

树脂负载草酸铁光助类芬顿降解水中孔雀石绿

张瑛洁^{1,2}, 马军², 陈雷¹, 赵吉², 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)

摘要: 为了强化多相类芬顿反应的速率, 在可见光下采用以草酸盐为配体的三价铁草酸络合物($\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$)为催化剂催化过氧化氢降解水中孔雀石绿. 结果表明, 与 Fe^{3+}/R 相比催化剂 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 具有更强的催化活性, 能强化羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产生. 过氧化氢的初始浓度越高, 反应速率越快, 反应遵循一级反应动力学, 反应速率常数与过氧化氢浓度具有很好的相关性. 在 pH 值 3~9 的范围内, 催化剂 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 都能有效地对 MG 进行降解, 最佳 pH 值为 6. 随着催化剂投量的增加, MG 的去除效率明显提高. 随着 MG 初始浓度的增加, MG 的去除也由吸附为主转化为以氧化为主, 但总体影响不大. 催化剂重复使用后仍然具有较好的催化活性, 说明铁在树脂表面负载比较牢固, 催化剂具有反复使用的能力. 反应中的氧化活性物种是羟基自由基和高价态铁同时共存.

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

中图分类号: X52; TQ032. 41 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3609-05

Photo-assisted Degradation of Dye Malachite Green Solution over $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4$ -Loaded Resin in the Presence of H_2O_2

ZHANG Ying-jie^{1,2}, MA Jun², CHEN Lei¹, ZHAO Ji², WU Pei-ying¹

(1. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China; 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to increase the reaction rate of the heterogeneous Fenton-like oxidation, the catalyst of $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ was used to catalytically decompose H_2O_2 for the removal of malachite green (MG) in aqueous solution under the visible light irradiation condition. The results show that the catalyst of $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ has a better catalytic reactivity to enhance the formation of $\cdot\text{OH}$ compared with that of Fe^{3+}/R . The higher the concentration of H_2O_2 , the faster the reaction rate is. This reaction follows pseudo-first-order kinetics, the reaction rate constant has a good relativity with the concentration of H_2O_2 . The catalyst of $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ could decompose H_2O_2 to degrade MG effectively at pH 3-9, the optimum pH is 6. The removal rate of MG increased with the increase of the dosage of catalyst. With the increase of the concentration of MG, the removal of MG by the adsorption turned to be by the oxidation. Repeated uses of catalyst did not decrease the removal rate of MG. The ferryl and hydroxyl radicals are both the reactive species in the oxidation of MG.

Key words: heterogeneous Fenton-like oxidation; malachite green (MG); hydroxyl radical; ferryl; ion exchange resin

近年来, 利用铁或铁络合物的光助多相类芬顿降解水中难降解有机物引起了研究者的广泛关注. 多相催化剂的优点是催化剂易于分离, 并可以重复使用^[1-5], 但是其反应速率比均相反应速率慢, 为此, 常采用配体与铁络合催化氧化. Parra 等^[4]报道了铁组氨酸络合物负载于 Nafion 离子交换膜催化过氧化氢降解水中染料橙黄 II; Li 等^[6]用铁联吡啶负载于阳离子交换树脂催化分子氧降解水中有机污染物. Sun 等^[7]和 Bossmann 等^[8]报道了配体对铁络合物的催化活性的影响, 主要表现在以下 3 个方面: ①通过配位效应影响金属的氧化还原电位; ②通过改变配位环境使金属对过氧化氢的络合更加容易; ③配体与目标物竞争氧化反应. 草酸与三价铁的累积稳定常数为 9.4×10^{21} ^[9], 在前期的实验中草酸盐能有

效地降低铁的氧化还原电位, 并且具有光敏性. 本研究首次以三价铁草酸络合物 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4$ (摩尔比为 2:1) 为催化剂, 在可见光下加速催化过氧化氢降解染料孔雀石绿, 探讨 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 催化剂对水中 MG 的强化去除效果, 以及初始 pH 值、温度、初始过氧化氢浓度、初始染料浓度对催化过氧化氢降解 MG 的动力学影响及反应机制, 并考察催化剂的重复使用性能, 以期为该催化剂的实际应用打下基础.

收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-06-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z306); 教育部科技创新重大项目培育基金项目(705013)

作者简介: 张瑛洁(1969-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水的深度处理. E-mail: zhangyingjie@ yahoo. com. cn

* 通讯联系人, E-mail: majun@ hit. edu. cn

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用药品 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、孔雀石绿、30% H_2O_2 以及 NaOH 等其它各种试剂均为分析纯。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置。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。

1.2 催化剂的制备

为去除新树脂中的杂质并且活化树脂, 必须对其进行预处理。步骤为: 新树脂先用 4% 的 NaOH 溶液浸泡 5 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 再用 5% 的盐酸浸泡 5 h, 最后再用蒸馏水清洗, 直至 pH 值约为 6。上述过程重复 3 次。

催化剂的制备过程为: 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液各 10 mL 混合 30 min, 然后将混合液置于 100 mL 的锥形瓶中, 再将室温下干燥的树脂 50 mg 放入锥形瓶中, 将锥形瓶置于恒温振荡器 (25°C , $110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 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 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 。用等离子发射光谱 (ICP, Perkin Elmer Optima 5300 DV Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) 测定溶液中铁离子浓度的变化, 得到树脂上铁的负载量为 $(80 \pm 5) \text{ mg/g}$, 计算得到 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量 10 mg/g 。

1.3 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。在恒温水域振荡器上方加装 2 个 500 W 卤钨灯, 灯外围用水域冷却。用移液枪加入 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 $110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每间隔一段时间取样 1 mL, 用于测量目标物的脱色情况和 H_2O_2 的分解情况。

1.4 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 615 nm 处。 H_2O_2 浓度采用钛盐分光光度法加以测量^[9]。使用 pHS 3C 型 pH 计

测量 pH 值。

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定树脂上铁的价态变化, 仪器为美国物理电子 PHI 5700 ESCA System 电子能谱仪, 采用双阳极 Mg K α 射线作为辐射源, 用 Cls 285.0 eV 作内标。

用 DMPO 自旋捕捉方法直接测定 $\cdot\text{OH}$, 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 $3.512 \times 10^{-4} \text{ T}$; 扫描宽度为 $100 \times 10^{-4} \text{ T}$, 微波频率为 9.84 GHz, 功率为 2.27 mW, 倍增器放大倍数 1.42×10^4 , 扫描 5 次的加权平均值作为最终记录结果。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 的催化性能

首先对比了 Fe^{3+}/R 、 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 在暗反应时的催化活性, 结果如图 1 所示。图 1(a) 是孔雀石绿随反应时间的降解情况。可以看出, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 对 MG 的吸附能力没有 Fe^{3+}/R 强, 但 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 对 MG 的氧化能力却远比 Fe^{3+}/R 强, 即草酸盐配体强化了 MG 的氧化去除。图 1(b) 是不同催化剂对过氧化氢的分解情况。可以看出, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 对过氧化氢的分解能力要比 Fe^{3+}/R 强。所以, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 催化过氧化氢的活性要明显强于 Fe^{3+}/R 。图 1(c) 是 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 和 Fe^{3+}/R 催化过氧化氢产生 $\cdot\text{OH}$ 的信号强弱对比。可以看出, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 产生的 $\cdot\text{OH}$ 信号要强于 Fe^{3+}/R , 并且随着反应时间的增加, $\cdot\text{OH}$ 的信号在逐渐增强, 而且始终没有发现 $\text{HO}_2\cdot$ 。

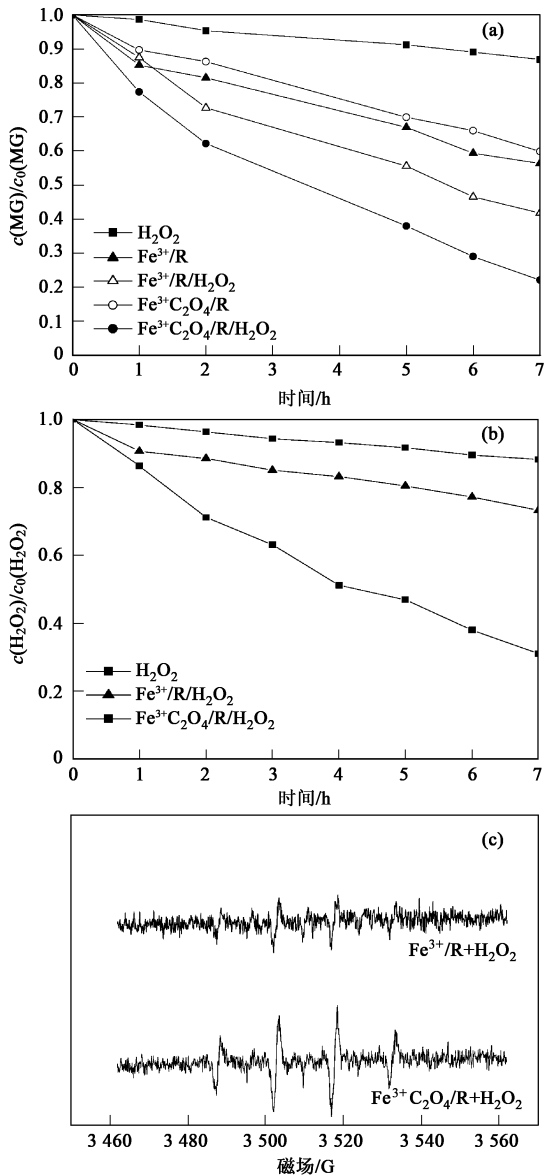
2.2 过氧化氢初始浓度对 MG 降解的影响

在可见光反应条件下, 改变过氧化氢的初始浓度, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 催化过氧化氢降解 MG 的结果如图 2 所示。表 1 为不同过氧化氢初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数。可见, 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。反应速率常数与过氧化氢浓度具有很好的相关性, 以反应速率常数为纵坐标, 以初始反应浓度为横坐标作图得 $y = 0.088x - 1.69255$, 相关系数为 $R^2 = 0.965$ 。

表 1 不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数

参数	初始 H_2O_2 浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$				
	30	40	50	75	100
$K_{\text{obs}}/\text{h}^{-1}$	0.565	1.344	3.448	5.63	6.488
R^2	0.991	0.973	0.915	0.982	0.999

2.3 初始 pH 值对 MG 降解的影响



MG 初始浓度: $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg ; 温度: 25°C ; 初始 pH: 6.0 ; DMPO 浓度: $80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

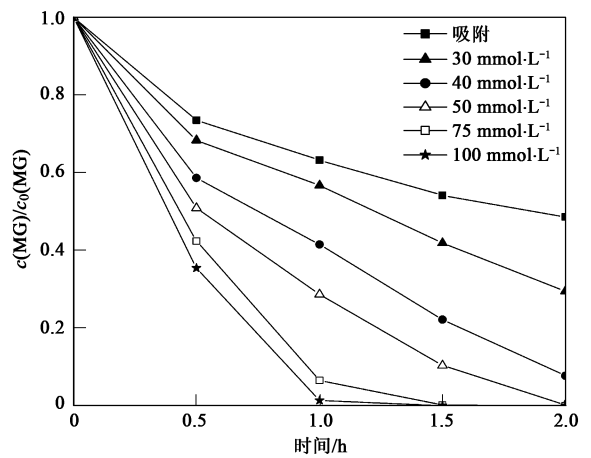
图 1 不同催化剂在暗反应时降解 MG 的效果

Fig. 1 Effect of different catalysts on the degradation of MG under dark conditions

初始 pH 值对 MG 降解的影响如图 3 所示. pH=6 时, 2 h 孔雀石绿基本褪色完全. pH=11 时, 1 h 内脱色率达到 95% 以上, 但是 pH 值为 11 时, 孔雀石绿与碱溶液反应生成白色沉淀, 因此最优 pH 值确定为 6.

2.4 催化剂投量对 MG 降解的影响

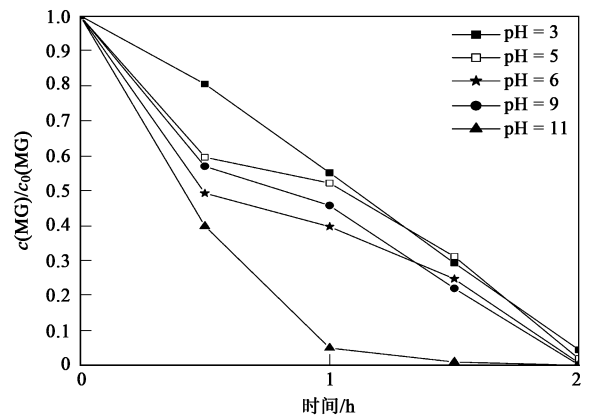
由图 4 可知, 在可见光反应条件下, 催化剂投量对 MG 降解影响依然明显. 随着催化剂投量的增加氧化效率明显提高, 催化剂投量为 $70 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 1 h 内孔雀石绿基本褪色完全.



MG 初始浓度: $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;
温度: 45°C ; 催化剂: 50 mg ; 初始 pH: 6.0

图 2 H_2O_2 初始浓度对降解 MG 的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration of H_2O_2 on the degradation of MG



MG 初始浓度: $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $\text{Fe}^{3+}\text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$: 50 mg ; 温度: 45°C

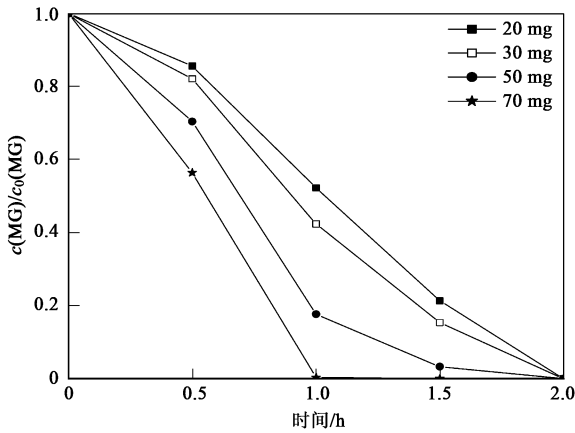
图 3 初始 pH 值对降解 MG 的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on the degradation of MG

2.5 MG 初始浓度对 MG 降解的影响

在过氧化氢浓度一定的条件下, 改变 MG 的初始浓度, $\text{Fe}^{3+}\text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 催化过氧化氢降解 MG 的结果如图 5 所示. MG 初始浓度对 MG 降解的影响体现在对 MG 吸附的影响和对氧化的影响. 在 MG 的初始浓度 $< 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 这时 MG 的去除以吸附为主, 随着 MG 初始浓度的增加, MG 的去除率下降; 而当 MG 的初始浓度 $> 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MG 的去除以氧化为主, 增加 MG 的初始浓度, MG 的去除率反而提高. 但总体来说, MG 初始浓度对反应速率的影响不是很明显.

2.6 催化剂反复使用对 MG 去除的影响

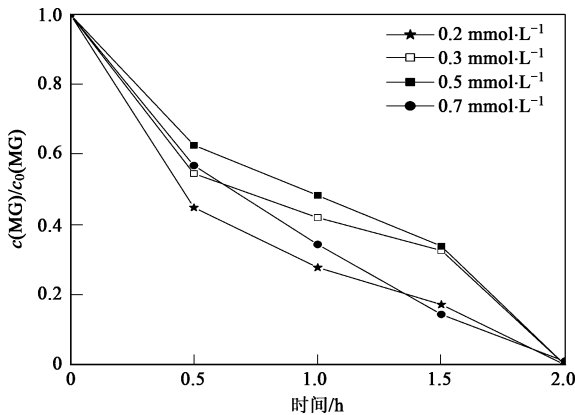


MG 初始浓度: $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 温度: 45°C

图 4 催化剂投量对 MG 降解效率的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on the degradation of MG



H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$: 50 mg ;

温度: 45°C ; 初始 pH: 6.0

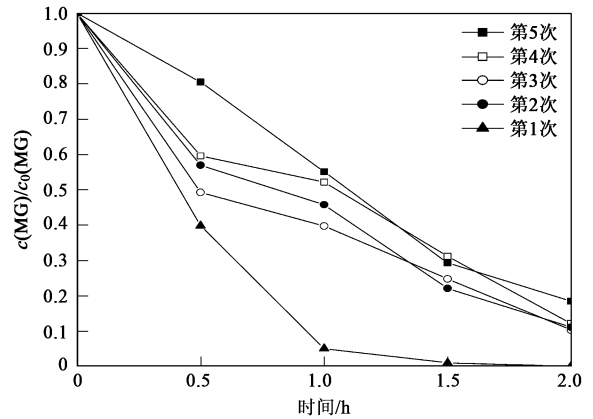
图 5 MG 初始浓度对降解 MG 的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration of dye on the degradation of MG

为了考察 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 催化剂体系的稳定性, 对催化剂进行了重复使用实验. 结果表明, 重复使用 5 次后, 催化效率有所下降 (图 6), 这可能是由于部分草酸铁分解的缘故.

2.7 自由基抑制剂对 MG 降解的影响

图 7 为投加不同浓度的自由基抑制剂叔丁醇对 MG 降解的影响. 可以看出, 在反应的初期, 叔丁醇对 MG 降解的影响很小; 但当反应进行 1 h 后, 叔丁醇的抑制作用才表现出来. 但总体来看, 叔丁醇对反应的影响不大. 在 $400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的叔丁醇投量下, 反应速率比未加叔丁醇时下降了 44%. 这表明体系中存在着 HO^\bullet , 也存在着高价态的铁, 而在均相光催化草酸铁体系, HO^\bullet 被认为是反应的唯一活性物种.



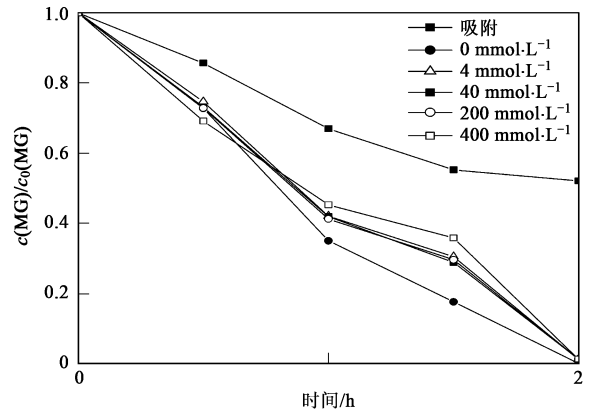
MG 初始浓度: $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$: 50 mg ; 温度: 45°C ; 初始 pH: 6.0

图 6 催化剂重复利用对降解 MG 的影响

Fig. 6 Effect of repeated use of $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ catalyst on the degradation of MG

可见树脂负载多相类 Fenton 体系的反应机制与均相体系不同.



H_2O_2 初始浓度: $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$: 50 mg ; 温度: 45°C ; 初始 pH: 6.0

图 7 自由基抑制剂对降解 MG 的影响

Fig. 7 Effect of *t*-butanol dosage on the removal rate of MG with the catalyst of $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ in the presence of H_2O_2

3 反应机制推测

为进一步验证高价态铁的存在及其氧化性能, 考察了催化剂 $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 在氧化过程中的 XPS 光电子能谱, 结果如图 8 所示. 在反应前, 催化剂 $\text{Fe}(2p_{3/2})$ 区的键能为 712.25 eV (曲线 a) 在 MG 不存在的情况下, $\text{Fe}^{3+} \text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ 与 H_2O_2 反应, 其 $\text{Fe}(2p_{3/2})$ 区的键能为 713.375 eV (曲线 b), 这表明有高价态的铁氧化物生成, 有可能是 $\text{Fe}(\text{IV})$; 在 MG 存在的

情况下, 其 $Fe(2p_{3/2})$ 区的键能为 711.5 eV (曲线 c), 说明生成的高价铁 $Fe(IV)$ 要与 MG 发生反应. 这也就进一步证明了反应体系中高价铁的存在及高价铁具有氧化性.

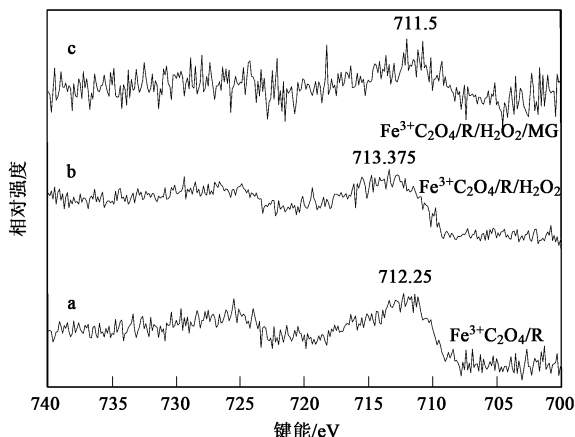
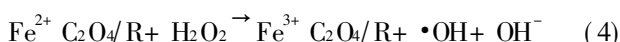
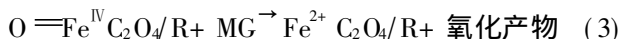
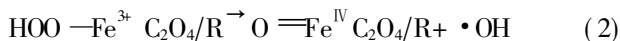
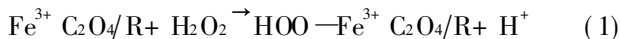


图 8 催化剂 $Fe^{3+} C_2O_4/R$ 在降解 MG 过程中 $Fe(2p_{3/2})$ 区 XPS 图谱的变化

Fig. 8 Variation of XPS spectra of $Fe(2p_{3/2})$ for the degradation of MG by $Fe^{3+} C_2O_4/R$ catalyst

根据图 1(c) 和图 8 的实验结果, 以及文献 [11~14] 关于类芬顿反应机制的论述, 可以提出如下反应机制: 首先, 是铁络合物与 H_2O_2 先形成中间态铁氧络合物, 如反应式(1); 然后, 中间态铁氧络合物分解形成高价铁氧化物 $Fe(IV)$ 和 $\cdot OH$, 如反应式(2); 生成的高价态铁具有氧化性, 能将 MG 氧化而本身被还原为 Fe^{2+} , 如反应式(3); Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化又生成 Fe^{3+} 和 $\cdot OH$, 如反应式(4). 所以, 在反应过程中高价态铁 $Fe(IV)$ 和 $\cdot OH$ 都为反应活性物种.



4 结论

(1) 催化剂 $Fe^{3+} C_2O_4/R$ 比 Fe^{3+}/R 具有更强的催化活性, 能够强化 $\cdot OH$ 的产生, 使 MG 的去除率提高.

(2) 过氧化氢的初始浓度越高, 反应速率越快, 反应遵循一级反应动力学, 反应速率常数与过氧化氢浓度具有很好的相关性.

(3) 在 pH 值 3~9 的范围内, 催化剂 $Fe^{3+} C_2O_4/R$ 都能有效地对 MG 进行降解, 最佳 pH 值为 6.

(4) 随着催化剂投量的增加, MG 的去除效率明显提高. 随着 MG 初始浓度的增加, MG 的去除也由吸附为主转化为以氧化为主, 但总体影响不大.

(5) 催化剂重复使用后仍然具有较好的催化活性, 说明铁在树脂表面负载比较牢固, 催化剂具有反复使用的能力.

(6) 反应中的氧化活性物种是羟基自由基和高价态铁同时共存.

参考文献:

- [1] Fernandez J, Bandara J, Lopez A, *et al.* Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes [J]. *Langmuir*, 1999, **15**: 185-192.
- [2] Dhananjeyan M R, Kiwi J, Albers P, *et al.* Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by Fe^{3+} /Nafion/glassfibers [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, **84**: 3433-3445.
- [3] Kiwi J, Denisov N, Gak Y, *et al.* Catalytic Fe^{3+} clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes. High-resolution electron microscopy and femtosecond studies [J]. *Langmuir*, 2002, **18**: 9054-9066.
- [4] Parra S, Nadtochenko V, Albers P, *et al.* Discoloration of Azo-Dyes at biocompatible pH values through a Fe-Histidine complex immobilized on Nafion via Fenton-like processes [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 4439-4448.
- [5] Parra S, Henao L, Mielczarski E, *et al.* Synthesis, testing, and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis [J]. *Langmuir*, 2004, **20**: 5621-5629.
- [6] Li J, Ma W, Huang Y, *et al.* Oxidative degradation of organic pollutants utilizing molecular oxygen and visible light over a supported catalyst of $Fe(bpy)_3^{3+}$ in water [J]. *Appl Catal B*, 2004, **48**: 17-24.
- [7] Sun Y F, Pignatello J J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of $Fe(III)$ chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH [J]. *J Agric Food Chem*, 1992, **40**: 322-327.
- [8] Bossmann S H, Oliveros E, Kantor M, *et al.* New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron (II)-complexes [J]. *Water Sci Technol*, 2004, **49**(4): 75-80.
- [9] Dean J A. 兰氏化学手册 [M]. (第十三版). 北京: 科学出版社, 1991. 463.
- [10] 张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 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*, 2008, **28**(11): 72-74.
- [11] De Laa J, Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $Fe(III)$ in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 2726-2732.
- [12] Gallard H, De Laat J, Legube B. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions [J]. *Wat Res*, 1999, **33**(13): 2929-2936.
- [13] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **36**: 1-84.
- [14] Ensing B, Buda F, Baerends E J. Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by $Fe(III)$ and H_2O_2 [J]. *J Phys Chem A*, 2003, **107**: 5722-5731.