

Fe³⁺ 或 Fe²⁺ 均相催化 H₂O₂ 生成羟基自由基的规律

高迎新^{1,2}, 张昱², 杨敏^{2*}, 胡建英¹

(1. 北京大学环境学院, 北京 100871; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 利用电子自旋共振-自旋捕集技术(ESR)研究了不同条件下 Fenton 和类 Fenton 反应中羟基自由基的变化规律. 结果表明, Fenton 和类 Fenton 在起始反应阶段羟基自由基的生成速率都随着 H₂O₂ 和 Fe³⁺ 或 Fe²⁺ 浓度的增大而增大, 但 Fenton 反应在起始阶段羟基自由基生成速率显著高于类 Fenton 反应. Fenton 反应 pH 在 2.5~3.5, 而类 Fenton 反应 pH 在 2.8~3.0 范围内有较高的自由基生成速率. 起始反应完成后, 反应过程中 Fenton 与类 Fenton 反应自由基的生成速率也存在显著差异. 结果表明, 两体系在反应起始和反应过程中都存在着机制的差异.

关键词: Fenton 反应; 类 Fenton 反应; 电子自旋共振; 自旋捕集; 羟基自由基

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0305-05

Comparison of Hydroxyl Radical Production Rates in H₂O₂ Solution under Homogeneous Catalysis of Fe³⁺ or Fe²⁺

GAO Ying-xin^{1,2}, ZHANG Yu², YANG Min², HU Jian-ying¹

(1. College of Environmental Sciences of Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

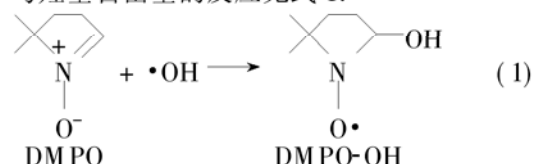
Abstract: The production of •OH radicals was investigated by using the electron spin resonance (ESR) method with 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) as spin trap reagent. ESR signals composed of 4 lines with a 1:2:2:1 intensity ratio indicated the formation of •OH radicals in the Fenton-like reaction. For both systems, the production rates of hydroxyl radicals in the initial stage were considerably high, and increased with increasing concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ or Fe³⁺. However, the radical production rate in Fenton reaction system was markedly higher than that in Fenton-like reaction under similar dosing conditions. The differences of radical production rates between the reaction systems remained even in the slow reaction stage. The optimum pH ranges of the production of •OH radicals in Fenton process and Fenton-like process were 2.5~3.5 and 2.8~3.0 respectively. The above results demonstrate that the Fenton system and Fenton-like system are possibly based on different reaction mechanisms.

Key words: Fenton reaction; Fenton-like reaction; electron spin resonance(ESR); spin trapping; hydroxyl radical

多数学者都认为 Fenton 和类 Fenton 体系都能通过 H₂O₂ 的分解生成氧化能力很强的羟基自由基, 可作为一种有效的高级氧化技术用于水体中生物难降解的有毒有机物的去除^[1~4]. 但长期以来, 有关 Fenton 反应中自由基的产生机制研究较多, 而有关类 Fenton 反应机制的研究相对较少. 有人认为, 当加入过量的过氧化氢时, Fenton 反应中 Fe²⁺ 被很快氧化成 Fe³⁺, 随后反应就转化为类 Fenton 反应^[2]. 但是, 在实际应用中又无法解释 2 个反应体系在有机物去除效果方面存在明显的差距^[4~7]. 为了阐明两反应体系反应机制的不同, 有必要对两体系中的自由基产生规律进行比较研究.

目前羟基自由基的测定方法主要有: 电子自旋共振(Electron Spin Resonance, ESR)-自旋捕集技术、紫外/可见光分光光度法、液相色谱法和化学发光法. 在这些方法中, 自旋捕集技术是一种最直接、最灵敏的方法^[8~10]. 它能够定性、定量地测定羟基

自由基(•OH)、过氧化氢自由基(HO₂•)和超氧负离子自由基(•O₂⁻). 由于羟基自由基寿命较短, 测定时先利用标记化合物(一般为硝基或亚硝基化合物)捕集羟基自由基, 生成一种寿命较长的氮氧自由基, 然后, 应用 ESR 波谱仪进行测定. 其中, phenyltert-butyl nitron (PBN) 和 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (简称 DMPO) 是应用最广泛的标记物^[8, 11]. DMPO 与羟基自由基的反应见式 1:



本文利用 ESR 技术系统地研究了类 Fenton 和

收稿日期: 2005-01-27; 修订日期: 2005-03-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(20207013); 国家高技术

研究发展计划(863)项目(2002AA601310)

作者简介: 高迎新(1968~), 男, 博士, 研究方向为水处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: yangmin@mail.cccees.ac.cn

Fenton 反应中不同反应条件对自由基生成的影响, 并通过研究反应过程中自由基生成速率随时间的变化关系来研究两体系在反应过程中反应机理的差异, 为阐明两体系用于水体有害物质降解过程中去除速率的差异提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

实验所用的硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、盐酸、氢氧化钠和过氧化氢(质量分数 30%)均为分析纯. DMPO 试剂购自 Fisher 公司, 冷冻储存; 实验所用溶液均由高纯水配制(MilliQ water; $\text{TOC} \leq 0.2\text{mg/L}$; $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

DMPO 储备液: 将准确称量的 DMPO 迅速溶于 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ (PBS) 缓冲溶液中并冷冻贮存, 使用时应在低温、避光环境下进行.

$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ (PBS) 缓冲溶液: 通过调节两者比例来获取不同 pH 的缓冲溶液.

过氧化氢、硫酸亚铁及硫酸铁储备液及测定方法参见文献[12].

仪器: Varian E-109 电子自旋共振波谱仪; 便携式 pH 计(TOA, 日本).

1.2 实验步骤

(1) pH 对测量的影响实验 用微量注射器精确移取 50 μL 不同 pH 的 DMPO, 然后依次加入 50 μL H_2O_2 和硫酸亚铁溶液, 经快速混合后移至石英毛细管内用 ESR 波谱仪测定.

(2) DMPO 浓度的影响实验 精确移取 50 μL 不同浓度的 DMPO, 然后依次加入 50 μL H_2O_2 和硫酸亚铁溶液, 混合均匀后进行测量.

(3) H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} 浓度的影响实验 向浓度和 pH 一定的 DMPO 中分别加入 50 μL 不同浓度的 H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} 溶液, 进行自由基测定.

(4) Fenton、类 Fenton 自由基的测定 Fenton、类 Fenton 反应启动后, 调节并恒定其溶液 pH, 依反应时间用微量注射器抽取 100 μL 样品和 50 μL DMPO 混合后进行自由基测定.

1.3 分析方法

待测溶液混合均匀后转移至石英毛细管内用 ESR 波谱仪定时测定. 波谱仪操作条件: 中心磁 0.3250 T; 扫场宽度 2×10^{-2} T; 时间常数: 128s; 扫场时间 4 min; 微波功率 20 mW; 微波频率(ν) 9.120 036GHz; 调制幅度 10^{-4} T. g 因子 2.002 8; 依

式(2)计算产生 ESR 信号时外磁场为: 0.325 35T.

$$H = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (2)$$

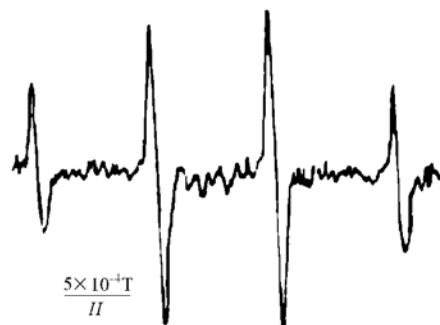
式(2)中: h 为普朗克常数, $6.626 2 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; β 为玻耳磁子, $9.274 1 \times 10^{-24} \text{J/T}$

2 结果与讨论

2.1 类 Fenton 反应中的 ESR 信号特征

Fenton 反应中羟基自由基的产生已经通过自旋捕集实验得到证实. 一些学者还对自由基生成量与不同反应条件的关系进行了研究, 通过自由基的测定, 对 Fenton 反应机理进行了更深入的探讨^[5,7]. 但是, 有关类 Fenton 反应中羟基自由基的产生规律目前不是很清楚.

图 1 为类 Fenton 过程中自由基的检测谱图 (ESR 参数为 $g = 2.002 8$, $a_N = 14.9 \times 10^{-4} \text{T}$, $a_H = 2.74 \times 10^{-4} \text{T}$). 由图 1 可知, 类 Fenton 反应的波谱由比例为 1:2:2:1 的 4 条线组成, 表现出典型的 DMPO-OH 谱图特征^[11]. 可见, 类 Fenton 反应中也产生羟基自由基, 其峰高与 DMPO-OH 的浓度成正比.



$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.25\text{mmol/L}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mmol/L}$;
DMPO = 150mmol/L; PBS 缓冲溶液 pH: 7.4

图 1 类 Fenton 反应中的 DMPO-OH 谱图

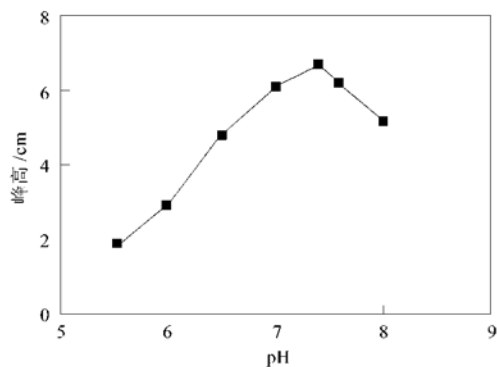
Fig. 1 Chromatograph of DMPO-OH in Fenton-like process

2.2 羟基自由基捕获条件的影响

图 2 为 PBS 缓冲溶液的 pH 对自由基测定的影响. 由图 2 可知, pH 在 5.5~7.4 范围内, 随着 pH 的升高 ESR 信号明显增强. pH 进一步增大, DMPO 对羟基自由基的捕捉效果开始减弱. 可见, 对于 Fenton 体系用 DMPO 捕捉羟基自由基的最佳 pH 为 7.4.

图 3 为 DMPO 浓度对自由基测定的影响. 由图 3 可知, DMPO 在 0~150mmol/L 范围内, 随着其浓度的增大 ESR 峰高也明显增大. 但随着 DMPO 浓

度继续升高, DMPO 对羟基自由基的捕捉效果开始减弱. 对于 Fenton 体系用 DMPO 捕捉羟基自由基的最佳浓度定为 150mmol/L.

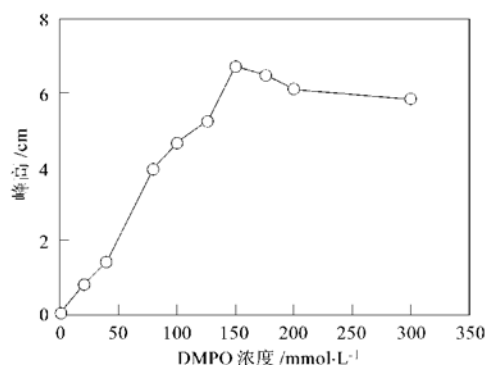


$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.25 \text{ mmol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mmol/L}$;

DMPO = 150 mmol/L

图 2 pH 对 $\cdot\text{OH}$ 自由基测定的影响

Fig. 2 Effect of pH on $\cdot\text{OH}$ analysis



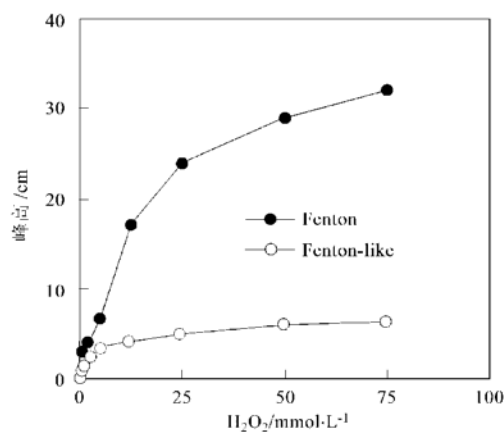
$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.25 \text{ mmol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mmol/L}$; pH = 7.4 PBS

图 3 DMPO 浓度对 $\cdot\text{OH}$ 自由基测定的影响

Fig. 3 Effect of DMPO on $\cdot\text{OH}$ analysis

2.3 不同反应条件对 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成的影响

图 4 为 H_2O_2 浓度对 Fenton 和类 Fenton 反应中自由基生成量的影响. 由图 4 可知, 随着 H_2O_2 浓度的增加, Fenton 和类 Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量都随 H_2O_2 浓度的增大而增加. 对于 Fenton 过程, 当 H_2O_2 浓度小于 12.5 mmol/L 时, 自由基生成量随 H_2O_2 浓度增大呈线性增加. H_2O_2 浓度继续增大, 羟基自由基生成量的增幅开始减缓. 而类 Fenton 过程中, 其自由基的产生速率明显小于 Fenton 体系. 其羟基的产生量随 H_2O_2 浓度的增大而缓慢增加. 在相同的 H_2O_2 浓度条件下, Fenton 过程生成的自由基量远远大于类 Fenton 过程. 而且, 起始 H_2O_2 浓度越高, 两者之间的差距越明显.

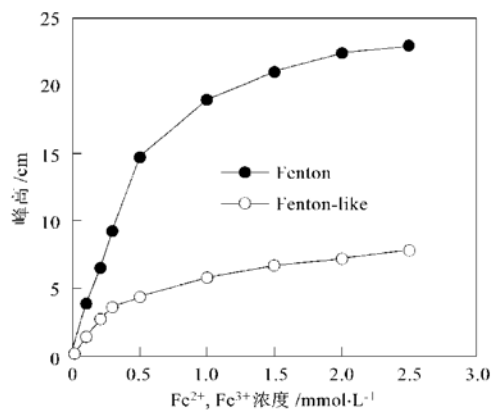


$\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) : 0.25 \text{ mmol/L}$; DMPO: 150 mmol/L; pH: 7.4 PBS

图 4 H_2O_2 浓度对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的影响

Fig. 4 Effect of H_2O_2 on $\cdot\text{OH}$ formation

图 5 为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度的变化对 2 反应体系 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成量的影响. 由图 5 可见, Fenton 和类 Fenton 体系自由基的释放量都随 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度的增大而增加. 同样, Fenton 反应中自由基的生成速率大于类 Fenton 反应. 对于 Fenton 体系, Fe^{2+} 小于 0.5 mmol/L 时, 起始反应自由基的生成速率随 Fe^{2+} 浓度的增大线性增加. 当 Fe^{2+} 浓度的继续增大时, 其自由基产量的增幅逐渐减缓. 同样, Fe^{3+} 浓度小于 0.4 mmol/L 时, 类 Fenton 反应生成的自由基也随 Fe^{3+} 浓度的增大线性增加.



$\text{H}_2\text{O}_2 : 5 \text{ mmol/L}$; DMPO: 150 mmol/L; pH: 7.4 PBS

图 5 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的影响

Fig. 5 Effect of Fe^{2+} or Fe^{3+} on $\cdot\text{OH}$ formation

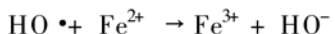
多数学者认为 Fenton 反应的主要机理, 当加入 DMPO 后羟基自由基的捕获过程主要有:



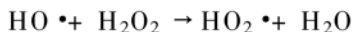
$$k_1 = 63.0 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (3)$$



$$k_2 = 3.4 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (4)$$



$$k_3 = 3.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (5)$$



$$k_4 = 3.3 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad (6)$$

依上式可得:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - k_2[\cdot\text{OH}][\text{B}] - k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\cdot\text{OH}] - k_4[\cdot\text{OH}][\text{Fe}^{2+}] \quad (7)$$

式中 B 代表: DMPO.

依据稳态法, (7) 式: $\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = 0$

由式(7)可得:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_2[\text{B}] + k_3[\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{Fe}^{2+}]} \quad (8)$$

DMPO 与羟自由自由基的反应速率为:

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2[\text{B}][\cdot\text{OH}] \quad (9)$$

将式(8)代入式(9), 可得:

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2[\text{B}] \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}]}{k_2[\text{B}] + k_3[\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{Fe}^{2+}]} \quad (10)$$

对于起始反应速率, 式(10)可变为式(11)和(12):

$$\frac{[\text{B}]_0[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{(-d[\text{B}]/dt)_0} = \frac{k_4}{k_1k_2} + \frac{k_2[\text{B}]_0 + k_3[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]_0} \quad (11)$$

$$\frac{[\text{B}]_0[\text{Fe}^{2+}]_0}{(-d[\text{B}]/dt)_0} = \frac{k_3}{k_1k_2} + \frac{k_2[\text{B}]_0 + k_4[\text{Fe}^{2+}]_0}{k_1k_2[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (12)$$

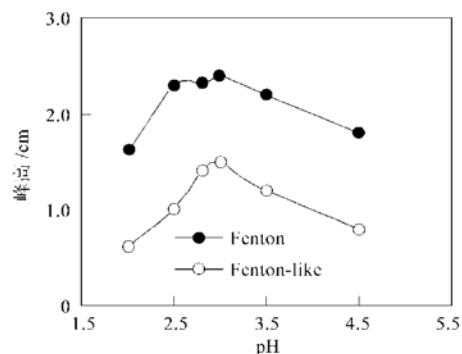
可见, DMPO-OH 的生成速率都随着 H_2O_2 和 Fe^{2+} 起始浓度的关系可通过式(11)和(12)来表示. DMPO-OH 的生成速率随着 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 和 $[\text{Fe}^{2+}]_0$ 浓度的增加而增大, 其相应曲线与图 4 和图 5 的结果相一致, 因而可依式(11)和(12)对 Fenton 反应中自由基的生成速率进行估算.

2.4 反应中的自由基变化规律

对于 Fenton 和类 Fenton 体系, 自由基的生成速率受到溶液 pH 影响. 图 6 为反应 2min 时自由基产生速率与溶液 pH 的关系. 相比之下, 类 Fenton 体系更容易受 pH 变化影响. 对于 Fenton 体系, 溶液 pH 在 2.5~3.5 范围内有较高的生成速率;

而对于类 Fenton 体系, pH 在 2.8~3.0 时自由基生成速率较高.

对于 Fenton 反应, 当 pH 低于 2.5 时, 将抑制铁离子的还原, 而高于 3.5 时部分 Fe^{3+} 将水解成较高的聚合态, 降低其活性^[13]. 而类 Fenton 反应, 由于 Fe^{3+} 的存在形态受 pH 值的影响较大, 其分解速率对 pH 的变化更为敏感^[14].

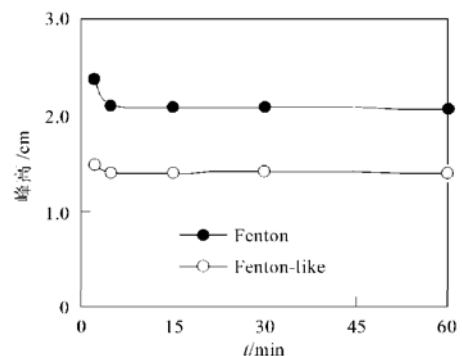


$[\text{H}_2\text{O}_2]_0: 5.0 \text{ mmol/L}; [\text{Fe}^{2+} \text{ 或 } \text{Fe}^{3+}]_0: 0.5 \text{ mmol/L};$
pH = 7.4PBS; DMPO: 150mmol/L

图 6 pH 对 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成量的影响

Fig. 6 Effect of pH on $\cdot\text{OH}$ formation

图 7 为 pH=3.0 时 Fenton 与类 Fenton 反应羟基自由基产量随时间的变化关系. 随着 H_2O_2 的加入, 在激发 Fenton 和类 Fenton 反应开始的同时, 都有较多的羟基自由基的生成, 随后自由基的生成速率趋向稳定. 与类 Fenton 反应相比, Fenton 反应在起始和反应过程中自由基的生成速率都要高于类 Fenton 反应.



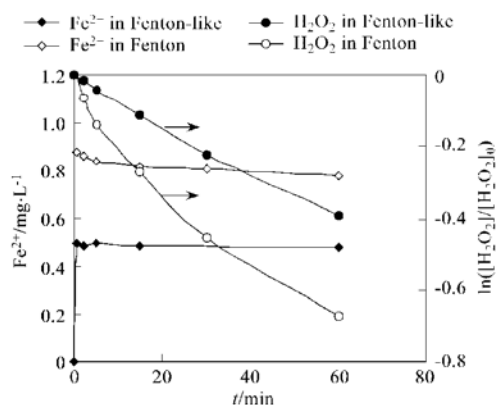
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0: 5.0 \text{ mmol/L}; [\text{Fe}^{2+} \text{ 或 } \text{Fe}^{3+}]_0: 0.5 \text{ mmol/L};$
pH: 3.0; DMPO: 150mmol/L; pH: 7.4PBS

图 7 $\cdot\text{OH}$ 自由基随反应时间的变化

Fig. 7 Change of $\cdot\text{OH}$ in Fenton and Fenton-like process

图 8 为反应 1min 后, H_2O_2 与 Fe^{2+} 浓度的变化曲线. 可知, Fenton 反应中, Fe^{2+} 经过迅速下降后,

保持较稳定的 Fe^{2+} 用于催化分解 H_2O_2 . 该系统中较高浓度 Fe^{2+} 的存在可能是 Fenton 过程中 H_2O_2 的分解速率以及羟基自由基产生速率高于类 Fenton 过程的主要原因.



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.0 \text{ mmol/L}$; Fenton: $[\text{Fe}^{2+} \text{ 或 } \text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$;
 $\text{pH} = 3.0$; $t = 25^\circ\text{C}$

图 8 Fenton 和类 Fenton 反应中 Fe^{2+} 及 H_2O_2 浓度的变化

Fig. 8 Change of Fe^{2+} and H_2O_2 in Fenton and Fenton-like process

先前的研究结果表明^[12,15], pH 相同时 Fenton 过程生成的 Fe^{3+} 比一般铁盐有更高的水解速率, 三价铁主要以聚合态形式存在. 也就是说, 在相同 pH 条件下 Fenton 反应中 Fe^{3+} 的浓度要远小于类 Fenton 反应. 如果将 Fenton 体系起始反应完成后的过程归结为类 Fenton 过程^[2,3,16,17], 那么可得到以下结论: Fenton 反应过程中, 由于 Fe^{3+} 浓度低于类 Fenton 体系, 相应的 Fe^{2+} 浓度应低于类 Fenton 反应^[17]. 但是该结论与本研究的实验结果不相符. 可见, 初始反应完成后的 Fenton 体系并不能简单地归结为类 Fenton 反应, Fenton 反应体系与类 Fenton 反应体系存在不同的反应机制. 这可能是导致 Fenton 体系氧化速率和 H_2O_2 分解速率高于类 Fenton 体系的原因, 但有关机理有待于进一步深入探讨.

3 结论

(1) 应用 ESR 技术, 以 DMPO 为捕捉剂测定 Fenton/类 Fenton 反应中羟基自由基变化规律的最佳实验条件为: PBS 缓冲溶液的 pH 为 7.4; DMPO 浓度为 150mmol/L.

(2) 2 种反应体系在反应起始时羟基自由基的生成速率都较高, 并都随 H_2O_2 浓度和 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 浓度的增大而升高. 在相同条件下, 与 Fenton 过程

相比, 类 Fenton 在反应起始和过程中, 自由基的生成速率都要低.

(3) 对于 Fenton 和类 Fenton 体系, 最佳反应 pH 分别为: 2.5~3.5 和 2.8~3.0.

(4) 从自由基变化的角度进一步证明 Fenton 反应后并不等同于类 Fenton 过程.

参考文献:

- [1] Barb W G, Baxendale J H, Gerge P, *et al.* Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I—The ferrous ion reaction [J]. *Trans Faraday Soc.*, 1951, **47**: 462~500.
- [2] Walling C. Fenton's Reagent Revisited [J]. *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8**: 125~131.
- [3] Gallard H, De Laat J, Legube B. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solution [J]. *Wat. Res.*, 1999, **33** (13): 2929~2936.
- [4] Gallard H, De Laat J, Legube B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{FeII}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Mécanismes réactionnels et modélisation* [J]. *New J. Chem.*, 1998, **22**: 263~268.
- [5] Wang P. Landfill leachate treatment combined UASB and Fenton coagulation [J]. *J. Environ. Sci. Health.*, 2000, **A35** (10): 1981~1988.
- [6] Kuo W G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent [J]. *Wat. Res.*, 1992, **26**: 881~886.
- [7] Kang Y W, Hang K Y. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. *Wat. Res.*, 2000, **34** (10): 2786~2790.
- [8] Christensen H, Sehested K, Corfitzen H. Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures [J]. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**: 1588~1590.
- [9] Bossmann S H. A new evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction [J]. *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**: 5542~5550.
- [10] Ma Z R, Zhao B L, Yuan Z B. Application of electrochemical and spin trapping techniques in the investigation of hydroxyl radicals [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **389**: 213~218.
- [11] Buttner G R. Spin trapping: ESR parameters of spin adducts [J]. *Free Radical Biol. Med.*, 1987, **3**: 259~303.
- [12] 高迎新, 杨敏, 王东升, 等. Fenton 反应中水解 $\text{Fe}(\text{III})$ 的形态分布特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2002, **22** (5): 551~556.
- [13] Yukio M, Toshiki M, Masahiro K, *et al.* Kinetic analysis of the Fenton reaction by ESR-SPIN trapping [J]. *Biochem. Mol. Biol. Int.*, 1997, **3** (5): 1107~1110.
- [14] Lunar L, Sicilia D, *et al.* Degradation of photographic developer by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metrol oxidation [J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**: 1791~1802.
- [15] 杨敏, 高迎新, 王东升, 等. $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解特征 [J]. *环境科学学报*, 2003, **23** (2): 174~177.
- [16] Kang S F, Liao C H, Chen M C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**: 923~928.
- [17] De Laat J, Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $\text{Fe}(\text{III})$ in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 2726~2732.