

· 研究简报 ·

纳米 TiO₂光催化降解毒死蜱的影响因素研究

刘祥英¹, 周小毛¹, 蔡海林¹, 曾爱平¹, 柏连阳^{*2}

(1. 湖南农业大学 生物安全科学技术学院,长沙 410128;

2. 湖南人文科技学院,湖南 娄底 417000)

摘要:以高压汞灯为光源,采用高效液相色谱法研究了纳米 TiO₂ 光催化降解毒死蜱的影响因素。结果表明:纳米 TiO₂ 的最佳质量浓度为 50~100 mg/L;毒死蜱初始质量浓度影响其降解效果,相对较低的质量浓度(5~20 mg/L)下初始浓度与降解率成正相关,相对较高质量浓度(20~80 mg/L)下初始浓度与降解率成负相关;初始质量浓度为 10 mg/L 时,毒死蜱的降解符合一级反应动力学方程;不同初始 pH 值的反应溶液经光催化反应后均表现为酸性,碱性条件有利于降解反应的进行。

关键词:二氧化钛;光催化;降解;毒死蜱

DOI:10.3969/j.issn.1008-7303.2011.04.19

中图分类号:O657.72;O643.3

文献标志码:A

文章编号:1008-7303(2011)04-0435-04

Study on influence factors of chlorpyrifos degradation using TiO₂

LIU Xiang-ying, ZHOU Xiao-mao¹, CAI Hai-lin¹,
ZENG Ai-ping¹, BAI Lian-yang^{*2}

(1. College of Biosafety Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, Hunan Province, China)

Abstract: The influence factors of chlorpyrifos degradation using TiO₂ through high-pressure mercury lamp were investigated. Concentrations of chlorpyrifos were determined with HPLC. The results showed that the concentration 50–100 mg/L TiO₂ was the optimum. Significant positive correlation was found between lower concentrations 5–20 mg/L of chlorpyrifos and degradation rate, while negative correlation with higher concentrations of 20–80 mg/L. The degradation kinetics of 10 mg/L chlorpyrifos followed the first order reaction. Different pH decreased below pH 7 after photocatalytic reaction, and alkaline conditions chlorpyrifos was favorable to the degradation.

Key words: TiO₂; photocatalytic reaction; degradation; chlorpyrifos

毒死蜱是目前全球应用最广泛的杀虫剂之一,主要防治粮食、果树、蔬菜等植物上的多种咀嚼式和

刺吸式口器害虫,为农业生产稳产、高产作出了重要贡献,但其在环境中的残留问题亦令人担忧。研究

收稿日期:2010-12-31;修回日期:2011-03-07.

作者简介:刘祥英(1977-),女,湖南邵阳人,讲师,在读博士,主要从事纳米材料降解残留农药的研究;*通讯作者(Author for correspondence):柏连阳(1967-),男,湖南祁阳人,博士,教授,主要从事农药加工与应用研究,电话:0731-84635056, E-mail: bly8253@hunau.net

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21003042);湖南省重点科技资助项目(K0901015-21).

发现,毒死蜱对生态环境具有潜在的危险性,主要影响生物体神经系统^[1],且对 DNA 有损伤作用^[2]。此外,毒死蜱具有较高的急性毒性,对人类饮食安全和身体健康具有一定影响。如何加速其在环境中的降解,减少环境污染,已成为当前农药研究者和环保工作者所关注的问题之一。据文献报道^[3-6],纳米 TiO₂ 在太阳光或人工光源照射下会产生光生电子和空穴,可直接或间接地将污染物完全降解为 H₂O、CO₂ 等无毒物质,为降解农药污染提供了一种新的思路和途径。目前有关其在农药降解领域的应用尚未见报道。笔者研究了在主波长为 365 nm 高压汞灯照射下纳米 TiO₂ 对毒死蜱的降解特性。

1 材料与方 法

1.1 药剂和试剂

毒死蜱(chlorpyrifos)标准品(纯度≥99.3%),湖南省农药检定所提供;纳米 TiO₂ 水溶胶(质量浓度 1 000 mg/L, TiO₂ 粒径 10~20 nm,锐钛矿型),自制^[7];超纯水,南京博特有限公司;甲醇为色谱纯,其余试剂为分析纯。

1.2 主要仪器设备

LC-20AT 高效液相色谱仪(HPLC),日本岛津公司;500 W 高压汞灯,北京天脉恒辉光源电器有限

公司。

1.3 试验方法

1.3.1 光催化降解影响因素试验设计 将 1 000 mg/L 的 TiO₂ 水溶胶用水配制成质量浓度分别为 10、50、100、150、200、250、300 mg/L 的溶液;准确称取一定量(精确至 0.1 mg)毒死蜱标准品,用甲醇配制成 1 000 mg/L 的标准储备液,使用时再用甲醇稀释成质量浓度分别为 5、10、20、40、80 mg/L 的标准工作溶液;用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节反应体系初始 pH 值分别为 2、4、6、7、8、10。分别研究不同质量浓度 TiO₂、毒死蜱及反应体系 pH 值对 TiO₂ 光催化降解毒死蜱的影响。

1.3.2 光催化降解方法 取适量 1 000 mg/L 的 TiO₂ 水溶胶和 1 000 mg/L 的毒死蜱标准储备液,配制不同质量浓度的 TiO₂-毒死蜱混和溶液,混合溶液中溶剂组成为甲醇-水(2:8,体积比)。打开 500 W 高压汞灯,停留约 20 min 待其光强稳定,将在黑暗中平衡 1 h 后的 TiO₂-毒死蜱混和溶液加入到 100 mL 烧杯中,置于 25 °C 恒温水浴锅中,光照下进行反应。于不同间隔时间取样,分别经 0.22 μm 滤膜过滤,采用 HPLC 测定光降解过程中残留毒死蜱的质量浓度,通过(1)式计算降解率。

1.3.3 HPLC 检测条件 SPD-20A 检测器,LC-

$$\text{降解率}/\% = \frac{\text{降解前毒死蜱的质量浓度} - \text{降解后毒死蜱的质量浓度}}{\text{降解前毒死蜱的质量浓度}} \times 100 \quad (1)$$

20AT 泵,Kromasil C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),检测波长为 290 nm,柱温 35 °C,流动相组成为甲醇-水(90:10,体积比),流速为 1 mL/min,在此条件下毒死蜱的保留时间为 7.5 min。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

用甲醇配制质量浓度为 0.01、0.1、1.0、10、50、100、200 mg/L 的毒死蜱标准溶液,采用 290 nm 波长下 HPLC 特征峰面积测定值绘制毒死蜱质量浓度-峰面积标准工作曲线。结果表明,在 0.01~200 mg/L 范围内时,峰面积与毒死蜱质量浓度呈很好的线性相关关系,回归方程为 $Y = 22\,390x + 7\,235.5$, $R^2 = 0.999\,9$ 。

2.2 TiO₂ 用量对降解效果的影响

图 1 显示了光催化 TiO₂ 降解初始质量浓度为 50 mg/L 的毒死蜱时,其降解率与 TiO₂ 用量的关系。可以看出,随着 TiO₂ 用量的增加,降解率先升高

而后降低,当其用量为 50~100 mg/L 时,对毒死蜱的降解效果最好。这可能是由于 TiO₂ 用量增加使得催化表面积增大,光利用率逐渐提高,产生的光生空穴(h⁺)和电子增加,因而降解率提高;而当 TiO₂ 增加到一定量后,催化剂对光产生了遮蔽和散射作用,使得光利用率降低,降解率也随之降低。这与 Phanikrishna 等^[5]利用 TiO₂/PNS 降解异丙隆, Wu 等^[8]用 TiO₂ 光催化降解特丁硫磷的研究结果一致,但与王琰等^[9]利用其降解有机磷农药的研究结果存在差异,后者报道随着 TiO₂ 用量的增加,降解率近乎呈线性上升。这可能是由于王琰等采用的是 TiO₂ 粉末,其中一部分悬浮于反应液中,另一部分则沉积于底部,由于 TiO₂ 用量越多悬浮的部分越多,光利用率越高,相应的降解率也就越高;而本实验用的 TiO₂ 是水溶胶,可均匀分散于反应液中,故两实验结果存在差异。鉴于 TiO₂ 用量为 50 与 100 mg/L 时的降解效果相近,以下实验中 TiO₂ 的用量在无特殊说明时均为 50 mg/L。

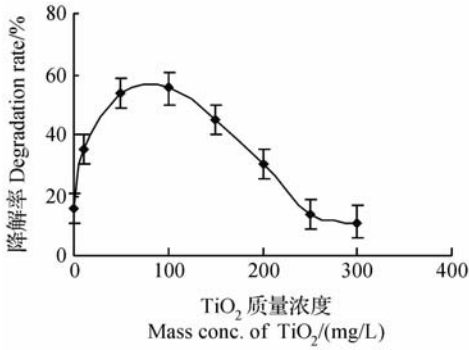


图1 TiO₂ 质量浓度对 50 mg/L 毒死蜱降解效果的影响

Fig. 1 Effect of the mass conc. of TiO₂ on degradation rates of 50 mg/L chlorpyrifos

2.3 毒死蜱初始质量浓度对降解效果的影响

从图2可以看出,毒死蜱溶液的初始质量浓度不同,光催化降解效果也不一样。在降解30与60 min时,表现为低浓度(5~20 mg/L)下随初始质量浓度增加降解率增大、高浓度(20~80 mg/L)下随初始质量浓度增加降解率降低的规律。降解30 min时,初始质量浓度为20 mg/L的毒死蜱的降解率比80 mg/L的高18.7%,降解60 min后,则高23.5%。这可能是由于随着初始质量浓度的增加,被吸附的毒死蜱的量增大,同时由于TiO₂的浓度一定,活性部位并未增加,当毒死蜱质量浓度增大到一定值后,吸附趋于饱和,剩余的毒死蜱分子不能被吸附在TiO₂表面而发生反应,再增大毒死蜱质量浓度就会对光催化总效率的计算产生负作用,所求得的降解率也随之变低。这与尹荔松等^[10]利用纳米TiO₂降解氯胺磷(chloramine phosphorus)的结果一致。

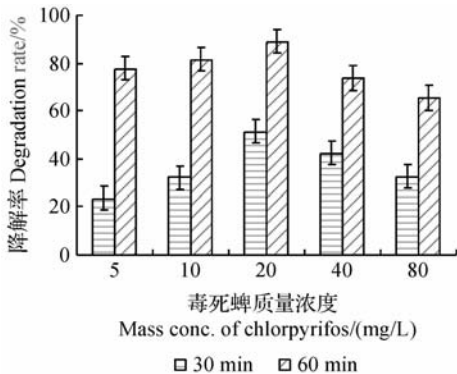


图2 毒死蜱初始质量浓度对降解率的影响

Fig. 2 Effects of initial mass concentration of chlorpyrifos on degradation rates

反应体系中毒死蜱质量浓度随光催化反应时间而降低的变化曲线见图3。初始质量浓度为10 mg/L的毒死蜱反应60 min时的降解率为79.0%,180 min可完全降解。将图中9个点进行回归分析得到线性回归方程 $Y = 0.0278x + 0.0546$, $R^2 = 0.9696$,表明该条件下的降解反应符合准一级动力学方程,计算得反应的半衰期 $t_{1/2} = 24.9$ min。

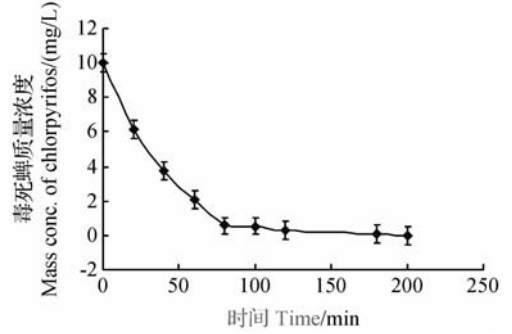


图3 毒死蜱质量浓度随光催化反应时间降低的曲线

Fig. 3 The curve of mass conc. decrease of chlorpyrifos with photocatalytic reaction time

2.4 体系 pH 值对降解效果的影响

毒死蜱初始质量浓度为20 mg/L时,反应体系初始pH值对光催化降解效果的影响见图4。可见,毒死蜱的降解率随pH值的升高而增大,即碱性环境下有利于降解反应的进行,这与Liu等^[11]利用TiO₂光催化降解甲胺磷的研究结果一致。其原因可能有:1)TiO₂主要依靠紫外光的照射而产生电子跃迁,从而产生光生电子和空穴(h⁺),在中性及酸性环境中,水分子与光致空穴反应而形成羟基自由

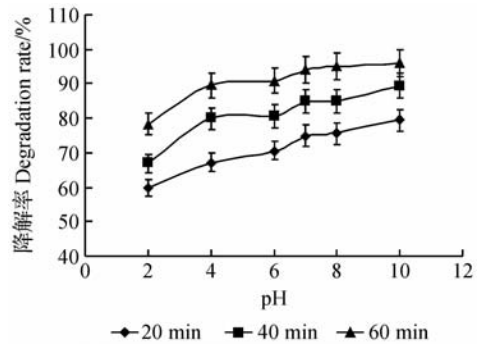


图4 不同时间下溶液初始 pH 值对毒死蜱降解效果的影响

Fig. 4 pH effect on the degradation rate of chlorpyrifos at different time

基($\cdot\text{OH}$)和质子,而在碱性溶液中由于存在大量 OH^- ,可充当光致空穴的俘获剂($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$),因而更容易形成 $\cdot\text{OH}$ ^[12],而 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性,从而加强了 TiO_2 对毒死蜱的氧化效果;2)毒死蜱在碱性环境下降解快也可能是由于在催化反应的同时发生了强烈的水解反应,因毒死蜱属磷酸酯类化合物,分子中含有3个酯键,有利于发生中性水解和碱性水解,在本研究中,其降解率随pH值的升高而增大,说明毒死蜱在该试验环境下可能以碱性水解为主,这与田芹等^[13]研究毒死蜱在水体中的降解与溶液pH值成正相关的结果一致;3)也可能是由于在毒死蜱降解过程中有机磷被氧化而产生磷酸,有机硫被氧化而产生硫酸,吡啶环中的氮被氧化经氨基氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)而转化为硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)所致,这与陈建秋等^[14]研究反应溶液初始pH值对乐果光催化降解效果的影响结果吻合。此外,从本研究中溶液pH值随反应的进行而逐渐降低这一结果(图5)来看,在碱性条件下,降解过程中产生的酸被中和,从而进一步促进降解反应的进行,因而毒死蜱的降解率增大应是必然的结果。

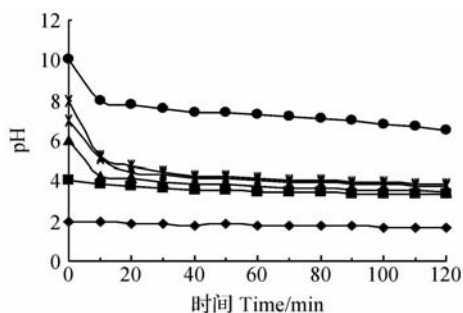


图5 毒死蜱降解过程中溶液体系pH值随降解时间的变化

Fig. 5 pH of reaction solution with chlorpyrifos degradation time

3 结论

在高压汞灯照射下,利用纳米 TiO_2 催化降解毒死蜱,其中 TiO_2 最佳质量浓度为50~100 mg/L;当 TiO_2 用量一定,毒死蜱初始质量浓度为5~20 mg/L时,降解率随初始质量浓度的增大而升高,当初始质量浓度为20~80 mg/L时,降解率随毒死蜱初始质量浓度的增大而降低,其中10 mg/L的毒死蜱的降解符合一级反应动力学方程,其半衰期为24.9 min;不同初始pH值溶液在降解反应后均表现为酸性,且碱性条件下有利于反应的进行。

参考文献:

- [1] THEODORE A S, FREDERIC J S, WU C L, *et al.* Ultraviolet photolysis of chlorpyrifos: developmental neurotoxicity modeled in PC12 cells [J]. *Environ Health Perspect*, 2009, 117(3): 338-343.
- [2] ZHANG Guo-wen(张国文), WANG Jia-rong(汪佳蓉), ZHAN Chun-rui(占春瑞), *et al.* 毒死蜱对DNA潜在损伤作用的研究[J]. *J Nanchang Univ: Eng & Tech*(南昌大学学报:工科版), 2010, 32(1): 10-13.
- [3] PHILIPPIDISA N, SOTIROPOULOSA S, EFSTATHIOUBB A, *et al.* Photo-electrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO_2/Ti electrode [J]. *J Photoch Photobio A*, 2009, 204: 129-136.
- [4] MAGAT ECHAVIA G R, MATZUSAWAB F, NEGISHI N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 595-600.
- [5] PHANIKRISHNA SHARMA M V, SADANANDAM G, RATNAMALA A, *et al.* An efficient and novel porous nanosilica supported TiO_2 photocatalyst for pesticide degradation using solar light [J]. *J Hazardous Materials*, 2009, 171(1): 626-633.
- [6] LHOMME L, BROSILLON S, WOLBERT D. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO_2 coated media [J]. *Chemosphere*, 2008, 70: 381-386.
- [7] YIN Li-song(尹荔松), LIU Zhi-ping(刘志平), LI Chang-ming(李昌明), *et al.* 复合光催化剂降解农药残留: CN 101822975 A [P]. 2010-09-08.
- [8] WU R J, CHEN C C, CHEN M H, *et al.* Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways [J]. *J Hazardous Materials*, 2009, 162(2): 945-953.
- [9] WANG Yan(王琰), CUI Jian-yu(崔建宇), HU Lin(胡林), *et al.* 悬浮态 TiO_2 静止光催化降解有机磷农药[J]. *J China Agric Univ*(中国农业大学学报), 2008, 13(2): 73-77.
- [10] YIN Li-song(尹荔松), ZHU Jian(朱剑), WEN Li-shi(闻立时), *et al.* 稀土掺杂纳米 TiO_2 光催化降解氯胺磷[J]. *J Central South Univ: Sci Tech*(中南大学学报:自然科学版), 2009, 40(01): 139-144.
- [11] LIU W, CHEN S F, ZHAO W, *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase [J]. *J Hazardous Materials*, 2009, 164: 154-160.
- [12] CHEN S F, LIU Y Z. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO_2 photocatalyst [J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 1010-1017.
- [13] TIAN Qin(田芹), ZHOU Zhi-qiang(周志强), JIANG Shu-ren(江树人), *et al.* 毒死蜱在环境水体中降解的研究[J]. *J Agro-Environ Sci*(农业环境科学学报), 2005, 24(2): 289-293.
- [14] CHEN Jian-qiu(陈建秋), WANG Zhi-liang(王志良), WANG Duo(王铎), *et al.* 纳米 TiO_2 光催化降解乐果溶液的影响因素研究[J]. *China Water & Waste Water*(中国给水排水), 2007, 23(19): 98-102.