

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201710049

# 纳米 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 活化过一硫酸盐降解诺氟沙星性能

许光益, 隋铭皓, 袁博杰, 芦洪涛, 袁 蓁, 秦 捷, 王菁宇

(污染控制与资源化研究国家重点实验室(同济大学), 上海 200092)

**摘要:** 为研究使用过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术去除水体中微量有机污染物的高效可行方法, 通过柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  材料, 以其为非均相催化剂, 探究  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS 体系对诺氟沙星(NFX)的降解性能. 采用 X 射线衍射仪、电子透射显微镜、BET 手段对材料进行表征, 考察煅烧温度对纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  结构及催化性能的影响, 并试验纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的重复使用性和稳定性. 探讨纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量、PMS 浓度、溶液初始 pH 对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS 体系降解 NFX 性能的影响, 并探究该体系的氧化活性物种及降解机理. 结果表明: 制备纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的最佳煅烧温度为 400 °C, 该温度下纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶型较好, 比表面积较大, 且表现出较高的催化活性; 在纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS 体系中, 控制 NFX 初始质量浓度为 5 mg/L, 最适宜的反应条件为: 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量为 0.1 g/L, PMS 浓度为 0.5 mmol/L, 初始溶液 pH 为 9.5, 该条件下反应 30 min 后 NFX 的去除率高达 99%; 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  能有效活化 PMS 生成  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是实现 NFX 快速降解的主要活性物种.

**关键词:**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; 过一硫酸盐; 诺氟沙星; 煅烧温度; 硫酸根自由基

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2018)02-0046-08

## Degradation of Norfloxacin in aqueous solution by peroxymonosulfate activated with $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

XU Guangyi, SUI Minghao, YUAN Bojie, LU Hongtao, YUAN Zhen, QIN Jie, WANG Jingyu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse (Tongji University), Shanghai 200092, China)

**Abstract:** To study the efficient method for removal of the trace organic pollutants in water by peroxymonosulfate (PMS) based advanced oxidation processes,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were prepared by sol-gel method and used as heterogeneous catalyst in the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS system for the degradation of norfloxacin (NFX). The  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Brunner-Emmet-Teller (BET). Several significant factors affecting the catalytic properties in the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS system such as calcination temperature,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dosage, PMS concentration and initial pH were investigated, and the reusability and stability of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were tested as well. Besides, the degradation mechanism of NFX in the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS heterogeneous system was studied. The results showed that the best calcination temperature was 400 °C, and in that temperature, better crystalline, larger surface area, higher catalytic activity could be obtained. The optimum of reaction conditions for the removal of NFX in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /PMS system was 0.1 g/L  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 0.5 mmol/L PMS and initial pH 9.5, under such conditions, NFX removal rate can reach 99% in 30 mins.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  could effectively activate PMS to generate  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  was the main active species.

**Keywords:**  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; peroxymonosulfate; norfloxacin; calcination temperature; sulfate radical

抗生素属于一种常见的微量有机污染物, 近年来在水体、底泥、农田土壤等介质中被频繁检出<sup>[1-3]</sup>. 诺氟沙星(以下简称 NFX)为第三代氟喹诺酮类抗生素的代表, 在人和动物医学方面应用广泛, 由于难以被传统的水处理工艺降解, 可采用高级氧化技术去除.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )一样, 具有很强的氧化还原电位, 且在中性 pH 附近, 相比于  $\cdot\text{OH}$ ,

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  展现了更好的氧化还原能力, 这使得  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在有机污染物的矿化方面优势更大<sup>[4]</sup>.

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  的前驱物是过一硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS). 活化 PMS 和 PDS 的常规方法通常有热<sup>[5]</sup>、紫外<sup>[6]</sup>、超声<sup>[7]</sup>、碱<sup>[8]</sup>、过渡金属离子<sup>[9]</sup>(如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )以及金属氧化物(如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ )<sup>[10-11]</sup>等. 热、紫外以及超声都属于能量活化方式, 需要投入很大的能量, 在实际应用中增大了水处理的成本. 相比 PDS, PMS 由于具有非对称分子结构, 更容易被过渡金属活化. PMS 被过渡金属催化的均相反应在去除有机污染物方面表现出很高的效率, 应用也很广泛. 然而, 过渡金属催化 PMS 的均相反应, 容易造成重

收稿日期: 2017-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(51478322, 51278351);

十二五国家重大水专项(2014ZX07405-003)

作者简介: 许光益(1991—), 男, 硕士研究生;

隋铭皓(1974—), 女, 教授, 博士生导师

通信作者: 隋铭皓, minghaosui@tongji.edu.cn

金属离子的二次污染,此外在活化过程中,过量的低价金属离子能反过来作为自由基的清除剂,导致催化效率低<sup>[12]</sup>。为了降低溶液中的金属离子浓度及提高催化效率,学者们将注意力转移到了非均相催化体系。尖晶石铁氧体材料 MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Me = Mn、Co、Ni、Cu、Zn, etc.) 是一种具有磁性的铁氧体材料,常用来作为非均相体系催化剂,高效稳定并且容易分离。Yang 等<sup>[13]</sup> 制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 能有效活化 PMS, 相比 Co<sup>2+</sup>/PMS 系统能大大减少钴离子的溶出。马军等<sup>[14]</sup> 发现,溶胶-凝胶法制备的 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 能有效活化 PMS 降解阿特拉津,活化效果仅次于 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。Zhang 等<sup>[15]</sup> 以碘普罗胺为降解底物,比较了 CuO、CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及 Cu<sup>2+</sup> 活化 PMS 的效能,发现 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的活化效果最好。考虑到钴是潜在的致癌物质,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化 PMS 过程中无法避免钴离子的溶出,而铜并非潜在的致癌物质,且 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的催化能力很强,因此,认为 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化 PMS 在处理水中难降解有机污染物方面具有良好的应用前景。

本研究首次以 NFX 为目标污染物,PMS 为氧化剂,通过溶胶-凝胶法制备不同煅烧温度下的纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,探讨 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的催化活性及降解机制,以期为含抗生素有机废水的深度处理提供技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O、NaOH、HClO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub>、KSCN、硝基苯(NB)、柠檬酸、叔丁醇和甲醇,分析纯;NFX(≥99.5%),过一硫酸氢钾(PMS,ACS 级别);实验用水均为超纯水,由 Mill-QUV Plus 系统制备。

### 1.2 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备与表征

#### 1.2.1 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备方法

采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法<sup>[16-17]</sup> 制备纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。先将 0.008 mol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 0.016 mol Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 溶于装有 100 mL 超纯水的烧瓶中,随后在 60 °C 水浴中搅拌 1 h;再加入 0.024 mol 的柠檬酸粉末,混合溶液继续在 60 °C 水浴中搅拌 3 h;将得到的透明溶胶转入烘箱中,90 °C 干燥数小时得到凝胶;将凝胶转入马弗炉中,在 400 °C 下焙烧 2 h,研磨后用超纯水漂洗多次至溶液呈中性,再转入烘箱中,120 °C 干燥数小时即得到纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

#### 1.2.2 表征方法

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)检测 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体的结构,检测条件为:铜阳极、石墨单色器、Cu 靶 ka 射线(λ = 0.154 2 nm)、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速度 5 (°)/min、扫描范

围 5 ~ 80°。

采用日本 Jeol 公司的 JEM2011 用于 TEM 分析,点分辨率为 0.23 nm,晶格分辨率为 0.14 nm,可放大倍率为 50 ~ 1 500 000,并配有 Piezo 防漂移控制系统。

采用美国康塔公司的 Autosorb-iQ 型全自动气体吸附分析仪测定所制备材料的比表面积和孔径分布情况。采用 BET 方法计算样品的比表面积,采用 BJH 方法分析材料的孔径分布,采用吸附-脱附点数据计算材料的总孔容。

### 1.3 实验步骤

催化降解实验中,首先在反应器中加入一定量的氧化剂溶液,用 1% 的 HClO<sub>4</sub> 溶液和 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液的 pH 为 7.0 ± 0.1。再在反应器中加入稀释到一定浓度的 NFX 溶液后迅速加入称量好的催化剂启动反应。反应过程中持续磁力搅拌,考察 60 min 内目标污染物的去除效果。在不同反应时间取出 1.0 mL 反应溶液,通过 0.22 μm 水性膜过滤到事先加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液(0.2 mL,浓度为 0.1 mol/L)的液相小瓶中进行淬灭,然后进入色谱分析。

### 1.4 分析方法

NFX 浓度采用 Waters 公司的 ACQUITY UPLC H-class 系统进行测定,选用 C18 液相色谱柱(100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。流动相为色谱纯乙腈与 0.1% (体积分数)的甲酸溶液,流量比为 14 : 86,流速为 0.5 mL/min,柱温为 35 °C,采用紫外可见光(UV-Vis)检测器,检测波长为 273 nm。溶出的金属离子质量浓度用 Agilent 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测,最低检测限为 0.1 mg/L。PMS 浓度检测方法<sup>[18]</sup> 如下:1)取 1 mL 水样过 0.22 μm 的水性膜于 4 mL 的玻璃管中;2)在玻璃管中加入 1 mL 浓度为 10 mmol/L 的 FeSO<sub>4</sub> 溶液(1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化);3)反应 5 min 后,加入 0.2 mL 浓度为 0.3 mol/L 的 KSCN 溶液,立即将血红色溶液倒入石英比色皿(1 cm × 1 cm)于 450 nm 的分光光度计中读数。

## 2 结果与表征

### 2.1 表征结果

催化剂在不同煅烧温度下的 XRD 表征结果如图 1,煅烧温度对纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶型影响很大。当温度低时,纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结晶性较差,出现较多的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS39-1346)和 CuO(JCPDS44-0706)衍射峰。温度升高到 400 °C 时,出现了明显的铜铁尖晶石的衍射峰,包括 c-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS25-0283)和 t-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS34-0425),其中 c-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 占大

多数.当温度升高到 500 ℃ 时,  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  的比例明显减少而  $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  占比增多, 出现了  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  晶型向  $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  晶型的转变.

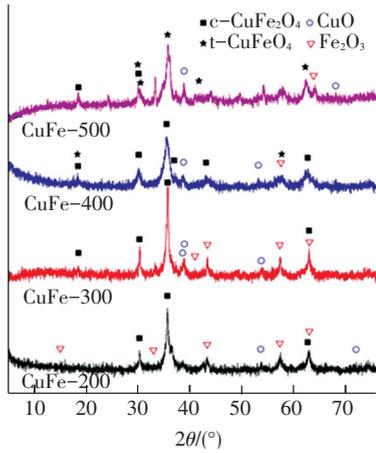


图 1 催化剂在不同煅烧温度下的 XRD 表征结果

Fig.1 XRD patterns of Cu-Fe catalysts calcined at different temperatures

表 1 列出了不同煅烧温度下, 催化剂的比表面积、孔容积和平均孔径. 由表 1 可知, 200 和 300 ℃ 下制备的材料相似, 有着相近的比表面积、孔容积和孔径. 400 ℃ 时, 材料的比表面积与 300 ℃ 时接近, 而孔容积和平均孔径分别是 300 ℃ 时的 1.9 倍和 1.5 倍, 是由于  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶体的生长. 当温度由 400 ℃ 升高到 500 ℃ 时, 其比表面积和孔容积急剧下降, 可能是由于温度过高导致晶体颗粒变大或孔道坍塌.

表 1 煅烧温度对催化剂比表面积的影响

Tab.1 Effect of synthesis temperature on surface area of catalysts

焙烧温度/℃	多点 BET		孔容积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	常数		
200	83.251	21.249	0.135 30	3.840
300	74.349	20.373	0.124 60	3.845
400	73.142	38.237	0.239 70	5.598
500	22.619	11.734	0.089 75	2.229

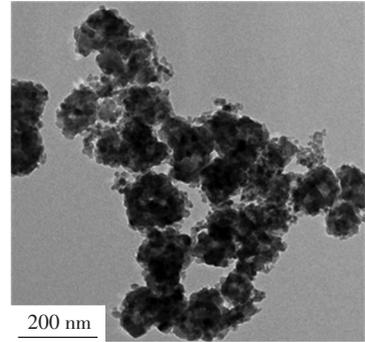
图 2 为纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的透射电镜照片. 可以看出,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶体的颗粒尺寸在 100~200 nm, 400 ℃ 时  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  颗粒大小较均一, 能较明显地区分颗粒边缘. 500 ℃ 时颗粒尺寸较大、团聚现象较严重. 这与表 1 中的结果符合.

## 2.2 催化剂性能研究

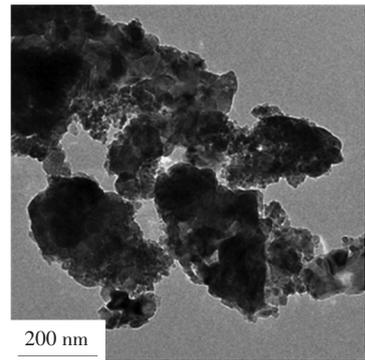
### 2.2.1 煅烧温度对催化性能的影响

由图 3 可知, 单独 PMS 对 NFX 的氧化能力较弱, 60 min 内氧化 36% 的 NFX. 加入催化剂后, NFX 的浓度下降得很明显, 且  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的煅烧温度对其催化性能有一定的影响. 当温度为 400 ℃ 时,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶型好, 比表面积和孔容大, 活性位点多, 催化效率最高,

60 min 内 NFX 降解率高达 98%. 当温度升高到 500 ℃ 时, 由  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  转化为  $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ , 且比表面和孔容急剧下降, 导致其催化效率最低. 故选择 400 ℃ 为最佳煅烧温度, 之后的实验均采用该煅烧温度下的纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .



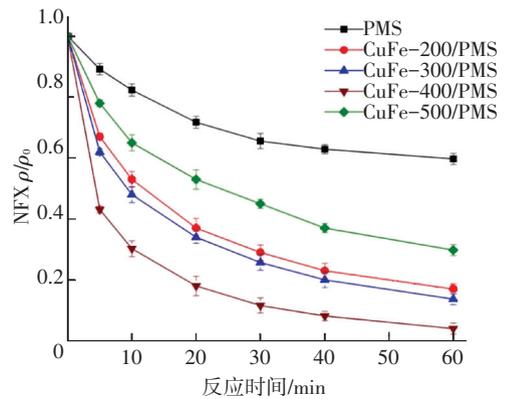
(a) 400 ℃



(b) 500 ℃

图 2  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ , 催化剂投加量 0.1 g/L, 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 3 煅烧温度对催化性能的影响

Fig.3 Effect of synthesis temperature on catalyst activity

### 2.2.2 几种氧化体系中纳米 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 的催化性能

由图 4 可知: 1) 单独 PMS、PDS 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 NFX 的降解率分别为 45%、7% 和 4%. 单独 PDS 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化能力很弱, 很难降解 NFX. 2) 加入的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  能提高 NFX 的去除率.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PDS}$  和  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  系统对 NFX 的去除率分别为 98%、38% 和 12% (反应 60 min).  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  几

乎未体现出活化作用. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>能活化 PDS 和 PMS, 其对 PDS 的活化效果较弱, 而对 PMS 的活化作用最强. 3) PMS、PDS 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 这 3 种过氧化物在多相 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化氧化体系中体现出的反应活性差别与其在均相体系中与金属离子的反应活性差别相似<sup>[19]</sup>. 原因是 PMS 的非对称结构使得其更容易被活化生成自由基.

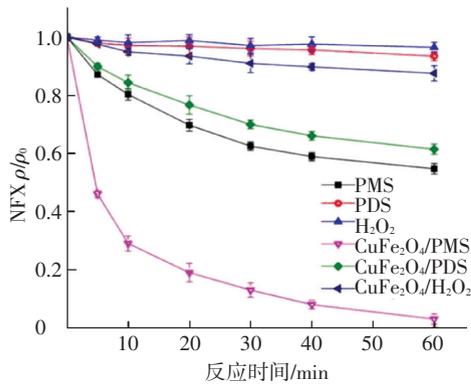


Fig.4 Catalytic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in different systems  
 ρ(NFX)<sub>0</sub> = 5 mg/L, [氧化剂]<sub>0</sub> = 1.0 mmol/L, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量 0.1 g/L, 反应温度(25±0.2) °C, 初始 pH=7.0±0.1

图 4 不同氧化体系中 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的催化性能

2.2.3 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的重复使用性及稳定性

纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料具有磁性, 其回收简单方便, 如图 5 所示, 在磁铁的吸引下, 3 min 后纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 聚集到烧杯单侧, 溶液变得澄清. 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的磁性有助于催化剂的回收、重复利用. 反应结束后, 用磁铁回收 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 洗涤并干燥后其质量为反应前的 96%, 损失质量为 4%.

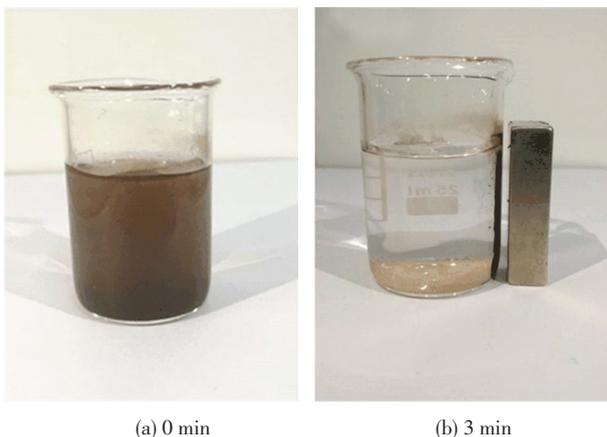


图 5 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的磁性性能

Fig.5 Magnetic characterization of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 6 为纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 重复使用 5 次催化 PMS 降解 NFX 效能的变化. 可以看出, 随着循环使用次数的增加, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 NFX 的催化降解率呈现下降趋势, 但幅度不大, 5 次循环后 NFX 的去除率降低了 8% 左右, 仍然具有良好的催化效果.

图 7 为纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在溶液中溶出的铜、铁离

子浓度. 可以看出, 在纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS 非均相体系中, 反应时间内溶液中铁离子浓度很低. 溶出的铜离子浓度随着反应的进行逐渐增多, 反应 60 min 时, 溶出量为 1.6 mg/L. 由此说明, 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在溶液中能稳定存在, 且该反应条件下, 纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的催化反应主要为非均相催化反应.

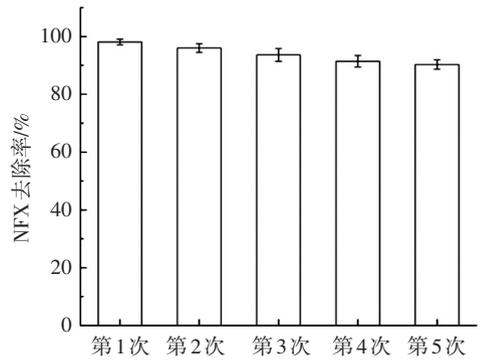


Fig.6 Catalytic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in several rounds  
 ρ(NFX)<sub>0</sub> = 5 mg/L, [PMS]<sub>0</sub> = 0.5 mmol/L, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量 0.1 g/L, 反应温度(25±0.2) °C, 初始 pH=7.0±0.1

图 6 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多次循环催化效能

Fig.6 Catalytic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in several rounds

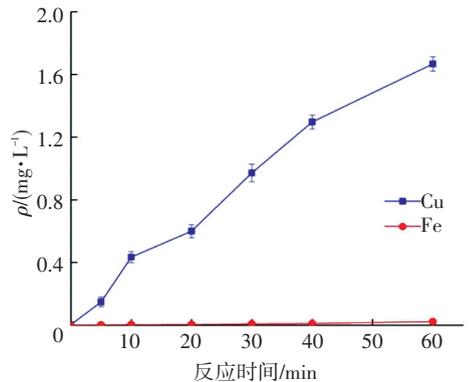


Fig.7 Metal ions leaching of different reactive system  
 ρ(NFX)<sub>0</sub> = 5 mg/L, [PMS]<sub>0</sub> = 0.5 mmol/L, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量 0.1 g/L, 反应温度(25±0.2) °C, 初始 pH=7.0±0.1

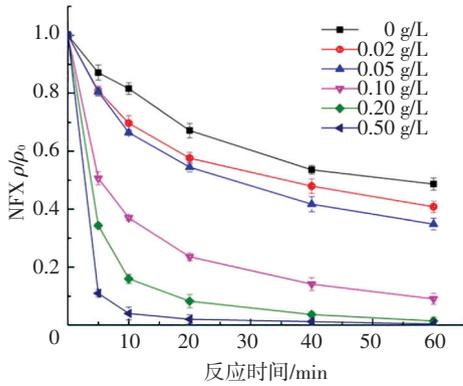
图 7 反应体系中金属离子溶出情况

Fig.7 Metal ions leaching of different reactive system

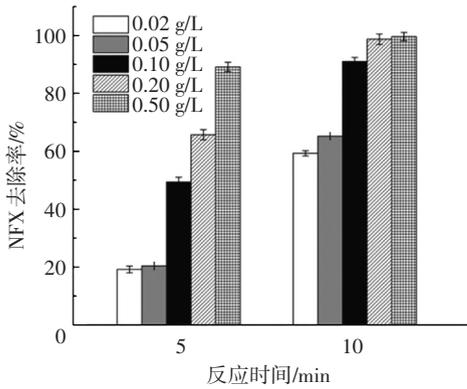
## 2.3 影响因素研究

### 2.3.1 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量的影响

由图 8(a) 可知, 当催化剂的剂量由 0.02 g/L 提高到 0.50 g/L 时, 5 min 内 NFX 的去除率由 20% 提高到 89%. 由图 8(b) 可知, 当 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 由 0.10 g/L 增至 0.50 g/L 时, 5 min 内 NFX 的降解率由 49% 提高到 89%, 但随后反应时间内 NFX 的降解逐渐变得很缓慢, 60 min 内 NFX 的降解率增加并不很明显, 仅由 91% 提高到 99%, 这可能源于 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的比表面积大且催化活性高, 剂量高时 (0.50 g/L) 能为氧化剂和底物提供充足的活性位点, 导致 PMS 在短时间 (5 min) 被大量活化分解产生自由基, 故降解率在前期很快, 后期 PMS 的浓度已很低, 催化氧化能力变弱.



(a) NFX的降解曲线



(b) NFX 的去除率

$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 8  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的投加量对催化效能的影响

Fig.8 Effect of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  dosage

### 2.3.2 PMS 初始浓度的影响

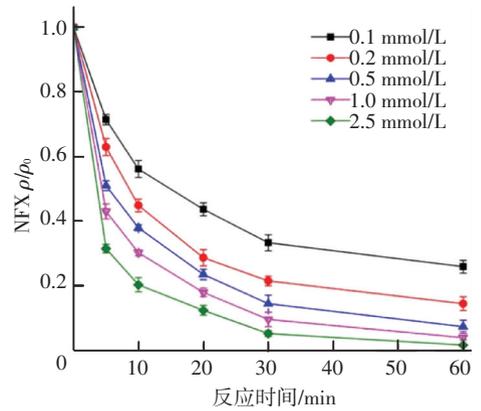
由图 9 可知:1) 当加入  $0.1 \text{ mmol/L}$  的 PMS 时, 60 min 内能去除掉 74% 的 NFX. 这主要是因为 PMS 能被  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化产生活性强的自由基, 自由基与污染物的反应速率极快, 可达到  $10^6 \sim 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ . 2) NFX 的降解速率随着 PMS 初始浓度的增高而增强, 当 PMS 初始浓度由  $0.1 \text{ mmol/L}$  提高到  $2.5 \text{ mmol/L}$  时, 5 min 内 NFX 的降解率由 28% 增高到 69%. 当 PMS 初始浓度  $> 0.5 \text{ mmol/L}$  时, 其降解率提高较慢, 产生这种现象的原因一方面是 PMS 浓度过高时,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  并不能提供充足的活性位点. 另一方面是 PMS 浓度较高时, 产生的自由基相互间发生淬灭, 从而使得部分 PMS 被消耗但并没有产生有效的自由基.

### 2.3.3 初始 pH 的影响

由图 10 可知, 当初始 pH 为 3.1 时, 60 min 内  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化 PMS 对 NFX 的去除率仅为 30%; 当初始 pH 由 3.1 变为 5.0 时, 去除率急剧升高到 85%; 当初始 pH 由 5.0 增加到 11.0 时, NFX 的去除率呈现先升高后降低的趋势, 在  $\text{pH} = 9.5$  时最大, 其在 5 min 内去除率高达 90%.

图 11 为不同初始 pH 条件下,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 NFX

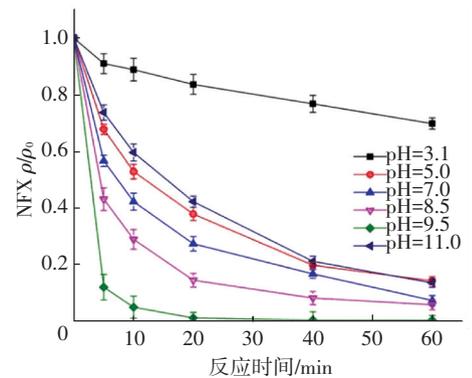
的吸附情况. pH 由 3 到 8.5,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 NFX 的吸附率由 5.7% 逐渐增加到 13%, 且 pH 由 5 到 7 区间内, 吸附率变化很明显; 当  $\text{pH} > 8.5$  时,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 NFX 的吸附率随 pH 升高急剧下降; 当 pH 为 11 时,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 NFX 几乎没有吸附.



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 9 PMS 浓度对 NFX 去除的影响

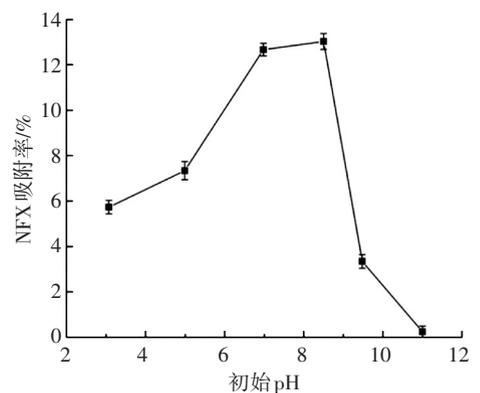
Fig.9 Effect of PMS concentration on NFX removal



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$

图 10 不同初始 pH 对 NFX 去除的影响

Fig.10 Effect of initial pH on NFX removal



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$

图 11 不同 pH 下  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 NFX 吸附率

Fig.11 Adsorption rate of NFX under different pH values

金属氧化物在水溶液中其表面既可能带正电荷也可能带负电荷, 这取决于溶液 pH 及催化剂的等

电点所对应的 pH(即  $pH_{PZC}$ ).当溶液  $pH < pH_{PZC}$  时,催化剂表面呈正电性,当溶液  $pH > pH_{PZC}$  时,其表面呈负电性<sup>[20]</sup>.用 Zata 电位仪测出纳米 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $pH_{PZC}$  约为 7.87.此外,NFX 在水中存在解离,过程如图 12 所示,其对应的解离常数  $pK_{a1} = 6.30$ ,  $pK_{a2} = 8.38$ <sup>[21]</sup> (或  $pK_{a1} = 6.20$ ,  $pK_{a2} = 8.70$ <sup>[22]</sup>),即当  $pH < 6.20$  时,NFX 带正电,当  $pH > 8.70$  时,NFX 带负电.

由以上实验结果有如下推论:1)当溶液初始  $pH < 5.0$  时,NFX 的去除率很低.一方面,酸性条件下,NFX 和 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面均带正电不易于接触(如图 11 所示),且溶液中的 H<sup>+</sup> 能与 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 中的 O—O 键形成氢键抑制了 PMS 与 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面接触<sup>[23-24]</sup>;另一方面,溶液中的 H<sup>+</sup> 能清除掉 PMS 活化产生的

自由基<sup>[25-26]</sup>.2)当溶液初始  $pH > 9.5$  时,随着 pH 升高 NFX 的去除率降低明显.在此 pH 范围内 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NFX 均带负电,且 PMS 大部分以 SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> 形式存在(PMS 的  $pK_a$  为 9.4,即 H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 的二级酸解离常数),即氧化剂、催化剂以及底物因静电排斥作用,相互间接触的机会大大减少,另一方面 SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> 的氧化性较弱,从而导致 NFX 的去除率降低;3)当溶液初始 pH 在 5.0~9.5 时,PMS 存在形式为 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>,随着 pH 升高 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面所带正电荷减少,不利于其与 PMS 的结合,可能导致 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化 PMS 的效果减弱,但 NFX 的去除率却有明显提高,造成这种现象的原因可能是 PMS 被碱活化产生了氧化能力更强的自由基<sup>[27]</sup>.

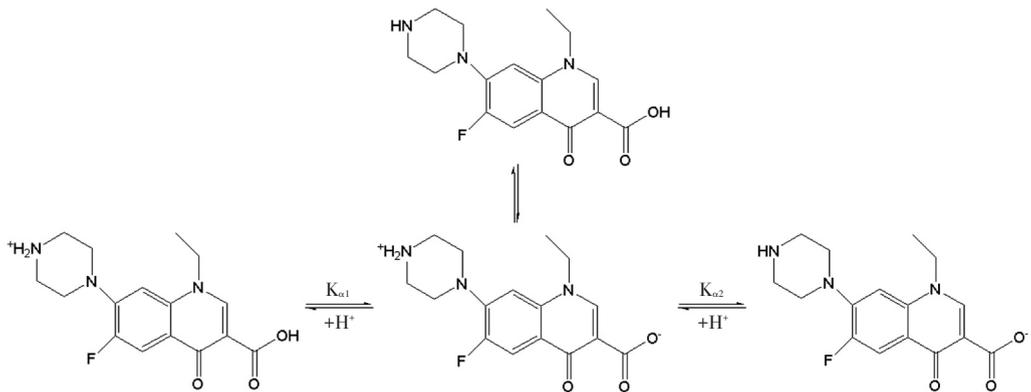


图 12 诺氟沙星解离示意

Fig.12 Dissociation diagram of Norfloxacin

### 2.3.4 腐殖质的影响

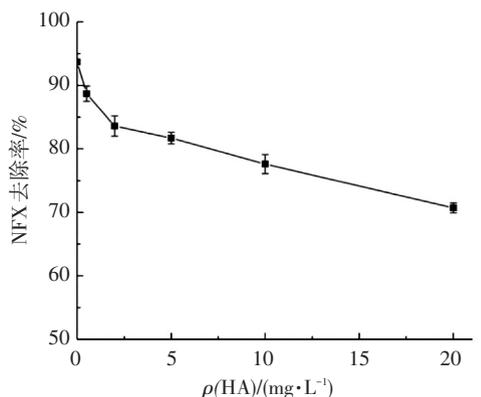
选用腐殖酸(HA)作为腐殖质的代表成分,分别对 HA 质量浓度为 0、0.5、2、5、10、20 mg/L 时,CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化 PMS 体系中 NFX 的降解效果进行考察.结果如图 13 所示,当腐殖酸质量浓度由 0 增加至 20 mg/L 时,CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS 体系中 NFX 的降解率由 93.8% 降到 70.7% (40 min 内).这说明实际水体中存在的腐殖酸对 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS 体系氧化降解 NFX 的效能有一定的抑制作用.产生这种抑制现象的原因可能有两个:1)HA 中的酚羟基和羧酸基团对催化剂活性位点的吸附占据,导致 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 不能有效活化 PMS;2)HA 扮演自由基清除剂角色,与底物竞争消耗 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS 体系中产生的活性自由基,从而致使底物的降解率降低.

## 2.4 降解机理研究

### 2.4.1 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化 PMS 分解

由图 14 可知,单独的 PMS 浓度随着时间的变化可忽略不计(小于 3%),在加入底物 NFX 后,由于氧化作用导致 PMS 稍有分解,60 min 内其浓度降低了 11%,加入催化剂 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后,PMS 浓度急剧下降,5 min 其浓度下降了 20%,60 min 后剩余浓度为

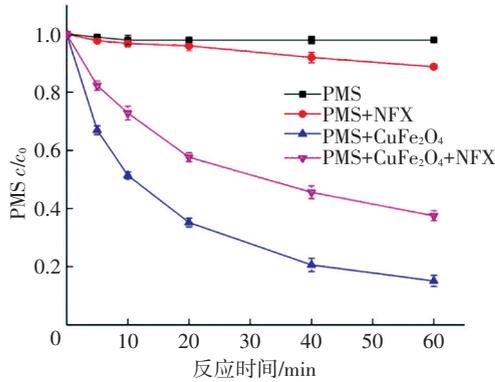
初始浓度的 37%.不加底物时,CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 导致 PMS 浓度下降得更加明显,5 min 内 PMS 浓度下降 1/3.以上实验结果表明,催化剂 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 能有效活化 PMS,导致其分解生成了氧化能力更强的活性物种,从而致使底物 NFX 的浓度快速下降.底物 NFX 吸附在催化剂表面,占据了部分活性位点,从而导致 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 PMS 的分解作用有所阻碍.



$\rho(NFX)_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[PMS]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ , CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量 0.1 g/L, 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $pH = 7.0 \pm 0.1$

图 13 HA 质量浓度对 NFX 去除的影响

Fig.13 Effect of HA concentration on NFX removal



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 14 不同系统中 PMS 的浓度变化

Fig.14 PMS concentration changes in different systems

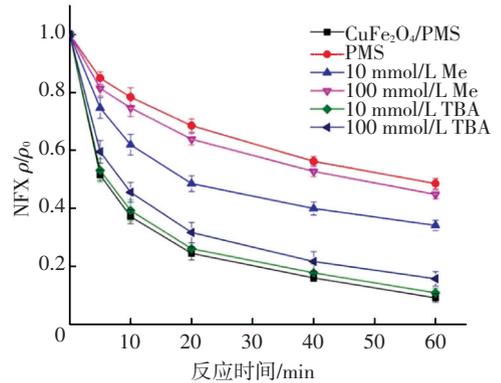
#### 2.4.2 自由基抑制实验

PMS 能够被多相催化剂活化产生  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  等活性自由基。马军等<sup>[14]</sup>发现  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化 PMS 降解阿特拉津时,在 pH 为中性附近时,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为主要的活性物种。而 Zhang Tao 等<sup>[28]</sup>在  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  活化 PMS 系统中,加入 NB 作为  $\cdot\text{OH}$  的探针,发现 NB 并没有降解,推断反应体系中没有  $\cdot\text{OH}$  产生,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是主要的活性物种。因此,为了鉴定  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统的主要活性自由基,进行了甲醇 (Me) 和叔丁醇 (TBA) 的抑制实验。

由图 15 可知,当  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中加入 Me 时 NFX 的降解受到了很大的抑制,且随着 Me 剂量的提高抑制作用增强,当 Me 浓度为  $100 \text{ mmol/L}$  时,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中 NFX 的降解率由  $91\%$  降低为  $54\%$  ( $60 \text{ min}$ ),且与单独 PMS 体系中 NFX 的降解率接近,表明此时  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中的活性自由基基本被淬灭,同时意味着  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  并不是主要的活性物种。当  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中加入 TBA 时, NFX 的降解抑制随 TBA 剂量的提高 ( $10 \sim 100 \text{ mmol/L}$ ) 而略有增强,  $60 \text{ min}$  内 NFX 降解率为  $83\%$ ,明显高于 Me 终止体系 ( $54\%$ ),这意味着体系中同时存在  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,而 Me 和 TBA 终止效果的差别说明  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是主要的活性自由基。

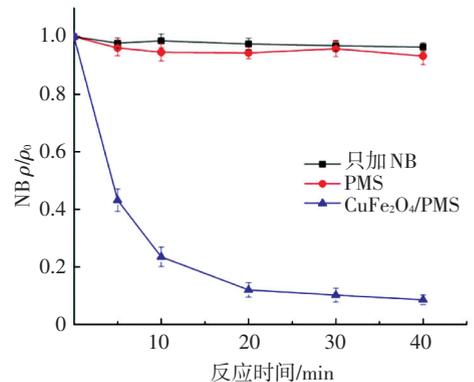
然而,两种自由基终止剂对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统抑制效果的差别一方面是与自由基清除能力的不同,另一方面也可能与其吸附在  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  表面占据了催化活性位点有关。Zhang Tao 等<sup>[29]</sup>研究发现 TBA 能吸附在催化剂 CuO 的表面,从而抑制草酸盐的氧化降解,且 TBA 作为  $\cdot\text{OH}$  的终止剂加入  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统后表现的抑制效果较弱,有可能是 TBA 吸附在催化剂表面造成的。因此,仅仅 TBA 对系统的抑制效果不足以说明反应系统中产生了  $\cdot\text{OH}$ 。由于硝基苯 (NB) 与  $\cdot\text{OH}$  ( $k = 3.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ) 的一级反应

速率常数远高于其与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $k \leq 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ) 的,选用 NB 作为  $\cdot\text{OH}$  的目标指示剂进一步探究  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中  $\cdot\text{OH}$  的作用。由图 16 可以看出,在  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中加入 NB 后, NB 在  $40 \text{ min}$  内降解  $90\%$  左右,而单独的 PMS 对 NB 几乎没有降解作用,这意味着  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  体系中产生了  $\cdot\text{OH}$ 。



$\rho(\text{NFX})_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0.5 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 15 Me 和 TBA 对  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统去除 NFX 的抑制  
Fig.15 Inhibition of methanol and tert-butyl alcohol on NFX degradation by  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$



$\rho(\text{NB})_0 = 0.5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量  $0.1 \text{ g/L}$ , 反应温度  $(25 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ , 初始  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$

图 16  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统对 NB 的去除

Fig.16 Degradation of nitrobenzene by  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$

### 3 结 论

1) 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的最佳煅烧温度为  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 此温度下制备的纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶型较好, 比表面积大, 表现出较高的催化活性和稳定性。

2) 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  对 PMS 的活化效果最强, 对 PDS 活化效果较弱, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  几乎没有活化效果。

3)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  系统中, NFX 快速降解最适宜的反应条件是: 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  投加量为  $0.1 \text{ g/L}$ , PMS 浓度为  $0.5 \text{ mmol/L}$ , 初始 pH 为  $9.5$ 。在 pH 为  $9.5$  附近, PMS 可能被碱活化产生了氧化能力更强的自由基。

4) 纳米  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可有效活化 PMS 分解产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是实现 NFX 快速降解的主要

活性自由基, ·OH次之。

## 参考文献

- [1] ZHANG Dandan, LIN Lifeng, LUO Zhuaxi, et al. Occurrence of selected antibiotics in Jiulongjiang River in various seasons, South China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13:1953-1960.
- [2] 陈涛. HPLC/LC-MS 分析广州和珠海污水处理厂废水中多种抗生素污染研究[D].广东:暨南大学, 2010.  
CHEN Tao. Research on a variety of antibiotics of wastewater treatment plant in Guangzhou and Zhuhai by HPLC/LC-MS analysis method [D].Guangdong: Jinan University, 2010.
- [3] LI Yanwen, WU Xiaolian, MO Cehui, 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, 59:7268-7276.
- [4] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3705-3712.
- [5] GAO Yuqiong, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Heat-activated persulfate oxidation of sulfamethoxazole in water [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 56(8):2225-2233. DOI:10.1080/19443994.2014.960471.
- [6] GAO Yuqiong, GAO Naiyun, DENG Yang, et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 195: 248-253.
- [7] SU Shengnan, GUO Weilin, YI Chunliang, et al. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(3): 469-474.
- [8] FUNMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [9] ZHANG Botao, ZHANG Yang, TENG Yanguo, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2015, 45(16): 1756-1800.
- [10] FANG Guodong, DIONYSIOU D D, AL-ABED S R, et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles; Implications for the degradation of PCBs [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, 129:325-332.
- [11] HE Xuexiang, DE L C, ARMAH A, et al. Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2014, 63:168-178.
- [12] LIANG C J, BRUELL C J, MARLRY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere*, 2012, 55:1213-1223.
- [13] YANG Q, CHOI H. Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts; Heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88(3/4):462-469.
- [14] YING Hong. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2013, 47: 5431-5438.
- [15] ZHANG Tao, ZHU H. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel in water; Efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47:2784-2791.
- [16] LAOKUL P, AMOMKITBAMNMG V, SERAPHIN S, et al. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by the Aloe vera extract solution [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11:101-108.
- [17] ZHANG Xiaoling, FENG Mingbao, QU Ruanjuan, et al. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301:1-11.
- [18] WANG Zhaohui, BUSH R T, SULLIVAN L A, et al. Selective oxidation of arsenite by peroxymonosulfate with high utilization efficiency of oxidant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48:3978-3985.
- [19] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3705-3712.
- [20] MA Jun, SUI Minghao, ZHANG Tao, et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 779-786.
- [21] ROSS D L, RILEY C M. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1900, 63:237-250.
- [22] BARBOSA T, FONRODONA G, MARQUES I, et al. Factor analysis applied to the correlation between dissociation constants and solvatochromic parameters in water-acetonitrile mixtures. I. Solvent effects on the dissociation of carboxylic acid group in some diuretics, quinolones, buffers and peptides [J]. *Trac-trends in Analytical Chemistry*, 1997, 16:104-111.
- [23] DU Yunchen, MA Wenjie, LIU Pingxin, et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on titanate nanotubes as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308:58-66.
- [24] GUAN Yinghong, MA Jun, LI Xuchun, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45:9308-9314.
- [25] HUANG Yaohui, HUANG Yifong, HUANG Chuning. Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co<sup>2+</sup>/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co<sup>2+</sup>-catalyst [J]. *Journal of Hazard Materias*, 2009, 170:1110-1118.
- [26] SUN Jianhui, SONG Mengke, FENG Jinglan, et al. Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/Co<sup>2+</sup> oxidation process [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2011, 19:1536-1543.
- [27] ZHANG Botao, XIANG Weixu, JIANG Xuemei, et al. Oxidation of dyes by alkaline-activated peroxymonosulfate [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, 142(4). DOI:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001084.
- [28] ZHANG Tao, CHEN Yin, LEIKNESD T, et al. Oxidation of refractory benzothiazoles with PMS/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Kinetics and transformation intermediates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 5864 - 5873. DOI: 10.1021/acs.est.6b00701.
- [29] ZHANG Tao, LI Weiwei. CROUE J P. A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water [J]. *Applied Catalysis B-environmental*, 2012, 121:88-94.