

# 光催化降解有机磷农药的研究\*

陈士夫 赵梦月 陶跃武 彭国胜

(郑州工学院化工系, 郑州 450002)

**摘要** 研究以  $\text{TiO}_2$  粉末作为光催化剂, 光降解 3 种不同结构的有机磷农药的可行性。结果表明, 有机磷农药结构不同其光降解率不同; 浓度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 4 种有机磷农药, 375 W 中压汞灯照射 40 min 有机磷将完全转变为无机磷, 并检测出久效磷农药催化降解的部分中间产物。研究光催化剂  $\text{TiO}_2$  的用量、空气流量、外加  $\text{Fe}^{3+}$  浓度对光催化降解的影响, 并初步探讨了机理。

**关键词** 有机磷农药, 光催化降解,  $\text{TiO}_2$  粉末。

有机磷农药废水的处理目前大多采用生化法, 但是处理后的废水中有机磷的含量仍较高, 对此国内外尚无理想的解决方法。近年来利用光催化法处理各类废水的报道较多<sup>[1,2]</sup>。笔者利用半导体粉末作为光催化剂, 成功地将有机磷农药光降解至无机磷( $\text{PO}_4^{3-}$ )<sup>[3,4]</sup>, 还探讨了光催化降解的条件及光催化剂的类型、初始 pH 值、反应液初浓度、外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度等多种因素对光催化降解的影响, 实验结果令人满意。本研究在先前工作的基础上, 以自制  $\text{TiO}_2$  粉末作为光催化剂光降解 3 种不同结构的有机磷农药, 并检测出久效磷农药光催化降解的部分中间产物。探讨了多种因素对光降解的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 药品和试剂

敌敌畏、久效磷、对硫磷和甲拌磷 4 种有机磷农药纯度均大于 97%。 $\text{TiO}_2$  光催化剂系笔者自制(比表面为  $8.17 \text{ m}^2/\text{g}$ 。锐钛矿型: 金红石型 = 2 : 1, 颗粒直径为 2—5  $\mu\text{m}$ ), 其它试剂均为 A. R. 级。

### 1.2 光反应器及实验方法

光催化降解实验在光反应器中进行<sup>[3]</sup>。光反应器由 3 层同心圆筒的石英容器组成。中间空筒内悬有光源、内层夹套为冷却水套管, 利用冷却水循环可以控制反应液温度在 30  $^\circ\text{C}$ , 并滤除波长小于 290 nm 的红外光; 外套管为反应器套管, 每次装入反应液 400 ml。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 5 min 后, 向反应器内加入  $\text{TiO}_2$  粉末的悬浮反应液, 同时开动空气泵并计时, 隔一定时间取样离心去除  $\text{TiO}_2$  粉末, 取清液分析。整个实验有机磷农药的初浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 初始 pH = 6.5。

### 1.3 主要仪器及分析方法

375 W 中压汞灯, 特征波长 365 nm; 721 型分光光度计。久效磷农药光催化降解中间产物的检测是通过美国惠普 Hewlett-Packard HP5988A, GC-MS 联用仪。MS 条件: 电子能量 70 eV, 收集电流 300  $\mu\text{A}$ , 源温 150  $^\circ\text{C}$ ; GC 条件: HP-5 毛细管柱 25 m, 升温速率: 60  $^\circ\text{C}$  (2 min)  $\xrightarrow{25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  200  $^\circ\text{C}$   $\xrightarrow{8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  280  $^\circ\text{C}$ , 另外取清液直接采用钼蓝比色法测定反应液中无机磷的含量, 然后计算有机磷农药的光解率  $\eta$ 。

$$\eta = \frac{P_t}{P_0} \times 100\%$$

式中,  $P_t$ : 光照时间  $t$  反应液中无机磷的含量,  
 $P_0$ : 光照前反应液中总有机磷含量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 光照时间的影响

反应条件:  $\text{TiO}_2$  的用量为 4.0 g/L, 空气流

\* 化工部科技攻关项目

收稿日期: 1995-03-16

量为 0.02 m<sup>3</sup>/h。4 种有机磷农药的光解率与光照时间 t 的关系见表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着光照时间的延长,有机磷农药的光解率逐渐升高。光照 15 min,敌敌畏和久效磷农药的光解率高达 95%以上,甲拌磷和对硫磷农药的光解率分别为 65%和 37%,光照射 40 min,4 种有机磷农药将完全被光催化降解至 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。从光解率 η 还可以看出,有机磷农药的光解率与其结构有关,即同种结构的有机磷农药光解率相差很小,不同结构的有机磷农药按以下顺序减小:

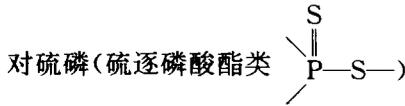
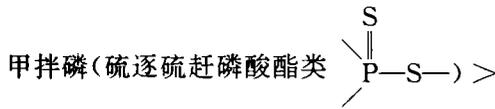


表 1 有机磷农药的光解率(%)与光照时间的关系

农药种类	光照时间(min)						
	0	5	10	15	20	30	40
久效磷	0	27.0	79.5	95.0	100		
敌敌畏	0	27.2	80.8	98.7	100		
甲拌磷	0	12.0	47.5	65.0	81.4	100	
对硫磷	0	7.8	29.4	37.0	59.2	85.7	100

有机磷农药的光催化降解主要是由 ·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 氧化引起的反应<sup>[4-6]</sup>, O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 是光催化降解的必要条件。当紫外光照射到 TiO<sub>2</sub> 表面时,在其表面产生电子-空穴对,吸附在催化剂表面的氧气俘获电子形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,空穴氧化吸附在光催化剂表面上的 OH<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>O 形成 ·OH<sup>[3,6]</sup>。因 ·OH 的氧化能力较强足以使吸附在光催化剂表面的有机磷农药中 P—O 键或 P—S 键断裂,最后以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 存在。断裂掉的有机物质在 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 作用下分别形成 CO<sub>2</sub> 及其

它一些矿物酸。

久效磷农药光催化降解的部分中间产物已被检测出,它们分别为三甲基磷酸酯、甲酰胺、乙酸、甲酸。反应初期,从色谱图可看出,反应液中久效磷的含量很小,而三甲基磷酸酯的含量却较高,此时 η 仅为 6.1%,说明有机磷基本上是以三甲基磷酸酯形式存在,由于没有检测到一甲基磷酸酯和二甲基磷酸酯中间产物的存在,所以认为三甲基磷酸酯的降解是被直接一步光催化氧化至 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 HCOOH,或者三甲基磷酸酯首先被氧化成二甲基磷酸酯然后通过下列快速反应被氧化至 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,二甲基磷酸酯→一甲基磷酸酯→PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。从色谱图也可看出,反应后期三甲基磷酸酯和其它中间产物的峰较小,而甲酸的峰较大。

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 用量的影响

固定光照时间 t = 10 min,光催化剂 TiO<sub>2</sub> 用量对敌敌畏农药光降解的影响见图 1。从图 1 中可以看出,TiO<sub>2</sub> 用量在 5.0 g/L 左右敌敌畏农药的光解率最高。但是当 TiO<sub>2</sub> 的用量超过 6.0 g/L 时,由于 TiO<sub>2</sub> 颗粒对光的遮蔽作用<sup>[3]</sup>,敌敌畏农药的光解率又呈下降趋势。

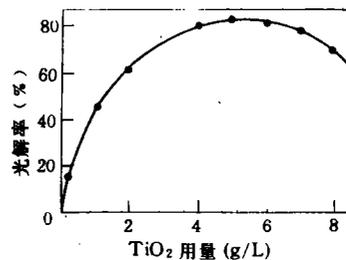


图 1 TiO<sub>2</sub> 用量对敌敌畏农药光降解的影响  
空气流量: 0.02 m<sup>3</sup>/h

### 2.3 空气流量的影响

光催化剂 TiO<sub>2</sub> 的用量为 4.0 g/L,固定光照时间 t = 10 min,在未通空气的条件下用氮气代替空气流量为 0.02 m<sup>3</sup>/h。空气流量对有机磷农药光解率的影响见表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着空气流量的增加,有机磷农药的光解率急剧增加,当空气流量超过

表 2 空气流量对光解率的影响(%)

农药种类	空气流量(m <sup>3</sup> /h)						
	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06
久效磷	4.5	50.4	67.8	79.5	81.2	80.9	81.0
对硫磷	1.3	17.8	21.3	29.4	30.0	30.2	30.4

0.02 m<sup>3</sup>/h 时,有机磷农药的光解率  $\eta$  基本上保持恒定。反应液中的溶解氧作为电子的消除剂形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 这样抑制了电子-空穴对的复合,使电荷发生了有效地分离。同时 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 能进一步形成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 增加具有强氧化能力的  $\cdot$ OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>[3,6]。在没有空气通入时,反应液中的溶解氧有限,一旦缺少氧气反应立刻终止。同时通入空气还可以加速 TiO<sub>2</sub> 表面反应物质的吸附和解吸,有利于反应的进行。

#### 2.4 Fe<sup>3+</sup> 浓度的影响

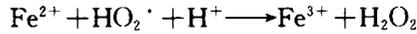
固定光照时间  $t=10$  min, TiO<sub>2</sub> 用量为 4.0 g/L。空气流量为 0.02 m<sup>3</sup>/h。反应液中 Fe<sup>3+</sup> 浓度对有机磷农药光解率的影响见表 3 所示。

表 3 Fe<sup>3+</sup> 浓度对光解率的影响(%)

农药种类	Fe <sup>3+</sup> 浓度(mmol/L)						
	0	0.01	0.05	0.10	0.15	0.25	0.35
久效磷	79.5	86.9	90.3	96.5	96.5	97.2	90.1
对硫磷	29.4	37.7	40.5	49.8	50.2	51.2	43.7

从表 3 可以看出,反应液中加入微量的 Fe<sup>3+</sup>,可大大地提高有机磷农药的光解率,当 Fe<sup>3+</sup> 浓度超过 0.10 mmol/L 时,农药的光解率增加缓慢,当 Fe<sup>3+</sup> 的浓度超过 0.35 mmol/L 时,农药的光解率又呈下降趋势。

Fe<sup>3+</sup> 是电子的有效接受体(Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> → Fe<sup>2+</sup>),这样减少了电子-空穴对的复合数,延长了电子-空穴的寿命,使得电荷发生了有效的分离,从而使光催化剂 TiO<sub>2</sub> 表面产生更多的  $\cdot$ OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>。同时还存在下列反应[7,8]:



上述反应同样增加了  $\cdot$ OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 因此加入微量的 Fe<sup>3+</sup>,有机磷农药的光解率急剧增加。但是当 Fe<sup>3+</sup> 浓度过高时,由于反应液中形成较多的 Fe(OH)<sup>2+</sup>,而 Fe(OH)<sup>2+</sup> 所吸收的光恰好在中压汞灯波长范围内(290 nm—400 nm)[7,8],大大地降低了光照射到 TiO<sub>2</sub> 表面的强度,使其表面产生的电子-空穴对减少,导致有机磷农药的光解率下降。

### 3 小结

本研究利用 375 W 中压汞灯,以 TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂成功地将 3 种不同结构的有机磷农药在短时间内完全降解至无机磷。同时还研究了光催化剂 TiO<sub>2</sub> 的用量、空气流量、Fe<sup>3+</sup> 浓度对光降解的影响。实验结果表明, TiO<sub>2</sub> 的最佳用量为 5.0 g/L,空气流量应大于 0.02 m<sup>3</sup>/h,反应液中 Fe<sup>3+</sup> 最佳浓度为 0.10 mmol/L。从目前研究结果看,要使此技术应用于工业化还有一段距离,今后的工作应着重于:(1) 研制吸收波长范围较宽的高活性光催化剂;(2) 开发设计高效太阳聚光装置;(3) 将光催化剂固定在合适的载体上,避免光催化剂的浪费和进行二次回收。

### 参 考 文 献

- 1 Pelizzetti E et al. . Waste Management. 1990, 10(1): 65
- 2 Olli D F et al. . Environ. Sci. Technol. . 1991, 25(9): 1522
- 3 赵梦月等. 化工环保. 1993, 13(2): 74
- 4 Zhao M Y et al. . I P S-10. Switzerland; 1994: 337—338
- 5 Harada K et al. . Wat. Res. . 1990, 24(11): 1415
- 6 Grätzel C K et al. . Journal of Molecular Catalysis. 1990, 60(3): 375
- 7 Halmann M. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. . 1992, 66(2): 215
- 8 Scalfani A et al. . J. Photochem. Photobiol. A: Chem. . 1991, 56(1): 113

autumn. In addition, the concentration of nitrate and sulfate were often of high values in one or two days before raining and in 3 or 4 days after raining. This indicates that rainfall had a significant effect of scavenging particulates. The level of nitrate in particulates was found to have a much better correlation with ozone concentration than the level of sulfate in particulates.

**Key words:** particulate, nitrate, sulfate, ozone, ion chromatography.

**Study on the Photocatalytic Degradation of Organo-Phosphorus Pesticides.** Chen shifu et al. (Dept. of Chemical Eng., Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 61–63

The feasibility of photocatalytic degradation of three different structures' organophosphorus pesticides using  $\text{TiO}_2$  powders as a photocatalyst was studied. The results show that different structures of organophosphorus pesticides had different photodegradation efficiencies, and four organophosphorus pesticides of  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L were completely photocatalytically degraded into inorganic phosphate after 40 min illumination with a medium pressure mercury lamp of 375 W. Some intermediate products of photocatalytic degradation of monocrotophos were detected and the effects of the parameter, such as amount of  $\text{TiO}_2$ , flow rate of air and  $\text{Fe}^{3+}$  concentration, on the photocatalytic degradation were also investigated. The mechanism were discussed preliminarily.

**Key words:** organophosphorus pesticides, photocatalytic degradation,  $\text{TiO}_2$  powders.

**Preliminary study on the relationship between seasonal dynamics of microfauna in the root system of water hyacinth and their effects on the purification of waterbody.** Li Baolin (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 64–66

Seasonal variation characteristics of microfauna in the root system of water hyacinth has been primarily studied when it was used to treat sewage water from the Beijing Zoo. 70 species of microfauna was found in the water-root system in 1992, with the largest number of 60 species in 49 genera in August. Biomass (by relative quantity and average wet weight) of microfauna was heavier in July and August, and the weight percentage of protozoa in the same two months were 76.9% and 64.1%. The dominant species (po-

pulation) examined in each month (June to October) was reported. The main physical and chemical indexes such as TN, TP and BOD varied seasonally. The removal of TSS was up to 82.9% and those of BOD and TP were 66.6% and 91.6%. This study demonstrates that the purifying efficiency of water-hyacinth system was in a relationship with the seasonal characteristics of the microfauna built up in its rootsystem.

**Key words:** water hyacinth, root system, microfauna, purification.

**Study on the Decolourization Activity of Activated Sludge with Immobilized Decolourization Bacteria.** Zhang Lin et al. (Dept. of Environ. Eng., Taiyuan Univ. of Technology, Taiyuan 030024), Ma Minghuan (Shanxi Textile Industry Designing Institute, Taiyuan 030002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 67–69

The highly efficient decolourization bacteria were selected and immobilized on an activated sludge by using an aggregated/cross-linked immobilization method to form a microstructure of cross-linked floccule-granule. The activity of decolourization enzyme increased by about 70% as compared with a non immobilized activated sludge. The results of textile dyeing wastewater treatment under anaerobic condition show that there was an average colour removal 77.3% with an average  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal of 65.1%.

**Key words:** aggregated/cross-linked immobilization, the activated sludge with immobilized decolourization bacteria, activity of decolourization enzyme, dyeing wastewater.

**Study on Environmental Etiology Among a Population at a High Risk of Gastric Cancer in Xianghuangqi County of Inner Mongolia: An Appraisalment on the Endogenous Synthesis of Nitrosamines in Human Body.** Song Xiuxian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Liu Kezhong (Inner Mongolia Autonomous Region's Hospital, Huhhot 010017); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 70–71

The contents of nitrites in water from 15 rural areas in Xianghuangqi, Xilinguole Meng, Inner Mongolia Autonomous Region, were measured. The results show that the contents of nitrites in water widely varied and could be classified broadly into three groups with an average nitrite level of 0.186, 0.640 and 3.840  $\mu\text{g}/\text{ml}$  respectively. The contents of amines in mildewed cheese were