



3 种活性钛网阳极电化学降解水中阿特拉津

伍梦琳, 周舒, 郑飞予, 艾莎莉, 智丹[✉], 周耀渝

湖南农业大学环境与生态学院, 长沙 410128

摘要 阿特拉津(atrazine, ATZ)等有机杀虫剂的大量生产和使用对水生态安全造成威胁, 其可被电化学阳极氧化技术有效降解和矿化。为探究水中 ATZ 电化学降解效率、能耗与反应路径, 以多孔钛网为基板制备 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极, 开展电化学降解和矿化水中 ATZ 研究, 分析了 3 种钛网阳极表面结构特征和电化学性能; 比较和评估 3 种钛网阳极电化学降解 ATZ 效率、溶液总有机碳(TOC)去除率、反应能耗; 考察了电流密度、ATZ 初始质量浓度、溶液初始 pH 等反应参数对 ATZ 降解效率的影响; 探究了 ATZ 电化学降解中间产物及反应路径。结果表明: Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极表面活性组分覆盖致密、均匀, 其电析氧电位为 Ti/Ti₄O₇ (2.4 V)>Ti/PbO₂ (1.98 V)>Ti/RuO₂-IrO₂ (1.48 V); 3 种钛网阳极电化学降解和矿化 ATZ 效率较高, ATZ 的降解率和溶液 TOC 去除率分别为 85.45%~96.3% 和 48.7%~69.8%, 其中 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极对 ATZ 和 TOC 去除率可达 96.3% 和 69.8%; 与 Ti/RuO₂-IrO₂ 和 Ti/PbO₂ 相比, Ti/Ti₄O₇ 稳定性较好, 反应能耗(221.4 kWh·kg⁻¹)较低; ATZ 电化学降解率随电流密度增大而升高、随 ATZ 初始质量浓度和溶液初始 pH 的增大而降低; 水中 ATZ 电化学降解产生 A(C₈H₁₅N₅O, m/z=198.24), A 继续氧化生成 B(C₈H₁₅N₅O₂, m/z=214.22)、C(C₇H₁₃N₅O₃, m/z=216.20)、D(C₆H₁₀N₄O₃, m/z=187.20)、E(C₃H₃N₃O₄, m/z=146.07)、F(C₃H₃N₃O₅, m/z=162.07) 等中间产物。

关键词 阿特拉津; 电化学氧化; 钛网阳极; 降解效率; 反应路径

阿特拉津(Atrazine, ATZ)是一种广泛应用于农业的持久性三嗪类除草剂, 具有分子结构稳定、半衰期较长、高流动性、低挥发性和高度化学稳定性等特点, 易从农田迁移到地表水进而渗入地下水, 威胁水土生态安全^[1]。目前, ATZ 在全球和中国的年使用量分别可达 70 000~90 000 t^[2] 和 1 000~1 500 t^[3], 在地表水、地下水、用于公共供水的水库、湖泊、海洋、以及偏远地区的冰川中已频繁检测出 ATZ 残留^[4-6]。例如, 美国自然资源保护委员会 2010 年调查了美国 153 个供水系统, 结果显示 80% 的水样中含有 ATZ, 其中 65% 的水样中 ATZ 的含量超过了最高允许质量浓度 3 μg·L⁻¹^[7]; 在欧洲, 研究人员 2010 年从 23 个欧洲国家收集了 164 个地下水样本, 发现 ATZ 是最常见的污染物之一^[8]; GENG 等^[9] 研究了中国吉林省迁安市和公主岭市土壤和地下水中的有机污染物, 发现土壤和地下水 ATZ 的检出率分别为 97% 和 89%。ATZ 具有潜在的致癌性和毒性, 严重威胁生物健康^[10], 特别是对鱼类、爬行动物和两栖动物影响重大^[11]。例如, XING 等^[12] 研究发现, ATZ 会诱导鲤鱼大脑 DNA 的甲基化, 并引起肝脏自噬; HAYES 等^[13] 调查了 8 个受 ATZ 污染地区的青蛙生长情况, 发现 92% 的青蛙性腺出现异常, 卵细胞形态和睾丸均不正常。此外, ATZ 可以通过呼吸、皮肤接触等途径对人体健康造成危害, 轻则体重骤减, 重则损害人体内分泌系统, 还有致癌(卵巢癌和乳腺癌)风险^[14]。鉴于 ATZ 对生态环境的危害, 美国环境保护局将其列为可能污染地下水的 A 类优先化学品; 联合国世界卫生组织将其列为 C 类致癌物质^[15]。中国根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002), 限制 ATZ 在地表水中的最大允许质量浓度为 3.0 μg·L⁻¹。可见, 针对水环境中 ATZ 等有机除草剂的去除研究具有重要意义。

电化学氧化技术因为具有环境友好、二次污染低、成本低廉、适用性强、操作简单等优点, 通常被用于水中有机农药的去除研究。电极材料是影响电化学氧化性能的关键因素, Ti/IrO₂、Pb/PbO₂、Ti/SnO₂-Sb、硼

收稿日期: 2024-07-11 录用日期: 2024-10-22

基金项目: 湖南省重点领域研发计划(2023NK2029); 湖南省重点领域研发计划(2023NK2031); 湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ20030)

第一作者: 伍梦琳(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水环境修复, 1534953846@qq.com ✉通信作者: 智丹(1989—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为水环境修复与水环境化学, zhidan@hunau.edu.cn

掺杂金刚石(BDD)、Ti/PbO₂、Ti/SnO₂等高活性阳极已被在用于电化学去除和矿化水中除草剂研究中^[16-20]。例如, TRAN 等^[16]用 Ti/PbO₂ 阳极降解水中 16.9 mg·L⁻¹ 的草甘膦溶液, 在最优反应条件下反应 173 min, 草甘膦降解率高达 95%, 溶液中总有机碳(TOC)去除率可达 90.31%; ZAVISKA 等^[17]分别用圆形 Ti/IrO₂、Ti/SnO₂ 阳极降解水中 ATZ, 发现 Ti/IrO₂ 降解效果最好, 在 2.0 A 电流下, 反应 40 min 后, ATZ 降解率高达 95%。WEI 等^[18]以 Ti/SnO₂-Sb 为阳极降解水中 60 mg·L⁻¹ 丙草胺溶液, 在电流密度为 20 mA·cm⁻²、pH=7.2 的反应条件下, 反应 1 h, 丙草胺的降解率高达 98.8%。SANTOS 等^[19]用 BDD 阳极降解水中 1-氯-2,4-二硝基苯(DNCB), 在 pH=3 时, DNCB 矿化率达 62%。然而, 目前研究的金属氧化物阳极大多是采用在导电基平板(不锈钢、钛等)上涂覆制成, 其电活性面积、稳定性、电极效率均有待提升。

将传统平板电化学阳极改进为多孔或网状结构, 有助于提高电极稳定性、电活性面积与传质效率。例如, 智丹^[21]以 Ti₄O₇ 为电化学活性膜阳极降解 5 mg·L⁻¹ 的四环素溶液, 在最优条件下反应 120 min 后四环素电化学降解效率和溶液 TOC 去除率分别达到 97.2% 和 76.8%, 且 Ti₄O₇ 电化学活性膜反应能耗 (121.5 KWh·kg⁻¹ TOC) 显著低于平板 Ti/Ti₄O₇ 阳极 (271.3 KWh·kg⁻¹ TOC); YOU 等^[22]用多孔 PbO₂-CNTs 和平板 PbO₂-CNTs 阳极降解水中对硝基苯酚, 发现多孔 PbO₂-CNTs 对对硝基苯酚的去除率为 96%, TOC 的去除率为 72%, 分别比平板 PbO₂-CNTs 提高了 9.6% 和 14.5%。TANG 等^[23]制备了多孔 Ti/BDD 电极和平板 Ti/BDD 电极进行对比研究, 结果表明, 多孔 Ti/BDD 电极的比平板 Ti/BDD 电极表现出更大的电活性面积, 为电化学氧化过程提供了更多的反应和吸附位点。目前还没有活性多孔或网状电化学阳极降解和矿化水中 ATZ 的相关研究。

为此, 本研究拟开展 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极电化学氧化降解和矿化水中 ATZ 效能及反应路径研究, 分析了 3 种活性钛网阳极表面结构特征和电化学氧化性能; 比较和评估了 3 种钛网阳极电化学降解 ATZ 效率、溶液 TOC 去除率、反应能耗; 考察了电流密度、ATZ 初始质量浓度、溶液初始 pH 等反应参数对 ATZ 降解率的影响; 探究了 ATZ 电化学降解中间产物及反应路径, 从而为电化学阳极氧化技术去除水中 ATZ 等有机除草剂农药的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用钛网购自宝鸡智铭特种金属有限公司。Ti/PbO₂、Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极的网孔尺寸均在 1~4 mm。Ti/PbO₂、Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极均以钛网为基板, 分别采用电沉积法^[24]、热分解法^[25]、等离子喷涂法^[21] 制备, 面积为 8 cm×12 cm, 厚为 1 mm, 附有 1 cm×3 cm 接线柱。ATZ(C₈H₁₄ClN₅, 分析纯, 99%)、甲醇(色谱纯)、甲酸(色谱纯)、其他试剂(分析纯)均通过湖南省政府采购电子卖场购买, 生产厂家为国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

电化学氧化降解水中 ATZ 的反应装置如图 1 所示, 分别以 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 为钛网电极阳极, 以钛网为阴极, 以长 8 cm、宽 1.2 cm、高 14 cm 的有机玻璃反应槽为反应器, 阳极和阴极放置在反应器两端, 经导线与直流电源正负极相连。在进行电化学氧化降解 ATZ 实验时, 反应器中加入 12 cm 高的 ATZ 溶液和 30 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 电解质溶液, 分析 0~90 min 内电流密度、ATZ 初始质量浓度、溶液初始 pH 对溶液中 ATZ 电化学降解效率、溶液 TOC 去除率的影响。

1.3 分析方法

电极形貌结构和表面元素组成采用 ZEISS Sigma 300 扫描电子显微镜(SEM)进行分析, 扫描电压为 10 kV, 分辨率为 2 290 eV。电极表面晶型和强度采用 Rigaku Smartlab 射线衍射仪(XRD)进行分析, 扫描范围为 5°~90°, 扫描速度

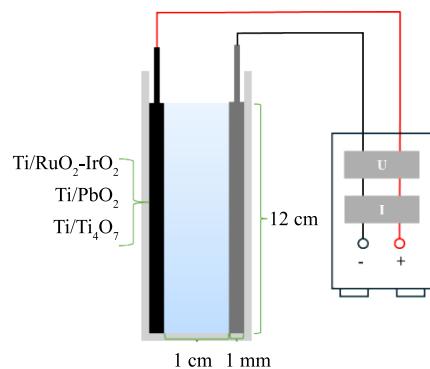


图 1 电化学降解水中 ATZ 反应装置图

Fig. 1 Reaction devices of ATZ electro-oxidation

$1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。电极线性扫描曲线 (LSV) 采用电化学工作站 (Chenhua, CHI660D, Shanghai) 测试, 辅助电极采用的是 Pt 电极, 参比电极采用的是饱和甘汞电极。电极表面元素不同价态采用 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Scientific K-Alpha, XPS) 进行分析, 激发源 Al K α 射线 ($h\nu=1486.6\text{ eV}$), 束斑 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。

ATZ 质量浓度通过高效液相色谱仪 (Agilent, 1100, USA) 测试。色谱柱选用 WondaSil C18 色谱柱 ($250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm}, 5\text{ }\mu\text{m}$), 柱温设置为 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 甲醇和去离子水以体积比为 70:30 的混合作为流动相, 流速为 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 波长为 225 nm , 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, 确定质量浓度标准曲线后再进行 ATZ 质量浓度分析。使用总有机碳测定仪 (Shimadzu, TOC-L CPH, Japan) 分析溶液 TOC 变化。使用 pH 计 (FE20K, Mettler-Toledo, Switzerland) 测量溶液 pH, 通过 $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH。

ATZ 及其电化学降解中间产物采用高效液相色谱三重四极杆串联质谱联用系统 (HPLC-MS, API3200, Applied Biosystems, USA) 测定。色谱条件为: 色谱柱为 Arcus EP-C18 Column; 流动相 A: 甲醇, 流动相 B: 0.1% 甲酸水, 体积比为 60:40; 流速为 $0.7\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 进样容量为 $10\text{ }\mu\text{L}$; 质谱条件: 采用的是电喷雾离子源 ESI 正离子的模式, 扫描范围为 50~1 000; 采用多反应监测 (MRM) 模式; 细毛管电压和锥孔电压分别为 3.3 V 和 35 V; 离子源温度和脱溶剂气温度分别为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂气流量和锥孔气 (流量分别为 $500\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $30\text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)。根据确定的中间产物, 结合相应化学原理, 推测 ATZ 电化学降解路径。

电化学氧化降解 ATZ 的能耗用每去除 1 kg TOC 需消耗的电能, 根据式 (1)^[26] 计算。

$$E = \frac{1000UIt}{CV} \quad (1)$$

式中: E 为能耗, $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$; U 为电压, V ; I 为电流, A ; t 为反应时间, h ; C 为时间 t 内溶液 TOC 去除量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 3 种钛网阳极表征研究

1) 3 种钛网阳极表面形态表征。 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极表面的 SEM 扫描结果如图 2 所示。3 种钛网阳极的涂层材料在钛网基板表面覆盖均比较整齐、致密, 没有明显的裂纹和间隙, 其中 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 钛网阳极表面凹凸不平, 存在少量细小的浅裂缝, 颗粒形状不规则且尺寸大小不一 (图 2(a)); Ti/PbO_2 钛网阳极表面由带棱角的晶粒紧密堆积而成, 晶体具有较为明显的四棱锥形结构特征, 颗粒粗大完整, 轮廓均匀清晰 (图 2(b)); $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极表面呈现互相接连、分布不均匀的团簇结构, 且存在许多尺寸大小不一的孔洞, 没有明显裂缝 (图 2(c))。能谱定量数据显示, 3 种钛网阳极表面均由其活性组分构成元素组成 (表 1)。其中, $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 钛网阳极表面的主要组成元素为 O、Ti、Ru 和 Ir, 其原子数量占比分别为 86.07%、2.70%、9.08% 和 2.14%, 说明电极表面的涂层材料主要是钌和铱的氧化物。Ti 元素的检出与 SEM 图中裂缝的存在相吻合, 可能是由于极板表面的涂层不太均匀。 Ti/PbO_2 钛网阳极表面的主要组成元素为 O、Pb 和 Ti, 其原子数量占比分别为 75.21%、23.97% 和 0.82%。电极表面 Ti 的直接暴露非常少, 大部分被 PbO_2 覆盖, 表明电沉积法制备的 Ti/PbO_2 电极活性层洁净度高、质子分布结构均衡、导电性良好^[27]。 $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极表面的主要组成元素为 O 和 Ti, 其原子数量占比分别为 75.09% 和 24.91%, 说明电极表

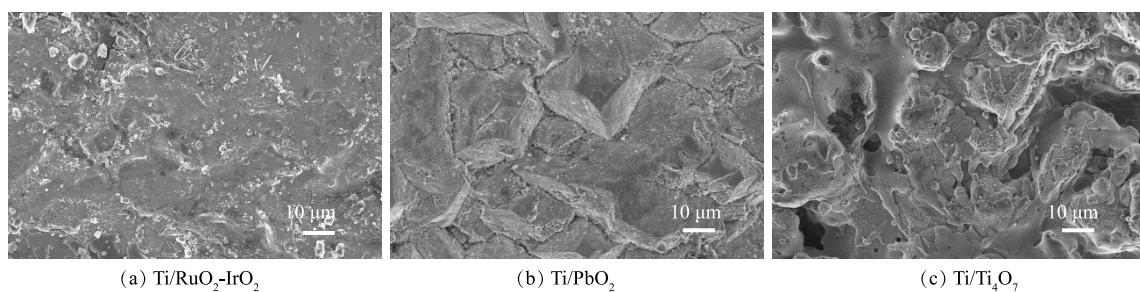


图 2 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极 SEM 图

Fig. 2 The SEM images of the $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$, Ti/PbO_2 , $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ titanium mesh anode

面的涂层材料主要是钛的氧化物。XRD 射线衍射峰数据显示(图 3(a)), 3 种钛网阳极表面活性组分纯度较高, 其中 Ti/RuO₂-IrO₂ 钛网阳极表面的衍射峰位置与 RuO₂(JCPDS 65-2824) 和 IrO₂(JCPDS 88-0288) 标准衍射峰位置吻合; Ti/PbO₂ 钛网阳极表面的衍射峰位置与 PbO₂ 标准衍射峰位置吻合(JCPDS 65-2826); Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极表面的衍射峰位置与 Ti₄O₇ 标准衍射峰位置吻合(JCPDS 50-0787)。此外, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极的 XPS 表征结果(图 3(b))表明, 其表面含有 Ti、O、C 元素, O1s 在 530.1 eV 和 532.4 eV 位置处存在 2 个明显轨道的峰, 分别符合钛氧化物中的晶格氧(Ti—O)和影响电极催化活性的氢氧基团(H—O)的结合能; Ti2p 在 457.95 eV 和 458.58 eV 位置处存在 2 个明显对称峰, 分别对应+3 价 Ti 和+4 价

表 1 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极组成元素分析

Table 1 The elements content analysis of the Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/PbO₂, Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anode

钛网阳极	元素	质量分数/%	原子数量占比/%
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	O	48.56	86.07
	Ir	14.50	2.14
	Ru	32.37	9.08
	Ti	4.57	2.70
Ti/PbO ₂	O	19.38	75.21
	Pb	79.99	23.97
	Ti	0.63	0.82
Ti/Ti ₄ O ₇	O	50.17	75.09
	Ti	49.83	24.91

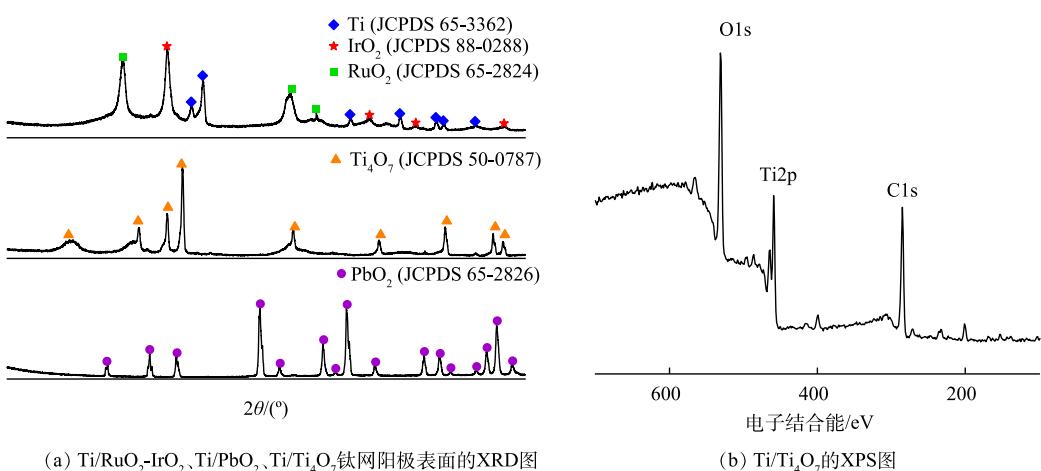


图 3 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极表面的 XRD 图和 Ti/Ti₄O₇ 的 XPS 图

Fig. 3 XRD patterns for the Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ and full XPS spectrum for the Ti/Ti₄O₇

Ti, 这与 WANG 等^[28]对 Ti₄O₇ 材料的 XPS 表征一致, 说明 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极表面为纯度较高的 Ti₄O₇。可见, Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 3 种钛网阳极表面活性组分纯度较高且分布致密、均匀, 用作电化学降解 AZT 阳极材料具有优势。

2) 3 种钛网阳极的电化学性能表征。LSV 曲线能反映极板析氧电位(OEP)的变化规律, WANG 等^[29]研究发现 OEP 值越高, 电化学析氧副反应抑制程度越高, 因而电化学氧化有机物的电流效率越高。在 0.5 mg·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中, 对 Ti/RuO₂-IrO₂ 钛网阳极、Ti/PbO₂ 钛网阳极、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极进行 LSV 测试, 扫描电压为 0~3.5 V, 扫面速率为 0.05 V·s⁻¹, 测试结果如图 4 所示。以饱和甘汞电极为参比电极, Ti/RuO₂-IrO₂ 钛网阳极

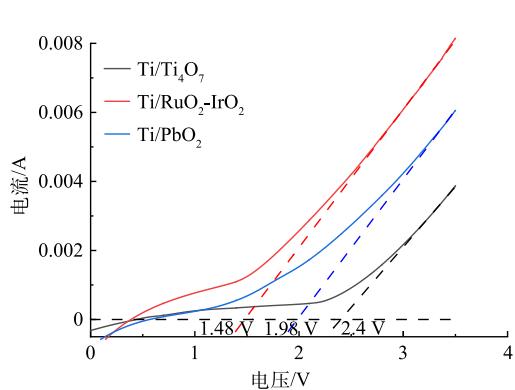


图 4 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂、Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极在 H₂SO₄ 中的 LSV 曲线

Fig. 4 LSV curve of Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/PbO₂, Ti/Ti₄O₇ in H₂SO₄ solution

的 OEP 约为 1.48 V, Ti/PbO₂ 钛网阳极的 OEP 约为 1.98 V, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极的 OEP 约为 2.4 V, 可见, Ti/Ti₄O₇ 阳极析氧电位较高, 其电化学氧化有机物的电流效率会更高。

3) 3 种钛网阳极的可重复使用性能。在电流密度 20 mA·cm⁻²、ATZ 初始质量浓度 5 mg·L⁻¹、30 mmol·L⁻¹ Na₂SO₄、pH=7.0 的最优反应参数条件下, 将 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极用于电化学降解 ATZ 实验并重复使用 30 次 (每次 90 min) 后, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极对水中 ATZ 的去除率基本没有变化, Ti/RuO₂-IrO₂ 和 Ti/PbO₂ 对水中 ATZ 的去除率随阳极板使用次数的增加呈现下降趋势。可见, 对比 Ti/RuO₂-IrO₂ 和 Ti/PbO₂, Ti/Ti₄O₇ 网板阳极对水中 ATZ 和 TOC 去除效果相对较好, 其稳定性较好、安全性较高、使用寿命更长^[30]。这与对 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 表面形态表征的结果一致。表明 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极具有良好的重复性, 是适合用于 ATZ 等有机除草剂的降解和矿化的电极。

2.2 3 种钛网阳极电化学氧化 ATZ 效率研究

为了评估 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极电化学降解和矿化水中有机除草剂农药效能, 在电流密度 20 mA·cm⁻²、ATZ 初始质量浓度 5 mg·L⁻¹、pH=7.0 的最优反应参数条件下, 将 3 种钛网阳极电化学降解 ATZ 时的 ATZ 降解效率和溶液 TOC 去除率进行了比较分析, 其结果如图 5 所示。随着反应时间的延长, 3 种钛网阳极对水中 ATZ 降解效率和溶液 TOC 去除率均呈增加的趋势。当电化学反应到 90 min 时, Ti/Ti₄O₇、Ti/PbO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂ 降解 ATZ 效率分别为 96.3%、90.4% 和 85.5% (图 5(a))。可见, Ti/Ti₄O₇ 降解 ATZ 效率高于 Ti/PbO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂。当电化学反应到 90 min 时, Ti/Ti₄O₇、Ti/PbO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂ 降解 ATZ 时溶液 TOC 去除率分别为 69.8%、58.4% 和 48.7% (图 5(b))。可见, 3 种钛网阳极电化学降解 ATZ 时, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极对溶液 TOC 去除率明显高于 Ti/PbO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂ 钛网阳极。由此可知, 与 Ti/PbO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂ 钛网阳极相比, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极对水中 ATZ 和 TOC 去除效果相对较好。用于电化学阳极氧化的材料可分为“活性”和“非活性”阳极, 有机物分子在“非活性”阳极表面易被水分子氧化生成的羟基自由基 (·OH) 高效氧化而达到降解的目的, Ti/Ti₄O₇ 和 Ti/PbO₂ 钛网阳极是较为典型的“非活性”阳极^[31]。然而, Ti/PbO₂ 钛网阳极中的 Pb 金属可能会从阳极中浸出, 存在溶液铅污染的隐患^[32]。以贵金属为材料的阳极如 Ti/RuO₂-IrO₂ 被称为“活性”阳极, 水分子氧化产生的·OH 在其表面会被进一步氧化成一种能与网板共价结合的活性物质 (被称为化学吸附的活性氧), 活性阳极一般不能将复杂有机物显著矿化^[33]。综合来看, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极是最为合适的高活性电化学阳极材料。

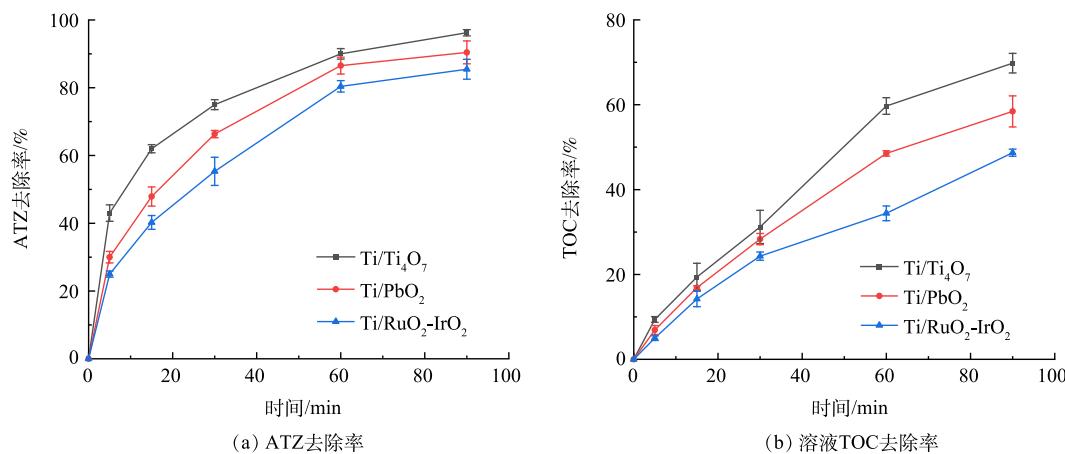


图 5 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极对水中 ATZ 和 TOC 的去除率

Fig. 5 ATZ and TOC removal efficiencies during ATZ electro-oxidation by Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/PbO₂ and Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anodes

为评估 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极用于水中有机除草剂去除的经济性, 将 Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 在电流密度 20 mA·cm⁻²、ATZ 初始质量浓度 5 mg·L⁻¹、pH=7.0 的最优反应条件下降解 ATZ, 达到相近 TOC 去除率 (≈50%) 时的反应能耗进行比较分析。由图 6 中结果可见, Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/PbO₂ 和 Ti/Ti₄O₇ 反应能耗分别为 746.8、448.7 和 221.4 kWh·kg⁻¹。可见, Ti/Ti₄O₇ 钛网阳极电化

学降解 ATZ 时反应能耗明显低于 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 和 Ti/PbO_2 。因此, $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极电化学氧化降解 ATZ 时, 不仅对水中 ATZ 和 TOC 去除率高于 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 和 Ti/PbO_2 , 且反应能耗明显低于 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 和 Ti/PbO_2 。

2.3 电化学反应参数对 ATZ 降解效率影响研究

为探究反应参数对 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极电化学降解 ATZ 效率的影响, 测定了不同电流密度($10\sim30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、ATZ 初始质量浓度($5\sim25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、溶液初始 pH(3~11)的反应条件下, ATZ 质量浓度随时间的变化, 分析 ATZ 电化学降解效率变化规律, 结果如图 7 所示。

电流密度对 ATZ 电化学降解效率的影响如图 7(a)所示。整体来看, ATZ 电化学降解效率随电流密度的增大而增大。当电化学反应到 90 min 时, 随着电流密度从 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ATZ 电化学降解率从 78.2% 增加到 96.3%。结果表明, 电流密度对电化学氧化对 ATZ 的降解效率影响较大, 通过提高电流密度可以显著提高水溶液中有机污染物的去除和矿化效率。这与王雪等^[34]用三维多孔 Sb 掺杂 SnO_2 阳极电化学降解 ATZ 时得到的结果一致。当电流密度超过 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 继续增加电流密度对 ATZ 降解率的提升并不显著, 这与智丹等^[35]使用 Ti_4O_7 阳极电化学降解美托洛尔和赵丹荻等^[36]使用 BDD 阳极电化学降解甲氧苄啶时发现的规律一致。这可能是由于电流密度小于 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, ATZ 电化学氧化反应处于半传质控制, 电化学氧化速率与电流密度有关, ATZ 降解速率随电流密度的增大而增大; 随着电流密度的增大, ATZ 电化学氧化反应逐渐处于传质控制, 反应符合一级反应动力学规律, 电流密度继续增大将不能再使电化学氧化反应速率明显增大^[20,35]。此外, 电流密度的增加会提高副反应(如析氧反应)的反应速率, 从而导致电流效率下降和能源成本增加^[37]。因此, 在 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极电化学降解 ATZ 时, 电流密度达到 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后, 为提高 ATZ 电化学降解效率继续增加电流密度会使反应能耗增加、电极电流效率减小。

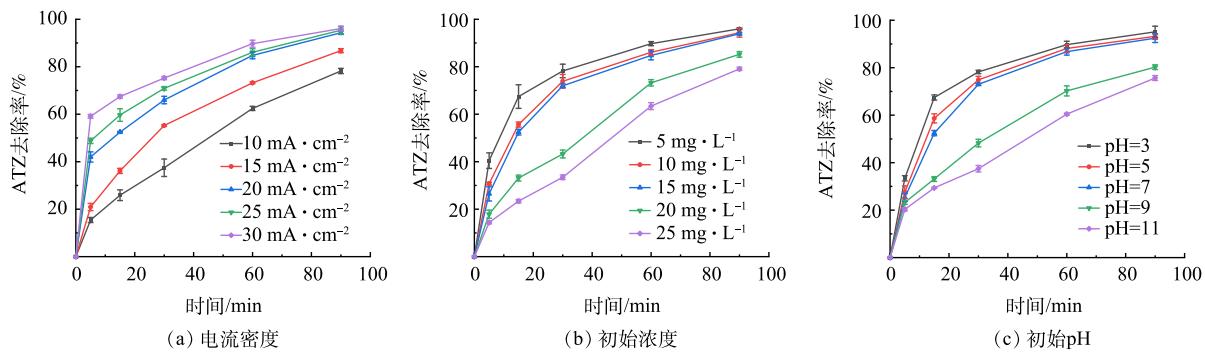


图 7 不同电流密度、初始质量浓度和初始 pH 对 ATZ 电化学降解效率的影响

Fig. 7 Effects of current densities, initial TDF concentration and initial solution pH on ATZ degradation efficiency

ATZ 初始质量浓度对其电化学降解效率的影响如图 7(b)所示。ATZ 电化学降解效率随初始质量浓度的增大有减小趋势。当初始质量浓度从 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ATZ 在 90 min 内电化学降解效率从 95.8% 降低到 79.1%。智丹等^[35]用 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 平板阳极电化学降解水中的美托洛尔时也发现了类似的规律。这可能是由于在一定电流密度下, 钛网阳极表面水分子氧化产生的·OH 浓度一定。扩散到极板表面的 ATZ 分子数量随 ATZ 初始质量浓度的增加而增加, 当扩散到极板表面的 ATZ 分子数量大于氧化这些 ATZ 分子所需·OH 数量时, ·OH 不足以进行有效地氧化降解 ATZ, 导致 ATZ 降解效率降低。

溶液初始 pH 对 ATZ 电化学降解效率的影响如图 7(c)所示。ATZ 电化学降解率随初始 pH 的增大而减

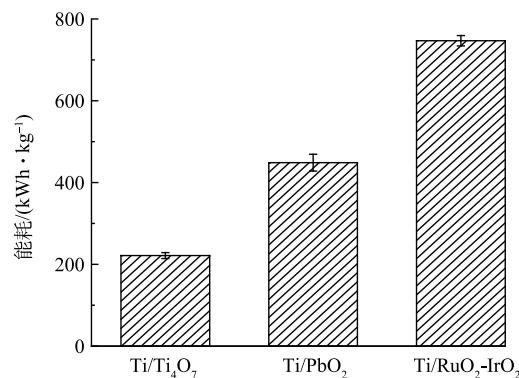


图 6 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、 Ti/PbO_2 和 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极电化学降解 ATZ 时的反应能耗

Fig. 6 The energy consumption of ATZ electro-oxidation by the $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$, Ti/PbO_2 and $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$

小。随着初始 pH 从 3 增大到 7, ATZ 电化学降解效率变化不大, 但当初始 pH 从 7 增大到 11 后, ATZ 在 90 min 内电化学降解率由 92.4% 降低到 75.6%。在酸性条件下, $\cdot\text{OH}$ 具有更强的氧化能力, 且酸性条件有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[38], 从而使 ATZ 在 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 阳极达到更高效的电化学氧化。相反, 碱性条件可能会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 从而阻碍 ATZ 的氧化降解。这表明 ATZ 的降解率受溶液 pH 的影响, ATZ 的电化学降解效率随着 pH 的增大而减小。此现象与 GONG 等^[39] 使用 Ce 掺杂 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 阳极电化学降解阿替洛尔的研究结果相吻合, 在酸性条件下, $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-Ce}$ 电极对阿替洛尔的降解速度比在碱性条件下更快。

2.4 ATZ 电化学氧化路径

为探究 ATZ 电化学氧化副产物及其降解路径, 以 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网电极为电化学阳极, 通过 HPLC-MS 对最佳反应条件 ATZ 电化学反应产物进行了分析。通过对比 0 min 和 30 min 的 HPLC-MS 质谱图, 结合 ATZ 分子自身的化学性质和机构特点, 确定了包括 ATZ 在内的 6 种 ATZ 电化学降解中间产物 (表 2)。根据 ATZ 电化学降解产物检测结果、结合 ATZ 分子自身结构特点和相应化学原理, 推断首先 $\cdot\text{OH}$ 首先攻击 ATZ 三嗪环上的氯, 发生脱氯羟基化反应形成 A ($m/z=198.24$), 随后 A 上的 $-\text{OH}$ 被氧化为羰基 (=O) 生成中间体 B ($m/z=214.22$), B 进一步通过烷基羟基化反应分别生成了 C ($m/z=216.20$) 和 D ($m/z=187.20$), C 和 D 再通过侧链脱烷基化和羟基化进一步降解为 E ($m/z=146.07$)。最终, 这些低分子量的物质进一步矿化为 CO_2 、 H_2O 、 NH_4^+ 以及其他的小分子物质, 完成了 ATZ 在电化学降解过程中的彻底转化, 其降解路径见图 8。

表 2 HPLC-MS 鉴别出的 ATZ 及其降解中间产物

Table 2 ATZ and their degradation intermediates identified by HPLC-MS

化合物	质荷比/ m/z	分子式
ATZ	216.68	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$
A	198.24	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}$
B	214.22	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$
C	216.20	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$
D	187.20	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$
E	146.07	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4$
F	162.07	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5$

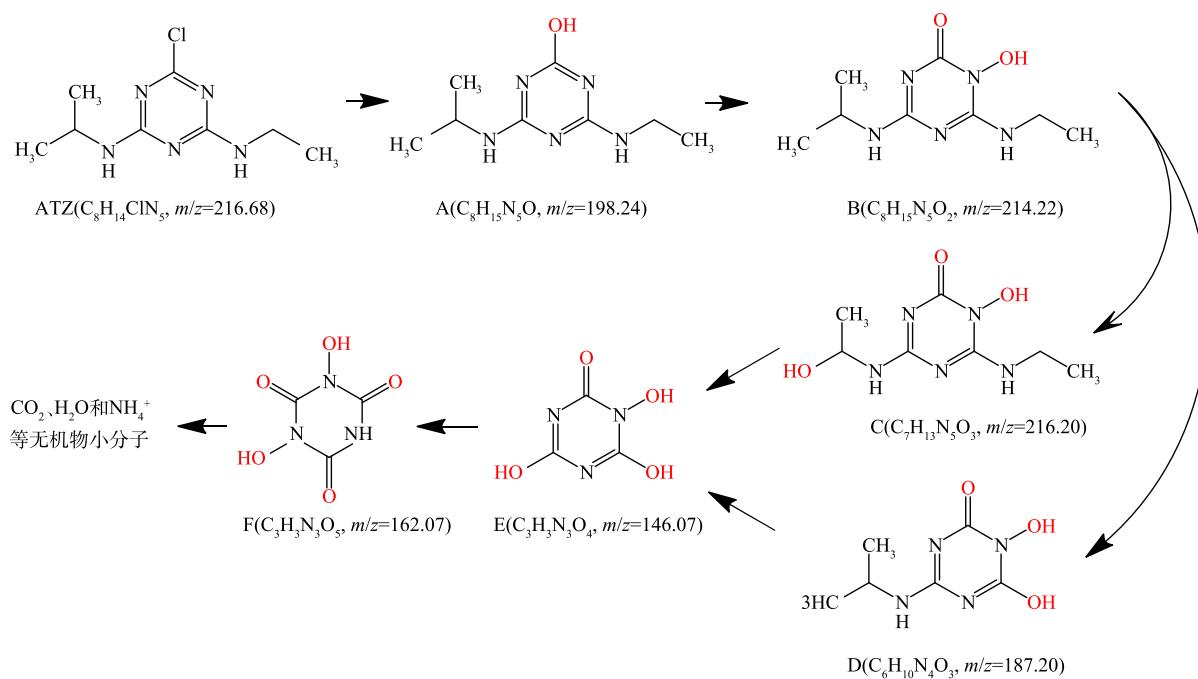


图 8 ATZ 电化学降解途径
Fig. 8 ATZ electrochemical degradation pathway

为了进一步探究 ATZ 电化学氧化过程中的毒性变化, 使用 ECOSAR 软件对中间产物进行了毒性预测, 结果如表 3 所示。《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS) 给出了 4 类毒性值分类, 分别是强毒性 (LC_{50}/EC_{50} 、 $ChV \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、有毒性 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq LC_{50}/EC_{50}$ 、 $ChV \leq 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、有害性 ($10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \leq LC_{50}/EC_{50}$ 、 $ChV > 100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。结合 HPLC-MS 分析结果, ATZ 母体是毒性最强的有机物, 对于鱼类、水蚤类、藻类的急性毒性分别是 32.7 、 20 、 $20.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均属于有害性; 对于鱼类、水蚤类、藻类的慢性毒性分别是 3.49 、 2.41 、 $6.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均属于有毒性。结合 ATZ 结构来看, 其毒性可能是含氯基团所致。ATZ 的电化学氧化中间产物 A~F 的毒性水平均低于 ATZ, 其中 A 和 B 经过脱氯羟基化后毒性有所降低, 但对于慢性毒性水蚤类仍表现为有毒性, 其慢性毒性的主要作用方式可能是利用三嗪环及其两侧氨基支链实现的。随着氧化程度的加深, 得到中间产物 C~F, 已经失去其对鱼类、水蚤类、藻类的急性毒性和慢性毒性。

表 3 ATZ 及其电化学氧化中间产物毒性值
Table 3 Toxicity values of ATZ and its electrochemical oxidation intermediates

化合物	m/z	急性毒性/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			慢性毒性(ChV)/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			毒性分类
		鱼类 (LC_{50})/96 h	水蚤类 (LC_{50})/48 h	藻类 (EC_{50})/96 h	鱼类 (LC_{50})	水蚤类 (LC_{50})	藻类 (EC_{50})	
ATZ	216.68	32.7 ^a	20 ^a	20.4 ^a	3.49 ^b	2.41 ^b	6.31 ^b	有毒性
A	198.24	134	76.7 ^a	59.2 ^a	13.2 ^a	7.66 ^b	15.8 ^a	有毒性
B	214.22	377	37.9 ^a	43.8 ^a	36.8 ^a	2.64 ^b	12.9 ^a	有毒性
C	216.2	7 330	587	1 060	1 430	32.8 ^a	265	有害性
D	187.2	325 000	131 000	23 800	21 200	4 940	2 900	无害性
E	146.07	250 000	101 000	18 300	16 300	3 800	2 240	无害性
F	162.07	17 700	8 060	2 430	1 330	428	392	无害性

注: 表中 a 代表有害性; b 代表有毒性; 其余为无毒性。

3 结论

1) 与 Ti/PbO_2 和 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 相比, $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 电化学降解和矿化水中 ATZ 效果较好, ATZ 的降解率和溶液 TOC 去除率可达 96.3% 和 69.8%; 达到相同 TOC 去除率时 $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极的能耗最低, 较 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 低 70% 左右, 较 Ti/PbO_2 低 50% 左右, 具有较好的实用性; 且重复使用多次, 其电化学降解 ATZ 效率基本不变, 稳定性较好。

2) ATZ 电化学降解率随电流密度增大而增大、随 ATZ 质量浓度和溶液初始 pH 的增大而减少。

3) 水中 ATZ 电化学降解生成 A($m/z=198.24$)、B($m/z=214.22$)、C($m/z=216.20$)、D($m/z=187.20$)、E($m/z=146.07$)、F($m/z=162.07$) 等中间产物, 进一步氧化为二氧化碳、水、硝酸根等无机物小分子。

4) 采用具有多孔特性的钛网阳极进行难降解有机农药电化学氧化, 有助于提高电极稳定性、电活性面积与传质效率, 同时克服了平板电极渗透性低和能耗损失大的问题, 为进一步提升电极材料的性能、开发更高效的电化学水处理技术、以及推动电化学水处理技术工业化应用提供了新的思路和方向。

5) $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 钛网阳极工艺成本低、安全性较好, 更适合用于 ATZ 等三嗪类有机除草剂农药的降解, 在含有 ATZ 农药废水的高效降解处理方面具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] JIANG Q, ZHANG Y, JIANG S, et al. Graphene-like carbon sheet-supported nZVI for efficient atrazine oxidation degradation by persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403(1): 126309.
- [2] ZHANG C, QIN L, DOU D C, et al. Atrazine induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in quail (*Coturnix C. coturnix*) kidney via modulating Nrf2 signaling pathway [J]. Chemosphere, 2018, 212(23): 974-982.

- [3] YUE L, GE C J, FENG D, et al. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 57(7): 180-189.
- [4] NÖDLER K, LICHÀ T, VOUTSA D. Twenty years later—atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 70(5): 112-118.
- [5] CARMO D A, CARMO A P B, PIRES J M B, et al. Environmental behavior and toxicity of herbicides atrazine and simazine[J]. *Ambiente e Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2013, 8(1): 133-143.
- [6] SUN J T, PAN L L, ZHAN Y, et al. Atrazine contamination in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China and associated health risks[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2): 369-378.
- [7] YILMAZ E, ÖZGÜR E, BEREKİ N, et al. Plastic antibody based surface plasmon resonance nanosensors for selective atrazine detection[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 73(4): 603-610.
- [8] LOOS R, LOCORO G, COMERO S, et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water[J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4115-4126.
- [9] YUE G, JING M A, RAN J I A, et al. Impact of long-term atrazine use on groundwater safety in Jilin Province, China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2013, 12(2): 305-313.
- [10] RENNER R. Atrazine linked to endocrine disruption in frogs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 55-56.
- [11] BOHN T, COCCO E, GOURDOL L, et al. Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2011, 28(8): 1041-1054.
- [12] XING H, WANG Z, GAO X, et al. Atrazine and chlorpyrifos exposure induces liver autophagic response in common carp[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113(3): 52-58.
- [13] HAYES T B, COLLINS A, LEE M, et al. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(8): 5476-5480.
- [14] MUKHERJEE D, KAR S, MANDAL A, et al. Immobilization of tannery industrial sludge in ceramic membrane preparation and hydrophobic surface modification for application in atrazine remediation from water[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(10): 3235-3246.
- [15] WU B, ARNOLD W A, MA L. Photolysis of atrazine: Role of triplet dissolved organic matter and limitations of sensitizers and quenchers[J]. *Water Research*, 2021, 190(3): 11665.
- [16] TRAN N, DROGUI P, DOAN T L, et al. Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(23): 2939-2948.
- [17] ZAVISKA F, DROGUI P, BLAIS J F, et al. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1499-1507.
- [18] WEI J, FENG Y, SUN X, et al. Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(5): 84-91.
- [19] SANTOS J E L, GÓMEZ M A, DE MOURA D C, et al. Removal of herbicide 1-chloro-2, 4-dinitrobenzene (DNCB) from aqueous solutions by electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) and PbO₂ electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402(2): 12385.
- [20] 智丹, 王建兵, 周云惠, 等. 钛基锡锑阳极电化学氧化去除水中的四环素[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 57-64.
- [21] 智丹. 臭氧氧化复合电化学活性膜去除水中四环素的研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- [22] YOU H, CHEN Z, YU Q, et al. Preparation of a three-dimensional porous PbO₂-CNTs composite electrode and study of the degradation behavior of p-nitrophenol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276(23): 119406.
- [23] TANG Y, LIU M, HE D, et al. Efficient electrochemical degradation of X-GN dye wastewater using porous boron-doped diamond electrode[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135912.
- [24] LIU H, ZHAI L, WANG P, et al. Ti/PbO₂ electrode efficiency in catalytic chloramphenicol degradation and its effect on antibiotic resistance genes[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(23): 15632.
- [25] ZHU X, HU W, FENG C, et al. Electrochemical oxidation of aniline using Ti/RuO₂-SnO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ as anode[J]. *Chemosphere*, 2021, 269(8): 128734.
- [26] ZHI D, WANG J, ZHOU Y, et al. Development of ozonation and reactive electrochemical membrane coupled process: Enhanced tetracycline mineralization and toxicity reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383(5): 123149.
- [27] 陈丹妮. 改性Ti/PbO₂电极的制备及其电催化氧化降解双酚A的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [28] WANG W, WANG J, WANG J, et al. Enhanced treatment of p-nitrophenol and coking wastewater through electrochemical and electrochemical-ozonation coupling process utilizing a novel Ti₂O₅ reactive electrochemical membrane anode[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112549.
- [29] WANG J, ZHI D, ZHOU H, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode[J]. *Water Research*, 2018, 137(10): 324-334.
- [30] WANG G, LIU Y, YE J, et al. Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéti phase Ti₄O₇ anode[J]. *Chemosphere*, 2020, 241(4): 125084.
- [31] ZHANG J, ZHOU Y, YAO B, et al. Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418(18): 126313.
- [32] ZHANG Y, HE P, ZHOU L, et al. Optimized terbium doped Ti/PbO₂ dimensional stable anode as a strong tool for electrocatalytic degradation of imidacloprid waste water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 188(2): 10992.
- [33] DONDAPATI J S, THIRUPPATHI A R, SALVERDA A, et al. Comparison of Pt and IrO₂-Ta₂O₅/Ti as a counter electrode in acidic media[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 124(3): 106946.
- [34] 王雪, 谢佳芳, 张健, 等. 新型自支撑锑锡氧化物电极氧化降解阿特拉津性能研究[J]. *工程科学与技术*, 2024, 56(4): 46-56.
- [35] 智丹, 王建兵, 王维一, 等. Ti/Ti₄O₇阳极电化学氧化降解水中的美托洛尔[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1858-1867.
- [36] 赵丹荻, 贾博, 何亚鹏, 等. 掺硼金刚石阳极电催化降解甲氧苄啶抗生素及其动力学研究[J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3425-3434.

- [37] MARTÍNEZ-HUITILO C A, RODRIGO M A, SIRÉS I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(24): 13362-13407.
- [38] ZAMBRANO J, PARK H, MIN B. Enhancing electrochemical degradation of phenol at optimum pH condition with a Pt/Ti anode electrode[J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(24): 3248-3259.
- [39] GONG C, HAN J, HE C, et al. Insights into degradation of pharmaceutical pollutant atenolol via electrochemical advanced oxidation processes with modified Ti₄O₇ electrode: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Environmental Research*, 2023, 228(13): 115920.

(责任编辑:曲娜)

Electrochemical oxidation of atrazine in water using three active titanium mesh anodes

WU Menglin, ZHOU Shu, ZHENG FeiYu, AI Shali, ZHI Dan*, ZHOU Yaoyu

College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

*Corresponding author, E-mail: zhidan@hunau.edu.cn

Abstract The mass production and use of organic pesticides such as atrazine (atrazine, ATZ), which threaten water ecological safety, can be effectively degraded and mineralized by electrochemical anodic oxidation (EAQ) technology. To investigate the efficiency, energy consumption, and reaction path of electrochemical degradation of ATZ in water, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/PbO₂, and Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anodes were prepared using a porous titanium mesh substrate, and the tests on the electrochemical degradation and mineralization of ATZ in water were conducted. The surface structural characteristics and electrochemical properties of three titanium mesh anodes were analyzed. The degradation efficiency of ATZ, the total organic carbon (TOC) removal rate from the solution, and the reaction energy consumption were compared and evaluated in the electro-oxidation processes within these three types of titanium mesh anodes. The effects of various reaction parameters, including the current density, the initial concentration of ATZ, and the initial pH, on the degradation efficiency of ATZ were investigated. The degradation intermediates and reaction pathways of ATZ electro-oxidation were also explored. The results showed that the surfaces of the Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/PbO₂, and Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anodes were densely and uniformly covered with active components, and their oxygen evolution potentials were Ti/Ti₄O₇ (2.4 V) > Ti/PbO₂ (1.98 V) > Ti/RuO₂-IrO₂ (1.48 V). The three types of titanium mesh anodes demonstrated high efficiency in the electrochemical degradation and mineralization of ATZ. The degradation efficiency of ATZ and the TOC removal rate from the solution ranged from 85.45% to 96.3% and 48.7% to 69.8%, respectively. Among these, the Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anode could lead to an ATZ degradation efficiency of 96.3% and a TOC removal of 69.8%. Compared with the Ti/RuO₂-IrO₂ and Ti/PbO₂ titanium mesh anodes, the Ti/Ti₄O₇ titanium mesh anode exhibited better stability and lower energy consumption (221.4 kWh·kg⁻¹). The electrochemical degradation efficiency of ATZ increased with the increase of current density, while decreased with the increase of initial ATZ concentrations or pH. The ATZ in water was gradually degraded into intermediate A (C₈H₁₅N₅O, *m/z*=198.24), which was further oxidized into intermediates B (C₈H₁₅N₅O₂, *m/z*=214.22), C (C₇H₁₃N₅O₃, *m/z*=216.20), D (C₆H₁₀N₄O₃, *m/z*=187.20), E (C₃H₃N₃O₄, *m/z*=146.07), and F (C₃H₃N₃O₅, *m/z*=162.07).

Keywords atrazine; electrochemical oxidation; titanium mesh anode; degradation efficiency; reaction pathway