

HPLC 跟踪 TiO₂ 纳米粒子光催化苯酚降解反应的探索

王**、尚**

摘要: 本文选取苯酚作为模式污染物, 采用 HPLC 的方法跟踪 TiO₂ 纳米粒子光催化苯酚降解过程。结果表明, TiO₂ 纳米粒子在光催化苯酚降解过程中有少量对苯二酚、对苯醌等中间产物产生。锐钛矿型 TiO₂ 纳米粒子催化效果优于金红石型; 小粒径的 TiO₂ 纳米粒子催化效果优于大粒径粒子。在强酸性条件下, 苯酚光催化降解过程与中性条件下基本一致。

关键词: TiO₂ 光催化、苯酚降解、HPLC、中间产物

Use HPLC Explore TiO₂ Nanoparticle Aiding Photocatalytic Degradation Process of Phenol

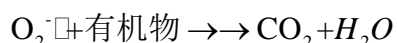
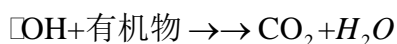
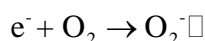
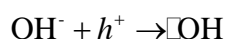
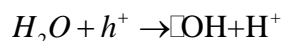
WANG, Hui-Feng SHANG, Xiao-Qiang

Abstract This passage selects phenol as the model pollutant, using HPLC to track nano-TiO₂ aiding photocatalytic degradation process of phenol. Intermediates hydroquinone and quinone are detected in the phenol degradation process. The results show that the catalytic efficiency of Anatase nano-TiO₂ is better than that of Rutile; The nano-TiO₂ with smaller grain diameter is better than the larger; The highly acid condition has nearly no effect to the photocatalytic degradation reaction.

Keywords TiO₂ nanoparticle photocatalysis; phenol degradation; HPLC; intermediates

纳米 TiO₂ 光催化污水处理技术通过采用半导体纳米粒子 TiO₂, 可以在温和条件下光催化降解几乎所有的有机物至 CO₂ 与 H₂O 等无机物, 包括多氯联苯等难以分解, 对环境有极大影响的污染物。该技术因为具有广谱性, 操作简便, 且非常适用于低浓度有机物废水处理, 所以是近些年发展较快的污水处理新技术。^[1]

TiO₂ 纳米粒子具有广谱的光催化污染物降解能力与其独特的自由基氧化降解机理密不可分。TiO₂ 纳米粒子作为一种半导体材料, 其低能价带和高能导带之间存在一个 3.2eV 的能隙。位于低能价带的电子可以在紫外光的激发下跃迁到高能导带, 从而有一定几率在纳米粒子表面形成高活性的电子-空穴对 (e⁻-h⁺)。该电子空穴中的 e⁻ 与 h⁺ 分别与水中的 O₂ 和水结合, 形成具有强氧化性的 O₂⁻ 与 ·OH, 从而氧化降解有机物。主要反应式如下^{[1][2]}:



苯酚作为一种常见有机污染物, 广泛存在于石油、化工、印刷等行业产生的废水中。但苯酚是一种高毒物质, 人体长期接触会造成皮肤及神经系统方面的问题。对水产养殖来说, 高浓度的苯酚会造成鱼类大量死亡, 而低浓度的苯酚则会使鱼类带上异味。^[3]因此, 对苯酚的降解研究有较强的实用价值。本文选取苯酚作为模式污染物研究 TiO₂ 光催化降解有机物

的过程。

TiO₂ 纳米粒子虽然具有较强的光催化降解能力，但是其光催化降解过程中会产生一些降解产物中间体，这些降解过程中产生的中间体可能会对环境存在潜在的威胁。然而，传统的挥发酚测定方法^[4]仅能对可挥发的酚类进行检测而对不可挥发的酚类，如对苯二酚等难以有效检测。^{[5][6]}本文采用 HPLC 跟踪的方法，对 TiO₂ 纳米粒子光催化分解过程分解过程中的中间产物进行跟踪研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂ (25nm, 金红石型, 散装; 25nm, 锐钛矿型, 散装; 5~10nm, 锐钛矿型, 沪试; 60nm, 锐钛矿型, 沪试), 1g/L 苯酚储备液, 对苯二酚 (国药, 分析纯)、对苯醌 (国药, 分析纯)、盐酸 (国药, 分析纯)、氨水 (国药, 分析纯)、去离子水。

医用 5mL 一次性注射器、0.22um 滤膜、7mL 塑料离心管

光催化反应装置、离心机、Agilent 1100 Series HPLC、20uL 六通阀进样器、C-18 反相色谱柱

1.2 TiO₂ 光催化苯酚的反应^{[7][8]}

在反应器外烧杯中依次加入 990mL 水 (或者等量 0.1M 的稀盐酸), 10mL 1g/L 的苯酚储备液, 1g TiO₂, 搅拌均匀。打开蠕动泵与两处搅拌器, 将反应液泵入光催化反应器中。系统稳定后, 闭合不锈钢箱, 打开低压汞灯, 开始反应计时。

1.3 取样与样品前处理

用 5mL 注射器从反应器外烧杯中吸取 5mL 反应液于 7mL 塑料离心管中, 以 8000RPM 转速离心 10min。吸取离心后上清液, 以 0.22um 滤膜过滤, 取滤液于洁净 7mL 离心管中备用。

实验中取样时间为: 反应前、20min、40min、60min、……140min、160min。分别标号 0~9 号

1.4 色谱条件

i. 检测波长选择

根据文献资料^{[9][10][12]}, 在 TiO₂ 光催化苯酚分解过程中可能有邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、对苯醌等物质产生。根据以上 5 种物质的 UV-Vis 谱图(图 1-5^[11]), 在苯酚最大吸收峰 277nm 处, 邻苯二酚、间苯二酚、对苯醌均有较强吸收, 而对苯二酚最大吸收在 300nm 处。由此, 我们确定检测波长为 277nm 与 300nm 两个波长, 前者检测苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯醌, 后者检测对苯二酚。

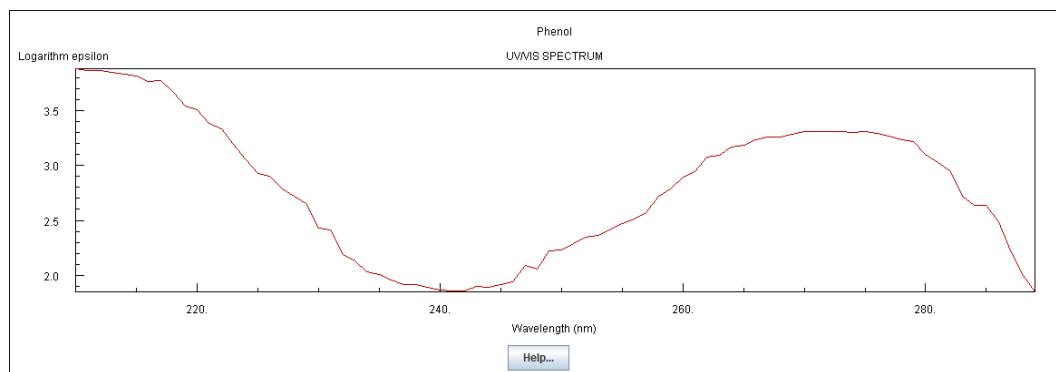


图 1 苯酚 UV-Vis 图

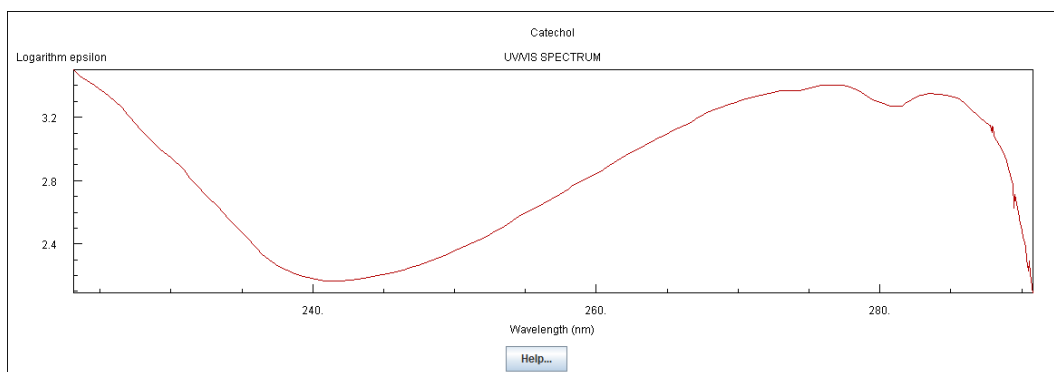


图 2 邻苯二酚 UV-Vis 图

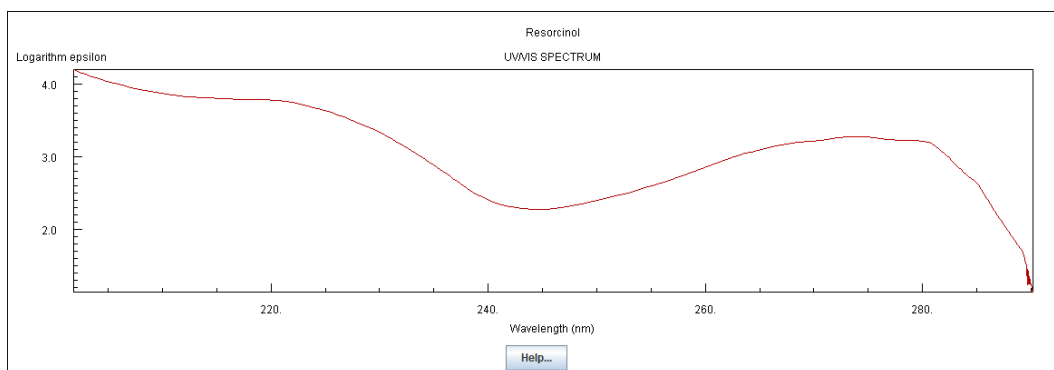


图 3 间苯二酚 UV-Vis 图

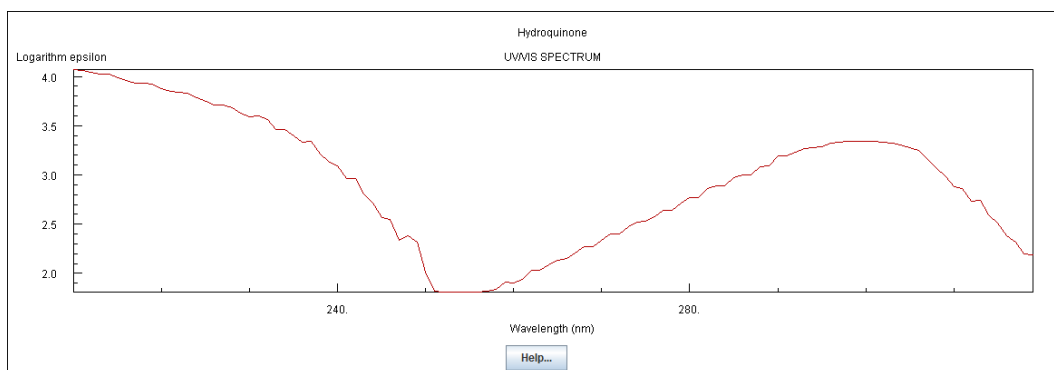


图 4 对苯二酚 UV-Vis 图

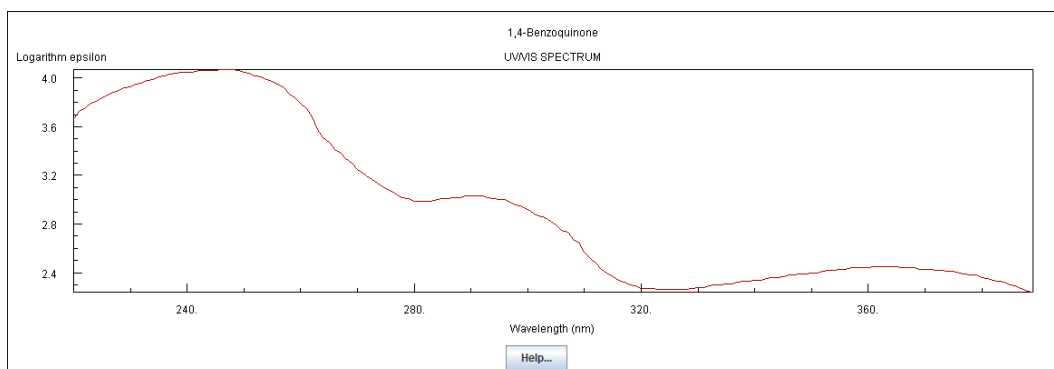


图 5 对苯醌 UV-Vis 图

ii. HPLC 检测器灵敏度的确认

文献^[10]中报道的 HPLC 峰面积在 10^3 量级,而在本实验室的 HPLC 上,20 μ L 10mg/L 的苯酚标准溶液得到的峰面积仅为 10^2 量级。为了确定本实验室的 HPLC 的检测此能够定量检测苯酚等物质,以不同进样体积的 10mg/L 苯酚溶液对峰面积作图,得到的标准曲线如图 6。该标准曲线的 R^2 为 0.99631,说明虽然该 HPLC 检测器给出的峰面积绝对值较小,但能够胜任本实验中定量分析工作。

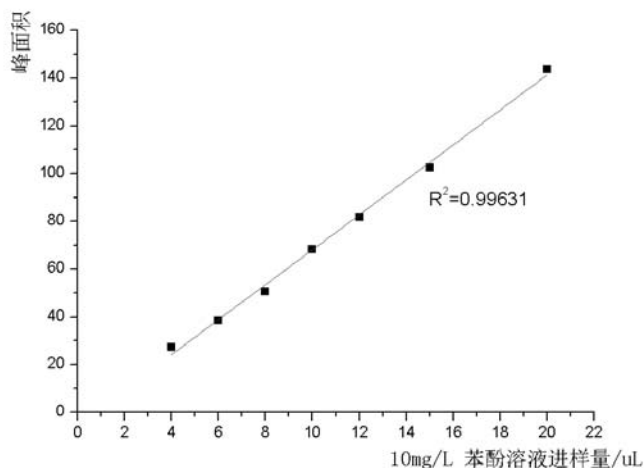


图 6 10mg/L 苯酚溶液进样量与峰面积关系图

iii. 标准物质峰位确定

采用 10mg/L 苯酚、10mg/L 对苯二酚、10mg/L 对苯醌作为标准品,分别标定这三种物质的 HPLC 峰位,结果如图 7、表 1:

表 1、HPLC 标准物质峰位表

物质	峰位/min	峰形
苯酚	3.86	高斯峰
对苯醌	2.31	高斯峰
对苯二酚	1.95	高斯峰
水	1.74	倒峰

本实验所有的 HPLC 图谱中均有水的倒峰存在,其产生的原因是水在 277nm 与 300nm 处的吸光系数小于甲醇。

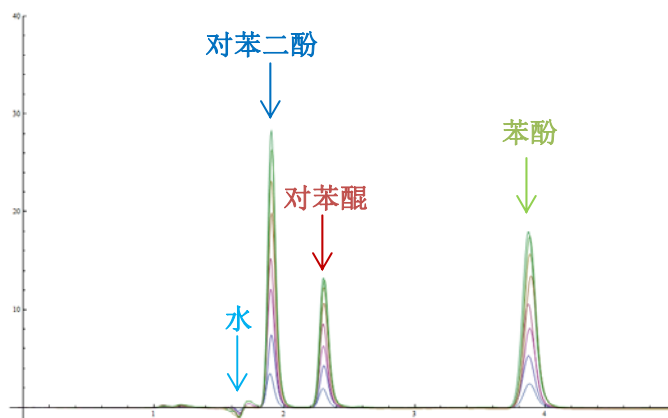


图 7 标准峰位

iv. 不同条件下苯酚、对苯二酚、对苯醌标准品谱图的变化

配制含有 0.01M HCl 的苯酚、对苯二酚、对苯醌 10mg/L 标准溶液。用 0.22um 滤膜过滤后进样 HPLC。再用浓氨水将上述标准溶液调整至 pH≈9，用 0.22um 滤膜过滤后进样 HPLC。

v. 其他色谱条件

参考文献^[10]，确定了其他 HPLC 分析条件。

流速：1mL/min；流动相：甲醇:水=1:1；色谱柱温度：~15℃。

1.5 苯酚、对苯二酚、对苯醌含量测定用标准曲线的制作

配置含有以上三种物质的各 10mg/L 的混合标准样，以不同进样体积对峰面积作图，得图 7。

其中苯酚的标准曲线为： $y=15.05119x-0.77647, R^2=0.99831$

对苯二酚的标准曲线为： $y=14.13402x-1.79241, R^2=0.99857$

对苯醌的标准曲线为： $y=8.52604x-0.48322, R^2=0.99638$

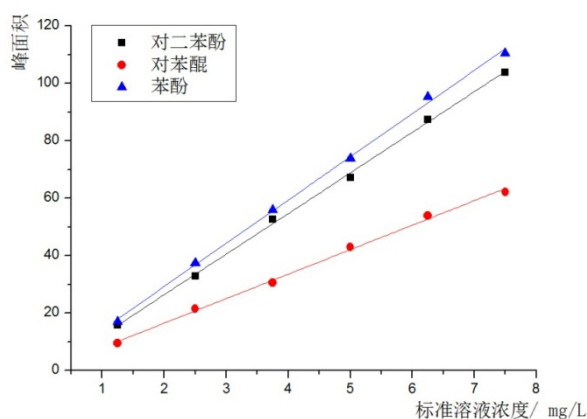


图 7 三种标准品含量与峰面积的标准曲线

1.6 样品的 HPLC 检测前处理

取样时，样品已经经过 0.22um 的滤膜过滤，但为保证色谱柱不堵塞，样品在 HPLC 进样前再次采用 0.22um 滤膜过滤。

对于酸性样品，在二次过滤前加入浓氨水氨水调整至 pH≈9 后过滤，以防止高酸度样品腐蚀 HPLC 的不锈钢管路与色谱柱。酸性样品二次过滤后，需取少量样品于离心管，加入甲醇观察是否有细小白色颗粒析出，5min 内没有固体析出才可进样。这样操作的目的是避免管路由于样品遇到甲醇析出盐而堵塞。

1.7 实验组别与条件

共进行了 5 组平行实验，实验方案如表 2。这五组实验分别比较了 TiO₂ 纳米粒子的晶型、粒径以及反应液酸性与否对光催化降解反应效率与中间产物的影响。

表 2 平行实验条件表

组别	晶型	粒径/nm	品牌	HCl 浓度/M
A	锐钛矿	25	散装	-
B	金红石	25	散装	-
C	锐钛矿	25	散装	0.1M
E	锐钛矿	60	沪试	-
F	锐钛矿	5~10	沪试	-

2 实验结果与讨论

2.1 不同晶相 TiO₂ 对光催化反应的影响

i. A 组

图 8 表示的是 HPLC 图谱随时间变化的情况(图 8 中从高到低依次为 0~9 号样品,下同)。图 9 表示的是光催化降解过程中反应液内各成分含量随时间变化情况(由 HPLC 峰面积得出,下同)。

从图 8 可以明显看到, HPLC 图谱中有明显的三个峰, 1.2min 处的峰没有标准品与其对应(由于该峰仅在 A、B 两组中出现, 暂不考虑)。其后三个峰分别为水峰、对苯二酚与苯酚。A 组条件下, 苯酚浓度呈线性下降, 到 160min 已基本全部降解; 对苯二酚浓度先增后降, 在 160min 内浓度维持在 0.5mg/L 左右。

从图 9 计算 A 组条件下苯酚的反应速率常数为 0.049mg/(L*min)。

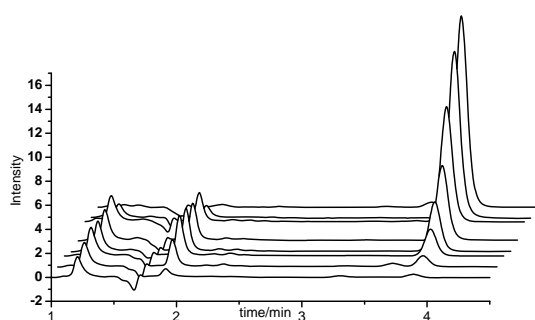


图 8 A 组 HPLC 图谱

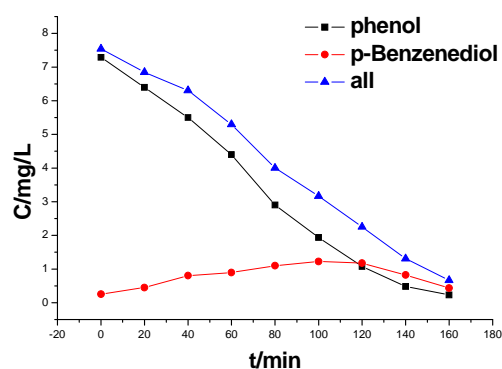


图 9 A 组成分随时间变化情况

ii. B 组

从图 10 可以看到, HPLC 图谱中有明显的 1.2min 峰、水峰与苯酚峰, 对苯二酚峰不明显。B 组条件下, 苯酚仅微弱的降解, 对二苯酚的浓度在低浓度下基本保持不变。

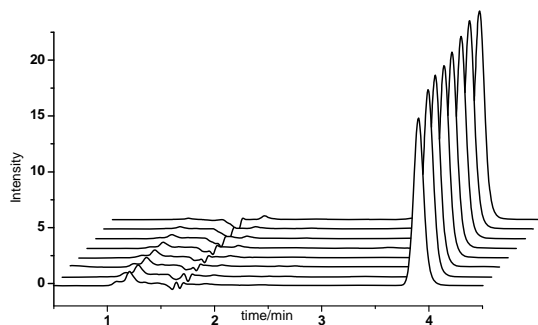


图 10B 组 HPLC 图谱

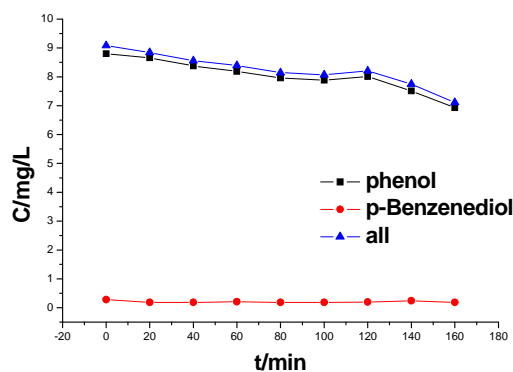


图 11B 组成分随时间变化情况

iii. 比较

比较 A、B 两组可以发现, 在这两个条件下, 苯酚浓度随时间变化基本成线性关系, 说明该情况下, 光催化反应速率在 1mg/L 以上时符合催化剂被底物饱和的催化模型(对底物是表观零级反应)。

TiO₂ 纳米粒子光催化苯酚分解过程中产生的中间产物较少, 且主要为对苯二酚以及由对苯二酚氧化而来的对苯醌。

根据图 12 计算可得, 锐钛矿型 TiO₂ 纳米粒子的催化效率约为金红石型的 4.7

倍。

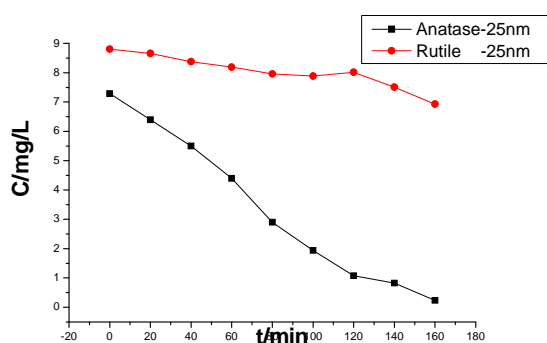


图 12A、B 苯酚降解情况

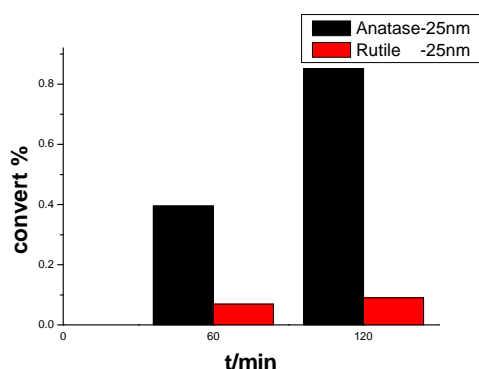


图 13 A、B 转化率

2.2 不同粒径 TiO₂ 对光催化反应的影响

i. E 组

从图 14 可以看到，HPLC 图谱中有明显的水峰、对苯二酚峰、对苯醌峰与苯酚峰。E 组条件下苯酚降解明显，对苯二酚表现为先增加后减少。160min 时对苯二酚、对苯醌、苯酚基本降解完全。

从图 16 可以看到，在反应开始 40min 内苯酚降解速率基本保持不变，为 0.114mg/(L·min)。而在 1h 后，反应液中苯酚浓度变化呈 e 指数衰减，这说明此时催化剂不被苯酚饱和，降解反应符合催化剂过量催化模型（反应对底物是表现一级反应）。

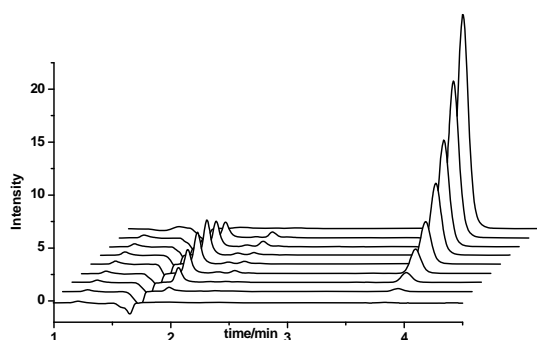


图 14 E 组 HPLC 图谱

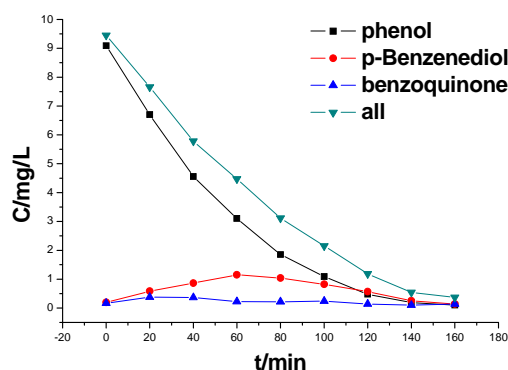


图 15E 组成分随时间变化情况

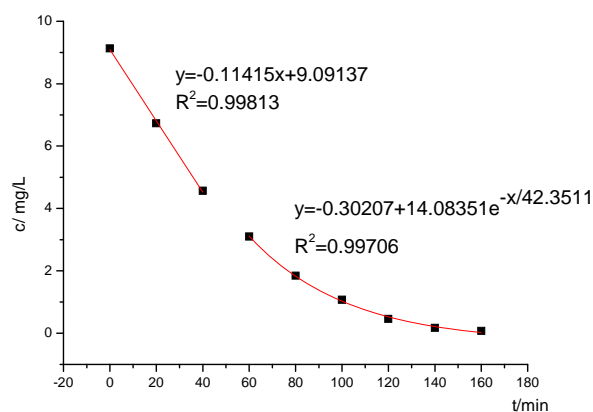


图 16E 组苯酚浓度随时间变化曲线

ii. F 组

从图 17 可以看到，HPLC 图谱中有明显的水峰、对苯二酚峰、对苯醌峰与苯酚峰。F 组条件下，苯酚迅速被氧化，在约 1h 内就基本完全降解。中间产物对苯二酚、对苯醌含量较少。

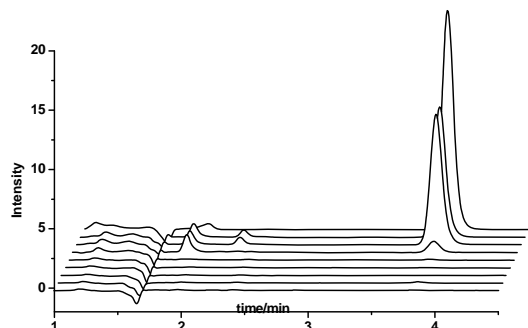


图 17 F 组 HPLC 图谱

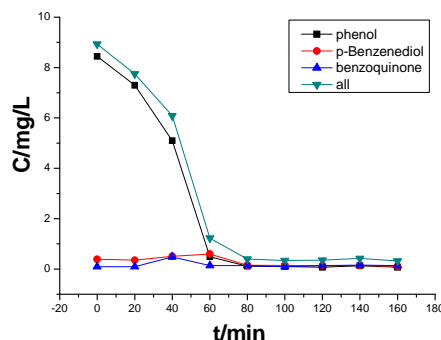


图 18 F 组成分随时间变化情况

iii. 比较

对于相同条件下不同粒径的 TiO_2 纳米粒子，催化效果差异明显，且粒径越小催化效果越好。

不同品牌的 TiO_2 纳米粒子，催化效果差距较大，实验中甚至出现了 25nm 在同样条件下劣于 60nm 的情况。这说明 TiO_2 纳米粒子实际催化效果与合成工艺密切相关。

由图 19 计算可得，在相同条件下，不同粒径 TiO_2 纳米粒子初始催化速率比为： $60\text{nm}:25\text{nm}:5\sim 10\text{nm}=1:0.97:2.76$

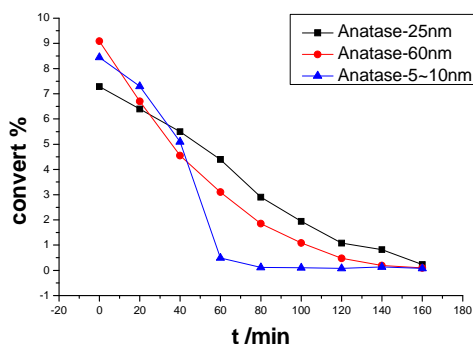


图 19 不同粒径 TiO_2 纳米粒子的苯酚降解情况

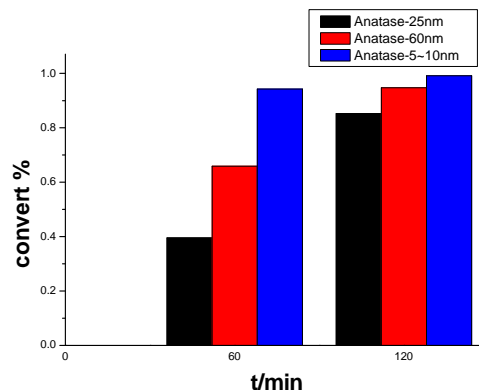


图 20 不同粒径 TiO_2 纳米粒子转化率比较

2.3 酸性条件下探索

i. C 组

从图 21 可以看到，HPLC 图谱在 1.5min 有一个明显的峰，该峰由 HCl 中的杂质引入；在 1.5~3min，有明显的未分离的峰存在；在~3.9min 有分离良好的苯酚峰存在。

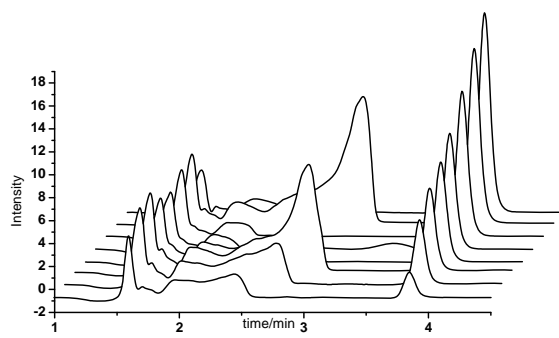


图 21 C 组 HPLC 图谱

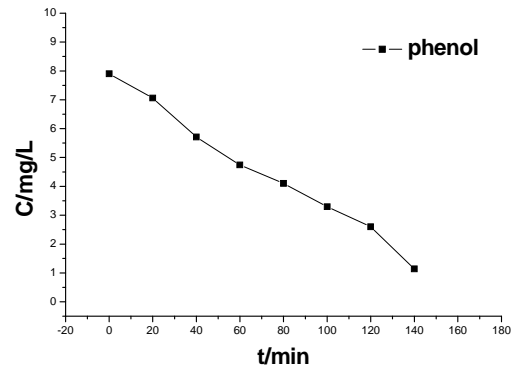


图 22 C 组成分随时间变化情

ii. 1.5~3min 处未分离峰产生原因分析

图 23、24、25 中的黑、红、蓝色线分别代表中性标准品、0.01M HCl 配制的标准品，NH₃ 调节 pH=9 后的标准品的 HPLC 谱线。

在图 23 中，比较红黑蓝三线可以说明，苯酚在三种条件下 HPLC 出峰位置与峰面积不变；比较红线与黑线可以说明，红线 1.5min 的峰和 2.4~2.7min 的峰是盐酸引入的；比较红线与蓝线可以说明，1.7~2.4min 的峰是浓氨水引入的，且 2.4~2.7min 左右的峰消失。

比较图 24 中的黑红蓝三线可以发现，对苯醌在三种条件下 HPLC 出峰位置与峰面积不变。但可以明显看到，原来在对苯二酚位置的一个峰在用浓氨水调整 pH≈9 后，峰有分裂情况存在。

比较图 25 中的红黑二线可以发现，对苯二酚在中性条件下和酸性条件下稳定，HPLC 出峰位置与峰面积不变。但在调节 pH≈9 后，峰有明显的拖尾扩增现象。拖尾扩增范围在 1.5~2.5min 之间。这一现象可以由对苯二酚在碱性条件下容易被溶液中的氧气氧化为对苯醌来解释。

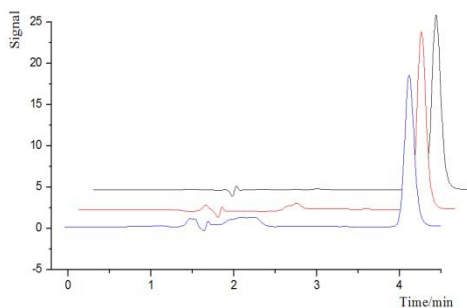


图 23 苯酚不同前处理步骤后的 HPLC 谱图

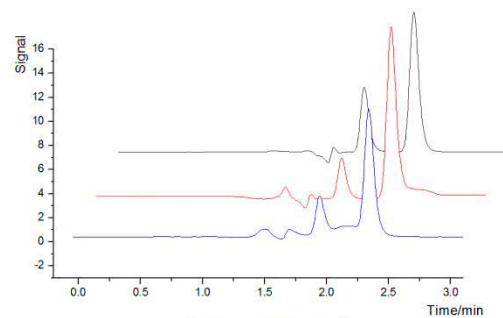


图 24 对苯醌不同前处理步骤后的 HPLC 谱图

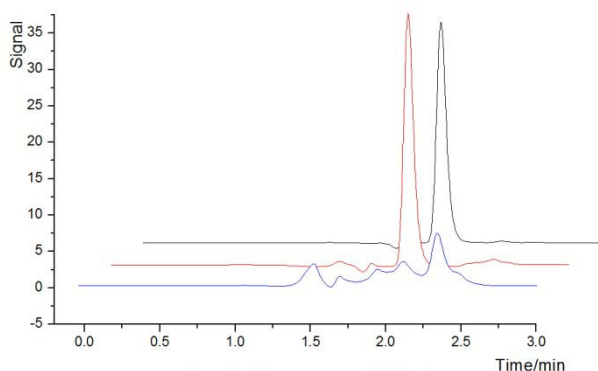


图 25 对苯二酚不同前处理步骤后的 HPLC 谱图

对苯二酚峰在碱性条件下峰的扩展解释了 1.5~2.5min 处的未分离峰。但是 2.5~3min 中的强峰仍然难以解释。

图 26 分别给出了 C 组 0~8 号样品的 HPLC 峰, 可以明显看到, ~2.9min 的峰在 0~8 号样品中的出现没有规律。这说明该峰可能并不是反应液中物质的峰, 而是外来污染。再考虑到 C 组样品取样方法与其他组并没有区别, 则一个可能的污染因素就是强酸性的反应液将取样和过滤时用的不锈钢针头腐蚀了, 导致样品中含有少量金属离子存在。这些金属离子和反应液中的苯酚或对苯二酚结合, 在 HPLC 图谱中产生了这些未知峰。取样时, 强酸性样品接触针头的时间不同 (比如取完样后没有马上将样品注入离心管, 而先进行了洗涤离心管等其他操作), 造成了这个未知峰的大小和出现飘忽不定。

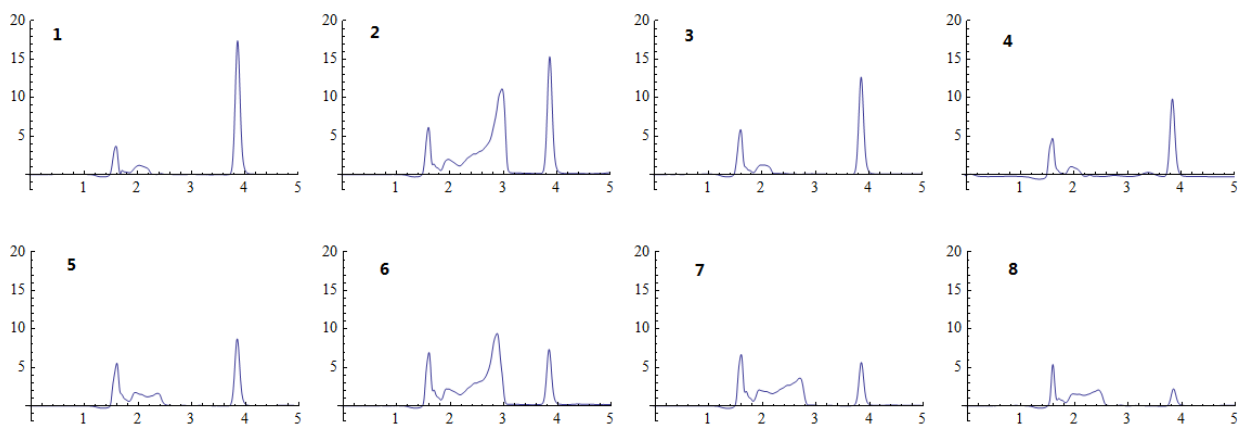


图 26C 组 0~8 号样品的 HPLC 图谱

iii. 酸性条件对光催化反应的影响

假如排除受到污染的 2、6、7、8 号样品, 我们可以看到, 强酸性条件下, 反应过程中对苯二酚和对苯醌的含量处于较低水平, 与 A 组条件下降解反应差别较小。同时, 计算可得, TiO_2 纳米粒子在强酸性条件下苯酚降解反应速率常数为 $0.047\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 与 A 组 $0.049\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 的反应速率常数十分接近。这说明 TiO_2 纳米粒子光催化降解苯酚反应受酸性条件影响不大。

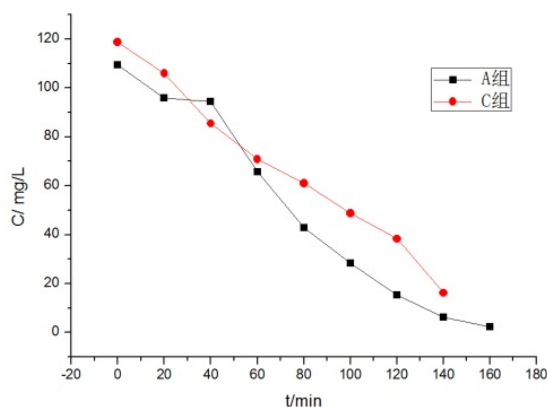


图 27 A、C 两组苯酚浓度随时间变化情况

3 结论

TiO₂ 纳米粒子光催化苯酚降解过程中产生的中间产物主要为对苯二酚与对苯醌。但环境检测中常用的挥发酚测定方法无法检测不具有挥发性的对苯二酚的存在，因此，这对环保部门的日常环境监测提出了新的挑战。

对于相同条件下不同粒径的 TiO₂ 纳米粒子，粒径越小催化效果越好，催化效果差异明显。不同品牌的 TiO₂ 纳米粒子，催化效果差距较大，TiO₂ 纳米粒子实际催化效果与合成工艺密切相关。在强酸性条件下，TiO₂ 纳米粒子光催化苯酚降解反应与中性条件下总体相似。

参考文献

- [1] 张万忠等.纳米二氧化钛的光催化机理及其在有机废水处理中的应用[J].人工晶体学报,2006,35(5):1026~1027
- [2] 李书珍等.光催化降解水中苯酚的研究[J].河南化工,2005,22:14~15
- [3] 王莉平等.二氧化钛光催化降解苯酚废水溶液[J].应用化工,2011,40(1):13~14
- [4] GB/T 7490-1987,水质挥发酚的测定蒸馏后 4-氨基替比林分光光度法[S]
- [5] 陈荣山等.4-氨基安替比林比色法的局限性,农产品加工·学刊,2009,1:19~21
- [6] Krupatkin, I.L.; Rozhentsova, E.P., Some properties of systems with latent liquid immiscibility, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.), 1971, 45:1700
- [7] 杜峰.纳米 TiO₂ 光催化剂的合成及对苯酚废水的降解研究[D].杭州: 浙江大学理学院,2007:35
- [8] 赵芙蓉.不同温度热处理纳米TiO₂光催化剂降解单苯环有机物的研究[D].杭州: 浙江大学材料与化学工程学院,2006:29
- [9] 马旭莉.EF法降解苯酚及中间产物的高效液相色谱分析[D].太原: 太原理工大学, 2003:38~45,30~31
- [10]刘学方.苯酚废水超声降解的实验研究[D].南京: 南京理工大学,2007,41~42
- [11] NIST Chemistry WebBook