

稀土镨电极处理焦化尾水过程特性研究

敬双怡, 侯娜, 范保健, 于玲红, 李卫平, 殷震育*

(内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古包头014010)

摘要:利用泡沫镍的通透性和三维立体网状结构,以泡沫镍为基体材料制备的Cu-Pr/C电极为阴极,以热分解法制备的Ti/RuO₂-ZrO₂-Ce钛基金属氧化物涂层电极为阳极,在初始pH为3、电流为200 mA、Fe²⁺质量浓度为100 mg/L的条件下对焦化尾水TOC的去除率达83.7%。利用线性扫描、COD去除动力学拟合和稳定性实验研究了Cu-Pr/C电极的高催化性能、反应速率、去除效能及使用稳定性。通过三维荧光光谱、紫外-可见光谱、气质联用分析仪对处理水样进行分析,探究焦化尾水中难降解大分子有机物的去除规律,结果表明,Cu-Pr/C电极电解焦化尾水可以有效去除其中的芳香族化合物,将大分子有机物转化为小分子有机物,提高焦化尾水的处理效果。

关键词:泡沫镍;焦化尾水;电芬顿;催化性能;稀土镨

中图分类号:TQ035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0139-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.028

Process characteristics of praseodymium electrode in treating coking tail water

JING Shuang-yi, HOU Na, FAN Bao-jian, YU Ling-hong, LI Wei-ping, YIN Zhen-yu*

(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Nickel foam has permeability and three-dimensional network structure. Cu-Pr/C electrode that is prepared with nickel foam as matrix material is taken as the cathode, and Ti/RuO₂-ZrO₂-Ce titanium-based metal oxide coating that is prepared by thermal decomposition is used as the anode to treat with coking tail. It is found that TOC removal rate of coking tail water can reach 83.7% when the initial pH is 3, the current is 200 mA, and Fe²⁺ concentration is 100 mg·L⁻¹. Linear scanning, COD removal kinetic fitting and stability experiments are utilized to determine the high catalytic performance, reaction rate, removal efficiency and stability of Cu-Pr/C electrode. By analyzing the treated water samples through three-dimensional fluorescence spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and gas-mass spectrometry analysis, the removal rules of refractory macromolecular organics in coking tail water are explored. Results indicate that aromatic compounds in coking tail water can be effectively removed through Cu-Pr/C electrode electrolysis. Macromolecular organics have been converted into small molecular organics, improving the treatment effect to coking tail water.

Key words: nickel foam; coking tail water; electric Fenton; catalytic performance; praseodymium

焦化废水作为一种典型的工业废水,由于成分复杂、可生化性差,同时含有大量的重金属等物质,其治理问题已经成为制约焦化行业可持续发展的主要瓶颈^[1-2]。目前,焦化废水处理技术主要是以A/O和A²/O为代表的生物处理工艺,出水中仍含有大量难降解的有机物,难以达到炼焦化学工业污染物排放标准^[3-4]。

电芬顿氧化技术在水处理领域运用多年^[5-6]。石岩^[7]、王万鹏等^[8]、Chih-Ta Wang等^[9]分别通过三维电极-电芬顿法处理垃圾渗滤液、炼焦油废水、染料废水,处理后脱色效果明显,COD去除率高,达到了理想效果。但电芬顿氧化技术也存在

Fe²⁺、H₂O₂产生速率较慢导致电解效率较低^[10]。

泡沫镍不仅通透性好有利于电子的传递,而且其物理结构有利于集结电流,所以基体材料采用泡沫镍金属^[11]。笔者以泡沫镍为基体材料制备的Cu-Pr/C电极为阴极,分别探究其催化性能、稳定性及最佳处理条件和效果。

1 实验部分

1.1 实验系统介绍

Cu-Pr/C阴极电芬顿反应装置如图1所示。反应装置为有效容积160 mL的有机玻璃箱,反应体系由直流稳压电源、反应器、曝气泵、止回阀、流量计、

收稿日期:2020-09-02;修回日期:2021-06-10

基金项目:内蒙古自然科学基金(2018LH04003)

作者简介:敬双怡(1978-),男,硕士,副教授,主要从事污水处理研究,43461612@qq.com;殷震育(1976-),女,硕士,副教授,主要从事给排水专业的教学与科研,通讯联系人,yinzhenyu1976@163.com。

磁力搅拌器及转子等组成。

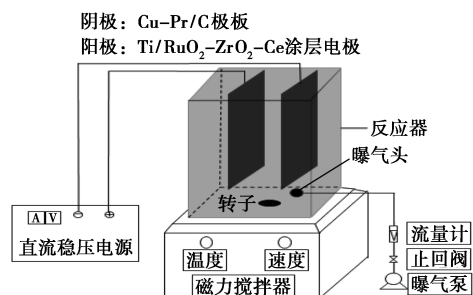


图 1 Cu-Pr/C 阴极电芬顿反应装置

以热分解法制备的 Ti/RuO₂-ZrO₂-Ce 钛基金属氧化物涂层电极为阳极^[12],自制泡沫镍负载赭改性碳材料为阴极。实验开始前清洁极板保证表面清洁^[13]。用 3 mol/L H₂SO₄ 调节 pH, Na₂SO₄ 为电解质。

1.2 测试仪器及数据采集方法

主要仪器:TOC-V WP 总有机碳分析仪,日本岛津生产;QUANTA400 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;7890B-5977B 气质联用分析仪,安捷伦科技有限公司生产;5B-1 COD 消解仪,连华科技生产。实验指标测试采用国标法^[14]。

1.3 水样水质

实验原水取自包头某焦化废水厂 A²O 二沉池处理出水,所取原水经过 0.45 μm 滤膜过滤并在 4℃ 低温保存。实验原水所测水质指标如表 1 所示。

表 1 焦化尾水水质指标

指标	pH	COD _(Cr) /(mg·L ⁻¹)	TOC/(mg·L ⁻¹)
数值	6.9~7.21	190~250	298~320

1.4 基础材料的处理与制备

泡沫镍金属的预处理:剪裁后的泡沫镍在丙酮溶液中超声 20 min,用去离子水洗净后放入 0.1 mol/L 稀盐酸中浸泡 15 min 后,用去离子水洗净,进行脱油和去除氧化物,真空烘干后备用。

碳材料制备:将 1 g 60 目竹粉洗净,加入 65 mL 蒸馏水、0.5 mL 冰乙酸、0.6 g 亚氯酸钠,置于 75℃ 水浴锅中旋转摇动 1 h,取出用去离子水洗至中性,放入 5% KOH 溶液中,置于 90℃ 水浴锅中 2 h。用超声波细胞粉碎机将 0.8% 的竹材超声 30 min,后放入冰箱中冷冻 24 h,然后用真空干燥机冷冻干燥 48 h。利用高温管式炉将上述材料进行热解处理, N₂ 作为保护气体,加热到 900℃ 后保温 3 h,样品经自然冷却至室温,即得到碳材料。将上述碳材料与

KOH 以 1:4 的质量比进行混合,放入干燥箱中保持 110℃ 保温直至水分全部蒸发。最后混合物放入管式炉中,在 N₂ 氛围下以 5℃/min 的升温速率升至 700℃ 并保持 2 h,自然冷却即可使用。

1.5 Cu-Pr/C 电极的制备方法

(1)将质量比为 1:1 的 Cu-Pr 金属硝酸盐与碳材料按照质量比 5:95 的比例混合。

(2)将上述混合物与 PTFE 乳液以 1:2 的质量比混合,加入少量的乙炔黑,增加材料导电性。

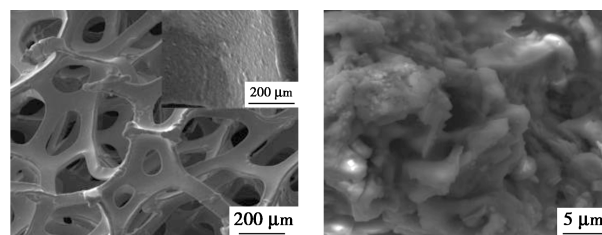
(3)加入少量的无水乙醇,超声震荡 30 min,在 60~80℃ 的水浴锅搅拌至絮凝状。

(4)冷却后的膏体均匀地涂覆在预处理好的泡沫镍基体两侧,90℃ 真空干燥 2 h,在 360℃ 的管式炉中,流动氮气环境下热处理 2 h,自然冷却后即得到 Cu-Pr/C 电极。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

泡沫镍材料及基础碳材料的 SEM 图如图 2 所示^[15]。



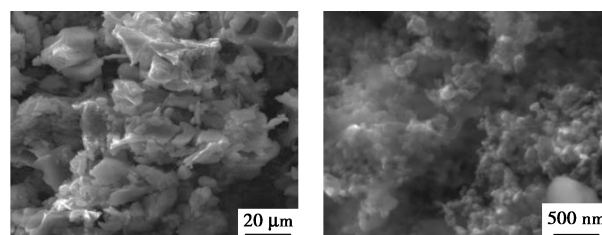
(a) 泡沫镍

(b) 碳材料

图 2 泡沫镍材料及基础碳材料的 SEM 图

由图 2(a) 中可以看出,泡沫镍呈三维立体网状结构,孔径高达 200 μm,其表面积大,有利于碳材料稳固地在泡沫镍材料上附着。由图 2(b) 中可以看出,碳材料中布满凹凸不平的微孔,增大比表面积,微孔小而密,三维结构稳固,对金属离子的负载具有促进作用。

Cu-Pr/C 电极 SEM 图如图 3 所示。



(a) Cu-Pr/C 电极 20 μm

(b) Cu-Pr/C 电极 500 nm

电镜图

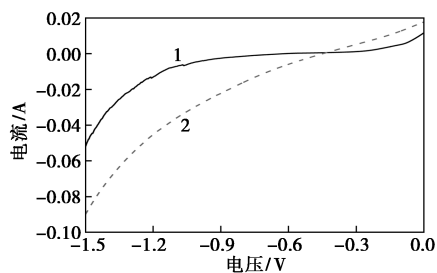
电镜图

图 3 Cu-Pr/C 电极的 SEM 图

由图3中可以看出,碳材料紧密地镶嵌在泡沫镍的三维网状孔隙中,增大了电极比表面积。碳材料粒子相互联接形成大量的介孔和微孔,有利于 O_2 的快速转移,从而促进 O_2 还原产生 H_2O_2 ,加快反应速率。

2.2 线性扫描曲线

线性扫描曲线是确定电沉积时电极表面微观反应的有效方法^[16]。泡沫镍电极改性前后的线性扫描曲线如图4所示。



1—泡沫镍;2—Cu-Pr/C 电极

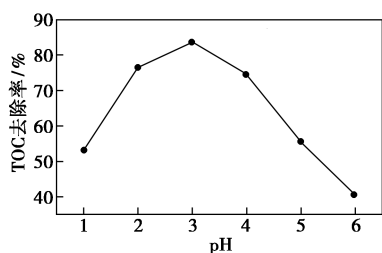
图4 空气扩散电极 LSV 曲线

由图4中可以看出,在相同电位下,Cu-Pr/C 电极的氧还原电流响应值明显比泡沫镍电极强,说明 Pr 改性碳材料修饰泡沫镍对电极的催化性能有促进作用。

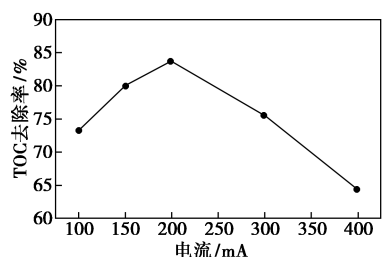
2.3 焦化尾水 TOC 的降解效能的影响因素

2.3.1 初始 pH、电流大小、 Fe^{2+} 质量浓度的影响

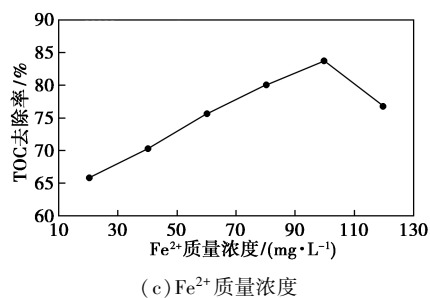
以 TOC 的去除率作为衡量电解效果的标准,基于单因素分组实验的基础上,考察初始 pH、电流、 Fe^{2+} 质量浓度对 TOC 的去除率的影响,结果如图5所示。



(a) pH



(b) 电流



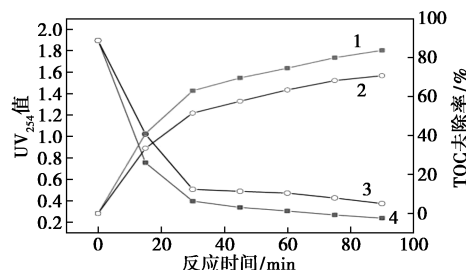
(c) Fe^{2+} 质量浓度

图5 不同初始 pH、电流大小、 Fe^{2+} 质量浓度对 TOC 的去除率的影响

由图5可知,当初始 pH 为 3 时,TOC 的去除率达到了最高,为 83.70%。电流为 200 mA 时,去除率达到最高,为 83.70%。 Fe^{2+} 质量浓度为 100 mg/L 时,去除率达到最高,为 83.70%。因此,初始 pH 为 3、电流为 200 mA、 Fe^{2+} 质量浓度为 100 mg/L 的条件下处理焦化尾水 TOC 可达 48~53 mg/L,去除效果最好。

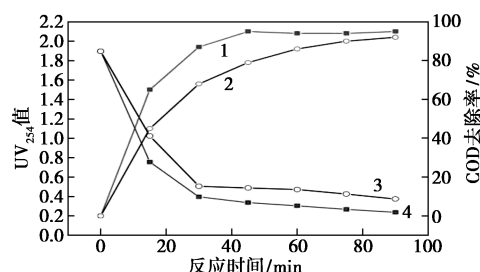
2.3.2 反应时间对焦化尾水降解效能影响

在 2.3.1 所述的最佳条件下,通过检测 COD、TOC 及 UV_{254} 考察 Cu-Pr/C 电极和泡沫镍金属电极在反应 0、15、30、45、60、75、90 min 的降解效能,结果如图6所示。



1—Cu-Pr/C 电极的 TOC 去除率;2—泡沫镍电极的 TOC 去除率;
3—泡沫镍电极的 UV_{254} 值;4—Cu-Pr/C 电极的 UV_{254} 值

(a) 不同反应时间 TOC 去除率及 UV_{254} 值



1—Cu-Pr/C 电极的 COD 去除率;2—泡沫镍电极的 COD 去除率;
3—泡沫镍电极的 UV_{254} 值;4—Cu-Pr/C 电极的 UV_{254} 值

(b) 不同反应时间 COD 去除率及 UV_{254} 值

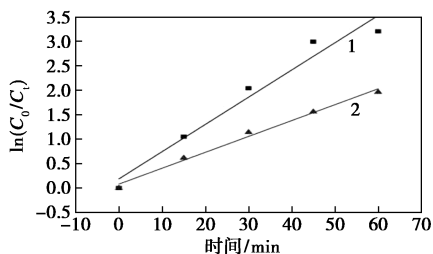
图6 不同反应时间 COD、TOC 去除率及 UV_{254} 值

由图6中可以看出,随着反应时间的增加,焦化

尾水中 COD、TOC 去除率快速上升,UV₂₅₄ 值快速下降。在反应前 30 min, Cu-Pr/C 电极和泡沫镍金属电极 TOC、COD 去除率分别达到了 62.95%、51.50% 和 87.05%、68.11%; UV₂₅₄ 值分别下降到 0.397、0.506。之后随着反应时间的增长, 去除效率降低, UV₂₅₄ 值下降趋势逐渐变缓并逐渐平稳, 最终 TOC、COD 分别达到 83.70%、70.68% 及 95.23%、92.38%, UV₂₅₄ 值分别下降到 0.238、0.375。在 90 min 反应时间内, 全部指标达到国家规定排放标准。

2.4 COD 去除动力学拟合

电解前 60 min COD 降解速度较恒定, 因此, 对该反应前 60 min 进行动力学拟合, 电芬顿系统的一级动力学拟合图如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 两电极系统线性关系较好, 符合准一级动力学情况。不同阴极材料对 COD 去除动力学拟合参数值如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 在最佳条件下焦化尾水的降解表观速率常数分别为 0.055 61、0.032 43 min⁻¹。Cu-Pr/C 电极明显高于泡沫镍电极, 降解速率常数是泡沫镍电极的 1.7148 倍。证明泡沫镍负载改性碳材料提高了电芬顿反应速率常数 *k* 值, 也间接证明其可提高电芬顿体系的去除效能。



1—Cu-Pr/C 电极; 2—泡沫镍电极

图 7 COD 去除率一级动力学拟合

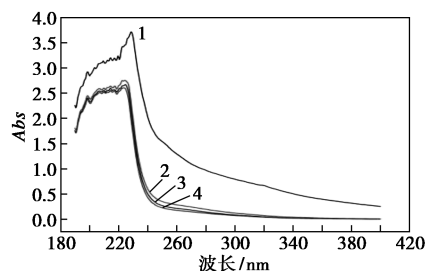
表 2 不同阴极反应动力学参数拟合

阴极	一级反应动力学	判定系数	反应速率常数
	拟合方程式		
Cu-Pr/C 电极	$\ln(C_0/C_t) =$	0.9633	0.05561
	$0.05561t + 0.1876$		
泡沫镍电极	$\ln(C_0/C_t) =$	0.9883	0.03243
	$0.03243t + 0.0818$		

2.5 紫外-可见光谱分析

在最佳反应条件下对不同电解时间出水进行紫外光谱扫描, 结果如图 8 所示。

由图 8 中可以看出, 焦化尾水吸收峰分别在 192、230、270 nm 处有 3 个芳香族化合物的特征吸, 表明焦化尾水中有机物主要以芳香族化合物为主。



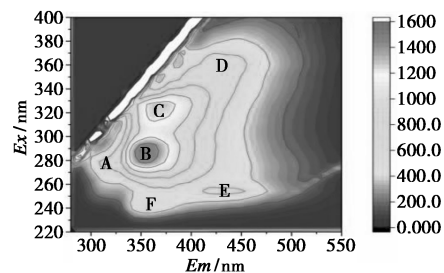
1—原水; 2—Cu-Pr/C 空气扩散电极 30 min; 3—Cu-Pr/C 空气扩散电极 60 min; 4—Cu-Pr/C 空气扩散电极 90 min

图 8 Cu-Pr/C 电极各电解时间段紫外-可见光谱图

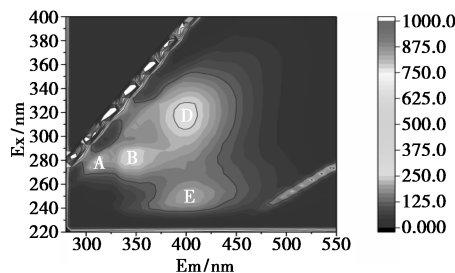
在 220~250 nm 波长范围内均出现了明显的吸收峰, 表明水样中均存在单环芳香族化合物或共轭双键类化合物, 含有共轭双键的物质反应过程中断键需要更高的能量, 较难去除。反应前 30 min, 紫外吸收强度明显下降, 随着反应时间的增加, 下降速率逐渐变缓, 这是由于焦化尾水中有机物含量高, 焦化废水生化出水中微生物对芳香族化合物去除不彻底, 导致焦化废水生化出水 COD 不达标。经过电芬顿处理后, 分别在 220、270 nm 处的 E2、B 吸收带吸收峰强度大大减弱, 芳香族化合物得到有效的降解。紫外吸收光谱强度曲线向横轴逐渐贴近, 随着反应时间增长逐渐变缓, 出水水样的紫外光谱吸收强度大大降低, 表示焦化尾水中的有机物浓度也在逐步降低。

2.6 三维荧光光谱分析

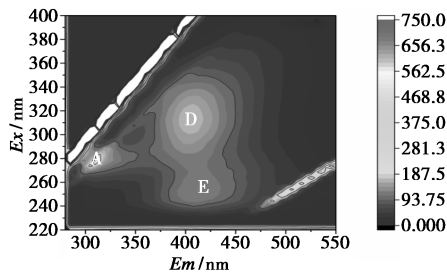
Cu-Pr/C 电极不同反应时间三维荧光图如图 9 所示。



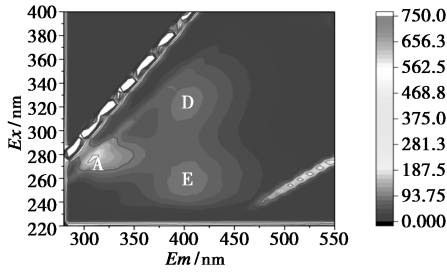
(a) 初始三维荧光图



(b) 电解 30 min 后三维荧光图



(c) 电解 60 min 后三维荧光图



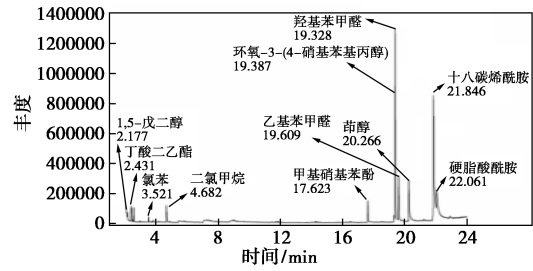
(d) 电解 90 min 后三维荧光图

图 9 Cu-Pr/C 电极不同反应时间三维荧光图

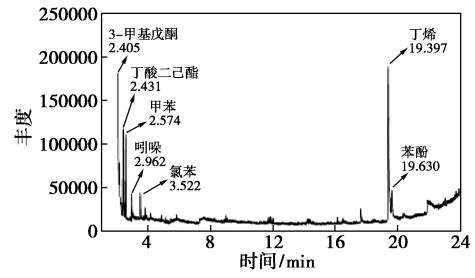
从图 9 中可以看出, 焦化尾水荧光强度最强的是荧光峰 B (色氨酸荧光响应区) 及荧光峰 C (可溶性微生物副产物荧光响应区), 说明焦化尾水中含有大量可溶性微生物类副产物。反应前 30 min, 溶解性微生物副产物快速减少, 导致焦化废水出水 COD 降低。反应 60 min 时, 荧光峰 B、荧光峰 C 和荧光峰 F (类色氨酸荧光响应区) 消失, 且没有产生其他荧光峰, 说明生成了无荧光性物质; 荧光峰 A (类酪氨酸荧光响应区)、荧光峰 D (类腐殖酸荧光响应区)、荧光峰 E (类富里酸荧光响应区) 经过电解后, 荧光强度明显降低, 说明焦化尾水中荧光物质被降解且没有生成其他荧光物质。反应后期, 荧光峰 D 发生蓝移, 表明大分子有机物分解为小分子有机物, 或多环类物质发生开环降解。结合 2.5 中紫外光谱分析得出, 芳香族化合物依然是焦化尾水中难以去除的有机化合物。从三维荧光强度的直观分析可以得出, 电芬顿氧化技术可以有效降解焦化废水中溶解性有机物, 在一定程度上达到降解转化焦化尾水中有机污染物的目的^[17]。

2.7 气质联用分析

气质联用分析技术结合了气相色谱和质谱的特征, 能检测出几乎全部的有机物^[18-19]。采用 Cu-Pr/C 电极为阴极, 在最佳反应条件进行电解, 分别对焦化尾水和电解出水的 GC-MS 进行分析, 结果如图 10 所示。通过质谱 NIST 库比对, 按照高匹配率确定各种有机物, 按照保留时间列出实验原水与出水的 GC-MS 分析结果, 如表 3、表 4 所示。



(a) 焦化尾水电解前 GC-MS 图



(b) Cu-Pr/C 电极电解焦化尾水后 GC-MS 图

图 10 Cu-Pr/C 电极电解焦化尾水前后 GC-MS 图谱分析

表 3 焦化尾水的 GC-MS 分析结果及有机物组成分析

化合物名称	保留时间 RT/h	面积/%
1,5-戊二醇	2.177	0.14
戊酮	2.405	1.06
丁酸二己酯	2.431	1.66
甲苯	2.574	1.39
氯苯	3.521	0.62
二氯甲烷	4.682	2.49
甲基硝基苯酚	17.623	3.25
羟基苯甲醛	19.328	0.86
环氧-3-(4-硝基苯基)丙酸	19.387	27.96
乙基苯甲醛	19.609	6.97
萘醇	20.266	8.70
十八碳烯酰胺	21.846	35.05
硬脂酸酰胺	22.061	9.85

表 4 电解出水的 GC-MS 分析结果及有机物组成分析

化合物名称	保留时间 RT/h	面积/%
三甲基戊酮	2.405	8.58
丁酸二己酯	2.431	12.43
甲苯	2.574	10.71
吡啶	2.982	2.87
氯苯	3.522	4.25
丁烯	19.397	56.05
苯酚	19.630	5.10

由图 10(a) 中可以看出, 焦化尾水经生化处理后氧杂环、苯系物、醇类及酯类等高分子有机物仍有大量残留。经 Cu-Pr/C 电极电解后, 电解后水中的

大分子有机物未检测出来,特征峰有机物主要以烷烃类化合物等小分子有机物为主,特征峰峰值明显下降,证明 Cu-Pr/C 电极电芬顿体系可以去除转化大分子有机物,有利于焦化废水的可生化性及降解效率,对焦化尾水的达标排放及回用起到至关重要的作用。

2.8 Cu-Pr/C 电极稳定性的探究

实验前先对电解液曝气 30 min,保证反应溶液中有足够的溶解氧。将反应装置放在磁力搅拌机上不断搅拌,调节初始 pH 为 3、电流为 200 mA、 Fe^{2+} 质量浓度为 100 mg/L、曝气 400 mL/min、板间距为 2 cm、电解时间为 90 min。通过 TOC 去除率变化情况考察 Cu-Pr/C 材料的稳定性^[20],结果如表 5 所示。

表 5 Cu-Pr/C 电极循环使用次数对 TOC 去除率

重复使用次数/ 次	TOC 去除率/ %	重复使用次数/ 次	TOC 去除率/ %
1	83.70	6	81.64
2	83.55	7	83.00
3	82.16	8	82.56
4	83.88	9	80.16
5	80.25	10	80.96

从表 5 可以看出,随着 Cu-Pr/C 电极使用次数的逐渐增多 TOC 去除率略有下降但从总体上来看变化不大。循环使用 10 次后,90 min 内 TOC 的去除率仍可达到 80% 左右,其催化性能几乎不变,说明 Cu-Pr/C 电极材料具有良好的稳定性和较长的使用寿命。

3 结论

(1) 以热分解法制备 Ti/RuO₂-ZrO₂-Ce 钛基金属氧化物涂层电极为阳极,自制泡沫镍负载谱改性碳材料为阴极,在初始 pH 为 3、电流为 200 mA、 Fe^{2+} 质量浓度为 100 mg/L 的条件下,TOC 的去除率达到 83.7%。

(2) 谱改性碳材料修饰泡沫镍对电极的氧化还原响应变强,促进催化性能,提高反应速率。Cu-Pr/C 电极循环使用 10 次后,90 min 内 TOC 的去除率仍可达到 80% 左右,稳定性良好、使用寿命长,可推广使用。

(3) 焦化尾水中含有大量以芳香族化合物为主的有机物,用 Cu-Pr/C 电极电解后芳香族化合物含量大大降低,荧光峰 A、D、E 强度明显降低,说明焦化尾水中的荧光物质发生了降解,220 nm 处 E2、

270 nm 处 B 吸收带吸收峰明显减弱,有机物浓度逐步降低,大分子有机物被去除、转化,有效降解焦化废水中溶解性有机物,生化性能提高,可作为生物处理工艺预处理技术。

参考文献

- [1] 贾彪,颜家保,胡杰.臭氧催化氧化法深度处理焦化废水工艺研究[J].现代化工,2020,40(8):134-138.
- [2] 欧阳曙光,冯驰,刘兆越.膜过滤结合 Fenton 法处理焦化废水的实验研究[J].现代化工,2019,39(4):162-165.
- [3] Li J, Yuan X, Zhao G P, et al. Highly efficient one-step advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by an integration of coagulation and adsorption process[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 1206-1209.
- [4] 炼焦化学工业污染物排放标准[A].中国金属学会炼焦化学分会.2012 年干熄焦技术交流研讨会论文集[C].中国金属学会炼焦化学分会:中国金属学会,2012:4.
- [5] 胡德皓,孙亮,毛慧敏.芬顿氧化技术处理废水中难降解有机物的应用进展[J].山东化工,2019,48(7):60-62,65.
- [6] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids. Green solvents for the future[J]. Pure & Applied Chemistry, 2000, 72(7): 1391-1398.
- [7] 石岩,王启山,岳琳.三维电极-电 Fenton 法去除垃圾渗滤液中的有机物[J].北京化工大学学报,2008,35(6):84-89.
- [8] 王万鹏,周基体,张劲松.流化床三维电极深度处理煤焦油加工废水及其机理[J].煤炭学报,2010,(1):122-125.
- [9] Wang Chih-Ta, Hu Jen-Lu, Chou Wei-Lung, et al. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 601-606.
- [10] 张锁江,吕兴梅.离子液体-从基础研究到工业应用[M].北京:科学出版社,2006.
- [11] 白明华,李一迪,刘锐.水热法制备氧化钴/泡沫镍材料及电容量性能分析[J/OL].化工进展:1-10[2020-07-13].https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2019-2123.
- [12] 祝婷,夏勇,田礼平,刘人生.液相沉淀-热分解法制备四氧化三钴[J].化工新型材料,2020,48(S1):108-111,114.
- [13] 汤茜,孙娟,任小蕾,等.泡沫镍和泡沫铜阴极电类 Fenton 氧化降解对硝基酚的比较[J].化工进展,2017,36(7):2653-2659.
- [14] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].第 4 版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [15] 陈杨.镍基复合多级材料的制备及其电解水性能研究[D].成都:电子科技大学,2020.
- [16] 周新宇,王一雍,金辉.Ni-Co/ZrO₂ 复合镀层的电化学研究和性能表征[J].稀有金属与硬质合金,2018,46(5):54-58.
- [17] 薛爽,文杨,铁梅,等.强化混凝对二级处理出水中溶解性有机物特性的影响[J].环境科学学报,2013,33(8):2199-2208.
- [18] 徐为中,孙忠岩,吴迪,等.固体废物中多环芳烃萃取的前处理技术及测定方法综述[J].净水技术,2015,34(2):9-13.
- [19] Li D X, Gan L, Bronja A, et al. Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 891: 43-61.
- [20] 罗晶.贵金属-半导体材料构建光电化学传感器用于健康相关标志物的检测[D].上海:上海师范大学,2020.■