

2022-04-28

Electrochemical Degradation of Oxytetracycline Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles

Fang Ying

Shan-Shan Xu

Yan-Bing Xu

Miao-Miao Liang

Jian-Feng Li

2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; li@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Fang Ying, Shan-Shan Xu, Yan-Bing Xu, Miao-Miao Liang, Jian-Feng Li. Electrochemical Degradation of Oxytetracycline Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(4): 2107141.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210714

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss4/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒催化电化学降解土霉素的研究

应 方¹, 许珊珊², 许燕冰¹, 梁苗苗², 李剑锋^{2*}

(1. 浙江省杭州生态环境监测中心, 浙江 杭州 310004; 2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361000)

摘要: 本研究以 Fe₃O₄ 作为催化剂, 活化过氧化二硫酸盐电化学氧化体系, 改善土霉素(OTC)的降解为主要内容。通过场发射扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)表征, 证明水热法成功制备了 150 nm 左右的 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒。通过对比实验证明, 同时加入 Fe₃O₄ 与施加电流时表现出优秀的 OTC 降解能力, 经证明在过硫酸盐(PDS)浓度为 4.0 mmol·L⁻¹, 溶液初始 pH 值为 7, 电流密度 j 为 30 mA·cm⁻², Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒用量为 0.1 g·L⁻¹, 初始 OTC 浓度为 70 mg·L⁻¹ 的条件时, 60 min 内 OTC 降解率可达 88.75%, 一级动力学模拟曲线的速率常数可以达到 0.06069。此外, Fe₃O₄ 连续循环 5 次后, 依然具有良好的稳定性。Fe₃O₄ 与电流的存在分别可以促进 SO₄^{·-} 和 ·OH 的生成。经自由基猝灭实验证明, SO₄^{·-} 和 ·OH 均负责抗生素降解。

关键词: 电化学氧化; 土霉素降解; Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒; 稳定性

1 引 言

近年来, 在地表水、地下水和污水处理厂的污水等各种水生环境中发现了越来越多的抗生素, 已成为一个新兴的环境问题。其中四环素类(Tetracyclines, TCs)是一类重要的抗生素^[1,2], 已被广泛用作动物的治疗和生长促进剂, 是使用量最大的抗生素之一。土霉素(Oxytetracycline, OTC)属于难降解、使用量巨大的四环素类抗生素^[3], 由于其相对较低的新陈代谢率、滥用和处置不当, 容易在环境中积累, 最终可能会导致耐药基因的扩散以及基因突变的发生, 这对环境安全和人类健康都构成了潜在的危险^[4,5]。因此, 开发一种有效的方法来降解 OTC 是非常有必要的。

物理去除方法(例如吸附和过滤)仅能够吸附污染物, 无法将其彻底降解消除^[6]。对于使用氯气或臭氧进行化学氧化、光催化降解和芬顿工艺而言^[7,8], 这些技术可以氧化 OTC, 但是通常会带来致

癌副产物, 并且矿化作用弱, 反应条件要求苛刻, 同时要与其他化学试剂共同作用。在所有提到的非生物技术、高级氧化法(advanced oxidation processes, AOPs)中, 电化学氧化作为绿色处理抗生素的技术脱颖而出, 因为电子可作为清洁试剂与有机分子在阳极表面反应^[9]。电化学高级氧化(electrochemical advanced oxidation processes, EAOPs)技术具有无二次污染、环境友好等优点, 在处理生物难降解、有机废水领域受到广泛关注^[10]。电极材料以及催化材料是电化学氧化过程的核心, 也是制约电化学氧化处理废水技术实现工业应用的关键因素^[10,11]。

近年来, 通过一定活化方式来活化过硫酸盐对污染物进行催化降解的研究呈井喷式发展, 此技术由国外率先发展, 并在我国高速发展^[12]。其中, 过硫酸盐主要分为两种, 一种是一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS), 可产生 HSO₅⁻, 另一种是指可

Cite as: Ying F, Xu S S, Xu Y B, Liang M M, Li J F. Electrochemical degradation of oxytetracycline catalyzed by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *J. Electrochem.*, 2022, 28(4): 2107141.

收稿日期: 2021-07-14, 修订日期: 2021-08-05. * 通讯作者, Tel: (86-592)2186192, E-mail: Li@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21925404)、杭州市科技发展计划项目(No. 20150533B09)资助

产生 $S_2O_8^{2-}$ 的过二硫酸盐 (peroxydisulfate, PDS), 例如高硫酸钾, 过二硫酸钠和过硫酸铵等^[13]。其中 PDS 在实际应用中较为广泛^[14]。PDS 经一定手段活化后可产生具有强氧化性的硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$), 因为 $SO_4^{\cdot-}$ 具有的强氧化性的性质, 使其在降解污染物方面应用极为广泛, 特别是对于结构复杂难降解的有机污染物^[15,16]。PDS 的活化方式也有很多种, 其中包括过渡金属离子、热以及光等。其中过渡金属以铁(Fe)、铜(Cu)、银(Ag)、锰(Mn)等为主, 其中 Fe(II) 离子因其在活化过硫酸盐应用中所需要的能耗低、反应体系简单、反应条件温和、无毒等优势脱颖而出^[17]。

磁铁矿(Fe_3O_4)作为一种典型的氧化铁, 具有显著的混合价特性^[18]。 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的转换可以在相同的位置从八面体结构产生^[19], 此外, 固体磁性 Fe_3O_4 可以利用磁铁进行分离, 解决了材料回收以及额外污染的问题。

2 实验

2.1 实验试剂与设备

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (六水合三氯化铁)、CA (二水合柠檬酸三钠) 购自国药集团化学试剂有限公司; NaAc (乙酸钠) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; EG (乙二醇) 购自萨恩化学技术(上海)有限公司; FTO (14 Ω , 导电玻璃) 电极购自洛阳古洛玻璃有限公司; 电阻率 18.2 $M\Omega \cdot cm$ 的超纯水从 Milli-Q Plus 水净化系统 (Millipore Corporation) 直接获得。实验中所用试剂均为分析纯。

X 射线衍射分析 (RIGAKU UltimaIV XRD) 用于测定样品的晶体结构。场发射扫描电子显微镜 (Zeiss GeminiSEM 500) 用于获取样品的微纳

米级高分辨形貌。紫外分光光度计 (SHIMADZU UVmini-1280) 用于定量测定以及光谱扫描测定 OTC 的特征峰。稳压直流电源 (MCH-K305DN) 用于电化学降解。

2.2 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的合成

利用溶剂热法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。具体步骤如下: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.3 g) 溶解在 EG (40 mL) 中形成均一的溶液, 加入 NaAc (2.0 g) 和 CA (0.5 g), 超声混合 30 min, 然后密封在高压反应釜中 (50 mL 容量), 高压釜被加热到 200 $^{\circ}C$ 并保持 8 h, 然后冷却到室温。所得黑色产物用乙醇和超纯水分别洗涤 3 次, 磁性分离, 保存在 10 mL 超纯水中待用。

2.3 电化学降解 OTC

降解实验在 100 mL 烧杯中进行, 烧杯安装在 25 ± 1 $^{\circ}C$ 的恒温磁力搅拌器上。电化学降解系统由 FTO 导电玻璃 (阳极) 和石墨片 (阴极) 组成, 把它们连接到直流稳压 (DC) 电源。降解实验将分别考察 PDS 浓度 ($0 \sim 5.0$ $mmol \cdot L^{-1}$)、初始 pH (3 ~ 9)、电流密度 ($0 \sim 40$ $mA \cdot cm^{-2}$)、初始 OTC 浓度 ($50 \sim 90$ $mg \cdot L^{-1}$) 和催化剂用量 ($0 \sim 0.2$ $g \cdot L^{-1}$) 对 OTC 降解速率的影响。此外, 研究步骤如下: 电解质和 Fe_3O_4 的设定量在预先设定的初始 pH 条件下, 快速将其引入制备的 OTC 模拟废水中, 然后立即将直流电源转到一定的电流密度, 开始反应。每隔一定时间采集样品, 利用紫外分光光度计来测定降解后 OTC 浓度。溶液 pH 由 1 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 和 1 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 调控。在自由基清除试验中, 分别加入一定量的 EtOH (乙醇) 和 TBA (叔丁醇) 分别对 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ (羟基自由基) 进行猝灭。

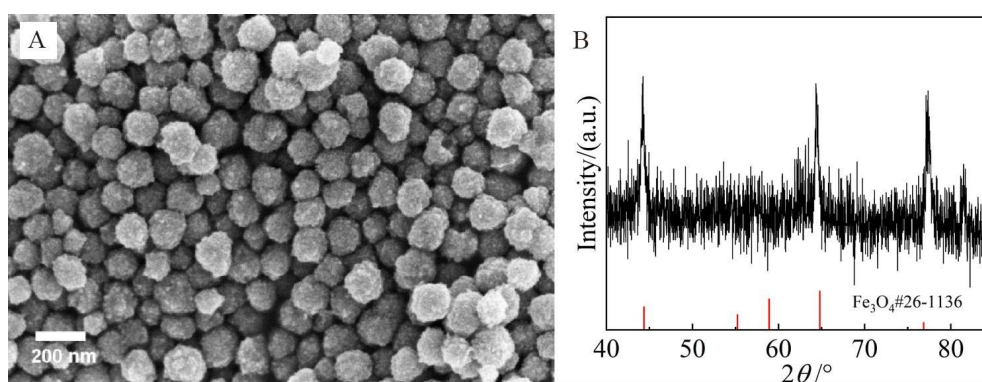


图 1 (A) Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的 SEM 图像; (B) Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的 XRD 谱图。(网络版彩图)

Figure 1 (A) SEM image and (B) XRD spectrum of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. (color on line)

2.4 降解分析

降解效率由下面公式得出:

$$\text{降解率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中, C_0 代表 OTC 的初始浓度, C_t 代表随着降解时间的推移 OTC 的浓度值。

大多数有机污染物的降解动力学都可以用准一级动力学来描述^[20]。对方程进行积分将得到以下式子:

$$dC = -kC dt$$

$$\int_c^0 -dC = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

同等条件在 $t = 0$ 时的 $C = C_0$, C_0 为本体溶液的初始浓度、 C 是反应时间为 t 的溶液浓度和反应速率常数 k 。

3 结果与讨论

3.1 材料的表征

图 1(A) 为 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的 SEM 图像, 尺寸约为 150 nm, 不规则的球状形貌可以增加吸附位点以及有效表面积, 从而提高降解有机污染物的效率。由图 1(B) 的 XRD 谱图可以得到 44.762° 、 65.185° 、 77.249° 的明显峰分别对应于 (400)、(440) 和 (533) 的晶面, 进一步证明 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的成功制备。

3.2 降解效率的研究

首先, 我们初步探究了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒

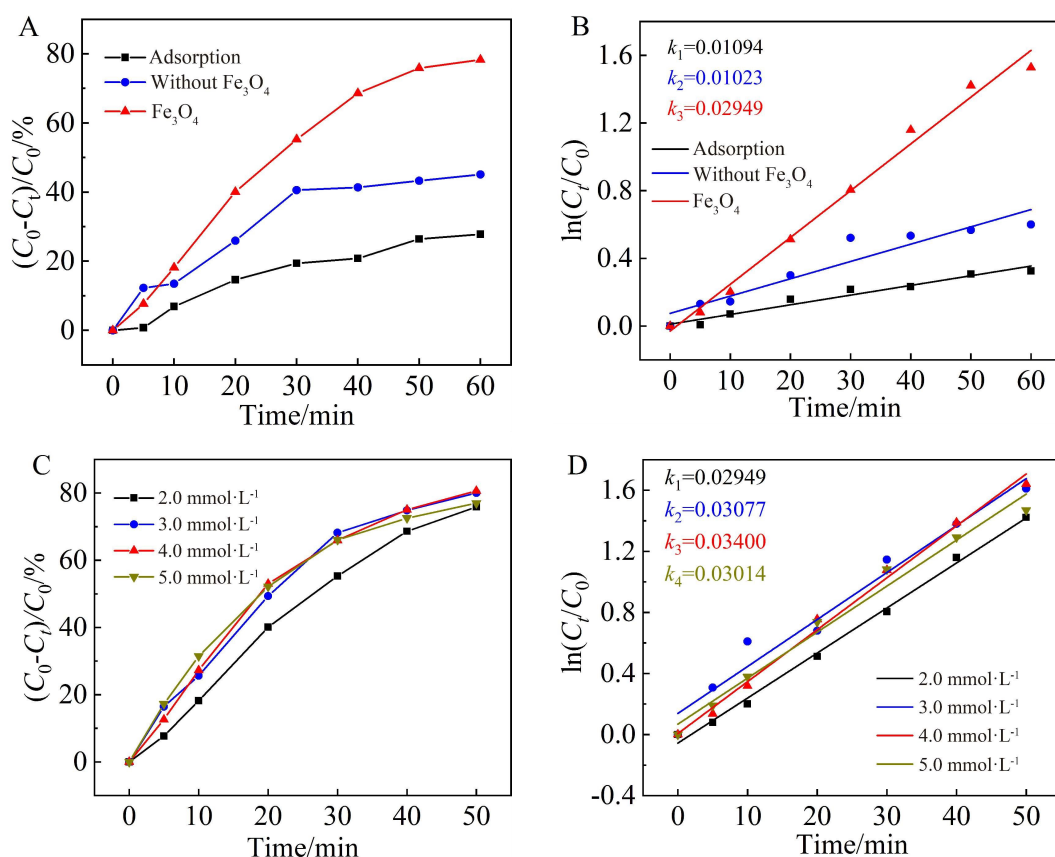
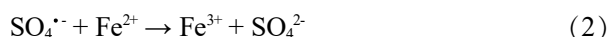
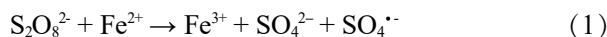


图 2 (A) Fe_3O_4 以及电化学体系的对照实验对 OTC 的降解随时间变化曲线; (B) Fe_3O_4 以及电化学体系的对照实验对 OTC 降解的准一级动力学曲线; (C) 不同 PDS 浓度对 OTC 的降解随时间变化曲线; (D) 不同 PDS 浓度对 OTC 降解的准一级动力学曲线。初始反应条件: $[\text{PDS}] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.0$, $j = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 2 (A) Degradation curves of OTC with time in control experiments of Fe_3O_4 and electrochemical system; (B) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation by Fe_3O_4 and controlled electrochemical systems; (C) Degradation curves of OTC with different PDS concentrations over time; (D) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation with different PDS concentrations. Initial reaction conditions: $[\text{PDS}] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.0$, $j = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. (color on line)

催化剂的影响。如图 2(A)、(B)所示,在原始溶液 pH = 4.0, 电流密度 $j = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, PDS 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 OTC 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下进行了 PDS+Fe₃O₄, PDS+EAOPs 以及 PDS+Fe₃O₄+EAOPs 三种条件下对 OTC 降解效果的对比实验。实验结果表明,当不通电以及没有催化剂时,相同时间内 OTC 的去除率非常不理想,没有通电的情况下,只有 Fe₃O₄ 的吸附作用,OTC 的去除率仅有 27.79%, 对实验数据进行一级动力学模拟可得斜率 $k = 0.01023$; 当只通电而没有加入 Fe₃O₄ 时,OTC 的去除率可以增加至 59.9%, 对实验数据进行一级动力学模拟可得斜率 $k = 0.01094$, 说明电化学氧化本身产生的 ·OH 对于抗生素的降解有一定的作用。但是当通电的同时加入催化剂后,OTC 的去除率则提高到了 78.3%, 对实验数据进行一级

动力学模拟可得斜率增加到了 0.02949, 由此可以看出在 OTC 的降解过程中,电化学降解与催化剂的存在均提供了明显作用,并且 Fe₃O₄ 的催化效果明显,与 Tang 等人的研究结果一致^[2]。其中,Fe₃O₄ 活化 PDS 的过程如公式(1)和(2)。接下来将会针对降解 OTC 的最佳实验条件进行探索。



从图 2(C)、(D)可以看出,我们探究了添加 PDS 剂量对 OTC 降解的影响。当添加 PDS 浓度是 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,OTC 处理 60 min 后降解效率可增加至 80.63%。并且增加 PDS 后,OTC 的降解增强,说明氧化剂用量的增加在一定程度上是有利于降解污染物的。PDS 浓度从 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,OTC 的降解率从 78.3% 提高

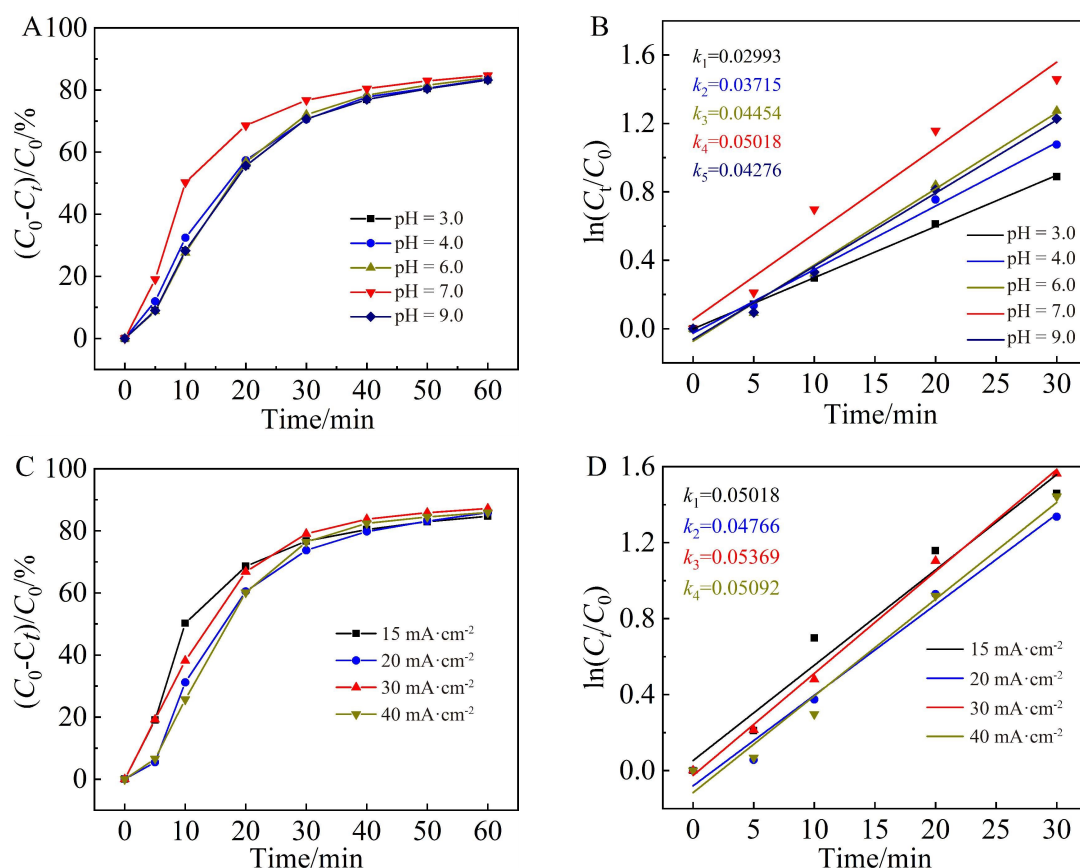
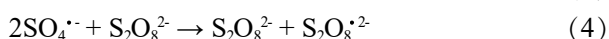


图 3 (A)不同 pH 对 OTC 的降解随时间变化曲线;(B)不同 pH 对 OTC 降解的准一级动力学曲线;(C)不同 j 对 OTC 的降解随时间变化曲线;(D)不同 j 对 OTC 降解的准一级动力学曲线。反应条件: [PDS] = $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Fe₃O₄] = $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, [OTC] = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 3 (A) Degradation curves of OTC with different pH values over time; (B) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation at different pH values; (C) Degradation curves of OTC with different j over time; (D) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation with different j . Reaction conditions: [PDS] = $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Fe₃O₄] = $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, [OTC] = $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. (color on line)

80.63%。一级动力学模拟曲线的斜率 k 值由 0.02949 增加到了 0.034。说明在 Fe_3O_4 中引入的 PDS 越多, PDS 激活产生的自由基越多。此外, 产生的活性物质可以扩散到整个溶液而不是主电极周围, 提高了 OTC 的降解, 同时 PDS 可以作为电解质, 加速电子传递^[20]。然而, 添加过多的 PDS 时, PDS 浓度为 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 则会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 如下公式所示, 进而阻碍 OTC 降解。具体作用过程如公式(3)和(4)所示。



pH 值的变化会影响 PDS 的活化和电化学反应。考察了降解过程中初始 pH 对 OTC 降解的影响, 结果如下图 4(A)、(B)所示, 将初始 pH 从 3 增加到了 9, 发现 OTC 的最终降解率差别不大, 这说

明 Fe_3O_4 在催化降解 OTC 的过程中 pH 应用范围较为广泛, 但是当 pH 为 7 时, 降解速度有明显提高, 一级动力学模拟曲线的斜率 k 增加到了 0.05018。增强活化过硫酸盐降解反应效果的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应中产生的次生自由基。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在所有 pH 下与水反应生成 $\cdot\text{OH}$, 在 $\text{pH} < 7$ 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性自由基, 然而, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在中性 pH 下是同时参与反应的^[17]。所以这就解释了我们的降解实验在 $\text{pH} = 7$ 的条件下降解速率有明显提高是因为在体系中有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 协同作用。如公式 5 和 6 所示。



电流密度(j)是电化学降解体系中影响反应进程的关键条件。我们研究了 j 对催化电化学降解

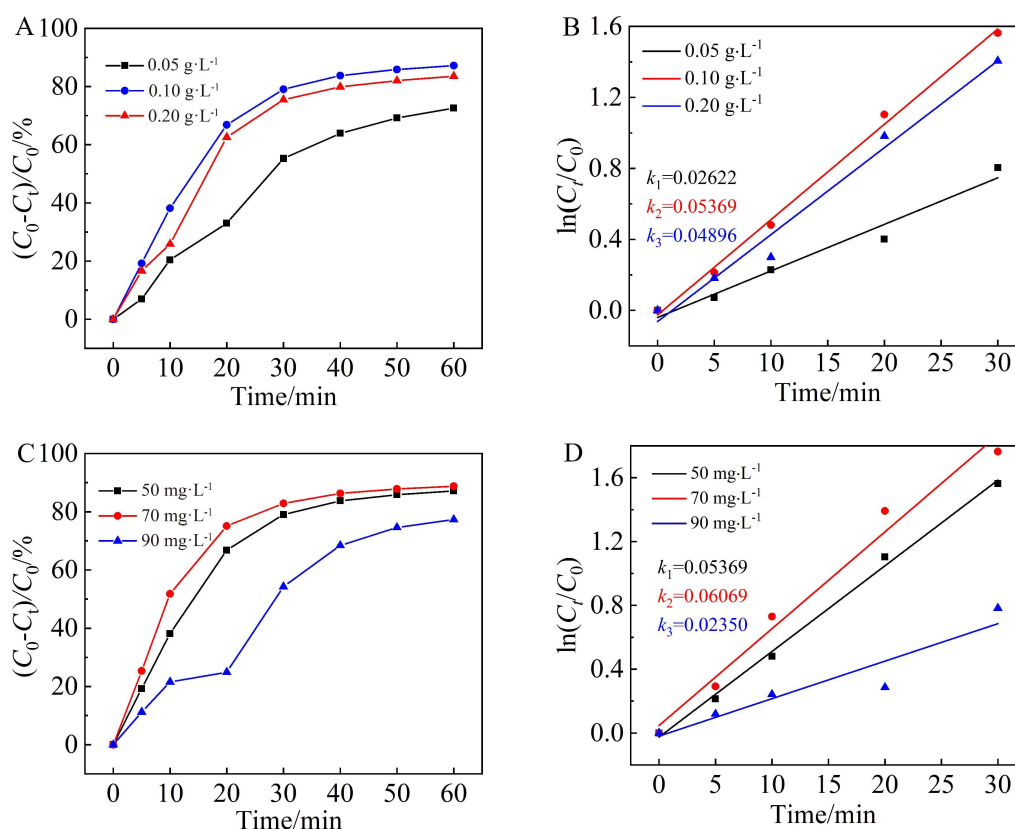


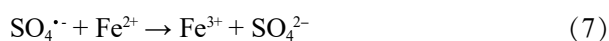
图 4 (A) 不同 Fe_3O_4 浓度对 OTC 的降解随时间变化曲线; (B) 不同 Fe_3O_4 浓度对 OTC 降解的准一级动力学曲线; (C) 不同初始 OTC 浓度对 OTC 的降解随时间变化曲线; (D) 不同初始 OTC 浓度对 OTC 降解的准一级动力学曲线。反应条件: $[\text{PDS}] = 0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, $j = 30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 4 (A) Degradation curves of OTC with different Fe_3O_4 concentrations over time; (B) The quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation with different Fe_3O_4 concentrations; (C) Degradation curves of OTC with different initial OTC concentrations over time; (D) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation with different initial OTC concentrations. Reaction conditions: $[\text{PDS}] = 0.004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, $j = 30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. (color on line)

OTC 的影响(图 4(C)、(D))。由实验结果可知随着电流密度从 15 mA·cm⁻² 增加到 50 mA·cm⁻² 过程中,OTC 的最终降解率变化不大,更多的在于对降解速度的影响。当电流持续增加至 30 mA·cm⁻² 时,一级动力学模拟曲线斜率增加至 0.05369,说明随着电流密度的增加,有利于 PDS 的激发和活性自由基的形成。此外,随着电流强度的提高,微电极的作用也会增强,促进电化学氧化体系中吸附和催化反应的发生^[22]。因此,提高了 OTC 降解速度。但当施加电流超过一定范围时,短路电流和旁路电流会增加,阳极上析氧加剧,一定程度上会抑制抗生素的降解。

接下来我们研究了 Fe₃O₄ 加入量对 OTC 降解的影响。当 Fe₃O₄ 用量较低(0.05 g·L⁻¹)时,由于电极的微弱作用,对 OTC 的氧化能力较差,只有 72.61% 的 OTC 被降解。但当 Fe₃O₄ 剂量达到 0.1 g·L⁻¹ 时,出现了协同效应,OTC 的降解效率提高

到了 87.18%, 而加入 0.2 g·L⁻¹ 催化剂后,OTC 的降解率降至 83.53%, 并且一级动力学模拟曲线的速率常数也从 0.05369 降到了 0.04896。这是由于适当剂量的 Fe₃O₄ 纳米粒子加入到电化学降解体系中,可以建立三维电极体系。所制备的微电解池能提高电子传递效率,进而增强氧化还原和 PDS 的活化能力,提高 OTC 的最终降解率^[19]。然而,添加过多的 Fe₃O₄ 纳米粒子容易聚集在一起并粘附在主电极表面,形成回路电流,降低多相电催化的耦合效应,从而导致最终降解率以及降解速率的降低,并且催化剂过多也会将自由基进行猝灭^[2]。原理如公式(7)所示。



初始 OTC 浓度的影响如图 4 所示。初始 OTC 浓度为 70 mg·L⁻¹ 时,降解效率最高可达 88.75%。随着初始浓度的继续增加,OTC 降解效率逐渐降低,当 OTC 初始浓度从 70 mg·L⁻¹ 增加到 90

表 1 电化学降解 OTC 的效率和动力学

Table 1 Efficiency and kinetics of electrochemical degradation of OTC

Parameter		Degradation efficiency	Rate constant (k_a , min ⁻¹)	R ²
PDS concentration (mmol·L ⁻¹)	2.0	75.88%	0.02949	0.995
	3.0	80.03%	0.03077	0.962
	4.0	80.62%	0.03400	0.993
	5.0	76.99%	0.03014	0.979
	3.0	75.57%	0.02993	0.999
pH	4.0	83.5%	0.03715	0.994
	6.0	83.99	0.04454	0.986
	7.0	84.67%	0.05018	0.954
	9.0	83.2%	0.04276	0.989
	15	84.67%	0.05018	0.954
Current density j (mA·cm ⁻²)	20	85.84%	0.04766	0.979
	30	87.18%	0.05369	0.995
	40	85.90%	0.05092	0.974
Catalyst dosage (g·L ⁻¹)	0.05	72.61%	0.02622	0.96
	0.10	87.18%	0.05369	0.995
	0.15	83.53%	0.04896	0.977
Initial OTC Concentration (mg·L ⁻¹)	50	87.18%	0.05369	0.995
	70	88.75%	0.06069	0.976
	90	77.31%	0.02350	0.858

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, OTC 的降解效率分别从 88.75% 降低到 77.31%。这是因为催化剂上的反应中心数量和目标体系生成的自由基数量是有限的, 当有更多的 OTC 分子时, 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的需求也就增加了。因此, 很明显过量的 OTC 分子会对 OTC 去除产生不良影响^[9]。

通过以上探究的最佳反应条件结果如表 1 所示, Fe_3O_4 催化活化 PDS 电化学降解 OTC 的最佳反应条件为 $4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PDS, $\text{pH} = 7.0$, $j = 30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Fe_3O_4 用量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 OTC 浓度为 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可为方案的实际应用提供参考。如图 5(A) 降解过程的紫外表征所示, 在此降解过程 OTC 的 353 nm 处的紫外特征峰在不断降低, 这进一步说明了 OTC 在不断地被降解。

在这组实验中, 我们确定了 OTC 降解的主要

游离氧化自由基的作用。为此, 在该过程中分别添加了清除自由基的试剂, 如 EtOH、TBA 等, 可以将这些自由基在与有机化合物反应前猝灭。其中选择 EtOH 和 TBA 分别作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除试剂。从图 5(B)、(C) 可以看出, 相同清除剂浓度下, EtOH 的掩蔽作用与 TBA 相近, 60 min 时 OTC 降解率分别降至 47.20% 和 51.03%, 一级动力学模拟曲线速率常数分别是 0.01041 和 0.01054, 几乎相同, 所以表明在这个体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均是抗生素分解的主要自由基, OTC 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的协同作用下完成降解。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要是通过协同体系中的 PDS 活化生成, $\cdot\text{OH}$ 则是由相关反应形成。由此可以推断, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都是电化学降解体系中重要的氧化物质^[23]。

对相同的 Fe_3O_4 催化剂进行了 5 次循环, 研究

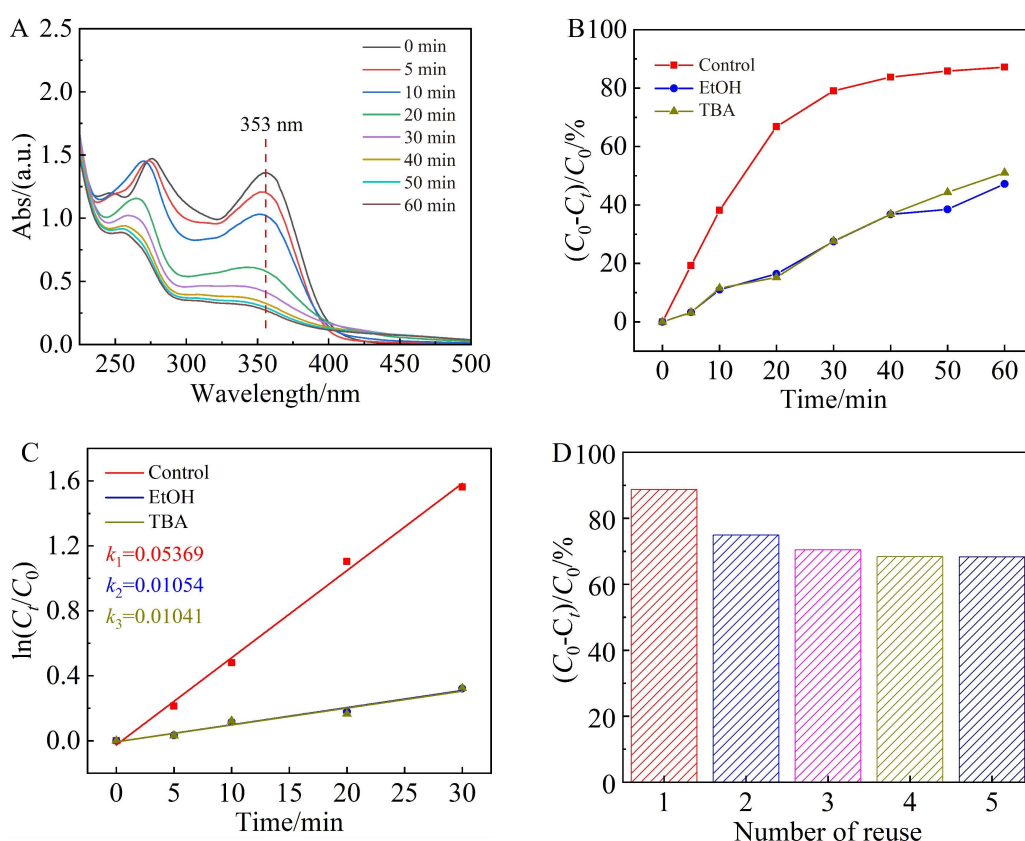


图 5 (A) 电化学降解 OTC 的紫外随时间变化曲线; (B) $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 自由基猝灭剂对 OTC 的降解随时间变化曲线; (C) $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 自由基猝灭剂对 OTC 降解的准一级动力学曲线; (D) Fe_3O_4 的重复性测试。反应条件: $[\text{PDS}] = 4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, $j = 30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 5 (A) UV curves showing electrochemical degradation of OTC over time; (B) Degradation curves of OTC by $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ free radical quencher over time; (C) Quasi-first-order kinetic plots of OTC degradation by $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ free radical quencher; (D) Reproducibility test of Fe_3O_4 . Reaction conditions: $[\text{PDS}] = 4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, $j = 30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{OTC}] = 70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. (color on line)

了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的可循环使用性,对于材料的收集,我们只是用磁铁进行分离,这个分离过程简单易操作,对于材料的使用提供了便利。从图 5 (D)中可以看出,OTC 的降解随着周期的增大而缓慢下降,第 5 次试验分解效率仍然大于 68%。协同系统的衰减可以归结为在重复使用过程中,残留的 OTC 分子及其降解副产物会占据活性位点,进而导致 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒吸附和电催化作用减弱^[24]。即便如此, Fe_3O_4 催化剂仍然至少可以循环使用 5 次,依然具有明显的催化效应,在一定程度上可以达到降低成本以及节约资源的目的。

4 结论

本工作研究了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒在电氧化体系中催化 PDS 降解水中 OTC 的能力,首先通过水热法制备了粒径大小在 150 nm 左右的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,并且通过 XRD 表征,证明了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的成功制备。随后,通过预实验来探究是否通电以及材料是否存在对 OTC 降解效率的影响。实验结果表明,只有电流与 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒同时存在的条件下,OTC 的降解效率以及速度才能明显提高,当降解时间达到 60 min 时,降解效率可达 78.3%,一级动力学模拟曲线的降解速率常数可达 0.02949,与对比实验相比有明显提高。同时,实验结果也表明了电氧化本身对于抗生素的降解可以起到一定的作用,但是速率较慢,因此为了提高降解效率,需要借助于催化剂。

接下来的实验则是为了探究 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒作为催化剂活化 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以及电氧化体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 共同作用下的最佳反应条件。我们探究了 PDS 的浓度、溶液初始 pH 值、电流密度 j 、 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒用量以及初始 OTC 浓度的影响,最后得出当 PDS 浓度为 $4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液初始 pH 值为 7,电流密度 j 为 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Fe_3O_4 磁性纳米颗粒用量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,初始 OTC 浓度为 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电氧化以及 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒作为催化剂活化 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解 OTC 的效率最高速度最快,降解 60 min 时的降解效率可达 88.75%,一级动力学模拟曲线的速率常数可以达到 0.06069。最后通过自由基猝灭实验证明了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都是电氧化降解体系中重要的氧化物质,此工作是在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的协同作用下完成降解,并达到良好效果。最后探究了材料的重复使用性,

结果表明 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒在活化 PDS 催化降解 OTC 的应用上具有持续且良好的稳定性,并且易分离和循环使用。

参考文献(References):

- [1] Xu S S, Lü Y P, Zhang Y. 3D hydrangea-like $\text{Mn}_3\text{O}_4@(\text{PSS/PDDA/Pt})_n$ with ultrafine Pt nanoparticles modified anode for electrochemical oxidation of tetracycline[J]. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2020, 112: 240-250.
- [2] Tang S F, Zhao M Z, Yuan D L, Li X, Wang Z T, Zhang X Y, Jiao T F, Ke J. Fe_3O_4 nanoparticles three-dimensional electro-peroxydisulfate for improving tetracycline degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 129315.
- [3] Ren F J, Wang T, Liu H T, Liu D S, Zhong R, You C Y, Zhang W J, Lv S Y, Liu S S, Zhu H, Chang L, Wang B. CoMn_2O_4 nanoparticles embed in graphene oxide aerogel with three-dimensional network for practical application prospects of oxytetracycline degradation[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 259: 118179.
- [4] Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria[J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2002, 42(3): 263-271.
- [5] Daghri R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review[J]. *Environ Chem Lett.*, 2013, 11(3): 209-227.
- [6] Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J J, Shah S M, Su X G. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, 368: 540-546.
- [7] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 181(1-3): 659-665.
- [8] Yang Q X, Yang X F, Yan Y, Sun C, Wu H J, He J, Wang D S. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by different ferromanganese oxides for tetracycline degradation: Structure dependence and catalytic mechanism [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 348: 263-270.
- [9] Wang J B, Zhi D, Zhou H, He X W, Zhang D Y. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a $\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{O}_3$ anode [J]. *Water Res.*, 2018, 137: 324-334.
- [10] Zhang Y Q, Zuo S J, Zhang Y, Ren G B, Pan Y W, Zhang Q Z, Zhou M H. Simultaneous removal of tetracycline and disinfection by a flow-through electro-peroxone process

- for reclamation from municipal secondary effluent[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 368: 771-777.
- [11] Xie L B, Mi X Y, Liu Y G, Li Y, Sun Y, Zhan S H, Hu W P. Highly efficient degradation of polyacrylamide by an Fe-doped $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ solid solution/CF composite cathode in a heterogeneous electro-fenton process[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2019, 11(34): 30703-30712.
- [12] Guo P C, Qiu H B, Yang C W, Zhang X, Shao X Y, Lai Y L, Sheng G P. Highly efficient removal and detoxification of phenolic compounds using persulfate activated by MnO_2/OMC : Synergistic mechanism and kinetic analysis[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 402(15): 123846-123855.
- [13] Guo H, Su S, Liu Y, Ren X H, Guo W L. Enhanced catalytic activity of MIL-101(Fe) with coordinatively unsaturated sites for activating persulfate to degrade organic pollutants[J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, 27: 17194-17204.
- [14] Gao Y, Wang Q, Ji G Z, Li A M. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 429: 132387-132400.
- [15] Song H R, Yan L X, Jiang J, Ma J, Pang S Y, Zhai X D, Zhang W, Li D. Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes[J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 344: 12-20.
- [16] Cao M H, Hou Y Z, Zhang E, Tu S X, Xiong S L. Ascorbic acid induced activation of persulfate for pentachlorophenol degradation[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 200-205.
- [17] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [18] Keyikoglu R, Karatas O, Khataee A, Kobya M, Can O T, Soltani R D C, Isleyen M. Peroxydisulfate activation by *in-situ* synthesized Fe_3O_4 nanoparticles for degradation of atrazine: Performance and mechanism[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 247: 116925.
- [19] Ganiyu S O, Zhou M H, Martínez-Huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. *Appl. Catal. B.*, 2018, 235: 103-129.
- [20] Bagheri S, TermehYousefi A, Do T O. Photocatalytic pathway toward degradation of environmental pharmaceutical pollutants: structure, kinetics and mechanism approach[J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7: 4548-4569.
- [21] Ike I A, Linden K G, Orbell J D, Duke M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes[J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, 338: 651-669.
- [22] Zhang C, Li F, Wen R B, Zhang H K, Elumalai P, Zheng Q, Chen H Y, Yang Y J, Huang M Z, Ying G. G. Heterogeneous electro-Fenton using three-dimension NZVI-BC electrodes for degradation of neonicotinoid wastewater [J]. *Water Res.*, 2020, 182: 115975.
- [23] Poblete R, Oller I, Maldonado M I, Cortes E. Improved landfill leachate quality using ozone, UV solar radiation, hydrogen peroxide, persulfate and adsorption processes [J]. *J. Environ. Manage.*, 2019, 232: 45-51.
- [24] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, Hong J M. Oxidation of bisphenol A by persulfate via $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ nanoflower-like catalyst: Mechanism and efficiency[J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 357: 337-347.

Electrochemical Degradation of Oxytetracycline Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles

Fang Ying¹, Shan-Shan Xu², Yan-Bing Xu¹, Miao-Miao Liang², Jian-Feng Li^{2*}

(1. Hangzhou Ecology and Environment Monitoring Centre of ZheJiang, Hangzhou 310004, ZheJiang, China;

2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The purpose of this study is to optimize the electrochemical degradation of oxytetracycline (OTC) in water using a low cost and simple preparation method. In this paper, the Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were used as catalysts to activate the electrochemical oxidation system of peroxydisulfates (PDS) which acted as electrolytes to provide active free radicals in order to improve the degradation of OTC under the condition of applying current. As one of the tetracycline antibiotics (TCs), OTC is one of the most used antibiotics in the world, therefore, it is necessary to study the effective degradation of OTC. By means of field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and other characterization methods, it was proved that the Fe₃O₄ magnetic nanoparticles at about 150 nm were successfully prepared by a simple hydrothermal method. Firstly, it is suggested that the application of electric current and the presence of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles are necessary for the effective degradation of OTC. Secondly, the optimal reaction experiment confirmed an excellent OTC degradation ability by combination of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and current. The optimal reaction conditions were as follows: the concentration of PDS was 4.0 mmol·L⁻¹, the initial pH value of the solution was 7, and the current density j was 30 mA·cm⁻². When the dosage of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles was 0.1 g·L⁻¹ and the initial OTC concentration was 70 mg·L⁻¹, the degradation rate of OTC could reach 88.75% within 60 min and the rate constant of the first-order kinetics simulation curve could reach 0.06069. In addition, the variation of UV-vis characteristic peak of OTC during the degradation process revealed that the change of OTC concentration was not due to simple physical adsorption, but through the complete degradation of active free radicals. In addition, after the continuous circulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for 5 times, the degradation rate of OTC could still reach more than 68%, proving that Fe₃O₄ magnetic nanoparticles have good catalytic stability. The presence of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and the application of electric current could promote the formations of SO₄^{·-} and [·]OH, respectively. The radical quenching experiments showed that both SO₄^{·-} and [·]OH were active free radicals degraded by antibiotics. This work uses a low-cost catalyst to enhance an electrochemical degradation of OTC. The experimental operation is simple, the degradation rate is fast, and the energy consumption is low. It is promising to practical applications.

Key words: electrochemical oxidation; oxytetracycline degradation; Fe₃O₄ magnetic nanoparticles; stability