

# 久效磷农药光催化降解过程 及机理的研究\*

陈士夫 赵梦月 陶跃武 李 峰

(郑州工学院化学工程系 450002)

**摘 要:** 本文通过检测久效磷农药光催化降解形成的中间产物及最终产物探讨了久效磷农药光催化降解的过程及机理。认为久效磷农药的光催化降解是由 $\cdot\text{OH}$ 进攻造成的;降解首先发生在酸性较强的酯基上。三甲基磷酸酯的光催化降解是由 $\text{TiO}_2$ 表面 $\cdot\text{OH}$ 进攻导致脂肪族氢的去除一步形成 $\text{PO}_4^{3-}$ 。

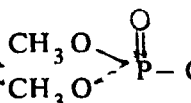
**关键词:** 光催化降解; 久效磷; 农药; 降解; 机理

**中图分类号:** O641

近十几年来,利用半导体粉末作为光催化剂降解各类有机污染物的研究越来越引起不同领域学者的重视<sup>[1,2]</sup>。文献<sup>[3-6]</sup>先后报道了利用光催化法降解有机磷农药的研究文章,文中探讨了光催化降解的条件及多种因素对光催化降解的影响,还进行了动力学的研究。实验结果令人满意。但是有关有机磷农药光催化降解过程及机理的文章却报道不多,本文通过检测久效磷农药光催化降解形成的中间产物及最终产物,探讨了久效磷农药光催化降解的过程及机理。

## 1 实验部分

### 1.1 药品、试剂

久效磷农药,结构式 , 纯度大于 99.9%,

由青岛农药厂提供;  $\text{TiO}_2$  粉末系作者自制(锐钛矿型:金红石型=2:1,比表面为  $8.17\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,颗粒直径为  $2-5\mu\text{m}$ )。其它试剂均为 A.R.级。

### 1.2 仪器

pHS-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂);

\* 河南省自然科学基金资助项目,项目编号HG9421

收稿日期: 1995-03-13

721-分光光度计 (上海第三分析仪器厂);

375W 中压汞灯 (特征波长 365nm, 北京电光源所研制); HP5890II 气相色谱仪和 Nicolet FTIR 760 型光谱仪, 柱子: SE-30 毛细管柱, 30m×0.52mm, 升温速率:

80℃ (1min)  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C} / \text{min}}$  110℃  $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C} / \text{min}}$  275℃。

美国惠普 Hewlett-Packard HP5988A. GC-MS 联用仪, MS 条件: 电子能量 70ev; 收集电流 300μA; 源温 150℃; GC 条件: HP-5 毛细管柱 25m; 升温速率:

60℃ (2min)  $\xrightarrow{25^{\circ}\text{C} / \text{min}}$  200℃  $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C} / \text{min}}$  280℃。

### 1.3 光反应器

光反应器为三层同心的石英容器<sup>(3)</sup>, 中间空筒悬有光源, 内套管为冷却水套管, 通入冷却水可保证反应液温度在 30℃ 左右, 外套管为反应器夹套, 每次装入反应液 400mL, 反应器底部可通入空气用以搅拌反应液并提供反应所需氧气。实验时先开光源打开冷却水, 使其稳定 5min 后, 向反应器中加入含有 TiO<sub>2</sub> 粉末的悬浮反应液, 并通气计时。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化降解实验结果

实验在光反应器中进行。实验条件, 久效磷农药的初浓度:  $2.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , TiO<sub>2</sub> 的用量  $2.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 空气通入量  $0.03 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。光照一定时间取样离心去除 TiO<sub>2</sub> 粉末, 取清液分析, 反应液中无机磷的含量直接采用钼蓝比色法测定。实验结果见表 1 所示。

表 1 久效磷农药光催化降解实验结果

光照时间(min)	0	10	20	30	50	70	90	120	150	180	240	300
反应液 pH 值	6.5	4.0	3.8	3.6	3.4	3.2	3.1	2.8	2.8	2.7	2.7	2.6
无机磷的含量 ( $\text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0	0	0.020	0.054	0.10	0.22	0.44	0.50	0.56	0.64	0.88	1.37
有机磷的转化率(%)	0	0	0.10	0.27	0.50	1.1	2.2	2.5	2.8	3.2	4.4	6.85

从表 1 可以看出, 光照 10min, 反应液的 pH 值从 6.5 下降到 4.0, 无机磷的含量为 0; 随着光照时间的延长, pH 值一直在下降, 光照 300min, 反应液的 pH 值最终降为 2.6, 而无机磷的含量仅为  $1.37 \times 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即仅有 6.85% 的有机磷转化为无机磷。

### 2.2 久效磷农药光催化降解过程

光照 10min, 色谱图中已发现有中间产物生成, 通过检索和对光谱图进行解析, 知此中间产物较为复杂, 目前尚未确定为何物, 但从反应液 pH 值变化看 (从 6.5 下降到 4.0) 降解应首先发生在酸性较强的酯基上。降解形成的中间产物按时间出现的先后顺序

依次为: 三甲基磷酸酯、乙酸、甲酸、甲酰胺、乙醇、丙酮。光照 300min, 从色谱图中可以看出久效磷农药已完全分解, 三甲基磷酸酯、甲酸、乙酸的峰很大, 其它中间产物的峰却很小, 此时仅有 6.85% 的有机磷转化为无机磷, 说明有机磷基本上是以三甲基磷酸酯形式存在。

根据对 FTIR 光谱图解析及 GC-MS 检测得到的中间产物, 我们认为久效磷农药光催化降解首先发生在酸性较强的酯基上, 形成一个结构较为复杂的中间产物和三甲基磷酸酯, 接着这个复杂的中间产物继续发生光催化降解, 降解形成的产物为乙醇、丙酮、乙酸、甲酸、甲酰胺。由于没有检测到一甲基磷酸酯和二甲基磷酸酯的存在, 所以三甲基磷酸酯的光催化降解是直接一步氧化形成  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

### 2.3 久效磷农药光催化降解机理探讨

EPR 已证实<sup>(7)</sup>, 在  $\text{TiO}_2$  表面存在两种活性位, 一种是  $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}^-$ , 另一种是  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , 有机污染物吸附在前者活性位上, 而氧气则吸附在后者活性位上。因此可以认为久效磷农药既可以象图 1 那样通过氢键和表面氢氧基团相连, 又可以象图 2 那样通过  $\text{P}=\text{O}-\text{Ti}$  键相连<sup>(6)</sup>

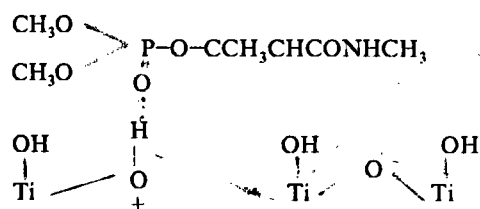


图 1

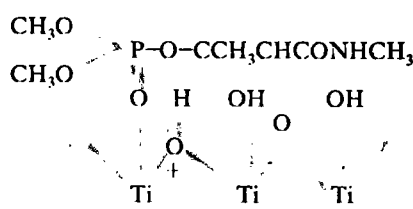
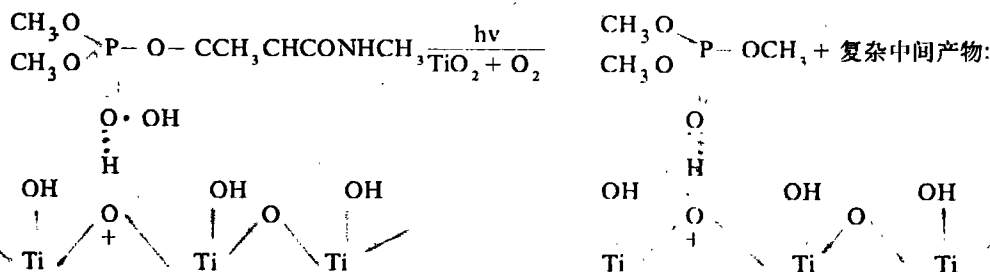


图 2

当紫外光照射到  $\text{TiO}_2$  表面时, 在其表面将产生电子—空穴对, 氧气俘获电子形成  $\text{O}_2^-$ , 进而形成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 空穴氧化  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  形成  $\cdot\text{OH}$ , 整个过程见文献<sup>(3, 6)</sup>。  $\cdot\text{OH}$  氧化能力较强足以使  $\text{P}-\text{O}$  键断裂, 形成三甲基磷酸酯和一个复杂的中间产物:



三甲基磷酸酯的形成机理及复杂中间产物的结构目前正在研究中。

复杂中间产物继续进行光催化降解反应形成  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{HCONH}_2$ 。这些有机小分子物质在  $\cdot\text{OH}$  作用下很容易被光催化氧化至  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ <sup>(8)</sup>。有机磷农药光催化降解的最终产物如  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_2$ , 及其它一些矿物酸已被实验结果所证实<sup>(3, 6)</sup>。

三甲基磷酸酯的降解是通过  $\text{TiO}_2$  表面  $\cdot\text{OH}$  进攻导致脂肪族氢的去除, 形成甲醇基和  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

