



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202302110

中图分类号 X703

文献标识码 A

陈铃, 华洁, 何诗语, 等. Fe⁰/FeS₂ 活化 H₂O₂ 快速降解诺氟沙星[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2909-2920. [CHEN Ling, HUA Jie, HE Shiyu, et al. Rapid degradation of norfloxacin by Fe⁰/FeS₂ activated H₂O₂[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2909-2920.]

Fe⁰/FeS₂ 活化 H₂O₂ 快速降解诺氟沙星

陈铃¹, 华洁¹, 何诗语¹, 吕源财^{1,✉}, 刘明华^{1,2}

1. 福州大学环境与安全工程学院, 福州 350116; 2. 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田 351100

摘要 通过水热法成功制备具有磁性的 Fe⁰/FeS₂ 复合铁基催化剂, 并将其用于构建非均相芬顿体系降解典型的喹诺酮类抗生素 (诺氟沙星, NOF)。SEM-Mapping 结果显示, 制备的 Fe⁰/FeS₂ 复合材料由 Fe 和 S 两种元素组成, 形态为颗粒状且尺寸不一。XRD、XPS、Raman 和磁学测量系统 (VSM) 等表征结果表明进一步证明 Fe⁰/FeS₂ 复合材料的成功制备且具有良好的磁性。通过实验得到 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 最优的降解体系为初始 pH 为 5, NOF 起始质量浓度 20 mg·L⁻¹, Fe⁰/FeS₂ 投加量为 0.2 g·L⁻¹, H₂O₂ 质量浓度 0.051 g·L⁻¹。Fe⁰/FeS₂ 介导的非均相芬顿体系可以快速降解 NOF, 10 min 后的降解率为 99.27%, 且具有良好的重复利用性, 使用 3 次后, NOF 的降解效率仍超过 75%。NOF 在羟基自由基 (-OH) 的作用下可能破坏 C-F 键以及实现哌嗪环和喹诺酮环的开环, 最终生成一些小分子物质, 如 F⁻、H₂O、CO₂ 和 NO₃⁻ 等。

关键词 Fe⁰/FeS₂; 过氧化氢; NOF; 非均相芬顿; 降解

诺氟沙星 (1-乙基-6-氟-1, 4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸, NOF) 是抑菌范围广, 活性强且安全性、稳定性高的喹诺酮类抗生素药物, 通常被广泛应用于治疗尿道、呼吸道感染、皮肤感染和其他疾病。NOF 广泛存在于自然界的水环境和土壤中, 可以引发人体常见的头疼头晕等神经毒性反应以及腹痛腹泻等肠胃不良反应。自然环境中的 NOF 会被植物吸收和富集, 影响其生长, 而且会使土壤中的部分益生菌死亡, 扰乱土壤内部环境。许多研究表明, NOF 及其代谢物已普遍存在于自然水体和土壤中, 其可通过食物链进入到人体, 从而对人体造成危害。ZHOU 等^[1]使用 GC-MS 技术检测辽河、黄河和海河沉积物常用抗生素 (大环内酯类、磺胺类、四环素类、和喹诺酮类) 的存在情况, 结果表明, 海河沉积物中抗生素含量高于其他河流, 其中 NOF 高达 5 770 ng·g⁻¹。NA 等^[2]在黄海海域检测出 NOF 含量高达 108.8 ng·L⁻¹。LI 等^[3]在以畜禽粪便为肥料的种植的蔬菜中检测出 658.3 μg·kg⁻¹ 的 NOF 残留。此外, 残留在环境中的 NOF 还将使细菌产生抗药性, 进而大量繁殖, 对人类、生物乃至生态环境造成危害^[4-5]。因此, 选择合适的方法降解 NOF 是必不可少的。在众多方法中, 被认为是最有效并且降解效率最高的方法是高级氧化法^[6-9]。常见的高级氧化法有臭氧氧化法^[10-11]、催化湿式氧化法^[12-13]、电化学氧化法^[14-15]、Fenton 氧化法^[16-17]等。其中, Fenton 氧化法主要是利用 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 反应, 催化生成具有强氧化性的·OH, 可以氧化各种难生物降解的有机化合物, 从而达到去除污染物的目的。

目前, 对 NOF 残留的去除研究主要包括了混凝、吸附、膜分离及高级氧化等。其中, 混凝和吸附不利于去除低质量浓度条件下的污染物, 且废水中的其他污染物对其影响较大。膜分离技术需要高压驱动, 膜成本偏高, 难以大规模推广。非均相 Fenton 是一种新型的高级氧化技术, 降解效率高, 而且能同时去除多种污染物, 在抗生素废水治理领域有良好的应用前景。已有大量文献将 Fenton 技术用于去除 NOF 的研究, CHAO 等^[18]采用 HA-Fenton 体系降解 NOF, 结果表明, HA-Fenton 体系在 3.0~9.0 的较宽 pH 范围内均能

收稿日期: 2023-02-21; 录用日期: 2023-08-16

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51908132)

第一作者: 陈铃 (1999—), 女, 硕士研究生, 1171950126@qq.com; ✉通信作者: 吕源财 (1986—), 男, 博士, 副教授, yclv@fzu.edu.cn

有效降解,是 Fenton 体系的 10.9 倍。作为 Fenton 技术之一的铁基催化剂介导技术,虽然在去除水中有机污染物方面起着不可或缺的作用,但其在当前的应用中仍存在着局限性。例如,有磁性的铁基催化剂 (Fe^0 、 Fe_3O_4 等) 仅能在酸性条件具有优异的活化 H_2O_2 能力,其对 pH 耐受性方面的研究还有待完善,并且在高效活化 H_2O_2 方面的技术还有待提高^[19-21];铁的硫化物(二硫化亚铁、硫化亚铁和三硫化二铁等)虽然能够高效活化 H_2O_2 且具有较宽的 pH 适用性,但其回收利用的过程非常困难,极易造成再次污染^[22-23]。由上述分析可知, Fe^0 和 Fe_3O_4 等传统 Fe 基催化剂和铁的硫化物在活化 H_2O_2 方面具有明显的互补性。因此,我们推断,若能将二者结合构建复合 Fe 基催化剂不仅可以提高 Fe 基催化剂的 pH 适用性,还能实现催化剂的快速回收。

基于此,本文以 NOF 为目标污染物,采用水热法制备新型铁基催化剂 (Fe^0/FeS_2),研究其对 H_2O_2 的催化效果,并在铁基催化剂非均相芬顿体系的基础上,对 NOF 的降解路径及机理做出探讨。本实验选用 XRD、VSM、XPS、SEM-Mapping 等方法对所制备的新型铁基催化剂 (Fe^0/FeS_2) 进行表征,综合研究不同污染物初始质量浓度、pH、 H_2O_2 质量浓度、催化剂投加量对其活化 H_2O_2 降解 NOF 的影响,以期为非均相芬顿体系催化降解新型有机污染物提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂:诺氟沙星 (NOF)、还原铁粉、邻菲罗啉、无水乙醇、升华硫、油胺、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4$ 、 CH_2O_2 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 、 H_2O_2 、NaOH、 NH_3OHCl 、 CH_3COONa 、 $\text{HCl}(\text{aq})$ 、 CH_4O 、 Na_2SO_4 、NaCl、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 , 实验用水均为超纯水。

主要仪器:Hitachi S4800 型冷场发射扫描电镜显微镜(日本日立公司)、MPMS (SQUID) XL 型磁学测量系统(美国 Quantum Design 公司)、Miniflex 600 型 X-射线粉末衍射仪(日本株式会社)、KQ5200DE 型 Rigaku 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、H1850 型台式高速离心机(湖南湘仪开发有限公司)、DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、ESCALAB 250XI 型 X-射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技)、BSA124S-CW 型电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司)、Invia Reflex 型激光显微拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司)、LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司)、G6520B 型液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱(美国 Agilent 公司)、JES FA200 型电子顺磁共振波谱仪(日本电子株式会社)、Color squid 型磁力搅拌器(德国 IKA)、TOC-L 型总有机碳分析仪(日本岛津有限公司)、PHSJ-4F 型 pH 计(上海仪电科学仪器有限公司)、UV-1780 型紫外分光光度计(日本岛津有限公司)、JES FA200 型电子顺磁共振波谱仪(日本株式会社)。

1.2 Fe^0/FeS_2 的制备与表征

1) Fe^0/FeS_2 的制备。准备 40 mL 乙醇和 20 mL 油胺,将 0.87 g 醋酸亚铁、0.45 g 还原铁粉和 0.96 g 升华硫加入其中。超声分散 20 min 后置于密封的水热反应釜中,在 220 °C 下反应 10 h。待反应釜冷却后,在 100 00 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 5 min,固液分离后得到黑色固体。用丙酮和乙醇分别洗涤数次后于 60 °C 真空干燥 12 h,得到黑色固体即为 Fe^0/FeS_2 。重复上述操作,不投加 Fe^0 时得到对照样品 FeS_2 ^[24]。

2) Fe^0/FeS_2 的表征。样品晶型用 X 射线粉末衍射仪进行分析,样品表面形貌用冷场发射扫描电镜显微镜观察并结合 Mapping 进行分析,选用 X 射线光电子能谱仪对样品表面成分、元素价态及半定量进行分析,材料磁强度用磁学测量系统进行分析,采用激光显微拉曼光谱仪对 Fe^0 、 FeS_2 、 Fe^0/FeS_2 材料物相组成进行分析。

1.3 实验方法

准备的 50 mL 的 NOF 溶液(质量浓度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),将 10 mg Fe^0/FeS_2 加入其中。以 500 $\cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌,并同时加入质量浓度为 33.28 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液 76.5 μL ,每过一段时间用 2 mL 注射器取样,经 0.22 μL 玻璃纤维滤膜过滤后置于预先装有一定量自由基淬灭剂(甲醇)的液相瓶中,采用 HPLC 分析 NOF 残留质量浓度。

1.4 分析方法

1) NOF 的定量分析实验。NOF 质量浓度选用日本岛津 LC-20AT 型 HPLC 进行检测,色谱柱选用

C18柱(Agilent5HC-C18250×4.6mm)。检测方法:流动相设为甲醇:35%和甲酸溶液(含甲酸0.1%,质量浓度):65%,进样量10 μL,流速0.5 mL·min⁻¹,紫外检测波长278 nm。

2) NOF的降解产物分析。采用LC-QTOF-MS对NOF降解产物进行检测,色谱柱选用GL Sciences C18柱(4.6 mm×250 mm)。液相条件:流动相配比为甲酸(0.1%):甲醇=65:35,流速为0.8 mL·min⁻¹,检测器波长为278 nm,进样量为10 μL。质谱条件: Dual ESI源,正离子模式;采集模式2 GHz动态拓展模式;扫描范围为100~400。以纯度>99.9%的氮气作为载气,纯度>99.999%氮气作为碰撞气。

3) 离子浓度分析。Fe²⁺和Fe³⁺的测定:通过邻菲罗啉分光光度法测定溶液中Fe²⁺的含量变化^[25]。在测定总溶解性Fe之前,先加入过量盐酸羟胺使溶液中Fe³⁺全部转化成Fe²⁺。Fe³⁺浓度=总Fe-Fe²⁺浓度。SO₄²⁻的测定:采用离子色谱对SO₄²⁻的含量进行测定,流动相Na₂CO₃/NaHCO₃(2.4 mmol·L⁻¹/6.4 mmol·L⁻¹)溶液为流动相,抑制器电流45 mA,流速1.5 mL·min⁻¹,进样量100 μL。

4) NOF的TOC分析。TOC检测选用TOC分析仪进行检测(日本岛津TOC-L型)。TOC去除率的计算公式如式(1)所示。

$$R = \{(C_0 - C_t) / C_0\} \times 100\% \quad (1)$$

式中:R为TOC的去除率,% ,C₀为NOF溶液初始TOC值,mg·L⁻¹,C_t代表NOF溶液反应t时刻的TOC值,mg·L⁻¹。

5) Fe⁰/FeS₂的元素定量分析。采用元素分析仪对Fe⁰/FeS₂中的C、N、O和S进行定量分析。采用XSERIES2型电感耦合等离子体质谱仪对Fe⁰/FeS₂中的Fe元素进行定量分析。Fe⁰/FeS₂预先经5%的稀硝酸消解60 min,之后过滤膜后进行ICP分析。

6) 自由基测定。采用JESFA200型电子顺磁共振波谱仪对催化剂反应时产生的自由基进行电子自旋共振(ESR)分析,仪器参数设定:中心场为250 mT,扫场宽度250 mT,测量时长1 min,微波频率9 054 MHz,调制频率100 kHz,微波功率0.998 mW。

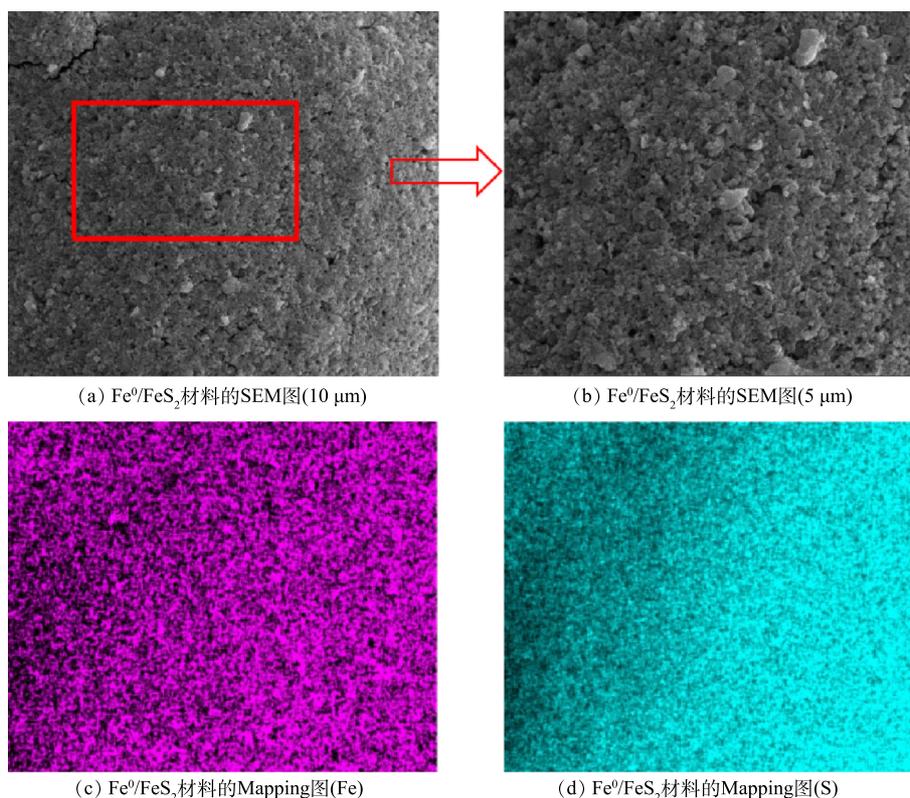
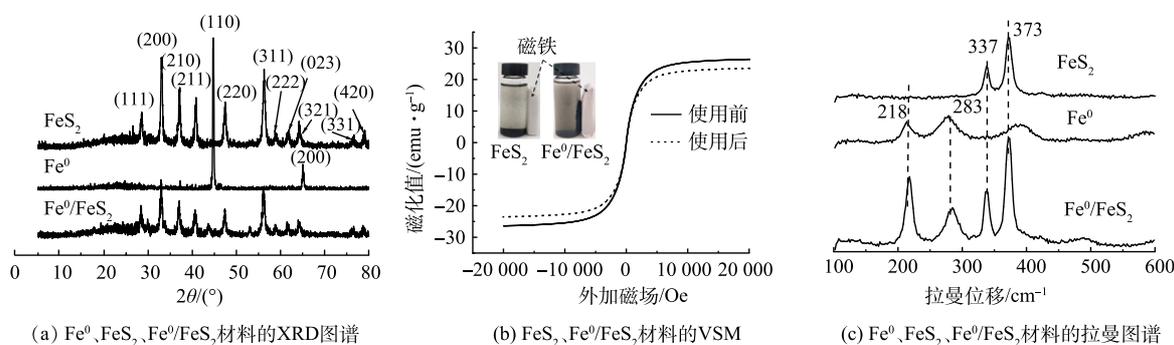
2 结果与讨论

2.1 Fe⁰/FeS₂的表征

1) 表面形貌及能谱分析。由图1(a)~(b)可以看出,Fe⁰/FeS₂复合材料为大小不一的颗粒状,且颗粒间具有明显团聚现象,究其原因可能是磁性颗粒之间具有强吸引力。由图1(c)~(d)可以看出,新型铁基催化剂表面存在铁和硫2种元素,并且铁和硫这2种元素均匀地分散于样品表面。此外,为进一步分析Fe⁰/FeS₂复合材料的组成,本论文采用元素分析和ICP分别对复合材料中的C、N、O、S和Fe进行了定量分析。结果表明,Fe⁰/FeS₂复合材料中C、N、O、S和Fe的具体质量分数分别为1.8%、1.2%、6.7%、30.7%和59.6%。这表明制备的Fe⁰/FeS₂复合材料主要是由Fe和S两种元素组成。

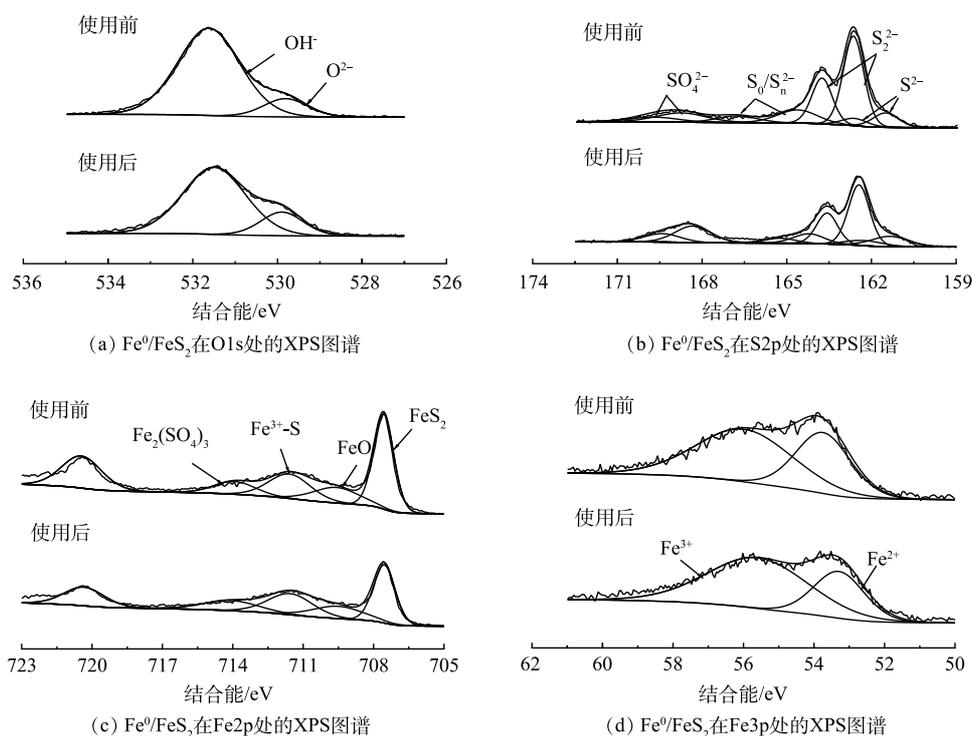
2) 物相结构和磁性分析。材料的晶相结构可以由XRD图谱反映出来。图2(a)为Fe⁰、FeS₂和Fe⁰/FeS₂复合材料的XRD图谱。由图2(a)中可以看出,Fe⁰的XRD图谱在2θ为44.66°、65.00°有2个明显的衍射峰,分别对应Fe⁰的(110)、(200)晶面。FeS₂的XRD图谱分别在2θ为28.51°、33.01°、37.13°、40.76°、47.48°、56.31°、58.97°、61.79°、64.28°、76.53°和78.97°有明显的衍射峰,分别对应FeS₂的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(222)、(023)、(321)、(331)、(420)晶面。Fe⁰/FeS₂在2θ为28.50°、33.03°、37.06°、40.75°、44.19°、47.41°、56.26°、58.99°、61.66°、64.26°、76.57°和78.94°出现了FeS₂特征衍射峰。然而,复合材料中Fe⁰的特征衍射峰并不明显,这可能是由于Fe⁰被FeS₂包裹或Fe⁰表面钝化造成的。

由于Fe⁰具有磁性而FeS₂没有磁性,为进一步验证Fe⁰的存在,本论文采用振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)对样品的磁性进行了分析。由图2(b)可知,使用前Fe⁰/FeS₂磁滞回线呈S型,磁滞回线窄,剩磁和矫顽力小,其饱和磁化(Ms)值为26.38 emu·g⁻¹,使用后,Fe⁰/FeS₂的磁滞回线也呈S型,磁滞回线变窄,剩磁和矫顽力变小,其饱和磁化(Ms)值变为23.50 emu·g⁻¹。此外,从图中也可以直观地观察到,FeS₂没有磁性,无法被磁铁吸住,而Fe⁰/FeS₂则能够被磁铁吸住。结合VSM分析及磁铁实验可知,Fe⁰/FeS₂反应前后均具有磁性,验证了Fe⁰的存在,并且Fe⁰/FeS₂在使用过程中可在外加磁场的作用下实现回收利用。

图1 Fe^0/FeS_2 催化剂的 SEM 图像和 Mapping 图Fig. 1 SEM and EDS mapping images of Fe^0/FeS_2 catalyst图2 Fe^0 、 FeS_2 、 Fe^0/FeS_2 材料的 XRD 图谱、拉曼图谱以及 VSMFig. 2 XRD patterns of Fe^0 , FeS_2 and Fe^0/FeS_2 composite, and vibration sample magnetometer test of Fe^0/FeS_2

与此同时,为进一步分析 Fe^0/FeS_2 复合材料的物相组成,本论文采用拉曼光谱对 Fe^0 、 FeS_2 、 Fe^0/FeS_2 材料物相组成进行分析,结果如图 2(c) 所示。由图可知, Fe^0/FeS_2 复合材料分别在 218、283 和 337、373 cm^{-1} 处出现了 Fe^0 和 FeS_2 物相的特征峰,表明制备的 Fe^0/FeS_2 复合材料由 Fe^0 和 FeS_2 2 种物相构成。

3) XPS 分析。采用 XPS 分析制备的 Fe^0/FeS_2 , 结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出,在结合能为 529.82 eV 处的峰为 O^{2-} ,在结合能为 531.63 eV 处的峰为 OH^{-} ^[26],其中, O^{2-} 主要来自于表面吸附的 CO_2 或 Fe 在干燥、存储以及送样过程中因氧气局部氧化在表面形成的铁氧化物,而 OH^{-} 主要来自于表面吸附的水蒸气或 Fe 氧化形成的氢氧化物。在 $\text{S}2\text{p}$ 的图谱中有 2 个峰值区:一个是硫离子的 162~164 eV 左右,另一个是硫酸盐的 167~170 eV 左右^[27]。观察 $\text{S}2\text{p}$ 的 XPS 高分辨图谱(图 3(b)) 可以知道,在结合能为 162.44 eV 和 168.34 eV 处的峰分别对应的是 S_2^{2-} 和 SO_4^{2-} ^[8,28],其中, S_2^{2-} 峰的出现表明材料中含有 FeS_2 的存在。在结合能 161.34 eV 和 164.21 eV 处的峰分别为 S^{2-} 和 $\text{S}_0/\text{Sn}^{2-}$ ^[8,27]。由 $\text{Fe}2\text{p}$ 的 XPS 高分辨图谱

图 3 Fe^0/FeS_2 使用前后的 XPS 图谱Fig. 3 XPS spectra of fresh and used Fe^0/FeS_2

(图 3(c)) 可以得知, 在结合能为 707.55 eV 处出现了的特征峰为 FeS_2 的铁原子^[7], 结合能为 709.32 eV 可能为 FeO ^[29], 在结合能为 711.55 eV 的峰可能为材料表面氧化产生的 $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ 或 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ ^[30]。在结合能为 714.0 eV 的峰值归属于 FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的铁原子。这是因为硫酸铁是在水热条件下合成黄铁矿样品的前驱体, 因此在光谱中可能会有硫酸铁的存在^[31]。但在 XRD 谱图上并没有明显的硫酸铁特征峰, 表明其含量在样品中很低。在 $\text{Fe}3\text{p}$ 的 XPS 高分辨图谱 (图 3(d)) 中, 结合能为 53.42 eV 和 55.90 eV 处的峰为 Fe(II) 和 Fe(III) ^[32]。从 XPS 高分辨图谱可以看出材料表面包含二硫化铁和少量的铁氧化物。

综合 SEM、XRD、VSM、XPS、拉曼光谱和元素分析结果可知, 制得的 Fe^0/FeS_2 复合材料主要是由 Fe^0 和 FeS_2 构成, 表面存在少量的 Fe 氧化物。

2.2 非均相 Fenton 体系对 NOF 的去除

1) 不同体系对 NOF 的去除率分析。通过对比不同催化剂体系 (FeS_2 、 Fe^0 和 Fe^0/FeS_2) 对 NOF 的降解效果来验证 Fe^0/FeS_2 介导的非均相 Fenton 体系为降解 NOF 的最优体系。本实验以 NOF 的去除率作为评价指标, 降解条件如下: NOF 的初始质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 质量浓度为 $0.034 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 4(a) 可以得知, FeS_2 、 Fe^0 和 Fe^0/FeS_2 体系均能有效活化 H_2O_2 降解 NOF, 而在强酸性条件下 ($\text{pH}<3$), 3 个体系都能有效降解 90% 以上的 NOF, 而随着 pH 的上升, 3 个催化剂体系对 NOF 的降解率都不断降低。其中, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的下降趋势最为明显, 在 pH 为 7 时, NOF 的去除率下降到 $(40.15\pm 1.78)\%$, 此时 $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^0/\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 的去除率分别为 $(72.87\pm 2.56)\%$ 和 $(88.23\pm 4.01)\%$, 表明 Fe^0/FeS_2 在中性条件仍能保持良好的活化能力。在 pH 为 9 时, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 NOF 的去除率仅为 $(32.31\pm 1.65)\%$, 此时 $\text{Fe}^0/\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 的去除率仍可以达到 70% 以上, 也高于 $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系, 表明 Fe^0/FeS_2 在弱碱性条件下仍能活化 H_2O_2 。由此可知, 与传统的纯 Fe^0 相比, Fe^0/FeS_2 材料具有较广的 pH 范围适用性。与此同时, 由图 2(b) 可以得知, FeS_2 材料不具有磁性, 而 Fe^0/FeS_2 复合材料具有磁性, 可实现催化剂的回收重复利用, 避免催化剂进入水体引起二次污染。总有机碳 (TOC) 是指水中溶解性和悬浮性有机物的总含碳, 是评价污染物矿化情况的重要指标之一。由图 4(b) 可以看出, 反应 30 min 后, $\text{Fe}^0/\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中总有机碳的去除率可以提升到 $(36.96\pm 1.39)\%$, 说明体系能够矿化 NOF。

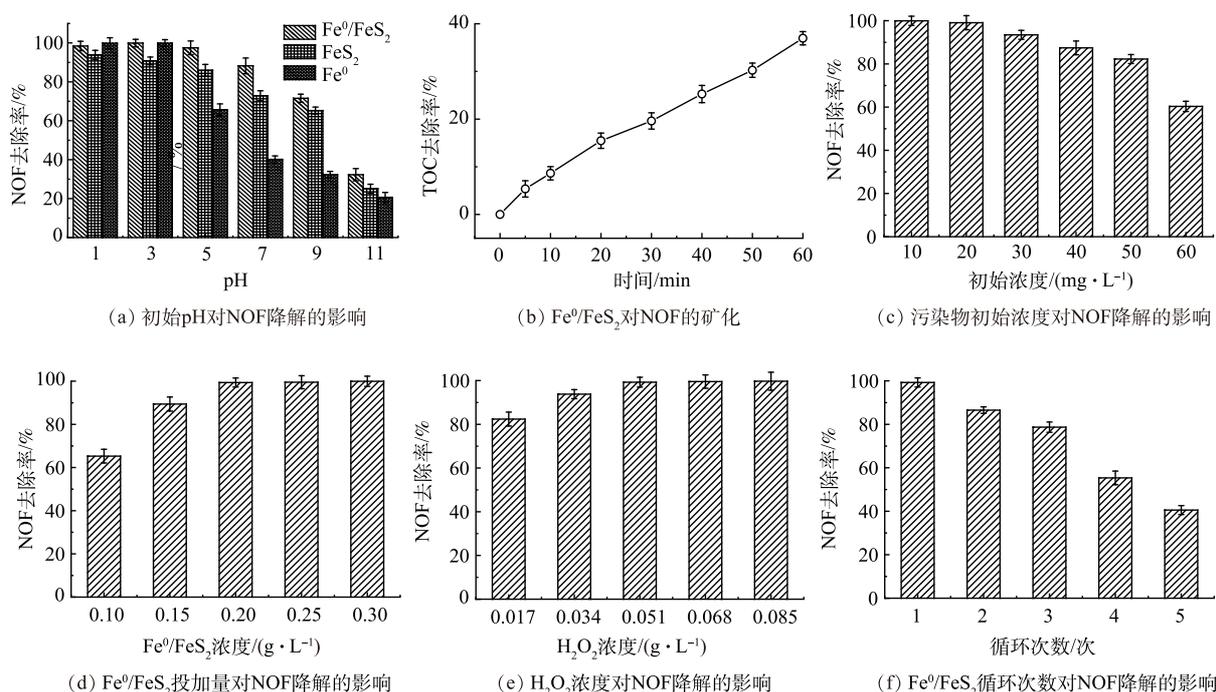


图 4 不同因素对 NOF 降解效率的影响

Fig. 4 Effects of different factors on NOF degradation removal efficiency

2) 不同因素对 NOF 去除的影响。在不同 NOF 初始质量浓度、初始 pH、 H_2O_2 投加量和催化剂投加量的条件下, 以 NOF 的去除率为评价指标, 探究不同因素对 $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 介导的非均相芬顿体系降解 NOF 的影响。本文在 NOF 的初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 质量浓度为 $0.034\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 通过氯化钠和盐酸来调节反应体系的 pH, 分析溶液在不同 pH 条件下对 NOF 的去除率, 结果如图 4(a) 所示。经过 20 min 的反应, $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系在不同初始 pH 条件下对 NOF 的去除率存在着显著差异。 $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系对 NOF 的去除率在初始溶液 pH 小于 3 时, 随着 pH 的上升有逐渐上升的趋势; 在初始溶液 pH 等于 3 时, NOF 的去除率最高, 达到 $(99.94\pm 1.90)\%$; 在初始溶液 pH 大于 3 时, NOF 的去除率随着 pH 的升高呈逐步下降的趋势; 在 pH 为 7 时, NOF 的去除率仍能达到 $(88.23\pm 4.01)\%$; 在 pH 为 9 时, NOF 去除率下降至 $(71.56\pm 2.08)\%$, 当体系的 pH 为 11 时的去除率仅为 $(32.30\pm 3.14)\%$ 。由此可知, 强碱环境不利于 NOF 的去除, 这是因为在强碱性条件下, 溶液中的 H^+ 浓度非常低, 阻碍了自由基的产生。在酸性条件下 ($pH < 5$), $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系对 NOF 的去除率均高达 95%, 在中性条件下 ($pH = 7$), $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系对 NOF 的去除率大于 88%, 在弱碱条件下 ($pH = 9$), $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系对 NOF 的去除率大于 70%, 表明本实验制备的 Fe^0/FeS_2 催化剂具有较广的 pH 适用性。考虑到基于 pH 为 5 的反应条件更加温和, NOF 的去除率也大于 95%。因此, 选择初始 pH 为 5 作为 Fe^0/FeS_2 复合材料降解 NOF 体系的最佳 pH。

其次, 污染物的初始质量浓度也是影响降解效率的重要因素^[33]。本实验在溶液初始 pH 为 5, H_2O_2 质量浓度为 $0.034\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂 (Fe^0/FeS_2 复合材料) 的投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 探究不同初始质量浓度的 NOF 对 NOF 的去除率, 结果如图 4(c) 所示。从图 4(c) 中可知, 经过 20 min 的反应, 不同 NOF 初始质量浓度对 $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系降解 NOF 的过程存在明显的影响。在 NOF 的质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $Fe^0/FeS_2/H_2O_2$ 体系对 NOF 的去除率最高, 为 $(99.94\pm 2.13)\%$ 。随着 NOF 初始质量浓度的升高, 去除率呈下降趋势, 在 NOF 的初始质量浓度由 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过程中, NOF 的去除率由 $(99.94\pm 2.13)\%$ 下降至 $(60.32\pm 2.35)\%$ 。这是因为随着污染物质量浓度的增加, 催化剂吸附的污染物分子也会变多, 这不利于 H_2O_2 的分解, 不利于 $\cdot OH$ 的生成^[34]。因此, 污染物的去除效率会随着污染物初始质量浓度的增加而降低。值得注意的是, 在 NOF 初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NOF 的去除率仍能高达 99%, 因此, 选择

初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹ 作为 Fe⁰/FeS₂ 复合材料降解 NOF 体系的最佳初始质量浓度。

催化剂 (Fe⁰/FeS₂) 投加量也是会影响污染物的降解效率的因素之一^[35]。本文在溶液初始 pH=5, H₂O₂ 为 0.034 g·L⁻¹, NOF 初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹ 的条件下, 考察不同质量浓度下 Fe⁰/FeS₂ 对 NOF 的去除率, 结果如图 4(d) 所示。NOF 的去除率随着 Fe⁰/FeS₂ 投加量增加逐步升高。当 Fe⁰/FeS₂ 投加量为 0.1 g·L⁻¹ 时, NOF 的去除率最低, 仅为 (65.27±3.17)%。当 Fe⁰/FeS₂ 投加量为增加至 0.2 g·L⁻¹ 时, NOF 的去除率大于 99%, 继续增加 Fe⁰/FeS₂ 投加量, NOF 的去除率提升速度减缓, 去除率均可以达 99% 以上。

H₂O₂ 投加量的大小是决定 NOF 去除率的关键因素, 这是因为 H₂O₂ 在 Fenton 体系中分解产生羟基自由基, 因此, 在溶液初始 pH 为 5, NOF 初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹, 催化剂 (Fe⁰/FeS₂ 复合材料) 的投加量为 0.2 g·L⁻¹ 的条件下, 考察不同 H₂O₂ 质量浓度 (0.017、0.034、0.051、0.068、0.085 g·L⁻¹) 对 NOF 降解效率的影响由图 4(e) 可知, 反应 10 min 后, 不同质量浓度的 H₂O₂ 对 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 的过程产生了明显的差异。随着 H₂O₂ 投加量增加, NOF 的去除率也不断上升。当 H₂O₂ 投加量为 0.085 g·L⁻¹ 时, NOF 的去除率达到最高, 为 (99.75±4.11)%, 而当 H₂O₂ 投加量大于 0.051 g·L⁻¹ 后 NOF 的去除率均大于 99%。因此, 选 H₂O₂ 投加量为 0.051 g·L⁻¹ 作为 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 的最佳投加量。

综上所述, Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 的最佳条件如下: 初始 pH=5, NOF 初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹, H₂O₂ 为 51 mg·L⁻¹, Fe⁰/FeS₂ 为 200 mg·L⁻¹。在上述条件下, 体系在 10 min 时 NOF 的降解率可以达到 (99.27±2.24)%。由图 4(f) 可知, Fe⁰/FeS₂ 在使用 3 次后对 NOF 的降解效率仍然可以保持在 75% 以上, 在重复利用 5 次后降解效率仍有 40.56%, 这表明 Fe⁰/FeS₂ 能够较好地循环再利用。由图 2(b) 可以看出, Fe⁰/FeS₂ 在经过重复使用后, Ms 值由 26.38 emu·g⁻¹ 降至 23.50 emu·g⁻¹, 但其依然具备磁性, 可快速与溶液分离, 达到回收再利用的目的。

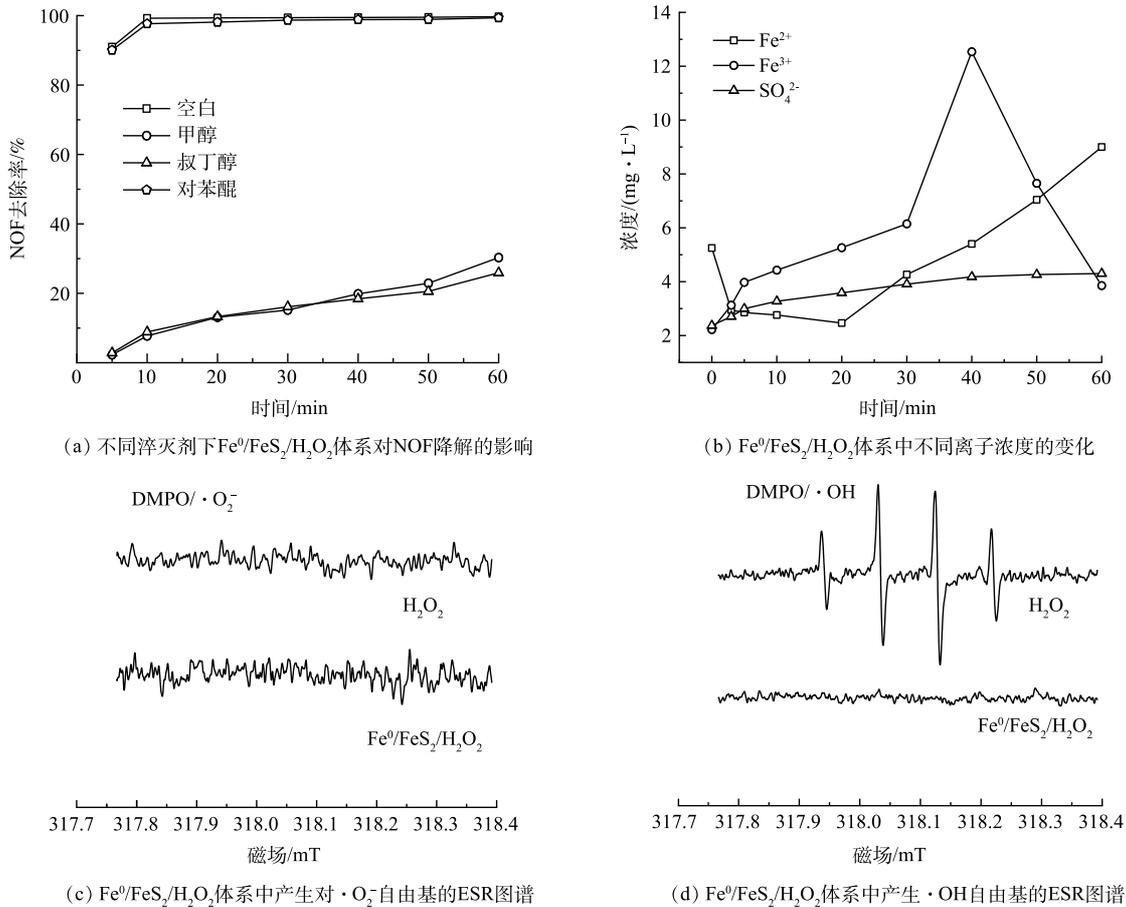
2.3 非均相 Fenton 体系中 NOF 的降解机理

1) 自由基分析。为了进一步探究 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系中降解 NOF 的主要活性物种, 本论文进行了自由基淬灭实验, 结果如图 5(a) 所示。以甲醇作为·OH 和 SO₄^{·-}淬灭剂, 叔丁醇作为·OH 淬灭剂, 苯醌作为·O₂⁻淬灭剂, 通过分析不同自由基淬灭剂作用下 NOF 降解效率的变化分析 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系中不同自由基 (·OH、SO₄^{·-}和·O₂⁻) 对 NOF 降解的贡献。由图 5(a) 可知, 在不添加任何淬灭剂的情况下, 经过 10 min 的反应, NOF 的去除率达到 (99.27±2.24)%, 在加入对苯醌之后, NOF 的降解趋势和不添加淬灭剂的趋势相同, 去除率为 (97.68±2.01)%, 说明·O₂⁻自由基在 NOF 的降解过程中不发挥明显作用, 不是该体系主要的反应活性基团。当在体系中加入甲醇, NOF 在 10 min 内的去除率为 (7.71±1.29)%; 与此同时, 添加叔丁醇后, NOF 在 10 min 内的去除率为 (8.86±2.36)%。由于投加叔丁醇和甲醇对 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 的去除率无显著影响, 这说明 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系内起最关键作用的活性基团是·OH。此外, 电子自旋共振光谱 (ESR)(图 5(c)~(d)) 也直接证实了体系中的主要自由基是·OH, 而·O₂⁻可以忽略。

2) 降解产物分析。利用 LC-QTOF-MS 对复合材料 Fe⁰/FeS₂ 活化 H₂O₂ 降解 NOF 的中间产物进行测定, 定性检测并鉴定了降解过程中产生的 12 种中间体, 将其命名为 N1-N12, 其中 m/z 的数值如表 1 所示。根据液相质谱结果可以推测出 NOF 降解产物的元素组成, 将其与相关研究进行对比^[35-37], 可以分析出 NOF 降解产物可能的分子式和结构式。

由图 5(b) 可知, 加入 H₂O₂ 之前, 体系中 Fe²⁺和 Fe³⁺质量浓度分别为 (5.25±0.54) mg·L⁻¹ 和 (2.22±0.32) mg·L⁻¹。在投加 H₂O₂ 之后, 反应的前 20 min 之内, Fe²⁺的质量浓度随着反应的进行而逐渐降低, 最低质量浓度为 (2.46±0.35) mg·L⁻¹; 而后随着反应的进行, Fe²⁺质量浓度逐渐升高, 这可能是由于反应中的 Fe³⁺会转化为 Fe²⁺。与之相对应的, 体系 Fe³⁺的质量浓度随着反应的进行而逐渐升高, 体系中 Fe³⁺质量浓度最高为 (12.53±0.50) mg·L⁻¹, 之后呈下降趋势。这可能是由于体系中有部分 Fe³⁺被 Fe⁰转化成 Fe²⁺。此外, 本实验也对 NOF 降解过程中 SO₄²⁻质量浓度进行了测试, 由图 5(b) 可知, 随着反应的进行, 溶液中的 SO₄²⁻质量浓度呈现上升趋势, 最终的质量浓度为 4.3 mg·L⁻¹, 表明 Fe⁰/FeS₂ 中的 S 也参与了 H₂O₂ 的活化。

3) NOF 降解途径。基于对降解产物、自由基捕获实验和 XPS 高分辨图谱的分析结果, 本文尝试提出 NOF 可能的降解途径有以下 4 种 (图 6)。途径 1: NOF 的哌嗪环在强氧化性羟基自由基 (·OH) 的进攻下引发开环反应生成中间体 N1(m/z=350.147 0), 然后进一步被氧化失去 2 个-CO 生成中间体 N2(m/z=294.124 8), 再经过氨基醛化生成中间体 N3(m/z=279.077 6); 最后再经过氧化损失-CO 生成中间体 N4(m/z=251.082 6);



注: 初始pH=5, NOF初始质量浓度为20 mg · L⁻¹, Fe⁰/FeS₂投加量为0.2 g · L⁻¹, H₂O₂质量浓度为0.051 g · L⁻¹。

图 5 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系中活性物种分析及 Fe²⁺、Fe³⁺和 SO₄²⁻离子质量浓度变化

Fig. 5 Reactive oxygen species in the Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ system and the concentrations of Fe²⁺, Fe³⁺ and SO₄²⁻ ions during NOF degradation

途径 2: NOF 的 C-F 键在 ·OH 攻击下断裂, 然后氟离子被羟基取代生成中间体 N5(m/z=318.144 8), N5 被强氧化性基团氧化, 喹诺酮环断裂生成中间体 N6(m/z=350.134 7), 然后再氧化脱去-CO 生成中间体 N7(m/z=322.139 7); 途径 3: 喹诺酮基被毗邻羧基的 C=C 双键上的 ·OH 攻击形成中间体 N8(m/z=352.129 6)和 N9(m/z=278.130 5)^[38]; 途径 4: 这个过程从脱氟开始, 然后 ·OH 攻击哌嗪环上的碳原子, 生成 N10(m/z=302.130 1) 和 N11(m/z=316.130 0)。中间体 N11 的哌嗪环断裂生成产物 N12(m/z=332.123 8)。最后上述中间体均被 ·OH 氧化 NO₃⁻, F⁻, H₂O 和 CO₂ 等为小分子物质。之前的研究也表明 NOF 的降解转化产物可以被氧化为低分子的有机和无机产物, 如 CO₂、H₂O、F⁻和 NO₃⁻^[37, 39]。

4) 降解机理。Fe⁰/FeS₂ 使用后的 XPS 高分辨图谱如图 3 所示。由图 3(a) 可知, O²⁻的比例由

表 1 NOF 降解过程中的中间产物

Table 1 Identification of the intermediates during NOF degradation

代谢物	m/z	分子式
诺氟沙星	320.140 5	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃
N1	350.147	C ₁₆ H ₁₆ FN ₃ O ₅
N2	294.124 8	C ₁₄ H ₁₆ FN ₃ O ₃
N3	279.077 6	C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₄
N4	251.082 6	C ₁₂ H ₁₁ FN ₂ O ₃
N5	318.144 8	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄
N6	350.134 7	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₆
N7	322.139 7	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₅
N8	352.129 6	C ₁₆ H ₁₇ FN ₃ O ₅
N9	278.130 5	C ₁₆ H ₁₆ FN ₃ O ₂
N10	302.130 1	C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₃
N11	316.130 0	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₄
N12	332.124 4	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₅

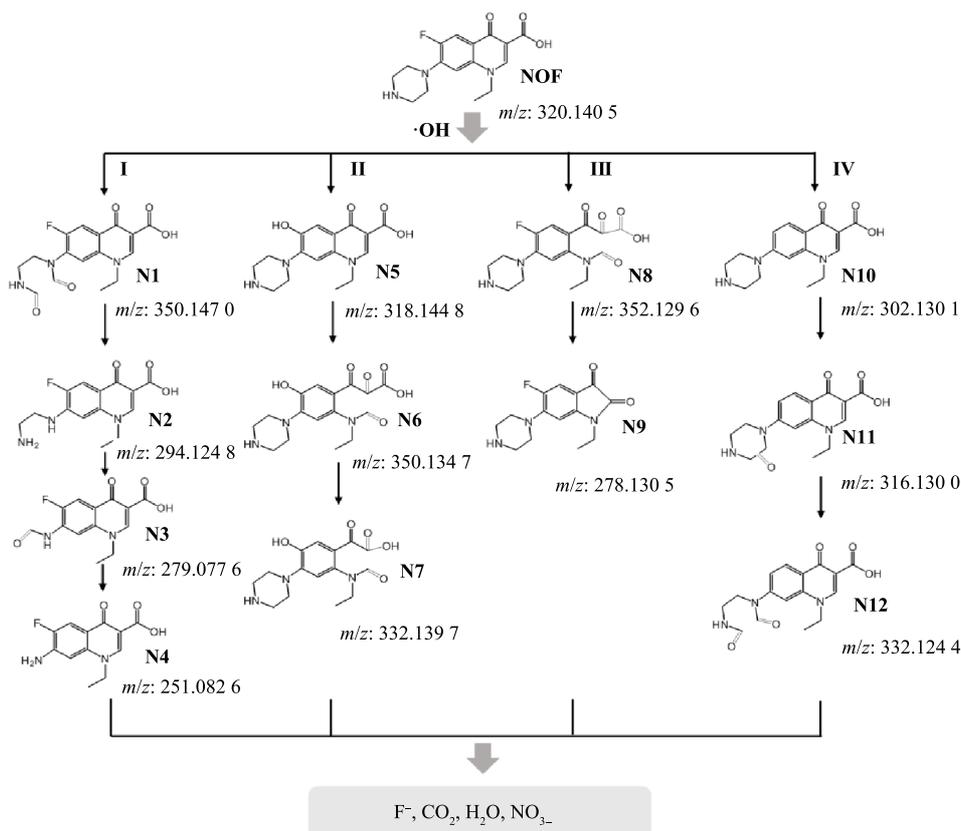


图 6 NOF 在 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系中的降解路径

Fig. 6 Degradation pathway of NOF in Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ system

35.04% 下降到 34.41%，OH 的比例由 64.96% 提高到 65.69%。这说明反应过程中有氧化物的消耗和氢氧化物的生成。由图 3(b) 能够看出，反应后材料中 S₂²⁻ 由 58.08% 下降到 47.63%，SO₄²⁻ 由 14.23% 提高到 24.29%，S²⁻ 由 11.54% 上升到 15.77%，S₀/S_n²⁻ 由 16.15% 下降到 12.30%，说明 S₂²⁻ 参与了反应。由图 3(c) 能够看出，FeS₂ 由 35.21% 下降到 30.77%，FeO 由 13.03% 上升到 15.38%，Fe³⁺-S 由 18.66% 上升到 21.85%，Fe₂(SO₄)₃ 由 9.50% 上升到 13.85%，说明了 FeS₂ 中的 Fe²⁺ 参与反应可能部分转化为了 FeO、Fe³⁺-S 和 Fe₂(SO₄)₃。结合 Fe3p 的 XPS 高分辨图谱 (图 3(d)) 中 Fe²⁺ 由 39.76% 下降为 31.51%，Fe(III) 由 60.24% 上升到 68.49%，进一步验证了 Fe²⁺ 参与了反应。

结合自由基验证、催化剂表面元素变化及降解产物分析，Fe⁰/FeS₂ 催化降解 NOF 的机理如图 7 所示。

下述为 Fe⁰/FeS₂ 介导的非均相芬顿体系中涉及到的相关反应方程^[40-43]。结合相关文献^[43]，在 pH 小于 7 的情况下，二硫化亚铁产生二价铁离子的方式 2 种：一种为二硫化亚铁与水中的氧气在催化剂表面反应 (式 (2)) 生成二价铁离子、硫酸根离子和氢离子；另一种由 2 个连续反应构成 (式 (3) 和式 (4))，二硫化亚铁先与 H₂O₂ 反应生成三价铁离子、硫酸根离子、氢离子和水，接着三价铁离子在材料表面与二硫化亚铁继续反应生成二价铁离子。第 2 种路径为二价铁离子主要的生成方式。二价铁生成后与 H₂O₂ 反应生成氢氧根离子 (式 (5))。同时^[36]，零价铁可与溶液中的氧气和氢离子在催化剂表面反应生成二价铁离子和 H₂O₂ (式 (6))，H₂O₂ 将零价铁氧化成二价铁离子 (式 (7))，二价铁

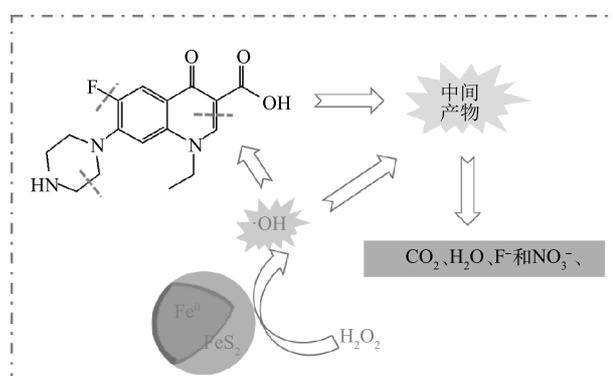
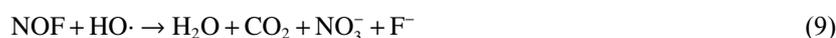
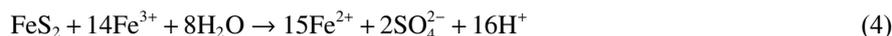
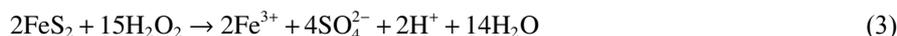
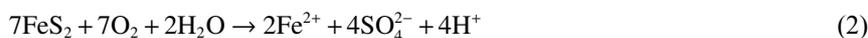


图 7 Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ 体系降解 NOF 的作用机理

Fig. 7 Degrading mechanism of NOF in Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ system

离子与 H_2O_2 反应生成羟基自由基, 并将羟基自由基释放到水中(式(8)), 而式(2)、式(3)、式(4)中产生的氢离子则有助于零价铁反应生成二价铁离子, 进而促进 H_2O_2 的活化。羟基自由基是一种氧化性极强的自由基, 能够快速氧化 NOF, 造成脱氟喹诺酮环开环和哌嗪环开环, 生成氟离子、水、二氧化碳和硝酸根离子(式(9))。



3 结论

1) 本文利用水热法制备了能够高效活化 H_2O_2 且重复利用率较高的新型铁基 (Fe^0/FeS_2) 催化剂。该催化主要是由 Fe^0 和 FeS_2 组成, 并含有少量的 Fe 氧化物, 具有良好的磁性, 能够实现催化的快速回收。

2) 与传统的 Fe^0 催化剂相比, Fe^0/FeS_2 不仅具有优异的活化 H_2O_2 的能力, 还具有更广的 pH(3~9) 适用性, 其介导的非均相 Fenton 体系能够实现 NOF 的快速降解。在最佳条件下(初始 pH 为 5, NOF 初始质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 质量浓度为 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^0/FeS_2 投加量为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe^0/FeS_2 介导的非均相芬顿体系可以在 10 min 内实现对 NOF 的完全降解, 并进一步实现其矿化。

3) 在 $\text{Fe}^0/\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解 NOF 过程中, 主要的活性自由基为 $\cdot\text{OH}$ 。在 $\cdot\text{OH}$ 的攻击下, NOF 的降解过程涉及 C-F 键断裂、哌嗪环和喹诺酮环的开环作用, 并最终矿化成 F^- 、 H_2O 、 CO_2 和 NO_3^- 等物质。

参考文献

- [1] ZHOU L J, YING G G, ZHAO J L, et al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(7): 1877-1885.
- [2] NA G, GU J, GE L, et al. Detection of 36 antibiotics in coastal waters using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2011, 29(5): 1093-1102.
- [3] LI, Y W, WU, X L, MO, C H, et al. Investigation of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics in vegetable farmland soil in the Pearl River Delta area, southern China[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2011, 59(13): 7268-7276.
- [4] ALLEN H K, DONATO J, WANG H H, et al. Call of the wild: Antibiotic resistance genes in natural environments[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(4): 251-259.
- [5] 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.
- [6] CHEN S, DENG J, YE C, et al. Simultaneous removal of para-arsanilic acid and the released inorganic arsenic species by CuFe_2O_4 activated peroxymonosulfate process[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742:140587.
- [7] ZHENG S, JIANG W, CAI Y, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of aromatic organoarsenic compounds in TiO_2 suspension[J]. *Catalysis Today*, 2014, 224: 83-88.
- [8] ZHAO Z, PAN S, YE Y, et al. $\text{FeS}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ mediated water decontamination from *p*-arsanilic acid via coupling oxidation, adsorption and coagulation: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122667.
- [9] XIE X, ZHAO W, HU Y, et al. Permanganate oxidation and ferric ion precipitation (KMnO_4 -Fe(III)) process for treating phenylarsenic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 600-610.
- [10] SNYDER S A, WERT E C, REXING D J, et al. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2007, 28(6): 445-460.
- [11] 马富军, 李新洋, 宗博洋, 等. 电-多相臭氧催化技术处理金刚烷胺制药废水[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(10): 3713-3719.
- [12] MISHRA V S, MAHAJANI V V, JOSHI J B. Wet air oxidation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(1): 2-48.
- [13] 张宣娇, 孙羽, 刘明, 等. CeO_2 形貌结构对催化湿式空气氧化苯酚性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4330-4334.
- [14] SIMOND O, SCHALLER V, COMNINELLIS C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes[J]. *Electrochimica Acta*,

- 1997, 42(13-14): 2009-2012.
- [15] 周玉莲, 于永波, 黄湾, 等. 氧化石墨烯电催化高效降解有机染料RBk5[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(11): 4653-4659.
- [16] RODOPULO A. K. Oxidation of tartaric acid in wine in the presence of heavy metal salts (activation of oxygen by iron)[J]. *Izvestiia Akademii nauk SSSR. Seriiia biologicheskaiia*, 1951, 3: 115-128.
- [17] 杨远秀, 姚创, 刘晖, 等. 磁性Fe⁰@GO非均相Fenton催化氧化亚甲基蓝[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(5): 1719-1726.
- [18] CHAO W, GUO C Y, HAI C, et al. Degradation of norfloxacin by hydroxylamine enhanced fenton system: Kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129408.
- [19] WAN Z, WANG J L. Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₂O₄/reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 324(B): 653-664.
- [20] LI J, LI X, HAN J, et al. Mesoporous bimetallic Fe/Co as highly active heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of tetracycline hydrochlorides[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-11.
- [21] LIU J, DU Y, SUN W, et al. Preparation of new adsorbent-supported Fe/Ni particles for the removal of crystal violet and methylene blue by a heterogeneous Fenton-like reaction[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(39): 22513-22522.
- [22] WU D, FENG Y, MA L. Oxidation of azo dyes by H₂O₂ in presence of natural pyrite[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(2): 1-11.
- [23] CHEN H, ZHANG Z, YANG Z, et al. Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 481-489.
- [24] GUO C, TONG X, GUO X Y. Solvothermal synthesis of FeS₂ nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen generation in neutral water[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 220-223.
- [25] STUCKI, J. W. The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1, 10-phenanthroline: II. A photochemical method[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45(3): 638-641.
- [26] LI D, ZHU X, ZHONG Y, et al. Abiotic transformation of hexabromocyclododecane by sulfidated nanoscale zerovalent iron: Kinetics, mechanism and influencing factors[J]. *Water Research*, 2017, 121: 140-149.
- [27] MORALES-GALLARDO M V, AYALA A M, MOU P, et al. Synthesis of pyrite FeS₂ nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 660: 93-98.
- [28] WANG Z., DU Y., ZHOU P., et al. Strategies based on electron donors to accelerate Fe (III)/Fe (II) cycle in Fenton or Fenton-like processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140096.
- [29] 曾令玉. 黄铁矿(FeS₂)异相 Fenton 反应催化氧化对硝基酚的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [30] EGGLESTON, CARRICK M, EHRHARDT, et al. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study[J]. *American Mineralogist*, 2015, 81(9-10): 1036-1056.
- [31] CAI Y F, PAN Y G, XUE J Y, et al. Comparative XPS study between experimentally and naturally weathered pyrites[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 255(21): 8750-8760.
- [32] 吕源财. 纳米零价铁钼/微生物联合体系降解2, 2', 4, 4'-四溴联苯醚的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [33] ZHANG Y, ZHOU Z, WEN F, et al. A flower-like MoS₂ decorated MgFe₂O₄ nanocomposite: Mimicking peroxidase and colorimetric detection of H₂O₂ and glucose[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 275: 155-162.
- [34] REN B, MIAO J F, XU Y L, et al. A grape-like N-doped carbon/CuO-Fe₂O₃ nanocomposite as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst in methylene blue degradation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118143.
- [35] WEN X J, NIU C G, HUANG D W, et al. Study of the photocatalytic degradation pathway of norfloxacin and mineralization activity using a novel ternary Ag/AgCl-CeO₂ photocatalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 355: 73-86.
- [36] HUBICKA, URSZULAA, ŻMUDZKI P, et al. Photodegradation assessment of ciprofloxacin, moxifloxacin, norfloxacin and ofloxacin in the presence of excipients from tablets by UPLC-MS/MS and DSC[J]. *Springer International Publishing*, 2013, 7(1): 133.
- [37] WANG G, ZHAO D Y, KOU F Y, et al. Removal of norfloxacin by surface Fenton system (MnFe₂O₄/H₂O₂): Kinetics, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 747-755.
- [38] LIU C, NANABOINA V, KORSHIN G V, et al. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater[J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5235-5246.
- [39] ZHOU T, ZOU X L, WU X H, et al. Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical Fe⁰/tetrakisphosphate Fenton-like system[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37(1): 320-327.
- [40] WU D, CHEN Y, ZHANG Y, et al. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS₂) induced Fenton-like reactions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 60-67.
- [41] 周洋. 基于黄铁矿的非均相类-Fenton反应高效降解邻苯二甲酸二乙酯的机制研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2019.
- [42] ZHANG W J, GAO H Y, HE J J, et al. Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H₂O₂ system: Optimization of operating conditions and degradation pathway[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 158-167.
- [43] CHE H, BAE S, LEE W, et al. Degradation of trichloroethylene by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1355-1361.

(责任编辑: 曲娜)

Rapid degradation of norfloxacin by Fe⁰/FeS₂ activated H₂O₂

CHEN Ling¹, HUA Jie¹, HE Shiyu¹, LYU Yuancai^{1,*}, LIU Minghua^{1,2}

1. College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China

*Corresponding author, E-mail: yclv@fzu.edu.cn

Abstract The magnetic Fe⁰/FeS₂ composite iron-based catalyst was successfully prepared by hydrothermal method, and was employed to mediate a heterogeneous Fenton system for the remediation of a typical Fluoroquinolones antibiotic (norfloxacin, NOF). The SEM-Mapping results showed that the Fe⁰/FeS₂ composite was composed of Fe and S elements, and displayed granular structure with different sizes. The characterization results of XRD, XPS, Raman and Magnetic Measurement System (VSM) showed that the Fe⁰/FeS₂ composite material had been successfully prepared with good magnetic properties. The results of NOF degradation experiments showed that the optimal conditions of Fe⁰/FeS₂/H₂O₂ system for norfloxacin degradation were initial pH=5, norfloxacin initial concentration of 20 mg·L⁻¹, Fe⁰/FeS₂ dosage of 0.2 g·L⁻¹, H₂O₂ concentration of 0.051 g·L⁻¹. The heterogeneous Fenton system could instantaneously degrade 99.27% of NOF in 10 min, and the Fe⁰/FeS₂ exhibited a good reusability. After 3 runs, the degradation efficiency of NOF was still over 75%. Under the attack of ·OH, norfloxacin may break the C-F bond and open the ring of piperazine and quinolone, and finally small molecular substances such as F⁻, H₂O, CO₂ and NO₃⁻ will be generated.

Keywords Fe⁰/FeS₂; H₂O₂; norfloxacin; heterogeneous Fenton; degradation