

张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 2009 树脂负载 Fe^{III} F 催化过氧化氢降解染料孔雀石绿 [J]. 环境科学学报, 29(10): 2063– 2069
Zhang Y J, Ma J, Zhang L, *etal*. 2009 Degradation of dye Malachite Green solution over Fe^{III} F-loaded resin in the presence of H_2O_2 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(10): 2063– 2069

树脂负载 Fe^{III} F 催化过氧化氢降解染料孔雀石绿

张瑛洁^{1, 2}, 马军^{2*}, 张亮¹, 赵吉², 陈雷¹, 吴培瑛¹

1 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012
2 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源开发利用 (北方) 国家工程研究中心, 哈尔滨 150090
收稿日期: 2008-12-25 修回日期: 2009-03-31 录用日期: 2009-07-07

摘要: 为强化多相类芬顿反应的速率, 以氟为配体的三价铁氟化合物 (Fe^{III} F/R) 为催化剂, 进行催化过氧化氢降解孔雀石绿实验. 同时, 探讨了初始 pH 值、温度、过氧化氢初始浓度和孔雀石绿初始浓度等对反应速率的影响. 结果表明, 与 Fe^{III} /R 相比, 催化剂 Fe^{III} F/R 具有更强的催化活性, 能强化羟基自由基 ($\text{OH}^\bullet$) 的产生. 反应的最佳 pH 值为 6.0; 反应速率常数与过氧化氢和孔雀石绿 (MG) 的初始浓度呈正相关; 温度越高, 反应速率越快, 反应遵循假一级反应动力学, 反应活化能为 $89.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 催化剂重复使用表明, 铁在树脂表面负载比较牢固, 具有较好的稳定性和耐用性.
关键词: 多相类芬顿; 孔雀石绿; 羟基自由基; 高价铁; 离子交换树脂

文章编号: 0253-2468 (2009) 10-2063-07 中图分类号: X703 文献标识码: A

Degradation of dye Malachite Green solution over Fe^{III} F-loaded resin in the presence of H_2O_2

ZHANG Yingjie^{1, 2}, MA Jun^{2*}, ZHANG Liang¹, ZHAO Ji², CHEN Lei¹, WU Peiying¹

1 School of Chemical Engineering Northeast Dianli University, Jilin 132012
2 School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology, National Engineering Research Center of Urban Water Resources Harbin 150090
Received 25 December 2008; **received in revised form** 31 March 2009 **accepted** 7 July 2009

Abstract In order to increase the reaction rate of the heterogeneous Fenton-like oxidation, the catalyst of Fe^{III} F/R was used to catalytically decompose H_2O_2 for the removal of Malachite Green (MG) in aqueous solution. The results show that the catalyst of Fe^{III} F/R has a better catalytic reactivity to enhance the formation of OH compared with that of Fe^{III} /R. In the meantime, the effect of initial pH, temperature, initial H_2O_2 concentration and initial MG concentration on the reaction rate is also discussed. The results show that the optimal pH is 6.0; the reaction rate constant is proportional to the initial concentrations of MG and H_2O_2 ; the higher the temperature, the faster the reaction rate is; this reaction follows pseudo-first-order kinetics. The activation energy for Fe^{III} F/R catalyzed oxidation of MG was determined to be $89.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Repeated uses of catalyst did not decrease the removal rate of MG.
Keywords heterogeneous Fenton-like oxidation; MG; hydroxyl radical; ferryl; ion exchange resin

1 引言 (Introduction)

染料废水具有种类多、有机污染物含量高、水质成分复杂、色度深、毒性大等特点, 属于较难降解的工业废水之一. 随着染料和印染工业的迅速发展, 染料废水的排放对环境的危害日趋严重. 染料废水常用的处理方法有吸附法、膜分离法、混凝法、高级氧化法及生物法等. 近年来, 多相类芬顿氧化

技术作为典型的高级氧化处理方法, 引起了研究者的广泛关注. 多相类 Fenton 与均相类 Fenton 相比, 其最主要的特点就是避免了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的产生, 催化剂可以循环使用, 但其反应速率比均相反应速率慢. 为此, 常引入紫外或可见光辐射协同催化, 提高 Fenton 反应的速率. 研究发现, 以高分子聚合物为载体的多相类芬顿表现出优异的催化性能 (Tsuchida, 1991), 而 Nafion 离子交换膜 (Fernandez

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No 2006AA06Z306)
Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (No 2006AA06Z306)
作者简介: 张瑛洁 (1969—), 女, 博士研究生, E-mail: zhangyingjiejl@yahoo.com.cn * 通讯作者 (责任作者), E-mail: majun@hit.edu.cn
Biography: ZHANG Yingjie (1969—), female Ph.D. candidate, E-mail: zhangyingjiejl@yahoo.com.cn * Corresponding author E-mail: majun@hit.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

et al., 1999; *Kiviet al.*, 2002; *Parra et al.*, 2004a; 2004b; *Dhananjeyan et al.*, 2001)或离子交换树脂 (*Cheng et al.*, 2004; *Liou et al.*, 2005; 高冠道等, 2006; *L et al.*, 2005)常被用来当作载体, 负载铁或铁的络合物在光照下处理染料和苯酚废水. 目前, 铁的配体多为有机物, 如组氨酸 (*Parra et al.*, 2004a)和联吡啶 (*Li et al.*, 2004)等, 还未见有关无机配体的报道. 因此, 本文采用无机配体氟 (F)为络合剂, 以国产 D001 离子交换树脂为载体, 制备了 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 催化剂, 并以染料孔雀石绿 (Malachite Green, MG)为目标物 (分子结构见图 1), 探讨该催化剂的催化性能, 以及初始 pH 值、温度、初始过氧化氢浓度、初始染料浓度等因素对反应动力学过程的影响. 同时, 考察催化剂的重复使用性能, 以期为该催化剂的实际应用奠定理论基础.

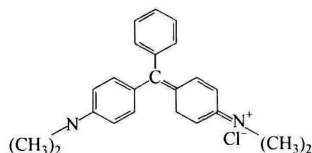


图 1 MG 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of MG

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料及仪器

实验所用药品 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、NaF、孔雀石绿、30% H_2O_2 、HCl、NaOH 和 HClO_4 等试剂均为分析纯; 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO, Sigma-Aldrich) 作为 EPR 实验中的自由基捕获剂; 超纯水来自 Milli-Q ($18.3\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 系统, 用于药品配置和 EPR 实验; 孔雀石绿溶液用蒸馏水配制; 实验中树脂采用 D001 大孔阳离子交换树脂 (上海争光树脂厂); 水样的 pH 值通过稀 NaOH 和稀 HClO_4 溶液调节.

2.2 催化剂的制备

为去除新树脂中的杂质并活化树脂, 必须对其进行预处理. 处理步骤为: 新树脂先用质量分数为 4% 的 NaOH 溶液浸泡 5 h, 蒸馏水洗至中性, 再用体积分数 5% 的盐酸浸泡 5 h, 最后用蒸馏水清洗至中性. 上述过程重复 3 次.

催化剂的制备过程为: 称量室温下干燥的树脂 50 mg 置于 50 mL 的锥形瓶中, 向其中加入 0.1 mol/L 的 NaF 溶液和 0.1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液各 10 mL, 然后将锥形瓶置于恒温振荡器 (25°C ,

110 rpm min^{-1}) 中反应 24 h 后取出, 用蒸馏水洗涤催化剂 5 次后将水倒净, 此时制备的是 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$. 用等离子发射光谱 (ICP, Perkin Elmer Optima 5300 DV) 测定溶液中铁离子浓度的变化, 得到树脂上铁的负载量为 $(100 \pm 5)\text{ mg g}^{-1}$.

2.3 实验方法

在装有催化剂的锥形瓶中, 将蒸馏水倒净, 加入 100 mL 一定浓度的孔雀石绿溶液, 使用稀的 NaOH 或 HClO_4 溶液调节所需要的 pH 值. 将锥形瓶置于恒温振荡器中, 设定温度. 此时加入 1 mL 一定浓度的 H_2O_2 , 反应开始计时, 控制振荡器转速约为 110 rpm min^{-1} . 每间隔 1 h 取样 1 mL, 用于测量 MG 的脱色情况和 H_2O_2 的分解情况. 每个实验平行做 3 个样, 取平均值.

2.4 实验分析方法

孔雀石绿的浓度用 UV-4802 UV/VIS 分光光度计测量, 特征吸收峰在波长 617 nm 处; H_2O_2 浓度采用钛盐分光光度法测量 (张瑛洁等, 2008); COD_{Cr} 测定采用兰州连华 5B-3C 型速测仪进行; 使用 pH s-3C 型 pH 计测量 pH 值.

用 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO, Sigma-Aldrich) 自旋捕捉方法直接测定羟基自由基, 仪器为德国布鲁克公司 A200S-9 5/12 型电子顺磁共振波谱仪 (ESR). 仪器条件中心场强为 $3512 \times 10^{-4}\text{ T}$, 扫描宽度为 10^{-2} T , 微波频率为 9.84 GHz, 功率为 2.27 mW, 倍增器放大倍数为 1.42×10^4 , 扫描 5 次的加权平均值作为最终记录结果.

3 结果 (Results)

3.1 催化剂 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 的催化性能

首先考查了不同催化剂 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 对 MG 吸附和氧化的影响, 在 MG 初始浓度 0.5 mmol L^{-1} (100 mL)、 H_2O_2 初始浓度 40 mmol L^{-1} 、催化剂量 50 mg、温度 25°C 、初始 pH = 6.0 条件下, 考察了 MG 脱色率随反应时间的变化情况, 实验结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 在没有催化剂的条件下, 由 H_2O_2 单独氧化, MG 的脱色率在 7 h 时为 10%. MG 是阳离子染料, 能在阳离子交换树脂上吸附, 所以, 催化剂 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 对 MG 均有很强的吸附作用, 而且 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 对 MG 的吸附能力要略强于 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}$. 同时, 在 H_2O_2 存在的条件下, MG 脱色的程度也不同, MG 在 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的脱色率要比在 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的脱色率高 10% ~ 15%. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F/R}$ 和

Fe^{III}/R对 H₂O₂的分解能力如图 3所示. 从图 3可知, Fe^{III}F/R催化 H₂O₂分解的能力要明显强于 Fe^{III}/R,这是由于 F离子络合铁能够有效地降低铁的氧化还原电位, De Laat等 (1999a 1999b)研究认为, 铁络合物中的配体可以通过配体域效应降低铁的氧化还原电位, 使其分解 H₂O₂的能力提高.

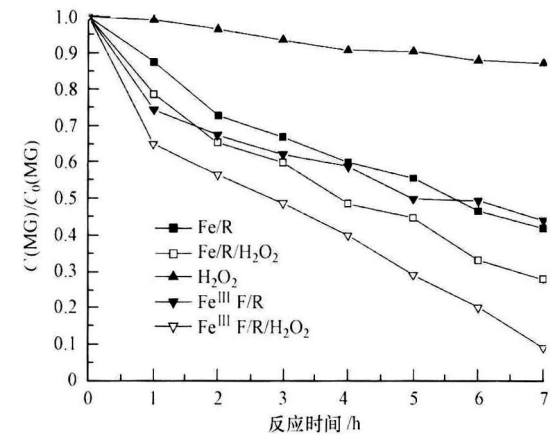


图 2 不同催化剂对 MG 吸附和氧化的影响
Fig. 2 Effect of different catalysts on adsorption and oxidation of MG

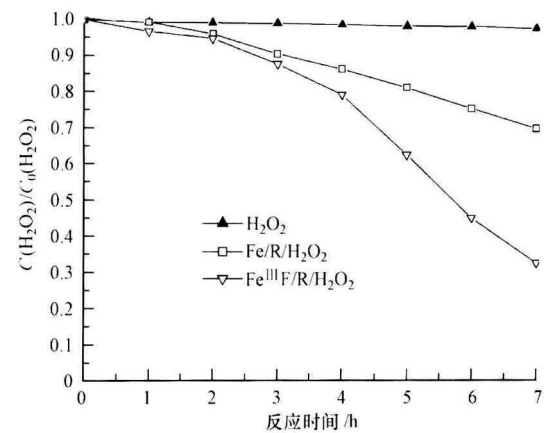


图 3 不同催化剂分解 H₂O₂的效果
Fig. 3 Effect of different catalysts on the decomposition of MG

图 4反应了不同催化剂体系中 COD_{Cr}的变化情况. 由图 4可知, MG在单独 H₂O₂体系中的 COD_{Cr}的去除率为 3.8%; 在 Fe^{III}F/R/H₂O₂体系中的 COD_{Cr}值大幅度降低, 在反应 11 h后, COD_{Cr}的去除率为 60%; 而相同条件下, Fe^{III}/R/H₂O₂体系中 COD_{Cr}的去除率为 47%. 由此可见, F离子配位强化了 COD_{Cr}的去除率. Cheng等 (2004)报道了 MG可能的降解途径: 首先是中心碳原子上的双键断裂, 然后是脱甲基和打开的苯环生成小分子物质.

图 5是 Fe^{III}F/R和 Fe^{III}/R催化过氧化氢产生 OH·的信号强弱对比. 在 MG 初始浓度 0.25

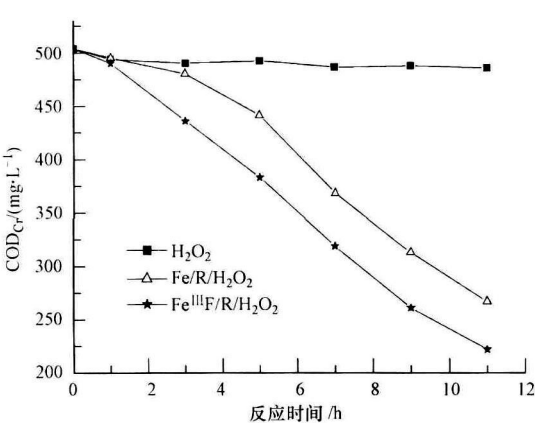


图 4 不同催化剂催化 H₂O₂降解 MG 的效果
Fig. 4 Effect of different catalysts on degradation of MG

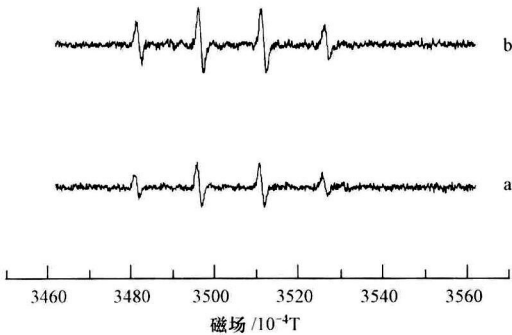
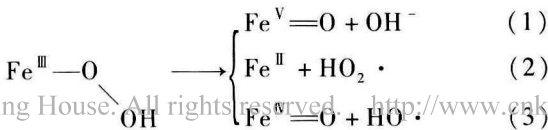


图 5 催化降解 MG 过程中 DMPO-OH· 的 EPR 图谱 (a. Fe^{III}/R + H₂O₂; b. Fe^{III}F/R + H₂O₂)
Fig. 5 DMPO spin-trapping EPR spectra for catalysts of Fe^{III}/R and Fe^{III}F/R to decompose H₂O₂ for the removal of MG (a. Fe^{III}/R + H₂O₂; b. Fe^{III}F/R + H₂O₂)

mmol L⁻¹、H₂O₂初始浓度 40 mmol L⁻¹、初始 pH = 4.0、DMPO 浓度 80 mmol L⁻¹、时间为 90 s条件下, 得到不同催化剂催化 H₂O₂的 DMPO-OH·的 EPR 图谱 (图 5). 由图 5可知, Fe^{III}F/R产生的 OH·信号要强于 Fe^{III}/R. 在相同测试条件下, Fe^{III}F/R和 Fe^{III}/R催化过氧化氢产生 OH·的信号强度的比值大约为 1.5. De Laat等认为 (1999a 1999b), 在类芬顿体系中, Fe^{III}与 H₂O₂首先反应生成 Fe^{III}OOH, 然后铁络合物 Fe^{III}OOH 发生分解, 分解方式有 3种 (Walling 1998 Goldstein *et al*, 1999 Ensing *et al*, 2003 Masaiwa *et al*, 2005). 在本体系中, EPR 检测到较强的 OH·, 所以, 在本体系条件下铁络合物 Fe^{III}OOH 发生分解应按式 (3)进行, 即反应的活性物种应为高价铁和 OH·.



3.2 初始 pH 值对 MG 脱色的影响

初始 pH 值对 MG 脱色的影响如图 6 所示。在 MG 初始浓度 0.5 mmol L^{-1} 、 H_2O_2 初始浓度 40 mmol L^{-1} 、 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 50 mg 温度为 25°C 的条件下, 不同 pH 值条件下的 MG 的脱色率由大到小的顺序是 $\text{pH} = 6 > \text{pH} = 9 > \text{pH} = 5 > \text{pH} = 3$ 。在 $\text{pH} = 3$ 和 $\text{pH} = 9$ 时, MG 的脱色率分别为 67% 和 63%; 而在 $\text{pH} = 6$ 接近中性的条件下, MG 的脱色率为 73%, 脱色效果最好。这与 Parra 等 (2004a, 2004b) 在 Nafion 膜负载铁或铁络合物的多相类 Fenton 反应中发现随着 pH 值的增加染料橙黄 II 的脱色率下降的结论不同。这可能是由降解目标物的不同所引起, MG 能够被强烈地吸附, 而橙黄 II 却几乎不被吸附。橙黄 II 的脱色主要受氧化作用的影响, 但 MG 的脱色却同时受吸附和氧化的影响。pH 值越低, 多相类 Fenton 体系对 MG 的氧化能力越强, 但吸附却越弱。因此, 在接近中性的 pH 值条件下, MG 的脱色率最高。

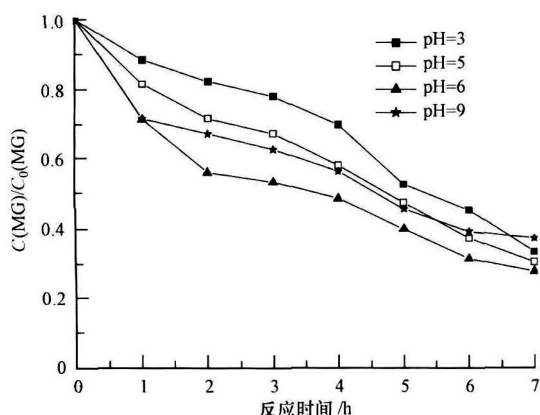


图 6 初始 pH 值对 MG 脱色的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the discolorization of MG

3.3 温度对 MG 降解的影响

在 MG 初始浓度 0.5 mmol L^{-1} 、 H_2O_2 初始浓度 40 mmol L^{-1} 、 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 50 mg 初始 $\text{pH} = 6.0$ 的条件下, 考察了温度对催化剂 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 吸附和氧化降解 MG 的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 温度对 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 吸附和氧化降解 MG 的影响非常大。随着温度的增加, 催化剂 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 对 MG 的吸附能力增强, 这可能是由于 MG 在高温的情况下发生了 MG 分子聚合反应而使吸附增加。温度对 $\text{Fe}^{III}\text{F/R}$ 氧化的影响更为明显, 在 45°C 时, 3 h 即可完成对 MG 的全部降解。以 $\ln([M]_0/[M]_t)$ 对时间作图, 结果如图 8 所示, 随着温度的增加, 反应速率常数增

大, 反应符合假一级反应动力学方程。以 $\ln K_{\text{obs}}$ 纵坐标对 $1/T$ 作图, 结果如图 9 所示, 反应的活化能为 $89.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

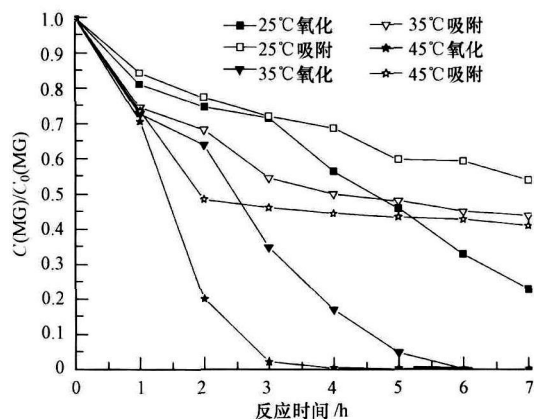


图 7 温度对 MG 脱色的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the discolorization of MG

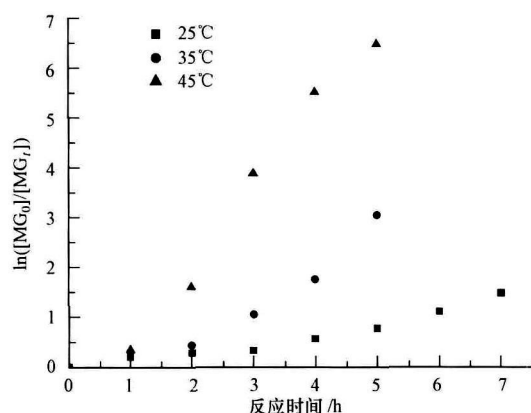


图 8 温度对降解 MG 的反应速率常数的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the reaction rate constant in the degradation of MG

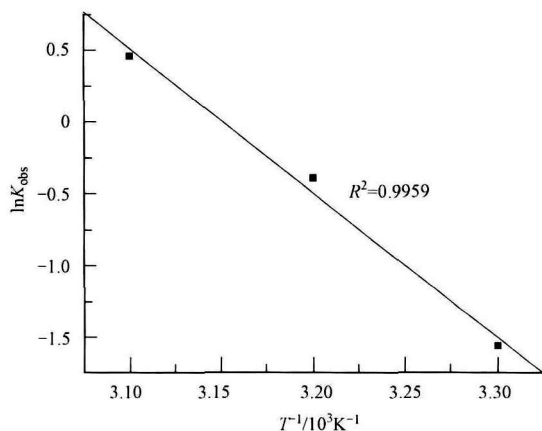


图 9 催化氧化 MG 的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 9 Arrhenius plot for the catalytic oxidation of MG

3 4 过氧化氢初始浓度对 MG 降解的影响

在 MG 初始浓度 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 Fe^{III} F/R 50 mg 初始 $\text{pH}=6.0$ 的条件下, 改变过氧化氢的初始浓度, Fe^{III} F/R 催化过氧化氢降解 MG 的结果如图 10 所示. 表 1 为不同过氧化氢初始浓度对应的反应速率常数 (K_{obs}) 及可决系数. 从图 10 和表 1 可见, 在一定浓度范围内, 过氧化氢的初始浓度越高, 氧化作用对 MG 的影响越来越大, 反应速率越快.

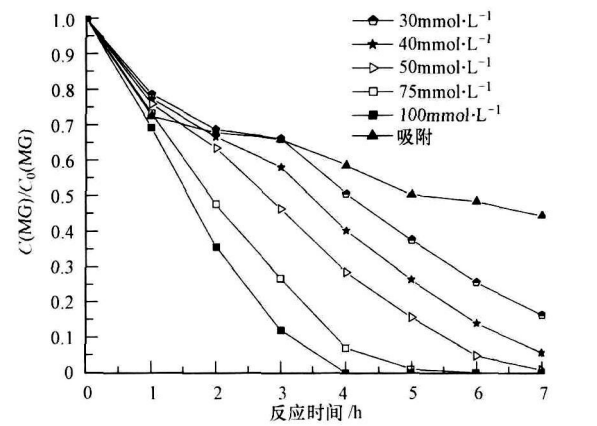


图 10 H_2O_2 初始浓度对 MG 脱色的影响
Fig. 10 Effect of initial concentration of H_2O_2 on the discolorization of MG

表 1 不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数和可决系数		
Table 1 Reaction rate constant at different concentrations of H_2O_2		
$C_0(\text{H}_2\text{O}_2) / (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$	R^2
30	0.258	0.965
40	0.417	0.954
50	0.703	0.936
75	1.023	0.958
100	0.872	0.991

3 5 MG 初始浓度对 MG 降解的影响

在 H_2O_2 初始浓度 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^{III} F/R 50 mg 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始 $\text{pH}=6.0$ 的条件下, 改变 MG 的初始浓度, Fe^{III} F/R 催化过氧化氢降解 MG 的结果如图 11 所示. 表 2 为不同 MG 初始浓度催化反应速率常数 (K_{obs}) 及可决系数. 从图 11 和表 2 可见,

表 2 不同 MG 初始浓度对应的反应速率常数和可决系数		
Table 2 Reaction rate constant at different concentrations of MG		
$C_0(\text{MG}) / (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$	R^2
0.2	0.178	0.995
0.3	0.239	0.974
0.4	0.250	0.985
0.5	0.406	0.945
0.7	0.695	0.940

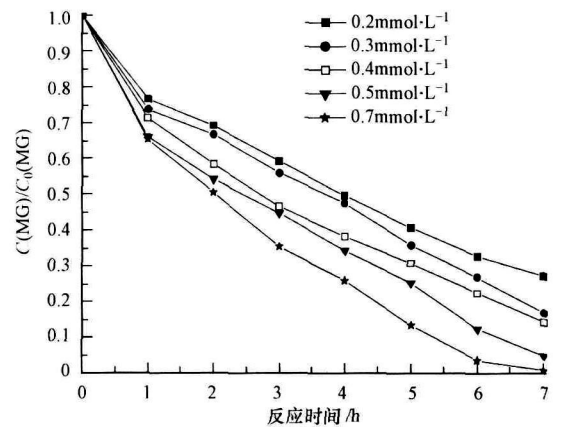


图 11 MG 初始浓度对 MG 脱色的影响
Fig. 11 Effect of initial concentration of dye on the discolorization of MG

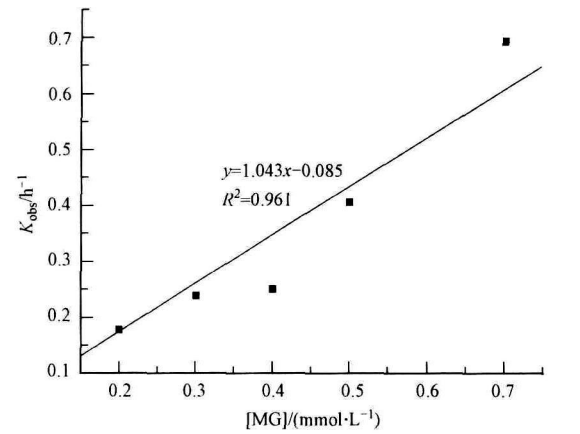


图 12 MG 初始浓度与反应速率常数的关系
Fig. 12 Relativity between initial concentration of MG and reaction rate constant

初始 MG 的浓度越高, 反应速率越快, 反应速率常数与反应的初始浓度具有很好的线性关系. 以反应速率常数为纵坐标, 以初始反应浓度为横坐标作图, 结果如图 12 所示.

3 6 催化剂的稳定性

在 MG 初始浓度 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 初始浓度 $40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^{III} F/R 50 mg 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始 $\text{pH}=6.0$ 的条件下, 考察 Fe^{III} F/R 催化剂的稳定性, 对催化剂进行了重复使用实验. 实验结果表明, 重复使用 5 次后, 催化效果并没有明显的下降 (图 13). 在实验中用 ICP 和 ferrozine 分光光度法对铁的溶出进行监测, 但在仪器精度范围内并没有发现有铁的溶出现象, 这与 Cheng 等 (2004) 的研究结果一致. 初始 pH 值改变的实验中也并没有发现铁的溶出现象, 这表明实验中铁在树脂表面的负载稳定牢固, 而

且催化活性没有明显降低。

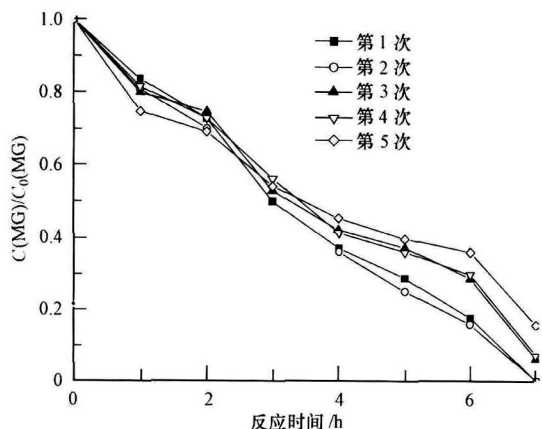


图 13 催化剂重复利用对 MG 脱色的影响

Fig 13 Effect of repeated use of Fe^{III} F/R catalyst on the discolorization of MG

4 结论 (Conclusions)

1) 催化剂 Fe^{III} F/R 比 Fe^{III} /R 具有更强的催化活性, 可提高 MG 的脱色率, 能够强化分解过氧化氢产生 $\text{OH} \cdot$, 在 MG 初始浓度 0.5 mmol L^{-1} (100 mL)、 H_2O_2 初始浓度 40 mmol L^{-1} 、催化剂量 50 mg 、温度 25°C 、初始 $\text{pH} = 6.0$ 的条件下, F 离子配位强化了 COD_C 的去除率, 使 COD_C 的去除率提高 13% 。

2) 在 $\text{pH} = 3 \sim 9$ 的范围内, 催化剂 Fe^{III} F/R 都能有效地对 MG 进行降解, 最佳 pH 值为 6.0 。

3) 温度升高, 反应速率加快, 该反应符合假一级反应动力学方程, 反应的活化能为 $89.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4) 在一定浓度范围内, 过氧化氢的初始浓度越高, 反应速率越快。

5) 初始 MG 的浓度越高, 反应速率越快, 反应速率常数与反应的初始浓度具有很好的线性关系。

6) 催化剂重复使用后仍具有较好的催化活性, 铁在树脂表面负载比较牢固, 催化剂具有反复使用的能力, 说明该方法可用于难降解染料废水的脱色和矿化以及其他有机废水的降解。

责任作者简介: 马军 (1962—), 男, 博士生导师, 教育部长江学者奖励计划特聘教授, 国家级有突出贡献的中青年专家。

参考文献 (References):

Cheng M, Ma W, Li J *et al.* 2004. Visible light assisted degradation of dye pollutants over $\text{Fe}(\text{III})$ -Loaded Resin in the presence of H_2O_2

at neutral pH values [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 1569—1575

De Laat J, Gallard H. 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $\text{Fe}(\text{III})$ in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 33: 2726—2732

Dhananjayan M R, Kiwi J, Albers P, *et al.* 2001. Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe^{3+} Nafion/glassfibers [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 84: 3433—3445

Ensing B, Buda F, Baerends E J. 2003. Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by $\text{Fe}(\text{III})$ and H_2O_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107: 5722—5731

Fernandez J, Bandara J, Lopez A, *et al.* 1999. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-free solution mediated by cation transfer membranes [J]. *Langmuir*, 15: 185—192

Gallard H, De Laat J, Legube B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions [J]. *Water Research*, 33 (13): 2929—2936

高冠道, 陈金龙, 费正皓, 等. 2006. 超高交联树脂催化剂对水溶液中孔雀绿的催化降解研究 [J]. *高分子学报*, (1): 113—116

Gao G D, Chen J L, Fei Z H, *et al.* 2006. Degradation of malachite green in aqueous solutions with a novel catalyst of hypercrosslinked resin [J]. *Acta Polymerica Sinica* (1): 113—116 (in Chinese)

Goldstein S, Meyerstein D. 1999. Comments on the mechanism of the “Fenton-like” reaction [J]. *Account Chemical Research*, 32: 547—550

Kiwi J, Denisov N, Gak Y, *et al.* 2002. Catalytic Fe^{3+} clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes: High-resolution electron microscopy and femtosecond studies [J]. *Langmuir*, 18: 9054—9066

Li J, Ma Y, Huang Y, *et al.* 2004. Oxidative degradation of organic pollutants utilizing molecular oxygen and visible light over a supported catalyst of $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48: 17—24

Liu R M, Chen S H, Hung M Y, *et al.* 2005. $\text{Fe}(\text{III})$ supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 59: 117—125

L X, Xu Y, L K, *et al.* 2005. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173: 121—127

Masawa A, Rachmilovich-Calis S, Meyerstein N, *et al.* 2005. Oxidation of organic substrates in aerated aqueous solutions by the Fenton reagent [J]. *Coordination Chemical Review*, 249: 1—12

1937—1943

Parra S, Nadiutechenko V, Albers P, *et al*. 2004. Discoloration of Azo-Dyes at biocompatible pH-values through a FeH istidine complex immobilized on Nafion via Fenton-like processes [J]. The Journal of Physical Chemistry B 108: 4439—4448

Parra S, Henao L, Mielczarski E, *et al*. 2004. Synthesis, testing and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis [J]. Langmuir 20: 5621—5629

Tsuchida E. 1991. Macromolecular-Metal Complexes: Dynamic Interactions and Electronic Processes [M]. New York: VCH, 123—129

Walling C. 1998. Intermediates in the reactions of Fenton type reagents [J]. Account Chemical Research, 31: 155—157

张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 2008. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢 [J]. 工业水处理, (11): 72—74

Zhang Y, J Ma J, Zhang L, *et al*. 2008. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in acidic dye system with titanium oxalate [J]. Industrial Water Treatment (11): 72—74 (in Chinese)