

¹ 纳米二氧化钛光催化降解 Dimethoate 的研究

王铎, 陈建秋, 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 0,0-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基) 二硫代磷酸酯 (dimethoate) 水溶液, 结果表明: 纳米二氧化钛能有效地降解水中 dimethoate, 生成无毒的无机产物。并研究了催化剂用量、起始 pH 值、反应液初始浓度、紫外灯功率、氧化剂和超声波对反应的影响。

关键词 : 光催化 二氧化钛 有机磷 乐果 降解

分类号 : X703.5 **文献标识码** : A

Study on photocatalytic degradation of dimethoate with TiO₂ nanometer powder

Wang Duo, Chen Jian-qiu, Gao Cong-jie

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

Abstracts : The photocatalytic degradation of dimethoate on TiO₂ nanometer powder, The result is that dimethoate can be degraded entirely and be converted into nontoxic inorganic ions. The influence factors are investigated, such as the optimum amount of TiO₂, initial pH, initial concentration of dimethoate, UV-lamp power, oxidant and ultrasonic.

Keywords: Photocatalysis TiO₂ organophosphorous dimethoate degradation

中国农药品种已达 200 余种, 其中有机磷农药占 70% 以上份额。在其生产过程中产生大量的含有机磷农药的, 且浓度高、药毒性大, 必须对其处理后才能排放。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, 出水中有机磷含量仍很高, 很难大到排放要求。

由于纳米 TiO₂ 光催化氧化降解有机物的效率高, 且 TiO₂ 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等特点, 纳米 TiO₂ 光催化降解有机污染物受到了广泛重视, 对一些难降解有机污染物的降解也取得了令人满意的效果。陈士夫等^[1]研究了敌敌畏等的光催化降解; 颜秀茹等^[2]研究了对硫磷的光催化降解, 宋宽秀等^[3]研究了 DDVP

¹ 作者简介: 王铎 (1970-), 男, 博士, 从事有机化学研究, 联系方式: wangduo@ouc.edu.cn

的光催化降解,发现 TiO_2 能有效地光催化降解有机磷类农药,产物为 PO_4^{3-} 、 CO_2 、 H_2O 和其他无机离子,并发现不同结构的有机磷降解按以下顺序减小:磷酸酯类 > 一硫代磷酸酯类 > 二硫代磷酸酯类。

O,O-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸酯(O,O-dimethyl-S-(N-methyl Carbamoyl-methyl) phosphorodiethioate) 俗名乐果(dimethoate),是我国大量使用的有机磷农药,主要用于果树和棉花类经济作物的杀虫。本文进行了纳米 TiO_2 光催化降解乐果的研究,并讨论了催化剂用量、起始 pH 值、反应液初始浓度、紫外灯功率、氧化剂和超声波等对催化降解的影响。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

Dimethoate 购于江苏盐城大丰农药厂,纯度大于 98.0%,实验中未进一步纯化。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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、酒石酸锶钾 $[\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 、NaOH 均为优级纯。2.3393g 的 Dimethoate 溶于 500mL 蒸馏水中得到 0.02Mol/L 的 Dimethoate 储备液,实验中不同浓度的 Dimethoate 溶液均通过储备液稀释获得。不同 pH 的 Dimethoate 溶液通过 NaOH 和 H_2SO_4 调节获得。

1.2 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,中心光源为 300W 或 500W 中压汞灯,特征波长为 365nm。

将一定量的 TiO_2 催化剂和一定浓度的 dimethoate 加入反应器中,超声分散 10 min 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 μm 滤膜过滤,测定滤液的 pH 值及滤液中 dimethoate 和无机磷的浓度。实验中,在其它条件不变的条件下,通过分别改变催化剂浓度(0-1.0g/L)、溶液初始 pH(2-11.05)、dimethoate 初始浓度(0.39×10^{-4} - 9.80×10^{-4} mol/L)、紫外灯功率(300W 和 500W)等,研究了以上因素对光催化降解的影响。实验中还分别研究了实验体系中 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 两种氧化剂的存在对光催化降解的影响以及超声化学与光催化降解的协同作用。在超声化学与光催化降解的协同作用研究中,将图 1 装置中的冷阱取出,将 16W、波长为 253.5nm 的紫外灯管置入冷阱中,然后将该装置以及超声

波探头（探头为1Cr18Ni9Ti不锈钢，变幅杆长120cm，频率为22kHz，功率为800W）垂直放入装有500mL dimethoate溶液（ 0.39×10^{-4} mol/L）的800 mL玻璃杯中，超声波探头浸入液面下5cm。在通入空气的条件下（空气流速400ml/min），开启超声探头和紫外灯，并开始计时，反应90 min后停止实验，测定dimethoate的浓度。为了便于对比，还分别研究了相同dimethoate浓度条件下单独使用紫外光和单独使用超声探头对dimethoate的降解效果。

1.3 分析方法

pH用DELTA 3200 pH计(瑞士METILER TOLEDO)测定，Dimethoate浓度用UV-2450紫外-可见分光光度计（日本SHIMADZU）测定，最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 800\text{nm}$ 。降解产物中的无机磷浓度用抗坏血酸还原光度法测定^[4]。Dimethoate降解率定义为：

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

式中 C_0 为Dimethoate初始浓度， C_t 为反应时间t时Dimethoate的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂浓度的影响

500W紫外光照射下，120 min内 TiO_2 催化剂浓度对Dimethoate光催化降解的影响如图1。如图所示，单独使用紫外光只有3.22%的Dimethoate降解；当有 TiO_2 催化剂存在时，dimethoate的降解率明显增大。120 min内，当 TiO_2 催化剂用量从0增加到0.6g/L时，Dimethoate的降解率增加，且在 TiO_2 为0.6g/L时，降解率达最大值（80.15%）。但当 TiO_2 催化剂量继续增加时，降解效率反而降低，这是因为当反应体系中 TiO_2 悬浮颗粒增加到一定程度时， TiO_2 颗粒对光的屏蔽作用使得催化剂的光利用率降低所致。因此，在后续实验中 TiO_2 催化剂的浓度均为0.6g/L。

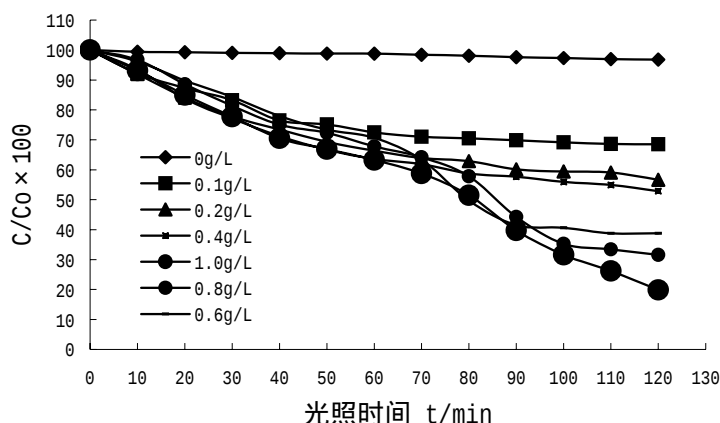


图1 TiO₂ 催化剂用量对 Dimethoate 光降解的影响

2.2 反应液初始pH值的影响

Dimethoate初始浓度为 1.96×10^{-4} mol/L，60 min内反应液初始pH值对光催化的影响如图2。从图中可看出，60min内，pH = 2.04、6.00和11.05时，Dimethoate的降解率分别为10.75%，36.73%和79.08%，表明Dimethoate的降解率随pH值的升高而明显增加。这是因为TiO₂的等电点约为pH=6.0^[5]，在pH>6.0时的液中，OH⁻可以充当光致空穴的俘获剂($h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$)，在TiO₂表面容易生成光致羟基自由基，加强氧化效果。pH值测定结果表明，酸性条件下，溶液的pH由降解前的2.04降为降解后的1.97；近中性条件下，溶液的pH由降解前的6.00降为降解后3.17；碱性条件下，溶液的pH由降解前的11.05大幅度降低到4.35，即从降解前的碱性溶液变为降解后的酸性溶液。这是因为dimethoate的降解过程中，有机磷氧化产生磷酸，有机硫产生硫酸，以及有机氮经NH₄⁺进一步氧化为NO₃⁻。在酸性条件下，氧化物主要为光致空穴，其氧化能力比羟基自由基小，所以在酸性条件下TiO₂的氧化能力比碱性条件下的低。本文的研究结果与文献报道基本一致^[6,7]。

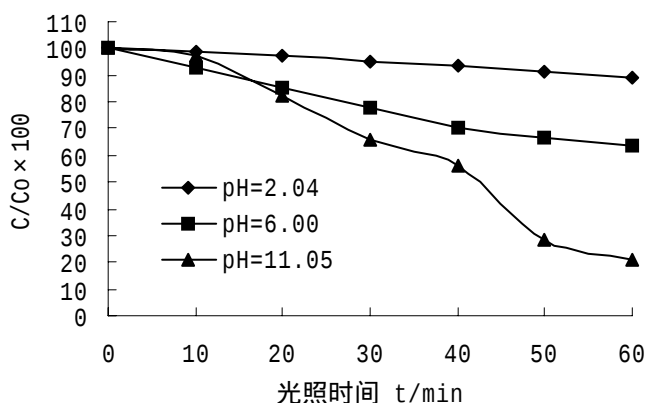


图2 反应液起始pH值对Dimethoate光降解的影响的影响

2.3 Dimethoate初始浓度的影响

不同dimethoate初始浓度下的光催化降解率以及降解产物中磷酸根浓度随时间的变化如图3。从图可看出,随着dimethoate初始浓度的增加,其降解率及降解速率大幅度降低。60min内,初始浓度为 0.39×10^{-4} mol/L的dimethoate溶液,其降解率为83%;而初始浓度为 9.80×10^{-4} mol/L时,其降解率仅10%。光催化降解机理认为,TiO₂表面上光致电子-空穴对复合可在 10^{-9} s内完成,反应物必须先吸附于催化剂表面才能被有效降解,因此界面吸附过程是有机物降解率的重要控制因素。因此,当dimethoate浓度增大,而催化剂用量不变(即总吸附位不变)时,降解率必然会下降。从其降解产物磷酸根的浓度随时间变化的趋势可看出,随dimethoate初始浓度的增大,磷酸根产生的速率增大,当dimethoate初始浓度达到 9.80×10^{-4} mol/L时,磷酸根产生的速率几乎不变。这是因为随dimethoate浓度的增加,其在TiO₂表面上的吸附量也随之增大,单位时间内降解产生的磷酸根量也增加,但当TiO₂表面达到吸附饱和后,单位时间内磷酸根的产生率将基本保持不变。由于在整个体系中吸附位是主要控制因素,从而导致高浓度降解率低于低浓度反应。

有机污染物的降解动力学是考察污染物降解效率和催化剂活性的主要因素。初始浓度为 1.96×10^{-4} mol/L的Dimethoate,160分种后降解了99.40%,将光降解率随时间变化的数据进行了动力学拟合,结果表明,其在25.0 时的降解符合一级动力学方程:

$$-\ln(C_t/C_0)=0.0125t, k=0.0125\text{min}^{-1}, R=0.9942。$$

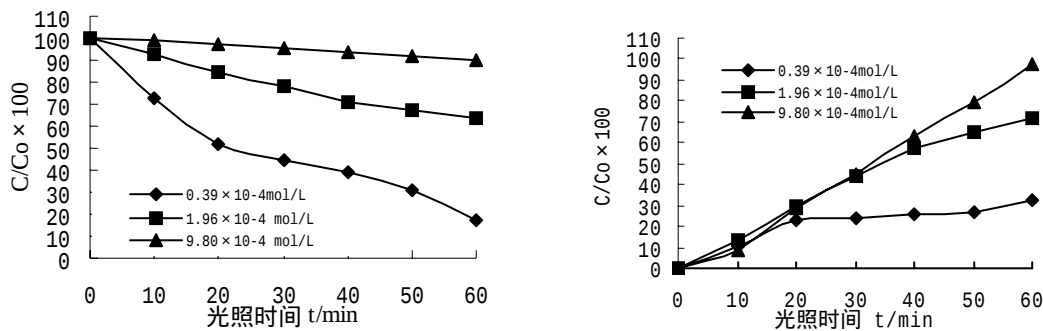


图3 Dimethoate初始浓度对光降解率及降解产物中磷酸根浓度的影响

2.4 紫外灯功率的影响

图4为两个不同辐照度(300W和500W)下dimethoate的降解效率随时间的变化。从图中可知,在500W紫外光照射下的光催化降解率高于300W灯的照射,300W光照2h内的降解率仅为37.07%,而在500W灯照射下的降解率达到80.15%。辐照度 I 与反应动力学常数 k 成正相关,随着光照强度的增加,光致电子与空穴的数量增,氧化能力增强。通过对实验结果的一

级反应动力学模拟，得到500W和300W辐照度下的反应速率常数 k 分别为 0.0125 min^{-1} 和 0.0040 min^{-1} ，可见光强对降解率的影响很大。

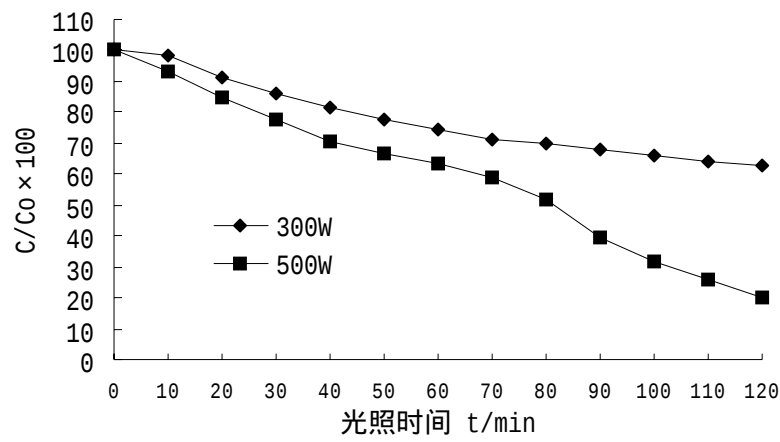


图4 紫外灯功率对dimethoate降解率的影响

2.5 氧化剂的影响

有效地分离光致电子和空穴，降低两者的复合，对于提高有机污染物的光催化降解效率十分重要。光催化反应体系中氧化剂的存在能有效地降低光致电子和空穴的复合，极大地提高反应速率。本实验在其他条件不变的情况下，分别加入一系列不同浓度的 H_2O_2 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化剂，其浓度为0-10.0 mmol/L，经过1h的光催化降解，其结果如图6。

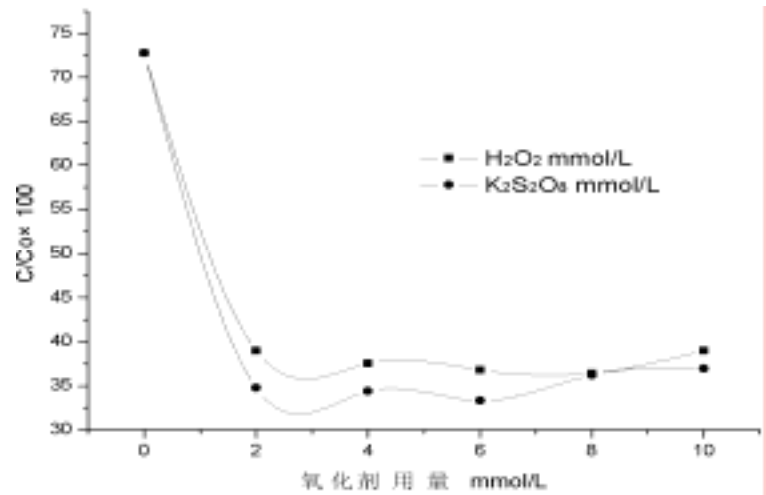
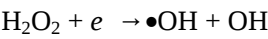


图5 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对光催化降解率的影响

从图 5 中可以看出，加入少量 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均可极大地提高 dimethoate 的光催化降解率。 H_2O_2 的浓度在 0-8.00 mmol/L 范围内，dimethoate 的降解率随 H_2O_2 浓度的增加而增加，但当 H_2O_2 浓度为 10 mmol/L 时，降解率又开始呈下降趋势。对 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 也有相似的规律，只是当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 8.0 mmol/L 时，其降解率开始下降。由于 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 都是很强的氧化剂，不仅能俘获光致电子，有效地降低光催化剂表面电子-空穴对的复合，此外，通过如

下过程：



还可形成强氧化性的 $\bullet\text{OH}$ ，可进一步提高降解效率。但是当体系中 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度过高时（如本实验中 H_2O_2 为 10 mmol/L， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 8.0mmol/L），由于 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 过多地吸附在 TiO_2 表面，阻止了 dimethoate 在其表面的吸附，导致降解率又呈下降趋势。因为过量的 H_2O_2 是 $\bullet\text{OH}$ 的清除剂^[8]，机理为：



与此类似，过量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 也是 $\bullet\text{OH}$ 的清除剂，因此，添加 H_2O_2 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等氧化剂的量存在一个最佳浓度。

2.6 UV/US 协同作用降解 dimethoate

超声波可加速化学反应、提高化学产率。在足够强的超声波通过液体时，一旦当声波负压半周期的声压幅值超过液体内静压强时，存在于液体中的微小气泡（空化核）就会迅速增大，相继而来的声波正压又使气泡绝热压缩而崩灭，在崩灭瞬间产生极短暂的强力脉冲，气泡周围微小空间形成局部热点（hot spot），其温度高达 5000K，压力达到 $5.065 \times 10^7 \text{Kpa}$ ，持续数秒后热点冷却，冷却速率达 109K/s ^[9,10]，这为有机物的降解创造了一个极端的物理环境^[11]。超声和光催化降解 dimethoate 的协同效应如图 6。从图中可看出，当 dimethoate 的初始浓度为 $0.39 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 时，90 min 内单独的紫外光催化降解率仅为 3.18%；单独的超声降解率为 11.87%，当两者同时使用时，降解率可提高到 35.02%，表明 UV/US 对 dimethoate 的降解存在明显的协同作用。

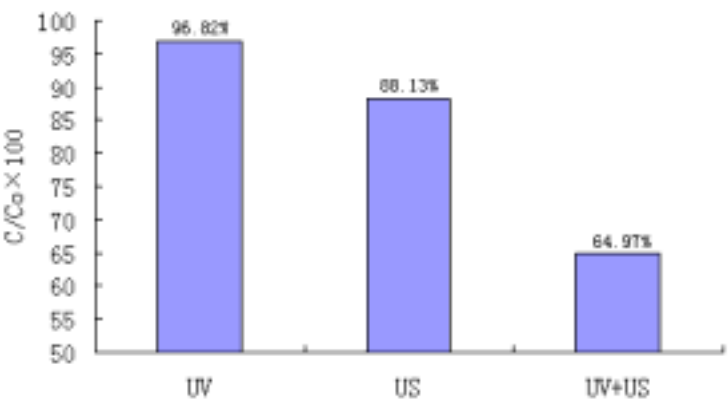


图 6 UV，US 以及 UV+US 降解 dimethoate 效率的比较

3 结论

本实验研究了多种影响因素下 dimethoate 的光催化过程,成功地将 dimethoate 在 25.0 ± 1.0 °C 下、160 分钟内降解完全,最终产物为 PO_4^{3-} 等其他无机离子。并发现催化剂用量有最优值;dimethoate 水溶液的光催化降解率随起始 pH 值的增大而增大;降解率随反应物浓度增大而降低;氧化剂能极大地提高降解率,但浓度过高也能起清除自由基的作用;在超声波和光催化的协同作用下, dimethoate 的光催化降解率超过单纯超声波和光催化的降解效果。

参考文献:

- [1] 陈士夫,赵梦月,陶跃武.玻璃纤维负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药[J].环境科学,1996,17(4):33-35
- [2] 颜秀茹,宋宽秀. TiO_2/SO_2 的制备及其光催化降解敌敌畏[J].应用化学,1999,16(4):94-96
- [3] 宋宽秀,颜秀茹. 2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯在 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面上的光催化降解 [J].环境污染与防治,1999,21(5):5-8
- [4] T.R.Parsons.et al. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis[M].London :Pergamon Press 1984.205-210
- [5] D'oliveira J.C,et al. Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in titanium aqueous suspension: kinetic effects of the poison of the chlorine atoms and identification of intermediates.J.Photochem.Photobiol.,1993,72(3):261
- [6] Mills A.,Morris S. Davies R. H.Photomineralization of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates.J.Photochem.Photobiol.A:Chem.1993,70:183-191
- [7] Stafford U.,Gray K.A.Kamat P.V. Radiolytic and TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol.A comparative study.J.Phys.Chem.1994,98:6343-6351
- [8] Peterson.M.W,Turner.I.A,Nozik.A.J.mechanistic studies of the photocatalytic behavior of titanium dioxide:particles in a photoelectrochemical slurry cell and relevance to photodetoxification reactions,J Phys Chem.B 1991,95:221-225
- [9] Suslick K S,Doktyes S J,Flint E B.On the origin of sonoluminescence and sonochemistry.Ultrasonics,1990,28:280-285
- [10] Ine Hwa,Ualf H hochemer and Micchale R Hoffmanu.Sonolytic Hydrolysis of Pritrophenyl Acetate:The Role of Supercritical Water.J Phys Chem,1995,99:2335-2342
- [11] 若冯,化茂李.声化学及应用.西安:陕西师范大学,1993;208-229