

# 焦磷酸钠络合 $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐降解四环素的效应研究

赵政翰, 刘睿, 夏波, 马伟鹏, 姜虎生\*

辽宁石油化工大学环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺  
Email: \*15841306566@163.com

收稿日期: 2020年12月17日; 录用日期: 2021年1月18日; 发布日期: 2021年1月25日

## 摘要

以成本较低的 $\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂, 利用加焦磷酸钠络合 $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐体系中所产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为氧化剂, 达到降解四环素的目的。考察了不同初始浓度焦磷酸钠、过硫酸钾、 $\text{Fe}^{2+}$ 和不同pH值对四环素氧化降解的影响, 结果表明, 焦磷酸钠:  $\text{Fe}^{2+}$ : 过硫酸钾: 四环素摩尔比10:20:40:1, pH为10时最佳, 降解效率可达到98.78%。

## 关键词

有机酸,  $\text{Fe}^{2+}$ , 过硫酸盐, 四环素, 降解

# Effect Analysis of Sodium Pyrophosphate Complex $\text{Fe}^{2+}$ on the Degradation of Tetracycline by Persulfate

Zhengan Zhao, Rui Liu, Bo Xia, Weipeng Ma, Hushing Jiang\*

Institute of Eco-Environmental Sciences, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning  
Email: \*15841306566@163.com

Received: Dec. 17<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jan. 18<sup>th</sup>, 2021; published: Jan. 25<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

The low-cost  $\text{Fe}^{2+}$  is used as a catalyst, and the  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  generated in the complex  $\text{Fe}^{2+}$  activated persul-

\*通讯作者。

fate system by adding sodium phosphate is used as an oxidant to achieve the purpose of degrading tetracycline. The effects of different initial concentrations of sodium pyrophosphate, potassium persulfate,  $\text{Fe}^{2+}$  and different pH values on the oxidative degradation of tetracycline were investigated. The results showed that when the molar ratio of sodium pyrophosphate:  $\text{Fe}^{2+}$ : potassium persulfate: tetracycline was 10:20:40:1 and pH was 10, the degradation efficiency could reach 98.78%.

## Keywords

Organic Acid,  $\text{Fe}^{2+}$ , Persulfate, Tetracycline, Degradation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

自抗生素被批准可以应用进动物饲料中后,全世界抗生素的生产量和使用量都急剧增长[1]。含抗生素的废水具有排放量大、成分复杂处理难度大等特点[2][3]。四环素既可以作为药物预防疾病,又可作为饲料添加剂促进动物生长,因此占有较大的生产比例和使用比例[4]。但四环素通过饲料或者药物进入动物体内无法被完全吸收,使大量四环素通过粪尿排出体内。而当残留在动物粪尿中的四环素通过某种途径进入环境后就会对土壤、植物和人体造成潜在伤害[5]。所以降解四环素类抗生素研究具有重要意义[6]。

硫酸根自由基氧化技术近年来引起了广泛关注,目前国内外在活化过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  体系中,主要有金属催化活化、炭材料活化法、碳材料负载金属催化剂活化、UV 活化法及热活化等方法[7][8],在诸多方法中,  $\text{Fe}^{2+}$  具有良好的活化能力和较低的成本[9]。利用有机酸络合  $\text{Fe}^{2+}$  活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,使降解四环素达到更好的降解效果,引起不少研究者的兴趣[10]。通过考察反应参数,以确定最优运行比例,为处理水中四环素提供理论依据。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 试剂

过硫酸钾、硫酸亚铁、柠檬酸、草酸、EDTA、焦磷酸钠、氟化钠、盐酸、氢氧化钠、四环素分析纯,天津市大茂化学试剂。

### 2.2. 实验方法

在烧杯中加入 50 mL 浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的四环素溶液,匀速搅拌,依次加入焦磷酸钠、 $\text{Fe}^{2+}$ 、过硫酸钾,以加入过硫酸钾为反应计时点,分别在 1 min、2 min、4 min、6 min、8 min、10 min 采用注射器取样,溶液过  $0.45 \mu\text{m}$  微滤膜,取 10 ml 滤液,采用高效液相色谱仪(HPLC),超声脱气 10~20 min,连接流动相管道和检测系统,测定四环素的浓度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 焦磷酸钠浓度对四环素降解的影响

反应条件在 pH 为 7.53,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,四环素浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,焦磷酸钠:  $\text{Fe}^{2+}$ : 过硫酸钾: 四环素摩尔比分别为 0:20:40:1; 5:20:40:1; 10:20:40:1; 50:20:40:1,结果见图 1。反应 10 min 后降解率分别为

79.21%、82.15%、96.27%、80.57%。随焦磷酸钠浓度变大，降解率呈现先增大后减小的变化趋势，原因是适当的焦磷酸钠促进  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的产生，但当焦磷酸钠浓度较大时， $\text{Fe}^{2+}$  多被络合，用于活化的  $\text{Fe}^{2+}$  量变少，产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  量下降，从而降低四环素降解效率[11]。所以焦磷酸钠： $\text{Fe}^{2+}$ ：过硫酸钾：四环素摩尔比为：10:20:40:1 时降解效率最好可达到 96.27%。

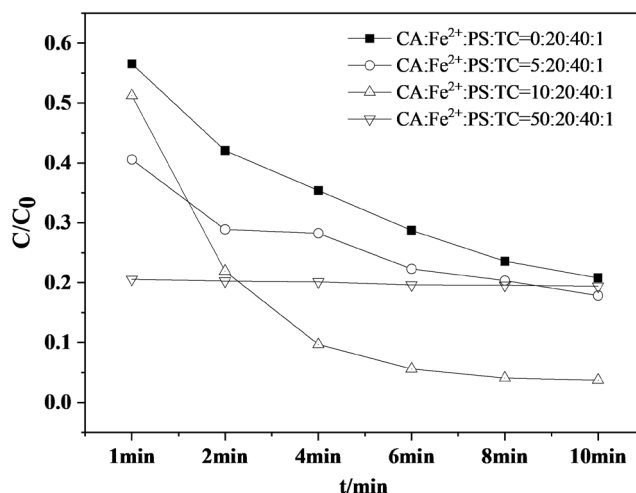


Figure 1. The effect of sodium pyrophosphate concentration  
图 1. 焦磷酸钠对四环素降解的影响

### 3.2. 不同浓度过硫酸钾对四环素降解影响

在 25℃, pH 7.56, 四环素浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>, 焦磷酸钠： $\text{Fe}^{2+}$ ：过硫酸钾：四环素摩尔比为：10:20:10:1、10:20:20:1、10:20:40:1、10:20:80:1。结果见图 2，反应 10 min 后降解率分别为 96.13%、95.55%、96.70%、93.84%，随着过硫酸钾浓度增加，四环素的降解效果逐渐增强，当过硫酸钾浓度过大时，降解效率提高并不明显，因为自由基的产生是在焦磷酸钠/ $\text{Fe}^{2+}$ 和过硫酸钾共同作用完成的，体系中前两者含量固定，所以投加过量的过硫酸钾不能显著提高四环素的降解效率[12]。选取焦磷酸钠： $\text{Fe}^{2+}$ ：过硫酸钾：四环素摩尔配比为 10:20:40:1 降解效率可达 96.70%。

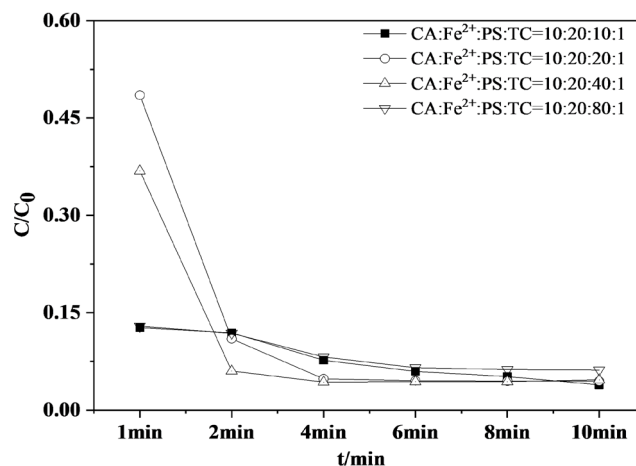


Figure 2. The effect of the concentration of potassium persulfate  
图 2. 过硫酸钾对四环素降解的影响

### 3.3. $\text{Fe}^{2+}$ 投加量对四环素氧化降解效果的影响

在  $25^\circ\text{C}$ , pH 为 7.61, 四环素浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 焦磷酸钠: $\text{Fe}^{2+}$ :过硫酸钾:四环素摩尔比为: 10:5:40:1、10:10:40:1、10:20:40:1、10:50:40:1。如图 3 所示, 10 min 后降解率分别为 72.05%、97.13%、98.78%、88.67%, 随  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的增加降解率先增加再减小。 $\text{Fe}^{2+}$ 过低活化过硫酸钾过程受到限制, 影响  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生, 而  $\text{Fe}^{2+}$ 过高,  $\text{Fe}^{2+}$ 大部分是以自由离子形式存在溶液中, 降解过程中  $\text{Fe}^{2+}$ 的促进作用将会受到抑制[13]。因此选取焦磷酸钠: 二价铁: 过硫酸钾: 四环素最佳的摩尔为: 10:20:40:1 时降解效率最好可达到 98.78%。

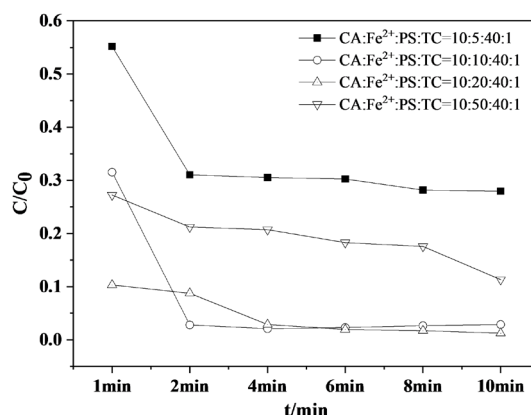


Figure 3. The effect of  $\text{Fe}^{2+}$  dosage

图 3.  $\text{Fe}^{2+}$ 投加量的影响

### 3.4. 不同 pH 值对四环素氧化降解效果的影响

反应初始条件, pH = 3、5、7、9、10, 温度为  $25^\circ\text{C}$ , 四环素浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 焦磷酸钠:  $\text{Fe}^{2+}$ :过硫酸钾: 四环素摩尔比为: 10:10:40:1。图 4 为不同 pH 值对四环素氧化降解的影响, 反应 10 min 后, 四环素降解率分别达到 89.96%、93.90%、93.12%、95.48%、96.13%; pH 为 10 时达到最佳降解效果, 在酸性条件下  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要自由基, 但高浓度的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 增加了彼此碰撞几率发生淬灭或与过硫酸钾反应生成氧化能力更弱的自由基, 降低了反应速率[14]。中性或弱碱性下  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和  $\cdot\text{OH}$  共同存在, 二者都具有较通常的氧化降解途径且彼此互不影响, 且焦磷酸钠在酸性条件下络合能力较差, 中性或偏碱性时络合能力较强[15]。综上 pH 为 10 时效果最好, 降解率为 96.13%。

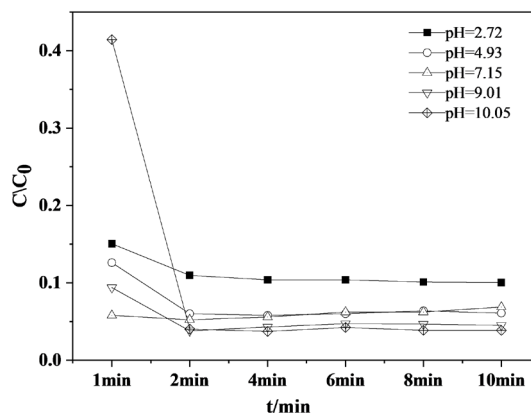


Figure 4. The effect of pH

图 4. 不同 pH 值对四环素氧化降解影响

## 4. 结论

不同浓度焦磷酸钠作用下, 随着时间变化均呈现降解率逐渐提高的趋势, 随着焦磷酸钠浓度增高, 表现出先升后降的变化趋势, 在摩尔比为 10 时降解效果最佳。不同浓度过硫酸钾作用下, 随时间变化降解率逐渐升高, 尤其在 2 min 内尤为明显。四种配比的降解率的变化, 以过硫酸钾为 40 时效果最好。不同浓度  $\text{Fe}^{2+}$  作用下, 随着时间变化呈现先下降后趋于稳定的变化趋势。四种配比的降解率的变化, 以  $\text{Fe}^{2+}$  为 20 时效果最好。降解率随 pH 升高趋于下降, 中性或者弱碱条件下, 四环素降解效果优于酸性条件为 10 时四环素氧化降解效果最好, 四环素降解效率可达到 98.78%。

## 参考文献

- [1] Sui, Q., Wang, B., Zhao, W., *et al.* (2012) Identification of Priority Pharmaceuticals in the Water Environment of China. *Chemosphere*, **89**, 280-286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.037>
- [2] 姚宝军, 丁成松, 程俊, 等. 抗生素药生产废水处理工艺改进研究[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2011, 21(4): 56-58.
- [3] 王路光, 朱晓磊, 王靖飞, 等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险[J]. 工业水处理, 2009, 29(5): 10-14.
- [4] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 407-413.
- [5] 郑茂佳, 张恩栋, 孙静茹, 王冬莹. 四环素类抗生素生物降解研究进展[J]. 天津农业科学, 2018, 24(6): 72-76, 85.
- [6] 郑虎. 药物化学(第 5 版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 297.
- [7] 周佳欣, 姚春霞, 孙明星, 等. 过硫酸盐降解土壤中氯霉素、甲矾霉素和氟甲矾霉素的研究[J]. 上海农业学报, 2018, 34(3): 11-15.
- [8] 闫海军, 吴云霞, 吉奇, 等. 亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解水体中红霉素的研究[J]. 煤炭与化工, 2016, 39(8): 5-7.
- [9] 邓靖, 冯善方, 马晓雁, 等. 均相活化过硫酸氢盐高级氧化技术研究进展[J]. 水处理技术, 2015, 41(4): 13-19.
- [10] 王继鹏, 胡林潮, 杨彦, 等.  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸钠降解 1,2-二氯苯[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3767-3772.
- [11] 张雷, 徐硕. 焦磷酸钠/二价铁络合物催化臭氧降解化纤污水[J]. 精细石油化工, 2020, 37(2): 15-20.
- [12] 王慧娟, 罗建中, 梁子豪, 等. 甲氧苄啶在有机酸络合  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸钠体系中的降解机制[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2257-2266.
- [13] 郑伟, 张金凤, 王联红. 柠檬酸- $\text{Fe(II)}$ / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  对敌草隆降解的研究[J]. 环境化学, 2008, 27(1): 19-22.
- [14] Lau, T.K., Chu, W. and Graham, N.J.D. (2007) The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by  $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ : Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization. *Environmental Science Technology*, **41**, 613-619. <https://doi.org/10.1021/es061395a>
- [15] Pignatello, J.J., Oliveros, E. and Mackay, A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**, 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>