

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.03.008

芬顿氧化水中甲基叔丁基醚影响因素及机理

戴竹青¹, 戴 巍², 杜尔登¹, 王明新¹

(1.常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164;2.维亚生物科技(上海)有限公司,上海 201203)

摘要:采用芬顿氧化工艺降解水中污染物甲基叔丁基醚(MTBE),使用 Box-Behnken 设计方法进行实验设计,基于响应面分析考察了 MTBE 初始浓度、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间和 pH 等条件对 MTBE 降解率的影响,对反应条件进行了优化。结果表明,在 MTBE 初始浓度 $1.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $18.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 浓度 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 20 min、溶液 $\text{pH}=3.0$ 时,MTBE 降解率高达 99.3%,与模型预测结果较接近,表明模型具有较好的模拟和预测能力。MTBE 芬顿氧化过程检测出了乙酸甲酯、叔丁醇和丙酮等中间产物,推测其主要降解过程有两种途径:一是在甲氧基上发生反应,生成甲酸叔丁酯、叔丁醇和丙酮;二是在甲基上发生反应,生成乙酸甲酯和丙酮。

关键词:甲基叔丁基醚;芬顿氧化;响应面分析;降解机理

中图分类号:X 703

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)03-0071-09

Influencing Factors and Mechanism of Methyl Tert-Butyl Ether Oxidation by Fenton Method

DAI Zhuqing¹, DAI Wei², DU Erdeng¹, WANG Mingxin¹

(1.School of Environmental & Safety Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164,China;
2.Viva Biotech (Shanghai) Ltd., Shanghai 201203,China)

Abstract: Fenton oxidation process is applied for methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation. The experimental design is established by Box-Behnken design method (BBD) of response surface methodology (RSM), where influencing factors, namely MTBE initial concentration, H_2O_2 concentration, Fe^{2+} concentration, reaction time and solution pH are fitted. Optimized results show that at initial concentration $1.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 concentration $18.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} concentration $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ reaction time 20 min and pH of 3.0, the degradation rate of MTBE reaches 99.3%, which is consistent with prediction, indicating good simulation and a forecasting model. Intermediates, namely methyl acetate, tert-butanol and acetone are detected during degradation. Thus it is speculated that there are

收稿日期:2018-10-17。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41641032)。

作者简介:戴竹青(1962—),女,四川广汉人,硕士,高级工程师。E-mail: dzq@cczu.edu.cn

引用本文:戴竹青,戴巍,杜尔登,等. 芬顿氧化水中甲基叔丁基醚影响因素及机理[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019,31(3):71-79.

two main pathways. One occurs on the methoxy group producing tert-butyl formate, tert-butyl alcohol and acetone; the other is on the methyl group, producing methyl acetate and acetone.

Key words: methyl tert-butyl ether; Fenton oxidation; response surface analysis; degradation mechanism

甲基叔丁基醚(MTBE)是一种广泛使用的汽油添加剂,可提高汽油燃烧效率,降低一氧化碳和氮氧化物的排放。随着我国汽油年使用量逐年增多,因为加油站泄漏造成的环境污染风险逐年增大^[1]。MTBE 水溶性高、化学性质稳定、具有较高生理毒性,在水中难以去除^[2],并且会在地下水中迁移和长久赋存,在地下水中的半衰期长达两年^[3]。低剂量 MTBE 染毒可以诱导人 B 淋巴母细胞系发生 DNA 损伤^[4],还可能导致神经系统损伤^[5],德国对 50 个城市的 83 个饮用水样本进行 MTBE 含量测定,检出率达 46%^[6],MTBE 的污染和控制成为关注的焦点。

Fenton 氧化是一种高级氧化工艺,其原理是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在酸性条件下反应产生羟基自由基,高活性的羟基自由基(氧化还原电位 2.8 V)高效除去水中 MTBE 等有机物污染,而目前研究芬顿试剂降解 MTBE 的研究多关注于工艺联合降解,无机离子对降解效果的影响^[7],以及 MTBE 与芬顿试剂的摩尔比^[8],较少采用多因素实验考察 MTBE 与反应条件之间的关系,较少关注高级氧化对 MTBE 降解途径的研究。

本研究采用响应面分析(Response Surface Methodology, RSM),Box-Behnken 设计方法(BBD)^[9-10],研究芬顿氧化对水中 MTBE 的降解效率及途径,考察 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、反应时间、溶液 pH 以及 MTBE 初始浓度等因素对 MTBE 降解率的影响,优化 MTBE 降解的反应条件,探讨反应条件之间的交互作用,揭示反应机理及降解途径,以为 MTBE 降解工艺的开发提供科学依据和技术参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

MTBE(液相色谱纯,阿拉丁,上海)储备液,浓度为 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其他浓度的降解液由储备液稀释。 H_2O_2 (分析纯)配制成 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液稀释后使用。硫酸亚铁(分析纯,国药试剂,上海),配制成 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液稀释后使用。实验中采用的水为超纯水(电阻率 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。所用其他试剂均为分析纯。

MTBE 测定和产物分析采用 TRACE3100/ISQ LT 气相色谱-质谱联用仪, TG-1MS 色谱柱,柱长为 30 m,内径为 0.32 mm,膜厚为 $0.25 \mu\text{m}$, Atomx 吹扫捕集仪。

1.2 分析条件

色谱的进样口温度为 250°C ,分流方式进样(分流比 10 : 1),载气为高纯氦气,流速 $1.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 40°C 保持 2 min,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 100°C 。

质谱采用 EI 离子源(电子能量 70 eV),传输线温度为 280°C ,离子源温度为 300°C ,全扫描(SCAN)模式, m/z 的扫描范围为 35~150。

水样测定体积 5.0 mL,氮气流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,吹扫时间 11 min,捕集柱加热温度 250°C 保持 2 min。

1.3 实验过程

取适量的 MTBE 溶液,加入一定体积 H_2O_2 和硫酸亚铁溶液,调节溶液 pH 并定容至 100 mL。将

配制好的溶液放入烧杯中,密封。用磁力搅拌器搅拌反应一定时间后,加入一定体积 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液终止反应,取样分析 MTBE 剩余浓度。MTBE 降解率计算见式(1)

$$y(\%) = [1 - \frac{c}{c_0}] \times 100\%$$

(1)

式中: c 和 c_0 分别表示芬顿试剂氧化后 MTBE 浓度和 MTBE 初始浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.4 RSM 实验设计

在前期单因素实验的基础上,确定采用 BBD 法设计 5 因素 3 水平实验。5 个因素分别为 MTBE 初始浓度(A)、 H_2O_2 浓度(B)、 Fe^{2+} 浓度(C)、反应时间(D)和溶液 pH(E),响应面变量为 MTBE 降解率。实验因素水平和编码见表 1。

表 1 实验因素水平和编码

因素 编号	实验因素	水平和编码		
		-1	0	1
A	MTBE 初始浓度/(mmol/L)	0.5	1.0	1.5
B	H_2O_2 浓度/(mmol/L)	0.5	12.75	25.0
C	Fe^{2+} 浓度/(mmol/L)	0.5	2.25	4.0
D	反应时间/min	5.0	22.5	40
E	pH	1.0	3.0	5.0

2 结果与讨论

2.1 RSM 响应面模型的建立

采用 BBD 实验设计方法,使用 Design-Expert V8.0.6 软件进行实验设计。总实验次数为 46 次。试验条件及 MTBE 降解率见表 2。

表 2 实验各反应条件和 MTBE 降解率

测定次数	自变量					$y/\%$
	$c(\text{MTBE})/(\text{mmol/L})$	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mmol/L})$	$c(\text{Fe}^{2+})/(\text{mmol/L})$	反应时间/min	pH	
1	1.00	0.50	2.25	22.50	1.00	12.7
2	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	88.9
3	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	90.2
4	1.00	12.75	0.50	22.50	1.00	47.3
5	0.50	12.75	4.00	22.50	3.00	97.3
6	1.50	12.75	2.25	22.50	5.00	65.4
7	1.00	12.75	2.25	5.00	5.00	57.8
8	1.00	0.50	2.25	22.50	5.00	20.2
9	1.50	25.00	2.25	22.50	3.00	87.3
10	1.50	0.50	2.25	22.50	3.00	32.1
11	1.00	12.75	4.00	22.50	1.00	74.3
12	0.50	12.75	0.50	22.50	3.00	70.3
13	1.00	25.00	2.25	22.50	5.00	72.4
14	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	91.6
15	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	90.1
16	0.50	12.75	2.25	40.00	3.00	92.4
17	1.00	12.75	0.50	5.00	3.00	64.4
18	1.00	0.50	2.25	40.00	3.00	31.1
19	1.00	25.00	0.50	22.50	3.00	70.2
20	1.50	12.75	2.25	40.00	3.00	90.9
21	0.50	0.50	2.25	22.50	3.00	35.1
22	0.50	12.75	2.25	22.50	5.00	74.5
23	0.50	12.75	2.25	22.50	1.00	67.5
24	1.00	12.75	0.50	22.50	5.00	54.3
25	1.00	0.50	4.00	22.50	3.00	40.2

续表 2

测定次数	自变量					y/%
	c(MTBE)/(mmol/L)	c(H ₂ O ₂)/(mmol/L)	c(Fe ²⁺)/(mmol/L)	反应时间/min	pH	
26	1.00	25.00	2.25	5.00	3.00	79.5
27	1.00	12.75	0.50	40.00	3.00	70.5
28	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	87.5
29	1.00	25.00	4.00	22.50	3.00	94.5
30	1.50	12.75	4.00	22.50	3.00	96.2
31	1.00	12.75	2.25	5.00	1.00	58.6
32	1.00	12.75	2.25	22.50	3.00	90.8
33	1.00	25.00	2.25	40.00	3.00	88.3
34	1.50	12.75	0.50	22.50	3.00	69.3
35	1.50	12.75	2.25	22.50	1.00	63.4
36	1.00	0.50	2.25	5.00	3.00	25.2
37	1.50	12.75	2.25	5.00	3.00	80.2
38	1.00	12.75	4.00	5.00	3.00	91.5
39	1.00	12.75	2.25	40.00	1.00	67.4
40	0.50	25.00	2.25	22.50	3.00	89.3
41	1.00	12.75	2.25	40.00	5.00	72.5
42	1.00	12.75	4.00	22.50	5.00	81.3
43	1.00	12.75	4.00	40.00	3.00	97.2
44	1.00	25.00	2.25	22.50	1.00	66.4
45	0.50	12.75	2.25	5.00	3.00	80.6
46	1.00	0.50	0.50	22.50	3.00	15.9

用 Design Expert V8.0.6 软件采用逐步回归方法对实验数据进行拟合,得到二次多项式拟合模型,描述了 MTBE 降解率与各个因素之间的关系,见式(2)

$$y = -54.28 - 2.775A + 7.004B + 15.28C + 0.8713D + 31.54E - 0.1875B^2 - 1.725C^2 - 0.01308D^2 - 5.0493E^2 \quad (2)$$

为检验该二次模型是否与实验数据相适应,需要对实验数据进行方差分析。表 3 给出二次多项式模型的方差分析(ANOVA)。

表 3 模型方差分析表

Source	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
Model	24 784.31	9	2 753.812	688.883	<0.000 1
A-MTBE	30.802 5	1	30.802 5	7.705 435	0.008 7
B-H ₂ O ₂	11 848.32	1	11 848.32	2 963.931	<0.000 1
C-Fe ²⁺	2 764.131	1	2 764.131	691.464 3	<0.000 1
D-t	328.515 6	1	328.515 6	82.180 2	<0.000 1
E-pH	104.04	1	104.04	26.026 25	<0.000 1
B ²	7 467.391	1	7 467.391	1 868.014	<0.000 1
C ²	263.261	1	263.261	65.8563 5	<0.000 1
D ²	163.75	1	163.75	40.963 07	<0.000 1
E ²	3 838.006	1	3 838.006	960.100 7	<0.000 1
残差	143.910 1	36	3.997 503		
失拟项	133.335 1	31	4.301 133	2.033 632	0.220 2
纯误差	10.575	5	2.115		
总差	24 928.22	45			

由多项式方差分析可知:模型的 F 值为 688.883, P 值小于 0.000 1,说明模型高度显著,在统计学

上可以接受;失拟项是用来评估方程可靠性的一个重要数据, P 值为 0.220 2,表明失拟不显著,方程模拟良好,可以很好应用于数据分析^[11-12]。

多元相关系数 $R^2=0.994\ 2$,表明响应面上 99.42% 的变化可以通过此模型来预测。校正相关系数为 0.992 8,与 R^2 很接近,变异系数为 2.89%,该值 $<10\%$ 表明实验的精确度和可信度都较高,模型是合理的^[13-14]。

2.2 回归模型的诊断与验证

使用残差分析和残差图评估当前模型和实际数据是否能很好地拟合。根据残差的正态概率分布图、标准化残差图、预测值与实际值分布图,判断响应面是否符合 ANVOA 分析的假设条件^[15]。

正态概率分布可以用来说明模型残差是否服从高斯正态分布,标准化残差表征标准偏差偏离实际、预测响应值的程度,表现为实际数据点是否呈现线性分布。图 1 为残差正态概率分布图,从图 1 可以看出数据基本呈线性分布,说明模型较好地拟合了实验数据。

图 2 为标准化残差图。标准化残差用于考察各个响应值数据相对于拟合回归是否有异常点,其计算公式为

$$r_i = \frac{\hat{\epsilon}_i}{\hat{\sigma} \sqrt{1 - h_{ii}}} \quad (3)$$

式中: $\hat{\sigma}$ 为回归模型中的误差均方的开平方; $\hat{\epsilon}_i$ 为普通残差; h_{ii} 为帽子矩阵的对角线元素。如果数据点超出范围,说明实验结果存在不正常的的数据,可能有其他因素的影响^[16]。从图 2 可以看出,数据点分布在范围之内,说明实验结果不存在异常点。

图 3 为实际响应值和模型预测响应值示意图。模型预测响应值与实际响应值的关系能够很好地说明模型的真实有效性。从图 3 可以看出,实际值与预测值沿直线均匀分布,模型值和实际值相接近,这表明模型能够有效预测响应结果。

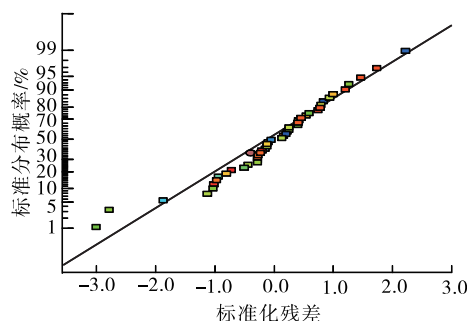


图 1 模型残差正态概率分布图

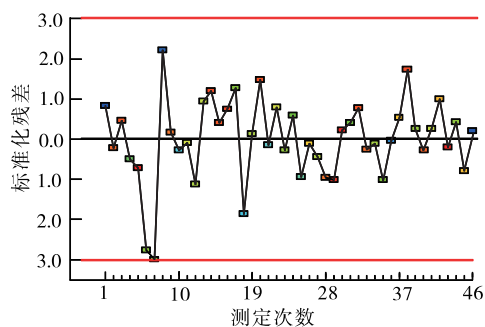


图 2 标准化残差图

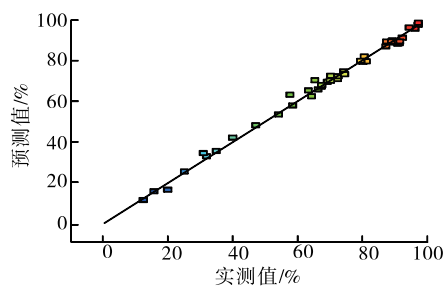


图 3 模型预测 MTBE 降解率和实际值比较图

2.3 RSM 响应面影响因素分析

图 4 反映了各因素对 MTBE 降解率的影响程度。MTBE 浓度与反应时间对 MTBE 的降解率的影响很小, H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、溶液 pH 对 MTBE 的降解率的影响较大。当其他因素取中值时,MTBE

降解率随着 H_2O_2 浓度的增加而迅速上升,但当 H_2O_2 浓度超过参考值 50% 时,MTBE 降解率达到最大,随后开始呈下降趋势。这是由于 H_2O_2 可以促进羟基自由基的生成使其降解效果增加,但是当 H_2O_2 过多时会消耗溶液中的羟基自由基,而使降解效果下降。过多的 H_2O_2 可能影响降解效果。

pH 的影响与 H_2O_2 浓度类似,但幅度相对较小,且当 pH 为中值,即 $\text{pH}=3.0$ 时,MTBE 降解率达到最大,在其他不同降解条件下也发现类似情况^[17]。这是因为在 Fenton 反应中,存在反应



Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解的最佳 pH 为 3.0,当 $\text{pH}<3.0$ 时,由于溶液中存在大量 H^+ ,降低了 $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 络合物的浓度,降低了 H_2O_2 的催化分解速率;而当 $\text{pH}>3.0$ 时,由于 OH^- 的配位络合,水溶液中以自由离子和各级单核羟基络合物形式存在的 Fe^{3+} 的份额随着 pH 的增大而减少,亦降低了 H_2O_2 的催化分解速率^[18]。从图 5 的 pH 与 Fe^{2+} 关系的等高线可以看出 pH 的高低与 Fe^{2+} 浓度大小存在交互作用,影响 MTBE 的降解率。

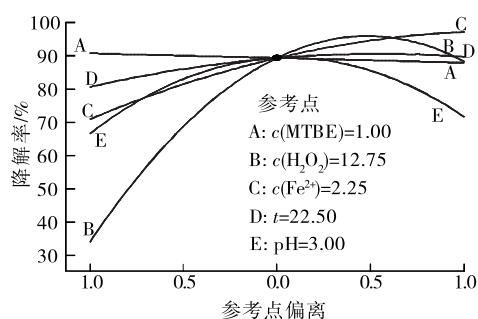


图 4 反应条件对降解率的影响

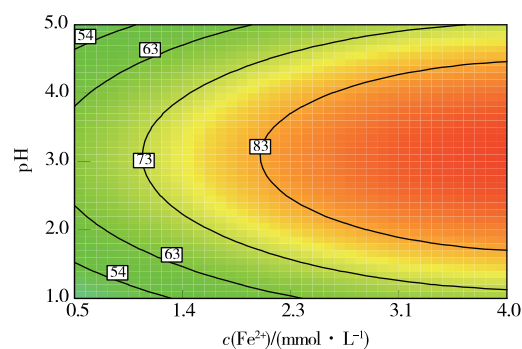


图 5 pH 和 Fe^{2+} 浓度对 MTBE 降解率的影响

Fe^{2+} 浓度在芬顿反应产生活性自由基过程中起到非常重要的作用^[19], Fe^{2+} 浓度越大,降解反应越快。然而如果溶液中 Fe^{2+} 浓度过高时,发生反应



这势必消耗部分羟基自由基,降低溶液中羟基自由基的浓度,影响对水中 MTBE 的去除。但在本研究取值范围内随着 Fe^{2+} 浓度的上升而上升,未见下降趋势,说明 Fe^{2+} 浓度投加量并未过量。从图 6 的 Fe^{2+} 浓度与 H_2O_2 浓度的等高线图也说明 Fe^{2+} 浓度与 H_2O_2 浓度比影响着 MTBE 的降解率。

图 7 为在 $\text{pH}=3.0$, Fe^{2+} 浓度为 $1.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $11.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,反应时间与 MTBE 初始浓度对降解率的影响。由图 7 可知,要使 MTBE 达到良好的去除效果,必须确保一定的反应时间。

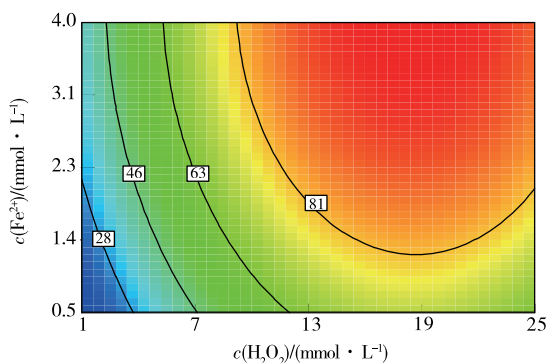


图 6 H_2O_2 浓度和 Fe^{2+} 浓度对 MTBE 降解率的影响

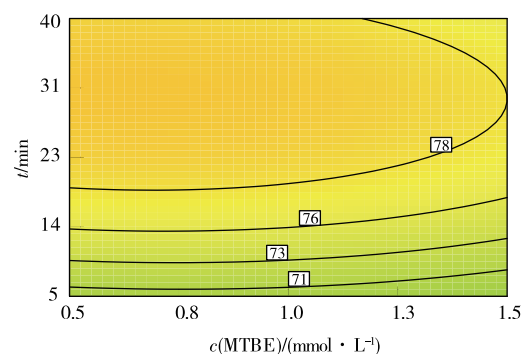


图 7 反应时间和 MTBE 初始浓度对降解率的影响

2.4 RSM 反应条件的优化

在 RSM 响应面分析的基础上,对反应条件进一步优化,以寻求最佳反应条件,使响应值达到最大。根据优化结果,芬顿试剂降解 MTBE 的最佳反应条件为:MTBE 初始浓度 $1.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 $18.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 浓度 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间 20 min 以及 pH 3.0,据此预测 MTBE 降解率为 99.5%,实际测定结果 99.3%,与预测结果接近,说明模型可靠,反映了影响因素与降解率的关系。

2.5 降解产物分析

在 H_2O_2 浓度为 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 浓度为 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间 30 min 以及 pH=3.0 的条件下,处理 MTBE 初始浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,对实验处理后的溶液进行中间产物质谱分析,总离子流图以及相关中间产物质谱图见图 8。从图 8 可见,反应后产物总离子流图中除有 $R_t(\text{MTBE})=2.49 \text{ min}$ 的 MTBE 峰外,还出现了保留时间分别为 2.35、2.29、2.20 min 的未知峰。使用标准物质进行二次验证,发现标准物和中间产物的出峰时间、质谱图完全一致(见图 8 质谱图部分)。最终鉴定出的中间产物包括: $R_t(\text{叔丁醇})=2.35 \text{ min}$, $R_t(\text{乙酸甲酯})=2.29 \text{ min}$, $R_t(\text{丙酮})=2.20 \text{ min}$ 。

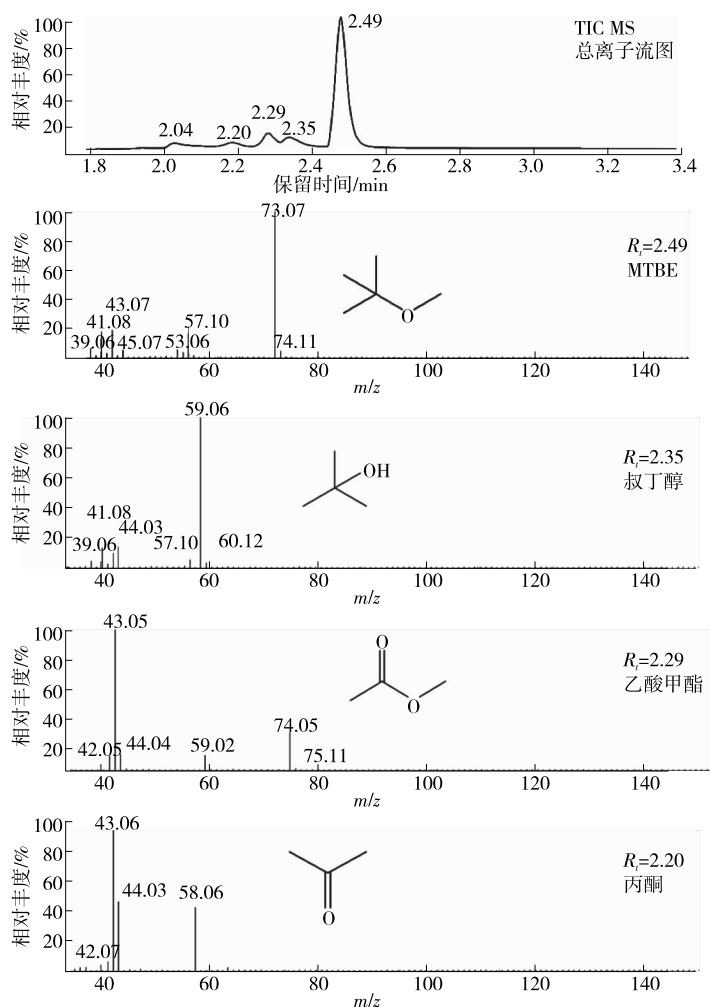


图 8 MTBE 以及降解产物的总离子流图和质谱图

有研究采用 UV 活化过硫酸盐降解 MTBE^[20],发现 MTBE 降解产物主要有叔丁醇、丙酮和甲酸叔丁酯;使用纳米二氧化钛催化紫外光辐射除去水溶液中 MTBE 时发现^[21],降解产物有叔丁醇、丙酮、2-甲基-1-丙烯和丙酸;使用 UV/H₂O₂氧化^[22]或 O₃/H₂O₂氧化^[23],MTBE 降解产物有乙酸甲酯、叔丁醇、丙酮和甲酸叔丁酯。

芬顿试剂的氧化由大量羟基自由基介导。羟基自由基的攻击可以发生在甲氧基上或甲基上。由于羟基自由基是亲电试剂,与氧原子相连的碳氢键更容易断裂,因此在甲氧基上更容易发生反应。根据实验检出的中间产物推断可能存在的反应途径,如图 9 所示。图 9 中反应途径 A,B 分别对应羟基自由基进攻 MTBE 的 2 个不同位点。在甲氧基上发生的反应见图 9 中反应途径 A,生成的产物是甲酸叔丁酯、叔丁醇和丙酮。在甲基上发生的反应见图 9 中反应途径 B,生成乙酸甲酯和丙酮。

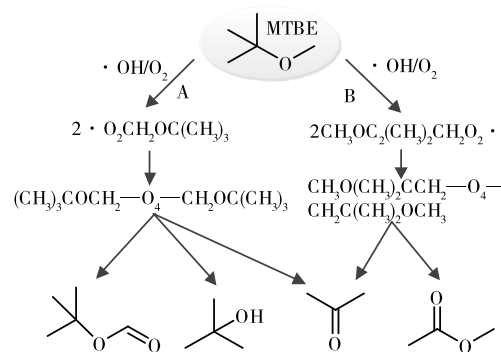


图 9 MTBE 可能的降解机理

实验还发现,在溶液随着反应时间的延长,中间产物会继续降解,直至完全矿化。完全矿化的时间与体系中 MTBE 中的浓度、羟基自由基的浓度等条件有关。

3 结 论

1)采用 RSM 构建了 MTBE 降解率与芬顿氧化条件之间的关系模型,模型精度较好。MTBE 降解率与 MTBE 初始浓度呈线性关系,与 H₂O₂浓度、Fe²⁺浓度、反应时间和 pH 呈二次方关系。

2)芬顿氧化降解 MTBE 的最佳反应条件为:MTBE 初始浓度 1.1 mmol · L⁻¹, H₂O₂浓度 18.0 mmol · L⁻¹, Fe²⁺浓度 3.0 mmol · L⁻¹,反应时间为 20 min 以及 pH=3.0,MTBE 降解率达到 99.3%,与预测值 99.5%接近,表明回归得到的二次多项式模型能够有效预测 MTBE 降解率。

3)降解中间产物包括乙酸甲酯、叔丁醇和丙酮,推断出芬顿氧化工艺降解 MTBE 的两种途径,一是在甲氧基上氧化,二是在甲基上氧化。

参考文献:

- [1]松文.甲基叔丁基醚生产与发展趋势[J].精细化工原料及中间体,2011,41(2):33-38.
- [2]于晓章.汽油添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)对环境的危害性[J].生态科学,2003,22(3):257-260.
- [3]王鹏,周瑞静,宋炜,等.加油站地下水甲基叔丁基醚(MTBE)的迁移模拟研究[J].城市地质,2016,11(1):10-15.
- [4]王禹,薛惠中,高明,等.甲基叔丁基醚致人 B 淋巴母细胞系 DNA 损伤和氧化应激损伤的研究[J].环境与职业医学,2016,33(12):1138-1142.
- [5]马俊香,陈帆,陈丽,等.甲基叔丁基醚诱导的 HT-22 细胞氧化应激体外研究[J].山西医科大学学报,2016,47(12):1066-1070.
- [6]AXEL K, WILHELM P. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany[J]. Environmental Pollution, 2006, 140(3):294-303.
- [7]EWA M S, ANNA W, PIOTR S. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2):497-502.
- [8]BURBANO A A, DIONYSIOU D D, SUIDAN M T. Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MT-

- BE with Fenton reagent[J]. Water Research, 2008, 42(12): 3225-3239.
- [9] 涂宁宇, 刘洋, 刘国光. 基于均匀设计的响应面优化油页岩吸附铜离子的研究[J]. 环境工程, 2013, 31(4): 48-52.
- [10] 张帆, 张进明, 肖梅, 等. 响应面法优化催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(10): 1092-1096.
- [11] 王利平, 李祥梅, 倪可, 等. 响应面方法优化硅藻土处理甲萘酚废水[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(7): 103-106.
- [12] 樊蓉, 周鑫, 张泽乾, 等. 响应面法优化电芬顿预处理焦化废水[J]. 太原理工大学学报, 2016, 47(6): 717-722.
- [13] 刘学卿, 刘武平, 王新刚. 铁炭微电解预处理增塑剂生产废水的研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2016, 30(1): 94-98.
- [14] 石晓康, 王黎. SCWO 处理轮胎裂解脱硫废液的响应面法优化[J]. 工业水处理, 2017, 37(10): 72-77.
- [15] 杜尔登, 张申耀, 冯欣欣, 等. 光催化降解内分泌干扰物双酚 A 的响应面分析与优化[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5124-5128.
- [16] 彭明国, 李志宏, 周浩, 等. 抗生素类污染物磺胺嘧啶的 UV/H₂O₂ 降解技术研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(6): 95-99.
- [17] DONG C D, TSAI M L, CHEN C W, et al. Heterogeneous persulfate oxidation of BTEX and MTBE using Fe₃O₄-CB magnetite composites and the cytotoxicity of degradation products[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 124: 109-118.
- [18] 姜成春, 庞素艳, 江进, 等. Fe(III) 催化过氧化氢分解影响因素分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1197-1202.
- [19] HWANG S, HULING S G, KO S. Fenton-like degradation of MTBE: effects of iron counter anion and radical scavengers[J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 1-568.
- [20] 林天来, 刘秀峰, 黄灿克. 光源强度对 UV 活化过硫酸盐降解甲基叔丁基醚效果的影响研究[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(5): 103-105.
- [21] SOHEILA M. Degradation of methyl t-butyl ether (MTBE) by photochemical process in nanocrystalline TiO₂ slurry: Mechanism, by-products and carbonate ion effect[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 1070-1078.
- [22] 齐健平. 高级氧化法降解水中甲基叔丁基醚的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [23] 毛柯辉. 甲基叔丁基醚(MTBE)的 O₃ 和 O₃/H₂O₂ 降解试验[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

(责任编辑: 李艳)