



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911154

中图分类号 X703

文献标识码 A

刘秀,王磊,刘婷婷,等. 钨酸铋光催化降解萘普生效果及其机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(10): 2643-2653.

LIU Xiu, WANG Lei, LIU Tingting, et al. Performance and mechanism of photocatalytic degradation of naproxen by bismuth tungstate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(10): 2643-2653.

钨酸铋光催化降解萘普生效果及其机理

刘秀^{1,2,3}, 王磊^{1,2,3,*}, 刘婷婷^{1,2,3}, 吕永涛^{1,2,3}, 王旭东^{1,2,3}

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

2. 陕西省膜分离重点实验室, 西安 710055

3. 陕西省膜分离技术研究院, 西安 710055

第一作者: 刘秀(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 光催化水处理技术。E-mail: 236 0973206@qq.com

*通信作者: 王磊(1971—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污水资源化。E-mail: wl0178@126.com

摘要 以萘普生(NPX)为目标污染物,钨酸铋(Bi_2WO_6)为光催化剂,考察NPX浓度、 Bi_2WO_6 投加量、阴离子种类、溶液pH对 Bi_2WO_6 光催化降解NPX效果的影响并确定最佳反应条件。通过原位捕获实验、中间产物识别及反应体系化学需氧量(COD)去除效果,解析光催化过程产生的活性自由基种类及其作用、NPX降解路径及反应体系矿化度,揭示NPX降解机理。结果表明:经水热法制备的 Bi_2WO_6 为纯正交晶系,具有由2D纳米方片构成的3D花朵状结构,平均孔径为10.79 nm,比表面积为 $32.54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,带隙能为2.54 eV;在500 W长弧氙灯照射下,当NPX浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Bi_2WO_6 投加量 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液pH值为4.6时,NPX降解率可达99.83%,光照180 min时矿化度为67.91%,光照反应时间延长至360 min时矿化度为82.14%; Bi_2WO_6 价带电势(3.01 eV)高于 OH^-/OH 和 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ 的电势,因此,空穴(h^+)能氧化 OH^- 和 H_2O 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$);而 Bi_2WO_6 导带电势(0.47 eV)同样高于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的电势,单电子(e^-)还原 O_2 过程很难发生,只能经多 e^- 还原 O_2 ,生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。同时还发现, h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 在NPX降解过程中起主要氧化作用, $\cdot\text{O}_2^-$ 起辅助作用。综合上述结果,NPX的降解机理是在活性自由基协同氧化下,NPX分子中的 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 键断裂发生脱羧反应和羟基化反应,生成结构简单的中间产物,中间产物继续氧化分解为小分子化合物并部分矿化成 CO_2 和 H_2O 。

关键词 光催化;萘普生;钨酸铋;降解机理;降解性能

药品与个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)包括各种药物化合物及日常护理用品^[1]。水体环境中的PPCPS主要来源于过期药物的直接排放、制药废水的排放、未经处理的农业和养殖废水的直接排放^[2]、人的排泄及个人护理品的广泛使用^[3]。

萘普生(naproxen, NPX)化学名称为 α -甲基-6-甲氧基-2-萘乙酸,可溶解于甲醇、乙醇和氯仿,几乎不溶解于水,具有较好的消炎、镇痛、解热作用,是常见的消炎药物之一^[4]。NPX凭借毒性较低、毒副作用较小、药效明显、耐受性良好等优点成为全球最畅销的非处方药之一^[5]。20世纪80年代,我国NPX年产量仅有10 t左右,2002年已突破200 t^[6]。近年来,NPX的产量仍在增长^[7]。有研究^[8-9]发现,城市污水处理厂进水的NPX浓度水平在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,传统生物处理技术不能完全将NPX及其代谢产物从水中去除,导致NPX随出水进入环境水体,甚至在饮用

收稿日期:2019-11-26;录用日期:2020-03-20

基金项目:陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01);陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-01)

水中也检测出了NPX。有研究^[10]表明,长期摄入痕量的NPX会诱发心脏病、中风,对肺部产生毒害作用。目前,水中NPX主要处理方法包括吸附法、膜处理法、高级氧化法。吸附法对NPX的去除率较低,膜处理法则由于膜污染问题发展受到阻碍,以光催化剂技术为主的高级氧化法发挥了重要的作用。

光催化技术是高级氧化法的一种,以太阳光为光源,利用光催化剂的氧化还原的能力去除污染物^[11]。光催化技术能够完全去除水中的有机污染物而且不产生二次污染,反应条件简单、效率高、矿化能力强^[12]。近几年来,钨酸铋(Bi_2WO_6)作为新型光催化剂备受关注。 Bi_2WO_6 晶型为正交晶型,结构为层状结构,具备压电、铁电、催化等性能,化学稳定性较强,不会发生光化学腐蚀的现象^[13],因而在离子半导体、铁磁性材料、催化和光解水制氢等领域有着广泛的应用^[14]。 Bi_2WO_6 由于其良好的光催化性能,而被广泛应用于有机染料、有毒物质废水处理等领域。

Bi_2WO_6 是具有高效催化性能的一种新型催化剂。NPX是常见的消炎药之一,其逐年增加的产量和用量对水体环境构成严重的影响。目前,关于 Bi_2WO_6 光催化降解NPX性能及机理方面的研究鲜有报道,因此,探明 Bi_2WO_6 光催化降解NPX过程的主要活性自由基及降解机理,将有助于为环境水体中NPX的高效去除开拓新思路。本研究以NPX为目标污染物,对 Bi_2WO_6 光催化降解NPX性能与机理进行研究;采用水热法制备 Bi_2WO_6 ,通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、固体紫外-可见分光光度计(UV-vis)、比表面积及孔径测定仪(BET)对其微观形貌、晶体结构、禁带宽度及比表面积进行表征;详细考察NPX浓度、 Bi_2WO_6 投加量、阴离子种类、溶液pH对 Bi_2WO_6 光催化降解NPX效果的影响并确定最佳反应条件;通过COD去除效果评价反应体系矿化度,采用原位捕获实验定性分析反应过程中产生的活性自由基,利用高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱识别中间产物并提出NPX降解路径,揭示 Bi_2WO_6 光催化降解NPX机理;建立光催化降解NPX最佳反应体系,阐明NPX降解机理,为光催化技术去除环境水体中典型消炎药物提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料及装置

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.0\%$),二水合钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.5\%$),NPX($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$, 纯度 $\geq 99.9\%$),草酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 色谱纯),异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 色谱纯),TEMPOL($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_3$, 纯度 $\geq 99.9\%$),乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, 色谱纯),冰醋酸(CH_3COOH , 分析纯),甲醇(CH_3OH , 色谱纯),高锰酸钾(KMnO_4 , 分析纯),草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 分析纯),浓硫酸(H_2SO_4 , 分析纯)。

电子天平、恒温磁力搅拌器(型号SH23-2)、聚四氟乙烯内衬、不锈钢高压反应釜、真空恒温干燥箱(型号DZ-2BC)、真空泵、光化学反应器、高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱仪(LCMS-IT-TOF)。

1.2 Bi_2WO_6 的制备和表征

本研究采用水热法制备可见光催化剂 Bi_2WO_6 。在常温常压下,分别称取0.02 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.02 mol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将其依次溶解于150 mL去离子水中,置于搅拌器上,持续搅拌0.5 h,使之混合均匀。随后将混合物移入体积为200 mL的聚四氟乙烯内衬,并置于不锈钢高压反应釜中,密封后放入160 °C干燥箱中反应12 h;待其冷却至室温后,用去离子水抽滤3次,得到淡黄色固体,将该固体于60 °C干燥箱中恒温干燥,得到 Bi_2WO_6 样品。

采用SEM、TEM、XRD、UV-vis、BET对所制催化剂的微观形貌、晶体结构、禁带宽度及比表面积进行表征。

1.3 活性测试

使用甲醇配置 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NPX 储备液, 用去离子水稀释 NPX 储备液, 配置 400 mL 不同浓度 NPX 污染液, 用超声清洗器超声处理 NPX 污染液 10 min, 使 NPX 更好地溶解于去离子水中。将污染液放置在光化学反应器内的搅拌台上持续搅拌, 加入不同量 Bi_2WO_6 。暗反应 30 min, 达到吸附平衡后, 用 500 W 长弧氙灯光 (波长为 200~900 nm) 照射 180 min。该过程每 30 min 取 1 次样, 所取样液经过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头过滤, 储存在 1 mL 液相瓶子内待测。每组实验设置平行对照实验, 以确保其实验条件的重复性与实验结果的重现性。本研究所配制的 NPX 污染液浓度明显高于实际水体中检测到的 NPX 浓度, 目的是更全面地检测光催化反应过程中产生的活性自由基和中间产物, 以便于揭示 NPX 的降解机理。

1.4 活性自由基的测定

在光催化反应实验中加入捕获剂, 通过考察添加不同捕获剂后 NPX 的降解效果, 确定光催化反应中产生的活性自由基及其作用。本实验采用草酸铵做空穴 (h^+) 捕获剂, 投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 异丙醇做羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 捕获剂, 投加量为 $1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$; TEMPOL 做超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2$) 捕获剂, 投加量为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 NPX 浓度及中间产物的测定

通过高效液相色谱仪测定样品中 NPX 浓度。使用热电 HPLC Betasil C18 分析柱 ($2.1 \text{ mm}\times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) 色谱柱, 水相 (0.1% 冰醋酸水溶液): 有机相 (乙腈)=50%:50%, 流速为 $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 进样体积 $10 \mu\text{L}$, 检测波长为 232 nm; 通过高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱测定中间产物, 液相分析条件同上, 负离子模式下测定, 质荷比 m/z 为 100~400。

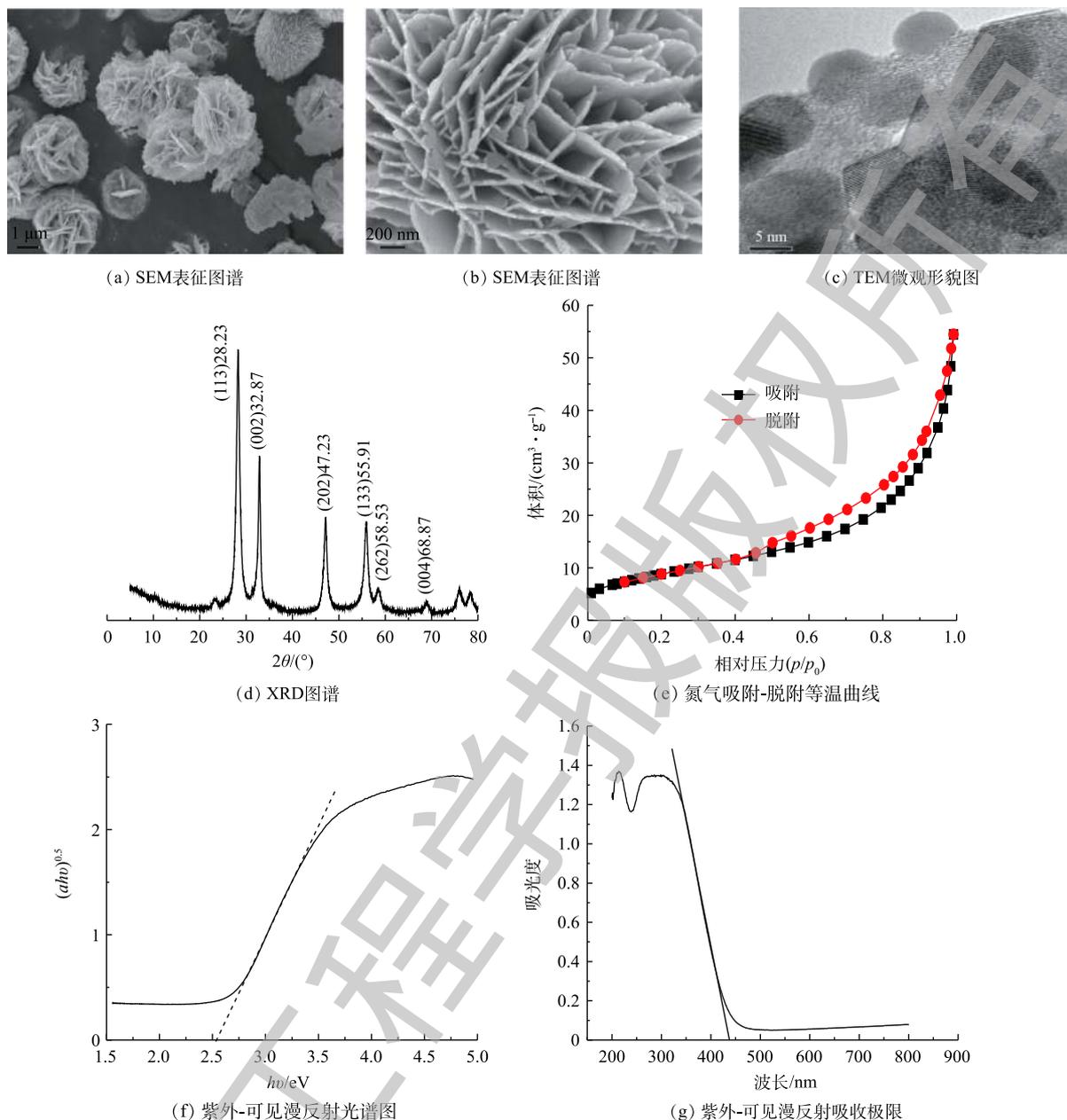
2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 表征结果

Bi_2WO_6 样品的 SEM 表征图谱见图 1(a) 和图 1(b)。可以看出, 所得样品是由 2D 纳米小方片组成的 3D 花朵状, 直径在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 纳米小方片的长度在 200 nm 左右。纳米小方片之间存在着空隙, 这些空隙的存在增大了样品的比表面积, 使样品具备很好的催化性能。TEM 表征图谱见图 1(c), 可以看出, Bi_2WO_6 的颗粒分布比较均匀, 有明显的晶格条纹, 该形貌的边缘存在明显的格纹, 样品属于单晶结构。 Bi_2WO_6 的 Bi、W、O 的原子含量分别为 25.14%、11.02%、63.84%, 由此可得样品的原子比为 2.28:1:5.79。 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱见图 1(d), 可以看出, Bi_2WO_6 的衍射峰 $2\theta=28.23^\circ$ 、 32.87° 、 47.23° 、 55.91° 、 58.53° 、 68.87° 所对应的晶体的晶面分别是 (113)、(002)、(202)、(133)、(262)、(004), 与正交晶系标准卡片 (JCPDS No. 39-0256) 所对应, Bi_2WO_6 样品为纯正交晶系。XRD 图谱中未见其他杂峰, 说明样品的纯度较高。 Bi_2WO_6 的氮气吸附-脱附等温曲线图谱如图 1(e) 所示。该样品等温曲线属于 IV 型, 滞后环的形状属于 H3 型, 说明该样品存在较小的介孔, 具有片状颗粒松散堆积形成的楔形孔。 Bi_2WO_6 样品的平均孔径为 10.79 nm , 比表面积为 $32.54 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。UV-vis 吸收光谱及吸收极限如图 1(f) 和图 1(g) 所示。符合光吸收带边遵循公式^[15] (式 (1))。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: ν 为光频率; A 为常数; α 为吸收系数; E_g 为禁带宽度; n 与半导体类型相关 (直接跃迁 $n=1$, 间接跃迁 $n=4$)。 Bi_2WO_6 样品 $n=1$, 通过 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图, 将该图的延长线延长后, 与横坐标交于一点, 如图 1(g) 所示。该交点为禁带宽度, 可以得出 Bi_2WO_6 的带隙宽度为 2.54 eV 。

图1 Bi_2WO_6 样品表征结果Fig. 1 Characterization results of Bi_2WO_6 samples

2.2 NPX 初始浓度对降解效果的影响

在 Bi_2WO_6 投加量 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 分别考察初始浓度为 10 、 20 、 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NPX 的降解效果, 结果如图 2 所示。随着 NPX 浓度的提高, 光催化降解效率下降。在暗反应阶段, 当 NPX 浓度由 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附降解率从 27.90% 降至 3.07% 。因为一定浓度的 Bi_2WO_6 饱和吸附量是一定的, 当达到饱和吸附量时, NPX 浓度升高, 其吸附降解率下降。180 min 光照后, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NPX 光催化降解率仅有 62.23% , $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 光催化降解率高达 99.83% 。NPX 分子和 Bi_2WO_6 通过发生分子接触碰撞, 实现降解 NPX^[16]。随着 NPX 浓度的提高, 单位体积内能够与 Bi_2WO_6 分子发生碰撞的 NPX 分子的百分比下降。由于光照强度是恒定的, 光子量也恒定, 因此, NPX 浓度的提高降低了单位分子所能得到的光子量, 光催化的效率降低。在 Bi_2WO_6 浓度恒定的条件下, 所产生的

活性自由基浓度恒定, 可氧化降解的 NPX 分子数量恒定。因此, 随着 NPX 浓度的增加, 降解效果会下降。

2.3 催化剂投加量对 NPX 降解效果的影响

在 NPX 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, Bi_2WO_6 投加量为 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NPX 的降解结果如图 3(a) 所示。随着 Bi_2WO_6 浓度的升高, NPX 被光催化降解得更加彻底。当 Bi_2WO_6 浓度从 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 暗反应 30 min, NPX 的吸附降解率由 0.94% 升至 27.90% , 光照 180 min 后, NPX 光催化降解率由 59.30% 增加至 99.80% ; 当 Bi_2WO_6 浓度增加至 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附降解率略有下降, 光催化降解率几乎不变。这是因为, Bi_2WO_6 浓度在 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NPX 和 Bi_2WO_6 分子接触碰撞百分比达到了最高值, 在此基础上增加 Bi_2WO_6 分子的浓度, 并不会增加碰撞百分比, 反而多余的 Bi_2WO_6 分子会发生团聚导致活性中心减少, 故 Bi_2WO_6 浓度由 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附降解率没有明显提高反而有所下降, 光催化降解过程中降解率有所增加, 但在光照 180 min 时, 降解率几乎相等。不同浓度的 Bi_2WO_6 降解 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NPX 的动力学拟合曲线如图 3(b)

所示。可以看出, Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 过程符合表观一级反应动力学。由表 1 可知, 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bi_2WO_6 降解 NPX 的表观反应速率常数 K 分别为 0.16 、 0.38 、 0.68 、 1.23 、 1.13 min^{-1} 。这说明: 当 Bi_2WO_6 浓度由 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解速率是上升的; 当浓度继续增加至 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解速率略有下降。因此, 确定最佳催化剂的投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

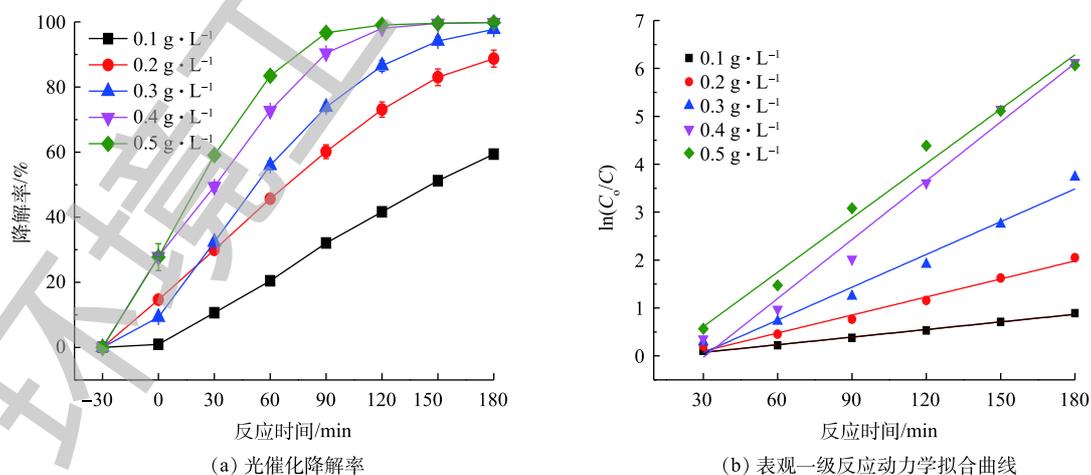


图 3 催化剂投加量对 NPX 降解率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on degradation rate of NPX

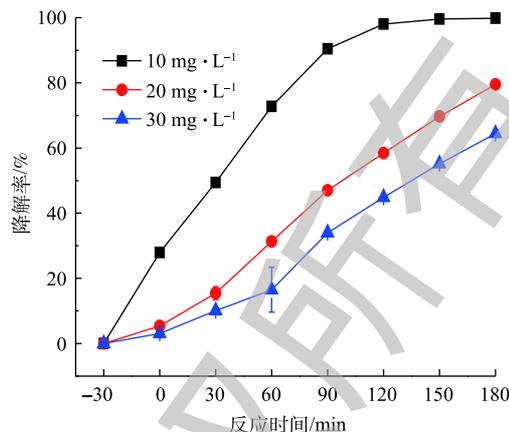


图 2 NPX 初始浓度对降解率的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration on degradation rate of NPX

表 1 NPX 光催化降解表观一级反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of apparent first-order reaction of photocatalytic degradation of NPX

Bi_2WO_6 初始浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	表观一级反应动力学方程	K/min^{-1}	R^2
0.1	$y=0.1587x-0.08$	0.1587	0.9950
0.2	$y=0.3765x-0.28$	0.3765	0.9886
0.3	$y=0.6842x-0.62$	0.6842	0.9767
0.4	$y=1.2284x-1.26$	1.2284	0.9837
0.5	$y=1.1348x-0.52$	1.1348	0.9867

2.4 阴离子对降解效果的影响

天然水体由多种化学成分组成, 水体中含有 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 4种常见的阴离子, 本实验考察了不同阴离子对 Bi_2WO_6 降解 NPX 效果的影响。

配置 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 钠盐溶液与 NPX 溶液混合, 进行光催化实验, 采用未添加离子实验作为空白对照实验组, 结果如图 4 所示。阴离子对 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 有抑制作用, 抑制作用顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。在暗反应阶段, 阴离子对 NPX 的吸附均有抑制作用; 在光反应阶段, 光催化反应速率顺序为空白 $> \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ 。这些

阴离子是自由基活性抑制剂, 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 消耗 $\cdot\text{OH}$, 从而抑制 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX。加入 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 在离子消耗 $\cdot\text{OH}$ 的同时, 还会改变溶液的 pH, 使溶液呈现碱性, 碱性条件抑制 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 吸附在催化剂的表面, 占据活性位点^[17], 且 SO_4^{2-} 带有 2 个负电荷, 较 Cl^- 消耗羟基自由基的能力更强, 所以抑制作用为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

2.5 pH 对 NPX 降解效果的影响

pH 是影响光催化的重要因素之一, Bi_2WO_6 和 NPX 表面所带电荷及吸附方式会随 pH 的改变而改变。本实验分别用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节污染液的 pH。考察 pH=3、4.6、5、7、9、11 条件下, Bi_2WO_6 吸附和光催化去除 NPX 效果, 结果如图 5(a) 和图 5(b) 所示。随着 pH 的增加, NPX 的吸附降解率和光催化降解率均先升高后降低, 在 pH 为 4.6 时, 吸附和光催化降解率最高, 分别为 36.70% 和 99.84%。在强酸强碱条件下, NPX 的光催化降解率迅速下降。在强酸环境下, Bi_2WO_6 非常不稳定, 易发生反应生成 H_2WO_4 和 Bi_2O_3 , 催化活性大大下降。 Bi_2WO_6 的等电点为 6.29^[18], 当 $\text{pH} < 6.29$ 时, Bi_2WO_6 表面带正电荷, 并随着 pH 接近 6.29, 表面所带正电荷减少; 当 $\text{pH} > 6.29$ 时, Bi_2WO_6 带负电荷, 随着 pH 的增加, 表面所带负电荷呈现增加的趋势。NPX 的 $\text{p}K_a=4.15$, $\text{pH} < 4.15$ 时, NPX 以分子形式存在^[19]; $\text{pH} > 4.15$ 时, NPX 分子中的羧基开始解离, 与氢

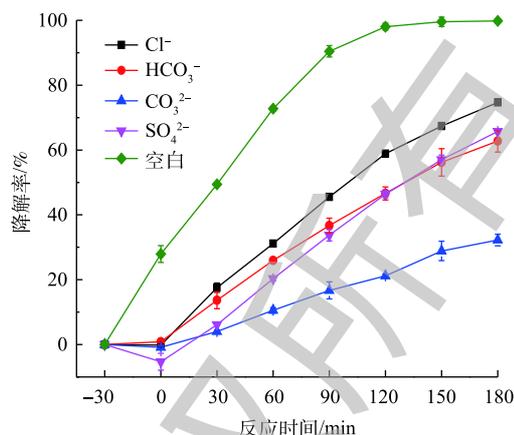
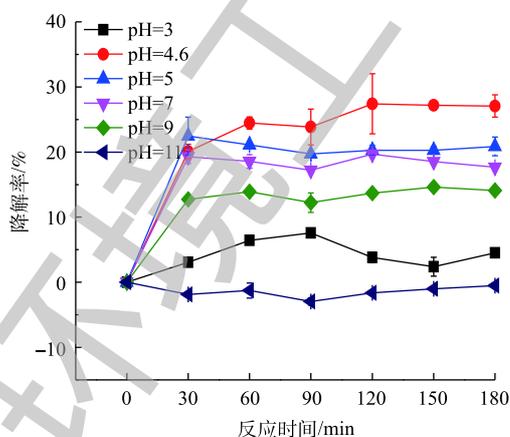
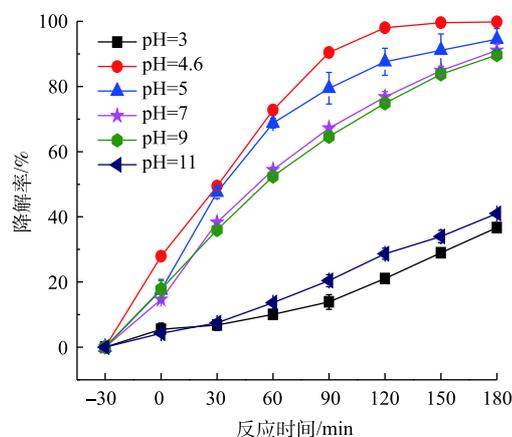


图 4 阴离子对 NPX 降解率的影响

Fig. 4 Effect of anions on degradation rate of NPX



(a) Bi_2WO_6 对 NPX 吸附效果



(b) Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 效果

图 5 pH 对 NPX 降解率的影响

Fig. 5 Effect of pH on degradation rate of NPX

键结合能力下降, NPX 从分子态变为表面带负电荷, 并随着 pH 的增加, 表面所带电荷增加; pH<4.15 时, NPX 以分子的形式存在, Bi_2WO_6 表面带正电荷, 所以在 pH=3 时, 吸附效果较差, 光催化降解效率也较差; pH=4.15~6.29 时, NPX 所带负电荷呈增加的趋势, Bi_2WO_6 所带正电荷呈下降的趋势, 所以在该范围内, 随着 pH 的增加, 两者之间的作用力减弱, 吸附效果有所下降, 光催化效果也下降; pH>6.29 时, NPX 和 Bi_2WO_6 表面均带负电荷, 且随着 pH 的增加, 表面所带负电荷增加, 两者之间的相互排斥力增加, 从而导致吸附效果减弱, 光催化效率也随之下降。在不同 pH 条件下, Bi_2WO_6 分子和 NPX 分子表面所带电荷不同导致了 Bi_2WO_6 对 NPX 的吸附性能差异, 进一步影响 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 的能力^[20]。未调整 pH 的污染液 pH 为 4.6, 此条件下 Bi_2WO_6 对 NPX 的降解效果最佳。

2.6 最优条件下体系矿化度分析

本实验采用高锰酸盐指数法测定 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 体系中化学需氧量 (COD) 的去除效果, 以此评价反应体系矿化度。在最优反应条件下, 光照 180 min 后, 反应体系矿化度为 67.91%。为了深入研究中间产物在体系内的矿化程度, 将光照时间延长至 360 min, 矿化度上升至 82.14%, 这表明, 延长反应时间能将反应体系中的中间产物进一步降解, 有效提高矿化度。研究结果证实, 光催化技术是去除 NPX 甚至实现其矿化的有效途径, 为减缓典型药物对环境的危害提供了一定的理论依据。

2.7 稳定性分析

在实际工程应用中, 催化剂在循环使用过程中的稳定性是评价其性能的关键指标, 同时决定了其回收应用价值。通过考察 Bi_2WO_6 在 5 个批次循环实验中对 NPX 的降解效果评价其光催化性能稳定性, 结果如图 6 所示。可以看出, 在循环反应过程中, Bi_2WO_6 始终对 NPX 具有较高的降解率, 表现出了良好的光催化性能稳定性。经过 5 个批次循环实验, NPX 的降解率由最初的 99.85% 下降至 97.13%。由于每批次实验结束后需要对 Bi_2WO_6 进行分离、清洗、烘干等一系列操作, 操作过程导致一定程度的催化剂损失, 这可能是造成其降解率略有下降的重要原因。但是, 5 个批次循环实验后, NPX 的降解率仍高于 97%, 保持在很高的水平, 因此, Bi_2WO_6 具有非常好的稳定性及可循环性。

2.8 Bi_2WO_6 降解 NPX 机理

通过捕获实验确定 Bi_2WO_6 降解 NPX 过程中产生的活性自由基种类及其作用是常见的活性自由基鉴定手段。在反应体系中分别加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵、 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 异丙醇、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEMPOL, 作为 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 的捕获剂, NPX 降解率如图 7 所示。与无捕获剂的空白实验组作对比, 以此确定不同活性自由基在降解 NPX

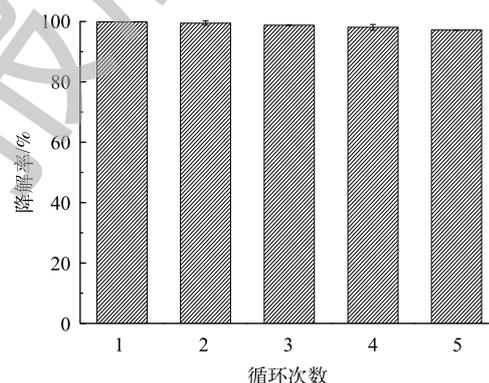


图 6 Bi_2WO_6 降解萘普生性能稳定性

Fig. 6 Stability of Bi_2WO_6 during degradation of NPX

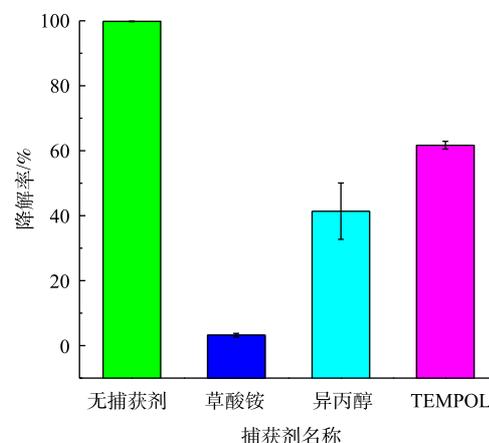


图 7 不同捕获剂对 NPX 降解率的影响

Fig. 7 Effect of different capture agents on the degradation rate of NPX

过程中的作用。空白实验的去除率为 99.83%，当加入草酸铵、异丙醇、TEMPOL 后，光催化反应均受到了抑制，去除率分别降至 3.18%、41.39%、61.70%。三者的抑制作用顺序为 TEMPOL<异丙醇<草酸铵。草酸铵和异丙醇加入后，NPX 降解反应受到明显抑制，加入 TEMPOL 后，NPX 的降解率较空白实验有所降低，但是被抑制效果明显弱于加入草酸铵和异丙醇后的降解效果。可以看出， Bi_2WO_6 降解 NPX 过程中起主要作用的活性自由基是 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{O}_2$ 起辅助作用。JO 等^[21] 通过原位捕获实验，发现 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 Bi_2WO_6 降解甲硝唑过程中起主要氧化作用的活性自由基。钟爽^[22] 的研究结果表明，在 Bi_2WO_6 光催化降解四环素体系中，同样是 $\cdot\text{OH}$ 发挥主要氧化作用， $\cdot\text{O}_2$ 起辅助作用。刘丁菡^[23] 以 DMPO 为自旋捕获剂，采用电子自旋共振技术 (ESR) 分析 Bi_2WO_6 光催化体系中活性自由基时发现，ESR 图谱中同时出现了 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物与 DMPO- $\cdot\text{O}_2$ 加合物的特征图谱，表明 Bi_2WO_6 光催化反应过程中同时产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ ，根据特征图谱峰强度可知，体系产生 $\cdot\text{OH}$ 数量明显高于产生 $\cdot\text{O}_2$ 的数量。上述研究结果与本研究经捕获实验得到的相关结果基本一致。

导带和价带的位置决定了光催化反应产生活性自由基的种类。由 UV-vis 数据可知， Bi_2WO_6 样品的带隙宽度为 2.54 eV，通过公式^[24] 计算可得其导带电势 (E_{CB}) 和价带电势 (E_{VB})，计算方法见式 (2) 和式 (3)。

$$E_{\text{VB}} = \chi - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (2)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (3)$$

式中： χ 为半导体催化剂的绝对电负性； E_{e} 为自由电子能 (4.5 eV)； E_{g} 为半导体的禁带宽度。 Bi_2WO_6 电势和物质摩尔比如表 2 所示。

表 2 Bi_2WO_6 电势和物质摩尔比
Table 2 Potential and molar ratio of Bi_2WO_6

元素名称	电负性/eV	物质摩尔比
Bi	4.49	2.28
W	4.40	1.00
O	7.54	5.79

由式 (2) 和式 (3) 可得导带电势为 0.47 eV，价带电势为 3.01 eV。价带的电势 3.01 eV 高于 $\text{OH}^+/\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}^+/\cdot\text{OH}$ 电势， h^+ 可以氧化 OH^+ 和 H_2O^+ ，生成的 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性，能够直接氧化分解 NPX。因此，当加入草酸铵和异丙醇后，NPX 的去除效果下降非常明显。 Bi_2WO_6 导带电势 0.47 eV 高于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2$ 的电势，因此单原子还原 O_2 的过程很难发生，但是多个强氧化性的 e^- 可以联合捕获吸附在催化剂表面的 O_2 ，生成 $\cdot\text{O}_2$ ，辅助降解污染物。因此，当 $\cdot\text{O}_2$ 被捕获后，虽然 NPX 的降解被抑制，但效果不明显。

使用高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱仪 (LCMS-IT-TOF) 鉴定 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 中间产物。在目前的研究^[25-26] 中，去甲基化和脱氢化是 NPX 主要降解途径，其次是夺氢和羧基化。NPX 的降解途径如图 8 所示。

根据光催化反应过程中活性自由基分析及中间产物分析结果，可知 Bi_2WO_6 分子光催化降解 NPX 机理为， $\cdot\text{OH}$ 主氧化， $\cdot\text{O}_2$ 辅助氧化，实现 NPX 分子降解。在氧化作用下，NPX 分子一部分发生脱羧反应^[26]，另一部分发生脱羧反应的同时加羟基，生成次级产物。次级产物进一步被氧化，部分 C—C 单键断裂，发生脱甲基反应，部分 C—O 直接发生断裂，生成更次一级的产物。苯环进一步被氧化，C=C、C—C 被攻击断裂，生成简单的小分子，部分小分子化合物进一步矿化成 CO_2 和 H_2O 。

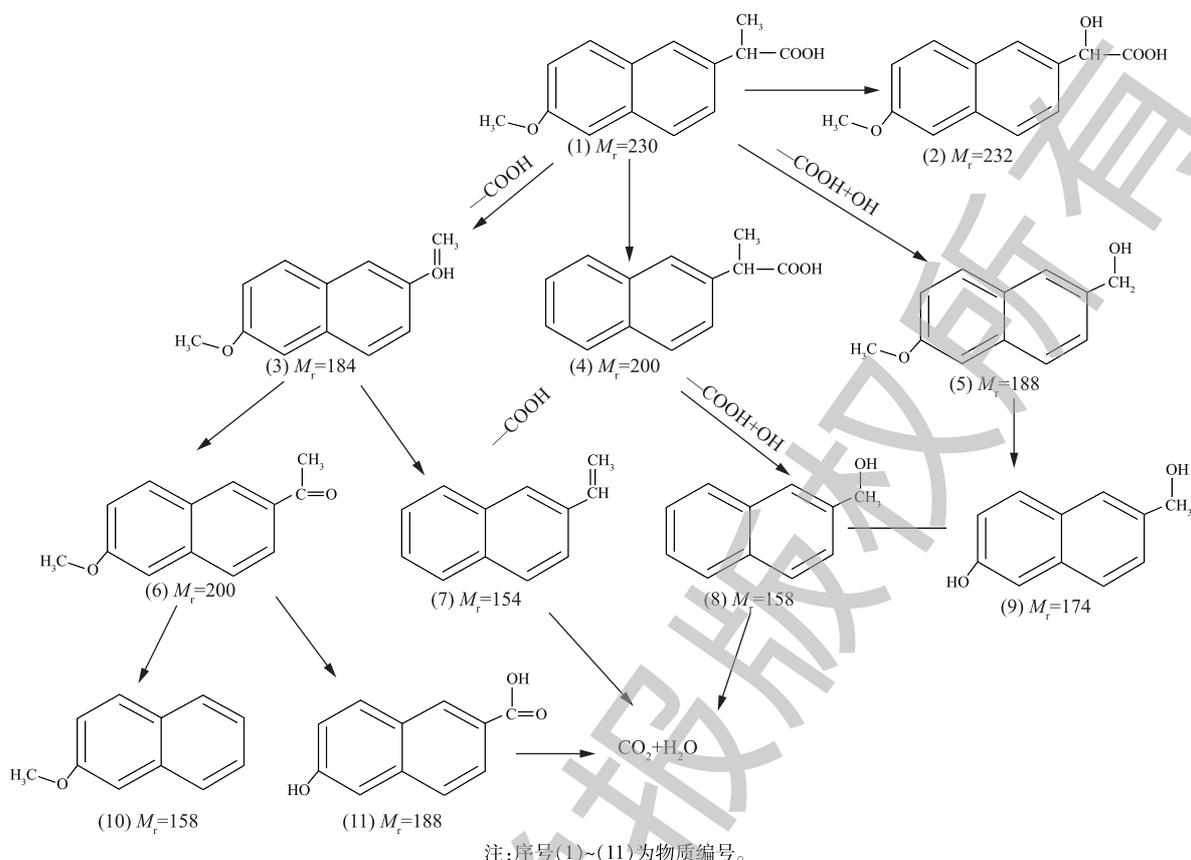


图 8 NPX 降解中间产物及路径

Fig. 8 NPX degradation intermediates and pathways

3 结论

1) 所制备的 Bi_2WO_6 具有由 2D 纳米方片构成的 3D 花朵状结构, 为纯正交晶系单晶结构, 元素比例为 $\text{Bi}:\text{W}:\text{O}=2.28:1:5.79$ 。其平均孔径与比表面积分别为 10.79 nm 和 $32.54 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 带隙宽度为 2.54 eV 。

2) 当 NPX 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Bi_2WO_6 投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 4.6 时 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 效率最佳。光照 180 min, 后降解率高达 99.84%, 体系矿化度为 67.91%, 延长反应时间至 360 min 后, 体系矿化度上升到 82.14%。这表明中间产物能被有效降解, 光催化技术是去除 NPX 甚至实现其矿化的有效途径。当反应体系中加入不同类型阴离子后, NPX 的降解效果明显被抑制, 抑制作用为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 该结果是由不同阴离子抑制活性自由基、改变溶液 pH 及占据 Bi_2WO_6 活性点位引起的差异造成的。

3) 原位捕获实验结果表明, 在 Bi_2WO_6 光催化降解 NPX 过程中, h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 起主要氧化作用, $\cdot\text{O}_2$ 起辅助作用。综合活性自由基解析、中间产物识别及反应体系矿化度评价结果可看出, NPX 的降解机理是在活性自由基协同氧化下, NPX 分子中的 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 键被攻击断裂, 发生脱羧反应和羟基化反应, 生成结构简单的中间产物, 中间产物继续氧化分解为小分子化合物并部分矿化成 CO_2 和 H_2O 。

参考文献

- [1] 刘莹, 管运涛, 水野忠雄, 等. 药品和个人护理用品类污染物研究进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 49(3): 368-

372.

- [2] 赵青青, 高睿, 王铭璐, 等. 药物和个人护理品(PPCPs)去除技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S1): 119-125.
- [3] 代朝猛, 周雪飞, 张亚雷, 等. 环境介质中药物和个人护理品的潜在风险研究进展[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(2): 77-80.
- [4] JONES O A H, VOULVOULIS N, LESTER J N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals[J]. *Water Research*, 2002, 36(20): 5013-5022.
- [5] DEARMOND B, FRANCISCO C A, LIN J S, et al. Safety profile of over-the-counter naproxen sodium[J]. *Clinical Therapeutics*, 1995, 17(4): 587-601.
- [6] 张伦. 萘普生市场透析[J]. *中国药房*, 2003, 14(6): 326-328.
- [7] 张伦. 新剂型萘普生将成市场增长引擎[N]. 医药经济报, 2014-11-07(005).
- [8] SOUFAN M, DEBORDE M, DELMONT A, et al. Aqueous chlorination of carbamazepine: Kinetic study and transformation product identification[J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5076-5087.
- [9] YAN Q, GAO X, HUANG L, et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 160-170.
- [10] FENT K, WESTON A A, CAMINADA D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals[J]. *Aquatic Toxicology*, 2006, 76(2): 122-159.
- [11] DENG F, ZHAO L N, LUO X B, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic performance of Ag/Ag In₅S₈ For degradation of tetracycline hydrochloride and treatment of real pharmaceutical industry wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 423-433.
- [12] SHI W L, LV H C, YUAN S L, et al. Near-infrared light photocatalytic ability for degradation of tetracycline using carbon dots modified Ag/Ag Br nanocomposites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 75-83.
- [13] MCDOWELL N A, KNIGHT K S, LIGHTFOOT P. Unusual high-temperature structural behavior in ferroelectric Bi₂WO₆[J]. *Chemistry*, 2006, 12(5): 1493-1499.
- [14] ZHANG L S, WANG H L, CHEN Z G, et al. Bi₂WO₆ micro/nanostructures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 1-13.
- [15] GAO B, LIU L F, LIU J D. Photocatalytic degradation of 2,4,6-tribromophenol on Fe₂O₃ or FeOOH doped ZnIn₂S₄ heterostructure: Insight into degradation mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 929-939.
- [16] 纪夏玲. 次氯酸钠氧化降解水体中萘普生的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [17] XIA X H, XU J L, YUN Y. Effects of common inorganic anions on the rates of photocatalytic degradation of sodium dodecylbenzenesulfonate over illuminated titanium dioxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2002, 14(2): 188-194.
- [18] 樊佳敏, 王磊, 刘婷婷, 等. 普伐他汀的光催化降解性能及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(6): 2157-2166.
- [19] 于成龙. 羧酸化合物在粘土矿物-水界面上的吸附机制[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [20] 吕洋. pH值对光催化降解水中苯酚和氯酚的影响[D]. 深圳: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [21] JO W K, LEE J Y, NATARAJAN T S. Fabrication of hierarchically structured novel redox-mediator-free ZnIn₂S₄ marigold flower/Bi₂WO₆ flower-like direct Z-scheme nanocomposite photocatalysts with superior visible light photocatalytic

efficiency[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 18(2): 1000-1016.

- [22] 钟爽. Bi₂WO₆基可见光催化剂的制备及在连续流反应器中降解四环素废水的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [23] 刘丁菡. Bi₂WO₆-C复合光催化材料的制备、结构及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [24] LIU T T, WANG L, LU X, et al. Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: Adsorption, active species, and pathways[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 12292-12300.
- [25] KANAKARAJU D, MOTTI C A, GLASS B D, et al. TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates[J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 579-588.
- [26] JALLOULI N, ELGHNIJI K, HENTATI O, et al. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 329-336.

(本文编辑: 郑晓梅)

Performance and mechanism of photocatalytic degradation of naproxen by bismuth tungstate

LIU Xiu^{1,2,3}, WANG Lei^{1,2,3,*}, LIU Tingting^{1,2,3}, LYU Yongtao^{1,2,3}, WANG Xudong^{1,2,3}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

3. Membrane Separation Institute of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: wlwl0178@126.com

Abstract In this study, NPX and bismuth tungstate (Bi₂WO₆) were selected as the target pollutant and photocatalyst, respectively. Then the effects of NPX concentration, Bi₂WO₆ dosage, types of anions and pH on NPX photocatalysis by Bi₂WO₆, and the optimal reaction conditions were determined. Through in situ capture experiments, intermediate products identification, chemical oxygen demand (COD) removal in the reaction system, the types and functions of the reactive radicals generated during photocatalytic process, degradation pathways of NPX, and mineralization degree of the reaction system were analyzed, then the mechanisms of photocatalytic degradation of NPX was elucidated. The results showed that Bi₂WO₆ prepared by hydrothermal method belonged to orthorhombic crystals, had a 3D flower structure composed of 2D nanoplates. The average pore diameter and specific surface area were 10.79 nm and 32.54 m²·g⁻¹, respectively. The band gap energy was 2.54 eV. Under the conditions of 500 W Xenon lamp irradiation, 10 mg·L⁻¹ NPX, Bi₂WO₆ dosage of 0.4 g·L⁻¹ and solution pH of 4.6, NPX degradation rate could reach 99.83%, the mineralization degree reached 67.91% after 180 min light radiation and reached 82.14% when light radiation time was prolonged to 360 min. Because of the potential of the valence band (3.01 eV) was higher than that of OH⁻/·OH and H₂O/·OH, holes (h⁺) could oxidize OH⁻ and H₂O into hydroxyl radicals (·OH). But the potential of the conduction band (0.47 eV) was also higher than that of O₂/·O₂⁻, the generation of superoxide radicals (·O₂⁻) occurred through reduction of O₂ by multi electrons (e⁻) instead of single e⁻. Therefore, the h⁺ and ·OH played major roles while ·O₂⁻ play an auxiliary role during the degradation of NPX. Under synergistic oxidation of h⁺, ·OH and ·O₂⁻, the C—C, C—O, and C=C bonds of NPX were destroyed to produce intermediates with simple structure through decarboxylation and hydroxylation. The intermediates were continuously decomposed into small molecular compounds which were further and partially mineralized into CO₂ and H₂O.

Keywords photocatalysis; naproxen; bismuth tungstate; degradation mechanism; degradation performance