

中空磁性微球活化过一硫酸盐降解水中甲氧苄啶的研究

孙彬,徐佳敏,高仕谦,张占恩*

(苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏苏州 215009)

摘要:采用溶剂热法制备了铁酸锰($MnFe_2O_4$)中空磁性微球(HM- $MnFe_2O_4$),利用 SEM、TEM、XRD、VSM、XPS、BET/BJH 方法对材料进行表征和形貌分析,并将其应用于活化过一硫酸盐(PMS)降解水中的甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP),通过高效液相色谱法对降解效率进行评估。结果表明,在 pH 为 9.0、PMS 浓度为 3.0 mmol/L 的条件下,投加 0.20 g/L 的 HM- $MnFe_2O_4$ 纳米材料可在 120 min 内完全降解 10.0 mg/L 的 TMP。同时,考察了阴阳离子对 TMP 降解过程的影响, Cl^- 对 TMP 的降解有促进作用, HCO_3^- 、 Cu^{2+} 和腐殖酸(HA)均具有一定的抑制作用。通过自由基猝灭实验发现降解体系受到 $\cdot OH$ 、 $O_2\cdot^-$ 的自由基和 1O_2 的非自由基影响。循环实验证明 HM- $MnFe_2O_4$ 纳米材料具有良好的循环利用性能。

关键词:中空磁性微球;甲氧苄啶;过硫酸盐;降解

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0156-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.029

Degradation of trimethoprim in water by hollow magnetic microspheres activated peroxymonosulfate

SUN Bin, XU Jia-min, GAO Shi-qian, ZHANG Zhan-en*

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Manganese ferrite-based hollow magnetic microspheres (HM- $MnFe_2O_4$) are prepared through using the solvothermal method, and their morphology is analyzed by means of SEM, TEM, XRD, VSM, XPS, and BET/BJH. HM- $MnFe_2O_4$ is applied to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade trimethoprim in water. The degradation efficiency is evaluated via high-performance liquid chromatography. It is found that trimethoprim can be degraded completely within 120 min when pH=9.0, the concentrations of PMS and HM- $MnFe_2O_4$ is 3.0 mmol $\cdot L^{-1}$ and 0.20 g $\cdot L^{-1}$, respectively. The degradation of TMP can be promoted by Cl^- while it can be inhibited by HCO_3^- , Cu^{2+} and humic acid. It is found through free radical quenching experiment that the degradation system is affected by free radicals including $\cdot OH$ and $O_2\cdot^-$ as well as 1O_2 non-free radical. It is verified through cyclic experiments that HM- $MnFe_2O_4$ has good recycling performance.

Key words: hollow magnetic microspheres; trimethoprim; persulfate; degradation

甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP)作为二氢叶酸还原酶抑制剂,是主要用于预防和治疗尿路感染的一类化疗药物,也与多种抗生素联用增强药效。然而 TMP 在使用过程中不能被生物体完全代谢,约 80% 通过各种形式排入污水管网,其难生物降解特性使其难以被传统生化方法有效去除,在水环境中逐渐累积,对环境和人类健康造成恶劣影响。

过硫酸盐高级氧化法作为一种新型的高级氧化技术,在去除这类新兴污染物方面表现出良好的性能。该方法是通过伽马辐射^[1]、臭氧^[2]、紫外光^[3]、热^[4]以及碱^[5]等方式对过硫酸盐进行活化产生自由基,从而诱发一系列的自由基链式反应,使大部分

有机化合物分解成为低毒或者无毒的小分子有机物,甚至矿化为二氧化碳和水,以有效去除难降解有机污染物。然而这些方式的自身缺陷会限制其应用,如能量激发过硫酸盐技术的能耗高且技术条件苛刻;碱活化技术需要强碱环境,对仪器设备要求较高等。与以上这些均相催化技术相比,非均相催化剂活化过硫酸盐的方式越来越普遍,其中过渡金属活化技术是最常见有效的一种。与其他高度电阻性的铁基材料(如 $CoFe_2O_4$ 和 $NiFe_2O_4$)相比, $MnFe_2O_4$ 的电子传输是由于八面体位点上的 Mn 和 Fe 离子之间的电子转移的吸热跳跃而产生^[6],这造就了高效的催化活性^[7],还可以促进提高 PMS 的利用

收稿日期:2023-02-17;修回日期:2023-09-29

基金项目:江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYCX18-2561)

作者简介:孙彬(1998-),男,硕士生,研究方向为环境监测分析技术,2042226052@qq.com;张占恩(1963-),男,博士,教授,研究方向为环境监测,通讯联系人,zhanenzhang@126.com。

率^[8]。此外, HM-MnFe₂O₄ 材料的中空的结构会增加材料比表面积, 增加更多活性位点, 进一步结构优化催化性能。

故笔者选用具有优良降解性能的 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料作为催化剂, 以 TMP 作为目标污染物进行实验, 研究 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料活化过一硫酸盐(PMS)降解 TMP 的能力。考察了 pH、PMS 浓度和 HM-MnFe₂O₄ 的投加量等对 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料降解 TMP 的影响, 并通过自由基猝灭实验和电子磁旋共振对降解机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 四水合氯化锰、油胺、尿素、无水乙醇(Ethanol Absolute, EtOH)、叔丁醇(Tert-Butyl Alcohol, TBA)、糠醇(Furfuryl Alcohol, FFA)、对苯醌(1,4-Benzoquinone, BQ), 上海 Adamas 公司生产; 单过硫酸氢钾复合物(PMS), 美国 sigma-aldrich 公司生产; 乙二醇, 天津市大茂化学试剂厂生产; 六水合氯化铁, 国药集团化学试剂有限公司生产; 实验用水为 Milli-Q 超纯水, 美国 Millipore 公司生产; 甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP), 北京百灵威科技有限公司生产, 以甲醇为溶剂配制质量浓度为 1 000.00 mg/L 的 TMP 标准溶液, 于 4℃ 下保存。

仪器: 岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪, 日本岛津公司生产; 多点磁力搅拌器, 河南爱博特科技发展有限公司生产; 电热恒温鼓风干燥箱, 上海跃进医疗器械厂生产; OTF-1200X 型管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司生产。

1.2 HM-MnFe₂O₄ 中空磁性微球的合成

准确称取 0.292 9 g 四水合氯化锰和 0.800 0 g 六水合氯化铁充分溶解在 30 mL 33.3% 乙二醇/乙醇溶液中, 再加入 0.530 0 g 尿素和 3 mL 油胺并混合均匀。将上述体系转移至反应釜中于 200℃ 下反应 24 h, 反应产物用去离子水和无水乙醇交替清洗 3 次, 冷冻干燥 6 h 后得到初产物, 再于 N₂ 保护下以 5℃/min 的速率经管式炉 500℃ 高温煅烧 2 h 得到黑色 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料。

1.3 催化实验

室温条件下, 于 100 mL 质量浓度为 10.0 mg/L 的 TMP 水溶液中投加一定量的 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料和 PMS 配成悬浊液。磁力搅拌, 定时取样, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤, 加入过量硫代硫酸钠终止反应。每组实验均平行进行 3 次, 以确保实验数据

的重现性。

1.4 分析方法

利用岛津 LC-20AT 液相色谱仪对 TMP 进行定量分析, Eclipse XDB-C₁₈ 反相色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm, Agilent 科技有限公司生产), 柱温为 30℃, 流速为 0.8 mL/min, 进样量为 20.0 μL, 波长为 270 nm。流动相分别为水(0.1% 甲酸, A)和乙腈(B), 流动相比比例为 80%A:20%B, 采用等度洗脱。

另外, 采用伪一级反应动力学表观速率常数 k 来描述 TMP 降解时的表观反应速率, 拟合 TMP 的浓度随时间的变化曲线:

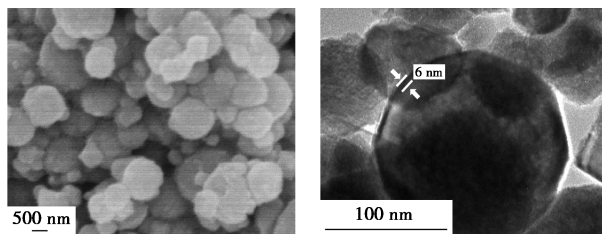
$$-\ln(C_t/C_0) = k \times t$$

式中: C_t 为 TMP 在 t min 的质量浓度, mg/L; C_0 为 TMP 在 0 min 的初始质量浓度, mg/L; k 是伪一级反应速率常数, min⁻¹; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

利用 SEM 和 TEM 对 HM-MnFe₂O₄ 表观形态进行表征, 结果如图 1 所示。由图 1(a) 中可以看出, HM-MnFe₂O₄ 颗粒呈球体, 尺寸分布较窄, 平均直径约为 150 nm, 壳层厚度为 6 nm, 结晶度良好, 这与 HM-MnFe₂O₄ 的 XRD 表征结果相符。



(a) SEM 图

(b) TEM 图

图 1 HM-MnFe₂O₄ 的 SEM 图和 TEM 图

HM-MnFe₂O₄ 的 XRD 谱图如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 在 2θ 为 29.97、35.28、42.88、53.33、56.80、62.36 和 74.13° 处出现对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (622) 的特征衍射峰, 这与单相、面中心立方尖晶石结构(JCPDS 卡编号 10-0319) 相符合, 峰强度较高, 峰型尖锐且弱峰很少, 说明此材料结晶度良好且纯度较高, 可以确定 HM-MnFe₂O₄ 成功合成。

HM-MnFe₂O₄ 的 XPS 谱图如图 2(b) 所示。由图 2(b) 中可以看出, C、O、Fe、Mn 的质量分数分别为 23.77%、64.97%、7.86%、3.4%。其中 C 元素主要来源于尿素, 而 Fe、Mn 元素的摩尔比与前驱体投加的摩尔比相近, 且 Fe(2p)、Mn(2p) 在结合能为

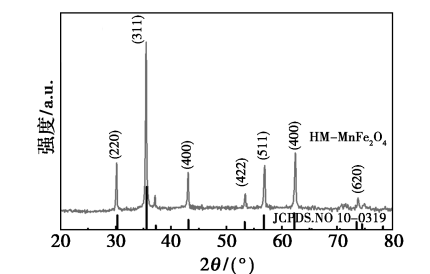
710.8、641.4 eV 分别对应 Fe(III) 和 Mn(II), 这与 HM-MnFe₂O₄ 价态相符。O(1s) 在 530.02、531.90 eV 的出峰可以归因于金属氧化物(Fe—O 或 Mn—O) 的表面晶格氧(O_{latt}) 和表面吸附氧(O_{ads})。

HM-MnFe₂O₄ 的 BET/BJH 图如图 2(c) 所示。从图 2(c) 中可以看出, HM-MnFe₂O₄ 具有典型的滞后回线 IV 等温线, 表明存在多层吸附现象。HM-MnFe₂O₄ 材料的比表面积、孔体积和孔径分别为 50.20 m²/g、0.056 cm³/g、12.35 nm。结果表明所制备的 HM-MnFe₂O₄ 具有发达的孔隙结构, 其纳米结

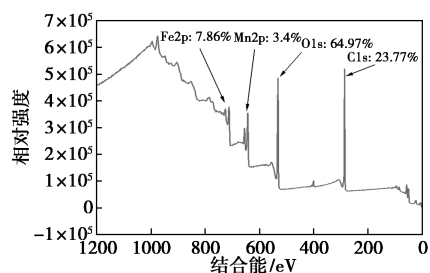
构的尺寸和形貌对其催化活性起着重要作用^[9]。

HM-MnFe₂O₄ 的 VSM 图如图 2(d) 所示。从图 2(d) 中可以看出, 磁滞线呈现出良好 S 型, 说明 HM-MnFe₂O₄ 的磁性无滞性, 具有超顺磁性。HM-MnFe₂O₄ 的磁强度最高达 70.837 emu/g, 可通过外加磁场对材料进行磁回收分离。

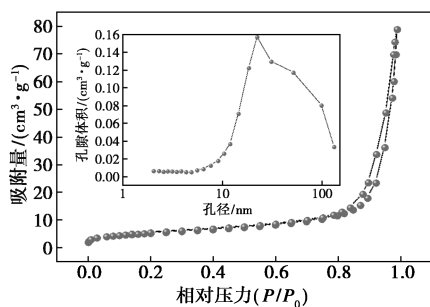
为了进一步确定 HM-MnFe₂O₄ 的元素组成和相对价态, 对 XPS 进行了精细谱研究, 结果如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, C 1s 谱在 284.82、285.74 eV 和 289.33 eV 处分为 3 个拟合峰, 分别对应 3 个不同的碳原子官能团: C—C/C=C、C—O—O



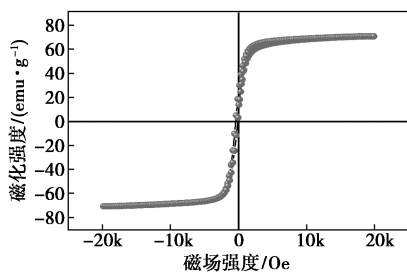
(a) XRD 图



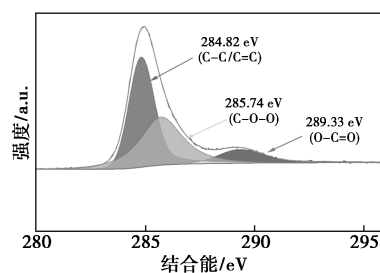
(b) XPS 图



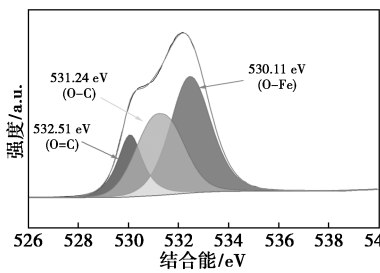
(c) BET/BJH 图



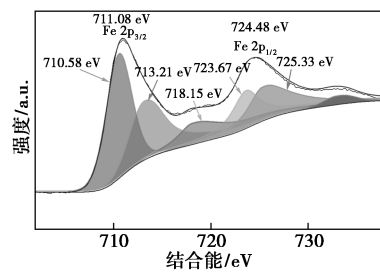
(d) VSM 图



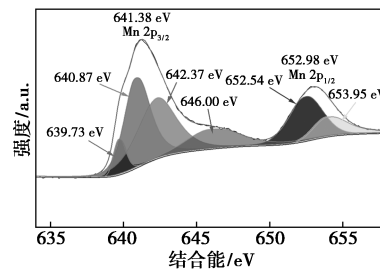
(a) C 1s 图



(b) O 1s 图



(c) Fe 2p 图



(d) Mn 2p 图

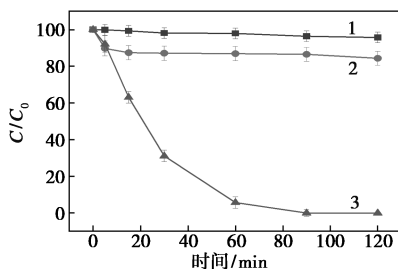
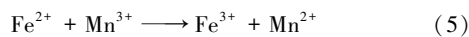
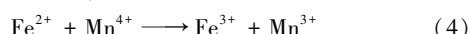
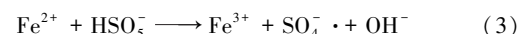
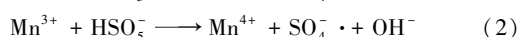
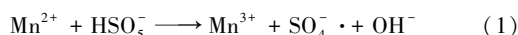
图 2 HM-MnFe₂O₄ 的 XRD、XPS、BET/BJH、VSM 表征结果

图 3 HM-MnFe₂O₄ 中的 C 1s、O 1s、Fe 2p 和 Mn 2p 的 XPS

和 $O=C=O$ 。从图 3(b) 中可以看出, $O 1s$ 光谱在 530.11、531.24 eV 和 532.51 eV 处有 3 个拟合峰, 分别来自 $HM-MnFe_2O_4$ 氧化物中的 O^{2-} 和氧空位。从图 3(c) 中可以看出, 在结合能为 711.08 eV 和 724.48 eV 处有 2 个峰, 分别属于 $Fe 2p_{3/2}$ 和 $Fe 2p_{1/2}$ 轨道。 $Fe 2p_{3/2}$ 在 718.15 eV 处的伴生峰表明复合材料中 $Fe(III)$ 的存在。从图 3(d) 中可以看出, 结合能 641.38 eV 和 652.98 eV 处的 2 个典型峰分别为 $Mn 2p_{3/2}$ 和 $Mn 2p_{1/2}$, 表明 Mn 以二价形式存在。 $Mn 2p_{3/2}$ 在 646.00 eV 处显示的卫星峰表明材料中 $Mn(II)$ 的存在。

2.2 降解体系的确定

为了确定 TMP 的降解体系, 分别采用 $HM-MnFe_2O_4$ 、PMS 和 $HM-MnFe_2O_4/PMS$ 体系对 100 mL 初始质量浓度为 10.0 mg/L 的 TMP 进行降解实验。在预定时间内取样, 对比 3 种降解体系对 TMP 的降解效果, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 单独投加 $HM-MnFe_2O_4$ 或 PMS 均无明显的降解效果, 而采用 $HM-MnFe_2O_4/PMS$ 体系时, 60 min 时 TMP 的降解效率达到 90% 以上, 说明 $HM-MnFe_2O_4$ 具有活化 PMS 的作用。这是因为金属离子的氧化态决定其催化性能, $HM-MnFe_2O_4$ 中的金属离子很容易的得失电子, $HM-MnFe_2O_4$ 表面的所有 $Mn(II)$ 、 $Mn(III)$ 和 $Fe(II)$ 等活性位点均可活化 PMS, 各离子价态转化过程中的电子转移也有助于 PMS 的活化产生自由基^[10]:



1—PMS; 2— $HM-MnFe_2O_4$; 3— $HM-MnFe_2O_4/PMS$

图 4 降解体系的确定

2.3 $HM-MnFe_2O_4$ 质量浓度对降解效率的影响

当 PMS 初始浓度为 3.0 mmol/L 时, 于体系中投加一系列不同质量浓度的 $HM-MnFe_2O_4$ (0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.30 g/L) 配成悬浊液, 重复 1.3

催化实验步骤, $HM-MnFe_2O_4$ 质量浓度对降解效率的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 随着投加质量浓度的提高, TMP 的降解效率明显增强, 而当质量浓度大于 0.20 g/L 时, TMP 降解率均可达到 100%, 这主要是由于反应位点随着催化剂的增加而增加, 产生更多的自由基参与反应^[11-12]。从经济角度考虑, 选择 0.20 g/L 作为 $HM-MnFe_2O_4$ 的最佳投加质量浓度。

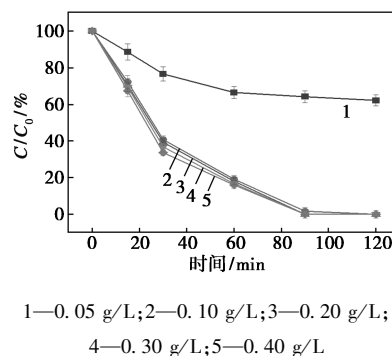
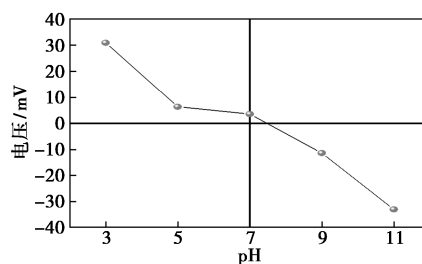


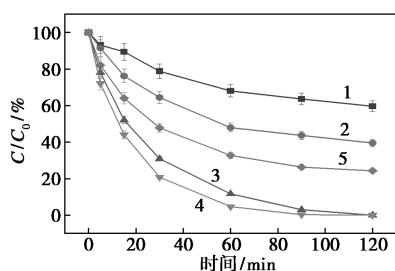
图 5 $HM-MnFe_2O_4$ 质量浓度对降解效率的影响

2.4 pH 对降解效率的影响

当 PMS 初始浓度为 3.0 mmol/L、 $HM-MnFe_2O_4$ 投加质量浓度为 0.20 g/L 时, 调节溶液至不同的初始 pH 进行催化实验, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 酸碱度对 TMP 的降解率有很大影响, $HM-MnFe_2O_4/PMS$ 在中性或偏碱的条件下更有利于 TMP 的降解。这是由于 $HM-MnFe_2O_4$ 的等电点为 7.48, 当 $pH > 7.48$ 时, $HM-MnFe_2O_4$ 本身带负电, $HM-MnFe_2O_4$ 与 TMP 之间的静电斥力随 pH 的增加而降低。由于 TMP (II)/TMP (I)/TMP ($pK_{a1} = 3.2$, $pK_{a2} = 7.1$) 中 TMP 组分在反应过程中占主导地位^[13-14]。初始 pH 对 TMP 去除的影响归因于催化剂和污染物之间的静电相互作用。当 pH 达到 11.0 时, TMP 的降解效率受抑制是体系的 pH 大于 PMS 第 2 次酸分解 ($pK_{a2} = 9.4$)^[15], 体系中 SO_5^{2-} 的氧化效果低于 HSO_5^- , 使得降解效率降低^[16]。故选择 $pH = 9.0$ 作为最佳酸碱度。



(a) pH 对降解速率的影响



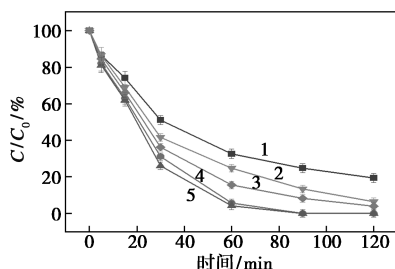
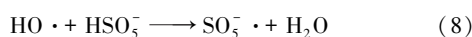
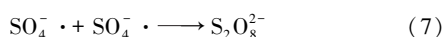
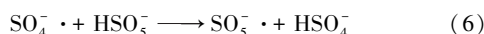
1—3.0;2—5.0;3—7.0;4—9.0;5—11.0

(b) pH 对降解效率的影响

图 6 pH 对降解速率及效率的影响

2.5 PMS 浓度对降解效率的影响

在 pH = 9.0、HM-MnFe₂O₄ 投加质量浓度为 0.20 g/L 时,考察 PMS 浓度(1.0、2.0、3.0、4.0 mmol/L 和 5.0 mmol/L)对降解效率的影响,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,TMP 降解效率随着 PMS 浓度的增加而增加,当 PMS 浓度达到 3.0 mmol/L 时,TMP 几乎可以被完全去除。当 PMS 浓度进一步增高时会发生自由基自猝灭[见式(6)~式(8)],导致降解效率降低^[17]。因此最优 PMS 浓度为 3.0 mmol/L。



1—1.0 mmol/L;2—2.0 mmol/L;3—3.0 mmol/L;

4—4.0 mmol/L;5—5.0 mmol/L

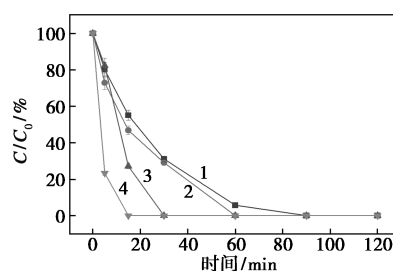
图 7 PMS 浓度对降解效率的影响

2.6 共存组分对降解效率的影响

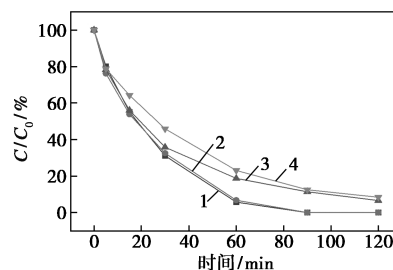
在 TMP 初始质量浓度为 10.0 mg/L、pH = 9.0、HM-MnFe₂O₄ 投加质量浓度为 0.20 g/L、PMS 浓度为 3.0 mmol/L 的最优降解条件下,分别考察无机阴离子(Cl⁻、HCO₃⁻)、金属离子(Cu²⁺)和腐殖酸(HA)对降解效率的影响,结果如图 8 所示。

2.6.1 Cl⁻ 的影响

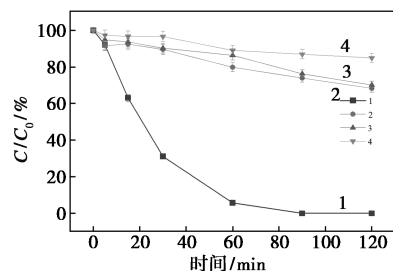
从图 8(a)中可以看出,TMP 的降解速率随着 Cl⁻ 浓度的增加而增加,说明 Cl⁻ 在此降解体系中参与了 HM-MnFe₂O₄ 活化 PMS 对 TMP 的降解过程。这是因为在降解体系中,增加的 Cl⁻ 会与 HSO₅⁻ 发生反应生成活性氯,见式(9)~式(13)。此外,在碱性



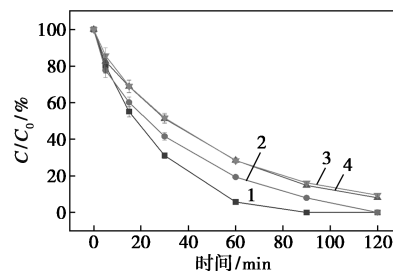
(a) Cl⁻ 对降解速率的影响



(b) HCO₃⁻ 对降解速率的影响



(c) Cu²⁺ 对降解速率的影响

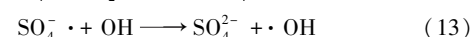
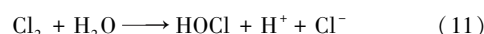
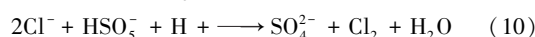
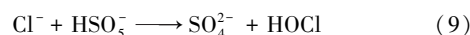


(d) HA 对降解速率的影响

1—0 mmol/L;2—1.0 mmol/L;3—10.0 mmol/L;4—100.0 mmol/L

图 8 共存组分(Cl⁻、HCO₃⁻、Cu²⁺、HA)对降解效率的影响

条件下,SO₄^{·-} 会氧化水或 OH⁻ 生成 ·OH,对 PMS 存在碱活化作用,使 PMS 处于激发态,从而与 Cl⁻ 反应生成更多的活性氯物质^[18],进一步提高了降解效率。为考察其他共存组分对降解效率的影响,在后续实验中预先不引入 Cl⁻。



2.6.2 HCO₃⁻的影响

HCO₃⁻ 是水体中普遍存在的一种阴离子,也是一种重要的 SO₄⁻·和·OH 淬灭剂,还对 ¹O₂ 的产生存在限制作用^[19]。从图 8(b)中可以看出,随着 HCO₃⁻ 浓度的增大,TMP 的降解效率受到抑制。HCO₃⁻ 与大多数有机物的反应速率常数要比 SO₄⁻·和·OH 低得多^[20],所以 HCO₃⁻ 浓度的提高会减小体系中的游离基的量,阻碍其与 TMP 反应,从而导致降解效率降低^[21]。

2.6.3 Cu²⁺的影响

重金属离子含量在畜牧废水中也较高,故在最优降解条件下分别引入不同浓度的 Cu²⁺ 考察其对降解效率的影响。从图 8(c)中可以看出,随着 Cu²⁺ 浓度的增加,降解效率呈下降趋势,这是因为溶液中过量的 Cu²⁺ 在短时间内活化过硫酸盐产生过多的自由基^[22],促使自由基过量从而发生自猝灭效应,导致降解效率下降,当浓度达 100.0 mmol/L 时,去除效果仅有 10%左右。

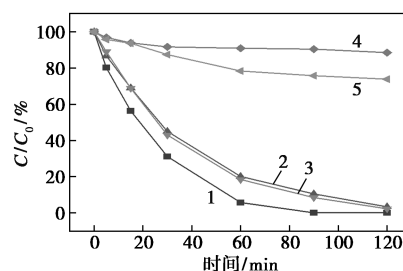
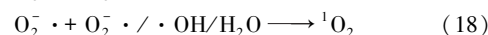
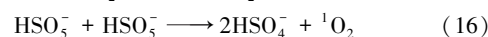
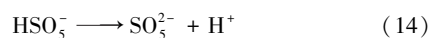
2.6.4 HA 的影响

腐植酸(HA)在天然水生环境中普遍存在,会对 TMP 的降解造成影响。从图 8(d)中可以看出,随着 HA 浓度的增加,TMP 的降解效率不断降低。当 HA 浓度增加到 100.0 mmol/L 时,TMP 的降解率下降了约 10%。原因是:一方面,HA 对 HO·($k_{HA}/\cdot OH = 1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和 SO₄⁻·($k_{HA}/\text{SO}_4^{\cdot-} = 6.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)自由基有一定的猝灭作用;另一方面,HA 含有富电子基团(如羧基和酚羟基)占据 HM-MnFe₂O₄ 表面的活性位点,从而抑制 TMP 的降解^[23]。

2.7 自由基猝灭实验

通过分别引入 EtOH、TBA、FFA 和 BQ 不同的猝灭剂考察对 TMP 的降解效率的影响,初步推测可能产生的自由基类型,结果如图 9 所示。其中 EtOH 能有效猝灭反应体系 SO₄⁻·($k_{EtOH}/\text{SO}_4^{\cdot-} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和·OH($k_{EtOH}/\cdot OH = 9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),而 TBA 猝灭·OH($k_{TBA}/\cdot OH = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)对阻止催化降解反应过程的效果较好。此外,FFA 常用作 ¹O₂($k_{FFA}/^1\text{O}_2 = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)的猝灭剂,BQ 则作为 O₂⁻·的猝灭剂($k_{BQ}/\cdot O_2 = 2.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。从图 9 可知,在 HM-MnFe₂O₄/PMS 体系中加入 EtOH 和 TBA,发现无明显抑制效果;然而,当体系中加入 BQ 时,TMP 的去除率仅为 21%;当投加 FFA 时,降解效率只有约 8%。当投加相同浓度的 EtOH 和 TBA 时,体系受到的抑制效率几乎相同,说明降

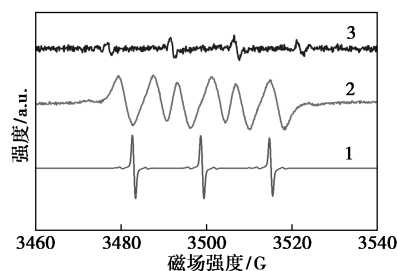
解 TMP 的自由基为·OH。在 FFA 和 BQ 淬灭作用下,降解效率大幅度降低,说明反应体系中产生了 ¹O₂ 和 O₂⁻·,见式(14)~式(18),这两者是该反应体系的主要氧化物种。EPR 图谱表明,反应体系中存在自由基(·OH 和 O₂⁻·)和非自由基(¹O₂)物种参与 HM-MnFe₂O₄/PMS 体系对污染物的降解。HM-MnFe₂O₄/PMS 降解 TMP 体系中的反应机理如图 10 所示^[7,24]。首先,在 MnFe₂O₄ 尖晶石结构的八面体位置,铁、锰离子对 PMS 具有较高的催化活性;其次,活性位点在固液界面发生价态变化,铁和锰离子作为电子供体,HSO₅⁻ 作为电子受体产生·OH、O₂⁻·和 ¹O₂。最后,TMP 与各种氧化活性物质反应。



1—Control; 2—1.0 mmol/L EtOH; 3—1.0 mmol/L TBA;

4—1.0 mmol/L FFA; 5—1.0 mmol/L BQ

(a) 自由基猝灭对降解率的影响



1—TEMP-¹O₂; 2—DMPO-¹O₂; 3—DMPO-OH

(b) EPR 图谱

图 9 自由基猝灭对降解率的影响

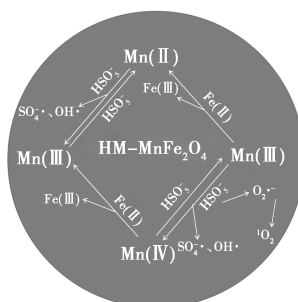


图 10 HM-MnFe₂O₄ 活化 PMS 的机理

2.8 催化剂的重复性研究

在最优降解条件下重复进行 6 次 HM-MnFe₂O₄ 活化 PMS 降解 TMP 的材料回用实验,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,材料使用 6 次后对 TMP 仍具有理想的降解效率,可达 92.3%,因此, HM-MnFe₂O₄ 活化 PMS 降解 TMP 可有效投入实际应用。同时还对催化反应中锰、铁离子的溶出质量浓度进行测定,结果表明体系中 Mn 和 Fe 溶出质量浓度均低于国家标准,避免二次污染。

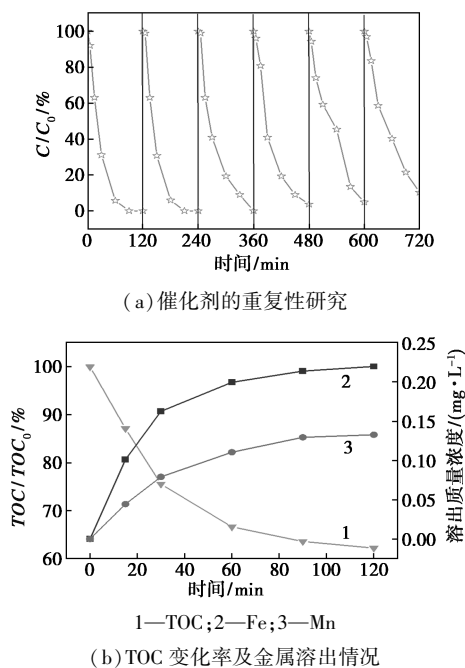


图 11 材料的重复利用、TOC 变化率及金属溶出情况

此外,由图 11(b)中可知,前 30 min 内 HM-MnFe₂O₄/PMS 体系下 TOC 变化速率较快,而当反应进行到 30~120 min 时,TOC 的变化速率明显减缓,最终去除率保持在 37.84%。原因是随着反应的进行,反应体系中 PMS 浓度降低;另外,随着反应的进行,伴随着中间产物生成。

3 结论

成功合成的 HM-MnFe₂O₄ 纳米材料具有良好 PMS 活化效率。在优化的实验条件下,120 min 内可将 10.0 mg/L 的 TMP 完全去除。经过系统研究发现, HM-MnFe₂O₄ 和 PMS 的用量与 TMP 降解率呈正相关,pH 对 TMP 的降解也有很大影响。此外,当该催化体系中存在 Cl⁻ 时,对催化效率影响较大。实验结果证明,0.20 g/L 的 HM-MnFe₂O₄ 可以在中性或中性偏碱条件下活化 3.0 mmol/L 的 PMS 高效

降解 10.0 mg/L 的 TMP。电子自旋共振和自由基猝灭实验表明, HM-MnFe₂O₄/PMS 体系中存在 2 种活性物种: 自由基(·OH 和 O₂⁻) 和非自由基(¹O₂)。连续 6 次 HM-MnFe₂O₄/PMS 体系循环实验验证了材料在反应过程中稳定的回收和降解能力,可被用作去除环境水体中难降解有机污染物的有效手段。

参考文献

- [1] Zhang Z, Yang Q, Wang J. Degradation of trimethoprim by gamma irradiation in the presence of persulfate [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 127: 85-91.
- [2] Adil S, Maryam B, Kim E, et al. Individual and simultaneous degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim by ozone, ozone/hydrogen peroxide and ozone/persulfate processes: A comparative study [J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109889.
- [3] Ibarguen-López H, López-Balanta B, Betancourt-Buitrago L, et al. Degradation of hexacyanoferrate(III) ion by the coupling of the ultraviolet light and the activation of persulfate at basic pH [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106233.
- [4] Ji Y, Xie W, Fan Y, et al. Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 16-24.
- [5] Bolade O P, Adeniyi K O, Williams A B, et al. Remediation and optimization of petroleum hydrocarbons degradation in contaminated water using alkaline activated persulphate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105801.
- [6] Lotgering F K. Semiconduction and cation valencies in manganese ferrites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1964, 25(1): 95-103.
- [7] Tang S, Zhao M, Yuan D, et al. MnFe₂O₄ nanoparticles promoted electrochemical oxidation coupling with persulfate activation for tetracycline degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117690.
- [8] Du J, Xu W, Liu J, et al. Efficient degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with a novel developed carbon-based MnFe₂O₄ composite catalyst [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(4): 1135-1145.
- [9] Wei J, Li H, Mao S, et al. Effect of particle morphology on the photocatalytic activity of BiFeO₃ microcrystallites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23(10): 1869-1874.
- [10] Yang Q, Yang X, Yan Y, et al. Heterogeneous activation of peroxy-monosulfate by different ferromanganese oxides for tetracycline degradation: Structure dependence and catalytic mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 263-270.
- [11] Liu Y, Guo H, Zhang Y, et al. Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxy-monosulfate activation by carbonized resin with Co doping: Performance, mechanism and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 717-726.
- [12] Peng L, Duan X, Shang Y, et al. Engineered carbon supported single iron atom sites and iron clusters from Fe-rich Enteromorpha for Fenton-like reactions via nonradical pathways [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 287: 119963.

(下转第 168 页)

- NTC films by Al ion implantation[J]. *Vacuum*, 2023, 208: 111704.
- [12] De Andrade A M, Kullgren J, Broqvist P. Controlling the metal work function through atomic-scale surface engineering[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 589: 152932.
- [13] Ma C, Wang L, Ren W, *et al.* Temperature-induced work function changes in $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(83): 67738–67741.
- [14] Greiner M T, Chai L, Helander M G, *et al.* Transition metal oxide work functions; The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4557–4568.
- [15] Çoban Özkan D, Türk A, Celik E. Synthesis and characterizations of LaMnO_3 perovskite powders using sol-gel method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(11): 15544–15562.
- [16] Toh A K J, Ng V. Tomographic imaging using conductive atomic force microscopy [J]. *Materials Characterization*, 2022, 186: 111783.
- [17] Lin L, Jacobs R, Ma T, *et al.* Work Function: Fundamentals, Measurement, Calculation, Engineering, and Applications [J]. *Physical Review Applied*, 2023, 19(3): 037001.
- [18] Mansour A E, Kim H, Park S, *et al.* Conductive polymer work function changes due to residual water: Impact of temperature-dependent dielectric constant [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(10): 2000408.
- [19] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(8): 605–625.
- [20] Leung T C, Kao C L, Su W S, *et al.* Relationship between surface dipole, work function and charge transfer; Some exceptions to an established rule [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(19): 195408.
- [21] Zhang H, Wang Y, Zhai C. Construction of a novel p-n heterojunction CdS QDs/LaMnO_3 composite for photodegradation of oxytetracycline [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 144: 106568.
- [22] Flores-Lasluisa J X, Huerta F, Cazorla-Amorós D, *et al.* Manganese oxides/ LaMnO_3 perovskite materials and their application in the oxygen reduction reaction [J]. *Energy*, 2022, 247: 123456.
- [23] Xu H, Ma Y, Zhao S, *et al.* Enhancement of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ support in LaMnO_3 for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(68): 63559–63567.
- [24] Blackmore R H, Rivas M E, Tierney G F, *et al.* The electronic structure, surface properties, and in situ N_2O decomposition of mechanochemically synthesised LaMnO_3 [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22(34): 18774–18787.
- [25] Wang S, Yang B, Wang X, *et al.* Wafer-scale, uniform and stable Mn-Co-Fe-Zn-O thin films for NTC thermistor and its application in heat flux detecting [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 357: 114403.
- [26] Yin Y, Wu J, Zhou W, *et al.* Effects of deposition temperature on microstructure, cation distribution and electrical properties of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films grown by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153705.
- [27] He Q, Zhang X, Hao H, *et al.* High-temperature electronic transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(17): 2867–2871. ■
-
- (上接第 162 页)
- [13] Zhang R, Sun P, Boyer T H, *et al.* Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, and UV/PDS [J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(5): 3056–3066.
- [14] Liu Y, Guo H, Zhang Y, *et al.* Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxymonosulfate activation by carbonized resin with Co doping: Performance, mechanism and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 717–726.
- [15] Wang Q, Shao Y, Gao N, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by Al_2O_3 -based CoFe_2O_4 for the degradation of sulfachloropyridazine sodium; Kinetics and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 176–185.
- [16] Giannakis S, Lin K A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [17] Li H, Yang Y, Li X, *et al.* Enhanced degradation mechanism of sulfamethazine by vacuum ultraviolet/persulfate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106489.
- [18] 任彩文. 磁性纳米铁活化过硫酸盐同时去除 Cr(VI) 和三氯生/甲氧苄啶的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [19] Zeng Z, Khan A, Wang Z, *et al.* Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure-performance relationship [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125425.
- [20] Zhao M, Xu R, Chen Z, *et al.* Kinetics and mechanisms of dimiconazole degradation by $\alpha\text{-MnO}_2$ activated peroxymonosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119850.
- [21] Feng Y, Sang W, Deng Z, *et al.* Co-N-C@ SiO_2 core@shell architectures enhanced stability to activate peroxymonosulfate (PMS) for efficient sulfamethoxazole degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119783.
- [22] 张磊. 微波活化过硫酸盐处理选矿废水中残余有机药剂的研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [23] Song Q, Feng Y, Wang Z, *et al.* Degradation of triphenyl phosphate (TPhP) by CoFe_2O_4 -activated peroxymonosulfate oxidation process; Kinetics, pathways, and mechanisms [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 681: 331–338.
- [24] Hao H, Zhang Q, Qiu Y, *et al.* Insight into the degradation of Orange G by persulfate activated with biochar modified by iron and manganese oxides: Synergism between Fe and Mn [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101470. ■