

• 研究论文 •

无机阴离子、异丙醇及 TiO_2 对 Fe^{3+} 诱导全氟辛酸光化学降解 影响的研究

王 媛 张彭义*

(清华大学环境科学与工程系 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 北京 100084)

摘要 254 nm 紫外光辐照下, 溶解性 Fe^{3+} 的存在有效促进了全氟辛酸(PFOA)的光化学降解. Fe^{3+} 浓度为 $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 三种溶解性铁盐对 PFOA 的降解和脱氟没有显著的差别. 过量的 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 具有较强的形成配合物的能力, 由软件 Visual MINTEQ 2.52 计算得出, Fe^{3+} 与过量的 SO_4^{2-} 形成 $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ 和 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 两种形态的配合物, 其分配比的总和占 16.32%, 从而减少了 PFOA 与铁离子形成配合物的机会, 进而抑制了其有效的光化学降解; 过量的 Cl^- 与 Fe^{3+} 形成一配位的 FeCl^{2+} , 其生成量仅占所有铁物种形态总和的 0.12%, 对 PFOA 的降解没有明显的影响, 理论计算与实验结果相一致. 羟基自由基捕获剂-异丙醇的加入未抑制 PFOA 的降解, 二氧化钛的存在亦未促进其降解, 进一步表明 Fe^{3+} 诱导 PFOA 的光化学降解不是羟基自由基直接作用的结果.

关键词 光化学降解; 全氟辛酸; 铁离子; 无机阴离子; 羟基自由基

Effects of Inorganic Anion, Isopropanol and TiO_2 on Photochemical Degradation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Mediated by Ferric Ion

Wang, Yuan Zhang, Pengyi*

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Photochemical degradation of PFOA was greatly accelerated by soluble Fe^{3+} under irradiation of 254 nm UV light. When the concentration of Fe^{3+} was kept at $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ had no obvious difference in accelerating the degradation and defluorination of PFOA. Sulphate ion (SO_4^{2-}) exhibits stronger potential than chloride (Cl^-) to coordinate with Fe^{3+} . According to the calculation results with Visual MINTEQ 2.52, when excessive SO_4^{2-} was added ($[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}/[\text{Fe}^{3+}]_{\text{total}}=50:1$, $\text{pH}=3.69$), about 16.32% of total ferric ion existed in the form of $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ and $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, which reduced the probability of Fe^{3+} coordination with PFOA and correspondingly inhibited the photochemical degradation of PFOA. While only 0.12% of total Fe^{3+} complexed with Cl^- when excessive Cl^- was added, which had little impact on the degradation of PFOA. Theoretical calculations were consistent with the experimental results. The addition of hydroxyl radical scavenger (isopropanol) did not substantially decrease the degradation of PFOA and the presence of TiO_2 did not increase the degradation of PFOA, which further indicated that the photochemical degradation of PFOA induced by Fe^{3+} did not abide by oxidation mechanism of hydroxyl radical.

Keywords photochemical degradation; perfluorooctanoic acid; ferric ion; inorganic anion; hydroxyl radical

* E-mail: zpy@mail.tsinghua.edu.cn

Received August 10, 2009; revised September 25, 2009; accepted October 28, 2009.

国家自然科学基金(No. 20577026)资助项目.

全氟化合物是一类人工合成的有机化合物, 具有很高的化学、生物、热稳定性和疏水疏油的特性, 在工业生产和生活消费品生产领域得到广泛的应用^[1]. 近年来, 以全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)为代表的全氟化合物在多种环境介质、生物体甚至人体中被检出, 而且环境水体中 PFOA 通常是主要检出的全氟污染物, 其污染水平与当地居民血浆和血清中高浓度的 PFOA 直接相关^[2~3]. 美国环保局(US EPA)科学顾问委员会提议 PFOA 为一种“可疑的致癌物质”^[4]. 2006 年 US EPA 发起了一项全球行动, Arkema, Asahi, Ciba, Clariant, Daikin, DuPont, 3M/Dyneon 和 Solvay Solexis 8 家公司积极响应, 承诺到 2010 年将 PFOA 的排放及其在产品中的含量减少 95%, 到 2015 年将其完全消除^[5]. 迄今为止, 尚未发现 PFOA 自然降解的途径, 而且常规的高级氧化技术(如 O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 和 H_2O_2/Fe^{2+})均不能使其发生降解^[6], 因此, 针对 PFOA 的全球性污染, 开展有效降解技术/方法的研究具有重要的意义.

目前有关 PFOA 有效降解的报道主要涉及到超声降解、氧化降解和还原降解^[7]. 超声降解其实质是使目标物在超声辐射产生的空化气泡和本体溶液界面的高温区发生热裂解. Moriwaki 等^[8]研究了 PFOA 分别在空气和氩气气氛下的超声强化降解, Hoffmann 研究组^[9~11]则对超声降解 PFOA 的动力学和空化气泡驱动的降解机理进行了深入的研究, 得出离子官能团的热裂解是速率限制步骤, 当空化气泡界面处于不饱和状态时则有利于提高 PFOA 的降解; 并针对垃圾填埋场地下水中 PFOA 的污染, 提出了臭氧氧化和超声降解相结合的有效降解工艺. Hori 等研究发现在 220~460 nm 紫外光辐照下(500 W 高压汞灯或 200 W 氙汞灯), 使反应体系保持一定的氧气压力, 磷钨酸和氧分子的作用^[12]以及过硫酸 $S_2O_8^{2-}$ 光解^[13]或热解^[14] (80 °C)产生的具有强氧化性的硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)可以使 PFOA 发生有效的降解. 研究者认为电子从 PFOA 转移至光激发物种引发了 PFOA 的降解. Dillert 等^[15]研究发现酸性条件下, 以 75 W 汞灯(310~400 nm)为光源, 二氧化钛为光催化剂可以使 PFOA 发生降解, 他们认为紫外光辐照下的酸性介质中 TiO_2 上吸附的 PFOA 的一个电子迁移至价带空穴, 从而导致其降解. 此外, 黄等^[16]和 Hoffmann 研究组^[17]的研究均表明反应体系中产生的具有强还原活性的水合电子能使 PFOA 发生有效的还原降解.

笔者的研究^[18,19]表明, 在 254 nm (23 W 低压汞灯)紫外光辐照下, Fe^{3+} 能有效地促进 PFOA 的降解, 其降解产物为甲酸、氟离子和短链 PFCA, 并根据降解产物推断 Fe^{3+} 与 PFOA 形成的配合物在紫外光的激发下发生

电子迁移使得 PFOA 发生有效的降解, 而羟基自由基不是引起 PFOA 降解的活性物种. 本文通过考察无机阴离子、异丙醇和二氧化钛对 Fe^{3+} 诱导 PFOA 降解的影响, 为进一步证实 Fe^{3+} 与 PFOA 形成的配合物是诱发 PFOA 降解的光激发物种, 而非羟基自由基氧化作用的降解机制提供依据.

1 实验部分

1.1 试剂

全氟辛酸(PFOA· H_2O , 96%)购于 Aldrich 化学试剂公司(美国, 新泽西), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 中 $Fe(III)$ 的有效含量为 22%~23%, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Na_2SO_4 和 $NaCl$ 均为分析纯.

1.2 仪器和分析方法

光化学反应在管式玻璃反应器中进行^[19], 主波长为 254 nm 的低压汞灯放入反应器的中间, 通过石英套管与反应溶液分开, 底部通入氧气, 反应器外部为双层水套, 以控制反应在室温下进行.

PFOA 采用配置有电导检测器(Shimadzu, CDD-10AVP, Japan)的高效液相色谱仪(HPLC-Shimadzu, LC-10AD, Japan)分析^[20], 外标法定量. 分离柱为 SupelcosilTM C18 column (25 cm length×4.6 mm i.d., 5 μm packing, Supelco, Japan), 柱温和电导池温度设置为 40 °C, 最低检测限为 0.1 $mg \cdot L^{-1}$. 氟离子采用离子色谱仪(Metrohm 761 compact IC)测定. 淋洗液为 Na_2CO_3 (3.2 $mmol \cdot L^{-1}$) 和 $NaHCO_3$ (1 $mmol \cdot L^{-1}$) 的混合溶液, 流速为 1.0 $mL \cdot min^{-1}$, 最低检测限为 0.01 $mg \cdot L^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 溶解性铁盐对 PFOA 光化学降解的影响

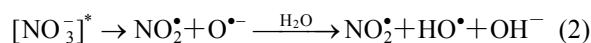
在 254 nm 紫外光辐照下, PFOA 的降解非常缓慢, 当反应溶液中加入 $Fe_2(SO_4)_3$, 则有效促进了其降解, 氮气、空气以及氧气气氛下的降解和脱氟(反应中生成的氟离子与初始 PFOA 中所含氟原子总量的比值)遵循以下规律: 氧气>空气>氮气^[19]. 由于水溶液中 Fe^{3+} 的物种形态分配受其 pH 值的影响, 当溶液 $pH > 4$ 时, 会有氢氧化铁沉淀产生. 在本研究体系中, 反应混合溶液的 pH 值均 < 4.0 , 而且在反应的过程中短链全氟羧酸的生成使得反应溶液的 pH 值略有降低^[19], 故不存在氢氧化铁沉淀的影响. 但在 PFOA 的降解反应中是以 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 作为 Fe^{3+} 来源, 由于 $Fe(III)$ 的有效含量为 22%~23%, 因此为了考察溶解态 Fe^{3+} 物种的影响, 研究了氧气气氛下初始反应混合溶液经 0.45 μm 滤膜过

滤和未过滤情况下, 溶液中 PFOA 的降解和脱氟, 结果如图 1 所示. 经过 4 h 的反应, 未过滤溶液中 PFOA 的降解率为 78.9%, 相应的脱氟率为 38.7%, 而过滤溶液中 PFOA 的降解率为 75.8%, 脱氟率为 34.0%. 因此, 可以认为在目前的研究体系中, Fe^{3+} 主要以溶解态的形式存在, 同时也表明在 PFOA 的降解过程中主要是溶解态的 Fe^{3+} 起着重要的作用.

图 2 比较了三种常见溶解性铁盐, 即 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 对 PFOA 降解的影响. 当保持 Fe^{3+} 初始浓度为 $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 这三种溶解性铁盐均有效地促进了 PFOA 的降解和脱氟, 反应 4 h 后降解率分别为直接光解的 17.7 倍($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 16.3 倍(FeCl_3)和 14.6 倍($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

相应的脱氟率分别达到 31.1%, 30.1%和 29.0%. 从图 2a 还可以看出在初始反应的 2 h 内, 三种铁盐对 PFOA 的降解几乎无差别, 但随着反应的继续进行,

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 引起 PFOA 降解的程度略低于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 . 这主要是因为硝酸根具有光反应活性, 对 254 nm 紫外光有一定的吸收, 其光解将产生羟基自由基^[21]:



从而削弱了 PFOA 对 254 nm 紫外光的有效吸收, 因此使得 PFOA 的降解略低于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 存在的体系. 另一方面, Fe^{3+} 是较活泼的过渡金属离子, 与多种有机配体或无机配体具有一定的配合趋势, NO_3^- 是较弱的配体之一, 与 Fe^{3+} 形成的配合物倾向很小^[22], 因此 NO_3^- 与 Fe^{3+} 形成配合物对 PFOA 降解反应的影响可以忽略. 由此也间接地说明了体系中产生的羟基自由基并没有加快 PFOA 的降解. 图 2 还表明降解率和脱氟率具有相同的变化趋势.

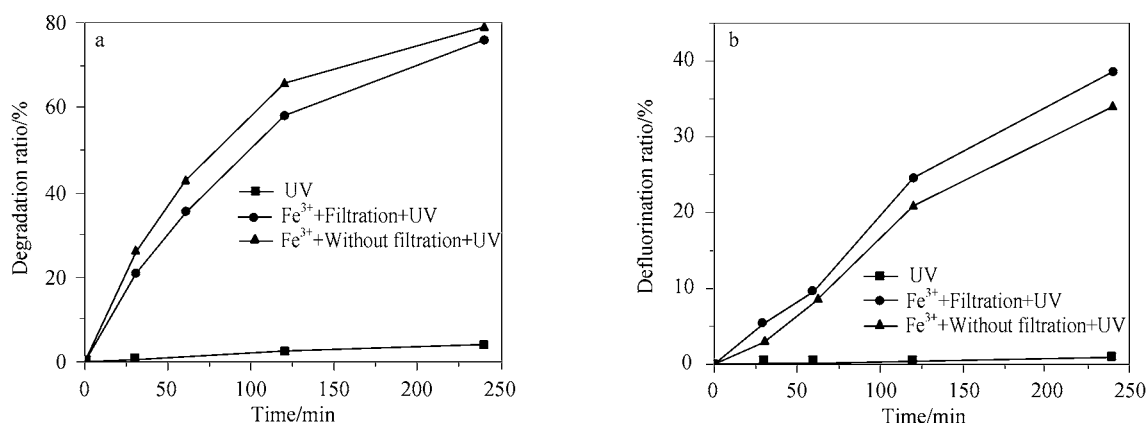


图 1 反应混合溶液过滤前后 PFOA 的降解(a)和脱氟(b)

Figure 1 Photochemical degradation (a) and defluorination (b) of PFOA with/without filtration of reactive solution
 $[\text{PFOA}]_0 = 48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

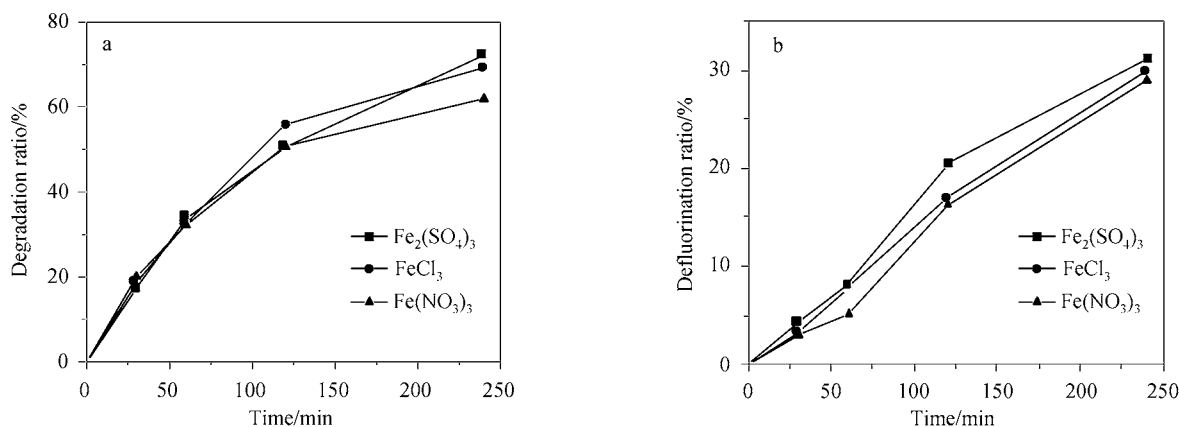
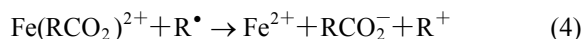
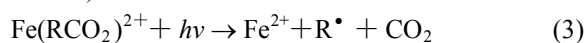


图 2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 对 PFOA 降解(a)和脱氟(b)的影响

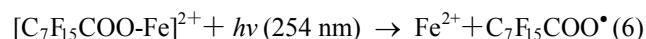
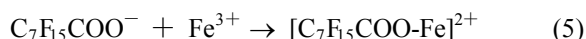
Figure 2 Effect of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ photochemical degradation (a) and defluorination (b) of PFOA
 $[\text{PFOA}]_0 = 48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 过量无机阴离子的影响

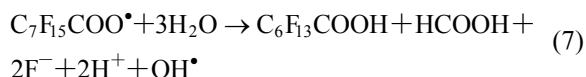
PFOA 对 220 nm 以下的紫外光有较强的吸收, 而对 220~270 nm 的紫外光则吸收较弱. Fe^{3+} 的存在使得 PFOA 在 254 nm 紫外光下发生了有效的降解, 表明 Fe^{3+} 的加入, 必然使得反应体系中形成了对 254 nm 紫外光具有较强吸收的光活性物种. PFOA, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及 PFOA 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合溶液的 UV-Visible 谱图间接表明 PFOA 和 Fe^{3+} 之间形成了配合物^[19]; 另一方面, Fe^{3+} 被认为能与羧基团形成配合物, 该配合物吸光后, 可以发生电荷由配体到金属原子的转移(ligand-to-metal charge transfer-LMCT), 即电荷从有机还原性配体向 Fe^{3+} 原子中心的转移(反应(3)和(4)), 光解反应的同时使配体(即有机自由基)得以降解^[23]:



因此根据 PFOA 降解产物(F^- , 甲酸和碳链数为 C3~C7 的短链全氟羧酸)和以上的讨论我们推断 PFOA 存在以下的降解机理^[19]:



(6)式中形成的 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^\bullet$ 自由基迅速与水反应, 发生脱羧基反应, 生成 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ (PFOA 脱除一个 CF_2 单元的产物)、甲酸和氟离子:



在氧气存在的条件下还原产物 Fe^{2+} 通过与 O_2 或羟基自由基的作用重新形成 Fe^{3+} , 实现了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环:



按照同样的方式 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ 进一步分解为链长更短的全氟羧酸, 甲酸继续氧化分解为 CO_2 , 最后 PFOA 逐级转化为含有不同碳原子数的短链全氟羧酸和氟离子. 因此 PFOA 和 Fe^{3+} 形成的配合物对 254 nm 紫外光具有较强的吸收, 是导致 PFOA 发生降解的前提条件.

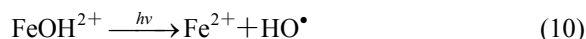
由于无机阴离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 具有与 Fe^{3+} 形成配合物的趋势^[22], 在 2.1 节部分, 当 Fe^{3+} 的浓度为 $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与 Fe^{3+} 的摩尔浓度比分别为 1.5 和 3, 对 PFOA 的降解没有显著的影响, 为了进一步研究 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与 Fe^{3+} 的配合作用对 PFOA 降解的影响, 找出它们与 PFOA 竞争 Fe^{3+} 的依据, 从而更好地解释 Fe^{3+} 对 PFOA 的作用机制, 考察了过量 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对反应的影响. 以无水硫酸钠和氯化钠分别作为 SO_4^{2-} 和 Cl^- 来

源, 使 Fe^{3+} 与这两种阴离子的摩尔浓度比为 1:50, 即 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的初始浓度分别为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 初始浓度为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果如图 3 所示. 过量的 SO_4^{2-} 明显地抑制了 PFOA 的降解和脱氟, 而过量的 Cl^- 则没有影响 PFOA 的降解和脱氟. 为了进一步解释 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 PFOA 光化学降解的影响, 采用配合物分配平衡计算软件(Visual MINTEQ 2.52)计算 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与 Fe^{3+} 形成配合物的趋势. 由于反应溶液的离子强度小于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据软件的 Ext. Debye-Hückel 模型可以得出, 当 SO_4^{2-} 浓度为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(pH 为 3.69), Fe^{3+} 物种的分配如下: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (49.88%) > $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (31.72%) > $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ (15.72%) > Fe^{3+} (2.00%) > $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ (0.60%) > $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (0.07%), 即 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成 $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ 和 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 两种形态的配合物, 其中 $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ 为主要的配合物形态, 并且这两种配合物分配比的总和达到 16.32%, 计算结果表明 SO_4^{2-} 在反应中与 PFOA 竞争中心离子(Fe^{3+})而降低了 PFOA 与 Fe^{3+} 形成配合物的比例, 从而抑制了 PFOA 的有效降解. 而当 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 加入反应体系(pH 为 3.60), 溶液中 Fe^{3+} 的物种分配形态为: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (61.34%) > $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (35.02%) > Fe^{3+} (2.57%) > FeCl^{2+} (0.12%) > $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (0.08%). 此时 Fe^{3+} 主要与 Cl^- 形成一配位的配合物(FeCl^{2+}), 且形成 FeCl^{2+} 的量仅占 Fe^{3+} 所有物种分配形态总和的 0.12%, 因此过量 Cl^- 的存在几乎对 PFOA 的降解和脱氟没有影响, 实验结果和理论分析相一致.

同样对 2.1 节结论中图 2 的结果进行理论计算, Fe^{3+} 浓度为 $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 浓度为 $45 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 为 3.69), Cl^- 浓度为 $90 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 为 3.59), 形成的 $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ 在 Fe^{3+} 所有物种分配形态中占 0.51%, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 的量近乎为零; 而几乎没有 Fe^{3+} 和 Cl^- 的配合物生成. 因此, 此条件下 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 PFOA 的降解也几乎没有影响.

2.3 异丙醇和二氧化钛的影响

对大多数有机污染物而言, 羟基自由基(HO^\bullet)是一种无选择性的强氧化剂, 而且在酸性溶液中 FeOH^{2+} 是 Fe^{3+} 水解产物中主要的物种形态, 在紫外光或近紫外光的照射下, 该物种经光解可以产生羟基自由基 (HO^\bullet), 即



而且, 对 PFOA 降解机理的推断也表明有羟基自由基产生(反应式(7)). 由于异丙醇与羟基自由基的反应速率高达 $1.9 \times 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[24], 如果反应体系中有羟基自由基产生则其大部分将被异丙醇捕获; 另一方面, 在以 TiO_2 为光催化剂的光催化氧化反应体系中, 由于 FeCl_3 的加入, 产生的羟基自由基促进了苯酚^[25]、溶解性

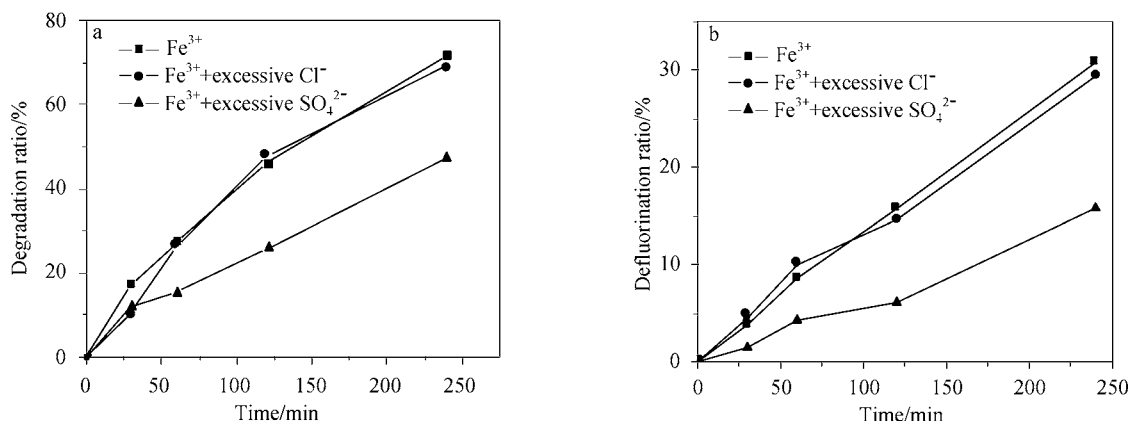


图3 过量 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 PFOA 降解(a)和脱氟(b)的影响

Figure 3 Effect of excessive sulfate and chloride ion on photochemical degradation (a) and defluorination (b) of PFOA
 $[\text{PFOA}]_0 = 48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

含氮染料^[26]、十二烷基苯亚磺脂(DBS)和乐果^[27]的降解。因此为了考察反应过程中羟基自由基的作用,研究了异丙醇和 TiO_2 分别对 PFOA 降解的影响,结果如图4所示。

由图4的结果可知羟基自由基捕获剂异丙醇的存在并没有引起 PFOA 降解率显著的减小,与不含异丙醇的反应体系相比,经过4 h的反应,含异丙醇溶液中 PFOA 的降解率为前者的93%,脱氟率为34.6%;而 TiO_2 的加入,不但没有促进 PFOA 的降解反而使得 PFOA 的降解迅速降低,经过4 h的反应仅有27.3%的 PFOA 发生了降解;当同样条件下,以 TiO_2 作为光催化剂降解 PFOA,经过4 h的反应,有17.6%的 PFOA 发生了降解。因此在 TiO_2 和 Fe^{3+} 共存反应体系中, Fe^{3+} 诱导 PFOA 的有效降解受到阻碍,一则由于 TiO_2 颗粒的存在分散了部分紫外光,不利于 PFOA 与 Fe^{3+} 形成的配合物对光的吸收,二则可能是由于 TiO_2 吸附了一部分 Fe^{3+} 使得溶液中 PFOA 和 Fe^{3+} 的有效结合数减少,从而抑制了 PFOA 的有效降解。尽管在 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ^[25~27] 以及 TiO_2 ^[28] 光催化降解有机污染物的反应体系中,羟基自由基通常是主要的氧化物种,但在降解 PFOA 的过程中,羟基自由基的氧化作用并不显著。Dillert 等^[15]考察二氧化钛光催化氧化 PFOA 的研究中也认为 PFOA 的降解是由于电子迁移作用的结果。因此异丙醇和 TiO_2 对 PFOA 降解反应的实验结果表明 PFOA 的降解并不是由于羟基自由基的强氧化作用机理所致,与已有报道的结果相一致^[8,12]。此外,图4表明,尽管 Fe^{3+} 和 TiO_2 共存体系以及 TiO_2 存在体系中 PFOA 发生了部分降解,但由于 TiO_2 对氟离子具有一定的吸附^[29]从而干扰了水溶液中氟离子的测定,使得反应4 h 后前一反应体系中可检测到的 PFOA 脱氟率小于1%,而后一反应体系中氟离子未检出。

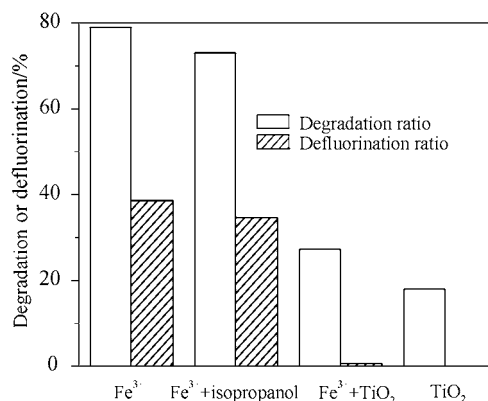


图4 异丙醇和 TiO_2 对 PFOA 降解和脱氟的影响

Figure 4 Effect of isopropanol and TiO_2 on photochemical degradation and defluorination of PFOA
 $[\text{PFOA}]_0 = 48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{isopropanol}]_0 = 52 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结论

溶解性铁离子的存在促进了 PFOA 的有效降解,当保持 Fe^{3+} 浓度一定时,三种溶解性铁盐,即 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 对 PFOA 的降解没有显著的区别。与过量的氯离子相比,过量的硫酸根离子具有较强的与 Fe^{3+} 形成配合物的能力,在反应中与 PFOA 存在竞争中心离子(Fe^{3+})的趋势,减少了 PFOA 与 Fe^{3+} 形成配合物的机会,从而一定程度上抑制了 PFOA 的降解;羟基自由基捕获剂-异丙醇的存在未抑制 PFOA 的降解, TiO_2 的加入也未促进其降解。以上结果进一步表明 PFOA 的有效降解不是羟基自由基直接作用的结果,而是与 Fe^{3+} 和 PFOA 形成的配合物直接相关,所形成的配合物在 254 nm 紫外光的激发下引起 PFOA 发生有效的光化学降解。

References

- 1 3M. *The science of organic fluorochemistry*, February 5, **1999**.
- 2 Holzer, J.; Midasch, O.; Rauchfuss, K.; Kraft, M.; Reupert, R.; Angerer, J.; Kleeschulte, P.; Marschall, N.; Wilhelm, M. *Environ. Health Perspect.* **2008**, *116*, 651.
- 3 Nolana, L. A.; Nolanb, J. M.; Shofera, F. S.; Rodway, N. V.; Emmett, E. A. *Reprod. Toxicol.* **2009**, *27*, 231.
- 4 Hogue, C. *Chem. Eng. News* **2005**, *83*, 5.
- 5 Hogue, C. *Chem. Eng. News* **2006**, *84*, 10.
- 6 Schroder, H. F.; Meesters, R. J. W. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1082*, 110.
- 7 Vecitis, C. D.; Park, H.; Cheng, J.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *Front. Environ. Sci. Engin. China* **2009**, *3*, 129.
- 8 Moriwaki, H.; Takagi, Y.; Tanaka, M.; Tsuruho, K.; Okitsu, K.; Maeda, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3388.
- 9 Vecitis, C. D.; Park, H.; Cheng, J.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4261.
- 10 Vecitis, C. D.; Park, H.; Cheng, J.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16850.
- 11 Cheng, J.; Vecitis, C. D.; Park, H.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8057.
- 12 Hori, H.; Hayakawa, E.; Einaga, H.; Kutsuna, S.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Kiatagawa, H.; Arakawa, R. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6118.
- 13 Hori, H.; Yamamoto, A.; Hayakawa, E.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Kutsuna, S.; Kiatagawa, H.; Arakawa, R. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2383.
- 14 Hori, H.; Nagaoka, Y.; Murayama, M.; Kutsuna, S. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7438.
- 15 Dillert, R.; Bahnemann, D.; Hidaka, H. *Chemosphere* **2007**, *67*, 785.
- 16 Huang, L.; Dong, W.; Hou, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 124.
- 17 Park, H.; Vecitis, C. D.; Cheng, J.; Choi, W. Y.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *690*, 690.
- 18 Wang, Y.; Zhang, P. Y.; Pan, G.; Chen, H. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 371.
- 19 Wang, Y.; Zhang, P. Y.; Pan, G.; Chen, H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 181.
- 20 Hori, H.; Hayakawa, E.; Yamashita, N. S.; Taniyasu, S.; Nakata, F.; Kobayashi, Y. *Chemosphere* **2004**, *57*, 273.
- 21 Mack, J.; Bolton, J. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *128*, 1.
- 22 Snoeyink, V. L.; Jenkins, D. (Write). Jiang, Z. P.; Liu, X. Z. (Translation). Xu, B. J. (Proof), *Aqueous Chemistry*, China Building Industry Press, Beijing, **1990**, p. 51 (in Chinese). (蒋展鹏, 刘希曾译, 许保玖校, 水化学, 中国建筑出版社, 北京, **1990**, p. 51.)
- 23 David, W. T. *Role of Iron in Light-Induced Environmental Processes*, Hdb Env Chem Vol. 2, Part M, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**, p. 255.
- 24 Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- 25 Vlasta BrezovB, A. B.; Boros'ovB, E.; Ceppan, M.; Fiala, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *98*, 109.
- 26 Baran, W. A. M.; Wardas, W. *Chemosphere* **2003**, *53*, 87.
- 27 Dominguez, C.; Garcia, J.; Pedraz, M. A.; Torres, A.; Galan, M. A. *Catal. Today* **1998**, *40*, 85.
- 28 Rajeshwar, K.; Osugi, M. E.; Chanmanee, W.; Chenthamarakshan, C. R.; Zannoni, M. V. B.; Kajitvichyanukul, P.; Krishnan-Ayer, R. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2008**, *9*, 171.
- 29 Lv, K.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6204.

(A0908104 Cheng, F.)