

二乙基羟胺-臭氧体系降解邻苯二甲酸二甲酯机理研究

张永丽,刘蓓,张静*,周鹏,史雅楠

(1. 四川大学 建筑与环境学院,四川 成都 610065)

摘要:采用二乙基羟胺(DEHA)促进臭氧(O₃)降解水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP),并建立了强化O₃氧化能力的O₃/DEHA体系。主要探索了在O₃/DEHA体系中pH、DEHA投量、臭氧通量和DMP投量对该体系的影响及体系的氧化机理,并通过气相色谱/质谱(GC/MS)对DMP的降解产物进行了分析。结果表明:DEHA能够有效促进臭氧的分解且在酸性条件下(pH=3)明显提高DMP的降解率,DEHA投量为25 μmol/L时促进效果最佳;DMP降解速率随臭氧通量的增加而增加,随DMP投量的增加而减小,通过动力学计算该反应符合拟一级动力学反应;投加叔丁醇(TBA)明显抑制了DMP的降解,证实了在酸性条件下DEHA促进O₃分解产生了·OH,该自由基对DMP的降解起主要作用;通过产物分析可推导出O₃/DEHA体系中DMP的降解途径主要从苯环上碳链的断裂开始,中间生成酸类和脂类化合物,最终矿化为水和二氧化碳。

关键词:臭氧;二乙基羟胺;邻苯二甲酸二甲酯;氧化;降解

中图分类号:X131.2

文献标志码:A

Mechanism Research on the Diethyl Hydroxylamine-ozone System Degradation Dimethyl Phthalate

ZHANG Yongli, LIU Bei, ZHANG Jing*, ZHOU Peng, SHI Yanan

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: Diethyl hydroxylamine (DEHA) was used to promote ozone (O₃) degradation of dimethyl phthalate (DMP). The effect of pH, DEHA volumes, ozone flux and DMP volumes in O₃/DEHA system and the oxidation mechanism were studied, and the degradation products were analyzed through gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Experimental results showed that under the condition of pH = 3 and DEHA dosage of 25 μmol the DEHA can effectively improve DMP degradation rate. DMP degradation rate increases with the increase of ozone flux and the decreases of DMP dosage, the reaction conforms to the first order kinetics reaction by dynamics calculation. Adding tert-butyl alcohol (TBA) significantly inhibits the degradation of the DMP, which confirms that the DEHA promote the decomposition of O₃ and produced ·OH under acid condition, so the free radicals plays an important role in the degradation of DMP.

Key words: ozone; diethyl hydroxylamine; dimethyl phthalate; oxidation; degradation

内分泌干扰物是一类对人体有害的物质,人类的生殖障碍、发育异常、某些免疫系统和神经系统疾病等都与环境中的内分泌干扰物有关。随着塑料工业的不断发展,邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)作为一种广泛使用的增塑剂,成为环境内分泌干扰物中重要的一类^[1]。邻苯二甲酸类化合物极易转移进入生态环境,而不易被生物降

解^[2],且传统的水处理方法均不能有效去除该类化合物^[3-4]。其中,邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)是PAEs中用量较多、水溶性最强的一种^[5],已被中国列为优先控制污染物^[6]。

目前研究DMP的降解方法主要有活性炭吸附法^[7]、生物降解法^[8]、光催化法^[9]、臭氧氧化法^[10]。由于臭氧具有强氧化性,在一定条件下能够发生链

收稿日期:2015-10-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51508353)

作者简介:张永丽(1958—),女,教授,博士。研究方向:水处理技术。E-mail:zxm581212@163.com

*通信联系人 E-mail: zjing428@163.com

网络出版时间:2016-4-29 18:48:15

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1596.T.20160429.1848.004.html>

<http://jsuese.scu.edu.cn>

式分解产生具有更强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,被广泛应用于水中的难降解有机物的去除^[11-12]。但是大多数关于臭氧降解有机物的研究均在中性或偏碱性的条件下进行,在酸性较强的条件下,臭氧难以发生链式分解产生 $\cdot\text{OH}$,导致 DMP 不能被有效降解。而难生化降解的工业废水往往呈酸性,因此研究一种在酸性条件下具有较高氧化性能的臭氧高级氧化体系有较为突出的意义。

有研究表明在臭氧中投加特定的胺类物质,可以促进臭氧的分解^[13-14]。但这一研究结论是在 pH 为中性条件下提出的,在酸性条件下胺类能否促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 目前鲜有研究。本实验选用二乙基羟胺(DEHA)这种还原性强,毒性小的有机羟胺作为臭氧分解的促进剂,研究了 DMP 在 O_3/DEHA 体系中的降解情况和氧化机理,以期对去除水体中存在的 DMP 提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

邻苯二甲酸二甲酯(DMP, >99.0%)由梯希爱化成工业发展有限公司生产;二乙基羟胺(DEHA, 99%)由百灵威科技有限公司生产;硫酸、磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、四硼酸钠、叔丁醇、硫代硫酸钠均为分析纯由成都市科龙化工试剂厂生产;甲醇为色谱纯,由西格玛化学试剂有限公司生产。实验所用的超纯水均通过纯水仪制备。臭氧由纯氧通过加拿大爱克臭氧发生器制备。

1.2 实验方法

反应在容量为 1 L 底部设有取样口的平底烧瓶中进行,反应前通过磷酸缓冲溶液调节好 pH 并同时在反应器中一次性投加一定量的 DMP 溶液和 DEHA 溶液(叔丁醇对 DMP 降解影响的实验还需同时加入叔丁醇使溶液中叔丁醇浓度为 DMP 浓度的 220 倍),随后在反应器中持续稳定地通入臭氧并开始计时。分别在反应 0.5、1、2、3、5、8、12、20 min 时取出适量水样迅速测定溶液中臭氧浓度,同时取出另一部分水样迅速用硫代硫酸钠终止反应后测定 DMP 浓度。

1.3 仪器和分析方法

pH 值用雷磁便携式 pH 计(PHB-4)测定;臭氧通量采用国标-碘量法测定;溶液中臭氧浓度通过紫外-可见分光光度计(MAPADA, UV-1800)在波长为 254.7 nm 下测定;DMP 通过高效液相色谱法测定。液相色谱型号为 waters e2695,配有 2487 UV 检测器。采用 C18 色谱柱,柱温为 30 °C,流动相甲醇与水的体

积比为 50:50,流速为 1.00 mL/min,紫外检测器的波长为 230 nm。通过 GC/MS(QP2010Plus)对 DMP 降解中间产物进行检测。样品预处理:取 20 mL 水样用硫代硫酸钠终止反应后加入 20 mL 色谱纯二氯甲烷,萃取 10 min,静置 10 min,分离出下层萃取液。萃取时将溶液 pH 依次调节为酸性、中性和碱性条件下各重复萃取 2 次,将 6 次萃取液合并后氮吹浓缩。气相色谱条件:进样量为 1 μL ,初温 50 °C 保持 5 min,以 10 °C/min 升温至 160 °C,5 °C/min 升至 200 °C,再以 10 °C/min 升温至 290 °C,保持 10 min。MS 为电子轰击(70 eV)模式。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

图 1 显示了在臭氧通量为 5.16 mg/min, DMP 浓度为 440 $\mu\text{g}/\text{L}$ 不同 pH 值下 O_3/DEHA 体系以及单独 O_3 体系对 DMP 的降解情况,通过对比可以看出在酸性条件下投加 DEHA 可以有效促进 DMP 降解。可见溶液的 pH 值能够明显影响 O_3 在水中的分解反应,从而影响反应中羟基自由基的产生^[15]。如图 1(a)所示,在 pH=3 的条件下单独 O_3 体系降解 DMP 时,反应 1 min DMP 的去除率为 11.98%,持续通臭氧 20min DMP 依然没有被完全降解;在反应体系中投加了 25 $\mu\text{mol}/\text{L}$ DEHA 时,反应 1 min DMP 的去除率达到了 56.68%,反应 5 min DMP 的去除率高达 98.32%。由图 1(b)可知,当 pH 为 4.8 时反应 1 min 单独 O_3 体系对 DMP 的去除率为 30.01%, O_3/DEHA 体系对 DMP 的去除率为 39.13%;反应 5 min 时单独 O_3 体系对 DMP 的去除率为 75.12%, O_3/DEHA 体系对 DMP 的去除率为 82.53%。可见在 pH=4.8 时投加 DEHA 对 DMP 降解的促进效果明显减弱。通过图 1(c)和(d)可知,当 pH=7 和 9 时,单独 O_3 体系反应至 2 min 时 DMP 已经被完全去除,而投加 DEHA 反而抑制了 DMP 的降解。

从图 1 中臭氧浓度曲线可知, O_3/DEHA 体系中臭氧浓度明显比单独 O_3 体系的低,说明 DEHA 均能有效促进臭氧分解。pH 值也明显影响了水中的臭氧浓度,这是因为随着 pH 的增加水中 OH^- 的浓度也增加, OH^- 能够激活臭氧发生链式分解产生 $\cdot\text{OH}$ ^[11]。所以对于单独 O_3 体系随着 pH 的增加,溶液中臭氧浓度将降低,DMP 的降解速率增加;对于 O_3/DEHA 体系,随着 pH 的增加,反而抑制了 DMP 的降解。原因是羟氨可以和臭氧反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[16],同时羟氨也能与 $\cdot\text{OH}$ 反应^[17]消耗体系中的活性物质,但在酸性条

件下 DEHA 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率较小,随着 pH 升高 DEHA 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率变大^[15]。所以在中性和碱性条件下 DEHA 更利于与 $\cdot\text{OH}$ 反应,消耗了反应

体系中具有强氧化性的活性物质,从而抑制了 DMP 的降解。体系中可能发生的主要反应如下所示^[18-20] (式中 S 代表羟氨)。

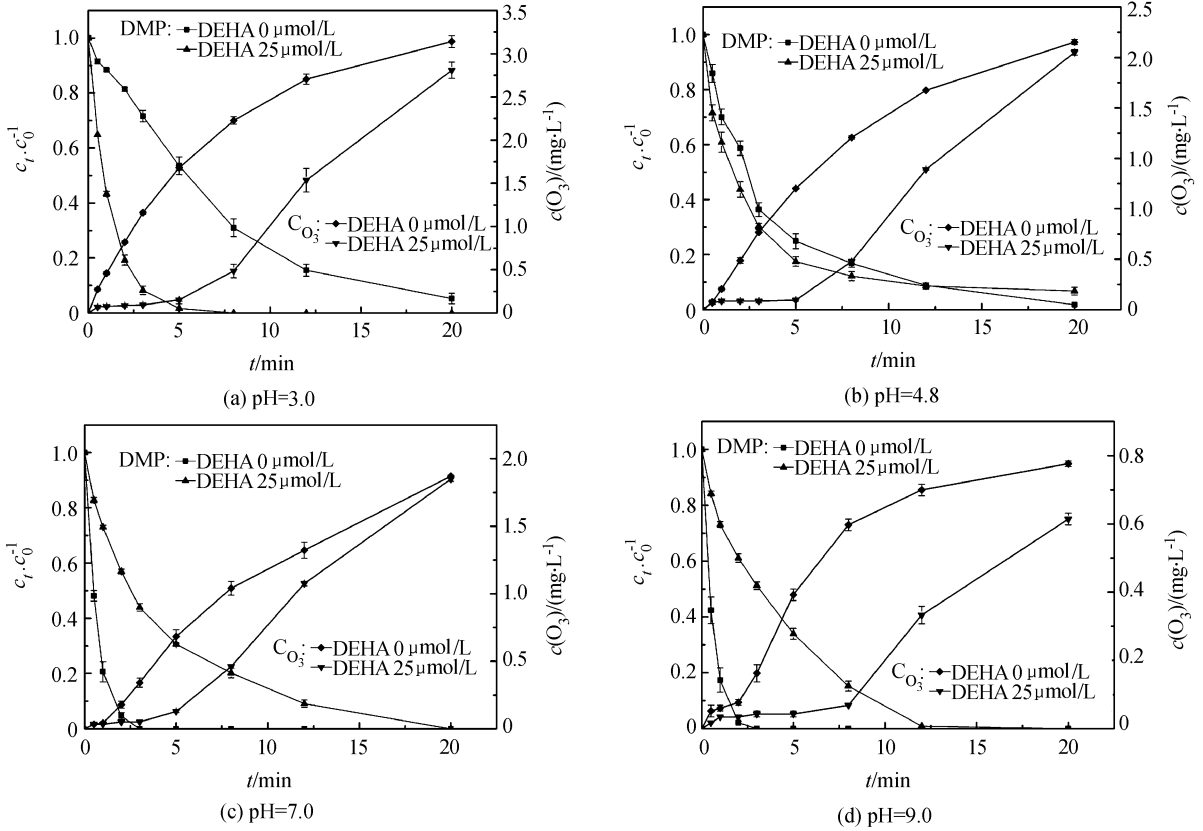
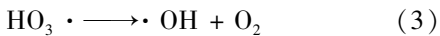
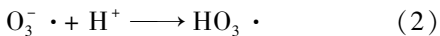
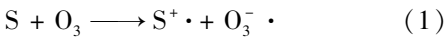


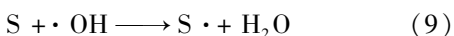
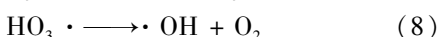
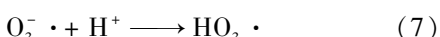
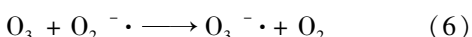
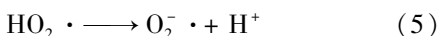
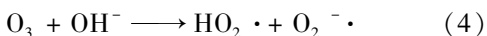
图 1 不同 pH 下 DMP 的去除率和臭氧浓度曲线

Fig. 1 DMP degradation rate and ozone concentration under different pH

酸性条件:



中性和碱性条件:



2.2 在酸性条件下 O_3/DEHA 体系降解 DMP 的影响因素

2.2.1 不同 DEHA 投量的影响

由图 2 可知,在酸性条件下臭氧单独氧化 DMP 的反应速率较为缓慢,投加少量 DEHA 就能够明显促进 DMP 的降解。臭氧通量为 5.16 mg/min, DMP 浓度为 440 $\mu\text{mol/L}$, DEHA 浓度为 5 $\mu\text{mol/L}$ 时,反应 1 min DMP 的去除率已达到 51.02%。结合图 1

(a) 可以看出, DEHA 浓度为 25 $\mu\text{mol/L}$ 时对 DMP 的去除效果最好,但是随着 DEHA 投量的增加, DMP 的去除率开始逐渐减小。当 DEHA 的浓度为 250 $\mu\text{mol/L}$ 时,反应 20 min 后 DMP 仍有 8.45% 的剩余。可见,高浓度的 DEHA 反而会抑制体系的氧化性能。

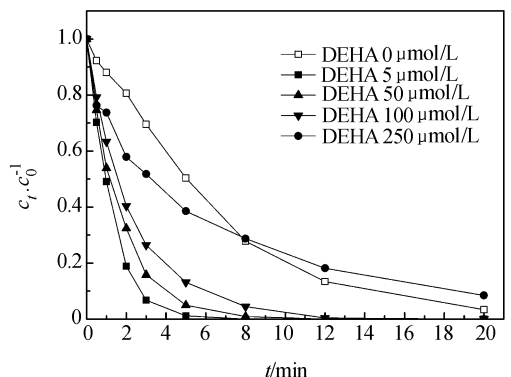


图 2 DEHA 投量对 DMP 去除率的影响

Fig. 2 Effect of DEHA dosages on the DMP degradation rate

值得注意的是,在反应的前 2 min DEHA/O₃体系比 O₃单独氧化对 DMP 的降解均有明显促进效果。反应 0.5 min 时,投加浓度为 5、25、50、100 和 250 μmol/L 的 DEHA 对 DMP 的去除率分别为 29.77%、35.22%、25.44%、20.81% 和 23.73%;而臭氧单独氧化 DMP 反应 0.5min 时的去除率仅为 7.72%。由此可以得出:投加 DEHA 在反应的初始阶段能够产生大量·OH,有利于 DMP 的降解;但是随着反应的进行,过量的 DEHA 会与臭氧和·OH 反应^[21],消耗体系中具有氧化能力的物质。所以在 DEHA 投量较高的情况下,反应后期不利于 DMP 的降解。

2.2.2 不同臭氧通量的影响

从图 3 可以看出随着臭氧通量的增加,DMP 的去除率也不断增加。当 DMP 浓度为 440 μg/L,DEHA 浓度为 25 μmol/L,臭氧通量分别为 1.76、3.2、5.16、8.0 mg/min 时,反应进行 1 min DMP 的去除率分别为 33.87%、43.39%、57.63% 和 67.68%;当反应进行 5 min 时,臭氧通量从 1.76 mg/min 增加到 3.2 mg/min DMP 的去除率增加了 16.86%,臭氧通量增加至 5.16 mg/min DMP 已经被完全降解。

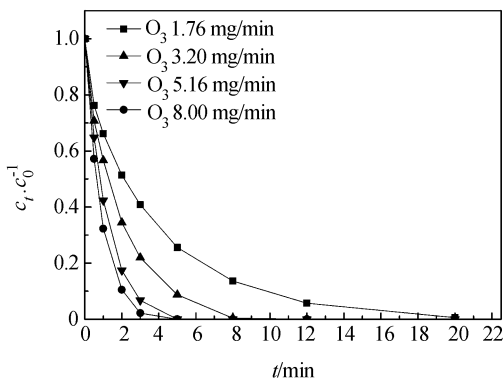


图 3 臭氧通量对 DMP 去除率的影响

Fig.3 Effect of ozone flux on the DMP degradation rate

通过 $-\ln(c_t/c_0)$ 对时间的拟合曲线,拟合曲线为直线,可决系数(R^2) 在 0.993 6 ~ 0.999 5 之间,说明 O₃/DEHA 体系降解 DMP 符合拟一级动力学反应。用动力学方程可表示为:

$$-dc_t/dt = k_{\text{obs}}c_t$$

式中, k_{obs} 为反应表观速率常数,是一个与 c_0 、臭氧通量、pH 及温度有关的函数,其值为拟合直线的斜率。不同臭氧投量所对应的表观速率常数从小到大依次为 0.248 2、0.479 1、0.898 4 和 1.256 1 min⁻¹。由此可见,增加臭氧通量可以明显提高该反应体系的氧化速率。但是当臭氧通量从 5.16 mg/min 增加到 8.0 mg/min,DMP 的去除效果相差不大。说明过

量的 O₃ 投量反而导致臭氧利用率降低,使 DMP 去除率增幅变小。由此可见臭氧投量存在一个最佳值,一味通过增加臭氧投量来提高去除率是不经济的。

2.2.3 不同 DMP 初始浓度的影响

图 4 显示了臭氧通量为 5.16 mg/min,DEHA 浓度为 25 μmol/L,不同 DMP 初始浓度下 DMP 的降解情况。当 DMP 初始浓度为 220、440、880、1 760 μg/L 时,反应 1 min DMP 的去除率分别为 74.50%、57.63%、48.21% 和 39.42%。此时 DMP 的降解量分别为 163.91、251.32、424.23 和 693.73 μg。这说明在臭氧通量和瞬时产生的·OH 量不变的情况下,DMP 初始浓度越高,反应推动力越大,越有利于反应向正方向进行,从而使 DMP 降解量增加,臭氧利用率提高。但由于 DMP 初始浓度高,计算得出的降解速率会降低。

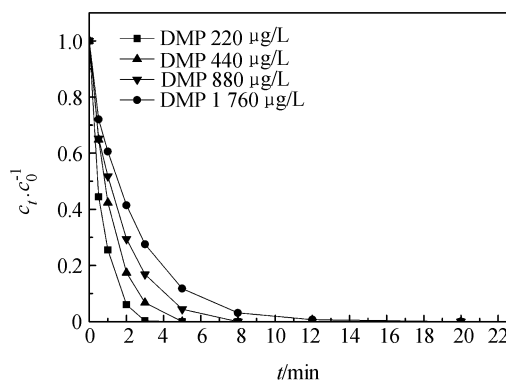


图 4 DMP 投量对 DMP 去除率的影响

Fig.4 Effect of DMP dosages on the DMP degradation rate

发现 $-\ln(c_t/c_0)$ 对时间的拟合曲线为直线,可决系数(R^2) 在 0.997 3 ~ 0.999 5 之间,得出该反应符合拟一级动力学反应;当 DMP 投量为 220、440、880、1 760 μg/L 时,所对应的表观速率常数分别为 1.383 8、0.898 4、0.605 4 和 0.412 5 min⁻¹。

2.3 O₃/DEHA 体系降解 DMP 的机制

2.3.1 叔丁醇(TBA)对 DMP 降解的影响

为了进一步验证在酸性条件下 DEHA 能够促进臭氧分解产生·OH,实验选用了一种公认的·OH 抑制剂:叔丁醇(TBA)^[22],研究投加 TBA 后对该体系降解 DMP 的影响。TBA 易于与·OH 反应($k_{\text{OH-TBA}} = 6 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$),且不生成新的自由基中间产物,从而中断整个自由基链反应,但是它难与 O₃ 反应($k_{\text{O}_3\text{-TBA}} \leq 3 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[23],因此投加 TBA 可以验证该体系所发生的反应是否是以·OH 为主导的氧化反应。由图 5 可知,DMP 在单独 O₃ 体系和 O₃/DEHA 体系中反应至

20 min 时,去除率分别为 7.55% 和 24.45%。可见,投加高浓度的 TBA 均明显抑制了 DMP 的降解,说明 DMP 的降解主要依靠 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用。所以在 pH 值为 3 的条件下,DEHA/ O_3 体系能够促进 DMP 的降解是因为 DEHA 能够激活 O_3 发生链式分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。

通过图 5 可知,在 TBA 浓度相同均为 0.5 mmol/L 的情况下,TBA 对 O_3 /DEHA 体系氧化 DMP 的抑制效果明显比单独 O_3 体系的抑制效果差。原因可能是 O_3 /DEHA 体系比臭氧单独氧化产生更多的 $\cdot\text{OH}$,利于 DMP 与 TBA 竞争氧化活性物质,所以在 O_3 /DEHA 体系中 TBA 不能完全抑制 DMP 的降解。

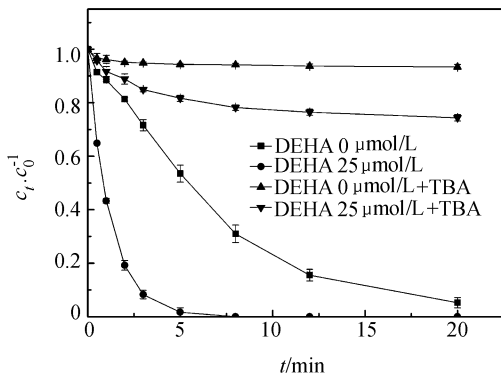


图 5 TBA 对 DMP 降解的影响

Fig. 5 Effect of tert-butyl on DMP degradation

2.3.2 DMP 降解产物分析

图 6 为通过 GC/MS 检测得到 DMP 在 O_3 /DEHA 体系中反应 3 min 时主要降解产物的气相色谱图。结合质谱图综合分析,发现 DMP 在 O_3 /DEHA 体系中的降解产物有由于甲酯键水解成酸的水解产物,如苯甲酸;有通过苯环断裂的开环产物,如琥珀酸、戊二酸、乙二酸等;有苯环上的氢被羟基、甲酸甲酯基取代的苯环三取代产物,如羟基邻苯二甲酸二甲酯、1,2,3-苯三甲酸三甲酯等。详见表 1 所示。

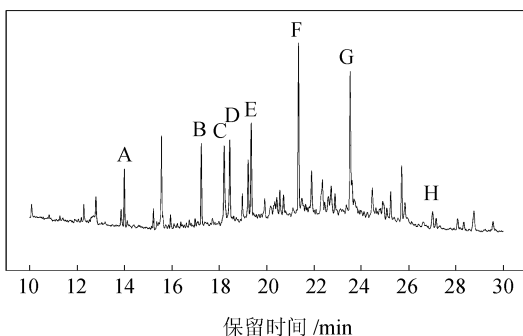


图 6 DMP 降解产物的气相色谱图

Fig. 6 DMP degradation products by gas chromatogram

表 1 GC/MS 的检测产物

Tab. 1 Detected products by GC/MS			
主要产物种类	编号	保留时间/min	化学式
目标物	D	18.421	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$
水解产物	C	18.217	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
	A	14.000	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
	B	17.250	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
	E	19.358	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
	F	21.350	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$
苯环三取代产物	G	23.533	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$
	H	27.017	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$

通过产物分析可以得出 DMP 的主要降解途径为 $\cdot\text{OH}$ 先攻击 DMP 中的苯环,苯环上氢被羰基取代生成羰基化产物。随后发生开环反应,开环产物再被氧化为小分子有机酸,最终被矿化为水和二氧化碳。该降解途径与 Kaneco 等研究结果一致^[24]。

3 结论

在酸性条件下投加适量的 DEHA 能够促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而明显加快 DMP 的降解速率。随着 pH 的升高, O_3 /DEHA 体系对 DMP 的去除逐渐表现出抑制效果。通过动力学计算得出 O_3 /DEHA 体系氧化 DMP 为拟一级动力学反应;随着臭氧通量的增加或目标物初始浓度的减小,均能提高该体系的反应速率。在反应体系中投加高浓度的 TBA 抑制了 DMP 的降解,说明该体系对 DMP 的降解主要是 $\cdot\text{OH}$ 氧化机制。DMP 的主要降解途径为 $\cdot\text{OH}$ 先攻击 DMP 中的苯环,发生开环反应,开环产物再被氧化为小分子有机酸,最终被矿化为水和二氧化碳。

参考文献:

- [1] Daïem M M A, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—A review [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 109 (2012): 164–178.
- [2] Huang G L, Sun H W, Song Z H. Interactions between dibutyl phthalate and aquatic organisms [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2000, 63 (6): 759–765.
- [3] Halmann M. Photodegradation of di-n-butyl-ortho-phthalate in aqueous solutions [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 1992, 66 (2): 215–223.

- [4] Crisp T M, Clegg E D, Cooper R L, et al. Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis [J]. *Environment Health Perspectives*, 2006, 116 (Suppl 1): 11–56.
- [5] Defoe D L, Holcombe G W, Hammermeister D E, et al. Solubility and toxicity of eight phthalate esters to four aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(5): 623–636.
- [6] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 50(1): 37–49.
- [7] Venkata M S, Shailaja S, Rama K M, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1–2): 278–282.
- [8] Wang Y Y, Fan Y Z, Gu J D. Dimethyl phthalate ester degradation by two planktonic and immobilized bacterial consortia [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2004, 53(2): 93–103.
- [9] Chiou C S, Shie J L, Chang C Y, et al. Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO_2 immobilized on glass beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 1123–1129.
- [10] Yu Li, Zhang Peilong, Pang Lifei, et al. Degradation efficiency and kinetics of dimethyl phthalate in aqueous solution by ozonation [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(4): 1408–1414. [于丽, 张培龙, 庞立飞, 等. 臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的效能及动力学 [J]. *化工学报*, 2013, 64(4): 1408–1414.]
- [11] Gotvajn A Z, Derco J, Tisler T, et al. Removal of organics from different types of landfill leachate by ozonation [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 60(3): 597–603.
- [12] Hammad K M, Yung J Y. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(4): 690–696.
- [13] Zhang Wanqing, Zhang Yongli, Zhang Jing, et al. Influencing factors and simulation of O_3 decomposition catalytic by dimethylamine [J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2012, 44(2): 242–246. [张婉卿, 张永丽, 张静, 等. 二甲胺促进臭氧分解影响因素及模拟研究 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2012, 44(增刊 2): 242–246.]
- [14] Munoz F, von Sonntag C. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution [J]. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions*, 2000, 2(10): 2029–2033.
- [15] Lin Jie, Zhang Yongli, Zhang Jing, et al. Impact of different buffer on decomposition of ozone in aqueous solution [J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2012, 44(Suppl 2): 247–252. [林洁, 张永丽, 张静, 等. 不同缓冲溶液对臭氧分解影响的研究 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2012, 44(增刊 2): 247–252.]
- [16] Buffle M O, Gunten U V. Phenols and Amine Induced $\text{HO} \cdot$ Generation During the Initial Phase of Natural Water Ozonation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(9): 3057–3063.
- [17] Johnson H D, Cooper W J, Mezyk S P, et al. Free radical reactions of monochloramine and hydroxylamine in aqueous solution [J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2002, 65(s4–5): 317–326.
- [18] Buehler R E, Staehelin J, Hoigne J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO^2)/hyperoxide (O^{2-}) and HO^3/O_3^- as intermediates [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(12): 2560–2564.
- [19] Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(19): 2962–2966.
- [20] Westerhoff P, Song R, Amy G, et al. Numerical kinetic models for bromide oxidation to bromine and bromate [J]. *Water Research*, 1998, 32(5): 1687–1699.
- [21] Gunten U V. Ozonation of drinking water; Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1443–1467.
- [22] Garcia-Ac A, Broséus R, Vincent S, et al. Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(11): 1056–1063.
- [23] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(12): 1206–1213.
- [24] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59–66.