

高铁酸钾氧化降解卡马西平实验研究

王小娜, 张兴文*, 王 栋

(大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以高铁酸钾作为氧化剂对卡马西平(CBZ)进行氧化降解,分别考察了高铁酸钾投加量、CBZ初始浓度、温度和pH对高铁酸钾降解CBZ的影响,并进行了反应动力学计算.采用响应面法拟合了高铁酸钾对CBZ降解率与反应条件之间的回归方程.实验结果表明,高铁酸钾降解CBZ的反应符合二级反应动力学规律.增加高铁酸钾浓度可以有效提高CBZ降解率.提高CBZ初始浓度增加了氧化降解的CBZ总量,但降低了CBZ降解率.升高温度促进CBZ降解.pH是高铁酸钾降解CBZ的关键因素,pH低于7.0时CBZ降解的初始反应速率较高,但降解率比较低;pH高于7.0时CBZ降解的初始反应速率低,但降解率比较高.高铁酸钾降解CBZ的主要反应途径为高铁酸根对烯烃双键的氧化.

关键词: 高铁酸钾;卡马西平;高级氧化;响应面法;降解产物

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202202003

0 引言

药物和个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)是一类新兴的污染物,涵盖各类抗生素、染发剂和杀菌剂等产品,在医药行业、畜牧业、水产养殖业等使用量较大^[1].虽然PPCPs在环境中存在的浓度较低,但是由于其化学性质相对稳定,通过城市污水处理厂出水或其他途径不断进入环境使得其在环境中具有一定的持久性,带来了潜在的生态风险^[2-3].精神类药物卡马西平(carbamazepine, CBZ)是常见的PPCPs之一,由于在常规废水处理过程中无法被有效去除,因此在不同水体中被频繁检出^[4].

针对此类污染物的去除,高级氧化技术(advanced oxidation process, AOP)展现出一定优势.该技术使用光照、紫外照射、催化剂等手段在反应中产生高活性自由基以达到降解水中难降解有机物的目的,是目前研究较多的用于去除PPCPs的一类技术^[5].高铁酸钾是一种集合了氧化、絮凝、消毒等众多功能的新型水处理剂,具有

极强的氧化性能^[6],能有效降解水中多种有机污染物且不产生有害副产物,不会对处理后的水质产生二次污染.有研究应用高铁酸钾作为氧化剂去除水中的磺胺吡啶^[7]、乙酰磺胺酸钾^[8]、对乙酰氨基酚^[9]等PPCPs类污染物,结果均表明高铁酸钾在去除水中的PPCPs类污染物方面展现了良好效果.

现阶段,高铁酸钾用于去除水中CBZ的研究较少,不同环境因子对于降解过程的影响以及CBZ的降解动力学和途径等信息也相对有限.基于此,本文着重考察不同因子对高铁酸钾氧化降解水中CBZ效率的影响,并对各影响因子进行响应面优化,同时,探讨可能的CBZ降解途径,为开发实用型处理技术提供参考及基础实验依据.

1 材料与实验方法

1.1 实验试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水(电阻率18.25 MΩ·cm).卡马西平(分析纯,泰坦试剂,上海)用2%乙腈水溶液配制成浓度为

收稿日期: 2021-04-27; 修回日期: 2021-12-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51908529); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(ES201605).

作者简介: 王小娜(1996-),女,硕士生, E-mail: wangxiaona@mail.dlut.edu.cn; 张兴文*(1968-),男,副教授,硕士生导师, E-mail: zhwen@dlut.edu.cn.

100 mg/L 标准储备液(卡马西平几乎不溶于水,加入乙腈助溶,2%乙腈对卡马西平降解的影响可以忽略^[10]),4 °C 冷藏避光保存. 高铁酸钾(分析纯,阿拉丁试剂,上海)用 pH=9.0 的硼砂缓冲液配制成浓度为 2 mmol/L 的高铁酸钾溶液(溶液于配制后 20 min 内使用),在 100 mL 水样中加入 1 mL 该溶液,水样中高铁酸钾初始浓度即为 20 μmol/L,其他浓度同理.

仪器: CyberScan pH1500 型 pH 计(Eutech Instruments Pte. Ltd.,新加坡);1100 Infinity 高效液相色谱仪(Agilent 科技,美国);Agilent RRLC/6410B 液相色谱-串联四极杆质谱联用仪(Agilent 科技,美国);PV3 紫外可见分光光度计(美谱达仪器有限公司,上海).

1.2 实验方法

用超纯水将卡马西平储备液稀释至所需浓度,取 100 mL 水样置于 150 mL 烧杯中,使用磁力搅拌器搅拌,加入 1 mL 的高铁酸钾溶液开始实验并计时. 反应均在室温(23±2) °C 进行. 在反应过程中将 1 mL 反应上清液移入试管(试管中预先加入过量的硫代硫酸钠溶液用于淬灭 CBZ 降解反应),静置 5 min 后,经 0.22 μm 滤膜过滤,用高效液相色谱(HPLC)测定卡马西平浓度. 高铁酸钾浓度采用 ABTS 分光光度法测定. 反应结束的水样淬灭后,经 0.22 μm 滤膜过滤,用 LC-MS/MS 对降解产物进行定性分析. 以上每个反应重复 3 次,结果取平均值.

1.3 分析方法

HPLC 条件: C18 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),流动相组成为 V(甲醇):V(水(0.1%乙酸))=60:40,流速为 0.8 mL/min,紫外检测波长为 286 nm,进样体积为 20 μL.

LC-MS/MS 条件: Waters XTerra MS C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 3.5 μm),流动相 A 为 0.1%甲酸-甲酸铵水溶液,流动相 B 为乙腈,流速为 0.25 mL/min. 进行梯度洗脱: 0~0.1 min, 10% B; 0.1~10 min, 10%~70% B; 10~12 min, 70% B; 12~12.1 min, 70%~10% B. 柱温 40 °C,进样体积为 10 mL,采用全扫描模式,扫描范围 $m/z=50\sim 800$,质谱电离源为大气压电喷雾正离子源(ESI+),干燥气温度 350 °C,电喷雾电压 4 000 V.

1.4 反应动力学分析

下式为高铁酸钾氧化降解 CBZ 的动力学方程:

$$-dc(\text{CBZ})/dt = kc^m(\text{K}_2\text{FeO}_4)c^n(\text{CBZ}) \quad (1)$$

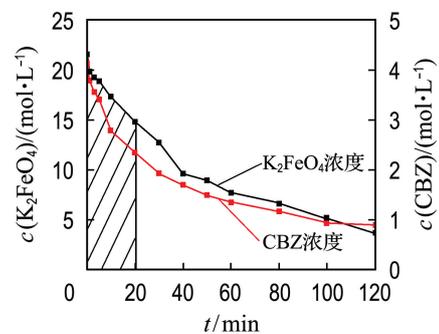
式中: k 为反应速率系数, L/(mol·s); $c(\text{K}_2\text{FeO}_4)$ 、 $c(\text{CBZ})$ 分别为高铁酸钾和 CBZ 的浓度, mol/L; m 、 n 分别为高铁酸钾和 CBZ 的反应级数,总反应级数为 $m+n$.

根据之前的研究结果,高铁酸钾与大多数有机物反应均符合二级反应动力学规律^[11-12]. 由于高铁酸钾在溶液中无法稳定存在,会发生自分解反应,因此在这个反应中即使高铁酸钾过量也无法采用准一级动力学模型. 假定该反应对高铁酸钾与 CBZ 均为一级反应,即 $m=1$, $n=1$,得到式(2),并对式(2)进行积分得到式(3).

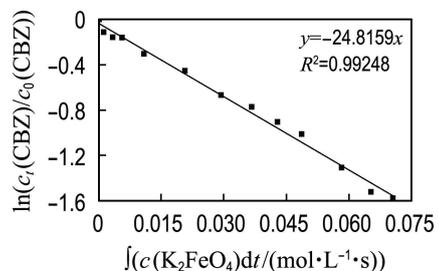
$$-dc(\text{CBZ})/dt = kc(\text{K}_2\text{FeO}_4)c(\text{CBZ}) \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{c_t(\text{CBZ})}{c_0(\text{CBZ})}\right) = -k \int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt \quad (3)$$

图 1 为反应动力学分析. 图 1(b) 以 $\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ}))$ 为纵坐标, $\int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$ 为横坐标,以反应体系 pH 为 8.0, CBZ 初始浓度为 4 μmol/L,高铁酸钾浓度为 20 μmol/L 为例,



(a) 高铁酸钾浓度、CBZ 浓度与降解时间的关系



(b) $\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ}))$ 与 $\int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$ 的关系

图 1 反应动力学分析

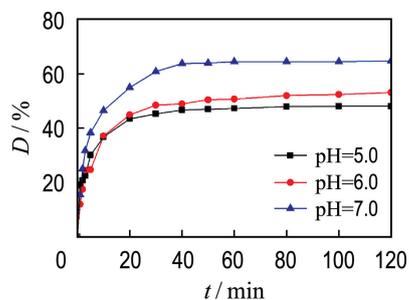
Fig. 1 Kinetic analysis of reaction

对 $\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ}))$ 和 $\int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$ 进行线性拟合, 其中 $c_0(\text{CBZ})$ 为 CBZ 的初始浓度, $c_t(\text{CBZ})$ 为反应 t 时刻的 CBZ 浓度, $\int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$ 通过梯形法计算, 即图 1(a) 中的阴影面积, 拟合结果如图 1(b) 所示, 相关系数为 0.992 48, 拟合效果良好, 证明该反应符合二级反应动力学模型。

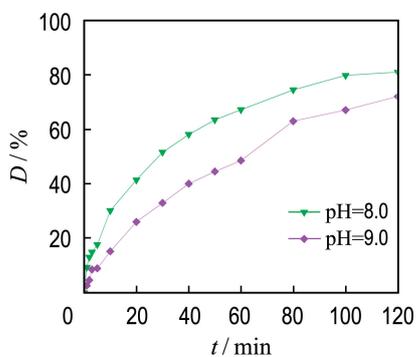
2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 pH 对 CBZ 去除效果的影响 在 CBZ 初始浓度为 $4 \mu\text{mol/L}$, 高铁酸钾浓度为 $20 \mu\text{mol/L}$ 的条件下, 反应时间为 120 min 并按间隔取样后检测 CBZ 剩余浓度, 考察 pH 及反应时间对 CBZ 去除效果的影响, CBZ 降解率的变化如图 2 所示。在高铁酸钾投加量一定的条件下, 在 pH 为 5.0 和 6.0 的缓冲体系中, CBZ 的降解率分别为 48.1% 和 53.1%, 且反应基本在前 30 min 完成。在 pH 为 7.0 的中性条件下, 反应在 40 min 左右完成, 降解率为 64.7%。在 pH 为 8.0 和 9.0 的碱性条件下, 前 40 min 的降解率不及酸性或中性条



(a) pH 为 5.0、6.0、7.0



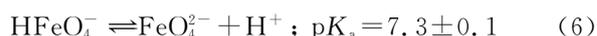
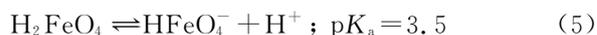
(b) pH 为 8.0、9.0

图 2 pH 对 CBZ 降解率的影响

Fig. 2 Effect of pH on the degradation ratio of CBZ

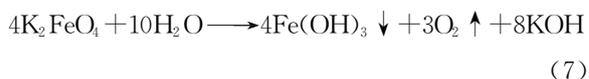
件下的降解率, 但是反应持续的时间较长, 最终的降解率分别为 80.9% 和 72.0%。这与 Zhou 等的结论相一致: 使用 $1.0 \sim 5.0 \text{ mg/L}$ 高铁酸钾降解 $100 \mu\text{g/L}$ 的 CBZ, pH 为 8.0~9.0 条件下的降解效果均优于 pH 为 6.0~7.0^[13]。

在不同的 pH 下, 高铁酸盐有 4 种不同的存在形式, 分别是 H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4 、 HFeO_4^- 和 FeO_4^{2-} , 高铁酸盐的氧化能力随高铁酸根质子化程度的增加而增加。根据式(4)~(6)不同的 $\text{p}K_a$ 值^[14], 在酸性条件下, 高铁酸盐具有较高的质子化程度, 大部分以 HFeO_4^- 和 H_2FeO_4 的形式存在, 具有较强的氧化能力。在中性和碱性条件下, 高铁酸盐在水溶液中的主要存在形式为 HFeO_4^- 和 FeO_4^{2-} 。



因此 pH 会影响高铁酸盐的氧化还原电位, 在碱性条件下高铁酸盐的氧化还原电位为 0.72 V, 在酸性条件下为 2.20 V, 高于大部分常见的氧化剂^[15]。

由于高铁酸钾的强氧化性, 高铁酸钾会与水反应, 生成三价铁和 O_2 ^[16]:



如图 3 所示, 当反应体系中只有高铁酸钾时, 高铁酸钾的分解速率随 pH 的降低而升高, 在酸性及中性条件下, 高铁酸钾的浓度在前 30 min 内大幅减小。在稀溶液中, 高铁酸钾的自分解速率在

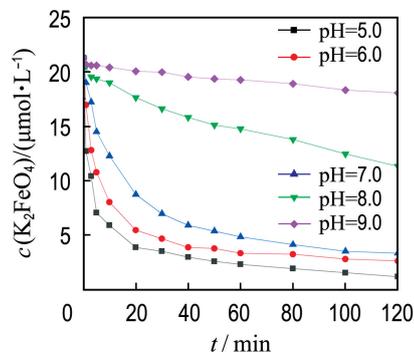


图 3 pH 对高铁酸钾自分解的影响

Fig. 3 Effect of pH on the self-decomposition of potassium ferrate

pH 为 9.0 左右最低,在酸性条件下高铁酸钾会与水迅速反应.

根据表 1 的数据,随着 pH 的降低,反应速率系数 k 逐渐变大,高铁酸钾与 CBZ 反应速率变快,说明高铁酸钾的氧化能力提高.但是在促进高铁酸钾与 CBZ 反应的同时,高铁酸钾会与水发生快速氧化还原反应,高铁酸钾发生自分解,稳定性

被削弱,导致部分高铁酸钾在与 CBZ 反应前就被还原为三价铁和 O_2 ,而溶液中 O_2 的氧化能力低,不足以降解 CBZ,所以 CBZ 的最终降解率变低.在碱性条件下,高铁酸钾的自分解速率变慢,延长了高铁酸钾氧化 CBZ 的时间,弥补了碱性条件下氧化能力弱的缺陷,最终降解率较高.

表 1 不同 pH 下高铁酸钾降解 CBZ 的反应动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of the degradation of CBZ by potassium ferrate at different pH

序号	pH	动力学方程	$k/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	R^2
1	5.0	$\ln(c_t(CBZ)/c_0(CBZ)) = -82.1798 \int c(K_2FeO_4) dt$	82.1798	0.9650
2	6.0	$\ln(c_t(CBZ)/c_0(CBZ)) = -75.0155 \int c(K_2FeO_4) dt$	75.0155	0.9699
3	7.0	$\ln(c_t(CBZ)/c_0(CBZ)) = -61.9466 \int c(K_2FeO_4) dt$	61.9466	0.9877
4	8.0	$\ln(c_t(CBZ)/c_0(CBZ)) = -24.8159 \int c(K_2FeO_4) dt$	24.8159	0.9925
5	9.0	$\ln(c_t(CBZ)/c_0(CBZ)) = -13.2911 \int c(K_2FeO_4) dt$	13.2911	0.9980

因此 pH 对反应结果的影响需要综合考虑高铁酸钾的氧化能力和稳定性,较低的 pH 有利于氧化反应的发生,较高的 pH 有利于维持体系中氧化剂的浓度.从实验结果来看,高铁酸钾的自身稳定性对 CBZ 降解率的影响更大.

2.1.2 高铁酸钾投加量对 CBZ 去除效果的影响
在 CBZ 初始浓度为 $4 \mu mol/L$,反应体系 pH 为 8.0 的条件下,反应开始后按间隔取样检测 CBZ 剩余浓度,CBZ 降解率随高铁酸钾投加量及反应时间的变化如图 4 所示.随着高铁酸钾浓度从 $10 \mu mol/L$ 增加到 $40 \mu mol/L$,CBZ 的降解率明显增加.120 min 后,高铁酸钾浓度为 $10 \mu mol/L$ 和 $20 \mu mol/L$ 时 CBZ 的降解率分别为 56.3% 和 80.9%,当浓度增加到 $30 \mu mol/L$ 时,CBZ 几乎被完全去除. Lin 等用固定化 TiO_2 -还原石墨烯氧化物纳米复合材料进行 180 min 光催化反应对 CBZ 的降解率为 54%^[17],因此作为氧化剂的高铁酸钾有足够的氧化性能来有效地氧化降解 CBZ.随着高铁酸钾浓度的增加,溶液中 FeO_4^{2-} 的浓度增加,强化了 FeO_4^{2-} 与 CBZ 之间的氧化

反应,显著提升了 CBZ 的降解率.此外,根据式 (7),高铁酸钾在氧化 CBZ 时自身会还原形成 $Fe(OH)_3$ 胶体, $Fe(OH)_3$ 可以吸附部分 CBZ,对最终的去除效果有一定帮助.

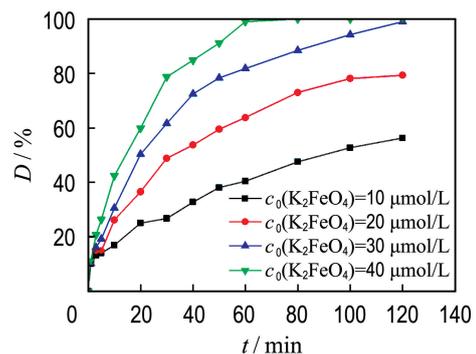
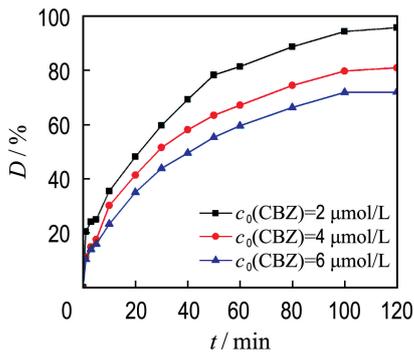


图 4 高铁酸钾投加量对 CBZ 降解率的影响

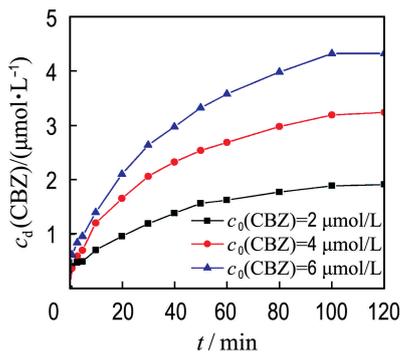
Fig. 4 Effect of potassium ferrate dosage on the degradation ratio of CBZ

2.1.3 CBZ 初始浓度对 CBZ 去除效果的影响

在高铁酸钾浓度为 $20 \mu mol/L$,pH 为 8.0,反应时间为 120 min 的条件下,不同 CBZ 初始浓度下 CBZ 降解率的变化如图 5 所示.随着 CBZ 初始浓



(a) 对 CBZ 降解率的影响



(b) 对 CBZ 降解总量的影响

图 5 CBZ 初始浓度对 CBZ 降解的影响

Fig. 5 Effect of initial CBZ concentration on the degradation of CBZ

度的增加,氧化降解的 CBZ 总量增加了,但表观 CBZ 降解率逐渐降低,分别为 92.3%、80.9% 和 71.0%。在高铁酸钾投加量相同的条件下,初始氧化剂 FeO_4^{2-} 的浓度不变,只增加体系中 CBZ 的初始浓度,单个氧化剂周围 CBZ 分子数量相对增加,提升了氧化剂与 CBZ 接触并发生氧化反应的机会,CBZ 降解总量增加。随着反应时间的增加,氧化剂被消耗,溶液中高铁酸根的浓度逐渐减小,CBZ 的氧化降解反应逐渐减弱。

2.1.4 温度对 CBZ 去除效果的影响 在 CBZ 初始浓度为 $4 \mu\text{mol/L}$,高铁酸钾浓度为 $20 \mu\text{mol/L}$,pH 为 8.0 的条件下,考察温度对高铁酸钾降解 CBZ 的影响。CBZ 降解率随温度及反应时间的变化如图 6 所示。当溶液温度在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,升温对反应前期 CBZ 降解率的提升效果比较明显,但是温度升高没有显著改变反应时间 120 min 后 CBZ 的降解率,反应温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的降解率分别为 80.9%、83.5%、83.7% 和 84.2%。

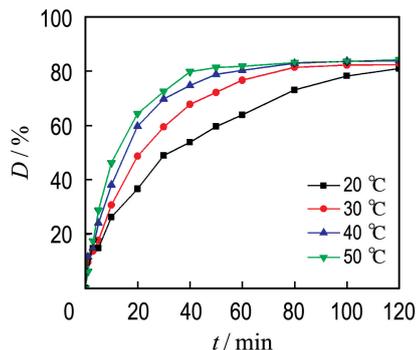


图 6 不同温度下 CBZ 的降解率

Fig. 6 Degradation ratio of CBZ at different temperatures

根据表 2 的计算结果,当温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应速率系数 k 从 $24.8159 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 增加到 $71.9583 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,温度升高对高铁酸钾氧化降解 CBZ 有一定的促进效果,主要原因有以下几点:温度高时活化分子的百分比变大,分子的运动速率增大,增加了 CBZ 分子与高铁酸根的有效碰撞次数,加快了反应速率;但同时高铁酸盐的稳定性降低,不利于 CBZ 的去除,所以温度升高没有显著改善最终降解率。

表 2 不同温度下高铁酸钾降解 CBZ 的反应动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of the degradation of CBZ by potassium ferrate at different temperatures

序号	温度/ $^\circ\text{C}$	动力学方程	$k/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	R^2
1	20	$\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ})) = -24.8159 \int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$	24.8159	0.9925
2	30	$\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ})) = -37.4343 \int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$	37.4343	0.9989
3	40	$\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ})) = -51.4336 \int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$	51.4336	0.9992
4	50	$\ln(c_t(\text{CBZ})/c_0(\text{CBZ})) = -71.9583 \int c(\text{K}_2\text{FeO}_4) dt$	71.9583	0.9937

将不同温度下的 $\ln(k/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$ 和 $1000/T$ 进行线性拟合,如图 7 所示,拟合后的相关系数为 0.998 7,将数据代入阿仑尼乌斯方程计算得知在反应体系 pH 为 8.0 条件下该反应活化能为 27.7 kJ/mol,远低于热活化过硫酸盐降解 CBZ 的活化能 120.4 kJ/mol^[18].

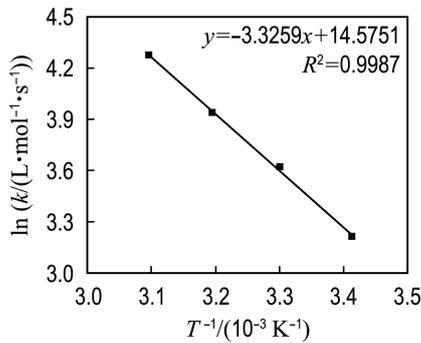


图 7 $\ln(k/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$ 与 $1000/T$ 的线性拟合

Fig. 7 Linear fitting of $\ln(k/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}))$ and $1000/T$

2.1.5 共存离子对 CBZ 去除效果的影响 实际水体成分复杂,除污染物外还会有其他物质与其共存,考察水体中共存物质对目标化合物去除效果的影响至关重要.因此分别考察了在自然水体和废水中均比较常见的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 CBZ 去除效果的影响,实验条件如下:pH 为 7.0,温度为 23 °C,CBZ 初始浓度为 4 $\mu\text{mol/L}$,高铁酸钾浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$,共存离子浓度均为 5 mmol/L,反应时间为 60 min.实验结果如图 8 所示.

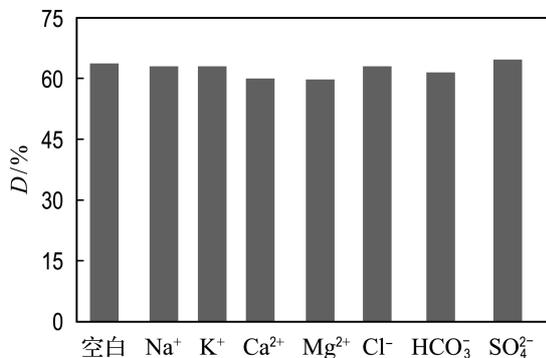


图 8 共存离子对 CBZ 降解率的影响

Fig. 8 Effect of coexisting ions on the degradation ratio of CBZ

在溶液中不含任何共存离子的情况下,高铁酸钾在 60 min 内对 CBZ 的降解率为 63.6%。高铁酸钾对 CBZ 的降解率在 Na^+ 、 K^+ 存在的情况下分别为 62.9% 和 62.8%;在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 存在的情况下 CBZ 的降解率分别为 60.8% 和 59.6%。由此可见,二价碱土金属离子对高铁酸钾降解 CBZ 的效果有一定的抑制作用.根据 Ma 等^[19] 的研究,溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在会促进高铁酸钾的自分解.当溶液中存在这些阳离子时,高铁酸钾自分解消耗的量更多,可用于与 CBZ 反应的氧化剂浓度降低,导致高铁酸钾与 CBZ 之间的氧化还原反应效率降低.

高铁酸钾对 CBZ 的降解率在 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 存在的情况下分别为 62.9%、61.3% 和 62.8%。 HCO_3^- 的存在使 CBZ 的降解率略有下降,可能是由于 HCO_3^- 是一种自由基清除剂,抑制了高铁酸钾的氧化性能.根据 Su 等^[20] 的研究, HCO_3^- 可与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面络合,削弱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的吸附能力,最终导致 CBZ 的降解率下降.以上结果说明,这些共存离子确实对高铁酸钾氧化降解 CBZ 有负面影响,但影响幅度在 5% 以内.

2.2 多因素实验

2.2.1 响应面模型建立 在上述单因素实验的基础上,选取 pH、高铁酸钾投加量和 CBZ 初始浓度作为自变量,CBZ 降解率为响应值,反应时间 60 min,使用 Design Expert 8.0 软件和 Box-Behnken Design (BBD) 方法设计了三因素三水平的实验方案,各实验因素及水平见表 3,实验设计及结果见表 4.

表 3 响应面法实验因素及水平

Tab. 3 RSM experimental factor and level

水平	pH	$c_0(\text{CBZ})/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c_0(\text{K}_2\text{FeO}_4)/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
-1	5.0	2	10
0	7.0	4	25
1	9.0	6	40

由表 4 可知,通过该模型预测的 CBZ 降解率和实际降解率很接近,说明该实验模型是合理的.对表 4 的实验数据进行二次多项式拟合,拟合结果见表 5.该拟合模型的 P 值小于 0.000 1,表明

表 4 实验设计及结果

Tab. 4 Experimental design and results

序号	X ₁ pH	X ₂ c ₀ (CBZ)/ (μmol/L)	X ₃ c ₀ (K ₂ FeO ₄)/ (μmol·L ⁻¹)	CBZ 降解率/%	
				实际值	预测值
1	5.0	6	25	46.61	46.43
2	9.0	4	40	87.77	87.42
3	7.0	2	40	98.37	98.55
4	7.0	2	10	55.38	54.16
5	9.0	2	25	70.02	70.20
6	9.0	4	10	36.76	37.80
7	9.0	6	25	59.45	58.59
8	5.0	4	10	42.05	42.41
9	7.0	6	10	42.53	42.35
10	5.0	4	40	71.29	70.24
11	7.0	6	40	74.18	75.41
12	5.0	2	25	68.92	69.78
13	7.0	4	25	68.39	69.28
14	7.0	4	25	69.67	69.28
15	7.0	4	25	69.28	69.28
16	7.0	4	25	70.24	69.28
17	7.0	4	25	68.82	69.28

该模型高度显著；失拟项 *P* 值大于 0.05，表明失拟项不显著；模型相关系数 *R*² 为 0.997 8，表明该模型相关性较好。以上数据均表明，该拟合模型

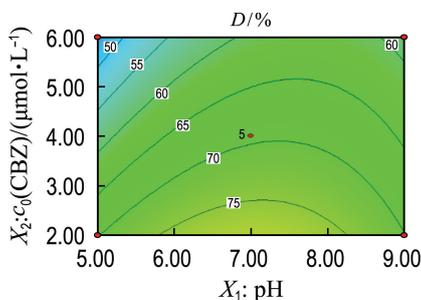
具有一定的可信度与精确度，可以在数据层面上有效模拟高铁酸钾对 CBZ 的去除，预测不同 pH、CBZ 初始浓度及高铁酸钾投加量下的 CBZ 降解率。根据该模型，CBZ 降解率不仅与 pH、CBZ 初始浓度和高铁酸钾投加量有关，反应条件间的相互作用也会对 CBZ 降解率产生一定影响。

2.2.2 响应面模型分析 当高铁酸钾投加量为 25 μmol/L 时，pH 和 CBZ 初始浓度的交互作用对 CBZ 降解率影响的等高线和响应曲面如图 9 所示。反应 pH 一定，CBZ 降解率随 CBZ 初始浓度升高而降低，当 CBZ 初始浓度一定时，CBZ 降解率随 pH 升高先增大后减小，最大降解率出现在 pH 为 7.0~8.0，且 CBZ 初始浓度越高，降解率最大值出现在 pH 越接近 8.0 的位置。这表明一定范围内升高 pH 促进 CBZ 降解，但 pH 过高也会抑制 CBZ 降解。图 9(a) 左侧等高线更密集，说明酸性条件下，CBZ 初始浓度的改变对 CBZ 去除效果的影响更大，因为在酸性条件下，高铁酸钾的自分解速率较大，实际与 CBZ 发生反应的高铁酸钾减少，因此最终降解率受 CBZ 初始浓度影响较大。图 10(a) 右侧等高线更密集也是同样的原因，高铁酸钾在碱性条件下更稳定，氧化能力维持时间更久，所以最终降解率在碱性条件下受高铁酸钾投加量影响更大。

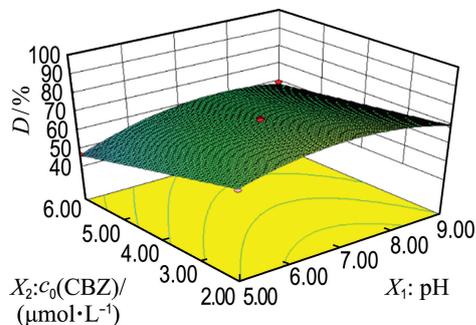
表 5 模型及方差分析

Tab. 5 Model and variance analysis

模型	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	失拟项 <i>P</i> 值	<i>R</i> ²
$Y = -17.31 + 22.42X_1 - 7.26X_2 + 0.78X_3 + 0.73X_1X_2 + 0.18X_1X_3 - 0.09X_2X_3 - 2.02X_1^2 + 0.01X_2^2 - 0.008X_3^2$	355.63	<0.000 1	0.088 1	0.997 8



(a) 等高线



(b) 响应曲面

图 9 pH 和 CBZ 初始浓度的交互作用对 CBZ 降解率的影响

Fig. 9 Effect of interaction between pH and initial CBZ concentration on the degradation ratio of CBZ

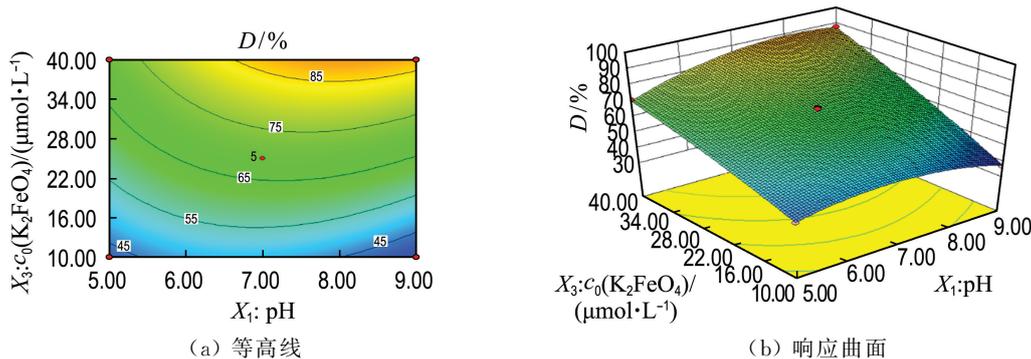


图 10 pH 和高铁酸钾投加量的交互作用对 CBZ 降解率的影响

Fig. 10 Effect of interaction between pH and potassium ferrate dosage on the degradation ratio of CBZ

当反应在 $\text{pH}=7.0$ 的中性条件下进行时, CBZ 初始浓度和高铁酸钾投加量的交互作用对 CBZ 降解率影响的等高线和响应曲面如图 11 所示. 可以看出这两个影响因素的交互作用并不明

显, 图 11(a) 中纵坐标方向等高线较为密集, 图 11(b) 中高铁酸钾投加量的响应曲面更陡, 因此高铁酸钾投加量对 CBZ 降解率的影响更显著.

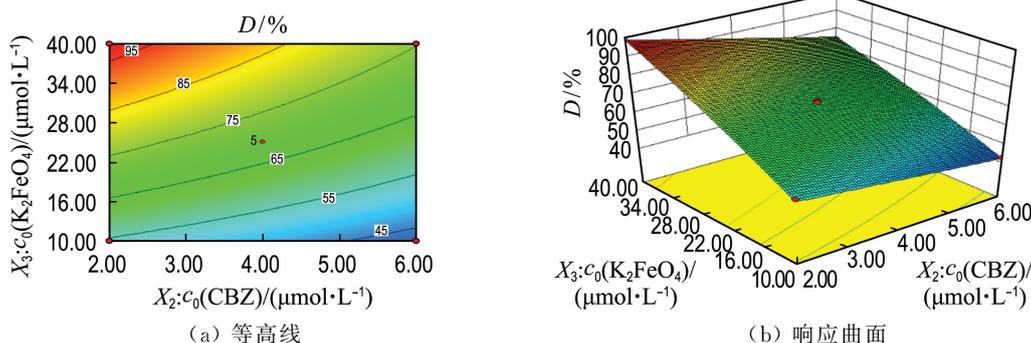


图 11 CBZ 初始浓度和高铁酸钾投加量的交互作用对 CBZ 降解率的影响

Fig. 11 Effect of interaction between initial CBZ concentration and potassium ferrate dosage on the degradation ratio of CBZ

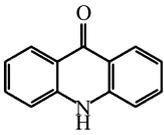
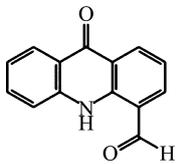
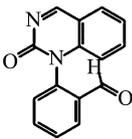
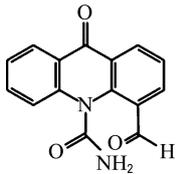
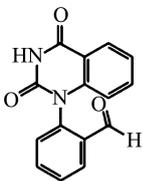
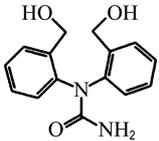
2.3 降解产物分析

在 CBZ 初始浓度为 $4 \mu\text{mol/L}$, 高铁酸钾投加量为 $20 \mu\text{mol/L}$, pH 为 8.0 的条件下, 反应 120 min 后采用 LC-MS/MS 对 CBZ 降解后水样进行分析, 分析结果显示共检测到 6 种高铁酸钾氧化 CBZ 的中间产物, 这 6 种中间产物的可能分子式和化学结构如表 6 所示. 由于高铁酸根具有很强的亲电性, 高铁酸盐倾向于攻击 CBZ 分子中的富电子部分, 而 CBZ 分子的烯炔双键的电子密度较高, 因此成为高铁酸钾氧化 CBZ 过程中的主要攻击位点^[14]. 高铁酸根攻击了氮杂卓环上的烯炔双键, 导致氧原子的插入和环氧衍生物 10,11-环氧 CBZ 的形成, 它也是 CBZ 在生物降解过程

中的主要产物^[11]. 高铁酸根与环氧基的进一步反应导致环氧结构被破坏, 产生了带有两个羟基的 OP-272. 高铁酸根进一步氧化 OP-272 的两个羟基分别形成羧基和醛基, 也就是中间体-284, Hu 等^[21]在高铁酸钾降解 CBZ 的实验中检测到了该中间体的存在. OP-266a 和 OP-266b 的形成涉及杂环的一系列氧化重组. OP-266a 的脒基可以水解生成 OP-223, 最终生成 OP-195. 中间体-284 脒基的胺部分可以与羧基反应, 导致分子内环化产物 OP-266b 的形成, OP-266b 进一步失去一个氧原子, 形成了 OP-250. 高铁酸钾降解 CBZ 的推测途径如图 12 所示.

表 6 高铁酸钾氧化 CBZ 可能的降解产物

Tab. 6 Possible degradation products of CBZ oxidized by potassium ferrate

编号	分子式	相对分子质量	结构式	编号	分子式	相对分子质量	结构式
OP-195	C ₁₃ H ₉ NO	195		OP-223	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223	
OP-250	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	250		OP-266a	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	266	
OP-266b	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	266		OP-272	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₃	272	

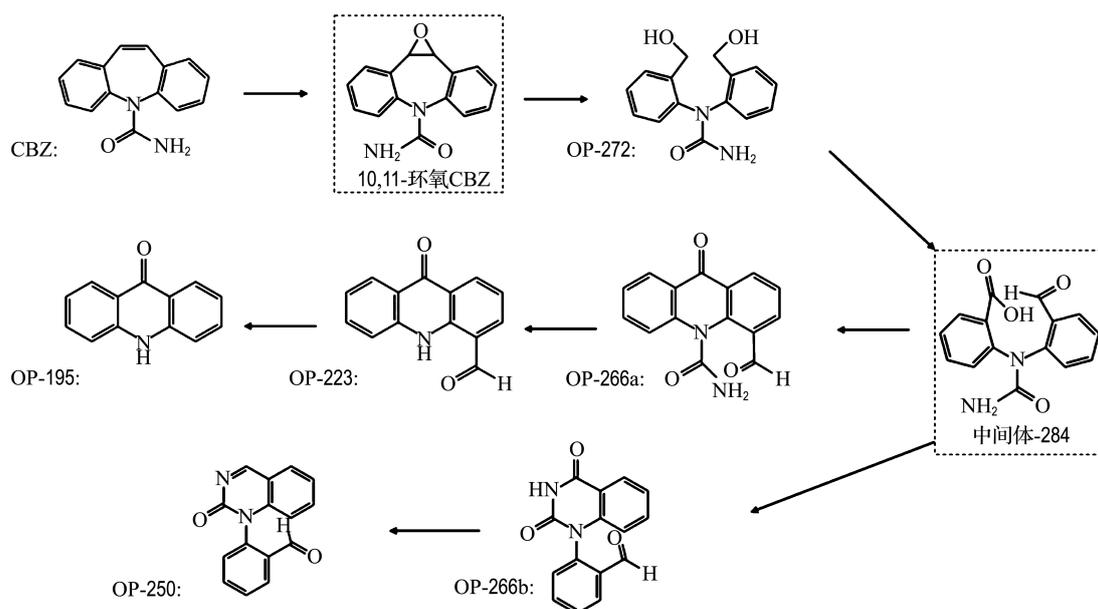


图 12 高铁酸钾降解 CBZ 的推测途径

Fig. 12 Possible pathways of CBZ degradation by potassium ferrate

3 结 论

(1) 高铁酸钾可以有效去除 PPCPs 类物质 CBZ, CBZ 氧化降解的反应符合二级反应动力学模型. pH 对 CBZ 去除效果影响较大, 酸性条件下初始反应速率较高, 但最终 CBZ 降解率不及碱性条件, pH 为 8.0 时降解率最高, 达到 80.9%. 增加

高铁酸钾浓度可显著提高 CBZ 降解率, 30 $\mu\text{mol/L}$ 以上浓度的高铁酸钾可以将 4 $\mu\text{mol/L}$ 的 CBZ 完全去除. 增加 CBZ 初始浓度降低了表观 CBZ 降解率, 但是提升了高铁酸钾降解 CBZ 的总量. 温度升高对高铁酸钾降解 CBZ 有一定的促进作用, 反应速率随温度升高而变大, 该反应的活化能为

27.7 kJ/mol. 水中常见的共存离子对降解效果未产生显著负面影响.

(2) 采用 BBD 法设计了多因素交互实验, 拟合得到的高铁酸钾降解 CBZ 的二次多项式模型具有较好的预测性和可靠性.

(3) 采用 LC-MS/MS 对高铁酸钾降解 CBZ 产物进行分析, 共得到 6 种不同产物, 高铁酸钾通过攻击 CBZ 氮杂卓环上的烯炔双键形成环氧结构并对该结构进一步氧化, 从而完成对 CBZ 的去除.

参考文献:

- [1] BARCELÓ D, PETROVIC M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment [J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2007, **387**: 1141-1142.
- [2] WANG Jianlong, WANG Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review [J]. **Journal of Environmental Management**, 2016, **182**: 620-640.
- [3] 丁紫荣, 贺德春, 王大娟, 等. 中型污水处理厂中药物和个人护理品的分布与去除 [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(3): 1247-1252.
DING Zirong, HE Dechun, WAN Dajuan, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care production by medium-sized sewage treatment plants [J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2015, **9**(3): 1247-1252. (in Chinese)
- [4] 张娟, 代朝猛, 周雪飞, 等. 水体中卡马西平的污染特征与赋存现状研究 [J]. 给水排水, 2012, **38**(6): 120-124.
ZHANG Juan, DAI Chaomeng, ZHOU Xuefei, *et al.* Study on the pollution characteristics and occurrence status of carbamazepine in water [J]. **Water and Wastewater Engineering**, 2012, **38**(6): 120-124. (in Chinese)
- [5] MOLINOS-SENANTE M, REIF R, GARRIDO-BASERBA M, *et al.* Economic valuation of environmental benefits of removing pharmaceutical and personal care products from WWTP effluents by ozonation [J]. **Science of the Total Environment**, 2013, **461-462**: 409-415.
- [6] SHARMA V K, ZBORIL R, VARMA R S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies [J]. **Accounts of Chemical Research**, 2015, **48**(2): 182-191.
- [7] DENG Jing, WU Huadan, WANG Sujuan, *et al.* Removal of sulfapyridine by ferrate (VI): Efficiency, influencing factors and oxidation pathway [J]. **Environmental Technology**, 2019, **40**(12): 1585-1591.
- [8] GHOSH M, MANOLI K, RENAUD J B, *et al.* Rapid removal of acesulfame potassium by acid-activated ferrate (VI) under mild alkaline conditions [J]. **Chemosphere**, 2019, **230**: 416-423.
- [9] WANG Hongyu, LIU Yibing, JIANG Jiaqian. Reaction kinetics and oxidation product formation in the degradation of acetaminophen by ferrate(VI) [J]. **Chemosphere**, 2016, **155**: 583-590.
- [10] LEE Y, ZIMMERMANN S G, KIEU A T, *et al.* Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal [J]. **Environmental Science and Technology**, 2009, **43**(10): 3831-3838.
- [11] 李通, 刘国光, 刘海津, 等. 高铁酸盐氧化降解环丙沙星的实验研究 [J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(2): 123-128.
LI Tong, LIU Guoguang, LIU Haijin, *et al.* Experimental study on oxidation degradation of ciprofloxacin by ferrate (VI) [J]. **Environmental Science and Technology**, 2014, **37**(2): 123-128. (in Chinese)
- [12] 丁博, 尹平河, 赵玲, 等. 高铁酸钾的制备及对双酚 A 的降解 [J]. 水处理技术, 2011, **37**(3): 47-51.
DING Bo, YIN Pinghe, ZHAO Ling, *et al.* Preparation potassium ferrate (VI) and degradation of bisphenol A [J]. **Technology of Water Treatment**, 2011, **37**(3): 47-51. (in Chinese)
- [13] ZHOU Zhengwei, JIANG Jiaqian. Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate (VI): Performance, kinetic studies and identification of oxidation products [J]. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 2015, **106**: 37-45.
- [14] SHARMA V K. Potassium ferrate (VI): An environmentally friendly oxidant [J]. **Advances in**

- Environmental Research**, 2002, **6**(2): 143-156.
- [15] LI C, LI X Z, GRAHAM N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. **Chemosphere**, 2005, **61**(4): 537-543.
- [16] XU G R, ZHANG Y P, LI G B. Degradation of azo dye Active Brilliant Red X-3B by composite ferrate solution [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, **161**(2/3): 1299-1305.
- [17] LIN Lu, WANG Huiyao, XU Pei. Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2017, **310**: 389-398.
- [18] 邓 靖, 冯善方, 马晓雁, 等. 热活化过硫酸盐降解水中卡马西平 [J]. 化工学报, 2015, **66**(1): 410-418.
- DENG Jing, FENG Shanfang, MA Xiaoyan, *et al.* Degradation of carbamazepine in water by thermally activated persulfate [J]. **CIESC Journal**, 2015, **66**(1): 410-418. (in Chinese)
- [19] MA Li, LAM W W Y, LO P K, *et al.* Ca²⁺-induced oxygen generation by FeO₄²⁻ at pH 9-10 [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2016, **55**(9): 3012-3016.
- [20] SU Chunming, SUAREZ D L. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides [J]. **Clays and Clay Minerals**, 1997, **45**(6): 814-825.
- [21] HU Lanhua, MARTIN H M, ARCE-BULTED O, *et al.* Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism [J]. **Environmental Science and Technology**, 2009, **43**(2): 509-515.

Experimental study of oxidative degradation of carbamazepine by potassium ferrate

WANG Xiaona, ZHANG Xingwen*, WANG Dong

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Potassium ferrate was used to oxidize carbamazepine (CBZ), and the influences of potassium ferrate dosage, initial CBZ concentration, temperature and pH on the degradation of CBZ by potassium ferrate were investigated respectively and the reaction kinetics calculation was conducted. The response surface method was used to fit the regression equation between the degradation ratio of CBZ by potassium ferrate and the reaction conditions. The results indicate that the degradation of CBZ by potassium ferrate is suitable for the second-order reaction kinetics. The CBZ degradation ratio increases at higher potassium ferrate concentration. The CBZ degradation ratio decreases at higher initial CBZ concentration, while the total amount of the degraded CBZ increases apparently. CBZ degradation can be promoted by increasing the temperature. pH is the key factor for CBZ degradation. The initial reaction rate of CBZ degradation is pretty high with pH below 7.0, while the CBZ degradation ratio turns relatively low, and vice versa. The CBZ degradation by potassium ferrate proceeds mainly through the oxidation of olefin double bonds by ferrate.

Key words: potassium ferrate; carbamazepine; advanced oxidation; response surface method; degradation products