

腐殖酸分子结构对电-Fenton 性能的影响探究

黄彬彬^{1,2†}, 尹含双¹, 曹兴凯¹

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 环境生物与控制教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 采用超滤分级得到不同分子量的腐殖酸组分, 并通过傅里叶红外、紫外可见、三维荧光光谱等表征其分子结构的差异. 用基于 Pd/Fe₃O₄ 纳米催化剂的新型电芬顿技术去除不同分子量的腐殖酸与 Cr(VI) 形成的复合污染物. 研究表明, 随着腐殖酸分子量的增大, 其矿化效果越好, HA5(87.6%) > HA4(79.0%) > HA3(76.8%) > HA2(70.0%) > HA1(62.9%), 且短时间内高分子量腐殖酸有较好的去除. 这归因于高分子量腐殖酸表面的阴离子与 Pd/Fe₃O₄ 发生静电吸附. 此外, 苯环取代度更高、共轭结构更多的高分子腐殖酸优先被原位生成的 ·OH 氧化为多羟基化中间体, 进而氧化开环, 最终矿化为 CO₂ 和 H₂O. 而在 TOC 相同条件下, 低分子量腐殖酸中短链羧酸占比较高, 其与 ·OH 的反应活性低, 矿化速率慢. 总铬的去除同样遵循 HA5(91.8%) > HA4(88.2%) > HA3(85.9%) > HA2(85.4%) > HA1(85.1%) 的顺序, 因为高分子量腐殖酸中含有更多能与 Cr 发生络合作用的活性位点, 可在电解体系中协同去除 Cr. 本研究表明了腐殖酸分子结构对金属纳米颗粒协同电化学氧化性能和与重金属相互作用的影响, 为揭示腐殖酸与 Cr(VI) 复合污染物的环境行为及其有效去除提供重要参考.

关键词: 超滤分级; 腐殖酸; 铬; 分子结构; 电化学氧化

中图分类号: X592

文献标志码: A

Effects of the Molecular Structure of Humic Acid on the Catalytic Performance of Electro-Fenton

HUANG Binbin^{1,2†}, YIN Hanshuang¹, CAO Xingkai¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: Humic acids (HAs) with different molecular weights were obtained by ultrafiltration method, and their molecular structures were respectively characterized by FTIR, UV-vis and Fluorescence spectra. A novel electro-Fenton process based on Pd/Fe₃O₄ nanocatalyst was applied for the effective and simultaneous removal of HAs and Cr(VI). The results showed that a better mineralization efficiency of HAs was achieved with the increase of their molecular weights, following a descending trend of HA5(87.6%) > HA4(79.0%) > HA3(76.8%) > HA2(70.0%) > HA1

* 收稿日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5177091149), National Natural Science Foundation of China(5177091149)

作者简介: 黄彬彬(1984—), 男, 河南安阳人, 湖南大学副教授, 博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: binbinhuang@hnu.edu.cn

(62.9%). The HAs with high molecular weights was found to exhibit higher removal efficiency, which was attributed to the electrostatic interaction between the negatively charged HAs molecules and the Pd/Fe₃O₄ nanoparticles. Moreover, the HAs with high molecular weights that possess more conjugated structures and more substituted groups on the benzene rings were readily attacked by the reactive species ·OH, underwent ring-opening reactions till completely mineralized into CO₂, whereas the HAs with low molecular weights that have high percentage of carboxylic acids were less active to react with ·OH, resulting in a weak TOC removal efficiency. Meanwhile, the removal of total Cr followed the same decreasing trend of HA5(91.8%) > HA4(88.2%) > HA3(85.9%) > HA2(85.4%) > HA(85.1%), for the HAs with high molecular weights could provide more complexation sites to chromium species, contributing to the removal of Cr(VI) in the developed electrochemical system. In this work, we show that the molecular structures of HAs have effects on the catalytic performance of Pd/Fe₃O₄ nanoparticles-promoted electrochemical process for the removal of TOC and Cr(VI).

Key words: ultrafiltration; humic acids; Cr(VI); molecular structure; electrochemical oxidation

腐殖酸是一类由高分子量和低分子量物质通过超分子作用结合在一起的非均相芳香族化合物,一般以芳环为中心,然后链接许多醚键、酯键等构成直链或支链结构^[1]. 其作为最常见的天然有机物,广泛存在于水体和土壤中,影响着生态系统的物质循环和能量流动^[2]. 一方面,腐殖酸可以作为吸附剂去除水体中有毒的微量金属和有机污染物,还可以作为还原剂引发电子转移,将重金属和有机氯化物还原为无毒的低价态^[3-4];另一方面,高分子量的腐殖质类物质的生物可利用性极低,与卤素表现出强烈的反应活性,被广泛认为是饮用水消毒过程中产生的潜在致癌性副产物的前躯体^[5]. 此外,溶解性的腐殖酸还会干扰水处理工艺,显著影响水污染治理的最终产物. 腐殖质物质的这些环境行为都与其结构组成密切相关,因此将这类复杂的混合物分为相对均一的物质组分进行研究,有助于更好地了解此类物质的分子结构在环境中的作用^[6]. 许多研究者通过元素分析、红外光谱和核磁共振等表征方法分析过不同级分腐殖酸的结构^[7],但目前腐殖酸分子结构对电化学氧化性能的影响以及其与重金属间的相互作用的研究尚未见报道.

纳米颗粒协同催化的电化学高级氧化技术被认为是一种清洁高效的污染物治理技术,已很好的用于环境治理中^[8]. 本课题组前期构建了 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒协同催化的新型电-Fenton 技术,并成功应用于同步去除水体中腐殖酸和 Cr(VI)形成的复合污染. 研究表明,该体系对有机物和重金属的复合污染物

有较好的协同去除作用,其中腐殖酸主要通过由电解水原位生成的 H₂O₂ 与纳米颗粒上溶出的 Fe²⁺ 反应生成的 ·OH 进行氧化去除,而 Cr(VI) 可被 Pd 表面生成的活泼性氢还原为 Cr(III)^[9]. 但其中腐殖酸的不同结构与 Cr(VI) 的相互作用及其对电催化性能的影响尚未进行深入探讨. 本研究采用超滤分级得到了不同级分的腐殖酸,并以其和 Cr(VI) 作为目标污染物进行电解实验,通过分析电解结果,表明了有机物分子结构对电化学氧化性能及其对重金属离子吸附性能的影响,为揭示腐殖酸与 Cr(VI) 复合污染物的环境行为及其有效去除提供重要参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

化学试剂:腐殖酸(黄腐酸≥90%),购于上海麦克林生化科技有限公司;从国药集团购买的分析纯重铬酸钾、七水合硫酸亚铁、六水合三氯化铁、乙酸钡、甲酸钠等.

仪器:数显直流稳定电源(PS-305DF,香港龙威仪器有限公司);搅拌式超滤装置(MSC300超滤杯,上海摩速科学器材有限公司);数显控磁力搅拌器(ZNCL-S-5D,巩义市予华仪器有限责任公司);总有机碳测定仪(TOC-5000A,日本岛津);紫外可见分光光度计(SPECORD PLUS,德国耶拿);傅里叶红外光谱仪(TENSOR27,德国布鲁克);三维荧光光谱仪(日立 F-4500,日本)等.

1.2 实验方法

1.2.1 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备

Fe₃O₄ 纳米颗粒通过共沉淀法合成:将 0.695 1 g FeSO₄·7H₂O 和 1.350 0 g FeCl₃·6H₂O 溶解于 100 cm³ 去离子水中,待固体完全溶解后逐滴加入 20 cm³ 饱和氨水,充分反应 30 min,用足量的去离子水冲洗生成的固体并用磁铁收集,置于 60 ℃ 的真空干燥箱中干燥整夜,得到黑色固体研成粉末后密封保存备用。

Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒采用水热法制备:将 0.105 0 g Pd (AC)₂ 溶于 60 ℃ 3 cm³ 浓度为 1 mol/L HCl 溶液中,用 1 mol/L NaOH 调反应液 pH 至中性,加入 1.0 g Fe₃O₄ 搅拌 30 min,以便 Pd(AC)₂ 转化为 PdO,且均匀分散在 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面.然后加入 20 cm³ 浓度为 3 mol/L 甲酸钠溶液,70 ℃ 反应 4 h,将 PdO 还原为单质钯,过滤洗涤制备的材料,将其置于 60 ℃ 的真空干燥箱中干燥整夜.纳米材料需要现制现用,以保证其较好的催化活性。

1.2.2 腐殖酸的超滤分级

称取 1.0 g 腐殖酸溶于 50 cm³ 浓度为 1 mol/L NaOH 中,超声处理 30 min,以便腐殖酸完全溶解,定溶于 1 000 cm³ 容量瓶,配制 1 g·dm⁻³ 的腐殖酸储备液.采用搅拌式超滤装置,用不同相对分子质量的 MSC80050 型超滤膜 (1 kDa、5 kDa、10 kDa、50 kDa、100 kDa) 进行粒径分离,得到 5 个不同级分的腐殖酸组分,分别命名为 HA1 (< 1 kDa)、HA2 (< 5 kDa)、HA3 (< 10 kDa)、HA4 (< 50 kDa)、HA5 (< 100 kDa)。

1.2.3 电解实验

配制 100 mg·dm⁻³ 腐殖酸和 20 mg·dm⁻³ Cr(VI) 的混合溶液 200 cm³,用硫酸调节 pH 为 3.0,取初始样.然后加入 1.420 4 g 硫酸钠做电解质,投加 1.0 g Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒,调 pH 为 3.0,搭建 55 mm×25 mm×2 mm 的掺硼金刚石电极(BDD)为阳极,25 mm×25 mm×0.2 mm 的铂片(Pt)为阴极,电极间隔为 3.5 cm 的电解装置进行电解实验,设置恒定电流为 40 mA,控制实验温度为 25℃,磁力搅拌器转速为 1 000 r/min,电解 8 h。

1.3 污染物检测和材料表征

腐殖酸的浓度用 TOC (Total Organic Carbon) 间接表征,傅里叶红外、紫外可见、三维荧光光谱表征不同组分腐殖酸的分子结构.紫外分光光度法 ($\lambda = 540$ nm) 和火焰原子吸收光谱法 (PEAA700, 美国) 检测溶液中的 Cr(VI) 和总铬。

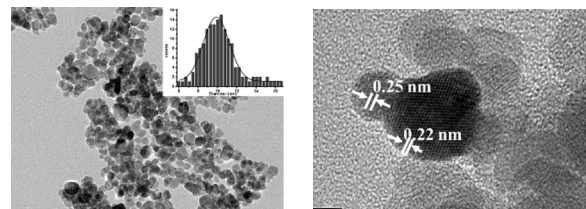
利用场发射扫描电子显微镜 (TEM, JEM-3010, 日本) 和 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max 2550X) 表征 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒的形貌和晶型结构。

2 结果与讨论

2.1 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒的表征

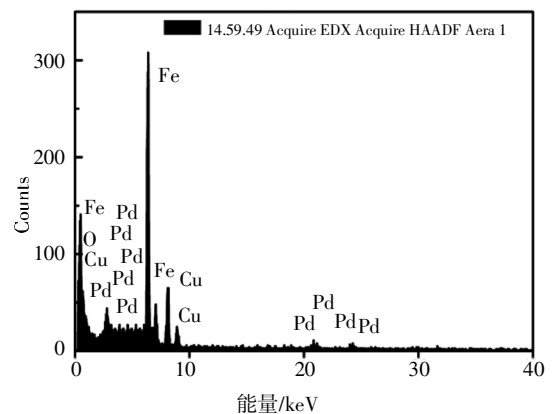
2.1.1 Pd/Fe₃O₄ 的形貌分析

通过 TEM 表征 Pd/Fe₃O₄ 的表面形态,如图 1(a) 所示,纳米颗粒呈球形,颗粒分散均匀,直径约 (9.89±0.11) nm,无明显聚集现象.图 1(b) HRTEM 显示,Fe₃O₄ 纳米颗粒和 Pd 单质的晶格间距分别为 0.25 nm 和 0.22 nm,对应 Fe₃O₄ 面心立方的 (311) 晶面与 Pd 的 (111) 晶面,其中 Pd 的 (111) 晶面被认为是最具催化活性的表面^[10]. Pd/Fe₃O₄ 纳米粒子 EDS 点扫描分析能谱如图 1(c) 所示,在颗粒表面观测到 Pd 的存在,证明 Pd 已成功负载到 Fe₃O₄ 表面。



(a) Pd/Fe₃O₄ 的 TEM 形貌图

(b) Pd/Fe₃O₄ 的 HRTEM 图



(c) Pd/Fe₃O₄ 的 EDS 图

图 1 Pd/Fe₃O₄ 形貌图

Fig.1 The morphology of Pd/Fe₃O₄

2.1.2 Pd/Fe₃O₄ 的晶型结构分析

图 2 是纳米材料反应前后的 XRD 衍射谱图,其中 2θ 分别为 30.1°、35.4°、43.1°、57.0° 和 62.5° 的衍射峰,属于 Fe₃O₄ 的立方脊柱结构,能很好地对应 Fe₃O₄ (220)、Fe₃O₄ (311)、Fe₃O₄ (400)、Fe₃O₄ (511) 和 Fe₃O₄ (440) 晶面 (magnetite, PDF, No.97-015-8744),而 2θ 为 40.5°、46.5° 和 68.1° 位置的衍射峰,对应单质 Pd (111)、Pd(200) 和 Pd(220) 晶面 (palladium, PDF, No. 97-064-8675)^[11]. 其中 2θ 为 40.5° 的衍射峰最尖锐强烈,说明 Pd 主要以 (111) 晶面存在,与 HRTEM 的表

征结果相符. 反应后的纳米催化剂出现两个微弱的新峰, 2θ 分别为 18.3° 和 74.1° , 属于铬酸铁(FeCr_2O_4)的特征衍射峰(chromite, PDF, No.34-0140), 表明六价铬被还原为三价铬, 并以铬酸铁的形式沉积在材料表面.

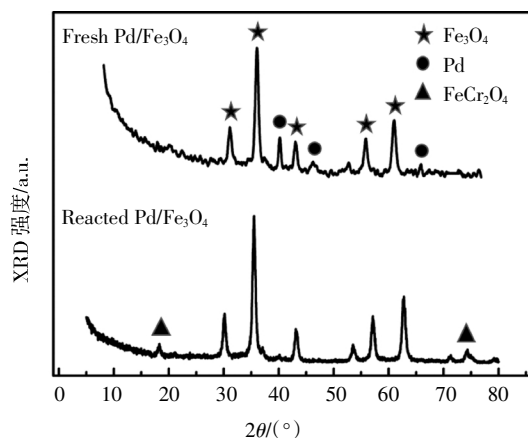


图2 新鲜制备和反应完的 $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ XRD 能谱图
Fig.2 XRD patterns of the freshly and reacted $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs

2.2 不同级分腐殖酸的结构表征

2.2.1 腐殖酸的含量

根据不同级分腐殖酸的 TOC 浓度, 计算不同级分腐殖酸的含量, 如图 3 所示, 低分子量的腐殖酸(< 1 kDa) 占 17.0%, $1\sim 5$ kDa 的腐殖酸含量最多, 占 41.7%, 其次是 $10\sim 50$ kDa 的腐殖酸, 占 34.8%, 而分子量在 $50\sim 100$ kDa 和 $5\sim 10$ kDa 的含量较少, 仅占 3.4% 和 3.1%.

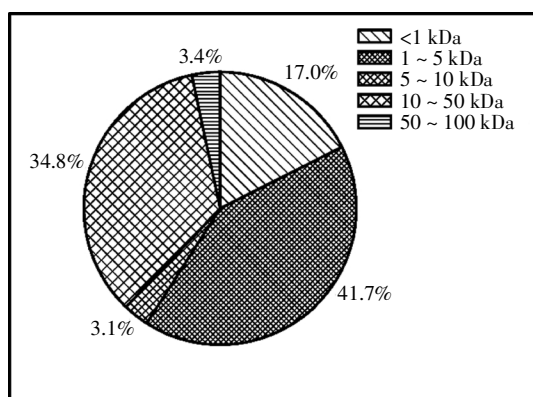


图3 腐殖酸中不同分子量的构成及占比
Fig.3 Content of different molecular size of humic acids

2.2.2 紫外可见光谱

图 4 为腐殖酸的紫外可见光谱图, 其中两个特征吸收峰分别隶属于含有共轭体系的芳环(256 nm)和小分子的醛酮(352 nm). 高分子量的腐殖酸结构中拥有更加庞大的共轭体系及众多的醛酮官能团结

构, 且随着分子量的降低, 醛酮类物质的占比增大. Rodriguez 等^[12]提出使用两个不同波长的吸光度比值来表征腐殖酸的结构, 以消除腐殖酸浓度的影响和单一波长数据的不足. 253 nm 和 203 nm 处的吸光度比值(A_{253}/A_{203})可用于表征腐殖酸中苯环的取代基(羰基、羧基、羟基)的丰富度^[13-14]. 经计算, 随着分子量的增大, A_{253}/A_{203} 不断增大, HA1 (0.357) $<$ HA2 (0.374) $<$ HA3 (0.475) $<$ HA4 (0.513) $<$ HA5 (0.628), 表明高分子量腐殖酸中芳环的取代度更高, 重金属的络合位点更多.

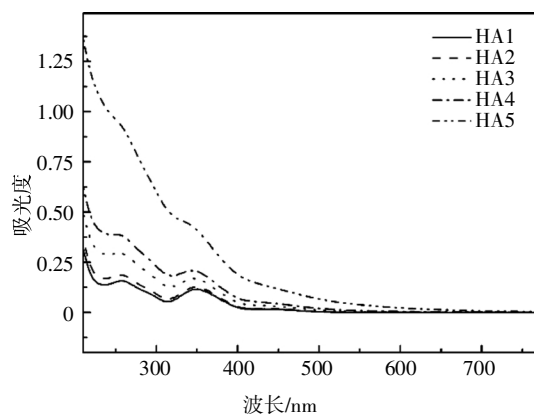


图4 不同级分的腐殖酸的紫外可见光谱

Fig.4 UV-vis spectra of different molecular size of humic acids

2.2.3 傅里叶红外光谱

如图 5 所示, 各组分腐殖酸在 3500 cm^{-1} 处有明显的属于酚、醇、羧基等的 $-\text{OH}$ 吸收峰, 且随着分子量的增大峰强度逐渐减弱. 高分子量腐殖酸在 2980 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处出现了分别归因于脂肪结构的对称和不对称的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰, 说明其脂肪链更发达^[2]. 1720 cm^{-1} 有属于羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 且低分子量腐殖酸中峰形更加突出. 1460 cm^{-1} 处的吸收峰认为是芳环($\text{C}=\text{C}$)和脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 的振动^[5], 高分子量腐殖酸在峰两侧出现多个尖峰, 说明其芳环中的取代基数量较多, 与 A_{253}/A_{203} 结果吻合. 各组分在 1180 cm^{-1} 处有属于饱和醇和糖类的吸收峰, 随着分子量的增大而增强. 由此可见, 高分子量腐殖酸中苯环的取代度更高, 低分子量组分中羧酸的占比更大.

2.2.4 三维荧光光谱

不同级分的腐殖酸含有不同的荧光组分, 其三维荧光光谱图和激发(E_x)、发射(E_m)特征图如图 6 所示. HA1 仅在 $E_x/E_m=220$ nm/ 280 nm 处有荧光中心(区域 I), 属于低激发波长类蛋白(酪氨酸)荧光峰; HA2 组分在区域 II 出现了属于紫外区类富里酸($E_x/$

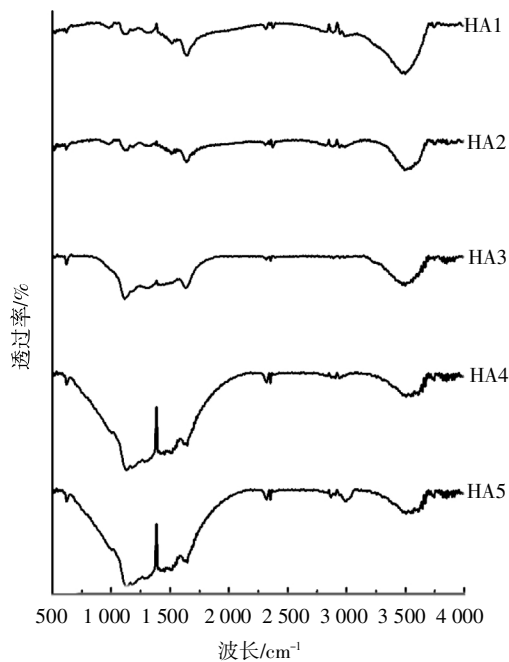


图5 腐殖酸的红外吸收光谱

Fig.5 FTIR spectra of humic acids

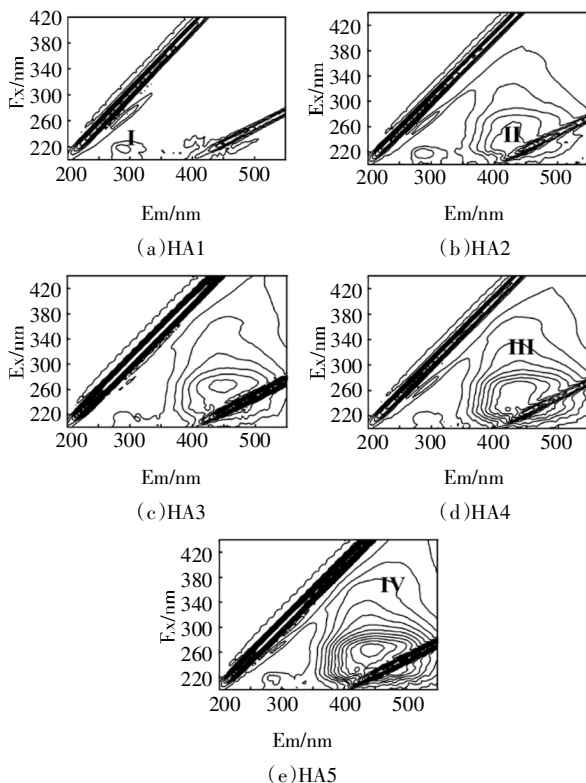


图6 不同分子量的腐殖酸的三维荧光光谱

Fig.6 3D fluorescence spectra of different molecular weight of humic acids

Em=260 nm/440 nm)的荧光;HA3 组分中紫外区类富里酸荧光强度增强;在 HA4 和 HA5 组分中进一步出

现了可见区类富里酸 (Ex/Em=310 nm/450 nm 区域 III)和类腐殖酸 (Ex/Em=375 nm/450 nm 区域 IV)荧光^[16].表明低分子量的腐殖酸含有更多的类蛋白质物质,随着分子量的增大,腐殖质类物质逐渐增多.且区域 IV 的有机物是芳香性和极性取代基的主要来源^[13],易与重金属络合,这与紫外可见和红外光谱的结果一致.

2.3 电解结果分析与讨论

为揭示腐殖酸不同分子结构对以 Pd/Fe₃O₄ 为颗粒催化剂的电-Fenton 体系同步去除腐殖酸和 Cr(VI)的效能影响,对含有不同级分但初始 TOC 浓度相同的腐殖酸和一定量铬酸根的混合溶液分别进行电解实验.比较降解结果发现(图 7),高分子量腐殖酸的去除速率更快,5 min 内 HA5 组分有近 58%的 TOC 从溶液中去除,明显高于 HA4 组分(去除率为 31.4%),HA3 和 HA2 组分 5 min 的去除率仅在 10%左右,而 HA1 组分短时间内几乎没有去除.经检测不同级分腐殖酸的 Zeta 电位为:HA5 (-25.8 eV) < HA4 (-23.7 eV) < HA3 (-20.8 eV) < HA2 (-19.6 eV) < HA1 (-0.104 eV),可见高分子量腐殖酸表面的阴离子较多,而 Pd/Fe₃O₄ 的等电点约为 6.5, pH=3 时纳米颗粒表面带正电,因此,高分子量组分与 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒间的静电吸引作用更强^[17].其次,由于负电荷间的相互排斥,高分子量腐殖酸呈线性,同一个腐殖酸分子可多次附着在同一个或不同的 Fe 离子上,以金属氧化物为桥梁连接成复合物^[18].所以高分子量腐殖酸能在短时间内较快地从溶液中去除.

经过 8 h 电解,各级分腐殖酸均有较好的去除,且随着分子量的增大,矿化率逐渐升高,HA1 组分有 62.9%的腐殖酸被矿化为 CO₂,HA2 组分矿化率升至 70.0%,HA3 组分矿化率为 76.8%,HA4 组分矿化率为 79.0%,HA5 组分的矿化率高达 87.6%.电化学氧化腐殖酸的过程是以纳米颗粒催化原位生成的强氧化性·OH 为媒介,攻击大分子腐殖酸结构,取代芳环上的侧链基团,进而氧化形成稳定性较差的多羟基化中间体,进一步氧化开环形成短链羧酸和无机离子,最终矿化为 CO₂^[19-20].且短链羧酸与原位生成的·OH 反应活性低,主要通过 BDD(·OH)氧化,矿化速率慢^[1].由前文结构分析可知,在 TOC 相同的条件下,高分子量腐殖酸中共轭结构更多,芳环上的取代基丰富度更高,其与·OH 的反应活性更强,而低分子量腐殖酸中短链羧酸占比较高,被·OH 氧化的速率较慢,相同电解条件下高分子量腐殖酸的矿化率更高.

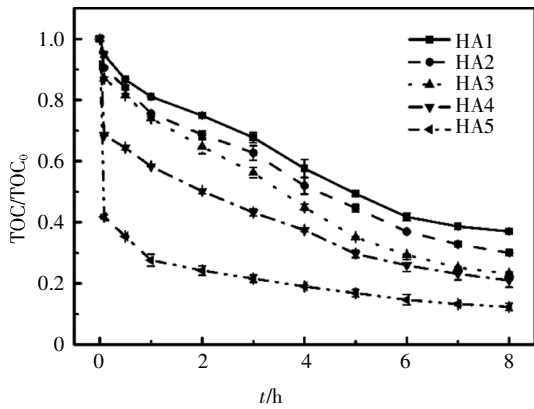
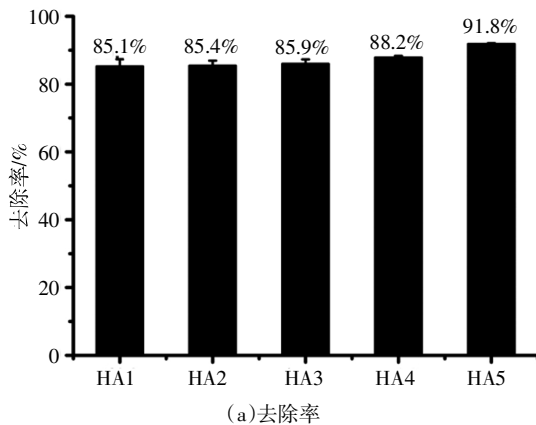


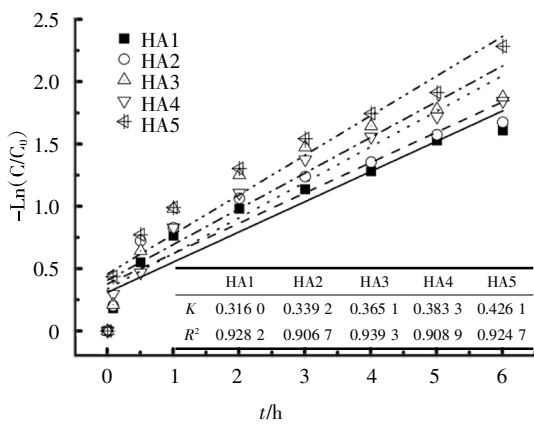
图7 不同电解体系中 TOC 的去除率

Fig.7 The removal of TOC in different electrolytic systems

各体系中 Cr(VI)均可在 0.5 h 内完全去除,且总铬的去除率均达到 85%以上,但仍显示出差异(图 8 (a)),8 h 电解后 HA5 组分中总铬去除率高达 91.8%,HA4 组分去除率为 88.2%,HA3 组分去除率为 85.9%,HA2 组分去除率为 85.4%,HA1 组分去除率为 85.1%,可见高分子量的腐殖酸与铬的协同作用更强.且随着分子量的升高,总铬的去除速率逐渐



(a)去除率



(b)反应速率

图8 不同电解体系中总铬的去除率和反应速率

Fig.8 The removal efficiency and reaction kinetics of total Cr in different electrolytic systems

加快,表现为反应速率常数的增大(图 8(b)),HA1 (0.316 0 h⁻¹)< HA2(0.332 9 h⁻¹)< HA3(0.365 1 h⁻¹)< HA4(0.383 3 h⁻¹)< HA5(0.426 1 h⁻¹).腐殖酸分子中的络合基团数量决定了其与金属离子作用的强弱,高分子量腐殖酸中芳环上的取代基数目更多,与 Cr 的吸附配位作用更强,协同去除效果更好.

为探究电解不同级分腐殖酸的环境影响,计算不同电解体系中的能耗(E_c)(见式(1)).随着分子量的升高,电解所需的能耗由 HA1 组分的 0.105 3 kWh·(gTOC)⁻¹ 逐渐降为 0.092 1 kWh·(gTOC)⁻¹ (HA2)、0.089 9 kWh·(gTOC)⁻¹ (HA3)、0.087 5 kWh·(gTOC)⁻¹ (HA4),HA5 组分仅需 0.069 kWh·(gTOC)⁻¹.本研究提出的新型电化学氧化技术比其他电化学降解腐殖酸技术能耗少了近两个数量级(2.7~4.7 kW·h (gTOC)⁻¹)^[1].表明以 Pd/Fe₃O₄ 为颗粒电极的电化学氧化体系是一种非常节能的水体污染物治理方法.

$$E_c = \frac{E_{cell} I t}{V_s \Delta(\text{TOC})_{\text{EXP}}} \quad (1)$$

式中: E_{cell} 是电源电压的均值,V; I 是施加的电流,mA; t 是电解时间,h; V_s 是溶液体积,L; $\Delta(\text{TOC})_{\text{EXP}}$ 是 TOC 的去除量,mg·dm⁻³.

3 结论

本研究以不同级分的腐殖酸和 Cr(VI)形成的复合污染物为目标污染物,采用以 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒为催化剂的新型电化学高级氧化技术,探究有机物分子结构对电化学氧化性能和对重金属离子吸附络合作用的影响.研究表明,该体系对不同级分的腐殖酸均有较好的去除效果,且随着腐殖酸分子量的增大,其与·OH 的反应活性增强,矿化效果更好.探究原因发现,反应 pH 下带负电的高分子量腐殖酸可与 Pd/Fe₃O₄ 发生静电吸附,大分子腐殖酸以纳米颗粒为桥梁形成复合物,能快速从溶液中去掉.同时,由于高分子腐殖酸共轭结构较多,芳环上取代度更大,致使其与·OH 的反应活性更强,故高分子量腐殖酸更容易与纳米材料表面原位生成的·OH 发生氧化反应,从而达到更好的去除效果(8 h 矿化率可达 87.9%).而相同 TOC 条件下,低分子量腐殖酸结构中短链羧酸占比较高,其与 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒的静电作用较弱,主要通过 BDD(·OH)氧化,矿化速率慢.另外,总铬的去除也遵循相同的规律,高分子量腐殖酸组分中苯环上的官能团可为重金属提供更多的活性络合位点,在电-Fenton 体系中起到协同去除

Cr(VI)的作用. 腐殖酸的分子结构对纳米颗粒协同电-Fenton 过程同步去除腐殖酸与 Cr(VI)具有重要影响.

参考文献

- [1] TRELLU C, PÉCHAUD Y, OTURAN N, *et al.* Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-fenton processes: mineralization efficiency and modelling [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 32–41.
- [2] SU Y, HU E, FENG M, *et al.* Comparison of bacterial growth in response to photodegraded terrestrial chromophoric dissolved organic matter in two lakes [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1203–1214.
- [3] MAURER F, CHRISTL I, HOFFMANN M, *et al.* Reduction and re-oxidation of humic acid: influence on speciation of cadmium and silver [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46: 8808–8816.
- [4] LI L, ZHAO Z, HUANG W, *et al.* Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 1025–1037.
- [5] LAMSAL R, WALSH ME, GAGNON G A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter [J]. *Water Reserach*, 2011, 45: 3263–3269.
- [6] 李丽, 冉勇, 傅家谟, 等. 超滤分级研究腐殖酸的结构组成 [J]. *地球化学*, 2004, 33: 387–394.
LI L, RAN Y, FU J M, *et al.* Ultrafiltration fractionation to study the structural composition of humic acid [J]. *Geochimica*, 2004, 33: 387–394. (In Chinese)
- [7] SUTTON R, SPOSIT G. Molecular structure in soil humic substances the new view [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 9009–9015.
- [8] GANIYU S O, ZHOU M H, MARTÍNEZ-HUITLE C A. Heterogeneous electro-fenton and photoelectro-fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 103–129.
- [9] HUANG B, QI C, YANG Z, *et al.* Pd/Fe₃O₄ nanocatalysts for highly effective and simultaneous removal of humic acids and Cr (VI) by electro-fenton with H₂O₂ in situ electro-generated on the catalyst surface [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 337–350.
- [10] OGASAWARA S, KATO S. Palladium Nanoparticles captured in microporous polymers a tailor-made catalyst for heterogeneous carbon cross-coupling reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 4608–4613.
- [11] GHANBARI N, HOSEINI S J, BAHRAMI M. Ultrasonic assisted synthesis of palladium-nickel/iron oxide core-shell nanoalloys as effective catalyst for Suzuki-Miyaura and p-nitrophenol reduction reactions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 39: 467–477.
- [12] RODRIGUEZ F J, SCHLENGER P, GARCIA-VALVERDE M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and (1)H NMR techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 623–637.
- [13] DENG Y, CHEN N, FENG C, *et al.* Research on complexation ability, aromaticity, mobility and cytotoxicity of humic-like substances during degradation process by electrochemical oxidation [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 811–820.
- [14] WANG T C, QU G Z, REN J Y, *et al.* Evaluation of the potentials of humic acid removal in water by gas phase surface discharge plasma [J]. *Water Research*, 2016, 89: 28–38.
- [15] 阳虹, 李永生, 张玉贵. 红外光谱和核磁共振对腐植酸分子结构的表征 [J]. *煤炭转化*, 2013, 36: 72–76.
YANG H, LI Y S, ZHANG Y G. Characterization of humic acid molecular structure by Infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance [J]. *Coal Conversion*, 2013, 36: 72–76. (In Chinese)
- [16] ROSEMCORYAN D, DIANEMCKKNIGH T. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 8142–8149.
- [17] 汤智, 赵晓丽, 吴丰昌, 等. 不同来源腐殖酸在纳米四氧化三铁上的吸附及其沉降性的影响 [J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1520–1528.
TANG Z, ZHAO X L, WU F C, *et al.* The interaction between Fe₃O₄ nanoparticle and different source humic acid, and the influence on nanoparticle suspension [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1520–1528. (In Chinese)
- [18] GREGOR J E, NOKES C, FENTON E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation [J]. *Water Research*, 1997, 31: 2949–2958.
- [19] BENSALAHN, KHODARY A, ABDEL-WAHAB A. Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189: 479–485.
- [20] OTURAN M A, EDELAHI M C, OTURAN N, *et al.* Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97: 82–89.