

文章编号:1671-6833(2014)01-0055-05

H₂O₂ 助 TiO₂ 可见光催化降解水中的扑草净

李庆奎¹, 周秉彦¹, 唐建军², 陈益清²

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘 要:以 TiO₂-P25 为光催化剂, 内分泌干扰物扑草净作模型污染物, 研究了 H₂O₂ 助 TiO₂ 可见光催化降解扑草净的反应特性. 表明 H₂O₂ 能助 TiO₂ 可见光催化降解扑草净, 反应 120 min 时, 扑草净的降解率达 80%; 反应过程中, 控制溶液体系的 pH 值为 3.0 左右, H₂O₂ 与扑草净的初始浓度比约 45:1 较为适宜; 在扑草净的降解过程中, 甲基、硫基及氨基被氧化脱除, NO₃⁻、SO₄²⁻ 被持续释放出来, TOC 去除率达 70%, 降解终产物为三聚氰酸; 通过对反应体系的光谱分析显示, H₂O₂ 吸附于 TiO₂ 表面形成复合物结构, 在可见光作用下转为自由基等活性物种, 扑草净的降解涉及羟基自由基(·OH)的产生与参与.

关键词:可见光催化; 二氧化钛; 过氧化氢; 扑草净; 羟基自由基

中图分类号: O643.3 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.01.013

0 引言

扑草净(C₁₀H₁₉N₅S)是一种广泛使用的三嗪类除草剂, 被认定为内分泌干扰物质(Endocrine disrupting chemicals, ECDs)^[1], 已得到国际社会深度关注. 扑草净结构稳定, 难以降解, 被微生物矿化过程十分缓慢, 目前对这一环境污染物的去除主要以高级氧化法为主^[2].

TiO₂ 光催化作为一种基于羟基自由基(·OH)过程的高级氧化技术, 在应用于降解水中的扑草净等难生物降解的有机污染物方面具有优势. 但由于 TiO₂ 的光吸收范围限于波长小于 387 nm 的紫外区, 而太阳光谱中紫外部分能量通常不到 5%, 实际应用时需要耗费大量的电能产生紫外光, 致使这一高级氧化技术目前难以推广应用. 从利用太阳能角度出发, 发展 TiO₂ 可见光催化反应势在必行, 此项工作主要集中在对 TiO₂ 进行金属^[3]或非金属^[4]掺杂. 掺杂处理虽可拓宽 TiO₂ 的光吸收范围至可见光区, 也将同时影响 TiO₂ 的稳定性, 且掺杂后的 TiO₂ 能带间隙变窄, 在可见光作用下对有机污染物的降解有选择性^[5]. 此外, 有研究者基于有机染料分子吸收可见光形成激发态的特点, 开发 TiO₂ 可见光催化降解有机染料的

反应体系^[6].

在 TiO₂ 可见光催化降解有机染料的过程中, 反应过程生成中间产物 H₂O₂^[7], 且中间产物 H₂O₂ 的生成是由于有机染料分子的光敏化效应及 TiO₂ 的电子传输作用所致. 另有研究显示^[8], 中间产物 H₂O₂ 虽只是一瞬时产物, 但对有机染料的降解起决定性作用. 基于 H₂O₂ 能助 TiO₂ 可见光响应^[9], TiO₂ 可见光催化反应显示较好的应用前景, 既不需要复杂的掺杂改性处理而影响 TiO₂ 的稳定性, 且扑草净等非染料类有机物也能在此条件下被降解.

1 实验过程

1.1 光催化实验

激发光源采用 CMH-250 型金卤灯光纤照射装置, 功率 200 W, 发光波长范围 380~800 nm, 滤光片规格为 400 nm, 光强 75.9 W/m², 实验条件标记为 Vis; 催化剂采用锐钛矿型 TiO₂(VK-TA18)、金红石型 TiO₂(VK-T25) 及混晶 TiO₂(Degussa 产品), 分别记为 TIO-A、TIO-R 及 TIO-P25, 根据 XRD 及 BET 分析结果, 它们的特征参数见表 1; 模型污染物扑草净(纯度 99.3%)的起始浓度 9 mg/L, 其分子结构式及液相色谱图如图 1 所示.

收稿日期:2013-09-13; 修订日期:2013-11-04

基金项目:深圳市战略性新兴产业发展专项(ZDSY20120619093952884)

通信作者:唐建军(1973-), 男, 湖南东安人, 深圳职业技术学院教授, 博士, 研究方向为污水处理及资源化技术, E-mail: tangjj7384@sina.com.

表 1 TiO₂ 光催化剂的特征参数

Tab. 1 Characteristics of TiO₂ photocatalysts

样品 编号	锐钛型所 占百分比 /%	粒径 /nm	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)/(g·mL)	堆积密度
TiO-A	>99%	20	65	0.38
TiO-R	<1%	35	40	0.45
TiO-P25	85±5%	21	50	0.13

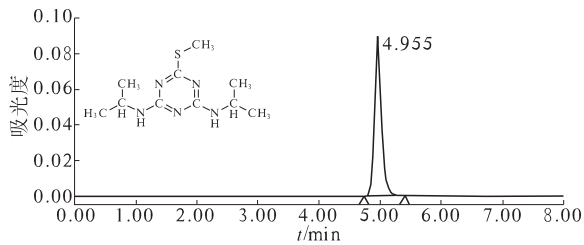


图 1 扑草净的分子结构式及液相色谱图(9 mg/L)

Fig. 1 Molecule structural and HPLC spectra of prometryn(9 mg/L)

实验过程中,先将 100 mL 含扑草净及 TiO₂ 的悬浊液在暗态下搅拌 30 min,再置于反应器中加入过氧化氢进行光催化实验;反应一定时间取样,用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤后进行相关分析.除非特别说明,催化剂浓度为 1.0 g/L,起始 pH 约 3.0.

1.2 分析与测试

扑草净浓度分析采用 Waters 2695 型高效液相色谱仪,进样量 10 μL,流动相 V(乙腈):V(水)=65:35,流速 1.0 mL/min,分离柱 Symmetry C18

5 um,4.6 × 150 mm,2998PDA 检测器,检测波长 λ = 221 nm;分析中间产物三聚氰酸的浓度时,流动相为 V(磷酸盐):V(甲醇) = 95:5,检测波长 λ = 213 nm,磷酸盐溶液为 10 mmol/L 磷酸氢二钾,并用 10 mmol/L 磷酸二氢钾调解 pH 值至 7.4;硫酸根和硝酸根离子的浓度分析采用戴安 DIONEX ISC-1500 型离子色谱仪,分离柱 Ion Pac AS 9-HC (4 mm × 250 mm),电导检测器,淋洗液为 9 mmol/L 碳酸钠(优级纯)溶液,流速为 1.0 mL/min,进样量 25 μL;有机碳的测试采用 TOC-VCPH/CPN 总有机碳分析仪;H₂O₂ 浓度分析采用钛盐光度法检测,检测波长 λ = 385 nm;光吸收性能分析采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计(带积分球配件),以标准 BaSO₄ 为参比,扫描波长范围 350 ~ 500 nm;羟基自由基(·OH)的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计,以浓度 3.0 × 10⁻³ mmol/L 的对苯二甲酸作探针分子,溶液 pH 值 11.

2 结果与讨论

2.1 H₂O₂ 的可见光催化分解

图 2 为不同晶型 TiO₂ 光催化剂经 0.168 mol/L 的 H₂O₂ 浸泡处理后的 UV-Vis 吸收谱图,内附小图为所使用催化剂的 XRD 图.表明经 H₂O₂ 浸泡处理后明显改善了 3 种晶型 TiO₂ 光催化剂对 400 nm 以上可见光的吸收效应,3 种 TiO₂ 光催化剂经 H₂O₂ 浸泡处理后均显淡黄色,经室内自然光照射后则逐渐褪色.

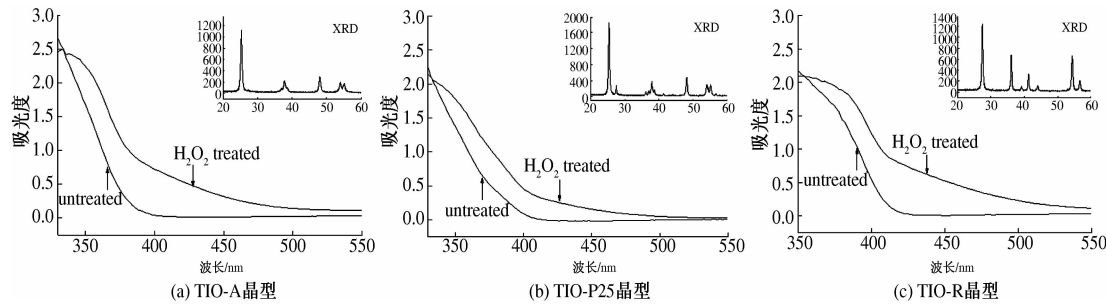


图 2 H₂O₂ 处理对不同晶型 TiO₂ 光吸收性能的影响

Fig. 2 Effects of H₂O₂ treatment on the light absorption characteristics of different TiO₂ crystal photocatalysis

图 3 表示 3 种 TiO₂ 光催化剂在可见光作下催化分解 H₂O₂ 的特性,其中 H₂O₂ 的初始浓度为 0.6 mmol/L,溶液 pH 为 3.0,图中阴影部分表示暗态吸附时间段.表明 3 种不同晶型组成的 TiO₂ 光催化剂对 H₂O₂ 均有一定的吸附性能,但 TiO-R 由于粒径最大、比表面积小而对 H₂O₂ 的吸附

性能弱一些;单纯可见光照射下 H₂O₂ 的浓度变化很小,而在加入 TiO₂ 光催化剂时,则 H₂O₂ 浓度显著减小,说明 H₂O₂ 能被 TiO₂ 可见光催化分解.其原因是虽然 TiO₂ 及 H₂O₂ 的光吸收范围均限于波长低于 400 nm 的紫外区,但 H₂O₂ 能吸附于 TiO₂ 表面形成复合物,并拓宽 TiO₂ 的光吸收范围

至可见光区.

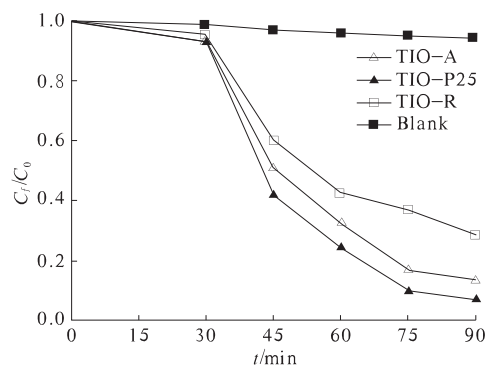


图 3 TiO_2 可见光催化分解 H_2O_2 的实验结果

Fig. 3 H_2O_2 decomposition results by TiO_2 visible-light

图 4 表示 3 种不同晶型组成的 TiO_2 可见光催化降解扑草净的实验结果. 在 H_2O_2 条件下, TIO-R 催化活性非常明显,反应 120 min 后降解率已达 40%,但较 TIO-A 及 TIO-P25 还是明显低, TIO-P25 的降解率达 80%. 因此,在接下来的条件试验中,均以 TIO-P25 为光催化剂.

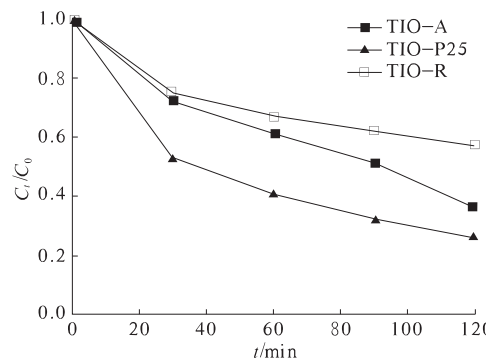


图 4 3 种 TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解扑草净的实验结果

Fig. 4 Comparison among the three photocatalysts by prometryn degradation with H_2O_2 assistance

2.2 降解因素影响

图 5 为 H_2O_2 浓度对扑草净降解的影响. 可以得出,反应体系中的 H_2O_2 浓度应当适中,在较低浓度范围内时,增大其浓度可加快扑草净的降解,但若浓度过高,由于 H_2O_2 本身又是羟基自由基($\cdot OH$)的捕获剂,此时反而不利于扑草净的降解. 根据 H_2O_2 与扑草净的化学方程式: $C_{10}H_{19}N_5S + 45H_2O_2 = 10CO_2 + 51H_2O + 5NO_3^- + SO_4^{2-} + 7H^+$, 它们的化学计量比是 45,即完全降解 9 mg/L 的扑草净理论上要求 H_2O_2 的浓度是 1.68 mmol/L,从图 5 中实验结果来看,控制 H_2O_2 与扑草净的初始浓度比在 45 左右较为适宜.

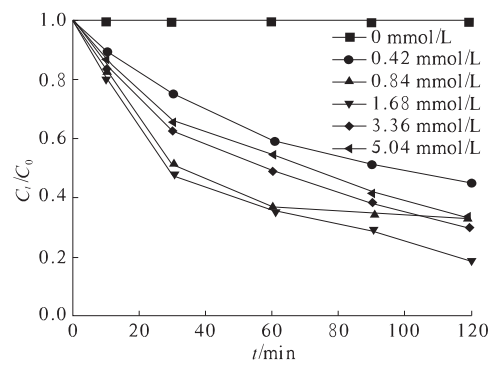


图 5 H_2O_2 浓度对 TIO-P25 可见光催化 H_2O_2 降解扑草净的影响

Fig. 5 The influence of H_2O_2 concentration on prometryn degradation by TIO-P25 visible photocatalysis with H_2O_2 assistance

图 6 表示反应体系初始 pH 值的影响. H_2O_2 能在较低 pH 值下稳定存在,而当增大反应体系的 pH 值,尤其至碱性环境下,将导致 H_2O_2 自分解加快,而有利于扑草净的降解;另一方面,在扑草净的降解过程中可能生成显酸性的中间产物,反应体系 pH 值过低,则会阻碍氧化反应的进行. 从图 6 实验结果来看,控制反应体系的 pH 值为 3 左右较为适宜.

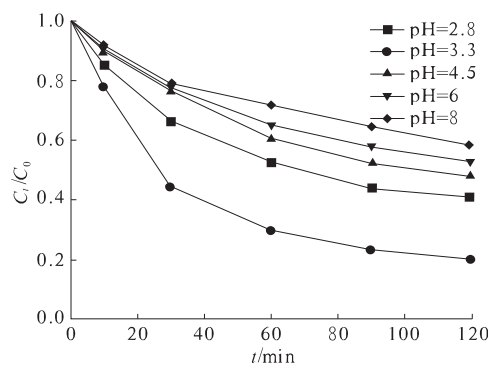


图 6 pH 对 TIO-P25 可见光催化 H_2O_2 降解扑草净的影响

Fig. 6 The influence of pH on prometryn degradation by TIO-P25 with H_2O_2 assistance

图 7 表示以 TIO-P25 为光催化剂的不同反应体系的 3D 荧光扫描谱图,反应时间 60 min. 表明往反应体系加入起始浓度为 1.68 mmol/L 的 H_2O_2 时,在波长 312 nm 光激发下,422 nm 发射处有一很强的荧光峰,而不往反应体系加入 H_2O_2 时,则 422 nm 发射处并未出现明显的荧光峰. $\cdot OH$ 自由基是光催化反应体系中的主要活性物种,但对苯二甲酸可与其作用生成荧光物质二羟基对苯二甲酸(TA-OH)^[10]. 因此,在上述光催化

反应体系中,荧光的产生是由于·OH 自由基与对苯二甲酸生成 TA-OH 的结果,扑草净的降解涉

及·OH 自由基的产生与参与.

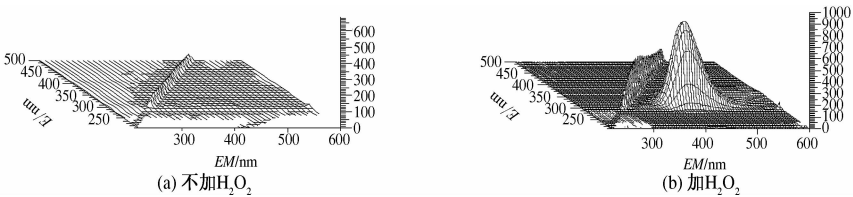


图 7 对苯二甲酸溶液体系的荧光 3 d 扫描光谱图
Fig. 7 The 3d scanned fluorescence spectroscopy of the supernatant liquid containing 3 mM TA

2.3 降解过程分析

为进一步弄清楚扑草净的降解过程,延长反应时间至 480 min,并考虑反应体系 H₂O₂ 的消耗(图 3 所示),实验过程中每隔 120 min 往反应体系加入 H₂O₂,并控制每次加入的初始浓度为 1.68 mmol/L. 此外,考虑到扑草净降解过程的中间产物主要为三聚氰酸^[11],因此对降解过程的中间产物只分析了三聚氰酸及其浓度的变化,实验结果如图 8 所示. 从中可以看出,随着反应的进行,溶液中的扑草净及 TOC 浓度均不断减小,而 NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度则不断增大,趋势并不一致. 如反应 120 min,扑草净的去除率约 80%,而 TOC 的去除率仅 42%,说明在降解过程中生成了一些中间产物;而 NO₃⁻ 及 SO₄²⁻ 浓度约为 0.01 mmol/L,即此时被降解的扑草净脱 S 及脱 N 都不完全. 对照图 1 扑草净的分子结构式,表明在扑草净的降解过程中,外层—CH₃ 持续被氧化脱除,硫基和氨基被氧化,C—S 及 C—N 键断裂不完全,虽有 SO₄²⁻、NO₃⁻ 不断释放出来,但降解过程生成了一些可能含 S、N 的中间产物.

除率基本保持在 70% 左右;在反应的初始阶段(0 ~ 120 min),SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度增大趋势较为缓慢,而随着反应的进行(120 ~ 360 min),SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度明显增大,并在反应进行到 420 min 时保持不变;中间产物三聚氰酸的浓度也是先增大,并在 360 min 后基本保持不变. 计算表明,初始浓度 9 mg/L 的扑草净被氧化降解成三聚氰酸,则反应完毕后三聚氰酸的浓度理论上为 4.81 mg/L,TOC 去除率为 70%,反应体系 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 浓度分别为 3.58、4.62 mg/L. 实验结果除 NO₃⁻ 浓度外与理论的计算值较为吻合,而 NO₃⁻ 浓度不吻合的原因可能是因为氨基只是部分被氧化为 NO₃⁻,还可能以 NH₄⁺、N₂ 等其它形式释放. 即扑草净经降解产生等物质的量浓度的 SO₄²⁻ 和三聚氰酸,说明本研究的可见光催化反应体系只能将扑草净外层的甲基、硫基、氨基等完全氧化脱除,不能氧化分解三嗪环结构,导致降解过程的终产物为三聚氰酸. 降解过程如下.

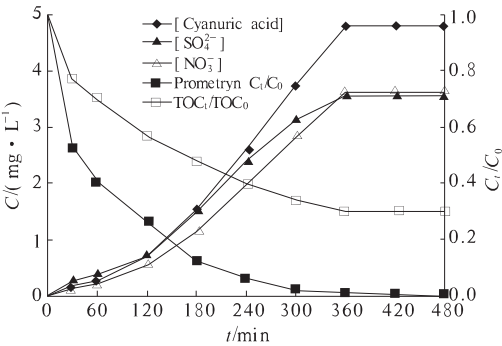
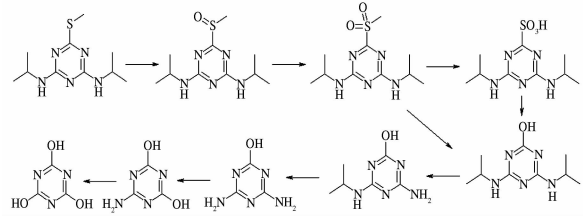


图 8 扑草净、TOC、三聚氰酸、SO₄²⁻ 及 NO₃⁻ 浓度随时间变化
Fig. 8 Time dependence on prometryn, TOC, cyanuric acid, SO₄²⁻ and NO₃⁻ concentration

反应 360 min 时扑草净的降解率达 100%, TOC 去除率 68%,并随反应时间的延长,TOC 去



3 结论

- (1) H₂O₂ 能助 TiO₂ 可见光响应及降解扑草净,反应 120 min 后,100 mL 扑草净的降解率达 80%,降解过程涉及·OH 自由基的产生与参与.
- (2) 反应过程中,控制初始 pH,H₂O₂ 与扑草净的起始浓度比分别为 3 及 45 较为适宜.
- (3) 在扑草净的降解过程中,可能生成一些含 S 及 N 的中间产物,反应体系不能氧化分解三嗪环结构,降解终产物为三聚氰酸.

参考文献:

- [1] 曹军,尹小乐,布文安,等. 环境中除草剂扑草净残留分析方法的研究[J]. 分析科学学报,2007,23(4):397-400.
- [2] 李绍峰,孙颖,李平,等. 臭氧/过氧化氢降解扑草净试验研究[J]. 中国给水排水,2010,26(23):79-82.
- [3] ZHAO Bin-xia, MELE G, LI Jun, et al. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 569-574.
- [4] 唐玉朝,黄显怀,汤利华,等. N 掺杂 TiO₂ 可见光催化降解有机物机理研究[J]. 环境工程学报,2012,6(5):1585-1590.
- [5] MARTA M, WILLIAM B, COLUSSI A J, et al. Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(45):17269-17274.
- [6] ALEX S, SANTHOSH U, DAS S. Dye sensitization of nanocrystalline TiO₂: enhanced efficiency of unsymmetrical versus symmetrical squaraine dyes[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2005, 172: 63-71.
- [7] GOTO H, HANADA Y, OHNO T, et al. Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO₂ particles [J]. Catal, 2004, 225: 223-229.
- [8] 唐建军,范小江,邹原,等. H₂O₂ 在 TiO₂ 可见光催化反应中的作用机理[J]. 中国有色金属学报,2009,19(2):292-297.
- [9] YAO Y F, CHU W. Reaction mechanism of linuron degradation in TiO₂ suspension under visible light irradiation with the assistance of H₂O₂ [J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 6183-6189.
- [10] ISHIBASHI K, FUJISHIMA A, WATANABE T, et al. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2: 207-210.
- [11] EVGENIDOU E, BIZANI E, FYTIANOS K, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation[J]. Chemosphere, 2007, 68(10):1877-1882.

Degradation of Prometryn by TiO₂ Visible Photocatalysis with H₂O₂ AssistanceLI Qing-kui¹, ZHOU Bing-yan¹, TANG Jian-jun², CHEN Yi-qing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The degradation of prometryn by TiO₂-P25 visible-light photocatalysis with H₂O₂ assistance was studied. The results indicated that prometryn could be degraded by TiO₂ visible-light photocatalysis with H₂O₂ assistance, and the degradation ratio could be 80% after 120 min reaction. It was appropriate to control pH and the ratio of [H₂O₂]/[prometryn] to be 3.0 and 45, respectively. In the degradation process of prometryn, methyl, thio and amino groups were oxidized as NO₃⁻ and SO₄²⁻, the removal ratio of TOC reached 70%, and the end product of prometryn degradation was cyanuric acid. Spectrum analysis indicated that the composite structures by H₂O₂ adsorbing on the TiO₂ surface was converted to free radicals under visible light, and the reaction process was predominated by the hydroxyl free radical(·OH) generation in the system.

Key words: visible light photocatalytic; titanium dioxide; hydrogen peroxide; prometryn; hydroxyl free radical