

Degradation of Metronidazole by Ultrasound-Assisted Sodium Percarbonate Activated by Ferrous Sulfate

Xin Lin¹, Jinwen He¹, Lin Xu², Yingguo Fang¹, Guiwei Rao^{1*}

¹College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

²Suzhou Hybiome Biomedical Engineering Co., Ltd., Suzhou Jiangsu

Email: *1398438323@qq.com

Received: Jun. 26th, 2020; accepted: Jul. 9th, 2020; published: Jul. 16th, 2020

Abstract

The performance of metronidazole degradation by ultrasound-assisted using sodium percarbonate activated by ferrous sulfate was investigated. Single factor experiment was used to investigate the effects of ferrous sulfate dosage, sodium percarbonate dosage, ultrasonic time, ultrasonic power and pH on metronidazole degradation was optimized. The optimum degradation conditions of metronidazole are follows: ferrous sulfate is 1 g/L, sodium percarbonate is 0.5 g /L, ultrasonic time is 7 min, ultrasonic power is 140 w, pH is 5, and the degradation rate of metronidazole was 90.2%. This method is simple, rapid and accurate, and provides effective theoretical and scientific basis for the degradation of waste water containing metronidazole.

Keywords

Metronidazole, Sodium Percarbonate, Ferrous Sulfate, Degradation

超声强化硫酸亚铁活化过碳酸钠降解甲硝唑

凌 鑫¹, 何静雯¹, 许 林², 方应国¹, 饶桂维^{1*}

¹浙江树人大学, 生物与环境工程学院, 浙江 杭州

²苏州长光华生物医学工程有限公司, 江苏 苏州

Email: *1398438323@qq.com

收稿日期: 2020年6月26日; 录用日期: 2020年7月9日; 发布日期: 2020年7月16日

摘 要

采用超声波辅助硫酸亚铁活化过碳酸钠体系降解水中的甲硝唑。用单因素实验来考察硫酸亚铁投加量、

过碳酸钠投加量、超声时间、超声功率和pH等条件对甲硝唑降解的影响。确定甲硝唑最佳降解条件：硫酸亚铁为1 g/L，过碳酸钠为0.5 g/L，超声时间为7 min，超声功率为140 w，pH为5。甲硝唑降解率达90.2%。该方法简便、快速、准确，为应用于含有甲硝唑的废水降解提供有效的理论科学依据。

关键词

甲硝唑，过碳酸钠，硫酸亚铁，降解

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲硝唑(Metronidazole)属于个人护理用品(PPCPs)和药品中的抗生素类，是一种硝基咪唑衍生物，硝基发生还原反应，其产生的代谢物会抑制细菌脱氧核糖核酸的代谢过程，使其无法生长进而死亡，或者通过原虫的氧化还原作用，使原虫的氮链断开，从而达到抑制细菌的效果。由于甲硝唑并不能被人体或者动物彻底吸收，有一大部分会被人体排出，并且由于其在水体中有一定溶解性，并且在自然生态循环中不易去除，很容易积聚在环境水体中[1]。有大量研究表明，甲硝唑存在潜在的危害，它的化学结构中含有芳香环，会导致细胞变异、动物癌变等[2]，更有学者在城市污水处理厂的出水口检测到它们的相关成分，其长期积累必将会威胁到人类和生态系统的安全与平衡。故，研究降解废水中的甲硝唑，可为废水污染处理降解提供一定的科学理论参考。

一般在水溶液中去除甲硝唑的方法很多，有微生物降解技术、光降解技术和芬顿氧化技术等。有一些只是状态的改变，并没有实现真正的降解；有一些则是降解要求过高(例如光照条件、经济成本等)，这些都限制了它们的实际应用与发展，所以急需高效降解废水中难降解有机物的技术方法。

在降解此类难降解有机废水的有机物质方面，超声降解因其简易的操作、较高的传质效率、与其他技术的联用、清洁且卫生等特性[3]，使得其应用范围更广泛、被使用的频率也变高。然而，超声波单独降解时，降解有机污染物的速度较慢[4]、能量消耗过大且处理成本过高，所以常与其他氧化技术联用(例如芬顿氧化技术、光催化技术)，来提升降解废水中有机污染物的效果。因此，本研究采用超声协助过碳酸钠/Fe²⁺体系形成正向的协同效应来降解有机污染物。

一般来说，经典的芬顿法是用过氧化氢参与氧化反应，但其由于在环境中易产生无效分解，不能与目标污染物充分接触并充分反应，且存在运输不便的缺点。目前，有研究开始采用固体(例如过碳酸钠)替代液态过氧化氢。过碳酸钠(Sodium Percarbonate, SPC, Na₂CO₃·1.5H₂O₂)是一种新型氧化剂，具有经济安全，使用中无二次污染且效果显著、pH适用范围广等优点。

目前，在对甲硝唑的氧化降解方面，研究主要局限于光催化技术，鉴于超声辅助、以硫酸亚铁/过碳酸钠体系催化降解甲硝唑抗生素的研究较少。因此，本研究采用超声强化硫酸亚铁活化过碳酸钠降解甲硝唑，为降解废水中的甲硝唑方法提供一个有科学依据的新思路。

2. 实验部分

2.1. 材料和试剂

硫酸亚铁，衢州巨化试剂有限公司；过碳酸钠，阿拉丁；硫酸，上海凌峰化学试剂有限公司；氢氧

化钠, 上海试四赫维化工有限公司; 甲硝唑, 阿拉丁; 硼砂, 优耐德引发剂(上海)有限公司; 混合磷酸盐, 优耐德引发剂(上海)有限公司; 邻苯二甲酸氢钾, 优耐德引发剂(上海)有限公司; 甲醇为色谱纯, 其他试剂为分析纯, 实验用水为超纯水。

2.2. 仪器与设备

P230II 高效液相色谱仪, 大连依利特分析仪器公司(配 LU230II 低压梯度混合器; UV230II 紫外-可见检测器); 星火牌 C 型玻璃仪器气流烘干机, 长城科工贸有限公司; ME204E 电子分析天平, 梅特勒托利多仪器有限公司; pH211 精密酸度计, HANNA instruments; KQ5200DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; UPWS 超纯水器, 杭州永洁达净化科技有限公司; 一次性使用无菌注射器, 上海米沙瓦医科工业有限公司; NY 针头式过滤器, 岛津技迩(上海)商贸有限公司。

2.3. 方法

2.3.1. 水样配制

配制 0.05 g/L 甲硝唑溶液 3 L 于棕色试剂瓶。(使用酸度计, 并采用 H_2SO_4 与 $NaOH$ 调节 pH) 调整适当的 pH 后, 准确称取适量的硫酸亚铁和适量的过碳酸钠, 用甲硝唑溶液定容摇匀后, 放入超声波清洗器, 设定适当时间与功率, 确保其充分反应, 最后摇匀取容量瓶中的液体, 并通过 0.22 μm NY 型针孔微孔滤膜过滤, 在 318 nm 的波长下, 进行液相色谱分析。设置 3 组平行实验, 并取平均值。

2.3.2. 标准曲线绘制

准确称取标样 0.01 g, 加甲醇使之溶解, 并用甲醇定容至 100 mL 容量瓶中, 标记为“原始标准储备液”, 置于冰箱低温保存。使用前用甲醇稀释成所需浓度的标准工作溶液即可。

2.3.3. 单因素实验

本研究采用单因素方法, 研究硫酸亚铁投加量、过碳酸钠投加量、超声时间、超声功率、pH 等因素对甲硝唑降解的影响, 最终选出甲硝唑降解反应的最佳实验条件。

2.3.4. 色谱条件

色谱柱: 依利特 Hyprevail Carbohydrate ES 柱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μm) (大连依利特分析仪器公司); 柱温为 26 $^{\circ}C$ 流动相: 甲醇-水(35:65); 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 10 μL ; 波长: 318 nm。

2.3.5. 甲硝唑降解测定与计算

将之前处理好的甲硝唑提取液进行液相色谱分析, 利用外标法进行定量分析, 并根据峰面积计算样品中甲硝唑被降解后的浓度, 再根据公式计算甲硝唑的降解率。采用 Excel 2010、Word 2010 进行数据处理和分析。

$$D\% = \frac{C_0 - C}{C} \times 100\%$$

式中: D 为降解率(%), C_0 为甲硝唑的初始浓度(mg/L), C 为某时刻降解后甲硝唑的浓度(mg/L)。

3. 结果与分析

3.1. 甲硝唑标准曲线线性关系考察

在 2.3.3 色谱条件下, 对配制好的不同浓度(0 g/L, 0.025 g/L, 0.005 g/L, 0.0125 g/L, 0.025 g/L, 0.05 g/L) 的甲硝唑标准溶液进行测定, 以色谱峰面积和对相应的浓度作图, 得出标准曲线, 甲硝唑标准曲线回归

方程为: $Y = 3.50 \times 10^4 x + 7.49$, $R^2 = 0.9999$, 甲硝唑浓度测定的线性范围为 0~0.05 g/L。甲硝唑样品标准曲线如下图 1 所示, 甲硝唑标准品的峰面积如下图 2 所示。

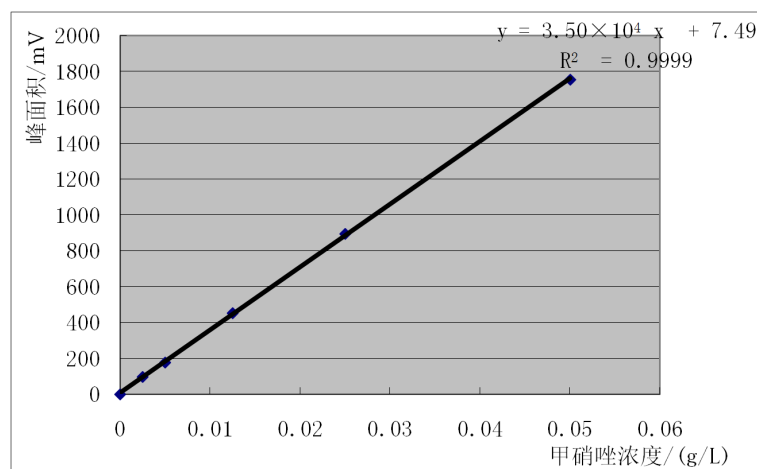


Figure 1. Metronidazole standard curve

图 1. 甲硝唑标准曲线

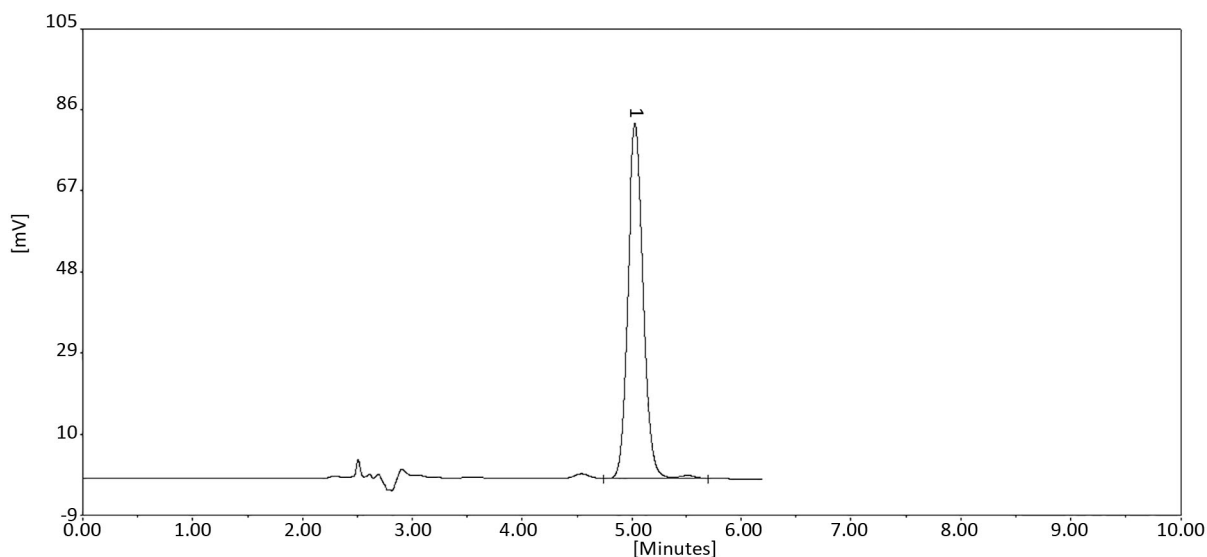


Figure 2. HPLC chromatograms of standard and sample

图 2. 甲硝唑标准品的 HPLC 色谱图

3.2. 样品提取单因素试验考察

通过对甲硝唑样品处理实验过程中的 5 个提取参数如硫酸亚铁投加量、过碳酸钠投加量、超声时间、超声功率、pH 值进行单因素实验, 测定峰面积从而计算降解率, 进而提高后续的甲硝唑样品降解率。

3.2.1. 硫酸亚铁投加量对甲硝唑降解率的影响

硫酸亚铁投加量对超声辅助过碳酸钠/ Fe^{2+} 降解甲硝唑的影响如下图 3 所示, 硫酸亚铁投加量为 1 g/L 的 HPLC 色谱图如图 4 所示。反应条件为: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, pH 初始值为 6.8, 过碳酸钠为 0.5 g/L 的投加量, 超声时间为 3 min, 超声功率为 100 w, 以 0.5 g/L、0.75 g/L、1.0 g/L、1.25 g/L、1.5 g/L 的硫酸亚铁投加量对甲硝唑样品的降解进行单因素实验。在已设定的色谱条件下测定峰面积, 并求出甲

硝唑样品降解后的浓度,从而求出降解率(采用 2.3.4 的计算公式)。由图 1 可得,在相同的实验条件下,随着硫酸亚铁投加量从 0.5 g/L 至 1.0 g/L,甲硝唑样品的浓度从 0.041 g/L 显著减少至 0.013 g/L,甲硝唑的降解率从 18.4% 升至 73.6%。这种结果可能是 FeSO_4 投加量从 0.5~1.0 g/L 时,降解率由于 Fe^{2+} 含量充足,足够活化大量的过碳酸钠,产生更多的羟基自由基,由此可以得到:催化剂硫酸亚铁投加量的增加,能快速提高甲硝唑的降解速率。但随着投加量继续增大到 1.25 g/L、1.5 g/L 时,甲硝唑样品的浓度分别降为 0.015 g/L、0.024 g/L,其对应的降解率分别下降至 70.0%、50.6%。这可能是因为过量的 Fe^{2+} 会和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 Fe^{3+} ,即与目标污染物竞争 $\cdot\text{OH}$,从而降低了降解效率[5],反应方程式见(1)和(2)。此外,当溶液 $\text{pH} > 4$ 时, Fe^{3+} 较易形成氢氧化铁沉淀[6]。

因此,选择 1 g/L 作为后续实验的 FeSO_4 投加量。

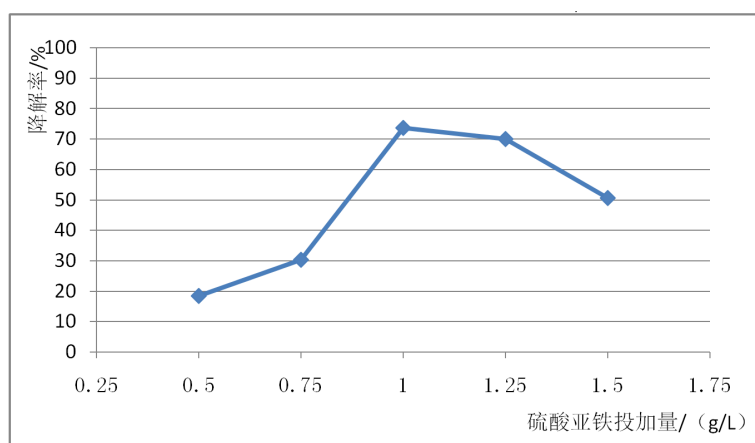


Figure 3. Degradation rate of different ferrous sulfate dosages

图 3. 不同硫酸亚铁投加量下的降解率

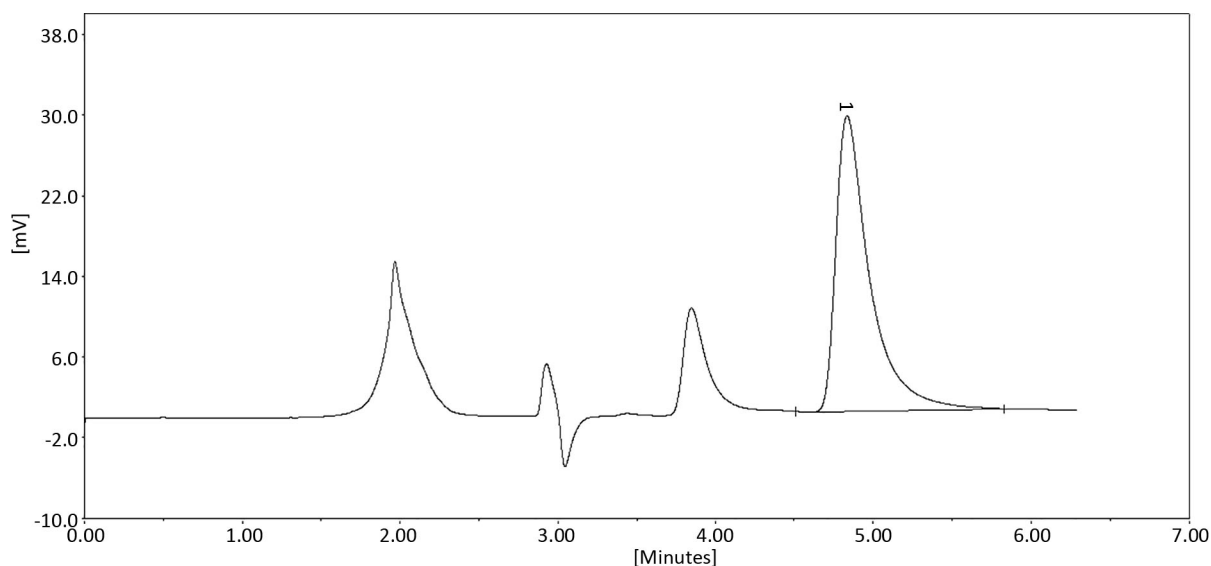
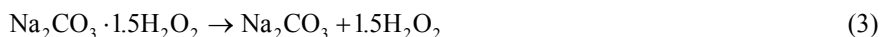


Figure 4. HPLC chromatograms of 1 g/L FeSO_4

图 4. 硫酸亚铁投加量为 1 g/L 的 HPLC 色谱图

3.2.2. 过碳酸钠投加量对甲硝唑降解率的影响

过碳酸钠投加量对超声辅助过碳酸钠/Fe²⁺降解甲硝唑的影响如下图 5 所示, 过碳酸钠投加量为 0.5 g/L 的 HPLC 色谱图如下图 6 所示。反应条件为: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, pH 初始值为 6.8, 硫酸亚铁投加量为 1.0 g/L, 超声时间为 3 min, 超声功率为 100 w, 以 0.1 g/L、0.25 g/L、0.5 g/L、0.75 g/L、1.0 g/L 的过碳酸钠投加量对甲硝唑样品的降解进行单因素实验。按 3.1.1 的方法, 并按 2.3.4 的公式计算甲硝唑样品的降解率。由图 2 可得, 在相同的实验条件下, 过碳酸钠投加量从 0.1 g/L 增加至 0.5 g/L 时, 甲硝唑样品的浓度从 0.038 g/L 显著减少至 0.013 g/L, 其对应的降解率从 24.6% 升至 73.6%。这种结果可能是过碳酸钠溶于水后, 分解为 Na₂CO₃ 和 H₂O₂, H₂O₂ 随后又分解产生·OH, 由于过碳酸钠浓度的增加, 溶液中产生·OH 的也随之增加, 因此提高了甲硝唑样品的降解率, 反应方程式见(3)、(4)、(5) [7]。



但投加量继续增大到 0.75 g/L、1.0 g/L 时, 甲硝唑样品的浓度分别升至 0.026 g/L、0.043 g/L, 其对应的降解率从 48.5% 降至 14.1%。可能是由于过量增加过碳酸钠的量, 会导致溶液中过量的 H₂O₂ 会和·OH 反应, 生成 OH₂·, 其氧化电位远低于·OH [8], 反而会降低过碳酸钠对甲硝唑样品的降解率。通过图 1、图 3 得出: 最佳硫酸亚铁投加量与过碳酸钠投加量比为 2:1。

因此, 选择 0.5 g/L 作为后续实验的过碳酸钠投加量。

3.2.3. 超声时间对甲硝唑降解率的影响

超声时间对超声辅助过碳酸钠/Fe²⁺降解甲硝唑的影响如下图 7 所示, 超声时间为 7 min 的 HPLC 色谱图如下图 8 所示。反应条件为: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, pH 初始值为 6.8, 硫酸亚铁投加量为 1.0 g/L, 过碳酸钠为 0.5 g/L 的投加量, 超声功率为 100 w, 以 3 min、5 min、7 min、9 min、11 min 的超声时间对甲硝唑样品的降解进行单因素实验。按 3.1.1 的方法, 并按 2.3.4 的公式计算甲硝唑样品的降解率。由图 3 可得, 在相同的实验条件下, 超声时间从 3 min 增加至 7 min 时, 甲硝唑样品的浓度从 0.026 g/L 显著减少至 0.008 g/L, 其对应的降解率从 55.5% 升至 85.6%。这种结果可能是由于随着超声空化时间的增加,

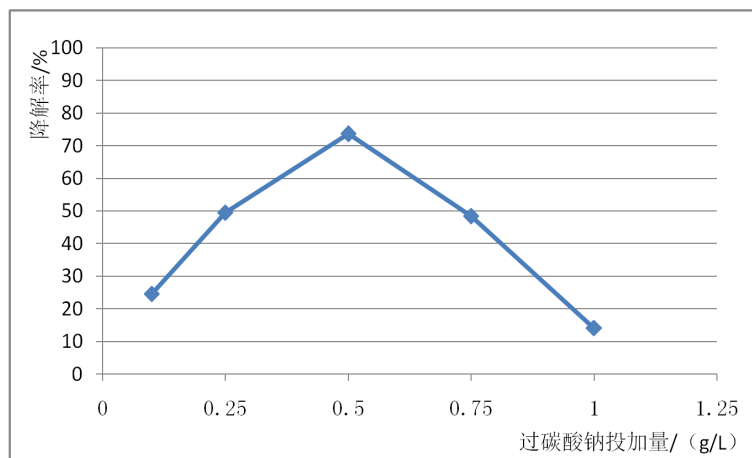


Figure 5. Degradation rate of different SPC dosages

图 5. 不同过碳酸钠投加量下的降解率

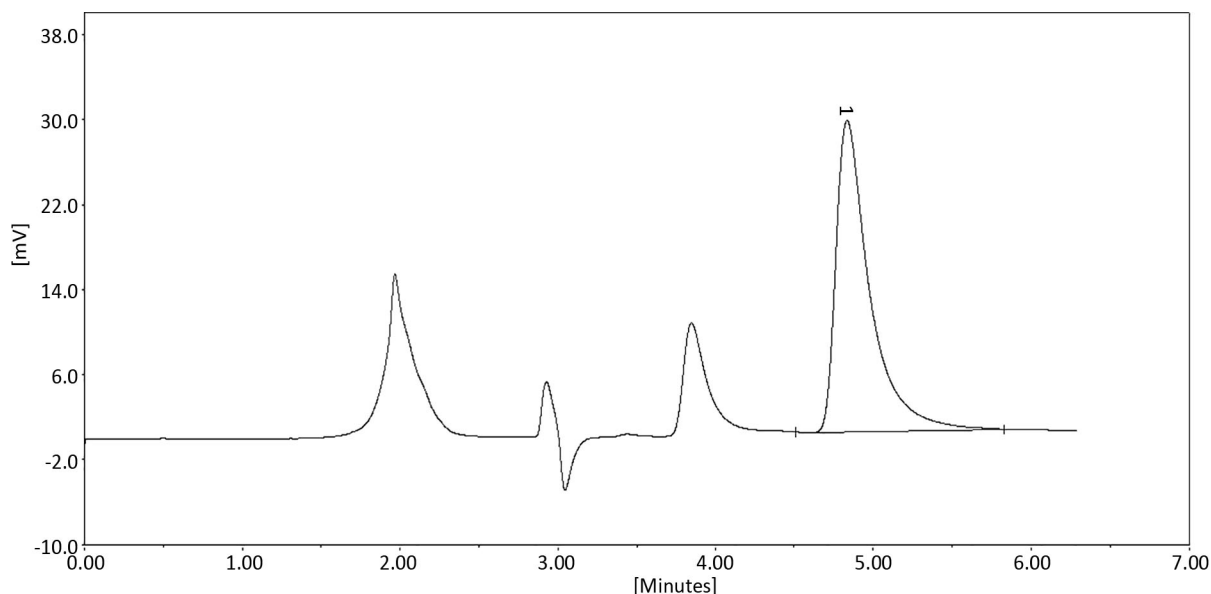


Figure 6. HPLC chromatograms of 0.5 g/L SPC
图 6. 过碳酸钠投加量为 0.5 g/L 的 HPLC 色谱图

反应体系中空化效应也就越明显, 该过程中产生的热量、产生的羟基自由基也就越多, 甲硝唑的降解效果就更好。

但超声时间继续增大到 9 min、11 min 时, 甲硝唑样品的浓度分别为 0.007 g/L、0.006 g/L, 其对应的降解率从 86.2%至 87.0%, 甲硝唑在 7 min 后的降解率趋于平缓。综合考虑其能源消耗与处理效果的原因, 选择 7 min 作为后续实验的超声时间。

3.2.4. 超声功率对甲硝唑降解率的影响

超声功率对超声辅助过碳酸钠/ Fe^{2+} 降解甲硝唑的影响如图 9 所示, 超声功率为 140 w 的 HPLC 色谱图如下图 10 所示。反应条件为: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, pH 初始值为 6.8, 硫酸亚铁投加量为 1.0 g/L, 过碳酸钠为 0.5 g/L 的投加量, 超声时间为 7 min, 以 100 w、120 w、140 w、180 w、200 w 的超声功率对甲硝唑样品的降解进行单因素实验。按 3.1.1 的方法, 并按 2.3.4 的公式计算甲硝唑样品的降解率。由图 4 可得, 在相同的实验条件下, 超声功率从 100 w 增加 140 w 时, 甲硝唑样品的浓度从 0.009 g/L 减少

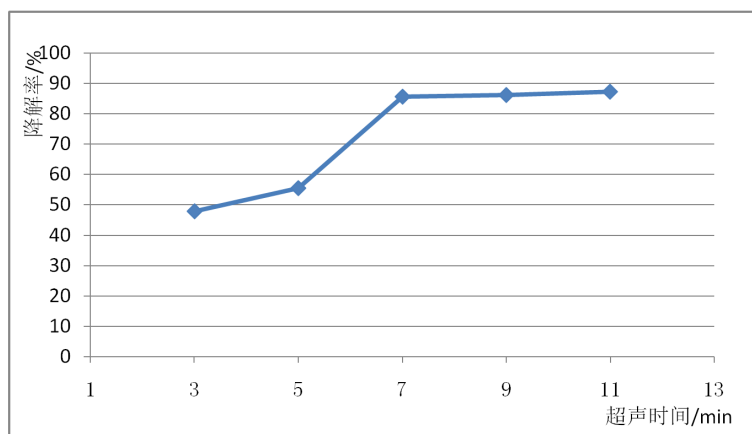


Figure 7. Degradation rate of different ultrasonic time
图 7. 不同超声时间下的降解率

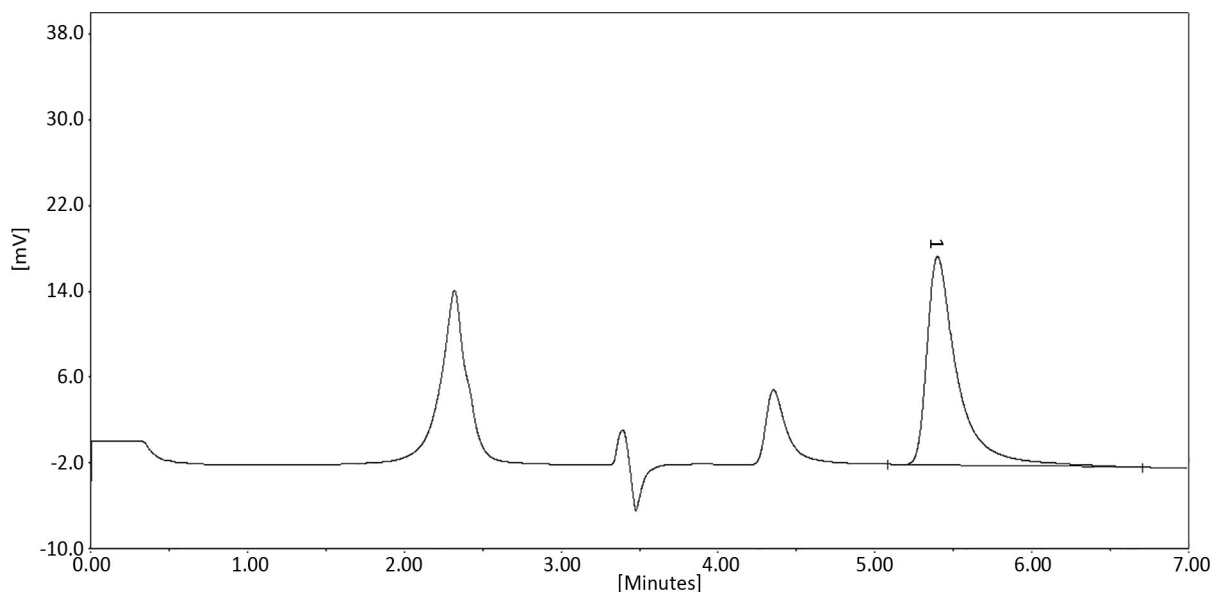


Figure 8. HPLC chromatograms of ultrasonic time of 7 min

图 8. 超声时间为 7 min 的 HPLC 色谱图

至 0.006 g/L, 其对应的降解率从 82.1% 升至 87.9%。但超声时间继续增大到 180 w、200 w 时, 甲硝唑样品的浓度分别升至 0.013 g/L、0.030 g/L, 其对应的降解率从 74.7% 降至 40.8%。

这主要归因于在超声协同硫酸亚铁-过碳酸钠体系下, 超声空化能够加快硫酸亚铁化学活化过碳酸钠的反应效率, 超声加快了表面区域之间的反应接触传递[9], 使反应能够高效分解 H_2O_2 。同时, 超声波作用过程中产生的空化气泡能够为该反应体系提高温度、增大压力, 促使 H_2O_2 和 H_2O 发生热反应生成 $\cdot\text{OH}$, 提高氧化能力[10]。此外, 会为该反应体系增加扰动, 增大 FeSO_4 与过碳酸钠反应接触的表面积, 提高体系的传质效果, 使反应更充分[11]。但声强过大, 空化泡会在声波负压相长到很大, 形成超声屏障, 在随后的正压相中没有足够时间溃散, 降低整体可用的声能量, 反而使降解速度下降[12]。单独使用超声技术对甲硝唑的降解效果不明显, 而协同了过碳酸钠/ Fe^{2+} 体系之后, 甲硝唑样品的降解有了大幅度的提高。

因此, 选择 140 w 作为后续实验的超声功率。

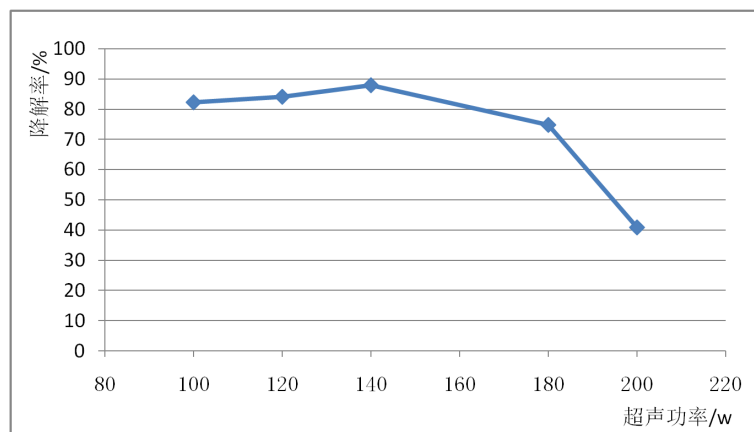


Figure 9. Degradation rate of different ultrasonic power

图 9. 不同超声功率下的降解率

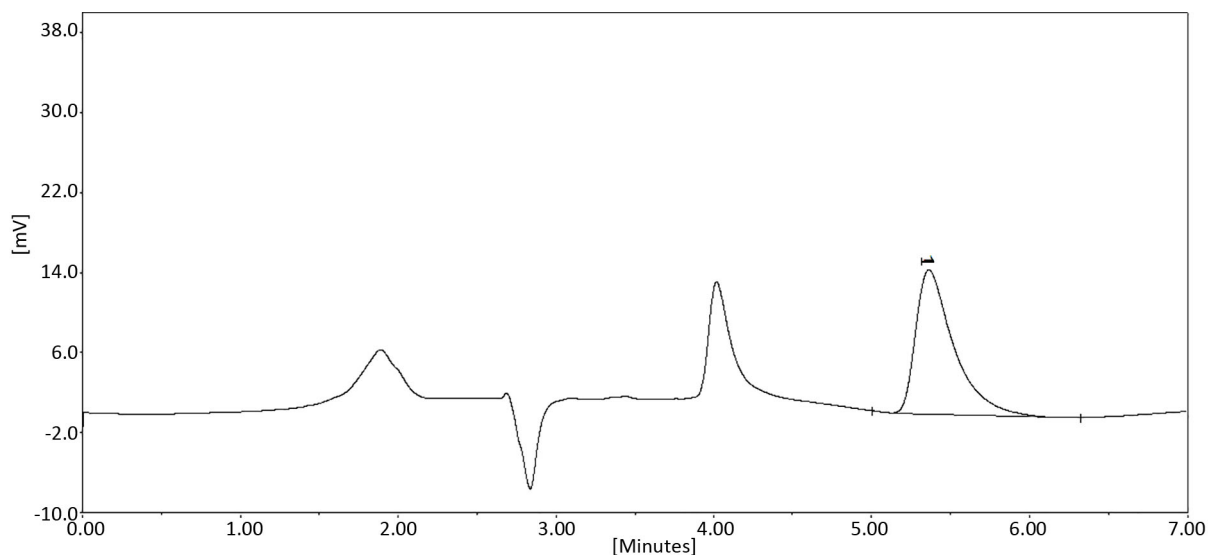


Figure 10. HPLC chromatograms of ultrasonic power of 140 w
图 10. 超声功率为 140 w 的 HPLC 色谱图

3.2.5. 初始 pH 对甲硝唑降解率的影响

初始 pH 对超声辅助过碳酸钠/ Fe^{2+} 降解甲硝唑的影响如下图 11 所示, pH 为 5 的 HPLC 色谱图如下图 12 所示。反应条件为: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, 硫酸亚铁投加量为 1.0 g/L, 过碳酸钠为 0.5 g/L 的投加量, 超声时间为 7 min, 超声功率为 140 w, 以 3、4、5、6、7、9 的 pH 对甲硝唑样品的降解进行单因素实验。按 3.1.1 的方法, 并按 2.3.4 的公式计算甲硝唑样品的降解率。由图 9 可得, 在相同的实验条件下, pH 从 3 增加到 5 (酸性环境) 时, 甲硝唑样品的浓度从 0.017 g/L 减少至 0.005 g/L, 其对应的降解率从 64.3% 升至 90.2%。当 pH 继续增大到 7 (中性环境) 时, 甲硝唑样品的浓度略降为 0.007 g/L, 其对应的降解率也降至 86.2%。但当 pH 继续增大到 8、9 (碱性环境) 时, 甲硝唑样品的浓度分别升为 0.038 g/L、0.042 g/L, 其对应的降解率分别为 23.6%、15.1%。

从折线图上可以明显看出, pH 在 5 左右是最佳条件, 在强酸环境下的降解率要高于碱性环境的。这是因为当 pH 过低时, Fe^{2+} 与 H_2O 反应生成稳定的络合物, 不易于 H_2O_2 反应, 使 $\cdot\text{OH}$ 的产生数量减少。而 pH 升高, 使得 H_2O_2 分解速度过快, 大量的氧化剂在副反应中被消耗, 而减少了活性氧物质的产生数

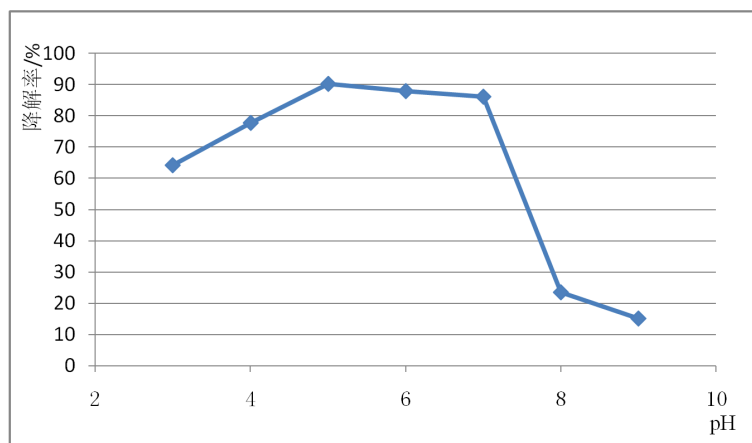


Figure 11. Degradation rate of different pH level
图 11. 不同 pH 下的降解率

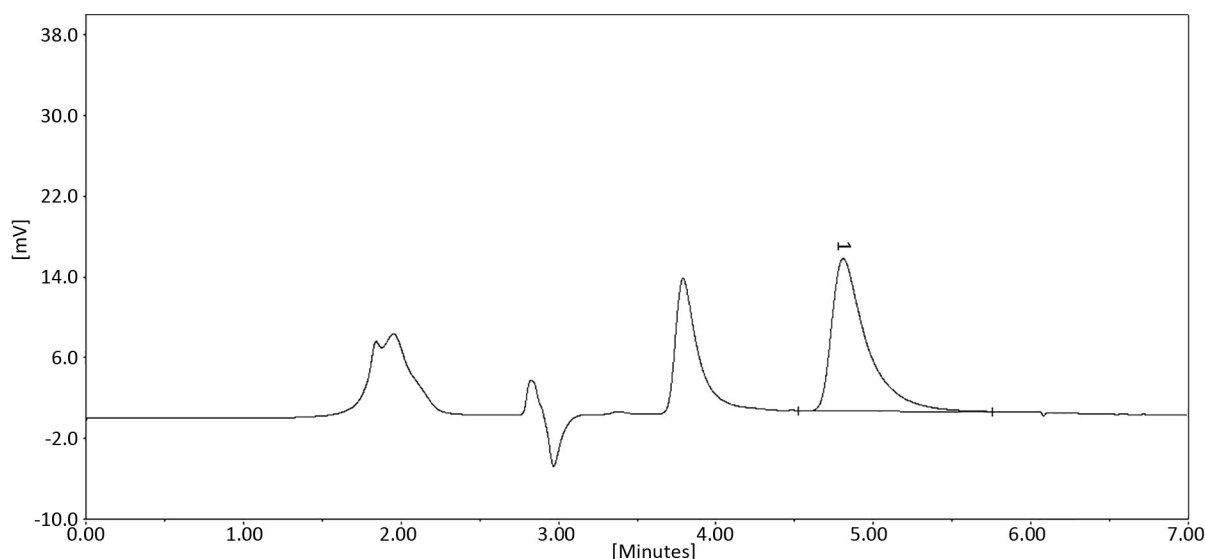


Figure 12. HPLC chromatograms of pH of 5

图 12. pH 为 5 的 HPLC 色谱图

量, 导致该系统氧化能力下降, 影响降解效果。同时, 超声会加速产生反应体系产生羟基自由基的数量, 而 pH 又会影响羟基自由基的产生, 进而影响到反应。

因此, 选择 pH 的最佳值为 5。

4. 结论

降解甲硝唑有光降解法、纳米材料催化臭氧氧化法, 但由于其条件较难控制、局限性大、费用较高等缺点, 应用范围有所限制。而本研究以 FeSO_4 作为催化剂, 在弱酸环境下, 超声波辅助催化过碳酸钠降解甲硝唑的方法, 具有试剂消耗量少、高效、快速、经济等良好优点。通过单因素实验得出硫酸亚铁的投加量、过碳酸钠的投加量、超声时间、超声功率、pH 都对降解甲硝唑都有一定的影响。

最终确定降解甲硝唑样品的最佳条件: 甲硝唑初始浓度为 0.05 g/L, 硫酸亚铁的投加量为 1 g/L, 过碳酸钠的投加量为 0.5 g/L, 超声时间为 7 min, 超声功率为 140 w, pH 为 5。在该最佳提取条件下, 甲硝唑样品的降解率可达 90.2%。

基金项目

浙江省科技厅分析测试项目(LGC19B050010)。

参考文献

- [1] 胡洪营, 王超, 郭美婷. 药品和个人护理用品(PPCPs)对环境的污染现状与研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 947-952.
- [2] Mendez-Diaz, J.D., Prados-Joya, G., Rivera-UT-Rilla, J., *et al.* (2010) Kinetic Study of the Adsorption of Nitromidazole Antibiotics on Activated Carbons in Aqueous Phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, **345**, 481-490. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.089>
- [3] 贾如升, 柏玉林. 夏季投加聚合氯化铝强化混凝处理黄河水的试验研究[J]. 业水处理, 2018, 38(8): 63-65.
- [4] 张桂英, 刘占孟, 聂发辉, 等. PFMS-PDMAAC 的制备及其对垃圾渗滤液的处理[J]. 工业水处理, 2012, 32(8): 23-26.
- [5] 崔航, 傅晓日, 顾小钢, 等. 二价铁催化过碳酸钠处理水中乙苯[J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1449-1455.
- [6] Bokare, A.D. and Choi, W. (2014) Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H_2O_2 in Advanced Oxida-

- tion Processes. *Journal of Hazardous Materials*, **275**, 121-135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- [7] 朱颖一, 王城晨, 王明新, 等. 超声辅助硫酸亚铁活化过碳酸钠降解 4 种典型 DDTs [J]. 环境化学, 2019, 38(5): 2118-2127.
- [8] 白青青, 吴小宁, 王倩, 等. 基于过碳酸钠的类 Fenton 体系对亚甲基蓝的降解动力学[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 110-118.
- [9] Lin, J.G. and Ma, Y.S. (2000) Oxidation of 2-Chlorophenol in Water by Ultrasound/Fenton. *Journal of Environmental Engineering*, **126**, 130-137. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:2\(130\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:2(130))
- [10] 赵艳南, 张青青, 张中贺, 等. 活性炭负载碳酸钡超声催化降解混合酚[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(4): 32-37.
- [11] Chakma, S. and Moholkar, V.S. (2013) Physical Mechanism of Sono-Fenton Process. *Aiche Journal*, **59**, 4303-4313. <https://doi.org/10.1002/aic.14150>
- [12] 钱李敏, 刘振鸿, 朱贻鸣, 等. 超声波协同 Fenton 氧化降解 PVA 及其动力学分析[J]. 工业水处理, 2019, 39(9): 62-66.