

· 水污染防治 ·

苯甲酸类物质的光催化降解及其QSAR

QSAR for Photocatalytic Degradation of Benzoic Acids

张彭义 余 刚 蒋展鹏(清华大学, 北京 100084)

Zhang Pengyi Yu Gang Jiang Zhanpeng (Tsinghua University, Beijing 100084)

摘要 研究了13种苯甲酸类化合物在固定膜平板型反应器中的光催化降解。首先用紫外辐射法将粉末二氧化钛固定在平板上;并研究了苯甲酸化合物在此平板上的光催化降解,考察了固定催化剂下污染物的降解动力学,以及不同取代基团和取代位置对光降解速率的定性影响;最后探讨了苯甲酸物质光降解速率与其结构的定量关系。

关键词: 光催化降解 苯甲酸类物质 定量结构活性关系(QSAR)

Abstract Study on the photocatalytic degradation of 13 kinds of benzoic acids in the fixed film flat-plate reactor have been conducted. Firstly, Degussa P25 TiO_2 powder was deposited on the flat-plate under ultraviolet radiation, then the degradation of benzoic acids on this plate were studied, including degradation kinetics of the contaminants in the fixed catalyst system and influence of different constituents and different positions on the degradation rate. Finally, the relationship between photocatalytic degradation rate and its structure, i.e. QSAR was discussed.

Key words: Photocatalytic degradation Benzoic acid QSAR

自70年代以来,水中污染物的光催化降解技术逐渐成为国内外环境科学研究的热点^[1-5]。本文选择苯甲酸类这一常见的污染物和降解中间产物为研究对象,探讨其在固定催化剂系统中的光催化降解速率与其理化参数的关系,同时考察影响污染物光催化降解速率的因素。

1 实验部分

1.1 试验装置及催化剂的固定

试验装置如图1所示的平板型反应器。采用4个20W的黑光灯为辐射光源。黑光灯平行固定在铝制抛物线槽的顶部,后者搁置在平板的正上方,平板尺寸为 $1.0\text{m} \times 0.48\text{m}$ 。

将Degussa P25 TiO_2 沉积在反应器的铝制平板上作光催化剂。 TiO_2 的固定方法如下:用2个120W高压汞灯辐射平板,同时含 TiO_2 粉末的酸性悬浮液不断循环通过被辐射的铝板,悬浮液中的 TiO_2 在紫外光和酸性条件的作用下沉积在铝板上而形成固定膜。固定膜在试验条件下牢固而不脱落,多次试验后其催化性能亦未降低。

1.2 试验污染物及其分析方法

试验污染物为苯甲酸类物质,包括 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、

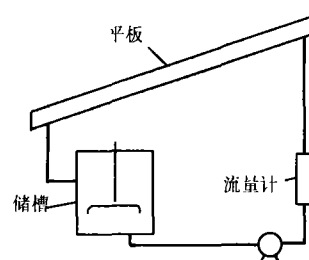


图1 试验用平板反应器

Figure 1 Flat plate reactor for test

$-\text{COOH}$ 和 $-\text{NO}_2$ 等取代苯甲酸,见表1。这些物质是环境中比较常见的污染物,毒性较大。苯甲酸类化合物还是许多复杂有机物降解时的中间产物,这对于多相光催化的应用具有一定的参考意义。另一方面,这些物质的结构相对比较简单,便于比较分析。用高效液相色谱(HPLC)测定污染物的浓度,HPLC仪器为Shimadzu LC10A,分析柱为CLC-C8,长15cm,流动相为 0.02mol/L 的 KH_2PO_4 和甲醇(体积比40:60),流速为 1.00mL/min ,进样量 $5\mu\text{L}$,柱温 30°C 。各化合物的

国家自然科学基金(59778018)、国家教委博士点基金(9500346)资助项目。

第一作者张彭义,男,1970年出生,1998年清华大学毕业,博士、讲师。

检测波长及停留时间如表1所示。

表1 苯甲酸类化合物及其HPLC分析参数
Table 1 Tested benzoic acids and their HPLC analyses parameters

化合物名称	检测波长(nm)	停留时间(min)
苯甲酸	228.3	4.36
邻氯苯甲酸	230	3.62
间氯苯甲酸	230	5.02
对氯苯甲酸	237	5.41
邻硝基苯甲酸	268	3.29
间硝基苯甲酸	267	3.91
对硝基苯甲酸	272	4.01
邻羟基苯甲酸	232	3.81
间羟基苯甲酸	292	3.45
对羟基苯甲酸	253	3.52
邻苯二甲酸	281	3.57
间苯二甲酸	230	3.09
对苯二甲酸	241	3.06

1.3 试验方法

平板反应器的试验条件为平板倾角 10° 、循环流速500L/h,在此条件下反应器具有最佳性能。进行光催化降解试验时,先称取0.6mmol的反应物,用超声波振荡溶解,配成6L水溶液,初始浓度约为0.1mmol/L(由于对苯二甲酸的溶解度较小,初始浓度为0.03mmol/L);将此溶液倒入反应器的储槽并打开循环水泵,使溶液在反应器中循环而混合均匀,然后将循环流量调节到500L/h;打开黑光灯电源,同时开始计时;分别取反应时间为0、30、60、90和120min时的样品,用高效液相色谱分析样品。

2 结果与分析

2.1 固定膜体系中的光催化降解动力学

本研究采用经典的作图法来确定污染物在固定膜催化体系中的反应动力学。拟合结果表明,指数回归即一级反应动力学能更好地描述实验数据。不过,回归方程的相关系数 R^2 在0.90~0.97之间,而在悬浮体系中指数回归的相关系数 R^2 一般为0.99。这表明由于在固定膜体系中催化剂与污染物的接触方式不同于在悬浮体系中的接触,从而对污染物的降解过程产生了一定的影响。

2.2 各污染物的光催化降解

图2~5分别是氯代苯甲酸、硝基苯甲酸、羟基苯甲酸和羧基苯甲酸在固定膜平板反应器中的随反应时间的降解曲线。表2给出了苯甲酸及取代苯甲酸以一级反应动力学拟合得到的光催化降解的反应速率常数。

从图表可知,苯甲酸及取代苯甲酸在固定膜平板

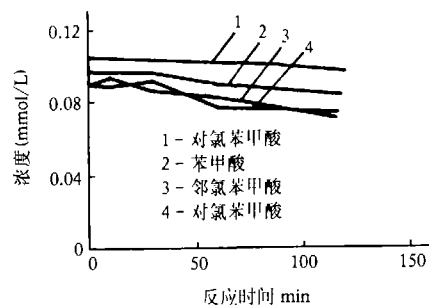


图2 氯代苯甲酸的光催化降解
Figure 2 Photocatalytic degradation of chlorinated benzoic acids

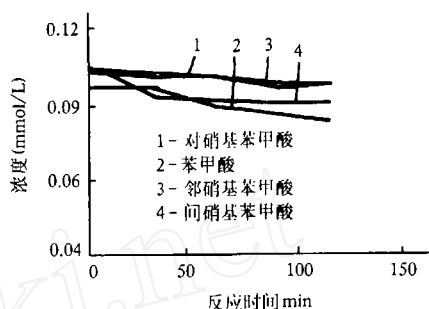


图3 硝基苯甲酸的光催化降解
Figure 3 Photocatalytic degradation of nitro-benzoic acids

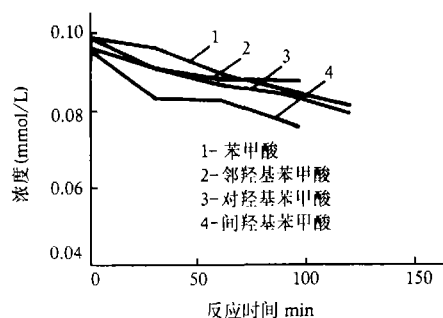


图4 羟基苯甲酸的光催化降解
Figure 4 Photocatalytic degradation of hydro-benzoic acids

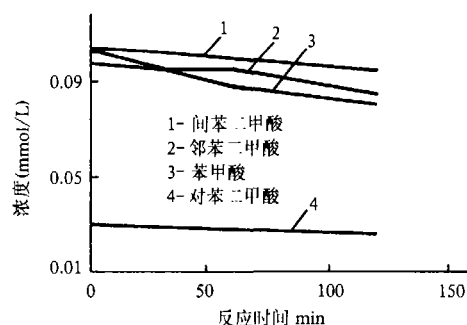


图5 羧基苯甲酸的光催化降解
Figure 5 Photocatalytic degradation of benzenedicarboxylic acids

表2 苯甲酸及其取代物的光催化降解速率常数
Table 2 Photocatalytic degradation rate constants of benzoic acids and its derivatives

化 合 物	反应速率常数 min^{-1}
邻苯二甲酸	0.00129
间苯二甲酸	0.000684
对苯二甲酸	0.000765
邻羟基苯甲酸	0.00152
间羟基苯甲酸	0.00214
对羟基苯甲酸	0.00160
苯甲酸	0.00157
邻氯苯甲酸	0.00187
间氯苯甲酸	0.00172
对氯苯甲酸	0.000613
邻硝基苯甲酸	0.000584
间硝基苯甲酸	0.00131
对硝基苯甲酸	0.000473

反应器中均有一定程度的降解,但是降解速率并不快,所有被试验反应物 120min 内的最大去除率不超过 20%。苯甲酸被不同的基团取代后,光催化降解速率发生较大变化。基中间羟基苯甲酸的降解速率常数最大,最小的为对硝基苯甲酸,二者速率常数相差4倍。

从官能团取代的影响来看,羟基取代基本上不降低反应速率,反而增大反应速率;而硝基取代则导致反应速率的显著下降;氯取代中,只有对位取代导致速率的显著下降,邻位和间位则使速率稍稍加快;与硝基取代类似,羧基取代也导致反应速率的显著下降。

2.3 光催化降解的 QSAR

光催化降解的 QSAR,是指污染物光催化降解速率与其理化参数等间的定量关系,其目的一是根据实验数据建立化合物的降解速率与其理化参数间的定量关系;二是通过分析此模型的内在意义,确定影响污染物光催化降解的主要因素。研究中考察的理化参数包括: K_{OH} —与羟基自由基的反应速率常数, $(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; $\lg S$ —常温下摩尔溶解度的对数; $\lg K_{\text{ow}}$ —正辛醇/水分配系数的对数,反映亲脂性或疏水性; pK_a —在 25℃ 的酸解常数; σ —Hammett 常数; X^V —一阶价分子连接性指数,表示物质的分子结构。苯甲酸类污染物光催化降解速率常数 $\lg k$ 和理化参数间的相关分析表明, $\lg k$ 与 Hammett 常数 σ 、一阶价分子连接性指数 X^V 负相关,与对数摩尔溶解度 $\lg S$ 、羟基自由基反应速率常数 $\lg K_{\text{OH}}$ 正相关,而与其他理化参数则并不相关。对 $\lg k$ 与以上相关参数的回归分析表明, $\lg k$ 只与 σ 、 $\lg S$ 二元参数间存在较好的线性关系,其定量关系式为:

$$\lg k = -0.309 \times \sigma + 0.125 \times \lg S - 2.612$$

上式相关系数 $R = 0.832$, 样本数 $n = 12$, 并符合显

著性检验。 $\lg k$ 与其他二元参数的回归则没有得到好的结果。以上定量关系式表明 Hammett 常数 σ 、水溶性是影响苯甲酸类化合物光催化降解速率的两个重要因素。 $\lg k$ 与 σ 相关说明苯环上给电子取代基能提高光催化降解速率,即苯甲酸类的光催化反应为亲电反应;而从 $\lg k$ 与 $\lg K_{\text{OH}}$ 相关 ($R = 0.782$) 可知苯甲酸的光催化与其跟羟基自由基的反应有相似性,而羟基自由基与有机物反应的其中一个途径就是亲电反应;此外, $\lg k$ 与 σ 的回归系数(相当于 Hammett 方程中的系数 ρ)较小,为 -0.309 ,这表明光催化降解过程涉及自由基反应。由以上几点可见,苯甲酸类化合物的光催化降解过程包括羟基自由基反应,并起较大作用,这与一般的认识是相符的。另外由于羟基自由基反应速率常数很大,固定膜催化体系中反应可能受传质控制,所以化合物的溶解度越大越有利于反应。另外定量关系式中, σ 和 $\lg S$ 的系数较小,而常数项较大,这说明苯甲酸类物质的光催化降解速率虽然受两个参数的影响,但基本在同一数量级上,即反应对污染物的选择性不太强。

3 结论

以上研究与分析表明:

(1) 13 种苯甲酸物质均能在固定膜平板反应器中降解,取代基及其取代位置对反应物的光催化降解速率有较大影响。

(2) 苯甲酸类的 Hammett 常数、水溶解度是影响其光催化降解速率的重要因素,三者之间的定量关系为: $\lg k = -0.309 \times \sigma + 0.125 \times \lg S - 2.612$

(3) 羟基自由基对有机物的亲电反应机理在苯甲酸类光降解反应中起重要作用。

4 参考文献

- 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展.环境科学进展,1997,5(3): 1~10.
- 张彭义,余刚,蒋展鹏.光活性二氧化钛膜的制备与应用.环境科学进展,1998,6(5): 50~56.
- Roland Goslich, Ralf Dillert, Detlef Bahnemann. Solar water treatment: principles and reactors. Water Science and Technology, 1997, 35(4): 137~148.
- P Wyness, J F Klausner, D Y Goswami, et al. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, part I: flat plate configuration. Journal of Solar Energy Engineering, 1994, 116: 2~7.
- P Wyness, J F Klausner, D Y Goswami, et al. Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors, part II: shallow pond configuration. Journal of Solar Energy Engineering, 1994, 116: 8~13.

责任编辑 方如康 (收到修改稿日期: 1998—12—04)