



TiO₂ 光催化降解紫丁香醇的定量分析

王 昶¹, 王 芳², 姚兆辰¹, 豆宝娟¹

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 在圆柱型光催化反应器中, 以 UV-A light (功率 11W, 波长 253.7 nm) 作为光源, 对含有紫丁香醇模型物的木素类有机废水进行光催化降解实验, 研究讨论了悬浮体系中 TiO₂ 光催化降解紫丁香醇木素的反应特性. 实验结果表明, 紫丁香醇结构中部分双甲氧基在光照的条件下, 与苯环发生了断裂, 生成了具有单甲氧基结构的中间体——愈创木酚和一些其他低分子有机物; 通过联立公式对降解过程中的紫丁香醇和愈创木酚的浓度进行定量分析.

关键词: 光催化降解; 紫丁香醇; 愈创木酚; 定量分析

中图分类号: X793 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)06-0034-04

Quantitative Analysis of Photocatalytic Degradation of Syringe Lignin by Nanometer TiO₂

WANG Chang¹, WANG Fang², YAO Zhao-chen¹, DOU Bao-juan¹

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In cylindrical photocatalytic reactor, the researches were made on the characters of the syringe lignin degradation obtained from organic wastewater, in which the suspended TiO₂ was used as activated photocatalyst and a 11 W UV disinfection lamp ($\lambda = 253.7$ nm) as light source. The experimental results showed that the double methoxyl of the syringe partly broke and became single methoxy structure like guaiacol and some other low molecular organic substance under illumination condition. The concentration of the syringe and guaiacol in the degradation were quantitatively analyzed by the simultaneous formula.

Keywords: photocatalytic degradation; syringe lignin; guaiacol lignin; quantitative analysis

木素是造纸废水中的主要难降解有机污染物, 由三个基本结构单元组成, 即愈创木基丙烷单元、紫丁香基丙烷单元和对羟基苯丙烷单元^[1-2]. 由于它们的存在, 使得造纸废水处理难度较大^[3]. 目前使用的主要处理方法有物理法、化学法和生物氧化法^[4]. 用传统的方法难以将其彻底降解, 处理后的造纸废水仍然存在色度高等缺点^[3]. 随着锐钛型 TiO₂ 在紫外光照射下具有较好催化氧化能力的发现以及进一步的研究, 利用光催化剂降解和处理废水中的有机污染物成为环境领域非常活跃的一个研究方向^[5-7]. 通过前期的研究可知, 光催化剂降解同样适合于构建造纸木

素的三个基本模型物, 在紫外光的作用下, 催化剂二氧化钛十分有效地分解了生物法很难降解的有机污染物^[8-9], 但是, 由于有机污染物降解过程是一个低分子化和逐步碳化过程, 往往中间产物在定量上会对光谱分析产生干扰, 需要采用较好的分析方法加以分析.

本文针对木素模拟物紫丁香醇(SL)在二氧化钛光催化剂作用下降解过程中, 其浓度在分光光度计的特征吸收峰下随着时间先增加后减少的现象, 调查光降解过程中愈创木酚中间产物对紫丁香醇的干扰, 分析降解机理, 确定它们之间的内在关系, 用各自不同

的相近特征峰面积与浓度进行关联, 探讨定量关系, 为同类型降解过程的定量分析提供一种有效的分析方法.

1 实验

1.1 仪器与试剂

UV-3000 型紫外-可见分光光度计; J500 型精密电子天平; pHs-3C 型精密酸度计; 79-3 型恒温磁力搅拌器; UJ3 型高速离心机; UV-1600 型分光光度计; ZSZ 型紫外杀菌灯.

所用试剂主要为紫丁香醇、碳酸、氨水、去离子水和自制 TiO₂ 粉末.

1.2 实验方法

在室温下, 取定量紫丁香醇溶于 500 mL 去离子水中, 配制成反应混合液置于反应器中, 然后投加一定量的 TiO₂, 避光下磁力搅拌一定时间达到吸附平衡后, 进行紫外光照降解实验. 每间隔一段时间, 取 5 mL 反应液, 高速离心 (8 000 r/min) 30 min, 取上清液进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 愈创木酚和紫丁香醇浓度与特定吸收波长的关系

在 pH 为 7, TiO₂ 加入量为 0.4 g/L 的情况下, 选择紫丁香醇的初始质量浓度为 40.5 mg/L, 考察溶液的吸光度随时间的变化, 其结果如图 1 所示.

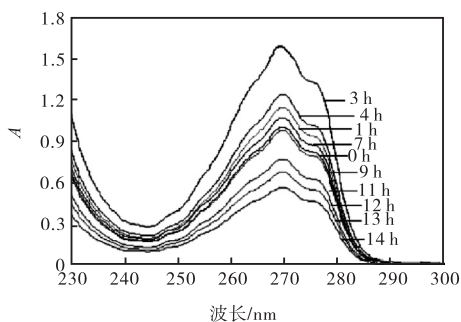


图 1 不同反应时间的紫丁香醇紫外光谱图

Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of syringe under different reaction time

由图 1 可知: 随着反应的进行, 溶液的吸光度并非随反应时间的延长而减少, 而是出现先增加再逐渐减少; 还可以看出全扫描图谱峰的两侧存在不同大

小的台肩, 而且在波长较大的一侧较为明显. 由于溶液的吸光度随反应时间不符合紫丁香醇随着不断光催化降解, 浓度减少而吸光度减少的定量规律. 这就证明紫丁香醇在光催化降解过程中有新物质中间体产生. 而且这种新物质中间体在紫丁香醇最大吸收峰相对应的波长范围内, 有比紫丁香醇更强的光吸收能力. 从紫丁香醇的分子结构 (见图 2) 可知, 它含有两个甲氧基结构, 降解过程中有可能与苯环发生断裂, 生成吸光度较强的含一个甲氧基的愈创木酚, 其结构式如图 3 所示.

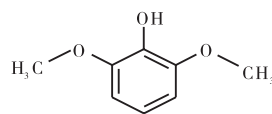


图 2 紫丁香醇的分子结构

Fig.2 Formula for syringe lignin

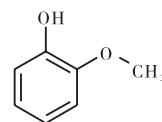


图 3 愈创木酚的分子结构

Fig.3 Formula for methyl catechol

为了研究它们之间的相互关系, 对紫丁香醇和愈创木酚进行紫外可见光扫描, 进行定性与定量分析. 图 4 是质量浓度为 18.40 mg/L 的紫丁香醇的扫描图谱, 它的最大峰值对应的波长为 267.60 nm, 吸光度为 0.115.

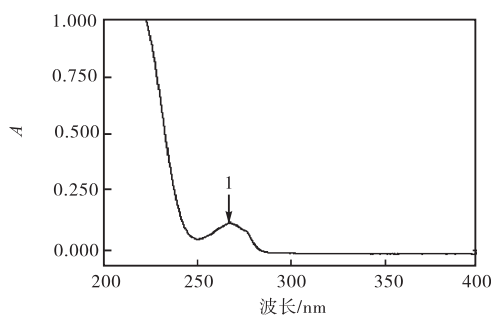


图 4 紫丁香醇的紫外-可见光光谱

Fig.4 Ultraviolet-visible absorption spectra of syringe

图 5 是质量浓度为 0.79 mg/L 的愈创木酚的扫描图谱, 它所对应的波长为 274.45 nm, 吸光度为 1.21. 将图 4 和图 5 比较后可知, 这两种物质最大吸收峰值对应的波长极为相近, 而且愈创木酚的吸收能力远远大于紫丁香醇. 相同浓度下愈创木酚的吸光度是紫丁香醇吸光度的 150 倍以上, 进而通过对紫丁香醇降

解过程中可能出现的苯酚、苯基等低分子物质也进行了紫外可见光扫描分析. 由实验可知浓度更低的分子在紫丁香醇和愈创木酚相对应的波长范围内不具有吸收能力. 为此, 可以认为紫丁香醇在光催化的·OH 的作用下, 失去一个甲氧基后形成的愈创木酚显然量很少. 但由于吸收能力强, 与紫丁香醇混合形成一个综合的吸光能力. 也就是说, 图1扫描图谱是紫丁香醇与愈创木酚吸收能力的共同贡献.

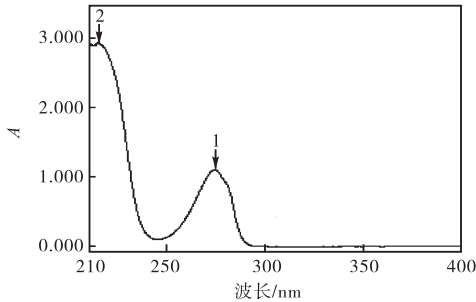


图5 愈创木酚的紫外-可见光光谱

Fig.5 Ultraviolet-visible absorption spectra of methyl catechol

2.2 愈创木酚和紫丁香醇浓度在不同吸收波长下的吸光度变化

紫丁香醇与愈创木酚混合体系, 两者浓度一旦确定, 吸光度应该等于紫丁香醇和愈创木酚各自浓度分别在 267.60 nm 和 274.45 nm 条件下吸光度之和. 图6 是不同浓度的紫丁香醇分别在 267.60 nm 和 274.45 nm 条件的吸光度. 由图 6 可知, 相同的质量浓度下, 267.60 nm 时的吸光度大于 274.45 nm 时的值. 图 7 是不同浓度的愈创木酚分别在 267.60 nm 和 274.45 nm 条件的吸光度. 由图 7 可知, 相同的浓度下, 274.45 nm 时的吸光度大于 267.60 nm 时的值.

以蒸馏水为参比溶液, 测定在 267.60 nm (紫丁香醇最大吸光度时的吸收波长) 和 274.45 nm (愈创木酚最大吸光度时的吸收波长) 处的不同质量浓度紫丁香醇的吸光度. 从而得到质量浓度 ρ_1 与吸光度之间的关系式(1)和(2).

$$A_{SL1} = 0.006 1\rho_1 + 0.002 8, R^2 = 0.999 9 \quad (1)$$

$$A_{SL2} = 0.004 8\rho_1 + 0.003 3, R^2 = 0.999 8 \quad (2)$$

其中 A_{SL1} 表示紫丁香醇在 267.60 nm 下的吸光度, A_{SL2} 表示紫丁香醇在 274.45 nm 下的吸光度.

同样可以得到愈创木酚在 267.60 nm 和 274.45 nm 处不同浓度与吸光度之间的关系式(3)和(4). 其中 A_{GL1} 表示在 267.60 nm 下的吸光度, A_{GL2} 表示在 274.45 nm 下的吸光度. ρ_2 表示愈创木酚的质量

浓度.

$$A_{GL1} = 1.168 6\rho_2 + 0.006 9, R^2 = 0.999 4 \quad (3)$$

$$A_{GL2} = 1.521 1\rho_2 + 0.007 5, R^2 = 0.999 5 \quad (4)$$

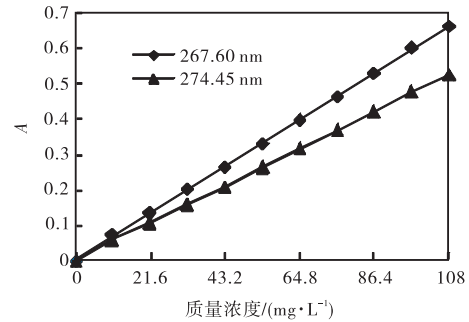


图6 紫丁香醇定量分析标准曲线
Fig.6 Quantitative standard curve of SL

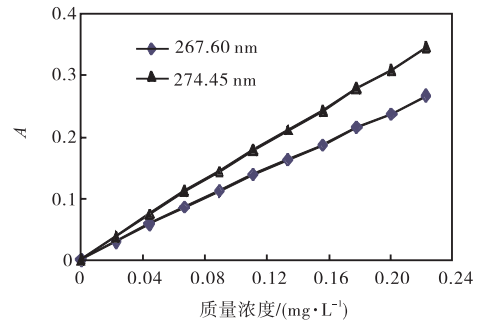


图7 愈创木酚定量分析标准曲线
Fig.7 Quantitative standard curve of GL

由上式分析可知, 在波长 267.60 nm 下混合溶液的吸光度:

$$A_1 = A_{SL1} + A_{GL1} = 0.006 1\rho_1 + 1.168 6\rho_2 + 0.009 7 \quad (5)$$

在波长 274.45 nm 下混合溶液的吸光度:

$$A_2 = A_{SL2} + A_{GL2} = 0.004 8\rho_1 + 1.521 1\rho_2 + 0.010 8 \quad (6)$$

由式(5)、式(6)可知, 对于混合溶液要测定两个不同波长下的吸光度, 就可以计算出混合液中紫丁香醇和愈创木酚的质量浓度 ρ_1 与 ρ_2 . 为了验证该公式对于两种物质含量的正确性, 配制了一系列已知浓度的混合溶液, 分别测定不同波长下的吸光度. 同时将两个浓度代入式(5)和式(6)进行计算, 结果见表1.

由表1可知, 计算值与测定值相差甚小, 相对误差小于 2.2%. 从而证明式(5)和式(6)适合于 TiO_2 光催化降解紫丁香醇过程中的浓度定量计算, 解决了图1中难以量化的问题, 愈创木酚作为紫丁香醇降解过程中的中间产物有着很好的定量关系. 在不考虑杂质干扰的情况下, 紫外分光光度法可以较准确地给

出这两种物质随时间不断降解的变化关系,该结果也 为同类型的降解过程提供了一种有效的定量方法。

表1 验证的结果
Tab.1 Results of Confirmation

不同试样	A ₁			A ₂		
	计算值	测定值	相对误差/%	计算值	测定值	相对误差/%
1.20 mg/L 的 SL, 0.205 7 mg/L 的 GL	0.372 1	0.376 6	1.200	0.419 7	0.423 8	0.970
2.54 mg/L 的 SL, 0.111 2 mg/L 的 GL	0.469 0	0.469 3	0.064	0.439 1	0.433 6	1.300
3.75 mg/L 的 SL, 0.088 4 mg/L 的 GL	0.570 5	0.568 3	0.390	0.505 3	0.494 5	2.200
4.10 mg/L 的 SL, 0.044 3 mg/L 的 GL	0.671 5	0.665 2	0.950	0.558 2	0.551 4	1.200

2.3 愈创木酚和紫丁香醇在降解过程中的浓度变化 紫丁香醇以及降解过程中产生的愈创木酚随时间的变化如图8所示。

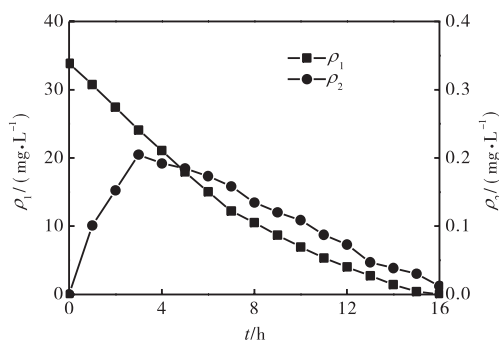


图8 SL、GL质量浓度随时间的变化

Fig.8 Concentration of SL and GL vary with time

在初始阶段,随着紫丁香醇的降解,愈创木酚的浓度有所增加,并达到最大值,然后又逐渐减少。在整个降解过程中,愈创木酚也在 TiO₂ 光催化剂作用下不断降解。只不过在前段时间里,由紫丁香醇降解的愈创木酚生成量大于它的降解量,其最大值应该是这两个速度相等条件的状态。从而可知,难以降解的物质在矿化过程中是一个很复杂的化学反应过程。即使该物质已降解,也不能表示溶液中就没有其他低分子物质,还应对溶液中的其他物质加以分析。

由方程(1)和(3)的斜率可知,在 267.60 nm 下,相同浓度愈创木酚的吸光能力为紫丁香醇的 190 倍。由方程(2)和(4)的斜率可知,在 274.45 nm 下,相同浓度下的愈创木酚要比紫丁香醇的吸光能力大 310 倍。即,在 TiO₂ 光催化作用下紫丁香醇降解出很少的愈创木酚,可导致混合体系吸光度的极大变化。

3 结 论

(1)愈创木酚是紫丁香醇在 TiO₂ 光催化作用下一个甲氧基失去后的中间产物,随着紫丁香醇的不断降解,其质量浓度由小到大,然后逐渐减小,它也在 TiO₂ 光催化作用下发生降解。

(2)愈创木酚对波长 267.60 nm 和 274.45 nm 吸收能力分别为紫丁香醇的 190 倍和 310 倍。

(3)紫丁香醇在 TiO₂ 光催化作用下降解过程中与中间产物愈创木酚具有很好的定量关系:

$$A_1 = 0.006 1\rho_1 + 1.168 6\rho_2 + 0.009 7$$

$$A_2 = 0.004 8\rho_1 + 1.521 1\rho_2 + 0.010 8$$

由此可以定量计算不同降解时间内,溶液中紫丁香醇和愈创木酚的质量浓度,计算紫丁香醇的降解率。

(4)这种定量方法可以用于类似的体系,解决中间产物对原有物质的定量分析的影响,同时也可以了解中间产物的变化规律。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] Hustert K, Zepp R G. Photocatalytic degradation of selected azo dyes [J]. Chemosphere, 2004, 24 (23) : 35-42.
- [3] 时贵杰. 光催化氧化处理水中污染物的研究现状及发展趋势[J]. 环境科学与技术, 1998, 14 (3) : 1-4.
- [4] 万金泉. 纳米 TiO₂ 光催化处理脱墨纸浆废水[J]. 纸和造纸, 2002, 21 (5) : 57.
- [5] Xing M Y, Zhang J L, Chen F. New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89 (3/4) : 563-569.
- [6] Liu G, Sun C, Yang H G, et al. Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2010, 46 (5) : 755-757.
- [7] Amano F, Yasumoto T, Prieto-Mahaney O O, et al. Photocatalytic activity of octahedral single-crystalline mesoparticles of anatase titanium(IV) oxide[J]. Chemical Communications, 2009, 45 (17) : 2311-2313.
- [8] 陈文东,王昶. 纳米 TiO₂ 光催化氧化降解愈创木酚的研究[J]. 水处理技术, 2007, 35 (9) : 34-37.
- [9] 李光壁,王昶,李晨陶,等. 木素类模型物紫丁香醇 TiO₂ 光催化降解的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2009, 25 (3) : 228-232.