

## 新型催化功能纤维素的制备及催化降解四环素机制

石莉莉, 谭 贤, 郦行杰, 郭 明

(浙江农林大学 理学院, 浙江 临安 311300)

**摘要:** 通过固相法合成新型四氨基酞菁类化合物: 四氨基钴酞菁(CoTAPc); 氧化法合成纤维素衍生物载体, 化学键联制备新型纤维素负载酞菁: 纤维素负载钴酞菁(F-CoTDTAPc)。利用红外光谱结合元素分析和原子吸收表征中间产物和最终产物的结构, 确认预期产物的合成。研究新型催化功能纤维在不同温度、时间、氧化剂浓度和四环素浓度下对四环素降解性能的影响。利用正交试验设计优化工艺。结果成功制备纤维素负载钴酞菁。纤维素负载钴酞菁在过氧化氢存在下能快速催化氧化四环素, 并具有较好的原位再生能力, 氧化降解优化工艺组合为温度 60 °C, 时间 5 h, 氧化剂用量 0.05 mol·L<sup>-1</sup>, 四环素浓度 5 × 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>。图 9 表 5 参 24

**关键词:** 纤维素; 酞菁; 催化功能; 降解机制; 四环素

**中图分类号:** TQ352.2; S7-05      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2095-0756(2016)05-0881-09

## Catalytic degradation from a new catalytic cellulose to tetracycline

SHI Lili, TAN Xian, LI Xingjie, GUO Ming

(School of Science, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** Four amino phthalocyanine compounds: cobalt tetraamin-ophthalocyanine (CoTAPc) was prepared using the oxide method. Next, the cellulose derivatives carrier was synthesized by sulfonylation, and then a new catalytic function cellulose (F-CoTDTAPc), which the CoTAPc loaded on the cellulose derivatives carrier, was obtained with a chemical bond. Afterward, element analysis, infrared spectrum, and atomic absorption spectrum were used to characterize the structure of the intermediate and final products thereby confirming the expected product synthesis. Then, degradation performance of the new catalytic function for cellulose to tetracycline was determined, and the affection factor with different temperature, time, and concentrations of oxidant and tetracycline were explored. Finally, an orthogonal designed experiment was used to optimize the degradation process. Results showed that F-CoTDTAPc was successfully prepared, and in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, it rapidly degraded tetracycline with better in situ regeneration. The optimal degradation process for F-CoTDTAPc to tetracycline was follows, the temperature was set as 60 °C, time as 5 h, the concentration of oxidant as 0.05 mol·L<sup>-1</sup>, the concentration of tetracycline as 5 × 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>. [Ch, 9 fig. 5 tab. 24 ref.]

**Key words:** cellulose; phthalocyanine; catalytic function; degradation mechanism; tetracycline

抗生素的环境污染已成为中国乃至全球所面临的重大环境问题之一<sup>[1]</sup>。四环素类抗生素(tetracyclines, TCs)是常用抗生素之一<sup>[2]</sup>, 由于其成本低廉、使用方便和副作用相对较小, 四环素类抗生素是畜禽常用的饲用抗生素<sup>[3]</sup>。作为近年来日益受到关注的潜在环境生态危险源, 四环素类抗生素的环境污染研究日益增多<sup>[4]</sup>。由于四环素类抗生素的强极性和抗生素特性<sup>[5]</sup>, 常规的污水生物处理工艺及自来水厂处理工艺, 如活性污泥法、生物滤池、加氯消毒工艺都无法有效去除水中的四环素类抗生素<sup>[6]</sup>。四环素

收稿日期: 2015-09-30; 修回日期: 2015-11-30

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410341016); 浙江省大学生创新创业训练计划项目(201211030221)

作者简介: 石莉莉, 从事纤维素化学研究。E-mail: 1041974621@qq.com。通信作者: 郭明, 教授, 博士, 从事环境友好材料等研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

类抗生素容易在高 pH 值、氧化还原和光照条件下发生降解,形成多种降解产物<sup>[7]</sup>。研究寻求适合的催化剂,催化降解四环素类抗生素,对探索在水处理工艺中去除四环素<sup>[8]</sup>具有一定的理论价值。在寻求催化剂的研究中,金属酞菁(phthalocyanine)类化合物<sup>[9]</sup>近年来引起高度关注,具有良好的应用前景。通过改变中心金属离子或在酞菁环上引入不同的取代基,可获得具有各种不同物理和化学性质的金属酞菁衍生物,满足不同领域的应用需要<sup>[10]</sup>。酞菁作为催化剂<sup>[11]</sup>,廉价易得,加上它良好的热稳定性和化学稳定性<sup>[12]</sup>,使它在催化领域展示了极大的应用空间,但也存在不易回收、易造成二次污染等缺点。负载型金属酞菁能有效改善上述缺点<sup>[13]</sup>。因此,负载型金属酞菁成为研究的热点<sup>[14]</sup>。纤维素是自然界中含量最丰富的一类天然高分子化合物<sup>[15]</sup>。纤维素衍生物分子<sup>[16]</sup>是具有高反应活性的基团,具有良好的相容性<sup>[17]</sup>,是一种潜在的理想载体材料<sup>[18]</sup>。本研究合成钴为中心的金属酞菁,选择纤维素衍生物为载体,将金属酞菁通过接枝反应负载在纤维素衍生物上,制得新型催化功能纤维素,并开展对 TCs 污染物的催化降解机制研究,研究工作既契合了目前纤维素功能化发展的趋势,又考虑了目前亟需解决的 TCs 污染问题,预期能在 TCs 污染物的催化降解领域发挥积极作用。开展新型催化功能纤维素的制备及催化降解机理的研究具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SHZ-C 型循环水式多用真空泵(中国巩义市予华仪器有限责任公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(中国巩义市予华仪器有限责任公司);DZG-6050 型真空恒温干燥箱(中国上海森信实验仪器有限公司);KQ-250DB 型数控超声波清洗器(中国昆山市超声仪器有限公司);METTLER TOLEDO AB104-14 型电子天平;DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱(中国上海一恒科学仪器有限公司);IR Prestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司);FW-4A 型压片机(中国天津光学仪器厂);Flash EA-1112 型元素分析仪(意大利 CE 公司);FAAS6650 火焰原子吸收分光光度计(日本岛津公司);其他仪器:回流冷凝管、研钵、三口圆底烧瓶(无色)、电热套、温度计及常规玻璃仪器。

微晶纤维素(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),吡啶(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),对甲苯磺酰氯(分析纯,上海萨恩化学有限公司),丙酮(分析纯,安吉中安化学试剂有限公司),4-硝基邻苯二甲酸(分析纯,上海萨恩化学有限公司),无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),尿素(分析纯,西陇化工股份有限公司),钼酸铵(分析纯,天津阿法埃莎化学有限公司),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO,分析纯,上海萨恩化学有限公司),氯化钴(分析纯,安耐吉化学),硫化钠(分析纯,阿拉丁),N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,如皋市金陵试剂厂),三乙醇胺(分析纯,上海萨恩化学有限公司);其他试剂均为分析纯,实验用水为双蒸蒸馏水。

### 1.2 实验方法

1.2.1 金属酞菁衍生物的合成 按照文献方法<sup>[19-21]</sup>,合成酞菁衍生物:5.064 g (0.024 mol) 4-硝基邻苯二甲酸,12.120 g (0.200 mol) 尿素,0.067 g 钼酸铵,1.446 g (0.006 mol) 氯化钴,在研钵中充分混合、研细,并将它们加热熔融,140 °C 恒温 30 min,190 °C 恒温加热 4 h,棕色的液相反应物开始有蓝色固体出现,并不断起泡膨胀。气泡膨胀现象完全停止后,冷却、碎化固体,分别用 150 mL 1.000 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸溶液和 150 mL 1.000 mol·L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠溶液各煮沸 1 h,过滤,洗涤至中性,重复上述酸洗,碱洗各 1 次,即制备得到蓝黑色固体四硝基酞菁[(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CoPc](I)。3.003 g 的四硝基酞菁[(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CoPc]和 12.000 g 硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)溶于 30 mL 的二甲基甲酰胺(DMF),温度升至 60 °C,加速搅拌并恒温 2 h。反应物倒入 200 mL 蒸馏水中,离心机分离出沉淀,分别用 150 mL 1.000 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸溶液和 150 mL 1.000 mol·L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠溶液各煮沸 1 h,过滤,洗涤至中性,重复上述酸洗,碱洗各 1 次,最后用甲醇和丙酮提纯,即得到蓝黑色固体四氨基酞菁(CoTAPc)(II)。

1.2.2 氧化纤维素的合成 微晶纤维素用稀氢氧化钠溶液(14%)煮沸 15~30 min,冷却至室温,浸泡 4 h,二次水洗至 pH 7.0~8.0,在悬浮水中进行超声波处理得到活化纤维素。2.000 g 活化纤维素,50.000 mg 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO),480.000 mg 溴化钠溶于 50 mL 水中,超声波振荡 25 min(25 °C,功率 70%);取 250 mL 棕色三口烧瓶,加入前期准备溶解的原料及试剂,加入 100 mL 水,23 mL 次氯

酸钠(NaClO)溶液进行反应,用冰水浴控制反应温度 4 ℃,便携式酸度计测量 pH 值约为 pH 13.00(洗涤时候未处理成中性),滴加盐酸溶液使溶液 pH 10.80 左右,反应过程中 pH 值下降,根据酸度计显示,用 0.400 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液调节 pH 值,使溶液 pH 值始终保持在 pH 10.80 左右,反应至溶液 pH 值基本保持不变,约 3 h。反应结束后,反应液转移至布氏漏斗抽滤,乙醇洗 1 遍(目的是防止产物干燥时结块),晾干研磨成粉状(白色粉末)(Ⅲ),60 ℃真空干燥,备用。

1.2.3 纤维素负载金属酞菁 0.912 g 氧化纤维素和 2.257 g 四氨基酞菁(CoTAPc)溶于 15 mL 水和 10 mL 三乙醇胺的混合溶液中,85 ℃搅拌反应 24 h。低压蒸出大部分溶剂,在剧烈搅拌条件下,剩余液体倒入 500 mL 无水乙醇中,1 h 后把该液体置于 4 ℃冰箱,18 h 后得到沉淀,离心得到固体产品。用水和乙醇的混合溶液洗涤 3 次,得到纯净的固体产品(Ⅳ)。

### 1.3 红外光谱测试

Prestige-21 型傅立叶红外光谱仪测定四硝基钴酞菁、四氨基钴酞菁、纤维素负载钴酞菁的红外光谱,溴化钾压片法制样,波数范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 元素分析测试

样品在 Flash EA-1112 型元素分析仪上进行元素分析测试,分别测试样品中碳(C),氢(H)和氮(N)的含量。

### 1.5 原子吸收测试

1.000 g 纤维素负载钴酞菁加入三角烧瓶,加 10 mL 硝酸后插上玻璃小漏斗,样品置于电热套加热至微沸并保持 15 min,继续微沸处理 25 min,然后取下样品稍冷,加 5 mL 盐酸,再加热(80~90 ℃)处理样品 10 min。样品均加入饱和高锰酸钾溶液至高锰酸钾颜色保持不褪。消化样品用二次去离子水定容 50 mL 后过滤。取 5 mL 样品滤液滴加盐酸羟胺溶液至高锰酸钾红色褪尽,加 1 mL 盐酸,用水稀释至 25 mL 后经原子吸收分光光度计分析,计算样品溶液钴含量。

### 1.6 F-CoTDTAPc 吸附等温线及热力学研究

1.6.1 标准曲线的绘制 紫外-可见光光度计测量浓度分别为 1.000×10<sup>-5</sup>, 2.500×10<sup>-5</sup>, 5.000×10<sup>-5</sup>, 1.000×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的四环素溶液的吸光度,绘制标准曲线。

1.6.2 F-CoTDTAPc 吸附等温线 圆底烧瓶加入初始浓度分别为 1.000×10<sup>-5</sup>, 2.500×10<sup>-5</sup>, 5.000×10<sup>-5</sup>, 1.000×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的四环素溶液 200 mL,分别加入 0.400 g 纤维素负载钴酞菁,置于水浴锅中,在设定温度(25, 37, 50, 62, 75 ℃)搅拌吸附反应 24 h 后,抽滤得滤液(滤纸对四环素的吸附极其微小,忽略不计)。在最大波长 350 nm 处测定其吸附后的吸光度。分析吸光度变化求出浓度变化。吸附平衡后四环素的浓度用  $q_e$  表示。

$$q_e = [(c_0 - c_e)] \cdot V / W \quad (1)$$

式(1)中: $q_e$  为平衡吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $c_0$  为四环素的初始质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>), $c_e$  为四环素的平衡质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>), $V$  为溶液体积(L), $W$  为纤维素负载钴酞菁的量(g)。

### 1.7 氧化降解实验

配制一定质量浓度的四环素溶液,取 100 mL 四环素溶液加入反应容器中,然后向其中加入适量的过氧化氢溶液,调节其 pH 值到指定值,最后取定量的催化纤维素加到溶液中。本研究通过测试四环素在降解过程中的紫外/可见光的吸光度,研究优化降解条件。

$$\gamma_{DC} = (1 - A_i / A_0) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $\gamma_{DC}$  为降解率, $A_0$  为四环素溶液达到吸附平衡后的吸光度, $A_i$  为反应后样品的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成路线

F-CoTDTAPc 的合成反应方程式如图 1 所示。

4-硝基邻苯二甲酸酐、尿素(urea)与氯化钴反应,合成四硝基钴酞菁,Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O 将其还原成四氨基钴酞菁(图 2)。

纤维素进行碱润胀活化处理,TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系的作用下生成氧化纤维素(图 3)。

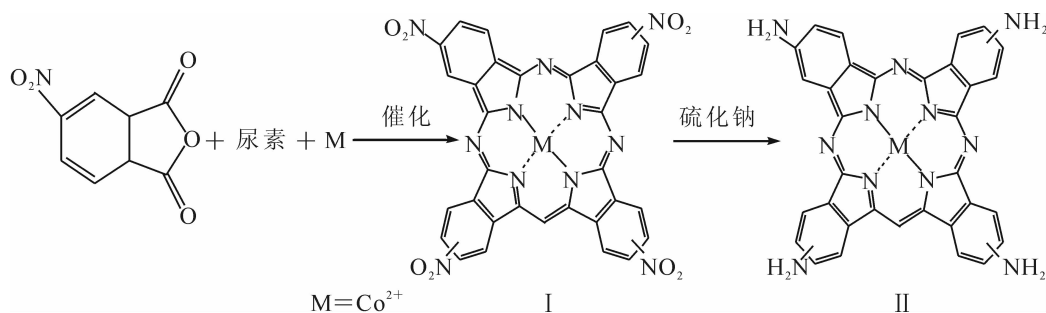


图1 F-CoTDTAPc的合成

Figure 1 Synthetise of F-CoTDTAPc

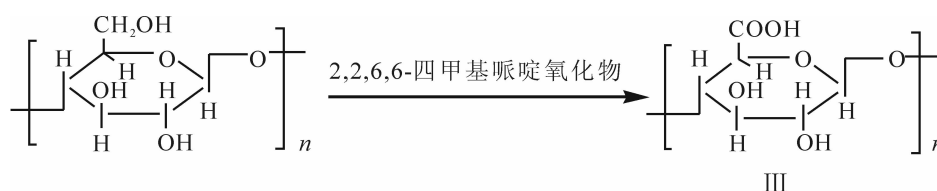


图2 四氨基钴酞菁的还原

Figure 2 Deoxidize of CoTAPc

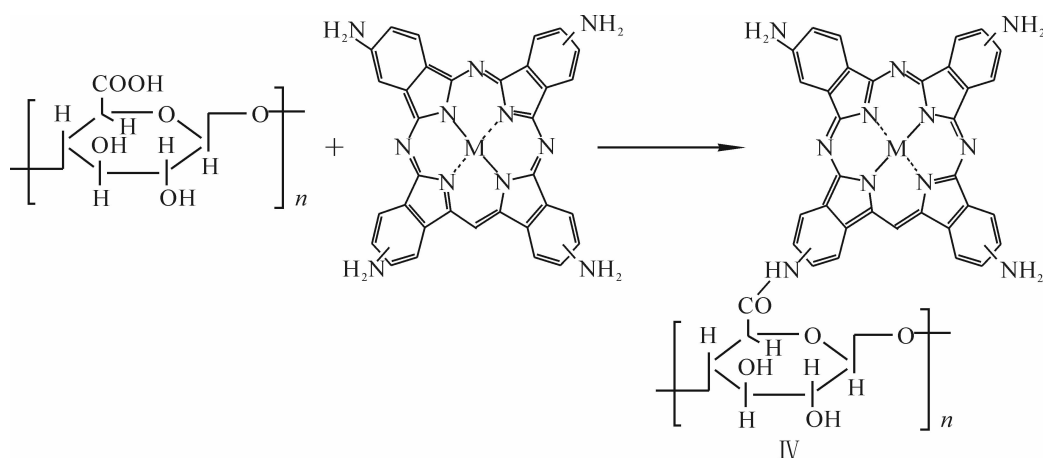


图3 氧化纤维素衍生物的生成

Figure 3 Production of oxidized cellulose derivative

氧化纤维素与四氨基钴酞菁反应,生成纤维素负载金属酞菁。

## 2.2 红外光谱(IR)分析

图4为四硝基钴酞菁、四氨基钴酞菁、纤维素负载钴酞菁的红外(IR)光谱。从图4可以看出:3种物质在754, 1110, 1162, 1339  $\text{cm}^{-1}$ 左右都出现了酞菁骨架振动吸收峰,说明已经形成了酞菁的大环结构;1419和1520  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰表明了大环结构中—C—N—的存在。对于四硝基钴酞菁,1524  $\text{cm}^{-1}$ 出现了—NO<sub>2</sub>的吸收;对于四氨基钴酞菁,3208和3336  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为—NH<sub>2</sub>的N—H吸收峰,1610  $\text{cm}^{-1}$ 出现了—NH<sub>2</sub>的剪式振动峰。对于纤维素负载钴酞菁3420  $\text{cm}^{-1}$ 羟基的吸收峰,依旧在1615  $\text{cm}^{-1}$ 出现了—NH<sub>2</sub>的剪式振动峰,说明四氨基钴酞菁已成功负载到纤维素上。

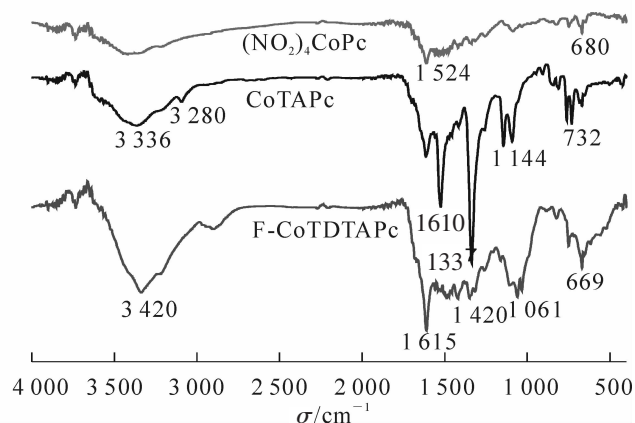


图4 反应物、中间产物、最终产物 F-CoTDTAPc 的 FTIR 谱图

Figure 4 FT-IR spectrum of reactants, intermediate, final product F-CoTDTAPc



## 2.3 元素分析(EA)

对合成的钴酞菁衍生物的组成进行了元素分析表征。从表 1 可以看出：2 种金属酞菁元素组成的理论值和实测值符合较好，具有较高纯度。

表 1 CoTAPc 与 F-CoTDTAPc 的元素分析结果

物质	分子式	碳/%	氢/%	氮/%
CoTAPc 分析计算值		60.86	3.19	26.62
CoTAPc 理论值	$C_{32}H_{20}N_{12}Co$	59.48	2.78	24.97
F-CoTDTAPc 分析计算值		46.60	3.11	16.31
F-CoTDTAPc 理论值	$C_{32}H_{19}N_{12}Co(C_8H_{13}O_5)_n$	44.01	3.80	14.25

## 2.4 原子吸收(AAS)

对合成的钴酞菁衍生物的钴含量进行原子吸收测定，结果如表 2。红外光谱，元素分析结合原子吸收，说明 CoTAPc 和 F-CoTDTAPc 成功制备。

## 2.5 F-CoTDTAPc 吸附性能研究

2.5.1 标准曲线 绘制四环素的标准曲线如图 5 所示。可得：四环素随着溶质浓度的增加，吸光度也随之增大，所绘制的标准曲线( $y=0.05824+11981.45x$ )线性相性很好( $R=0.994$ )，可以用于实验中测定和计算四环素浓度的依据。

2.5.2 吸附等温线及吸附模型 在一定温度下，根据吸附剂吸附容量与吸附质平衡浓度之间的变化规律而绘制的曲线称为吸附等温线，吸附等温线被广泛用于表征吸附系统的平衡状态，同时也是获得吸附剂结构、吸附热效应以及其他理化性能的信息源，而等温吸附平衡过程可用吸附等温方程式表示。为了更好地研究 F-CoTDTAPc 的吸附特性，本研究以四环素为吸附质，选择 Langmuir, Freundlich 吸附模型对 F-CoTDTAPc 的吸附性能进行研究。①Langmuir 吸附模型。Langmuir 吸附模型是一种理想的吸附模型，适用于吸附是单层的吸附模型，其吸附等温式如式(3)：

$$q_e = \frac{q^0 b c_e}{1 + b c_e} \text{ 转化成线性形式: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q^0} + \frac{1}{q^0} c_e \quad (3)$$

式(3)中： $q_e$  表示单位质量吸附剂对四环素的吸附量， $b$  为与吸附能有关的 Langmuir 常数， $q^0$  为单层的饱和吸附量， $c_e$  表示吸附平衡时四环素的质量浓度。② Freundlich 吸附模型。Freundlich 等温方程的吸附等温式如式(4)：

$$q_e = K c_e^{1/n} \text{ 通过线性转化得到: } \ln q_e = \ln K + (1/n) \ln c_e \quad (4)$$

式(4)中的  $K$ ,  $n$  为 Freundlich 常数。本研究分别考察了 298 K, 310 K, 323 K, 335 K 等 4 种温度条件下四环素在 F-CoTDTAPc 上的吸附等温线(图 6)。将图 3 中的等温线分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行拟合，结果如图 7~8 所示。采用 Langmuir 和 Freundlich 等 2 种常见吸附模型对四环素在 F-CoTDTAPc 上的吸附进行拟合后，相应线性拟合方程如表 3 所示。从表 3 可见：Langmuir 和 Freundlich 模型相关系数较好，可认为这 2 种模型均可较好地反映 F-CoTDTAPc 对四环素的吸附行为。但是，Langmuir 吸附模型假定吸附剂的表面是均匀的，是一种较理想的单分子吸附模型，而 Freundlich 吸附模型适用于表面不均一的单层吸附。实际 F-CoTDTAPc 的表面并不是均一的，在不同吸附中心的吸附能是不同的，因此，Freundlich 吸附模型更适用来描述四环素在 F-CoTDTAPc 上的真实吸附行为。通常情

表 2 CoTAPc 与 F-CoTDTAPc 的原子吸收结果

Table 2 Atomic absorption analysis data of cobalt phthalocyanine derivatives

物质	钴/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	回收率/%
CoTAPc	9 350.24	97.00
F-CoTDTAPc	7 203.91	100.00

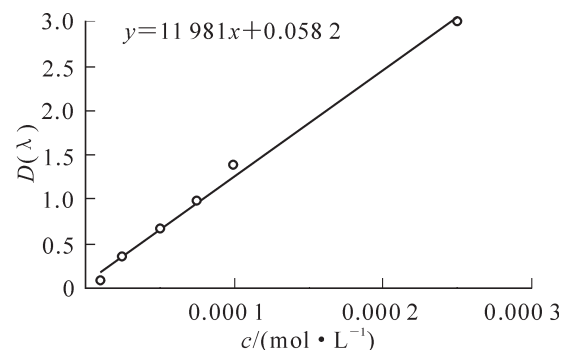


图 5 四环素初始浓度与对应的吸光度的曲线图  
Figure 5 Curve of the initial concentration of tetracycline and the corresponding absorbance

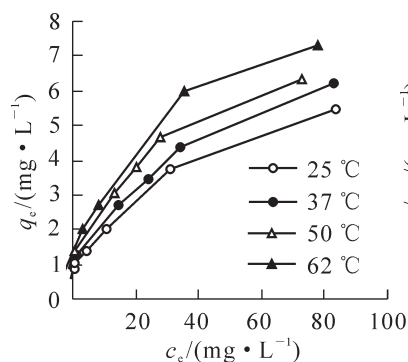


图6 不同温度下四环素在Co-TDTAPc-ACF的吸附等温线

Figure 6 Isotherms of Tetracycline on Co-TDTAPc-ACF at different temperature

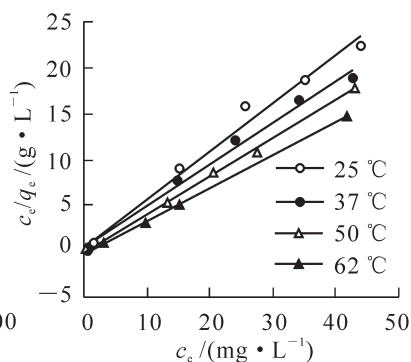


图7 四环素在不同温度下的吸附等温线拟合 Freundlich 方程

Figure 7 Adsorption isotherms for tetracycline fitted by Freundlich equation at different temperature

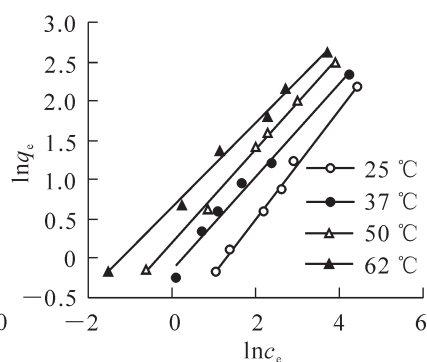


图8 四环素在不同温度下的吸附等温线拟合 Langmuir 方程

Figure 8 Adsorption isotherms for tetracycline fitted by Langmuir equation at different temperature

表3 不同温度下Co-TDTAPc-ACF吸附四环素的等温线模型

Table 3 Isotherm model of Co-TDTAPc-ACF adsorption tetracycline at different temperatures

等温线模型	温度/K	拟合方程	$B$	$q^0$	$R$
Langmuir	298	$y = 0.46284 + 0.52456x$	1.1333	1.9064	0.98419
	310	$y = 0.34183 + 0.45545x$	1.3324	2.1956	0.98884
	323	$y = -0.27418 + 0.41824x$	-1.5250	2.3910	0.99757
	335	$y = -0.42871 + 0.36207x$	-0.8450	2.7619	0.99709
等温线模型	温度/K	拟合方程	$k_f$	$n$	$R$
Freundlich	298	$y = -0.86074 + 0.68681x$	0.4228	1.4560	0.99496
	310	$y = -0.15426 + 0.59868x$	0.8571	1.6703	0.98440
	323	$y = 0.20409 + 0.59387x$	1.2264	1.6839	0.99736
	335	$y = 0.64707 + 0.53599x$	1.9099	1.8657	0.99279

况, Freundlich 常数  $K$  可用来表示吸附能力的相对大小,  $K$  越大, 吸附能力越强。从式(4)中的  $K$  可以看出: 在实验温度范围内,  $K$  值随着温度的升高而升高, 说明温度越高, F-CoTDTAPc 的吸附能力越好, 即高温有利于 F-CoTDTAPc 对四环素的吸附。 $n$  反映了吸附质/吸附剂体系的吸附能力,  $n > 1$  表明吸附容易进行, 通常  $n$  在 1 和 10 之间是有利于吸附过程进行的。由表 3 可知: 随着温度的升高,  $n$  值逐渐增大但都大 1, 温度升高有利于吸附的进行, 并且在实验温度范围内, F-CoTDTAPc 对四环素还是具有较高吸附能力。

## 2.6 最佳降解条件的探索

为了探究四环素的最佳降解条件, 考察了降解温度、降解时间、氧化剂用量和初始浓度对降解四环素的影响。按  $L_9(3^4)$  正交实验分配表做 4 因素 3 水平正交实验。正交因素水平表如表 4 所示。按表 4 设计开展氧化降解四环素的  $L_9(3^4)$  正交实验, 结果如表 5。

由表 5 可知: 四环素浓度的极差  $R=23.03$ , 表明四环素浓度对降解的影响程度最大, 氧化剂浓度次之, 而降解时间对降解的影响程度最小。因此, 氧化降解的最佳工艺组合为  $A_3B_2C_2D_2$ 。需要说明的是本研究为过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 空白试验做了对比处理的结果, 过氧化氢作为催化剂的助氧化剂来加快四环素的降解, 对四环素不产生催化作用。对于过氧化氢助氧化剂的作用机制, 将在以后的进一步实验中进行深入探讨。

表4 正交因素水平表

Table 4 Level of orthogonal table

因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	
水平	$T/^\circ C$	$t/h$	过氧化氢浓度/ ( $mol \cdot L^{-1}$ )	四环素浓度/ ( $mol \cdot L^{-1}$ )
1	40	4	0.10	$1.000 \times 10^{-4}$
2	60	5	0.05	$5.000 \times 10^{-5}$
3	80	6	0.01	$5.000 \times 10^{-4}$

表 5 氧化降解四环素的 $L_9(3^4)$ 正交实验结果Table 5 Results of  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment for oxidative degradation of tetracycline

序号	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	氧化剂浓度( $\text{H}_2\text{O}_2$ )/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	四环素浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	降解率/%
1	40	4	0.10	$1.000\times 10^{-4}$	12.66
2	40	5	0.05	$5.000\times 10^{-5}$	51.83
3	40	6	0.01	$5.000\times 10^{-4}$	0.24
4	60	4	0.05	$5.000\times 10^{-4}$	5.86
5	60	5	0.01	$1.000\times 10^{-4}$	14.06
6	60	6	0.10	$5.000\times 10^{-5}$	43.30
7	80	4	0.01	$5.000\times 10^{-5}$	26.28
8	80	5	0.10	$5.000\times 10^{-4}$	46.26
9	80	6	0.05	$1.000\times 10^{-4}$	46.62
$K_1$	64.73	44.80	98.22	73.34	
$K_2$	63.22	92.17	104.31	121.41	
$K_3$	119.16	90.16	40.58	52.36	
$k_1$	21.58	14.67	32.74	24.45	
$k_2$	21.07	30.72	34.77	40.48	
$k_3$	39.72	30.05	13.53	17.45	
$R$	18.14	16.05	21.24	23.03	

## 2.7 催化功能纤维素光催化氧化四环素的降解性能分析

根据已有文献<sup>[22-23]</sup>, 首先, 四环素吸附到催化纤维上, 经过光照后, 金属酞菁(MPc)激发成单重态金属酞菁( $1\text{MPc}^*$ ), 经过系统间跨越生成三重态金属酞菁( $3\text{MPc}^*$ ), 受激发的单重态金属酞菁可以与基态氧分子反应产生自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), 四环素可以与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  发生反应并光解<sup>[24]</sup>, 发生苯环开环的反应, 从而被逐渐降解。新型催化纤维素光催化降解四环素的机制如图 9 所示。

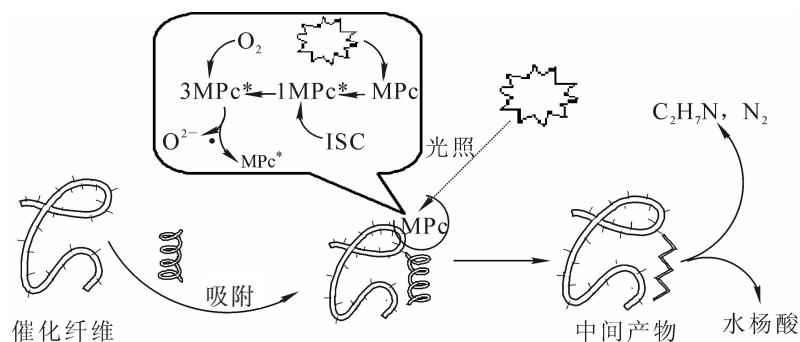


图 9 新型催化纤维素光催化降解四环素的机制示意图

Figure 9 Schematic diagram of mechanism of F-CoTDTAPc photocatalytic degradation of tetracycline

## 3 结论

本研究将具有较高反应活性的水溶性钴酞菁 Co-TDTAPc 成功负载到纤维素上, 制备得到一类新型催化功能纤维素 F-CoTDTAPc。核磁共振谱(NMR)是一种十分有效的表征化合物结构方法, 由于本工作中获得的新型催化功能纤维素 F-CoTDTAPc 无法获得合理的 NMR 谱, 故采用红外光谱谱结合原子吸收、元素分析表征所合成制备的纤维素负载金属酞菁, 得到了初步的预期结果。在后续研究中, 我们会深入探索 NMR 谱表征纤维素负载金属酞菁结构的研究。四环素在 F-CoTDTAPc 上的吸附行为符合 Freundlich 吸附等温模型。考察了反应温度、时间、氧化剂浓度和四环素浓度对 F-CoTDTAPc/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系催化氧化降解四环素的影响。结果表明, 氧化降解的最佳工艺组合为  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_2$ 。本研究采用钴作为中心金属合成酞菁, 一方面钴酞菁的产率较高, 另一方面钴酞菁合成温度比其他金属酞菁相对低一些。根据已有实验,  $\text{Co}^{2+}$  的催化性能较好, 而且钴在其他酞菁研究中已取得较好的成果。在后续的工作中, 我们会

继续研究其他金属酞菁的合成以及催化性能。同时,由于条件有限,我们没有深入开展全面的机制实验,超氧自由基为活性基团的机制检测实验方面,也将在深入的实验研究中进一步验证。

#### 4 参考文献

- [1] 李艳霞,李帷,张雪莲,等.固相萃取-高效液相色谱法同时检测畜禽粪便中14种兽药抗生素[J].分析化学,2015,40(2):213-217.  
LI Yanxia, LI Wei, ZHANG Xuelian, *et al.* Simultaneous determination of fourteen veterinary antibiotics in animal manure using solid phase extraction and liquid chromatography [J]. *Chin J Analyt Chem*, 2015, 40(2): 213 - 217.
- [2] 杨晓芳,杨涛,王莹,等.四环素类抗生素污染现状及其环境行为研究进展[J].环境工程,2014,32(2):123-127.  
YANG Xiaofang, YANG Tao, WANG Ying, *et al.* Research progress in pollution status and environmental behavior of tetracycline antibiotics [J]. *Environ Eng*, 2014, 32(2): 123 - 127.
- [3] HARNISZ M, KORZENIEWSKA E, GOLASÍ. The impact of a freshwater fishfarm on the community of tetracycline-resistant bacteria and the structure of tetracycline resistance genes in river water [J]. *Chemosphere*, 2015, 128: 134 - 141.
- [4] NEBOT C, GUARDDON M, SECO F, *et al.* Monitoring the presence of residues of tetracyclines in baby food samples by HPLC-MS/MS [J]. *Food Control*, 2014, 46: 495 - 501.
- [5] SMADBECK P, KAZNESSIS Y. Stochastic model reduction using a modified Hill-type kinetic rate law [J]. *J Chem Phys*, 2012, 137(23): 12510 - 12517.
- [6] 王良,闫永胜,李华明,等.TCs-Fe(Ⅲ)体系离子液体气浮浮选荧光光谱法分离/富集四环素类抗生素残留的研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(2):391-394.  
WANG Liang, YAN Yongsheng, LI Huaming, *et al.* Studies on TCs-Fe (Ⅲ) system separation/enrichment of trace tetracyclines antibiotic by combination ionic liquid [Hmim] PF6 solvent sublation with fluorescence spectroscopy determination [J]. *Spectr Spectr Anal*, 2010, 30(2): 391 - 394.
- [7] de la ROSA J R, LUCIO-ORTIZ C J, RAMIREZ A H, *et al.* Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by sol-gel synthesis [J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 179: 249 - 261.
- [8] 邢伟男,倪良,颜学升,等.C@CdS/埃洛石纳米管复合光催化剂一步热解法的制备及光降解性能[J].物理化学学报,2014,30(1):141-149.  
XING Weinan, NI Liang, YAN Xuesheng, *et al.* Preparation of C@CdS/halloysite nanotube composite photocatalyst using one-step pyrolytic method and its photodegradation properties [J]. *Acta Physico-Chim Sin*, 2014, 30(1): 141 - 149.
- [9] GE Baochao, LI Kexun, FU Zhou, *et al.* The addition of ortho-hexagon nano spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to improve the performance of activated carbon air cathode microbial fuel cell [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 195: 180 - 187.
- [10] BRAUN A, TCHERNIAC J. Über die produkte der Einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid [J]. *Ber der Deutschen Chem Ges*, 1907, 40(2): 2709 - 2714.
- [11] NAGAI T, YAMAZAKI S, ASAHI M, *et al.* Metallo porphyrin-modified perovskite-type oxide for the electroreduction of oxygen [J]. *J Power Sour*, 2015, 293: 760 - 766.
- [12] YIM S, JONES T S. Influence of intermolecular interactions on the structure of copper phthalocyanine layers on passivated semiconductor surfaces [J]. *Bulle Korean Chem Soc*, 2010, 31(8): 2247 - 2254.
- [13] 樊亚芳,王春雷,马丁,等.室温下钯-金属酞菁/分子筛复合催化剂催化甲烷选择氧化制甲醇[J].催化学报,2010,31(3):302-306.  
FAN Yafang, WANG Chunlei, MA Ding, *et al.* Selective oxidation of methane to methanol over palladium-metallophthalocyanine composite catalysts at room temperature [J]. *Chin J Cat*, 2010, 31(3): 302 - 306.
- [14] HUANG Hongyan, CAO Zhencai, LI Xiangling, *et al.* Synthesis and photovoltaic properties of two new unsymmetrical zinc-phthalocyanine dyes [J]. *Synthes Met*, 2012, 162(24): 2316 - 2321.
- [15] NORIYUKI I, LEE D S, KWON Y J. Immobilization of protein on cellulose hydrogel [J]. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1251 - 1256.
- [16] CHO C W, SHIN S C. Enhanced local anesthetic efficacy of bioadhesive ropivacaine gels [J]. *Biomol & Therapy*,



- 2011, **19**(3): 357 – 363.
- [17] TAVOLARO A, RICCIO I I, TAVOLARO P. Hydrothermal synthesis of zeolite composite membranes and crystals as potential vectors for drug-delivering biomaterials [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2012, **167**(1): 62 – 70.
- [18] 孟凡陆, 李霖, 吴中, 等. 以细菌纤维素为前驱体简便制备氮掺杂碳纤维气凝胶作为高效氧还原催化剂[J]. 催化学报, 2014, **35**(6): 877 – 886.  
MENG Fanlu, LI Lin, WU Zhong, *et al.* Facile preparation of N-doped carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose as an efficient oxygen reduction reaction electrocatalyst [J]. *Chin J Catalys*, 2014, **35**(6): 877 – 886.
- [19] LU Wangyang, LI Nan, BAO Shuangyu, *et al.* The coupling of metallophthalocyanine with carbon nanotubes to produce a nanomaterial-based catalyst for reaction-controlled interfacial catalysis [J]. *Carbon*, 2011, **49**(5): 1699 – 1709.
- [20] MU Jingbo, SHAO Changlu, GUO Zengcai, *et al.* Solvothermal synthesis and electrochemical properties of 3D flower-like iron phthalocyanine hierarchical nanostructure [J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(12): 5126 – 5131.
- [21] LU Wangyang, ZHAO Baoyan LI Nan, *et al.* Thermosensitive copolymer with cobalt phthalocyanine and catalytic behavior based on adjustable LCST [J]. *React Funct Polym*, 2010, **70**(3): 135 – 141.
- [22] 张荣兰, 赵建社. 单核金属酞菁催化锂/亚硫酸氯电池性能[J]. 中国科技论文, 2014, **7**(9): 701 – 706.  
ZHANG Ronglan, ZHAO Jianshe. Catalytic activity of mononuclear metal phthalocyanines to lithium/ thionyl chloride battery [J]. *China Sciencepaper*, 2014, **7**(9): 701 – 706.
- [23] CHEN Fengying, LI Kezhi, LI Hejun. Catalytic Activity for oxygen reduction of dual catalysts system based on tetranitro-metal phthalocyanine and nano-manganese dioxide [J]. *Synth React Inorgan Met-Org Nano-Met Chem*, 2015, **45**(12): 1813 – 1818.
- [24] LI Yang, NIU Junfeng, YIN Lifeng, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of pentachlorophenol based on superoxide radicals [J]. *J Environ Sci*, 2011, **23**(11): 1911 – 1918.