
- [8] COTILLAS S, LACASA E, HERRAIZ M, et al. The role of the anode material in selective penicillin G oxidation in urine[J]. Chem Electro Chem, 2019, 6(5): 1376. DOI: 10.1002/celec.201801747
- [9] CARLES J C, FINO D, SPECCHIA V, et al. Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1/4): 479. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.035
- [10] CAREY J J, CHRIST J C S, LOWERY S N. Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater. US Patent, 5399247[P]. 1995-03-21
- [11] LV Jiangwei, FENG Yujie, LIU Junfeng, et al. Comparison of electrocatalytic characterization of boron-doped diamond and SnO₂ electrodes[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 900. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.040
- [12] PANIZZA M, CERISOLA G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 191. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.023
- [13] NIDHEESH P V, DIVYAPRIYA G, OTURAN N, et al. Environmental applications of boron-doped diamond electrodes: 1. Applications in water and wastewater treatment[J]. Chem Electro Chem, 2019, 6(8): 2124. DOI: 10.1002/celec.201801876
- [14] GANIYU S O, MARTINEZ-HUITLE C A. Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical wastewater treatment[J]. Chem Electro Chem, 2019, 6(9): 2379. DOI: 10.1002/celec.201900159
- [15] FENG Yujie, LV Jiangwei, LIU Junfeng, et al. Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3433. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.041
- [16] 吕江维, 曲有鹏, 王立, 等. BDD 电极电催化生成羟基自由基的检测[J]. 分析试验室, 2015, 34(4): 379
- LV Jiangwei, QU Youpeng, WANG Li, et al. Detection of hydroxyl radicals during electrocatalysis with boron-doped diamond electrodes [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(4): 379. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2015.0085
- [17] COMINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(11/12): 1857. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1
- [18] LIU Yuan, LIU Huiling. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO₂ anodes[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(16): 5077. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.02.103
- [19] 杭太俊. 药物分析[M]. 7 版. 北京: 人民卫生出版社, 2011: 415
- HANG Taijun. Pharmaceutical analysis [M]. 7th ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2011: 415
- [20] 陈聪, 严慧, 沈保华, 等. 人体尿液中青霉素 G 代谢物的确认[J]. 化学通报, 2012, 75(2): 144
- CHEN Cong, YAN Hui, SHEN Baohua, et al. Confirmation of penicillin G metabolites in human urine[J]. Chemistry, 2012, 75(2): 144. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2012.02.002
- [21] LI Dong, YANG Min, HU Jianying, et al. Determination of penicillin G and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river[J]. Water Research, 2008, 42(1/2): 307. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.016

(编辑 刘 彤)