

高锰酸钾氧化氧氟沙星的动力学研究

徐勇鹏^{1,2}, 万晓辉^{2,3}, 王在刚⁴

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 3. 中国成达工程有限公司, 610041 成都; 4. 哈尔滨市国际工程咨询中心, 150018 哈尔滨)

摘 要: 为探讨氧氟沙星在水环境中氧化降解的趋势, 采用水处理常用的氧化剂高锰酸钾, 研究氧氟沙星被高锰酸钾降解的效能和动力学规律, 并讨论高锰酸钾浓度、pH、温度等因素对反应速率常数的影响. 结果表明, 高锰酸钾对氧氟沙星的氧化过程符合二级反应动力学模型, 在高锰酸钾过量的情况下, 氧化反应的假一级反应动力学常数 $K_{\text{obs}} = 0.000\ 092[\text{KMnO}_4] - 0.002\ 72$. pH 对反应速率常数有显著影响. 温度对反应速率也有影响, 随着温度的升高, 高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应速率增加, 高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应表观活化能 $E_a = 30.463\ 3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该反应在一般水处理条件下较容易发生.

关键词: 高锰酸钾; 氧氟沙星; 动力学; pH; 温度

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)10-0038-05

Kinetics of ofloxacin oxidation by potassium permanganate

XU Yong-peng^{1,2}, WAN Xiao-hui^{2,3}, WANG Zai-gang⁴

(1. National Engineer Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
3. China Chengda Engineering Co., Ltd, 610041 Chengdu, China; 4. Harbin International Engineering Consulting Center, 150018 Harbin, China)

Abstract: To discover the kinetic law of ofloxacin oxidation by potassium permanganate in aquatic environment, this article studied the rate constant of reaction and the reaction influencing factors such as potassium permanganate dosage, pH value and temperature. The results showed that the oxidation reaction of ofloxacin by potassium permanganate in aqueous solution followed second-order kinetics. When potassium permanganate was excessive, pseudo-first-order rate and concentration of potassium permanganate followed the equation: $K_{\text{obs}} = 0.000\ 092[\text{KMnO}_4] - 0.002\ 72$. The second-order reaction rate constant was influenced by pH values. The rate of ofloxacin oxidation by potassium permanganate increased with the increasing of temperature, and the reaction activation energy $E_a = 30.463\ 3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which revealed that the oxidation reaction between ofloxacin and potassium permanganate was feasible under usual water treatment condition.

Key words: potassium permanganate; ofloxacin; kinetics; pH; temperature

氧氟沙星(Ofloxacin, OFL)系第3代喹诺酮类药物, 又名氟嗟酸, 化学名称为(±)-9-氟-2,3-二氢-3-甲基-10-(4-甲基-1-哌嗪基)-7-氧代-7H-吡啶并[1,2,3-de]-[1,4]苯并噁嗪-6-羧酸^[1], 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$, 相对分

子质量为 361.37. OFL 在医学领域有广泛应用, 对革兰阳性菌及阴性菌均有强大的抗菌作用. 对厌氧菌和肺炎支原体也有良好作用. 临床主要用于尿路感染、呼吸道感染、肠管感染、妇科感染以及前列腺炎、伤寒等. OFL 具有抗菌谱广、抗菌活性强等许多优点, 因此国内外都有广泛使用^[2].

研究表明, 机体对氟喹诺酮类抗生素的代谢率很低(不到25%), 大部分的此类物质都随着人体或者动物的排泄物进入水系统中, 而土壤对这

收稿日期: 2012-01-14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51108118); 黑龙江省科技攻关项目(GB07C20202).

作者简介: 徐勇鹏(1976—), 女, 博士, 副教授.

通信作者: 徐勇鹏, xuyongpeng123@163.com.

类物质的吸附率很低,通过地表水的渗透,地下水体也受到不同程度的污染.因此,大多数氟喹诺酮类药物在污水厂排水、地下水以及地表水中均可以检测到^[3].在未经处理的城市废水以及经过 3 级污水处理的废水中均检测到一定浓度的氧氟沙星^[4-5].Peng 等^[6]对我国南部地区城市水环境中的抗生素进行了研究,结果表明,在未经处理的污水中氟喹诺酮类药物含量最多,诺氟沙星(Nor-floxacin, NOR)的最高质量浓度达 6 415 ng/L.此外,在瑞士生活污水中也检测到 40 ~ 570 ng/L 的环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)和 NOR,接纳排放污水的地表水中的浓度从检测不到至 120 ng/L. CIP 和 OFL 在美国各地的城市污水中检测到 80 ng/L 到 2 μg/L^[7].研究表明,当环境中残留痕量浓度的氟喹诺酮类抗生素时就会产生抗药性病原体,影响人体健康^[8].目前,常规的水处理工艺并不能有效地将这类物质去除,而抗生素的污染对生态环境和人类健康均会带来一定的负面影响,所以,寻找更有效的方法来处理这类物质非常必要^[9].

近年来,高锰酸钾广泛地应用于水处理工艺中,其不但氧化性很强,还可以对水中的臭味、色度以及消毒副产物等进行有效的控制^[10].此外,高锰酸钾用于水处理具有投资小、使用方便等优点,现已成功应用于去除饮用水中的致突变物质、微量有机污染物、氯仿前质以及预氧化助凝等^[11].本文以氧氟沙星作为目标物,高锰酸钾为氧化剂,分别从高锰酸钾的投加量、温度以及 pH 3 个方面对氧化过程的影响进行研究.

1 实 验

1.1 实验装置

磁力搅拌器(洪杉实验设备厂);Agilent 1200 系列高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);低温恒温槽(宁波天恒仪器厂);超纯水制备仪器(美国 Millipore 公司)等.

1.2 化学试剂

实验所用氧氟沙星为色谱纯,由 Sigma Aldrich 生产,质量分数为 99.5%,氧氟沙星的储备液浓度为 1 mmol/L,由其标准品溶于超纯水中制得(为加速其溶解可加入少量乙酸);用于配制缓冲溶液的乙酸/乙酸钠、磷酸盐、硼酸/硼砂等均为分析纯;高锰酸钾及硫代硫酸钠均为分析纯;其他化学试剂未作特殊说明均为分析纯或者更高.

1.3 实验过程

实验在 40 mL 琥珀色旋盖小瓶中进行,反应

过程中的 pH 和温度都控制在一定的范围内,采用缓冲溶液控制反应的 pH 值,低温恒温槽控制反应过程的温度,氧氟沙星的初始反应浓度为 10 μmol/L,根据实验需要加入一定量的高锰酸钾,保证高锰酸钾的初始浓度为所需值,整个反应过程都采用磁力搅拌器中速搅拌.在设定的时间间隔用硫代硫酸钠中止反应进行取样,样品经处理后进行分析.

1.4 实验方法

氧氟沙星用高效 HPLC 检测,色谱柱采用 Zorbax Extend - C18 柱(4.6 × 250 mm, 5 μm),采用 FLD 检测器,激发波长为 277 nm,发射波长为 490 nm,柱温 30 ℃.流动相由水相(用乙酸调节 pH 值至 2.5)和有机相(色谱纯乙腈)组成,二者体积比为 91 : 9,检测过程中流动相的流速为 1 mL/min,样品的进样量为 20 μL.

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾氧化氧氟沙星的效果

控制实验过程中的温度为 21 ℃,pH 为 7,氧氟沙星的初始浓度为 10 μmol/L,控制高锰酸钾的投加量使其参加氧化反应的初始浓度在所需值,得到的高锰酸钾浓度对氧氟沙星去除效果影响见图 1.

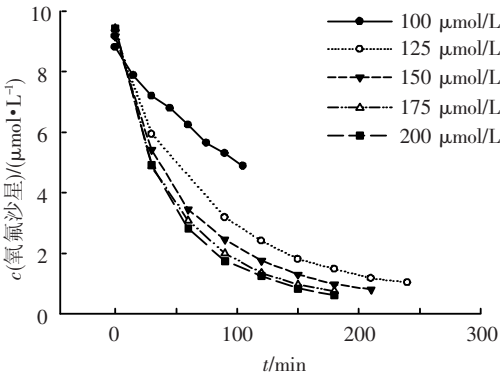


图 1 不同高锰酸钾浓度对氧氟沙星去除率的影响

从图 1 可以看出,当反应时间相同时,高锰酸钾的初始浓度越高氧氟沙星的去除率越高.在规定的反应时间内,绝大部分的氧氟沙星均能被有效去除,去除率均高于 80%.当高锰酸钾的初始浓度为 125 μmol/L 时,氧化 240 min 后,氧氟沙星的去除率为 88.655%.当高锰酸钾的初始浓度为 150 μmol/L 时,氧化 210 min 后,氧氟沙星去除率即高于 90%.当高锰酸钾浓度为 200 μmol/L 时,氧化 150 min 后氧氟沙星去除率即高于 90%.

2.2 高锰酸钾浓度对反应速率的影响

高锰酸钾氧化氧氟沙星的过程可表示为
$$d[\text{OFL}]/dt = -K \cdot [\text{OFL}] \cdot [\text{KMnO}_4]. \quad (1)$$

式中： K 为反应速率常数 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)； $[\text{KMnO}_4]$ 为高锰酸钾浓度 (mol/L)； $[\text{OFL}]$ 为氧氟沙星浓度 (mol/L)。

由于实验过程中高锰酸钾的初始浓度是氧氟沙星的 10 倍,在整个反应过程中高锰酸钾的浓度可视为不变,式(1)可变成

$$\begin{aligned} \text{d}[\text{OFL}]/\text{d}t = & -K \cdot [\text{KMnO}_4] \cdot [\text{OFL}] = \\ & -K_{\text{obs}} \cdot [\text{OFL}]. \end{aligned} \tag{2}$$

式中 K_{obs} 为假一级反应速率常数 (min^{-1})。由式(2)可以看出,只要测出氧氟沙星在不同时间内的浓度即可求出 K_{obs} 的值。

将在不同高锰酸钾浓度条件下所得的实验数据进行假一级反应动力学方程拟合,结果如图 2 所示。可以看出,在高锰酸钾过量的条件下,高锰酸钾氧化氧氟沙星反应的 $\ln(c/c_0)$ 与反应时间的线性关系很好,这说明高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应对氧氟沙星是一级反应。将图 2 的拟合结果进行整理,得到如表 1 所示的结果。将表 1 中的高锰酸钾初始浓度和假一级反应速率常数的关系进行拟合,结果如图 3 所示。可以看出,二者存在良

好的线性关系,

$$K_{\text{obs}} = 0.000\,092[\text{KMnO}_4] - 0.002\,72. \tag{3}$$

通过以上的分析可得高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应对高锰酸钾的反应级数也是一级,因此,整体反应为二级反应。氧化剂浓度的增加使单位反应体积内氧化剂的分子量增加,氧化剂与目标物氧氟沙星发生有效碰撞的几率提高,进而提高了氧氟沙星被氧化的速率。

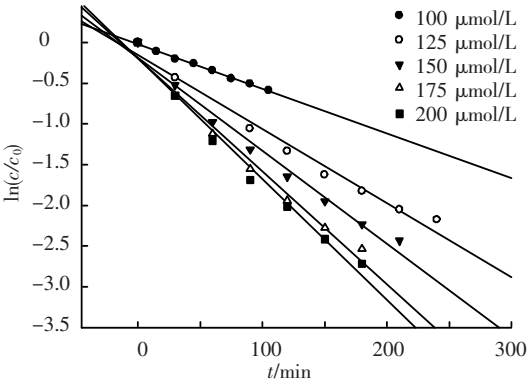


图 2 不同浓度高锰酸钾氧化氧氟沙星的拟合曲线

表 1 不同高锰酸钾浓度条件下高锰酸钾氧化氧氟沙星反应动力学参数

高锰酸钾浓度/($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	拟合方程	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$K/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
100	$\ln(c/c_0) = -0.005\,5t - 0.019\,1$	0.005\,5	55.000\,0	0.996
125	$\ln(c/c_0) = -0.009\,7t - 0.110\,8$	0.009\,7	77.600\,0	0.989
150	$\ln(c/c_0) = -0.011\,4t - 0.183\,7$	0.011\,4	76.000\,0	0.982
175	$\ln(c/c_0) = -0.013\,9t - 0.191\,8$	0.013\,9	79.428\,6	0.981
200	$\ln(c/c_0) = -0.014\,9t - 0.190\,1$	0.014\,9	74.500\,0	0.982

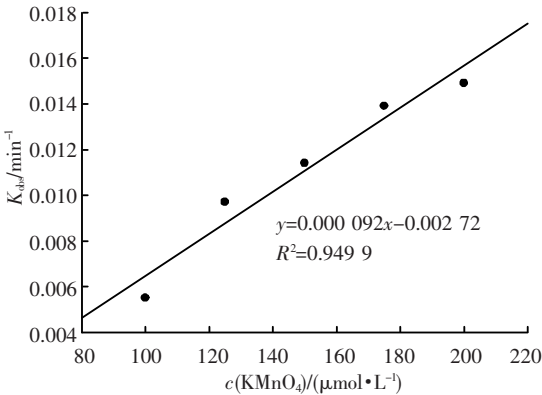


图 3 高锰酸钾浓度与氧氟沙星假一级反应速率常数的关系

2.3 pH 值对反应速率的影响

控制反应温度为 21 ℃,氧氟沙星和高锰酸钾的初始浓度分别为 10 $\mu\text{mol/L}$ 和 500 $\mu\text{mol/L}$,采用缓冲溶液控制反应 pH 在所需值,考察 pH 值对高锰酸钾氧化氧氟沙星反应速率常数的影响,结果如图 4、表 2 所示。从图 4 可以看出,pH 是影响

反应速率的重要因素。pH 在 4 ~ 10,反应速率常数的变化范围为 44 ~ 835 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。pH < 6 时,反应相对较快;pH 为 6 ~ 8 时,反应相对较慢且变化不大,pH = 8 时,反应速率常数达到最小值;pH > 8 时,反应速率常数变化不大,但大于 pH 为 7 ~ 8 时的数值。

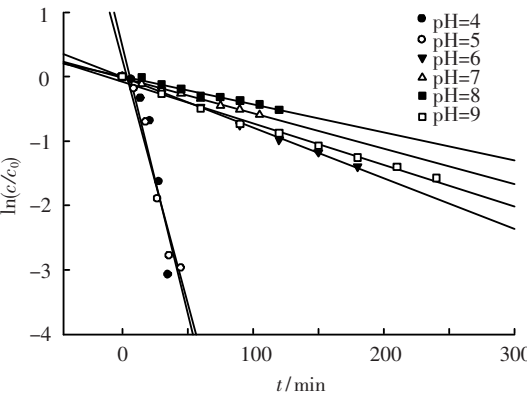


图 4 不同 pH 条件下高锰酸钾氧化氧氟沙星的拟合曲线

实验过程中所用缓冲体系为乙酸-乙酸钠缓冲体系(pH4~5)、磷酸盐缓冲体系(pH6~8)及硼酸-硼砂缓冲体系(pH9)。相关研究结果认为, 乙酸-乙酸钠缓冲体系及硼酸盐缓冲体系对高锰酸钾氧化有机物的动力学常数影响较小, 而磷酸

盐缓冲体系对高锰酸钾氧化有机物的动力学常数存在影响^[12-13], 因此, 高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应速率常数在 pH 4~5 时呈现较大数值, 相比 pH 6~9 高出一个数量级, 可能与实验过程中使用的缓冲溶液有关。

表 2 不同 pH 条件下高锰酸钾氧化氧氟沙星的动力学参数

pH	拟合方程	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$K/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
4	$\ln(c/c_0) = -0.083\,5\,t + 0.501\,5$	0.083\,5	835	0.838\,7
5	$\ln(c/c_0) = -0.080\,7\,t + 0.340\,2$	0.080\,7	807	0.934\,4
6	$\ln(c/c_0) = -0.007\,9\,t - 0.000\,6$	0.007\,9	79	0.997\,6
7	$\ln(c/c_0) = -0.005\,5\,t - 0.019\,1$	0.005\,5	55	0.996\,1
8	$\ln(c/c_0) = -0.004\,4\,t + 0.010\,9$	0.004\,4	44	0.979\,8
9	$\ln(c/c_0) = -0.006\,4\,t - 0.081\,2$	0.006\,4	64	0.992\,0

2.4 温度对反应速率的影响

用低温恒温槽控制反应温度在设定值, 氧氟沙星初始浓度为 10 μmol/L, 高锰酸钾初始浓度为 100 μmol/L, pH 为 7, 考察反应体系温度对高锰酸钾氧化氧氟沙星的动力学影响, 结果如图 5 所示, 各反应在不同温度下的反应速率常数等动力学参数见表 3。由图 5 可以看出, 随着温度的升高高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应速率随之增加。当温度升高时, 反应体系中分子的平均动能增加, 活化分子量也会增加, 这就使得反应过程中分子的有效碰撞次数增多, 从而增加了氧化反应的速率^[14]。

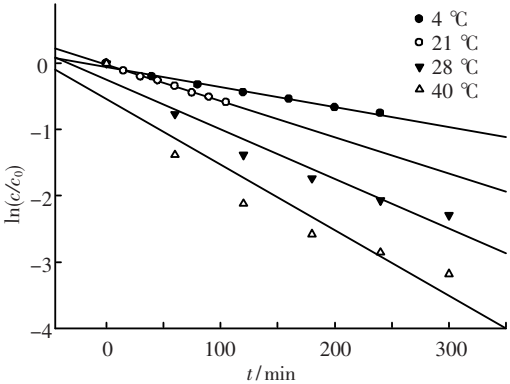


图 5 不同温度条件下高锰酸钾氧化氧氟沙星拟合曲线

表 3 不同温度条件下高锰酸钾氧化氧氟沙星反应动力学参数

温度/℃	拟合方程	$K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$K/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
4	$\ln(c/c_0) = -0.003\,0\,t - 0.051\,4$	0.003\,0	30	0.987\,0
21	$\ln(c/c_0) = -0.005\,5\,t - 0.019\,1$	0.005\,5	55	0.996\,1
28	$\ln(c/c_0) = -0.007\,5\,t - 0.250\,2$	0.007\,5	75	0.951\,3
40	$\ln(c/c_0) = -0.014\,1\,t - 0.248\,7$	0.014\,1	141	0.942\,4

Arrhenius 方程如式(4)所示:

lnK = lnA - $\frac{E_a}{RT}$ (4)

式中: A 为频率因子; E_a 为反应活化能; R 为气体通用常数(8.314), T 为热力学温度。根据式(4), 将 ln K 与 1/T 进行线性拟合, 结果见图 6。根据图中拟合直线的斜率可计算出高锰酸钾氧化氧氟沙星的活化能^[15]为 30.463 3 kJ · mol⁻¹。一般化学反应活化能在 60~250 kJ · mol⁻¹, 从上面的计算结果可知, 此氧化反应的活化能比一般反应要低, 所以, 此反应相对容易发生。

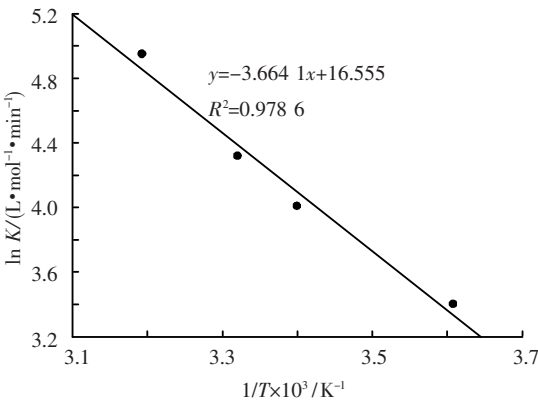


图 6 氧氟沙星温度与 ln K 关系曲线

3 结 论

1) 高锰酸钾能有效去除水中氧氟沙星, 选取的反应时间内高锰酸钾对氧氟沙星的去除率可达 80 % 以上.

2) 高锰酸钾与氧氟沙星的反应总体为二级反应, 对高锰酸钾和氧氟沙星均为一级反应. 在 pH 为 7、温度为 21 ℃、高锰酸钾和氧氟沙星的初始浓度分别为 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 $\mu\text{mol/L}$ 时, 二级反应速率常数为 55 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

3) pH 值对高锰酸钾去除氧氟沙星的反应速率常数有一定影响, 在酸性和碱性条件下氧氟沙星的氧化反应相对较快, 而在偏中性的条件下反应相对较慢.

4) 温度对高锰酸钾氧化氧氟沙星的反应速率存在影响, 温度升高时氧化反应的反应速率随之增大. 计算得出氧化反应的表现活化能为 30.510 7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明此氧化反应相对容易发生.

参考文献:

- [1] 李慧珍, 章成峰, 高秀香, 等. 强酸性环境中氧氟沙星的荧光光谱与质子化作用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1308 – 1312.
- [2] 姚武. 化学发光和电化学发光分析检测氟喹诺酮药物的研究进展[J]. 黄山学院学报, 2010, 12(3): 46 – 51.
- [3] HAQUE M M, MUNEEER M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007(145): 51 – 57.
- [4] MIAN X S, BISHAY F, CHEN M, *et al.* Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(13): 3533 – 3541.
- [5] HAPESHI E, Achilleos A, VASQUEZ M I, *et al.* Drugs degrading photocatalytically: kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions [J]. Water Research, 2010, 44(6): 1737 – 1746.
- [6] PENG X Z, ZHANG K, TANG C, *et al.* Distribution pattern, behavior, and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China[J]. Environ Monit, 2011(13): 446 – 454.
- [7] ZHANG H C, HUANG C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide[J]. Environ Sci Technol, 2005(39): 4474 – 4483.
- [8] 吴健, 熊振湖. UV/Fenton 法对诺氟沙星的降解与矿化[J]. 天津城市建设学院学报, 2008, 14(4): 259 – 262.
- [9] BAUTITZ I R, NOGUEIRA R F P. Degradation of tetracycline by photo-fenton process-solar irradiation and matrix effects[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007(187): 33 – 39.
- [10] MURUGESAN K, CHANG Y, KIM Y, *et al.* Enhanced transformation of triclosan by laccase in the presence of redox mediators[J]. Water Res, 2008(44): 298 – 308.
- [11] 李羚, 胡丽丽, 于瀛. 高锰酸钾复合药剂对含藻类污染水的处理研究[J]. 农业与技术, 2011, 31(4): 88 – 90.
- [12] 庞素艳, 江进, 马军, 等. 络合剂强化 KMnO_4 氧化降解酚类化合物的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17): 85 – 88.
- [13] JIANG Jin, PANG Suyan, MA Jun, *et al.* Role of ligands in permanganate oxidation of organics[J]. Environ Sci Technol, 2010(44): 4270 – 4275.
- [14] 任广军, 翟玉春, 田彦文, 等. 用高锰酸钠氧化法去除水中的苯胺[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1998, 19(2): 1 – 4.
- [15] NAIK P N, CHIMATADAR S A, NANDIBEWOOR S T. Kinetics and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agent, norfloxacin, by alkaline permanganate: a mechanistic study [J]. Ind Eng Chem Res, 2009(48): 2548 – 2555.

(编辑 刘 彤)