

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.023

纳米氧化铈催化辐照降解氧氟沙星

张 伟 胡晓丹 张海黔

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:近年来氧氟沙星抗生素的滥用已成为日益严重的环境问题, γ 辐照降解以其高效、快速、不产生二次污染等优点用于水环境中抗生素的降解。纳米氧化铈(CeO_2)作为价廉且具有优异催化性能的稀土氧化物,可用于促进污染物的 γ 辐照降解。本文制备了纳米 CeO_2 ,以其作为催化剂辐照降解氧氟沙星,并对降解产物进行分析,探讨了 CeO_2 对氧氟沙星(Ofloxacin, OFX)的催化降解机理。研究表明,分散性好、形貌规整的 CeO_2 纳米粒子具有较好的催化效用,加入纳米 CeO_2 后,在2 kGy的辐照剂量下降解率可达99%,明显优于未加催化剂的效果。同时通过对比发现, CeO_2 的催化性能优于 H_2O_2 。最后通过液-质联用(Liquid chromatography-mass spectrometer, LC-MS)分析技术推断出氧氟沙星抗生素羟基的进攻降解途径。

关键词:纳米氧化铈;辐照降解;氧氟沙星

中图分类号:O69

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0772-06

Nano- CeO_2 Catalysis in γ -irradiation Degradation Ofloxacin

Zhang Wei, Hu Xiaodan, Zhang Haiqian

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: Ofloxacin (OFX) has increasingly become a serious environmental problem. Because of high-efficiency, high-speed and no secondary pollution, the γ -irradiation is used in the degradation of antibiotic in water environment. Nanostructure- CeO_2 , which is inexpensive and has excellent catalytic performance, can be used to promote the γ -irradiation degradation of pollutants. The degradation products of OFX and the catalytic mechanism of CeO_2 are analyzed. The result shows that the degradation rate can reach 99% in 2 kGy γ -irradiation dose after adding CeO_2 , obviously better than that without catalyst. And by contrast, it is found that the catalyst performance of CeO_2 is better than that of H_2O_2 . Finally, the degradation products and the hydroxyl attack reaction pathway of OFX are researched by the liquid chromatography-mass spectrometer (LC-MS) method.

Key words: nano- CeO_2 ; irradiation degradation; ofloxacin

氧氟沙星(Ofloxacin, OFX)作为抗生素氟喹诺酮类的第3代衍生物,广泛应用于临床。但是氧氟沙星在环境中的不断积累,导致产生耐细菌性并危害微生物生态系统的平衡,间接地危害人类安全^[1-2]。因氧氟沙星很难自然转化和降解,传统的处理方法难以有效去除水环境中的氧氟沙星。目前在各种降解方法中, γ 辐射是一种有效无害的技

术。 γ 射线辐照水发生电离作用产生大量的 e_{aq}^- , $\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 等高活性物质,对环境不产生二次污染,可高效处理水环境中有机污染物,显示了巨大的研究价值和应用潜力,近年来得到了广泛关注。本课题组曾研究了 γ 射线辐照降解乳酸左氧氟沙星、青霉素钠、头孢曲松钠和磺胺甲噁唑,探讨了抗生素在 γ 射线辐照下的降解机理及其产物

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20131355)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目;南京航空航天大学基本科研业务费(NS2014055)资助项目。

收稿日期:2015-06-30;**修订日期:**2015-08-10

通信作者:胡晓丹,女,副教授,E-mail:huxiaodan@nuaa.edu.cn。

对环境的影响^[3]。

为促使降解效率的提高,在⁶⁰Co γ 射线辐照过程中,加入催化剂可促进水溶液中的氧化和还原反应。 CeO_2 是一种廉价而用途广泛的新型功能材料,可用做催化剂、紫外吸收材料、发光材料、电子陶瓷及特种玻璃等,其纳米化后将出现许多新的性质和用途,在化学工业和环境污染控制方面有着广泛的应用前景^[4-6]。但是,目前将氧化铈作为催化剂用于辐照降解的研究鲜有报道,因此本文在辐照过程中加入制备的 CeO_2 纳米粒子促进降解,采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)对其进行表征,通过降解实验发现 CeO_2 的加入能有效提高降解率;同时通过对降解产物的分析,探讨了 CeO_2 催化辐照降解氧氟沙星的机理,并推测降解路径。

1 实验过程

1.1 试剂与仪器

氧氟沙星,百灵威公司,纯度>98%;乙腈、甲酸,南京化学试剂有限公司,色谱纯;二次蒸馏水;其他试剂,分析纯。

γ 射线源,活度为 1.48×10^{16} Bq的⁶⁰Co源,剂量率为720 Gy/h,南京航空航天大学辐照中心;UV-2550紫外-可见分光光度计,Shimadzu;6460 Triple Quad型LC/MS液相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦;X'TRA型X射线衍射仪,瑞士ARL公司;JEM-200CX透射电镜,日本JEOL。

1.2 氧化铈样品制备

以 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铈源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂^[7],水热法合成纳米氧化铈。混合摩尔比为1:2的铈源和表面活性剂,在磁力搅拌下滴加一定量的28%(质量比)氨水,室温搅拌30 min,溶液呈现淡黄色。将溶液转入内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中,在120℃条件下反应10 h,随后将反应釜自然冷却至室温,打开反应釜,将所得沉淀用超纯水和无水乙醇交替洗涤5次;产物在60℃下烘干12 h,研磨得 CeO_2 样品。

1.3 γ 射线辐照实验

不同量氧化铈样品加入30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氧氟沙星溶液,在剂量率为720 Gy/h条件下辐照一定时间达到所需剂量。辐照完毕后离心取上清液,用紫外-可见分光光度计分析,因为OFX在紫外可见光范围内的最大吸收波长为291 nm,所以用UV-2550分光光度计测定溶液在291 nm处吸光值的

变化计算降解百分率,公式为

$$Dr = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$$

式中:Dr为OFX的降解百分率; A_0 为紫外照射前溶液的紫外吸收;A为不同辐照时间取样的紫外吸收。

1.4 样品的测试表征

采用X射线衍射仪,收集 2θ 在15~90°之间的衍射数据;透射电镜观察样品形貌。

1.5 LC-MS分析

辐照后的氧氟沙星溶液,离心取上清液,用液质联用仪检测降解产物。色谱条件:流动相A为水,B为乙腈。梯度洗脱条件:0~10 min流动相B由10%(V)线性增加到50%(V),10.1~25 min流动相B由50%(V)线性增加到60%(V),25.1~40 min流动相B保持60%(V)。流速:200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。色谱柱:C18(5 μm ,250 mm \times 4.6 mm)柱。柱温:27℃,采用自动进样器。进样量:10.00 μL 。检测波长:291 nm。质谱条件:采用电喷雾离子源(Electrospray ionization, ESI)。离子源温度:250℃,正离子检测模式。质谱扫描范围:50~700 Da。

2 结果与讨论

2.1 氧化铈纳米晶体的表征

图1是制备的 CeO_2 样品的XRD表征。由图中显示可知,样品在28.6,33.2,47.5,56.5,59.2,69.5°明显出现特征峰,分别对应氧化铈立方萤石晶体结构的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)晶体衍射面,与氧化铈标准谱图(JCPDS Card No. 43-1102)一致,图中未出现杂质峰,说明样品的结晶度和纯度较高。图1结果说明该合成方法能够成功合成氧化铈晶体,并制备得到结晶度、纯度较高的立方萤石晶体结构的 CeO_2 纳米材料。

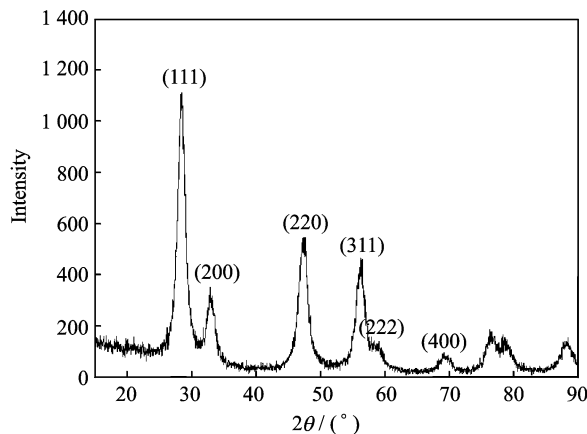
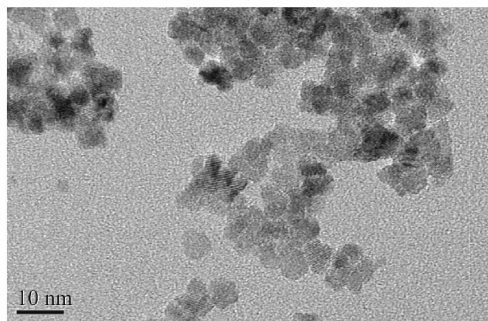


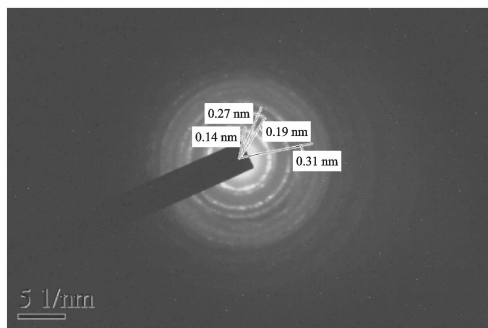
图1 氧化铈纳米晶体的XRD衍射图

Fig. 1 XRD patterns of CeO_2

图2是水热方法制备 CeO_2 样品的 TEM 和选区电子衍射 (Selected area electron diffraction, SAED) 花样图。从图中可见, 样品均呈现颗粒状, 尺寸约为 10 nm, 有一定程度的团聚。以 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铈源得到的氧化铈电镜图有较多的黑点, 这是由于结晶过程中晶体在前驱体表面重建造成了表面缺陷, 推测为“氧空位”, 所以增加了 CeO_2 的催化效用^[8]。此外, 单个颗粒的衍射花样图表征显示氧化铈合成得到的是多晶结构。通过衍射花样表征得到晶面间距 0.14, 0.19, 0.27, 0.31 nm, 分别对应 CeO_2 的 (222)、(220)、(200)、(111) 晶面, 与 XRD 表征的 CeO_2 特征晶面吻合。



(a) TEM图



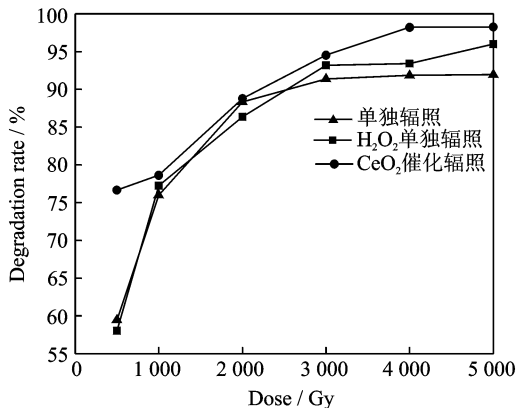
(b) 电子衍射花样图

图2 CeO_2 的 TEM 图和电子衍射花样图片Fig. 2 TEM image of CeO_2 and SAED pattern of corresponding sample

2.2 氧化铈纳米晶体催化辐照降解氧氟沙星

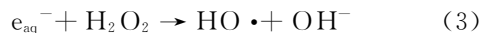
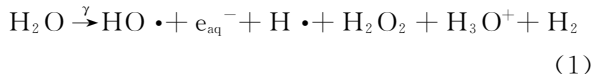
2.2.1 不同催化剂催化辐照降解氧氟沙星

图3是加入 0.045 g CeO_2 后催化辐照降解 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氧氟沙星的降解率曲线。由图中可知, 与单独辐照降解比较, CeO_2 的加入有效提高了 OFX 的降解率, 特别在低剂量时, 降解率有明显提高: 500 Gy 时, 加入 CeO_2 辐照后 OFX 的降解率达到 77%, 比单纯辐照降解率增加了 20%。对比同样加入量的 H_2O_2 催化同样浓度的 OFX 降解效果可知, CeO_2 的催化效果明显优于 H_2O_2 。通过化学反应式分析原因如下: γ 射线辐照水产生活性

图3 CeO_2 与 H_2O_2 对氧氟沙星催化辐照降解的影响Fig. 3 Influence of CeO_2 and H_2O_2 additions on OFX degradation rate

粒子进攻 OFX, 发生降解, 其中 $\text{HO}\cdot$ 起主要作用 (式(1))。加入 CeO_2 后, 除了 $\text{HO}\cdot$ 的氧化作用, CeO_2 的表面缺陷形成氧空位时留下的两个电子被局域在距离空位第二近的两个不相邻的 Ce 原子上, 由于纳米材料对小分子的吸附作用, 当氧分子吸附在这两个 Ce 原子上时, 会将局域的多余电子转移给氧分子, 增强氧分子在表面的吸附并活化, 使其作为活性氧化物种参与催化降解反应中^[9], 使降解率提高。

H_2O_2 也是公认的辐照过程中的催化物质, 辐照 H_2O_2 水溶液能产生更多的羟基自由基, 增加了自由基对有机物的进攻。在 H_2O_2 参与的催化过程中, 还原性基团 ($\text{e}_{\text{aq}}^-, \text{H}\cdot$) 与 H_2O_2 反应后得到 $\text{HO}\cdot$, 提高进攻 OFX 的氧化反应过程 (式(2~4))。但是, $\text{HO}\cdot$ 自身又与 H_2O_2 反应 (式(5, 6)), 此时 H_2O_2 充当 $\text{HO}\cdot$ 消除剂的作用, 导致出现氧化反应减弱、催化效果减弱的现象, 随着辐照剂量增加, 降解率增加的速率下降。



2.2.2 不同量的 CeO_2 催化辐照降解氧氟沙星

将不同量 (0.000 75, 0.001 5, 0.015, 0.03, 0.045, 0.06, 0.075, 0.105 g) 的 CeO_2 加入 OFX 溶液中进行催化辐照降解, 得到在不同 CeO_2 加入量下对催化辐照降解率效果的影响, 如图4所示。可以发现在不同辐照剂量下, OFX 降解率均随着

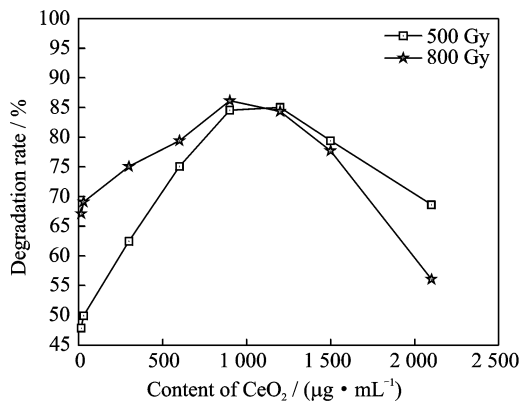
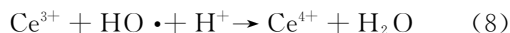
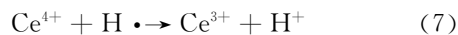


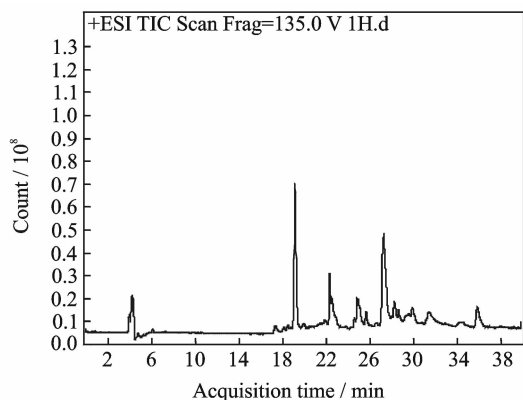
图4 CeO₂ 加入量对氧氟沙星催化辐照降解的影响
Fig. 4 Influence of CeO₂ addition on OFX degradation rate

CeO₂ 量的加入先增加后下降,而在 CeO₂ 用量为 0.045 g 时催化效果达到最佳。这是由于随着 CeO₂ 量的增加,在辐照作用下产生 HO· 的量增加,但是随着 CeO₂ 用量的进一步增加,CeO₂ 与 HO· 反应,发生 HO· 的猝灭作用(式(7,8)^[10]),不利于 OFX 的降解。

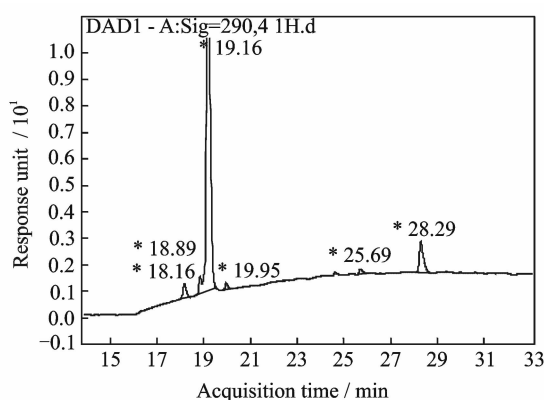


2.3 氧化铈催化辐照降解氧氟沙星的产物分析

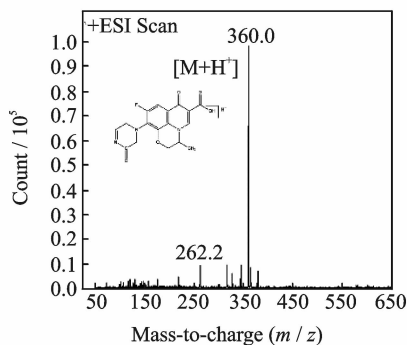
将 0.045 g CeO₂ 加入 30 μg/mL 的 OFX 溶液,将辐照 1 kGy 后的产物进行 LC-MS 检测分析,结果如图 5 所示。图 5(b) 反应了各产物分离对



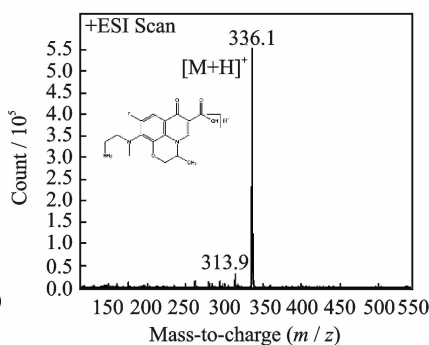
(a) 正离子检测模式的总离子流图



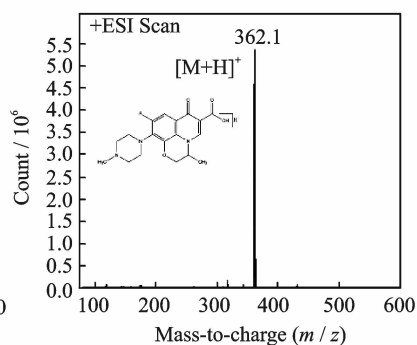
(b) 液相系统的紫外检测图



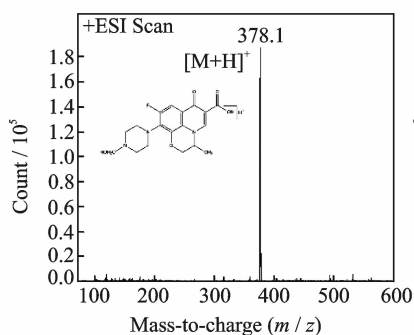
(c) 出峰时间18.16 min时降解产物物质谱图



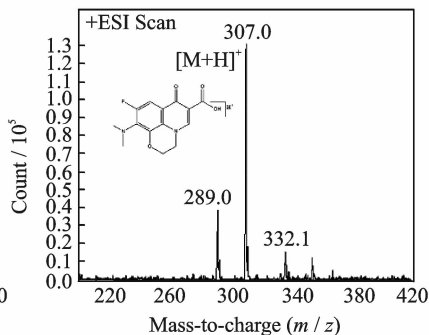
(d) 出峰时间18.89 min时降解产物物质谱图



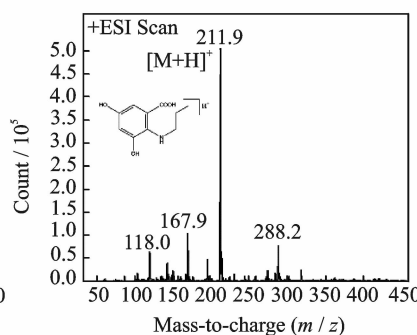
(e) 出峰时间19.16 min时降解产物物质谱图



(f) 出峰时间19.95 min时降解产物物质谱图



(g) 出峰时间25.69 min时降解产物物质谱图



(h) 出峰时间28.29 min时降解产物物质谱图

图5 LC-MS 检测图

Fig. 5 LC-MS pattern of degradation products of OFX

应的出峰时间。将图 5(a, b) 进行对应, 可将液相系统对应的出峰时间在总离子流图中寻找质谱信息。根据液相紫外检测图得到主要的产物峰分别在 18.16, 18.89, 19.16, 19.95, 25.69, 28.29 min 出现, 分别对应的质谱 $[M+H]^+$ 为 360.0, 336.1, 362.1, 378.1, 307.0, 211.9, 由于质谱检测为正离子模式, 得到的质谱信息的分子离子峰是被质子化后的数值, 所以对应产物的质荷比 m/z 分别为 359.0, 335.1, 361.1, 377.1, 306.0, 210.9。从图 5(b) 中看出降解产物的响应量小于残留 OFX 的响应量, 出现这种现象的主要原因是降解产物的结构发生变化, 各产物的最大吸收波长不是 291 nm。根据图 5(c~h) 的质谱信息推测出各保留时间下分离出的降解产物可能的结构式, 进而预测可能的降解路径如图 6 所示。

由图 6 可知: $m/z=361.1$ 是 OFX 母体, 通过路线 1 得到产物 $m/z=377.1$, 且该产物出峰位置紧随母体物质出峰, 这是由于辐照过程中 OFX 的哌嗪环活性较高, 容易与自由基反应^[11], 推测是哌嗪环链端氨基的一个 H 被 $\cdot OH$ 取代; 通过路线 2 得到 $m/z=359.0$ 的产物, $\cdot OH$ 进攻哌嗪环, 脱去哌嗪环链端甲基, 并且进攻 N 邻位 C, 通过质谱信息推测可能产生一个共轭的基团; 路线 3 得到产

物 $m/z=335.1$ 是由于自由基进攻哌嗪环脱去该邻位 C^[12], 同时酸性条件下 C=N 双键发生加成生成 $-NH_2$; $m/z=306.0$ 通过反应 4 由 $m/z=335.1$ 脱掉一个 $-NH_2$ 和 $-CH_3$ 得到^[13], 酸性条件下断键的位置被 H 取代, 同时, 该质谱图中的碎片信息显示有一 $-OH$, 符合推测的结构; $m/z=210.9$ 的物质与母体物质质荷比差别较大, 此时降解产物属于降解后期的产物, 降解较为彻底, 由 $\cdot OH$ 进攻完全脱去哌嗪环、链端羧基, $\cdot OH$ 同时取代 F, 脱去 F^[11]。质谱图中有 167 的碎片, 推测是质子轰击脱去 $-C_3H_7$ 片段所得碎片^[14]。

有 CeO_2 参与催化得到的降解中间产物种类较少, 可能是氧化铈表面对这些大分子物质的强吸附作用, 特别是含羧基的中间产物, 氧化铈表面的 Ce 对羧基有吸附结合的作用^[15], 而使得某些中间产物未能分离在溶液中被检测。另外, 氧化铈表面的氧空位以及由氧空位产生的游离氧都是较强的氧化性物质, 并且氧空位能够活化游离氧, 这些因素都加快了对 OFX 的降解, 使得未检测出较多的中间产物。因此本文提出一个可能的催化机理: 由于 CeO_2 的加入, 在辐照作用下, 高能射线一方面使水产生大量自由基进攻抗生素, 同时射线使得氧化铈表面的氧空位迅速活化游离氧从而促进了抗生素的降解。

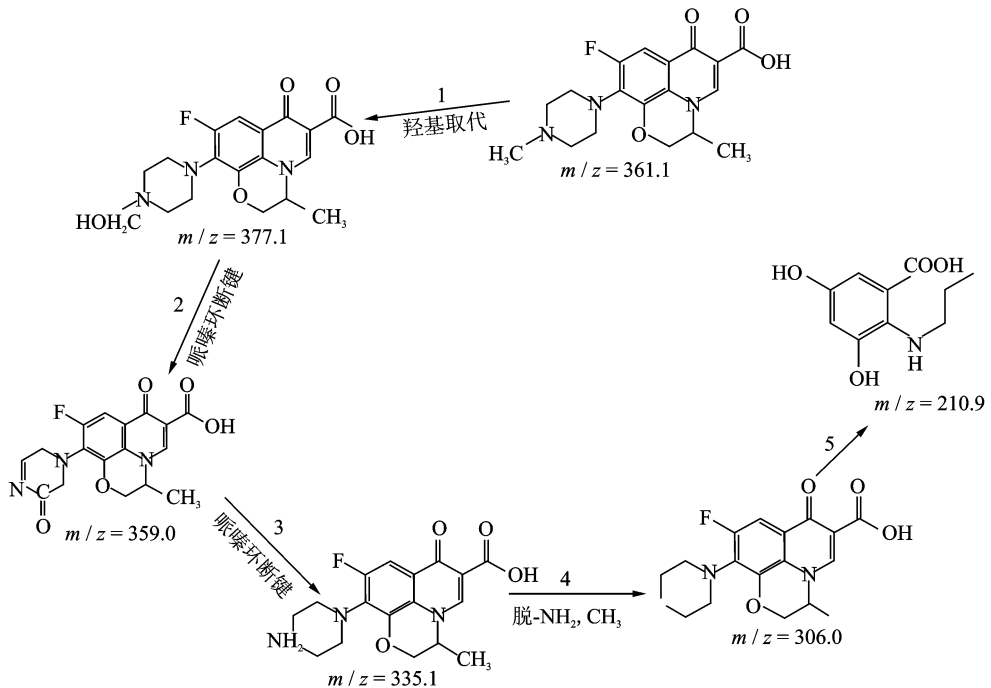


图 6 OFX 的降解路线

Fig. 6 Degradation pathway of OFX

3 结 论

(1)采用 120 °C、10 h 水热法可制备得到结晶度及纯度较高的立方萤石晶体结构的 CeO₂ 纳米材料。

(2)与传统 H₂O₂ 做催化剂比较发现,CeO₂ 做催化剂的催化效果更好。CeO₂ 不仅能在辐照下与自由基反应累积氧化性物质,其表面缺陷也能活化游离氧,有效促进了辐照降解 OFX。

(3)通过对产物的分析推测得到了一条 CeO₂ 催化降解可能的路径。路径表明羟基自由基进攻有机物居多。同时由于 CeO₂ 的加入,在辐照作用下,高能射线一方面使水产生大量自由基进攻抗生素,同时射线使得氧化铈表面的氧空位迅速活化游离氧从而促进了抗生素的降解。

参考文献:

[1] 张玮玮,弓爱君,邱丽娜,等. 废水中抗生素降解和去除方法的研究进展[J]. 中国抗生素杂志,2013,38(6):401-410.
Zhang Weiwei, Gong Aijun, Qiu Lina, et al. Processes of degradation and removal methods of antibiotics from waste water[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2013,38(6):401-410.

[2] Babic S, Perisa M, Skoric I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media [J]. Chemosphere, 2013, 91: 1635-1642.

[3] 曹冬梅,张晓红,关钰,等. γ 射线辐照降解乳酸左氧氟沙星及产物抑菌活性分析[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2010,28(5):277-281.
Cao Dongmei, Zhang Xiaohong, Guan Yu, et al. γ -radiolytical degradation of levofloxacin lactate and the activity of the byproducts[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2010,28(5):277-281.

[4] Ta Na, Liu Jingyue, Shen Wenjie. Tuning the shape of Ceria nanomaterials for catalytic applications[J]. Chinese Journal of Catalysis,2013,34:838-850.

[5] Sun Mingjuan, Zou Guojun, Xu Shan, et al. Non-aqueous synthesis, characterization and catalytic activity of ceria nanorods[J]. Materials Chemistry and Physics,2012,134:912-920.

[6] Chen L, Fleming P, Morris V, et al. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C,

2010,114:12909-12919.

[7] 孙玉利,左敦稳,王宏宇,等. 不同表面活性剂对纳米 CeO₂ 分散性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报,2011,43(1):71-74.
Sun Yuli, Zuo Dunwen, Wang Hongyu, et al. Effect of surfactants on dispersing properties in water suspension for CeO₂ nanopowders[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,2011,43(1):71-74.

[8] Liu Xiangwen, Zhou Kebin, Wang Lei, et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of Ceria nanorods [J]. Jacs Communications, 2009,131:3140-3141.

[9] 詹望成,郭耘,龚学庆,等. 二氧化铈表面氧的活化及对氧化反应的催化作用[J]. 中国科学:化学,2012,42(4):433-445.
Zhan Wangcheng, Guo Yun, Gong Xueqing, et al. Surface oxygen activation on CeO₂ and its catalytic performances for oxidation reactions [J]. Scientia Sinica Chimica,2012,42(4):433-445.

[10] Li Yingying, Dong Xiang, Gao Junshan, et al. A highly sensitive γ -radiation dosimeter based on the CeO₂ nanowires[J]. Physica E, 2009,41:1550-1553.

[11] Santoke H, Song W H, Copper W J, et al. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fluoroquinolone pharmaceuticals: Kinetic studies and degradation mechanism [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009,113:7856-7851.

[12] An Taicheng, Hai Yang, Song Weihua, et al. Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO₂ heterogeneous catalysis[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2010,114:2569-2575.

[13] Sturini M, Speltini A, Marachi F, et al. Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters[J]. Environment Science & Technology, 2010,44:4564-4569.

[14] Maia A S, Ribeiro A R, Amorim C L, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics and identification of metabolites/transformation products by LC-MS spectrimetry [J]. Journal of Chromatography A, 2014,1333:87-98.

[15] Taguchi M, Takami S, Naka T, et al. Growth mechanism and surface chemical characteristics of dicarboxylic acid-modified CeO₂ nanocrystals produced in supercritical water: Tailor-made water-soluble CeO₂ nanocrystals [J]. Crystal Growth & Design, 2009,9:5297-5303.

