

## 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及其催化 降解水中磺胺甲恶唑研究

陈苗<sup>1,2</sup>, 胡春华<sup>1</sup>, 郭昌胜<sup>2</sup>, 吴代赦<sup>1</sup>, 徐建<sup>2</sup>

(1. 南昌大学 资源环境与化工学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330031; 2. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

**摘要:** 旨在构建一种高效绿色的去除水环境中磺胺甲恶唑(SMZ)的方法。采用溶剂热法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒, 并利用 XRD、磁滞回线、SEM 及 TEM 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行了物相和形貌的表征。研究了 SMZ 在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成的非均相 Fenton 体系中的催化氧化特征, 并考察了 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度及催化剂用量对 SMZ 催化氧化的影响。结果表明: 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒呈微球形, 具有很强的顺磁性, 平均粒径约 250 nm, 能够有效地活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  并高效降解 SMZ。在 25  $^{\circ}\text{C}$ , pH = 3,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量为 1.0 g/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 5.0  $\mu\text{L}/\text{mL}$  时, 所建立  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系能在 5 min 内几乎完全降解 20 mg/L 的 SMZ。循环实验表明, 所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒具有较好的稳定性。该实验结论可为水体中 SMZ 的去除提供一定的理论参考。

**关键词:** 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒; 磁性材料; 磺胺甲恶唑; 降解机制; 水处理

中图分类号: X787

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2018)05-0046-07

## Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic nanoparticles and its application in catalytic degradation of sulfamethoxazole in water

CHEN Miao<sup>1,2</sup>, HU Chunhua<sup>1</sup>, GUO Changsheng<sup>2</sup>, WU Daishe<sup>1</sup>, XU Jian<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** This paper aims to establish a efficient and green method to remove sulfamethoxazole (SMZ) in water environment. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles were synthesized via a solvothermal method, and the structure and morphology of the prepared materials were characterized by a series of techniques including XRD, magnetic performance testing, SEM and TEM. The catalytic oxidation characteristics of SMZ in the heterogeneous Fenton system of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ , as well as the influences of the variables such as pH value,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and catalyst dosage on the degradation processes were investigated. The results showed that the prepared  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were microspherical with an average particle size of about 250 nm, it has strong paramagnetism and could effectively activate  $\text{H}_2\text{O}_2$  to produce  $\cdot\text{OH}$ , which could degrade SMZ efficiently. In the  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  oxidation system, 20 mg/L of SMZ was almost completely degraded within 5 min under the condition of pH at 3, and a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dosage of 1.0 g/L and a  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage of 5.0  $\mu\text{L}/\text{mL}$  at 25  $^{\circ}\text{C}$ . The cycle experiments showed that the synthesized samples possessed the excellent stability. The experimental results in this study could provide some theoretical references for SMX removal in the aqueous environment.

**Key words:** magnetic nano -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; magnetic material; sulfamethoxazole; degradation mechanism; water treatment

收稿日期: 2017-12-29; 修回日期: 2018-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51208482)

作者简介: 陈苗(1991-), 女, 湖北随州人, 硕士研究生, 研究方向为水环境污染防治技术。

通讯作者: 胡春华(1976-), 男, 湖南永州人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为水环境化学。

## 1 研究背景

磺胺类抗生素是一种重要的抑菌试剂,因其杀菌效果明显,价格低廉、具有广谱性等优点而广泛应用于医疗、畜牧养殖和渔业养殖等领域<sup>[1]</sup>。该类抗生素在被人或动物服用后,仅 20% ~ 40% 能被吸收并发挥药效<sup>[2]</sup>,其余大部分药物不能被有机体完全代谢,大量未被利用的母体化合物及代谢产物可能通过各种不同的方式进入水环境。传统工艺的污水处理厂由于对磺胺类药物去除效率有限,未经去除的抗生素最终扩散到地表水、地下水或沉积物,从而影响整个生态系统的良性循环,可能诱导产生大量的耐药致病菌,最终影响到人类的健康<sup>[3]</sup>。磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMZ)是磺胺类抗生素的一种,因其含有大量抑菌性有机物,难以用生物法将其去除<sup>[4]</sup>。水体中 SMZ 的去除方法主要有吸附法,高级氧化技术(AOPs)、光催化降解法等,但这些水处理技术均存在一定的缺陷,例如,吸附法易造成二次污染,AOPs 存在高能耗、高成本等问题,光催化降解无法投入大范围实际生产等<sup>[5-8]</sup>。因此,研发一种高效且成本低、效益好的去除水环境中抗生素类污染物的技术非常重要。

磁性纳米材料因其良好的分散性、稳定性及易回收的特性受到研究者的广泛关注<sup>[9]</sup>。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  属立方晶系,呈反尖晶石结构,因其具有粒径小、比表面积大等优点,广泛应用于医疗、染料废水及生活污水中有机污染物和重金属的去除<sup>[10-15]</sup>。近年来研究表明,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子具有类似于过氧化物酶的特性<sup>[16]</sup>,可以催化氧化过氧化氢产生  $\cdot\text{OH}$ ,从而降解水环境中的有机污染物。传统的均相 Fenton 法是利用  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生  $\cdot\text{OH}$  来氧化降解污染物。其主要存在 pH 响应范围窄、催化剂无法循环利用、 $\text{H}_2\text{O}_2$  利用效率低等问题<sup>[17]</sup>。而磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的非均相类 Fenton 反应在处理水体中污染物时能克服以上缺点,其运行成本低、催化剂可循环利用且不产生二次污染<sup>[18]</sup>。何洁等<sup>[19]</sup>利用纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 体系降解邻苯二酚,发现纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  能快速去除溶液中的邻苯二酚和总有机碳(TOC),并能迅速催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解。孙正男等<sup>[20]</sup>以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  为催化剂的非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解率最高可达 99.7%。然而,目前针对采用磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 Fenton 法去除水中的磺胺类抗生素研究鲜见报道。本文采用溶剂热法制备了顺磁性

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,对其结构进行了表征,并将其运用于 Fenton 法去除水体中的 SMZ,并探讨不同 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度及催化剂用量对 SMZ 降解效率的影响,加入  $\cdot\text{OH}$  捕获剂叔丁醇来探讨降解机制,为治理抗生素的环境污染提供理论和技术支持。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验试剂

六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),醋酸钠( $\text{NaAc}$ ),乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ),叔丁醇( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ),质量分数为 30% 的双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),盐酸( $\text{HCl}$ )和氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )均为分析纯,购买自国药集团化学试剂有限公司。磺胺甲恶唑(纯度 > 98%)由 Sigma-Aldrich 公司提供。甲醇、乙腈为色谱纯,购买自德国 Merck 公司,实验用水均为超纯水。

### 2.2 催化剂的制备与表征

2.2.1 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备 分别称取 1.5 g 的六水合氯化铁,1.0 g 的 PVP,2.0 g 的醋酸钠溶解在 30 mL 的乙二醇溶液中,混合搅拌 2 h 至完全溶解,然后转移至 50 mL 反应釜中在 200 °C 条件下反应 8 h,自然冷却后用外加磁场进行分离,分离后用乙醇和水分别洗涤 3 次,真空 60 °C 干燥 24 h 即可得到磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。

2.2.2 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表征 采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 advance, 德国 Bruker 公司)对样品的晶体结构进行分析。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, JMS-6301F, 德国里奥公司)和透射电镜(TEM, 日立, HT7700)分析复合材料的表面形貌、晶粒尺寸和微观结构。合成样品的磁滞曲线通过振动样品磁强计(VSM, LakeShore 7307)测定。

### 2.3 实验方法

在室内自然环境下,将 SMZ 置于 50 mL 聚乙烯塑料瓶中,反应溶液为 20 mL,SMZ 的初始浓度为 20 mg/L。溶液中加入一定剂量的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料,超声处理 1 min,溶液 pH 值用 0.10 mol/L 的氢氧化钠和盐酸溶液调整到设定值。反应溶液在可控温度摇床中( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )以 200 r/min 的速度平衡 60 min,取 1 mL 反应溶液测定降解前 SMZ 的浓度,然后在溶液中加入特定剂量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ (质量分数为 30%),开始反应,每隔一定时间取样 1 mL。将取出的样品经磁分离后,取上清液测定 SMZ 的浓度。

### 2.4 分析方法

上清液中 SMZ 的浓度采用 Agilent 1200 高效液

相色谱仪(HPLC)分析检测,色谱条件:检测器为二极管阵列检测器;色谱柱为 Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 (2.1 × 100 mm, 3.5 μm);流动相由体积比为甲醇:水(含 0.1% 甲酸) = 35:65 的溶液组成,流速为 0.2 mL/min,进样体积为 20 μL,紫外检测波长为 265 nm,柱温为 30 ℃。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 物相与形貌的表征

图 1 为溶剂热法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图谱,将其与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准图谱(JCPDS PDF #65-3107)作对比,发现本次制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 衍射峰与其完全吻合,并且没有其他杂质衍射峰,而  $2\theta = 18.12^\circ, 30.18^\circ, 35.49^\circ, 43.11^\circ, 53.61^\circ, 57.15^\circ$  和  $62.82^\circ$  对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准图谱中的反尖晶石结构。说明成功制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料,且所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒纯度较高。合成样品衍射峰的峰形尖锐,说明样品的结晶度良好。

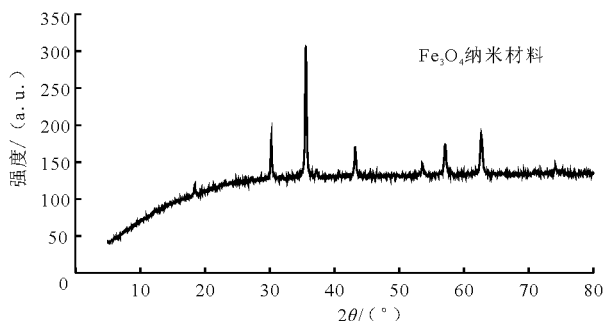


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 X 射线衍射图谱

图 2 为本研究制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒不同放大倍数的 SEM 图,从图 2 可以看出,制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒形态规整,呈规则的球形,尺寸在 200 ~ 250 nm 之间。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒部分颗粒发生了团聚,这是由于磁性材料的颗粒之间存在磁吸引的原因。

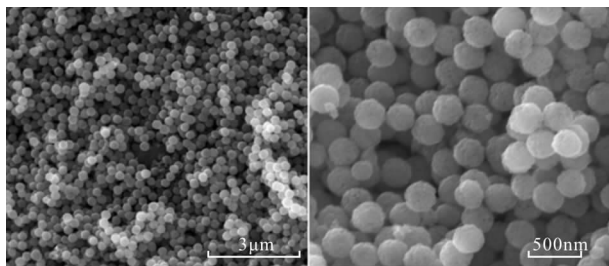


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的扫描电镜图

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的磁滞回线,由图 3 可知,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的磁滞和矫顽力均为 0,表明纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有很强的顺磁性。饱和磁强度为 88.6

$\text{Am}^2/\text{kg}$ ,有报道表明当磁性材料的最大饱和磁强度为  $16.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$  时,用一个普通磁铁即可将其从溶液中分离出来<sup>[21]</sup>。因此,本实验中制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒可以满足磁分离的要求。

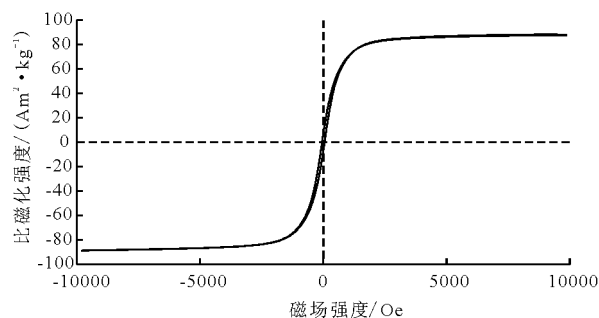


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的磁滞回线

#### 3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒催化降解 SMZ 的影响因素

**3.2.1 不同初始 pH 值** 在催化剂用量为 1.0 g/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 10.0 μL/mL,  $T = 25^\circ\text{C}$  的条件下,考察了溶液酸度 ( $\text{pH} = 3, 5, 7, 9$ ) 对 SMZ (20 mg/L) 降解的影响。结果如图 4 所示,溶液酸度显著影响 SMZ 的降解率。随着 pH 值的升高, SMZ 的降解率显著下降,当  $\text{pH} = 3$  时, SMZ 的降解速度最快, 2 min 时降解率达到 98.3%, 随着时间延长,其降解率没有显著变化,始终维持在 98.0% ~ 99.0% 之间。当  $\text{pH} = 5$  时, SMZ 的降解速度明显减缓,但仍然存在一定的降解效果,在 2 min 时降解率为 42.8%, 并且降解率随着时间缓慢提高,在 100 min 时降解率为 62.3%。当  $\text{pH} = 7$  时, SMZ 的降解率很低,降解效果最差,反应 100 min 后降解率仅为 11.4%。当 pH 继续提高到 9 时,降解速率虽然稍有提高,但降解率仍然很低,100 min 时仅为 16.2%。溶液初始  $\text{pH} = 3$  时, SMZ 的降解率最高,可能的原因是  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性介质中的氧化电位高于在碱性介质中的氧化电位<sup>[22]</sup>。当  $\text{pH} > 4$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  变成  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  进而形成络合物,影响了 Fenton 试剂的催化效果<sup>[23]</sup>。另一方面可能是因为在碱性条件下,溶液中会产生更多的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等离子,它们能在一定程度上清除自由基,导致  $\cdot\text{OH}$  浓度降低<sup>[24]</sup>。而且当溶液的 pH 升高至中性或碱性时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ , 减少了  $\cdot\text{OH}$  的产生,而  $\cdot\text{OH}$  是 Fenton 系统中最主要的氧化剂<sup>[25]</sup>, 因此 SMZ 的降解率下降。上述结果表明,溶液初始 pH 值显著影响了 SMZ 的降解效果,本次实验中  $\text{pH} = 3$  是 Fenton 及类 Fenton 反应最佳的 pH 值,随着 pH 值升

高, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的稳定性会变差且铁的沉淀会增加<sup>[26]</sup>, 因此后续实验中溶液初始酸度均设置为 pH = 3。

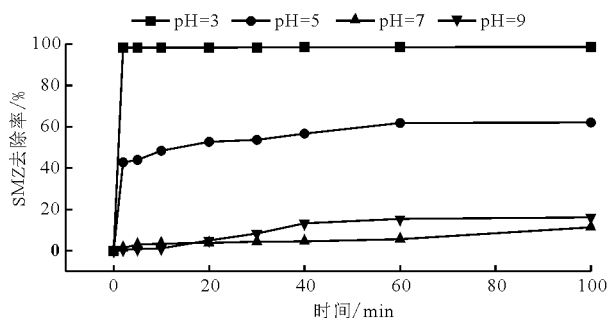
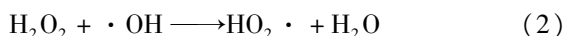
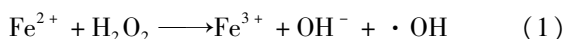


图4 不同 pH 值下 SMZ 的降解效果

**3.2.2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的影响** 在催化剂用量为 1.0 g/L, 溶液 pH = 3, T = 25℃ 的条件下, 考察了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 (0 ~ 10.0 μL/mL) 对 SMZ 降解的影响。如图 5 所示, 未加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时, SMZ 基本未发生降解。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的增加, SMZ 的降解率显著升高。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量为 1.0 μL/mL 时, 60 min 后 SMZ 的降解率为 38.9%。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度升高至 5.0 μL/mL 时, SMZ 在 5 min 时降解率为 86.4%, 至 60 min 时, 降解率达 98.7%, 是浓度为 1.0 μL/mL 时的 2.5 倍。而当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度提高至 10.0 μL/mL 时, SMZ 的降解率达到最高值, 其在 2 min 时的降解率高达 96.3%, 60 min 时降解率达 99.6%。相比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 5.0 μL/mL 时, 10.0 μL/mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 SMZ 在 30 min 后的降解率相差不大, 二者降解效果无显著差距, 为考虑实际应用中成本问题, 因此后续实验中将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 5.0 μL/mL 视为最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的提高, 如方程(1)所示反应体系中产生的 ·OH 也越多, SMZ 降解速率也越快, 但降解速度不会一直提高, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度过高时, 没有足够的催化剂来催化其产生 ·OH, 同时会产生如方程(2)所示反应, 致使 ·OH 被消耗, 而 HO<sub>2</sub>· 的氧化性较弱且 HO<sub>2</sub>· 能够捕获 ·OH 导致 ·OH 含量减少, 进而导致 SMZ 降解效率下降<sup>[27]</sup>。



相关研究<sup>[28-30]</sup>表明, 过低浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不足以产生足量的 ·OH 来降解污染物, 而当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 过量时, 会分解产生过量的 ·OH, 它们之间可能会相互作用以清除 ·OH。此外, 高浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也会对 ·OH 产生清除作用。

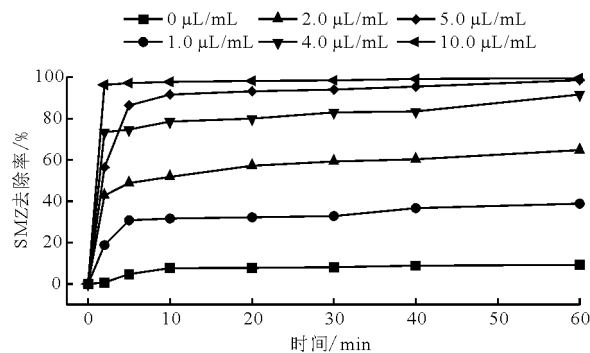
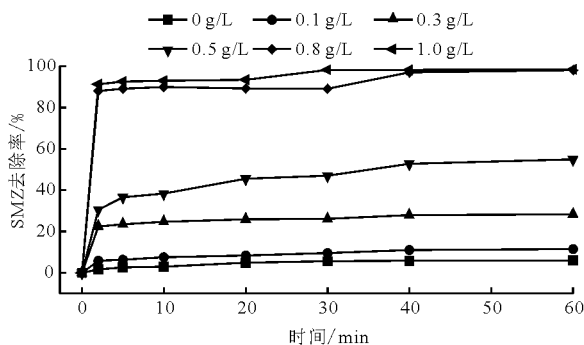


图5 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下 SMZ 的降解效果

**3.2.3 不同催化剂用量的影响** 溶液 pH = 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量为 5.0 μL/mL 时, T = 25℃ 下, 考察了催化剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量 (0 ~ 1.0 g/L) 对 SMZ 降解率的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 未加催化剂时, SMZ 基本未降解, 而随着催化剂用量的增加, SMZ 的降解率显著提升。当催化剂用量为 0.1 g/L 时, SMZ 降解效果不明显, 60 min 时降解率仅为 11.5%。当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量提高到 0.5 g/L 时, SMZ 在 60 min 时的降解率也不高, 仅为 54.9%。这是因为此时催化剂用量太少, 将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化为 ·OH 的数量有限, 导致催化效率较低。随着催化剂用量持续增加, SMZ 降解率逐渐提高, 此时催化剂提供了更多的活性位点, 且反应体系中产生了更多的 ·OH, 促进了降解反应的进行<sup>[31]</sup>。当催化剂浓度为 0.8 g/L 时, SMZ 在 2 min 时的降解率为 88.0%, 至 60 min 时 SMZ 降解率达 98.1%, 此时 SMZ 几乎完全被降解。但随着催化剂浓度进一步提高至 1.0 g/L 时, SMZ 在 2 min 的降解率为 91.3%, 其在 60 min 时的降解率为 98.5%, 相比 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量为 0.8 g/L 时, SMZ 在前 60 min 的降解率并没有明显提高。一方面可能是因为此时催化剂用量已经接近饱和, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 几乎完全消耗, 即使再增加催化剂也没有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能与之反应, 且此时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒部分发生团聚, 减少了催化剂与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的接触面积<sup>[25]</sup>。另一方面, 由于 ·OH 的大量产生和较短的存在寿命, 致使部分 ·OH 在与 SMZ 反应之前已经自身相互发生反应而猝灭, 从而导致 ·OH 浓度的降低<sup>[32]</sup>。以上这些因素可能是导致 SMZ 降解效率没有随着催化剂用量的提高而进一步提升的原因。综合考虑 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量为 1.0 g/L 和 0.8 g/L 时 SMZ 在 40 min 后的降解率相差不大及实际应用成本问题, 将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量为 0.8 g/L 作为最优催化剂用量条件。

图6 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量下 SMZ 的降解效果

3.2.4 回收循环实验 按照上述步骤,在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 反应后,使用磁铁分离纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,用去离子水洗涤并干燥后,再连续重复使用 4 次(反应条件:溶液  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $5.0 \mu\text{L}/\text{mL}$ ,催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量为  $0.8 \text{ g}/\text{L}$ ,反应时间为  $30 \text{ min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ),随着循环使用次数的增加,SMZ 降解率稍有降低,SMZ 的去除率由  $98.3\%$  降到了  $86.3\%$ (图 7)。有研究表明,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在水溶液中容易团聚,而在潮湿的空气中又极易被氧化,这可能是造成纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  类 Fenton 性能不稳定性的主要原因<sup>[33]</sup>。同时,降解过程中逐渐增多的副产物占领了催化剂表面的活性位点,也可能是导致催化剂不能完全发挥作用的原因。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒循环使用 5 次后对 SMZ 的降解率仍然能达到  $86.3\%$ ,说明所制备的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒具有较好的稳定性和可循环利用性。

### 3.3 降解机制探讨

已有研究表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解污染物,是由于生成具有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  与污染物反应,属于类 Fenton 反应<sup>[31, 34-35]</sup>,为了验证这种机理,在溶液  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $5.0 \mu\text{L}/\text{mL}$ ,催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用量为  $0.8 \text{ g}/\text{L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  条件下,考察了  $\cdot\text{OH}$  清除剂叔丁醇(TBA)的用量对 SMZ 降解率的影响,结果见图 8。由图 8 可见,未加入叔丁醇时,SMZ 降解效果最好,在  $5 \text{ min}$  内即可达到  $94.5\%$ 。当叔丁醇用量为  $1 \text{ mmol}/\text{L}$  和  $10 \text{ mmol}/\text{L}$  时, $30 \text{ min}$  内 SMZ 的降解率分别只有  $48.9\%$  和  $37.9\%$ ;当叔丁醇的用量为  $100 \text{ mmol}/\text{L}$  时, $30 \text{ min}$  时 SMZ 降解率仅为  $18.9\%$ 。溶液中加入叔丁醇对 SMZ 的降解有明显地抑制作用,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  系统中能够产生  $\cdot\text{OH}$ ,而且  $\cdot\text{OH}$  是降解 SMZ 最主要的氧化剂。类 Fenton 反应机理为:当溶液中存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生如

方程式(1)和(3)所示的反应,生成的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2\cdot$  等自由基均为氧化剂,它们可以无选择性地氧化降解有机污染物<sup>[36]</sup>。另有研究<sup>[37-38]</sup>也得出了类似的结论: $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 体系降解污染物过程是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应生成  $\cdot\text{OH}$ ,如方程(1)所示,而后  $\cdot\text{OH}$  能够进一步氧化降解污染物,如方程(4)所示。

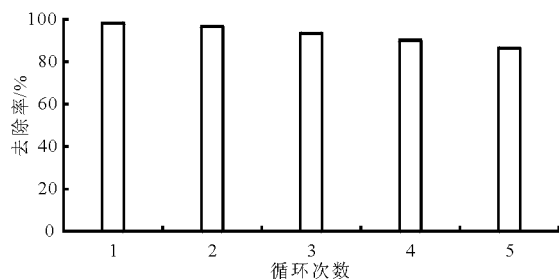
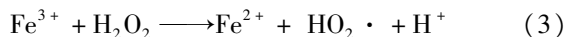
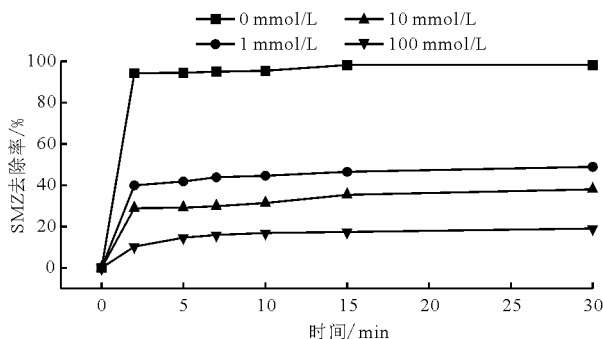
图7  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  降解 SMZ 的回收循环实验

图8 不同 TBA 浓度下 SMZ 的降解效果

唐和清等<sup>[39]</sup>的研究表明,采用溶剂热法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒具有较大的比表面积,比表面积越大,其与污染物接触面积越大,降解效率越高。降解反应完成后纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  可通过磁分离从环境中去除而没有铁离子溶出。因此,磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  体系不仅对污染物的降解效率高,而且不产生二次污染,是可投入实际运用的环境友好型污染物氧化体系。

## 4 结 论

(1)通过溶剂热法成功制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,其呈规则的微球状,尺寸在  $200 \sim 250 \text{ nm}$  之间,且具有较强的顺磁性。

(2)纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  体系能够有效地降解水中的 SMZ,且溶液初始  $\text{pH}$  值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度及催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的用量显著影响 SMZ 的降解率, $20 \text{ mg}/\text{L}$  的

SMZ 在  $\text{pH} = 3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $5.0 \mu\text{L/mL}$  及催化剂用量为  $1.0 \text{ g/L}$  时达到最佳降解效果,在  $5 \text{ min}$  时降解率达到  $92.5\%$ 。

(3) 当反应体系添加叔丁醇后,SMZ 的降解率明显下降,说明  $\cdot\text{OH}$  是纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  体系的主要活性基团,且该反应体系降解 SMZ 属于类 Fenton 反应。

(4) 循环实验表明,所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒具有较好的稳定性。该材料的稳定性、可回收利用性及对 SMZ 良好的降解性能表明该材料可望用于去除实际水体中的 SMZ。

### 参考文献:

- [1] 钟振兴,张远,徐建,等.磺胺甲恶唑在沉积物中的降解行为研究[J].农业环境科学学报,2012,31(4):819-825.
- [2] 丁杰,沙焕伟,赵双阳,等.磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J].环境科学学报,2016,36(10):3691-3700.
- [3] XU Jian, XU Yan, WANG Hongmei, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river[J]. Chemosphere, 2015,119:1379-1385.
- [4] 杨海燕,贾九敏,郭金鹏. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  降解磺胺甲恶唑和环丙沙星的对比研究[J]. 中国给水排水,2016,32(13):82-86.
- [5] 王佳丽,张玉玲,钱红,等.吸附法去除低温水体中的磺胺类抗生素[J]. 吉利大学学报(理学版),2016,54(3):663-669.
- [6] LI Di, SHI Weidong. Recent developments in visible-light photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016,37(6):792-799.
- [7] 苏荣军,韩思宇. Fenton 试剂处理磺胺甲恶唑制药废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2015,31(2):183-186.
- [8] JIHYUN R, KAN E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalyst[J]. Journal of Environmental Management, 2016,180:94-101.
- [9] JUDY AZAR A R, MOHEBBI S. Novel magnetic nanomaterials: Synthesis, characterization and study of their catalytic application[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015,168:85-94.
- [10] 胡平,常恬,陈震宇,等.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒表面改性及其在医学和环保领域的应用[J]. 化工学报,2017,68(7):2641-2652.
- [11] 孙青柯,黄亚继,王靓,等.磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ag}$  复合纳米颗粒吸附剂脱汞性能实验研究[J]. 化工进展,2017,36(3):1101-1106.
- [12] 展思辉,张宇,朱丹丹,等.磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的制备及在水处理中的应用[J]. 环境工程学报,2016,10(1):1-11.
- [13] 彭振,姚可夫.磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的制备及在染料废水处理中的应用[J]. 化工新型材料,2014,42(12):223-225.
- [14] 李丹,李忠海,黎继烈,等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒及其在农兽药残留检测中的应用[J]. 食品与机械,2014,30(3):252-256.
- [15] 丁畅越,杨军,胡平,等.氨基化磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒处理废水中重金属的应用[J]. 应用化工,2017,46(6):1194-1198.
- [16] GAO Lizeng, ZHUANG Jie, NIE Leng, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2007,2(9):577-583.
- [17] 吕来,胡春.多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. 化学进展,2017,29(9):981-999.
- [18] WANG Yong, LIN Xihuang, SHAO Zongze, et al. Comparison of Fenton, UV-Fenton and nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalyzed UV-Fenton in degradation of phloroglucinol under neutral and alkaline conditions: Role of complexation of  $\text{Fe}^{3+}$  with hydroxyl group in phloroglucinol[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,313:938-945.
- [19] 何洁,杨晓芳,张伟军,等.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚[J]. 环境科学,2013,34(5):1773-1781.
- [20] 孙正男,杨琦,纪冬丽,等.纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$  非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解[J]. 环境科学,2015,36(6):2154-2160.
- [21] 刘焕联,李贤英,魏贝贝,等.超顺磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备及其类 Fenton 反应性能[J]. 环境工程学报,2017,11(6):3525-3531.
- [22] WANG Xikui, WANG Jingang, GUO Peiquan, et al. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,169(1-3):486-491.
- [23] 龙开先,王鹏伟,张基伟,等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  类 Fenton 法降解亚甲基蓝[J]. 应用化工,2016,45(5):916-919.
- [24] ALATON I A, BALCIOGLU I A, BAHNEMANN B W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} - \text{C}$  and  $\text{TiO}_2/\text{UV} - \text{A}$  processes[J]. Water Research, 2002,36(5):1143-1154.
- [25] YAMAGUCHI R, KUROSU S, SUZUKI M, et al. Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/ $\text{Cu}$  (ZVI/

- Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment; Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:1537 – 1549.
- [26] HOU Baolin, HAN Hongjun, JIA Shengyong, et al. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : kinetics with the Fermi's equation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 56(4):138 – 147.
- [27] EL – GHENYMY A, OTURAN N, OTURAN M A, et al. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234:115 – 123.
- [28] AN Junjian, ZHU Lihua, ZHANG Yingying, et al. Efficient visible light photo-fenton-like degradation of organic pollutants using in situ surface-modified  $\text{BiFeO}_3$  as a catalyst[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6):1213 – 1225.
- [29] LIU Yong, FAN Qin, WANG Jianlong. Zn – Fe – CNTs catalytic in situ generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342:166 – 176.
- [30] AGUINACO A, BELTRAN F J, SAGASTI J J, et al. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation; A comparative study of its application on Fenton like systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235:46 – 51.
- [31] WAN Zhong, WANG Jianlong. Degradation of sulfamethazine using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324(Pt B):653 – 664.
- [32] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 环境科学学报, 2014, 34(6):1436 – 1442.
- [33] NGOMSIK A F, BEE A, DRAYE M, et al. Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental application; a review[J]. Comptes Rendus Chimie, 2005, 8(6 – 7):963 – 970.
- [34] ZHANG Shengxiao, ZHAO Xiaoli, NIU Hongyun, et al. Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1 – 3):560 – 566.
- [35] WEI Hong, HU Da, SU Jie, et al. Intensification of levofloxacin sono-degradation in a  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  system with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(1):296 – 302.
- [36] 张 娣, 王懿萱, 牛红云, 等. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  降解诺氟沙星[J]. 环境科学, 2011, 32(10):2943 – 2948.
- [37] KWAN W P, VOELKER B. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(6):1150 – 1158.
- [38] 裴 欢, 毛 飞, 司友斌. 纳米铁氧化物催化类 Fenton 反应降解抗生素磺胺[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7):1356 – 1362.
- [39] 唐和清, 阮玉凤, 聂 刚, 等. 溶剂热制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及其高效 Fenton 降解 4 – 氯苯酚[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(2):1 – 5.