

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202212021



NTA 强化 Fe(II)/PMS 体系 降解橙黄 G 的效能与机制

马红芳^{1,2}, 杨浩宇¹, 陈思颖¹, 陈秀峰¹,
许冬梅³, 董冬吟³, 邹景¹, 张建林⁴

(1. 华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

3. 福建省泉州环境监测中心站, 福建 泉州 362046;

4. 山东省潍坊市市政工程设计研究院有限公司, 山东 潍坊 261061)

摘要: 针对二价铁/过一硫酸盐(Fe(II)/PMS)体系存在近中性 pH 条件下氧化效能低的问题,采用氨基三乙酸(NTA)强化 Fe(II)/PMS 体系降解橙黄 G(OG),研究 NTA/Fe(II)/PMS 体系中 OG 降解的效能和机制,考察 NTA, Fe(II), PMS 等反应物浓度和溶液 pH 值对 OG 降解效能的影响. 实验结果表明:当 pH=6.5 时,NTA 可显著强化 Fe(II)/PMS 体系的氧化效能,OG 的去除率从 11.7% 提高到 92.5%,NTA 的加入提高了溶液中有效活化剂的浓度,促进 PMS 分解生成活性物质;NTA/Fe(II)/PMS 体系中主导的活性物质为 Fe(IV)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,二者对体系氧化效能的贡献分别为 72.0% 和 28.0%;增加 NTA, Fe(II) 和 PMS 的浓度有助于 OG 的降解,但当三者浓度分别超过 1.5, 1.5, 2.0 mmol · L⁻¹ 时,出现抑制现象;引入 NTA 既提高了 Fe(II)/PMS 体系在近中性 pH 条件下的氧化能力,又拓宽了该体系的 pH 应用范围.

关键词: 氨基三乙酸; 二价铁; 过一硫酸盐; 硫酸根自由基; 橙黄 G

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2023)02-0222-11

Efficiency and Mechanism of NTA Enhanced Fe(II)/PMS System for Degradation of Orange G

MA Hongfang^{1,2}, YANG Haoyu¹, CHEN Siying¹, CHEN Xiufeng¹,
XU Dongmei³, DONG Dongyin³, ZOU Jing¹, ZHANG Jianlin⁴

(1. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

3. Quanzhou Environmental Monitoring Center Station of Fujian, Quanzhou 362046, China;

4. Weifang Municipal Engineering Design and Research Institute Limited Company of Shandong, Weifang 261061, China)

Abstract: Aiming at the problem that low oxidation efficiency of ferrous/peroxymonosulfate (Fe(II)/PMS) system under near neutral pH condition, nitrilotriacetic acid (NTA) was applied to enhance the degradation of orange G (OG) in Fe(II)/PMS system, and the efficiency and mechanism of the OG degradation, the effects of reagent concentrations such as NTA, Fe(II), PMS and solution pH value on the degradation efficiency of OG were studied in NTA/Fe(II)/PMS system. The experimental results showed that NTA could significantly

收稿日期: 2022-12-16

通信作者: 邹景(1986-),男,副教授,博士,主要从事水处理技术的研究. E-mail: zoujing@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省厦门市青年创新基金资助项目(3502Z20206007); 福建省泉州市科技计划项目(2022NS010)

enhance the oxidation efficiency of Fe(Ⅱ)/PMS system at pH 6.5, and the removal efficiency of OG increased from 11.7% to 92.5%. The addition of NTA increased the concentration of effective activator in the solution and thus promoted the decomposition of PMS to generate active substances. The dominant active substances in NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system were Fe(Ⅳ) and $\text{SO}_4^{\cdot -}$, which contributed 72.0% and 28.0% to the oxidation efficiency of the system respectively. Increasing the concentration of NTA, Fe(Ⅱ) and PMS could facilitate the degradation of OG, but negative effects were observed when NTA, Fe(Ⅱ), PMS concentration were over 1.5, 1.5, 2.0 mmol · L⁻¹, respectively. The introduction of NTA not only improved the oxidation capacity of Fe(Ⅱ)/PMS system at near neutral pH, but also broadened the pH application range of the system.

Keywords: nitrilotriacetic acid; ferrous iron; peroxymonosulfate; sulfate radical; orange G

偶氮类化合物作为典型的含氮有机物,对水环境和人类健康造成了潜在和长期的危害^[1-2]. 基于 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的二价铁/过一硫酸盐(Fe(Ⅱ)/PMS)高级氧化体系为降解偶氮化合物提供了一种有效途径^[3-5]. 然而,Fe(Ⅱ)/PMS 体系在近中性 pH 条件下对污染物的低氧化效能限制了该体系在水处理中的实际应用^[5-7].

在 Fe(Ⅱ)/PMS 体系中加入络合剂,理论上可以与体系中的 Fe(Ⅱ)/三价铁(Fe(Ⅲ))形成络合物以稳定可溶性铁的浓度,进而提高体系的氧化效率. Rastogi 等^[8]首次将柠檬酸(CA)引入 Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 2-氯联苯,发现在初始 pH=7 的中性条件下,CA 的引入明显提高了该体系的降解效能. 该课题组还将 CA、焦磷酸盐(PPP)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)3 种不同的络合剂分别加入 Fe(Ⅱ)/PMS 体系中,发现在 pH=7 的中性条件下,不同反应时间下,溶液中可溶性铁的质量分数从 0.5%~1.8% 分别提高到 96.1%~100.9%,95.4%~99.3%,24.9%~42.7%,且加入 PPP 后,Fe(Ⅱ)/PMS 体系反应 4 h 对 4-氯酚的降解效果从 65.0% 提高到 91.5%^[9]. 可见,采用络合剂强化和改善 Fe(Ⅱ)/PMS 体系具有可行性. 然而,不同的络合剂除了具有不同的稳定可溶性铁的能力外,络合态 Fe(Ⅱ)/络合态 Fe(Ⅲ)在氧化还原电位上也具有可变性,这种可变性使得在 Fe(Ⅱ)/PMS 体系中加入不同络合剂时,对该体系氧化效能的影响作用或有所不同,如加入 EDDS 反应 4 h 对 4-氯酚的去除率从 65.0% 降低至 8.5%^[9]. 目前,除上述研究外,很少有采用其他络合剂强化 Fe(Ⅱ)/PMS 体系氧化效能的报道,更缺乏对络合剂强化机制的深入研究.

氨基三乙酸(NTA)是一种常见的络合剂,其分子较小且可为金属离子提供 4 个配位键(1 个 N 供体和 3 个 O 供体)而形成 3 个稳定的五元螯合环^[10]. 由 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)与 NTA,OH⁻ 络合形成的络合物稳定常数可知,NTA 是少数几个能在中性和弱碱性条件下与 OH⁻ 竞争 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的金属络合剂之一^[10-11],可与 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)迅速螯合,从而增加溶液在中性 pH 值时的可溶性铁浓度. 此外,NTA 及其与 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)形成的络合物易生物降解^[12-13],且与乙二胺四乙酸(EDTA)、EDDS 等其他络合剂相比,NTA 的半数致死浓度(LC₅₀)和半数效应浓度(EC₅₀)均为最小,说明低浓度 NTA 的应用并不会引起环境问题^[14-15].

基于此,本文采用投加 NTA 的方式来强化和改善 Fe(Ⅱ)/PMS 体系在近中性 pH 条件下的氧化效能. 将典型的偶氮染料橙黄 G(OG)作为偶氮化合物的模型污染物,系统探讨 NTA 强化 Fe(Ⅱ)/PMS 体系氧化降解 OG 的效能与机理,研究反应物初始浓度和溶液 pH 值对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 OG 效能的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

七水硫酸亚铁(Fe₂SO₄ · 7H₂O)、过一硫酸钾(KHSO₅,PMS)、甲醇(CH₃OH,MeOH)、叔丁醇(C₄H₉OH,TBA)、碘化钾(KI)、苯甲酸(C₆H₅COOH,BA)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氨基三乙酸(N(CH₂COOH)₃,NTA)、橙黄 G(C₁₆H₁₀N₂Na₂O₇S₂,OG)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)、磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、氢氧化钠(NaOH)、高氯酸(HClO₄)购于国药集团化学试剂(上海)有限公司;甲基苯基亚砷(C₇H₈OS,PMSO)、甲基苯基砷(C₇H₈O₂S,PMSO₂)购于上海麦克林生化科技

有限公司. 所有试剂均为分析纯, 溶液采用超纯水配制.

1.2 实验步骤

实验均在 150 mL 的锥形瓶中进行, 反应液体积为 100 mL. 在锥形瓶中加入一定量的超纯水、OG 母液、NTA 和 PMS 储备液(自由基猝灭需要加入过量的清除剂), 并用 NaOH 和 HClO₄ 或磷酸盐缓冲溶液调节溶液 pH 值, 再加入一定量的 Fe(Ⅱ) 启动反应. 在预设的时间点取样, 并加入过量的甲醇淬灭反应, 测定 OG、PMS 浓度随着时间的变化情况.

在高价铁(Fe(Ⅳ))氧化 PMSO 生成 PMSO₂ 实验中, 在锥形瓶中加入一定量的超纯水、PMSO、NTA 和 Fe(Ⅱ) 储备液(对照组不添加 Fe(Ⅱ)), 并用 NaOH 和 HClO₄ 或磷酸盐缓冲溶液调节溶液的 pH 值, 再加入 2 mmol · L⁻¹ PMS 启动反应. 在预设的时间点取样 1 mL 于液相小瓶中, 并加入过量的二甲基亚砷终止反应, 采用高效液相色谱分析测定体系中的 PMSO 和 PMSO₂ 浓度.

1.3 分析方法

OG 浓度采用紫外分光光度法测定; PMS 浓度采用改进的碘量光度法测定^[16]; PMSO 和 PMSO₂ 浓度采用配有一根 C18 柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)的 Agilent 1260 型高效液相色谱测定. 测定 PMSO 的流动相为超纯水(体积分数 0.1% 的冰乙酸)和乙腈(体积比为 55 : 45), 流速为 0.6 mL · min⁻¹, 进样体积 5 μL, 吸收波长 230 nm, 保留时间 3.76 min. 测定 PMSO₂ 的流动相为超纯水(0.1% 冰乙酸)和乙腈(体积比为 60 : 40), 流速为 0.6 mL · min⁻¹, 进样体积 5 μL, 吸收波长 215 nm, 保留时间 5.607 min.

2 实验结果与讨论

2.1 投加 NTA 对 Fe(Ⅱ)/PMS 体系氧化效能的影响

为了考察投加 NTA 对 Fe(Ⅱ)/PMS 体系氧化效能的影响, 比较多个体系中 OG 降解和 PMS 的残余浓度, 结果如图 1 所示. OG、Fe(Ⅱ)、NTA、PMS 的初始浓度分别为 0.2, 1.0, 1.0, 2.0 mmol · L⁻¹; 溶液 pH 值采用 5 mmol · L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液调节为 6.5 ± 0.1; 反应温度为 25 °C. 图 1 中: *t* 为反应时间; *c*₀(OG), *c*_{*t*}(OG) 分别为 OG 的初始浓度和 *t* 时刻的浓度; *c*₀(PMS), *c*_{*t*}(PMS) 分别为 PMS 的初始浓度和 *t* 时刻的浓度.

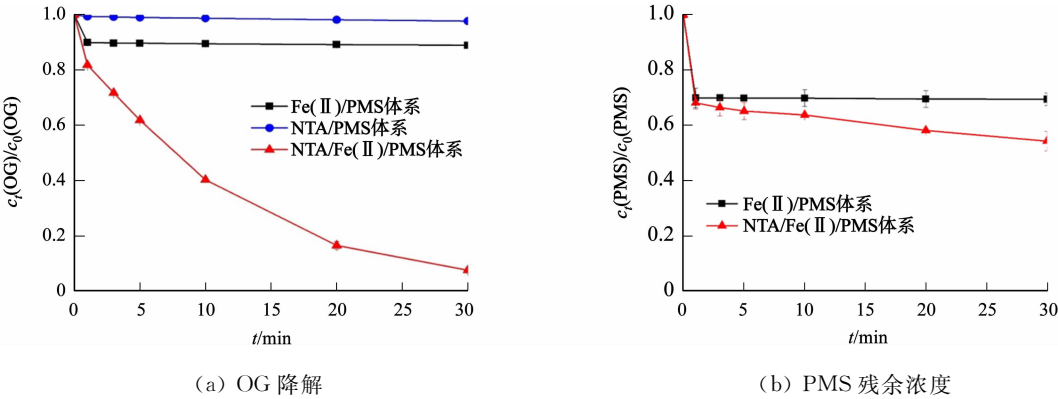


图 1 不同体系中 OG 降解和 PMS 的残余浓度

Fig. 1 OG degradation and residual concentration of PMS in various systems

由图 1(a)可知: 在反应 30 min 内, NTA/PMS 体系对 OG 的去除率不足 3.0%, Fe(Ⅱ)/PMS 体系仅降解了约 11.7% 的 OG, 但投加 NTA 后, NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中的 OG 去除率达到了 92.5%. 这说明 NTA 基本不能活化 PMS, 而 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 的快速去除主要是因为 NTA 的投加显著强化了 Fe(Ⅱ)/PMS 体系的氧化能力. NTA 的强化作用主要来自于 NTA 与 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) 的络合, 从而增加了有效活化剂的浓度, 这一点可从 Fe(Ⅱ)/PMS 和 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 两个体系中的氧化剂利用情况得到证明.

由图 1(b)可知: 在 30 min 的反应时间内, Fe(Ⅱ)/PMS 体系中仅有约 30% 的 PMS 被分解, 而投加 NTA 的 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中约有 46% 的 PMS 被分解, 这证实了在 Fe(Ⅱ)/PMS 体系中加入 NTA, 能提高中性 pH 条件下体系中有效活化剂的浓度, 较高的铁浓度可活化解更多的 PMS, 生成更

多的活性物质,从而提高体系中 OG 的氧化降解.

2.2 NTA 强化 Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 OG 的机理

已有研究表明,Fe(Ⅱ)/PMS 体系中通常产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基^[8,17]. 近期有研究报道,在酸性条件甚至是中性条件下,Fe(Ⅱ)活化 PMS 生成的主要活性物质是高价铁(Fe(Ⅳ)),并不是长期以来被认为的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ^[18]. 同时,有研究发现,虽然 Fe(Ⅱ)激活过二磷酸盐(PDS)体系中产生的活性物质是 Fe(Ⅳ)不是 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ^[19],但投加络合剂可以改变活性物质的性质,且随着络合剂与 Fe(Ⅱ)比例的增加,活性物质逐渐由 Fe(Ⅳ)转变为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ^[20]. 因此,对加入 NTA 后 Fe(Ⅱ)/PMS 体系中的活性物质进行识别,并研究其生成途径.

2.2.1 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中活性物质的识别 苯甲酸(BA)与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 均能快速反应,反应速率常数 k 分别为 $(4.3 \pm 0.8) \times 10^9$, $1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[21-22],但 BA 与 Fe(Ⅳ)的反应缓慢,反应速率常数仅为 $80 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 因此,BA 对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解的影响实验,可用来区分体系中的活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 还是 Fe(Ⅳ). 叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数为 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,远高于与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应速率常数 $4.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23-24],因此,叔丁醇对 OG 氧化降解的抑制实验可以用来区分体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$.

叔丁醇、苯甲酸和甲醇对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解的影响,如图 2 所示. 由图 2 可知:加入 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叔丁醇对 OG 的降解几乎没有任何抑制作用,说明 $\cdot\text{OH}$ 不是体系中氧化降解 OG 的主要自由基;加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯甲酸反应 20 min 时,OG 的去除率从 83.5%降低为 71.1%,说明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 在 OG 降解过程中起着一定作用,但它并不是唯一的有效活性物质,且从 BA 对 OG 去除的抑制程度来看, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可能起着次要的作用. 甲醇通常被用作 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的良好淬灭剂(k 为 $1.1 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[23],虽然其与 Fe(Ⅳ)的反应速率较低($k = 5.72 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[25],但高浓度的 MeOH 与 Fe(Ⅳ)反应具有较高的 ck 值(c 为浓度),也可能对 Fe(Ⅳ)产生较强的淬灭作用. 加入 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇,体系中 OG 的降解几乎完全被抑制. 由此可知, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 Fe(Ⅳ)可能是 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系氧化降解 OG 的主要活性物质,且 Fe(Ⅳ)的贡献可能更大.

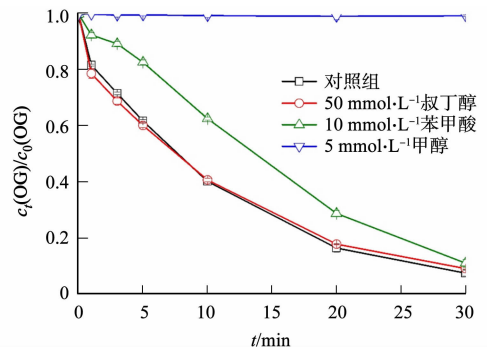


图 2 叔丁醇、苯甲酸和甲醇对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解的影响
Fig. 2 Effect of TBA, BA and MeOH on OG degradation in NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system

已有研究表明,PMSO 与 Fe(Ⅳ)反应生成的产物为甲基苯基砷(PMSO₂),而与 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 反应生成的羟基化产物. 联苯化合物类物质明显不同于 PMSO₂^[19,26-27],因此,可利用 PMSO 作为指示性化合物,根据其氧化反应生成产物的不同,鉴别 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中生成的活性物质. 如果检测到 PMSO₂,则表明体系中有 Fe(Ⅳ)的存在,采用 PMSO₂ 的产率($\eta(\text{PMSO}_2)$)表征体系中产生 Fe(Ⅳ)的比例,表达式为

$$\eta(\text{PMSO}_2) = \frac{\Delta c(\text{PMSO}_2)}{\Delta c(\text{PMSO})} \times 100\%.$$

(1)

式(1)中: $\Delta c(\text{PMSO})$ 和 $\Delta c(\text{PMSO}_2)$ 分别为各时刻 PMSO 的消减浓度和 PMSO₂ 的生成浓度.

NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中的 $\Delta c(\text{PMSO})$, $\Delta c(\text{PMSO}_2)$ 和 $\eta(\text{PMSO}_2)$,如图 3 所示. 由图 3 可知:PMSO 的消减浓度和 PMSO₂ 的生成浓度均随着反应的进行逐渐增加,反应 30 min 后, $\Delta c(\text{PMSO})$, $\Delta c(\text{PMSO}_2)$ 分别为 $224, 155 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;PMSO₂ 的产率随着反应的进行,先逐渐增加、后基本保持稳定,在反应 20 min 时达到最大值 72.0%. 这说明当 pH=6.5 时,NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中产生的主要氧化物质以 Fe(Ⅳ)为主,但 Fe(Ⅳ)并不是唯一的活性物质. 此外,在反应过程中发现,各时刻 PMSO 与 PMSO₂ 的浓度之和并不等于最初投加的 PMSO 浓度,而是呈现逐渐递减的趋势. 这说明减少的 PMSO 量并没有完全转化为 PMSO₂,还有部分 PMSO 可能被另外一个主要活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 氧化成为其他产物,这与活性物质淬灭实验的结果相一致.

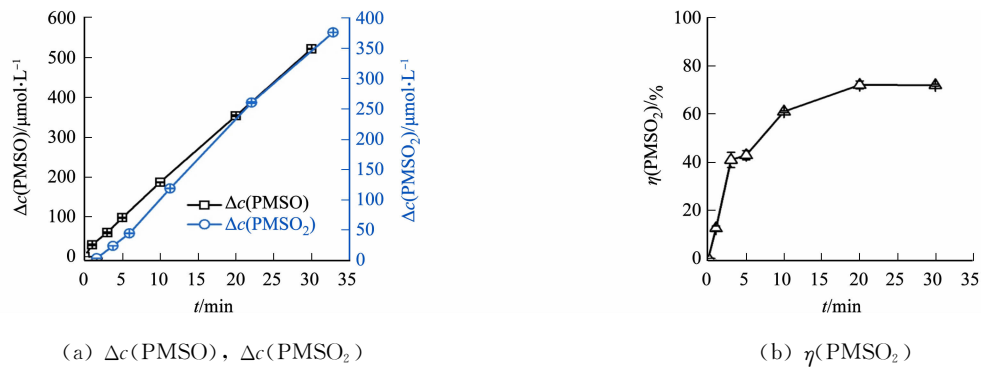
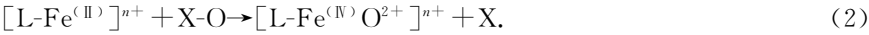


图 3 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中的 $\Delta c(\text{PMSO})$, $\Delta c(\text{PMSO}_2)$ 和 $\eta(\text{PMSO}_2)$

Fig. 3 $\Delta c(\text{PMSO})$, $\Delta c(\text{PMSO}_2)$ and $\eta(\text{PMSO}_2)$ in NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system

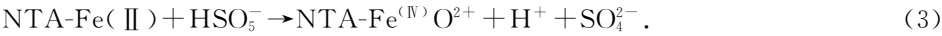
综上可知,在主反应条件下,NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中的主要活性物质为 Fe(Ⅳ) 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,其中,以 Fe(Ⅳ) 为主,二者对体系氧化效能的贡献分别为 72.0% 和 28.0%。

2.2.2 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中活性物质的生成机理 Sastri 等^[28] 研究证实,当 PMS 与 $[\text{Fe}^{(Ⅱ)}(\text{N4Py})(\text{ClO}_4)_2]$ 进行氧化还原反应时,PMS 作为单氧原子供体进行反应, Fe(Ⅱ) 被双电子氧化为 $\text{Fe}^{(Ⅳ)}\text{O}^{2+}$,即 Fe(Ⅳ) 。Nam^[29] 指出,L- Fe(Ⅱ) (L 为络合剂)与单氧原子供体反应式为

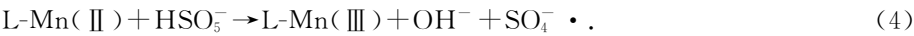


式(2)中:X 表示含有氧原子供体中除了氧原子外的其他成分。

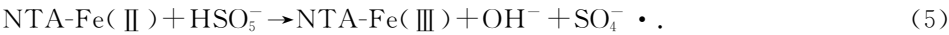
由于研究中存在络合剂 NTA, Fe(Ⅱ) 和 PMS,且体系中也检测到 Fe(Ⅳ) 的生成,因此,可推测 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中也发生了类似反应,即 NTA- Fe(Ⅱ) 到 NTA- Fe(Ⅳ) 的反应,反应式为



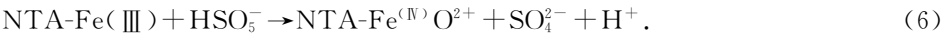
Rastogi 等^[8] 在柠檬酸钠/ Fe(Ⅱ) /PMS 体系降解多氯联苯的研究中,认为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是该体系产生的主要活性物质。庞素艳^[30] 研究认为,L(NTA,EDTA)- Mn(Ⅱ) 催化 PMS 的反应中,首先是 L- Mn(Ⅱ) 催化 PMS 生成 L- Mn(Ⅲ) 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,反应式为



而 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中存在一定量的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,可推测该体系中也发生了类似的反应,即 NTA- Fe(Ⅱ) 到 NTA- Fe(Ⅲ) 的反应,反应式为



此外,体系中生成的 NTA- Fe(Ⅲ) 也可能进一步与 PMS 反应生成 Fe(Ⅳ) ,反应式为



由于生成的 NTA- Fe(Ⅲ) 主要为 $\text{Fe}^{\text{Ⅲ}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ 络合态物质,而 H_2O 与 Fe(Ⅲ) 的配位能力较弱,导致其很容易被 HSO_5^- 取代,最后形成 NTA- $\text{Fe(Ⅳ)}=\text{O}$,即 NTA- Fe(Ⅳ) ^[31]。同时,已有研究认为,L- Fe(Ⅳ) 在氧化包括 N-去烷基^[32]、烷烃^[33-34]、苯甲醇和环丁醇^[35] 等多种有机物的反应时又被还原为 L- Fe(Ⅱ) ^[26,29],因此,可推测在 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中,NTA- Fe(Ⅳ) 氧化 OG 后,也可能生成 NTA- Fe(Ⅱ) 。

基于上述分析,得到 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 OG 机理示意图,如图 4 所示。该体系中活性物质生成的可能路径如下。

1) NTA- Fe(Ⅱ) 与 PMS 反应,发生两电子的氧转移(即非自由基路径)生成 NTA- Fe(Ⅳ) (式(3)),并以自由基路径生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 NTA- Fe(Ⅲ) (式(5))。

2) 生成的 NTA- Fe(Ⅲ) 也与 PMS 反应,以非自由基路径生成 NTA- Fe(Ⅳ) (式(6))^[31]。

3) 生成的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 NTA- Fe(Ⅳ) 等活性物质氧化目标污染物 OG,使其不断降解,且 NTA- Fe(Ⅳ)

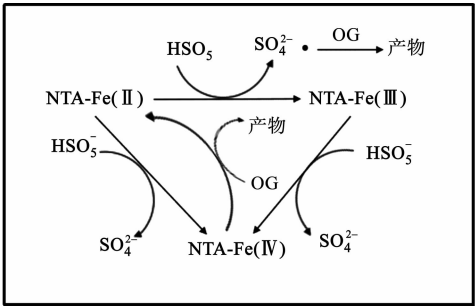
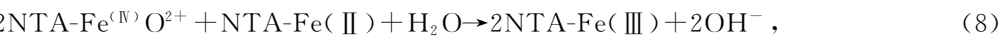
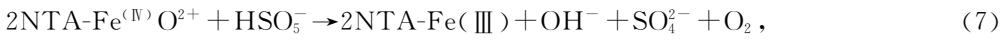


图 4 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 OG 机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of OG degradation mechanism of NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system

在氧化降解 OG 后,可能被还原为 NTA-Fe(Ⅱ). 重新生成的 NTA-Fe(Ⅱ)再去活化 PMS,生成 NTA-Fe(Ⅳ), $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 NTA-Fe(Ⅲ),使反应循环进行,OG 得到持续降解.

4) 在 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中也会伴随一些副反应,NTA-Fe(Ⅳ)不仅与过量的 NTA,PMS 反应,也可能与活化剂 NTA-Fe(Ⅱ)发生反应,或水解生成 NTA-Fe(Ⅲ),反应式^[18]为



同理, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 也会与过量的 NTA,PMS 及 NTA-Fe(Ⅱ)发生反应,或自我淬灭,导致活性物质的无效消耗^[8,36].

2.3 反应物浓度对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系降解 OG 的影响

2.3.1 NTA 浓度 固定 OG,Fe(Ⅱ)和 PMS 的初始浓度分别为 0.2,1.0,2.0 mmol · L⁻¹,采用 5 mmol · L⁻¹的磷酸盐缓冲溶液调节溶液的 pH 值为 6.5±0.1,在反应温度为 25 ℃的条件下,考察 NTA 浓度($c(\text{NTA})$)对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解和 PMS 残余浓度的影响,结果如图 5 所示.

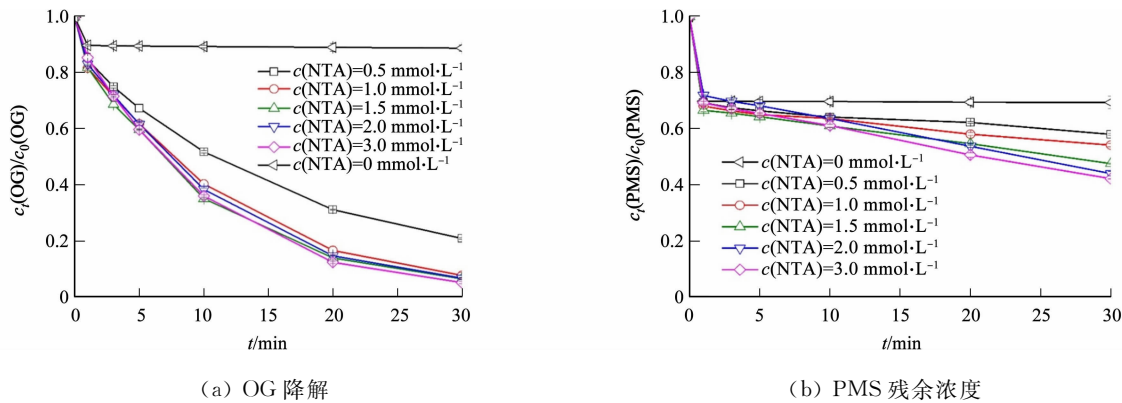


图 5 NTA 浓度对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解和 PMS 残余浓度的影响

Fig. 5 Effect of NTA concentration on OG degradation and PMS residual concentration in NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system

由图 5(a)可知:当 NTA 浓度从 0 mmol · L⁻¹提高到 0.5 和 1.0 mmol · L⁻¹时,OG 的去除不断加快,反应进行到 30 min 时,OG 的去除率从 11.7%提高到 79.2%和 92.5%;加入的 NTA 越多,体系中就有越多的 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)被络合形成可溶性铁,且形成较多的 NTA-Fe(Ⅱ),从而有利于 Fe(Ⅱ)的逐步释放,减缓 Fe(Ⅱ),PMS 与目标污染物对活性物质的竞争,最终氧化降解更多的 OG^[17,37];NTA 的投加既提高了 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的存在数量,又提高了 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的存在效能;当 NTA 浓度由 1.0 mmol · L⁻¹提高到 3.0 mmol · L⁻¹时,OG 的去除率几乎不变或稍有下降,这可能是因为在 Fe(Ⅱ)浓度为 1.0 mmol · L⁻¹时,投加的 NTA 已经将溶液中的 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)全部络合;当 NTA 浓度为 1.5 mmol · L⁻¹($c(\text{NTA}) : c(\text{Fe}(\text{Ⅱ})) > 1.0$)时,NTA 已处于过量状态,在 NTA-Fe(Ⅱ)/PMS 氧化体系中,生成的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,Fe(Ⅳ)在氧化降解 OG 的同时,也会破坏游离态和络合态的 NTA,此时,在一定范围内提高 NTA 的浓度(如 $c(\text{NTA}) : c(\text{Fe}(\text{Ⅱ})) = 1.5$)时,可以减少被破坏的络合态的 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)量,使体系中溶解性铁的浓度保持较高水平;当提高 NTA 浓度至 2.0,3.0 mmol · L⁻¹时,虽然溶液中能保持充足的可溶性铁,但也存在大量未被络合的 NTA,而过量 NTA 竞争消耗体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 Fe(Ⅳ)等活性物质^[36,38-39],导致 OG 的去除率基本一致或下降.

由图 5(b)可知:当 NTA 浓度从 0 mmol · L⁻¹提高到 1.0 mmol · L⁻¹时,体系中 PMS 的分解不断加快,当反应进行到 30 min 时,PMS 的分解率从 30.6%提高到 46.8%,这与 OG 的去除情况一致;当 NTA 浓度由 1.0 mmol · L⁻¹提高到 3.0 mmol · L⁻¹时,虽然 OG 的去除率基本不变或稍有下降,但 PMS 的分解却一直随着 NTA 浓度的增大而增大,这进一步证实了体系中由于过量 NTA 对 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 Fe(Ⅳ)的竞争消耗,导致部分 PMS 的无效分解.

2.3.2 Fe(Ⅱ)浓度 在 OG,NTA 和 PMS 的初始浓度分别为 0.2,1.0,2.0 mmol · L⁻¹,溶液 pH 值

为 6.5 ± 0.1 , 反应温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 考察 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度($c(\text{Fe}(\text{II}))$)对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系中 OG 降解和 PMS 残余浓度的影响, 如图 6 所示.

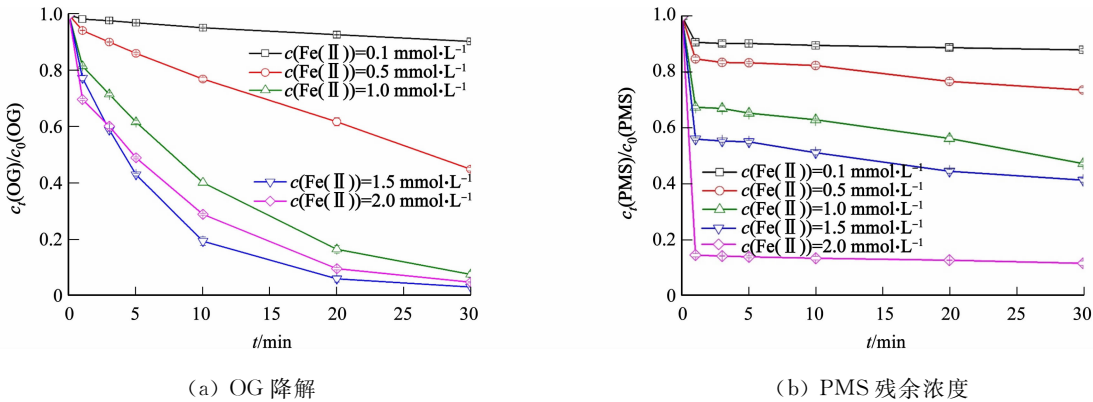


图 6 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系中 OG 降解和 PMS 残余浓度的影响

Fig. 6 Effect of $\text{Fe}(\text{II})$ concentration on OG degradation and PMS decomposition in NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS system

由图 6(a)可知:在一定范围内提高 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度可以促进体系的氧化降解效能;当 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度从 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,OG 的去除率从低于 10.0% 提高到 96.9% ,说明 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度的增加提高了体系中 $\text{Fe}(\text{II})$ 和络合态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度,直接强化了 PMS 的活化分解,生成了更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 等物质,进而增加了 OG 的去除率;当 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度继续提高到 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,OG 的降解受到抑制,主要原因是 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{II})$ 相对于 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NTA 是过量的,而过量的 $\text{Fe}(\text{II})$ 会与体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 等活性物质发生淬灭消耗,反应速率常数分别为 4.6×10^9 , $3.56 \times 10^4\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [17-18,37].

PMS 的分解情况进一步验证了上述结论.由图 6(b)可知:当 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度从 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,体系中更多的 PMS 被活化分解,分解率从 12.0% 提高到 60.0% ,因此,生成了较多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 等活性物质来降解 OG,进而提高了 OG 的去除率;当 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度进一步提高到 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,虽然 OG 的去除率不增反降,但 PMS 的分解性能还是继续被强化,当反应 30 min 时,PMS 的分解率提高到 88.6% .这进一步说明过量的游离态 $\text{Fe}(\text{II})$ 与目标污染物 OG 竞争消耗了 PMS 分解产生的活性物质,导致 PMS 的无效消耗.

2.3.3 PMS 浓度 在 OG, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 NTA 的初始浓度分别为 $0.2, 1.0, 1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液 pH 值为 6.5 ± 0.1 ,反应温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察 PMS 浓度($c(\text{PMS})$)对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系降解 OG 的影响,如图 7 所示.

由图 7 可知:一定范围内增加 PMS 浓度,可使 OG 的去除率得到逐步提高;当 PMS 浓度分别 $0.2, 1.0, 1.5, 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在反应时间 30 min 内,OG 的去除率分别为 $23.4\%, 69.1\%, 89.3\%, 92.5\%$;当 PMS 浓度大于 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,OG 的去除率并没有提高,反而在前 25 min 内,OG 的去除受到一定程度的抑制.这种现象可能是由于过量的 PMS 消耗了体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$,从而降低了对目标污染物 OG 的氧化去除.其他基于活化 PMS 的高级氧化体系降解污染物的研究也都报道了相似的结论[3,8].

2.4 溶液 pH 值对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系降解 OG 的影响

2.4.1 溶液 pH 值对 OG 降解效能的影响 溶液 pH 值是影响芬顿和类芬顿体系氧化降解有机物的重要因素.在 OG, $\text{Fe}(\text{II})$,NTA 和 PMS 的初始浓度分别为 $0.2, 1.0, 1.0, 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,考察不同 pH 值对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系中 OG 降解的影响,如图 8 所示.图 8 中:

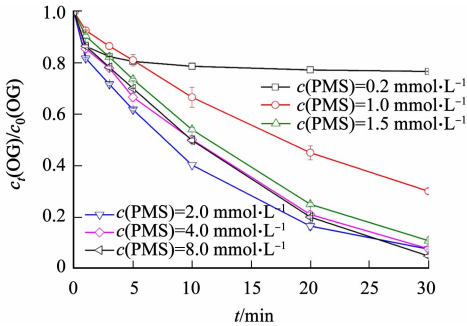


图 7 PMS 浓度对 NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS 体系降解 OG 的影响

Fig. 7 Effect of PMS concentration on OG degradation in NTA/ $\text{Fe}(\text{II})$ /PMS system

k_{obs} 为表观速率常数。

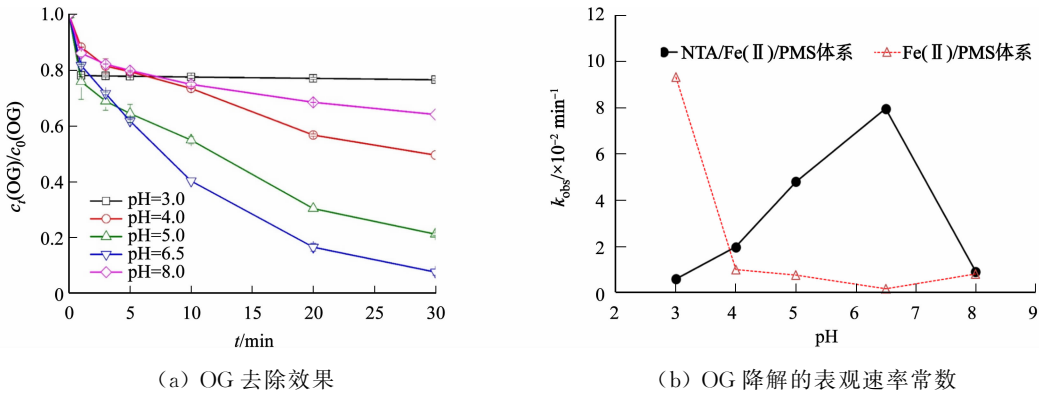


图 8 不同 pH 值对 NTA/Fe(Ⅱ)/PMS 体系中 OG 降解的影响

Fig. 8 Effect of different pH values on OG degradation in NTA/Fe(Ⅱ)/PMS system

由图 8(a)可知:当 pH 值从 3.0 提高到 6.5 时,OG 的去除效果逐渐提高,当反应进行到 30 min 时,OG 的去除率由 24.5% 提高到 92.5%;但是当 pH=8.0 时,OG 的去除率又降低为 35.8%. 产生这种现象的原因如下:一是 pH 值较小时, H^+ 浓度较高,根据反应式



H^+ 与目标污染物 OG 竞争消耗了体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 等活性物质^[40-41],导致 pH 值越低,OG 的去除率越低;二是 NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)在不同 pH 值条件下会形成不同的过氧络合物,而这些络合物在水中的分解速率和活性因种类不同而有所不同^[42-43].

不同 pH 值时,体系中的 OG 去除情况遵循假一级动力学反应,拟合后的表观速率常数 k_{obs} 随 pH 值的变化,如图 8(b)所示.由图 8(b)可知:随着 pH 值的升高, k_{obs} 先升高、后下降,在 pH=6.5 的近中性条件下,该体系对 OG 有较好的氧化能力.与 Fe(Ⅱ)/PMS 体系相比,络合剂 NTA 的引入既拓宽了体系的 pH 应用范围,又提高了近中性 pH 条件下的氧化能力,具有较好的实际应用意义.

2.4.2 溶液 pH 值对 NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)络合物分布分数的影响 在不同 pH 值条件下,NTA 与 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)形成的络合物的分布分数不同,NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)也会形成不同的过氧络合物^[42-43],而不同铁络合物在活化 PMS 方面可能具有不同的催化能力.不同 pH 值对 NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)络合物分布分数的影响,如图 9 所示.图 9 中: δ 为 Fe(Ⅱ)及其络合物的分布分数; ξ 为 NTA-Fe(Ⅲ)络合物的分布分数.

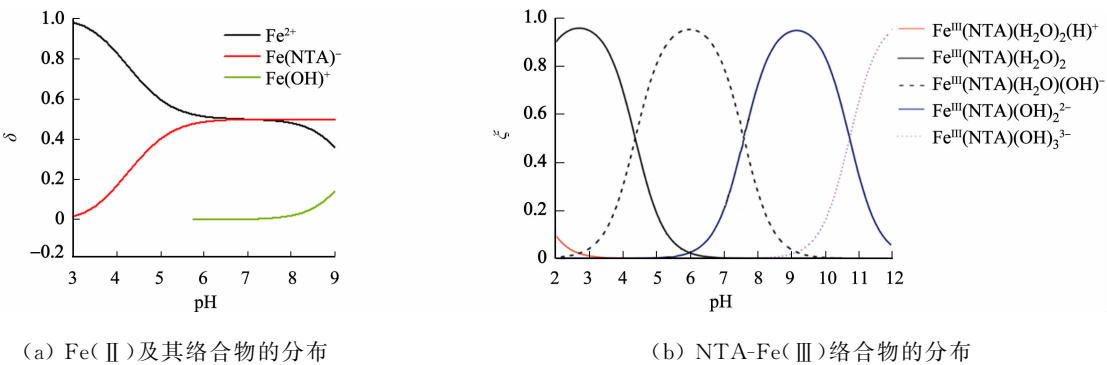


图 9 不同 pH 值对 NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)络合物分布分数的影响

Fig. 9 Effect of different pH values on distribution fraction of NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) complexes

由图 9(a)可知:NTA-Fe(Ⅱ)的比例随着 pH 值的提高而增加,主要原因是 NTA 羧基的脱质子化增加了螯合剂的有效结合位点^[20].结合 OG 去除的表观速率常数变化情况,NTA-Fe(Ⅱ)随 pH 值的变化规律说明了 NTA-Fe(Ⅱ)相比于 Fe(Ⅱ)更容易活化 PMS.就 NTA-Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)形成的不同过氧络合物而言,以 NTA-Fe(Ⅲ)为例,探讨该体系在降解 OG 过程中的主要铁络合物.当 $c(\text{NTA})=1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 Fe(Ⅱ)浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应条件下,NTA-Fe(Ⅲ)主要考虑 1:1 型络合物,且在 pH 值为 3.0~8.0 的范围内,NTA-Fe(Ⅲ)在溶液中主要有 4 种不同物质,即 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2$,

$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{OH})_3^{3-}$, 4 种络合物随着 pH 值的不同, 其分布分数不同^[42](图 9(b)).

在 pH 值为 3.0~8.0 的范围内, 4 种络合形态中只有 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ 的分布分数变化规律与不同 pH 值时 OG 降解的表观速率变化规律一致, 即随着 pH 值的上升先提高、后下降, 且 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ 的分布分数在 pH=6.0 时达到最大值, pH=8.0 时又降低为 20%. 这说明在活化 PMS 分解生成活性物质方面, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$ 是最活跃的一种 NTA-Fe(III) 形态^[42].

3 结论

1) NTA 能够强化 Fe(II)/PMS 体系的氧化效能, NTA 的加入使 OG 的去除效率从 11.7% 提高到 92.5%, PMS 的分解效率从 30% 提高到 46%.

2) NTA/Fe(II)/PMS 体系降解 OG 过程中的主要活性物质为 $\text{Fe}(\text{IV})$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 二者对 OG 氧化降解的贡献分别为 72% 和 28%.

3) 在一定范围内提高 NTA, Fe(II) 和 PMS 的浓度, 有助于 NTA/Fe(II)/PMS 体系对 OG 的氧化降解, 当三者的浓度分别超过 1.5, 1.5, 2.0 mmol · L⁻¹ 时, NTA/Fe(II)/PMS 体系对 OG 的去除产生了抑制.

4) 络合剂 NTA 的加入, 既提高了 Fe(II)/PMS 体系在近中性 pH 条件下的氧化能力, 又拓宽了该体系的 pH 应用范围.

参考文献:

- [1] BHAT A P, GOGATE P R. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403(5): 123657. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123657.
- [2] SELVARAJ V, SWARNA KARTHIKA T, MANSIYA C, *et al.* An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1224(1): 129195. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129195.
- [3] TAN Chaoqun, DONG Yujie, SHI Lei, *et al.* Degradation of orange II in ferrous activated peroxymonosulfate system: Efficiency, situ EPR spin trapping and degradation pathway study[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 83: 74-81. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.11.014.
- [4] 聂明华, 徐文丽, 张文静, 等. Fe^{2+} 和零价铁活化过一硫酸盐降解酸性橙[J]. 环境科学学报, 2018, 38(10): 3997-4005. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2018.0115.
- [5] WANG Y R, CHU W. Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of Oxone process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1455-1461. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.033.
- [6] WANG Jianlong, WANG Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
- [7] GIANNAKIS S, LIN K A, GHANBARI F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs)[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 127083. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127083.
- [8] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85(3/4): 171-179. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.010.
- [9] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols[J]. Water Research, 2009, 43(3): 684-694. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.045.
- [10] ANDEREGG G. Critical survey of stability constants of NTA complexes[J]. Pure and Applied Chemistry, 1982, 54(12): 2693-2758. DOI: 10.1351/pac198254122693.
- [11] MARTELL A E, MOTOKAITIS R J, CHEN Dian, *et al.* Selection of new Fe(III)/Fe(II) chelating agents as cata-

- lysts for the oxidation of hydrogen sulfide to sulfur by air[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1996, 72(10): 1872-1879. DOI: 10.1139/v96-210.
- [12] NANCHARAI Y V, SCHWARZENBECK N, MOHAN T V K, *et al.* Biodegradation of nitrilotriacetic acid (NTA) and ferric-NTA complex by aerobic microbial granules[J]. Water Research, 2006, 40(8): 1539-1546. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.006.
- [13] WARREN C B, MALEC E J. Biodegradation of nitrilotriacetic acid and related imino and amino acids in river water [J]. Science, 1972, 176(4032): 277-279. DOI: 10.1126/science.176.4032.277.
- [14] DE LUCA A, DANTAS R F, ESPLUGAS S. Study of Fe(Ⅲ)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 372-379. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.025.
- [15] ZHANG Ying, ZHOU Minghua. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 436-450. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.035.
- [16] LIANG Chenju, HUANG C F, MOHANTY N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.043.
- [17] XIAO Sa, CHENG Min, ZHONG Hua, *et al.* Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123265. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123265.
- [18] WANG Zhen, QIU Wei, PANG Suyan, *et al.* Further understanding the involvement of Fe(Ⅳ) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(Ⅱ) for oxidative water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 842-847. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.101.
- [19] WANG Zhen, JIANG Jin, PANG Suyan, *et al.* Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(Ⅱ) for environmental decontamination? [J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(19): 11276-11284. DOI: 10.1021/acs.est.8b02266.
- [20] WANG Zhen, QIU Wei, PANG Suyan, *et al.* Effect of chelators on the production and nature of the reactive intermediates formed in Fe(Ⅱ) activated peroxydisulfate and hydrogen peroxide processes[J]. Water Research, 2019, 164: 114957. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114957.
- [21] WANDER R, NETA P, DORFMAN L M. Pulse Radiolysis Studies. Ⅹ. Kinetics and spectra of the cyclohexadienyl radicals in aqueous benzoic acid solution[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1968, 72(8): 2946-2949. DOI: 10.1021/j100854a044.
- [22] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284. DOI: 10.1063/1.555808.
- [23] YAO Jiayi, GAO Manqi, GUO Xiaofeng, *et al.* Enhanced degradation performance of bisphenol M using peroxymonosulfate activated by zero-valent iron in aqueous solution: Kinetic study and product identification[J]. Chemosphere, 2019, 221: 314-323. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.036.
- [24] CAO Jinyan, LAI Leiduo, LAI Bo, *et al.* Degradation of tetracycline by peroxymonosulfate activated with zero-valent iron: Performance, intermediates, toxicity and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 45-56. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.113.
- [25] PESTOVSKY O, BAKAC A. Reactivity of aqueous Fe(Ⅳ) in hydride and hydrogen atom transfer reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(42): 13757-13764. DOI: 10.1021/ja0457112.
- [26] PESTOVSKY O, BAKAC A. Aqueous Ferryl(Ⅳ) ion: Kinetics of oxygen atom transfer to substrates and oxo exchange with solvent water[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(2): 814-820. DOI: 10.1021/ic051868z.
- [27] PESTOVSKY O, STOIAN S, BOMINAAR E L, *et al.* Aqueous Fe^Ⅳ=O: Spectroscopic identification and oxo-group exchange [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(42): 6871-6874. DOI: 10.1002/anie.200502686.
- [28] SASTRI C V, SEO M S, PARK M J, *et al.* Formation, stability, and reactivity of a mononuclear nonheme oxoiron(Ⅳ) complex in aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2005(11): 1405. DOI: 10.1039/b415507f.
- [29] NAM W. High-valent iron(Ⅳ)-oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxygenation reactions[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(7): 522-531. DOI: 10.1021/ar700027f.

- [30] 庞素艳. 铁锰催化 H_2O_2 、 KHSO_5 、 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [31] 潘超. 氨基三乙酸强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{KHSO}_5$ 去除 4-氯酚的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [32] NEHRU K, SEO M S, KIM J, *et al.* Oxidative N-dealkylation reactions by oxoiron(IV) complexes of nonheme and heme ligands[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(1): 293-298. DOI: 10. 1021/ic0614014.
- [33] GROVES J T. Key elements of the chemistry of cytochrome P-450: The oxygen rebound mechanism[J]. *Journal of Chemical Education*, 1985, 62(11): 928-931. DOI: 10. 1021/ed062p928.
- [34] KAIZER J, KLINKER E J, OH N Y, *et al.* Nonheme $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ complexes that can oxidize the C-H bonds of cyclohexane at room temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(2): 472-473. DOI: 10. 1021/ja037288n.
- [35] OH N Y, SUH Y, PARK M J, *et al.* Mechanistic insight into alcohol oxidation by high-valent iron-oxo complexes of heme and nonheme ligands[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(27): 4235-4239. DOI: 10. 1002/anie. 200500623.
- [36] JIN Yaoyao, SUN Shengpeng, YANG Xueying, *et al.* Degradation of ibuprofen in water by Fe^{II} -NTA complex-activated persulfate with hydroxylamine at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 152-160. DOI: 10. 1016/j.cej. 2017. 12. 094.
- [37] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62. DOI: 10. 1016/j.cej. 2016. 10. 064.
- [38] LI Yifan, SUN Jianhui, SUN Shengping. Mn^{2+} -mediated homogeneous Fenton-like reaction of $\text{Fe}(\text{III})$ -NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 193-200. DOI: 10. 1016/j.jhazmat. 2016. 04. 003.
- [39] ZHANG Ying, KLAMERTH N, CHELME-AYALA P, *et al.* Comparison of classical fenton, nitrilotriacetic acid (NTA)-Fenton, UV-Fenton, UV photolysis of Fe-NTA, UV-NTA-Fenton, and UV- H_2O_2 for the degradation of cyclohexanoic acid[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 178-185. DOI: 10. 1016/j.chemosphere. 2017. 02. 058.
- [40] SUN Jianhui, SONG Mengke, FENG Jinglan, *et al.* Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/ Co^{2+} oxidation process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1536-1543. DOI: 10. 1007/s11356-011-0654-6.
- [41] LI Chenxu, WU Jiaen, PENG Wei, *et al.* Peroxymonosulfate activation for efficient sulfamethoxazole degradation by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-FeOOH}$ nanocomposites: Coexistence of radical and non-radical reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 904-914. DOI: 10. 1016/j.cej. 2018. 09. 064.
- [42] SUN Shengpeng, ZENG Xia, LEMLEY A T. Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitrilotriacetate complexes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252/253: 155-165. DOI: 10. 1016/j.jhazmat. 2013. 02. 045.
- [43] MOTEKAITIS R J, MARTELL A E. The iron(III) and iron(II) complexes of nitrilotriacetic acid[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 1994, 31(1): 67-78. DOI: 10. 1080/00958979408022546.

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)