

由图 1 可以看出, 随着光解反应的进行, ^{31}P NMR 谱中峰的数量和面积均发生了相应的变化. 反应开始阶段, 图 1 中有一很强的 A 吸收峰和一个很弱的 B 吸收峰; 随着光解反应的进行, B 峰的强度逐渐增强, C, D 峰也相继出现; 当反应了相当长的时间后, A 峰几乎完全消失, B 峰相应也变小, 只有 D 峰的强度最大.

综观整个光解过程的 ^{31}P NMR 谱, 共有四个位置上出现 ^{31}P 峰, 为此可以确定光解过程分三步完成, 且每一步骤得到的光解产物均可得到验证.

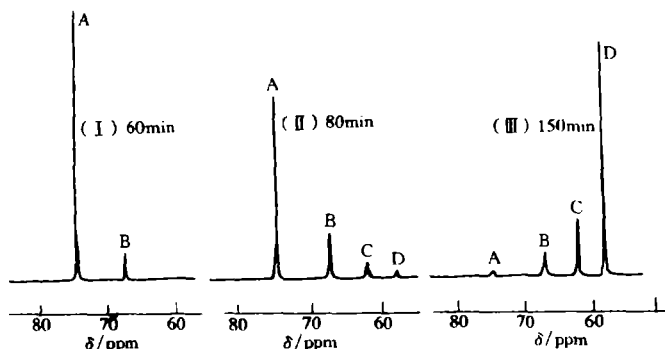


图 1 对硫磷丙酮水溶液光解的 ^{31}P NMR 谱

Fig. 1 ^{31}P NMR spectrum observed during photodecomposing of paration in the acetone aqueous solution

未光解反应前, 原始物 A 在丙酮溶液中的 ^{31}P 化学位移为 74.38ppm; 中间产物 B, C 的 ^{31}P 化学位移分别为 67.00ppm 和 61.80ppm; 光解最后产物 D 的 ^{31}P 化学位移为 58.08ppm. 从文献中查得 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的 ^{31}P NMR 谱化学位移为 58 ppm^[4], 正好与图 1 中 D

的化学位移吻合. 因此, 确定最后一步产物 D 的结构为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO} \end{array}$. 中间产物 B, C

的化学位移较原始物 A 向高场移动. 根据 David 提出的化学位移公式可以计算 ^{31}P 的化学位移^[5], 计算值与实测值也完全吻合. 由此证实了前面关于对硫磷光解步骤的推论.

2.2 光催化过程

在上述反应体系中加入半导体氧化物 TiO_2 作光催化剂, 测定 ^{31}P NMR 谱, 见图 2. 比较图 1 (II) 和图 2 可知, 加入 TiO_2 后, 光解反应的速率明显加快. 其他几种半导体氧化物如 ZnO , WO_3 均可以加速光解反应, 结果见表 1.

表 1 催化剂类型对对硫磷光解的影响

Table 1 The effect of catalyst type on paration photodecomposition

催化剂类型	TiO ₂	ZnO	WO ₃
P/mg·l ⁻¹	0.324	0.214	0.156

反应条件：光照 30min，催化剂用量 0.1%，pH=4，对硫磷 $1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

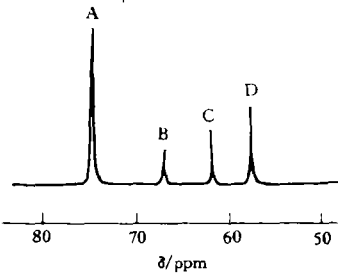
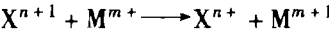


图 2 TiO₂ 存在时对硫磷光解 80min 的³¹P NMR 谱

Fig. 2 ³¹P NMR spectrum of paration photodecomposing after 80min in the presence of TiO₂

半导体氧化物之所以对光解反应具有催化作用，是由于光照半导体表面时，能量大于半导体禁带宽度 E_g 的光电子被吸收而将价带电子激发到导带。如果溶液中有一底物 X^{n+1} ，其能级（氧化还原电位）处于价带，此时，半导体 M^{m+} 可以使底物 X^{n+1} 活化，从而实现了电子转换反应：



对于不同的半导体，WO₃，ZnO，TiO₂，禁带宽度的能量分别是 4.8，4.2，3.0eV。因而 TiO₂ 的价电子最容易激发，催化活性最大；ZnO 次之；WO₃ 最小。

2.3 光解过程的动力学方程

光解反应为一连串反应，分析各光解产物出现所需的时间，反应速度为第一步所控制。当对硫磷的初始浓度 $C_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ，以 TiO₂ 作光催化剂，用气相色谱法测定不同光照时间 t 相应对硫磷的浓度 C ，以 $\ln C$ 对 t 作图得一直线（如图 3），回归方程为 $\ln C = -1.589 \times 10^{-3} t - 8.294$ ，表观反应速率常数 $K = 1.589 \times 10^{-3}$ 。可以看出，对硫磷的光催化降解符合一级动力学方程。拟合得到的动力学方程为：

$$C = 2.5 \times 10^{-4} e^{-0.001589t}$$

2.4 酸度及溶解氧对光解反应的影响

固定 TiO₂ 的含量为 0.1%，分别调节对硫磷的起始 pH 值，光催化分解得到的无机

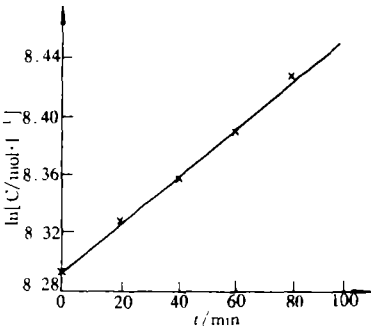
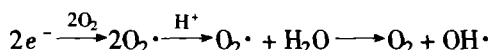


图 3 $-\ln C-t$ 关系

Fig. 3 Relationship between $-\ln C$ and t

磷浓度用钼蓝法测定. 图 4 是不同 pH 下所得无机磷浓度与光照时间的关系图. 由图 4 可见, 酸度越大, 对光解反应越有利. 考虑到酸度过大, 消耗较多的酸, 本实验取 pH4.

有研究表明, 当 TiO_2 被波长小于 415nm 的光照射时, TiO_2 就会具有潜在的光催化能力, 被光激发到导带上的电子部分被氧获得而形成羟基自由基. 总过程可写成:



羟基自由基是很强的氧化剂, 它能将有机磷氧化成无机磷. 羟基的产生与溶液中的 H^+ 有关. 酸度越大, 生成的 $\text{OH}^{\cdot}$ 越多, 对光解反应则越有利. 此外, 由于 e^- 需要 O_2 才能转化为有氧化能力的 $\text{OH}^{\cdot}$. 固定 TiO_2 的含量为 0.1%, pH 为 4, 分别通入 N_2 空气, 测得不同时间无机磷的含量, 所作的曲线如图 5 所示. 由于通入空气, 反应液中溶解氧升高, 因而对光解反应有利.

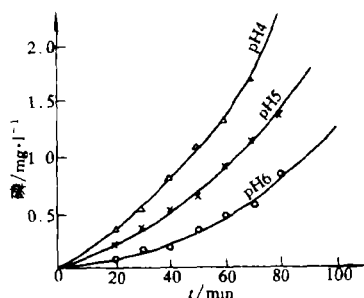


图 4 对硫磷在不同 pH 下的光解结果

Fig. 4 Photodecomposition result of paration in defferent pH

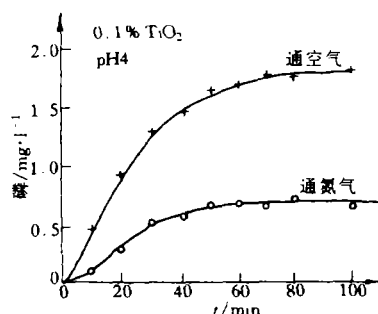


图 5 溶解氧对对硫磷光解的影响

Fig. 5 The effect of dissolving oxygen on paration photodecomposing

通过对对硫磷光解反应机理的研究, 进一步明确对硫磷光解需要一定波长的光源、光催化剂、一定的酸度及溶解氧. 至于如何寻找活性更高的催化剂, 有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] 陈士夫, 赵梦月等, 光催化降解有机磷农药的研究. 环境科学, 1995, 16 (5): 61—63
- [2] 陈士夫, 赵梦月等, 有机磷农药光催化降解动力学研究. 郑州工学院学报, 1995, 16 (5): 42—46
- [3] 陈耀祖, 有机分析, 北京: 高等教育出版社, 1981
- [4] Lemer D B, Kearns D R, Phosphorus-31 NMR of Phosphorus Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 7611
- [5] David G G, Phosphorus-31 NMR Principles and Application. Academic Press, 1984, 167

1998 年 4 月 27 日收到.

STUDY OF PARATION PESTICIDE PHOTODECOMPOSITION

Liang Shuping Guan Shaoling

(Foshan Science and Technology Institute, Foshan, 528000)

ABSTRACT

Mechanism that paration pesticide photodecomposed was reasoned by ^{31}P NMR. Kinetic equation of paration primary photodecomposition was fitted. Various factors affecting photodecomposition, such as photocatalyst, acidity and oxygen in solution so on, were studied in detail.

Keywords: paration pesticide, photodecompose, ^{31}P NMR.