

不同活性物种对光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯动力学贡献研究

安继斌^{1,2}, 冯辉霞^{1*}, 阳海^{2,3}, 高艳蓬^{2,3}, 李桂英², 安太成^{2*}

1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用光催化氧化技术对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)进行降解研究,并在基础上考察了催化剂量,溶液 pH 和溶液初始浓度对降解速率的影响。且采用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述 DMP 的光催化降解,研究表明 DMP 的光催化降解符合假一级动力学。系统研究了光催化降解 DMP 过程中不同活性物种对光催化反应速率的贡献,实验结果表明:在 TiO₂ 光催化降解 DMP 的过程中,·OH 为主要的活性物种,其对 DMP 的降解速率贡献高于 94%,而其它活性物种(e_{cb}⁻, h_{vb}⁺, O₂⁻和 H₂O₂)对光催化贡献较小。

关键词: 光催化; 邻苯二甲酸二甲酯; 降解; 动力学; 活性物种

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1674-5906(2010)06-1369-05

邻苯二甲酸酯类(Phthalic acid esters, PAEs)是一类普遍使用的塑料和橡胶的添加剂,其产量约占增塑剂总产量 80%左右,在塑料中含量可高达 20%~30%^[1]。由于邻苯二甲酸酯类增塑剂与塑料主体结构之间并不是以化学键相结合,而是保留自己相对独立的化学性质,因此在使用过程中会不断地从塑料和橡胶制品中释放出来并最终进入环境中。而且由于塑料在生产生活中的广泛使用,因此使得这类物质在土壤^[2-3]、水体^[4-5]和大气^[6]等自然环境中均有很高的检出浓度。而进入环境中 PAEs 会进一步通过生物富集,放大而最终进入人类血液循环系统。近年来的大量研究表明,邻苯二甲酸酯类具有雌性荷尔蒙的作用,是一种重要的内分泌干扰素^[7-8]。进入人体的 PAEs 会使男性精子数量减少、活动能力低下,干扰男性生殖道的正常发育,以及增加女性患乳腺癌的几率等^[9-10]。中国环境监测总站和美国 EPA 都已将该类化合物列为优先控制污染物,因此,研究广泛存在于环境中的 PAEs 的去除方法具有十分重要的意义。

深度氧化技术能够产生活性极强的羟基自由基(·OH),能够对有机污染物无选择地氧化降解,目前已经引起了人们的广泛关注^[11-13]。而 TiO₂ 光催化作为一种典型的深度氧化技术在实际水处理中有很好的应用价值^[14]。尽管有部分研究工作者对邻苯二甲酸酯类的降解可行性进行了报道^[15],但是目

前的研究都集中的对邻苯二甲酸二甲酯的降解动力学及可行性研究,对二氧化钛光催化降解有机微污染物的机制并没有深入研究。因此,本文以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为研究目标,运用多相光催化降解技术系统地探讨 DMP 在不同催化剂量,溶液初始 pH 值,以及不同底物浓度下的降解动力学的差异,并着重考察了光生空穴,电子以及一系列后续产生的活性氧物种(ROs),如·OH, O₂⁻和 H₂O₂ 等对 DMP 光催化降解的贡献,来阐述二氧化钛光催化降解有机物的机制,为光催化技术在实际中应用提供详细的理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱(岛津 LC-20A),高压汞灯(GGZ-125,上海亚明灯泡厂有限公司, E_{max} = 365 nm), PHS-3B 精密酸度计(上海雷磁仪器厂)。

邻苯二甲酸二甲酯(天津市大茂化学试剂厂, AR); 盐酸和氢氧化钠均为 AR 级; 光催化剂 TiO₂ (Degussa P25)

1.2 试验方法

全部光催化降解实验均采用浓度为 100 μmol·L⁻¹ 的邻苯二甲酸二甲酯溶液。取 150 mL 邻苯二甲酸二甲酯溶液于自制的光催化反应器中,加入一定量的粉末 TiO₂, 蔽光搅拌 30 min,使 TiO₂ 粉末在溶液中分散均匀,达到吸附-脱附平衡。然后开

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN103); 国家自然科学基金项目(40973068); 有机地球化学国家重点实验室专项基金项目(SKLOG2009A02)

作者简介: 安继斌(1984年生),男,硕士研究生,研究方向为光催化环境应用。

*通讯联系人: 安太成,研究员; 冯辉霞,教授。E-mail: fenghx@lut.cn; antc99@gig.ac.cn

收稿日期: 2010-05-04

启紫外灯进行光催化降解实验, 在规定的时间内间隔取样约 3 mL, 0.2 μm 的过滤膜过滤, 然后高效液相色谱进行定量分析。

1.3 分析方法

邻苯二甲酸二甲酯的定量分析用岛津 LC-20A 高效液相色谱分析, 紫外检测器的波长为 229 nm, 分析柱为 Diamonsil C18 反相柱 (250 \times 4.6 mm, 5 μm), 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相组成为 25% 水和 75% 甲醇, 流动相流速为 0.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。邻苯二甲酸二甲酯的浓度可由工作曲线得到; 溶液的 pH 值用 PHS-3B 精密酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 DMP 的光催化降解动力学分析

我们首先研究了 DMP 的光催化降解动力学, 其中催化剂投加量为 1.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液原始 pH 为 6.5 时, DMP 的 TiO_2 光催化降解曲线如图 1。经过 2 小时的光催化降解, DMP 的去除率达 90% 以上。用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述 DMP 的光催化降解, 得到方程: $y = 0.0251 + 0.0193x$ 。研究表明 DMP 的 TiO_2 光催化降解符合假一级动力学, 其中降解速率常数为 0.0193 min^{-1} , 半衰期为 35.9 min。

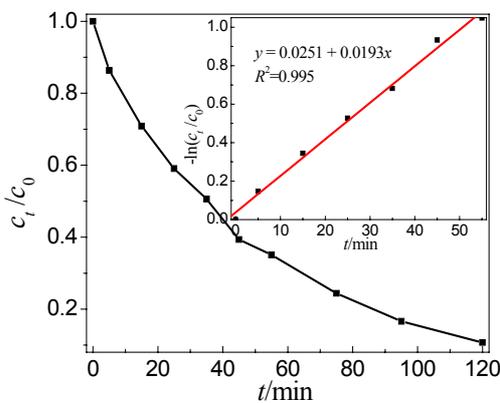


图 1 DMP 的降解动力学曲线

Fig.1 Photocatalytic degradation kinetic of DMP

2.2 催化剂量对 DMP 光催化降解的影响

分别探讨了在催化剂用量为 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 分别对 DMP 光催化降解速率的影响情况, 实验结果如图 2。从图中可以看出, 在初始阶段随着催化剂的增加, 反应速率也增加, 当催化剂投加量为 1.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DMP 的降解速率常数为 0.0179 min^{-1} , 当催化剂投加量增加到 2.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DMP 的降解速率常数达到最大值为 0.0193 min^{-1} , 而随着催化剂用量的进一步增加, DMP 的降解速率常数则降低。这主要是因为增加催化剂的量, 即增加了更多 TiO_2 光催化的活性点位, 反应速率因此加快。然而, 当继续增加催化剂量,

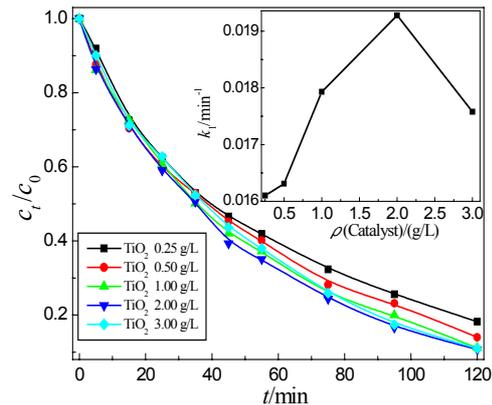


图 2 催化剂量对 DMP 光催化降解速率影响

Fig.2 Effect of TiO_2 dosage on the photocatalytic degradation rate constant of DMP

溶液的透光性变差, 较多的催化剂被遮盖以致接触不到紫外光, 导致所加催化剂未被充分激发; 催化剂量增加也增加了 TiO_2 光催化剂颗粒之间的碰撞几率, 导致光催化过程中的活性点位失活, 这两个因素可能引起了光催化降解速率的降低^[16]。

2.3 溶液 pH 对 DMP 光催化降解的影响

在光催化降解体系中, 溶液 pH 值对不同有机物的光催化降解有不同的影响。因此实验中用盐酸和氢氧化钠分别调节 DMP 溶液的 pH 值, 使得分别为 3.0、5.0、7.0 和 9.0, 在催化剂用量为 2.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时分别考察了不同溶液 pH 值对光催化降解的影响, 实验结果见图 3 所示。从图中可以看出, 在酸性环境中, DMP 的降解速率很慢。这可能是因为溶液 pH 值小于 TiO_2 的等电点 6.3 时, TiO_2 表面带正电荷, 而在酸性环境中 DMP 分子的羧基氧会结合水中的 H^+ 使 DMP 带正电荷。同种电荷的静电排斥作用, 导致 DMP 在光催化剂 TiO_2 的表面难以吸附, 从而使得 DMP 在酸性水溶液中降解速率较慢。随着溶液 pH 的增加, 这种正电荷间的排斥作用会减

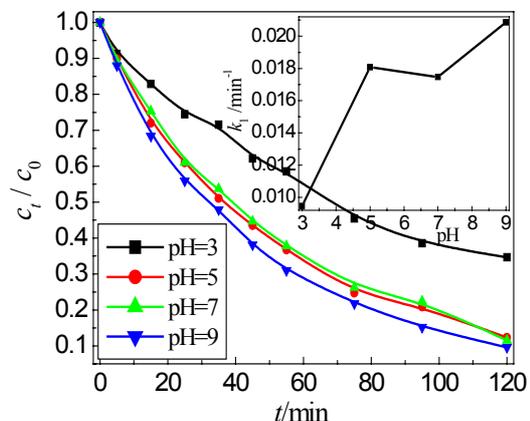


图 3 溶液 pH 对 DMP 光催化降解速率的影响

Fig.3 Effect of pH values on the photocatalytic degradation rate constant of DMP

弱,降解速率有所增加。而当溶液 pH 大于 6.3 时, TiO_2 表面带负电荷,而 DMP 是以中性分子的形式存在于水中,两者之间不存在静电排斥作用。随着 pH 升高,更高浓度的 OH^- 也可以加快 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成^[17],使得 DMP 在碱性条件下具有更高的降解速率。

2.4 溶液初始浓度对 DMP 光催化降解的影响

分别探讨了 DMP 初浓度为 50、100、150、200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对光催化降解的影响,实验结果见图 4。DMP 浓度由 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其反应速率常数由 0.028 6 min^{-1} 降低到 0.010 3 min^{-1} 。这主要是由于,一方面是因为有更多的 DMP 颗粒占据 TiO_2 光催化剂表面的活性点位,导致活性氧物种产率下降;另一方面是因为 DMP 颗粒也会对紫外光有吸收作用,这引起 TiO_2 光催化剂吸收光子数下降,可能会导致活性氧物种产率下降^[18]。这两方面的作用最终会使 DMP 光催化降解速率降低。

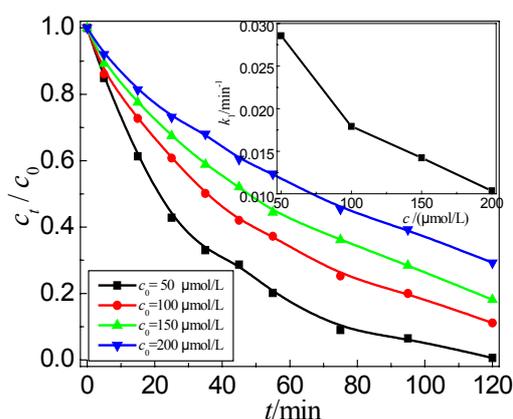


图4 溶液初始浓度对 DMP 降解效果的影响

Fig.4 Effect of initial concentration of DMP on the photocatalytic degradation rate constant of DMP

同时也可以 Langmuir-Hinshelwood 模型很好地描述其光催化吸附和降解过程^[19-21]:

$$k_1 = \frac{kK}{1 + Kc_0} \quad (1)$$

将该公式线性表达式为:

$$\frac{1}{k_1} = \frac{c_0}{k} + \frac{1}{kK} \quad (2)$$

其中: k_1 就是我们前面提到的假一级动力学速率常数 (min^{-1}); 而 k 是内在反应速率常数 ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$); K 是溶液中 DMP 在 TiO_2 表面吸附的 Langmuir-Hinshelwood 吸附常数 (μmol^{-1})。由 $1/k_1$ 对浓度作图得到图 5。从图 5 可以看出, $1/k_1$ 与初始浓度 C_0 之间有很好的线性关系。同时可以从该直线的截距和斜率得出 k 为 2.505 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$, K 为 0.027 4 μmol^{-1} 。由此可知,虽然 DMP 在 TiO_2 表面

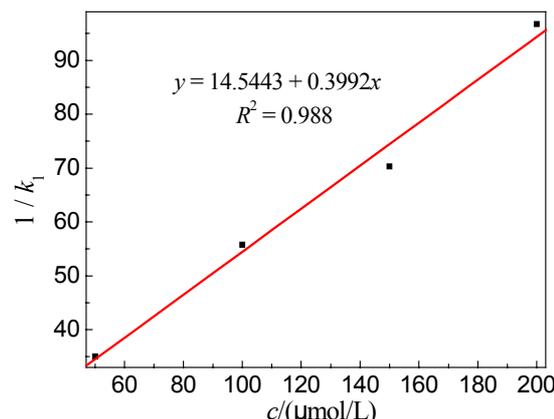


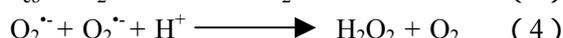
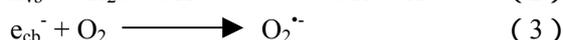
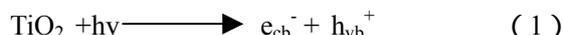
图5 DMP 溶液初始浓度与 $1/k_1$ 的关系

Fig.5 The relationship between initial concentration of DMP and $1/k_1$

的吸附量并不高,但发生在光催化剂 TiO_2 表面的氧化反应,如 h_{vb}^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基对 DMP 的氧化降解在其降解中起主导作用。因此,为了进一步提高其光催化降解的效率,有必要对不同 ROSs 在 DMP 光催化降解速率中的贡献进行进一步的详细研究。

2.5 不同活性物种对 DMP 降解速率的贡献

TiO_2 半导体光催化剂的能带间隙为 3.2 eV,当波长小于 387.5 nm 的电磁波照射 TiO_2 颗粒表面, TiO_2 价带电子受到激发跃迁至导带,因而在价带形成光生空穴 (h_{vb}^+) 和导带形成光生电子 (e_{cb}^-) 对。在水溶液中, h_{vb}^+ 和 e_{cb}^- 又可以与水和氧气发生一系列反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 等活性氧物种,如反应式 (1) ~ (5) ^[12, 22]:



因此在 TiO_2 光催化降解有机物中,参与降解有机物的主要活性物种有 e_{cb}^- , h_{vb}^+ , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 等 5 种。为了了解不同活性物种在光催化降解中的贡献,开展了四组不同条件的光催化降解实验,其中三组实验分别加入 KI、2-丙醇和 N_2 来捕获光催化过程中的生成的各种活性物种。结果见图 6。

e_{cb}^- 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的影响: 在光催化降解实验中, O_2 被认为是一种很好的电子捕获剂^[23]。在试验中通入 N_2 来减少反应中 O_2 的含量 (图 6▲), 光催化降解率明显地降低了。这主要是因为氧气含量的减少, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 活性物种随即减少,同时增加了电子和空穴在 TiO_2 表面的复合率,抑制了光催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 活性物种的产生率。另一方面,反应中没有通入 N_2 (图 6▼), 相当于体系中有充足的 O_2 就有较好的降解率。这是由于 O_2 很好地消耗了导带电子从而抑制了电子与空穴对的复合,反应体系中产生了大量的

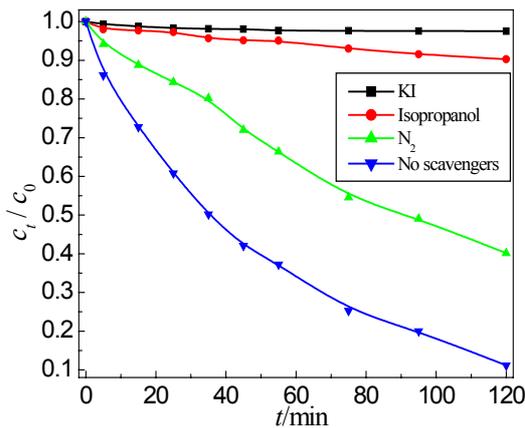


图 6 光催化中不同活性氧物种的贡献

Fig.6 The contribution of different ROSs during photocatalytic degradation process

活性物种,因此 DMP 的降解率较高。由实验结果可知, O_2 在光催化过程中有着不可忽略的作用,它捕获光生电子来抑制电子与空穴对的复合又可以与光生电子反应生成 $O_2^{\cdot-}$ 。但总体来说,在 TiO_2 光催化降解有机物中,以 e_{cb}^- 和 $O_2^{\cdot-}$ 为主的光催化还原半反应对 DMP 的光催化降解速率影响较小。

h_{vb}^+ 和 $\cdot OH$ 的影响:小分子脂肪醇是优良的电子给体,但是反应体系中的光生空穴 (h_{vb}^+) 和羟基自由基 ($\cdot OH$) 都可以将其氧化。光生空穴 (h_{vb}^+) 氧化醇的前提是其必须吸附在 TiO_2 表面,但是少量的醇不足以和大量的 H_2O 和 TiO_2 表面的 $-OH$ 竞争,这种氧化可以忽略,所以说醇俘获的仅仅是溶液本体中均相的羟基自由基 ($\cdot OH$)^[24]。而 I^- 离子可以同时俘获 h_{vb}^+ 和 $\cdot OH$ 自由基^[25]。因此向反应体系中分别加入 2-丙醇和 KI,我们可以得到在不考虑还原半反应对光催化贡献下的 h_{vb}^+ 和 $\cdot OH$ 自由基的贡献。实验结果如图 5, \blacktriangledown 所代表的是 5 种活性物种对 DMP 的降解,其降解速率常数为 0.0193 min^{-1} 。在相似条件下,用 I^- 来捕获 h_{vb}^+ 和 $\cdot OH$,反应速率降低到 0.0004 min^{-1} ;当用异丙醇来捕获 $\cdot OH$,反应速率常数降低到 0.0010 min^{-1} ,表 1 列出了加入不同活性物种淬灭剂后 DMP 的降解速率情况。我们可以根据其速率的比值得到 h_{vb}^+ 和 $\cdot OH$ 对光催化总的贡献为 98%,而 $\cdot OH$ 对光催化的贡献为 95%,所

表 1 淬灭了各种活性物种后 DMP 的降解速率
Table 1 Scavengers used, reactive species quenched, and k for DMP after quenched ROSs

样品名称	淬灭剂	淬灭的活性物种	反应速率/($k \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
DMP	N_2	$O_2^{\cdot-}$	0.0067	0.991
	KI	h_{vb}^+ and $\cdot OH$	0.0004	0.965
Isopropanol		$\cdot OH$	0.0010	0.952
	—	—	0.0193	0.995

以我们可以容易得到 h_{vb}^+ 对光催化的贡献仅为 3%。这说明在 TiO_2 光催化降解 DMP 的过程中, $\cdot OH$ 自由基是降解过程中的主要活性物种,而其它活性物种对光催化的贡献较小。

3 结论

(1) TiO_2 光催化降解 DMP 可以很好地用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述,得到一级动力学方程: $y = 0.0251 + 0.0193x$,其光催化动力学常数为 0.0193 min^{-1} ,降解半衰期为 35.9 min。

(2) 在酸性环境中,DMP 在光催化剂 TiO_2 的表面难以吸附,从而使得 DMP 在酸性水溶液中降解速率较慢。而在碱性环境下, $\cdot OH$ 的生成速率提高了,DMP 的光催化降解速率也随之升高。

(3) TiO_2 光催化降解有机物中主要有 e_{cb}^- , h_{vb}^+ , $\cdot OH$, $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 等 5 种活性物种,各种活性物种对光催化降解率的贡献不同。实验结果表明,在 TiO_2 光催化降解 DMP 的过程中, $\cdot OH$ 为主要的活性物种,其对 DMP 的降解贡献高于 95%,其它活性物种 (e_{cb}^- , h_{vb}^+ , $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2) 对光催化贡献较小。

参考文献:

- [1] 胡晓宇,张克荣,孙俊红,等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(1): 9-14.
HU Xiaoyu, ZHANG Kerong, SUN Junhong, et al. Environmental contamination by phthalates in China[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2003, 13(1): 9-14.
- [2] LIU H, LIANG H C, LIANG Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China[J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 382-388.
- [3] ZENG F, CUI K Y, XIE Z Y, et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 156(2): 425-434.
- [4] 沙玉娟,夏星辉,肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 120-124.
SHA Yujuan, XIA Xinghui, XIAO Xiangqun. Distribution characters of phthalic acid ester in the waters middle and lower reaches of the YellowRiver[J]. China Environmental Science, 2006, 26(1): 1220-124.
- [5] LERTSIRISOPON R, SODA S, SEI K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2009, 21(3): 285-290.
- [6] WANG P, WANG S L, FAN C Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China[J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1567-1572.
- [7] 林兴桃,王小逸,任仁. 环境内分泌干扰物: 邻苯二甲酸酯的研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 286-288.
LIN Xingtao, WANG Xiaoyi, REN Ren. Environmental endocrine disruptors: a study of phthalate esters[J]. Environmental Pollution and Control, 2003, 25(5): 286-288.

- [8] BABICH M A, CHEN S B, GREENE M A, et al. Risk assessment of oral exposure to diisononyl phthalate from children's products[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, 40(2): 151-167.
- [9] JAROSOVA A. Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain[J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2006, 24(5): 223-231.
- [10] MATSUMOTO M, HIRATAI K M, EMA M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 50(1): 37-49.
- [11] TUERK J, SAYDER B, BOERGERS A, et al. Efficiency, costs and benefits of AOPs for removal of pharmaceuticals from the water cycle[J]. *Water Science and Technology*, 2010, 61(4): 985-993.
- [12] AN T C, YANG H, SONG W H, et al. Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO₂ Heterogeneous Catalysis[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(7): 2569-2575.
- [13] AN T C, YANG H, LI G Y, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 94(3/4): 288-294.
- [14] GONZALEZ O, NAVARRO M, BAYARRI B, et al. Pollutants removal in wastewaters by advanced photooxidation processes[J]. *Afinidad*, 2007, 64(528): 171-176.
- [15] 金朝晖, 黄国兰, 柴英涛, 等. 水体表面微层中酞酸酯的光降解研究[J]. *环境化学*, 1999(2): 109-114.
JIN Zhaohui, HUANG Guolan, CHAI Yingtao, et al. Photodegradation of phthalic acid esters in water surface microlayer[J]. *Environmental Chemistry*, 1999(2): 109-114.
- [16] WONG C C, CHU W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(8): 981-987.
- [17] GALINDO C, JACQUES P, KALT A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: Comparative mechanistic and kinetic investigations[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 130(1): 35-47.
- [18] YANG L, YU L E, RAY M B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis[J]. *Water Research*, 2008, 42(13): 3480-3488.
- [19] CALZA P, MEDANA C, PAZZI M, et al. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 53(1): 63-69.
- [20] BEHNAJADY M A, MODIRSHAHLA N, HAMZAVI R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1/3): 226-232.
- [21] DANESHVAR N, RABBANI M, MODIRSHAHLA N, et al. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 168(1/2): 39-45.
- [22] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [23] BAMWENDA G R, UESIGI T, ABE Y, et al. The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 205(1/2): 117-128.
- [24] ZHANG X, SUN D D, LI G, et al. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO₇ in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 199(2/3): 311-315.
- [25] MARTIN S T, LEE A T, HOFFMANN M R. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(10): 2567-2573.

The contribution of different reactive species to the kinetics of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in water

AN Jibin^{1,2}, FENG Huixia^{1*}, YANG Hai^{2,3}, GAO Yanpeng^{2,3}, LI Guiying², AN Taicheng^{2*}

1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate (DMP) has been investigated in TiO₂ aqueous suspension, and the effects of the catalyst amount, initial pH value, and initial concentration on the photocatalytic degradation rates were also measured. The results show that the disappearance of DMP follows approximately a pseudo-first-order kinetics by using Langmuir-Hinshelwood kinetic model to describe the photocatalytic degradation of DMP. The further experiments of the reactive oxygen species (ROs) indicated that •OH radical were responsible for the major degradation of DMP, and its contribution from 94%, while other ROs (e_{cb}⁻, h_{vb}⁺, O₂⁻ and H₂O₂) play a minor contribution to the degradation rate.

Key words: photocatalysis; dimethyl phthalate; degradation; kinetics; reactive oxygen species