

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019040806

王鸿斌, 王群, 刘义青, 等. 亚铁活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 869-875.

WANG Hongbin, WANG Qun, LIU Yiqing, et al. Degradation of diclofenac by ferrous activated persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 869-875.

亚铁活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠*

王鸿斌 王 群 刘义青 付永胜** 吴 鹏

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都, 611756)

摘 要 研究了 Fe^{2+} 活化过硫酸盐(PS)对水中双氯芬酸钠(DCF)的降解, 调查了 pH、 Fe^{2+} 用量、PS 用量、 Cl^- 、常见过渡金属离子以及常见还原剂对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 的影响. 结果表明: DCF 在 pH 2.0—9.0 范围内均有一定的去除效果, 且 pH 3.0 时效果最佳; Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的最佳投加摩尔比为 1:1, 过量的 Fe^{2+} 可消耗部分硫酸根自由基从而抑制 DCF 降解; Cl^- 对 DCF 的降解具有一定的促进作用, 且 Cl^- 浓度越大, 促进作用越大; Ce^{3+} 和 Co^{2+} 对 DCF 的降解几乎没有影响, 而 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 具有一定的促进作用; 抗坏血酸和硫代硫酸钠具有双重作用, 在低浓度时对 DCF 的降解具有促进作用, 高浓度时呈现抑制作用, 而盐酸羟胺和亚硫酸氢钠在研究的浓度范围内均呈现促进作用.

关键词 双氯芬酸钠, 过硫酸盐, 亚铁离子, 硫酸根自由基, 高级氧化技术.

Degradation of diclofenac by ferrous activated persulfate

WANG Hongbin WANG Qun LIU Yiqing FU Yongsheng** WU Peng

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 611756, China)

Abstract: In this study, the influence of pH, Fe^{2+} dosage, PS dosage on the degradation of diclofenac (DCF) by Fe^{2+} activated persulfate (PS) was investigated. The effect of Cl^- , common transition metal ions, and reductants on DCF degradation by Fe /PS was also evaluated. It was found that DCF could be effectively degraded in the pH range of 2.0—9.0, and the optimal pH was 3.0. The optimal Fe^{2+} /PS molar ratio for DCF reduction was found to be 1:1, while excessive Fe^{2+} would inhibit the degradation by acting as a $\text{SO}_4^{\cdot -}$ scavenger. In addition, Cl^- could promote the degradation of DCF, and higher concentrations of Cl^- were beneficial to the promotion effect. Ce^{3+} and Co^{2+} had little effect on the degradation of DCF, while Cu^{2+} and Mn^{2+} had a slight promotion. Ascorbic and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ showed dual effects, which promoted the degradation of DCF at low concentrations but inhibited it at high concentrations. Both $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ and NaHSO_3 had an obvious promotion effect on the degradation of DCF.

Keywords: diclofenac, persulfate, ferrous, sulfate radical, advanced oxidation process.

近年来, 药品和个人护理产品(PPCPs)潜在的环境安全风险引起了公众的关注^[1-2]. 双氯芬酸钠

2019 年 4 月 8 日收稿(Received: April 8, 2019).

* 四川省科技厅重大专项(2018SZDX0026)及重点研发项目(2017SZ0175)和中央高校基本科研业务费科技创新项目(2682018CX32)资助.

Supported by Sichuan Science and Technology Programs (2018SZDX0026, 2017SZ0175) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2682018CX32).

** 通讯联系人, E-mail: fuyosh@163.com

Corresponding author, E-mail: fuyosh@163.com

(DCF)作为一种典型的 PPCPs,是一种合成的非甾体抗炎镇痛药,每天被世界各地数百万人广泛使用.目前已在污水处理厂、地表水、地下水、甚至在自来水中频繁检出,浓度在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间^[3-4].一些研究表明,痕量的 DCF 在环境中会对水生生物产生不良影响,对生态系统和人类健康构成潜在威胁^[5].由于其亲脂性、化学稳定性和与其他药物使用时毒性增加,传统的水处理工艺难以降解 DCF.因此,有必要采用其他技术消除水环境中的 DCF.

在 DCF 降解方面,现已报道了一些先进的高级氧化方法,包括:Fenton 氧化法^[6-7]、光化学氧化法^[8-10]、电化学氧化法^[11]、臭氧氧化法^[12]、超声波辐射法^[13-14]和光子束流辐射^[15].近年来,过硫酸盐(PS)高级氧化技术用于难生物降解有机物的消除受到广大环境工作者的关注,该技术通过外界作用催化活化 PS 使其过氧键分裂产生硫酸根自由基,进一步去除目标污染物.其中 Fe^{2+} 离子活化过硫酸盐所需活化能较低,且高效、经济、无毒,因此该方法具有良好的发展前景.目前,利用 Fe^{2+} /PS 处理水中 DCF 的研究鲜有报道.

本文拟采用 Fe^{2+} /PS 技术处理 DCF 模拟废水,调查 pH、 Fe^{2+} 用量、PS 用量、 Cl^- 、常见过渡金属离子、常见还原剂对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 的影响,为 Fe^{2+} 活化过硫酸盐降解水环境中 DCF 的应用提供技术理论支撑.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 试剂

双氯芬酸钠(DCF,纯度 $\geq 98\%$)购自阿拉丁公司;过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸锰(MnSO_4)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴(CoSO_4)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、抗坏血酸(HA_2)均为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司;甲醇(CH_3OH ,色谱级)购自 Fisher Scientific 公司.氢氧化钠(NaOH)和硫酸(H_2SO_4)用来调节溶液的初始 pH 值,购自天津科密欧化学试剂有限公司;去离子水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)用于实验中溶液的配置.

1.2 实验方法

所有实验均在 250 mL 烧杯中进行,通过恒温磁力搅拌装置控制搅拌速度 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$.在烧杯中加入 100 mL 浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DCF 溶液以及干扰离子或常见还原剂,用 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液将其调节至所需初始 pH 值,同时加入 1 mL 现配的 FeSO_4 溶液和 1 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 储备溶液,反应开始进行,反应过程中不对溶液 pH 进行控制.在一定的时间间隔取 1 mL 样品,用 50 μL 的甲醇淬灭剂终止反应.所有实验至少进行两次,取平均值计算去除率.

1.3 分析方法

DCF 浓度采用高效液相色谱仪(Waters 2695)测定.操作条件:固定相为 C18 柱($4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$),流动相为 1%乙酸水溶液与甲醇($V/V = 25/75$)的混合物,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 276 nm,柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,进样体积为 20 μL .

溶液 pH 采用 PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁)进行测定.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 pH 值的影响

本次考察了初始 pH 值在 2.0—9.0 范围内对 Fe^{2+} 活化 PS 降解 DCF 的影响,结果如图 1a 所示.可以看出,初始 pH 值为 2.0 时,DCF 的去除效率最差,可能的原因是 pH 过低时 H^+ 虽在一定程度上可催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,但 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的来源主要为 Fe^{2+} 活化 PS,而 pH 2.0 时, Fe^{2+} 大部分以 $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$ 存在,不能有效的活化 PS^[16].初始 pH 值为 3.0 时,DCF 的去除效率最佳,其原因可能为:1)在酸性条件下,由于酸催化作用促进 PS 的分解(式 1)^[17],从而产生更多的硫酸根自由基氧化降解 DCF;2)在 $\text{pH}\geq 4.0$ 时, Fe^{2+} 易与溶液中的 OH^- 离子发生络合,一定程度上阻碍了 Fe^{2+} 对 PS 的活化作用,进一步影响 DCF 的去除;

3) DCF 的 pK_a 值为 4.15, 当 $pH \geq 4.15$ 时, DCF 以去质子化状态存在, 由于电子斥力的作用, 影响了去质子化的 DCF 与硫酸根自由基的结合^[18]. 随着初始 pH 值的上升 DCF 的降解效率降低, 但 pH_0 值为 5.0、7.0 和 9.0 时系统对 DCF 降解效率相差不大, 其原因可能为: $Na_2S_2O_8$ 储备溶液呈酸性, 加入反应液后导致 pH 值降低; 反应初 Fe^{2+} 迅速被 PS 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 发生水解也会使溶液 pH 值降低; 整个降解过程在几乎弱酸条件下完成 (见图 1b), 而硫酸根自由基的形成在弱酸碱条件下不受 pH 的影响^[19]. 本结果与 Fe^{2+} /PS 降解敌草隆、对乙酰氨基酚的结果基本一致^[19-20].

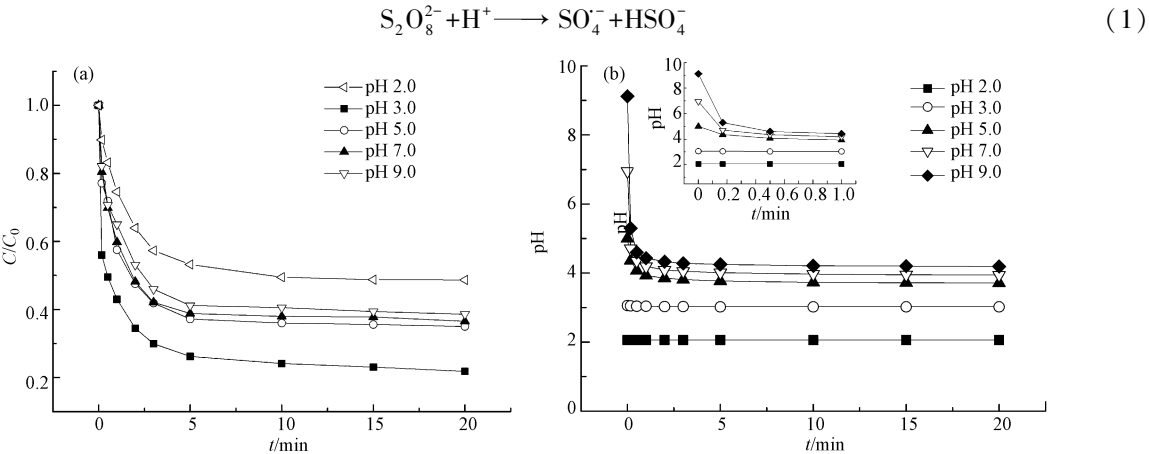


图 1 pH 对 DCF 降解的影响 (a), 反应过程中 pH 的变化情况 (b)
[DCF]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [PS]₀ = 200 μmol·L⁻¹, [Fe²⁺]₀ = 100 μmol·L⁻¹, T = 25 °C
Fig.1 Effect of pH (a) and changes in pH (b) on DCF degradation by Fe²⁺/PS

2.2 Fe²⁺ 浓度的影响

Fe²⁺ 浓度对 DCF 降解的影响如图 2 所示. 可以看出, 未投加 Fe²⁺ 时, 20 min 内 DCF 几乎不被降解; 当 Fe²⁺ 初始浓度从 50 μmol·L⁻¹ 增加到 200 μmol·L⁻¹, 反应 20 min 后, DCF 的降解率从 63% 增加到 96%; 然而, 继续增大 Fe²⁺ 的投加量至 400 μmol·L⁻¹, 反应结束时, DCF 的降解率仅有 47%.

实验结果表明, Fe²⁺ 作为电子供体可有效地催化 PS 产生硫酸根自由基 (式 2), 并在一定范围内随着 Fe²⁺ 浓度的增加, DCF 的降解效率随之增大, 当 Fe²⁺ 与 S₂O₈²⁻ 的摩尔比为 1:1 时, DCF 去除率达到最大; 随着 Fe²⁺ 浓度的进一步增加, 过量的 Fe²⁺ 可消耗部分硫酸根自由基 (式 3), 与溶液中的 DCF 形成竞争反应, 从而抑制 DCF 的降解.

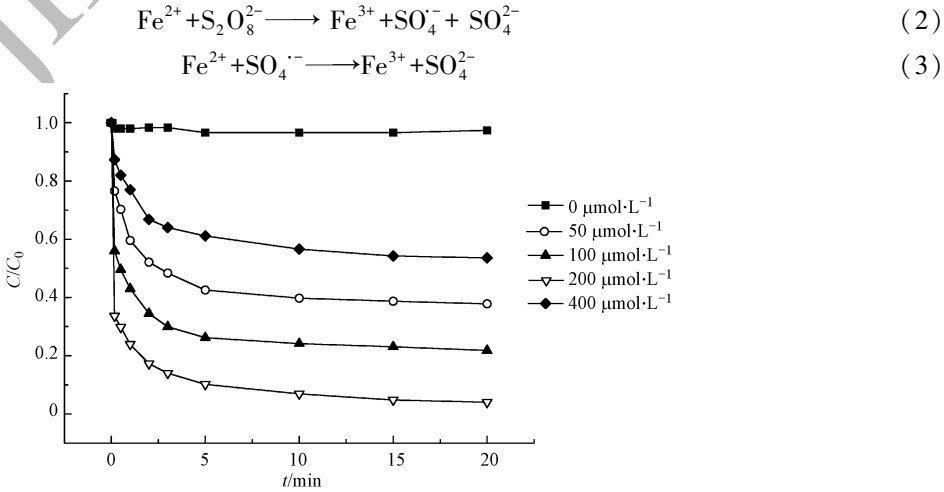


图 2 Fe²⁺ 浓度对 DCF 降解的影响
[DCF]₀ = 10 μmol·L⁻¹, [PS]₀ = 200 μmol·L⁻¹, [pH]₀ = 3.0, T = 25 °C
Fig.2 Effect of Fe²⁺ concentration on DCF degradation by Fe²⁺/PS

2.3 PS 浓度的影响

PS 浓度对 DCF 降解的影响见图 3.结果显示,单独的 Fe^{2+} 对 DCF 的降解没有任何效果;随着 PS 投加浓度的增加,DCF 的降解效率也随之增大,PS 的投加浓度从 $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过程中,DCF 去除效率从 31.2% 增至 78.3%,呈现显著增加;而当 PS 的投加浓度从 $200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DCF 的去除效果增加不明显,反应 20 min 后 DCF 去除率仅增加 2.2%.这说明在一定范围增加 PS 的投加浓度可提高硫酸根自由基的产量,但过高浓度的 PS 并不能显著提高 DCF 的降解率,因为在 PS 过量时,活化剂 Fe^{2+} 的浓度成为了该系统的制约因素,在活化 PS 过程中 Fe^{2+} 被快速消耗转化成 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 与 PS 反应速率慢,导致 Fe^{2+} 的再生速率低,从而抑制了硫酸根自由基的持续产生.考虑处理成本,PS 浓度为 $200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 最为合适.

2.4 Cl^- 的影响

Cl^- 是水中常见的阴离子,在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机物中起着重要的作用,可通过与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应(式 4、5 和 6)生成各种含氯自由基,包括: $\text{Cl}^{\cdot}$ 、 $\text{ClHO}^{\cdot-}$ 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 等,从而影响污染物的降解效率.目前报道 Cl^- 对 PS 降解有机物的影响主要表现为:促进、抑制和双重作用,结论不一.故本次考察了氯离子对 DCF 降解的影响,如图 4 所示.加入 $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯离子,反应 20 min 后,DCF 去除率明显上升,去除率从 80% 增长到 88%;随着氯离子浓度增加至 $10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,DCF 去除率在 15 min 内达到 99%,20 min 后未检测出.结果表明, Cl^- 在 $0.5\text{--}10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内,对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 具有一定的促进作用,且 Cl^- 浓度越大,促进作用越明显.Chen 等^[21]在热活化 PS 降解 DCF 过程中得到相同的结论,原因可能为 Cl^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成的含氯自由基参与了 DCF 的分解.

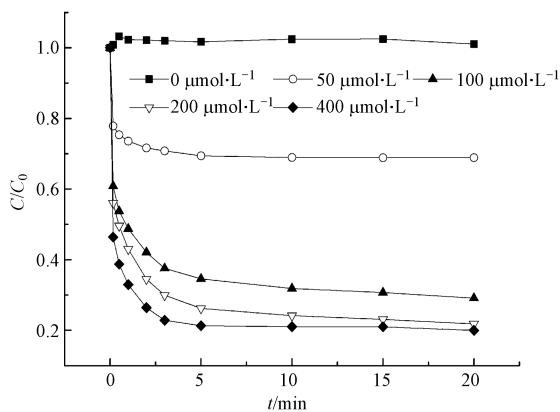


图 3 PS 浓度对 DCF 降解的影响

$[\text{DCF}]_0 = 10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{pH}]_0 = 3.0$, $T = 25\ ^\circ\text{C}$

Fig.3 Effect of PS concentration on DCF degradation by Fe^{2+} /PS

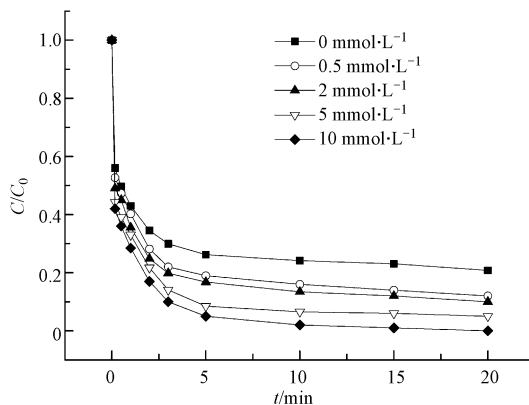


图 4 Cl^- 浓度对 DCF 降解的影响

$[\text{DCF}]_0 = 10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PS}]_0 = 200\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{pH}]_0 = 3.0$, $T = 25\ ^\circ\text{C}$

Fig.4 Effect of Cl^- concentration on DCF degradation by Fe^{2+} /PS

2.5 常见过渡金属离子的影响

有报道显示,过渡金属离子 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解有机物有一定的强化作用^[22].而常见过渡金属对 Fe^{2+} /PS 体系的影响效果鲜有报道,本次考察了几种常见的过渡金属离子 (Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{2+}) 对 Fe^{2+} /PS 体系降解 DCF 的影响. Fe^{2+} 的初始浓度选用 $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,分别加入等摩尔浓度的过渡金属离子,反应 20 min 后取样计算 DCF 去除率,结果如图 5 所示.金属离子 Ce^{3+} 和 Co^{2+} 对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 几乎没有影响;而 Cu^{2+} 呈现较弱的促进作用; Mn^{2+} 促进作用最为明显. Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 对 Fe^{2+} /PS 体系的强化效果可能归因于两者对 PS 的活化作用(式 7 和 8):1) 促使溶液中产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;2) 同时生成具有氧化性的 Cu^{3+} 和 Mn^{3+} 可作为氧化剂参与 DCF 的降解^[23-24].

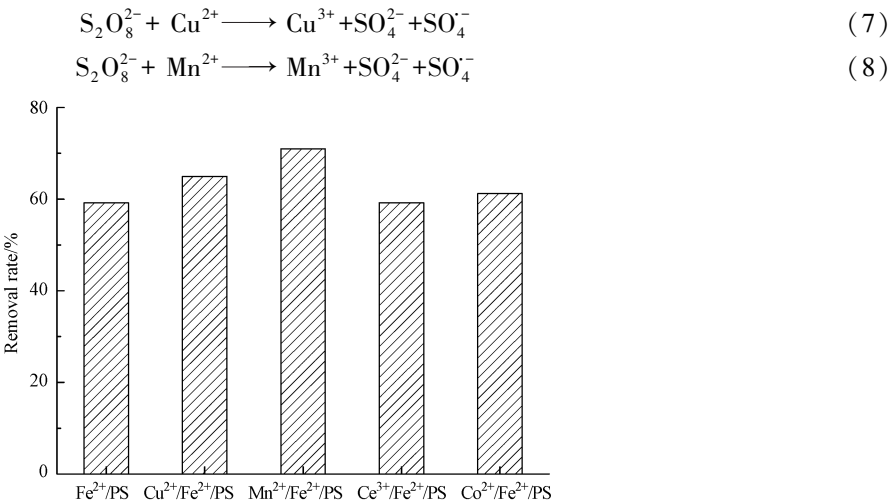


图 5 常见过渡金属离子对 DCF 去除率的影响

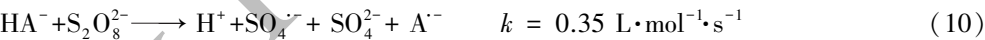
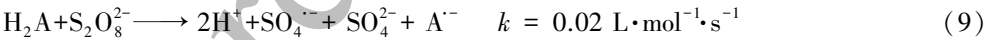
$[\text{DCF}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PS}]_0 = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Co}^{2+}] = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{pH}]_0 = 3.0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.5 Effect of different transition metal ions on DCF degradation by Fe²⁺/PS

2.6 常见还原剂的影响

Fe²⁺循环再生是 Fe²⁺/PS 的制约因素,因此,如何提高 Fe³⁺的还原速率成为了许多学者的关注点.本研究选取 4 种常见的还原剂盐酸羟胺、亚硫酸氢钠、抗坏血酸和硫代硫酸钠,考察加入不同浓度的还原剂对 DCF 降解的影响.单独四种还原剂联合 PS 降解 DCF 的结果如图 6a 所示,硫代硫酸钠、盐酸羟胺与 PS 联合对 DCF 几乎没有降解;然而亚硫酸氢钠、抗坏血酸在一定程度上可活化 PS 降解 DCF(式 9—10, 11—14),且与 PS 摩尔浓度比接近 1:1 时效果最好,当抗坏血酸和亚硫酸氢钠浓度过低时,活化 PS 作用不明显,当两者浓度过高时本身又可作为 SO₄^{·-} 的淬灭剂,从而抑制了 DCF 的降解.

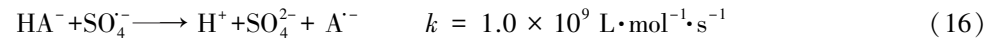
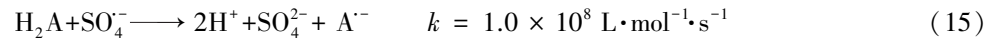
抗坏血酸活化 PS^[25]:



亚硫酸氢钠活化 PS^[26]:



4 种还原剂对 Fe²⁺/PS 降解 DCF 的影响如图 6b 所示,抗坏血酸和硫代硫酸钠具有双重作用,在低浓度时对 DCF 的降解具有促进作用,高浓度时具有抑制作用;而盐酸羟胺和亚硫酸氢钠在研究的浓度范围内(50—500 μmol·L⁻¹)均呈现促进作用.还原剂浓度为 50 μmol·L⁻¹,即与 Fe²⁺摩尔浓度比为 1:1 时,所选 4 种还原剂均对 DCF 的降解有促进作用,表明加入还原剂一定程度提高了 Fe²⁺的循环再生能力,此时,硫代硫酸钠的促进效果最佳,DCF 的降解效率从 60% 增高至 82%.还原剂浓度为 150—500 μmol·L⁻¹时,抗坏血酸和硫代硫酸钠对 DCF 的降解由促进作用转变为抑制作用,可分别解释为:1) 过量的硫代硫酸钠消耗或淬灭溶液中硫酸根自由基反应;2) 作为对 PS 有一定活化作用的抗坏血酸,对 Fe²⁺/PS 降解 DCF 反而起到了抑制作用,因为在 Fe²⁺/H₂A/PS 体系中,主要以 Fe²⁺活化 PS 为主,此时抗坏血酸作为 DCF 的竞争者与 SO₄^{·-} 发生反应(式 15—16),消耗了部分 SO₄^{·-},从而降低了 DCF 的去除^[25].



相反,盐酸羟胺和亚硫酸氢钠的促进作用更加显著,其原因可能为:1) 盐酸羟胺是一种强还原剂,在 pH 3.0 时以 NH₃OH⁺形式存在,其与硫酸根自由基反应速率常数(1.5 × 10⁷ L·mol⁻¹·s⁻¹^[27])远小于 DCF

与硫酸根自由基的反应速率常数($9.2 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [^{28]}),在研究范围内主要以还原 Fe^{3+} 为主;2) 亚硫酸氢钠除了具有一定的还原作用,推测其还可与 Fe^{2+} /PS 形成三个微观高级氧化体系: Fe^{2+} 活化亚硫酸氢盐体系[²⁹]、 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系和亚硫酸氢盐活化过硫酸盐体系,三个高级氧化体系协同作用下极大的促进了 Fe^{2+} 循环再生进而加快了 DCF 的降解.

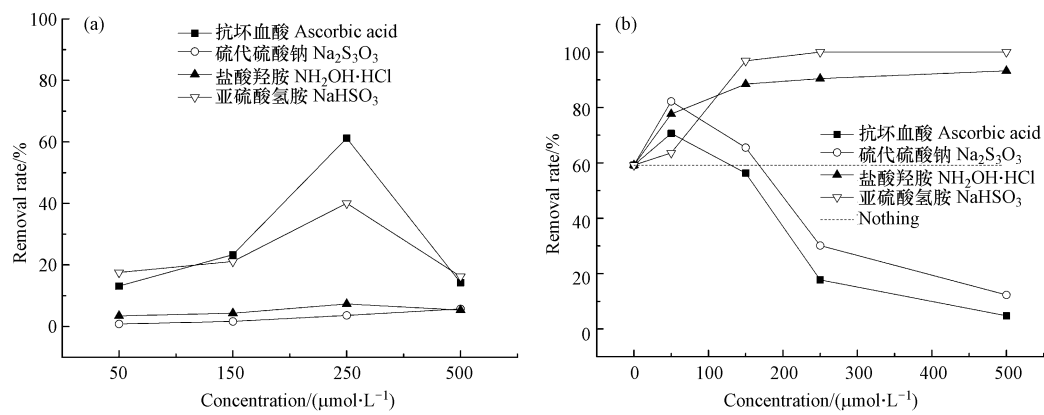


图 6 常见还原剂对 PS 和 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 的影响
 $[\text{DCF}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{pH}]_0 = 3.0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (a) $[\text{PS}]_0 = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $[\text{PS}]_0 = 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Fig.6 Effect of different reductants on DCF degradation by PS alone (a) and Fe^{2+} /PS (b)

3 结论 (Conclusion)

- (1) 在 pH 2.0—9.0 范围内, Fe^{2+} /PS 对 DCF 均有一定的降解作用. 初始 pH 值为 3.0 时, DCF 的去除效率最佳; 随着初始 pH 值的上升, DCF 的降解效率逐渐降低.
- (2) 当 Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的摩尔比为 1:1 时, DCF 的降解效率达到最佳, 过量的 Fe^{2+} 可消耗部分硫酸根自由基, 抑制 DCF 的降解.
- (3) Cl^- 对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 具有一定的促进作用, 且 Cl^- 浓度越大, 促进作用越明显; 金属离子 Ce^{3+} 和 Co^{2+} 对 DCF 的降解几乎没有影响, 而 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 则有一定的促进作用.
- (4) 不同还原剂对 Fe^{2+} /PS 降解 DCF 的影响不同, 抗坏血酸和硫代硫酸钠在低浓度时呈现促进作用, 高浓度时则有抑制作用; 而盐酸羟胺和亚硫酸氢钠在研究的浓度范围内均呈现促进作用, 且亚硫酸氢钠的促进作用更为突出.

参考文献 (References)

[1] LU X, SHAO Y S, GAO N Y, et al. Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 141: 139-147.

[2] CHRISTINA I K, DIMITRA A L, TRIANTAFYLLOS A A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 466-467: 421-438.

[3] HALLING S B, NIELESEN S N, LANZKY P, et al. Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review [J]. Chemosphere, 1998, 36(1): 357-393.

[4] EBELE A J, ABDALLAH M A, HARRAD S, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment [J]. Emerging Contaminants, 2017, 3: 1-16.

[5] LETZEL M, METZNER G, LETZEL T. Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input[J]. Environment International, 2009, 35(2): 363-368.

[6] PEREZESTRADA L A, MALATO S, GERNJAK W, et al. Photo-Fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(21): 8300-8306.

[7] BAE S, KIM D, LEE W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134-135: 93-102.

[8] JUSTO A, GONZALEZ O, ACENA J, et al. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/ H_2O_2 and ozone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 268-274.

- [9] KIM I Y, KIM M K, YOON Y, et al. Kinetics and degradation mechanism of clofibric acid and diclofenac in UV photolysis and UV/H₂O₂ reaction[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(31-33): 6211-6218.
- [10] RIZZO L, MERIC S, KASSINOS D, et al. Degradation of diclofenac by TiO₂ photo-catalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 979-988.
- [11] AGUILARLIRA G Y, ALVAREZROMERO G A, ZAMORASUAREZ A, et al. New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 794: 182-188.
- [12] NADDEO V, BELGIORNO D, RICCO D, et al. Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(6): 790-794.
- [13] NADDEO V, BELGIORNO V, KASSINOS D, et al. Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 179-185.
- [14] NIE E, YANG M, YANG X Y, et al. Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: Kinetic studies and degradation pathways[J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 165-170.
- [15] NISAR J, SAYED M, KHAN F U, et al. Gamma-irradiation induced degradation of diclofenac in aqueous solution: Kinetics, role of reactive species and influence of natural water parameters[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 2573-2584.
- [16] KOLTHOFF I M, MILLER I K, The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73: 3055-3059.
- [17] MASOMBOON N, RATANATAMSKUL C, LU M C, Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 8629-8634.
- [18] PICKMAN K A, MEZYK S P. Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of β -lactam antibiotics in water[J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 359-365.
- [19] WANG S L, WU J F, LU X Q, et al. Removal of acetaminophen in the Fe²⁺/persulfate system: Kinetic model and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1091-1100.
- [20] TAN C Q, GAO N Y, CHU W H, et al. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 95: 44-48.
- [21] CHEN J B, QIAN Y J, LIU H M, et al. Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: Implication for ISCO[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 23(4): 3824-3833.
- [22] 赵吉, 杨晶晶, 马军. Cu²⁺和Mn²⁺对Fe(Ⅱ)/H₂O₂及Fe(Ⅲ)/H₂O₂体系氧化苯酚的影响[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2013, 6: 787-793.
- ZHAO J, YANG J J, MA J. Effect of Cu²⁺ and Mn²⁺ on the oxidation of phenol by Fe(Ⅱ)/H₂O₂ and Fe(Ⅲ)/H₂O₂ systems[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2013, 6: 787-793 (in Chinese).
- [23] LIU C S, SHIH K, SUN C X, et al. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 416: 507-512.
- [24] ZHANG Z M, ESWAEDS J O, RIEGER P H. The decomposition of peroxomonosulfate induced by manganese(Ⅱ) in acid solution[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1994, 221(1-2): 25-30.
- [25] CURTIN M A, TAUB I A, KUSTIN K, et al. Ascorbate-induced oxidation of formate by peroxodisulfate: product yields, kinetics and mechanism[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2004, 30: 647-661.
- [26] QI C D, LIU X T, LI Y, et al. Enhanced degradation of organic contaminants in water by peroxydisulfate coupled with bisulfite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 328: 98-107.
- [27] 邹景. 羟胺对Fe²⁺/过硫酸盐体系的强化效能与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- ZHOU J. Enhanced effectiveness and mechanism of Fe²⁺/persulfate system with hydroxylamine [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [28] AHMRD M M, BARBATI S, et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 440-447.
- [29] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, et al. Decolorization of orange Ⅱ in aqueous solution by an Fe(Ⅱ)/sulfite system: Replacement of persulfate[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 13632-13638.