

净水技术前沿与热点综述

余扬逸, 王桢, 刘文波, 等. 水合四价铁氧化特性与生成机制的研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(10): 9-19.

YU Y Y, WANG Z, LIU W B, et al. Research progress of oxidation property and formation mechanism for aqueous Fe(IV) [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(10): 9-19.

水合四价铁氧化特性与生成机制的研究进展

余扬逸, 王桢*, 刘文波, 邓权东, 江进

(广东工业大学生态环境与资源学院, 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广东广州 510006)

摘要 兼具强氧化能力和选择氧化特性的水合四价铁非自由基活性组分在高级氧化水处理体系中的关键作用得到了广泛关注。文章首先综述了水合四价铁的物理化学特性、氧化动力学和氧化机制, 梳理总结了以原位光谱表征、化学探针法、同位素示踪技术等为代表的水合四价铁活性组分鉴别技术, 并进一步探讨了水合四价铁非自由基活性组分在亚铁/过氧化氢、亚铁/过一硫酸盐、亚铁/过二硫酸盐、亚铁/次氯酸、亚铁/高碘酸和亚铁/过氧乙酸等高级氧化体系中的生成机制。最后, 结合最新的研究成果及当前研究的不足, 对水合四价铁工程化应用前景进行了展望, 以期水合四价铁的相关研究和运用提供理论依据和实践指导。

关键词 水合四价铁 自由基 高级氧化技术 选择性氧化技术 污水深度处理

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)10-0009-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.10.002

Research Progress of Oxidation Property and Formation Mechanism for Aqueous Fe(IV)

YU Yangyi, WANG Zhen*, LIU Wenbo, DENG Quandong, JIANG Jin

(Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The pivotal role of aqueous Fe(IV) non-radical reactive species in advanced oxidation processes (AOPs) mediated water treatment approaches has been paid extensive attention, due to the high reactivity and selective oxidation ability of aqueous Fe(IV). This paper firstly reviews the physicochemical properties as well as the oxidation kinetics and mechanisms of aqueous Fe(IV). Moreover, the advanced methods for identifying the formation of aqueous Fe(IV) is systematically summarized, with emphasizing the methods including operando spectroscopic characterization, chemical probe identification, and isotopic tracer technique. Furthermore, the generation mechanisms of aqueous Fe(IV) in various Fe²⁺ ions activated AOPs (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/peroxymonosulfate, Fe²⁺/peroxydisulfate, Fe²⁺/HClO, Fe²⁺/HIO₄, and Fe²⁺/peracetic acid processes) are discussed. In addition, the engineering application prospect of aqueous Fe(IV) in water treatment processes is provided based on the state-of-the-art research progress about aqueous Fe(IV). This review offers theoretical foundation and practical guidance for both the research and application of aqueous Fe(IV).

Keywords aqueous Fe(IV) free radical advanced oxidation processes (AOPs) selective oxidation technology advanced wastewater treatment

[收稿日期] 2023-12-07

[基金项目] 国家自然科学基金(51979044, 42177045, 42207058); 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金(杰出青年项目)(2019B151502023); 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金(面上项目)(2023A1515012082); 中国博士后科学基金(2022TQ0083, 2022M710824)

[作者简介] 余扬逸(1998—), 男, 硕士, 研究方向为水合四价铁对污染物的氧化机制, E-mail: yeungyaht_yu@163.com。

[通信作者] 王桢, 男, 博士, 研究方向为高活性中间价态铁除污染技术, E-mail: wangzhen-water@gdut.edu.cn。

基于高级氧化体系的水质净化技术利用过氧化物活化产生具有强氧化性的活性组分高效分解有机污染物,是应用最为广泛的水与废水深度处理技术之一^[1-3]。铁基活化剂^[4-6]因其地壳储量高、催化活性强和环境友好等特性,成为了最具工程应用前景的过氧化物活化剂。传统认知中,过氧化物常被认定为自由基活性组分的前驱体^[7]。然而,随着活性组分表征与鉴别技术的不断发展^[8],越来越多的研究意识到水合四价铁非自由基活性组分在铁活化过氧化物高级氧化体系中起到了至关重要的作用^[9-10]。这对基于自由基的传统活化机制形成了较大挑战。

相比于已被广泛研究的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等自由基活性组分^[7,11-13],对水合四价铁非自由基活性组分的研究仍显匮乏。这主要是因为水合四价铁瞬态活性组分活泼的化学性质为其生成、捕获和监测造成了诸多困难^[14]。2005年,Pestovsky等^[15]利用快速停流反应装置外接液氮速冻设备,首次制备了 Fe^{2+} 活化 O_3 高级氧化体系($\text{Fe}^{2+}\text{-O}_3$)产生的水合四价铁活性中间体的固体冷冻样品。随后结合现代光谱技术、电化学测试和理论计算等研究手段,揭示了水合四价铁的化学结构、物理性质、氧化动力学和氧化机制,显著推动了水合四价铁理化特性的相关研究。

随着对水合四价铁认知的不断深入,也促进了水合四价铁鉴别方法的开发和应用。近年来,利用以光谱表征、化学探针、动力学模拟和同位素示踪为代表的鉴别方法,在 Fe^{2+} -过氧化氢(H_2O_2)^[16]、 Fe^{2+} -过一硫酸盐(HSO_5^- ,PMS)^[17]、 Fe^{2+} -过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,PDS)^[18]、 Fe^{2+} -次氯酸(HClO)^[19]、 Fe^{2+} -高碘酸(HIO_4)^[20]和 Fe^{2+} -过氧乙酸[$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$,PAA]^[21]等越来越多的高级氧化体系中发现了水合四价铁的生成。对水合四价铁的鉴别手段与生成机制的梳理总结,将为进一步探索水合四价铁在高级氧化除污染体系中的关键作用提供技术参考,并为定向调控水合四价铁非自由基活性组分生成路径提供理论依据,进而促进基于水合四价铁高效选择性水处理技术的开发和运用。

本文将全面综述水合四价铁的理化性质、鉴别方法和生成机制。首先,介绍水合四价铁的化学结构、自衰减速率和氧化还原电位等物化性质,并梳理

水合四价铁对有机物和无机离子的氧化动力学及氧化机制;其次,总结水合四价铁的先进光谱学表征、特征光谱监测、化学探针检测和同位素示踪等鉴别方法;再者,梳理高级氧化体系中活性组分的争议和水合四价铁的生成机制;最后,探讨水合四价铁在水处理中的应用前景。

1 水合四价铁的氧化特性

1.1 水合四价铁物理化学性质

水合四价铁化学式可表示为 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$,是由 oxo 型亲电基团(即 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 基团)和5个配位水分子构成的配合物活性组分。水合四价铁具有高自旋态中心原子(Fe^{IV})、弱场配体(H_2O)、高活性亲电基团($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)以及低能垒的最低未占分子轨道[Fe/O $3\sigma^*(\alpha)$ 轨道,LUMO],优异的化学结构决定了水合四价铁亲电氧化试剂对有机污染物具有较高的氧化活性^[22-23]。此外,水合四价铁较慢的水解速率(0.1 s^{-1})使其半衰期长达7 s,远长于 $\cdot\text{OH}$ (20 ns)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (30~40 μs),因而水合四价铁在水体中能够有更多的机会接触并氧化目标污染物,是一种具有优良性质的选择性氧化剂^[24-26]。

水合四价铁的标准氧化还原电位与其反应路径密切相关。在氢原子转移反应路径中,水合四价铁被还原成 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}$,其氧化还原电位为 $E^0[(\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+},\text{H}^+)/\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}]=1.95\text{ V}^{[10]}$ 。水合四价铁参与的质子耦合电子转移过程可依次分为以铁金属中心原子作为电子受体的电子传递过程,以及以 oxo 氧原子配体作为氢质子受体的质子转移过程。在这一过程中,水合四价铁首先接受电子生成 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{O}^+$ 中间体,随后 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{O}^+$ 再与质子(H^+)结合生成 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{OH}^{2+}$ 。Bataineh等^[10]计算得水合四价铁被还原为 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{O}^+$ 的氧化还原电位 $E^0(\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}/\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{III}}\text{O}^+)=1.3\text{ V}$ 。此外,水合四价铁还可以与无机离子发生单电子转移反应,被还原为 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。Jacobsen等^[27]基于水合四价铁氧化 Cl^- 至 Cl^{\cdot} 的单电子转移反应,估算得 $E^0((\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+},2\text{H}^+)/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})=2\text{ V}$ 。相较于其他常见的氧化剂(表1),水合四价铁在氢原子转移与单原子转移反应中表现出的氧化还原电位高于 KMnO_4 、 HClO 、 Cl_2 、PAA、 HIO_4 等传统氧化剂,接近于 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等强氧化剂。较高的氧化还原电位说明水合四价铁具有较强的氧化潜能。

表 1 常见氧化剂的氧化还原电位比较^[28-31]
Tab. 1 Comparison of Redox Potentials of Common Oxidants^[28-31]

氧化剂	反应式	E^0/V
水合四价铁	$Fe_{aq}^{IV}O^{2+} + H \cdot \rightleftharpoons Fe_{aq}^{III}OH^{2+}$ (1)	1.95
	$Fe_{aq}^{IV}O^{2+} + e^- \rightleftharpoons Fe_{aq}^{III}O^+$ (2)	1.30
	$Fe_{aq}^{IV}O^{2+} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe_{aq}^{III}(OH)^{2+}$ (3)	2.00
O_3	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ (4)	2.08
H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (5)	1.78
$KMnO_4$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ (6)	1.68
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ (7)	1.51
K_2FeO_4	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$ (8)	2.20
	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 5OH^-$ (9)	0.72
$HClO$	$ClO_2(aq) + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$ (10)	0.95
$NaClO_4$	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$ (11)	1.39
Cl_2	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ (12)	1.36
PAA	$1/2CH_3C(O)OOH(aq) + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2CH_3COOH(aq) + 1/2H_2O(l)$ (13)	1.75
HIO_4	$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$ (14)	1.60
$\cdot OH$	$\cdot OH + e^- \rightarrow OH^-$ (15)	1.89
	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ (16)	2.72
	$O^{\cdot -} + H_2O + e^- \rightarrow 2OH^-$ (17)	1.76
$SO_4^{\cdot -}$	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$ (18)	2.52~3.08

1.2 水合四价铁的氧化动力学与氧化机制

水合四价铁能够通过氢转移、氧转移、电子转移和亲电加成等多种氧化路径与有机物和无机离子进行反应,具体的氧化机制与氧化底物的类别与结构密切相关。具体来说,水合四价铁与醇、醛、酮、醚和羧酸类物质通过氢原子转移和氢负离子转移路径进行反应,与含硫、磷官能团(如巯基、硫醚、亚砷、膦和吩噻嗪类化合物)通过氧转移路径进行反应,与芳香环通过亲电加成路径进行反应,与过渡金属有机络合物的中心原子通过电子转移进行反应,与无机离子也可以通过电子转移路径反应^[10,24,32-33]。对于同类物质,非自由基活性组分水合四价铁与以 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$ 为代表的自由基活性组分可通过不同的路径进行氧化反应,从而造成了氧化产物的差异。例如, $\cdot OH$ 与乙酸分子(CH_3COOH)通过氢原子转移路径与 β -C反应生成对应的碳中心烷基自由基 $\cdot CH_2COOH$, $SO_4^{\cdot -}$ 则与羧基官能团的氧原子进行电

子转移反应生成 $CH_3CO_2\cdot$ 自由基,但是水合四价铁更易通过氢转移路径与 $HCOOH$ 等羧酸类物质的 α -C位点(即 $-COOH$ 官能团中的C位点)进行反应,因而水合四价铁与 α -C上缺乏氢原子的 CH_3COOH 分子反应极慢^[34-35]。在氧化芳香类物质时, $\cdot OH$ 与苯环进行亲电加成反应生成苯环羟基化产物, $SO_4^{\cdot -}$ 与苯环进行电子转移反应生成酚羟基自由基并最终导致大量苯环聚合物的生成,而水合四价铁与苯环亲电加成后经过内层 $2e^-$ 转移反应消除 Fe^{2+} 并生成苯环羟基化产物^[33,35]。

水合四价铁对有机物的氧化活性表现出较强的路径依赖性。现有研究^[34]通过测定水合四价铁与具有简单结构的模型化合物的反应速率,发现水合四价铁在各反应路径中的氧化活性遵循以下排序:氧转移 $[1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 L/(mol \cdot s)] \approx$ 电子转移 $[1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 L/(mol \cdot s)] >$ 无机离子 $[1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 L/(mol \cdot s)] >$ 亲电加成 $[1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 L/(mol \cdot s)] >$

氢转移[$1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$](图 1)。即水合四价铁与有机污染物的氧转移和电子转移反应中表现出较强的氧化活性,而在亲电加成和氢转移反应中的氧化动力学较慢。虽然水合四价铁与有机物在亲电加成和氢转移路径中的氧化速率低于其与无机离子的反应速率,但是水合四价铁与有机物进行亲电加成和氢转移反应后被还原为 Fe^{2+} ,可循环促进 Fe^{2+} /过氧化物体系生成水合四价铁,提高体系中活性组分的总产量,进而有效提升目标污染物的降解效率。此外,水合四价铁与有机物的反应速率明显区别于与无机离子的反应速率,但是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物和无机离子反应速率相近(图 1),这意味着相比于无选择性的自由基活性组分,非自由基活性组分水合四价铁具有更强的选择氧化特性。

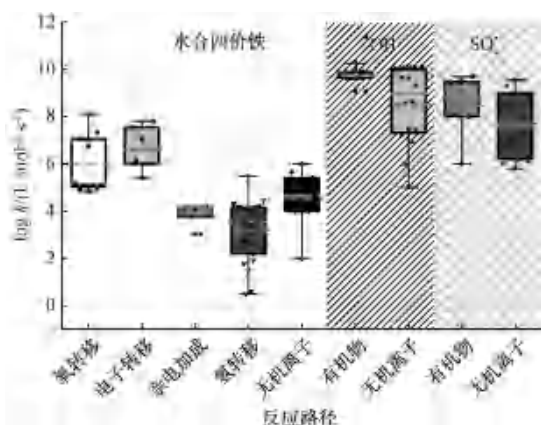


图 1 水合四价铁、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机物和无机离子反应动力学对比

Fig. 1 Comparison of Reaction Kinetics of Aqueous $\text{Fe}(\text{IV})$, $\cdot\text{OH}$, and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with Organic Compounds and Inorganic Ions

2 水合四价铁的鉴别方法

2.1 光谱学方法

2.1.1 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱仪利用原子核无反冲共振吸收效应,测量穆斯堡尔核与超精细场的相互作用,从而获得固体样品中 Fe 和 Sn 元素的价态、自旋态、配位环境及物相等信息,在材料与化学领域得到广泛应用。然而,水合四价铁瞬态活性组分活泼的化学性质使其难以捕获或制备成可供表征的固体样品,制约了穆斯堡尔谱仪对其的表征和分析。

2005 年, Pestovsky 等^[15]利用自制的快速停流反应装置外接液氮冷却设备,成功制备了 pH 值为 1 的条件下 Fe^{2+} 与 O_3 反应溶液的固体冷冻样品,并利

用穆斯堡尔谱仪对样品中的活性中间组分进行表征,首次获得了水合四价铁的标准穆斯堡尔谱图(图 2)。超低温快速冷冻捕获技术的应用,极大减缓了水合四价铁活性组分的衰减,使其得到最大程度的保留,在后续研究对 $\text{Fe}^{2+}\text{-HClO}$ 和 $\text{Fe}^{2+}\text{-HIO}_4$ 等高级氧化体系中水合四价铁活性组分的鉴别和表征中得到广泛运用^[19-20]。

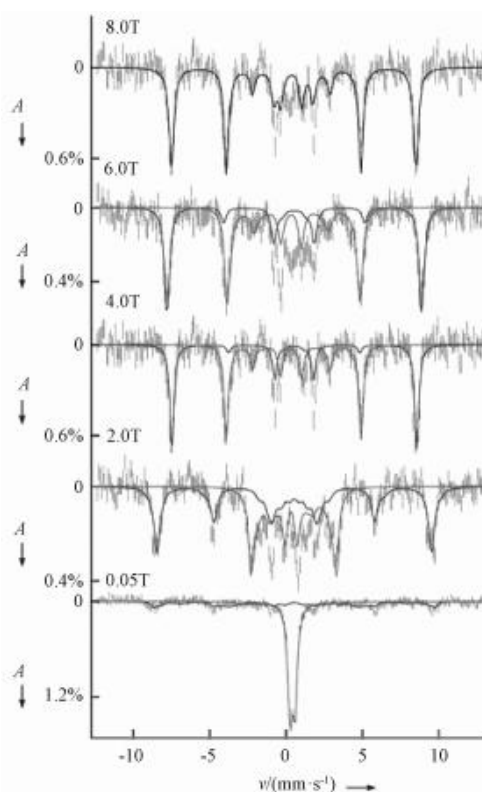


图 2 水合四价铁的标准穆斯堡尔谱图^[15]

Fig. 2 Standard Mössbauer Spectra of Aqueous $\text{Fe}(\text{IV})$ ^[15]

2.1.2 X 射线近边吸收结构光谱(XANES)

X 射线照射到物质后会被物质吸收,但物质的吸收系数在整个波段并非单调改变的,在某些位置会表现出吸收突跃,形成吸收边,而且吸收边附近及其高能端存在一些分立的峰或波状起伏,称为精细结构。XANES 可用于研究吸收边前后 50 eV 范围内的精细结构。XANES 振荡激烈,易于测定,同时对元素原子价态、未占据电子态和电荷转移等化学信息敏感,具有简单的“指纹效应”,在化学、环境领域逐步得到应用。

Pestovsky 等^[15]利用 XANES 表征了由液氮快速冷冻技术获得的 $\text{Fe}^{2+}\text{-O}_3$ 体系中产生的水合四价铁冷冻固体样品,发现 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ 的边界能为 7 126 eV

(图3), 低于水合三价铁离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的边界能 (7 129 eV)。另有研究^[15,36]发现, 非血红素 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 配合物的边界能在 7 123~7 125 eV, 同样低于 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的边界能。

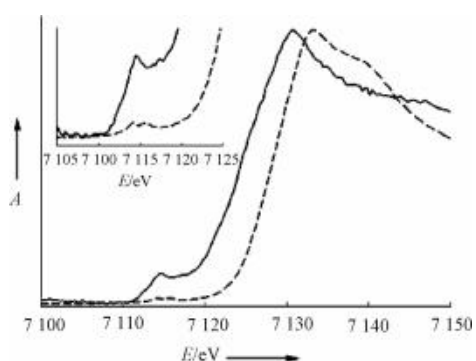


图3 水合四价铁(实线)与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (虚线)的 X 射线近边吸收结构光谱对比^[15]

Fig. 3 Comparison of X-Ray Near-Edge Absorption Structure Spectra of Aqueous Fe(IV) (Solid Line) and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Dashed Line)^[15]

2. 1. 3 快速反应动力学停留光谱仪(SFS)

SFS 将多路微量反应液泵进光学检测池并快速混合, 同时利用光学检测器(如紫外可见光检测器或荧光检测器)原位监测混合反应池中产生的瞬态物质在特定波长下的光谱演变, 能够实现 0.001~1.000 s 量级超快速反应的动态光谱监测。1992 年, Loegager 等^[9]首次通过 SFS 对 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_3$ 体系产生的水合四价铁组分的动态光谱进行测试分析, 发现水合四价铁的特征检测波长为 320 nm, 对应的摩尔吸光系数为 $\epsilon_{320}[\text{Fe}_{\text{aq}}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}] = 500 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[9,27]。

随后, Pestovsky 等^[15]利用 SFS 在水合四价铁特征波长(320 nm)下监测了有机物对于 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 体系中水合四价铁的光谱演变动力学的影响, 阐明了水合四价铁与有机物的氢转移和氧转移反应机制与反应动力学, 并揭示了水合四价铁多项优异的理化性质^[15,24,32]。Wang 等^[17]利用 SFS 在 320 nm 下检测 Fe^{2+} 活化 PMS 体系的吸光度变化(图4), 发现了对应吸光度在 0.1 s 内快速上升至最大值, 随后在约 1 s 内逐渐下降, 从而直观揭示了该体系中水合四价铁活性中间体的快速生成和衰减动力学规律。

2. 2 化学探针法

Pestovsky 等^[15]通过对 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_3$ 体系产生的水合四价铁的理化性质的全面研究, 发现水合四价铁

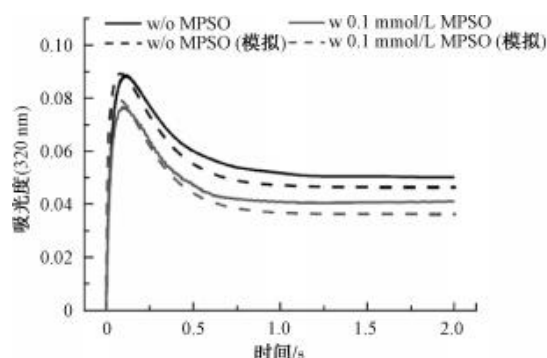


图4 SFS 监测的 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ 体系中水合四价铁的演变动力学光谱曲线^[17]

Fig. 4 Time-Dependent Evolution of Aqueous Fe(IV) in $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ Process Monitored by Stopped-Flow Spectrometer^[17]

与 $\cdot\text{OH}$ 氧化大部分有机物所得到的产物基本一致, 但是亚砷类物质却表现出特异化的结果。亚砷类物质会与水合四价铁发生氧转移反应生成对应砷类物质, 然而 $\cdot\text{OH}$ 与亚砷类物质反应则没有砷类产物生成^[24]。譬如, 水合四价铁与二甲基亚砷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}, \text{DMSO}]$ 的氧化反应产物为二甲基砷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2]$, 而 $\cdot\text{OH}$ 与 DMSO 的反应则生成甲基亚磺酸 $(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H})$ 和乙烷 (C_2H_6) 。根据亚砷类物质与水合四价铁的特征反应, Pestovsky 等^[15]建立了用于区分水合四价铁与 $\cdot\text{OH}$ 的亚砷探针法, 原理如式(19)。学者们^[17-18]利用超高效液相色谱串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)对水合四价铁与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化苯甲基亚砷(MPSO)的产物进行全面分析, 发现水合四价铁氧化 MPSO 生成对应的砷类产物苯甲基砷 (MPSO_2) , 如式(20); 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化 MPSO 生成联苯聚合产物。这一发现证实亚砷探针法同样适用于区分水合四价铁与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在高级氧化体系中的相对贡献。



此外, Guo 等^[37]建立了基于化学探针阿特拉津(ATZ)的水合四价铁鉴定方法, 即 ATZ 的脱烷基产物去乙基-阿特拉津(DEA)和去异丙基-阿特拉津(DIA)的相对产率能够指示体系中的活性组分的种类。在由水合四价铁主导 ATZ 降解过程中, 产物比率 $[c(\text{DEA})/c(\text{DIA})] \geq 7.5$, 而 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主导的体系中, $[c(\text{DEA})/c(\text{DIA})]$ 分别为 2 和 10 ^[38-39]。同时, 不同活性组分氧化 ATZ 得到的侧链羰基化产

物[阿特拉津酰胺(CDIT)]与DEA的相对产率也有较大区别,即水合四价铁、·OH和SO₄⁻降解ATZ得到的产物相对产率[c(CDIT)/c(DEA)]分别为0.2、0.7和2.3^[37]。因而,这一产物产率比值也可以用于指示活性组分种类。

2.3 ¹⁸O 同位素示踪法

水合四价铁的Fe^{IV}=O基团的oxo氧原子既可以和亚砷类物质发生氧原子转移反应,同时又可与溶剂水分子H₂O的氧原子进行氧原子交换反应。Pestovsky等^[15]利用这一特性开发了用于鉴别水合四价铁的¹⁸O同位素示踪法。其原理如图5所示,在重氧水(H₂¹⁸O)中进行氧化亚砷的试验,反应体系产生的水合四价铁在氧化亚砷的同时与带¹⁸O标记的H₂¹⁸O水分子以一定的速率(k_{ex},s⁻¹)进行氧交换反应,生成带¹⁸O标记的水合四价铁Fe^{IV}¹⁸O²⁺,随后再与亚砷进行氧转移反应,生成带¹⁸O标记的砷类产物。即带¹⁸O标记的砷类产物的生成指示着体系中氧化亚砷的活性组分是具有氧交换能力的四价铁。带¹⁸O标记的砷类产物的产率可以用式(21)计算而得。

$$c = \frac{k_{ex}}{k_{ex} + k_s[S]_0 + \sum k_R[R]_0} \times 100\% \quad (21)$$

其中:c——¹⁸O标记的砷类产物的产率百分比;

k_{ex}——水合四价铁与H₂¹⁸O水分子的氧交换速率,s⁻¹;

k_s——水合四价铁氧化亚砷类物质的二级反应速率常数,L/(mol·s);

[S]₀——亚砷类物质的初始浓度,mol/L;

∑k_R[R]₀——水合四价铁在副反应中的消耗(包括水合四价铁与Fe²⁺、氧化剂及溶剂等的反应),s⁻¹。

Pestovsky等^[15]利用Fe²⁺/O₃体系在H₂¹⁸O中氧化DMSO得到含有¹⁸O标记的DMS¹⁶O¹⁸O产物,成为该体系中生成水合四价铁的有力判据。进一步,利用试验测得的带有¹⁸O标记的DMS¹⁶O¹⁸O产物的产率,结合式(21)计算得到水合四价铁的氧交换速率k_{ex} = 1.4 × 10³ s⁻¹。Wang等^[17-18]同样利用¹⁸O示踪法对Fe²⁺-PDS与Fe²⁺-PMS体系中产生的活性组分进行研究,发现Fe²⁺-PDS与Fe²⁺-PMS

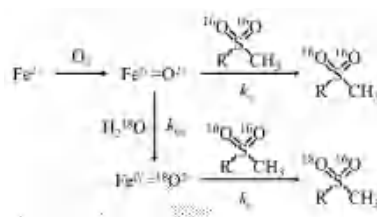


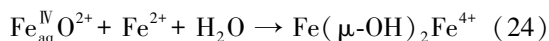
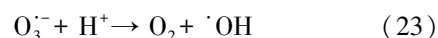
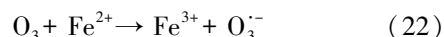
图5 水合四价铁与亚砷类物质的氧转移反应及¹⁸O标记的氧交换反应机理

Fig. 5 Reaction Mechanism of the Oxygen Atom Transfer from Aqueous Fe(IV) to Sulfoxides and Oxo Exchange of ¹⁸O Tracer 体系在H₂¹⁸O中氧化MPSO时,均有带¹⁸O标记的MPS¹⁶O¹⁸O产物生成,从而证实体系中生成了水合四价铁活性组分。

3 铁基高级氧化体系中水合四价铁的生成机制

3.1 Fe²⁺-O₃ 体系

长期以来,相关研究对于Fe²⁺与O₃反应产生的活性组分的种类一直存在争议。20世纪80年代,研究^[40]认为,Fe²⁺与O₃首先通过单电子转移反应产生臭氧自由基中间体(O₃⁻),随后该中间体通过酸催化的自分解反应产生氧气(O₂)和·OH活性组分,如式(22)~式(23)。然而,Conocchioli等^[14]在335 nm特征波长下观察到Fe²⁺-O₃体系中有三价铁二聚体[Fe(μ-OH)₂Fe⁴⁺]中间体的生成。其中,[Fe(μ-OH)₂Fe⁴⁺]可由水合四价铁与Fe²⁺反应生成[式(24)],因而认为该体系中同时生成了水合四价铁非自由基活性组分。



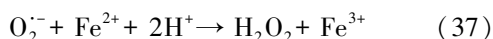
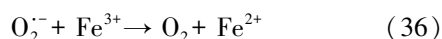
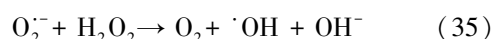
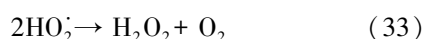
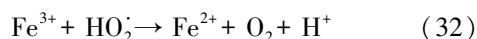
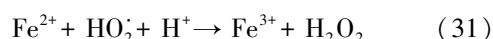
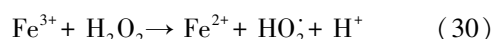
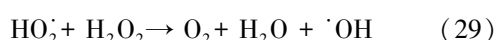
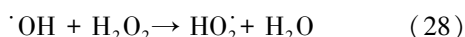
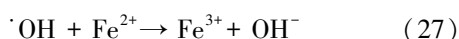
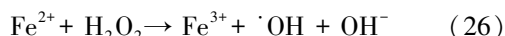
1992年,Loegager等^[9]通过SFS在水合四价铁的特征波长(320 nm)下监测Fe²⁺-O₃体系的吸光度变化,观测到了水合四价铁演变光谱,从而更为直接的证实了Fe²⁺-O₃体系中生成了水合四价铁。2005年,Pestovsky等^[15]利用亚砷探针试验对Fe²⁺-O₃体系的活性组分进行鉴别,发现该体系中砷类产物的产率接近100%,因而证实该体系中的主要活性组分为水合四价铁,而非·OH。进一步,该研究借助穆斯堡尔谱图与XANES光谱表征、DFT理论计算与基于亚砷探针的¹⁸O同位素示踪等鉴别方法[式

(25)], 为 Fe^{2+} - O_3 体系中水合四价铁活性组分的生成提供了更为确凿的证据。



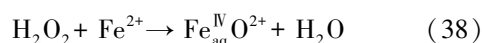
3.2 Fe^{2+} - H_2O_2 体系

标准的芬顿体系 Fe^{2+} - H_2O_2 已经在工程领域中得到广泛应用,然而关于该体系中生成的活性组分是 $\cdot OH$ 还是水合四价铁却一直争论不休。Haber等^[41]早在1934年提出了基于 $\cdot OH$ 的自由基链式反应理论,如式(26)~式(29)。根据该理论, Fe^{2+} 首先活化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ [式(26)],同时 Fe^{2+} 与 H_2O_2 均会进一步消耗产生的 $\cdot OH$ [式(27)~式(28)],并伴随有氢过氧自由基($HO_2\cdot$)的生成。 $HO_2\cdot$ 也会与 H_2O_2 反应,贡献部分 $\cdot OH$ [式(29)]。1949年—1951年,Barb等^[42-43]发现, Fe^{3+} 也能通过链式反应活化 H_2O_2 生成 $\cdot OH$,这其中 Fe^{3+} 首先活化 H_2O_2 生成 $HO_2\cdot$, $HO_2\cdot$ 再将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而有效活化 H_2O_2 产生高活性组分。这一反应过程被称为类芬顿反应,如式(29)~式(33)。1975年,Walling^[44]进一步考虑到 $HO_2\cdot$ 去质子化生成的超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)也会参与芬顿反应中,从而补充了式(34)~式(37),由此形成了完整的 $\cdot OH$ 链式反应理论,如式(26)~式(37)。



但是,另有研究认为 Fe^{2+} - H_2O_2 体系中也生成了水合四价铁非自由基活性组分。Bray等^[45]于1932年最早提出 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成水合四价铁而非 $\cdot OH$ 。随后的研究普遍认为,芬顿体系在酸性条件下生成的主要活性组分是 $\cdot OH$,而近中性条件

下生成的主要活性组分为水合四价铁[式(38)]。然而,这些研究往往只能将利用 $\cdot OH$ 氧化特性无法解释的试验结果归因于水合四价铁,而无法为水合四价铁的生成提供直观判据。例如,Katsoyiannis等^[46]利用异丙醇作为 $\cdot OH$ 捕获剂,发现零价铁好氧腐蚀诱发的芬顿反应在中性pH条件下对亚砷酸[As(III)]的降解效能不受异丙醇的影响,从而认为芬顿体系在中性条件下生成了与异丙醇反应较慢的水合四价铁。然而,这种解释受到Pang等^[47-48]的质疑,铁氧化物随着pH提升后会显著提升其吸附As(III)的能力,因而他们认为在中性条件下As(III)应当先吸附在原位生成的铁氧化物上,随后再被活性氧化剂氧化,而异丙醇不能抑制初始的吸附过程。因此,不能简单将不同pH条件下异丙醇抑制剂试验的结果差异作为芬顿体系生成不同活性氧化剂的证据。

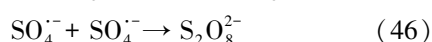
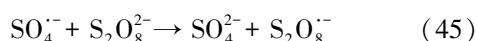
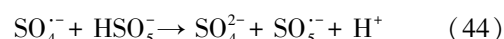
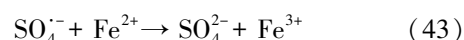
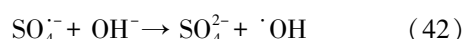
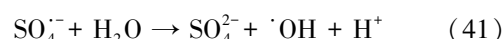
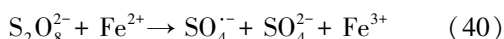
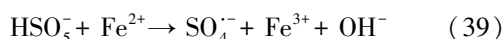


2008年,Keenan等^[49]尝试采用甲醇、乙醇、异丙醇与苯甲酸作为化学探针,以区分芬顿体系中的 $\cdot OH$ 与水合四价铁。然而, $\cdot OH$ 与其采用的有机探针化合物的氧化机制受pH、溶解氧含量、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 等多重因素的调控,因此,这些有机探针化合物用以区分 $\cdot OH$ 与水合四价铁的准确性备受质疑^[50-51]。2012年,Bataineh等^[16]利用亚砷探针法解决了芬顿体系中活性组分的争议,发现 Fe^{2+} - H_2O_2 体系在酸性条件下氧化DMSO的产物为甲基亚磺酸与乙烷,而pH值为6~7时得到的氧化产物以DMSO₂为主^[16]。这一结果证明了随着溶液pH由酸性转变为中性,芬顿体系产生的活性组分由 $\cdot OH$ 向水合四价铁转变。

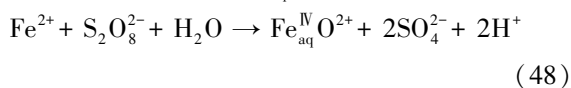
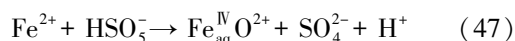
3.3 Fe^{2+} -PMS与 Fe^{2+} -PDS体系

基于过硫酸盐的类芬顿体系长期以来被认为是产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的高级氧化体系,其中 Fe^{2+} 活化PMS与PDS的O—O过氧键均裂生成 $SO_4^{\cdot-}$,部分 $SO_4^{\cdot-}$ 则会进一步水解生成二级反应生成 $\cdot OH$ ^[52-54],如式(39)~式(42)。原位生成的 $SO_4^{\cdot-}$ 也会被 Fe^{2+} 与过硫酸根消耗或与另一个 $SO_4^{\cdot-}$ 反应^[52,55],如式(43)~式(46)。针对 $SO_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot OH$ 的自由基鉴别手段主要分为醇抑制剂试验与电子顺磁共振波谱法(ESR/EPR)。醇抑制剂试验通过一系列对自由基反应速率比较大的醇类物质分别对体系中的活性组分进行鉴定。通过

这种方法,研究者^[56]普遍认为 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系中生成的主要活性氧化剂为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。然而,这种方法并不能忽略水合四价铁与醇类物质本身的干扰作用。此外,许多研究者利用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的自由基自旋捕获剂。然而,在 ESR 图谱中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 DMPO 的加合产物不稳定,不能准确区分自由基组分^[57]。



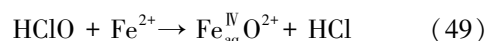
如前文所述,Wang 等^[18]开发了 MPSO 探针法,用于在有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 干扰的条件下鉴别水合四价铁的生成。利用 MPSO 作为活性组分探针,研究发现 Fe^{2+} -PDS 与 Fe^{2+} -PMS 体系在酸性及近中性 pH 条件下降解 MPSO 时均有 MPSO_2 产物生成,且在 pH 值 ≤ 5.5 时 MPSO_2 产率接近 100%。这一结果说明 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系在酸性条件下的主要活性组分是水合四价铁,而非传统认知中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,同时该体系在近中性条件下也有水合四价铁生成,反应过程如式(47)~式(48)。随后,结合¹⁸O 同位素示踪试验、SFS 特征光谱监测和动力学模拟等活性组分鉴别方法,Wang 等^[17-18]进一步证实 Fe^{2+} -PDS 与 Fe^{2+} -PMS 体系中有水合四价铁生成。



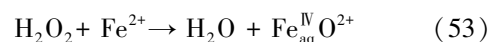
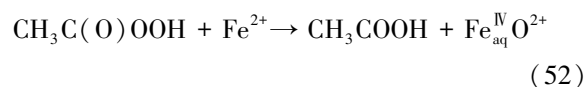
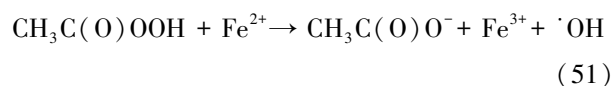
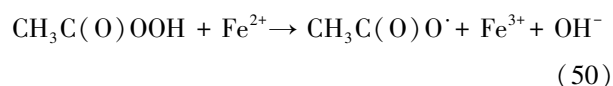
3.4 Fe^{2+} 与其他氧化物体系

Fe^{2+} 对其他含氧酸或过氧化剂的活化过程也能产生水合四价铁。2020 年,Liang 等^[19]首先通过 XANES 谱发现 Fe^{2+} -HClO 体系中生成了四价铁,如式(49);其次通过 MPSO 化学探针法结合质谱产物分析,发现了 MPSO_2 特征氧化产物的生成以及 $\cdot\text{OH}$ 加成产物的缺失,从而排除了 $\cdot\text{OH}$ 的生成。由此,证明了 Fe^{2+} -HClO 体系中的主要活性组分为水合四价

铁,而非 $\cdot\text{OH}$ 。



2019 年,Kim 等^[21]利用 SFS 装置,结合 MPSO 探针和 EPR 检测等方法,鉴定出 Fe^{2+} -PAA 体系中活性组包含碳中心自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot, \cdot\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{OO}\cdot]$ 以及 $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{O})$ 与水合四价铁。相关研究提出, Fe^{2+} /PAA 体系中水合四价铁的生成过程大致分为两大步骤:首先 PAA 与 Fe^{2+} 发生快速反应,并生成一系列碳中心自由基以及水合四价铁;随后,这些活性组分发生次级反应或被 PAA 和 H_2O_2 消耗生成二级自由基,包括一系列烷基自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot, \cdot\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{OO}\cdot]$ 以及 $\text{CH}_3\text{C}\cdot(\text{O})$,相关反应如式(50)~式(53)。



2021 年, Fe^{2+} 活化 HIO_4 体系中也证实生成了水合四价铁。Zong 等^[20]利用 MPSO 探针结合¹⁸O 同位素标记,通过产物分析发现带¹⁸O 标记的 MPSO_2 的产率接近于 Fe^{2+} -PDS 体系中的测量值。此外,还通过 XANES 谱图与 DFT 计算进一步确认了 Fe^{2+} 与 HIO_4 反应生成了水合四价铁,并利用 ESR 检测到了后续因水合四价铁衰减生成的 $\cdot\text{OH}$ 。

4 结论与展望

水合四价铁因其较高的氧化还原电位、较长的半衰期、较快的反应速率、丰富的氧化路径及对水体背景成分较强的抗干扰能力,成为极具应用前景的选择性氧化剂。借助原位光谱表征、化学探针法、同位素示踪等先进鉴别技术,水合四价铁在基于铁活化的高级氧化体系中的主导作用被逐渐认知,推动了基于水合四价铁的非自由基高级氧化理论的快速发展。进一步发展基于水合四价铁非自由基活性组分的选择性高级氧化技术,将为我国精准防控新污染物生态与健康风险、构建低碳高效水质净化系统提供可行方案。针对水合四价铁鉴别困难以及与环

境污染物氧化机制尚不明确的研究现状,提出以下建议和展望。

(1) 尽管铁基高级氧化体系中水合四价铁的作用逐渐明晰,但是仍缺乏在有多种活性组分干扰的条件下对水合四价铁的快速精确鉴别方法,尤其是对多种活性组分相对贡献的定量分析方法较为缺乏。因此,基于水合四价铁的氧化特性,进一步开发新型的水合四价铁定性鉴别和定量分析方法,将有助于进一步揭示水合四价铁在高级氧化体系除污染过程中的关键作用。

(2) 前期研究针对水合四价铁与具有简单结构的模型化合物的氧化动力学和氧化机制已有较为深入的研究和探讨,但是,水合四价铁与具有复杂结构的新污染物的反应机制仍需进一步研究。对水合四价铁与新污染物氧化动力学的定量研究及其氧化路径的定性分析,将会为水合四价铁在环境污染治理领域的应用提供重要参考,为发展基于水合四价铁的选择性氧化技术奠定理论基础。

(3) 在实际水体的原位氧化处理过程中,以天然有机物为代表的水体背景成分对氧化药剂的消耗作用往往不能忽视。水合四价铁与小分子有机物反应时展现了优良的选择氧化性与抗背景干扰能力,但其与天然有机物的作用机制尚不明确,因而亟需对水合四价铁与天然有机物的氧化机制进行深入研究,旨在提高药剂的利用率,实现减污降耗、提能增效的目标。

参考文献

- [1] OTURAN M A, AARON J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23): 2577-2641.
- [2] 胡德皓, 孙亮, 毛慧敏, 等. 芬顿氧化技术处理废水中难降解有机物的应用进展 [J]. *山东化工*, 2019, 48(7): 60-62. HU D H, SUN L, MAO H M, et al. Research progress of the Fenton oxidation technology for treatment refractory organics [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(7): 60-62.
- [3] 温明铎, 陈文兵, 高自豪, 等. 污水处理厂新兴污染物赋存及末端控制技术进展 [J]. *净水技术*, 2022, 41(5): 14-22. WEN M D, CHEN W B, GAO Z H, et al. Technological progress in occurrence and end control of emerging contaminants in WWTP [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(5): 14-22.
- [4] BAE S, COLLINS R N, WAITE T D, et al. Advances in surface passivation of nanoscale zerovalent iron: A critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12010-12025.
- [5] 刘占孟, 占鹏, 李静, 等. 零价铁活化过硫酸盐处理渗滤液生化尾水 [J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 112-115. LIU Z M, ZHAN P, LI J, et al. Treatment of biochemical effluent of landfill leachate by Fe⁰ catalyzed persulfate oxidation [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(9): 112-115.
- [6] 刘玉莎, 陈剑, 曾科, 等. 表面改性铁刨花活化过硫酸盐降解水体中的对硝基苯酚 [J]. *净水技术*, 2023, 42(s1): 178-182. LIU Y S, CHEN J, ZENG K, et al. Surface modified iron shavings activate persulfate to degrade p-nitrophenol in water [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(s1): 178-182.
- [7] WANG J L, XU L J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251-325.
- [8] 白格, 陈茂清, 蔡楠, 等. 高级氧化技术中自由基的检测技术和方法研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2021, 40(7): 1109-1118. BAI G, CHEN M Q, CAI N, et al. Advances on determination methods of free radicals in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(7): 1109-1118.
- [9] LOEGAGER T, HOLCMAN J, SEHESTED K, et al. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions [J]. *Inorganic Chemistry*, 1992, 31(17): 3523-3529.
- [10] BATAINEH H, PESTOVSKY O, BAKAC A. Electron transfer reactivity of the aqueous iron(IV)-oxo complex. Outer-sphere vs proton-coupled electron transfer [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(13): 6719-6724.
- [11] 李春琴, 邹亚辰, 贾小宁. 过硫酸盐高级氧化技术活化方法及降解机理的研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2022, 39(6): 1-6. LI C Q, ZOU Y C, JIA X N. Research progress in activation methods of persulfate and degradation mechanism of organic pollutants by persulfate advanced oxidation process [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2022, 39(6): 1-6.
- [12] 孙乐, 张锋华, 杨卫民. 微纳米气泡形成羟基自由基的研究进展 [J]. *净水技术*, 2021, 40(2): 37-41. SUN L, ZHANG F H, YANG W M. Research progress of hydroxyl radicals formed by micro-nanobubble [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(2): 37-41.
- [13] 刘占孟, 占鹏, 聂发辉. 硫酸根自由基处理垃圾渗滤液生化尾水研究 [J]. *中国给水排水*, 2015, 31(23): 97-100. LIU Z M, ZHAN P, NIE F H. Treatment of leachate secondary effluent using sulphate radical oxidation [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(23): 97-100.
- [14] CONOCCHIOLI T J, HAMILTON E J, SUTIN N. The formation

- of iron(IV) in the oxidation of iron(II) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(4): 926–927.
- [15] PESTOVSKY O, STOIAN S, BOMINAAR E L, et al. Aqueous $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$: Spectroscopic identification and oxo-group exchange [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(42): 6871–6874.
- [16] BATAINEH H, PESTOVSKY O, BAKAC A. pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(IV) in the Fenton reaction [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(5): 1594–1599.
- [17] WANG Z, QIU W, PANG S, et al. Further understanding the involvement of $\text{Fe}(\text{IV})$ in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by $\text{Fe}(\text{II})$ for oxidative water treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 842–847. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.101.
- [18] WANG Z, JIANG J, PANG S, et al. Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(II) for environmental decontamination? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11276–11284.
- [19] LIANG S, ZHU L, HUA J, et al. $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ reaction produces $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$: An enhanced advanced oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6406–6414.
- [20] ZONG Y, SHAO Y, ZENG Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7634–7642.
- [21] KIM J, ZHANG T, LIU W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and $\text{Fe}(\text{II})$ for contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13312–13322.
- [22] MICHEL C, BAERENDS E J. What singles out the FeO^{2+} moiety? A density-functional theory study of the methane-to-methanol reaction catalyzed by the first row transition-metal oxide dications $\text{MO}(\text{H}_2\text{O})_p^{2+}$, $M = \text{V-Cu}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(8): 3628–3638.
- [23] FIEDLER A T, QUE L. Reactivities of $\text{Fe}(\text{IV})$ complexes with oxo, hydroxo, and alkylperoxo ligands: An experimental and computational study [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(23): 11038–11047.
- [24] 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.
- [25] ZHOU D, ZHANG H, CHEN L. Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies? [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(5): 775–779.
- [26] MERGA G, ARAVINDAKUMAR C T, RAO B S M, et al. Pulse radiolysis study of the reactions of SO with some substituted benzenes in aqueous solution [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, 90(4): 597–604.
- [27] JACOBSEN F, HOLCMAN J, SEHESTED K. Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, 30(3): 215–221.
- [28] VANYSEK P. *Electrochemical series* [M]. London: The Electrochemical Society, 2010.
- [29] ZHANG C, BROWN P J B, HU Z. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 948–959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.195.
- [30] SCHWARZ H A, DODSON R W. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(16): 3643–8647.
- [31] EBERSON L. *Electron-transfer reactions in organic chemistry* [M]. New York: Academic Press, 1982.
- [32] PESTOVSKY O, BAKAC A. Reactivity of aqueous $\text{Fe}(\text{IV})$ in hydride and hydrogen atom transfer reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(42): 13757–13764.
- [33] MÁRTIRE D O, CAREGNATO P, FURLONG J, et al. Kinetic study of the reactions of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2002, 34(8): 488–494.
- [34] WANG Z, QIU W, PANG S, et al. Aqueous iron(IV)-oxo complex: An emerging powerful reactive oxidant formed by iron(II)-based advanced oxidation processes for oxidative water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1492–1509.
- [35] LEE J, VON GUNTEN U, KIM J. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3064–3081.
- [36] RIGGS-GELASCO P J, PRICE J C, GUYER R B, et al. EXAFS spectroscopic evidence for an FeO unit in the $\text{Fe}(\text{IV})$ intermediate observed during oxygen activation by taurine: α -ketoglutarate dioxygenase [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(26): 8108–8109.
- [37] GUO Q, WANG Z, PANG S, et al. Kinetic and mechanistic insights into the oxidative transformation of atrazine by aqueous $\text{Fe}(\text{IV})$: Comparison with hydroxyl and sulfate radicals [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(9): 1402–1412.
- [38] 罗路娜. $\text{Fe}(\text{III})/\text{亚硫酸盐}$ 高级氧化体系中四价铁与自由基的生成机制 [D]. 广州: 广东工业大学, 2023.
- LUO L N. Formation mechanism of high-valent iron(IV)-oxo complex and free radicals in $\text{Fe}(\text{III})/\text{sulfite}$ advanced oxidation system [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology,

- 2023.
- [39] DONG Z, JIANG C, GUO Q, et al. A novel diagnostic method for distinguishing between Fe(IV) and ·OH by using atrazine as a probe: Clarifying the nature of reactive intermediates formed by nitritotriacetic acid assisted Fenton-like reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126030. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126030.
- [40] YANG T C, NEELY W C. Relative stoichiometry of the oxidation of ferrous ion by ozone in aqueous solution [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(7): 1551–1555.
- [41] HABER F, WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1934, 147: 332–351. DOI: 10.1098/rspa.1934.0221.
- [42] BARB W G, BAXENDALE J H, GEORGE P, et al. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide [J]. *Nature*, 1949, 163: 692–694. DOI: 10.1038/163692a0.
- [43] BARB W G, BAXENDALE J H, GEORGE P, et al. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1951, 47: 462–500. DOI: 10.1039/TF9514700462.
- [44] WALLING C. Fenton's reagent revisited [J]. *Account of Chemical Research*, 1975, 8(4): 125–131.
- [45] BRAY W C, GORIN M H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54(5): 2124–2125.
- [46] KATSOYIANNIS I A, RUETTIMANN T, HUG S J. pH dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7424–7430.
- [47] PANG S, 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.
- [48] PANG S, JIANG J, MA J. Response to comment on "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(7): 3179–3180.
- [49] KEENAN C R, SEDLAK D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1262–1267.
- [50] JIANG J, PANG S, MA J. Comment on "factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen" [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5377. DOI: 10.1021/es8009925.
- [51] VERMILYEA A W, VOELKER B M. Photo-Fenton reaction at near neutral pH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 6927–6933.
- [52] YU X, BAO Z, BARKER J R. Free radical reactions involving Cl·, Cl₂⁻, and SO₄⁻ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S₂O₈²⁻ and Cl⁻ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(2): 295–308.
- [53] BRANDT C, ELDIK R V. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 119–190.
- [54] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027–1284.
- [55] DAS T N. Reactivity and Role of SO₅⁻ Radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(40): 9142–9155.
- [56] HAN D, WAN J, MA Y, et al. New insights into the role of organic chelating agents in Fe(II) activated persulfate processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 425–433. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.106.
- [57] ZHONG H, BRUSSEAU M L, WANG Y, et al. In-situ activation of persulfate by iron filings and degradation of 1,4-dioxane [J]. *Water Research*, 2015, 83: 104–111. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.025.