

# Fenton 法降解抗生素磺胺间甲氧嘧啶钠

冯精兰 师少辉 孙剑辉\*

(河南师范大学化学与环境科学学院,黄淮水环境与污染控制省部共建教育部重点实验室,  
河南省环境污染控制重点实验室,新乡 453007)

**摘要** 应用 Fenton 高级氧化技术降解水溶液中抗生素磺胺间甲氧嘧啶钠 (SMMS),系统探讨了起始 pH、 $C_{SMMS}$ 、 $C_{Fe^{2+}}$ 、 $C_{H_2O_2}$  和温度等因素对 SMMS 降解效果的影响。结果表明: $C_{SMMS} = 4.53 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4.0$ ,  $C_{H_2O_2} = 0.49 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 19.51 \text{ }\mu\text{mol/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  为最佳反应条件。在最佳条件下,87.4% 的 SMMS 可以在 120 min 内降解。反应动力学研究表明 Fenton 氧化降解 SMMS 分为两个阶段,快速反应阶段和慢速反应阶段,并建立了两阶段动力学模型,模型拟合结果较好。研究结果为含有 SMMS 的污水废水处理提供了基础数据和科学参考。

**关键词** 高级氧化技术 药品和个人护理品 Fenton 磺胺间甲氧嘧啶钠

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)09-3125-06

## Degradation of sulfamonomethoxine sodium in aqueous solution by Fenton

Feng Jinglan Shi Shaohui Sun Jianhui

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

**Abstract** Fenton oxidation was applied to degradate sulfamonomethoxine sodium (SMMS) in aqueous solution. The operation parameters of pH, temperature, and concentrations of  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  and SMMS were investigated. The optimum conditions for Fenton processes were determined as follows:  $C_{SMMS} = 4.53 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4.0$ ,  $C_{H_2O_2} = 0.49 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 19.51 \text{ }\mu\text{mol/L}$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ . Under these conditions 87.4% of the SMMS were degraded. The kinetics was also studied, and degradation of SMMS by the Fenton process was found to be a two-stage process, in which fast degradation followed by stagnant degradation. Based on experimental data, a two stage kinetic model was established and the model matched experimental data very well. This process could be used as a pretreatment method for wastewater containing sulfamonomethoxine sodium.

**Key words** advanced oxidation processes (AOPs); pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); Fenton; sulfamonomethoxine sodium (SMMS)

医药品和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 是包括各种处方药、非处方药、肥皂和香波等在内的一系列化学物质,与人类的生活密切相关。由于各种 PPCPs 在使用过程中不能被人或动物完全吸收,很大一部分以原药或代谢产物的形式排入环境。目前研究表明<sup>[1]</sup>,环境中 PPCPs 的残留浓度不高,但分布广泛、成分复杂多样,长期低剂量暴露会产生一种假性持续性现象,对人类健康及生态环境造成危害<sup>[2,3]</sup>。大多数 PPCPs 生物降解性较差或不具有生物可降解性,甚至具有生物毒害性,传统的生物处理工艺对 PPCPs 的去除效果较差,去除率较低。因此,大量的 PPCPs 最终被排放到水环境中<sup>[4-11]</sup>。鉴于 PPCPs 对人类健康和环境的潜在危害,美国环保局 (EPA) 和《欧盟水框

架导则》已将一部分 PPCPs 列入未来优先监测及控制污染物的候选名单<sup>[12]</sup>。

抗生素是 PPCPs 的一种,用来预防或治疗人和动物的细菌性感染。磺胺类药物是抗生素的一种,其中磺胺间甲氧嘧啶钠 (sulfamonomethoxine sodium, SMMS, 其分子结构见图 1) 是新一代长效磺胺类药,抗菌作用位列磺胺药的首位。SMMS 具有双

**基金项目:**河南省创新型科技人才队伍建设工程项目;河南省重点科技攻关项目 (102102310244);河南省基础与前沿技术研究项目 (102300410098)

**收稿日期:**2011-03-27; **修订日期:**2011-05-12

**作者简介:**冯精兰 (1979~),女,副教授,主要从事持久性有机污染物的环境行为及其去除机制研究。

E-mail: fengjl123@yahoo.com.cn

\* 通讯联系人, E-mail: sunjh\_hj@yahoo.com.cn

重的药理作用—具有较强的抑菌作用如革兰氏阳性菌及阴性菌,同时具有强的抗原虫作用如鸡的住白细胞原虫、球虫、弓形体虫等。然而,已有的研究表明采用传统的生物工艺处理磺胺类药物,去除效果较差(0%~60%)<sup>[13-15]</sup>。因此,开发高效的 SMMS 处理工艺,对于控制水环境中 SMMS 污染,确保水环境安全、生态系统可持续发展具有重要意义。

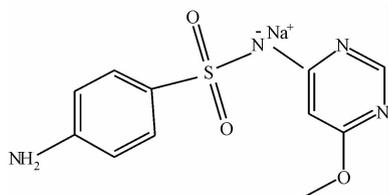


图1 磺胺间甲氧嘧啶钠的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of sulfamonomethoxine sodium

近年来,高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)日益受到关注,尤其在处理难降解污染物方面表现出良好的应用前景。AOPs 是利用反应中生成的高活性羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )氧化分解水体中的有机污染物, $\cdot\text{OH}$ 具有很强的氧化能力( $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 2.80 \text{ V}$ ),且无选择性,能使绝大多数有机污染物迅速的氧化分解,并最终氧化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无机盐。在众多的高级氧化技术中,Fenton 试剂是应用最为广泛的一种,它是  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的组合<sup>[16]</sup>,1964 年 Eisenhauer 首次使用 Fenton 试剂处理苯酚及烷基苯废水,开创了 Fenton 试剂用于废水处理领域的先例<sup>[17,18]</sup>。Fenton 试剂具有反应速率快、设备简单、反应条件温和、操作方便、高效等优点,在有毒难降解有机废水处理中极有应用潜力<sup>[19]</sup>。

本研究拟采用 Fenton 试剂降解去除水溶液中的 SMMS,考察各种因素对 SMMS 降解的影响。研究 Fenton 法对 SMMS 的矿化效果,建立了 Fenton 法降解 SMMS 的动力学模型,为 Fenton 法在实际 SMMS 废水处理中的应用提供一定的理论与技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

抗生素磺胺间甲氧嘧啶钠(SMMS)(工业级)(购自北京博亚华牧业科技有限公司),实验试剂

$\text{H}_2\text{O}_2$  (30% ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、硫酸、 $\text{HgSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  均为分析纯,甲醇为色谱纯,实验用水为二次重蒸水。

### 1.2 实验仪器

Waters1525 高效液相色谱-2475 紫外检测器,  $\text{C}_{18}$  色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), BT00-300T 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司), pHs-3C 型酸度计(上海大中分析仪器厂), Apollo 9000 型 TOC 测定仪(美国 Tekmar-Dohrmann 公司), 光学读数分析天平(0.0001 g, 湘仪天平仪器厂), 81-2 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器厂), 自动恒温仪(上海衡平仪器仪表厂), 双层玻璃夹套恒温槽反应器(自制)。

### 1.3 实验步骤

Fenton 降解 SMMS 实验在自制的反应装置里进行,反应装置(图2)为双层玻璃夹套恒温槽反应器。每次实验前即时配取 100 mL 的 SMMS 溶液加入反应器,通过恒温槽循环水控制反应温度。然后加入 1.0 mol/L 的硫酸或 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH,之后  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  先后加入反应器。 $\text{H}_2\text{O}_2$  加入的同时开始计时。在预定的时间内取样,进行分析测定。

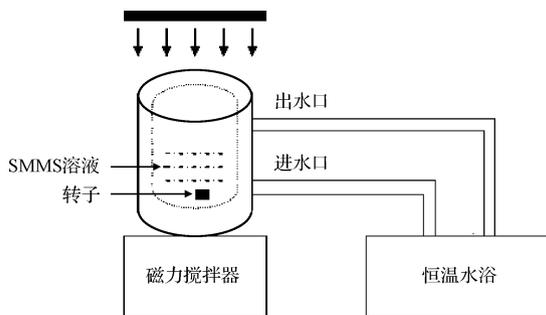


图2 反应装置

Fig. 2 Experimental setup equipment

### 1.4 分析方法

SMMS 浓度采用 HPLC 测定。色谱柱条件:柱温, 25 $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相, 甲醇-水(70:30, V/V); 流速, 0.8 mL/min; 进样量, 20  $\mu\text{L}$ ; 检测波长, 273 nm。本研究中, SMMS 的降解效率定义为:

$$\text{SMMS 降解效率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_0$  和  $C_t$  分别为 SMMS 在 0 时刻和  $t$  时刻的浓度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 pH 对 SMMS 降解的影响

通过改变溶液的 pH, 保持其他反应条件不变 ( $C_{SMMS} = 4.53 \text{ mg/L}$ ;  $C_{H_2O_2} = 0.49 \text{ mmol/L}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 19.51 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ), 考察了 pH 对 Fenton 试剂降解 SMMS 的影响。SMMS 降解效率随 pH 的变化如图 3 所示。由图可知, 在 pH 等于 4.0 时候, SMMS 的降解效率达到了最大值, 增大或减小 pH 均降低了 SMMS 的降解效率。因此, pH = 4.0 为 Fenton 降解 SMMS 的最佳 pH 条件。这是因为在过低的 pH 条件下, 容易生成水合氢离子 ( $H_3O_2^+$ ), 增加了双氧水 ( $H_2O_2$ ) 的稳定性, 限制了羟基自由基 ( $\cdot OH$ ) 的产生<sup>[20]</sup>; 另外, pH 过低时,  $H^+$  浓度较高, 它是  $\cdot OH$  的清除剂, 而在 pH 过高时, 会生成  $Fe(OH)_3$  沉淀, 阻止了  $Fe^{2+}$  与  $H_2O_2$  的反应, 减少了  $\cdot OH$  的产量<sup>[21,22]</sup>。因此, 本研究确定 Fenton 降解 SMMS 的最佳 pH 为 4.0。在该 pH 条件下, SMMS 的最高降解效率为 87.4%。

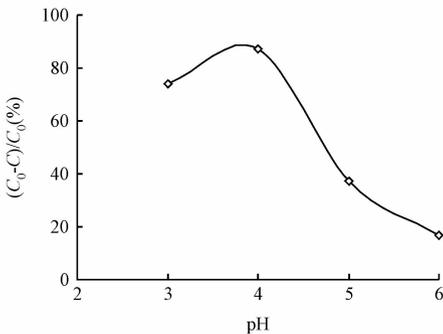


图 3 pH 对 Fenton 法降解 SMMS 废水的影响  
Fig. 3 Effect of pH on degradation of SMMS in wastewater by Fenton process

### 2.2 双氧水投加量对 SMMS 降解的影响

双氧水作为羟基自由基的来源, 在 Fenton 氧化体系中起着重要的作用。在双氧水的浓度为 0.29 ~ 1.92 mmol/L 时 (其他反应条件为:  $C_{SMMS} = 4.53 \text{ mg/L}$ ;  $C_{Fe^{2+}} = 19.51 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ; pH = 4.0;  $T = 25^\circ\text{C}$ ), 考察 Fenton 体系对 SMMS 降解效率的影响, 结果如图 4 所示。由图可知, 当双氧水的浓度在 0.29 ~ 0.49 mmol/L 时, 双氧水浓度的增加对反应有积极的影响。这是由于双氧水的浓度提高就能产生更多的  $\cdot OH$ , 然而当双氧水的浓度超过 0.49 mmol/L, 会对反应产生抑制作用。实验表明,

双氧水的浓度为 0.49 ~ 1.92 mmol/L 时, SMMS 的降解效率从 87.4% 降到了 81.6%。已有文献报道过这种现象<sup>[21-24]</sup>, 原因是在 Fenton 氧化体系中,  $H_2O_2$  存在一个拐点浓度, 高于或低于这个浓度均对反应产生不利影响, 成为  $\cdot OH$  的清除剂 (见式 (2) 和 (3))。因此, 本研究中,  $C_{H_2O_2}$  合适的浓度为 0.49 mmol/L。

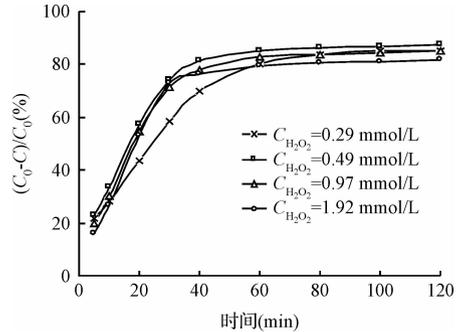
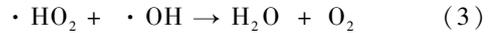


图 4  $H_2O_2$  浓度对 Fenton 法降解 SMMS 废水的影响  
Fig. 4 Effect of  $C_{H_2O_2}$  on degradation of SMMS in wastewater by photo-Fenton process

### 2.3 $Fe^{2+}$ 投加量对 SMMS 降解的影响

作为 Fenton 反应的催化剂,  $Fe^{2+}$  引发了  $H_2O_2$  的分解, 产生了  $\cdot OH$ , 所以其浓度为体系中另一个重要的参数。在  $C_{SMMS} = 4.53 \text{ mg/L}$ , 反应温度为  $25^\circ\text{C}$  及优化的 pH 及最佳的  $H_2O_2$  投加量条件下, 考察了  $C_{Fe^{2+}}$  对 Fenton 体系氧化降解的 SMMS 影响, 实验结果如图 5 所示。由图可知, 在  $Fe^{2+}$  的浓度较低时, Fenton 氧化 SMMS 的降解效率较低。升高  $Fe^{2+}$  浓度, SMMS 降解效率随之升高。研究双氧水与亚铁离子的最佳摩尔比 ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) 是十分重要的,

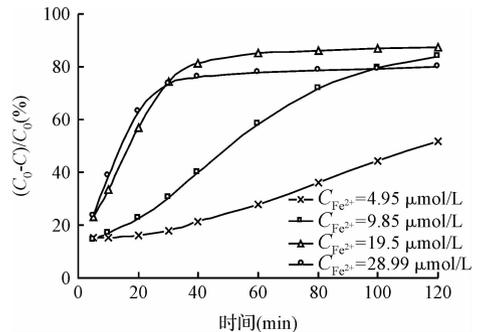


图 5  $Fe^{2+}$  浓度对 Fenton 降解 SMMS 废水的影响  
Fig. 5 Effect of  $Fe^{2+}$  concentration on degradation of SMMS in wastewater by Fenton process

因为  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  直接影响  $\cdot\text{OH}$  的生成。因此,我们研究了更高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  对两种体系的影响 (28.99  $\mu\text{mol/L}$ )。由图 5 可以看出,高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  对 SMMS 降解造成了不利影响。Fenton 氧化的降解效率仅为 80.2%。文献报道中没有较为统一的最佳摩尔比,一般认为是在 1~400 之间<sup>[24,25]</sup>。本研究确定的双氧水与亚铁离子的最佳摩尔比 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) 为 25:1。

## 2.4 SMMS 起始浓度对去除效果的影响

SMMS 的起始浓度是影响 Fenton 类高级氧化技术的一个重要的参数。本研究考察了不同 SMMS 起始浓度对 Fenton 体系降解 SMMS 的影响,结果如图 6 所示。由图可知,在反应的开始阶段,体系对 SMMS 的降解效率随着 SMMS 浓度的升高而降低。这是因为在反应开始阶段,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  反应没有产生足够多的羟基自由基,而 SMMS 的浓度相对较高使降解速率下降。但是在 120 min 反应之后, SMMS 降解效率没有明显的差别,对不同起始浓度的 SMMS, Fenton 氧化降解效率都在 86%~89% 之间。

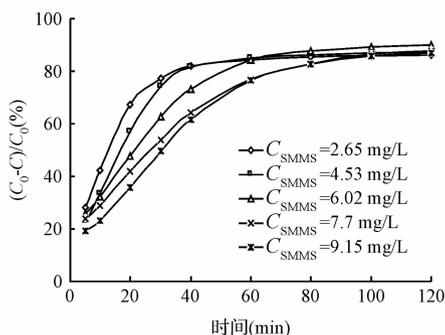


图 6 SMMS 浓度对 Fenton 降解 SMMS 废水的影响

Fig. 6 Effect of SMMS concentration on degradation of SMMS in wastewater by Fenton process

## 2.5 温度对 SMMS 降解的影响

温度对化学反应速率的影响显著。本文研究了温度对 Fenton 体系氧化降解 SMMS 的影响,结果如图 7 所示。由图可知,在反应的前 30 min,温度的影响显著,在反应 80 min 之后,降解效率几乎不随温度的变化而变化。这表明,温度对 Fenton 降解 SMMS 的有影响,但在一个较长的时间,温度的影响力就逐渐减弱。这是因为在起始反应阶段,正如阿仑尼乌斯公式 (Arrhenius) 表明,如果温度增加,则反应的平衡常数增大,增加了羟基自由基的产生速

率。但是,在较高的温度下,双氧水也会分解加快,变为了水,从而失去了羟基自由基来源的作用。

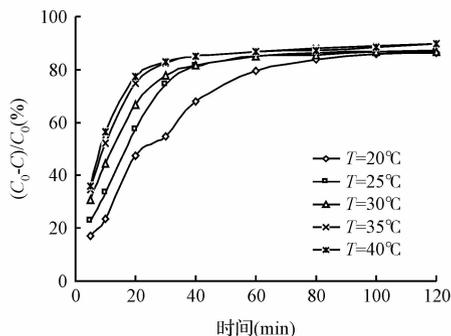


图 7 温度对 Fenton 降解 SMMS 废水的影响

Fig. 7 Effect of temperature on degradation of SMMS in wastewater by Fenton process

## 2.6 反应动力学

在 Fenton 氧化体系中, SMMS 的降解分为两个阶段。第一阶段为快速反应阶段,在这一阶段 SMMS 降解迅速,30 min 降解效率达到 75.4%。第二阶段为慢速反应阶段,从 30 min 到 120 min, SMMS 的降解效率仅从 75.4% 增加到 87.4%。因此,包含了快速反应阶段和慢速反应阶段的“两阶段动力学模型”适合于描述 Fenton 氧化降解 SMMS 的动力学过程,两阶段动力学模型如方程 (4) 所示:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{a + bt} \quad (4)$$

式中:  $C_0$  和  $C_t$  分别为 SMMS 在 0 时刻和  $t$  时刻的浓度。  $a$  和  $b$  为两个特征常数。对方程 (4) 求导, 并取时间  $t = 0$ , 求解  $a$  为:

$$\frac{dC_t/C_0}{dt} = -\frac{1}{a} \quad (\text{min}) \quad (5)$$

因此,  $\frac{1}{a}$  的物理含义就是 Fenton 体系中 SMMS 的初始降解速率,  $\frac{1}{a}$  越大, SMMS 的初始降解就越快。当时间  $t$  趋向于无穷大,  $a$  在方程 (4) 的分母上和  $bt$  相比就可以忽略不计, 求解  $b$  为:

$$\frac{1}{b_\infty} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (6)$$

从方程 (6) 可以得知,  $\frac{1}{b}$  为 SMMS 理论上在 Fenton 体系中的最大降解效率。为了求解特征常数

$a$  和  $b$ , 方程(4)可以转化为方程 7。通过对  $\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}}$  和时间  $t$  进行拟合,  $a$  和  $b$  分别是拟合直线的截距和斜率。拟合结果如图 8 所示。由图 8 可知,  $R^2 = 0.992$ , 拟合结果较好, 特征常数  $a$  和  $b$  分别为 14.363 和 0.9959。

$$\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}} = a + bt \quad (7)$$

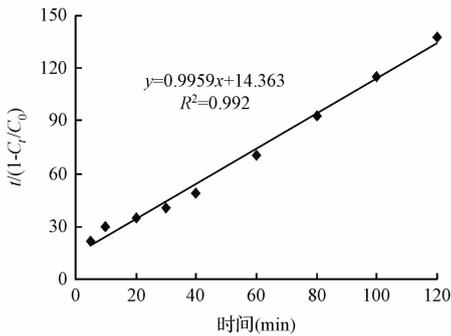


图 8  $\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}}$  与时间之间的相关性

Fig. 8 Correlations between  $\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}}$  and reaction time

将  $a = 14.363$  和  $b = 0.9959$  代入方程 4, 计算得到不同反应时间时体系中 SMMS 的浓度, 并将其与实验结果相比较, 结果如图 9 所示。由图可知,  $R^2 = 0.982$ , 拟合结果较好, 表明该模型可以较好的描述 Fenton 试剂氧化降解 SMMS 的过程。

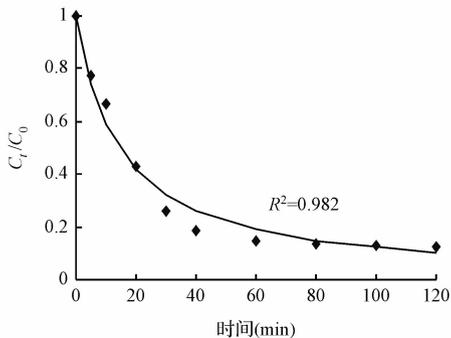


图 9 模型结果与实验结果比较

Fig. 9 Model fitting of SMMS degradation by Fenton process

### 3 结 论

(1) 采用 Fenton 试剂实现了对抗生素磺胺间甲

氧嘧啶钠 (SMMS) 的氧化降解。

(2) 酸性条件有利于 SMMS 的降解, 当废水初始 pH = 4.0 可取得最佳的降解效果;  $Fe^{2+}$  和  $H_2O_2$  投加量均会影响 SMMS 的降解效果, 优化的  $C_{H_2O_2} = 0.49 \text{ mmol/L}$ ,  $C_{Fe^{2+}} = 19.51 \text{ }\mu\text{mol/L}$ ; SMMS 的降解效率在反应开始阶段随抗生素初始浓度的增加而降解, 但 120 min 反应之后, SMMS 的降解效率没有显著差异; 温度对 SMMS 降解效率的亦是如此。

(3) 在优化实验条件下, 采用 Fenton 试剂氧化降解 SMMS 废水 120 min, SMMS 降解效率可达 87.4%。

(4) 建立了两阶段动力学模型, 模型结果与实验结果比较表明, 拟合结果较好, 两阶段动力学模型可以较好地描述 Fenton 试剂氧化降解 SMMS 的过程。

### 参 考 文 献

- [1] Jjemba P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2006**, 63 (1): 113-130
- [2] Matamoros V., Bayona J. M. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40 (18): 5811-5816
- [3] Buser H. R., Balmer M. E., Schmid P., et al. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40 (5): 1427-1431
- [4] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, **2002**, 131 (1-2): 5-17
- [5] Balmer M. E., Buser H. R., Müller M. D., et al. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39 (4): 953-962
- [6] Lishman L., Smyth S. A., Sarafin K., et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, **2006**, 367 (2-3): 544-558
- [7] Xu W. H., Zhang G., Zou S. C., et al. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution*, **2007**, 145 (3): 672-679

- [8] Lee J. , Lee B. C. , Ra J. S. , et al. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere*, **2008**, 71 (8) : 1582-1592
- [9] Zhang Y. J. , Geien S. U. , Gal C. Carbamazepine and diclofenac; Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, **2008**, 73 (8) : 1151-1161
- [10] Zhao J. L. , Ying G. G. , Wang L. , et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407 (2) : 962-974
- [11] Benotti M. J. , Trenholm R. A. , Vanderford B. J. , et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science and Technology*, **2009**, 43 (3) : 597-603
- [12] Pietrogrande M. C. , Basaglia G. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, **2007**, 26 (11) : 1086-1094
- [13] Xu W. H. , Zhang G. , Li X. D. , et al. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, **2007**, 41 (19) : 4526-4534
- [14] Carballa M. , Omil F. , Lema L. M. , et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, **2004**, 38 (12) : 2918-2926
- [15] Peng X. Z. , Wang Z. D. , Kuang W. X. , et al. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, **2006**, 371 (1-3) : 314-322
- [16] Xu X. R. , Li H. B. , Wang W. H. , et al. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, **2004**, 57(7) : 595-600
- [17] Sun J. H. , Sun S. P. , Sun J. Y. , et al. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14(6) : 761-766
- [18] Zhang H. , Zhang J. H. , Zhang C. Y. , et al. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2009**, 16(3) : 325-330
- [19] Zhou T. , Lu X. H. , Lim T. T. , et al. Degradation of chlorophenols (CPs) in an ultrasound-irradiated Fenton-like system at ambient circumstance; The QSPR (quantitative structure-property relationship) study. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156(2) : 347-352
- [20] Modirshahla N. , Behnajady M. A. , Ghanbary F. Decolorization and mineralization of C. I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigment*, **2007**, 73(3) : 305-310
- [21] Benitez F. J. , Acero J. L. , Real F. J. , et al. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyl phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, **2001**, 35 (5) : 1338-1343
- [22] Lucas M S. , Peres J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, **2006**, 63 (71) : 236 -244
- [23] Anotai J. , Lu M. C. , Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. *Water Research*, **2006**, 40 (9) : 1841-1847
- [24] Sun S. P. , Li C. J. , Sun J. H. , et al. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process; Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161 (2-3) : 1052-1057
- [25] Malik P. K. , Saha S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology*, **2003**, 31 (3) : 241-250