

研究与探讨

纳米二氧化钛光催化降解有机磷杀虫剂毒性的研究

王 铎 陈建秋 苏 燕

(中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

摘 要 本文研究了纳米二氧化钛光催化降解 0,0-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟基乙基膦酸酯(敌百虫)、0,0-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸酯(乐果)水溶液,结果表明:纳米二氧化钛能有效地降解水中的敌百虫和乐果,生成无毒的无机产物。

关键词 光催化,二氧化钛,有机磷杀虫剂,降解

1 引 言

中国农药品种已达 200 余种,其中有机磷农药占 70%以上,在其生产过程中产生大量的含有机磷农药的废水,其浓度高、药毒性大,必须经过处理后才能排放。有机磷农药废水一般采用活性污泥法处理,但由于有机磷类化合物的毒性和噬磷菌除磷效率低等原因,排水中有机磷含量仍很高,很难达到排放要求。

纳米 TiO_2 光催化氧化降解有机物的效率高,且 TiO_2 本身为惰性、无毒化合物,不会造成二次污染,降解反应在常温常压下进行,因此,纳米 TiO_2 在有机污染物光催化降解中受到广泛重视。本文研究了膦酸酯(敌百虫)和硫代磷酸酯(乐果)的光催化降解,通过测定降解后的无机磷产物含量,说明光催化氧化去除水中有机磷污染物是一种高效的水处理方法。

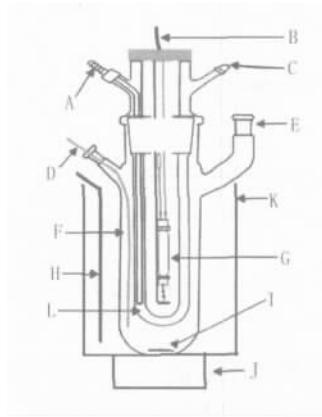
2 实验部分

2.1 药品和试剂

敌百虫和乐果原药购于江苏盐城大丰农药厂,纯度分别为 90.0%和 98.0%。纳米 TiO_2 购于德国 Degussa 公司(70%锐钛型,30%金红石型),平均粒径为 21nm,比表面积为 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。实验中用到的试剂:硫酸、抗坏血酸、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、酒石酸锑钾 $[\text{K}_2\text{SbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 均为优级纯。

2.2 光降解实验

光降解实验在 XPA- 型光化学反应器(南京胥江机电厂)上完成(如图 1),中心光源为 500W 中压汞灯(北京电光源研究所),特征波长为 365nm。



A 冷凝水入口 B 电源线 C 冷凝水出口 D 聚四氟乙烯暴气管
E 取样品 F 反应器 G 紫外灯管 H 控温探头 I 搅拌转子
J 搅拌/加热器 K 恒温水浴 L 石英冷阱

图 1 光催化反应器

将 0.3g TiO_2 催化剂分别与 500mL $0.42 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的敌百虫和 500mL $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 乐果溶液在反应器中混合,超声分散 10min 后,将反应器放入 25 ± 1 恒温水浴中,搅拌并通入空气(气体流量为 400mL/min),待催化剂和反应液充分混合后开启 500W 紫外灯并计时,每隔一定时间取样,用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定滤液无机磷的浓度。

2.3 分析方法

无机磷浓度采用抗坏血酸还原光度法^[2],用 UV-2450 紫外-可见分光光度仪(日本 SHIMADZU)测定,最大吸收波长 $\lambda_{\max}=800\text{nm}$ 。敌百虫和乐果的降解率定义为:

$$= \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中:

C_0 —— 敌百虫或乐果初始浓度

C_t —— 反应时间 t 后敌百虫或乐果的浓度

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 光催化机理

半导体粒子有能带结构,由填满电子的低能价带(VB)和空的高能导带(CB)构成,两带间有一禁带。当吸收的能量大于或等于禁带宽度(E_g)时,价带上的电子(e^-)被激发跃迁至导带,同时在价带上产生相应的空穴(h^+)见图 2。

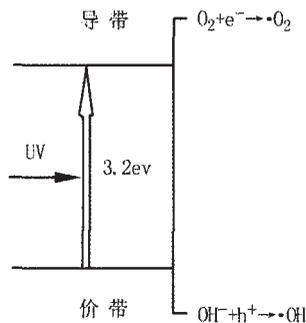
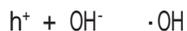


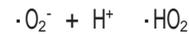
图 2 光催化反应机理模式

若此时半导体处于溶液中,则在电场作用下,电子和空穴分离并分布在粒子表面不同的位置。对于光生空穴来说它具有很强的得电子能力,表现出强氧化性(TiO_2 空穴能量为 7.5eV),使不吸收入射光的物质被氧化,而电子受体则通过接收表面光生电子而被还原。在水溶液中失电子的主要是 H_2O , H_2O 经催化生成氧化能力极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 在半导体水悬浮液中, OH^- 和 H_2O 及有机物本身均可作为光致空穴俘获剂,反应如下:



光致电子俘获剂主要是吸附在 TiO_2 表面上的氧,它

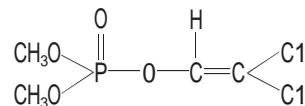
既可抑制电子的复合,同时也是氧化剂,可以氧化已经羟基化的反应产物,是表面羟基的另一来源^[3]。



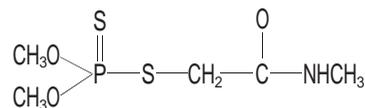
由此可见,在 TiO_2 半导体表面发生一系列光催化反应,最终产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$,可以氧化各种包括生物难以转化的有机物质,使之矿化并且显现出无选择性^[4]。

3.2 敌百虫和乐果的光降解和光催化降解

敌百虫结构式:



乐果结构式:



从有机磷杀虫剂的结构式中可以看出,敌百虫在氧化环境中的三个 $-\text{C}-\text{O}-$ 键一旦断裂,磷酸根被释放,毒性减弱,而 $-\text{C}-\text{O}-$ 键能较低,在紫外光照射下就能开键。从图 3 可以看出,经过 1h 的光降解,有 45.62% 的敌百虫被降解成 PO_4^{3-} 和其它无机产物;但乐果结构中的 $\text{S}=\text{P}-\text{S}$ 键较难被破坏,所以用紫外光照射 2h,只有 3.22% 的乐果被降解成无机磷,可见在短时间内紫外光不能有效地降解有机磷化合物。

由图 3、图 4 可见,在光催化条件下,有机磷化合物快速分解,敌百虫和乐果分别在 1h 和 2h 内有 96.42% 和 80.15% 被分解成无机磷等其它无机产物,实现了快速降

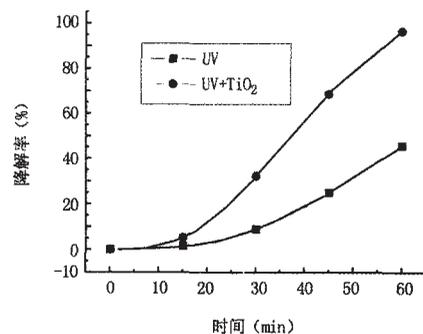


图 3 敌百虫的光降解和光催化降解

光催化氨基甲酸酯类化合物的动力学参数

种类	反应级数 n	k	R	t _{0.5} /min	线性回归方程
敌百虫 (0.42×10^{-4} mol/L)	零级	0.6787 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.9837	30.94	$C=0.6787t$
乐果 (1.96×10^{-4} mol/L)	一级	0.0125(min^{-1})	0.9630	55.45	$C=0.0125t-5.4195$

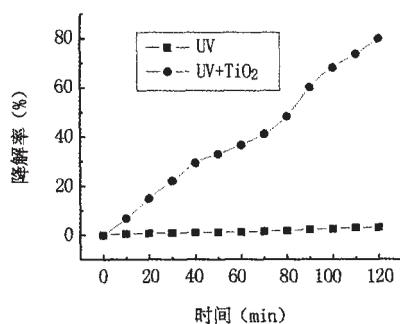


图4 乐果的光降解和光催化降解

解。实验发现,光催化降解中敌百虫浓度与时间成正相关,用零级反应动力学模型描述;乐果浓度的自然对数与时间成正相关,用一级反应解释光催化降解动力学,如表所示。

4 结 论

普通纯紫外光不能有效地降解有机磷杀虫剂;二氧

化钛光催化法能成功地将两种有机磷杀虫剂在 25.0 ± 1.0 下有效地降解,最终产物为 PO_4^{3-} 等其它无机离子,说明光催化法在处理有毒性的有机废水方面具有很好的实用前景。

参考文献

- 1 陈士夫,赵梦月,陶跃武.玻璃纤维附载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J].环境科学,1996,17(4):33~35
- 2 T.R.Parsons.etal.A manual of chemical and biological methods for seawater analysis[M].London:Pergamom Press 1984.205~210
- 3 前泽昭社.光酸化物废水处理[J].机能材料,1998,18(7):25~31
- 4 陈建秋,王 铎. TiO_2 光催化降解水环境中有机污染物的研究进展[J].化工环保,2005,25(10):196~199

Study on Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides with Nanometer TiO_2

Wang Duo Chen Jianqiu Su Yan

(College of Chemistry and Chemical Engineerin Ocean University of China Qingdao 266003)

Abstracts: The photocatalytic degradation of trichlorfon and dimethoate using nanometer TiO_2 was researched in this paper.The results showed that organophosphorous pesticide could be degraded entirely and be converted into nontoxic inorganic ions.

Keywords: photocatalysis, TiO_2 ,organophosphorous pesticide,degradation