

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201808047

负载型光催化膜特征及氟伐他汀降解性能分析

孙辰旭^{1,2}, 王磊^{1,2}, 刘婷婷^{1,2}, 刘秀^{1,2}, 吕永涛^{1,2}

(1.西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055; 2.陕西省膜分离重点实验室(西安建筑科技大学), 西安 710055)

摘要:为克服传统悬浮型光催化技术因催化剂分离困难而导致的水体二次污染问题,通过悬浮过滤方式将 $ZnIn_2S_4$ 负载在超滤膜表面得到光催化膜. 利用扫描电镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis)、X射线光电子能谱分析(XPS)、X射线衍射图谱分析(XRD)对其进行表征并分析其超滤性能. 以氟伐他汀为目标污染物,采用功率 500 W,光强 230 W/m²的长弧氙灯为光源,考察不同负载量光催化膜在光照条件下对氟伐他汀的降解率. 结果表明,随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量增加,光催化膜对紫外光和可见光的响应逐渐增强,表面 Zn、In、S 元素特征峰响应逐渐增强, $ZnIn_2S_4$ 六方相型特征衍射峰逐渐增大,膜表面形成了均匀的光催化功能层,膜面亲水性增强,纯水通量衰减得到缓解,对氟伐他汀的降解率明显提高. 但是过量 $ZnIn_2S_4$ 会在膜面发生堆叠团聚,降低催化剂利用率,进而影响催化效率. 负载量为 0.2 g 的光催化膜表面 $ZnIn_2S_4$ 光催化层均匀,能有效利用光源能量,催化活性高,节省物料,在光照条件下对氟伐他汀的降解率可高达 94.75%,长期运行下具有良好的光催化稳定性.

关键词: 氟伐他汀; 硫化铟锌; 光催化功能层; 超滤膜; 降解性能

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)09-0178-08

Characteristics of photocatalytic membrane loaded with $ZnIn_2S_4$ and its degradation performance of fluvastatin

SUN Chenxu^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, LIU Tingting^{1,2}, LIU Xiu^{1,2}, LÜ Yongtao^{1,2}

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province (Xi'an University of Architecture and Technology), Xi'an 710055, China)

Abstract: To overcome the problem caused by the separation photocatalysts from system in the traditional photocatalytic technology, the photocatalytic membrane was prepared by filtering suspended $ZnIn_2S_4$ on the surface of ultrafiltration membrane and was characterized by SEM, UV-Vis, XPS, XRD, and the ultrafiltration performance was also analyzed. The degradation rate of fluvastatin by photocatalytic membranes was investigated under a 500 W xenon lamp with intensity of 230 W/m². With the increase of the photocatalyst loading, the absorbance of photocatalytic membrane in ultraviolet and visible light region increased, the characteristic peak response of Zn, In and S elements increased, the diffraction peak of $ZnIn_2S_4$ with hexagonal phase increased and the hydrophilicity increased, which indicated that formation of photocatalytic coating layer on the surface. The degradation rate of fluvastatin was also enhanced by formation of photocatalytic coating layer. However, agglomeration of excess $ZnIn_2S_4$ on the surface of the membrane led to reducing the utilization rate of the photocatalyst and affected the photocatalytic efficiency. The photocatalytic coating layer of photocatalytic membrane with 0.2 g $ZnIn_2S_4$ could be effectively excited by xenon lamp and the degradation rate of fluvastatin was 94.75%.

Keywords: fluvastatin; $ZnIn_2S_4$; photocatalytic coating layer; ultrafiltration membrane; degradation performance

他汀类药物是一类常见的血脂调节剂,主要用于降低血清、肝脏、主动脉中的胆固醇水平^[1-2]. 其中,氟伐他汀是一种备受患者青睐的他汀类药物. 氟伐他汀口服后绝对生物利用率仅有 24%,未利用部分通过尿液和粪便排泄进入到环境中^[3]. 其水溶液可生化性差,且具有持久性、生物累积性、难降解

性等特征,进入环境水体后会对水生生物和人类健康造成潜在威胁^[4-5].

光催化技术是一项高效、节能、环境友好的水处理技术^[6-9]. 研究人员采用 ZnO 、 TiO_2 和 γ 射线对他汀类药物进行降解获得了良好的效果^[10-13]. 因此,光催化技术是降解他汀类药物的一种有效途径. 但是,传统的悬浮型光催化技术存在催化剂分离困难而导致的水体二次污染问题,而光催化膜技术可以较好地避免这一问题. 光催化膜反应器可分成两种类型,即悬浮型光催化膜反应器和负载型光催化膜反应器^[14-15]. 悬浮型光催化膜反应器中的催化剂颗

收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01); 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-01)

作者简介: 孙辰旭(1992—),男,硕士研究生;

王磊(1971—),男,教授,博士生导师

通信作者: 王磊, w10178@126.com

粒以悬浮态均匀地分散在反应系统中,存在催化剂分离效果差、不能实现连续操作的缺点^[16]。负载型光催化膜反应器是将催化剂内嵌于膜中或负载于膜表面。催化剂内嵌于膜中使催化剂有效面积减小,光源利用率低。Song等^[17]通过掺杂TiO₂对PVDF膜进行改性并降解天然有机物,结果发现紫外光照后PVDF膜结构明显被破坏。催化剂负载于膜表面能够利用催化剂的高催化活性和高亲水性有效去除水中有机物,同时避免了催化剂泄露而引起的水体污染问题。Gao等^[18]将ZnIn₂S₄负载于PVDF膜表面制得光催化膜并对其降解四环素前后的性能进行了研究。由于将催化剂负载于PVDF膜表面是物理过程,光催化反应并不会对PVDF基膜结构产生明显的影响。ZnIn₂S₄是一种新型可见光催化剂,其粉末呈颗粒微球状,晶型包括六方相型和立方相型,具有较小的禁带宽度,易于被可见光激发,且制备方法简单,反应条件温和,因此,被广泛应用于降解有机污染物等领域^[19]。

本研究通过悬浮过滤方式将ZnIn₂S₄负载于PVDF超滤膜表面得到负载型光催化膜,并对其表面及膜孔结构、对紫外光及可见光的响应情况、组成元素、物相特征进行表征并分析其超滤性能。考察不同负载量的光催化膜对氟伐他汀的吸附性能和降解性能,为光催化膜技术去除环境水体中他汀类药物提供理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

氟伐他汀(C₂₄H₂₅FNNaO₄,纯度≥98%)、硝酸铜水合物(InN₃O₉·xH₂O,纯度≥99.99%)购自上海阿拉丁试剂有限公司;硫代乙酰胺(TAA,C₂H₅NS,分析纯)、六水硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O,分析纯)、无水氯化锂(LiCl,分析纯)、异丙醇(色谱纯)、甲酸(色谱纯)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,CH₃CON(CH₃)₂)购自天津市福晨化学试剂厂;聚偏氟乙烯-(CH₂-CF₂)_n-)购自美国苏威先进聚合物公司,聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30,(C₆H₉NO)_n)购自天津化学试剂有限公司,甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)购自美国Fisher Scientific。

1.2 ZnIn₂S₄催化剂的制备

通过水热合成法制备ZnIn₂S₄催化剂。将12 mmol硫代乙酰胺、1.5 mmol硝酸铜水合物和0.75 mmol六水硝酸锌溶解到150 mL去离子水中,充分搅拌后,放入超声波清洗器(型号KQ-400KDB)中超声10 min,使其充分溶解;将混合溶液

倒入200 mL聚四氟乙烯内衬高压反应釜中密封,在80 °C真空恒温干燥箱(型号DZ-2BC)中反应6 h,正常冷却至室温;用去离子水将黄色反应产物抽滤清洗3次,于60 °C真空恒温干燥箱中烘干,研磨备用。

1.3 超滤膜制备

将N,N-二甲基乙酰胺、聚偏氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮和无水氯化锂按一定比例混合。混合物在恒温磁力搅拌器(型号SH23-2)中60 °C条件下匀速搅拌12 h,充分溶解后,在60 °C真空恒温干燥箱中静置脱泡12 h。用浸没沉淀相转化法制备超滤膜,超滤膜在去离子水中浸泡4~5 d去除残留有机溶剂后,裁成直径10 cm的圆形超滤膜固定在过滤装置上(图1(a))。在0.15 MPa下预压30 min,0.1 MPa继续过滤去离子水至膜通量达到稳定值,把这一值定义为膜的纯水通量。选取纯水通量在200~300 L/(m²·h)的超滤膜备用。超滤膜通量的计算公式为

$$J_w = \frac{V_w}{A \cdot t}$$

式中:J_w为纯水通量,L/(m²·h);V_w为透过液的体积,L;A为有效膜面积,m²;t为测量时间,h。

1.4 光催化膜制备

将选出备用的超滤膜固定在过滤装置上,分别将0.05、0.1、0.2、0.3 g ZnIn₂S₄催化剂加入到400 mL去离子水中,搅拌均匀后将悬浮液倒入超滤膜过滤装置,在0.1 MPa压力下过滤,催化剂截留在超滤膜表面,形成一层分布均匀的光催化层。将负载量为0.05、0.1、0.2、0.3 g的光催化膜分别记为M-0.05、M-0.1、M-0.2、M-0.3。同时把没有负载催化剂的超滤膜作为空白实验以作对比,记为M-0。

1.5 表征方法

采用merlin compact场发射扫描电镜(蔡司,德国)、U-4100紫外-可见分光光度计(日立,日本)、K-Alpha X射线光电子能谱仪(热电,美国)分别对制备光催化膜的断面膜孔及表面形态、紫外-可见漫反射光谱、组成元素进行分析。采用UltimanIV X射线衍射仪(株式会社理学,日本)对光催化膜进行物相特征分析,以Cu为靶源,扫描范围为15°~80°。

1.6 光催化膜降解氟伐他汀实验

配制1 L 10 mg/L的氟伐他汀原液,并于搅拌器(国华,型号78-1)上持续搅拌。采用高压隔膜泵(型号DP-130)吸取氟伐他汀原液,部分出水回流至进水处,部分出水通过压力表进入直径为10 cm的圆形光催化反应膜池中(图1(b))。膜池主要材料为有机玻璃,中间镶嵌一块直径为10 cm、厚度为

3 mm 的圆形石英玻璃,透光率>99%。膜池放置在装有 500 W 长弧氙灯及反光罩的光反应箱底部,光源与膜池中心距离 50 cm(膜池中心光强 230 W/m²)。调节压力表示数为 0.1 MPa,氟伐他汀原液持续不断进入膜池经光催化膜反应并过滤,滤液持续回流至进水处以达到循环去除的目的,实验系统如图 1(c)所示。每隔 20 min 取样经 0.22 μm 滤膜过

滤待测浓度。通过氟伐他汀的降解率考察反应系统中氟伐他汀的去除效果,降解率计算公式为

$$\eta = \frac{(\rho_0 - \rho)}{\rho_0} \times 100\%$$

式中: η 为氟伐他汀降解率,%; ρ_0 为原液质量浓度,mg/L; ρ 为不同时间滤液质量浓度,mg/L。

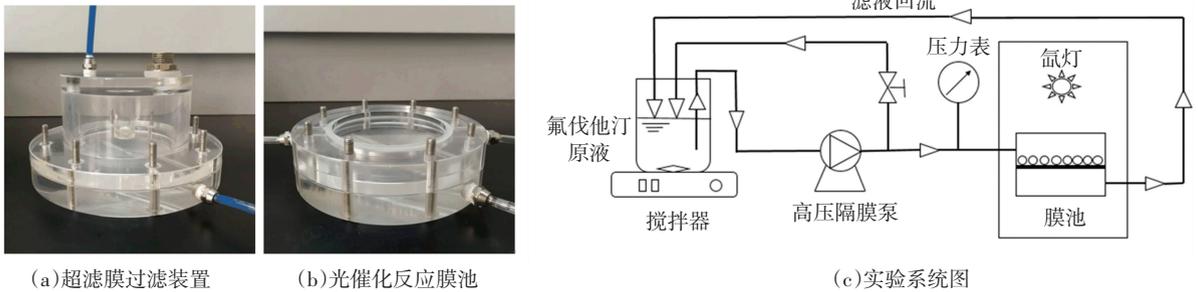


图 1 实验装置及系统图

Fig.1 Experimental device and system diagram

1.7 分析方法

氟伐他汀浓度通过高效液相色谱(岛津,日本)测定,液相分析条件:色谱柱为热电 HPLC Betasil C18 分析柱(2.1 mm×150 mm, 5 μm),流动相为 50%A 相(0.1%甲酸水溶液)和 50%B 相(乙腈),流速为 0.20 mL/min,柱温 40 °C,进样量 10.0 μL,检测波长 234 nm。

2 结果与讨论

2.1 光催化膜特征分析

2.1.1 断面及表面特征分析

图 2 为催化剂粉末形态和不同负载量光催化膜的 SEM 图。可以看出,ZnIn₂S₄粉末呈不规则颗粒微粒球状,颗粒平均直径为 3~5 μm,由许多层状结构的纳米片形成^[20]。光催化膜断面为复合多孔结构,包括具有小孔结构的表面皮层和内部非对称指状多孔层,其表面还覆盖一层光催化功能层。M-0.05 和 M-0.1 的指状孔比较干净,M-0.2 虽然有少量催化剂粉末进入指状孔,并不影响其过滤性能,大量的催化剂均匀负载在膜表面,更好地利用光源能量,释放催化活性。而 M-0.3 的指状孔中已进入大量催化剂粉末,由于催化剂受到膜的包裹,难以接受到氙灯光的照射,无法释放催化活性,导致催化剂利用率降低。因此,本实验认为 M-0.2 物料较省,催化剂利用率高。

2.1.2 紫外-可见漫反射光谱特征分析

为了考察 ZnIn₂S₄ 催化剂及光催化膜对紫外光

和可见光的响应情况,对其进行了紫外-可见光漫反射扫描。ZnIn₂S₄ 催化剂和光催化膜的紫外-可见漫反射光谱如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,ZnIn₂S₄ 在波长为 200~600 nm 的区域内都有较强的响应,说明紫外光和可见光都可以激发 ZnIn₂S₄。由图 3(b)可以看出,M-0 仅在紫外光区域有微弱的响应,而光催化膜在紫外光区域和可见光区域都有较强的响应。且随着催化剂负载量的增大,光催化膜响应越强烈。但 M-0.2 和 M-0.3 对紫外光和可见光的响应情况几乎一致,这是因为 M-0.3 膜表面虽然负载了更多的催化剂,但是催化剂之间层层堆叠互相遮挡,且大量催化剂进入膜孔,难以接收到光的照射,从而难以被光激发。另外,过量的 ZnIn₂S₄ 在膜表面累积发生团聚,降低催化剂对光的利用率^[21]。与 M-0.3 相比,M-0.2 既可以很好地利用光源,也可以达到节省物料的目的。

2.1.3 元素组成特征分析

光催化膜样品的 XPS 全扫图谱及局部高分辨图谱如图 4 所示。由图 4(a) XPS 全扫图谱可以看出,空白超滤膜的主要组成元素有 F、O、N、C。随着超滤膜表面催化剂负载量增加,光催化膜的全扫图谱中出现了 Zn、In、S 元素的特征峰且响应逐渐增强,说明 ZnIn₂S₄ 在膜表面负载成功。但当 ZnIn₂S₄ 负载量增加到一定程度后,由于膜表面形成了密实的光催化层将膜表面完成覆盖而导致 F、N 等特征元素无法检测到。

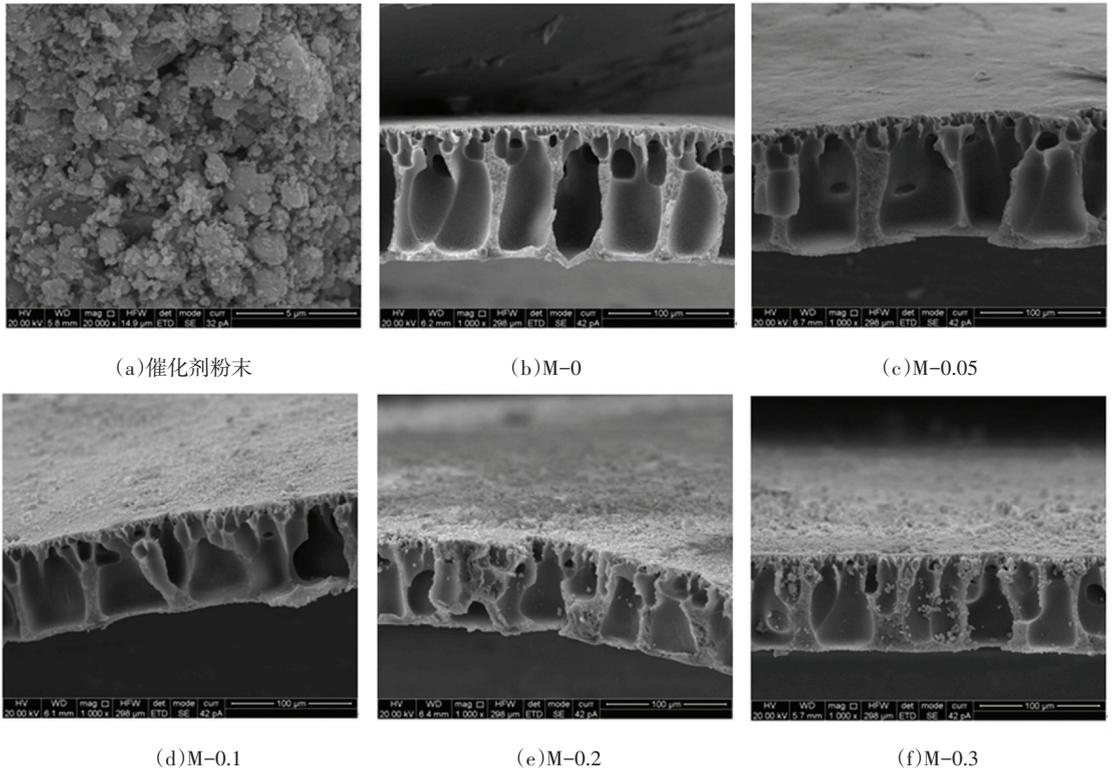


图 2 催化剂粉末和光催化膜 SEM 图

Fig.2 SEM images of photocatalyst powder and photocatalytic membrane

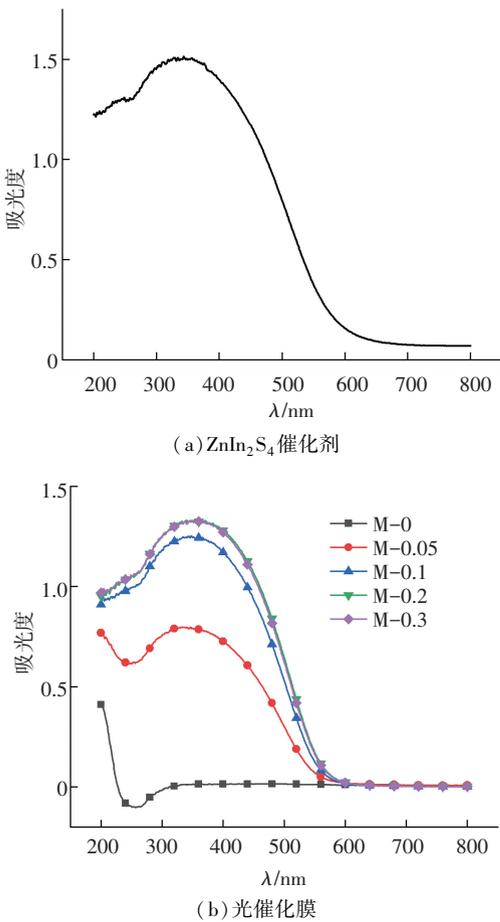


图 3 催化剂粉末和光催化膜紫外-可见漫反射光谱
 Fig. 3 Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum of photocatalyst powder and photocatalytic membrane

M-0.2 光催化膜 Zn、In、S 元素的高分辨图谱如图 4 (b) ~ (d) 所示. 可以看出, 在 1 024.96、1 047.94 eV 处特征峰对应 Zn^{2+} 的 $Zn2p_{3/2}$ 以及 $Zn2p_{1/2}$; 在 448.17、455.81 eV 处特征峰对应着 In^{3+} 的 $In3d_{5/2}$ 和 $In3d_{3/2}$; 在 160.97 eV 处有 S2p 的特征峰. 以上结果表明, 光催化膜表面负载的催化剂是由 Zn、In、S 3 种元素组成并分别以 Zn^{2+} 、 In^{3+} 、 S^{2-} 价态存在.

2.1.4 物相特征分析

$ZnIn_2S_4$ 催化剂和光催化膜的 XRD 图谱如图 5 所示. 由图 5 (a) 可以看出, 所制催化剂的 XRD 图谱可与编号 JCPDS-NO.01-072-0723 的标准 PDF 卡片对应, 明显的衍射峰出现在 21.5° 、 27.6° 、 32.4° 、 47.2° 、 55.6° 以及 76° , 分别对应着 $ZnIn_2S_4$ 的 (006)、(102)、(105)、(110)、(202) 和 (213) 六方晶面. 图谱中没有出现其他杂峰, 表明制备的 $ZnIn_2S_4$ 是单相, 即所制催化剂为六方晶型单相 $ZnIn_2S_4$ [22-23].

由图 5 (b) 可以看出, 空白超滤膜 3 个主要的衍射峰出现在 20° 、 36° 以及 40° . 随着膜表面催化剂负载量的增加, 在光催化膜的 XRD 图谱中 3 个超滤膜衍射峰逐渐减小, 甚至完全消失, 而属于 $ZnIn_2S_4$ 比较明显的衍射峰开始出现并逐渐增大. 表明随着催化剂负载量的增加, 超滤膜表面已经完全被催化剂覆盖形成光催化功能层.

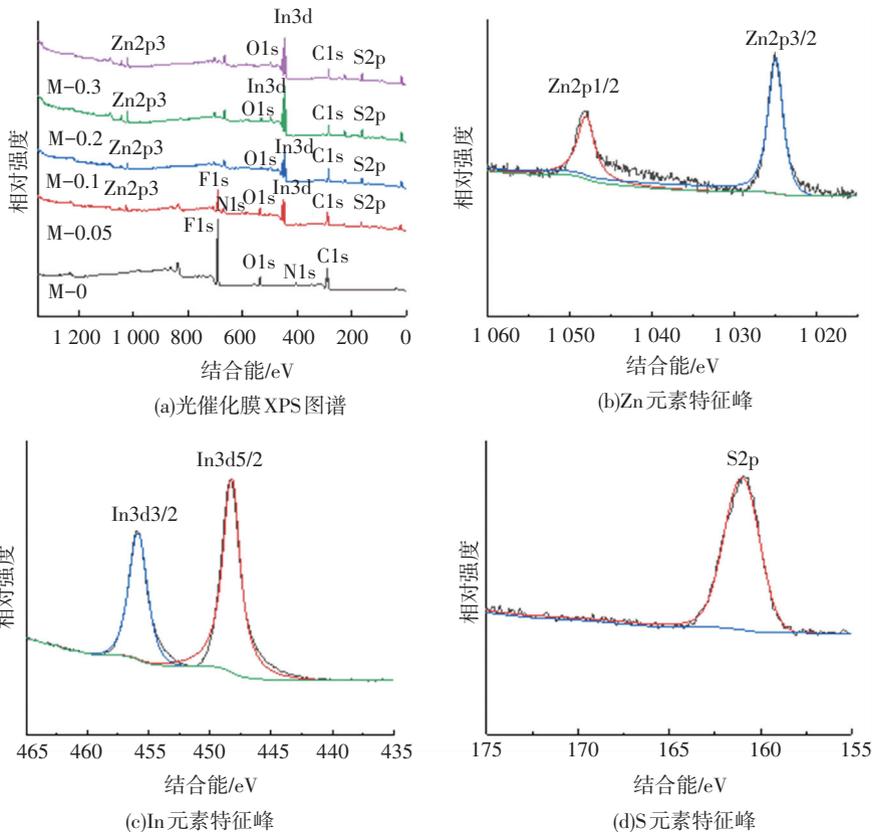


图 4 光催化膜 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectrogram of photocatalytic membrane

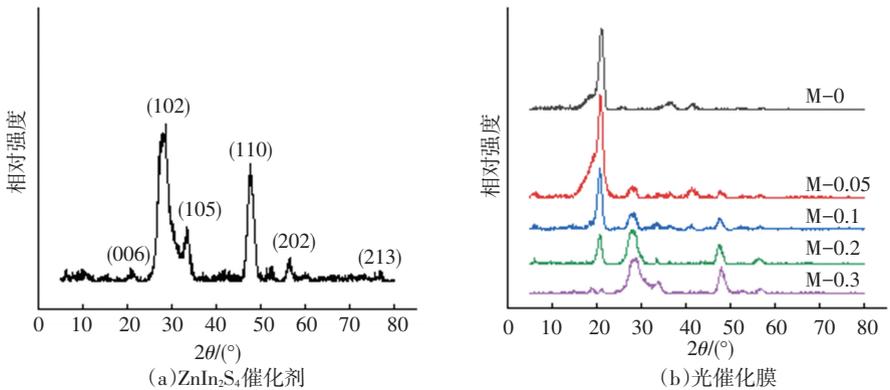


图 5 催化剂粉末和光催化膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of photocatalyst powder and photocatalytic membrane

2.1.5 分离性能分析

通过对比 $ZnIn_2S_4$ 悬浮液和过滤后出水浊度及光催化反应前后氟伐他汀溶液的浊度考察超滤膜对催化剂的分离性能及催化剂负载在超滤膜表面的稳定程度. 浊度测定结果如表 1、2 所示.

表 1 $ZnIn_2S_4$ 悬浮液及出水浊度

Tab.1 Turbidity of $ZnIn_2S_4$ suspension and effluent

悬浮液/(g · 400 mL ⁻¹)	悬浮液浊度/NTU	过滤后出水浊度/NTU
0	0	0.26
0.05	193.2	0.08
0.10	379.0	0.01
0.20	771.6	0.08
0.30	1 147.8	0.10

表 2 反应前后氟伐他汀浊度

Tab.2 Turbidity of fluvastatin before and after reaction

光催化膜	反应前浊度/NTU	反应后浊度/NTU
M-0	0.02	0
M-0.05	0.02	0.08
M-0.1	0.02	0.01
M-0.2	0.02	0.07
M-0.3	0.02	0.06

由表中数据可知,悬浮液过滤后出水浊度明显降低,说明催化剂完全被超滤膜截留,以物理方式吸附在膜表面形成光催化层. 光催化反应前后氟伐他汀溶液的浊度几乎不变,说明在反应过程中,催化剂没有透过超滤膜进入滤液,催化剂在膜表面吸附稳定,进而表明负载型光催化膜催化剂分离性能良好.

2.1.6 超滤性能分析

考察不同负载量光催化膜的纯水通量衰减情况,结果如图6所示.可以看出,当催化剂负载量从0 g逐渐增加到0.2 g时,纯水通量衰减得到了有效的缓解.这主要是因为光催化膜表面的催化剂本身就具有很强的亲水性,且负载量越多,膜表面亲水性越强.在氙灯光照条件下,催化剂被激发生成光生电子——空穴对,其与溶液中的 H_2O 、 O_2 或 OH^- 生成大量亲水性基团——羟基自由基^[24].催化剂负载量越多,光催化膜在光照时生成更多羟基自由基使膜表面亲水性进一步增强,所以通量也随之增大,纯水通量衰减越缓慢.当催化剂负载量增加到0.3 g时,由于M-0.3与M-0.2对紫外光和可见光的响应几乎一致,导致两者在受到光照时,生成的羟基自由基数量相差无几,所以,两者膜表面亲水性几乎一致,纯水通量的变化没有明显差异. M-0.2在节省催化剂的同时增加了膜表面亲水性,有效减缓了通量衰减程度.

通过对比过滤前后光催化膜断面结构分析其通量衰减机理,过滤后光催化膜断面SEM图如图7所示.对比图2和图7可知,过滤后光催化膜断面结构仍由具有小孔结构的表面皮层和内部非对称指状多孔层构成.超滤膜通量与膜孔大小密切相关,膜孔大小分布是影响膜通量衰减的关键因素之一^[25].过滤后光催化膜断面的表面皮层与过滤前结构基本一致,这种致密层在一定程度上对膜结构起到了支撑作用,阻碍了膜结构的变化^[26].但是,过滤后膜内部

指状孔在压力的作用下发生压缩和剪切蠕变使孔径明显减小,最终导致过滤过程中光催化膜通量衰减.

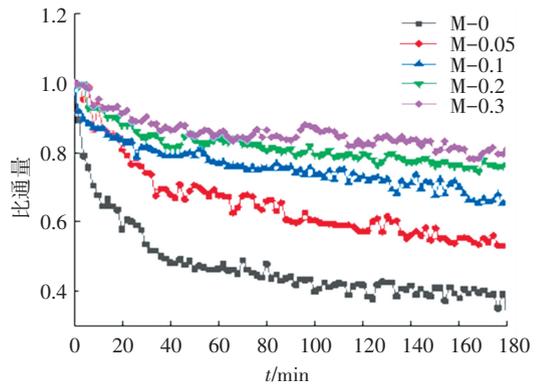
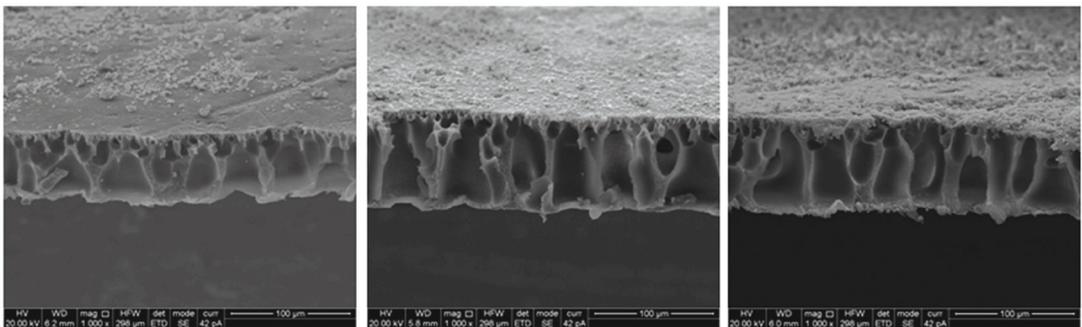


图6 不同负载量光催化膜纯水通量衰减曲线

Fig.6 Flux decline curves for photocatalytic membrane with different $ZnIn_2S_4$ loading

2.2 光催化膜降解氟伐他汀性能分析

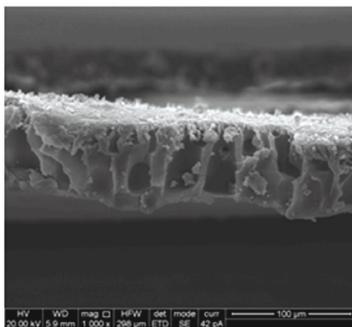
通过光催化膜技术以及传统悬浮型光催化技术降解氟伐他汀去除率如图8所示.由图8(a)可以看出, M-0在20 min内快速吸附氟伐他汀,达到吸附饱和后去除率基本不变.而M-0.5由于负载了少量 $ZnIn_2S_4$,吸附性能有所增加.当催化剂负载量由0.05 g增加到0.2 g时,光催化膜的对氟伐他汀的吸附性能明显增强,去除率由37.27%上升到69.44%,说明催化剂有效增加了光催化膜对氟伐他汀的吸附容量.而M-0.3由于催化剂层层堆叠且大量进入膜孔,导致催化剂利用率降低,吸附性能增加不明显.



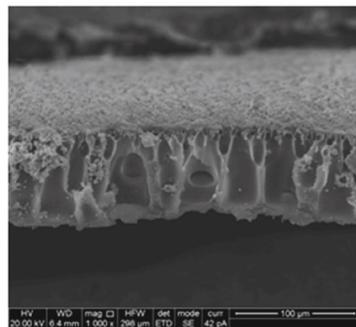
(a)M-0

(b)M-0.05

(c)M-0.1



(d)M-0.2



(e)M-0.3

图7 过滤后光催化膜SEM图

Fig.7 SEM images of photocatalytic membrane after filtration

由图 8(b)可以看出,与暗反应条件下的吸附去除率相比,光照条件下光催化膜对氟伐他汀的降解率明显提高. 催化剂负载量从 0 g 逐渐增加到 0.2 g, 氟伐他汀降解率由 60.23% 明显提升到 94.75%. 但是 M-0.3 催化剂利用率降低, 进而影响光催化效率. 与 M-0.2 相比, 在 100 min 后, 两者对氟伐他汀的降解率几乎一致. 因此, M-0.2 在节省物料的同时具有良好的光催化降解性能.

通过对比图 8(b)、(c)可知,在光催化反应初期,光催化膜反应体系对氟伐他汀的降解率高于相同时

间下悬浮型反应体系对氟伐他汀的降解率,这主要是因为光催化膜体系中超滤膜和催化剂的协同吸附作用使得吸附效率和光催化效率明显增加. 但是,由于光催化膜面积有限,随着反应进行膜面的光催化功能层对氟伐他汀的吸附和降解效果受到限制,制约了其去除氟伐他汀的性能而导致降解率没有明显上升. 但是,悬浮型反应体系中,催化剂颗粒以悬浮态均匀分散在反应体系中,有利于氟伐他汀分子在溶液和催化剂表面发生传质并有效被降解,因此,光催化反应后期,悬浮型反应体系对氟伐他汀的降解效果更好.

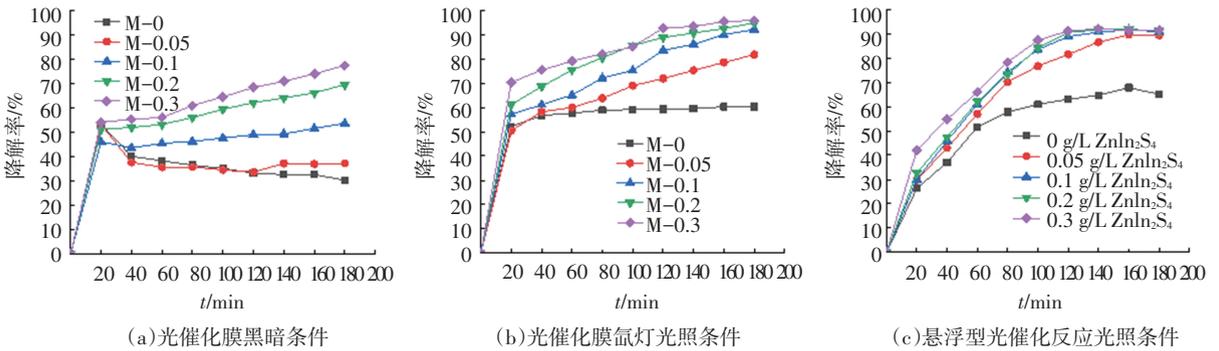


图 8 氟伐他汀降解率

Fig.8 Degradation rate of fluvastatin

通过 M-0.2 在 6 个实验周期中对氟伐他汀的降解率考察光催化膜使用寿命, 氟伐他汀最终降解率如图 9 所示. 随着光催化膜使用周期增加, 对氟伐他汀的降解效果有所下降, 当反应进行至第 5 个周期时降解率明显下降. 一方面, 反应过程中氟伐他汀和中间产物占据催化剂活性点位而造成光催化活性下降, 另一方面, 光催化膜受膜污染的影响导致性能下降. 但是, 6 个实验周期结束后氟伐他汀降解率仍维持在 85% 以上, 表明本研究制得光催化膜具有良好的稳定性, 可多次循环使用.

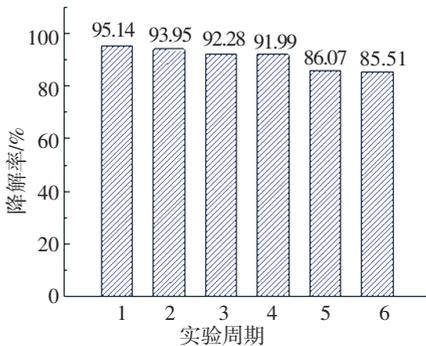


图 9 光催化膜循环使用时氟伐他汀降解率

Fig.9 Fluvastatin degradation rate in the photocatalytic membrane circulation

3 结 论

1) 本研究通过悬浮过滤方式将 $ZnIn_2S_4$ 负载在

超滤膜表面, 获得不同负载量的负载型光催化膜. 随着 $ZnIn_2S_4$ 负载量的增加, 膜表面逐渐形成光催化功能层, 光催化膜在紫外-可见光区域的响应逐渐增强, Zn、In、S 元素特征峰及 $ZnIn_2S_4$ 六方相型衍射峰响应明显增大, 膜表面亲水性增强, 纯水通量衰减得到有效缓解. 但是当负载量达到一定程度后, 过量 $ZnIn_2S_4$ 在膜表面团聚, 部分 $ZnIn_2S_4$ 进入膜孔中, 导致催化剂利用率降低.

2) 当催化剂负载量从 0 g 增加到 0.2 g 时, 光催化膜对氟伐他汀的吸附性能增强, 光照条件下氟伐他汀降解率明显增大. 但是当负载量增加到 0.3 g 时, 由于催化剂利用率降低, 氟伐他汀吸附性能和降解率没有明显增加, 影响光催化性能进一步提升.

3) M-0.2 膜表面 Zn、In、S 元素特征峰及 $ZnIn_2S_4$ 六方相型衍射峰响应良好, 膜表面形成均匀的光催化层, 易于被紫外光和可见光激发, 膜表面亲水性强, 有效缓解纯水通量衰减, 催化剂利用率高且物料较省, 对氟伐他汀的降解率高达 94.75%, 并在长期运行下表现出良好的光催化稳定性. 将在后续研究中考察负载型光催化膜在实际应用过程中的情况, 为光催化膜的开发与应用提供支持.

参考文献

[1] NIROGI R, MUDIGONDA K, KANDIKERE V. Chromatography-mass spectrometry methods for the quantitation of statin in biological samples[J]. Pharm Biomed Anal, 2007, 44: 379. DOI: 10.1016/j.

- jpba.2007.02.008
- [2] LEE H B, PEART T E, SVOBODA M L, et al. Occurrence and fate of rosuvastatin, rosuvastatin lactone, and atorvastatin in Canadian sewage and surface water samples [J]. *Chemosphere*, 2009, 77: 1285. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.068
- [3] TSE F L S, JAFFE J M, TROENDLE A. Pharmacokinetics of fluvastatin after single and multiple doses in normal volunteers [J]. *Journal of Clinical Pharmacology*, 1992, 32 (7): 630. DOI: 10.1002/j.1552-4604.1992.tb05773.x
- [4] MIAO Xiusheng, METCALFE C D. Determination of cholesterol-lowering statin drugs in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 998 (1/2): 133. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00645-9
- [5] CERMOLA F, DELLAGRECA M, IESCE M R, et al. Irradiation of fluvastatin in water: Structure elucidation of photoproducts [J]. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2007, 189 (2/3): 264. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.02.011
- [6] DENG Fang, ZHAO Lina, LUO Xubiao, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of Ag/AgIn₅S₈ for degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 423. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.022
- [7] LIU Ying, KONG Jijie, YUAN Julong, et al. Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere Ag/Ag₂CO₃/BiVO₄ plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 242. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.114
- [8] SHI Weilong, LV Huachang, YUAN Songliu, et al. Near-infrared light photocatalytic ability for degradation of tetracycline using carbon dots modified Ag/AgBr nanocomposites [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 75. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.10.005
- [9] XU Haiqing, JIANG Yinhua, YANG Xinyan, et al. Fabricating carbon quantum dots doped ZnIn₂S₄ nanoflower composites with broad spectrum and enhanced photocatalytic Tetracycline hydrochloride degradation [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 97: 158. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.004
- [10] MACHADO T C, PIZZOLATO T M, ARENZON A, et al. Photocatalytic degradation of rosuvastatin: Analytical studies and toxicity evaluations [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 502: 571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.076
- [11] SEGALIN J, SIRTORI C, JANK L, et al. Identification of transformation products of rosuvastatin in water during ZnO photocatalytic degradation through the use of associated LC-QTOF-MS to computational chemistry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 78. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.036
- [12] RAZAVI B, SONG Weihua, SANTOKE H, et al. Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: Kinetic considerations and destruction mechanisms [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80 (3): 453. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.10.004
- [13] PIECHA M, SARAHA M, TREBSE P. Photocatalytic degradation of cholesterol-lowering statin drugs by TiO₂-based catalyst. Kinetics, analytical studies and toxicity evaluation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 213 (1): 61. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.04.020
- [14] MOZIA S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 73 (2): 71. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021
- [15] JYOTHI M S, NAYAK V, PADAKI M, et al. Sunlight active PSF/TiO₂ hybrid membrane for elimination of chromium [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 339: 89. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.02.017
- [16] 费锡智, 杨晶晶, 白仁碧. 光催化-膜分离耦合技术的水处理应用研究进展 [J]. *水处理技术*, 2014, 40 (12): 11
FEI Xizhi, YANG Jingjing, BAI Renbi. Progress of combined photocatalytic and membrane separation technologies for the application of water treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 40 (12): 11. DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2014.12.003
- [17] SONG Hongchen, SHAO Jiahui, HE Yiliang, et al. Natural organic matter removal and flux decline with PEG-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 405: 48. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.02.063
- [18] GAO Bo, CHEN Weiping, LIU Jiadong, et al. Continuous removal of tetracycline in a photocatalytic membrane reactor (PMR) with ZnIn₂S₄ as adsorption and photocatalytic coating layer on PVDF membrane [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 732. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.07.008
- [19] SHEN Shaohua, ZHAO Liang, GUO Liejin. Cetyltrimethylammonium-bromide (CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of ZnIn₂S₄ as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (17): 4501. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.043
- [20] 冯奇奇, 卜龙利, 高波, 等. ZnIn₂S₄可见光催化降解水中的双氯芬酸 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11 (2): 739
FENG Qiqi, BO Longli, GAO Bo, et al. Photocatalytic degradation of aqueous diclofenac by ZnIn₂S₄ under visible light [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11 (2): 739
- [21] CHEN Dingwang, RAY A K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension [J]. *Water Research*, 1998, 32 (11): 3223. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00118-3
- [22] 单雯妍, 李锦书, 白雪峰. ZnIn₂S₄半导体催化剂的制备, 表征及产氢性能研究 [J]. *黑龙江科学*, 2013 (1): 33
SHAN Wenyan, LI Jinshu, BAI Xuefeng. Preparation, characterization and photocatalytic activity for hydrogen production of ZnIn₂S₄ semiconductor catalyst [J]. *Heilongjiang Science*, 2013 (1): 33
- [23] 李锦书, 白雪峰. Mn²⁺掺杂 ZnIn₂S₄多孔光催化剂催化产氢性能研究 [J]. *化学与粘合*, 2011, 33 (2): 1
LI Jinshu, BAI Xuefeng. Photocatalytic hydrogen evolution over Mn²⁺ doped ZnIn₂S₄ porous photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2011, 33 (2): 1
- [24] 黄兵华, 张晓飞, 宋磊, 等. TiO₂光催化水处理技术综述 [J]. *水处理技术*, 2014, 3: 11
HUANG Binghua, ZHANG Xiaofei, SONG Lei, et al. Review on photocatalysis water treatment technology based on TiO₂ [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, 3: 11
- [25] TEIXEIRA M R, SOUSA V S. Fouling of nanofiltration membrane: Effects of NOM molecular weight and microcystins [J]. *Desalination*, 2013 (315): 149. DOI: 10.1016/j.desal.2012.03.012
- [26] 安树林, 李万春, 倪澄峰. 聚砜中空纤维超滤膜的微孔结构对初始通量衰减的影响 [J]. *天津工业大学学报*, 2015 (2): 21
AN Shulin, LI Wanchun, NI Chengfeng. Effect of microporous structure of polysulfone hollow fiber ultrafiltration membrane on initial flux attenuation [J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2015 (2): 21