

光催化氧化-分光光度法测定自然 水体中痕量总氮

陈国松¹, 叶友胜¹, 张红漫¹, 张之翼¹, 陆小华²

(1. 南京工业大学理学院, 江苏 南京 210009)

(2. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 用超细 TiO₂ 紫外光催化氧化反应器将各类含氮化合物完全转化为硝酸盐后用紫外分光光度法定量测定. 以对硝基苯酚为主要研究对象, 研究了多种光催化反应条件对降解率的影响. 用本文方法对多种典型含氮化合物和自然水样进行了预氧化分解处理, 痕量总氮的测出率达到 95% 以上, 试样分解时间 6 min 以内, 且为连续流动方式, 在水质在线监测方面具有良好的应用前景.

[关键词] 二氧化钛, 光催化氧化, 紫外分光光度法, 对硝基苯酚, 含氮化合物, 自然水体, 总氮

[中图分类号] O656.32 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)04-0058-03

Investigation on the Spectrophotometric Determination of Trace Total Nitrogen in Natural Water by Photocatalytic Oxidation

Chen Guosong¹, Ye Yousheng¹, Zhang Hongman¹, Zhang Zhiyi¹, Lu Xiaohua²

(1. College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(2. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A novel degradation method for the determination of trace nitrogen was proposed. It was based upon the fact that nitrogen in various compounds could be transformed into nitrate, which was further determined by UV spectrophotometry. Several effects on the ratio of catalytic degradation were discussed according to nitrobenzene. Typical nitrogenous compounds and natural water were decomposed by the proposed method. Recoveries of trace total nitrogen were 95% and above. The degradation time is less than 6 min with a continuously floating manner. It could be easily improved to be an online monitoring method.

Key words: titanium dioxide, photocatalytic oxidation, UV spectrophotometry, p-nitrophenol, nitrogenous compounds, natural water, total nitrogen

0 引言

氮是水体中的一种限制性营养元素, 对水体生产力影响颇大^[1]. 由于有偶氮、铵盐、胺、氨基酸、硝基、硝酸盐、亚硝酸盐、杂环、胂、腈、氰等众多存在形态, 因而进行总氮测定前, 必须用可靠的手段保证将各种存在形态的氮转化为单一形态. 目前常用的转化手段有高温催化氧化法^[2]、碱性过硫酸钾消解法^[3]、燃烧氧化法^[4]、凯氏法^[5]、微波消解法^[6,7]等. 但上述方法手续烦琐, 测定结果重现性不佳. 设计便于连续操作的仪器具有较大的困难.

半导体光催化氧化是高级氧化技术(AOP)的一种, 它利用光生强氧化剂得到中间体羟基自由

收稿日期: 2006-07-28.

基金项目: 国家杰出青年科学基金(29925616)、国家自然科学基金(20246002, 20236010)、江苏省 2003 年环保科技计划项目(2003025)、江苏省社会发展基金(BS2000013)资助项目.

作者简介: 陈国松, 1967—, 博士, 副教授, 主要从事现代分析方面的教学与研究. E-mail: gschcn3303@sina.com

基·OH,氧化电位高达2.8 V以上,远远高于过硫酸盐的2.0 V,因而对试样具有很强的氧化降解能力,可将有机污染物彻底降解为CO₂和H₂O等小分子.在众多的半导体中,超细TiO₂由于具有活性高、无毒、廉价、无二次污染等特点,已成为最有前途的光催化剂之一.本文采用TiO₂光催化氧化技术,结合专门设计的微型光催化反应器,将各类典型含氮物质降解为NO₃⁻,再用紫外分光光度法进行测定,并与GB11894-89的测定结果进行对照,以评定该法测定总氮的可行性和可靠性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

超细二氧化钛 P25 催化剂(德国 Degussa 公司);过硫酸钾溶液(40 g/L);硫酸溶液(1:35 和 1:1);氢氧化钠溶液(10% 和 0.1 mol/L);硝酸盐氮标准溶液:称取 0.721 8 g 经 105 ~ 110 °C 干燥 2 h 的优级纯 KNO₃ 溶于水,转移至 1 000 mL 容量瓶中,定容后加入 2 mL 三氯甲烷做作保存剂,得含 NO₃⁻ - N100.0 μg/mL 的溶液,然后再稀释成 2.00 μg/mL 的硝酸盐氮标准使用液.

自制连续流动型光催化氧化反应装置(见图1);WFZ-26A型紫外可见分光光度计;TDL-40B型离心机.

1.2 实验方法

准确移取 200 mL 水样至 250 mL 容量瓶中,加入适量超细 TiO₂,用去离子水定容.移取 100 mL 至 250 mL 烧杯中,开启 250 W 紫外灯,用微型光催化氧化反应装置将试样吸入进行开路循环.6 min 后取样,离心分离,移取适量清液,以下按 GB11984-89“水质总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法”中的步骤测定试液中 NO₃⁻ 的含量并折算成总氮含量.

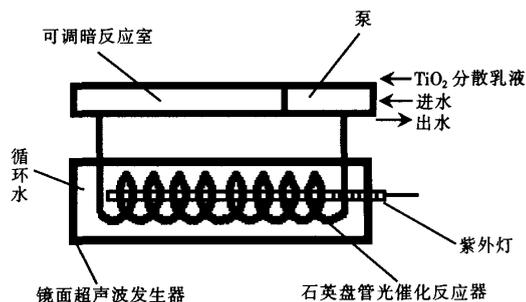


图1 微型光催化氧化反应器

2 结果和讨论

紫外-超声-过氧化氢的协同效应、静态吸附等是常见的对光催化效率具有显著影响的因素.而采用自行设计的连续流动式高效光催化反应器后,实验表明上述因素的影响并不显著.本文着重讨论其它重要因素对光催化效率的影响.

2.1 TiO₂ 用量的选择

合适的催化剂投加量是光催化反应的一个重要影响因素.当 TiO₂ 加入量较大时,紫外光散射严重,体系透光率下降,光催化效率降低;当 TiO₂ 加入量较小时,有效光子转化为化学能的总量不高,光催化速率也较低.本文确定每 100 mL 试样中超细 TiO₂ 的最佳用量为 0.07 g.

2.2 pH 值的影响

pH 值是影响硝基转化为 NO₃⁻ 的关键因素.实验结果表明,较高的降解率出现在高 pH 值和低 pH 值区域,在 pH6.8 附近降解率最低,本文确定采用的 pH 控制值为 3.0.

2.3 初始浓度的影响及反应动力学特征

多数有机物在 TiO₂ 分散体系中的光催化动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型,其光催化降解初始速率 r_0 与其初始质量浓度 ρ_0 符合以下函数关系式:

$$r_0 = - \frac{d\rho}{dt} = \frac{kK\rho_0}{1 + K\rho_0}$$

式中, t 为光照时间; K 为光照条件下有机物在 TiO₂ 表面的表观吸附系数; k 为降解过程中的表观速率常数^[8-10].本文以初始质量浓度 ρ_0 分别为 0.763、1.144、1.716、2.577、3.432 μg/mL 的对硝基苯酚溶液进行光催化降解实验,结果表明:溶液在 TiO₂ 体系中的光催化降解动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型.图 2 为不同初始浓度溶液的光催化降解曲线.初始浓度越低,光降解的转化率越高.由于常见的自然水体

(I 类至 V 类地表水)中酚类的含量远低于 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ^[11],所以本文方法可以满足自然水样分析对降解率的要求。

2.4 光催化反应时间的影响

随着光催化反应时间的延长,降解率提高.但过长的反应时间对以后该方法的在线应用是不利的.自制的连续流动式光催化反应器循环泵最大流速为 10 L/h,光催化反应器内部容积 10 mL,光催化降解体系体积为 100 mL,6 min 的循环使试液交替经过了 10 次光照过程和 10 次暗态过程.其中有效光照过程仅 0.6 min.上述时间内,各种典型含氮化合物中的氮均能定量转化为硝酸根,结果见表 1.

2.5 自然水体中痕量总氮的测定

采集南京主城区附近几个典型自然水域的水样,用本文方法进行光催化氧化降解后,按 GB11894-89 进行紫外分光光度测定.以完全按照 GB11894-89 进行水样分解和测定所得的结果为标准值,本文方法对总氮的测出率见表 2.

根据 GB3838-2002 地表水环境质量标准, I 类水至 V 类水总氮含量的划分标准分别是 0.2、0.5、1.0、1.5 和 2.0 mg/L.由表 2 可见,就总氮一项指标而言,南京玄武湖水达到 III 类地表水的要求;南京主城区自来水水源北河口附近的长江水达到 II 类水要求,金陵造船厂附近江边水流速缓慢,受污染情况较严重,仅为 V 类水;金川河水由于是南京市居民生活污水的主要通道之一,污染状况最严重,为劣 V 类水.

本文方法对于多种自然水体痕量总氮的测出率相对国标法均达 95% 以上,试样分解时间可控制在 6 min 以内,且可以采取连续的方法进行操作,在水质在线分析方面具有良好的应用前景.

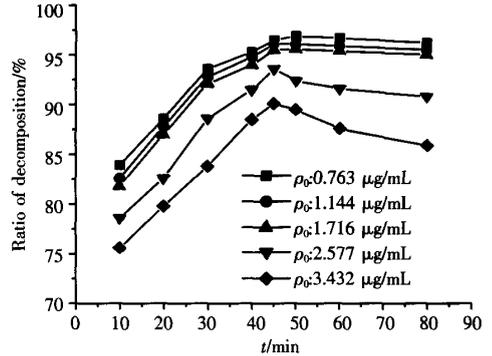


图 2 初始浓度对光催化转化率的影响

表 1 典型含氮化合物的光催化降解结果

分类	名称	含氮量(以 N 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		测出率 /%
		理论值	测出值	
偶氮类	甲基橙	0.770	0.765	99.4
铵类	氯化铵	0.785	0.777	99.0
	草酸铵	1.38	1.26	91.3
	四乙基溴化铵	1.07	1.03	96.3
	尿素	0.810	0.795	98.1
胺类	三乙醇胺	1.35	1.29	95.6
硝基类	对硝基苯酚	0.807	0.794	98.4
	1-亚硝基-2-萘酚-3,			
	6-二磺酸钠	1.04	1.03	99.0
胍	硫酸胍	0.775	0.736	95.0
杂环类	喹啉	1.29	1.28	99.2
腈	铁氰化钾	1.02	1.05	103
	乙腈	0.795	0.771	97.0
氨基酸	甘氨酸	0.746	0.745	99.9
	L-亮氨酸	0.960	0.901	93.9

表 2 自然水体中痕量总氮的测定结果

水源	地点	采样日期	总氮(以 N 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		测出率 /%
			GB11894-89	本文方法	
玄武湖	玄武门	2005.05.10	0.812	0.798	98.3
长江	北河口水厂	2006.01.03	0.315	0.301	95.6
	金陵造船厂	2005.05.10	1.80	1.74	96.7
金川河	钟阜门	2006.01.03	10.1	9.91	98.1

[参考文献]

[1] 林华荣. 水中总氮测定方法的进展[J]. 环境科学, 1989, 10(3):53-58.
 [2] Alavoine G, Nicolardot B. High-temperature catalytic oxidation method for measuring total dissolved nitrogen in K_2SO_4 soil extracts [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 445(1): 107-115.
 [3] 祁娟娟, 梁晓. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮方法的探讨[J]. 内蒙古环境保护, 2000, 12(3): 30-31.
 [4] 张占恩, 苏浩, 杨光冠, 等. 燃烧氧化-电化学传感器法测定水和废水中的总氮[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版, 2003, 16(4):16-19.
 [5] 刑书才. 用改进的凯氏法测定生物样品和水样中总氮方法的探讨[J]. 干旱环境监测, 2003, 17(1): 1-3.

(下转第 65 页)

- [6] Drillet J F, Ee A, Friedemann J, et al. Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution [J]. *Electrochim Acta*, 2002, 47(12): 1 983 - 1 990.
- [7] Yang H, Alonso-Vante N, Léger Jean-Michel, et al. Tailoring, structure and activity of carbon-supported nanosized Pt - Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(6): 1 938 - 1 945.
- [8] Paffett M T, Beery J G, Gotterfeld D S. Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(6): 1 431 - 1 439.
- [9] Shukla A K, Raman R K, Choudhury N A, et al. Carbon-supported Pt - Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 563(2): 181 - 190.
- [10] Li W Z, Zhou W J, Li H Q, et al. Nano-structured Pt - Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(7): 1 045 - 1 055.
- [11] Toda T, Igarashi H, Watanabe M. Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt - Fe alloys [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 460(1/2): 258 - 262.
- [12] 张萍, 巩英鹏, 潘牧, 等. 质子交换膜燃料电池 Pt - Fe/C 催化剂合成及性能 [J]. *电源技术*, 2004, 28(5): 291 - 294.
- [13] White J H, Sammells A F. Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(6): 2 167 - 2 177.
- [14] Antolini E, Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis [J]. *J Alloys Compounds*, 2001, 315(1/2): 118 - 122.
- [15] Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. Structure and chemical composition of a supported Pt - Ru electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *J Catal*, 1995, 154(1): 98 - 106.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 60 页)

- [6] 袁东, 罗方若. 微波消解在环境分析中的应用及进展 [J]. *现代科学仪器*, 2000, 3: 42 - 45.
- [7] 郭玉凤, 韩忠霄, 崔建升, 等. 应用微波加热技术快速测定生活污水中总氮 [J]. *环境与健康杂志*, 2003, 20(4): 244 - 245.
- [8] Pramamo E, Vincenti M, Augugliaro V. Photocatalytic degradation of monuron in aqueous titanium dioxide dispersions [J]. *Environ Science and Technology*, 1993, 27(9): 1 790 - 1 795.
- [9] 郑红汤, 鸿霄. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展 [J]. *环境科学进展*, 1996, 4(3): 1 - 18.
- [10] 胡春, 王怡中. TiO₂ 光催化氧化苯酚动力学研究 [J]. *环境科学*, 1997, 18(4): 1 - 4.
- [11] 中国环境科学研究院. GB3838 - 2002. 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.

[责任编辑: 顾晓天]