

纳米二氧化钛光催化降解毒死蜱的动力学研究

刘祥英¹, 李琼轩¹, 柏连阳^{1,2*}

(1.湖南农业大学 生物安全科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 2.湖南人文科技学院 农科所, 湖南 娄底 417000)

摘要:以高压汞灯为光源,研究纳米二氧化钛(TiO₂)降解毒死蜱的反应动力学,考察纳米 TiO₂用量、毒死蜱起始质量浓度及溶液 pH 值对毒死蜱光催化降解速率的影响。结果表明,纳米 TiO₂最佳用量为 50~100 mg/L,毒死蜱初始质量浓度在 5~80 mg/L 时,其降解反应符合一级反应动力学规律,表现为毒死蜱质量浓度越大,降解速率常数越小,半衰期越长,毒死蜱质量浓度为 80 mg/L 的半衰期为 27.18 min,比质量浓度 5 mg/L 时的长 1.5 倍;碱性条件有利于毒死蜱的降解。

关键词:毒死蜱;光催化;纳米二氧化钛;动力学

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1007-1032(2011)05-0551-03

Kinetic study on the photocatalytic degradation of chlorpyrifos by nanometer titanium dioxide

LIU Xiang-ying¹, LI Qiong-xuan¹, BAI Lian-yang^{1,2*}

(1. College of Biosafety Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Agriculture Research Institute, Hunan Institute of Humanities Science and Technology, Loudi, Hunan 417000, China)

Abstract: The photocatalytic degradation of chlorpyrifos using TiO₂ through high-pressure mercury lamp has been investigated. The results showed that the optimum concentration range for TiO₂ was 50–100 mg/L. When initial concentration of chlorpyrifos was at the range of 5–80 mg/L, the kinetics for degradation followed the first order reaction in which the bigger the initial concentration, the smaller the degradation constant and the longer the half-life. The half-life of 80 mg/L chlorpyrifos was 27.18 min, 1.5 times longer than that of the 5 mg/L chlorpyrifos, chlorpyrifos and alkaline condition was more favorable for degradation of chlorpyrifos.

Key words: chlorpyrifos; photocatalysis; nanometer titanium dioxide; kinetics

毒死蜱广泛用于对水稻、果树、蔬菜害虫的防治,但因其具有较高的急性毒性,由食用毒死蜱污染的果蔬导致的中毒事件时有发生^[1-2]。环境毒理学者还发现,毒死蜱影响生物体的神经系统和脑发育^[3],对生态环境具有潜在的危险性。有研究^[4-10]表明,利用纳米二氧化钛(TiO₂)在紫外光或太阳光的照射下产生光生空穴和电子,能直接或间接地将污染物完全降解为 H₂O、CO₂ 等无毒物质,但利用纳米 TiO₂ 作为光催化剂降解有机磷农药残留的研究^[11-13]仅限于光照强度、曝气量、TiO₂ 用量等方面,笔者以纳米 TiO₂ 为光催化剂,研究其对毒死蜱降解的动力学,旨在为降解蔬菜、粮食、水果及农药废水中毒死蜱的残留提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

毒死蜱(chlorpyrifos)标准品(纯度 99.3%),由湖南省农药检定所提供;纳米 TiO₂ 水溶胶(质量浓度 1 000 mg/L,锐钛矿型,粒径 10~20 nm),由攀钢集团攀枝花钢铁研究院提供。

主要仪器设备有:高效液相色谱仪(SHIMADZU LC20AT,日本岛津公司产品);pH 计(南京纳科水处理技术有限公司产品)。

1.2 方法

设计 TiO₂ 用量 10、50、100、150、200、250、

收稿日期:2010-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21003042);长沙市科技局重点项目(K0901015-21)

作者简介:刘祥英(1977—),女,湖南邵阳人,博士研究生,主要从事纳米材料降解残留农药的研究;*通信作者, bly8253@hunau.net

300 mg/L, 毒死蜱初始质量浓度为 5、10、20、40、80 mg/L 及反应体系溶液初始 pH 为 2、4、6、8、10(以未调 pH 值的初始溶液为对照, pH3.83), 分别考察 TiO₂ 用量、毒死蜱初始质量浓度和反应体系溶液初始 pH 对毒死蜱降解速率的影响。将在黑暗中平衡 1 h 后的纳米 TiO₂ 水溶胶和毒死蜱的混合液加入到 100 mL 烧杯中, 置于 25 °C 恒温水浴锅, 在高压汞灯下照射, 于不同间隔时间取样分析, 每个处理 3 次重复。将光照后的样品经 0.22 μm 滤膜过滤后进行 HPLC 检测。

分别配制 0.001、0.01、0.1、1、10、25、50、100 mg/L 的毒死蜱标准溶液, 用 HPLC 进行检测, 以峰面积为纵坐标, 毒死蜱质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线。HPLC 检测条件: 检测器为 SPD-20A, LC-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, 比例为 90:10, 流速为 1 mL/min。

采用 Excel 软件对数据进行处理、分析。

2 结果与分析

2.1 毒死蜱浓度标准工作曲线

毒死蜱标准品的液相色谱特征峰见图 1。毒死蜱质量浓度在 0.001~100 mg/L 时, 与对应的峰面积有很好的线性关系, 线性回归方程为: $y = 22\ 331x + 1\ 411.7$, $R^2 = 0.999\ 9$, 保留时间为 7.5 min, 出峰速度快, 适合毒死蜱含量检测。

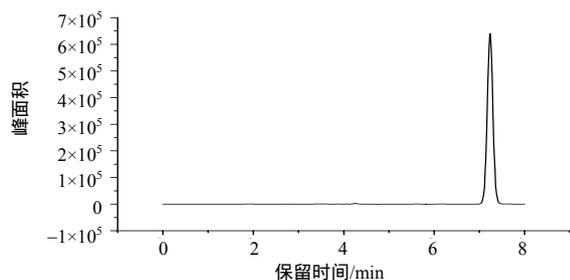


图 1 毒死蜱标准品液相色谱

Fig.1 HPLC spectrum of standard chlorpyrifos

表 1 不同初始质量浓度毒死蜱的光催化降解速率常数和半衰期

Table 1 Photodegradation rate constant and half life time of chlorpyrifos under different concentration

毒死蜱质量浓度/(mg·L ⁻¹)	线性回归方程	速率常数(k)/min ⁻¹	半衰期/min	R
5	$y = 0.038\ 2x - 0.238\ 0$	0.038 2	18.14	0.989 3
10	$y = 0.027\ 8x + 0.054\ 6$	0.027 8	24.93	0.984 7
20	$y = 0.028\ 4x + 0.351\ 2$	0.028 4	24.40	0.983 5
40	$y = 0.026\ 8x - 0.136\ 8$	0.026 8	25.86	0.995 5
80	$y = 0.025\ 5x + 0.199\ 0$	0.025 5	27.18	0.980 9

2.2 纳米 TiO₂ 用量对毒死蜱光催化降解速率的影响

图 2 显示光催化降解质量浓度为 50 mg/L 的毒死蜱的初始速率的变化与 TiO₂ 用量的关系。随着 TiO₂ 用量的增加, 50 mg/L 毒死蜱的初始反应速率有 1 个最佳值, 即随着 TiO₂ 用量的增加, 初始反应速率先升高后降低, 当 TiO₂ 的用量为 50~100 mg/L 时, 初始反应速率呈现出最大值。

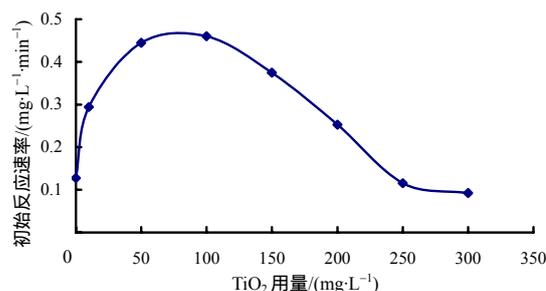


图 2 TiO₂ 用量下的毒死蜱初始反应速率

Fig.2 TiO₂ dosage on the initial reaction rate of chlorpyrifos

2.3 毒死蜱初始质量浓度对光催化降解速率的影响

高压汞灯光照射下, TiO₂ 用量为 100 mg/L 时, 毒死蜱初始质量浓度分别为 5、10、20、40、80 mg/L 的反应体系中, 毒死蜱质量浓度随光照时间的增加逐渐降低。经回归分析, 毒死蜱的光催化降解反应符合一级动力学规律。随着毒死蜱初始质量浓度的增加, 降解速率常数减小, 半衰期越长, 毒死蜱质量浓度 80 mg/L 的半衰期比质量浓度 5 mg/L 时的长 1.5 倍(表 1)。这可能是由于随着初始质量浓度的增加, 被吸附的毒死蜱分子不断增多, 光催化降解速率不断提高; 当毒死蜱质量浓度增大到一定值后, 吸附趋于饱和, 剩余的毒死蜱不能被吸附在 TiO₂ 表面而发生反应, 再增大毒死蜱质量浓度则无益于光催化降解速率的提高了。

2.4 pH 值对光催化降解速率的影响

毒死蜱溶液初始质量浓度为 20 mg/L、TiO₂ 用量为 100 mg/L 时,用稀 HCl 和 NaOH 调节反应初始溶液 pH 值,在高压汞灯下光催化反应 120 min,每隔 10 min 测定 1 次溶液 pH 值,每隔 20 min 取样检测毒死蜱浓度的变化。结果发现,毒死蜱的光催化降解反应符合准一级动力学方程,其反应速率常数随 pH 值的升高而增大,当反应初始溶液由 pH2 增加到 pH10 时,反应速率常数由 0.397 8 增大至 1.037 3,表明在中碱性环境下,有利于毒死蜱的降解。

3 讨 论

a. 本研究结果表明,随着纳米 TiO₂ 用量的增加,毒死蜱初始反应速率先升高后降低,其最佳用量为 50 ~ 100 mg/L,这可能是由于初始阶段 TiO₂ 用量增加,使得催化表面积增大,光利用率逐渐提高,产生的光生空穴和电子逐渐增加,因而反应速率提高;当 TiO₂ 增加到一定量后,催化剂对光产生遮蔽作用和散射作用,使得光利用率降低,反应速率也随之降低。这与王琰等^[14]的研究中,随着 TiO₂ 用量的增加,降解率近乎线性上升的结果存在差异,可能与使用的 TiO₂ 形态(本试验采用水溶胶,而其使用粉态)不同有关。

b. 当反应溶液为中碱性条件时,有利于毒死蜱的降解,而且毒死蜱属有机磷农药中的磷酸酯类化合物,此类化合物易发生磷酸酯的碱性水解,因而降解速率加快。需要说明的是,笔者在考察 TiO₂ 用量与毒死蜱初始质量浓度对光催化降解速率的影响时,均未调节 pH,主要是考虑到未调节溶液 pH 时,pH 仅为 3.83,此时毒死蜱的碱性水解效应可以忽略,反应以光催化降解为主。此外,在考察 pH 值对毒死蜱降解速率的影响试验中还发现,毒死蜱在降解过程中溶液 pH 值逐渐下降,且在反应 10 min 内迅速下降,下降到一定时间后 pH 趋于稳定,溶液均呈酸性,这可能是在毒死蜱降解的过程中,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 NH₄⁺-N 而进一步转化为 NO₃⁻-N 所致。

参考文献:

- [1] 冯运沛,陈俊杰,张辉凤,等.恩平市 1996—2004 年食物中毒情况[J].华南预防医学,2006,32(5):65-66.
- [2] 刘劲枫,李建发,赵振家.一起有机磷农药残留引起

的食物中毒调查[J].中华卫生杀虫药械,2008,14(3):237.

- [3] 王香,陈晓萍,方舒,等.毒死蜱对神经系统发育毒性作用的研究进展[J].生物学杂志,2009,26(3):56-58.
- [4] Konstantinou I K, Albanis T A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 42(4): 319-335.
- [5] Philippidis N, Sotiropoulos S, Efstathiou A, et al. Photo-electrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO₂/Ti electrode[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 204: 129-136.
- [6] Echavia G R M, Matzusawa F, Nobuaki N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 595-600.
- [7] Phanikrishna Sharma M V, Sadanandam G, Ratnamala A, et al. An efficient and novel porous nanosilica supported TiO₂ photocatalyst for esticide degradation using solar light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 626-633.
- [8] Lhomme L, Brosillon S, Wolbert D. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media[J]. Chemosphere, 2008, 70: 381-386.
- [9] Saien J, Khezrianjoo S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157: 269-276.
- [10] Araña J, Garriga i Cabo C, Fernández Rodríguez C, et al. Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides[J]. Chemosphere, 2008, 71(4): 788-794.
- [11] Assalin M, De Moraes S, Queiroz S, et al. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2010, 45(1): 89-94.
- [12] 刘国聪,董辉,庞起,等.石英微天平定量分析纳米 Pd/TiO₂ 对农药的吸附与降解[J].分析测试学报,2007,26(3): 300-304.
- [13] 姚秉华,赵青,庞秀芬,等.漂浮负载型光催化剂制备及降解草甘膦研究[J].环境工程学报,2008,2(2): 195-199.
- [14] 王琰,崔建宇,胡林,等.悬浮态 TiO₂ 静止光催化降解有机磷农药[J].中国农业大学学报,2008,13(2): 73-77.

责任编辑: 罗慧敏