王 坤,陈 伟,唐玉朝,等.VUV/Fe^{2+}/Ox 类芬顿体系对偶氮染料酸性红 G 的降解机理研究 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):785-796.
Wang K, Chen W, Tang Y C, et al. Degradation mechanism of Azo dye ARG by VUV/Fe^{2+}/Ox Fenton-like system [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):785-796.

VUV/Fe^{2+}/Ox 类芬顿体系对偶氮染料酸性红 G 的降解机理研究

王 坤[1],陈 伟[1],唐玉朝[1],崔康平[2],伍昌年[1],朱先胜[1],孙海翔[1],黄显怀[1*] (1.安徽建筑大学,环境污染控制与资源化安徽省重点实验室,安徽 合肥 230601；2.合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要：构建了一种基于真空紫外(VUV)/Fe^{2+}/草酸(Ox)的新型无外源氧化剂类芬顿反应体系,并将其应用于偶氮染料酸性红 G(ARG)的降解研究.结果表明,该体系可实现 H_2O_2 的动态释放,进而与 Fe^{2+} 形成类芬顿反应,且在较宽 pH 值范围内均能保持高反应活性.结果表明:在 ARG 初始质量浓度为 60mg/L、Fe^{2+} 与 Ox 浓度分别为 0.06 和 0.7mmol/L 的条件下,VUV/Fe^{2+}/Ox 体系对 ARG 的去除率在 5min 内即可达到 96.2%,其降解过程符合准一级动力学模型.随着溶液初始 pH 值的升高,ARG 去除率呈下降趋势,在 pH=7 时,一级速率常数 k 值仍可达 0.454min^{-1},为 pH=3 时的 69.6%,表明该体系在中性条件下仍能维持较高反应活性.反应初始 5min 内,体系中 H_2O_2 浓度逐渐上升至最高 62.5μmol/L,随后缓慢下降,至 9min 时仍保持在 51.8μmol/L.自由基捕获实验与 EPR 检测结果共同证实,羟基自由基(·OH)和超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)是该体系中的主要活性氧化物种.此外,水环境中常见的无机阴离子(HCO_3^-、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-})均会对 ARG 降解产生不同程度的抑制作用.通过紫外可见吸收光谱及液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析可知,降解过程中生成的活性氧(ROS)通过攻击 ARG 分子中的偶氮键和苯环结构,实现了染料的脱色与去除.

关键词：VUV/Fe^{2+}/草酸体系；类芬顿反应；酸性红 G；动态 H_2O_2 释放
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0785-12

Degradation mechanism of Azo dye ARG by VUV/Fe^{2+}/Ox Fenton-like system. WANG Kun[1], CHEN Wei[1], TANG Yu-chao[1], CUI Kang-ping[2], WU Chang-nian[1], ZHU Xian-sheng[1], SUN Hai-xiang[1], HUANG Xian-huai[1*] (1.Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China；2.School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：785~796

Abstract：A novel exogenous oxidant-free Fenton-like reaction system based on vacuum ultraviolet (VUV)/Fe^{2+}/oxalic acid (Ox) was constructed and applied to the degradation of azo dye Acid Red G (ARG). Results indicated that this system enabled the dynamic release of H_2O_2, which further reacts with Fe^{2+} to trigger Fenton-like reactions, and maintained high reactivity over a wide pH range. Experimental data showed that under the conditions of initial ARG concentration of 60mg/L, Fe^{2+} concentration of 0.06mmol/L and Ox concentration of 0.7mmol/L, the ARG removal efficiency by the VUV/ Fe^{2+}/Ox system reached 96.2% within 5min, and the degradation process fitted well with the pseudo-first-order kinetic model. With the increase of initial solution pH, the ARG removal efficiency exhibited a decreasing trend. Even at pH=7, the first-order rate constant k still reached 0.454min^{-1}, which was 69.6% of that at pH=3, demonstrating that the system could retain high reactivity under neutral conditions. During the initial 5min of the reaction, the concentration of H_2O_2 in the system gradually increased to a maximum of 62.5μmol/L, then decreased slowly and remained at 51.8μmol/L at 9min. Free radical trapping experiments and the electron paramagnetic resonance (EPR) measurements collectively confirmed that hydroxyl radicals (·OH) and superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) were the dominant reactive oxygen species (ROS). In addition, common inorganic anions in aqueous environments (HCO_3^-, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) all inhibited ARG degradation to varying degrees. Analysis via UV-visible absorption spectroscopy and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) revealed that ROS generated during the degradation process attacked the azo bonds and benzene ring structures in the ARG molecule, thereby achieving decolorization and removal of the dye.

Key words：VUV/Fe^{2+}/oxalic acid system；Fenton-like reaction；acid Red G；dynamic H_2O_2 release

印染废水是工业废水的主要来源之一,富含多种有毒物质及难以降解的成分[1].偶氮染料为印染废水中的主要污染物[2],单偶氮染料酸性红 G(ARG)是典型代表.目前,用于降解去除工业废水中偶氮染料的方法主要包括物理法、化学法和生物法等[3].其中物理化学方法涵盖吸附法、絮凝法、膜过滤法、

收稿日期：2025-07-15
基金项目：安徽省高校自然科学研究项目(2024AH050229);国家重点研发计划项目(2023YFC3205705);国家自然科学基金项目(52370001);安徽省自然科学基金项目(2208085US20);安徽省协同创新项目(GXXT-2023-046);安徽省教育厅创新团队(2022AH010019);科技创新平台重大科技项目(202305a12020039)
* 责任作者, 教授, huangxh@ahjzu.edu.cn

沉淀法、高级氧化法及电化学法等[4-5];真空紫外(VUV)光解技术能够打破水中氧分子的化学键,生成具有强氧化能力的·OH 自由基,从而高效去除水中的有机污染物和难降解有毒物质[6-7].芬顿反应作为有效的高级氧化技术(AOP)之一,因其出水水质稳定、操作简单、有机负荷量高和条件温和等优点而被广泛用于废水处理[8-9];但该工艺存在明显局限:H_2O_2在参与氧化前便会部分分解,转化为H_2O和O_2;同时,随着反应的进行,芬顿体系中 Fe^{3+}浓度逐渐升高,会抑制降解污染物的速率.研究证实,VUV 的引入可以显著提高 H_2O_2 的利用率[10],并显著提高Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原循环.

草酸(Ox)由两个羧基(−COOH)构成,是典型的工业副产物[11].与氨基三乙酸、乙二胺二琥珀酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸(CA)等螯合剂相比,Ox具有结构简单、毒性低、生物降解性好等特点[12-13].研究表明,Ox 可与 Fe^{2+}结合形成 Fe^{2+}−Ox 络合物,增强 Fe^{2+}的光反应活性[14];同时,Ox 在 VUV 照射下能原位生成 H_2O_2[15],进而与 Fe^{2+}形成芬顿反应体系,实现有机污染物的高效降解.

近年来,均相UV−AOPs中UV/H_2O_2已在实践中得到应用,然而单独通过 UV 去除 ARG 十分有限.VUV/H_2O_2或 VUV/O_3体系对紫外线的摩尔吸光系数较低[16],会导致氧化剂得不到充分利用.与UV_{254}相比VUV_{185}在不加材料和运行成本的条件下可同时发射 185nm 光子和 254nm 的光子,引入价格低廉的 Fe^{2+}和 Ox 可构成类芬顿体系进一步提高氧化效率.本研究构建无外源氧化剂的 VUV/Fe^{2+}/Ox体系,对比 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系与其子工艺对 ARG 去除效果;分析典型参数(如 Fe^{2+}和 Ox 浓度、初始 pH值和 ARG 浓度)对 ARG 降解的影响;探究体系内部Fe^{2+}/Fe^{3+}的氧化还原循环机制;考察 VUV/Fe^{2+}/Ox体系降解 ARG 过程中的主要活性氧化自由基和典型共存无机阴离子影响.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:酸性红 G(山东优索化工科技有限公司)、四水合氯化亚铁、无水氯化亚铁、草酸、氢氧化钠、碘化钾、邻苯二甲酸氢钾、钼酸铵、30% H_2O_2、叔丁醇、超氧化物歧化酶(SOD)、糠醇、香豆素(COU)、4−氯−7−硝基−2,1,3−苯并氧杂恶二唑(NBD−Cl)、甲基苯基亚砜(PMSO)、甲基苯基砜($PMSO_2$)、冰乙酸、盐酸、硫酸亚铁铵、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠、硝酸钠,均为分析级化学品,无需进一步纯化.

实验所用仪器:真空紫外灯(VUV,185nm,广明源光科技股份有限公司)、紫外灯(UV,254nm,广明源光科技股份有限公司)、磁力搅拌机(SH−2/SH−3 上海仪电科学仪器有限公司、超纯水器(CIASSICUF,广州市深华生物技术有限公司)、pH 计(雷磁 PHS−25,上海仪电科学仪器股份有限公司)、紫外可见分光光度计(T6 新世纪,北京普析通用仪器有限责任公司)、高分辨液质联用仪(Q−Exactive,美国赛默飞世尔科技公司)、色谱柱(ZORBAXSB−C18,美国 Agilent).

1.2 实验及分析方法

使用提前配置的浓度为 2g/L 的 ARG 母液,稀释配置成 400mL 浓度为 60mg/L 的溶液,将其转移至直径为 180mm 的玻璃培养皿中,随后置于磁力搅拌器上;将提前预热的 185nmVUV 灯管放置于玻璃培养皿中心正上方,放入转子并将转速调整为 250r/min,启动磁力搅拌器使溶液充分混匀.实验过程中,按设定时间间隔取样,取样操作需快速准确以避免溶液浓度发生显著变化,取样后立即测定样品浓度.采用紫外可见分光光度计在特征吸收波长 509nm 处测定吸光度,结合浓度与吸光度的标准曲线关系,监测 ARG 溶液在不同时间点的浓度变化.溶液的 pH 值使用 NaOH 和 HCl 调节.

体系内产生的 H_2O_2 通过碘化钾分光光度法检测[15].具体操作如下:取 2.0mL 样品,加入 0.75mL 浓度为 0.1mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液和 0.75mL 含有 0.4mol/L 碘化钾、0.06mol/L 氢氧化钠及 1×10^{-4}mol/L 钼酸铵的混合液 A,混合均匀后静置 3min 后,用紫外可见分光光度计在 352nm 处测定吸光度.以 30%H_2O_2为标准品,通过梯度稀释配置系列标准浓度溶液,分别测定其在 352nm 处的吸光度,以获得校准曲线.

PMSO 和 $PMSO_2$ 实验采用配备自动进样器的高效液相色谱(Agilent,1260Infinity II Quaternary Pump)进行检测分析,乙腈 20%、乙酸水 80%,波长 214nm,流速 1mL/min,柱温箱温度 35℃,进样量 100μL.

中间产物检测洗脱程序:A 相 0.1%甲酸水,B 相

0.1%甲酸甲醇,流速 0.2mL/min,0~1min 为 90%A~90%A;1~5min 为 90%A~10%A,5~8min 为 10%A~10%A;8~8.01min 为 10%A~90%A,8~10min 为 90%A~90%A.质谱条件:离子传输管温度 350℃,蒸发温度 300℃,鞘气压力 35arb,辅助气压力 10arb,喷雾电压 3.5kV,正离子模式下对质荷比范围为 50~650 的离子进行采集.

ARG 的去除率用公式(1)计算:

$$\eta=\left(1-\frac{C_t}{C_0}\right)\times 100\% \tag{1}$$

式中:η为去除率;C_0 为 ARG 初始浓度(mg/L);C_t 为 t 时刻 ARG 浓度(mg/L).

为了研究 ARG 的降解动力学,采用修正之后的 Langmuir−Hinshelwood 模型进行拟合,公式如下:

$$\ln(C_0/C_t)=k_{obs}t \tag{2}$$

式中:C_0 为 ARG 初始浓度(mg/L);C_t 为 t 时刻 ARG 浓度(mg/L);k_{obs} 为反应速率常数(min^{-1});t 为光照时间(min).

2　结果与讨论

2.1　不同氧化工艺对 ARG 降解影响

VUV/Fe^{2+}/Ox 体系与其他氧化体系对 ARG 降解性能影响,在 Fe^{2+}浓度 0.06mmol/L、Ox 浓度 0.7mmol/L、ARG 初始浓度 60mg/L、pH=3 的条件下,该体系对 ARG 的去除效率;以及单独使用 UV、VUV、Fe^{2+}/Ox、VUV/Ox、VUV/Fe^{2+}和 UV/Fe^{2+}/Ox 体系在 10min 内的降解情况,对比结果见图 1.如图 1(a)所示,与 UV(254nm)相比,VUV(185nm)能明显提升 ARG 降解速率,原因是 UV 照射无法光解水分子,但 VUV 可以快速光解水产生 ROS,攻击染料分子的偶氮键和芳香结构;此外,在 VUV 体系中单独添加 Fe^{2+}或 Ox 均能促进 ARG 降解,但添加 Fe^{2+}的影响较 Ox 更为明显.单独加入 Fe^{2+}时的促进作用源于 VUV 照射积累的 H_2O_2 与 Fe^{2+}形成芬顿反应;而单独加入 Ox 时,由于其生成的 H_2O_2 摩尔吸光系数较低,无法快速产生·OH,同时 Ox 作为有机物会与 ROS 的生成发生竞争[17],因此对 ARG 降解的提升效果较为有限.Fe^{2+}/Ox 体系的促进主要是因为 Ox 与 Fe^{2+}形成配合物,促进 Fe^{2+}/O_2 体系内 ROS 的产生,从而提高降解率,这与辛思怡等[18]研究的 Fe^{2+}活化分子氧降解污染物的结论相同.构建的 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系对 ARG 的降解速率显著提升,5min 内去除率便即达到 96.2%,较 UV/Fe^{2+}/Ox 体系提升了 41.5%.分析原因:Ox 在 VUV 照射下生成更多的 H_2O_2 与 Fe^{2+}形成芬顿反应,同时形成具有光反应活性 Fe−Ox 络合物;体系内 Fe^{2+}/Fe^{3+}的氧化还原循环也保证了高效且持久的降解效果.以上结果表明 185nm 光子的协同作用对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 过程起着关键作用.如图 1(b)所示,VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 的 k_{obs} 为 0.652min^{-1},远超其他比较工艺,约为 Fe^{2+}/Ox 工艺降解速率的 19.8 倍,而 VUV/Fe^{2+}和 VUV/Ox 体系降解 ARG 的 k_{obs} 分别为 0.159min^{-1} 和 0.098min^{-1},这也表明 VUV、Fe^{2+}、Ox 三者之间存在强化降解 ARG 的协同作用.

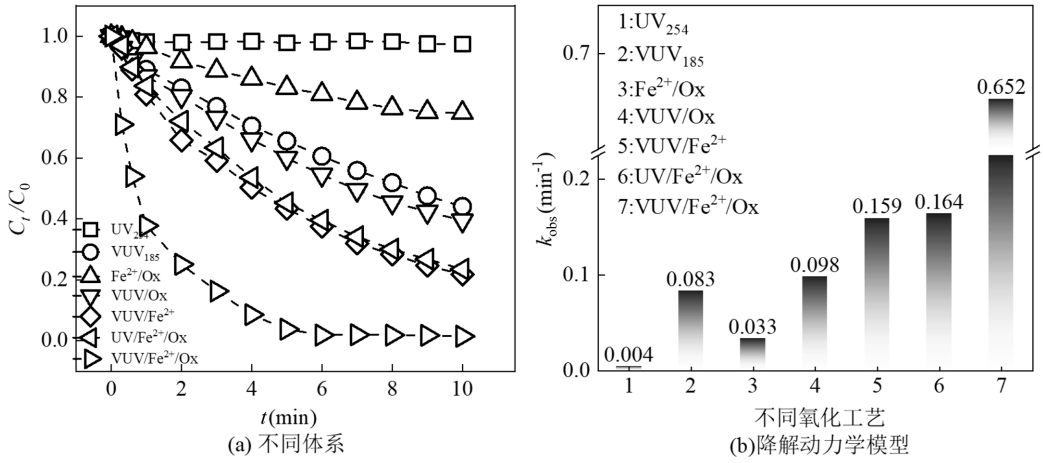


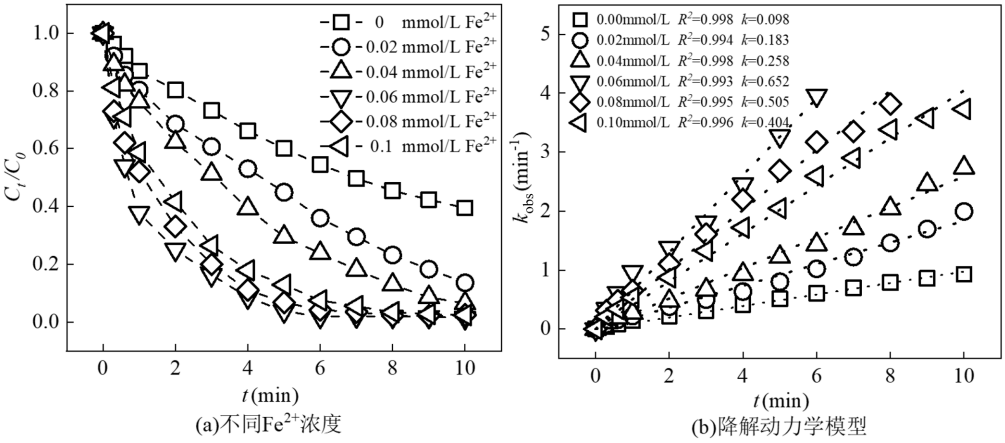
图 1　不同体系对 ARG 降解影响及一级动力学拟合

Fig.1　Effects of different systems on ARG degradation and first−order kinetics fitting

2.2　ARG 降解过程的影响因素

2.2.1　Fe^{2+}浓度影响　引入 Fe^{2+}显著提升了 ARG

的去除速率.在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中,不仅 Ox 可以在 VUV 照射下原位生成 H_2O_2,小部分·OH 自由基通过 VUV 照射发生自结合也会产生 H_2O_2 如式(3)[19],再继续与·OH 反应形成 $O_2^{\cdot-}$[20]如式(4);之后 $O_2^{\cdot-}$可以进一步形成 H_2O_2 如式(5)[21].体系中加入的 Fe^{2+}也会与 Ox 络合,产生具有光反应活性的 Fe−Ox 络合物如式(6),该络合物再与 H_2O_2 反应生成·OH 如式(7),从而提升降解性能.如图 2(a)所示,外加 Fe^{2+}对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 具有明显的促进作用,当 Fe^{2+}浓度由 0mmol/L 增至 0.06mmol/L 时,在 5min 时 ARG 的去除率由 40.0%提升至 96.2%,反应速率由 0.098min^{-1} 增至 0.652min^{-1}.然而,当 Fe^{2+}浓度超过 0.06mmol/L 时,会对 ARG 降解产生抑制,0.08 和 0.10mmol/L 条件下,5min 的去除率分别降至 93.2%和 87.1%;如图 2(b)所示,对应的降解速率常数 k_{obs} 也降低至 0.505 和 0.404min^{-1}.这表明,Fe^{2+}较低时,其可通过促进原位生成的 H_2O_2 利用及光子吸收,形成更多 ROS,从而加速 ARG 降解;但随着 Fe^{2+}浓度的增加,不仅会对生产的 ROS 形成淬灭效应还会影响其与 Ox 的络合[22],这是造成 ARG 去除速率下降的主要原因.因此,0.06mmol/L Fe^{2+}被确定为 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的优化剂量,作为后续实验最佳 Fe^{2+}浓度.



(a)不同Fe^{2+}浓度 (b)降解动力学模型

图 2 Fe^{2+}浓度对 ARG 降解影响及一级动力学拟合

Fig.2 Effect of Fe^{2+} concentration on ARG degradation and first−order kinetic fitting

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow O_2^{\cdot-} + H_2O + H^+ \quad (4)$$

$$2O_2^{\cdot-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5)$$

$$Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightarrow Fe^{2+}(C_2O_4)_2^{2-} \quad (6)$$

$$Fe^{2+}(C_2O_4)_2^{2-} + H_2O_2 + C_2O_4^{2-} \rightarrow [Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + \cdot OH + HO^- \quad (7)$$

2.2.2 草酸浓度影响 与 Fe^{2+}浓度影响类似,Ox 浓度对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的降解也存在一定影响.为进一步控制进水中 DOC 的浓度,在降解 ARG 实验中需控制其投加量.如图 3(a)所示,在体系内加入适量的 Ox 对降解 ARG 的促进作用十分明显,当 Ox 浓度分别为 0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9mmol/L 时,5min 内 ARG 的去除率依次为 56.6%、67.4%、82.3%、95.8%、96.2%、92.7%;如图 3(b)所示,对应体系的降解速率常数 k_{obs} 分别为 0.159,0.231,0.327,0.619,0.652,0.532min^{-1}.当 Ox 浓度增至 0.9mmol/L 时,VUV/Fe^{2+}/ Ox 体系对 ARG 的降解速率常数出现降低,这表明低剂量的 Ox 与低浓度 Fe^{2+}的作用相似,均有利于通过原位生成 H_2O_2 产生更多的 ROS;但随着 Ox 浓度的进一步增加,不仅不利于光子的传递又会将·OH 转化为氧化能力较低的次级 ROS,逐渐削弱 ARG 降解速率.因此,0.7mmol/L Ox 被确定为 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的优化剂量,作为后续实验最佳 Ox 浓度.

图 3(c)发现,在单独 VUV 条件下 Ox 分解十分有限,而加入 Fe^{2+}后 Ox 开始迅速分解,这也证明了 Fe^{2+}和 Ox 联合作用可以更高效降解 ARG.

2.2.3 溶液初始 pH 值影响 如图 4(a)所示,随着初始 pH 值的逐渐升高,ARG 的降解性能逐渐降低.当 pH 值由 3 增至 7 时,6min 时 ARG 的去除率仅由 98.1%降至 91.9%,k_{obs} 也从 0.652min^{-1} 降至 0.454min^{-1},相当于 pH=3 的 69.6%.Ox 和 H_2O_2 经 VUV 直接照射后均会产生强氧化性自由基·OH,测量结果显示,酸性条件下的氧化还原电位高于中性

和碱性条件,这与 WANG 等[23]的研究结果一致.此外,与传统芬顿工艺类似,酸性条件下 H_2O_2 更容易通过 VUV 照射产生·OH,而当 pH 值逐渐增大时,溶液中 OH^- 含量增加,会与生成的·OH 发生淬灭反应.但加入的 Ox 不仅能够将 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的 pH 值维持在近酸性范围以提升 ARG 降解速率,还能使体系在近中性条件下仍保持较高的降解效果.因此,pH=3 被确定为 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的优化初始 pH 值,作为后续实验最佳条件.

如图 4(c)所示,初始 pH 值为 3 和 7 时,溶液 pH 值几乎不发生变化;但初始 pH=5 时,溶液 pH 值逐渐升高,在 6min 时达到 5.91.这主要是因为 $C_2O_4^{2-}$ 与·OH 反应产生 $CO_2^{\cdot-}$的同时,会产生大量的 OH^-,导致溶液 pH 值略微升高.

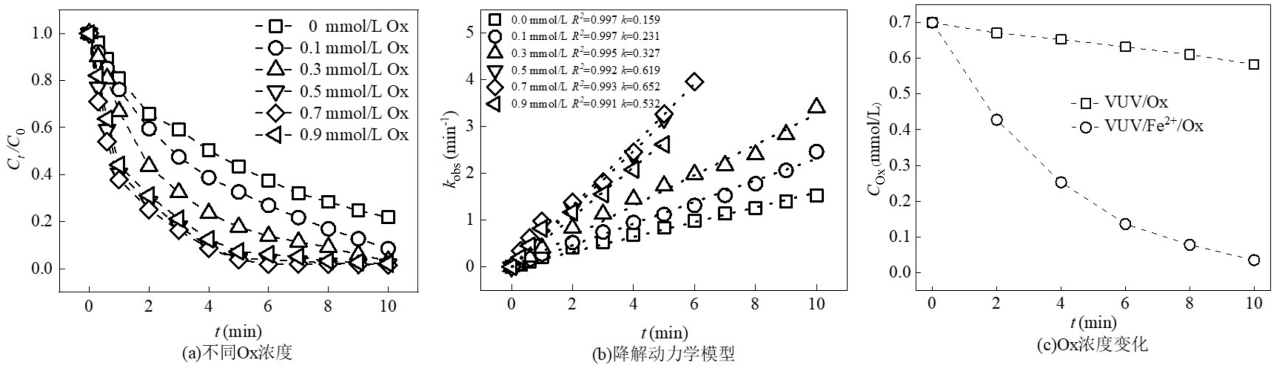


图 3　Ox 浓度对 ARG 降解影响及一级动力学拟合

Fig.3　Effect of Ox concentration on ARG degradation and first-order kinetic fitting

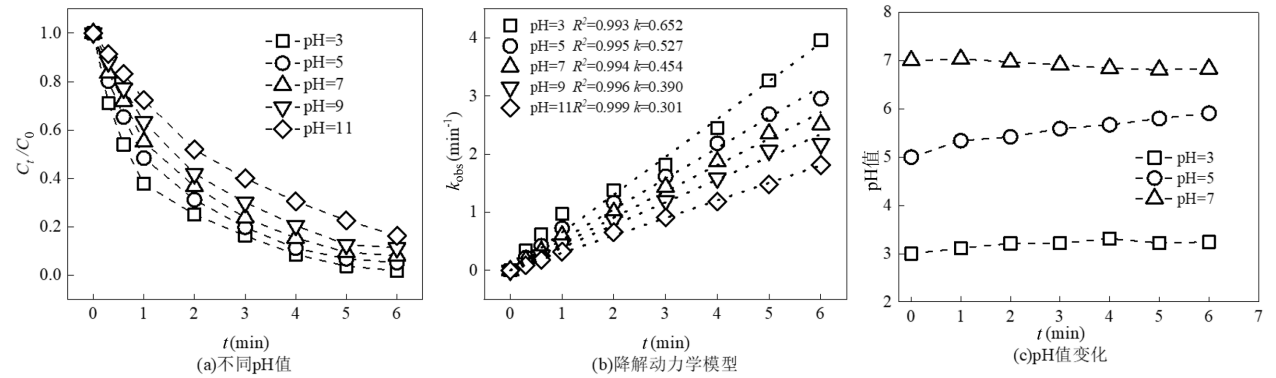


图 4　pH 值对 ARG 降解影响及一级动力学拟合

Fig.4　Effect of pH on ARG degradation and first-order kinetic fitting

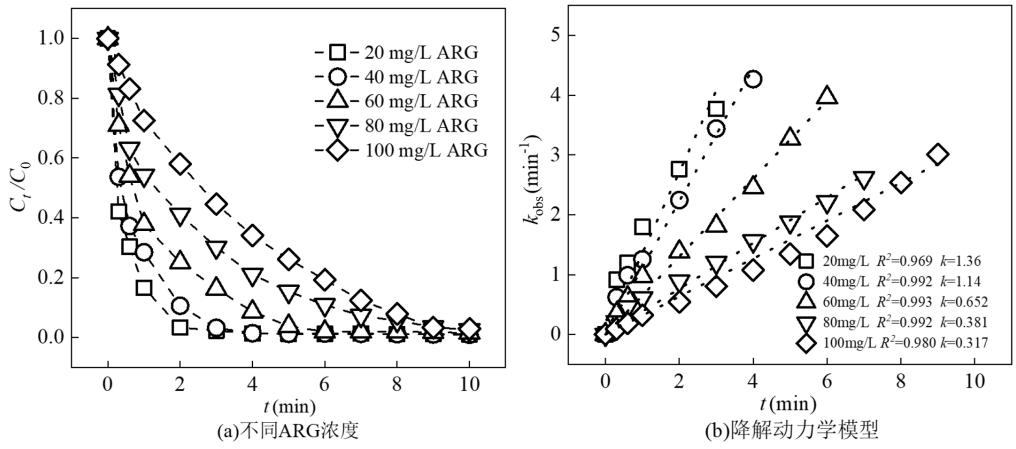


图 5　ARG 初始浓度对其降解影响及一级动力学拟合

Fig.5　Effect of initial concentration of ARG on its degradation and first-order kinetic fitting

2.2.4 ARG 初始浓度影响 在 0.06mmol/L Fe^{2+}和 0.7mmol/L Ox 条件下,见图 5,当 ARG 的初始浓度为逐渐增加时,一级速率常数 k 值分别为 1.36, 1.14, 0.652,0.381,0.317min^{-1},呈现出下降趋势.出现这一现象的主要原因是:一方面,随着 ARG 浓度的升高,VUV/Fe^{2+}/Ox 体系生成活性氧化自由基的浓度下降,对于高浓度的 ARG 氧化降解的速率便会降低;另一方面随着 ARG 浓度的增加,其摩尔吸光系数较大[24],使得光子入射受阻,不利于生成更多的活性氧化自由基.但即使对于浓度为 100mg/L 的 ARG 溶液,10min 时的去除率仍能达到 95.1%,这表明 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系对 ARG 降解有着良好的应用前景.

2.3 H_2O_2 浓度分析及铁的氧化还原循环机理

体系内部充足的 H_2O_2 是确保 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系高效降解 ARG 染料的关键,如图 6(a)所示,在前 5minVUV/Ox 体系内 Ox 先分解成 HCOOH 后继续与 O_2 发应以生成 H_2O_2 如式(8)和(9)[15];同时如 2.2.1 节所述,$O_2^{\cdot-}$结合 H^+和·OH 自结合也会生成 H_2O_2,系统中的 H_2O_2 浓度逐渐增加,最高达到 62.5μmol/L,随后会逐渐降低,到 9min 时仍维持 51.8μmol/L,相较于 VUV 体系虽 H_2O_2 浓度持续呈现上升趋势,但在 9min 时却仅有 20.3μmol/L,仅为 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的 1/3,这也是二者降解 ARG 效率差异的主要影响因素之一.

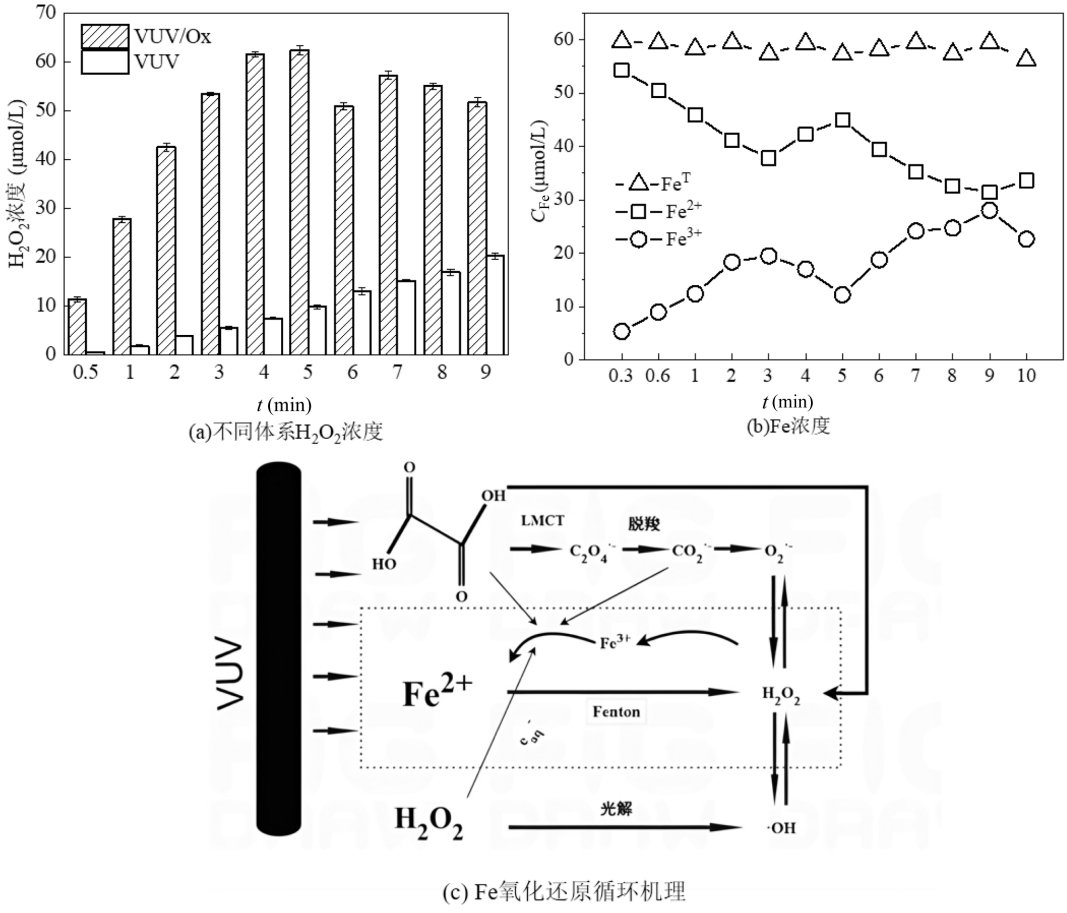


图 6 H_2O_2 浓度分析及铁的氧化还原循环

Fig.6 Analysis of H_2O_2 concentration and redox cycle of iron

如图 6(b)所示,在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中 Fe^{2+}浓度在 0~3min 时逐渐减少,从 60μmol/L 降至 41.13μmol/L,同时 Fe^{3+}浓度在此时由 0μmol/L 增至 18.29μmol/L,但在 3~5min 内 Fe^{2+}浓度出现短暂的增加,后续又呈现递减趋势.分析造成这一现象的原因,在 0~3min 时间段内 Fe^{2+}在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中参加了 ARG 的降解反应并被氧化成 Fe^{3+}.在酸性条件下(pH=3), Fe^{3+}能

与 Ox 形成络合物($[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$),在 VUV 照射下被还原为 Fe^{2+} ($[Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{2-}$)如式(10)[25].此外, VUV 活化水分子生成的 e_{aq}^-能够还原 Fe^{3+}促进 ARG 降解如式(11)、(12)和(13).在反应进行到 5min 时继续向 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系内加入 60mg/L 的 ARG 和 0.7mmol/L 的 Ox 溶液,较传统芬顿工艺因为体系内部存在着铁的氧化还原循环持续维持较高的 Fe^{2+}浓度[26],所以继续向体系内加入 Ox 和污染物就能持续维持较高的降解效果,弥补了传统芬顿工艺 Fe^{3+}还原为 Fe^{2+}较慢,导致系统需要维持反应速率,就需要频繁投加 Fe^{2+}的弊端.

$$2H_2C_2O_4 + 2H_2O \xrightarrow{hv} 4HCOOH + O_2 \quad (8)$$

$$HCOOH + O_2 \rightarrow H_2O_2 + CO_2 \quad (9)$$

$$[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{hv} [Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{2-} + C_2O_4^{\cdot-} \quad (10)$$

$$Fe^{3+} + \cdot CO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 \quad (11)$$

$$Fe^{3+} + H_2C_2O_4^- \rightarrow Fe^{2+} + \cdot C_2O_4^- + 2H^+ \quad (12)$$

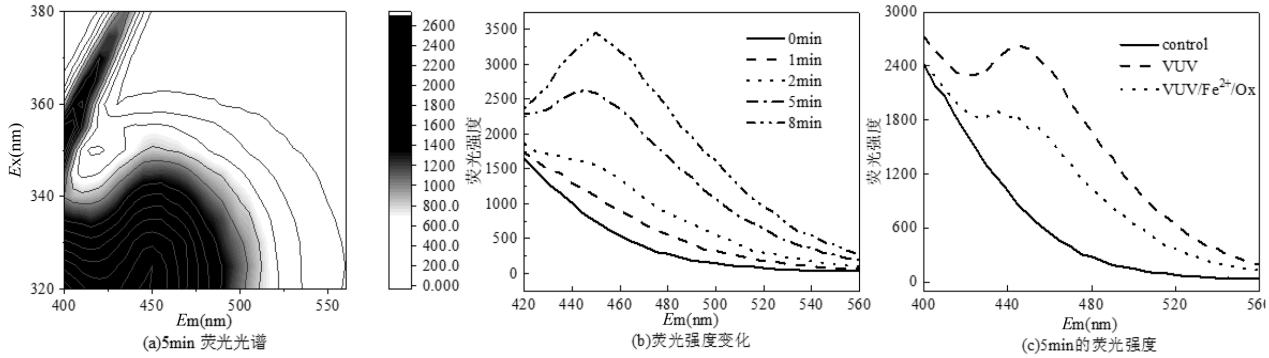
$$Fe^{3+} + e_{aq}^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (13)$$

2.4　主要 ROS 表征及自由基捕获实验

选择 ROS 荧光光谱和自由基捕获实验表征 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中的主要 ROS 类别.香豆素(COU)可与·OH 特异性反应生成具有荧光特性的 7-羟基香豆素(7-HC)[27],图 7(a)中在 5min 时检测到的 7-HC 荧光峰,证明了·OH 的产生.图 7(b)中,未处理的 COU 几乎没有 7-HC 荧光峰且 7-HC 荧光峰强度随时间增加而增加.图 7(c)中,对比 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系在 5min 时产生的 7-HC 荧光峰明显高于 VUV 体系,说明 Fe^{2+}和 Ox 的加入对·OH 的产生有着明显的促进作用.与 COU 类似,4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并氧杂恶二唑(NBD-Cl)被用于表征 $O_2^{\cdot-}$[28],因为它与 $O_2^{\cdot-}$特异性反应生成荧光产物.图 7(e)中,未处理的 NBD-Cl 也没有荧光峰且其荧光产物的荧光峰强度随时间增加而增加,最终趋于稳定.图 7(f)中,对比 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系在 5min 时荧光峰轻度与 VUV 相类似,表明 VUV 促进了 $O_2^{\cdot-}$的形成.

在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中,对于 ROS 清除剂,通常叔丁醇(TBA)在淬灭·OH 时的反应速率高达 6.0×10^8L/(mol·s)[29].糠醇(FFA)与·OH 和 $^1O_2$ 反应速率分别为 1.5×10^{10}L/(mol·s)和 1.2×10^8L/(mol·s)[30-31],可同时捕获溶液中的·OH 和 $^1O_2$;采用超氧化物歧化酶(SOD)特征捕获 $O_2^{\cdot-}$.因此在图 7(g~i)中 TBA、SOD 和 FFA 对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 产生了不同程度的抑制效果,其抑制遵循 FFA>TBA>SOD.加入 TBA 后的抑制不仅证实了·OH 的产生,也表明了·OH 在降解 ARG 过程中的重要作用.加入 SOD 的抑制作用也证明了 $O_2^{\cdot-}$的存在,但其贡献较·OH 较小.加入 FFA 后较 TBA 更明显抑制效果也表明 $^1O_2$ 的生成,因此 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 过程中由·OH 起主导作用,其次是 $O_2^{\cdot-}$,$^1O_2$ 的作用最小.

先前的研究报道了亚砜(例如,二甲基亚砜(DMSO)、甲基苯基亚砜(PMSO)和甲基对甲苯基亚砜(TMSO))在酸性和中性溶液中通过氧原子转移步骤被 Fe(IV)氧化成相应的砜,与·OH 诱导的产物有显著差异[32-33];通过使用这种方法,为 Fe(IV)的生成鉴定提供了证据.如图 7(j)所示,在 VUV 和 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中反应 10min 均未检测到有 $PMSO_2$ 生成;此时 PMSO 的消耗均为处理期间光解消耗.因此在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 过程中不存在 Fe(IV)影响.



(a)5min 荧光光谱　(b)荧光强度变化　(c)5min的荧光强度

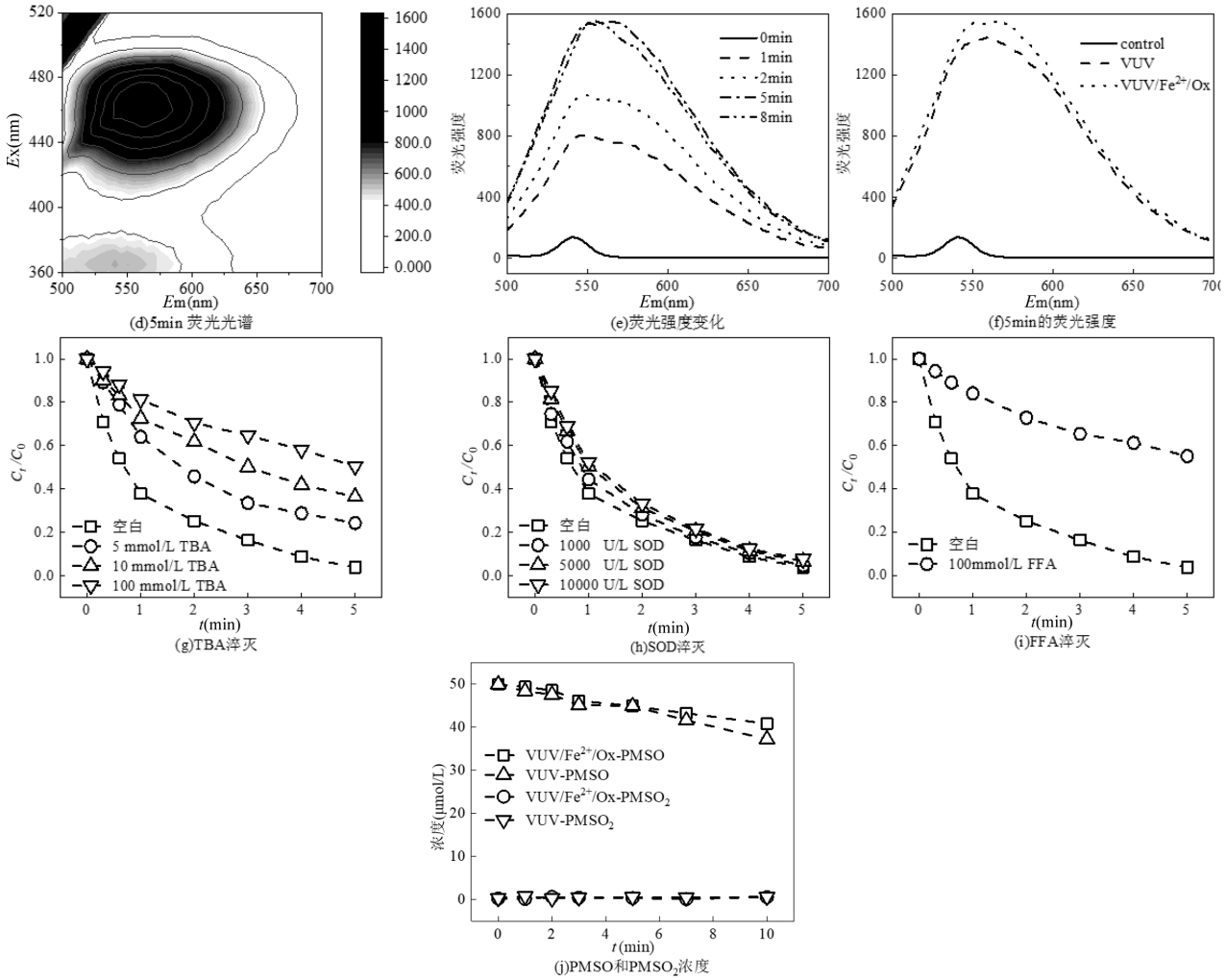
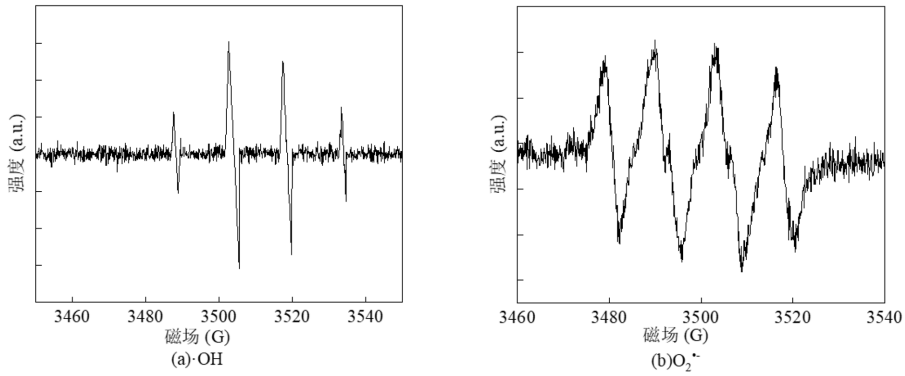


图 7 自由基捕获实验

Fig.7 Free radical trapping experiments

通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)检测,如图 8,EPR 观测到 DMPO−·OH 加合物的特征 1:2:2:1 四重峰,证实了·OH 的产生.同时,检测到 TEMP−$^1O_2$ 的 1:1:1 三重峰,这是 $^1O_2$ 存在的特征信号. 此外,谱图中出现了 DMPO−$O_2^{\bullet-}$加合物的复杂谱图(其表观峰高比约为 1:1:1:1),表明存在 $O_2^{\bullet-}$,上述实验均能证明体系内存在·OH、$O_2^{\bullet-}$、$^1O_2$ 是促进 ARG 降解的主要 ROS.据报道 DMPO 通常用作原位检测反应中产生的 e_{aq}^-的捕获剂[34],产生具有 DMPO−H 信号的 EPR 谱.此外 DMPO−H 自旋加合物有 9 个分裂峰,这些峰的信号强度为 1:1:2:1:2:1:2:1:1,这也证明了 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 过程中 e_{aq}^-的存在.



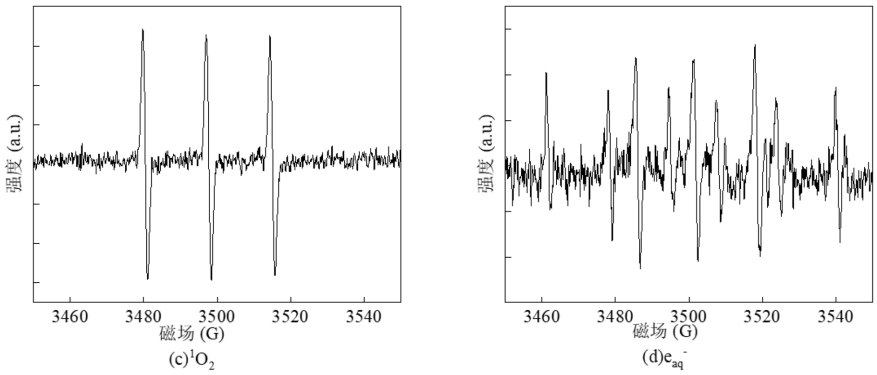


图 8　EPR 检测

Fig.8　EPR measurements

2.5　无机阴离子影响

如图 9 所示,10mmol/L4 种无机阴离子的加入均会对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 产生不同程度的抑制作用.当加入 HCO_3^-的浓度仅为 10mmol/L 时,5min 时 ARG 的去除率为 72.8%;分析原因,一方面 HCO_3^-加入到溶液中时会使整个溶液呈碱性,碱性环境抑制了 ARG 的降解;另一方面,加入溶液中的 HCO_3^-被认为会有效淬灭溶液中的·OH(k=8.5×10^8L/(mol·s)如式(14)[34],尽管 $CO_3^{\cdot-}$具有一定的氧化能力,但其选择性强且寿命较短[35];在 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中占主要作用的 ROS 即为·OH,随着·OH 的消耗,就会对整个体系的降解产生影响,进而降低 ARG 的降解速率.对于其他 3 种无机阴离子,SO_4^{2-}对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 的影响是最小的;外加 SO_4^{2-}对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 影响最小,主要原因是 SO_4^{2-}基本不与体系中的氧化物质发生发应.外加 10mmol/L 的 SO_4^{2-}时,VUV/Fe^{2+}/Ox 对于 ARG 的降解率为 85.8%,此时体系内所存在的 SO_4^{2-}会吸收 VUV 光子产生光屏蔽效应,故对 ARG 降解速率产生影响.HCO_3^-、Cl^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}对 VUV 光子的摩尔吸光系数分别为(464±64),(3307±164),(4736±216)和(396±29)L/(mol·cm),同时 H_2O 和 Ox 的摩尔吸光系数分别为(0.0324±0.008),(150±23)L/(mol·cm)[36],阴离子较高的摩尔吸光系数会干扰 VUV 裂解水分子、Fe^{3+}向 Fe^{2+}的氧化还原循环和 Ox 分解.NO_3^-和 Cl^-的加入对 ARG 降解抑制的主要原因是对于·OH 淬灭反应,但 Cl^-淬灭·OH 产生二级自由基($ClHO^{\cdot-}$和 $Cl^{\cdot}$)如式(15)和(16)的氧化性较 NO_3^-淬灭·OH 所产生二级自由基($NO_3^{\cdot}$)如式(17)更强[37],所以 NO_3^-比 Cl^-对 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 产生的抑制作用更加严重.

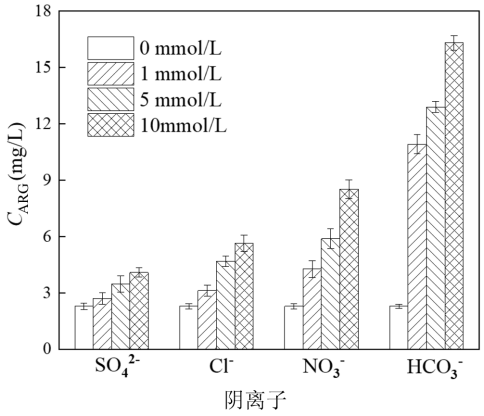


图 9　无机阴离子对降解过程的影响

Fig.9　Effect of inorganic anions on the degradation process

t_0 时刻 C_{ARG}= 60mg/L, pH=3, T=5min

$$HCO_3^- + \cdot OH \rightarrow CO_3^{\cdot-} + OH^- + H^+ \quad (14)$$

$$Cl^- + \cdot OH \rightarrow ClHO^{\cdot-} \quad (15)$$

$$ClHO^{\cdot-} + H^+ \rightarrow H_2O + Cl^{\cdot} \quad (16)$$

$$NO_3^- + \cdot OH \rightarrow NO_3^{\cdot} + OH^- \quad (17)$$

2.6　ARG 降解紫外吸收光谱及机理分析

如图 10 所示,VUV/Fe^{2+}/Ox 体系在 509nm 处出现最大的吸收峰,这是由于降解 ARG 过程中偶氮基与芳香环共轭体系的电子跃迁所致[38],当反应 5min 时 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系结构中的偶氮键几乎全部被生成的 ROS 氧化断裂;另一个吸收峰在 345nm 处,这是 ARG 结构中的苯环结构,在 5min 时吸收峰也几乎消失.因此可以总结出,VUV/Fe^{2+}/Ox 体系在降解 ARG 过程中所生产的活性物种通过攻击 ARG 中的偶氮键和苯环结构等助色基团,进而使 ARG 去除脱色, DELL'ARCIPRETE 等的研究也与该结论相一致[39].

VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 过程的机理如下:因 VUV 可以裂解水产生 H_2O_2,添加 Fe^{2+}使体系生成更多的 ROS 降解有机物,但 VUV/Fe^{2+}体系在近中性条件下生成 ROS 的速率并不理想甚至存在一定的水解沉淀,因此引入 Ox 来缓解这一现象; VUV 辐射 Ox 能够原位增加溶液中原位生成的 H_2O_2 浓度,并且 Ox 中所含有的羧基基团也会转化为其他 ROS 来提升体系的氧化性能;VUV/Fe^{2+}/Ox 体系中的 Fe^{2+}充分利用裂解水产生的 H_2O_2 生成·OH 降解 ARG,还会将部分 Fe^{2+}氧化成 Fe^{3+},生成的 Fe^{3+}通过水解或与 ARG 的中间产物结合在 VUV 的照射下被重新还原为 Fe^{2+},同时伴随新的·OH 产生.但随着 H_2O_2 浓度的增加也会对部分·OH 发生淬灭反应形成 $O_2^{\bullet-}$,因此 ARG 主要通过上述过程中所生成·OH 和 $O_2^{\bullet-}$对 ARG 进行降解.

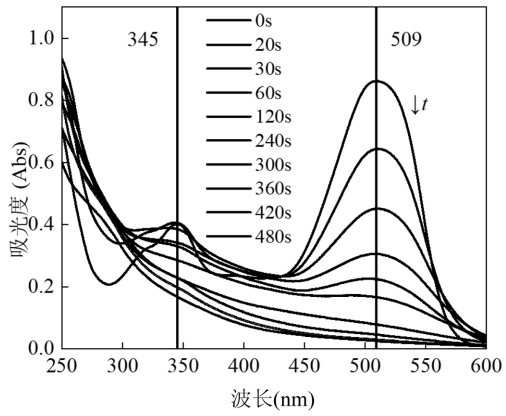


图 10 ARG 降解过程紫外吸收光谱

Fig.10 Ultraviolet absorption spectra during ARG degradation

2.7 ARG 降解过程中间产物分析

采用高效液质联用仪(LC−MS)获得了降解的色谱图,并结合质谱分析获得了 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系降解 ARG 的中间体,降解路径如图 11 所示.LC−MS 检测到 16 种中间产物,反应前期·OH 直接攻击发色基团偶氮键,断裂 N=N 双键形成苯胺(*m/z*=93)和 1−氨基−2−萘酚−4−磺酸(*m/z*=241),同时伴随乙酰胺脱落(*m/z*=59).生成的产物苯胺(*m/z*=93)进一步脱氨基、氨基氧化再羟基化生成苯(*m/z*=79)、硝基苯(*m/z*=122)和邻硝基苯酚(*m/z*=138).·OH 进一步氧化芳香环形成苯二甲酸(*m/z*=165)和马来酸(*m/z*=115).苯环开环产物推测为丁酸(*m/z*=88)、草酸(*m/z*=90)、丙酸(*m/z*=74)、琥珀酸(*m/z*=118)、乙酸(*m/z*=60)等,小分子物质最终会进一步矿化为 CO_2 和 H_2O.

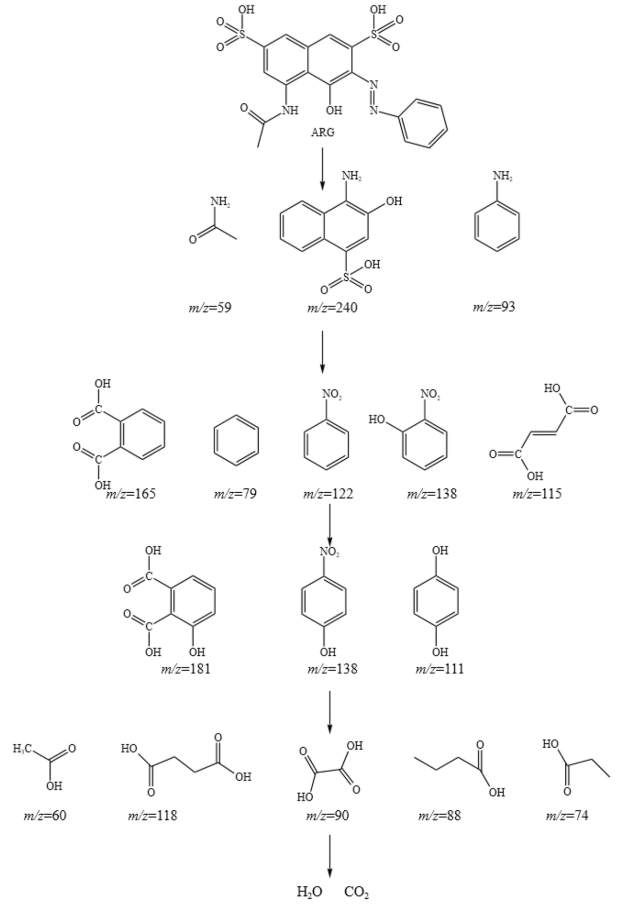


图 11 ARG 降解中间产物分析

Fig.11 Analysis of ARG degradation intermediates

2.8 ARG 降解过程 TOC 变化

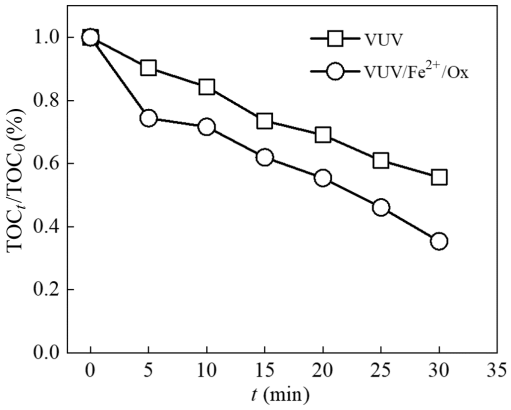


图 12 ARG 降解过程 TOC 变化

Fig.12 Changes in TOC during ARG degradation

随着反应的进行,体系内 ARG 逐渐被降解生成

中间产物,反应体系内的活性自由基将进一步把生成的中间产物氧化为小分子物质,并进一步矿化为 CO_2 和 H_2O.如图 12 所示,随着反应的进行,2 种体系内 TOC 含量均呈现出逐渐减少的趋势,但 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的矿化情况更好,在 30min 时 TOC 的去除率达到 64.6%,是单一 VUV 体系的 1.5 倍.根据两种体系矿化情况对比表明基于 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系的高级氧化技术对于 ARG 存在着优异的降解效果.

2.9　处理成本及经济效益分析

依据最佳反应参数,确定 VUV/Fe^{2+}/Ox 工艺处理 ARG 的成本估算条件为:ARG 初始浓度 60mg/L、去除率 96.2%,Fe^{2+} 与 Ox 浓度分别为 0.06 和 0.7mmol/L,反应时间 5min,VUV 功率为 10W,处理量为 500mL;试剂成本采用工业级原料,$FeCl_2·4H_2O$ 按 80 元/kg、Ox 按 15 元/kg;电价按工业平均电价 0.635 元/kWh 计.该工艺的药剂成本为 32.91 元/kgARG、电耗为 18.34 元/kgARG.对比传统 Fenton 工艺中的试剂用量[40]:Fe^{2+}=0.3597mol/L, H_2O_2= 33.3mg/mL 可处理约 1g/L 的染料废水,其中 H_2O_2 按 40 元/L,其药剂成本约 93.7 元/kg ARG.该工艺具有投资省、工艺简单、操作方便等特点,考虑设备成本、折旧及日常维护等费用后,具有较好的经济性.

3　结论

3.1　基于 VUV 光激发的新型无外源氧化剂工艺(VUV/Fe^{2+}/Ox),用于高效降解工业废水中有机污染物 ARG,Ox 作为替代 H_2O_2 的有机酸不仅可以生成 H_2O_2 与 Fe^{2+} 形成芬顿体系还较 H_2O_2 更加稳定和安全.实验结果表明,该工艺在 Fe^{2+} 浓度为 0.06mmol/L、Ox 浓度为 0.7mmol/L 时,显著提升了一级反应速率常数(k_{obs}),较传统芬顿工艺提高 4~19.8 倍.

3.2　VUV/Fe^{2+}/Ox 工艺的优势在于经 VUV 辐射能够原位产生·OH、$O_2^{\bullet-}$、e_{aq}^- 和 H_2O_2,其中 H_2O_2 和 Fe^{2+} 发生芬顿反应促进·OH 的生成,而 $O_2^{\bullet-}$ 和 e_{aq}^- 则促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+},铁离子的氧化还原循环效果使得该体系优于传统芬顿工艺需反复补充 Fe^{2+},并且在近中性条件下也能表现出良好的稳定性.

3.3　自由基捕获实验和 EPR 检测表明,·OH 和 $O_2^{\bullet-}$ 为降解 ARG 过程中主要的 ROS,而 VUV/Fe^{2+}/Ox 体系生成的 $^1O_2$ 在降解 ARG 过程中也可以起到促进的作用但效果相对较小.

3.4　水环境中常见的无机阴离子对 VUV/Fe^{2+}/Ox 降解 ARG 均为抑制效果,且抑制效果遵循 HCO_3^->NO_3^->Cl^->SO_4^{2-} 的顺序.

3.5　紫外吸收光谱图及 LC-MS 中间产物降解路径图分析发现致使 ARG 脱色的原因是生成的 ROS 率先攻击 ARG 结构中存在的偶氮键,再攻击苯环,使其断裂、开环,最终脱色.

参考文献:

[1] 张　桐,张　波,李　玉.三种白腐真菌脱色噻嗪染料亚甲基蓝 [J]. 菌物学报, 2018,37(9):1243-1250.
Zhang T, Zhang B, Li Y. Decolorization of thiazine dye methylene blue by three white rot fungi [J]. Journal of Mycology, 2018,37(9): 1243-1250.

[2] 郭琬琳,刘章林,沈　飞.生物质灰渣对甲基橙废水的去除性能及机制 [J]. 太阳能学报, 2021,42(1):379-384.
Guo W L, Liu Z L, Shen F. Removal performance and mechanism of biomass ash on methyl orange wastewater [J]. Journal of Solar Energy, 2021,42(1):379-384.

[3] 丛　阳,苏日辉,杨绍鑫,等.薄层色谱-表面增强拉曼光谱技术定量检测辣椒制品中的 4 种苏丹红染料 [J]. 食品科学, 2025,46(14): 337-344.
Cong Y, Su R H, Yang S X, et al. Quantitative determination of four Sudan red dyes in chili products by thin-layer chromatography-surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Food Science, 2025, 46(14):337-344.

[4] Paz C B, RAraujo R S, Oton L F, et al. Acid red 66Dye Removal from aqueous solution by Fe/C-based composites: adsorption, kinetics and thermodynamic studies [J]. Materials, 2020,13(5):1107.

[5] 王玥璐,海士坤,韩佳骏,等.水流驱动的 MoS_2/PVDF 多孔膜降解水中四环素机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):795-802.
Wang Y L, Haishikun, Han J J, et al. Mechanism of water-driven degradation of tetracycline in water by MoS_2/PVDF porous membranes [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2025,45 (2):795-802.

[6] Jakob L, Hashem T M, Burki S, et al. Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: oxidative degradation of 4-chlorophenol [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993, 75(2):97-103.

[7] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment [J]. Chemical Reviews, 1993,93(2):671-698.

[8] Wang N, Zheng T, Zhang G, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016,4(1):762-787.

[9] Liu Y, Zhao Y, Wang J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404:124191.

[10] 陈徐庆,唐玉朝,伍昌年,等.真空紫外活化过氧化氢降解有机染料废水研究 [J]. 应用化工, 2024,53(7):1587-1593.
Chen X Q, Tang Y C, Wu C N, et al. Degradation of organic dye wastewater by vacuum ultraviolet activated hydrogen peroxide [J]. Applied Chemical Engineering, 2024,53(7):1587-1593.

[11] Huang M, Zhou T, Wu X, et al. Distinguishing homogeneous-heterogeneous degradation of norfloxacin in a photochemical Fenton-like system (Fe_3O_4/UV/oxalate) and the interfacial reaction mechanism

[J]. Water Research, 2017,119:47−56.
[12] Pan Y, Wang Q, Zhou M, et al. Kinetic and mechanism study of UV/pre−magnetized−Fe_0/oxalate for removing sulfamethazine [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,398:122931.
[13] Pan Y, Bu Z, Li X, et al. oxalate Enhanced Organic Pollutant Removal with a UV/Fe0 System: Performance, Mechanisms, and Role of oxalate [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2021,232(3):99.
[14] Xu T, Fang Y, Tong T, et al. Environmental photochemistry in hematite−oxalate system: Fe(III)−oxalate complex photolysis and ROS generation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,283:119645.
[15] Wang J, Bai R. Formic acid enhanced effective degradation of methyl orange dye in aqueous solutions under UV–Vis irradiation [J]. Water Research, 2016,101:103−113.
[16] Wang W L, Jing Z B, Zhang Y L, et al. Assessing the chemical−free oxidation of trace organic chemicals by VUV/UV as an alternative to conventional UV/H_2O_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(16):7113−7123.
[17] Li K, Ma S, Zou C, et al. Unrecognized role of organic acid in natural attenuation of pollutants by mackinawite (FeS): the significance of carbon−center free Radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(49):20871−20880.
[18] 辛思怡,张成武,王瑛琪,等.氨基羧酸类配体强化 Fe^{2+}活化分子氧降解对硝基酚 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5630−5638.
Xin S Y, Zhang C W, Wang Y Q, et al. Enhanced degradation of p−nitrophenol by aminocarboxylic acid ligands strengthening Fe^{2+} activated molecular oxygen [J]. China Environmental Science, 2024, 44(10):5630−5638.
[19] Liang J, Wu J, Gan P, et al. The synergistic effect of radical and non−radical processes on the dephosphorization of dimethoate by vacuum ultraviolet: The overlooked roles of singlet oxygen atom and high−energy excited state [J]. Water Research, 2023,247:120775.
[20] Pan H, Huang Y, Li J, et al. Coexisting oxidation and reduction of chloroacetaldehydes in water by UV/VUV irradiation [J]. Water Research, 2022,214:118192.
[21] Chen B, Huang Y, Zhang Q, et al. Formation of Nitrite and Hydrogen Peroxide in Water during the Vacuum Ultraviolet Irradiation Process: Impacts of pH, Dissolved oxygen, and Nitrate Concentration [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(3):1682−1689.
[22] Zhang Y, Miao S, Wang Y, et al. Performance and oxidation mechanism of VUV photo–Fenton in simultaneous removal of Ni−EDTA and hypophosphite: decomplexation, low−valent phosphorous oxidation and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,485:150148.
[23] Wang L, Zhang Q, Chen B, et al. Some issues limiting photo(cata)lysis application in water pollutant control: A critical review from chemistry perspectives [J]. Water Research, 2020,174:115605.
[24] 陈徐庆,唐玉朝,伍昌年,等.真空紫外协同 Co^{2+}催化过硫酸氢钾降解罗丹明 B [J]. 环境科学研究, 2024,37(4):822−834.
Chen X Q, Tang Y C, Wu C N, et al. Vacuum ultraviolet synergistic Co^{2+}−catalyzed degradation of rhodamine B by potassium persulfate [J]. Environmental Science Research, 2024,37(4):822−834.
[25] Chen X, Wang J, Yang B, et al. Reevaluation for UV photolysis of Fe(III) inducing tetracycline abatement: Overlooked significance of complexation−assistance in environmental fates of antibiotics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,458:131909.
[26] 梁 卉,晏彩霞,张 悦,等.可见光/棓酸协同 Fe^{3+}活化高碘酸盐降解磺胺嘧啶 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2827−2838.
Liang H, Yan C X, Zhang Y, et al. Visible light/malic acid synergistically activates Fe^{3+} to degrade sulfadiazine using periodate [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2025,45(5):2827−2838.
[27] Wang C, Guan X, Wang W, et al. Degradation difference of fluoroquinolones by vacuum ultraviolet (VUV) and VUV/Fe^{2+} processes: Performance, mechanism, and influencing factors [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,424:130555.
[28] Hu X, Zhu M. Were persulfate−based advanced oxidation processes really understood? basic concepts, cognitive biases, and experimental details [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(24): 10415−10444.
[29] Wang C, Du J, Liang Z, et al. High−efficiency oxidation of fluoroquinolones by the synergistic activation of peroxymonosulfate via vacuum ultraviolet and ferrous iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,422:126884.
[30] Mohammadi S, Moussavi G, Kiyanmehr K, et al. Degradation of the antiviral remdesivir by a novel, continuous−flow, helical−baffle incorporating VUV/UVC photoreactor: Performance assessment and enhancement by inorganic peroxides [J]. Separation and Purification Technology, 2022,298:121665.
[31] Pestovsky O, Bakac A. Aqueous ferryl(IV) ion: kinetics of oxygen atom transfer to substrates and oxo exchange with solvent water [J]. Inorganic Chemistry, 2006,45(2):814−820.
[32] Pang S Y, Jiang J, Ma J. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in fenton reaction [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(1):307−312.
[33] Madden K P, Taniguchi, et al. The role of the DMPO−hydrated electron spin adduct in DMPO−OH spin trapping [J]. Free Radical Biol, 2001,30:1374−1380.
[34] Liu B, Huang B, Ma X, et al. Recent advances in peracetic acid−based advanced oxidation processes for emerging pollutants elimination: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3):112927.
[35] 尹汉雄,唐玉朝,黄显怀,等.紫外光强化 Fe(Ⅱ)−EDTA 活化过硫酸盐降解直接耐酸大红 4BS [J]. 环境科学研究, 2017,30(7):1105−1111.
Yin H X, Tang Y C, Huang X H, et al. UV−enhanced Fe(II)−EDTA−activated persulfate degradation of direct acid−resistant Big Red 4BS [J]. Environmental Science Research, 2017,30(7):1105−1111.
[36] Wang C, Zhao Z, Deng X, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe^{2+}/PS process at wide pH range: Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426:131921.
[37] 郭 琦,赵保卫,杨 珂,等.铁改性乌拉草生物炭活化过氧乙酸降解水中的罗丹明 B [J]. 中国环境科学, 2025:1−12.
Guo Q, Zhao B W, Yang K, et al. Degradation of rhodamine B in water by activation of peroxyacetic acid by iron−modified uracil biochar [J]. China Environmental Science, 2025:1−12.
[38] 宋美荣,崔淑敏,岳鹏华.超声辅助纳米铁降解酸性红 G 的实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2009,32(10):30−34.
Song M R, Cui S M, Yue P H. Experimental study of ultrasound−assisted nano−iron degradation of acidic red G [J]. Environmental Science and Technology, 2009,32(10):30−34.
[39] Dell'arciprete M L, Soler J M, Santos−juanes L, et al. Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals [J]. Water Research, 2012,46(11):3479−3489.
[40] Liu R. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo−Fenton processes [J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(1):1−6.

作者简介：王 坤(1980−),男,安徽亳州人,副教授,硕士,主要从事水处理理论与技术研究.发表论文数量 50 余篇.wangkun@ahjzu.edu.cn.