

Fe²⁺活化H₂O₂/PS降解卡马西平的主要影响因素研究

刘晓艳¹, 刘 莲¹, 吴俊峰², 王松林^{2*}

(1. 武汉科技大学城市建设学院, 湖北 武汉 430065;

2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用亚铁离子活化H₂O₂/PS(过硫酸盐)降解水中的卡马西平(CBZ),对亚铁离子活化H₂O₂/PS降解卡马西平的影响因素进行了研究。结果表明, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为3:1、Fe²⁺的浓度为0.1 mmol/L、pH=3、反应时间为30 min时,卡马西平的降解率达到62.9%。增加Fe²⁺的浓度能提高卡马西平的降解效率,增加卡马西平的初始浓度会降低卡马西平的去除率,但提高了卡马西平总的去除量。通过甲醇和叔丁醇淬灭实验验证了在亚铁离子活化H₂O₂/PS体系中HO·是主要的反应自由基。该研究为降解水中卡马西平提供了一种技术支持。

关键词:羟基自由基;硫酸自由基;卡马西平;亚铁离子

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0107-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.023

Main parameters influencing degradation of carbamazepine by Fe²⁺-activated H₂O₂/PS

LIU Xiao-yan¹, LIU Lian¹, WU Jun-feng², WANG Song-lin^{2*}

(1. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China;

2. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Carbamazepine is degraded by ferrous ion activated hydrogen peroxide and persulfate (Fe²⁺-activated H₂O₂/PS) and the influencing factors are studied. It is shown that the degradation rate of carbamazepine can reach 62.9% in 30 minutes when $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ is 3:1, Fe²⁺ dosage is 0.1 mmol·L⁻¹ and the appropriate pH values is 3. Increasing Fe²⁺ dosage can improve the degradation efficiency of carbamazepine. Increasing the initial concentration of carbamazepine will reduce the removal rate of carbamazepine but can enhance its total removal amount. Besides, hydroxyl radicals are proven to be the predominant active species in the Fe²⁺-activated H₂O₂/PS system by using methanol and tertiary butanol as scavengers. This research provides a type of technology reference for the treatment of carbamazepine.

Key words: hydroxyl radicals; sulfate radicals; carbamazepine; ferrous ion

卡马西平(CBZ)是一种常见的抗癫痫的药物,可用于治疗神经类疼痛、精神病、抑郁症、创伤后压力心理障碍症、下肢不宁综合征、尿崩症等^[1]。CBZ的全球消耗量大概每年1 014 t,这种人工合成的药物随着人类活动排入自然水体,虽然在水环境中的质量浓度非常低,但性质非常稳定,难以生物降解,且常规水处理工艺对CBZ的去除效率很低(<10%)^[2-3],绝大部分最终排放进入自然水体。CBZ已在水体中被检测到,水环境中CBZ会对细

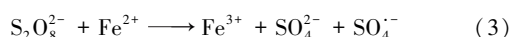
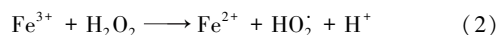
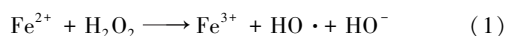
菌、藻类、无脊椎动物和鱼存在毒性,并对人体有一定危害^[4-5],从而引发环境风险或环境问题。

基于羟基自由基(HO·)和硫酸根自由基(SO₄⁻)的高级氧化技术(AOTs)在去除有机污染物方面有巨大潜力,并在废水和地下水处理方面得到广泛地应用。通过UV、US、热活化、过渡金属(如Fe²⁺)等活化方式分别活化H₂O₂或Na₂S₂O₄(PS)来生成HO·或SO₄⁻,去除难降解有机污染物,以Fe²⁺为例,其主要反应式^[17-20]:

收稿日期:2018-02-21;修回日期:2018-09-12

基金项目:国家自然科学基金(51578258)

作者简介:刘晓艳(1972-),女,硕士,副教授,主要从事水污染研究,mithust@163.com;王松林(1970-),男,博士,教授,主要从事固废研究,通讯联系人,wangsonglin99@hust.edu.cn。



羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$, $E^0 = 2.73 \text{ V}$) 的氧化能力优于硫酸自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.6 \text{ V}$), 但硫酸自由基 ($3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}$) 比羟基自由基 ($2 \times 10^{-8} \text{ s}$) 有更长的存活时间, 延长了其与目标污染物的接触时间, 能更彻底地矿化水中有机污染物^[6-7]。 $\text{HO}\cdot$ -AOTs 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -AOTs 各有利弊, 众多学者以单独活化 H_2O_2 或单独活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 为研究对象^[8, 11-12], 极少研究 H_2O_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在同一体系下的降解过程, 故笔者以 Fe^{2+} 活化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 氧化降解水中卡马西平, 并探讨其主要影响因素。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

卡马西平 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 质量分数 $\geq 98\%$), 阿拉丁集团生产; 过硫酸钠、过氧化氢 (质量分数 $\geq 30\%$)、七水·硫酸亚铁、氢氧化钠、硫酸、乙酸, 均为分析纯, 国药集团有限公司生产; 乙腈、甲醇 (色谱纯), Sigma-Aldrich 生产; 实验中所用溶液均用超纯水 ($18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 配置。

1.2 实验方法

卡马西平母液采用乙腈助溶, 实验温度为 25°C , pH 范围为 3~9, 通过 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 pH。将 $25 \mu\text{mol/L}$ 200 mL 的卡马西平溶液置于 250 mL 的容器中, 连接恒温水浴装置, 调节 pH, 加入氧化剂、催化剂。计时, 分别在 0、1、5、10、20、30 min 取样 1 mL , 加入 1 滴甲醇淬灭。

1.3 分析方法

卡马西平浓度采用液相色谱 (LC-16, Shimadzu) 测定。使用 C18 ($5 \mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) 柱, 流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 6:4$ (含 0.1% 乙酸), 检测波长为 286 nm , 流速为 0.8 mL/min 。溶液 pH 采用雷磁 (PHS-3C) pH 计进行测定。

2 结果与讨论

2.1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PS}$ 对降解 CBZ 的影响

在亚铁离子催化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 并氧化降解卡马西平体系中, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 是影响降解效果的重要因素之一。过硫酸钠浓度为 0.25 mmol/L 、反应时间为 30 min 、pH 为 3 的条件下, 考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/$

$n(\text{PS})$ 对降解 CBZ 效果的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 卡马西平的去除率随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 的增大表现出先增加后缓慢下降的趋势, 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为 3/1 时, 卡马西平的降解率达到最大。实验结果表明, 适宜的氧化剂有利于卡马西平的去。增加 H_2O_2 的浓度能增加活化效果, 生成更多的自由基, 增大卡马西平降解效率, 但是过量的 H_2O_2 会吞噬溶液中的自由基 (如式 (4) 所示)^[13], 污染物可利用自由基数量减少, 造成氧化剂浪费, 降解效率变低。

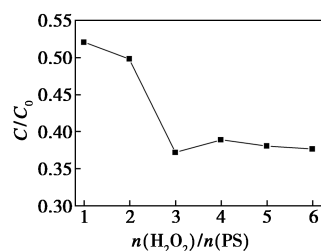
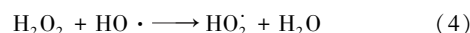
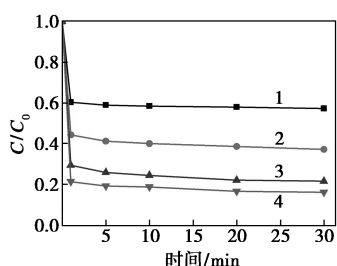


图 1 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 对降解 CBZ 的影响

2.2 亚铁离子浓度对降解 CBZ 的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为 3/1、反应时间为 30 min 、溶液 pH 为 3 的条件下, 考察亚铁离子浓度对氧化效果的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着亚铁离子浓度的增加, 卡马西平的去除率逐渐升高, Fe^{2+} 的浓度分别为 0.05 、 0.1 、 0.15 、 0.2 mmol/L 时, 卡马西平的降解率分别为 42.7% 、 62.9% 、 78.4% 、 83.8% 。当 Fe^{2+} 的浓度由 0.05 mmol/L 增加到 0.15 mmol/L 时, 卡马西平降解率增长较快, 但继续增大到 0.2 mmol/L 时, 增长速率变得缓慢。这是由于溶液中亚铁离子的浓度增大, 使得溶液慢慢趋于饱和, 故降解率增长变慢。因此, 为保证较好地处理效果和避免试剂浪费, Fe^{2+} 的浓度选用 0.1 mmol/L 。在考察亚铁离子对降解影响的实验中, 所有实验过程均是分为 2 个阶段: 第 1 阶段为快速降解阶段, 大约 1 min ; 第 2 阶段为慢降解阶段, 这一现象与 Rao 等研究的 Fe^{2+}/PS 降解卡马西平的过程相似^[8]。第 1 阶段中, Fe^{2+} 、 H_2O_2 、PS 的浓度高, 反应速率很快, 能生成大量的 $\text{HO}\cdot$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 快速降解了水中卡马西平; 第 2 阶段中, 因第 1 阶段 Fe^{2+} 的消耗过快, 导致第 2 阶段水中 Fe^{2+} 浓度低, 低浓度下的 Fe^{2+} 活化生成自由基的速率大大降低^[8], 且 Fe^{3+} 对 H_2O_2 和 PS 活化能力较弱^[16], 故溶液中的自由基浓度大量减少, 剩余的 CBZ 降解过程极慢。

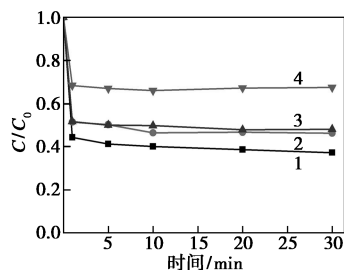
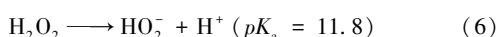
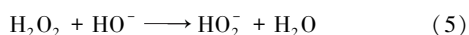


1— $c(\text{Fe}^{2+}) = 50 \mu\text{mol/L}$; 2— $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \mu\text{mol/L}$;
3— $c(\text{Fe}^{2+}) = 150 \mu\text{mol/L}$; 4— $c(\text{Fe}^{2+}) = 200 \mu\text{mol/L}$

图2 亚铁离子浓度对降解CBZ的影响

2.3 pH对降解CBZ的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为3/1、反应时间为30 min、亚铁的浓度为0.1 mmol/L的条件下,考察了pH对卡马西平降解效果的影响,结果如图3所示。由图3可以看出,溶液pH对卡马西平的降解有显著影响,随着pH的升高,卡马西平的降解率降低。pH低于5时,Fe²⁺在溶液中形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 水合物,有效地保护Fe²⁺不发生沉降,活化PS与H₂O₂,生成自由基促进卡马西平降解;而在pH高于7时,Fe²⁺和Fe³⁺发生部分沉降,活化能力减弱,导致碱性条件下的卡马西平去除效果降低^[8]。并且,在碱性条件下,H₂O₂更容易自身分解,H₂O₂能与OH⁻反应生成HO₂⁻[式(5)~(6)],可供活化的氧化剂数量变少,即生成的自由基数量变少^[9,14]。因此,碱性条件下,自由基的种类、数量和氧化能力都相对于酸性条件弱,降解效果变差。因此,pH为3时卡马西平能取得较好的降解效果。



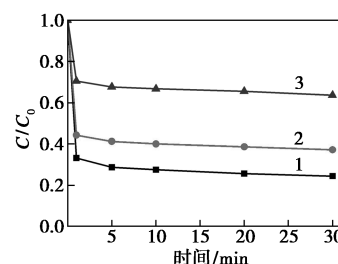
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9

图3 pH对氧化效果的影响

2.4 底物浓度对降解CBZ的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为3/1、亚铁的浓度为0.1 mmol/L、初始pH为3、反应时间为30 min的条件下,考察水中CBZ的初始浓度(0.0125、0.025、0.05 mmol/L)的影响,结果如图4所示。由图4可

以看出,溶液中卡马西平的去除率随着底物浓度的增加而降低,由最高的75.6%下降到36.4%,反应最佳组中的卡马西平依然没有完全降解完,由于溶液中的乙腈(用于卡马西平母液助溶)浓度高,乙腈与卡马西平竞争自由基,导致卡马西平的降解率降低。但初始卡马西平浓度增大,卡马西平总的去除量却上升了。这是由于底物浓度增大时,溶液中产生的自由基与污染物碰撞的机会增大,反应几率增大,自由基所发生的副反应减少,增加了自由基的有效利用,增大了卡马西平的总的去除率^[15]。



1— $c(\text{CBZ}) = 12.5 \mu\text{mol/L}$; 2— $c(\text{CBZ}) = 25 \mu\text{mol/L}$;
3— $c(\text{CBZ}) = 50 \mu\text{mol/L}$

图4 底物浓度对氧化效果的影响

2.5 自由基对CBZ降解的影响

为了验证Fe²⁺活化H₂O₂/PS体系中降解CBZ的主要自由基,在溶液中加入甲醇(MeOH, 5 mmol/L)或叔丁醇(TBA, 5 mmol/L)进行淬灭实验。实验组中的CBZ/H₂O₂/PS/Fe²⁺的摩尔比例为1/30/10/4, CBZ浓度为0.025 mmol/L。这2种醇与有机污染物竞争自由基,能快速与自由基反应。甲醇能淬灭HO·[$1.2 \times 10^8 \sim 2.8 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]和SO₄⁻·[$1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$],叔丁醇能淬灭HO·[$1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$],却不能淬灭SO₄⁻·[$4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]^[10]。CBZ在甲醇和叔丁醇分别存在的条件下的去除率如表1所示。由表1可以看出,其去除率分别为27%和24%。相比于未加醇类的对照组,可以推断出更多的HO·存在于溶液中,促进了CBZ的降解,HO·是反应的主要自由基。

表1 反应主要自由基的验证

实验组	甲醇组	叔丁醇组	对照组
去除率/%	27	24	63

3 结论

(1) $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{PS})$ 为3/1时,水中卡马西平

的降解率最好。

(2) Fe^{2+} 的浓度越高,水中卡马西平的去除率越高。当 Fe^{2+} 的浓度由 0.05 mmol/L 增加到 0.2 mmol/L 时,卡马西平的降解率由 42.7% 提高到 83.8%。即 Fe^{2+} 与卡马西平的降解率呈正相关。

(3) 在 pH=3.0 酸性水溶液中,卡马西平降解效果最好。

(4) 水中卡马西平的降解率随着初始卡马西平浓度的升高而降低,但卡马西平总的去除量却在增加,这是由于自由基与污染物碰撞的机会增大,反应几率增大。

(5) 通过甲醇和叔丁醇的淬灭实验推断出,在 Fe^{2+} 活化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PS}$ 体系中 $\text{HO}\cdot$ 是主要自由基。 $\text{HO}\cdot$ 是氧化能力最强的自由基,也是降解水中卡马西平的关键因素,只有在最佳 pH 以及 Fe^{2+} 活化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PS}$ 作用下,水中才能产生大量的 $\text{HO}\cdot$ 自由基,也才会充分发挥高级氧化降解水中卡马西平的能力。

参考文献

- [1] Miao X, Metcalfe C D. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75 (15): 3731-3738.
- [2] Zhang Y S, Geißen, Gal C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1151-1161.
- [3] Ternes T A, Herrmann N, Bonerz M, et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge [J]. *Water Research*, 2004, 38(19): 4075-4084.
- [4] Ferrari B, Paxéus N, Lo Giudice R, et al. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 55(3): 359-370.
- [5] Li Z H, Zlabek V, Velisek J, et al. Acute toxicity of carbamazepine to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Effects on antioxidant responses, hematological parameters and hepatic EROD [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2011, 74(3): 319-327.
- [6] Petri B. In Situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [7] Georgi A, Kopinke F. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes; Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 58(1-2): 9-18.
- [8] Rao Y F, Qu L, Yang H, et al. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268(6): 23-32.
- [9] Boczkaj G, Fernandes A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 608-633.
- [10] Li B, Li L, Lin K, et al. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 855-863.
- [11] 林恒, 张晖. 电-Fenton 及类电-Fenton 技术处理水中有机污染物 [J]. *化学进展*, 2015, 27(8): 1123-1132.
- [12] 刘占孟, 占鹏, 聂发辉, 等. 亚铁活化过硫酸盐氧化渗滤液尾水工艺参数优化 [J]. *工业水处理*, 2016, 36(2): 29-32.
- [13] Xiao Y, Zhang L, Zhang W, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/ H_2O_2 processes [J]. *Water Research*, 2016, 102: 629-639.
- [14] Abbot J, Brown D G. Kinetics of Iron-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solution [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1990, 22(9): 963-974.
- [15] 李玲. 高级氧化技术对双酚 A 的降解研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [16] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 257-265.
- [17] Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 557-572.
- [18] Venny, Gan S, Ng H K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213(12): 295-317.
- [19] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(4): 13-19.
- [20] Liang C, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213-1223. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。