

超声波-二氧化钛光催化耦合降解高效氯氰菊酯

祁晓月, 徐 泓, 周兴振

(北京交通大学 理学院, 北京 100044)

摘 要:采用超声波-TiO₂光催化耦合降解高效氯氰菊酯,考察了高效氯氰菊酯初始浓度、降解时间、溶液 pH、催化剂用量等对高效氯氰菊酯农药残留的降解效果,并利用水果进行了实物模拟.结果表明:利用超声波-TiO₂光催化耦合能够有效地降解高效氯氰菊酯农药残留.在弱酸环境中,当纳米 TiO₂投放量为 1.2 g/L 时,经 2 h 超声催化降解,不同浓度的高效氯氰菊酯农药稀释液均被有效降解,降解率最高可达 98.3%.

关键词:超声波; TiO₂; 光催化; 高效氯氰菊酯; 农药残留; 降解

中图分类号: X 592

文献标志码: A

文章编号: 1008-1011(2012)03-0045-05

Degradation of highly active cypermethrin via ultrasonic irradiation combined with photocatalysis by titanium dioxide

QI Xiao-yue, XU Hong, ZHOU Xing-zhen

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Ultrasonic irradiation was combined with photocatalysis by TiO₂ to degrade highly active cypermethrin. The influences of initial concentration of cypermethrin, degradation time, solution pH and catalyst dosage on the degradation effect of cypermethrin pesticide residues were investigated, and physical simulation was conducted for fruits coated with cypermethrin. Results show that cypermethrin pesticide residues can be effectively degraded through ultrasonic irradiation combined with photocatalysis by TiO₂. Namely, cypermethrin pesticide diluents with different concentrations can be effectively degraded after 2 h ultrasonic irradiation in the presence of 1.2 g/L nanoscale TiO₂ photocatalyst under weak acidic condition, and the maximum degradation rate is as much as 98.3%.

Keywords: ultrasonic wave; TiO₂; photocatalysis; highly active cypermethrin; pesticide residues; degradation

我国单位面积化学农药的平均用量比世界发达国家高 2.5~5 倍,每年遭受残留农药污染的作物面积超过 10 亿亩^[1]. 农药残留超标不仅严重危害人们的身体健康,也成为我国农产品出口的壁垒,同时还对生态环境造成了极大的负面影响. 为有效解决农药残留问题,研究人员进行了诸多方面的探索^[2-6]. 王琰等^[7]进行了乙酰甲胺磷、毒死蜱、氧化乐果 3 种农药的光解研究,孙红杰等^[8]进行了超声波降解甲胺磷农药废水的研究,均取得了显著效果. 本文作者采用新颖的超声波-TiO₂光催化耦合法,研究了该方法对高效氯氰菊酯的降解效果. 通过气相色谱法对不同降解条件下的试样进行浓度测定和比较,较详细地研究了高效氯氰菊酯初始浓度、降解时间、溶液 pH 和催化剂的投放量对降解效果的影响,为该方法的进一步推广应用提供了科学依据.

收稿日期: 2011-11-16.

基金项目: 2011 年星巴克大学生环保践行者项目.

作者简介: 祁晓月(1991-),女,学士,研究方向: 有机催化.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 TiO_2 粉末(锐钛矿型, 粒径 40 nm); 高效氯氰菊酯农药(有效含量 2.5%), 河南郑州帅方农药厂; 高效氯氰菊酯标准品, 北京万诚博达科贸有限公司; 氨水(30%); 冰醋酸、丙酮、无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、硫酸钠均为分析纯试剂; 去离子水(实验室自制); 高纯氧气(99.5%).

KQ218 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 紫外线高压汞灯(300 W), 上海亚明灯泡厂; Agilent6890N 型气相色谱仪, 美国 AGILENT 公司; JJ1000 型电子天平, 美国双杰兄弟有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 降解实验

配制一定稀释倍数的高效氯氰菊酯农药稀释液, 将一定量的纳米 TiO_2 粉末加入稀释液中, 超声震荡 30 min, 使其充分混合. 将上述溶液加入降解装置中, 用 300 W 紫外线高压汞灯照射混合液, 并辅以超声波震荡, 控制通入氧气的流量为 12 sccm. 降解一定时间后取样, 经离心分离, 去除光催化剂, 所得溶液待气相色谱分析测试, 得到降解前后高效氯氰菊酯的质量浓度, 求出降解率 η .

$$\eta = \frac{\rho - \rho'}{\rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ 和 ρ' 分别为光照一段时间前后高效氯氰菊酯的质量浓度.

1.2.2 实物实验

将沙果若干依次用去离子水、无水乙醇清洗多次, 确保其表面无农药残留. 将 2.5% 的高效氯氰菊酯农药配制成 100 倍稀释液, 将沙果放入药液中浸泡 3 min, 并使用玻璃棒搅拌保证药液涂布均匀, 取出后置于洁净表面皿中晾干. 重复涂药过程 3 次.

将沙果放入降解装置中, 按照 1.2.1 实验过程中得出的最优降解条件进行实物表面农药残留的降解. 考虑到该处理过程对沙果色泽、口感以及营养成分的影响, 仅在 0 至 1 h 内取样分析, 测试降解效果.

1.3 分析检测方法

1.3.1 实物样品前处理

称取捣碎的沙果样品 10.0 g 放入具塞三角瓶中, 加入 50 mL 丙酮震荡提取 1 h, 减压抽滤, 残渣用 20 mL 丙酮重复提取三次; 合并滤液, 转移至 500 mL 分液漏斗中, 加入 50 mL 2% Na_2SO_4 溶液, 分别用 40 mL、30 mL 石油醚萃取, 合并石油醚相, 浓缩至 5 mL, 待过柱; 层析柱上下两端各加 2 cm 厚的无水 Na_2SO_4 , 中间加 4.0 g 弗罗里硅土, 先用 10 mL 石油醚预淋洗, 后用 80 mL 石油醚/乙酸乙酯(95:5, V/V)淋洗, 收集淋洗液, 45 °C 旋蒸浓缩, 石油醚定容至 5 mL, 待气相色谱法分析.

1.3.2 气相色谱条件

柱流量 1.7 mL \cdot min⁻¹, 载气(N_2) 50 mL \cdot min⁻¹, 尾吹气 20 mL \cdot min⁻¹. 进样口温度 250 °C, 检测器温度 300 °C. 升温程序: 起始温度 80 °C, 保持 0.5 min, 以 7 °C \cdot min⁻¹ 升至 120 °C, 再以 10 °C \cdot min⁻¹ 升至 280 °C, 保持 10 min; 标准及样品进样量均为 1 μ L.

2 结果与分析

作为光催化剂, TiO_2 受到紫外光照射时, 价带电子跃迁至导带, 形成光电子, 价带中形成光生空穴. TiO_2 表面的光电子易被水中溶解的氧气等氧化性物质所捕获, 空穴则可氧化吸附于 TiO_2 表面的有机物, 将其矿化为无机小分子、 CO_2 和 H_2O 等无害物质.

超声波不仅可以使纳米 TiO_2 更好地分散, 有利于吸附有机农药. 同时超声波具有空化作用^[10], 使气泡闭合过程形成几百度的高温和超过 1 000 个气压的瞬间高压. 有机物可在超声过程中产生的空化气泡里热解, 还可在空化气泡液膜内受 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 的攻击而被降解^[9-11]. 因此从理论上分析, 超声波与 TiO_2 光催化具有很好的降解协同作用.

2.1 降解时间对降解效果的影响

随着降解时间的不断增加, 高效氯氰菊酯浓度不断降低. 图 1 是高效氯氰菊酯 500 倍稀释液的降解效

果图. 高效氯氰菊酯的初始浓度为 14.0 mg/L, 降解 0.5、1.0、1.5、2.0 h 取样测定样品中高效氯氰菊酯的浓度分别为 8.79、5.20、2.50、0.25 mg/L. 分析降解曲线可知, 超声波-TiO₂ 光催化降解初期, 降解速率基本保持不变, 呈现零级反应特征. 随着反应过程的进行, 药液浓度不断下降, 光降解速率稍有减小. 由于纳米 TiO₂ 的催化降解首先对高效氯氰菊酯分子进行吸附, 当溶液中高效氯氰菊酯浓度过低, 导致纳米 TiO₂ 不能有效吸附高效氯氰菊酯分子, 会使得光催化的速率明显下降, 呈现一级反应特征.

2.2 溶液 pH 对降解效果的影响

高效氯氰菊酯的稀释液 pH 约为 7, 呈中性. 为研究溶液 pH 对降解效果的影响, 配制 500 倍高效氯氰菊酯农药稀释液各 500 mL, 分别用冰醋酸和氨水(30%)调节溶液 pH. 图 2 是溶液 pH 分别为 3、7、10 时的降解效果图. 结果表明, 溶液 pH 影响超声波-TiO₂ 光催化耦合对高效氯氰菊酯的降解效果. 在碱性、中性和酸性条件下, 降解 2 h 后高效氯氰菊酯的降解率分别为 77.21%、98.21% 和 98.79%. 说明碱性条件不利于降解, 酸性条件略优于中性条件. 在 TiO₂ 薄膜光催化降解 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚的研究^[12] 中发现, pH 从 2.5 到 6.8, 其降解率依次增大, 在 pH 为 6.8 时达到最大, 其后随 pH 增大光降解率略有下降. 这说明不同有机物由于结构不同, 溶液 pH 对降解效果的影响也不同.

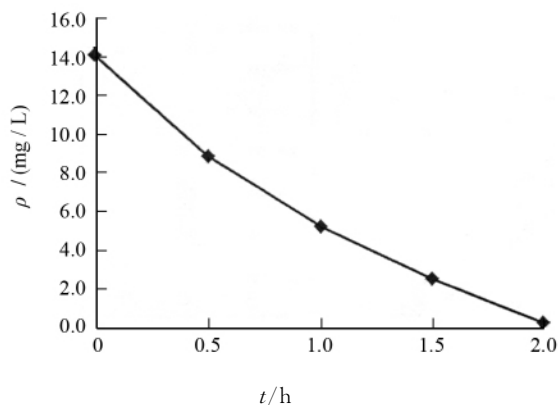


图1 高效氯氰菊酯质量浓度随降解时间的变化

Fig. 1 Cypermethrin concentration changes with degradation time

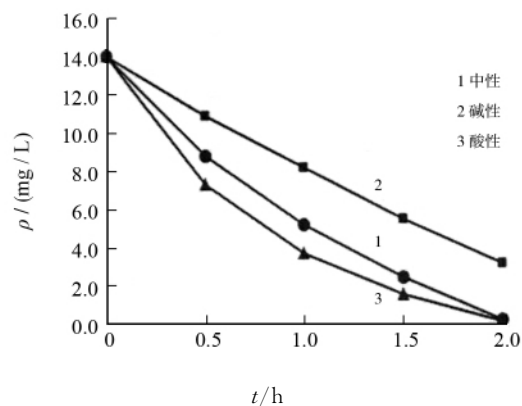


图2 溶液 pH 对高效氯氰菊酯降解效果的影响

Fig. 2 The effect of pH on the degradation of cypermethrin

2.3 催化剂的投放量对降解效果的影响

作为光催化剂, 纳米 TiO₂ 在降解反应过程中反应前后几乎没有消耗, 但 TiO₂ 的投放量影响整个降解反应的速率. 图 3 是 TiO₂ 投放量分别为 0.8、1.2、1.6、2.0 g/L 时对 500 倍高效氯氰菊酯稀释液的降解效果图. 固定降解时间 2 h, 随着 TiO₂ 用量的增加, 催化表面积加大, 产生的·OH 增多, 促进光催化过程的进行, 光催化降解速率逐渐增大, 光利用率逐渐提高. TiO₂ 的用量为 1.6 g/L 时降解效果最佳, 但投放量为 1.2 g/L 与 1.6 g/L 的降解效果差距不明显. 继续增加 TiO₂ 投放量至 2.0 g/L 时, 降解速率有所降低. 当增加到一定量时, 由于纳米 TiO₂ 颗粒对光的遮蔽和散射作用使催化剂对光的利用率降低, 催化效率随之降低. 说明在超声波-TiO₂ 光催化耦合降解高效氯氰菊酯过程中, 光催化剂 TiO₂ 的用量存在一个最佳值.

2.4 高效氯氰菊酯初始浓度对降解效果的影响

为研究高效氯氰菊酯初始浓度对降解效果的影响, 中性条件下配置不同稀释倍数的农药稀释液, 纳米 TiO₂ 投放量为 1.2 g/L, 催化降解 1 h 后取样分析. 图 4 是不同稀释倍数的高效氯氰菊酯溶液降解 1 h 对应的降解率. 数据表明, 高效氯氰菊酯稀释倍数较小时, 降解率随稀释倍数的增大而增大; 当稀释倍数为 200 时, 降解率最大; 尔后随稀释倍数的增大, 降解率逐渐减小.

2.5 实物模拟结果

根据上述实验结果, 弱酸环境中用沙果进行实物模拟农药残留降解过程, 在 0 至 1 h 内取样, 进行气相色谱分析. 图 5 是高效氯氰菊酯标准样品色谱图, 图 6 是沙果表面农药残留降解曲线. 降解前, 沙果表面附着的高效氯氰菊酯农药残留含量为 11.94 mg/kg, 30 min 后, 残留含量为 7.22 mg/kg, 降解率为 39.53%; 1 h 后, 农药残留含量为 3.97 mg/kg, 降解率达到 66.75%. 实验说明超声波-TiO₂ 光催化耦合能够快速有

效地降解高效氯氰菊酯农药残留。对比实物模拟得到的降解曲线和农药稀释液的降解曲线,二者形状大致相同。由于固着在沙果表面的农药残留在超声波的作用下逐渐溶解在水中,这一过程需要时间,较农药稀释液中高效氯氰菊酯的分散性差,导致实物表面农药残留的降解速率小于农药稀释液的降解速率。实验结果与理论分析一致。

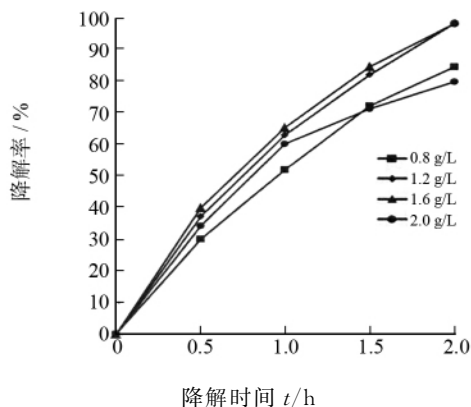


图 3 TiO_2 用量对高效氯氰菊酯降解效果的影响

Fig. 3 The effect of the amount of TiO_2 on the degradation of cypermethrin

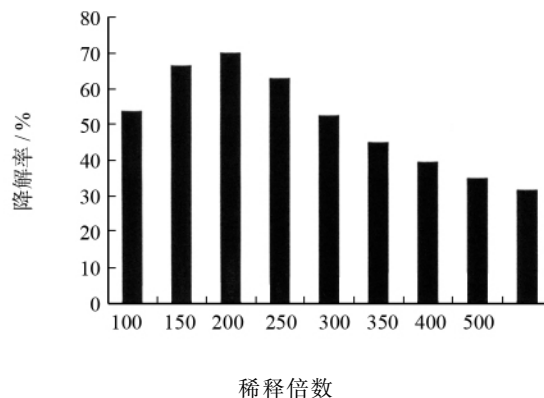


图 4 高效氯氰菊酯初始稀释倍数对降解效果的影响

Fig. 4 The effect of the initial concentration on the degradation of cypermethrin

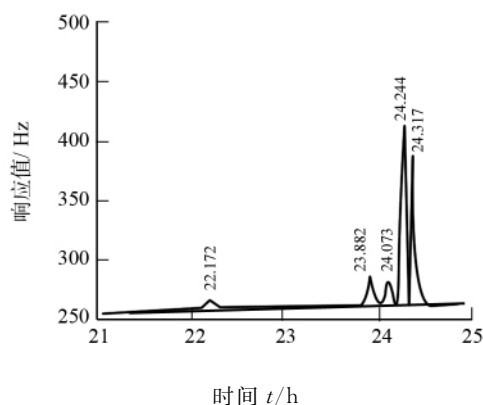


图 5 高效氯氰菊酯标准样品的色谱图

Fig. 5 The chromatogram of cypermethrin standard

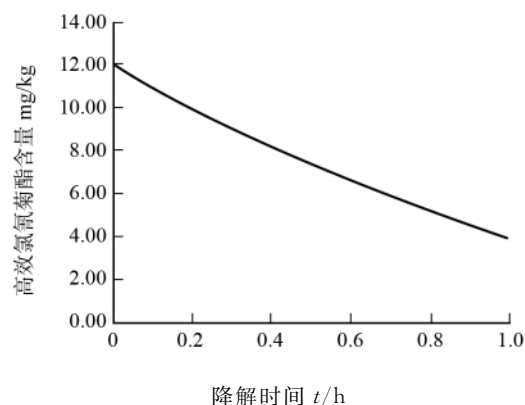


图 6 沙果表面农药残留降解曲线

Fig. 6 The degradation situation on fruit's surface

3 结论

1) 实验结果表明,利用超声波- TiO_2 光催化耦合法降解高效氯氰菊酯可行。在弱酸环境中, TiO_2 投放量为 1.2 g/L 时,经过 2 h 超声催化降解,高效氯氰菊酯农药稀释液降解率可达 98.3%。相同条件下用沙果进行实物模拟降解过程,降解 1 h 后,农药残留降解率为 66.75%。

2) 溶液 pH 影响超声波- TiO_2 光催化降解效果。碱性条件不利于降解,酸性条件略优于中性条件。

3) 随着降解时间的增加,反应初期降解速率基本保持不变,呈现零级反应特征;当反应物浓度过低导致纳米 TiO_2 不能有效吸附高效氯氰菊酯分子时,光催化速率明显下降,呈现一级反应特征。

4) 光催化剂 TiO_2 用量存在一个最佳值,即随着 TiO_2 用量的增加,降解率先升高而后降低。

5) 实物模拟农药残留结果表明,超声波- TiO_2 光催化耦合法可以有效去除沙果表面高效氯氰菊酯农药残留。

参考文献:

- [1] 化学农药用量呈下降趋势[N]. 山西农民报, 2011-8-16.
- [2] 王秀芹, 李政一. TiO_2 对有机磷农药乐果光催化降解的影响[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(3): 82-84.

- [3] 刘祥英, 郭腊梅, 柏连阳, 等. TiO_2 光催化降解农药研究新进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(12): 203—208.
- [4] 杨玉玲. 超声波技术在农药残留研究中的应用[J]. 农药研究与应用, 2007, 11(2): 10—14.
- [5] 马旌升, 张 斌. 臭氧在粮食农药残留降解中的应用[J]. 粮油仓储科技通讯, 2010(4): 34—35.
- [6] 刘春英, 弓晓峰, 张政辉. 光催化氧化法降解有机磷农药的研究[J]. 四川环境, 2006, 25(6): 5—8.
- [7] 王 琰, 崔建宇, 胡 林, 等. 悬浮态 TiO_2 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.
- [8] 孙红杰, 张志群. 超声降解甲胺磷农药废水[J]. 中国环境科学, 2002(3): 210—213.
- [9] 谢 冰. 超声波作用下有机污染物的降解[J]. 水处理技术, 2000, 26(2): 114—119.
- [10] 马 静, 付 颖, 叶 非. 超声波诱导降解消除农药残留的研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2009, 40(5): 140—144.
- [11] INEZ H, ULRKE P T. Ultrasonic irradiation of carbofuran: decomposition kinetics and reactor characterization [J]. Water Research, 2001, 35(6): 1445—1452.
- [12] 崔 斌, 杨亚婷, 王飞利, 等. TiO_2 薄膜光催化降解 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(4): 394—399.

(上接第 44 页)

- [6] 肖元晶, 吴晓军, 曾振亚, 等. 一类新型四酰胺杯[4]氮杂冠醚的合成及阴离子识别研究[J]. 化学学报, 2003, 61: 1986—1990.
- [7] FRANCISCO S G, ANTONIO T P, CLAUDIO S B. An efficient synthesis of bis(calix[4]arenes), bis(crown ether)-substituted calix[4]arenes, aza-crown calix[4]arenes, and thiaza-crown calix[4]arenes [J]. Euro J Org Chem, 2000(21): 3587—3593.
- [8] 杨发福, 季衍卿, 郭红玉, 等. 新型多重氮杂杯[4]芳烃衍生物的合成[J]. 有机化学, 2006, 26(6): 866—869.
- [9] 杨发福, 郭红玉, 黄秋锋, 等. 具有酯基和酰氨基的新型杯[4]冠醚与杯[6]冠醚的合成[J]. 有机化学, 2003, 23(12): 1435—1437.
- [10] 冯树波, 杨配贤, 李鸿雁, 等. 脂肪酸单乙醇胺合成工艺研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(1): 83—86.
- [11] 万福贤, 韦继超, 魏方方. 溴乙酸叔丁酯的简便合成法[J]. 化学研究, 2008, 19(4): 41—44.
- [12] 杨发福, 蔡秀琴, 郭红玉, 等. 含酰胺和 Schiff 碱单元的杯[4]芳烃衍生物的合成与配合性能[J]. 有机化学, 2005, 25(5): 545—548.
- [13] 戈 云, 刘 莉, 王云艳, 等. 新型间苯二酚杯芳烃硫脲衍生物对阴离子的识别[J]. 化学学报, 2005, 63(6): 533—537.