

电 Fenton 试剂助 TiO₂ 可见光催化降解水中的特丁津

唐建军^{1*}, 陈益清¹, 蒋涛², 杨声海² (1. 深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 2. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以网状铌钽涂层电极为阳极、石墨板为阴极, 设计了一种在线生成 H₂O₂ 的电化学反应器, 并研究了电 Fenton 试剂(电生 H₂O₂ 及 Fe³⁺)助 TiO₂ 可见光催化降解特丁津的情况。结果表明: 电化学法在线生成 H₂O₂ 能助 TiO₂ 可见光催化降解特丁津, 反应 180min 降解率近 100%; 而以 Fe³⁺ 协同 TiO₂ 则显著加快反应速率, 反应 30min 降解率达 100%; 特丁津的降解始于脱氯, 然后脱特丁基、乙基、氨基; 通过对反应体系的光谱分析显示, 特丁津的降解涉及羟基自由基(·OH)及超氧自由基(·O₂⁻)的产生与参与。

关键词: 可见光催化; 电 Fenton 试剂; 特丁津; 羟基自由基; 超氧自由基

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)11-3304-07

Degradation of terbutylazine by TiO₂ visible photocatalysis with electro-generated Fenton reagent assistance. TANG Jian-jun^{1*}, CHEN Yi-qing¹, JIANG Tao², YANG Sheng-hai² (1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China; 2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China). *China Environmental Science*, 2016, 36(11): 3304~3310

Abstract: A electro-chemical reactor with H₂O₂ in-situ generation was designed, which using net structure Ir-Ta oxide coated Ti metal as anode, and platelike graphite as cathode, the degradation of terbutylazine by TiO₂ visible-light photocatalysis with electro-generated Fenton reagent (electrogenerated H₂O₂ and Fe³⁺) assistance was also studied. Terbutylazine could be degraded by TiO₂ visible-light photocatalysis with electrogenerated H₂O₂ assistance, and the degradation ratio could be 100% after 180 min reaction. Synergistic degradation of terbutylazine was evidently fast when additionally adding Fe³⁺, its degradation ratio could be 100% after 30 min reaction. In the degradation process of terbutylazine, dechlorination was first carried out, and tert-butyl, ethyl, amino groups were then oxidized. Spectrum analysis indicated that the reaction process was predominated by the hydroxyl free radical (·OH) and superoxide radical (·O₂⁻) generation in the system.

Key words: visible light photocatalysis; electro-generated fenton reagent; terbutylazine; hydroxyl free radical; superoxide radical

特丁津(terbutylazine, 分子式 C₉H₁₆ClN₅)是一种三嗪类除草剂, 主要通过植株根的吸收达到除草的效果, 但在施加环境后会构成对生态环境的破坏, 已被认定为内分泌干扰物质(ECDs)。特丁津结构稳定, 被微生物矿化过程十分缓慢, 目前对这一环境污染物的去除主要以高级氧化法为主。TiO₂ 光催化作为一种基于羟基自由基(·OH)过程的高级氧化技术, 在应用于降解水环境中的特丁津等难生物降解的有机污染物方面具有优势。但由于 TiO₂ 的光吸收范围限于波长小于 387nm 的紫外区, 而太阳光谱中紫外部分能量通常不到 5%, 实际应用时需要耗费大量的电能产

生紫外光, 致使这一高级氧化技术目前难以工程推广应用。

从利用太阳能角度出发, 发展 TiO₂ 可见光催化反应势在必行, 此项工作主要集中在对 TiO₂ 金属^[1]或非金属^[2]掺杂。掺杂处理虽可拓宽 TiO₂ 的光吸收范围至可见光区, 也将同时影响 TiO₂ 的稳定性, 且掺杂后的 TiO₂ 能带间隙变窄, 在可见光作用下对有机污染物的降解有选择性^[3]。此外, 也

收稿日期: 2016-03-19

基金项目: 广东省自然科学基金(9151018201000029); 深圳市科技计划项目(JCYJ20140508155916429)

* 责任作者, 教授, tangjj7384@sina.com

有研究者基于有机染料分子吸收可见光形成激发态的特点,开发 TiO_2 可见光催化降解有机染料反应体系^[4],但降解对象限于染料类有机物,且在染料分子的发色基团被破坏后反应相应停止,反应既矿化度低,也不能降解特丁津等无色有机污染物。

研究表明, H_2O_2 可吸附于 TiO_2 表面形成复合物,并助 TiO_2 可见光催化降解水杨酸^[5]、利谷隆^[6-7]、阿特拉津^[8]、扑草净^[9]等无色有机污染物;反应机理区别于 TiO_2 的掺杂改性或有机染料的光敏化效应,反应的实质是 H_2O_2 吸附于 TiO_2 表面形成复合物,再在可见光作用下转为自由基等活性物种所致^[5-10]。制约这一可见光催化反应实际应用的最大不足 H_2O_2 的储存、在反应体系的传质、与 TiO_2 复合物的形成及利用率等^[11],而以电化学法向反应体系现场提供 H_2O_2 则有望解决以上不足。

以电化学法在线生成 H_2O_2 广泛应用于电 Fenton 水处理过程^[12],与 TiO_2 可见光催化耦合则少有研究,且在现有的少量报道中, TiO_2 光催化剂一般镀膜于阳极或阴极 Ti 表面^[13-14],电极制备工艺复杂,且镀膜于电极 Ti 表面的 TiO_2 非常困难与 H_2O_2 复合形成复合物,从而导致反应效率不高。为此,本工作以石墨板为阴极,铌钽涂层的 Ti 极板为阳极,催化剂 TiO_2 则以悬浊物形式加入反应体系,研究这一光电催化反应体系降解特丁津的效能,测试反应体系的活性物种,并研究 Fe^{3+} 与 TiO_2 的协同效应。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

图 1 为实验装置。以恒电流/电位仪(PS-1)提供直流电源;反应槽为玻璃 U 型槽,单边规格 $\phi 55 \times 120 \text{ mm}$,容积 300 mL,中间隔膜为阳离子交换膜,有效直径 $\phi 50 \text{ mm}$,阴极选用石墨板($50 \times 70 \times 1 \text{ mm}$),阳极选用铌钽涂层的钛极板($45 \times 90 \times 1.5 \text{ mm}$);以硫酸钠(AR)为支持电解质,用稀 H_2SO_4 调节反应体系 pH 值为 3.0,溶液 pH 值由 Thermo ORION STAR A211 型精密 pH 计测定;激发光源采用 CMH-250 型金卤灯光纤照射装置,

功率 200 W,发光波长范围 380~800 nm,滤光片规格为 400 nm,光强 80 W/m^2 ;催化剂采用混晶 TiO_2 (德国 Degussa 产品),记为 TIO;模型污染物特丁津(纯度 99.4%)的起始浓度 8 mg/L ,其分子结构式及液相色谱图如图 2 所示,记为 TDJ;溶液体积为 160 mL,除非特别说明,催化剂 TIO 浓度为 1.0 g/L , Fe^{3+} (以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入)浓度为 1.0 mmol/L 。

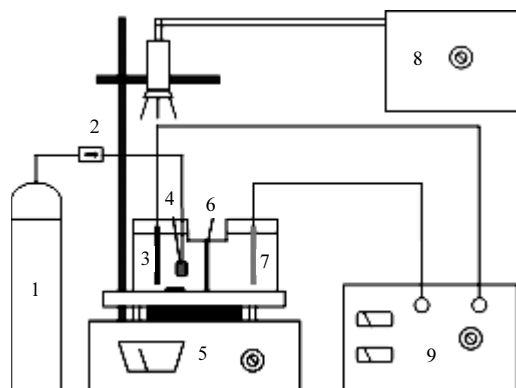


图 1 光电化学催化反应器实验装置

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1 氧气瓶;2 转子流量计;3 阴极板;4 曝气头;5 集热磁力搅拌器;
6 阳离子交换膜;7 阳极板;8 金卤灯;9 恒流源

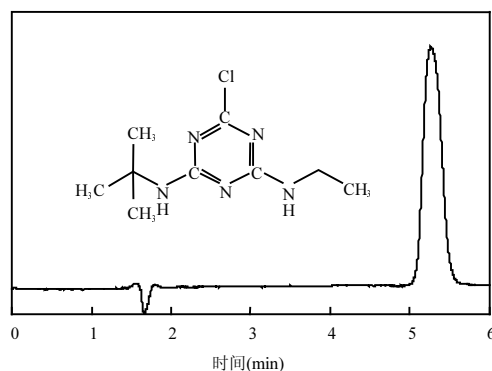


图 2 特丁津的分子结构式和液相色谱图

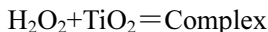
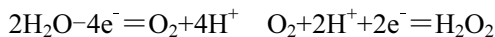
Fig.2 Molecular structure and HPLC spectra of terbuthylazine

1.2 试验方法

试验过程中,先于电解槽阴极和阳极端各加入 160 mL 含 8 mg/L 的特丁津原液、定量 Na_2SO_4 和 TIO 催化剂,暗态下曝气并搅拌 15 min 后,打开金卤灯开始实验。根据正交优化实验结果,确定电

极间距 $D=12\text{cm}$ 、电流值 $I=40\text{mA}$ 、支持电解质 Na_2SO_4 浓度 0.075mol/L 、氧气曝气量 0.4L/min 。控制上述条件通电 60min 后,阴极端电生 H_2O_2 浓度约 1.60mmol/L 。

反应过程可表示为:



1.3 分析与测试

特丁津浓度分析采用 Waters 2695 型高效液相色谱仪,其中进样量 $10\mu\text{L}$,流动相 V(乙腈):V(水)=60:40,流速 1.0mL/min ,分离柱 Symmetry C18 $5\mu\text{m}$, $4.6\times 150\text{mm}$,2998PDA 检测器,检测波长 $\lambda=224\text{nm}$; H_2O_2 浓度分析采用草酸钛钾分光光度法,检测波长 $\lambda=385\text{nm}$;反应体系羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计,以浓度 $3.0\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的对苯二甲酸作探针分子,溶液 pH 值为 11^[15];超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的测试则利用氯化硝基四氮唑蓝(NBT)可被 $\cdot\text{O}_2^-$ 还原产生蓝色(或黑紫色)沉淀来表征^[16],其中 NBT 的浓度为 40mg/L ,反应时间 15min 。 Cl^- 和 NO_3^- 的浓度分析采用戴安 DIONEX ISC-1500 型离子色谱仪,分离柱 Ion Pac AS 9-HC($4\times 250\text{mm}$),电导检测器,淋洗液为 9mmol/L 的 Na_2CO_3 (优级纯)溶液,流速为 1.0mL/min ,进样量 $25\mu\text{L}$;降解过程中间产物通过液相色谱质谱联用仪检测,色谱条件同液相色谱,质谱采用 Thermo Finnigan 公司 LCQ Deca XP 型 LC-MS 联用仪,质谱条件:ESI 源,正离子扫描,离子源电压 3.5KV ,毛细管电压 24V ,毛细管温度 250°C ,扫描分子量 $80\sim 240$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件的影响

图 3 为不同反应条件下反应体系 H_2O_2 的浓度变化趋势。由图 3 可知,单纯阴极电生 H_2O_2 其浓度随电解时间延长稳定增大,电解 60min 时其浓度达 1.6mmol/L ;往电解体系加入 TIO 或 Fe^{3+} 后, H_2O_2 浓度则有一定程度降低, 60min 时分别约为 1.2mmol/L 、 0.8mmol/L ,而同时加入 TIO 和 Fe^{3+} 后, H_2O_2 浓度则显著降低, 20min 时即降低至

约 0.1mmol/L 。其原因是反应体系中一方面阴极不断电解生成 H_2O_2 ,表现为 H_2O_2 浓度不断增大,在加入 Fe^{3+} 或 TIO 时则它们又可催化分解 H_2O_2 ,即反应体系 H_2O_2 同时在线生成及催化分解,故此时 H_2O_2 浓度出现一定程度的降低,而同时加入 Fe^{3+} 和 TIO ,则显示两者在催化分解 H_2O_2 时具明显的协同效应。

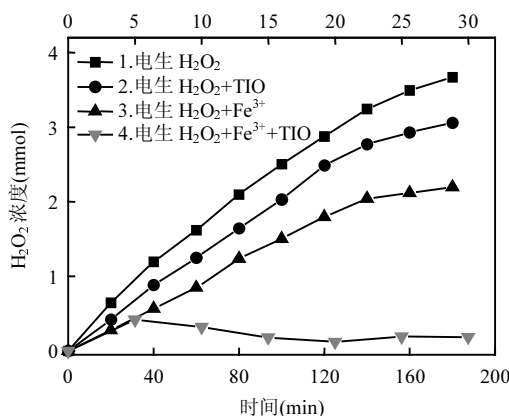


图 3 不同反应条件 H_2O_2 浓度变化情况

Fig.3 Change of H_2O_2 concentration at different conditions

图上部的横坐标为电生 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{TIO}+\text{Fe}^{3+}$,下同

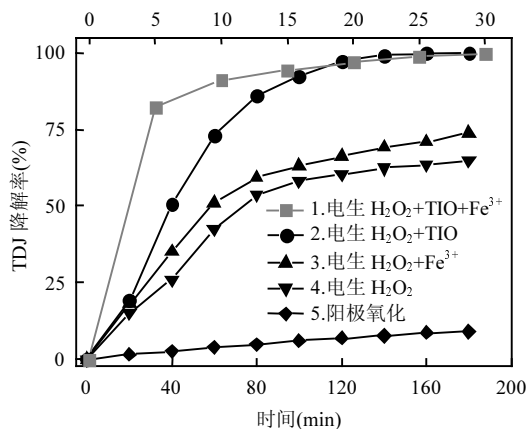


图 4 不同反应条件降解特丁津的实验结果

Fig.4 Results of terbuthylazine degradation at different conditions

图 4 为不同反应条件下特丁津的降解情况。由图 4 可知,单纯电化学反应时,阳极氧化对特丁津没明显降解效果,反应 180min 降解率仅 9% ,阴极电生 H_2O_2 有一定的降解效果,降解率约为 65% ;

往阴极槽加入 TIO 或 Fe^{3+} 后,则特丁津的降解率显著增大,反应 180min 降解率分别达 99% 及 74% 以上;而往阴极槽同时加入 TIO 和 Fe^{3+} ,构成电 Fenton 与 TiO_2 催化协同体系,则特丁津的降解效果更为明显,反应 30min 降解率即达 100%.实验结果显示较文献报道^[6-7,9]更快的降解速率及更彻底的降解效果,其原因是本研究反应体系中的 H_2O_2 同时在线持续生成及催化分解,解决了现有研究存在的反应后期降解效率低的不足^[6-7],也由于 $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 存在的协同催化效应^[8],降解速率显著加快。

2.2 反应体系活性物种

图 5 为不同反应体系的 3D 荧光扫描谱图,其中溶液体系的 pH 值 11,反应时间 60min,探针分子对苯二甲酸的浓度 3.0mmol/L.表明以 TIO 作光催化剂,以及反应体系通电生成 H_2O_2 情况下,在波长 312nm 光激发下,422nm 发射处有一很强的荧光峰,而反应体系不通电即无 H_2O_2 情况下,则 422nm 发射处并未出现明显的荧光峰。

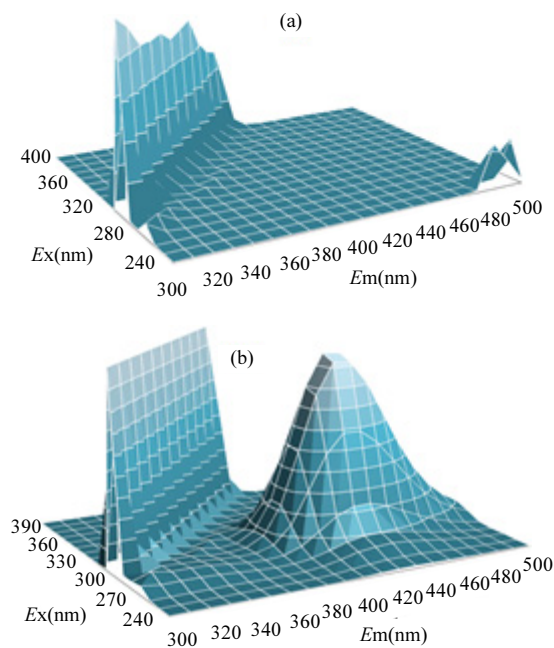


图 5 对苯二甲酸溶液体系的荧光 3d 扫描光谱
Fig.5 The 3d scanned fluorescence spectroscopy of the supernatant liquid containing 3mM TA
(a) 加 TIO 不通电 (b) 加 TIO 通电

$\cdot\text{OH}$ 自由基是光催化反应体系中的主要活性物种,但对苯二甲酸可与其作用生成荧光物质二羟基对苯二甲酸(TA-OH)^[15].因此,反应体系中荧光的产生是由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基与对苯二甲酸生成 TA-OH 的结果,而荧光强度越强,说明体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基越多,即可通过对荧光峰及其强度的测试来判断反应体系是否产生 $\cdot\text{OH}$ 及其浓度大小。

图 6 为不同反应体系荧光峰强度随时间变化关系.由图 6 可知,单纯阴极电生 H_2O_2 体系,几乎检测不到自由基的生成;往阴极电解体系加入 Fe^{3+} 或 TIO 后,则能检测到自由基的生成;而在同时加入 TIO 和 Fe^{3+} 后,则反应体系 $\cdot\text{OH}$ 产生量急剧增大,但由于电解过程持续生成 H_2O_2 ,而 H_2O_2 本身又是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的湮灭剂,表现为图中荧光峰强度在 10min 后开始急剧下降.图 6 实验结果与图 3 及图 4 实验结果完全一致,即 Fe^{3+} 或 TIO 能催化分解电生 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,并显示明显的协同效应。

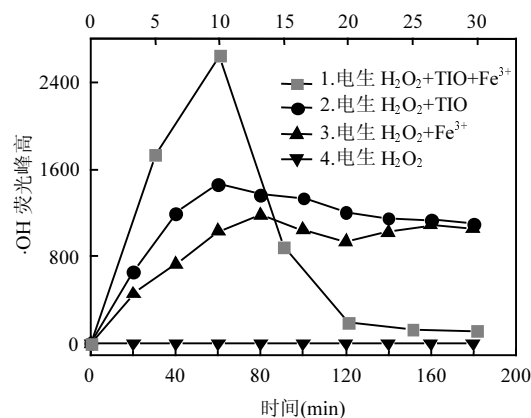


图 6 不同反应条件下 $\cdot\text{OH}$ 产生量对比
Fig.6 Comparison of $\cdot\text{OH}$ formation amount at different conditions

图 7 为 TIO-Fe^{3+} 协同催化电生 H_2O_2 反应体系 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性物种的定性检测结果. $\cdot\text{O}_2^-$ 能将氯化硝基四氮唑蓝(NBT)还原生成蓝色或紫色沉淀,当反应体系 $\cdot\text{O}_2^-$ 较少,而 NBT 过量时,沉淀为蓝色,当 $\cdot\text{O}_2^-$ 过量时则为紫色^[15].表明反应前在体系加入 NBT 时还原沉淀产物为白色,即此时反应体系

没有 $\cdot\text{O}_2^-$,反应一定时间后再加入 NBT 则还原沉淀产物为紫色,并随时间延长颜色更深,即此时反应体系有 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成.由此表明本研究反应体系特丁津的降解涉及 $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性物种的产生与参与.

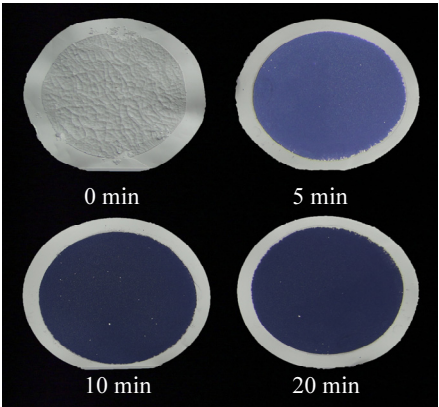


图 7 不同反应时间硝基四氮唑蓝溶液体系的还原沉淀
Fig.7 Reduzate of NBT at different reaction time

2.3 特丁津的降解途径

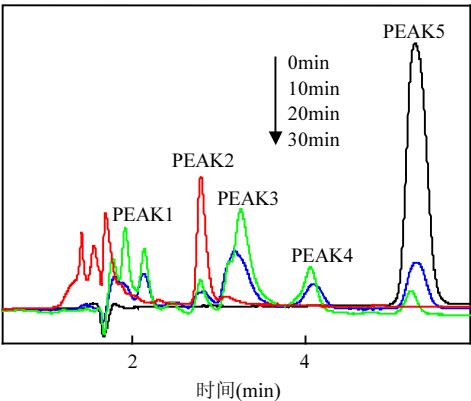


图 8 不同反应时间液相色谱叠堆图
Fig.8 Stack HPLC spectra at different reaction time

为更进一步了解特丁津的降解情况,对降解过程可能生成的中间产物作液相色谱分析,结果如图 8 所示.由图 8 可知,保留时间 5.4min 的色谱峰 5 为特丁津特征峰,其色谱峰高和峰面积随反应时间不断变小,即随反应时间进行,特丁津不断被降解;色谱图还出现峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4,说明降解过程生成了多种中间产物,但各色谱峰变

化没有呈现出与降解时间明显的规律性,说明这些中间产物在产生的同时也有部分被继续降解.

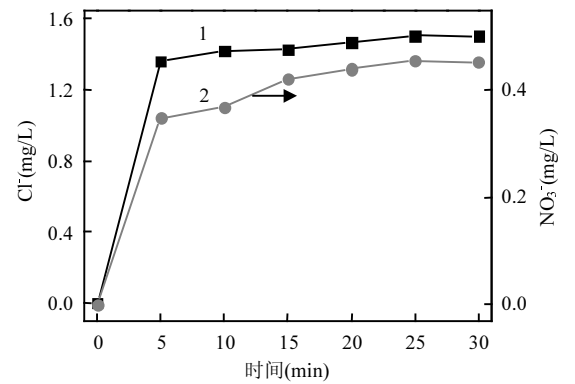


图 9 反应体系 Cl^- 和 NO_3^- 浓度随反应时间变化
Fig.9 Changes of Cl^- and NO_3^- concentration at different reaction time

表 1 质谱检测的主要物质荷比

反应时间	0min	10min	20min	30min
Peak1	/	/	$m/z=129.4$	$m/z=129.4$
Peak2	/	/	$m/z=156.6$	$m/z=156.4$
Peak3	/	$m/z=185.3$	$m/z=185.1$	$m/z=185.5$
Peak4	/	$m/z=212.6$	$m/z=212.7$	/
Peak5	$m/z=230.5$	$m/z=230.4$	$m/z=230.5$	/

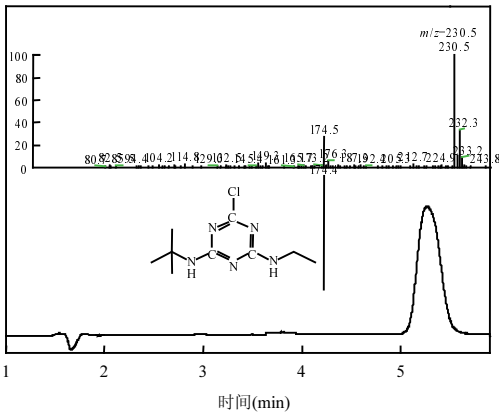


图 10 反应前色谱图和质谱图
Fig.10 HPLC and LC-ESI-MS spectra before reaction

图 9 为反应体系中 Cl^- 和 NO_3^- 浓度随时间变化关系.由图 9 可知,反应进行 5min 后, Cl^- 浓度不

再变化,即特丁津的脱氯反应基本结束.在本研究条件下,初始浓度 8mg/L 的特丁津,反应 30min 后降解率近 100%,若支链的氯和氮脱除完全,则反应体系 Cl⁻ 浓度约 1.443mg/L,NO₃⁻ 浓度约 4.826mg/L.由此说明特丁津降解过程中脱氯完全,但支链氮只有部分转化为 NO₃⁻,以离子色谱法检测到反应体系中的 NO₃⁻ 浓度仅 0.45mg/L.为此,再对反应体系作 LC-MS 分析,其中表 1 为反应不同时刻的质谱结果,图 10 及图 11 分别为水样初始及反应 10min 后的质谱图谱.

特丁津相对分子质量为 229,正离子化后为 [M+H]⁺ 质荷比为 230,即图 10 中 m/z 230.5 处,主要的特征离子碎片是 m/z 174.5 (丢失 56amu),特丁津电离时可失去乙基-C₂H₅(M=29)、特丁基-C₄H₉(M=57)碎片或者二者同时失去而得到离子 m/z 202、 m/z 174 和 m/z 147.图 11 出现的离子 m/z 212、 m/z 185、 m/z 156、 m/z 129,则是降解过程中间产物离子化后的;离子 m/z 212 对应物质为脱氯产物 2-羟基特丁津;离子 m/z 155 对应物质为脱氯脱特丁基产物 2-羟基脱特丁基特丁津;离子 m/z 185 对应物质为脱氯脱乙基脱氨基产物 2,6-二羟基特丁津;离子 m/z 129 对应物质为脱氯

脱乙基脱特丁基脱氨基产物 2,6-二羟基,4-氨基特丁津.

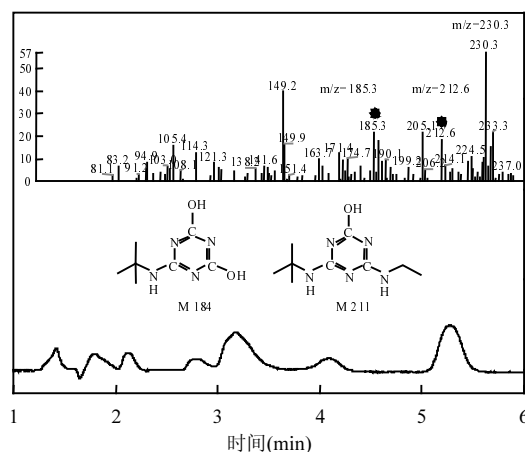


图 11 反应 10min 后色谱图和质谱图

Fig.11 HPLC and LC-MS spectra after 10min reaction

以上分析结果表明,特丁津的降解始于脱氯,生成 2-羟基特丁津,然后进行脱特丁基、乙基、氨基,降解过程中没有开环反应,脱氮不完全,只有部分氨基被氧化为 NO₃⁻,最后产物 2,6-二羟基,4-氨基特丁津.降解途径如下:

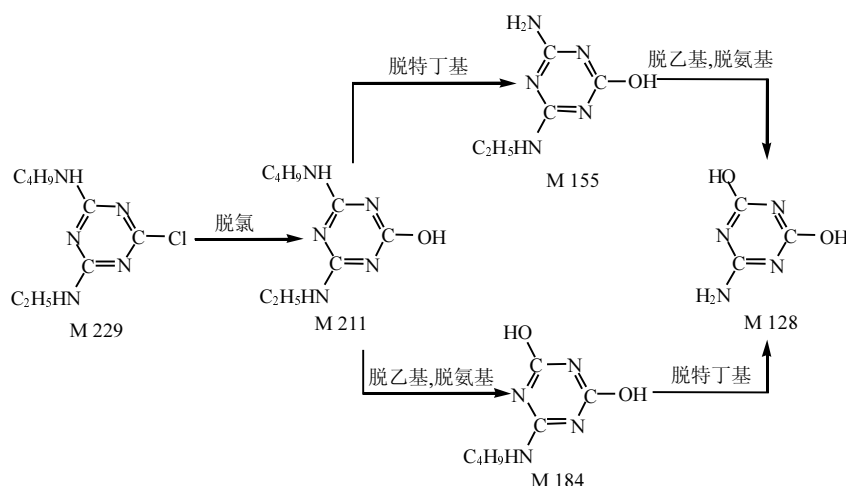


图 12 特丁津降解途径示意

Fig.12 Schematic diagram of terbutylazine degradation pathway

3 结论

3.1 以网状铌钽钛电极为阳极、石墨板为阴极,

电极间距 $D = 12\text{cm}$ 、电流值 $I = 40\text{mA}$ 、支持电解质 Na₂SO₄ 浓度 $C = 0.075\text{mol/L}$ 、氧气曝气量 $Q = 0.4\text{L/min}$,在此条件下阴极侧持续稳定生成

H₂O₂, 60min 后浓度达 1.60mmol/L.

3.2 电 Fenton 试剂(在线生成 H₂O₂ 及 Fe³⁺)能助 TiO₂ 可见光催化降解特丁津, 反应 30min 降解率达 100%, 显示较高及彻底的降解效果, 特丁津的降解涉及羟基自由基(·OH)及超氧自由基(·O₂⁻)的产生与参与.

3.3 特丁津的降解过程中, 生成了多种中间产物, 始于脱氯, 然后进行脱特丁基、乙基、氨基, 但降解过程中没有开环反应, 脱氮也不完全.

参考文献:

- [1] 袁 霞, 高碧芬, 万建风, 等. 具有高活性(001)晶面的 Cr-TiO₂ 微球的制备及可见光催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2):355-360.
- [2] Asahi R, Ohwika T, Morikawa T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(13):269-271.
- [3] Marta M, William B, Colussi A J, et al. Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination [J]. J. Phys. Chem. B: 2004, 108(45):17269-17273.
- [4] 王 齐, 赵进才, 丛燕青, 等. 无定形 TiO₂ 可见光敏化降解染料污染物 [J]. 催化学报, 2011, 32(6):1076-1082.
- [5] Li X Z, Chen C C, Zhao J C, et al. Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation [J]. Langmuir, 2001, 17:4118-4122.
- [6] Yao Y F, Chu W. Reaction mechanism of linuron degradation in TiO₂ suspension under visible light irradiation with the assistance of H₂O₂ [J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43:6183-6189.
- [7] Yao Y F, Chu W. Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without H₂O₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158: 181-187.
- [8] 唐建军, 邹 原. TiO₂-Fe³⁺ 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的协同效应 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(3):736-741.
- [9] 李庆奎, 周秉彦. H₂O₂ 助 TiO₂ 可见光催化降解水中的扑草净 [J]. 郑州大学学报, 2014, 35(1):55-59.
- [10] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. TiO₂-photocatalyzed oxidation of adamantane in solutions containing oxygen or hydrogen peroxide [J]. J. Photochem. Photobio A: Chem., 2003, 160:3-9.
- [11] Liu W, Liu H C, Ai Z H. In-situ generated H₂O₂ induced efficient visible light photo-electrochemical catalytic oxidation of PCP-Na with TiO₂ [J]. J. Hazard. Mater., 2015, 288:97-103.
- [12] Rosales E, Pazos M, Sanroman M A. Advances in the electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds [J]. Chem. Eng. Technol., 2012, 35:609-617.
- [13] Li X Z, Liu H S. Development of an E-H₂O₂ TiO₂ photoelectrocatalytic oxidation system for water and wastewater treatment, Environ. Sci. Technol [J]. 2005, 39:4614-4620.
- [14] Jin Y N, Zhao G H, Wu M F, et al. In situ induced visible-light photoelectrocatalytic activity from molecular oxygen on carbon aerogel-supported TiO₂ [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115:9917-9925.
- [15] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T. Detection of Active Oxidative Species in TiO₂ Photocatalysis Using the Fluorescence Technique [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2:207-210.
- [16] 刘瑞恒, 付时雨, 詹怀宇. 氯化硝基四氮唑蓝显色检测超氧阴离子自由基的研究 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(4):355-359.

作者简介: 唐建军(1973-), 男, 湖南东安人, 教授, 博士, 主要从事水污染控制化学研究. 发表论文 40 余篇.