

环境保护

改性 Ge/TiO₂ 催化剂降解环丙沙星的研究

杜晓晴 马秀兰* 张婧 顾芳宁 由迪姝 孙萌 王继红
(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: **目的** 抗生素的大量使用和肆意排放给人类生存环境和身体健康带来极大危害。制备合理、有效、无二次污染的光催化剂是光催化处理抗生素废水技术的一种重要手段。**方法** 采用溶胶-凝胶法制备掺杂 Ge 的改性 Ge/TiO₂ 催化剂, 分析其不同环境条件下对废水中环丙沙星 (ciprofloxacin, CPLX) 的光催化降解效果, 探讨不同催化剂浓度、光源、光照时间、pH、水中共存离子 Cl⁻、NO₃⁻ 浓度, 5 个因素对环丙沙星降解率的影响。**结果** 改性 Ge/TiO₂ 催化剂具有良好的光催化降解性能, 反应符合 L-H 动力学方程, 降解过程表现为伪一级反应。在紫外光下, 环丙沙星初始浓度为 10mg/L, pH 为 7.5, 催化剂浓度 1.5g/L, 光照时间 150min 时, 降解率最高。推测了改性 Ge/TiO₂ 催化剂光催化机理, 反应基本发生在催化剂表面, 降解环丙沙星过程主要是自由基反应。**结论** 在最佳条件下, 对环丙沙星降解率达到 97.99%。

关键词: 改性; Ge/TiO₂; 降解; 环丙沙星

中图分类号: R523, R978.1 **文献标志码:** A

Effects of different environmental conditions on the degradation of ciprofloxacin using modified Ge/TiO₂

Du Xiao-qing, Ma Xiu-lan, Zhang Jing, Gu Fang-ning, You Di-shu, Sun Meng and Wang Ji-hong
(Jilin Agricultural University, School of Resources and Environment, Changchun 130118)

Abstract Objective The extensive use and wanton emission of antibiotics have brought great harm to the human living environment and physical health. The preparation of reasonable and effective photocatalyst without secondary pollution is an important means of photocatalytic treatment of antibiotic wastewater. **Methods** The modified Ge/TiO₂ catalyst doped with Ge was prepared using the sol-gel method, and the photocatalytic degradation effects of ciprofloxacin (ciprofloxacin, CPLX) in waste water under different environmental conditions were analyzed. The concentration of different catalysts, light source, light time, pH, the concentrations of Cl⁻ and NO₃⁻ coexistent in water were discussed, and five factors were applied to cyclopropyls and used to determine the effects on the degradation rates. **Results** The modified Ge/TiO₂ catalyst had good photocatalytic degradation performance, and the reaction accorded with the L-H kinetic equation. The degradation process was pseudo first order reaction. Under UV light, the initial concentration of ciprofloxacin was 10mg/L, pH was 7.5, the catalyst concentration was 1.5g/L, and the highest degradation rate was achieved when light time was 150min. It is speculated that the photocatalytic mechanism of the modified Ge/TiO₂ catalyst basically occurred on the surface of the catalyst. The degradation of ciprofloxacin was mainly a radical reaction. **Conclusion** Under the optimum conditions, the degradation rate of ciprofloxacin reached 97.99%.

Key words Modification; Ge/TiO₂; Degradation; Ciprofloxacin

收稿日期: 2018-08-15

基金项目: 吉林省科技厅重大科技专项 (No. 2018020101018SF)

作者简介: 杜晓晴, 女, 生于 1992 年, 硕士, 研究方向为水污染处理技术; E-mail: 794558463@qq.com

* 通讯作者, E-mail: 49127764@qq.com

环丙沙星 (ciprofloxacin, CPLX) 是合成的第三代氟喹诺酮类抗生素 (fluoroquinolone, FQ), 主要用于尿路感染、性传播疾病和皮肤感染。大多数 FQ 药物在体内不能完全代谢, 作为代谢产物排出体外^[1], 随污水进入污水处理厂, 传统的污水生物处理方法不能完全降解药品化合物的残留物, 会进入到水环境中, 残留在地表水、地下水或沉积物中^[2]。在水环境中存在这些广谱抗生素可能通过诱导细菌耐药性的增殖对生态系统和人类健康产生长期破坏性影响^[3-4], 因此去除水中环丙沙星带来的污染刻不容缓。有研究报道, 可通过不同的物理化学方法, 如吸附、芬顿氧化、光解和光催化可去除水中 CPLX^[5-7], 但常规方法并不能完全去除 CPLX, 还会造成二次污染。

目前, TiO₂ 光催化技术由于其高效、节能、无二次污染等优点而逐渐成为国内外研究者关注的热点^[8-9], 在废气废水净化、抗菌环保等领域有着广泛的应用前景。Hassani 等^[10] 将纳米 TiO₂ 负载与蒙脱石上并结合超声系统, 对环丙沙星的催化降解效率可达到 65.01%。郑曦等^[11] 制备的碳包覆 TiO₂ 复合纳米纤维具有很好的光催化性能, 对盐酸环丙沙星的降解率达到 85.8%。由于合成催化剂的复杂性, 且所制得的催化剂易在光催化过程中发生团聚, 影响降解效率。为了解决这一缺点, Shi 等^[12] 合成了一种 TiO₂ 和 Cu₂O 的复合材料, 这种催化剂需要较高的光强照射 (500W), 所需能耗较高。因此, 开发具有优异性能、低能耗和复合结构的催化剂是必要的。

使用掺杂剂可显著提高光催化剂的活性, 在 Stengl 等^[13] 的研究中表明, TiO₂ 和 Ge 之间的相互作用可以提高催化剂吸附能力, 从而提高光催化活性。锗掺杂的 TiO₂ 可增强对化学试剂的降解^[13]。在高性能催化材料的开发中, 环境因素与催化剂的相互作用也是一个重要的研究课题。李雪银等^[14] 在 TiO₂ 和 ZnO 光催化降解敌百虫的研究中, 探究农药初始浓度、农药初始 pH 值、光催化剂投加量、光照时间及不同光源对敌百虫降解率的影响。

本实验采用溶胶-凝胶法制备了改性 Ge/TiO₂ 催化剂, 以环丙沙星为目标降解物, 考察不同环境因素初始浓度、pH、催化剂浓度、光照时间及水中共存离子 Cl⁻、NO₃⁻ 对光催化降解效率的影响, 并分析光催化降解机理。新型掺杂材料的实验测试性, 使得有可能找出用于进一步必要研究的新型有前景的系统。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

环丙沙星 (标准品) 采自上海晶纯生化科技股份有限公司; Ge-132 Sigma Aldrich 公司; 甲醇 (色谱纯)、无水乙醇、钛酸丁酯、冰乙酸、硝酸、甲酸、盐酸、氢氧化钠、氯化钠和硝酸钠均为分析纯, 采自北京化工厂。

1.2 试验仪器

AT-250 型精密分析天平 (瑞士 Mettler 公司); DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海垒固仪器有限公司); HJ-3 恒温磁力搅拌器 (金坛市精达仪器制造厂); CQ-G43 程序控温马弗炉 (洛阳纯青炉业有限公司); TP310 pH 计 (北京时代新维测控设备有限公司); waters 超高压液相色谱仪 (美国 Waters 公司)。

2 试验方法

2.1 催化剂的制备

将 25mL 无水乙醇、2mL 钛酸丁酯、1mL 冰乙酸、1mL 去离子水、1mL 硝酸混合磁力搅拌 30min 的溶液 A 和 0.3%Ge-132 和 2mL 异丙醇搅拌的溶液 B 混合, 陈化烘干, 550℃ 煅烧 3h, 得到改性的 Ge/TiO₂ 的催化剂。

2.2 光催化反应仪器

光催化试验在一个自制石英玻璃反应器中进行, 如图 1 所示。汞灯 (紫外光灯) 作为反应的光源, 光源位置在反应器上方距离反应液 15cm 处。将新制得催化剂加入到环丙沙星溶液中, 放入蠕动泵, 通入空气, 同时打开磁力搅拌器搅拌, 避光搅拌 30min, 使催化剂达到吸附-脱附平衡。然后打开光源, 取样, 经 0.22μm 微孔滤膜后, 测定环丙沙星的浓度。

2.3 试验设计

(1) 不同光照时间对 CPLX 降解效果的影响: 配

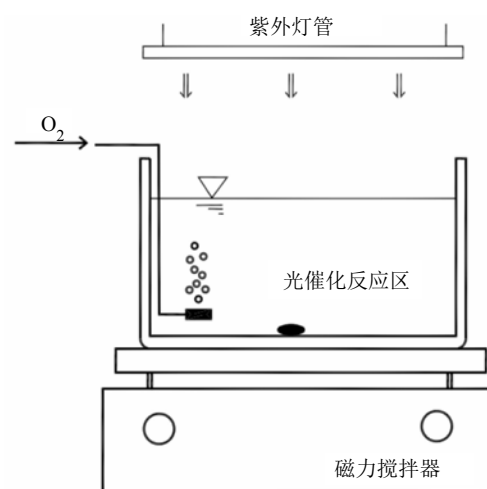


图 1 光催化反应装置图

Fig. 1 A diagram of a photocatalytic reaction device

制 CPLX 初始浓度 10mg/L, Ge/TiO₂ 催化剂浓度 1.5g/L, 光照时间 150min, 经 0.22μm 微孔滤膜后, 测定 CPLX 的浓度。

(2) 不同催化剂浓度对 CPLX 降解效果的影响:

配制 Ge/TiO₂ 催化剂浓度 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0g/L, CPLX 初始浓度 10mg/L, 初始 pH7.5, 紫外光照射, 确定 Ge/TiO₂ 催化剂的最佳投入量。

(3) 不同光源对 CPLX 降解效果的影响:

采用紫外光源(高压汞灯)、可见光源(氙灯)、避光, CPLX 初始浓度 10mg/L, pH7.5, Ge/TiO₂ 催化剂浓度 1.5g/L。

(4) 背景溶液不同 pH 对 CPLX 降解效果的影响:

用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值, pH 值分别为 3.5、5.5、6.5、7.5、8.5 和 10.5, CPLX 初始浓度 10mg/L, Ge/TiO₂ 催化剂浓度 1.5g/L, 紫外光照射。

(5) 水中共存 Cl⁻、NO₃⁻ 对 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解 CPLX 的影响: 用 NaCl 和 NaNO₃ 调节溶液中 Cl⁻、NO₃⁻ 的浓度, Cl⁻、NO₃⁻ 的浓度分别为 0.02、0.04、0.06 和 0.08mmol/L, CPLX 初始浓度 10mg/L, 初始 pH7.5, Ge/TiO₂ 催化剂浓度 1.5g/L, 紫外光照射。

2.4 CPLX 的测定的仪器条件

超高压液相色谱仪(UPLC)配置紫外检测器和 C₁₈ 色谱柱(2.1mm×100mm, 1.7μm), 流动相 V_(甲醇):V_(水)=35:65, 水中含 0.5% 甲酸, 流动相流速为 0.3mL/min, 柱温 40℃, 进样量 5μL, 紫外检测波长为 277nm, 保留时间 1.02min。CPLX 的色谱图如图 2 所示。

3 结果与讨论

3.1 光照时间对 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解 CPLX 的影响

不同反应时间对 CPLX 去除效果的影响如图 3 所示。由图 3 可知, CPLX 降解过程分为快速降解阶段和慢速平衡阶段。在 0~30min 降解率为 61.99%, 反应 90min 时, 降解率达到 92.48%; 到 150min, 降解率比 90min 时仅上升了 1.1%。研究结果与张凌等^[15]对甲基苯磺酸废水光催化氧化处理的研究结果一致。造成这种现象的原因主要有两种: 一是随着光催化时间的延长, 溶液中 CPLX 的浓度降低, 增大了光子的散射, 降低了光子利用率; 二是随着光催化反应时间的延长, 光催化剂表面吸附积累的中间产物过多, 减少了颗粒表面活性粒子的含量, 因此光催化降解率不能持续提高。从本试验可以看出, 光催

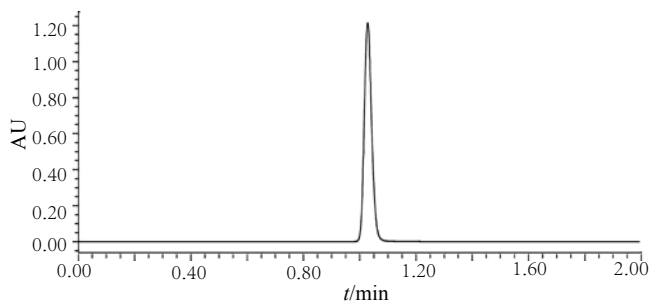


图 2 环丙沙星标准样品的 UPLC 图

Fig. 2 Chromatogram of ciprofloxacin standard mixture

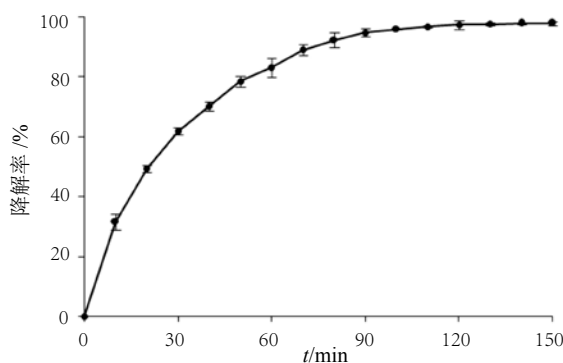


图 3 光照时间对 CPLX 光催化降解率的影响

Fig. 3 Effect of illumination time on photocatalytic degradation rate of CPLX

化效率在反应 150min 为最适宜反应时间。

将试验数据作 $\ln(C_0/C_t)$ 对 (t) 曲线图, 线性拟合结果如图 4 和表 1。由图 4 和表 1 可知 $\ln(C_0/C_t) \sim t$ 的相关系数 r 为 0.9942, 表明 Ge/TiO₂ 光催化降解反应的动力学可以用伪一级动力学方程进行描述。

有研究者认为非 Langmuir 光催化降解反应的速率方程遵循 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 动力学模型^[16-17]。

(1)

其中 r 是反应速率, kr 是反应速率常数, K 是反应物吸附常数, θ 是 CPLX 吸附在 Ge/TiO₂ 表面的分数, C 是在不同时间 t 的 CPLX 的浓度。在较低 CPLX 初始浓度即 $KC \ll 1$ 时, (2) 简化为:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_0 t \quad (2)$$

其中: $k_0 = k_i K$

积分得到式 (3):

其中 C_0 是 CPLX 的初始浓度, C_t 是在时间 t 的 CPLX 的浓度, k_0 是伪一级反应速率常数 (min), t 是反应时间 (min)。反应速率常数 (k_0) 可以从 $\ln(C_0/C_t)$ 对 (t) 的曲线的斜率计算。

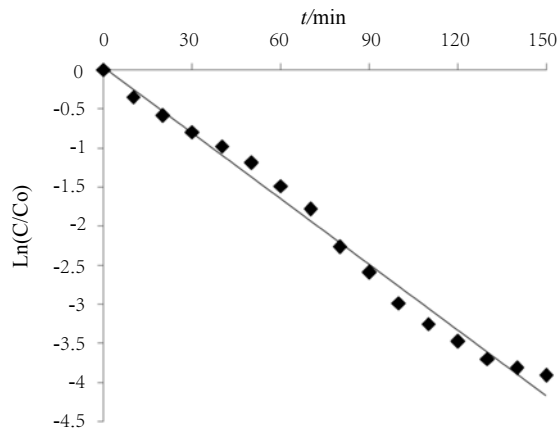


图 4 光照时间对 CPLX 光催化降解率的影响

Fig. 4 Effect of illumination time on photocatalytic degradation rate of CPLX

表 1 改性 Ge/TiO₂ 对 CPLX 光催化降解动力学方程及参数

Tab. 1 Kinetic equation and parameters for photocatalytic degradation of CPLX by modified Ge/TiO₂

| 动力学方程 | R^2 | r | 反应速率常数 k/min | 半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$ |
|---------------------------------|--------|--------|-----------------------|--------------------------|
| $\ln(C/C_0) = -0.028x + 0.0296$ | 0.9885 | 0.9942 | 0.0280 | 24.8 |

3.2 不同 Ge/TiO₂ 浓度对 CPLX 降解效果的研究

通过改变 Ge/TiO₂ 催化剂的浓度, 考察不同 Ge/TiO₂ 催化剂的浓度对 CPLX 的光催化降解的影响, 从图 5 中可见, 不同 Ge/TiO₂ 催化剂的浓度对光催化降解的趋势相同, 均随反应时间的增加环丙沙星的去除率也在增大, 这是因为随着光照时间的增加, 体系中产生的光致空穴和·OH 越来越多, 氧化 CPLX 也越多, 说明不同 Ge/TiO₂ 催化剂的浓度对 CPLX 均有光催化作用。在试验所选催化剂的浓度范围内, 当 Ge/TiO₂ 催化剂的浓度为 1.5g/L 时, CPLX 的去除率达到最大值为 97.99%, 比未投加催化剂时 CPLX 的降解率高 87.47%, 比催化剂的浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0g/L 时降解率分别提高 31.91%、5.13%、11.52%、19.94% 和 27.23%。当催化剂的浓度较小时, 不能有效利用入射光中的光子, 减少活性物质的生成, 降低光催化反应速率。随着催化剂浓度的增加, 光子利用率也随之提高, 产生了更多的活性物质, 形成更多的电子空穴对, 活性氧数量可以显著增加, 有益于 CPLX 光催化降解效率的上升。溶液中催化剂浓度超过定值时, 催化剂粒子对入射光的散射^[18], 会造成光强在溶液中的衰减, 影响 Ge/TiO₂ 催化剂对光照能量的吸收, 光子利用率降低, 从而降低了催化效果。同时过多的投加催化剂也造成了催化剂的浪费, 使废水处理成本增加。本试验确定存在 Ge/

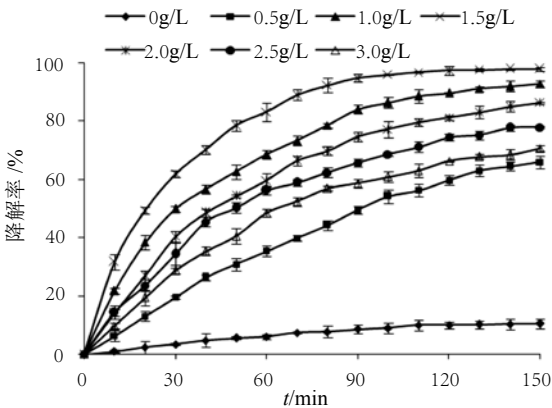


图 5 Ge/TiO₂ 催化剂浓度对 CPLX 降解率的影响

Fig. 5 Effect of Ge/TiO₂ composite catalyst dosage on CPLX degradation rate

TiO₂ 催化剂浓度最佳浓度为 1.5g/L, 与郭靖茹等^[19]用 Cu 掺杂 TiO₂ 光催化剂降解有机染料的研究结果一致。

3.3 不同光源对 CPLX 降解效果的影响

根据光化学定律, 只有被分子吸收的光子, 才能引发有效的光化学反应, 不同光源对 CPLX 降解曲线如图 6 所示。从图 6 可见, 紫外光照射 Ge/TiO₂ 催化剂光催化效果较好, 降解率可达到 97.99%, 比模拟日光高 29.5%, 避光条件下, CPLX 降解率最低, 降解率仅为 13.64%。这是由于紫外光比日光有更多的能量, 紫外线的照射强度对光催化反应效果有直接影响, 光照越强 (也即光子越多) 就能引发更多的光催化反应, 对目标污染物的降解能力强。UV/Ge/TiO₂ 的添加, 增加了光生电子的活跃性, 发生电子跃迁。在相同的反应条件下, 对 CPLX 降解效果为紫外光/(Ge/TiO₂)>日光/(Ge/TiO₂)>避光。与罗力莎等^[20]研究不同光源下负载型银掺杂二氧化钛光催

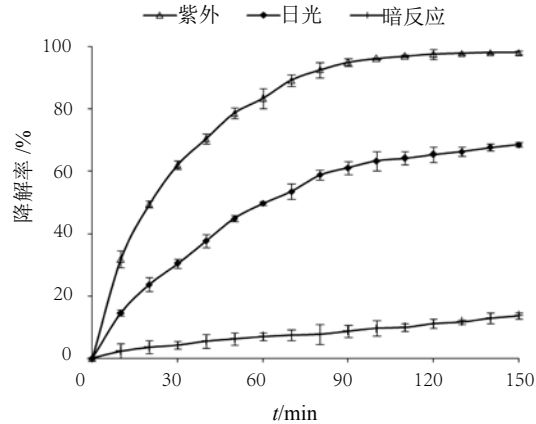


图 6 不同光源对 CPLX 光催化降解率的影响

Fig. 6 Effect of different light sources on photocatalytic degradation rate of CPLX

化降解盐酸四环素结果相同。因此选用紫外光/(Ge/TiO₂)为最佳反应体系。

3.4 背景液不同 pH 对 CPLX 降解效果的影响

不同背景溶液 pH 降解环丙沙星率如图 7 所示。从图 7 中可见,随着溶液初始 pH 值的升高,降解率呈先增大后减小趋势,当背景溶液 pH 为 7.5 时,环丙沙星的降解效率达到最大,为

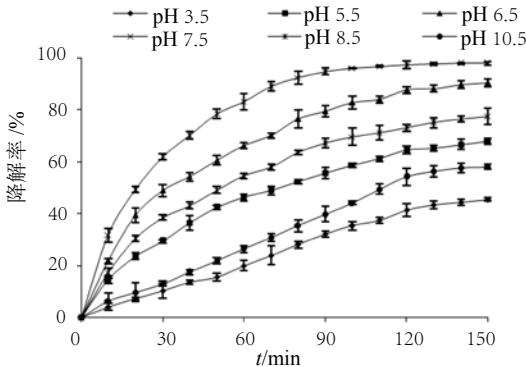
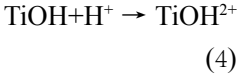


图 7 溶液初始 pH 对 CPLX 光催化降解率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on photocatalytic degradation rate of CPLX 97.99%。不同背景溶液 pH 对 CPLX 降解率影响为 pH7.5>6.5>8.5>5.5>10.5>3.5。这是因为 TiO₂ 的零电荷点 (pzc)pH 为 6.25^[21] 其表面的电离状态可以在酸性和碱性条件下分别被质子化和去质子化。

TiO₂ 表面在酸性介质 (pH<6.25) 中保持带正电荷,在碱性介质 (pH>6.25) 中带负电荷。由于 CPLX 对 pH 存在依赖性,在酸性条件下, CPLX 带正电荷,这与 TiO₂ 表面相同,导致它们之间相互排斥。TiO₂ 和 CPLX 在碱性条件下带负电,两者之间的相斥现象导致较低的反应速率。当 pH=7.5 时, CPLX 的降解率较高,是由于 CPLX 的 NH₂⁺ 和 COOH 基团的可用质子根据式 (4)~(5) 与 TiO₂ 表面离子发生共同反



应。此外,在弱碱性下,还可以通过足够的氢氧根离子产生许多羟基自由基^[22],加速 CPLX 降解。在中性和微碱性条件下,较利于 CPLX 的降解。试验结果与 AN 等^[23]的研究结果相同。

3.5 水中共存 Cl⁻、NO₃⁻ 对 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解 CPLX 的影响

溶液中不同浓度 Cl⁻ 对环丙沙星光催化效果的影响如图 8 所示。从图 8 中可见,随着溶液中 Cl⁻ 浓度的增加, CPLX 的降解率均下降,当添加量为 0.02、0.04、0.06 和 0.08mmol/L 时,比未添加时 CPLX 的

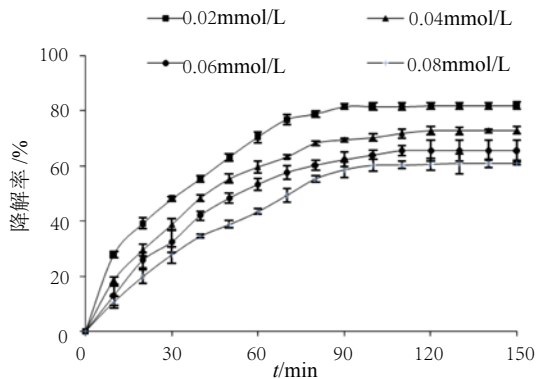


图 8 Cl⁻ 对 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解 CPLX 的影响
Fig. 8 Effect of Cl⁻ on photocatalytic degradation of CPLX by Ge/TiO₂ catalyst

降解率下降了 16.02%、25%、32.29% 和 37.01%。由此可见,溶液中 Cl⁻ 的存在对光催化反应产生了抑制作用,随着 Cl⁻ 添加量的增多对 CPLX 抑制效果越强。一方面是由于 Cl⁻ 可以与水分子在 TiO₂ 表面上竞争吸附,阻断了 TiO₂ 的活性位点,羟基自由基的产生减少,这与 Satyen 等^[24]对二氧化钛降解水中 3-硝基苯磺酸的研究结果一致。另一方面可能是由于光照过程中,Cl⁻ 清除了反应体系中的氧活性物质,抑制了自敏化光解。推测除自敏化光解外,光致脱氯过程也受到了抑制,Araki 等^[25]研究表明酸性或中性条件下,Cl⁻ 的存在能够抑制西他沙星的光致脱氯过程,减慢其降解速率。

从图 9 中可看出,随着 NO₃⁻ 添加浓度的增多,其对 CPLX 光催化效率抑制能力越强,添加量分别为 0.02、0.04、0.06 和 0.08mmol/L 时,比未添加时对 CPLX 光催化降解率降低了 15.31%、24.09%、37.44% 和 45.79%。NO₃⁻ 广泛存在于水体环境中,其光学性质不稳定,能够直接光解产生多种活性中间体,是水中 OH

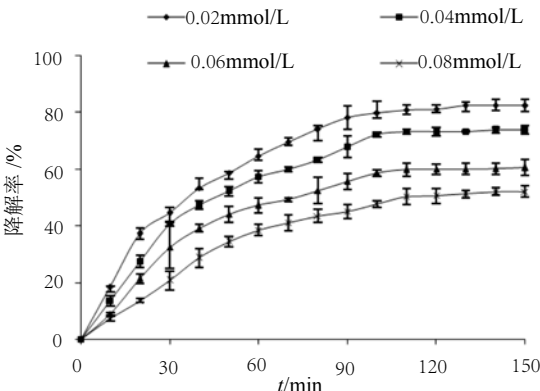


图 9 NO₃⁻ 对 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解 CPLX 的影响
Fig. 9 Effect of NO₃⁻ on photocatalytic degradation of CPLX by Ge/TiO₂ catalyst

的主要来源, NO₃⁻ 光解过程中产生了 NO₂⁻、OH 和 NO₂, 一方面, ·OH 和 ·NO₂ 具有强氧化性, 能够通过光敏作用加速有机物的光解, 另一方面, NO₂⁻ 能够碎灭 ·OH, 抑制自敏化光解。Islam 等^[26] 的研究中也表明 Cl⁻、NO₃⁻ 的存在不利于二氧化钛对纺织废水和皮革废水的光催化降解。并且 Na⁺ 离子易捕获溶液中光生电子或易被溶液中的光生空穴氧化, NO₂⁻ 与 ·OH 的也可产生反应, 抑制了目标抗生素的自敏化光解, 也可能由于 NO₃⁻ 竞争光子, 产生光掩蔽效应抑制了光解, 杨凯等^[27] 也证实 NO₃⁻ 由于光掩蔽效应抑制利奈唑酮的模拟日光降解。

3.6 Ge/TiO₂ 降解机理

在非均相光催化体系中, 主要是反应物在溶液中和催化剂表面。因此本文根据相关文献分析推测 CPLX 在液相光催化体系中, Ge/TiO₂ 降解机理主要是:

(1)CPLX 分子在溶液中发生自敏化反应, 或与光生空穴生成的羟基自由基和超氧自由基反应 (图 10A), 脱氟脱羧和侧链断裂, 最后降解。

(2)CPLX 分子吸附在催化剂表面发生反应, 分析其发生在催化剂表面的反应主要有 3 种。首先表面电荷转移反应^[27] (图 10B)。通过 CPLX 和光催化剂表面之间的络合, 表面-络合物的光激发, 通过将电子转移到 TiO₂ 导带中, 激发态 CPLX 分子返回到

基态, 电子与 CPLX 分子重组或被转移到吸附的电子受体, 并且形成的自由基将 CPLX 的阳离子进一步转化为降解产物。第二表面反应是半导体价带中产生的光生空穴 (h⁺) 直接氧化吸附的 CPLX^[28-29] (图 10C)。第三是 ·OH/O₂⁻ 介导的表面反应^[30] (图 10D), 即表面结合或吸附的羟基自由基^[30-32], 光生空穴捕获阱与吸附的 CPLX 反应并降解。

Ge 掺杂会引入新的杂质能级, 既可以促进材料的光吸收又能够作为浅势捕获阱, 促进光生电子空穴对的有效分离, 提高光催化活性, 即提高 CPLX 降解效率。

4 结论

采用掺杂量为 0.3% 的改性 Ge/TiO₂ 催化剂, 对不同环境因素下 Ge/TiO₂ 光催化降解 CPLX 的影响研究表明: 反应在 UV 条件下降解效率较高, 反应 150min 后 CPLX 基本完全去除; 反应在中性和碱性条件下更容易降解; CPLX 降解效率随着 Ge/TiO₂ 催化剂浓度的升高呈现先增大后减小的趋势; 水中共存离子 Cl⁻、NO₃⁻ 均抑制 CPLX 光催化降解效率。在 UV 下, 初始 CPLX 浓度为 10mg/L, 最适宜的 pH 条件为 7.5, Ge/TiO₂ 催化剂的浓度为 1.5g/L 时, CPLX 降解率达到最大值, 为 97.99%。反应符合 L-H 伪一级动力学模型。推测改性 Ge/TiO₂ 催化剂光催化降解

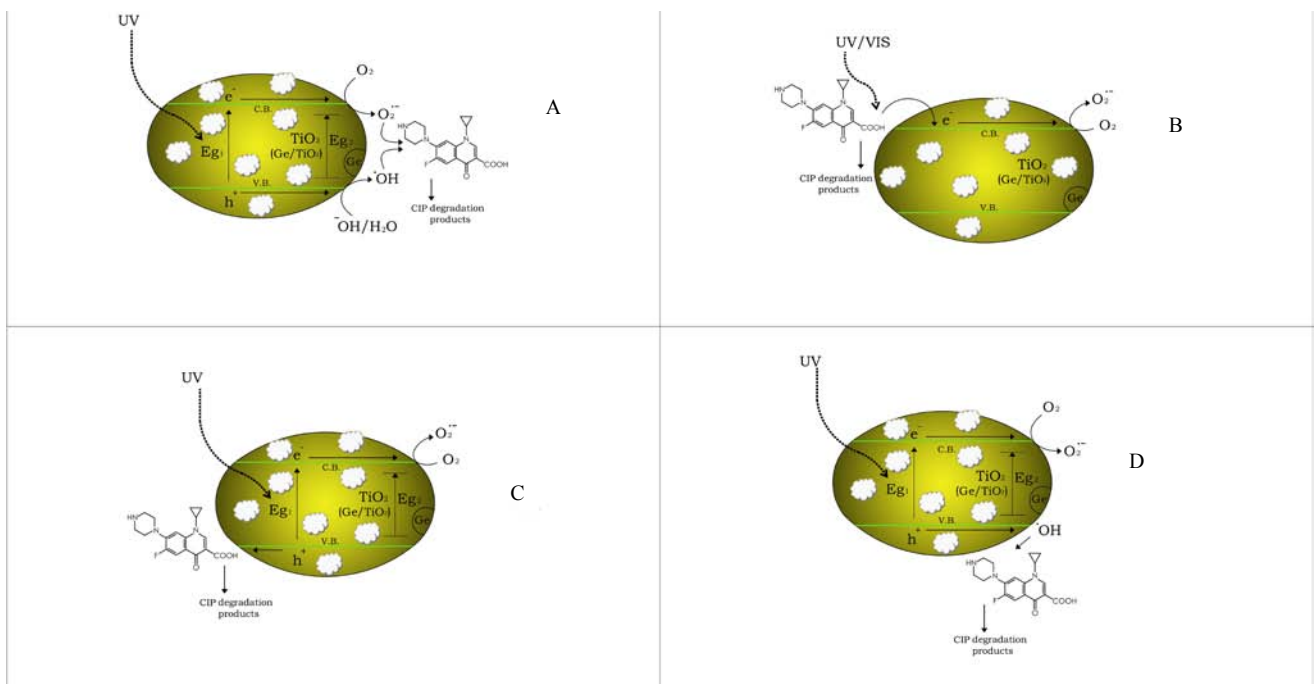


图 10 TiO₂(Ge/TiO₂) 催化机理
Fig. 10 TiO₂(Ge/TiO₂) catalytic mechanism

环丙沙星机理是自由基反应。

参考文献

- [1] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling[J]. *Water Res*, 2007, 41(18): 4164-4176.
- [2] Kümmerer K, Alahmad A, Merschmundermann V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 701-710.
- [3] 程旭, 沈欣悦, 刘梅, 等. 五种喹诺酮类药物体外诱导鸡白痢沙门菌耐药与交叉耐药的研究 [J]. 中国家禽, 2017, 39(9): 20-23.
- [4] An T, Yang H, Li G, *et al*. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Appl Catal B Environ*, 2010, 94(3): 288-294.
- [5] 姜鹏, 李一兵, 童雅婷, 等. 氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(7): 2443-2450.
- [6] 杨文焕, 王超慧, 高乃云, 等. 环丙沙星在水中的高级氧化去除方法研究进展 [J]. 应用化工, 2016, 45(10): 1959-1964.
- [7] Doorslaer X V, Demeestere K, Heynderickx P M, *et al*. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption[J]. *Appl Catal B Environ*, 2011, 101(3-4): 540-547.
- [8] Mahy J G, Lambert S D, Léonard L M, *et al*. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂: Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2016, 329: 189-202.
- [9] 赵占中, 谢银德, 张冰, 等. 掺杂改性 TiO₂ 可见光光催化降解研究的最新进展 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(1): 92-105.
- [10] Hassani A, Khataee A, Karaca S, *et al*. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite[J]. *Ultrason Sonochem*, 2016, 35(Pt A): 251-262 郑曦, 陈思英, 陈震, 等. 碳包覆 TiO₂-CeO₂ 纤维的制备及其光催化降解盐酸环丙沙星 [J]. 应用化学, 2013, 30(11): 1326-1332.
- [11] Shi Y, Yang Z, Wang B, *et al*. Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu₂O-TiO₂ composite[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 119(2): 311-320.
- [12] Stengl V, Grygar T M, Opluštil F, *et al*. Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 227-228(16): 62-67.
- [13] 李雪银, 朱丽珺, 张海洋, 等. TiO₂ 和 ZnO 光催化降解敌百虫的影响因素研究 [J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10): 1873-1879.
- [14] 张凌, 常志显, 张跃培, 等. 对甲基苯磺酸废水光催化氧化处理的正交试验研究 (英文) [J]. 化学研究, 2010, 21(3): 54-58.
- [15] Lazar M A, Varghese S, Nair S S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates[J]. *Catalysts*, 2012, 2(4): 572-601.
- [16] Subramonian W, Wu T Y. Effect of enhancers and inhibitors on photocatalytic treatment of methylene blue[J]. *Water Air Soil Poll*, 2014, 225(4): 1922-1937.
- [17] 李大军, 贺惠, 杨丽. TiO₂-Ag₃PO₄ 光催化剂的制备及其紫外光催化性能 [J]. 化工环保, 2016, (1): 53-58.
- [18] 郭靖茹, 韩枫, 李春荣, 等. Cu 掺杂 TiO₂ 光催化剂降解有机染料的研究 [J]. 应用化工, 2016, 45(4): 653-656.
- [19] 罗力莎, 邹东雷, 陈宇溪, 等. 负载型银掺杂二氧化钛光催化降解盐酸四环素特性研究 [J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(9): 820-824.
- [20] Qamar M, Muneer M. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin[J]. *Desalination*, 2009, 249(2): 535-540.
- [21] An T, Xiong Y, Li G, *et al*. Synergic effect in degradation of formic acid using new photoelectrochemical reactor[J]. *Photochem Photobiol A Chem*, 2002, 152(1): 155-165.
- [22] An T, Yang H, Li G, *et al*. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Appl Catal B Environ*, 2010, 94(3): 288-294.
- [23] Gautam S, Kamble S P, Sawant S B, *et al*. Photocatalytic degradation of 3-nitrobenzenesulfonic acid in aqueous TiO₂ suspensions[J]. *J Chem Technol Biot*, 2010, 81(3): 359-364.
- [24] Araki T, Kawai Y, Ohta I, *et al*. Photochemical behavior of sitafloxacin, fluoroquinolone antibiotic, in an aqueous solution[J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(2): 229-234.
- [25] Islam M S, Hossain M M, Islam T S. Effect of pH, ions and ionic strength on TiO₂-mediated photodegradation of brilliant orange[J]. *Dhaka Univ J Sci*, 2010, 58(20): 187-190.
- [26] 杨凯, 葛林科, 那广水, 等. 水中噁唑烷酮类抗生素利奈唑酮的光化学行为 [J]. 科学通报, 2012, 57(26): 2469-2474.
- [27] Palominos R, Freer J, Mondaca M A, *et al*. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, 193(2-3): 139-145.
- [28] 孙静. 二氧化钛光催化体系活性调控机制及稳定性研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2014.
- [29] 韦冰心, 王亭杰, 赵琳, 等. 二氧化钛颗粒表面的光催化反应过程 [J]. 石油化工, 2012, 41(2): 219-223.