

基于紫外 LED 阵列光催化降解抗生素的研究

马立哲¹, 季 邦², 杨 洲^{2*}, 黄权锋¹, 赵文锋^{1*}

1. 华南农业大学电子工程学院, 广东 广州 510642

2. 华南农业大学工程学院, 广东 广州 510642

摘 要 抗生素的大量使用对生态环境造成巨大的影响, 光催化技术具有操作简单且无二次污染等特点被广泛应用于污染物的降解。在光催化降解抗生素过程中, 光源对其降解效率至关重要, 与传统的汞灯催化光源相比, 紫外 LED 技术具有更高的能源效率及更低的功耗, 使光催化工艺发生了巨大的变化。首先建立基于紫外 LED 阵列的光催化平台, 采用光栅光谱仪和紫外照度计对 LED 阵列光源光谱特性及装置内光场分布进行测量分析。结果显示紫外 LED 光源波长介于 265~295 nm 之间, 其主波长为 275 nm, 由于光场叠加效果, 光照强度随着装置径向位置距离的增大而明显增大, 装置轴向位置光照强度分布较为均匀; 其次通过三维超景深显微镜、UV-Vis 光谱测量技术对 P25 型光催化剂的粒子结构进行表征分析, 同时使用半导体求导公式对 TiO₂ 粉末进行禁带分析, 结果显示 TiO₂ 为球形, 由于空气中相对湿度过大, 水在 TiO₂ 微粒表面的润湿性加强了微粒间的粘附力, 因此有团聚现象产生, 其禁带宽度为 3.1 eV; 最后以紫外 LED 阵列和高压汞灯为催化光源, P25 型 TiO₂ 为催化剂分别对甲基橙、磺胺类抗生素进行光催化降解, 使用紫外-可见分光光度计测量降解过程中的吸收光谱曲线, 进而对抗生素降解率进行分析。结果表明, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶在紫外 LED 阵列为光源条件下均能够被降解, 分别经过 160 和 240 min 的催化降解过程后, 降解率分别达到 70% 和 36%, 符合一级动力学方程, 经计算 LED 阵列光源与汞灯对甲基橙的降解动力学常数分别为 -0.007 5 和 -0.113 5 min⁻¹, 对磺胺二甲嘧啶的降解动力学常数分别为 -0.001 9 和 -0.019 4 min⁻¹。因此对甲基橙和磺胺二甲嘧啶进行降解时, 汞灯降解速率高于紫外 LED 阵列; 由于紫外 LED 阵列和汞灯系统在催化降解污染物过程中功率和其与反应器中轴线距离不同, 对两种光源的抗生素降解效率建立评价方法, 即对紫外 LED 和汞灯以单位功率为标准进行距离降解效率分析, 对于甲基橙, 汞灯在单位功率下的距离降解效率高于紫外 LED, 但对于抗生素, 紫外 LED 阵列的距离降解效率明显高于汞灯。依据以上各类光谱分析和应用结果, 紫外 LED 阵列是一种有竞争力的光催化应用替代光源, 此技术的广泛应用为抗生素的降解提供新途径。

关键词 紫外 LED 阵列; 光催化; 抗生素; 光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2894-07

引 言

抗生素是目前针对人体治疗应用最广泛的药物之一。抗生素等药品化合物大量存在于环境中, 在地表水、地下水、污水废水甚至饮用水中都能观察到这些化合物^[1-2]。近年来, 由于抗生素的大量使用, 抗生素耐药性细菌种类与数量不断增加, 与此同时, 水环境中的抗生素含量亦在不断攀升^[3-5]。

目前降解抗生素的方法主要有生物处理法、氯化法、电化学处理法、吸附法、薄膜法、光催化氧化法等, 在各种去除有机污染物的技术中, 由于光催化氧化法降解污染物过程操作简单, 且能有效避免对环境二次污染, 因而光催化技术引起了越来越多的关注^[6-7]。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 单晶电极光催化性能, TiO₂ 以其无毒且价格低廉等优点被广泛应用于光催化领域, 引导人们进入光催化领域的新时代, 在此之后半导体光催化理论和技术成了研究热

收稿日期: 2018-07-24, 修订日期: 2018-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51675189)、广东大学生科技创新培育专项资金项目(Pdjh0077), 广州市科技计划项目(201605030013)资助

作者简介: 马立哲, 1994 年生, 华南农业大学电子工程学院硕士研究生 e-mail: 15670010927@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zwf555@scau.edu.cn; yangzhou@scau.edu.cn

点^[8-10]。此后研究人员合成多种光催化剂并测试了它们对水环境中各种去除低浓度有机污染物及水环境中微生物细菌^[11-13]。

光催化降解污染物反应器主要是使用传统的紫外线照射源(如,汞灯),传统的紫外线照射源光效和辐射度高,同时存在长时间运行时的功率不稳定、运行温度高、寿命较短等问题,这导致无法进行连续性的光催化反应^[14]。近年来,随着半导体技术的不断发展,开发出以电致发光形式低成本、环境友好的紫外 LED,因此在光催化领域内传统汞灯逐渐被安全、高效的 UV-LED 辐射源替代^[15-18]。Miguel Martin-Sómer 等^[19]以 TiO_2 为光催化剂,甲醇、大肠杆菌为被降解物将紫外 LED 与汞灯做了对比,结果表明使用多颗紫外 LED 提高催化装置内光均匀性的同时,每千瓦时的反应速率也随之提高。目前,很少研究进行紫外 LED 阵列技术与汞灯对比分析并降解抗生素报道。

本文设计了一套便捷的基于紫外 LED 阵列光催化反应器,测量分析了 LED 阵列光源光谱和反应器内部光场分布,以甲基橙、磺胺二甲嘧啶为催化对象,与高压汞灯进行对比完成光催化降解实验,建立紫外 LED 阵列催化降解效率评价方式。

1 实验部分

1.1 光催化反应器的研制

光催化反应在自制悬浮式光反应器中进行,如图 1 所示,装置内置两块紫外 LED 阵列光辐射模块。为保证装置内光照均匀,紫外 LED 平行固定在反应通道的两侧,作为光催化反应器内部光源发射中心。采光面积与体积之比为 39.7 m^{-1} ,石英试管总体积为 0.13 L 。

1.2 光催化降解甲基橙、磺胺二甲嘧啶研究

半导体材料受到等于或大于禁带宽度的光照射时,激发价带上的电子(e^-)跃迁到导带,同时在价带产生空穴(h^+),被激发的电子和空穴具有强氧化性及还原性,在电场的作用下迁徙到半导体粒子表面,其与表面吸附的水分子及氧气反应,进一步生成高活性自由基,自由基与被降解物反应,最终将其氧化生成二氧化碳和水^[20]。

本文以甲基橙(MO)、磺胺二甲嘧啶(SM_2)为目标催化剂,P25 型 TiO_2 [表面积为 $(50 \pm 15) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,粒径为 21 nm]为催化剂进行研究。分别称取 4 和 10 mg 甲基橙、磺胺二甲嘧啶粉末溶解于 500 mL 溶液中,配制成 8 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液和磺胺二甲嘧啶溶液。分别量取 60 mL 甲基橙、磺胺二甲嘧啶溶液置于石英试管中,并加入 10 mg P25 型 TiO_2 催化剂于上述两种溶液中,置于磁力搅拌器中溶解搅拌 5 min ,之后置于暗反应中 30 min 密封保存,使催化剂分别与甲基橙和磺胺二甲嘧啶溶液吸附平衡,之后对其进行分离离心,吸取上层清液标定其初始吸光度。用紫外 LED 进行光催化降解实验,实验过程中汞灯及紫外 LED 分别距离试管中轴线 42 和 2.3 cm ,保持对溶液磁力搅拌,每隔 30 min 取样 10 mL 溶液至 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的离心机中离心分离 30 min ,然后吸取上层清液,对其进行吸光度测量,

并计算光催化降解效率。

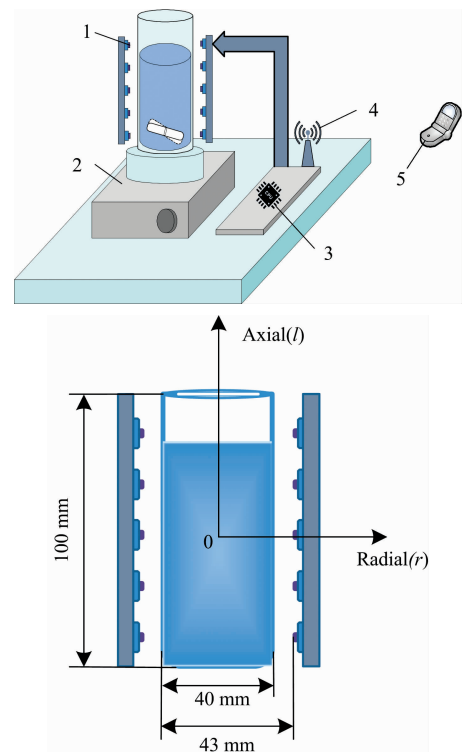


图 1 光催化反应器

- 1: 紫外 LED; 2: 磁链搅拌器; 3: 微控制器;
4: 无线传输模块; 5: 手机控制端
(a): 紫光 LED 阵列; (b): 光催化反应器示意图

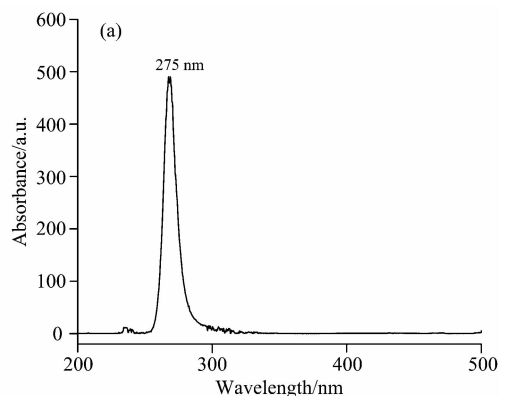
Fig. 1 Photocatalytic reactor

- 1: UV-LED; 2: Magnetic stirrers; 3: Microcontroller;
4: Wireless transmission module; 5: Mobile control terminal
(a): UV-LED array; (b): Photocatalytic reactor diagram

2 结果与讨论

2.1 阵列紫外 LED 光源特性

将 10 颗紫外 LED 焊接在电路板上,并将其与微控制器连接。其中紫外光源为 C 波段 UV-LED(深圳永霖光电,中国),在黑暗环境中通过 WGD-8/8A 光栅光谱仪(港东科技,中国)测定其发射光谱,如图 2(a)所示,紫外 LED 的发射光谱在 $270 \sim 280 \text{ nm}$ 之间,其主波长为 275 nm 。



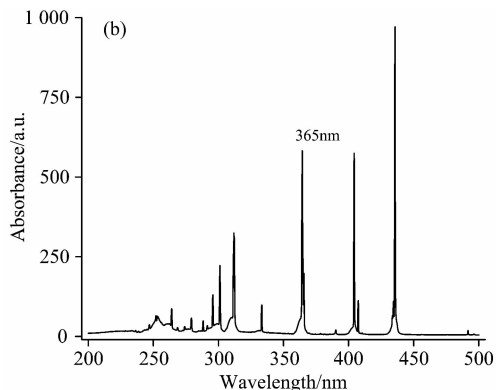


图 2 紫外 LED 与高压汞灯发射光谱

(a): 紫外 LED 发射光谱; (b): 高压汞灯发射光谱

Fig. 2 UV-LED and high pressure mercury lamp emission spectrum

(a): UV-LED emission spectrum;

(b): Emission spectrum of high pressure mercury lamp

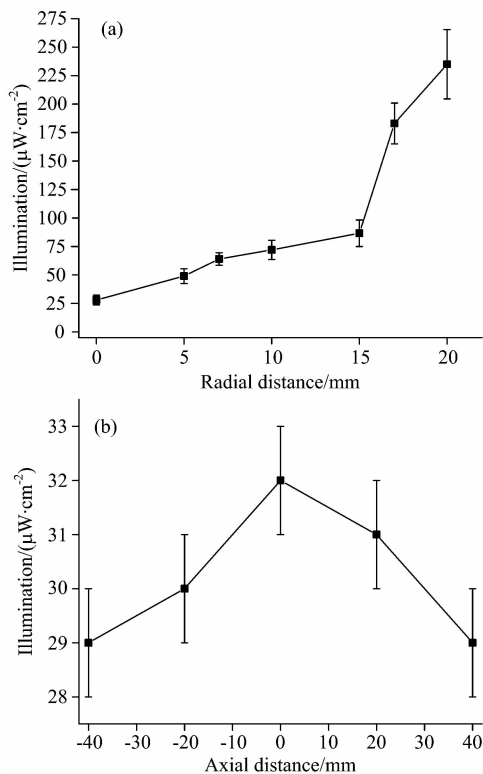


图 3 阵列 LED 场强分布图

(a): 径向位置光强曲线; (b): 轴向光强曲线

Fig. 3 Array LED field intensity distribution diagram

(a): Radial position light intensity curve;

(b): Axial position light intensity curve

使用同样方法对高压汞灯发射光谱进行测量, 高压汞灯发射光谱如图 2(b)所示。高压汞灯在 200~500 nm 之间存在多个吸收峰, 但其在 TiO₂ 吸收波段内主波长为 365 nm。

通过紫外线照度计(上海梅颖浦仪器仪表, 中国)测定其

光照强度, 该照度计在 200~320 nm 波段具有平坦的光谱响应, 且测量范围为 0.1~30 000 μW·cm⁻², 可以直接测定紫外光照强度^[21]。采用多点方式对装置内的紫外光照强度进行测量, 结果如图 3 所示。

在径向位置和轴向位置分别检测紫外 LED 光照强度。径向位置距离紫外 LED 2~20 mm 处进行光照强度检测, 检测结果表明, 由于光场叠加效应, 随着径向距离增大, 其光照强度呈指数式增加, 介于 25~225 μW·cm⁻²之间。轴向位置紫外 LED 光照强度分布较为均匀, 介于 29~32 μW·cm⁻²之间, 中部光照强度最大。在距紫外 LED 23 mm 处, 光照强度平均值为 30 μW·cm⁻²。

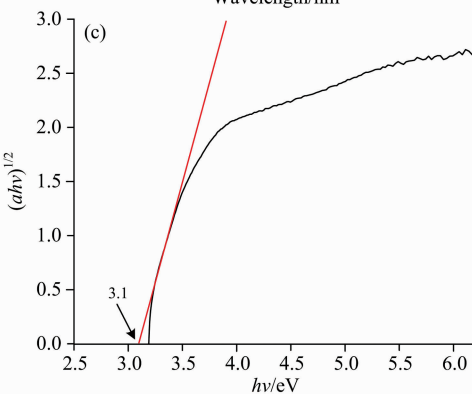
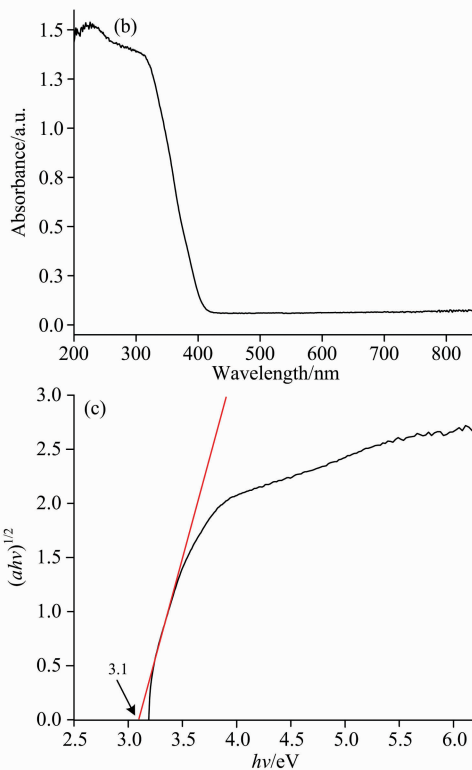


图 4 TiO₂ 催化剂特性表征

(a): TiO₂ 超景深显微形貌(×100);
 (b): TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱;
 (c): TiO₂ 催化剂禁带宽度

Fig. 4 Characterization of TiO₂ catalyst

(a): Image of TiO₂ ultra depth microscope (×100);
 (b): UV-Vis absorption spectra of TiO₂;
 (c): Band gap of TiO₂ catalyst

2.2 TiO₂ 催化剂特性分析

以工业生产的 P25 型 TiO₂ 催化剂进行催化降解实验。使用 VHX-900F 超景深显微镜(基恩士, 日本)对 TiO₂ 粉末进行观察, 如图 4(a)所示。图 4(a)给出了 TiO₂ 催化剂在放大 100 倍下的形态图, 图中可以看出 TiO₂ 为球形, 有团聚现象存在, TiO₂ 粒子在空气中的团聚原因是因为空气中相对湿度过大, 水在 TiO₂ 微粒表面的润湿性加强了微粒间的粘附力。通过对 TiO₂ 粒子进行测量, 得出其团聚颗粒半径为 60~180 μm。

使用半导体求导公式对 TiO₂ 粉末进行禁带分析: TiO₂ 催化剂吸光度曲线如图 4(b)所示, 光吸收边缘接近 380 nm。

$$ah\nu = c(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式(1)中, a 为吸收系数(吸收度); h 是普朗克常数; ν 为光的频率(为光速与波长的比值); E_g 为光隙。以 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 画出曲线后采用外推法, 在拐点处做切线, 外推至 X 轴, 与轴的交点即为样品的禁带宽度, 如图 4(c)所示, 禁带宽度为 3.1 eV, 与文献描述 P25 性能较为一致^[22-23]。

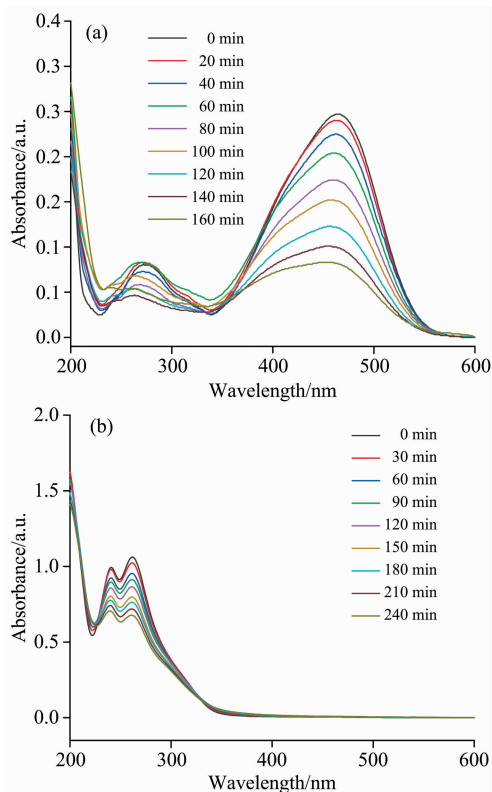


图 5 紫外 LED 催化降解曲线

(a): 甲基橙降解曲线; (b): 磺胺二甲嘧啶降解曲线

Fig. 5 UV-LED catalytic spectra

(a): MO degradation curve; (b): SM₂ degradation curve

2.3 LED 阵列与汞灯降解结果

在本实验中, 首先进行空白测试, 即在不加催化剂的情况下直接光解甲基橙、磺胺二甲嘧啶。分别向石英试管内添加 8 和 20 mg · L⁻¹ 的甲基橙、磺胺二甲嘧啶溶液, 通过设定不同的催化时间, 改变溶液在紫外光照条件下的时间, 从而

得到不同降解程度的溶液。利用可见光谱仪分别测定溶液在波长为 475 和 262 nm 下的 UV-Vis 谱^[24]。

结果表明, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶溶液在紫外 LED 照射下几乎无降解, 原因是甲基橙、磺胺二甲嘧啶无法直接吸收主波长为 275 nm 的紫外光; 在相同条件下加入 TiO₂ 催化剂反应过程中, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶均可得到不同程度的降解, 降解曲线如图 5 所示。甲基橙和磺胺二甲嘧啶降解率分别达到 70% 和 36%。因此在紫外 LED 光催化反应过程中, 甲基橙及磺胺二甲嘧啶的降解反应是由紫外 LED 光源与 TiO₂ 催化剂共同作用完成的。

在功率为 250 W, 主波长为 365 nm 的高压汞灯为光源条件下进行 240 min 催化反应, 其降解曲线如图 6 所示。由图可知, 在不添加催化剂情况下, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶在高压汞灯的照射下可发生分解。最终其在无催化剂条件下, 光照 160 和 240 min, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶降解率仅达 10% 和 53%; 在 TiO₂ 催化剂和高压汞灯作用下, 光照 30 min, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶降解率可达 90% 和 41.4%, 分别在 160 和 240 min 内几乎完全降解, 降解率达到 93% 和 99.9%, 降解率曲线如图 7 所示。

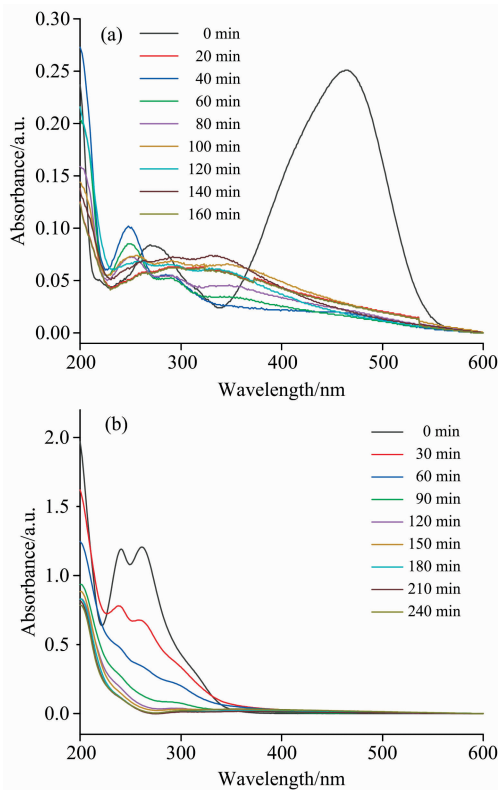


图 6 高压汞灯催化降解曲线

(a): 甲基橙降解曲线; (b): 磺胺二甲嘧啶降解曲线

Fig. 6 Catalytic spectrum of high-voltage mercury lamp

(a): MO degradation curve; (b): SM₂ degradation curve

对甲基橙与磺胺二甲嘧啶降解反应分别间隔 20 和 30 min 取样测定, 利用下式计算光催化降解率。

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 m_0 为反应前甲基橙、磺胺二甲嘧啶吸光度; m_1 为某时刻甲基橙、磺胺二甲嘧啶吸光度。

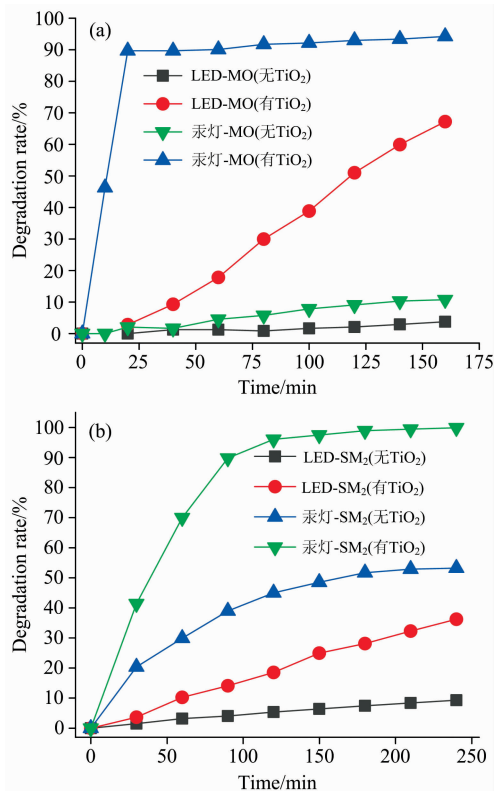


图 7 两种光源下降解率曲线

(a): 甲基橙降解率曲线; (b): 磺胺二甲嘧啶降解率曲线

Fig. 7 Two descent solution rate curves of light source

(a): Degradation rate curve of MO; (b): Degradation rate curve of SM₂

2.4 LED 与汞灯光催化降解反应动力学

在上述实验条件下,以甲基橙、磺胺二甲嘧啶在暗吸附 30 min 后的浓度作为甲基橙和磺胺二甲嘧啶的初始浓度进行动力学分析。通过紫外可见分光光度计 UV-2600 (岛津,日本)测得甲基橙和磺胺二甲嘧啶在紫外光催化降解下的吸光度,并分别计算其最终浓度与初始浓度之比。如图 8 所示,拟合后浓度比的对数与时间呈良好的线性关系,符合 LANGMUIR-HINSHLWOOD 模型。拟合方程如式(3)所示。

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k'kc}{1+kc} \quad (3)$$

当催化反应的底物浓度 $kc \ll 1$ 时,可对方程(3)进行简化,简化结果如式(4)所示

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c \quad (4)$$

方程(4)成为伪一级动力学方程,其中, k_1 为伪一级动力学常数, c 为反应物浓度。

可以通过浓度对比数对时间作图求得伪一级动力学常数 (k_1),经计算 LED 阵列光源与汞灯对甲基橙的降解动力学常数分别为 -0.0075 和 -0.1135 min^{-1} ,对磺胺二甲嘧啶的降解动力学常数分别为 -0.0019 和 -0.0194 min^{-1} 。由

此可见对甲基橙和磺胺二甲嘧啶进行降解时,汞灯降解速率高于紫外 LED。

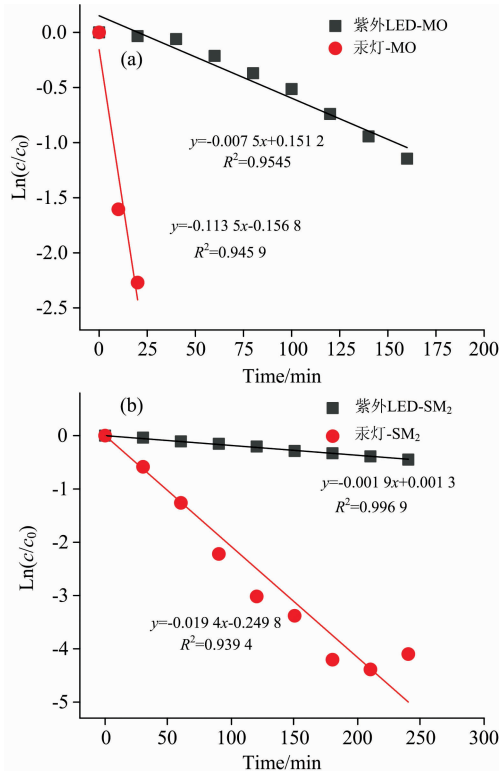


图 8 光催化降解甲基橙和磺胺二甲嘧啶的伪一级动力学方程拟合

(a): 甲基橙反应动力学; (b): 磺胺二甲嘧啶反应动力学

Fig. 8 The fitting of photocatalytic degradation of MO and SM₂ pseudo first-order kinetic equation

(a): Reaction kinetics of MO; (b): Reaction kinetics of SM₂

2.5 阵列 LED 与汞灯催化降解对比分析

催化降解过程中催化光源选用高压汞灯(250 W)和紫外 LED(单颗功率 0.24 W),分别放置在距离试管中轴线 420 和 23 mm 处进行催化实验,其中紫外 LED 电路总功率为 2.4 W。考虑光照强度随功率的增大而增大,随距离的增大而减小,为描述催化剂对光源的利用率,采用式(5)计算单位功率下距离降解效率 $s\%$,单位功率下甲基橙和磺胺二甲嘧啶距离降解效率曲线如图 9 所示。

$$s\% = \frac{c\% \times d}{p} \quad (5)$$

式中: $c\%$ 为某时刻甲基橙和磺胺二甲嘧啶的降解率; d 为光源与试管中轴线距离; p 为光源功率。

由图 9 可知,由于汞灯降解甲基橙和抗生素速率很快,曲线先急剧上升,后趋于平缓,对其分别降解进行至 20 和 150 min 时,甲基橙和抗生素已基本被完全降解。如在单位功率情况下,20 min 分解甲基橙时,汞灯和紫外 LED 阵列的距离降解效率为 $1.8\% \cdot \text{mm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $0.2\% \cdot \text{mm} \cdot \text{W}^{-1}$,汞灯降解速度快,并且甲基橙分解完毕。而在 150 min 分解抗生素时,汞灯和紫外 LED 阵列的距离降解效率为 $1.2\% \cdot \text{mm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $2.4\% \cdot \text{mm} \cdot \text{W}^{-1}$,此情况下紫外 LED 的距离

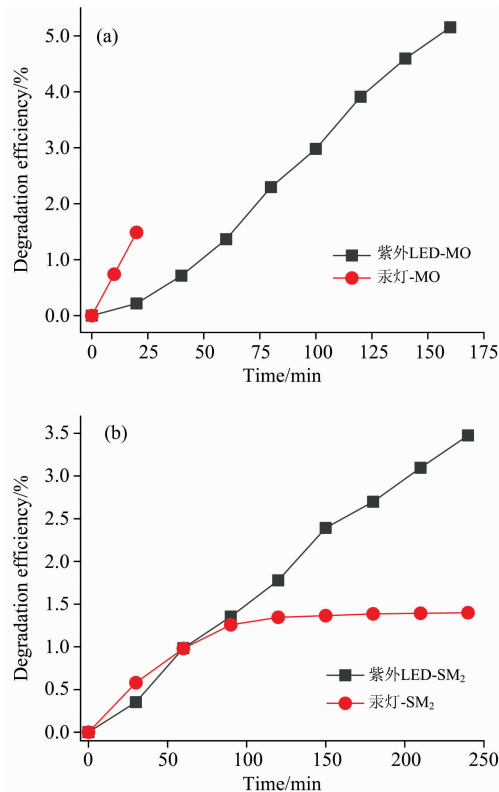


图 9 单位功率下 LED 和汞灯的距离降解效率曲线

(a): 单位功率下 MO 的距离降解效率;

(b): 单位功率下 SM₂ 的距离降解效率

Fig. 9 Unit distance degradation efficiency curves of UV-LED and mercury lamp under unit power

(a): Unit distance degradation efficiency of MO under unit power;

(b): Unit distance degradation efficiency of SM₂ under unit power

References

- [1] Eslami H, Ehrampoush M H, Falahzadeh H, et al. *AMB Express*, 2018, 8(1): 3.
- [2] Szczepanik B, Słomkiewicz P. *Applied Clay Science*, 2016, 124-125: 31.
- [3] Jallouli N, Pastrana-Martínez L M, Ribeiro A R, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 976.
- [4] Taghavi M, Ghaneian M T, Ehrampoush M H, et al. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2018, 190(4): 188.
- [5] Dunlop P S M, Ciavola M, Rizzo L, et al. *Catalysis Today*, 2015, 240: 55.
- [6] Davididou K, McRitchie C, Antonopoulou M, et al. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(1): 269.
- [7] Selishchev D S, Kolobov N S, Bukhtiyarov A V, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 214.
- [8] Oseghe E O, Ofomaja A E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 360: 242.
- [9] Xia B, Yao J, Han C, et al. *Chemical Papers*, 2018, 72(2): 359.
- [10] CAO Wen-xiao, WU Cheng-juan, LEI Tao, et al (曹文晓, 吴成娟, 雷涛, 等). *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2018, 39(7): 1194.
- [11] Venieri D, Gounaki I, Bikouvaraki M, et al. *Journal of Environmental Management*, 2017, 195: 140.
- [12] Moreira N F F, Sousa J M, Macedo G, et al. *Water Research*, 2016, 94: 10.
- [13] CHEN Shao-ru (陈韶蕊). *Journal of Hebei University of Science and Technology (河北科技大学学报)*, 2017, 38(5): 453.
- [14] Izadifard M, Achari G, Langford C H. *Catalysts*, 2013, 3(3): 726.
- [15] Jamali A, Vanraes R, Hanselaer P, et al. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2013, 71(9): 43.
- [16] Kai S, Mohseni M, Taghipour F. *Water Research*, 2016, 94: 341.
- [17] Ibrahim M A, Macadam J, Autin O, et al. *Environmental Technology*, 2014, 35(4): 400.
- [18] CHEN Fu-qiang, HUANG Hong, SU Jia-hui, et al (陈富强, 黄鸿, 苏嘉辉, 等). *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2016,

降解效率高于汞灯。

3 结论

以紫外 LED 阵列为催化光源建立了光催化降解抗生素平台。使用光栅光谱仪、紫外照度计对装置内紫外 LED 进行分析, 并对甲基橙、磺胺二甲嘧啶进行光催化降解实验。分析表明, 紫外 LED 光源波长介于 265~295 nm, 其主波长为 275 nm, 由于光场叠加原理, 光照强度随着装置径向位置距离的增大而明显增大, 装置轴向位置中部光照强度最大, 以 P25 型 TiO₂ 为催化剂, 紫外 LED 为催化光源, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶分别持续降解 160 和 240 min, 其降解率达到 70% 和 36%。通过三维超景深显微镜、UV-Vis 技术对光催化剂结构进行分析, 使用半导体求导公式对 TiO₂ 粉末进行禁带分析, 结果显示 TiO₂ 为球形, 由于空气中相对湿度过大, 水在 TiO₂ 微粒表面的润湿性加强了微粒间的粘附力, 因此有团聚现象产生, 禁带宽度为 3.1 eV。对甲基橙、磺胺二甲嘧啶在紫外 LED 和汞灯为光源催化下的降解动力学进行了研究。研究表明, 甲基橙和磺胺二甲嘧啶的降解过程符合一级动力学方程, 经计算, 紫外 LED 阵列光源与汞灯对甲基橙的降解动力学常数分别为 -0.007 5 和 -0.113 5 min⁻¹, 对磺胺二甲嘧啶的降解动力学常数分别为 -0.001 9 和 -0.019 4 min⁻¹, 因此在汞灯为光源对甲基橙和磺胺二甲嘧啶的降解速率更快, 但在单位功率情况下, 对于甲基橙, 汞灯在单位功率下的距离降解效率高于紫外 LED, 但对于抗生素, 紫外 LED 阵列的距离降解效率明显高于汞灯。装置内紫外 LED 与传统高压汞灯相比, 具有更低的能耗及更高的降解效率, 是一种有竞争力的光催化应用替代光源。

47(s1): 138.

- [19] Martín-Sómer M, Vega B, Pablos C, et al. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 221: 258.
- [20] Di J, Chen C, Yang S Z, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14144.
- [21] SHANG Jian-li, ZONG Zhi-fang, SONG Dong-yi, et al(尚建丽, 宗志芳, 宋冬毅, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(6): 1728.
- [22] Wang G, Chen Q, Xin Y, et al. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1903.
- [23] Di J, Xiong J, Li H, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704548.
- [24] Yu Z, Moussa H, Liu M, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 970.

Study of Photocatalytic Degradation of Antibiotics Based on UV-LED Array

MA Li-zhe¹, JI Bang², YANG Zhou^{2*}, HUANG Quan-feng¹, ZHAO Wen-feng^{1*}

1. College of Electronic Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

2. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

Abstract The heavy use of antibiotics has caused great damage to the ecological environment. Photocatalytic technology is widely used in the degradation of pollutants because it is easy to operate and will not harm the environment again. In the process of photocatalytic degradation of antibiotics, the choice of light source is very important for the degradation efficiency of antibiotics. Compared with mercury lamps, which are usually used as photocatalytic light sources, UV-LED have higher energy efficiency and lower energy consumption. Therefore, the application of UV-LED technology has brought about huge changes in the photocatalytic process. First, this paper establishes a photocatalytic platform based on UV-LED array. The spectral characteristics of the LED array light source and the light field distribution in the device are measured and analyzed by a grating spectrometer and an UV illuminometer. The results show that the wavelength of the UV-LED source is between 265 and 295 nm, and its dominant wavelength is 275 nm. Due to the influence of the superposition of the light field, the radial intensity of the device increases significantly with the increase of the radial distance. The distribution of light intensity at the axial position is relatively uniform; Secondly, the particle structure of P25 photocatalyst is characterized by 3D microscope with super wide depth of field and UV-Vis technology. At the same time, the semiconductor derivative formula is used to analyze the band gap of P25. The results showed that the TiO₂ was spherical. Due to the excessive relative humidity in the air, the moisture on the surface of TiO₂ enhances the adhesion among particles. Therefore, the TiO₂ particles have agglomeration. And the band gap of TiO₂ is 3.1 eV. Finally, UV-LED and high pressure mercury lamp are used as the catalytic light source. Photocatalytic degradation of methyl orange (MO) and sulfonamides (SM₂) using P25 as a catalyst. Ultraviolet-visible spectrophotometer is used to measure the absorbance in the degradation process, and the degradation rate of antibiotics is further analyzed. The results showed that MO and SM₂ could be degraded under UV-LED array. After the catalytic degradation process of 160 and 240 min, the degradation rates reached 70% and 36%. It conformed to the first order kinetic equation. The degradation kinetics constants of MO by LED array light source and mercury lamp were -0.0075 and -0.1135 min^{-1} . The degradation kinetics constants of SM₂ were -0.0019 and -0.0194 min^{-1} . Therefore, the degradation rate of the mercury lamp is higher than that of UV-LED array in case of degradation analysis of MO and SM₂. In catalytic degradation of pollutants, UV-LED arrays and mercury lamp systems differ in power and in distance from the axis of the reactor, and an evaluation method for the degradation efficiency of antibiotics under two light sources was established. Distance degradation efficiency of UV-LED and mercury lamp at unit power standard was adopted in this paper. For MO, distance degradation efficiency of mercury lamp at unit power is larger than that of ultraviolet LED. For SM₂, distance degradation efficiency of the UV-LED array is larger than that of the mercury lamp. Based on the results of various spectral analysis and application above, UV-LED array is a competitive alternative to light source for photocatalytic. The widespread application of this technology provides a new way to degrade antibiotics.

Keywords UV-LED; Photocatalysis; Antibiotic; Spectrum

* Corresponding authors

(Received Jul. 24, 2018; accepted Dec. 5, 2018)