

¹氨基甲酸酯类化合物的二氧化钛光催化降解研究

陈建秋, 王铎, 高从堦

(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水中氨基甲酸酯类化合物, 实验结果表明纳米二氧化钛能将其有效地降解成无毒的无机产物, 同时监测了降解过程中的氮类无机产物的含量, 发现氨基甲酸酯类化合物在光催化过程中先被氧化分解成 NH_4^+ , 再进一步被氧化成 NO_3^- 。

关键词: 光催化 二氧化钛 氨基甲酸酯 降解

分类号: X703.5 **文献标识码:** A

Study on photocatalytic degradation of N-Methylcarbamate
with TiO_2 nanometer powder

Chen Jianqiu, Wang Duo*, Gao Congjie

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

Abstracts: The paper is concentrated on the N-Methylcarbamates' study by photocatalytic oxidation. The result is that N-Methylcarbamate can be degraded by TiO_2 nanometer powder entirely and be converted into nontoxic inorganic ions such as NH_4^+ and NO_3^- .

Keywords: Photocatalysis TiO_2 N-Methylcarbamate degradation

Carey^[1]于 1976 年报道了在紫外光照射下, 纳米 TiO_2 可使难生化降解的多氯联苯脱氯。1995 年, Black^[2]发表了一篇综述性论文列出了 300 种可被光催化分解的有机物, 1200 多种相关刊物和专利以及 42 篇综述, 指出利用 TiO_2 可以无选择地处理各种有机污染物。由于光催化氧化降解有机物的最终产物为 CO_2 、 H_2O 和其它无机产物, TiO_2 本身为惰性、无毒化合物, 不造成二次污染, 降解反应在常温常压下进行, 因此该高级氧化技术成为国内外研究者的研究热点。

氨基甲酸酯类化合物是一种从氨基甲酸衍生出来的商业化农药, 其结构特征是含有一个 R-OCONH-CH_3 基团。氨基甲酸的芳酯类化合物被广泛用作杀虫剂; 氨基甲酸的烷基酯类则主要作除草剂; 杂环的氨基甲酸酯类农药主要用作杀菌剂。自 20 世纪 70 年代以来, 由于有机氯农药受到禁用或限用, 以及抗有机磷杀虫剂的昆虫品种日益增多, 氨基甲酸酯类农

作者介绍: 陈建秋 (1981-), 男, 硕士生, 从事高级氧化法水处理技术研究 Email: cjqr@163.com

药的用量逐年增加^[3]。但氨基甲酸酯类农药在水中溶解性较强，加上工业和农业生产中的不合理排放，导致大量的氨基甲酸酯类农药广泛地分布在水体环境中，它能破坏动物间的捕食关系，从而导致生物多样性的减少，逐渐威胁到生态系统的平衡^[4]。本文通过 TiO_2 光催化的方式降解氨基甲酸酯类化合物，为农药污染的防治提供方法依据及理论论据。

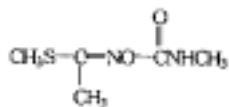
1 实验部分

1.1 药品和试剂

残杀威，灭多威，呋喃丹（山东华阳农药厂提供原药，纯度均为 98.0%）； TiO_2 （P-25，Degussa，70%锐钛型，30%金红石型，平均粒径为 21nm，比表面积为 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ）；其它试剂均为优级纯，所用水为三次蒸馏水。

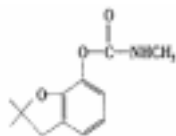
1.2 反应物结构与性质

1.2.1 灭多威 (Methomyl)



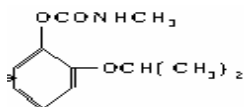
灭多威是一种高毒广谱性氨基甲酸酯杀虫剂。化学名称为 1-(甲硫基)亚乙基氨基甲酸酯。对高等动物经口急性毒性高，对鱼类毒性较高，杀虫广谱，杀虫谱超过 120 种，已在 81 个国家注册。具有内吸、触杀和胃毒作用，植物通过根吸收传至地上部分，作用机制为抑制胆碱酯酶。

1.2.2 呋喃丹 (Carbofuran)



呋喃丹，化学名称 2,3 二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基-甲基氨基甲酸酯 别名克百威。呋喃丹属高毒农药，对环境生物毒性也很高，在各种环境生物中，呋喃丹对鸟类的危害性最大，它的另一个环境行为特点是它在土壤中的残留期较长（降解半衰期为 1~2 个月）、在土壤中的移动性能较大（水溶解度为 700mg/L），在降水量大、地下水位浅的砂土地区易引起对地下水的污染。我国的呋喃丹的用量很大。

1.2.3 残杀威 (propoxnr)



残杀威：别名：残虫畏；残杀畏；2-(1-甲基乙氧基)苯基氨基甲酸酯，主要用于经济作物害虫防治以及消灭家庭及公共场所的各种卫生害虫，具有杀虫谱广、残效长、杀死率高等特点。是世界卫生组织(WHO)批准并推荐的家庭卫生害虫防治药剂中最好的药剂之一。

1.3 仪器设备

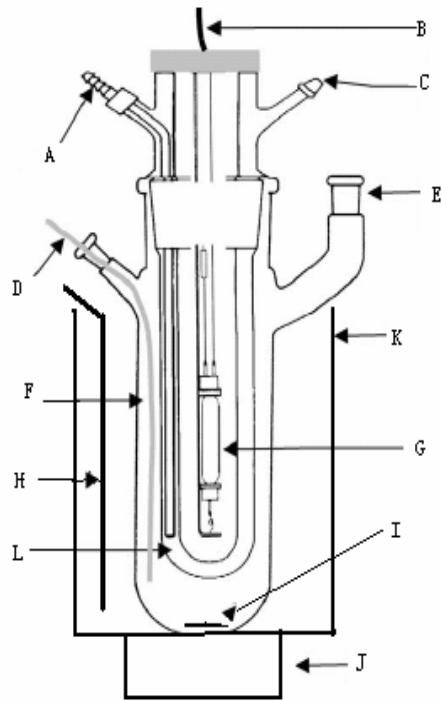


图1 光催化反应器

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. 取样口 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

XPA- 型光化学反应器（南京胥江机
电厂，反应器容积为 0.5L，中心光源为
300W 中压汞灯(特征波长为 365nm)，中
心光源置于一端封闭的石英套管中，中间
夹层通循环水对系统进行冷却，磁力搅拌
使催化剂悬浮于反应液中，如图 1 所示；
UV-2450 紫外-可见分光光度仪（日本
SHIMADZU）；DELTA 320 pH 计(瑞士
METTLER TOLEDO)；RCT 控温磁力搅拌
器（德国 IKA 公司）；AL204 精密分析天平
（0.0001g ,瑞士 METTLER TOLEDO），Scout
pro 天平（0.01g, ），AA- 营养盐自动分
析仪（德国 Bran-Luebbe 公司）

1.4 分析方法

氨基甲酸酯化合物含量测定采用紫外分光光度法，灭多威、呋喃丹和残杀威水溶液分别
在234nm、276nm和220nm处有特征吸收；

氨基甲酸酯化合物降解产生的无机氮用营养盐自动分析仪测定，使用试剂配制分别为：

NO_3^- ： 氨性缓冲溶液：10g NH_4Cl 溶于100ml三次蒸馏水中，用氨水调节pH在 8.5 ± 0.1 之间。

显色剂：10g磺胺、100ml浓磷酸和0.5g α -萘乙二胺溶于1000ml三次蒸馏水中混匀。

NO_2^- ： 显色剂同 NO_3^-

NH_4^+ ： 30gEDTA、120g柠檬酸钠和0.5g硝普钠溶于1000ml三次蒸馏水中混匀。

3.5gNaOH溶于80ml水中，再加0.2gDCI，定容至100ml。

水杨酸钠溶液：300g水杨酸钠溶于1000ml三次蒸馏水中混匀。

1.5实验步骤

分别配制 $0.185 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的灭多威溶液 (含 $0.370 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 N)、 $0.400 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的呋喃丹溶液和 $0.417 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的残杀威溶液。取 0.3gP-25 催化剂和已预热至 25.0 ± 1.0 的 500ml 氨基甲酸酯化合物溶液混合加入反应器中, 超声波 25.0 恒温振荡 10 min, 将反应器放入 25.0 ± 1.0 恒温水浴中, 通空气 10 min, 气体流量为 400ml/min。开启搅拌装置, 待催化剂和反应液充分混合后开 300W 紫外灯并计时, 每隔 15min 取样, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤除去催化剂, 立即检测氨基甲酸酯化合物含量、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 含量、pH 值, 期间通空气不停。

2 结果与讨论

2.1 灭多威的光催化降解

2.1.1 灭多威的光降解

灭多威的光降解和光催化降解情况见图 2, 灭多威在 300W、365nm 紫外光照射下不稳定, 能在 15 分钟内被分解完全, 但 60 分钟后只有 24.22% 的氮素转变成无机氮, 降解规律为: 在紫外光照射下灭多威结构中的 $-\text{C}-\text{N}=\text{O}$ 断裂生成 NH_4^+ , 随着光照时间的延长, $=\text{N}-\text{O}-$ 被氧化成 NO_3^- , 但由于紫外光氧化能力有限, NO_3^- 的生成速率很慢, 45 分钟后部分 NH_4^+ 被氧化成 NO_3^- , 所以 NO_3^- 的增加一部分来源于 NH_4^+ 被氧化。在氧化过程中 NO_2^- 含量变化不明显, 所以 NH_4^+ 被直接氧化成 NO_3^- 。反应过程向酸性变化, 溶液 pH 从 5.86 变为 5.30。

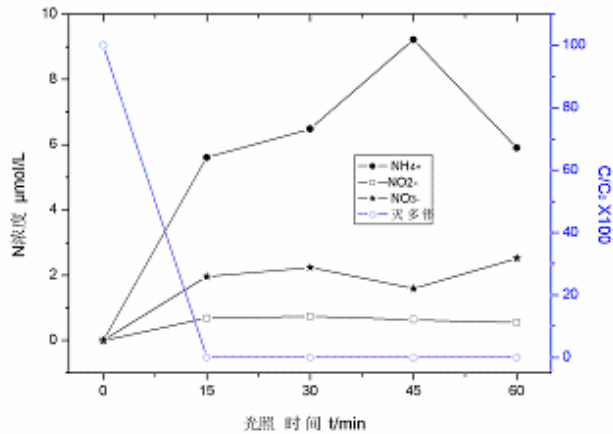


图 2 紫外光照射下灭多威的降解情况以及氮素的变化

2.1.2 灭多威的光催化降解

TiO_2 光催化降解灭多威过程中发生强烈的光催化氧化反应, 如图3, 在15分钟内其被降解

了91.57%，略低于纯紫外光降解15分钟时的降解率，这是因为在反应初期纳米TiO₂吸收紫外光，使得直接作用于灭多威的光强减弱，并且光催化降解过程中，灭多威需要先在TiO₂上吸附，所以在相同光照和环境条件下，容易被降解的有机物在反应初期的纯紫外光下降解速率大于光催化降解。15分钟时NH₄⁺和NO₃⁻浓度差不多，所以-C-N=O和=N-O-几乎同时被打断，45分钟时NH₄⁺为18.39 μmol/L，NO₃⁻浓度为17.23 μmol/L，说明灭多威中的氨基被全部降解为NH₄⁺，=N-O-也近乎完全被转化成NO₃⁻，随着光催化反应的进行，NH₄⁺浓度降低，NO₃⁻浓度持续增加，说明NH₄⁺开始被氧化成NO₃⁻，60min时98.92%的有机氮转变成无机氮，这时灭多威几乎被完全降解成无机产物，所以衡量有机物降解效率不应只看有机物的消失效率，因为有机物可能被分解成其他小分子有机产物，其毒性可能更高。反应刚开始时有少量NO₂⁻生成，但随着反应的进行，NO₂⁻被氧化成NO₃⁻，所以可以认为在光催化过程中NH₄⁺仍然被直接氧化成NO₃⁻，反应液pH从5.42变为4.84，说明灭多威光催化反应先生成有机酸，并进一步降解为无机离子，张曼平^[5]通过产物的红外光谱证明灭多威光催化降解产物为(NH₄)₂SO₄。

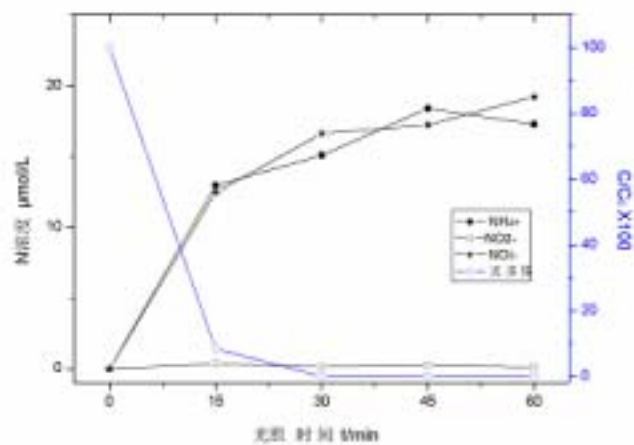


图 3 光催化过程中灭多威的降解情况以及氮素的变化

2.2 呋喃丹、残杀威的光催化降解

2.2.1 呋喃丹的光降解和光催化降解

如图 4、5

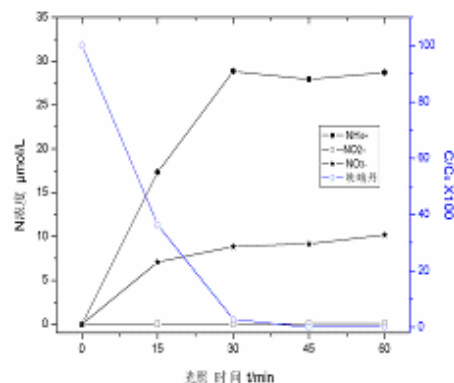
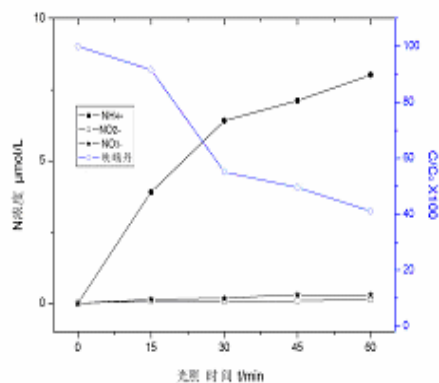


图 4 紫外光照射下呋喃丹的降解情况以及氮素的变化 图 5 光催化过程中呋喃丹的降解情况及氮素的变化

2.2.2 残杀威的光降解和光催化降解

如图 6、7

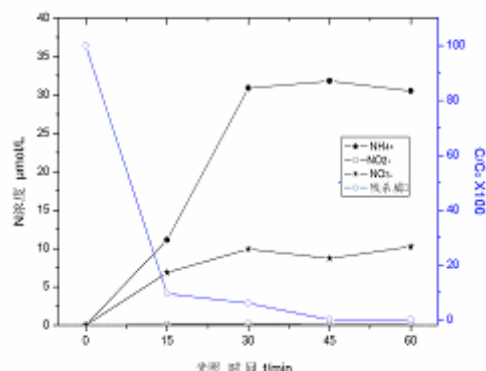
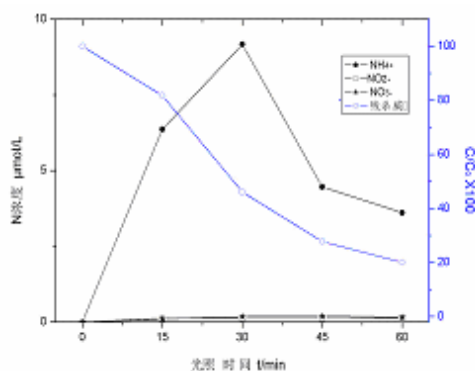


图 6 紫外光照射下呋喃丹的降解情况以及氮素的变化 图 7 光催化过程中呋喃丹的降解情况及氮素的变化

从图 4、6 可以看出呋喃丹和残杀威在紫外光照射下是不能被完全降解的，一小时后分别只有 58.88%和 80.00%的有机物被除去，但只有 8.43%和 9.47%的有机物被降解成无机态的氮，至于图 7 中 NH_4^+ 浓度下降，而 NO_3^- 浓度并没升高，可能是在紫外光照射下呋喃丹先降解成 NH_4^+ ，然后 NH_4^+ 又参与了合成反应，生成其它物质；从图 5、7 可以看出光呋喃丹和残杀威的降解规律类似于灭多威，由于灭多威结构中有两种 N 结构，分别可向 NO_3^- 和 NH_4^+ 转变，在呋喃丹和残杀威的结构中只有一种氨基结构，所以存在优先转化的问题，从图 5 和图 7 可看出，氨基能同时向 NO_3^- 和 NH_4^+ 转变，但优先向 NH_4^+ 转变。

总氮的矿化率能合理地反映光催化对氨基甲酸酯类农药的降解规律，研究发现总无机氮浓度的自然对数与时间成正相关，故用一级反应动力学模型描述氨基甲酸酯类农药光催化

降解动力学，如表 1，由于苯环和呋喃结构的影响，以残杀威和呋喃丹为代表的 N-甲氨基甲酸芳基酯不但毒性比以灭多威为代表的 N-甲氨基甲酸酯大，而且也更难降解。

表 1 光催化氨基甲酸酯类化合物的动力学参数

种类	$k(\text{min}^{-1})$	R	线形回归方程
灭多威	0.0758	0.9964	$C = 0.0758t - 3.65$
呋喃丹	0.0636	0.9925	$C = 0.0636t - 3.7034$
残杀威	0.0721	0.9358	$C = 0.0721t - 3.6369$

3 结论(1) 三种氨基甲酸酯类化合物在一小时内均能被完全降解为 NH_4^+ 、 NO_3^- 和其它无机离子，不同结构的氨基甲酸酯降解速率不同，N-甲氨基甲酸芳基酯不但毒性比 N-甲氨基甲酸酯大，而且也更难降解。

(2) 催化反应中氨基甲酸酯类化合物优先降解成 NH_4^+ ，再被继续氧化成 NO_3^- ，由于强氧化环境的作用， NH_4^+ 向 NO_3^- 转化过程中，不经过中间价态的 NO_2^- 。

参考文献：

[1] Carey J H. Photodechlorination of PCB in the presence of titanium dioxide in aqueous Suspensions[J]. Bull of Environ Contam Toxic, 1976, 16 (6): 697-701 .

[2] Goswami D.Y.A .Review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes[J].Journal of solar energy engineering,1997, 119(3): 101-107 .

[3]郭立 ,张清敏 .氨基甲酸酯类农药残留分析方法的研究进展[J] .天津农学院学报 ,2001 , 8 (4) : 15-18 .

[4] Lei Sun and Hian Kee Lee.stability studies of propoxur herbicide in environmental water samples by liquid chromatography-atomspheric pressure chemical ionization ion-trap mass spectrometry[J] . Journal of Chromatography,2003,10(14):153-163 .

[5]张曼平 ,战 闰 ,夏宗凤 .灭多威的光催化降解动力学研究[J].高等学校化学学报 ,2001 , 19 (9) : 1475-1478 .

删除的内容: