

羟胺强化 Fe(II) / 过一硫酸盐体系 降解氯酚的研究

张娟, 黄彦旻, 吴斌程, 王平, 陈丽玮*

(南京林业大学生物与环境学院, 江苏南京 210037)

摘要: 利用羟胺(HA)强化 Fe(II) / 过一硫酸盐(PMS)体系处理对氯苯酚(4-CP)溶液, 考察了 HA 浓度、Fe(II) 浓度、PMS 浓度和 pH 等对该体系降解 4-CP 效能的影响。结果表明: 在反应时间为 10 min, Fe(II) 浓度为 5.0 $\mu\text{mol/L}$, PMS 浓度为 0.4 mmol/L 和 pH 为 3.0 的条件下, 0.2 mmol/L HA 可将 4-CP 的去除率从 6.77% 提高到 89.67%; 该体系的降解效能与 HA 浓度、Fe(II) 浓度和 PMS 浓度成正比; 较低的 Fe(II) 浓度即可快速、持续地降解 4-CP; 最佳摩尔比 $n(\text{HA}) : n(\text{PMS})$ 为 1 : 1, 最佳 pH 为 3.0 ~ 5.0; 通过投加自由基专属捕获剂甲醇和叔丁醇, 判定硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为该体系主要的活性物种。

关键词: 羟胺; 过一硫酸盐; 对氯苯酚; 硫酸根自由基

中图分类号: TU992.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0094-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.022

Degradation of *p*-chlorophenol by hydroxylamine assisted ferrous/peroxymonosulfate system

ZHANG Juan, HUANG Yan-min, WU Bin-cheng, WANG Ping, CHEN Li-wei*

(College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Hydroxylamine (HA) is employed to assist Fe(II) / peroxymonosulfate (PMS) system to treat with *p*-chlorophenol (4-CP) solution. The effects of HA concentration, Fe(II) concentration, PMS concentration and pH value on the removal rate of 4-CP by this system are explored. It is found that under the reaction conditions: 10 min for reaction time, 5.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for Fe(II) concentration, 0.4 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ for PMS concentration and pH = 3.0, the 4-CP degradation efficiency can be increased from 6.77% to 89.67% via the addition of 0.2 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ HA. The 4-CP degradation efficiency by HA/Fe(II)/PMS system is proportional to the concentration of HA, Fe(II) and PMS. A very low dosage of Fe(II) is sufficient to cause 4-CP to degrade rapidly and sustainably by HA/Fe(II)/PMS system. The optimal molar ratio between HA and PMS is 1 : 1, and the optimal pH is in the range of 3.0 to 5.0. Sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) is distinguished as the major reactive species in this system by addition of radical trapping agent methanol and *tert*-butyl alcohol.

Key words: hydroxylamine; peroxymonosulfate; *p*-chlorophenol; sulfate radical

氯酚类污染物(CPs)具有很强的毒性、环境持久性和生物富集性,广泛存在于农药、印染、造纸等工业废水和氯化消毒饮用水中^[1]。我国现行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中也对氯酚类有机污染物做出严格的规定。因此,有必要针对含氯酚废水的高效降解技术展开研究。

高级氧化技术中的芬顿体系(Fe(II)/H₂O₂)和 Fe(II)与过一硫酸盐(HSO₅⁻, 简称 PMS)组成的类芬顿体系具有操作简便,成本低,反应快速和氧化能力强等优点,是含氯酚废水处理技术中最具应用前景的技术之一^[2-3]。然而,这 2 种体系均具有 Fe(III)/Fe(II)循环转化效率低,氧化剂利用率不高和铁泥易累积等缺点^[4-6]。因此,采用羟胺(HA)加速芬顿体系和 PMS/Fe(II)类芬顿体系中 Fe(III)向 Fe(II)的转化,可明显加速芬顿体系中

羟基自由基(HO \cdot , E_0 为 1.9 ~ 2.7 V)与类芬顿体系中硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, E_0 为 2.5 ~ 3.1 V)的生成^[7-8]。

然而,HO \cdot 寿命较短,无选择性,而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期长,对 C—Cl 键的选择性较强^[9-10]。因此,理论上基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 HA/PMS/Fe(II)类芬顿体系更适合用于降解 CPs。笔者以对氯苯酚(4-CP)为目标物,比较基于 HO \cdot 的 HA/Fe(II)/H₂O₂ 和基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 HA/Fe(II)/PMS 体系对 4-CP 的降解效能,考察了不同水质参数和操作条件对该体系降解 4-CP 的影响,并分析其反应机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

过氧化氢(35%)、对氯苯酚、过一硫酸盐、盐酸

收稿日期:2017-02-09

基金项目:国家自然科学基金(51408317);江苏省自然科学基金(BK20140966);江苏省高校自然科学基金项目(14KJB610006)

作者简介:张娟(1992-),女,在读研究生,研究方向为水的深度处理技术,1013365061@qq.com;王平(1962-),女,博士,教授,主要研究方向为环境化学,wp_lh@aliyun.com;陈丽玮(1981-),女,博士,讲师,研究方向为水的深度处理技术,通讯联系人,chenliwei@njfu.edu.cn。

羟胺、七水合硫酸亚铁、叔丁醇、乙酸、乙酸钠、高氯酸、氢氧化钠,均为分析纯;甲醇、磷酸,均为色谱纯;所有溶液均采用超纯水配制。

液相色谱,Ultimate 3000型,美国戴安公司生产;pH计,PB-10型,德国赛多利斯公司生产;磁力搅拌器,85-1型,国华电器有限公司生产;低温恒温槽,THD-0515型,宁波天恒仪器厂生产。

1.2 实验方法

所有实验均用低温恒温槽并保持在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。在磁力搅拌器的作用下,向100 mL反应液中加入一定浓度的4-CP、Fe(II)和HA,随后用高氯酸、氢氧化钠或乙酸/乙酸钠缓冲溶液(10 mmol/L)调节体系pH,加入一定浓度的 H_2O_2 或PMS启动反应。分别于一定的反应时间取样,加入过量甲醇或亚硝酸钠终止后进行分析。

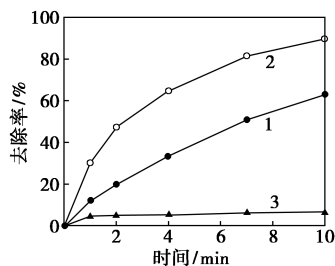
1.3 分析方法

4-CP的浓度采用配有C18柱、紫外检测器、泵和自动进样器的高效液相色谱仪进行测定,吸收波长为280 nm,体积比为60:40的甲醇:磷酸(10.0 mmol/L)作为流动相,流速为1.0 mL/min,柱温为 35°C ,进样体积为100 μL 。

2 结果与讨论

2.1 不同类芬顿体系对氯酚降解效能的影响

在pH为3.0,Fe(II)浓度为 $5.0 \mu\text{mol/L}$,HA浓度为 0.2 mmol/L ,PMS和 H_2O_2 浓度均为 0.4 mmol/L 的条件下,考察Fe(II)/PMS、HA/Fe(II)/ H_2O_2 和HA/Fe(II)/PMS等类芬顿体系降解4-CP的效能,结果如图1所示。



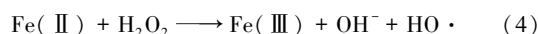
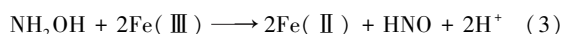
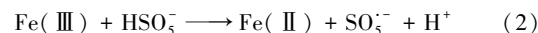
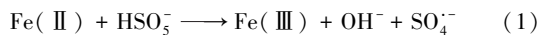
1—HA/Fe(II)/ H_2O_2 ; 2—HA/Fe(II)/PMS; 3—Fe(II)/PMS

图1 不同类芬顿体系对4-CP降解效能的影响

虽然Fe(II)活化PMS的速率较快($k_1 = 3.0 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$)^[11],但由于Fe(II)的浓度太低,不足以通过反应(1)产生足够的活性物种来降解4-CP,而PMS通过反应(2)还原Fe(III)的速度相对较慢,生成的 SO_5^- 氧化能力又较弱,导致Fe(II)/PMS体系对4-CP没有明显的降解。但是,HA强化的

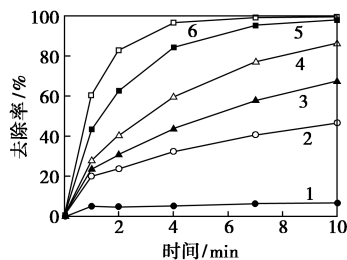
Fe(II)/PMS体系显著提高了对4-CP的去除率:当反应时间为1.0、2.0、4.0、7.0 min和10.0 min时,4-CP去除率分别达到30.31%、47.26%、64.71%、81.35%和89.67%。说明HA可通过反应(3)将Fe(II)/PMS体系中生成的Fe(III)快速且持续的还原成Fe(II),从而加速 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成和4-CP的分解。

4-CP在HA/Fe(II)/PMS体系中的去除率比在HA/Fe(II)/ H_2O_2 体系中中高约30%。通常来说,PMS分解生成的活性物种主要为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,而 H_2O_2 分解主要生成 $\text{HO}\cdot$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的半衰期为4 s,寿命远长于 $\text{HO}\cdot$,其对三氯乙烷、二氯苯氧酸等有机氯化物结构中C—Cl键的选择能力也比 $\text{HO}\cdot$ 强^[9-10]。此外,Fe(II)活化PMS的速率常数($k_1 = 3.0 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$)远高于其活化 H_2O_2 的速率(反应(4), $k_4 = 76 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$)^[5],当过量HA持续将Fe(III)还原成Fe(II)时,HA/Fe(II)/PMS体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成速度快于HA/Fe(II)/ H_2O_2 体系中 $\text{HO}\cdot$ 的生成速度。所以,基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的HA/Fe(II)/PMS体系对4-CP的降解效能明显好于基于 $\cdot\text{OH}$ 的HA/Fe(II)/ H_2O_2 体系。因此,接下来重点研究HA/Fe(II)/PMS体系降解4-CP的效能和机理。



2.2 羟胺浓度对氯酚降解的影响

在Fe(II)浓度为 $5.0 \mu\text{mol/L}$,PMS浓度为 0.4 mmol/L ,pH为3.0的条件下,考察不同HA浓度对HA/Fe(II)/PMS体系降解4-CP的影响,如图2所示。



1—0 mmol/L; 2—0.05 mmol/L; 3—0.1 mmol/L; 4—0.2 mmol/L; 5—0.4 mmol/L; 6—0.8 mmol/L

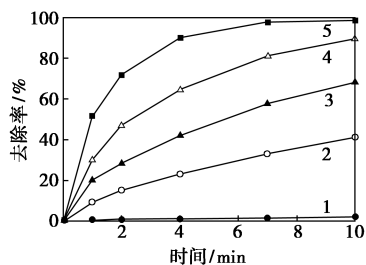
图2 HA浓度对HA/Fe(II)/PMS体系降解4-CP的影响

Fe(II)/PMS体系降解有机物的过程通常分为2个阶段:快反应阶段和慢反应阶段^[5-6,12],这是由

于 Fe(III)/Fe(II) 的循环速度较慢导致的。投加 HA 是为了通过反应(3)加快 Fe(III) 的还原速度,从而促进 Fe(II)/PMS 体系的降解效能。由图 2 可以看出,当 HA 浓度为 0.05 mmol/L 和 0.1 mmol/L 时,由于 HA 的浓度较低,对 Fe(III)/Fe(II) 循环速度的促进有限,4-CP 的降解仍呈现出明显的双阶段。当 HA 浓度提高到 0.2 mmol/L [$n(\text{HA}) : n(\text{PMS}) \geq 1:2$] 时,慢反应阶段逐渐消失,4-CP 的去除率随 HA 浓度的增加而提高。当 HA 浓度超过 0.4 mmol/L [$n(\text{HA}) : n(\text{PMS}) > 1:1$] 时,HA 的强化作用逐渐减弱,这是由于过量的 HA 消耗了部分自由基。此外,高浓度 HA 对 4-CP 的去除无明显抑制,说明 HA 是较为理想的 Fe(II)/PMS 体系强化剂。

2.3 铁离子浓度对氯酚降解的影响

在 pH=3.0, HA 浓度为 0.2 mmol/L, $n(\text{HA}) : n(\text{PMS}) = 1:2$ 的条件下,考察不同 Fe(II) 浓度对降解 4-CP 效能的影响,结果如图 3 所示。



1—0.0 μmol/L; 2—1.0 μmol/L; 3—2.5 μmol/L;
4—5.0 μmol/L; 5—10.0 μmol/L

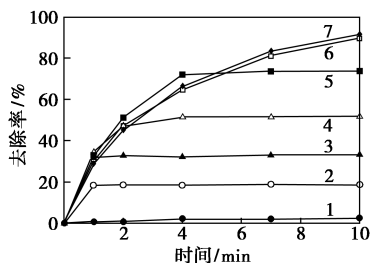
图 3 Fe(II) 浓度对 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的影响

由图 3 可知,4-CP 的去除率与 Fe(II) 的浓度成正比,且 4-CP 在不同 Fe(II) 浓度下均无慢反应阶段生成,说明 HA 的投加可有效加速 Fe(III) 向 Fe(II) 的电子传递,从而促进自由基的生成和该体系的氧化效能。陈丽玮和 Wang Y R 等^[5-6] 利用 Fe(II)/PMS 体系分别降解对氯愈创木酚和染料罗丹明 B 时,最佳 $n(\text{Fe(II)}) : n(\text{PMS})$ 均为 1:1。但是,在 HA/Fe(II)/PMS 体系中,即使 $n(\text{Fe(II)}) : n(\text{PMS})$ 为 1:400,反应 10 min,4-CP 去除率仍达到 41.32%,当 $n(\text{Fe(II)}) : n(\text{PMS})$ 提高到 1:40,4-CP 在 7 min 内即可完全降解。因此,即使保持较低 Fe(II) 浓度,HA/Fe(II)/PMS 体系也可持续、快速地降解 4-CP。

2.4 PMS 浓度对氯酚降解的影响

在 pH 为 3.0, Fe(II) 浓度为 5 μmol/L, HA 浓

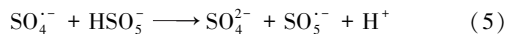
度为 0.2 mmol/L 的条件下,考察 PMS 浓度对该体系降解 4-CP 效能的影响,结果如图 4 所示。



1—0.0 μmol/L; 2—10 μmol/L; 3—25 μmol/L; 4—50 μmol/L;
5—0.1 mmol/L; 6—0.2 mmol/L; 7—0.4 mmol/L

图 4 PMS 浓度对 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的影响

由图 4 可以看出,在 PMS 浓度为 0~0.1 mmol/L 范围内,4-CP 的去除率与 PMS 的浓度成正比,且 4-CP 的降解均有明显慢反应阶段的生成,PMS 浓度的增加可延长快反应阶段的持续时间并增加 4-CP 的降解速率。当 HA 浓度过大时,Fe(II) 可通过反应(3)持续恢复,从而通过反应(1)活化 PMS 生成硫酸根自由基。该浓度范围内的 PMS 浓度低于 HA 浓度,反应(1)的速率常数又比较快,因此,PMS 很容易被活化分解,而剩余的 PMS 浓度较低,从而导致整个体系进入慢反应阶段。当 PMS 浓度增加到 0.2 mmol/L [$n(\text{HA}) : n(\text{PMS}) = 1:1$] 时,慢反应阶段消失。再继续提高 PMS 浓度,体系中 4-CP 的去除率则无明显增加,这是由于过量的 PMS 通过反应(5)将部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化成氧化能力较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ($k_5 < 31.0 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$)^[13],从而在一定程度上抑制了体系的氧化效能。因此,最佳 $n(\text{HA}) : n(\text{PMS})$ 为 1:1。



2.5 pH 对氯酚降解的影响

采用乙酸/乙酸钠缓冲液,在 Fe(II) 浓度为 5 μmol/L, HA 和 PMS 浓度均为 0.2 mmol/L 的条件下,考察 pH 对 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同 pH 下 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的效能

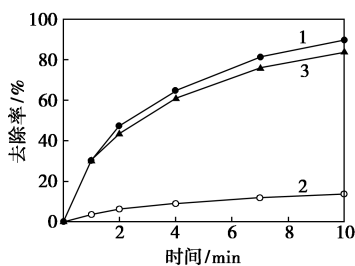
反应 pH	3.0	4.0	5.0	5.5	6.0	6.5
4-CP 去除率/%	86.59	95.69	73.67	44.06	12.61	2.52

Fe(II)/PMS 体系容易引起 Fe(III) 的累积,而在 pH 高于 3.0 的溶液中,Fe(III) 容易水解并形成难溶于水的铁氧化物沉淀^[14],导致有效铁离子的损

失和氧化效率的下降。因此,Fe(II)/PMS 体系降解有机物的最佳 pH 一般为 3.0^[5-6,12]。由表 1 可以看出,HA/Fe(II)/PMS 体系的最佳 pH 为 3.0~5.0。说明 HA 通过加速 Fe(III)向 Fe(II)的电子转移,缓解了 Fe(III)的累积,并减少了 Fe(III)胶体和沉淀物的生成,从而拓展了体系的最佳 pH 范围。当 pH 高于 5.0 时,4-CP 的去除率随着 pH 的增加而逐渐降低。HA 的 pKa 为 5.96,当 pH 小于 5.0 时,HA 主要以质子化形式(NH₃OH⁺)存在,NH₃OH⁺与 SO₄⁻和 HO·的反应速率分别为 1.5×10⁷ L/mol·s 和 <5.0×10⁸ L/mol·s,小于其分子形式(NH₂OH)与 SO₄⁻和 HO·的反应速率常数(分别为 8.5×10⁸ L/mol·s 和 9.5×10⁹ L/mol·s)^[8]。因此,当溶液 pH 高于 5.0 时,分子形式的 HA 所占的比例逐渐增加,其与目标物 4-CP 竞争自由基的作用增强,从而造成 HA/Fe(II)/PMS 体系氧化效能的逐渐减弱。值得注意的是,HA/Fe(II)/PMS 体系在 pH 为 6.0 时对 4-CP 的去除率为 12.61%,而 Fe(II)/PMS 体系在最佳 pH 时仅去除了 6.77% 的 4-CP,说明 HA 的加入可将 Fe(II)/PMS 体系的有效 pH 范围拓展到 6.0。

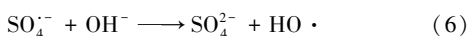
2.6 活性物种分析

基于 PMS 的高级氧化体系中起降解作用的活性物种主要是 SO₄⁻^[8-13],由于 SO₄⁻容易转化成 HO·[反应(6)],因此,HA/Fe(II)/PMS 体系中生成的活性物种有 SO₄⁻、HO·和 SO₅⁻等 3 种。在 pH 为 3.0,Fe(II)浓度为 5 μmol/L,HA 和 PMS 的浓度均为 0.2 mmol/L 的条件下,过量的自由基捕获剂叔丁醇和甲醇对 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的影响如图 5 所示。



1—HA/Fe(II)/PMS; 2—HA/Fe(II)/PMS/甲醇;
3—HA/Fe(II)/PMS/叔丁醇

图 5 自由基捕获剂对 HA/Fe(II)/PMS 体系降解 4-CP 的影响



由于叔丁醇与 HO·的反应速率为 3.8~7.6×10⁸ L/mol·s,与 SO₄⁻的反应速率仅为 4.0~9.1×10⁵ L/mol·s,所以,叔丁醇是 HO·的指示剂,可以通过投

加过量的叔丁醇来区分体系中的 HO·和 SO₄⁻。甲醇与 SO₄⁻和 HO·的反应速率都很高,分别为 1.1~2.5×10⁷ L/mol·s 和 1.2~2.8×10⁹ L/mol·s,所以,过量甲醇对 SO₄⁻和 HO·均可起到抑制作用。但是,甲醇、叔丁醇与 SO₅⁻的反应速率常数都不高,分别在 10⁴~10⁵ L/mol·s 和 10³~10⁴ L/mol·s 左右。因此,可以根据过量甲醇和叔丁醇对 4-CP 降解的抑制结果来鉴别体系中起主要作用的活性物种^[15-16]。由图 5 可以看出,过量叔丁醇对 4-CP 去除率的影响并不明显,而甲醇抑制了大部分的 4-CP 去除率。这说明,体系中对 4-CP 起降解作用的活性物种主要是 SO₄⁻。

3 结论

HA 是较为理想 Fe(II)/PMS 体系促进剂,可有效加速 Fe(III)向 Fe(II)的电子传递,强化活性物种的生成和该体系对 4-CP 的氧化效能。4-CP 的去除率与 HA 浓度、Fe(II)浓度和 PMS 浓度成正比,当 n(HA):n(PMS)≥1:2 时,慢反应阶段逐渐消失,最佳的 n(HA):n(PMS)为 1:1。HA 的加入可显著降低 Fe(II)的投量,即使保持较低的 Fe(II)浓度,也可持续、快速地降解 4-CP。同时,HA 可将体系的最佳 pH 范围提高到 5.0,有效 pH 适用范围提高至 6.0。在 HA/Fe(II)/PMS 体系中,降解 4-CP 的主要活性物种为 SO₄⁻。

参考文献

- [1] Meng Q, Wang L S. Studies on the quantitative structure-activity relationship of toxicity of chlorophenol serial compounds in the ab initio methods and substitutive position of chlorine atom (N-PCS) [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2007, 26(8): 933-938.
- [2] Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 219-256.
- [3] 李君敬, 刘惠玲, 程修文. 氯酚废水处理方法研究进展 [J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 1-5.
- [4] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. Critical Review Environmental Science & Technology, 2006, 36(1): 1-84.
- [5] 陈丽玮, 吴斌程, 王雨航, 等. Fe(II)/过一硫酸盐体系降解对氯愈创木酚的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2015, 32(3): 378-383.
- [6] 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.

(下转第 99 页)

金特化学品有限公司生产;壳聚糖(CS),相对分子质量为 2.5×10^5 ,黏度为 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,脱乙酰度为95.0%;冰乙酸、戊二醛(GA)、KOH、异丙醇、冰乙酸、盐酸(36%~38%),国药集团化学试剂有限公司生产;纤维素(CM)、盐酸胍、乙醇钠,阿拉丁有限公司生产;所有试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

Spectrum One(B)傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司生产;CMT6502微机控制电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司生产;SSX-550型电子扫描显微镜(SEM),日本岛津公司生产。

1.2 季铵化壳聚糖(QCS)的合成

季铵化壳聚糖的合成方法参照文献[2]。所用季铵化壳聚糖的季铵化取代度为 $(21.75 \pm 2.5)\%$ 。

1.3 小分子游离胍的制备

小分子游离胍的合成参照文献[3]。因为胍分子性质较为活泼不易长期保存,所以在使用前合成。

1.4 交联季铵化壳聚糖膜的制备

于三口烧瓶中将2 g QCS粉末溶于30 mL体积分数为2%的冰乙酸溶液中,室温下搅拌,溶解后加入一定量CM,使CM质量占膜总质量的0~50%,水浴加热并用搅拌器搅拌,搅拌10 min后再加入5 mL戊二醛(GA),至完全溶解后加入一定量5% Guanidine溶液,使Guanidine质量占膜总质量0~2.5%,搅拌5 min后再加入5 mL GA,充分反应得到铸膜液;在25℃下用离心机将铸膜液离心消泡后采用流延法在玻璃板上自然风干成膜后揭下,置于0.1 mol/L的KOH溶液中浸渍24 h,于真空干燥箱

40℃烘干至恒重,得到阴离子为 OH^- 的膜样品(膜的命名采用 $\text{QCS-CM}_{x\%}\text{-Guanidine}_{x\%}$ 的形式)。膜的制备过程如图1所示。

1.5 膜样品的表征

1.5.1 力学性能测试

利用GMT6502微机控制电子拉力试验机对膜进行力学性能测定,测定温度为室温,拉伸速率为 1 mm/min 。

1.5.2 含水率(溶胀度)的测定

将膜放入60℃烘箱干燥至恒量,称取干膜质量或测量面积,记为 P_{dry} 。将膜样品在室温下浸泡在去离子水中24 h,然后将膜取出,用滤纸将表面吸附的水擦干,迅速称量质量或测量面积,记为 P_{wet} 。含水率(溶胀度)计算公式为。

$$\text{含水率(溶胀度)} = [(P_{\text{wet}} - P_{\text{dry}}) / P_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (1)$$

1.5.3 离子交换量(IEC)的测定

使用标准NaOH溶液,利用返滴定法测定膜样品的离子交换量。

1.5.4 电导率的测定

采用四电极法测定膜的电导率,分别测定装置中有膜和无膜时电解质溶液的电阻值,差值为待测膜的电阻值,测定过程置于干燥箱中完成。电导率(σ)计算式为:

$$\sigma = L / R_m \cdot S \quad (2)$$

式中: L 为湿膜厚度,cm; R_m 为待测膜的电阻值, Ω ; S 为横截面积, cm^2 。

1.5.5 耐碱稳定性测定

将膜样品在25℃下置于4 mol/L KOH溶液中

queous and sediment systems[J].Applied Catalysis B:Environmental,2009,85(3/4):171-179.

[12] Romero A,Santos A,Vicente F,et al.Diuron abatement using activated persulphate:Effect of pH,Fe(II) and oxidant dosage[J].Chemical Engineering Journal,2010,162(1):257-265.

[13] Yu Z,Wang W,Song L,et al.Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{oxone}$ for discoloration of azo dyes in homogeneous systems[J].Chemical Engineering Journal,2013,234:475-483.

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

[15] Buxton G V,Greenstock C L,Helman W P,et al.Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons,hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J].Journal of Physical and Chemical Reference Data,1988,17(2):513-886.

[16] Anipsitakis G P,Dionysiou D D.Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J].Environmental Science & Technology,2004,38(13):3705-3712. ■

(上接第97页)

[7] Chen L W, Ma J, Li X C, et al. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9):3925-3930.

[8] Zou J, Ma J, Chen L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20):11685-11691.

[9] Gu X, Lu S, Qiu Z, et al. Comparison of photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution with the addition of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(21):7196-7204.

[10] Bandala E R, Peláez M A, Dionysiou D D, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 186(2/3):357-363.

[11] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in a-