

文章编号:1674-2974(2016)06-0124-06

镍铁氧体催化过硫酸氢钾对奥卡西平的降解研究*

施 周^{1,2†}, 衣启航^{1,2}, 卜令君^{1,2}

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:研究了通过水热合成法制备的镍铁氧体 (NiFe_2O_4), 催化过硫酸氢钾(PMS)产生自由基, 在常温常压下降解奥卡西平(OXC). 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)及磁滞回线对镍铁氧体催化剂进行了表征; 探究了PMS投加量、 NiFe_2O_4 投加量以及初始pH对OXC降解效率的影响, 结果显示提高PMS和 NiFe_2O_4 的投量以及偏中性的初始pH均有利于OXC的降解. 通过投加不同种类的猝灭剂(甲醇和叔丁醇), 证实了 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对OXC的降解起着重要作用, 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用更显著. 此外, 进一步的试验发现 NiFe_2O_4 具有较好的稳定性和重复利用性: 经6次重复使用后, NiFe_2O_4 对OXC的降解效率仍可以维持在88%左右; 并且, PMS/ NiFe_2O_4 对滤后水和原水中的OXC也能进行高效催化去除. 这些试验结果表明PMS/ NiFe_2O_4 催化氧化体系对OXC等PPCPs的降解具有良好的应用前景.

关键词:催化氧化; 镍铁氧体; 过硫酸氢钾; 自由基; 奥卡西平

中图分类号: X522

文献标识码: A

Catalyzing Peroxymonosulfate by NiFe_2O_4 for Oxcarbazepine Degradation

SHI Zhou^{1,2†}, YI Qi-hang^{1,2}, BU Ling-jun^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China; 2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency, Ministry of Education, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: A novel catalyst, nickel ferrite (NiFe_2O_4), was prepared via hydrothermal synthesis method, and successfully used to activate peroxydisulfate for degradation of oxcarbazepine (OXC). The catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), and magnetic hysteresis loops. The effects of NiFe_2O_4 dosage, peroxydisulfate dosage, and initial pH on the OXC degradation were investigated. The experimental results indicated that high NiFe_2O_4 and peroxydisulfate dosages, neutral initial pH enhanced the degradation efficiency. Furthermore, by adding different radical scavengers (TBA and MeOH), hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) and sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) were identified to be responsible for OXC degradation and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ made the predominant contribution. Besides, NiFe_2O_4 could retain high degradation efficiency around 88% even after being reused for six times. The catalytic ox-

* 收稿日期: 2015-10-26

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAJ24B03)

作者简介: 施 周(1961-), 男, 江西南昌人, 湖南大学教授, 博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: zhous61@163.com

idation of OXC in filtrate and raw water with PMS/ NiFe₂O₄ system was also effective. All results suggest that oxidation of PPCPs such as OXC using PMS/ NiFe₂O₄ system has a promising application potential.

Key words: catalytic oxidation; NiFe₂O₄; peroxymonosulfate; free radical; oxcarbazepine

随着工业技术的不断发展以及人们环境安全意识的不断提高,水体中新兴的微量有机污染物也开始进入到人们的视野中. 药物和个人护理品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)作为一种常见的新兴污染物,因其大量生产、广泛使用以及难以被常规水处理工艺去除等特性^[1],不断在地表水^[2]、地下水^[3]以及处理水^[4]中被检出,危害着人类的健康. 奥卡西平(oxcarbazepine, OXC)作为一种典型的 PPCP,是一种新型抗癫痫药物^[5]. 2009年, Ledererq 等首次报道了 OXC 在污水处理厂的出水中被检出^[6]. 近年来,奥卡西平及其同系物的用量日益增加,随之产生的环境问题也逐渐受到了关注. 因此,研究 OXC 的降解及转化对于环境安全问题有着十分重要的意义.

高级氧化(advanced oxidation processes, AOP)是利用生成高活性的自由基(如 SO₄⁻· 和 OH·)来氧化分解有机物的一种工艺,具有强氧化性、选择性小、反应速率快以及反应条件温和等特点,其主要包括 UV、电解、臭氧氧化和 Fenton 法等^[7]. 由于 SO₄⁻· 具有较高的氧化还原电位(2.5~3.1 V)^[8],近年来,以 SO₄⁻· 为基础的高级氧化已经成为难降解有机物的去除研究热点. SO₄⁻· 通常由过硫酸盐(persulfate, PS)或过硫酸氢盐(peroxymonosulfate, PMS)激发生成,相比于 PS, PMS 由于其分子结构的不对称性,更易于被过渡金属激发^[9],但是通常情况下阳离子的获取需要引入大量的阴离子,抑制反应的进行. 铁氧体(Fe_{3-x}M_xO₄)作为一种新型磁性材料,具有特殊的表面结构^[10],可以作为 PMS 的催化剂使用,且不会引入阴离子. 另外,由于其具有一定磁性,具有易回收、可重复利用的特点. 本文以 OXC 作为目标污染物、镍铁氧体(NiFe₂O₄)作为催化剂,探讨 NiFe₂O₄ 投加量、PMS 投加量、初始 pH、自由基种类对 OXC 降解的影响,以及 NiFe₂O₄ 的重复利用可行性等,为 PMS/NiFe₂O₄ 在实际水处理方面的应用提供参考.

1 材料与方

1.1 试验材料

如无特殊说明,试验所有试剂均为分析纯.

OXC(C₁₅H₁₂N₂O₂, 纯度≥99.9%) 和 PMS(KH₂SO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄, 纯度≥47%) 购于阿拉丁药剂公司, 甲醇(MeOH, 色谱纯, 纯度≥99.9%) 购于 Sigma-Aldrich 公司; 氯化镍(NiCl₂·6H₂O, 纯度≥98%)、硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O, 纯度≥99%)、氨水(NH₃·H₂O, 纯度≥99%)、乙二醇(纯度≥99%)、氢氧化钠(NaOH, 片状, 纯度≥96%)、浓硫酸(H₂SO₄)、无水乙醇(纯度≥99%)、叔丁醇(TBA, 纯度≥99.9%) 均购于上海国药集团化学试剂有限公司. 试验中所有溶液如无特殊说明均由超纯水配制. 试验中滤后水取自长沙市第二水厂, 水源水取自湘江长沙段.

1.2 NiFe₂O₄ 的制备

采用水热法^[11]制备 NiFe₂O₄ 纳米颗粒. 称取 1.112 1 g FeSO₄·7H₂O 和 0.475 2 g NiCl₂·6H₂O 于 250 mL 烧杯中, 量取 60 mL 乙二醇和 40 mL 超纯水倒入烧杯中. 待完全溶解后, 加入 4 mL 氨水, 用磁力搅拌器搅拌 1 h. 搅拌完成后将混合溶液倒入 100 mL 水热高压反应釜中(填充 85% 左右), 置于 180 °C 烘箱中反应 24 h. 反应完成后, 将反应釜中黑色沉积物倒入烧杯中, 用乙醇和超纯水清洗数遍. 洗净后, 置于 60 °C 烘箱中烘干即得到 NiFe₂O₄.

1.3 NiFe₂O₄ 表征方法

试验中采用了 SEM, XRD 以及磁滞回线对 NiFe₂O₄ 进行了表征. 其中 SEM 采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电镜进行分析, XRD 采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 磁性性能采用美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS-XL-7 型超导量子干涉磁测量系统进行测试.

1.4 试验方法

取 25 mL 预先配制的 80 mol/L 的 OXC 溶液稀释至 100 mL, 并移入 100 mL 锥形瓶中, 随后将 20 mg NiFe₂O₄, 1 mL 的 PMS(0.1 mol/L) 加入该锥形瓶中, 置于恒温振荡箱恒温(25 °C) 振荡 30 min, 分别于 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min 取样, 经 0.45 μm 微孔滤膜滤过后, 取样 1 mL 于液相小瓶中待测. 液相小瓶中事先装入 100

μL 甲醇使反应在各取样时间点立刻停止。

1.5 分析方法

试验中所有 OXC 样品浓度均采用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent 1260, 美国)测定. 使用 Symmetry C18 柱(150 mm \times 4.6 mm \times 5 μm , Agilent, 美国)和紫外波长检测器(VWD, Agilent, 美国). 检测方法: 流动相中甲醇和超纯水的质量比为 55 : 45, 流速 1.0 mL/min, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$. 检测波长 $\lambda = 254$ nm, 计算方法: 分别配制 0 mol/L, 1 mol/L, 5 mol/L, 10 mol/L, 20 mol/L, 30 mol/L, 40 mol/L 标准样品做 OXC 的标准曲线($R^2 = 0.9998$), 未知样品浓度根据标准曲线计算得到. OXC (20 mol/L) 回收率为 $(95.2 \pm 2.1)\%$.

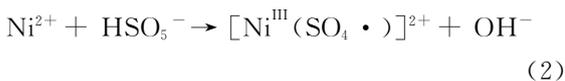
2 结果与讨论

2.1 NiFe_2O_4 的表征

图 1(a) 为 NiFe_2O_4 的 SEM 结果, 可以看出水热法制备的 NiFe_2O_4 的粒径大约在 3 μm 左右, 颗粒均匀, 且大多数颗粒形状为球状. 图 1(b) 为 NiFe_2O_4 的 XRD 结果, 衍射峰的强度和相对位置与标准卡(JCPDS: 10-0325)一致, 分别位于 $2\theta = 18.9^{\circ}$, $2\theta = 30.3^{\circ}$, $2\theta = 35.5^{\circ}$, $2\theta = 61.1^{\circ}$ 等, 且无其他杂质峰出现, 可认为水热法制备的 NiFe_2O_4 纯度较高. NiFe_2O_4 的磁滞回线如图 1(c) 所示, 表明该催化剂在正反向磁化过程中磁滞损耗小, 不易退磁, 可以在外加磁场下进行固液分离.

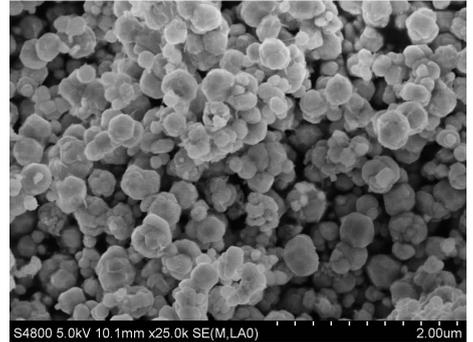
2.2 NiFe_2O_4 催化效果的研究

如图 2 所示, OXC 在 1.0 mol/L PMS 和 0.8 mol/L NiFe_2O_4 催化反应条件下, 前 5 min 的去除率可达到 70%, 反应 30 min 后总去除率可达到 88%, 较单独 1.0 mol/L PMS 的去除效果, 可提升 85% 左右. 由于 NiFe_2O_4 本身具有一定的光催化特性和吸附性, 所以在相同的试验条件下, 使用单独 0.8 mol/L NiFe_2O_4 对 OXC 进行去除, 发现去除率仅为 4%, 故本文所有试验可忽略 NiFe_2O_4 作为光催化剂和吸附剂所产生的去除效果. 另外, 据文献报道, 过渡金属 Fe^{3+} , Ni^{2+} 也可激发 PMS 产生强氧化作用的自由基(如式(1)和式(2)所示)^[13]:

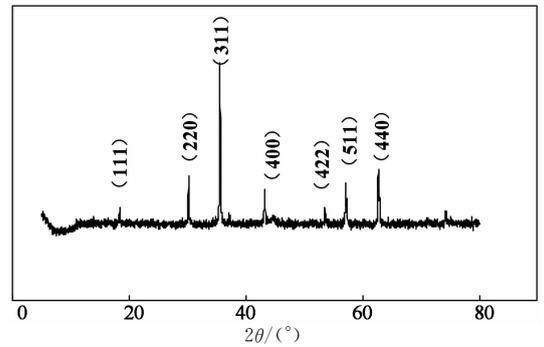


故本研究单独使用与 NiFe_2O_4 等摩尔量的

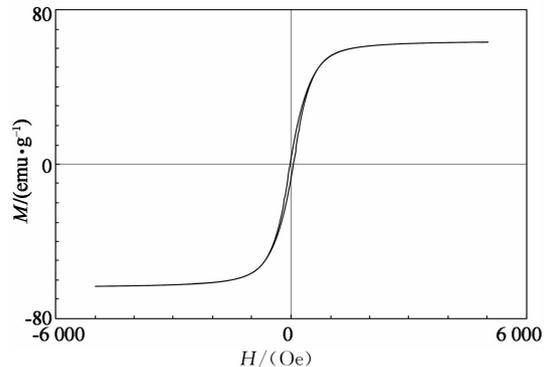
Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 激发 PMS 对 OXC 的去除进行试验, 30 min 去除率分别为 20% 和 40%, 远低于 PMS/ NiFe_2O_4 体系对 OXC 的去除.



(a) SEM 图



(b) XRD 图



(c) 磁滞回线

图 1 NiFe_2O_4 的表征

Fig. 1 Characterization of NiFe_2O_4

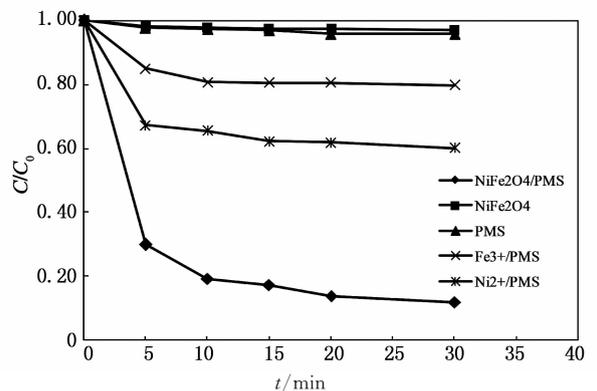


图 2 不同体系对奥卡西平的降解效率

Fig. 2 Degradation efficiency of OXC in various systems

2.3 影响因素的研究

2.3.1 PMS 投量的影响

在 PMS/NiFe₂O₄ 体系中,固定 NiFe₂O₄ (0.02 g/L) 改变 PMS 的投加量, OXC 的去除率如图 3 所示. 当 PMS 的投加量依次为 0.2 mol/L, 0.5 mol/L, 1.0 mol/L 和 2.0 mol/L 时, 反应 30 min 后, OXC 的去除率依次为 23%, 74%, 88% 和 94%. 显然, 当 PMS 的投加量从 0.2 mol/L 增至 0.5 mol/L 时, OXC 的去除率明显提高, 说明当 PMS 投加量为 0.2 mol/L 时, NiFe₂O₄ 表面激发 PMS 的位点没有被充分利用^[14]. 当 PMS 的投加量从 0.5 mol/L 进一步增加时, 虽然去除率依然有所提高, 但提高幅度已经有所下降, 说明 NiFe₂O₄ 表面激发 PMS 的位点已大部分被利用. 出于经济考量, 本试验选取 1 mol/L PMS 为最佳投量.

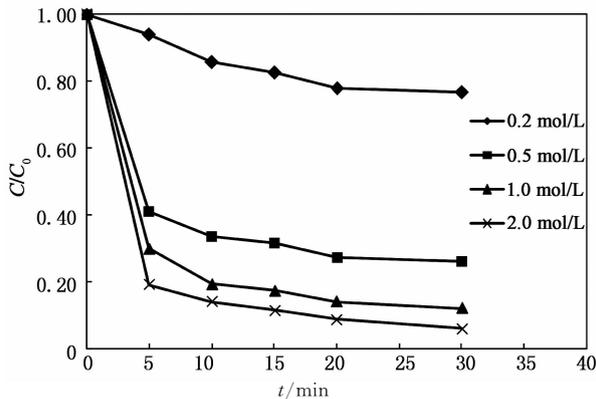


图3 PMS 投量对奥卡西平降解效率的影响
Fig. 3 Effect of PMS dosages on OXC degradation

2.3.2 NiFe₂O₄ 投量的影响

在 PMS/NiFe₂O₄ 系统中, 改变 NiFe₂O₄ 的投加量, OXC 的去除率如图 4 所示, NiFe₂O₄ 的投加量依次为 0.4 mol/L, 0.6 mol/L, 0.8 mol/L 和 1.0 mol/L, 反应 30 min 后, 去除率依次为 49%, 76%, 88% 和 97%. 当 NiFe₂O₄ 的投加量从 0.4 mol/L 增至 0.6 mol/L 时, OXC 的去除率明显提高, 说明当 NiFe₂O₄ 投加量为 0.4 mol/L 时, NiFe₂O₄ 表面可供 PMS 利用的总活性位点数量有限^[15]. 再次增加 NiFe₂O₄ 的投加量时, 活性位点的数量也随之增加, 故 OXC 的去除率也随之增加, 但增加幅度明显下降. 故出于经济考量, 本试验选取 0.8 mol/L NiFe₂O₄ 为最佳投量.

2.3.3 溶液初始 pH 的影响

溶液初始 pH 在 PMS/NiFe₂O₄ 系统对 OXC 的降解影响如图 5 所示. 从图中可以看出, 当 pH = 7 时, PMS/NiFe₂O₄ 系统对 OXC 的去除率最高. 原

因如下: 由于 PMS 在碱性条件下不稳定、易分解^[16], 故当 pH > 7 时, PMS/NiFe₂O₄ 体系的氧化能力降低; 又因为 NiFe₂O₄ 的等电点在 7 左右, 当溶液初始 pH < 7 时 (小于等电点), NiFe₂O₄ 带负电, 不易与 PMS 中 HSO₅⁻ 的接近, 降低了自由基的生成效率, 从而降低了 PMS/NiFe₂O₄ 体系的氧化能力.

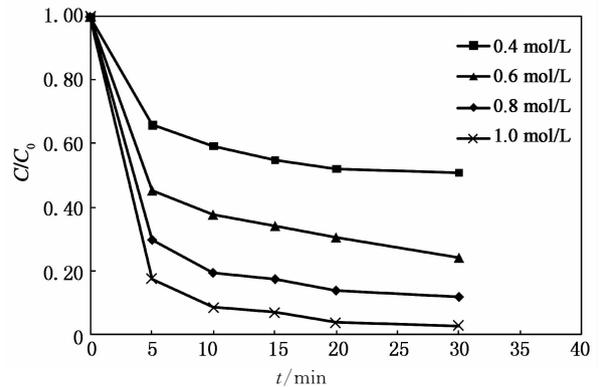


图4 NiFe₂O₄ 投量对奥卡西平降解效率的影响
Fig. 4 Effect of NiFe₂O₄ dosages on OXC degradation

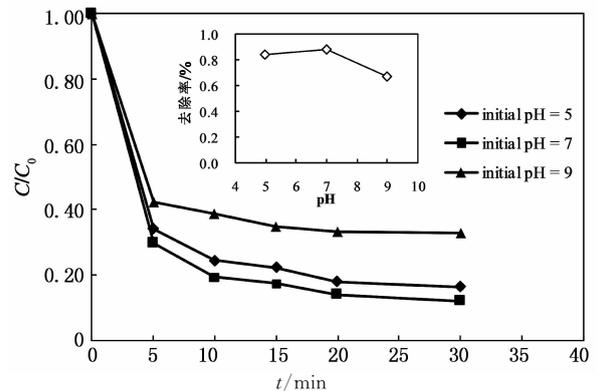


图5 溶液初始 pH 对奥卡西平降解效率的影响
Fig. 5 Effect of initial pH on OXC degradation

2.4 氧化机理探讨

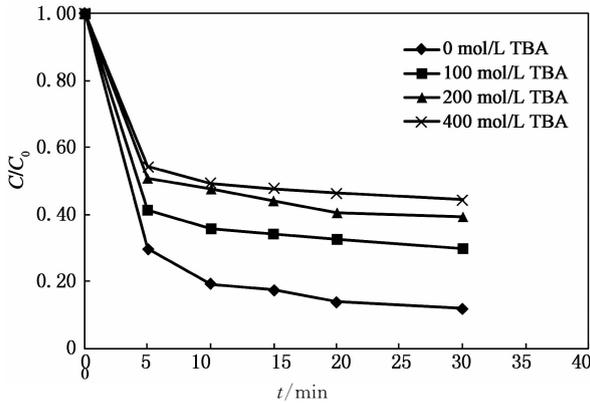
为探讨 PMS/NiFe₂O₄ 体系中的自由基种类及其各自贡献, 本文采用甲醇 (MeOH) 和叔丁醇 (TBA) 作为猝灭剂. 表 1 列出了甲醇和叔丁醇与两种自由基反应的二级反应速率常数, 从中可以看出, 甲醇可以作为 SO₄^{-·} 和 OH· 的有效猝灭剂, 而叔丁醇只能有效猝灭 OH·.

表 1 猝灭剂与自由基反应的二级反应速率常数

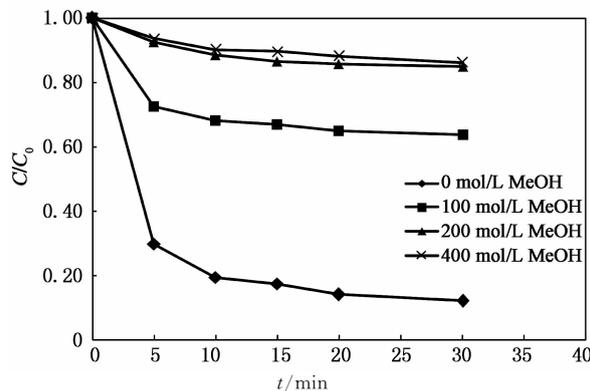
Tab. 1 Second-order rate constants of scavengers reacting with radicals

猝灭剂	二级反应速率常数/(M ⁻¹ s ⁻¹)		参考文献
	SO ₄ ^{-·}	OH·	
叔丁醇	4.0 × 10 ⁵	6.0 × 10 ⁸	[17]
甲醇	1.1 × 10 ⁷	9.7 × 10 ⁸	[17]
天然有机物	2.35 × 10 ⁷	3.0 × 10 ⁸	[17]

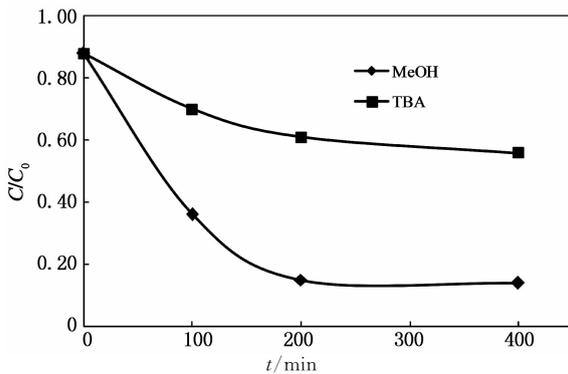
试验结果(如图6所示)表明叔丁醇或甲醇存在时均会抑制OXC的降解,且甲醇对OXC降解效率的抑制程度较叔丁醇高,由此可见,甲醇除了猝灭OH·之外,还猝灭了体系中叔丁醇所不能猝灭的 $SO_4^{\cdot-}$ ·.根据此试验结果不难判断,在PMS/ $NiFe_2O_4$ 体系中 $SO_4^{\cdot-}$ ·和OH·同时存在(如式(3)~(4)所示).



(a) 叔丁醇投量对奥卡西平降解效率的影响



(b) 甲醇投量对奥卡西平降解效率的影响



(c) 奥卡西平降解率随猝灭剂投量的变化

图6 不同猝灭剂对奥卡西平降解效率的影响
Fig. 6 Effect of different scavengers on OXC degradation

另外,本文还进行了甲醇和叔丁醇不同投加量的试验以确定反应体系中起主要作用的自由基,由

图6(c)可以看出,当甲醇的投加量逐步升至200 mol/L时,OXC的去除率从88%快速降至13%,即降低了75%;其后,随甲醇投加量的进一步的增加至400 mol/L而保持平稳,即体系中没有自由基在作用;而当叔丁醇的投加量缓慢升至400 mol/L时,OXC的去除率从88%降至56%并维持稳定,即降低了32个百分点.由于甲醇同时猝灭了 $SO_4^{\cdot-}$ ·和OH·而叔丁醇只能猝灭OH·,由此确定试验条件下,OH·对OXC的去除贡献为32个百分点,而 $SO_4^{\cdot-}$ ·对OXC的去除贡献为 $75 - 32 = 43$ 个百分点.所以,PMS/ $NiFe_2O_4$ 体系中 $SO_4^{\cdot-}$ ·起主要作用.

2.5 $NiFe_2O_4$ 循环利用

相比于金属离子和金属氧化物, $NiFe_2O_4$ 除了在催化效果上的优势外,其所带磁性(如图1(c)所示)使其具有易回收利用的特点.因此,本文进行了 $NiFe_2O_4$ 循环利用的试验:在每次反应完成之后,将催化剂取出并用超纯水洗涤数次至洗液pH为中性,再进行重复使用.如图7所示,在进行了6次连续的循环使用之后,PMS/ $NiFe_2O_4$ 体系30 min对OXC的去除率仍能达到88%左右,催化剂并无明显损耗.试验结果证明该催化剂可以重复利用.

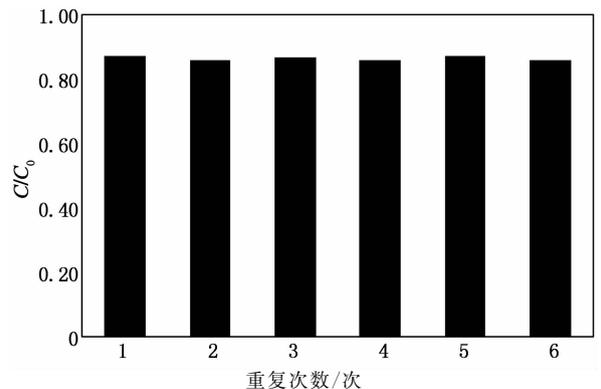


图7 $NiFe_2O_4$ 的重复利用
Fig. 7 Reusability of $NiFe_2O_4$

2.6 实际水体中的应用

为进一步探讨PMS/ $NiFe_2O_4$ 体系在实际应用中的可能性,本文将奥卡西平溶于滤后水、水源水中,与超纯水配制的溶液进行对比.3种水源各自的水质指标及奥卡西平去除率如表2所示.可以看出,PMS/ $NiFe_2O_4$ 体系在超纯水、滤后水和水源水中对奥卡西平30 min的去除率依次为88%,74%和59%.显然,在实际水体中,奥卡西平的降解受到了一定抑制.这很可能是实际水体中大量存在的天然有机物和无机离子与水中奥卡西平竞争自由基的结

果. 但值得一提的是, 即使受到了抑制, PMS/ NiFe_2O_4 体系对水中奥卡西平的去除仍能保持较高的效率, 表明其作为一种奥卡西平的水处理工艺对实际水体仍行之有效.

表 2 3 种水体的水质指标和奥卡西平去除率
Tab. 2 Quality parameters and OXC removal rate in three waters

水种类	TOC / (mg L^{-1})	UV ₂₅₄ / (cm^{-1})	电导率 / ($\mu\text{S cm}^{-2}$)	pH	OXC 去除 率 / %
超纯水	0.022	0.000 4	1.154	6.43	88
滤后水	2.112	0.044 8	102.1	6.25	74
水源水	3.786	0.060 6	106.2	7.44	59

3 结 论

1) 单独使用 NiFe_2O_4 和 PMS 对奥卡西平均无明显去除效果, PMS/ NiFe_2O_4 体系能够有效降解水中奥卡西平;

2) 对于 PMS/ NiFe_2O_4 体系, 较高的 PMS 和 NiFe_2O_4 投量以及偏中性的初始 pH 更有利于奥卡西平的降解;

3) 在 PMS/ NiFe_2O_4 体系对奥卡西平的降解过程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 OH^{\cdot} 均发挥重要作用, 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用更显著;

4) 水热合成法制备的 NiFe_2O_4 催化剂具有较高的稳定性和重复利用性, 其对于滤后水和水源水等实际水体中的奥卡西平的仍能高效降解. 上述事实表明 PMS/ NiFe_2O_4 体系可为 PPCPs 的降解去除提供一种可行的新途径.

参 考 文 献

[1] MAGUREANU M, MANDACHE N B, PARVULESCU V I. Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment [J]. *Water Research*, 2015, 81: 124–136.

[2] KASPRZYK-HORDERN B, DINSDALE R M, GUWY A J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK [J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3498–3518.

[3] HERBERER T, STAN H J. Determination of clofibrac acid and N-(phenylsulfonyl) sarcosine in sewage, river and drinking water [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1997, 67:113–124.

[4] BOYD G R, REEMTSMA H, GRIMM D A, *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1/3): 135–149.

[5] EMRICH H M, DOSE M, VON Z D. The use of sodium val-

proate, carbamazepine and oxcarbazepine in patients with affective disorders [J]. *Journal of Affective Disorders*, 1985, 8(3): 243–250.

[6] LEDERCQ M, MATHIEU O, ELENA G, *et al.* Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 56(1/3): 408–415.

[7] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1):51–59.

[8] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference*, 1988, 17(3): 1027–1284.

[9] GUAN Ying-hong, MA Jun, REN Yue-ming, *et al.* 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(14): 5431–5438.

[10] WEI Gao-ling, LIANG Xiao-liang, HE Zi-sen, *et al.* Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 86–94.

[11] DENG Lin, SHI Zhou, PENG Xiao-xu. Adsorption of Cr(VI) onto a magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$ composite and mechanism study [J]. *RSC Advances*, 2015, 61(5):49791–49801.

[12] PENG Tian-you, ZHANG Xiao-hu, LV Hong-jin, *et al.* Preparation of NiFe_2O_4 nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 28:116–119.

[13] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3702–3705.

[14] DENG Jing, SHAO Yi-sheng, GAO Nai-yun, *et al.* CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 836–844.

[15] REN Yue-ming, DONG Qing, FENG Jing, *et al.* Magnetic porous ferrosphenel NiFe_2O_4 : A novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 382: 90–96.

[16] RASTOGI A, ALABED S R, DIONYSIOU D D, *et al.* Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 85(3/4): 171–179.

[17] XIE Peng-chao, MA Jun, LIU Wei, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2015, 69: 223–233.