

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018012903

邴吉帅, 陈丽, 张彭义. γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化臭氧氧化水中布洛芬并阻断溴酸盐生成研究[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2694-2700.

BING Jishuai, CHEN Li, ZHANG Pengyi. Catalytic ozonation of ibuprofen in water and ketardation of bromate formation by γ -Fe-Ti-Al₂O₃ [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2694-2700.

γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化臭氧氧化水中布洛芬 并阻断溴酸盐生成研究*

邴吉帅^{1, 2} 陈 丽^{1**} 张彭义^{2**}

(1. 江苏省海洋资源开发研究院, 淮海工学院, 连云港, 222002; 2. 清华大学环境学院, 北京, 100084)

摘 要 以葡萄糖为模版, 采用蒸发诱导自组合法合成了铁、钛掺杂 γ -Al₂O₃ (γ -Fe-Ti-Al₂O₃) 介孔催化剂, 并将其用于臭氧氧化含 Br⁻ 水中布洛芬. X 射线衍射 (XRD)、氮气吸附-脱附 (BET)、X 射线光电子能谱 (XPS) 表征结果表明, 铁、钛成功掺杂进入 γ -Al₂O₃ 骨架, 分布均匀, 保持了 γ -Al₂O₃ 有序的介孔结构, 具有较大的比表面积, 钛的价态为 Ti⁴⁺ 和 Ti³⁺ 共存, 铁的价态是 Fe³⁺. 铁、钛的掺杂显著提高 γ -Al₂O₃ 催化臭氧氧化含 Br⁻ 水中布洛芬的活性, 且有效阻断了溴酸盐的生成, 反应 60 min 后, TOC 去除率由 γ -Al₂O₃ 的 54% 提高到 86%, 而单独臭氧氧化仅为 13%. 电子自旋共振和催化剂表面 Fe²⁺ 离子捕获实验表明, 羟基和超氧自由基是反应活性氧物种, 有利于有机物的矿化; 有机物能够强化 γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化剂中的 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺, 从而有利于溴酸盐的阻断还原.

关键词 γ -Fe-Ti-Al₂O₃, 催化臭氧氧化, 布洛芬, 溴酸盐.

Catalytic ozonation of ibuprofen in water and ketardation of bromate formation by γ -Fe-Ti-Al₂O₃

BING Jishuai^{1, 2} CHEN Li^{1**} ZHANG Pengyi^{2**}

(1. Marine Resources Development Institute of Jiangsu, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, 222002, China;

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Using glucose as a template, iron-, and titanium-doped γ -Al₂O₃ (γ -Fe-Ti-Al₂O₃) mesoporous catalysts were synthesized by evaporation-induced self-assembly method and applied to ozonation of ibuprofen in Br⁻ containing water. X ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption desorption (BET), X ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization results showed that iron and titanium were successfully doped into the skeleton of γ -Al₂O₃, with uniform distribution. And the ordered mesoporous structure of γ -Al₂O₃ was maintained, with large specific surface area. The valence of titanium coexists with Ti⁴⁺ and Ti³⁺, and the valence of iron was Fe³⁺. The addition of iron and titanium significantly enhanced the removal rate of ibuprofen by ozonation in Br⁻ containing water, and effectively blocked the formation of bromate. After 60 min reaction, the removal rate of TOC was increased from 54% of γ -Al₂O₃/O₃ to 86% with γ -Fe-Ti-Al₂O₃/O₃, while the ozonation alone was only 13%. Electron spin resonance and Fe²⁺ ion capture experiments on the surface of the

2018 年 1 月 29 日收稿 (Received: January 29, 2018).

* 江苏省环保科研项目 (2012010) 和江苏省科技计划项目 (BE2013662) 资助.

Supported by the Jiangsu Environmental Protection Research Project (2012010) and Jiangsu Science and Technology Project (BE2013662).

** 通讯联系人, Tel: 15895785887, E-mail: 791685987@qq.com

Corresponding author, Tel: 15895785887, E-mail: 791685987@qq.com

catalyst showed that hydroxyl and superoxide radicals were the reactive oxygen species, which were beneficial to the mineralization of organic matter. The addition of organic compounds enhanced the reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ in the catalytic ozonation of γ -Fe-Ti-Al₂O₃, which is beneficial to the retardation of bromate generation.

Keywords: γ -Fe-Ti-Al₂O₃, catalytic ozonation, ibuprofen, bromate.

随着臭氧氧化技术的广泛研究和应用,其氧化副产物溴酸盐的问题也日益突出,溴酸盐被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌物.当水中溴离子(Br⁻)浓度超过 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在臭氧氧化过程中就会产生溴酸盐,而溴酸盐一旦生成,就很难去除^[1].如何去除难降解有机物并控制臭氧氧化过程中溴酸盐的生成是该技术在含溴水处理中实际应用的难点,也是当前研究的热点^[2-3].从理论上讲溴酸盐的控制方法可分为 3 种:(1)前体物控制,即在臭氧氧化之前通过膜过滤或离子交换直接去除水中的溴离子;(2)生成控制,即通过控制臭氧氧化过程中的溴酸盐生成路径抑制溴酸盐的产生;(3)末端控制,即通过吸附或化学还原等方法去除已产生的溴酸盐.由于直接去除溴离子成本较高,因此在目前的国内外研究中,溴酸盐控制多集中于生成控制和末端控制^[4-5].研究表明,多相催化臭氧氧化技术在削减溴酸盐时显示了较好的性能.由于不同催化剂的性质差异较大,它们削减 BrO₃⁻的机理也各不相同,因此有必要对催化臭氧氧化中控制溴酸盐生成的机理进一步研究^[6-8].

本研究制备 γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化剂,进行催化臭氧氧化水中布洛芬并阻断溴酸盐生成研究,通过电子自旋共振和催化剂表面 Fe²⁺离子捕获实验,研究催化反应机理.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与试剂

布洛芬(东京化成工业株式会社,TCI).异丙醇铝和腐殖酸(Sigma-Aldrich 公司),葡萄糖、九水合硝酸铁、钛酸四正丁酯、氯化钾和溴酸钾(国药集团化学试剂北京有限公司).所有的化学试剂都为分析纯.超纯水(电阻率为 18.2 M $\Omega\cdot\text{cm}$)由 Milli-Q 超纯水仪制得.溶液的 pH 用 2 mol·L⁻¹盐酸和氢氧化钠溶液调节.

1.2 催化剂的制备

称取 16.8 g 异丙醇铝,14.4 g 葡萄糖,0.4 mL 钛酸四正丁酯和 1.3 g 九水合硝酸铁溶于水中,将其混合溶液在 35 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 6 h,然后用质量分数为 10%硝酸溶液将 pH 值调到 5.5,继续搅拌 24 h 后将其在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 24 h,然后在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 得到 γ -Fe-Ti-Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ 和 γ -Ti-Al₂O₃ 催化剂的制备方法和上述类似, γ -Al₂O₃ 催化剂的制备不加入九水合硝酸铁和钛酸四正丁酯, γ -Ti-Al₂O₃ 催化剂的制备不加入九水合硝酸铁.

1.3 催化剂的表征

催化剂的晶型和物相在 Scintag-XDS-2000 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行,操作电压为 40 kV,操作电流为 100 mA,用 Cu K α ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) 辐射为激发源.催化剂的比表面积和孔隙度采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 比表面积仪测定.孔隙度根据氮气吸附-脱附等温线和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法得到.催化剂中金属元素的价态和表面含量在 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司 AXIS Ultra XPS)上测定,X 射线源为 Al K α ($h\nu = 1486.71 \text{ eV}$),功率 225 W(工作电压 15 kV,发射电流 15 mA),污染碳(内标)284.8 eV,最小能量分辨率 0.48 eV(Ag 3d_{5/2}).

1.4 实验装置与分析方法

催化臭氧氧化降解实验在鼓泡式半间歇式反应器中进行,反应器容积 1.2 L.以高纯氧气为气源,经 3S-A5 型臭氧发生器(北京同林科技有限公司)放电产生 O₃ 气体,流量计计量后通入玻璃反应器底部,微孔砂心布气头将 O₃ 气体以足够小的气泡溶解于水中,磁力搅拌器搅拌后 O₃ 可均匀的分布于水中.具体实验参数如下:在 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,将 1 L 含 10 mg·L⁻¹布洛芬和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴化钾水溶液加入到反应器中,在磁力搅拌的条件下加入 1.5 g 催化剂,利用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值到 7.0,然后通入气相臭氧浓度为 30 mg·L⁻¹的 O₃/O₂混合气体,混合气体的流速控制为 200 mL·min⁻¹.反应后的剩余臭氧用 KI 溶

液吸收.每间隔一定时间取样,取出的样品立刻加入几滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠终止溶液中剩余的臭氧.再将样品通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后待测.

水溶液中的布洛芬浓度采用高效液相色谱 (HPLC, 1200 series; Agilent, Santa Clara, CA) 测定,色谱柱为 Eclipse XDB-C18 column ($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\times 150\text{ mm}$; Agilent), 流动相为 60:40 (V/V) 乙腈:磷酸盐缓冲液 ($20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=2.5) 溶液,柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$, 流量为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测波长 220 nm . 总有机碳 (TOC) 采用岛津 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪测定,样品在测定前需经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜进行过滤.样品中 BrO_3^- 和 Br^- 的测定采用 Dionex ICS-2000 型离子色谱仪,色谱柱为 AG19 阴离子保护柱 ($4\times 50\text{ mm}$) 和 AS19 阴离子分离柱 ($4\times 250\text{ mm}$), 抑制器为 EDG 型阴离子抑制器,淋洗液为 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液,淋洗液流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 催化剂表面二价铁 (Fe^{2+}) 浓度分析采用 U-3900 型紫外可见分光光度计 (Hitachi CO., Japan) 测定,测定方法是邻菲罗啉分光光度法^[9]. 电子顺磁共振分析用自由基捕捉剂 (BMPO) 自旋捕捉法直接测定反应溶液中的活性氧物种,仪器为德国布鲁克公司 ESP300E 型电子顺磁共振波谱仪,仪器中心场强 3480 G ,微波频率为 9.79 GHz ,功率为 5.05 mW .

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

图 1 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 的小角和广角 XRD. 在小角范围,所有样品在 1° 附近都显示出 1 个很强的衍射峰,说明这 3 种材料都具有介孔结构^[10]. 在广角范围, $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 保持了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构,并没有出现钛氧化物和铁氧化物的特征峰,说明钛和铁掺杂进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架,分布均匀.

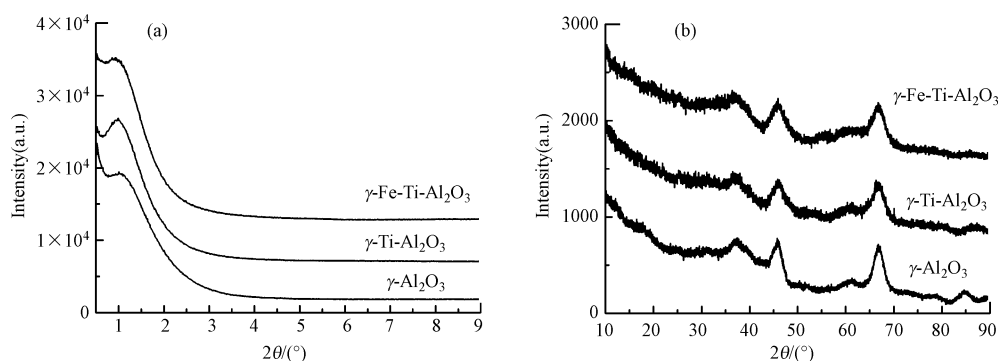


图 1 不同催化剂的小角 (a) 和广角 (b) XRD 图

Fig.1 Low angle (a) and wide angle (b) XRD pattern of different catalysts

图 2 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 的氮气吸附脱附等温线和孔径、孔容分布图.所有样品都符合第 IV 类吸附等温线特征,说明这 3 种催化剂都具有介孔结构和较集中的孔径分布.

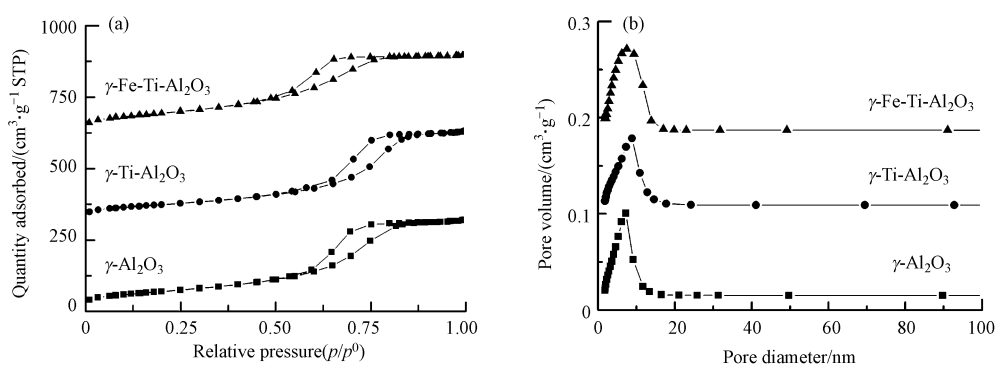


图 2 不同催化剂的氮气吸附脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of different catalysts

另外,从表 1 可以看出,与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,钛和铁掺杂进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架,比表面积、孔径、孔容增大,这是由于铁和钛的原子半径比铝的原子半径大引起的^[11].

表 1 不同催化剂的比表面、孔径和孔容

Table 1 Surface area, pore diameter and pore volume of different catalysts

催化剂 Catalyst	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔径 Pore diameter/nm	孔容 Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	248.8	6.13	0.50
$\gamma\text{-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$	253.1	7.04	0.52
$\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$	278.6	7.75	0.53

图 3 是不同催化剂的 Ti 2p、Fe 2p 和 Al 2p XPS 能谱图.催化剂的 Ti 2p 图由 Ti 2p 3/2 和 Ti 2p 1/2 两个峰组成.Ti 2p 3/2 键能为 458.9 eV 代表 Ti^{4+} ^[12].从图 3 可以看出, $\gamma\text{-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中钛的价态为 Ti^{4+} ; $\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 中,钛的价态为 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 共存. $\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Fe2p XPS 能谱由 3 个峰组成:Fe2p 3/2 峰(~711 eV),卫星峰(~718.2 eV)和 Fe2p 1/2 峰(~724 eV).由于 Fe2p 3/2 和 Fe2p 1/2 之间的能量间隔大于 13 eV,说明铁的价态是 Fe^{3+} ^[13]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Al 2p 图在 74.3 eV 只有 1 个峰,代表 Al—O—Al 键; $\gamma\text{-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,Al 2p 图的键能在 74.3 eV 和 75.3 eV 出现两个峰分别对应 Al—O—Al 和 Al—O—Ti 键; $\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,Al 2p 图的键能在 73.3、74.3 eV 和 75.3 eV 出现 3 个峰分别对应 Al—O—Al,Al—O—Ti 和 Al—O—Fe 键.这个结果说明,钛和铁掺杂进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架^[14-15].

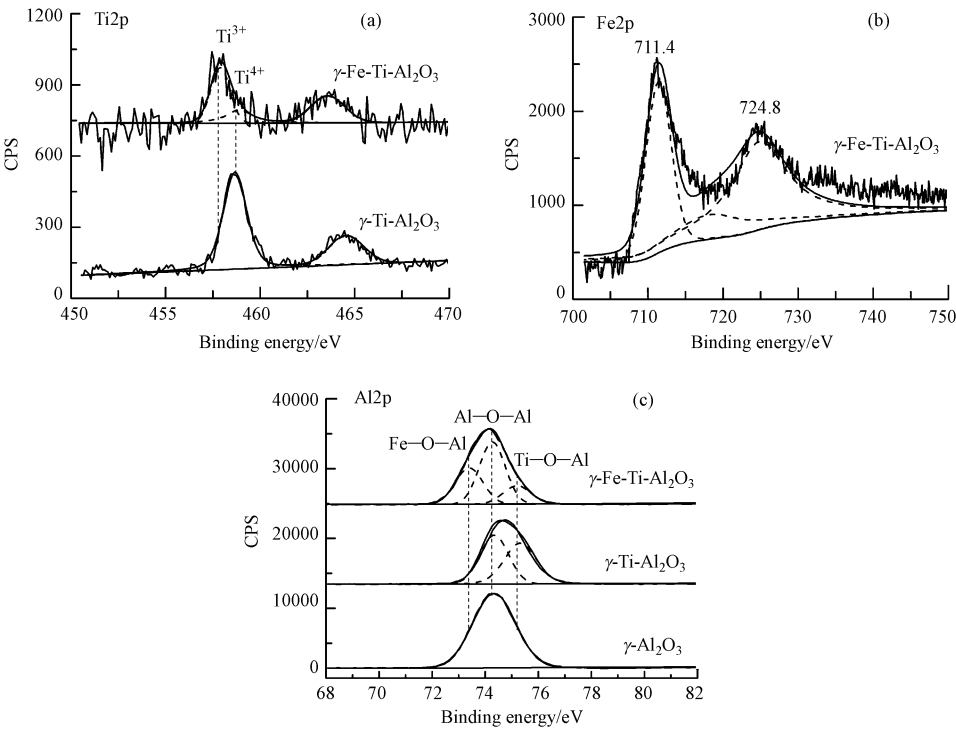


图 3 不同催化剂的 XPS 能谱图.Ti 2p (a), Fe2p (b) and Al 2p (c)
Fig.3 Ti 2p (a), Fe2p (b) and Al 2p (c) XPS spectra of different catalysts

2.2 催化剂催化活性评价

图 4 是不同工艺对布洛芬、TOC 的去除率和阻断溴酸盐生成的效果图.催化剂的加入能有效促进布洛芬和 TOC 的去除, $\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有最好的催化活性,在反应 60 min 时,TOC 去除率为 86%,而 $\gamma\text{-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化和单独臭氧氧化布洛芬的 TOC 去除率分别为 84%、54%和 13%.从溴酸盐的生成情况来看,单独臭氧氧化过程溴酸盐的生成量是最多的,催化剂的加入能抑制溴酸盐的生成, $\gamma\text{-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程都有不同程度的溴酸盐生成,而 $\gamma\text{-Fe-Ti-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧

化过程中没有溴酸盐的生成,说明该催化剂有效的阻断了溴酸盐的生成.

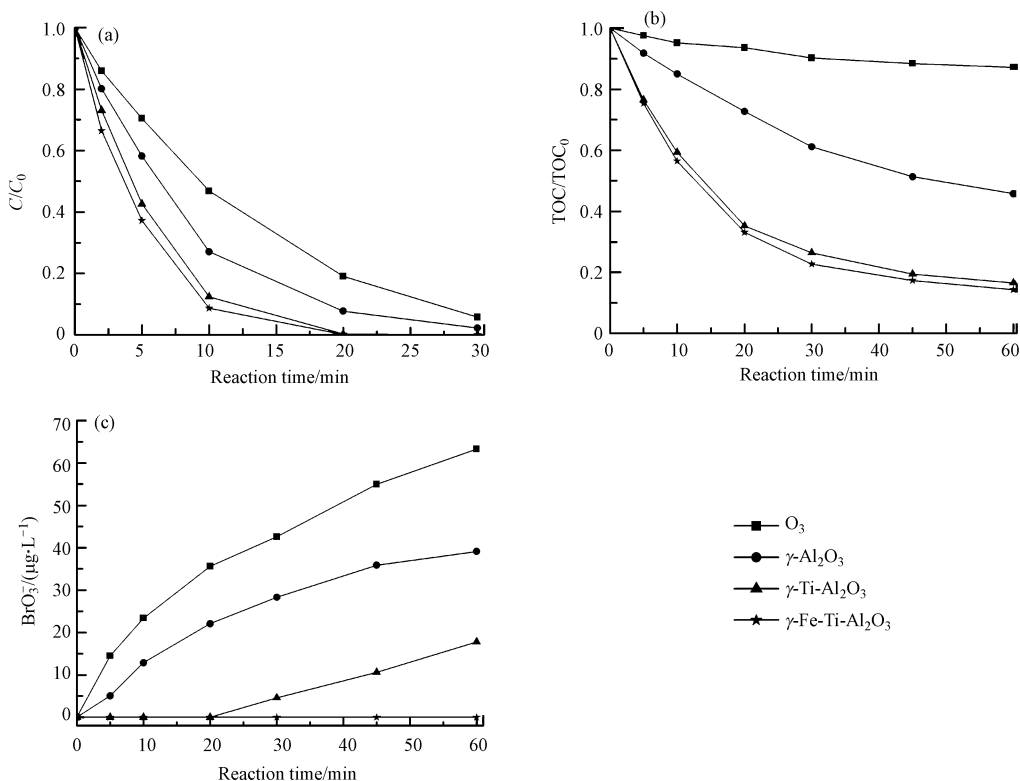


图 4 不同工艺对布洛芬(a),TOC(b)去除率和溴酸盐生成(c)的影响

Fig.4 Influence of different process on ibuprofen (a), TOC removal (b) and the formation of bromate (c)

2.3 催化臭氧氧化机理

$\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 催化剂中铁主要掺杂进入催化剂骨架中,催化剂表面二价铁(Fe^{2+})浓度分析采用邻菲罗啉分光光度法,邻菲罗啉可以有效的络合催化剂表面的二价铁,在催化反应溶液中检测不到二价铁,说明催化反应过程主要发生在催化剂的表面,由于反应溶液的 pH 值为 7,铁的溶出很少,催化剂表面铁的电子转移过程不会限制催化剂的重复使用.为了进一步证实有机物加入强化溴酸盐的还原,对 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 催化臭氧氧化过程中催化剂表面 Fe^{2+} 浓度变化进行了分析.从图 5 可以看出,在 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 的臭氧悬浆中有少量的 Fe^{2+} 生成,这主要是由于吸附于催化剂表面的超氧自由基对 Fe^{3+} 的还原作用引起的.而当布洛芬($IBU, 10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)加入后, Fe^{2+} 的浓度迅速增加,在反应 10 min 时达到最大值,随着反应时间的延长,催化剂表面 Fe^{2+} 浓度降低, Fe^{2+} 又被氧化成 Fe^{3+} .在反应起始,溶液中布洛芬的浓度较高,从而催化剂表面 Fe^{2+} 浓度高,而随着布洛芬的降解,催化剂表面 Fe^{2+} 浓度下降.当布洛芬和腐殖酸($HA, 20\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)都加入 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 的臭氧悬浆, Fe^{2+} 的浓度出现先升高后降低的趋势,并且 Fe^{2+} 的生成量明显比单独加入布洛芬要多,这个结果证实了有机物能够强化 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 催化剂中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,从而有利于溴酸性的阻断还原.

图 6 是单独臭氧溶液和 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 臭氧悬浆以 BMPO 为捕获剂的 EPR 谱图.从图 6 可以看出,与单独臭氧溶液相比, $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$ 的臭氧悬浆中产生更多的羟基和超氧自由基,从而更加有利于有机物的矿化,说明羟基和超氧自由基是活性氧物种.由图 4 可知,催化剂的加入有利于布洛芬的去除和矿化,并且不同催化剂的催化活性顺序为 $\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3 > \gamma-Ti-Al_2O_3 > \gamma-Al_2O_3$.根据之前的研究^[16], $\gamma-Al_2O_3$ 是一种 Lewis 酸催化剂,钛的掺杂有利于提高 $\gamma-Al_2O_3$ ($\gamma-Ti-Al_2O_3$) 的 Lewis 酸性,从而有利于臭氧的有效分解产生活性氧物种,促进有机物的降解和矿化.本研究铁、钛共掺杂 $\gamma-Al_2O_3$ ($\gamma-Fe-Ti-Al_2O_3$) 对布洛芬具有最高的催化活性并能够阻断溴酸盐生成,说明铁、钛两金属的协同作用,通过促进活性氧物种的产生和金属的电子转移,实现布洛芬的去除和溴酸盐的阻断还原.

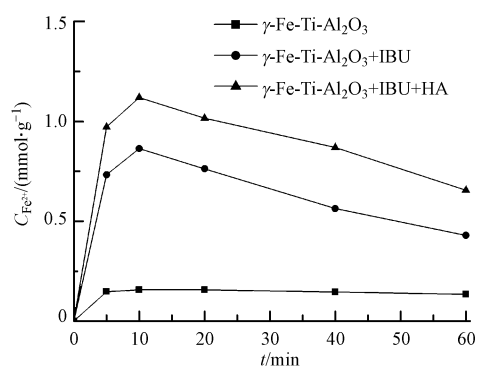


图 5 催化臭氧氧化过程中催化剂表面 Fe²⁺ 浓度

Fig.5 Concentration of Fe²⁺ on the surface of γ -Fe-Ti-Al₂O₃ during catalytic ozonation process

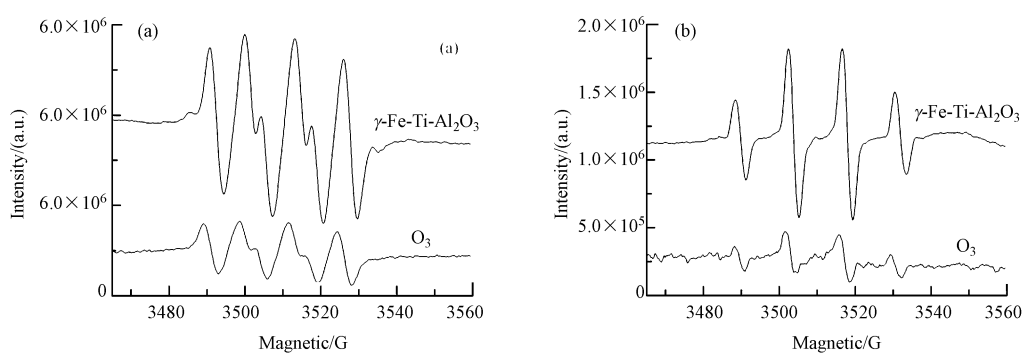


图 6 不同工艺以 BMPO 为捕获剂的 EPR 光谱.(a)BMPO-HO₂·/O₂⁻, (b)BMPO-·OH

Fig.6 BMPO spin-trapping ESR spectra recorded in methanol dispersion for BMPO-HO₂·/O₂⁻ (a) and aqueous dispersion for BMPO-·OH (b) with ozone

3 结论 (Conclusion)

通过蒸发诱导自组装法合成 γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 介孔催化剂,并将其用于臭氧氧化含 Br⁻ 水中布洛芬.表征结果表明, γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化剂具有较大的比表面积,铁、钛掺杂进入 γ -Al₂O₃ 骨架,分布均匀,钛的价态为 Ti⁴⁺ 和 Ti³⁺ 共存,铁的价态是 Fe³⁺.铁、钛的掺杂显著提高 γ -Al₂O₃ 催化臭氧氧化含 Br⁻ 水中布洛芬的活性,且有效的阻断了溴酸盐的生成,反应 60 min 后,TOC 去除率由 γ -Al₂O₃ 的 54% 提高到 86%,而单独臭氧氧化仅为 13%.羟基和超氧自由基是活性氧物种,有利于有机物的矿化,有机物的加入能够强化 γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化剂中的 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,从而有利于溴酸性的阻断还原.该研究为 γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 催化臭氧氧化含 Br⁻ 水中有机物并阻断溴酸盐生成控制提供理论支撑. γ -Fe-Ti-Al₂O₃ 是一种有前景的臭氧化催化剂.

参考文献 (References)

[1] PINKERNELL U, VON GUNTEN U. Bromate minimization during ozonation: Mechanistic considerations[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(12): 2525-2531.

[2] YANG J X, LI J, DONG W Y, et al. Enhancement of bromate formation by pH depression during ozonation of bromide-containing water in the presence of hydroxylamine[J]. Water Research, 2017, 109: 135-143.

[3] NIE Y, HU C, LI N, et al. Inhibition of bromate formation by surface reduction in catalytic ozonation of organic pollutants over β -FeOOH/Al₂O₃[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 287-292.

[4] XIAO Q, YU S, LI L, et al. An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 230-240.

- [5] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, 37: 1469-1487.
- [6] SAGEHASHI M, SHIRAIISHI K, FUJITA H, et al. Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation[J]. Water Research, 2005, 39(13): 2926-2934.
- [7] ZHANG T, HOU P, QIANG Z, et al. Reducing bromate formation with H^+ -form high silica zeolites during ozonation of bromide-containing water: Effectiveness and mechanisms[J]. Chemosphere, 2011, 82(4): 608-612.
- [8] YANG H, YANG S, WU L, et al. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides applied to minimize the bromate formation in the catalytic ozonation of a filtered water[J]. Catalysis Communications, 2011, 15(1): 99-102.
- [9] HARVEY A E, SMART J A, AMIS E S. Simultaneous spectrophotometric determination of Iron (II) and total iron with 1,10-Phenanthroline[J]. Analytical Chemistry, 1955, 27(1): 26-29.
- [10] XU B, XIAO T, YAN Z, et al. Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91(1-3): 293-295.
- [11] ZHAN W, LU G, GUO Y, et al. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(1): 59-65.
- [12] JEON H, PARK J, JANG W, et al. Detection of oxygen ion drift in $Pt/Al_2O_3/TiO_2/Pt$ RRAM using interface-free single-layer graphene electrodes[J]. Carbon, 2014, 75: 209-216.
- [13] LIU W J, ZENG F X, JIANG H, et al. Composite Fe_2O_3 and ZrO_2/Al_2O_3 photocatalyst: Preparation, characterization, and studies on the photocatalytic activity and chemical stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 180: 9-18.
- [14] LIOU Y, CHEN Y, CHEN B, et al. XPS study of aluminum coating on TiO_2 anode of dye-sensitized solar cells[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 231: 535-538.
- [15] BRAJPURIYA R, SHRIPATHI T. Investigation of Fe/Al interface as a function of annealing temperature using XPS[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12): 6149-6154.
- [16] BING J S, HU C, ZHANG L L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ - $Ti-Al_2O_3$ suspension with ozone[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202, 118-126.