

C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化诺氟沙星废水的效能及其机理

陈世界^a 汤晓君^a 陈 茜^a 李英杰^{a*} 高立娣^a 王 鹏^b

(^a 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

^b 哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090)

摘 要 采用树脂碳化和水热两步法制备C/Fe-Bi₂WO₆光催化剂,对不同光催化剂光催化降解诺氟沙星溶液的去除效果进行对比研究。考察了条件因素对诺氟沙星(NOR)溶液在模拟太阳光下光催化氧化降解的影响规律。结果表明,在实验条件下,NOR光催化氧化降解符合L-H拟一级反应动力学模型,在NOR溶液初始浓度10 mg/L、溶液pH=7.0、催化剂用量0.75 g/L、H₂O₂浓度为200 mg/L、500 W氙灯照射60 min条件下,NOR完全分解,表观速率常数 K_{app} 为0.0751 min⁻¹。采用分子荧光光谱法,对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除NOR体系中羟基自由基生成规律进行研究,并推测了反应机理。结合LC-MS的分析结果,推测了NOR可能的降解路径和中间产物。

关键词 C/Fe-Bi₂WO₆;光催化氧化;诺氟沙星

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0936-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.170019

诺氟沙星(Norfloxacin, NOR)是第三代氟喹诺酮类抗生素药物,由于其抗菌谱广、副作用少等优点被广泛应用。在世界许多环境样品中检出了NOR^[1-2], NOR在环境水体中的出现、迁移及潜在的危害已成为国内外科研工作者研究的热点之一^[3],找出切实可行的去除NOR的技术意义重大。传统的物理化学方法和生物化学方法处理抗生素类化合物,有速度慢、效率低等缺点。高级氧化技术(AOPs)是去除有机污染物的重要手段之一,如光催化氧化^[4]、芬顿技术^[5]、臭氧^[6]、超声^[7]等对水体中某些有毒难降解有机污染物有显著的降解作用。有学者尝试将光催化氧化与芬顿技术结合来提高污染物的去除效率,取得了较好的效果^[8]。

TiO₂光催化剂由于其高效的光催化能力、无毒性、热稳定性及无二次污染等优点得到了广泛的应用。TiO₂只对紫外光有响应,而对可见光几乎没有响应,传统的光催化技术只能用人工的紫外灯作为光源,而从经济角度考虑成本是相当大的。如果能够利用自然中的太阳光作为光源,可以节省能源。因为紫外光在太阳光中占不足5%,大部分都为可见光。在最近的光催化剂的研究中,开发新型对可见光具有良好响应的光催化剂成为了科学工作者的研究重点。近年来,Bi₂WO₆等铋系光催化剂因对可见光具有良好响应而成为一种被广泛关注的新型光催化剂^[9-13]。

为了提高太阳光的利用率,本文采用两步法制备了C/Fe-Bi₂WO₆光催化剂,并以诺氟沙星(NOR,结构式见表5)为处理对象,研究了光催化氧化降解诺氟沙星的反应动力学、反应机理及降解产物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

诺氟沙星为分析标准对照品(中国药品生物制品检定所);Bi(NO₃)₃·5H₂O(天津市化学试剂三厂)、Na₂WO₄·2H₂O(天津市凯通化学试剂有限公司)、NaOH(北京化工厂)、HCl(固安县清远化工厂)、

HNO₃(哈尔滨化工化学试剂厂)、草酸钠(天津市博迪化工有限公司)、异丙醇(天津市致远化学试剂有限公司)、碘化钾(天津市津北精细化工有限公司)、苯乙烯系 001×7 强酸性阳离子交换树脂(天津元立化工有限公司)、氯化亚铁(天津市博迪化工有限公司),以上试剂均为分析纯;对苯二甲酸为色谱纯(上海试剂一厂)。

BL-GHX-V 型光化学反应仪(西安比朗生物科技有限公司);pHS25 型酸度计(上海雷磁仪器厂);T6 型新世纪紫外-可见分光光度计;LS55 型荧光分光光度计(美国 PerkinElmer 公司);LCQ DEXP MAX 型液相色谱-质谱联用仪(美国 Finigan 公司);Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)。

1.2 催化剂的制备

称取 25 g 的 001×7 强酸性阳离子交换树脂,加入到 250 mL(0.1 mol/L)的氯化亚铁溶液中进行离子交换。在室温下搅拌 24 h 后过滤,得到相应的离子交换树脂与金属离子的混合物在 100 ℃ 下干燥 6 h,然后在 N₂气保护下,在管式炉中 600 ℃ 下,进行碳化处理 1 h,得到相应的 C/Fe-X;取 0.5 g 制备的碳化树脂将其加入去离子水中,超声 30 min,分别取 1 mmol 的 Na₂WO₄和 0.5 mmol Bi(NO₃)₃加入其中,用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 11,得到白色絮状沉淀物,再用磁力搅拌,使沉淀反应进行完全。将此反应混合物倒入水热反应釜中,在恒温干燥箱中 180 ℃ 下反应 24 h,常温冷却,然后将其中溶液离心分离,所得固体经蒸馏水、乙醇反复洗涤 3 次后倒入坩埚中,放入鼓风干燥箱中 60 ℃ 干燥 24 h,再放入管式炉中进行 500 ℃ 高温处理 2 h,得到复合催化剂 C/Fe-Bi₂WO₆。

1.3 实验方法

光源采用功率为 500 W 的氙灯。在 250 mL 光催化反应器中加入 0.75 g/L C/Fe-Bi₂WO₆催化剂,250 mL 10 mg/L 诺氟沙星溶液在暗室中搅拌 30 min,以达到吸附-脱附平衡。加入 200 mg/L H₂O₂。然后打开氙灯进行 60 min 光催化降解实验。在每隔 10 min 时间进行取样,每次取 3 mL 反应液的试样,并离心得到澄清液。

定量分析采用紫外可见光吸收光谱来进行分析,通过检测诺氟沙星在 272 nm 下的吸光度,结合标准曲线来计算诺氟沙星在不同时刻的浓度,从而可以计算出诺氟沙星的去除情况。

动力学研究:采用一级反应方程 $dc/dt = -kc$ 即 $c_t = c_0 \exp(-kt)$ 对反应动力学进行研究,式中, k 为表观速率常速, t 为反应时间(min)。

2 结果与讨论

2.1 C/Fe-Bi₂WO₆的光催化活性评价

通过模拟太阳光照射下 NOR 溶液的降解反应来评价所制得光催化剂的活性。反应前,需向 NOR 溶液中加入 200 mg/L 的 H₂O₂以提高光催化降解效率。为了便于比较,我们做了如下实验:在 H₂O₂ 存在

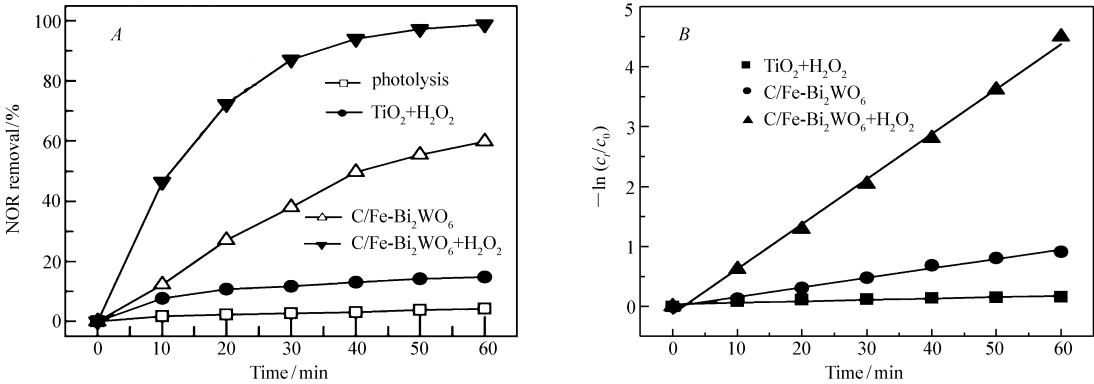


图 1 不同光催化剂光催化降解诺氟沙星溶液的去除效果(A)及拟合曲线(B)

Fig. 1 Photocatalytic removal efficieny(A) and fitting curves(B) of NOR aqueous solution on different photocatalysts

条件下 NOR 的直接光解、在不添加 H_2O_2 条件下 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 样品光催化降解 NOR 和有 H_2O_2 存在下 TiO_2 (Degussa P25)、 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 为催化剂光催化降解 NOR。图 1A 是加入不同样品进行光催化降解 NOR 的去除率随光照时间的变化曲线,相应的动力学拟合曲线如图 1B 所示。由图 1A 可知,在 500 W 氙灯照射 60 min 后,P25 的光催化降解效率较低,对 NOR 的去除率不足 15%,而直接光解的过程中 NOR 的浓度基本上无变化,表明在该反应条件下 NOR 的直接光解基本上可以忽略。在不添加 H_2O_2 条件下, $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 样品光催化降解 NOR 过程中 NOR 的浓度变化比较缓慢,这可能归因于:1) $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 对溶液中 NOR 的吸附较弱;2)当有 H_2O_2 存在时, $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化剂表现出优良的光催化活性。这说明光催化剂和 H_2O_2 之间存在协同作用。 H_2O_2 可以捕获电子有效抑制光生电子和光生空穴的复合^[14]。另外,从图 1B 可以看出,在不添加 H_2O_2 条件下 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 、有 H_2O_2 条件下 TiO_2 (Degussa P25)和 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 为催化剂光催化降解 NOR 符合拟一级反应动力学模型,相应的动力学参数见表 1。

表 1 不同光催化剂光催化降解诺氟沙星的动力学参数

Catalyst	1st order eq	k/min^{-1}	R^2
$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$-\ln (c_t/c_0) = 0.0023t + 0.0401$	0.002 3	0.826 3
$\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$	$-\ln (c_t/c_0) = 0.0159t - 0.0022$	0.015 9	0.992 9
$\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6 + \text{H}_2\text{O}_2$	$-\ln (c_t/c_0) = 0.0751t - 0.2152$	0.075 1	0.996 8

2.2 C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除诺氟沙星的动力学

2.2.1 pH 值对 C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除诺氟沙星的影响 分别用 HCl 或 NaOH 溶液调 NOR 溶液的初始 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0,考察该体系 NOR 的去除情况,实验结果如图 2 所示。从图 2A 可以看出,NOR 的光催化氧化去除效率随着 pH 值的增加呈现“先增加后降低”的趋势。可能的解释是催化剂的催化活性与催化剂的表面电荷性质密切相关^[15]。催化剂在溶液中的表面带电情况与其零电荷点(pH_{pzc})密切相关,当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,催化剂表面带负电荷;当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,催化剂表面带正电荷^[16]。图 3 为 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 在不同 pH 值下的 Zeta 电位情况。从图 3 中可以看出, $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ Zeta 电位 pH_{pzc} 为 4.9。当 $\text{pH} < 4.9$ 时样品 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 带正电, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 样品 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 带负电。还有诺氟沙星在反应溶液的不同 pH 值条件下,其具体的存在型体是不同的,其所带的电荷也是不同的。这样,在光催化氧化体系中催化剂和探针分子 NOR 之间根据电学相关原理可以解释 NOR 降解率的高低与 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 表面电荷性质之间的关系。当 pH 值为 7 时,NOR 去除效率

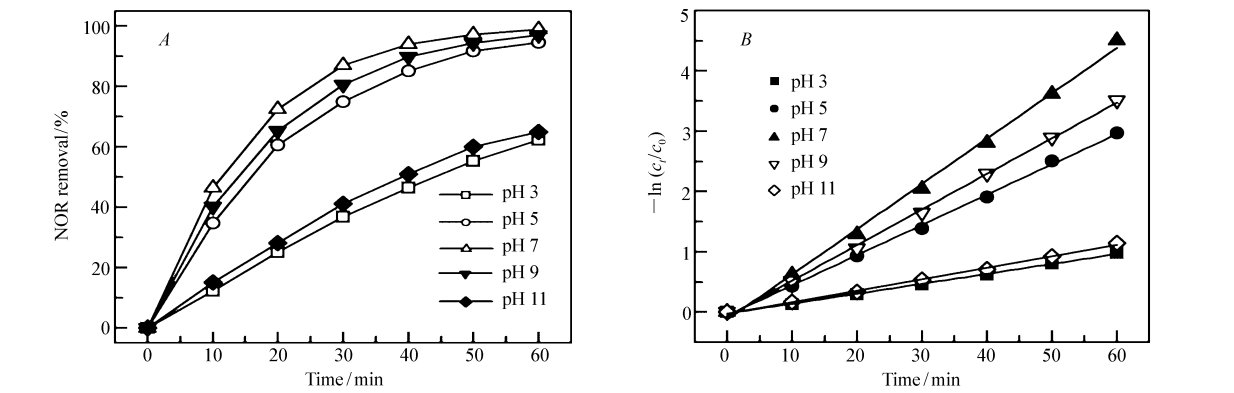


图 2 pH 值对 $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化氧化去除 NOR 的影响

Fig.2 Effect of pH on the removal efficiency of photocatalytic oxidation NOR (A) and fitting curves (B) over $\text{C}/\text{Fe-Bi}_2\text{WO}_6$ catalyst

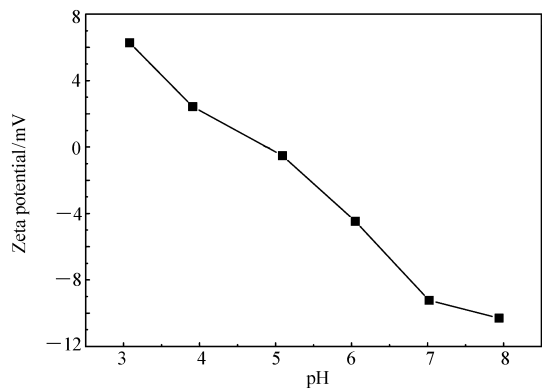


图3 C/Fe-Bi₂WO₆的 Zeta 电位

Fig. 3 Zeta potential of C/Fe-Bi₂WO₆ as a function of solution pH

最高。由图 2B 可以看出,在不同的 pH 值下, C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除 NOR 符合拟一级反应动力学模型,相应的动力学参数如表 2 所示。

表 2 不同 pH 值下光催化氧化去除 NOR 的动力学参数

Table 2 Photocatalytic rremoval kinetics of NOR over different pH values

pH	1st order eq	k/min ⁻¹	R ²
3	-ln (c _t /c ₀) =0.0165t -0.0256	0.016 5	0.998 1
5	-ln (c _t /c ₀) =0.0501t -0.058	0.050 1	0.998 2
7	-ln (c _t /c ₀) =0.0751t -0.2152	0.075 1	0.996 8
9	-ln (c _t /c ₀) =0.059t -0.0691	0.059	0.998 7
11	-ln (c _t /c ₀) =0.019t -0.0283	0.019	0.997 1

2.2.2 催化剂用量对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除诺氟沙星的影响 一般情况下,催化剂用量在光催化氧化过程中对去除污染物的去除影响不容忽视。因此,本章考察了催化剂用量为 0.5、0.75、1.0、1.25 和 1.5 g/L 条件下,C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化 NOR 的去除情况,实验结果如图 4 所示。

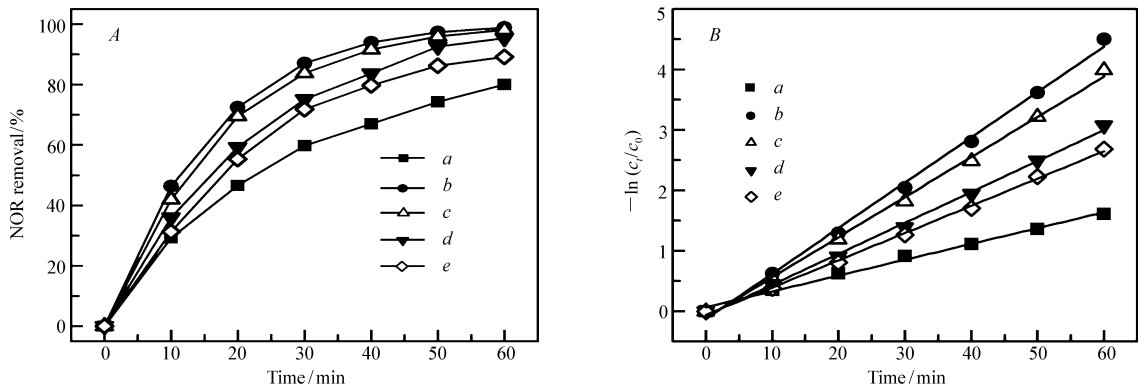


图4 催化剂用量对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除 NOR 的影响

Fig.4 Effect of C/Fe-Bi₂WO₆ concentration on the removal efficiency of photocatalytic oxidation NOR (A) and fitting curves(B) over C/Fe-Bi₂WO₆ catalyst

a. 0.5 g/L; b. 0.75 g/L; c. 1.0 g/L; d. 1.25 g/L; e. 1.5 g/L

从图 4A 可知,在催化剂用量从 0.5 增加到 1.5 g/L 时,NOR 的去除率先升高后降低,当催化剂用量为 0.75 g/L 时,NOR 的去除率最大,故而选取 0.75 g/L 作为后续试验的条件来研究其它变量对 NOR 光催化氧化条件的影响。

此外,对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化 NOR 曲线进行拟合,结果图 4B 所示。从图中可以看出,该过程符合拟一级反应动力学模型,相关动力学参数见表 3。

表 3 不同催化剂浓度下光催化氧化去除 NOR 的动力学参数

C/Fe-Bi ₂ WO ₆ dosages/(g·L ⁻¹)	1st order eq	k/min ⁻¹	R ²
0.5	-ln (c _t /c ₀) = 0.0262t + 0.0656	0.026 2	0.994 5
0.75	-ln (c _t /c ₀) = 0.0751t - 0.2152	0.075 1	0.996 8
1.0	-ln (c _t /c ₀) = 0.0664t - 0.1018	0.066 4	0.997 3
1.25	-ln (c _t /c ₀) = 0.0512t - 0.0748	0.051 2	0.997 3
1.5	-ln (c _t /c ₀) = 0.0452t - 0.061	0.045 2	0.998 2

2.2.3 H₂O₂浓度对C/Fe-Bi₂WO₆光催化去除诺氟沙星的影响 众所周知,H₂O₂在光催化氧化去除污染的过程中,有助于羟基自由基的生成。因此,考察了H₂O₂用量为 100、150、200、250 和 300 mg/L 条件下,光催化氧化 NOR 的去除情况,实验结果如图 5 所示。从图 5A 可知,在H₂O₂用量为 200 mg/L 时,NOR 去除率达到最大值。因此,在随后的实验中,选定H₂O₂为 200 mg/L。

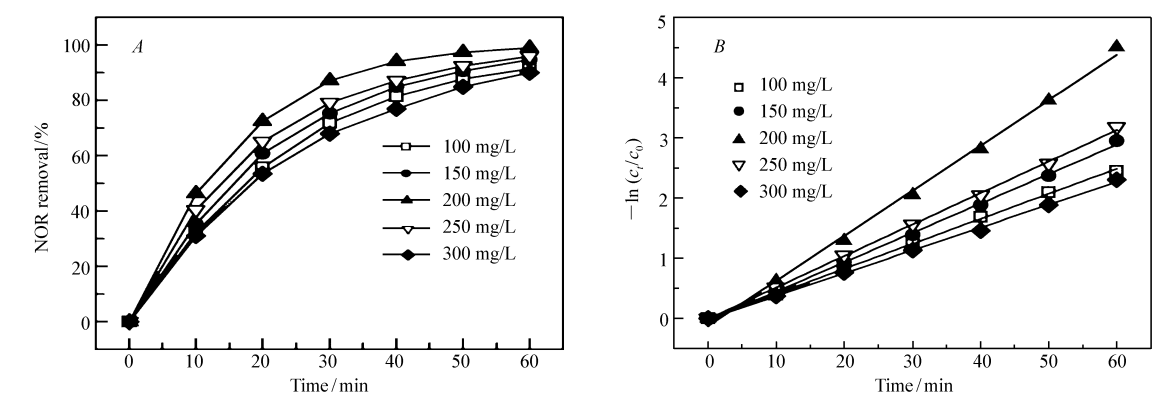


图 5 H₂O₂质量浓度对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除 NOR 的影响

Fig.5 Effect of H₂O₂ concentration on the removal efficiency of photocatalytic oxidation NOR (A) and fitting curves(B) over C/Fe-Bi₂WO₆ catalyst

a. 100 mg/L; b. 150 mg/L; c. 200 mg/L; d. 250 mg/L; e. 300 mg/L

此外,对C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化 NOR 曲线进行拟合,结果图 5B 所示。从图中可以看出,该过程符合拟一级反应动力学模型,相关动力学参数见表 4。

表 4 不同过氧化氢质量浓度下光催化氧化去除 NOR 的动力学参数

H ₂ O ₂ concentration/(mg·L ⁻¹)	1st order eq	k/min ⁻¹	R ²
100	-ln (ρ _t /ρ ₀) = 0.0416t - 0.0036	0.041 6	0.999 2
150	-ln (ρ _t /ρ ₀) = 0.0489t - 0.0402	0.048 9	0.998 8
200	-ln (ρ _t /ρ ₀) = 0.0751t - 0.2152	0.075 1	0.996 8
250	-ln (ρ _t /ρ ₀) = 0.0523t - 0.0068	0.052 3	0.999 3
300	-ln (ρ _t /ρ ₀) = 0.038t - 0.0077	0.038	0.999 1

2.3 C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化诺氟沙星的反应机理探讨

光致发光(PL)可以用来评价半导体催化剂中光生空穴和电子的迁移、转换和复合的过程。本文对C/Fe-Bi₂WO₆和 Bi₂WO₆进行了光致发光光谱测试,结果如图 6 所示。

从图 6 可知, C/Fe-Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆ 光催化剂展现出形状相似的光致发光光谱。在 315 nm 波长激发下, Bi₂WO₆ 和 C/Fe-Bi₂WO₆ 在 400 ~ 440 nm 范围内均具有宽的发射峰。但是, C/Fe-Bi₂WO₆ 的荧光强度与 Bi₂WO₆ 的相比有明显降低。一般情况下, 荧光强度的高低与自由电荷的复合概率大小密切相关, 荧光强度越低, 说明光生空穴和电子越不容易发生复合。图 6 的结果进一步说明了 C/Fe-Bi₂WO₆ 能够更加有效地阻止光催化剂中光生空穴和电子的复合, 提高了光生电子-空穴对的分离效率, 有助于延长光生载荷子的生存时间, 并最终提高了 C/Fe-Bi₂WO₆ 的光催化能力。

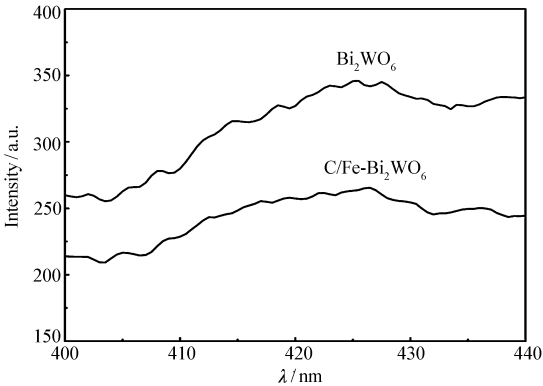


图 6 C/Fe-Bi₂WO₆ 和 Bi₂WO₆ 的 PL 光谱
Fig. 6 PL emission spectra of C/Fe-Bi₂WO₆ and Bi₂WO₆

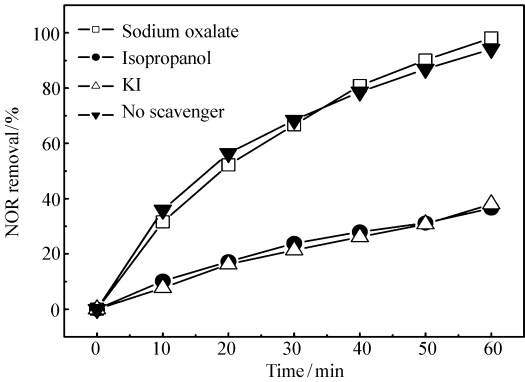


图 7 不同活性氧物种对诺氟沙星光催化氧化降解的贡献
Fig. 7 Different reactive oxygen species contribution to norfloxacin photocatalytic oxidation degradation

·OH 被认为是高级氧化工艺降解污染物的主要活性物种, 它能够高效、快速、无选择性的氧化降解许多污染物。选取 250 mL 浓度为 10 mg/L 的 NOR 为探针分子, C/Fe-Bi₂WO₆ 为催化剂, 以 H₂O₂ 作为氧化剂, 氙灯功率为 500 W, 反应时间为 60 min。分别以 10 mmol/L 的异丙醇、KI、草酸钠为活性物种的猝灭剂。考察·OH 的生成情况, 实验结果如图 7 所示。由图 7 可知, 在光催化氧化降解 NOR 过程起主要的活性物种是·OH^[17-18]。

基于以上的实验结果和文献报道^[19-20], 提出了光催化氧化降解 NOR 的机理推测路线(如图 8 所示)。模拟太阳光照射到 C/Fe-Bi₂WO₆ 产生光生空穴 h⁺ 和电子 e⁻, C/Fe-Bi₂WO₆ 表面的 Fe(Ⅲ) 与 H₂O₂ 作用产生·OOH, ·OOH 进一步与 H₂O₂ 作用产生·OH 的(A) 路径; 光生空穴 h⁺ 与 OH⁻ 作用产生·OH 的(B) 路径; 电子 e⁻ 与 H₂O₂ 作用生产生·OH 的(C) 路径, 由于在光催化氧化过程产生了大量的·OH 导致了 NOR 的降解。

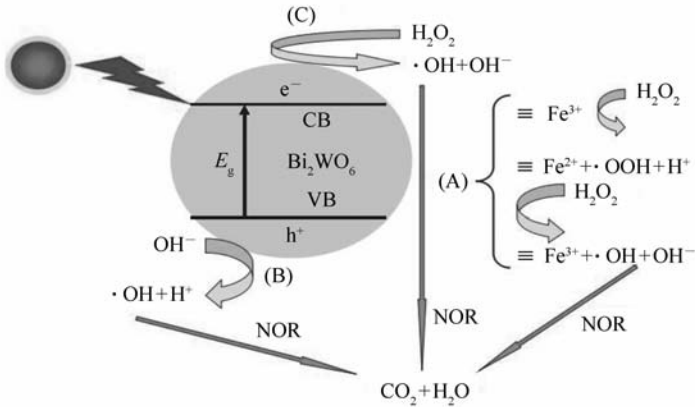


图 8 C/Fe-Bi₂WO₆ 光催化氧化诺氟沙星过程示意图
Fig. 8 Schematic diagram for photocatalytic oxidation of NOR over C/Fe-Bi₂WO₆

2.4 C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化诺氟沙星降解产物分析

为研究光催化氧化 NOR 的降解历程,实验对 NOR 降解过程中产生的中间产物进行了检测。在反应进行到 10、20 和 40 min 时刻取样,对不同时刻的反应液分别进行 LC/MS 检测。根据相对分子质量计算结果并参考文献^[21-22]可推断,在光催化氧化降解 NOR 过程中,主要生成了 6 种中间产物(1~6),其 *m/z* 分别为 294、279、206、318、247 和 336,推测的分子结构式如表 5 所示。

表 5 NOR 的光催化氧化降解中间产物

Table 5 Decomposed products of norfloxacin by photocatalytic oxidation degradation

Material	<i>m/z</i>	Molecular formula	Chemical structure
Norfloxacin	320	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	
Product 1	294	C ₁₄ H ₁₆ FN ₃ O ₃	
Product 2	279	C ₁₄ H ₁₅ FN ₂ O ₃	
Product 3	206	C ₁₁ H ₁₁ FN ₂ O	
Product 4	318	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄	
Product 5	247	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄	
Product 6	336	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₄	

根据检测到的分子结构简要分析了光催化氧化 NOR 的降解路径,结果如图 9 所示。NOR 的降解路径之一是由于哌嗪环被氧化,生成 *m/z* 为 294、279、206 三种产物。NOR 的另一种降解路径为羟基取代氟,生成 *m/z* 为 318 的降解产物,该物质的哌嗪环被进一步被氧化,生成 *m/z* 为 247 的产物。NOR 的第 3 条降解路径羟基进攻喹诺酮环,生成 *m/z* 为 336 的羟基化产物。所有的降解产物最终转化为小分子有

机物、CO₂、H₂O 和 NH₄⁺。

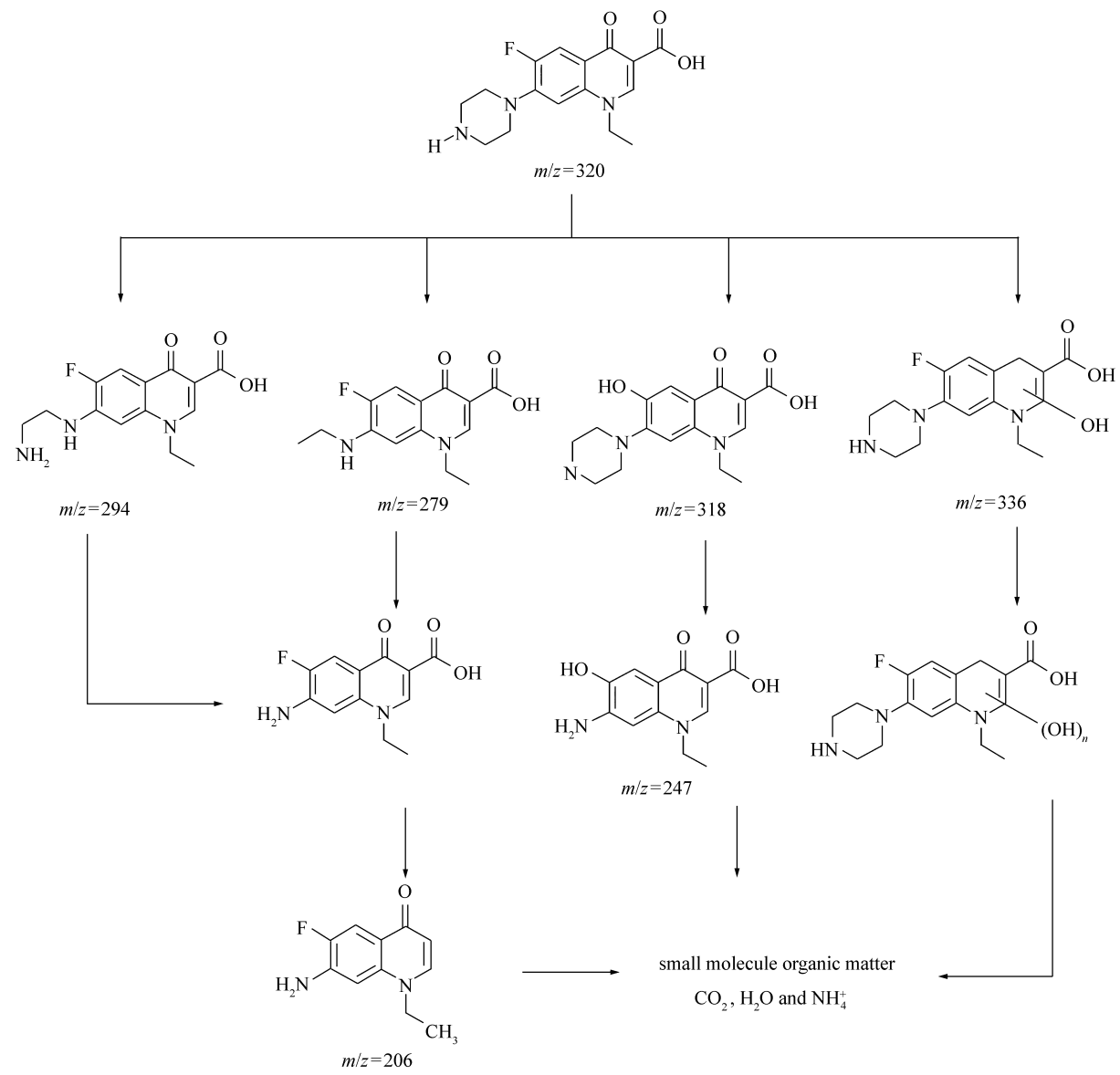


图 9 NOR 的光催化氧化降解路径

Fig. 9 Degradation paths in the photocatalytic oxidation degradation of NOR

3 结 论

采用树脂碳化和水热两步法制备的C/Fe-Bi₂WO₆光催化剂在模拟太阳光下具有卓越的光催化降解诺氟沙星的效能,得出了最佳实验条件为 NOR 溶液初始浓度 10 mg/L、溶液 pH = 7.0、催化剂用量 0.75 g/L、H₂O₂浓度为 200 mg/L、500 W 氙灯照射 60 min, NOR 完全分解, NOR 光催化氧化降解符合 L-H拟一级反应动力学模型,表观速率常数 K_{app} 为0.0751 min⁻¹。通过分子荧光法证明了C/Fe-Bi₂WO₆光催化氧化去除 NOR 体系中主要活性物种为·OH。

参 考 文 献

[1] Duong H A,Pham N H,Nguyen H T,*et al.* Occurrence, Fate and Antibiotic Resistance of Fluoroquinolone Antibacterials in Hospital Wastewaters in Hanoi, Vietnam[J]. *Chemosphere*,2008,**72**(6):968-973.

- [2] Seifrtov M, Pena A, Lino C M, *et al.* Determination of Fluoroquinolone Antibiotics in Hospital and Municipal Waste-waters in Coimbra by Liquid Chromatography with Amonolithic Column and Fluorescence Detection[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, **391**(3):799-805.
- [3] Golet E M, Alder A C, Giger W. Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and Fiver Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(17):3645-3651.
- [4] Wang C Y, Zhang H, Li F, *et al.* Degradation and Mineralization of Bisphenol A by Mesoporous Bi_2WO_6 under Simulated Solar Light Irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **44**(17):6843-6848.
- [5] Navarro S, Fenoll J, Vela N, *et al.* Removal of Ten Pesticides from Leaching Water at Pilot Plant Scale by Photo-Fenton Treatment[J]. *Chem Eng J*, 2011, **167**(1):42-49.
- [6] Sun J H, Song M K, Feng J L, *et al.* Highly Efficient Degradation of Ofloxacin by UV/Oxone/ Co^{2+} Oxidation Process[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2012, **19**(5):1536-1543.
- [7] WEI Hong, LI Juan, LI Kebin, *et al.* Degradation of Levofloxacin by Sonolysis-assisted H_2O_2 in Aqueous Solution[J]. *China Environ Sci*, 2013, **33**(2):257-262 (in Chinese).
魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/ H_2O_2 联合降解研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2):257-262.
- [8] Niu H Y, Zhang D, Zhang S X, *et al.* Humic Acid Coated Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Fenton-like Catalyst for Complete Mineralization of Sulfathiazole[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **190**(1/2/3):559-565.
- [9] Murcia-López S, Hidalgo M C, Navío J A. Photocatalytic Activity of Single and Mmixed Nanosheet-like Bi_2WO_6 and TiO_2 for Rhodamine B Degradation under Sunlike and Visible Illumination[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2012, **423/424**(1):34-41.
- [10] Liu S W, Yu J G. Cooperative Self-Construction and Enhanced Optical Absorption of Nanoplates-assembled Hierarchical Bi_2WO_6 Flowers[J]. *J Solid State Chem*, 2008, **181**(5):1048-1055.
- [11] Fu H B, Zhang L W, Yao W Q, *et al.* Photocatalytic Properties of Nanosized Bi_2WO_6 Catalysts Synthesized *via* a Hydrothermal Process[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2006, **66**(1/2):100-110.
- [12] Guo Y D, Zhang G K, Gan H H. Synthesis, Characterization and Visible Light Photocatalytic Properties of Bi_2WO_6 /Rectorite Composites[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, **369**(1):323-329.
- [13] Chen M J, Chu W. Efficient Degradation of an Antibiotic Norfloxacin in Aqueous Solution *via* a Simulated Solar-Light-Mediated Bi_2WO_6 Process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(13):4887-4893.
- [14] Shang M, Wang W Z, Sun S M, *et al.* Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-Like PANI/ BiVO_4 [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(47):20228-20233.
- [15] Gumy D, Morais C, Bowen P, *et al.* Catalytic Activity of Commercial of TiO_2 Powders for the Abatement of the Bacteria (*E. coli*) under Solar Simulated Light; Influence of the Isoelectric Point[J]. *Appl Catal B:Environ*, 2006, **63**(1/2):76-84.
- [16] Cho I H, Zoh K D. Photocatalytic Degradation of Azo Dye (Reactive Red 120) in TiO_2 /UV System; Optimization and Modeling Using a Response Surface Methodology(RSM) Based on the Central Composite Design[J]. *Dyes Pigm*, 2007, **75**(3):533-543.
- [17] Su M H, He C, Sharma V K, *et al.* Mesoporous Zinc Ferrite; Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity with H_2O_2 /Visible Light[J]. *J Hazard Mater*, 2012, **211/212**(1):95-103.
- [18] Mao Y, Schoneich C, Asmus K D. Identification of Organic Acids and Other Intermediates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO_2 Surfaces En Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study[J]. *J Phys Chem*, 1991, **95**(24):10080-10089.
- [19] Chen S J, Li Y J, Lv R J, *et al.* Preparation, Characterization of C/Fe- Bi_2WO_6 Nanosheet Composite and Degradation Application of Norfloxacin in Water[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, **13**(8):5624-5630.
- [20] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, *et al.* Monodispersed Ag Nanoparticles Loaded on the Surface of Spherical Bi_2WO_6 Nanoarchitectures with Enhanced Photocatalytic Activities[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(11):4751-4758.
- [21] An T C, Yang H, Song W H, *et al.* Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO_2 Heterogeneous Catalysis[J]. *J Phys Chem A*, 2010, **114**(7):2569-2575.
- [22] Paul T, Miller P L, Strathmann T J. Visible-Light-Mediated TiO_2 Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(13):4720-4727.

Efficiency and Mechanism of Photocatalytic Oxidation of Norfloxacin in Wastewater by C/Fe-Bi₂WO₆

CHEN Shijie^a, TANG Xiaojun^a, CHEN Xi^a, LI Yingjie^{a*}, GAO Lidi^a, WANG Peng^b

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University Qiqihar, Heilongjiang 161006, China;

^bSchool of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract The C/Fe-Bi₂WO₆ photocatalyst was prepared by a two-step method, involving resin carbonization and hydrothermal reaction process. Comparative research on photoactivities of different catalysts was carried out. Influence of condition factors on photocatalytic oxidation degradation of norfloxacin(NOR) solution under simulated sunlight irradiation was investigated. The degrading reaction fits the first-order kinetics well under experimental conditions. After irradiation under a 500 W Xenon lamp for 60 min, NOR completely decomposed with the first order reaction rate constant(K_{app}) of 0.0751 min⁻¹ under the conditions that the initial concentration of NOR is 10 mg/L, the C/Fe-Bi₂WO₆ loading is 0.75 g/L, and the concentration of H₂O₂ is 200 mg/L at pH 7.0. The OH formation in C/Fe-Bi₂WO₆ photocatalytic oxidation was studied *via* molecular fluorescence spectrum, and the possible photocatalytic oxidation mechanism and the degradation paths and intermediate products of NOR were proposed.

Keywords C/Fe-Bi₂WO₆; photocatalytic oxidation; norfloxacin

《应用化学》2017 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 M809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电 话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网 址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2017-01-18; Revised 2017-03-02; Accepted 2017-05-02

Supported by Research Business Special Fund of Heilongjiang Provincial Education Department(No. 135109209)

Corresponding author: LI Yingjie, professor; Tel/Fax: 0452-2738118; E-mail: lyj310@163.com; Research interests: inorganic nano-organic materials