

不同光源下 TiO₂ 膜对 MC – RR 光催化降解的比较研究

陈晓国¹, 潘新朋¹, 杨红刚¹, 肖邦定², 徐小清²

(1. 武汉理工大学资源环境学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 通过溶胶 – 凝胶法制备了纳米级的锐钛矿型 TiO₂ 膜, 利用纯化的 MC – RR 分别研究了该膜在太阳光、UVA 和 UVC 三种光源下对 MC – RR 的催化降解行为。结果表明, 太阳光下 TiO₂ 膜对 MC – RR 的催化降解反应符合一级反应动力学, 而在 UVA 和 UVC 下符合二级反应。不同光源下 TiO₂ 膜的催化效果差别较大, 在太阳光下催化效果最为明显, 反应速率常数由 $5.12 \times 10^{-5} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $5.49 \times 10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 增加了两个数量级; UVA 次之, 由 $6.0 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $1.55 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 增加了 1.6 倍; 而在 UVC 下, 反应速率常数由 $3.2 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 减小到 $1.98 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 减小了近 38%, 说明在 UVC 下 TiO₂ 膜具有抑制作用。尽管如此, MC – RR 在 UVC 下的反应仍然是最快的, 光照 60 min 后降解率达到 90.7%, 其次是 UVA, 60 min 后降解率为 49.5%, 而太阳光下仅为 31.2%。在应用 TiO₂ 膜光催化氧化法去除 MC 的过程中, 应综合考虑能耗、水质指标以及设备投资等因素, 选择合适的光源, 以免降低 MC 的去除效率或增加能耗。

关键词: 太阳光; UVA; UVC; 二氧化钛膜; 光催化氧化; 微囊藻毒素 RR

中图分类号: X122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2005)01 – 0046 – 04

Comparison of Various Lights in Photocatalytic Degradation of Microcystins (MC – RR) by TiO₂ Film

CHEN Xiao-guo¹, PAN Xin-peng¹, YANG Hong-gang¹, XIAO Bang-ding², XU Xiao-qing²

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: Microcystins in drinking water pose a considerable threat to human health. Conventional water treatment systems are unreliable in removal of these toxins and hence new techniques are usually necessary for treatment of contaminated water. In this study, anatase TiO₂ thin films deposited on glass have been prepared by sol – gel technology and the photocatalytic degradation of purified MC – RR was examined by exposure with sunlight, UVA and UVC, respectively. Our experimental results showed that the photocatalytic decomposition of MC – RR followed first order reaction kinetics by sunlight and second order reaction kinetics by UVA and UVC. The performances of TiO₂ as photocatalyst were strongly dependent on light sources, and with the addition of TiO₂ the reaction rate constants of MC – RR increased from $5.12 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ to $5.49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ by sunlight, and from $6.0 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ to $1.55 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ by UVA, but decreased from $3.20 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ to $1.98 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ by UVC. Even so, the decomposition rates of MC – RR by UVC was the rapidest with percentage removal of 90.7% within 60 minutes, followed by UVA 49.5% and sunlight 31.2%. It is concluded that proper light source should be adopted to improve the efficiencies of treatment systems, when titanium dioxide films are used as photocatalyst for the removal of MC – RR from drinking water.

Keywords: sunlight; UVA; UVC; titanium dioxide film; photocatalytic oxidation; MC – RR

微囊藻毒素 (MC) 是一类由水华蓝藻产生的肝毒性环状七肽物质, 最常见的有两种变体, MC – LR 和 MC – RR。自从 1997 年 Robertson 开始进行微囊藻毒素的光催化氧化研究以来, 各国学者在这一领域做了大量工作。然而, 在有关 MC 的 TiO₂ 光催化氧化研究中, 多以发射波长在 330 ~ 450 nm 之间的氙灯作为光

收稿日期: 2004 – 10 – 18

基金项目: “973” 资助项目 (2002CB412300)

作者简介: 陈晓国 (1974—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为环境化学及环境微生物学。E-mail: Xiaoguo-chen@tom.com

源^[1], 对于其他波段光源下 MC 的光催化降解行为研究较少。

本文通过溶胶-凝胶法制备了纳米级 TiO_2 膜, 并用纯化的微囊藻毒素分别研究了 TiO_2 膜存在条件下 MC-RR 在太阳光、UVA、和 UVC 下的光催化降解行为。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

试验用 MC-RR 是从水华蓝藻中提取纯化得到的, 纯度大于 90% (HPLC 法检测)。甲醇为色谱纯; 三氟乙酸 (TFA) 和乙醇均为分析纯; 二乙醇胺、聚乙二醇 (PEG(2000))、钛酸正四丁酯均为化学纯。

Waters600E 型 HPLC 系统; SM-2.8-12 型马福炉 (沈阳市工业电炉厂); UV-A 型和 UV-B 型紫外辐照计 (北京师大光电仪器厂); TU-1800 型紫外-可见分光光度计; 转靶 X 射线衍射仪 (日本 RIGAKU 公司); JSM-5610LU 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 TiO_2 膜的制备及特性表征

按文献[2]报道的方法以洁净载玻片作基体制备 TiO_2 膜。利用 TU-1800 型紫外-可见分光光度计在 200~700 nm 范围内对 TiO_2 膜进行光谱扫描。然后分别在转靶 X 射线衍射仪和 JSM-5610LU 型扫描电子显微镜上对 TiO_2 膜进行 XRD 测试和 SEM 分析。

1.2.2 光催化试验

将提纯的 MC-RR 溶于重蒸水中配成溶液, 取一定体积此溶液于石英管内, 放入 TiO_2 膜, 盖上塞子, 膜面积与反应液体积比为 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$, 静置 12 h, 待达到吸附平衡后置于不同光源下照射, 试验开始后按一定时间间隔采样分析。用紫外光辐照计测定光辐照强度。对照试验于室内暗箱中进行。

1.3 MC-RR 的测定

试验溶液中 MC-RR 浓度采用 HPLC 法测定, 分析柱为 Delta-pak C18 ($5 \mu\text{m}$, 300A, $3.9 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)。流动相: MeOH: 0.05% TFA = 53: 47, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。检测温度为 25°C , 紫外检测波长 238 nm。

2 结果讨论

2.1 TiO_2 膜的特性

利用紫外-可见分光光度计对制备的 TiO_2 膜进行紫外-可见光谱扫描, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 未镀膜的载玻片几乎可以吸收波长小于 300 nm

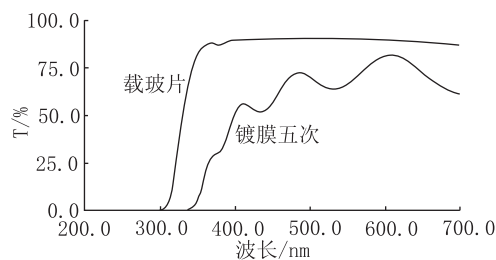


图 1 TiO_2 膜的紫外-可见光谱

Figure 1 UV-Vis spectra of TiO_2 film

的全部紫外光, 而镀膜后载玻片的吸收边缘波长增大, 吸光能力进一步加强。

对制备的 TiO_2 膜进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 图 2 是 TiO_2 膜的 X 射线衍射曲线。从图 2 可以看出, TiO_2 薄膜的晶型为锐钛矿晶型。

不同晶型的 TiO_2 光催化活性有很大差别, 由于金红石型 TiO_2 激发后产生的电子-空穴对复合速率比锐钛矿型快很多, 因此与金红石型相比锐钛矿型 TiO_2 具有更好的光催化效果^[3]。

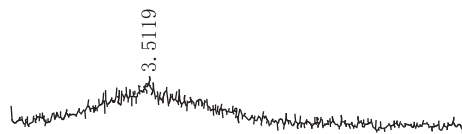


图 2 TiO_2 膜的 XRD 谱

Figure 2 XRD pattern of TiO_2 film

图 3 是 TiO_2 膜表面的 SEM 照片。T-1 是表面部分破损后样品的 SEM 照片 ($\times 5000$ 倍), 从 T-1 可以看出, 样品表面具有一层薄膜。T-2 是表面完整的薄膜的 SEM 照片 ($\times 20000$ 倍), 可见 TiO_2 薄膜表面均匀分布着粒径小于 50 nm 的球形颗粒, 且具有平整、致密的组织。

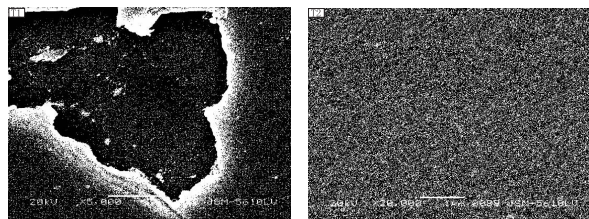


图 3 TiO_2 薄膜表面的扫描电镜照片

Figure 3 SEM photographs of TiO_2 thin films

2.2 MC-RR 在太阳光下的光催化降解

太阳光降解试验于 2003 年 3 月在武汉晴天时进行, 光照时间为每日的 9:00~16:00。图 4 是 MC-RR 浓度随光照时间的变化曲线。由图 4 可见, 无催化剂时太阳光照射 720 min 后 MC-RR 只减少了 3.7%。

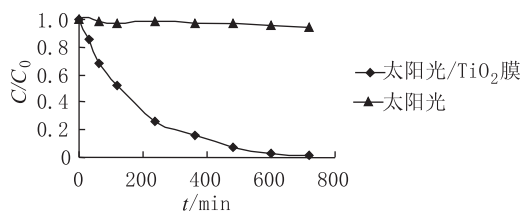


图 4 MC-RR 在太阳光/TiO₂ 膜体系中的降解

Figure 4 Photocatalytic degradation of MC-RR under sunlight/TiO₂ film system

加入 TiO₂ 膜后, MC-RR 迅速减少, 720 min 内减少了 98.4%。

统计分析表明, MC-RR 在太阳光/TiO₂ 膜体系中的降解可用准一级反应方程描述 ($r > 0.99$), 反应的表观速率常数为 $5.49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 半衰期为 126 min。为了便于比较, 用准一级反应方程近似求解了无 TiO₂ 膜催化时 MC-RR 的表观反应速率常数, 在相同光照条件下, 该反应的一级表观速率常数为 $5.12 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ($r = 0.712$), 半衰期为 $1.35 \times 10^4 \text{ min}$ 。可见, 加入 TiO₂ 膜后 MC-RR 的反应速率常数提高了近两个数量级, 说明 TiO₂ 膜对 MC-RR 在太阳光下的降解有较好的催化作用。

2.3 MC-RR 在 UVA 下的光催化降解

MC-RR 在 UVA 下的光降解试验采用高压汞灯作为光源, 用滤光片滤去波长小于 300 nm 和大于 400 nm 部分, 从而获得波长范围为 300~400 nm 的紫外光 (主要为 UVA)。试验结果见图 5。由图 5 可见, 在 TiO₂ 膜存在下, MC-RR 的降解速率明显比无 TiO₂ 膜的对照试验快。

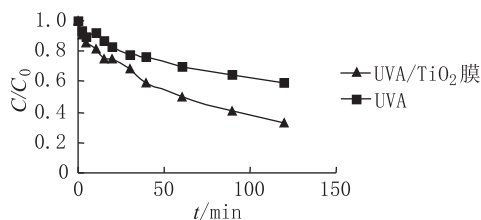


图 5 MC-RR 在 UVA/TiO₂ 膜体系中的降解

Figure 5 Photocatalytic degradation of MC-RR under UVA/TiO₂ film system

无催化剂存在时, MC-RR 在 UVA 下的光降解过程可以用二级反应速率方程来描述^[4], 而统计结果表明, MC-RR 在 UVA/TiO₂ 膜体系中的光催化反应也可用二级反应速率方程描述 ($r = 0.99$, $n = 11$)。这一结果与太阳光/TiO₂ 膜体系中 MC-RR 的降解情况不同, 也与文献^[5]报道的 UV/TiO₂ 粉末光催化系统中 MC 的降解情况有出入。

计算结果表明, 在没有 TiO₂ 膜催化的条件下, MC-RR 在 UVA 下的降解速率常数为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.97$, $n = 11$), 而在 TiO₂ 膜催化条件下反应的速率常数为 $1.55 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.99$, $n = 11$), 增加了近 1.6 倍。说明在该条件下, TiO₂ 膜具有一定的催化能力。

2.4 MC-RR 在 UVC 下的光催化降解

UVC 下的降解试验采用低压汞灯作为光源, 该光源主要发射 253.7 nm 的紫外光 (UVC)。图 6 是加入 TiO₂ 膜前后 MC-RR 在 UVC 下的降解情况。统计分析表明, 与 UVA 下的降解类似, 在 UVC/TiO₂ 膜光催化体系中 MC-RR 的降解也可以用二级反应速率方程来描述 ($r = 0.99$, $n = 7$)。在没有 TiO₂ 膜催化条件下, MC-RR 在 UVC 下的降解反应速率常数为 $3.2 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.98$, $n = 7$), 而加入 TiO₂ 膜后反应速率常数变为 $1.98 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($r = 0.99$, $n = 7$), 减小了 38%。说明在 UVC 下, TiO₂ 膜不但对 MC-RR 的降解没有促进作用, 反而延缓了 MC-RR 的降解。

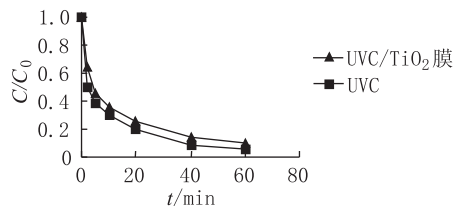


图 6 MC-RR 在 UVC/TiO₂ 膜体系中的降解

Figure 6 Photocatalytic degradation of MC-RR under UVC/TiO₂ film system

2.5 不同光源对 TiO₂ 膜催化性能的影响

比较 3 种光源下 TiO₂ 膜对 MC-RR 的催化效果可知, 在太阳光和 UVA 照射下, TiO₂ 膜对 MC-RR 的光降解均具有促进作用, 尤其以太阳光下效果最为明显; 而在 UVC 照射下, TiO₂ 膜不但对 MC-RR 的降解没有促进作用, 反而有抑制作用。产生这一结果的原因在于, MC-RR 在不同光源下的反应机理有所不同^[4]。在没有光催化剂存在时, 水溶液中的纯 MC-RR 在 UVC 下可以直接吸收高能光子, 致使化学键断裂而降解, 反应十分迅速; 而 UVA 的光量子能量比 UVC 的低, 很难直接打断 MC-RR 的化学键, 因此纯 MC-RR 在 UVA 下主要发生异构化反应, 反应速度较慢; 进入大气层的太阳光主要由可见光和少量近紫外光组成, 因此光子所含能量更低, 纯 MC-RR 在该光源下很难降解。与无催化剂存在时的直接光降解反应不同, TiO₂ 膜的光催化作用主要是通过光激发产

生自由基的强氧化作用完成的,是一种间接的光催化氧化反应。

MC-RR 在 UVC 照射下直接光降解反应进行很快,加入 TiO₂ 膜后,虽然加强了光催化氧化作用,但同时 MC-RR 可吸收光子的数量由于 TiO₂ 膜,尤其是作为催化剂载体的载玻片的吸光作用而减少(见图 1),致使 MC-RR 直接光降解作用减弱,光催化氧化作用对降解的贡献不能弥补直接光降解的损失,导致整个反应速率减慢。

而在太阳光和 UVA 下则不同,MC-RR 在这两种光源下直接光降解作用本来就很弱,加入 TiO₂ 膜后光催化氧化作用增强。与直接光解作用的损失相比,光催化氧化作用的增强对整个反应速率的变化起着主导作用,因此 MC-RR 的降解速率增大。

Shephard 等^[5]的研究表明,LR、YR 和 YA3 种毒素在 UVC/TiO₂ 粉末光催化体系中的降解速率比在单独 UVC 光照下降解还要快,而且随着 TiO₂ 投加量的增加降解速率也增大,说明 TiO₂ 在该条件下对 MC 的降解具有促进作用。这一现象与本文的试验结果不符,原因主要在于二者所用催化剂形态并不相同。文献中所用催化剂为 TiO₂ 粉末,与本文所用的 TiO₂ 膜相比,由于不含玻璃载体,故其对光的吸收有限,因此对直接光降解的影响很小。另外,与其他 MC 变体相比,MC-RR 在 TiO₂ 光催化剂表面的吸附能力较差^[1],这也是导致本文光催化效果不明显的原因之一。通过向反应液中充氧气或空气,既可以强化反应液中的传质过程,使 MC 与光催化产生的活性自由基充分接触,又可以提供充足的电子受体^[6,7],这是文献中采用 UVC 光源也取得了较好催化效果的另一重要原因。

单纯从催化剂对反应速率的贡献来讲,TiO₂ 膜在太阳光下对 MC-RR 降解的贡献最大,其次是 UVA 和 UVC。然而从整个反应的速率来看,这个顺序恰好相反,MC-RR 在 UVC 下的反应仍然是最快的,光照 60 min 后降解率达 90.7%;其次是 UVA,60 min 后降解率为 49.5%;而太阳光下只有 31.2%。因此在运用 TiO₂ 膜进行光催化氧化 MC 的过程中,应综合考虑能

耗、出水水质要求以及设备投资等因素,选择合适的光源,以免降低 MC 的去除效率或增加能耗。另一方面,本文的结果也提示我们,在制备 TiO₂ 膜的过程中,膜载体的选择也是一个需要重点考虑的问题,应尽量选取透光性较好的材质,以减小其对光的吸收。

3 结论

(1) MC-RR 在太阳光/TiO₂ 膜体系中的降解反应可用准一级反应方程描述,而在 UVA/TiO₂ 膜和 UVC/TiO₂ 膜体系中则可以用二级反应动力学方程描述。

(2) TiO₂ 膜的存在可以加速 MC-RR 在太阳光和 UVA 下的降解,在太阳光下效果尤为明显,而在 UVC 下 TiO₂ 膜却对 MC-RR 的降解具有抑制作用。

(3) 在 TiO₂ 膜存在条件下,MC-RR 在 UVC 下的降解最快,之后依次是 UVA 和太阳光。

参考文献:

- [1] Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, et al. Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 213 (1): 109 - 113.
- [2] 余家国,赵修建. 多孔 TiO₂ 光催化纳米薄膜的制备和微观结构研究[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 347 - 355.
- [3] 薛向东,金奇庭. TiO₂ 光降解水中污染物的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2001, 17(6): 26 - 29.
- [4] 陈晓国,肖邦定,徐小清,等. 不同波段紫外光对微囊藻毒素光降解的影响[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(1): 1 - 5.
- [5] Shephard G C, Stockenstroem S, et al. Photocatalytic degradation of cyanobacterial microcystin toxins in water[J]. *Toxicon*, 1998, 36(12): 1895 - 1901.
- [6] Robertson P K J, Lawton L A, Cornish B J P A, et al. Processes influencing the destruction of microcystin - LR by TiO₂ photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol. A: Chem*, 1998, 116(1): 215 - 219.
- [7] Cornish B J P A, Lawton L A, Robertson P K J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin - LR using titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 2000, 25(1): 59 - 67.