DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201610044

高锰酸钾对 UV/PMS 降解六氟双酚 A 影响

罗从伟[1,2],马 军[1,2],江 进[1,2],关朝婷[1,2],庞素艳[3],时玉龙[1,2],翟学东[4],武道吉[5]

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090;2.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;3.绿色化工技术重点实验室(哈尔滨理工大学),哈尔滨 150040;4.哈尔滨工业大学科学与工业技术研究院,哈尔滨 150090;5.山东建筑大学 市政与环境工程学院,济南 250000)

摘 要: 为考察高锰酸钾($KMnO_4$)耦合紫外催化过一硫酸盐(PMS)对六氟双酚 A(BPAF)去除效能,研究水体 pH、PMS 浓度和 $KMnO_4$ 投加量对 UV/PMS/$KMnO_4$ 体系去除六氟双酚 A 的影响,并在实际水体中对比 UV/PMS 及 UV/PMS/$KMnO_4$ 对六氟双酚 A 的去除效果.结果表明,$KMnO_4$ 能够有效地促进 UV/PMS 对 BPAF 的去除.UV/PMS/$KMnO_4$ 对 BPAF 的去除率随 PMS 投加量的增加而增加.$KMnO_4$ 投加量的增加(0~1.5 μmol/L)能够促进 BPAF 的降解,但是当达到一定浓度时,其促进作用不再提高.在偏中酸性条件下,BPAF 的去除率随着 pH 增加而降低,但是当 pH 在碱性条件下,BPAF 的去除率随 pH 增加而显著增加.在 4 种实际水体中,UV/PMS/$KMnO_4$ 工艺比 UV/PMS 对 BPAF 的去除率高 12%~14%,这种促进可能是由于氧化体系中产生的中间价态锰的催化氧化作用.

关键词: 六氟双酚 A;高锰酸钾;紫外;过一硫酸盐;催化氧化

中图分类号: TU991.2 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2017)08-0020-05

Investigation of the effect of potassium permanganate on the photocatalytic degradation of hexafluorobisphenol A by peroxymonosulfate

LUO Congwei[1,2], MA Jun[1,2], JIANG Jin[1,2], GUAN Chaoting[1,2], PANG Suyan[3], SHI Yulong[1,2], ZHAI Xuedong[4], WU Daoji[5]

(1.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China; 3.Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province (Harbin University of Science and Technology), Harbin 150040, China; 4.School of Science and Industrial Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 5.School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250000, China)

Abstract: The aim of this work is to investigate the effect of potassium permanganate ($KMnO_4$) on the photocatalytic degradation of hexafluorobisphenol A (BPAF) by peroxymonosulfate (PMS). The influences of the experimental conditions such as PMS and permanganate dosage, solution pH were analyzed. Furthermore, the process for the oxidative removal of BPAF in natural water was confirmed and its efficiency compared with that of UV/PMS process. Results showed that $KMnO_4$ had a positive effect on the BPAF degradation in the UV/PMS process. The degradation efficiency was increased with the increase of PMS dosage. With the dosage of $KMnO_4$ increased from 0 to 1.5 μmol/L, the optimum removal efficiency of BPA obtained when PMS was 1 mmol/L. Further addition of $KMnO_4$, however, had no significant promotion on the extent of BPAF oxidation efficiency. BPAF degradation rate inhibited with increasing the pH under acidic condition, while promoted significantly under alkaline condition. The BPAF removal percentage in UV/PMS/$KMnO_4$ was about 12%-14% higher than in UV/PMS system in actual water. The mechanism of the synergetic combination of PMS with $KMnO_4$ for BPA degradation under the UV irradiation indicated that the catalytic oxidation of some reactive manganese intermediates generated in the UV/PMS/Mn(VII) process.

Keywords: bisphenol AF; potassium permanganate; UV; peroxymonosulfate; catalytic oxidation

近年来,内分泌干扰物类物质在水体中越来越多地被检测出来,其生物致癌致突变性引起广泛重视.六氟双酚 A(BPAF)是一种具有极强危害性的内分泌干扰物,其分子结构与双酚 A 结构类似,结合人体内分泌 α 和 β 受体位置的能力比双酚 A 分别高 20 和 50 倍[1-2].此外,由于 BPAF 有较强的化学稳定性,在水体中的半衰期较长而很难被自然过程

收稿日期: 2016-10-04
基金项目: 国家自然科学基金(51578203;51378141);黑龙江省应用技术研究与开发计划项目(PS13H05);城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(HIT, 2016DX04);中国博士后科学基金(2015T80366)
作者简介: 罗从伟(1988—),男,博士研究生;
马 军(1962—),男,博士生导师,长江学者特聘教授;
江 进(1979—),男,教授,博士生导师
通信作者: 马 军,majunhit@126.com

降解,因此,BPAF 在地表水体中经常被检测出来,德国 3/4 的地表水和水库水中都检测出了 BPAF[3-4].然而目前针对 BPAF 水处理工艺的研究还较少.

过一硫酸盐(PMS, HSO_5^-)是一种便于运输且绿色环保的氧化剂,其通过紫外(254 nm)催化后能够有效地产生 HO·(E_0 = 2.73 V vs NHE)和 SO_4^-·(E_0 = 2.6 V vs NHE)(式(1)),从而能够有效地对水体中的有机微污染物进行去除[5].

$$HSO_5^- + hv \longrightarrow HO\cdot + SO_4^-\cdot$$

ε = 14 L·mol^{-1}·cm^{-1}, φ = 0.52 mol·Einstein^{-1}. (1)

式中 ε 和 φ 分别指 PMS 在紫外波长 254 nm 照射下的摩尔吸光系数和量子产率.Sharma 等[6]利用紫外(1.26 μE·s^{-1})催化 PMS 降解双酚 A,结果表明,当双酚 A、PMS 的浓度分别为 220 和 660 μmol/L,双酚 A 降解的假一级速率为 0.025 min^{-1}.

高锰酸钾($KMnO_4$)作为常用的水处理预氧化剂,近些年在水处理中的应用越来越广泛, $KMnO_4$ 本身能够选择性氧化降解烯烃类化合物和酚类化合物,主要是通过双键加成、脱氢反应和电子转移反应[7].江进[8]研究发现,$KMnO_4$ 与双酚 A 的反应速率随 pH 的升高而增加,当 pH = 9 时,其二级反应速率达 870 L·mol^{-1}·s^{-1}.此外,高锰酸钾被还原至稳定价态如 Mn(II)和 Mn(IV)的过程中会经历中间价态如 Mn(III)、Mn(V)等形态化合物,这些中间价态锰也被证明有很强的氧化能力.庞素艳等[9]利用高锰酸钾降解三氯生,发现络合剂能够促进高锰酸钾降解三氯生,这主要是由于络合剂使中间态锰的稳定性增强,有效发挥了中间态锰的氧化能力.

UV/PMS 和 $KMnO_4$ 氧化工艺都已经被证明能有效地去除水中有机微污染物,但是目前还没有对 $KMnO_4$ 耦合 UV/PMS 工艺降解有机物的报道.本文对比研究 UV/PMS/$KMnO_4$ 和 UV/PMS 工艺降解 BPAF 的效能.考察不同 pH、PMS 投加量、$KMnO_4$ 浓度对两种工艺去除 BPAF 的影响,此外利用实际水体验证 UV/PMS/$KMnO_4$ 对 BPAF 去除的可行性,并对机理进行初步探索.

1　实　验

1.1　实验试剂

过一硫酸盐、高锰酸钾、六氟双酚 A,叔丁醇和甲醇均为 ACS 级,购自美国西格玛公司;磷酸一氢钠、磷酸二氢钠均为分析纯级,购自国药集团化学试剂有限公司;其余所需试剂均为分析纯,试剂与反应液均用去离子水配置(Milli-pore, 18 MΩ·cm);实际水体分别取自松花江、淮河、湖水和地下水,实验时用 0.45 μmol/L 玻璃纤维滤膜过滤.

1.2　分析方法

六氟双酚 A 利用液相色谱(HPLC, Waters 2695)进行检测,色谱柱为 symmetry C18 (4.6×150 mm, 5 μm particle size, Waters),光电二极管阵列检测器 (Waters 2998),流动相采用甲醇和 1‰乙酸 (40 ∶ 60),流速为 1.0 mL·min^{-1},进样体积为 100 μL,检测波长分别为 270 nm.$KMnO_4$ 浓度采用 ABTS(2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑林-6-磺酸))方法进行测定[10].过一硫酸盐浓度采用碘量法进行检测[5].采用 pH 检测器(UB-7, Denver)检测溶液 pH,TOC 检测仪(Multi 3100 N/C,Shimadzu)检测总有机碳(TOC).

1.3　实验装置与步骤

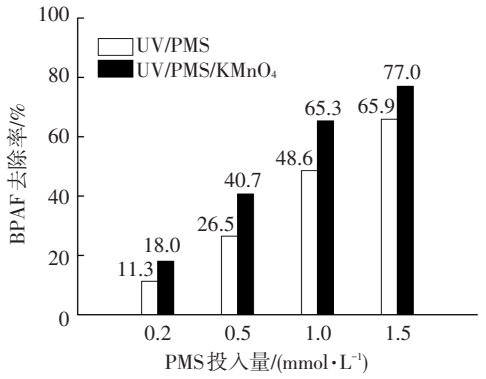
紫外装置中放置 4 支紫外灯(254 nm, GPH212T5L/4,10 W,贺利氏),采用平行光束照射反应皿中的反应液(100 mL),紫外灯到反应液表面距离为 30 cm,辐射光强为 1.291 ×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}.反应温度为(20±1) ℃,用 1 mmol/L 磷酸盐做缓冲,反应 pH 利用 1 mol/L $HClO_4$ 和 1 mol/L NaOH 进行调节,在不同时间点取 1 mL 待测液体用 30 μL 盐酸羟胺(10 mmol/L)终止反应.

2　结果与讨论

2.1　PMS 与 $KMnO_4$ 投加量的影响

由图 1 可知, UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 两种体系中,随着 PMS 投加量的增加,BPAF 的去除率也随着增加.当 PMS 投加量由 0.2 mmol/L 增加到 1.5 mmol/L时,经过 20 min 后,UV/PMS 体系中 BPAF 的去除率由 11.3%增加到 65.9%,UV/PMS/$KMnO_4$ 体系中 BPAF 的去除率由 18%增加到 77%.这主要是由于随着 PMS 投加量的增加,体系中HO·和 SO_4^-·的稳态浓度增加,从而大大增加了目标物去除的速率.在各 PMS 投加量下,$KMnO_4$ 对 UV/PMS 降解 BPAF 都有明显的促进作用,例如当 PMS 投加量为 1 mmol/L、$KMnO_4$ 投加量为 1.5 μmol/L 时,UV/PMS/$KMnO_4$ 体系比 UV/PMS 体系对 BPAF 的去除效率高 16.7%.

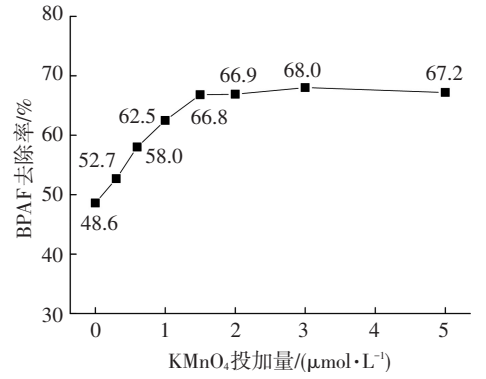
图 2 表明了 $KMnO_4$ 投加量对 UV/PMS/$KMnO_4$ 氧化体系降解 BPAF 的影响.结果表明,在 PMS 投加量为 1 mmol/L,当没有投加 $KMnO_4$ 时,BPAF 的去除率为 48.6%,当 $KMnO_4$ 投加量为 1.5 μmol/L 时,BPAF 的去除率增加到 66.8%.但是继续增加 $KMnO_4$ 投加量时,BPAF 的去除率不再增大.



实验条件:[$KMnO_4$] = 1.5 μmol · L^{-1}, [BPAF] = 10 μmol · L^{-1}, I_{UV} = 1.291×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}, pH = 6.8, t = 20 min

图 1　PMS 投加量对 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解六氯双酚 A 的影响

Fig.1　Impacts of PMS dosages on the degradation efficiencies of BPAF in UV/PMS and UV/PMS/$KMnO_4$ processes



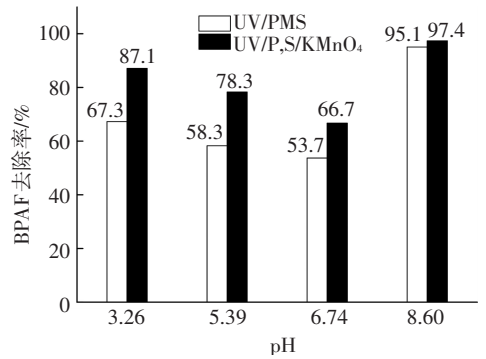
实验条件:[PMS] = 1 mmol · L^{-1}, [BPAF] = 10 μmol · L^{-1}, I_{UV} = 1.291×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}, pH = 6.8, t = 20 min

图 2　$KMnO_4$ 投加量对 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解六氯双酚 A 的影响

Fig.2　Impacts of $KMnO_4$ dosages on the degradation efficiencies of BPAF in UV/PMS and UV/PMS/$KMnO_4$ processes

2.2　pH 的影响

选取 3.26、5.79、6.74 和 8.60 4 个 pH 对 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 两种氧化体系降解 BPAF 的影响进行研究,结果如图 3 所示.在偏中酸性条件下(pH 3~7),BPAF 的去除率随着 pH 增加而降低,但是当 pH=9 时,BPAF 的去除率达最高,其在 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 中的去除率分别为 95.1% 和 97.4%.由于 BPAF 的 pKa 为 9.2,在本实验条件下(pH=3.26~8.60)BPAF 的形态不产生变化,推测 pH 的影响可能有以下几方面:1)当 pH<7 时,PMS 的摩尔吸光系数为 12.5~14 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$,紫外催化 PMS 作用受 pH 影响不大[11];但是当偏中性条件时,PMS 的自分解反应增强和 $SO_4^{-}\cdot$ 反应产生 HO·,降低了体系的总氧化能力,导致 BPAF 的降解效率降低[12].周俊等[13]在研究 UV/PMS 降解硝基氯酚受 pH 影响时也发现了同样现象.2)当 pH>8 时,PMS 的摩尔吸光系数随 pH 的增加而显著增加,例如当 pH 由 8 增加到 12 时,其由 13.8 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$ 增加到 149.5 $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$[11],因此,当 pH 增加时,体系中自由基的稳态浓度会显著增加,从而大大增加了目标物的去除效率.



实验条件:[PMS] = 1 mmol · L^{-1}, [BPAF] = 10 μmol · L^{-1}, [$KMnO_4$] = 1.5 μmol · L^{-1}, I_{UV} = 1.291×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}, t = 20 min

图 3　pH 对 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解六氯双酚 A 的影响

Fig.3　Impacts of solution pH on the degradation efficiencies of BPAF in UV/PMS and UV/PMS/Mn(Ⅶ) processes

2.3　机理探究

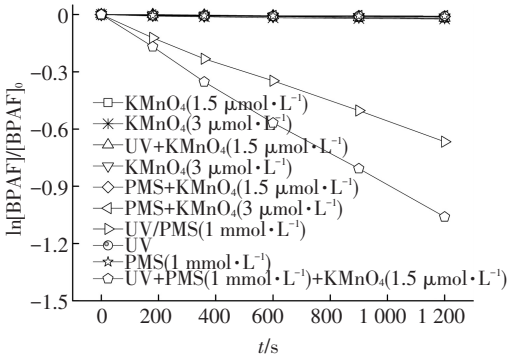
推测 UV/PMS/$KMnO_4$ 比 UV/PMS 去除 BPAF 效率高的原因可能有以下两点:$KMnO_4$ 本身的氧化性增强了 BPAF 的去除效果;反应过程中产生的某些中间态锰能够有效促 BPAF 降解.

研究中同时进行空白实验,如单独 $KMnO_4$、单独 PMS、单独 UV 等对 BPAF 进行氧化,结果如图 4 所示,当 pH 为 6.8 时,只有 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 两种工艺能够有效地降解 BPAF,而且 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解效果更好.其他的氧化工艺条件下 BPAF 基本没有降解.结果表明,单独 PMS、单独 $KMnO_4$、单独 UV 均不能氧化 BPAF,因此,可以排除 $KMnO_4$ 本身对 BPAF 的氧化提高 UV/PMS 去除 BPAF 效率的可能性.

采用甲醇和叔丁醇作为 $SO_4^{-}\cdot$ 和 HO·的捕获实验,结果如图 5 所示.甲醇基本上能够完全抑制 UV/PMS 对 BPAF 的降解,并没有完全抑制 UV/PMS/$KMnO_4$ 对 BPAF 的降解,这表明在对 UV/PMS/$KMnO_4$ 氧化 BPAF 的过程中有非自由基的氧化活性物种生成.因此,推测 $KMnO_4$ 的催化作用最有可能的原因是在紫外和 PMS 的共同作用下,体系中产生了中间价态锰,中间价态锰的引入能够有效增加 BPAF 的去除效率.

有研究报道了中间价态锰的催化氧化作用.江进[14]在研究中发现中间价态锰如 3 价锰(Mn(Ⅲ))和 5 价锰((Mn(Ⅴ))分别具有一电子和二电子氧化特性,它们具有很强的氧化能力,特别是对酚类化合物有较好的降解效果.庞素艳[15]在研究中也发现

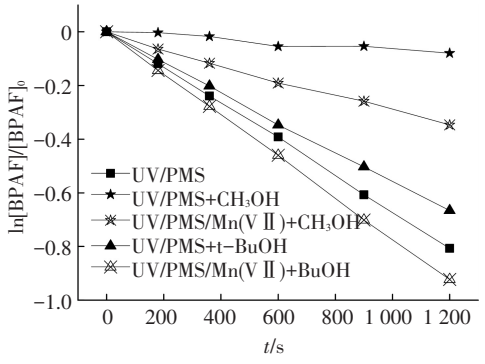
Mn(Ⅱ)和 Mn(Ⅲ)能够有效地催化 PMS 氧化降解酚类化合物,而且 Mn(Ⅲ)催化 PMS 氧化效能明显高于 Mn(Ⅱ)催化 PMS 体系.因此,$KMnO_4$ 对 UV/PMS 体系降解 BPAF 的促进作用可能是由于反应过程中产生的中间价态锰能够氧化 BPAF 或催化 PMS 促进了 BPAF 的降解.



实验条件:[BPAF] = 10 μmol·L^{-1}, [PMS] = 1 mmol·L^{-1}, I_{UV} = 1.291×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}, pH=6.8, t=20 min

图 4　各氧化工艺对 BPAF 的降解效果

Fig.4　BPAF degradation in various oxidation processes



实验条件:[BPAF] = 10 μmol·L^{-1}, [PMS] = 1 mmol·L^{-1}, I_{UV} = 1.291×10^{-7} Einstein·L^{-1}·s^{-1}, pH=6.8, t=20 min

图 5　甲醇和叔丁醇对 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解 BPAF 的影响

Fig. 5　Impacts of methanol and Tert-butyl-alcohol on the degradation efficiencies of BPAF in UV/PMS and UV/PMS/$KMnO_4$ processes

2.4　实际水体实验

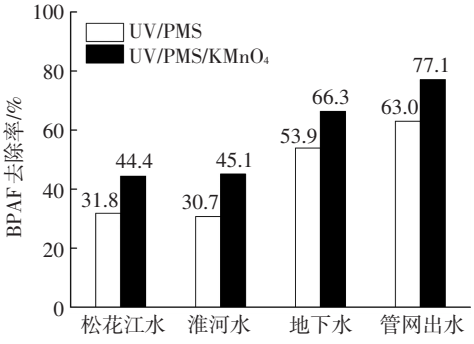
配水实验结果表明,$KMnO_4$ 能够有效地促进 UV/PMS 氧化降解 BPAF,但是考察实际水体中 $KMnO_4$ 对 UV/PMS 去除 BPAF 作用的研究更有意义.实验所用实际水体分别为松花江水、淮河水、地下水和管网出水,实验水体水质如表 1 所示.

图 6 结果表明,在 4 种实际水体中,UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 工艺能够有效地去除水中的 BPAF,这主要是由于氧化体系中产生的 HO·和 SO_4^{-}·选择性低,从而能够有效地进攻目标物,有研究表明在天然有机物存在的条件下,SO_4^{-}·比 HO·能更有效地降解水体中的有机微污染物(如阿特拉津)[15].研究结果还表明,$KMnO_4$ 对 UV/PMS 降解 BPAF 都有显著的促进作用,松花江水、淮河水、地下水和管网出水中 BPAF 的去除率分别增加了 12.6%、14.4%、12.4%和 14.1%,这表明在实际水体中,UV/PMS/$KMnO_4$ 氧化体系仍然能够比 UV/PMS 氧化体系更有效地去除水体中的 BPAF,这主要是由于中间价态锰的氧化能力不受水体中常见的氯离子、碳酸跟离子等的干扰,此外,水体中存在的天然有机物可能会利用其配位络合能力与反应过程中的中间价态锰形成络合物而更好地降解有机为污染物[16].

表 1　实验所用实际水体水质

Tab.1　Water quality of the actual water for test use

水体名称	pH	UV_{254}/cm^{-1}	DOC/(mg·L^{-1})	碱度/($CaCO_3$ mg·L^{-1})
松花江	7.6±0.02	0.055	2.98	71.75
淮河	7.1±0.02	0.085	3.15	83.28
地下水	7.9±0.02	0.063	2.24	96.92
管网出水	6.8±0.02	0.025	1.53	69.53



实验条件:[PMS] = 1.5 mmol·L^{-1}, [$KMnO_4$] = 3 μmol·L^{-1}, [BPAF] = 10 μmol·L^{-1}, t=20 min

图 6　UV/PMS 与 UV/PMS/$KMnO_4$ 降解实际水体中 BPAF 效率对比

Fig.6　Efficiencies comparison of BPAF degradation with UV/PMS and UV/PMS/$KMnO_4$ processes in actual water

3　结　论

1)PMS 投加量的增加能够显著提高 UV/PMS 和 UV/PMS/$KMnO_4$ 对六氟双酚 A 的去除效率.

2)在相同 PMS 投加量(1 mmol/L)条件下,投加少量的(0-1.5 μmol/L)$KMnO_4$ 能够有效地促进六氟双酚 A 的降解,但是继续投加 $KMnO_4$,促进作用不明显.

3)在实际水体中,UV/PMS/$KMnO_4$ 氧化体系依然比 UV/PMS 氧化体系对六氟双酚 A 的降解效率高.

4)$KMnO_4$ 对 UV/PMS 氧化 BPAF 的促进作用可能是由于高锰酸钾在紫外和 PMS 的共同作用下

产生中间价态锰,中间价态锰能够氧化 BPAF 或催化 PMS 促进了 BPAF 的降解.

参考文献

[1] YANG Y, YIN J, YANG Y, et al. Determination of bisphenol AF (BPAF) in tissues, serum, urine and feces of orally dosed rats by ultra-high-pressure liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2012,901:93-97.

[2] ZHANG L, LV J, XU T, et al. High efficiency removal and recovery of an endocrine disrupting compound-bisphenol AF from wastewaters [J]. Separation and Purification Technology, 2013,116:145-153.

[3] UMAR M, RODDICK F, FAN L, et al. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater: A review[J]. Chemosphere, 2013, 90(8):2197-2207.

[4] LIU Y, ZHANG X, WU F. Photodegradation of bisphenol AF in montmorillonite dispersions: Kinetics and mechanism study[J]. Applied Clay Science, 2010, 49(3):182-186.

[5] LUO C W, MA J, JIANG J, et al. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H_2O_2, UV/HSO_5^- and UV/$S_2O_8^{2-}$[J]. Water Research, 2015,80:99-108.

[6] SHARMA J, MISHRA I M, DIONYSIOU D D, et al. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,276:193-204.

[7] WALDEMER R H, TRATNYEK P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3):1055-1061.

[8] JIANG J, PANG S Y, MA J. Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): Importance of ligands and in situ formed manganese oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(21): 8326-8331.

[9] 庞素艳, 王强, 鲁雪婷, 等. 中间价态锰强化 $KMnO_4$ 氧化降解三氯生[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015,47(2):87-91.
PANG Suyan, WANG Qiang, LU Xueting, et al. Oxidative removal of triclosan by potassium permanganate enhanced with manganese intermediates [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(2):87-91.

[10] JIANG J, PANG S Y, MA J. Role of ligands in permanganate oxidation of organics[J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(11):4270-4275.

[11] GUAN Y H, MA J, LI X, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the uv/peroxymonosulfate system [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(21):9308-9314.

[12] HANCI T O, IMREN C, KABDASLI I, et al. Application of the UV C photo assisted peroxymonosulfate oxidation for the mineralization of dimethyl phthalate in aqueous solutions [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2011, 10(3): 419-424.

[13] 周骏, 肖九花, 方长玲, 等. UV/PMS 体系硝基氯酚降解动力学及机理研究[J]. 中国环境科学, 2016(1):66-73.
ZHOU Jun, XIAO Jiuhua, FANG Changling, et al. Degradation kinetics and mechanisms of chloronitrophenol in UV/PMS system [J]. China Environmental Science, 2016(1):66-73.

[14] 江进. 高价态锰、铁氧化降解水中典型有机物的特性与机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2009.
JIANG Jin. Characteristics and mechanisms for oxidative degradation of typical organic compounds in aqueous solution by high valent manganese and iron species [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2009.

[15] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2015,49 (3):1673-1680.

[16] 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.
PANG Suyan. Effectiveness and mechanism of the oxidation of phenolic compounds by hydrogen peroxide, peroxymonosulfate and permanganate catalyzed with iron and mangnese [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

(**编辑** 刘 彤)

封面图片说明

封面图片来自本期论文"$GO/CoFe_2O_4$ 催化过硫酸盐降解邻苯二甲酸二丁酯效能",为 $GO/CoFe_2O_4$ 催化过硫酸盐(PMS)降解邻苯二甲酸二丁酯(DBP)反应机理图.$GO/CoFe_2O_4$ 表面存在大量表面羟基位点,当接触溶液后会被羟基化,生成表面羟基基团,由于电子转移作用,使得 Co(II)/Co(III)与 Fe(II)/Fe(III)相互转换,进而催化 PMS 产生大量的硫酸根自由基($SO_4^{-}\cdot$),$SO_4^{-}\cdot$ 与目标物反应的同时会对周围的 H_2O 进行夺 H 作用,生成羟基自由基(·OH),体系中的 $SO_4^{-}\cdot$ 和 ·OH 共同作用将 DBP 降解.氧化石墨烯(GO)的加入可增加催化剂的比表面积和表面羟基浓度,改善催化性能.$GO/CoFe_2O_4$ 重复利用性能良好且具有磁性,循环使用 5 次后降解效果仅降低 5%.该催化氧化体系为非均相复合金属氧化物高级氧化技术的实际应用提供了基础数据.

(图文提供:赵莹,任月明,张慧玉,等. 哈尔滨工程大学材料与化学工程学院)