

TiO₂ 投加量及其表面载银量对光催化降解 Aroclor1260 的影响

李春雷¹, 麦碧娴², 潘海祥¹, 林峥², 盛国英¹, 傅家谟¹ (1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640, Email: lichunl@gig.ac.cn; 2. 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640)

摘要:在紫外灯照射下, 催化剂 TiO₂ 的投入量及其表面载银量对光催化降解 Aroclor1260 有显著的影响. 但 TiO₂ 的投入量并不与 Aroclor1260 的降解速率成正比关系, 而是有一个最佳投入量, 在本文的实验条件下, 这个最佳值为 60 mg(3 g/L). TiO₂ 的表面载银量越多, Aroclor1260 的降解速率也越大, 而且浓度相对较高的 PCB 单体化合物的降解速率大于浓度相对较低的 PCB 单体化合物的降解速率. 对于多数 PCB 单体化合物而言, TiO₂ 的催化活性随其表面载银量的增加而增强.

关键词: TiO₂; 载银; Aroclor1260; PCB 单体化合物; 光催化降解

中图分类号: X783 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-03-0120

The Effect of the Dosage of TiO₂ and Its Surface loaded Silver on the Photocatalytic Degradation of Aroclor1260

Li Chunlei¹, Mai Bixian², Pan Haixiang¹, Lin Zheng², Shen Guoying¹, Fu Jiamo¹ (1. The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China E-mail: lichunl@gig.ac.cn; 2. Guangdong Key Laboratory of Environment Protection & Resource Utilization, Guangzhou 510640)

Abstract: The dosage of TiO₂ and its surface-loaded silver had notable effect on the photocatalytic degradation of Aroclor1260, under ultraviolet light. The dosage of TiO₂ had no proportion to the degradation rate of Aroclor1260, but had an optimal value, which was 3 g/L under the experimental condition. The degradation rate of Aroclor1260 increased with the increasing of loading silver, and the PCBs congeners with higher concentration had higher degradation rate. The catalytic activity of TiO₂ increased with the amount of loading silver increasing.

Key words: TiO₂; surface-loaded silver; Aroclor1260; the PCBs congeners; photocatalytic degradation

光催化氧化法降解水中有机污染物是近 20 年来发展较为迅速的新型水处理技术, 具有高效率、低成本等良好的经济学价值. 在众多的催化剂之中, TiO₂ 以其催化性能优良、化学性质稳定、安全无毒副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用^[1]. 但是单纯的 TiO₂ 粉末由于存在光吸收波长范围狭窄、利用太阳光比例低、载流子复合率高、量子效率较低等不足^[2], 因此各种改性的 TiO₂ 用于催化降解水中有机污染物应运而生^[3~6].

本文选择日益受到人们重视的饮用水中的多氯联苯(PCBs) 作为研究对象, 以 TiO₂ 作为催化剂^[7], 研究 TiO₂ 投加量及其表面载银量对光催化降解 Aroclor1260 的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

二氯甲烷(CH₂Cl₂): 广东汕头市光华化工厂; 硝酸银(AgNO₃): 广州市立新化工厂; 二氧化钛(TiO₂): 化学纯(TiO₂ 含量 ≥98 %), 上海化学试剂站分装厂; Aroclor1260: 美国 Supelco Co., cat: 4-8056.

1.2 实验仪器

LD4-2A 离心机: 北京医用离心机厂; 81B-2 型恒温磁力搅拌器: 南通科学仪器厂; 气相色谱仪(HP5890)-⁶³Ni 电子捕获检测器(GC-ECD); 气相色谱质谱联用仪

基金项目: 国家自然科学基金项目(49602031); 中国科学院广州分院分析测试基金项目

作者简介: 李春雷(1973 ~), 男, 博士研究生, 环境有机地球化学专业, 主要从事室内外环境质量研究.

收稿日期: 2000-11-24; 修订日期: 2001-03-15

(HP5890IIGC/ 5972 MSD) .

1.3 实验方法

Aroclor1260 的光催化降解实验是在体积为 150 ml 的玻璃烧杯中进行的,烧杯中盛有用重蒸馏水配制的体积为 20 ml 的反应液,然后向烧杯中加入一定量的 TiO_2 粉末,磁力搅拌反应液.烧杯上方架一支发射光谱为 254nm 的 15 W 紫外灯,灯距反应液液面 8cm,让光直接照射到烧杯中溶液,并且反光罩内侧贴有铝箔以提高光能利用率.在考察 TiO_2 表面载银量对光催化降解 Aroclor1260 的影响时,选取 TiO_2 的最佳投入量为 3g/L,光照时间为 10 min.

载银 TiO_2 的制备过程:将一定量的 TiO_2 投加于不同浓度的 AgNO_3 溶液中,再用 Na_2CO_3 溶液调成糊状,干燥后在 400℃ 下焙烧 6h,这样就制得了不同表面载银量的 TiO_2 .

为了测定光照一定时间后溶液中反应物的浓度,取一定量的反应液出来离心分离沉淀,清液用重蒸过的二氯甲烷进行液-液萃取提取其中的 Aroclor1260.有机萃取相经浓缩、脱水及定容后上仪器分析,回收率为 71.2%~83.4%.利用面积归一化法对 Aroclor1260 中

16 个多氯联苯同族体化合物进行定量,然后利用外标法定量计算样品中 16 个同族体化合物.

1.4 PCBs 的 GC-ECD,GC-MSD 分析

色谱条件:HP-5 色谱柱 (50m × 0.32mm × 0.17μm),进样口温度:280℃,检测器放射源为 ^{63}Ni ,温度 300℃,升温程序为:90℃,6℃/min→180℃,1℃/min→240℃,6℃/min→290℃,保持 10 min.恒流无分流式进样 1μl.载气为高纯氮气.进样口:流速 2.50ml/min,线速度 35.1cm/s,柱压 16psi.

GC-MSD 分析:色谱条件同 GC-ECD,单离子扫描方式(SIM),用于 PCBs 的确认.数据采集与处理系统为 HP 化学工作站.

整个分析测试过程的质量保证和质量控制(QA/QC)参见文献^[8].

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 投入量对光催化降解 Aroclor1260 的影响

在 4 个盛有体积为 20 ml 的反应液,容积为 150 ml 的玻璃烧杯中分别加入 20 mg、40 mg、80 mg 及 100 mg 的 TiO_2 粉末,光照 30 min 后,测定溶液中各 PCB 单体的含量.实验结果见图 1.

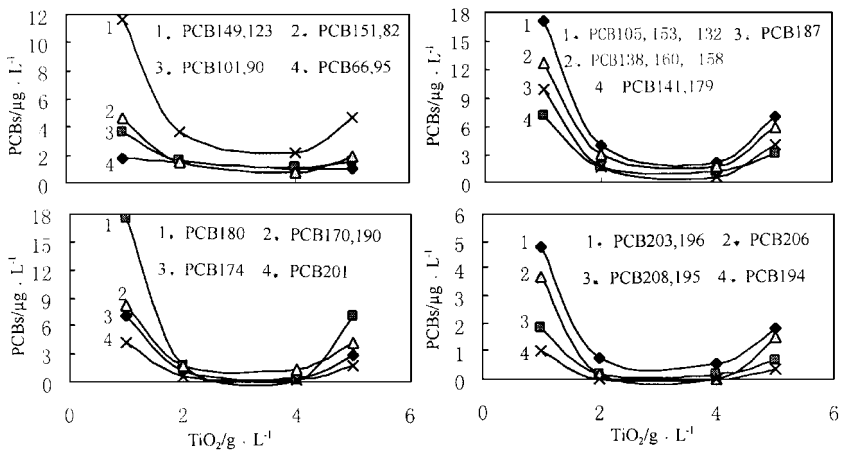


图 1 TiO_2 投加量对 PCBs 光催化降解的影响

Fig.1 The effect of the dosage of TiO_2 on the photocatalytic degradation of PCBs

由图 1 中可以看出,随着 TiO_2 投入量从 1 g/L 增加至 2 g/L,溶液中 Aroclor1260 的每个单体化合物的浓度都降低,表明随着 TiO_2 投入量的增加,光催化降解 Aroclor1260 的速率增加;当继续向溶液中增加 TiO_2 投入量至 4 g/L 及 5 g/L 时,溶液中 Aroclor1260 的每个单体化合物的浓度都又升高了,表明光催化降解 Aroclor1260 的速率又降低了,因此 TiO_2 投入量并不是与光催化降解 Aroclor1260 的速率成正比,有一个最佳投入量的问题.这是因为当 TiO_2 投加量过小,有效光子不

能被完全转化为化学能,而 TiO_2 投加量过多会造成光散射,降低光反应速度^[9].由图可知,这个最佳投入量大约为 3 g/L.

2.2 TiO_2 表面载银量对光催化降解 Aroclor1260 的影响

在 4 个盛有体积为 20 ml 的反应液,容积为 150 ml 的玻璃烧杯中分别加入载银量为 2%、4%、6%、8% (质量比) 的 TiO_2 粉末 60 mg,考察不同载银量的 TiO_2 粉末对光催化降解 Aroclor1260 的影响.光照时间为 10 min.实验结果见图 2.

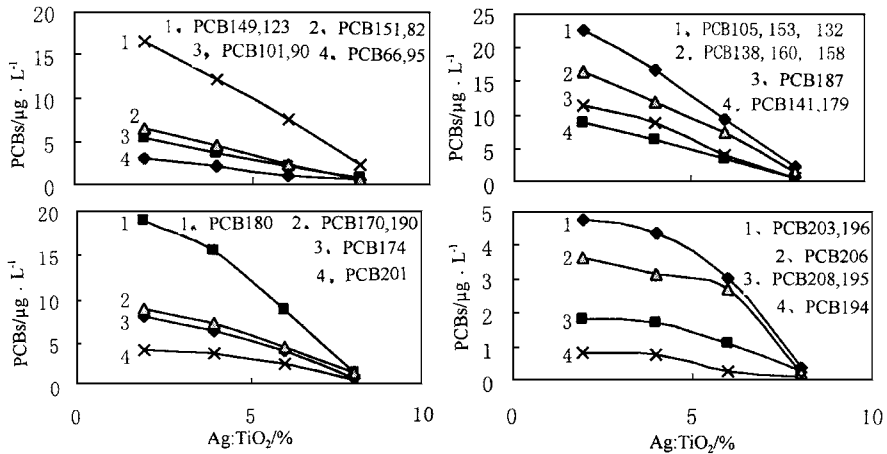


图 2 TiO_2 载银量对 PCBs 光催化降解的影响

Fig. 2 The effect of the dosage of loaded silver on the Photocatalytic degradation of PCBs

从图 2 中可以看出,在相同的光照时间内,随着 TiO_2 表面载银量的增加,光催化降解 Aroclorl 260 的速度也在提高.其原因是由于 TiO_2 掺杂 Ag 后,相当于在 TiO_2 表面构成一个以 TiO_2 及 Ag 为电极的短路微电池, TiO_2 电极所产生的 h^+ 能与 TiO_2 表面的 H_2O 及 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ($\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$, $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$),而 e^- 则流向 Ag 电极将液相中氧化态组分还原,减少了电子与空穴在半导体表面的复合,从而提高了催化效率^[10].但是载银量的增加并不与 TiO_2 催化活性的提高成正比关系,而且具有较高浓度的 PCB 单体化合物的降解速率高于浓度较低的 PCB 单体化合物的降解速率.从整个实验结果来看,没有出现如 Kondo^[11] 和程沧论^[12]等所认为的那样,当 TiO_2 表面载银量较少时,能够显著提高光催化降解速率,而当载银量达到一定值以后, TiO_2 的催化活性则急剧下降.而对于多数 PCB 单体化合物,反而出现了相反的情况,即较高的载银量对应于较强的 TiO_2 催化活性.其原因还有待于进一步研究确认.

3 结论

(1) 在紫外灯照射下,催化剂 TiO_2 的投入量并不与 Aroclorl 260 的降解速率成正比关系,而是有一个最佳投入量.在本文的实验条件下,这个最佳值为 $60 \text{ mg}(3 \text{ g/L})$,小于这个值,随投入量的增加,光催化降解 Aroclorl 260 的速率随投入量的增加而增加,大于这个值时,光催化降解 Aroclorl 260 的速率随投入量的增加而降低.

(2) TiO_2 表面载银量对光催化降解 Aroclorl 260 有显著的影响,载银量越多,降解速率越大,而且 Aroclorl 260 中浓度相对较高的 PCB 单体化合物的降解速

率大于浓度相对较低的 PCB 单体化合物的降解速率.

(3) 载银量的增加并不与 TiO_2 催化活性的提高成正比关系.对于多数 PCB 单体化合物, TiO_2 的催化活性随其表面载银量的增加而增强.

参考文献:

- 1 Jianli Y, Phillip E S. Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO_2 . Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 3191 ~ 3198.
- 2 刘秀珍,施利毅,华彬. 二氧化钛形态结构及其光催化活性的研究进展. 上海环境科学, 2000, 19(9): 414 ~ 417.
- 3 Kochubey D I, Pavlova S N, Novgorodov B N et al. The influence of support on the low-temperature activity of Pd in the reaction. J. Catal., 1996, 161: 500 ~ 523.
- 4 Choi W K, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-size TiO_2 : correlation between photoreactivity charge carrier recombination dynamics. J. Phys. Chem., 1994, 98: 13669.
- 5 董国利,杨长玲,高荫本等. $\text{SnO}_2-\text{TiO}_2$ 负载 CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能. 环境科学, 1999, 20(4): 71 ~ 74.
- 6 岳林海,徐铸德. 半导体的表面修饰与其光电化学作用. 化学通报, 1998, (9): 28.
- 7 Bahne mann D et al. Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO_2 Suspensions. Sol. Ener. Mat., 1991, 24: 564 ~ 583.
- 8 康跃惠,盛国英,傅家谟等. 沉积物内多氯联苯测定中有有机氯农药的排除及质量控制/质量保证研究. 分析化学, 1999, 27(11): 1258 ~ 1263.
- 9 Gao Y M et al. Improvement of Photocatalytic Activity of Titanium Oxide by Dispersion of Au on TiO_2 . Mat. Res. Bull., 1991, 26: 1247 ~ 1254.
- 10 Marcia M Kondo. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. Water Research, 1991, 25(7): 823.
- 11 王传义等. 苯基硫基四氮唑在 TiO_2 悬浮液中的光降解. 化学物理学报, 1996, 9(1): 18.
- 12 程沧论等. 载银 TiO_2 光催化降解 2,4-二氯苯酚水溶液的研究. 环境科学研究, 1998, 11(6): 27 ~ 29.