

# 钨酸铜的制备及其催化超声降解氧氟沙星研究

和雪松, 王 新\*

辽宁大学药学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2021年8月6日; 录用日期: 2021年9月6日; 发布日期: 2021年9月13日

## 摘 要

本文以硝酸铜和钨酸钠为原料, 采用了水热法合成出了目标产物 $\text{CuWO}_4$ 。使用XRD、SEM以及BET等对目标产物进行表征, 并探究其声催化性能。研究表明, 合成出的 $\text{CuWO}_4$ 具有良好的声催化活性, 在最佳降解条件下对氧氟沙星(OFL)的降解率可达 $72.43\% \pm 3.11\%$ 。在考察活性组分清除剂对OFL降解率的影响时发现 $\text{CuWO}_4$ 可作为声催化剂降解OFL是因其超声过程中产生了活性组分, 并从实验结果中证明 $\text{h}^+$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在 $\text{CuWO}_4$ 催化超声降解中起着重要的作用。

## 关键词

钨酸铜, 超声催化降解, 氧氟沙星

# Study on Preparation of Copper Tungstate and Its Catalytic Ultrasonic Degradation of Ofloxacin

Xuesong He, Xin Wang\*

School of Pharmaceutical Sciences, Liaoning University, Shenyang Liaoning

Received: Aug. 6<sup>th</sup>, 2021; accepted: Sep. 6<sup>th</sup>, 2021; published: Sep. 13<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In this paper, the target product  $\text{CuWO}_4$  was synthesized by hydrothermal method using copper nitrate and sodium tungstate as materials. XRD, SEM and BET were used to characterize the target products and investigate the sonocatalytic properties. The study showed that the synthesized  $\text{CuWO}_4$  exhibited excellent sonocatalytic activity, achieving  $72.43\% \pm 3.11\%$  degradation rate of

\*通讯作者。

**ofloxacin (OFL) under the optimal degradation conditions. In examining the effect of the active component scavenger on the degradation rate of OFL, it was found that  $\text{CuWO}_4$  could act as a sonocatalyst to degrade OFL due to its active component generated during the sonication process, and it was proved from the experimental results that  $\text{H}^+$  and  $\cdot\text{OH}$  played an important role in the catalytic ultrasonic degradation of  $\text{CuWO}_4$ .**

## Keywords

**Copper Tungstate, Ultrasonic Degradation, Ofloxacin**

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 由于制药工业的蓬勃发展, 产生了大量含有药物的工业废水, 这些废水的大量排放导致大规模的水体污染, 使得生态环境遭受到严重的破坏[1]。在排放的各种药物废水中, 含有抗生素的废水严重影响了水体的质量[2]。同时, 抗生素已被广泛用于治疗人类和动物的细菌感染, 其中大量抗生素在作为药物使用后排入水中[3]。抗生素不易自然降解, 即使微量的抗生素也会增强水体病原体的抗药性, 从而对环境产生不利影响, 最终威胁环境和人类健康[4] [5]。

氧氟沙星(OFL)作为氟喹诺酮类抗生素的一种, 在全球范围内被广泛用于治疗细菌感染[6]。然而, OFL是不可生物降解的, 它并不能被活体完全代谢[7]。因此, 这种抗生素容易残留于水中, 以一种绿色、高效的方法去降解 OFL 显得尤为重要。

钨酸铜( $\text{CuWO}_4$ )是一种化学性质稳定的钨酸盐, 其禁带宽度为 2.2 eV, 在可见光范围内有一定的光吸收能力, 被广泛应用于闪烁探测器、光致发光、光电解、光催化领域[8]。目前, 有关  $\text{CuWO}_4$  的研究多数将其作为光催化剂, 而作为声催化剂的研究却鲜有报道。声催化降解技术是一种简单易行、耗能低并且降解效率高的有机污染物降解技术, 其降解效果主要与声催化剂有关[9]。本研究将  $\text{CuWO}_4$  作为声催化剂对含有 OFL 的溶液进行超声催化降解, 采用水热法合成出  $\text{CuWO}_4$ , 并考察了不同 pH 条件下合成  $\text{CuWO}_4$  的形貌以及对 OFL 降解率的影响, 以期得到  $\text{CuWO}_4$  作为声催化剂的最佳降解条件, 开发出具有优异声催化活性的新型声催化剂, 促进声催化技术的实际应用。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料

表 1 为实验中使用的各种仪器, 每种仪器的型号和对应的生产厂家, 表 2 为实验中使用的各种试剂, 每种试剂的级别和对应的生产厂家。

**Table 1.** Experimental instrumentation

**表 1.** 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
聚四氟乙烯反应釜	SRF-25 (100)	上海予正仪器设备有限公司
pH 计	PHS-25	上海予正仪器设备有限公司

## Continued

玛瑙研钵	90 nm	上海书培实验设备有限公司
超声波清洗器	KQ5200DE	昆山市超声仪器有限公司
分析天平	AL204	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
鼓风干燥烘箱	101 型	上海科恒实业发展有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6360LV	日本电子株式会社
X 射线衍射仪	Diffraktometer D8	德国 Bruker 公司
磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
UV-vis 光度计	UV-2550	日本 Shimadzu 公司
能谱仪	SU8010	日本 HITACHI 公司

**Table 2.** Experimental reagents  
**表 2.** 实验试剂

试剂名称	级别	生产厂家
硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	AR	天津市大茂化学试剂厂
钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	AR	天津市大茂化学试剂厂
盐酸(HCl)	AR	天津市富宇精细化工有限公司
氢氧化钠(NaOH)	AR	天津市富宇精细化工有限公司
冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	AR	天津市富宇精细化工有限公司
丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )	AR	天津市富宇精细化工有限公司
无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	AR	天津市富宇精细化工有限公司
二苯基碳酰二肼(DPCI)	AR	天津市博迪化工股份有限公司
甘露醇(D-Man)	AR	天津市永大化学试剂厂
亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )	AR	天津市永大化学试剂厂
氧氟沙星(OFL)	原料药	国药集团化学试剂有限公司
苯	AR	天津市永大化学试剂厂
四氯化碳	AR	天津市大茂化学试剂厂

注: 实验用水均为去离子水。

## 2.2. 表征

通过 X 射线衍射仪(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 能谱仪(EDS), 紫外分光光度计(UV-vis)对不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  粉末进行定性、形态尺寸、元素组成以及百分比、其催化降解 OFL 的效果进行表征。

## 2.3. 超声催化剂的制备

精密称取 0.7242 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 30 ml 去离子水使其溶解得到溶液 A。精密称取 0.9896 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 30 ml 去离子水使其溶解得到溶液 B。将溶液 A 在磁力搅拌条件下加入到溶液 B 中, 再用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液将混合溶液的 pH 值分别调为 3、5、7、9。调好 pH 值的混合溶液磁力搅拌 30 min, 室温下超声 30 min, 倒入容量为 100 ml 的聚

四氟乙烯内衬的反应釜内胆中, 做好标记后放入高压反应釜, 将各个反应釜放入数显鼓风干燥箱内进行反应, 180℃, 24 h。反应结束后取出、冷却、离心后得到沉淀, 沉淀用去离子水和无水乙醇分别清洗数次, 将得到的沉淀物用玛瑙研钵进行研磨同时加入少量丙酮将其分散, 烘干后备用。

## 2.4. 声催化降解实验

用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 OFL 溶液的 pH 值。称取  $\text{CuWO}_4$  粉末(5~20 mg/mL)置于 10 ml 一定浓度的 OFL 溶液(5~20 mg/L)之中, 于避光条件下在超声清洗机中超声, 超声结束后将混合液高速离心分离、用直径 0.22  $\mu\text{m}$  的滤头过滤, 取其滤液测 UV-vis 光谱数据。

OFL 的降解率可用公式(1):

$$\text{降解率}(\%) = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

在  $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$  处的吸光度来进行计算,  $A_0$  是 OFL 初始溶液的吸光度,  $A_t$  是 OFL 溶液在不同实验条件下处理后的吸光度。

## 2.5. 清除剂实验

称取 15 mg/mL 的  $\text{CuWO}_4$  加入 10 mg/L 为 OFL 溶液中, 超声 120 min, 超声功率 200 W, 得到溶液 C。在溶液 C 中加入浓度为 0.2 mol/L 的不同种类的 ROS 清除剂(D-Man、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液), 超声后取适量超声结束后将混合液高速离心分离, 取其上清液测 UV-vis 光谱数据。使用公式(1)计算 OFL 的降解率。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{CuWO}_4$ 粉体的表征

图 1 为不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的 XRD 图, 从图中可看出合成的  $\text{CuWO}_4$  (pH = 3, 5, 7, 9) 曲线的主要衍射峰与标准卡片 JCPDS NO.73-1823 出现的特征峰多数相吻合, 但是存在些许的杂质峰, 参考 TTM Hang [10] 等人的研究, 杂质可能为 h- $\text{WO}_3$  和  $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 可从图中看到, 随着 pH 的增加, 杂质峰在消失。

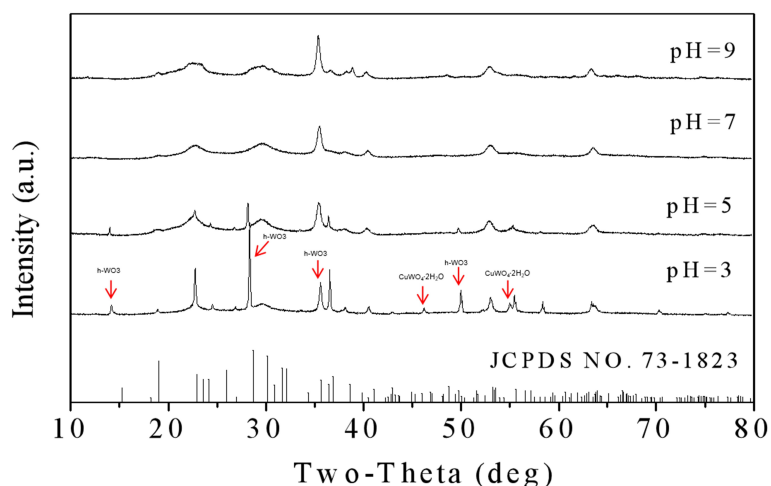
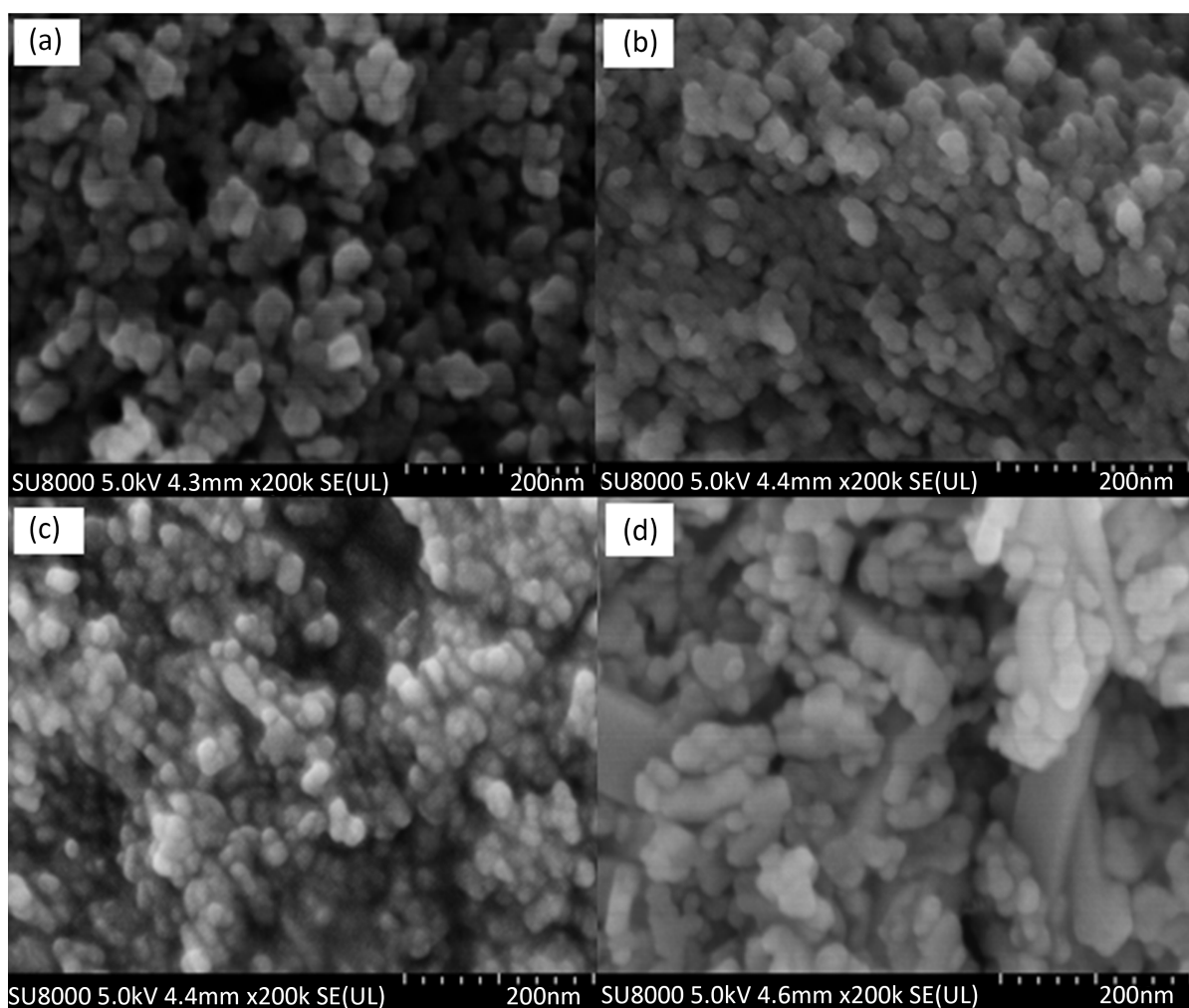


Figure 1. XRD patterns of  $\text{CuWO}_4$  synthesized at different pH conditions

图 1. 不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的 XRD 图

图 2 为不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的 SEM 图, 图(A)、(B)、(C)、(D)分别对应 pH = 3、5、7、9

条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的 SEM 图。从图中可看出 pH = 3、5、7 条件下合成的样品形貌无太大差别, 均为聚集的颗粒状, pH = 9 条件下合成的样品为聚集的长板和颗粒混合状, 颗粒的大小也存在差别。



**Figure 2.** SEM images of  $\text{CuWO}_4$  synthesized at different pH conditions (a) pH = 3, (b) pH = 5, (c) pH = 7, (d) pH = 9

**图 2.** 不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的 SEM 图; (a) pH = 3, (b) pH = 5, (c) pH = 7, (d) pH = 9

表 3 为使用 EDS 在不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  进行 BET 分析后的元素百分比和比表面积数据, 可看出产物中存在 Cu、W、O 元素, 在酸性的合成条件下 W 原子含量较高, 在弱碱性条件下 Cu 原子含量较高。

**Table 3.** Elemental percentage and specific surface area of  $\text{CuWO}_4$  synthesized under different pH conditions

**表 3.** 不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  的元素百分比和比表面积

pH	O (atom %)	W (atom %)	Cu (atom %)	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
3	70.3	20.66	14.65	18.165
5	71.97	11.38	16.65	68.274
7	68.19	14.22	17.59	59.517
9	30.49	16.13	38.07	31.494

### 3.2. 催化降解实验

对不同 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  对 OFL 的降解率进行考察, 从图 3 中可看出在 pH 为 7 的条件下, OFL 的降解效率最高, 达到了  $69.7\% \pm 3.43\%$ , 原因可能为在该 pH 条件下合成的  $\text{CuWO}_4$  为颗粒状且比表面积较大, 会产生较多的活性位点, 提高了其降解效果。后续的实验均以 pH 为 7 的条件下进行。

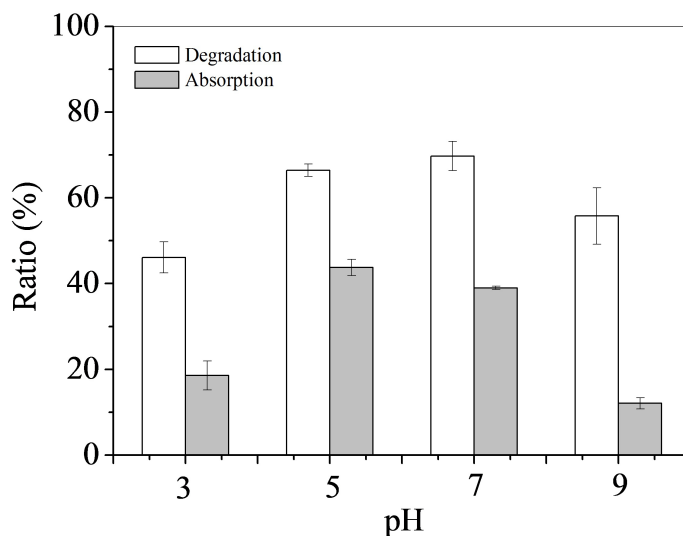


Figure 3. Effect of synthetic pH of  $\text{CuWO}_4$  on the degradation rate of OFL

图 3.  $\text{CuWO}_4$  的合成 pH 值对 OFL 降解率的影响

$\text{CuWO}_4$  加入量对 OFL 降解率的影响如图 4 所示, 由图可看出浓度为 15 mg/mL 的  $\text{CuWO}_4$  降解效果最佳, 达到了  $72.43\% \pm 3.11\%$ , 催化超声降解效果并没有和催化剂的加入量呈线性关系而是有一个峰值。可能因为过量的催化剂颗粒会导致超声波散射, 反而会降低其超声催化降解效率。在后续的实验中最使用量也确定为 15 mg/mL。

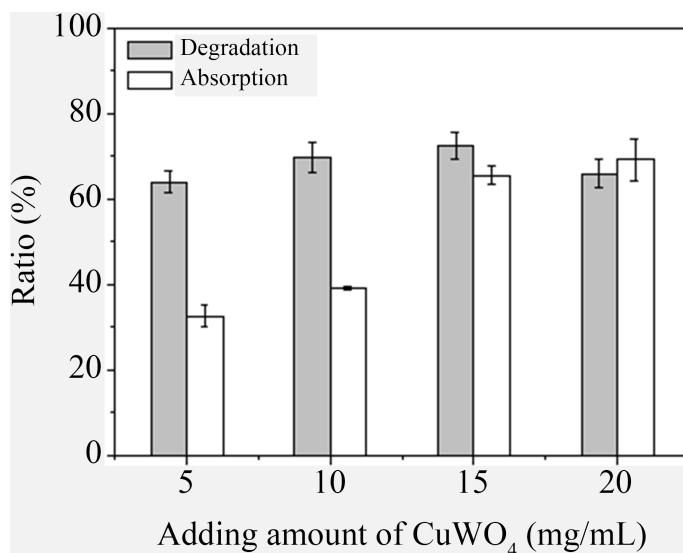
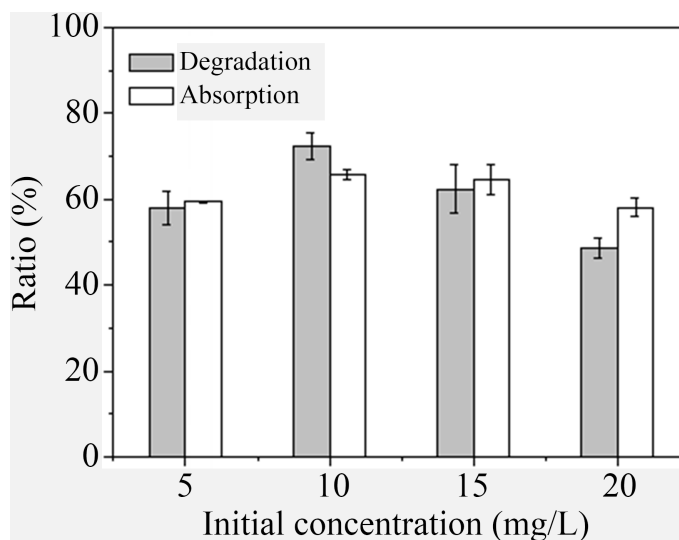


Figure 4. Effect of  $\text{CuWO}_4$  addition on the degradation rate of OFL

图 4.  $\text{CuWO}_4$  加入量对 OFL 降解率的影响

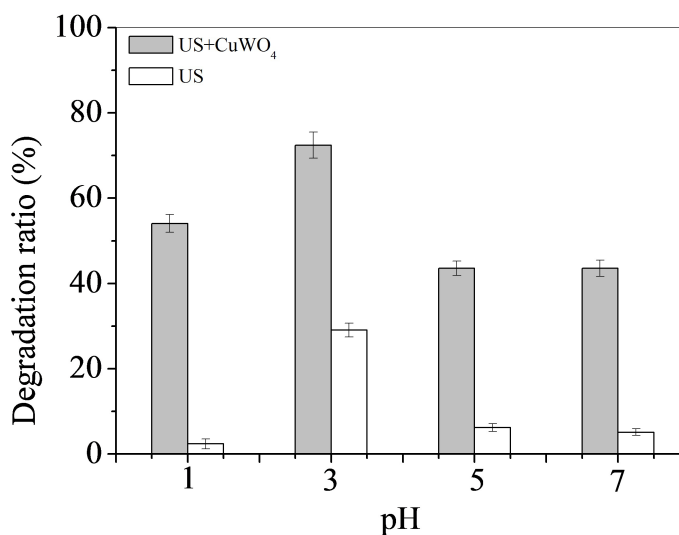
对抗生素溶液的初始浓度对 OFL 降解率的影响进行考察, 结果如图 5 所示, 可从图中看出初始浓度为 10 mg/mL 时, 降解效果最佳。于是在后续实验中将 OFL 溶液的初始浓度确定为 10 mg/ml。



**Figure 5.** Effect of initial concentration of antibiotic solution on the degradation rate of OFL

**图 5.** 抗生素溶液的初始浓度对 OFL 降解率的影响

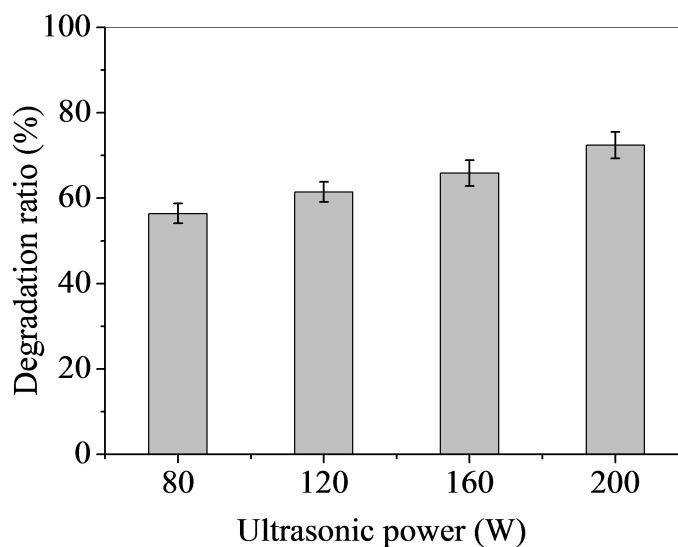
对 OFL 溶液 pH 值对催化超声降解效果的影响进行考察, 从图 6 中可看出在 OFL 溶液 pH = 3 时, 有着最佳的降解效果, 可达到  $72.43\% \pm 3.11\%$ 。与此作为对照, 单独使用超声降解 pH 为 3 的 OFL 溶液时, 降解率仅  $29.07\% \pm 1.59\%$ 。这表明该催化剂有着超声催化活性同时在酸性条件下声催化活性更好。



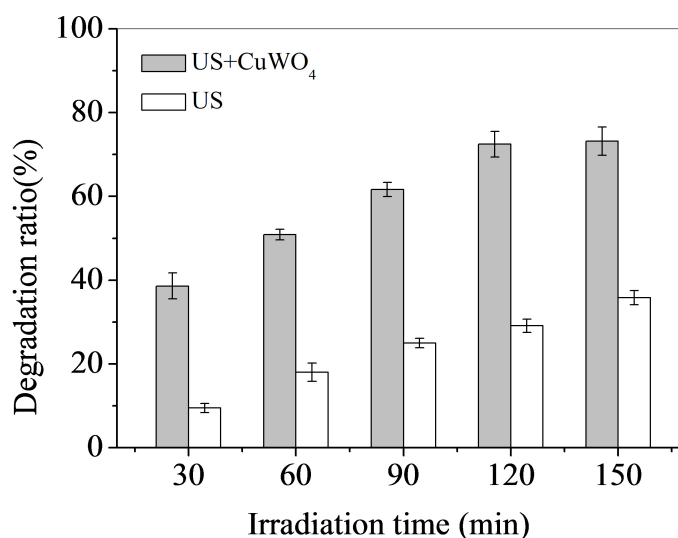
**Figure 6.** Effect of pH of the OFL solution on the degradation rate of OFL

**图 6.** OFL 溶液的 pH 值对 OFL 降解率的影响

对超声清洗机超声功率对 OFL 降解率的影响进行考察, 结果如图 7 和图 8 所示。从图中可看出超声功率为 200 W, 超声时间为 150 min 时降解效果最佳, 但是 120 min 和 150 min 超声效率之间差别不太大, 本着节约资源的原则选用了 120 min 作为本研究的降解时间。



**Figure 7.** Effect of ultrasonic power on the degradation rate of OFL  
**图 7.** 超声功率对 OFL 降解率的影响



**Figure 8.** Effect of sonication time on the degradation rate of OFL  
**图 8.** 超声时间对 OFL 降解率的影响

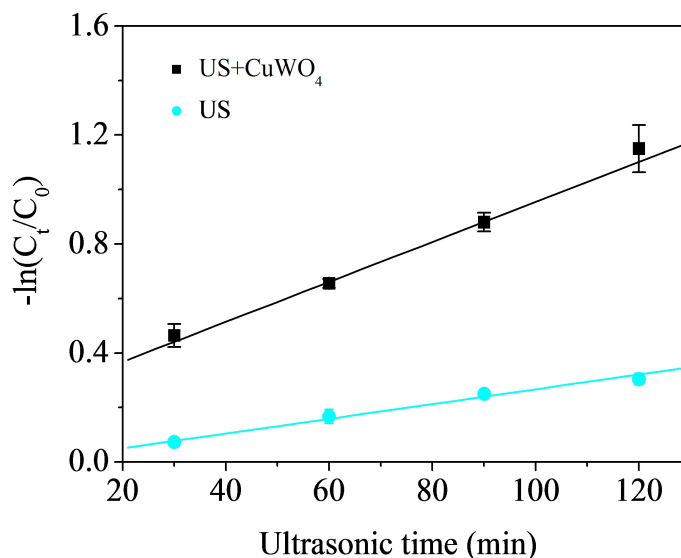
### 3.3. OFL 的超声催化降解反应动力学

为了更深入地考察 OFL 的声催化降解反应动力学, 我们引入 Langmuir-Hinshelwood 模型对实验数据进行分析:

$$-\ln(C_t/C_o) = kt \quad (2)$$

公式(2)中  $k$  为表观反应速率常数/ $\text{min}^{-1}$ ,  $C_o$  为 OFL 溶液的初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_t$  为 OFL 溶液在反应时间  $t$  时的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果如图 9 所示。经过计算得出加入催化剂进行降解时的回归系数  $r$  为 0.99601, 单独使用超声降解 OFL 时的回归系数  $r$  为 0.99501, 由计算结果可知二者均符合拟一级动力学。同时计算出了二者的表观反应速率常数  $k$ , 前者为  $0.00733 \text{ min}^{-1}$ , 后者为  $0.00271 \text{ min}^{-1}$ 。前者比后者  $k$  值更高, 这更加表明了  $\text{CuWO}_4$  作为声催化剂有着良好的声催化活性。

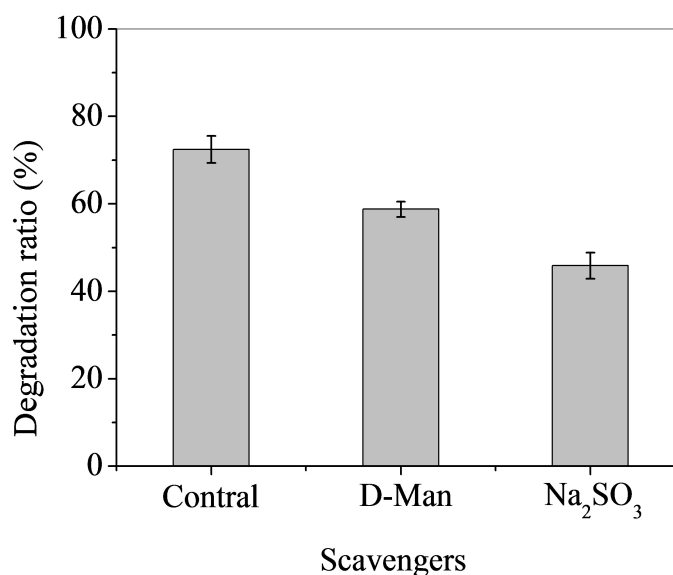




**Figure 9.** Kinetics of the sonocatalytic degradation reaction of OFL  
**图 9.** OFL 的声催化降解反应动力学

### 3.4. ROS 清除剂对 OFL 降解率的影响

为了考察 ROS 清除剂对 OFL 降解率的影响, 我们使用了甘露醇(D-Man)和亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)作为 ROS 清除剂来对 ROS 种类进行检测, D-Man 为·OH 的清除剂, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 为空穴(h<sup>+</sup>)的清除剂。在上述最佳降解条件下(OFL 溶液初始浓度为 10 mg/ml, pH 为 7, CuWO<sub>4</sub> 的加入量为 15 mg/mL, 超声清洗机功率为 200 W, 超声时间为 120 min)进行实验, 结果如图 10 所示。从图中可看出, 加入 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 后, 降解率明显降低, 因此证明 h<sup>+</sup>在超声降解中有着主要作用。加入 D-Man 后, 降解率也有所降低, 表明·OH 也会对超声降解有影响。实验结果表明, CuWO<sub>4</sub> 可以作为声催化剂降解 OFL 是因其超声过程中产生了 ROS, 并可从图 10 可知 h<sup>+</sup>和·OH 在 CuWO<sub>4</sub> 催化超声降解中起着重要的作用。



**Figure 10.** Effect of ROS scavengers on the degradation rate of OFL  
**图 10.** ROS 清除剂对 OFL 降解率的影响

## 4. 结论

本实验采用水热法合成出了目标产物  $\text{CuWO}_4$ , 并对  $\text{CuWO}_4$  合成时的 pH 值对其形貌、纯度的影响进行了考察。在超声催化降解实验中, 又分别对其合成时的 pH 值、其加入量、OFL 溶液初始浓度、pH 值、超声清洗机超声功率和时间等进行了考察。实验结果表明, 合成出的  $\text{CuWO}_4$  具有良好的声催化活性, 并在合成时的 pH 为 7、加入量为 15 mg/mL、OFL 溶液的初始浓度为 10 mg/L、溶液 pH 为 3、超声清洗机超声功率为 200 W 以及时间为 120 min 时, 合成出的  $\text{CuWO}_4$  有着最佳降解效果, 降解率为  $72.43\% \pm 3.11\%$ 。之后对活性组分清除剂对 OFL 降解率的影响进行考察, 结果表明  $\text{CuWO}_4$  可以作为声催化剂降解 OFL 是因其超声过程中产生了活性组分, 并从实验结果中证明  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{OH}$  在  $\text{CuWO}_4$  催化超声降解中起着重要的作用。综上所述  $\text{CuWO}_4$  是一种可用于催化超声降解 OFL, 并且有着良好降解效果的声催化材料。

## 参考文献

- [1] Suzuki, H., Araki, S. and Yamamoto, H. (2015) Evaluation of Advanced Oxidation SS (AOP) Using  $\text{O}_3$ , UV, and  $\text{TiO}_2$  for the Degradation of Phenol in Water. *Journal of Water Process Engineering*, **7**, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.011>
- [2] Wang, J., Zhang, Q., Deng, F., Luo, X. and Dionysiou, D.D. (2020) Rapid Toxicity Elimination of Organic Pollutants by the Photocatalysis of Environment-Friendly and Magnetically Recoverable Step-Scheme  $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nano-Heterojunctions. *Chemical Engineering Journal*, **379**, 122264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122264>
- [3] Sahraeian, S., Alipour, V. and Rahmadian, O. (2017) High Efficient Degradation of Cefixime Using UV/ $\text{TiO}_2$  Photocatalytic Process: A Comparison between Photocatalytic and Photolytic. *Hormozgan Medical Journal*, **21**, 159-168. <https://doi.org/10.29252/hmj.21.3.159>
- [4] Peterson, J.W., Gu, B. and Seymour, M.D. (2015) Surface Interactions and Degradation of a Fluoroquinolone Antibiotic in the Dark in Aqueous  $\text{TiO}_2$  Suspensions. *Science of the Total Environment*, **532**, 398-403. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.024>
- [5] Wang, J. and Wang, S. (2016) Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Wastewater: A Review. *Journal of Environmental Management*, **182**, 620-640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- [6] Li, H., Zhang, W. and Liu, Y. (2020) HZSM-5 Zeolite Supported Boron-Doped  $\text{TiO}_2$  for Photocatalytic Degradation of Ofloxacin. *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 2557-2567. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.086>
- [7] Rabé, K., Liu, L., Nahyoon, N.A., Zhang, Y., Idris, A.M., Sun, J. and Yuan, L. (2019) Fabrication of High Efficiency Visible Light Z-Scheme Heterostructure Photocatalyst  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}^0(1\%)/\text{TiO}_2$  and Degradation of Rhodamine B and Antibiotics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **96**, 463-472. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.016>
- [8] Pourmortazavi, S.M., Rahimi-Nasrabadi, M., Khalilian-Shalamzari, M., et al. (2014) Facile Chemical Synthesis and Characterization of Copper Tungstate Nanoparticles. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, **24**, 333-339. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9970-2>
- [9] Nobuaki, S., Chiaki, O., Farshbaf, D.M. and Tomoyuki, M. (2007) Sonocatalytic Degradation of Methylene Blue with  $\text{TiO}_2$  Pellets in Water. *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**, 184-190. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.04.002>
- [10] Hang, T., Vy, N., Hanh, N.T., et al. (2021) Facile Synthesis of Copper Tungstate ( $\text{CuWO}_4$ ) for Novel Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **21**, 100407. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100407>