

热活化过硫酸钾降解呋虫胺

郑立庆 赵源 林宜动 李春立

(河南师范大学环境学院, 河南省环境污染控制重点实验室,
黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 新乡 453007)

摘要 以新烟碱类杀虫剂呋虫胺为目标污染物,以过硫酸钾为氧化剂,研究不同热活化条件下过硫酸钾对呋虫胺降解率的影响。实验结果表明:呋虫胺的降解率与溶液中过硫酸钾的浓度成正比;随着温度的升高,呋虫胺的降解率也逐渐升高;虽然中性时呋虫胺的降解率稍高于酸性和碱性时的降解率,但 pH 的变化对呋虫胺的降解率影响不大; Cl^- 和 HCO_3^- 对反应的影响比较复杂,当溶液中的 Cl^- 和 HCO_3^- 的浓度低于 5 mmol/L 时,均促进呋虫胺的降解,而浓度升高时则抑制呋虫胺的降解;通过添加自由基捕获剂发现,该反应体系中同时存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,但起主要作用的是 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

关键词 呋虫胺 过硫酸钾 降解率 自由基捕获剂

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)06-2992-05 DOI 10.12030/j.cjee.201501113

Heat-activated persulfate oxidation of dinotefuran in water

Zheng Liqing Zhao Yuan Lin Yidong Li Chunli

(Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education,
Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract Dinotefuran and potassium persulfate solution were chosen as the target pollutant and oxidant to investigate the degradation reaction of dinotefuran in different heat-activated persulfate oxidation processes. The results showed that the degradation rate of dinotefuran increased with increasing persulfate concentration, while temperature also promoted the degradation of dinotefuran. The degradation rate of dinotefuran was slightly higher under neutral and acidic conditions than that under alkaline conditions, but the change in pH made little difference to the degradation. Cl^- and HCO_3^- had a complex effect on the degradation of dinotefuran in water. When the concentration of Cl^- and HCO_3^- was less than 5 mmol/L, the degradation of dinotefuran was promoted, whereas high concentrations of Cl^- and HCO_3^- inhibited the degradation of dinotefuran. The radical scavenger test indicated that $\cdot\text{SO}_4^-$ and $\cdot\text{OH}$ existed in this reaction, and $\cdot\text{SO}_4^-$ played a major role in the process.

Key words dinotefuran; persulfate; degradation rate; radical scavenger

呋虫胺(dinotefuran),化学名称是(RS)-1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃)甲基]胍,作为第3代新烟碱类杀虫剂,凭借其高效、低毒、杀虫谱广、持效期长,并对作物、人畜和环境十分安全等特点,受到了全世界各国广泛的认可。呋虫胺于1993年在日本生产,之后在亚洲和欧洲各国获得登记,并且于2012年在我国上市,具有良好的市场前景,有望成为世界性的大型农药^[1-3]。据已有报道显示,呋虫胺虽然对哺乳动物、鸟类及水生生物十分安全,但对有益昆虫如蜜蜂、大黄蜂等具有很强的毒性^[4-5]。因此,研究如何快速降解呋虫胺,减轻它对环境 and 非靶生物的影响,具有重要作用^[6]。

过硫酸盐作为一种强氧化剂,在常温下比较稳定,对有机物的降解效果不明显,但在热、光或过渡金属催化等条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会被激活而产生具有强氧化能力的硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$ ($E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$),

$\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电位接近氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = 2.8 \text{ V}$),可以能使绝大部分有机物被氧化降解^[7-9]。且 $\cdot\text{SO}_4^-$ 在水中的半衰期为 4 s,远远大于 $\cdot\text{OH}$ 在水中 10^{-4} s 的半衰期^[10-12],这使得在发生氧化反应时, $\cdot\text{SO}_4^-$ 能够与反应产物进行更为充分接触,提高了氧化效果。

在过硫酸盐活化技术中,热活化技术因其操作简单,可控性强而被较多使用。本实验采用热活化过硫酸钾氧化法对含呋虫胺废水进行处理,考察了温度,初始 pH,过硫酸钾的浓度及水中常见离子

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划(112300410204, 122300410286)

收稿日期:2015-01-17; 修订日期:2015-03-17

作者简介:郑立庆(1971—),男,博士,副教授,研究方向:污染物环境行为。E-mail:zhengliq226@163.com

Cl^- 和 HCO_3^- 对呋虫胺降解的影响,并采用添加自由基捕获剂的方法研究了热活化过硫酸钾降解呋虫胺的机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

试剂:呋虫胺(湖北康宝泰精细化工有限公司,纯度 95.8%,经重结晶提纯后使用),过硫酸钾(天津市化学试剂三厂,分析纯), H_2SO_4 (洛阳昊华化学试剂有限公司,含量 95%~98%), KOH (国药集团化学试剂有限公司,分析纯), KHCO_3 (天津大茂化学试剂厂,分析纯), KCl (汕头金砂化工厂,分析纯),乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),叔丁醇(中国医药公司北京试剂站,分析纯)。

设备:Waters 高效液相色谱仪(HPLC, 2998PDAD 检测器,1525 泵),色谱柱 C18(4.6 mm × 150 mm, 5 μm , USA), Milli-Q Reference 纯水系统(Millipore, USA), DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司), pH5-5 型酸度计(杭州奥利龙仪器有限公司), CP214 型电子天平(奥豪斯仪器上海有限公司)。

1.2 实验方法

反应体积为 100 mL,呋虫胺初始浓度为 100 mg/L。加入过硫酸钾后用 KOH 或 H_2SO_4 调节溶液 pH,置于恒温水浴锅中,并开始计时,每隔一段时间,取 5 mL 样品立刻用冷水稀释至 25 mL,终止反应,用 HPLC 分析样品中呋虫胺的残留浓度。

在以上反应体系中,分别考察了温度(40、50、60、70 和 80 $^{\circ}\text{C}$)、pH(2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度(2、4、6、8、10、25 和 50 mmol/L)、 KCl 浓度(0、1、5、8、10、50 和 100 mmol/L)和 KHCO_3 浓度(0、1、5、10、20 和 50 mmol/L)对呋虫胺降解的影响。

在降解机理的实验中,分别用乙醇和叔丁醇作为自由基捕获剂,在同样的条件下,测定呋虫胺的残留浓度的变化。

1.3 呋虫胺的定量分析

样品中的呋虫胺用 Waters 高效液相色谱仪进行分析。具体条件为:流动相为甲醇(60%)和水(40%);检测波长为 270 nm;流速为 1 mL/min;进样量为 20 μL ;柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

呋虫胺的降解率 = $(C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ (1)
式中: C_0 为呋虫胺的初始浓度; C_t 为呋虫胺在 t 时刻的残留浓度。

2 结果与讨论

2.1 温度对呋虫胺降解率的影响

实验用呋虫胺溶液的初始浓度固定为 100 mg/L,过硫酸钾浓度固定为 10 mmol/L,溶液初始 pH 值为 8.0,控制实验反应温度在 40~80 $^{\circ}\text{C}$ 之间。实验结果如图 1 所示,当反应温度为 40、50 $^{\circ}\text{C}$ 时,在实验时间内,随反应时间的延长,呋虫胺的降解率上升的并不明显,在 120 min 时的降解率分别为 4.34% 和 6.70%。当反应温度大于 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,呋虫胺的降解率明显加快,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,呋虫胺 100 min 的降解率可达到 100%,而在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,呋虫胺在 60 min 的降解率即达到 100%。

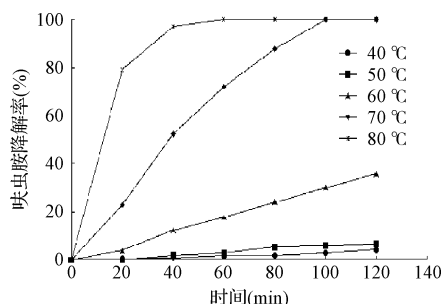
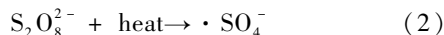


图 1 温度对过硫酸钾降解呋虫胺的影响

Fig. 1 Influence of temperature on removal of dinotefuran by persulfate

过硫酸盐本身是一种氧化性不强的化学物质,但当水溶液温度提高时,过硫酸盐中的 $\text{O}-\text{O}$ 容易断裂而产生有活性的 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(2)), $\cdot\text{SO}_4^-$ 是一种氧化性很强的自由基,它的氧化还原电位 $E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$,很接近氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) 的氧化还原电位,理论上可以使绝大部分有机物被矿化^[7-9],这是过硫酸盐被作为氧化剂处理废水中有机物的基本原理。由于反应(2)属于吸热反应,所以体系温度的增加有利于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成,从而加速了呋虫胺的降解^[13]。同时,当体系温度增加时,呋虫胺与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应速率也会增加,这 2 种效应的叠加是导致在高温情况下呋虫胺降解速率快速上升的原因。Ghauch 等^[14] 在研究利用热活化过硫酸盐技术降解布洛芬的实验中也发现,随着温度的升高,布洛芬的降解率逐渐提高的现象,这说明活化温度在过硫酸盐热活化降解水中污染物过程中起到关键作用。



2.2 pH 对呋虫胺降解率的影响

呋虫胺的初始浓度为 100 mg/L,过硫酸钾浓度

为 10 mmol/L,控制反应温度为 70 ℃。调节 pH 分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0,研究呋虫胺降解的情况。结果如图 2 所示,当反应 60 min 时,呋虫胺在 pH = 2.0、4.0、6.0 条件下的降解率分别是 71.90%、72.04% 和 72.20%,尽管呋虫胺的降解率有所提高,但提高程度非常小;当 pH = 8.0 时,呋虫胺降解率迅速提高到 76.45%,在图 2 中出现一个明显的峰值。但当体系的 pH 提高到 10.0 和 12.0 时,呋虫胺的降解率又迅速回到 70.85% 和 70.40%。分析呋虫胺降解率与初始 pH 的关系可知,尽管在 pH = 8.0 时,呋虫胺的降解率出现峰值,但其降解率提高比例并不大(相对于 pH = 6.0 提高了 6.1%,相对于 pH = 10.0 提高了 7.9%)。由此可见,在热活化过硫酸钾氧化呋虫胺的过程中,初始 pH 对呋虫胺降解率有一定的影响,但不显著。出现这种现象可能是因为过硫酸根与有机物反应是一个 H^+ 不断生成,溶液 pH 逐渐降低的过程(式(3)和(4)),当初始 pH 较低时,反应(3)和(4)易达到平衡,呋虫胺的降解率也较低。随着初始 pH 的增大,即溶液中反应初始时 OH^- 离子较多, $\cdot SO_4^-$ 与之发生如式(5)的反应,可见溶液的初始 pH 越大,反应得到的 $\cdot OH$ 就越多。由已知的文献可知, $\cdot SO_4^-$ 在碱性条件下的氧化还原电位比 $\cdot OH$ 稍高,故而当初始 pH > 8.0 时,溶液中的总氧化性则降低,呋虫胺的降解率也随之降低。所以在初始 pH 为中性 and 酸性条件下时,呋虫胺的降解率稍高于碱性条件,同时也表明,过硫酸盐可以应用在广泛的 pH 条件下。这对于该工程的实际意义具有重要作用。

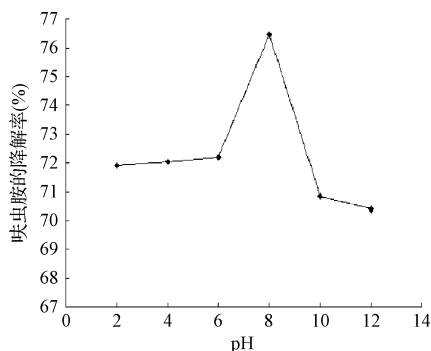
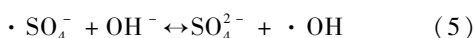
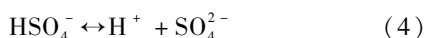


图2 pH对过硫酸钾降解呋虫胺的影响

Fig. 2 Influence of pH on removal of dinotefuran by persulfate

2.3 过硫酸钾的浓度对呋虫胺降解率的影响

考虑到该实验方法在实际处理废水工程中的应

用,在不影响降解目标污染物的前提下尽量减少氧化剂的量以控制成本,故过硫酸钾的浓度也是本实验需研究的重要因素。呋虫胺的初始浓度为 100 mg/L,控制反应温度为 70 ℃,pH = 8.0 条件下,改变过硫酸钾的浓度分别为 2、4、6、8、10、25 和 50 mmol/L,研究呋虫胺降解的情况。结果如图 3 所示,呋虫胺的降解率随着溶液中过硫酸钾的浓度升高而升高。当过硫酸钾浓度为 2 mmol/L 时,呋虫胺在 60 min 时的降解率只达到 18.78%。而在过硫酸钾浓度为 50 mmol/L 时,呋虫胺在 40 min 时的降解率就达到了 100%。这是因为随着过硫酸钾浓度的升高,热活化产生的 $\cdot SO_4^-$ 含量也随之增大,单位时间内有更多的自由基参与反应,从而促进了呋虫胺的降解^[13]。由图 3 可知,当过硫酸钾浓度为 10 mmol/L 时,已经可以明显地看到呋虫胺的降解,如果浓度继续增加,则消耗量就将增大。考虑到节约成本,以下实验中过硫酸钾的浓度均选择为 10 mmol/L。

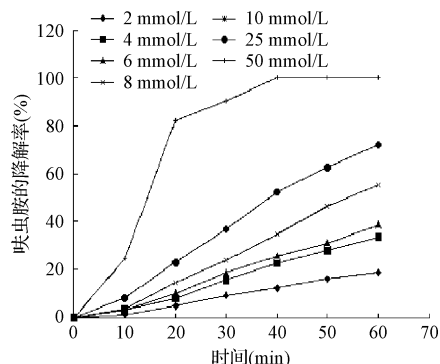


图3 过硫酸钾的浓度对降解呋虫胺的影响

Fig. 3 Influence of persulfate concentration on removal of dinotefuran by persulfate

2.4 Cl^- 的浓度对呋虫胺降解率的影响

天然水体中,存在着各种各样的无机阴离子,如 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 等,其中 Cl^- 最为常见。因此,有必要研究 Cl^- 对热活化过硫酸钾的方法氧化降解呋虫胺过程的影响。呋虫胺的初始浓度为 100 mg/L,过硫酸钾浓度为 10 mmol/L,添加不同浓度的 KCl,调节 pH = 8.0,反应温度为 70 ℃,研究不同浓度条件下呋虫胺的降解情况。结果如图 4 所示,在 Cl^- 的浓度分别为 0、1、5、8、10、50 和 100 mmol/L,呋虫胺在 60 min 时的降解率分别为 76.45%、77.81%、80.05%、77.08%、75.12%、66.09% 和 59.97%。可见当 Cl^- 浓度在 5~8 mmol/L 之间存在某个拐点浓度,当 Cl^- 浓度低于该浓度时,对呋虫胺的降解起到促进作用,这可能是因为 Cl^- 在低浓度时会生成具有高氧化还原电位的 $\cdot Cl$

($E^0 = 2.41 \text{ V}$), 促进呋虫胺的降解(式(6)); 当 Cl^- 浓度大于该拐点浓度时, 呋虫胺的降解受到抑制, 且浓度越高抑制作用越明显。这可能是因为高浓度时 $\cdot \text{Cl}$ 会继续反应生成氧化能力相对较弱的 $\cdot \text{Cl}_2^-$ (式(7))^[15]。Liang 等^[16] 在研究 Cl^- 影响过硫酸钾降解 TCE 时, 也发现了类似的现象, 即在低浓度的 Cl^- 存在时, TCE 的降解受到促进, 而高浓度的 Cl^- 则抑制 TCE 的降解。

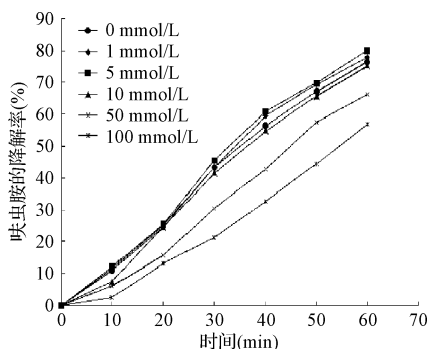
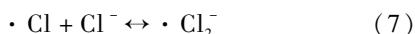
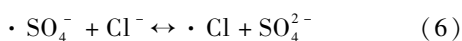


图 4 Cl^- 的浓度对过硫酸钾降解呋虫胺的影响

Fig. 4 Effect of Cl^- on degradation of dinotefuran by persulfate

2.5 HCO_3^- 的浓度对呋虫胺降解率的影响

HCO_3^- 为地下水中常见的阴离子, 因此, 有必要研究 HCO_3^- 对热活化过硫酸盐法氧化降解呋虫胺的影响。呋虫胺的初始浓度为 100 mg/L , 过硫酸钾浓度为 10 mmol/L , 添加不同浓度的 KHCO_3 , 控制反应温度为 70°C , 研究呋虫胺的降解情况。 HCO_3^- 作为典型的 pH 缓冲离子可以减缓反应中 pH 的变化, 且已知 pH 的差异对呋虫胺的降解率的影响较小, 故此实验不考虑反应体系中 pH 的变化。实验结果如图 5 所示: 当 KHCO_3 的浓度分别为 0、1、5、10、20 和 50 mmol/L 时, 呋虫胺的降解率为 76.45%、77.93%、82.97%、73.06%、68.45% 和 48.11%。可见, 当 HCO_3^- 的浓度在 5~10 mmol/L 之间也存在某个拐点浓度, 当 HCO_3^- 的浓度低于该浓度时, HCO_3^- 对呋虫胺的降解起到促进作用, 这是因为在 HCO_3^- 浓度较低时, 可能与过氧化物形成过碳酸盐化合物 (HOOCO_2^-)^[17-18], 这种物质具有更强的氧化性, 特别是在溶液的 pH 值为 7~9 时能更好地氧化降解有机物, 故促进了呋虫胺的降解; 当 HCO_3^- 的浓度大于该拐点浓度时, 呋虫胺的降解受到抑制, 且浓度越大抑制效果越明显, 这可能是因为 HCO_3^- 浓度增

大时, 可能与 $\cdot \text{SO}_4^-$ 发生反应, 生成大量的 $\cdot \text{HCO}_3$ (式(8)) 和 $\cdot \text{CO}_3^-$ (式(9)), 这些自由基的氧化性远没有 $\cdot \text{SO}_4^-$ 强, 从而抑制了呋虫胺的降解^[17]。

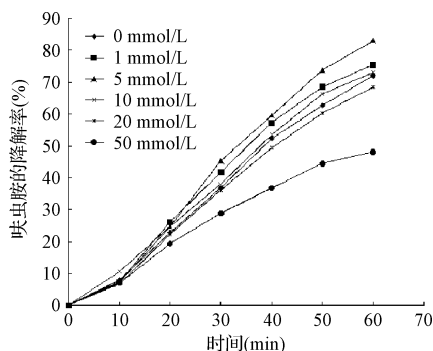
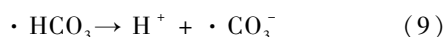
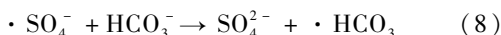


图 5 HCO_3^- 的浓度对过硫酸钾降解呋虫胺的影响

Fig. 5 Effect of HCO_3^- on degradation of dinotefuran by persulfate

2.6 降解机理的讨论

$\cdot \text{SO}_4^-$ 和 $\cdot \text{OH}$ 均可以达到降解有机物的目的, 为了确定反应中降解呋虫胺的主要因素, 分别向体系中加入一定量的乙醇、叔丁醇作为自由基捕获剂。乙醇与两种自由基反应速率基本相同, 而叔丁醇选择性的清除 $\cdot \text{OH}$ ^[19]。利用 2 种自由基捕获剂对 $\cdot \text{SO}_4^-$ 和 $\cdot \text{OH}$ 选择性的不同, 可以检测溶液中存在的自由基种类。

呋虫胺的初始浓度为 100 mg/L , 过硫酸钾浓度为 10 mmol/L , 加入自由基捕获剂(乙醇、叔丁醇浓度均为 0.3 mol/L), 调节 $\text{pH} = 8.0$, 控制反应温度为 70°C , 反应结果如图 6 所示, 在无自由基捕获剂的情况下, 呋虫胺在 60 min 时的降解率达到 76.45%, 加入乙醇后, 呋虫胺的降解明显受到抑制, 在 40 min 时达到稳定, 60 min 时的降解率仅达到 15.02%; 而

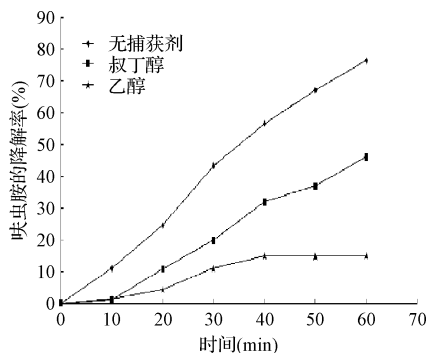


图 6 自由基捕获剂对过硫酸钾降解呋虫胺的影响

Fig. 6 Effect of radical scavengers on degradation of dinotefuran by persulfate

加入叔丁醇后,呋虫胺在 60 min 时的降解率能达到 46.10%,且仍有上升趋势。这说明反应体系中存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同降解呋虫胺,且 $\cdot\text{SO}_4^-$ 在反应中占主要作用。加入选择性抑制 $\cdot\text{OH}$ 的叔丁醇后对反应的影响不大,只有乙醇存在时,才会产生明显的自由基猝灭作用^[20]。Huang 等^[21]在研究过硫酸盐降解 MTBE 时,也证实了该反应体系中同时存在着 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 2 种自由基,且起主要作用的是 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

3 结 论

(1)升高温度或者增加过硫酸钾的浓度,呋虫胺的降解显著加快。

(2)pH 对反应的影响较小,酸性和中性条件下的降解率要稍高于碱性条件。

(3) Cl^- 和 HCO_3^- 的存在对反应的影响比较复杂,低浓度的 Cl^- 和 HCO_3^- 均能够促进呋虫胺的降解,而高浓度的 Cl^- 和 HCO_3^- 则抑制呋虫胺的降解。

(4)通过添加自由基捕获剂发现,该反应体系中同时存在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,且起主要作用的为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

参 考 文 献

- [1] Wakita T., Kinoshita K., Yamada E., et al. The discovery of dinotefuran: A novel neonicotinoid. *Pest Management Science*, **2003**, 59(9): 1016-1022
- [2] Wakita T., Yasui N., Yamada E., et al. Development of a novel insecticide, dinotefuran. *Journal of Pesticide Science*, **2005**, 30(2): 122-123
- [3] Wakita T. Development of a new insecticide, dinotefuran. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, **2008**, 66(7): 716-720
- [4] Decourtaye A., Devillers J. Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees. *Advances in Experimental Medicine and Biology*//Thany S. H. *Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors*. New York: Springer, **2010**, 683: 85-95
- [5] Matsumoto T. Reduction in homing flights in the honey bee *Apis mellifera* after a sublethal dose of neonicotinoid insecticides. *Bulletin of Insectology*, **2013**, 66(1): 1-9
- [6] Peck D. C., Olmstead D. Neonicotinoid insecticides disrupt predation on the eggs of turf-infesting scarab beetles. *Bulletin of Entomological Research*, **2010**, 100(6): 689-700
- [7] Bennedsen L. R., Muff J., Søgaard E. G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere*, **2012**, 86(11): 1092-1097
- [8] Ghauch A., Tuqan A. M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/ H_2O systems: Kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 183: 162-171
- [9] Kambhu A., Comfort S., Chokeyaroenrat C., et al. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere*, **2012**, 89(6): 656-664
- [10] Banerjee M., Konar R. S. Comment on the paper "polymerization of acrylonitrile initiated by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Fe(II)}$ redox system". *Journal of Polymer Science*, **1984**, 22(5): 1193-1195
- [11] 孙华峰. 羟基自由基活性氧处理有机废水的研究. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, **2010**
Sun Huafeng. The treatment of organic wastewater by hydroxyl radical activated oxygen. Beijing: Master Dissertation of Beijing University of Chemical Technology, **2010** (in Chinese)
- [12] Gayathri P., Dorathi R. P. J., Palanivelu K. Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2010**, 17(3): 566-571
- [13] 廖云燕, 刘国强, 赵力, 等. 利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津. *环境科学学报*, **2014**, 34(4): 931-937
Liao Yunyan, Liu Guoqiang, Zhao Li, et al. Removal of atrazine in heat activated persulfate oxidation process. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2014**, 34(4): 931-937 (in Chinese)
- [14] Ghauch A., Tuqan A. M., Kibbi N. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 197: 483-492
- [15] Buxton G. V., Bydder M., Salmon G. A. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution: Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^- + \text{Cl}^- \rightarrow \cdot\text{Cl} + \text{SO}_4^{2-}$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, 1(2): 269-273
- [16] Liang Chenju, Wang Z. S., Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. *Science of the Total Environment*, **2006**, 370(2-3): 271-277
- [17] Yao Huirong, Richardson D. E. Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(13): 3220-3221
- [18] Anipsitakis G. P., Dionysiou D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(13): 3705-3712
- [19] Anipsitakis G. P., Dionysiou D. D., Gonzalez M. A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40(3): 1000-1007
- [20] 杨焱明, 冷艳秋, 林欣, 等. Fe_3O_4 /石墨烯活化过硫酸盐降解罗丹明 B 废水的研究. *环境科学与管理*, **2014**, 39(4): 80-84
Yang Yanming, Leng Yanqiu, Lin Xin, et al. Degradation of Rhodamine B wastewater by persulfate activated with Fe_3O_4 /graphene. *Environmental Science and Management*, **2014**, 39(4): 80-84 (in Chinese)
- [21] Huang Kunchang, Couttenye R. A., Hoag G. E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, **2002**, 49(4): 413-420