

磷钨酸光催化六氟苯脱氟的研究

黄丽, 陈悠, 董文博*, 张仁熙, 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要: 选择六氟苯作为目标化合物, 利用 266 nm 脉冲激光照射磷钨酸与六氟苯的混合溶液证实了光催化转化六氟苯的可行性。结果表明, 氟离子生成率与光照时间、pH 值、磷钨酸初始投加量和添加物的量有关。氟离子生成率随激光脉冲次数的增加而升高。在溶液 pH=1.0 的条件下, 氟离子生成率最高。2.0×10⁻⁴ mol/L 的六氟苯与 5.0×10⁻⁶ mol/L 的磷钨酸的混合溶液在接受脉冲激光后, 氟离子生成率可达 208.1%。外加的氧化剂 O₂、KMnO₄、K₂S₂O₈ 可以有效氧化还原态的磷钨酸, 实现整个光催化循环。溶液中存在的醇类及芳香族有机化合物不利于磷钨酸光催化转化六氟苯。

关键词: H₃PW₁₂O₄₀; 脉冲激光; 六氟苯; 添加物

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1501-07

Photocatalytic Degradation of Hexafluorobenzene by Tungstophosphoric Acid

HUANG Li, CHEN You, DONG Wenbo, ZHANG Renxi, HOU Huiqi

(Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: We verified that C₆F₆, a typical perfluorine compound, could be photocatalytic degraded by H₃PW₁₂O₄₀. The defluorination of C₆F₆ was determined as a function of irradiation time, pH, initial concentration of H₃PW₁₂O₄₀, and additives as well. The defluorination of C₆F₆ increased with the irradiation time. Acid condition, especially pH=1.0 is preferred. 3 mL solution of 2.0×10⁻⁴ mol/L C₆F₆ and 5.0×10⁻⁶ mol/L H₃PW₁₂O₄₀ was irradiated for 20 min and the defluorination of C₆F₆ was equal to 208.1%. O₂, KMnO₄ and K₂S₂O₈ added in the solution were able to increase the defluorination of C₆F₆ via oxidizing [PW₁₂O₄₀]⁴⁻. The defluorination of C₆F₆ would decline in the presence of alcohol and aromatic compounds.

Key words: tungstophosphoric acid; laser; hexafluorobenzene; additives

有机氟化物被广泛地用于合成药品、表面活性剂、杀虫剂、化妆品、有机溶剂及聚合物^[1]。然而, 近年来科研工作者发现诸如全氟辛酸之类的全氟有机化合物能长期滞留于自然水体、蓄积于生物体内^[2]并具有潜在的毒性^[3]及致癌能力^[4], 并且将一些全氟有机化合物列为持久性有机化合物(POPs)。寻求高效、可行、彻底的治理含全氟有机化合物废水的方法迫在眉睫。

全氟有机污染物的检测手段匮乏, 诸如 COD、高锰酸盐指数等化学分析方法以及 TOC、GC-MS 等仪器分析方法对全氟有机化合物进行定性、定量分析均有一定的困难^[5]。C—F 键键能一般大于 450 kJ·mol⁻¹, 碳链四周的氟原子可以有效屏蔽碳原子, 因此全氟化合物异常稳定。许多全氟有机化合物不会直接光解、生物降解或参与新陈代谢^[1], 也不会与各种强氧化剂(如: 次氯酸钠等)、强酸和强碱发生反应。常规的废水治理手段(如絮凝、吸附)对于含全氟有机化合物的废水显得无能为力。目前这类化合物的消除仍是一个世界性难题。国际上有关该类废水治理手段的研究鲜有报道, 仅有日本 Hori^[6~8]、日本 Moriwaki^[9]、意大利 Minero^[10] 等为数不多的

课题组开展了相关研究, 在国内, 夏明芳等^[11]曾利用光催化技术对氟苯的降解进行研究, 但有关全氟有机污染物降解的研究鲜见报道。

本文选取六氟苯为目标化合物, 利用磷钨酸作为催化剂, 在 266 nm 的光照射下, 考察六氟苯转化为氟离子的过程以及在其它有机污染物共存的情况下六氟苯光催化转化的行为。此外, 还尝试了通过磷钨酸/高锰酸钾、磷钨酸/过硫酸钾复合氧化法提高六氟苯的转化率。这些实验结果为全氟有机污染物的降解提供有益信息。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

H₃PW₁₂O₄₀·2H₂O (≥99.8%), 上海润捷化学试剂有限公司; C₆F₆ (99.0%), 德国 ABCR GmbH & Co. KG 公司; HClO₄ (70%~72%)、NaOH (96.0%)、NaNO₃ (≥99.0%)、KCl (≥99.8%)、柠

收稿日期: 2005-10-09; 修订日期: 2005-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20377009)

作者简介: 黄丽(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境物理化学。

* 通讯联系人, E-mail: wbdong@fudan.edu.cn

柠檬酸三钠 ($\geq 96.0\%$)、NaF ($\geq 98.0\%$)、 KMnO_4 ($\geq 99.5\%$)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\geq 99.5\%$)、乙醛 ($> 40\%$)、无水乙醇 ($\geq 99.7\%$)、冰乙酸 ($\geq 99.0\%$)、丙酮 ($\geq 99.5\%$)、苯 ($\geq 99.5\%$)、苯乙烯 ($> 99\%$)、对氯苯酚均为分析纯级试剂。

氧气(纯度 $\geq 99.2\%$, 上海浦江特种气体公司), 氮气(纯度 $\geq 99.5\%$, 上海浦江特种气体公司)。

实验中所有溶液由去离子水配制而成。

1.2 实验装置及方法

光源: 266 nm 脉冲激光。在通常的光降解或光催化降解研究中, 一般可采用 2 种方法: ①将紫外灯直接插入含有目标化合物的水溶液中进行光照, 但在本实验中六氟苯降解后产生的 F^- 可能与低压汞灯的灯壁发生反应产生 SiF_4 , 从而不能准确的测定 F^- 浓度; ②紫外灯发射的紫外光经石英聚焦透镜聚焦后射入待降解溶液, 由于紫外灯为线光源, 而一般石英透镜直径仅为 30 mm, 经聚焦后射入溶液的紫外光的功率不大于 $0.5 \text{ mW}^{[12]}$, 即使利用反射镜增加紫外光的利用率, 射入溶液的紫外光的功率不大于 1.0 mW 。由于上述原因, 本实验采用方向性好、光强强激光作为紫外光源。激光光源由 Spectra-Physics Laser 公司生产的 Quanta Ray LAB-150-10 型 Nd:YAG 激光器产生。本实验中设置激光器每秒输出 10 个脉冲, 输出波长 266 nm, 输出功率设为 50 mW 以保证不发生双光子吸收。在该设置条件下, 与普通紫外光源照射相比, 六氟苯的光降解及光催化转化机理是一致的。

分析仪器: PHS-3C 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司)、CSB-F-1 型氟离子选择电极(长沙半导体材料厂)、232 型甘汞参比电极(上海精密科学仪器有限公司)、S-3100 型紫外可见光谱仪(韩国 Scinco 公司)。

实验方法: 实验时, 将 3 mL 待反应液置于内壁镀金的不锈钢反应器($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$)中, 激光经镀铝平面镜反射后垂直照射反应液。对于每个实验条件进行 5 次平行实验, 并将实验后的溶液合并, 由氟离子选择性电极测定其中 F^- 的浓度。由于六氟苯的低溶解度、器壁吸附等原因, 目前常规的分析手段较难对其进行准确的定量分析^[10]。因此本文采用氟离子的生成率 $T_{\text{F}^-} = c_{\text{F}^-} / c_{(\text{C}_6\text{F}_6)_0}$ 表征光催化的效率(其中, c_{F^-} 为反应后溶液中氟离子的浓度, $c_{(\text{C}_6\text{F}_6)_0}$ 为反应前溶液中六氟苯的初始浓度)。

2 结果与讨论

将 3 mL C_6F_6 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 及 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 的混合溶液静置于暗处 24 h 后未检测到溶液中 F^- 的存在, 这说明在没有紫外光照射的条件下, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 不会催化降解 C_6F_6 。在以下实验中, 重点考察了激光脉冲数、溶液初始 pH 值、磷钨酸初始浓度以及溶液中添加的氧化剂、有机化合物对磷钨酸光催化转化六氟苯的影响。

2.1 激光脉冲数的影响

利用 266 nm 脉冲激光分别照射含 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 及不含 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的六氟苯溶液 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 氟离子的生成率随脉冲次数的变化规律如图 1 所示。

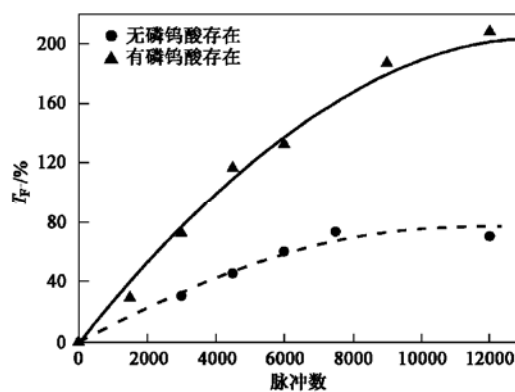


图 1 六氟苯在有磷钨酸和无磷钨酸存在情况下氟离子生成率随激光脉冲次数的变化 ($\text{pH} = 1.0$)

Fig. 1 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on pulse number in the presence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and in the absence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{pH} = 1.0$)

由图 1 可知, C_6F_6 在 266 nm 脉冲激光的作用下会发生直接光解。随着脉冲数的增加, 氟离子的生成率不断增加, 但当脉冲数超过 6000 次以后, 氟离子的生成率稳定在 70% 左右。当体系中存在磷钨酸时, 氟离子的生成率将大大增加, 且随着脉冲数的增加不断增加, 这表明此时生成的氟离子来自于 2 种作用: ①六氟苯的直接光解, ②磷钨酸光催化氧化六氟苯, 即受光激发产生的 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3- \cdot}$ 直接氧化六氟苯或其与 H_2O 作用产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化 C_6F_6 。起主导作用的是磷钨酸的光催化氧化。

2.2 溶液 pH 值的影响

取一定量的六氟苯 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 溶液, 在有磷钨酸 ($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 及无磷钨酸存在的情况下, 分别用 NaOH 和 HClO_4 改变溶液的 pH 值^[13], 266 nm 激光照射 3 000 脉冲数后得到如图 2 所示的溶液 pH 值与氟离子生成率的关系图。

六氟苯在 266 nm 脉冲激光照射下的直接光解

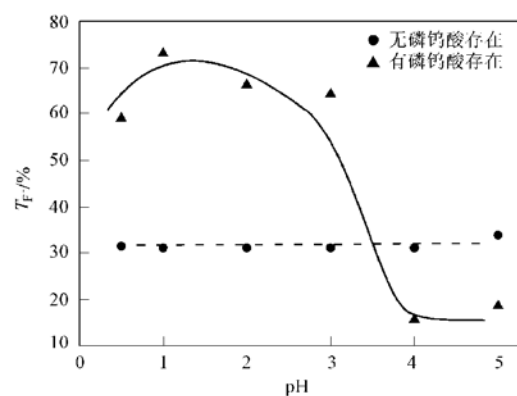


图 2 六氟苯在有磷酸和无磷酸存在情况下
氟离子生成率随溶液 pH 值的变化

Fig. 2 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on pH in the presence of $H_3PW_{12}O_{40}$ and in the absence of $H_3PW_{12}O_{40}$

不受溶液 pH 值的影响. 但是当体系中存在磷钨酸时, 氟离子生成率随溶液 pH 值影响显著. 结合磷钨酸在不同 pH 值水溶液中的紫外-可见吸收光谱(见图 3), 可判断该现象与磷钨酸在不同酸度水溶液中

的稳定性有关(如表 1 所示). 当溶液 $pH \leq 1.0$ 时, 磷钨酸以 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 的形式存在, 氟离子生成率较高. 在 $pH = 1.0$ 时氟离子生成率高于 $pH = 0.5$ 时, 其原因如下: $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 通过夺取 OH^- 的电子产生 $\cdot OH$, 故溶液中 $\cdot OH$ 的浓度与 OH^- 的浓度有关, 当 pH 值为 0.5 时, 溶液中 OH^- 的浓度仅为 $10^{-13.5} \text{ mol/L}$, 可以氧化 C_6F_6 的 $\cdot OH$ 的浓度亦低. 随着溶液 pH 值的增加, 首先 W—O 键发生断裂^[14]. 当溶液 pH 值介于 1.0~3.5 的范围时, 部分 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 会水解为催化能力相对较弱的 $[PW_{12}O_{39}]^{7-}$, 溶液中同时存在 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 及 $[PW_{12}O_{39}]^{7-}$ 等离子, 氟离子生成率略有下降. 当 pH 值大于 3.0 时, 溶液中不再存在 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, 六氟苯的转化率发生显著下降, 甚至比相同脉冲数下六氟苯直接光解的转化率低, 这主要是由于磷钨酸在 pH 值为 4.0~6.0 的水溶液中分解产生的 $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ 等无催化性能的无机离子吸收部分 266 nm 的光子, 干扰了六氟苯的吸光和转化.

表 1 不同 pH 值条件下 $H_3PW_{12}O_{40}$ 在水溶液中的存在形式^[14]

Table 1 Dependence of compositions of $H_3PW_{12}O_{40}$ in aqueous solution on pH

pH	存在形式
≤ 1.0	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$
1~2.2	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$
2.2~3.5	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, $[P_2W_{19}O_{67}]^{10-}$
3.5~5.4	$[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$
5.4~7.3	$[PW_9O_{34}]^{9-}$
7.3~8.3	$[PO_4]^{3-}$, $[WO_4]^{-}$

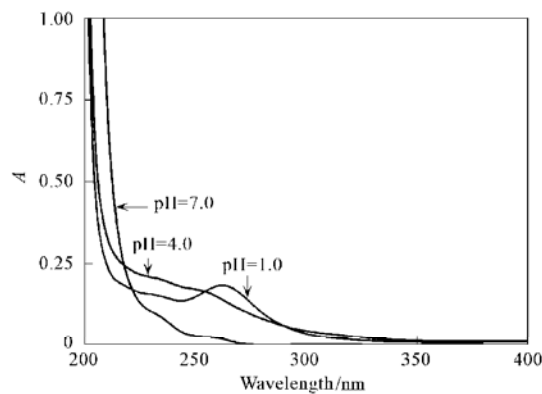


图 3 磷钨酸在不同 pH 值的水溶液中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 Effect of pH on the UV-Vis absorption spectrum of $H_3PW_{12}O_{40}$

2.3 $H_3PW_{12}O_{40}$ 初始浓度的影响

取一定量的六氟苯 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 溶液, 在其中投加不同质量的磷钨酸, 在强酸性条件下 ($pH = 1.0$) 266 nm 激光脉冲 3000 次, 得到磷钨酸

初始浓度对光催化转化效果的影响(如图 4 所示).

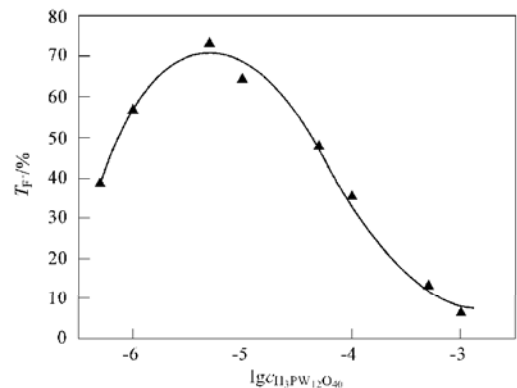


图 4 氟离子生成率随磷钨酸投加量的变化

Fig. 4 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on the concentration of $H_3PW_{12}O_{40}$

随着磷钨酸浓度的提高, 其吸收光子后产生的活性粒子数增加, 因此氟离子的生成率亦增加. 由于 $O \rightarrow W$ 荷移跃迁, 磷钨酸在 266 nm 处的消光系数达到

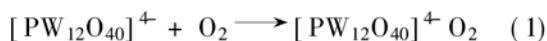
$5.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ [15]. 因此, 其浓度达到一定值后, 大多数光子无法穿透溶液表层, 光催化及直接光解反应主要发生在溶液表层, 光催化转化效果下降.

2.4 外加氧化剂的影响

2.4.1 O_2 的影响

在一定去离子水中分别通入氧气(或高纯氮气) 20~30 min, 再加入一定量的六氟苯和磷钨酸, 配制成氧气饱和(或氮气饱和)的 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的六氟苯和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的磷钨酸的混合溶液, 用高氯酸调节其 pH 值至 1.0, 激光脉冲 3 000 次后得到氧气对磷钨酸光催化转化六氟苯的影响.

由图 5 可知, 在反应初始阶段, 溶液中的 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 在激光作用下激发成 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-*}$, 激发态的磷钨酸直接氧化六氟苯或氧化 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 后再氧化六氟苯, 因此, 在氮气饱和及氧气饱和 2 种情况下, 氟离子的生成率相差无几. 但是随着激光脉冲数的增加, 在无氧条件下, 体系内 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 逐渐转化成的 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的生成可以从反应液的紫外可见吸收光谱中 751 nm 处的吸收 [15] 得以佐证, 氟离子的生成量减少; 当体系中存在氧气时, 氧气可以通过如下的反应 [16] 有效氧化 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, 从而使 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 得以循环再生:



同时, $\text{O}_2 \cdot \text{HO}_2$ 可以与 $\text{C}_6\text{F}_6\text{O}^\cdot$ 反应, 加速氟离子的生成, 因此, 随着激光脉冲数的增加, 氧气饱和情况下氟离子的生成率高于氮气饱和情况下的生成率.

2.4.2 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的影响

在六氟苯 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 和磷钨酸 ($5.0 \times$

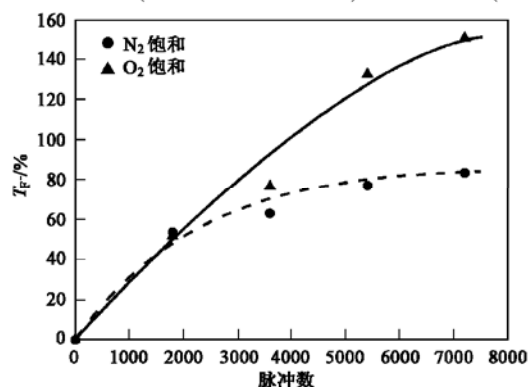
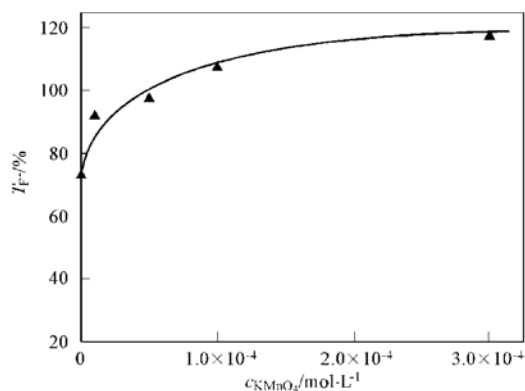


图 5 六氟苯在氧气饱和及氮气饱和情况下氟离子生成率随激光脉冲次数的变化

Fig. 5 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on pulse number in the presence of O_2 and in the absence of O_2

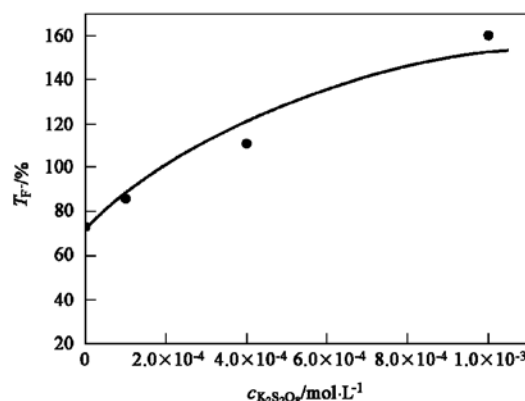
10^{-6} mol/L) 的混合溶液中加入一定量的 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 后, 氟离子生成率随氧化剂投加量的变化趋势如图 6、7 所示. 高锰酸钾、过硫酸钾的加入均将促进六氟苯的转化.



pH= 1.0, 脉冲数为 3 000

图 6 氟离子生成率随 KMnO_4 投加量的变化

Fig. 6 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on the concentration of KMnO_4



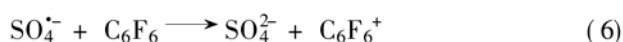
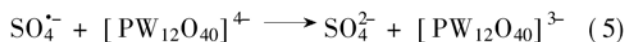
pH= 1.0, 脉冲数为 3 000

图 7 氟离子生成率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量的变化

Fig. 7 Dependence of the defluorination of C_6F_6 on the concentration of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

向六氟苯与磷钨酸的混合溶液中加入 KMnO_4 后, 一方面, MnO_4^- 可以有效的氧化反应中生成的 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, 使光催化转化过程不断进行. 另一方面, MnO_4^- 在 266 nm 激光作用下亦会发生 $\text{O} \rightarrow \text{Mn}$ 荷移跃迁成为 $\text{MnO}_4^{\cdot -}$ [17~19]. $\text{MnO}_4^{\cdot -}$ 能与其异构体 $\text{Mn(V) peroxo complex}$ 相互转化, $\text{Mn(V) peroxo complex}$ 是一种氧化性极强的活性粒子, 可以直接氧化 C_6F_6 . 因此, 当反应液中存在 KMnO_4 时, 同时存在 C_6F_6 的直接光解、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的光催化转化及 KMnO_4 的光氧化 3 种作用使 C_6F_6 转化为氟离子.

$S_2O_8^{2-}$ 吸收 266 nm 激光后解离为氧化性极强的 $SO_4^{\cdot-}$ [20], 一方面, $SO_4^{\cdot-}$ 可以有效的氧化反应过程中生成的 $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$, 使得光催化转化过程不断进行. 另一方面, 可以直接氧化 C_6F_6 脱氟:



因此, 六氟苯与磷钨酸的混合溶液中 $K_2S_2O_8$ 的存在将提高 C_6F_6 转化为氟离子的速率.

2.5 外加有机物的影响

考虑到实际废水往往由多种组分构成, 在六氟苯 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 与磷钨酸 ($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 的混合溶液中, 分别加入苯、苯乙烯、对氯苯酚、乙醛、丙酮、乙酸、乙醇等有机化合物 ($c_{\text{有机物}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), 经激光脉冲 3 000 次后检测反应后溶液中氟离子的浓度, 考察在其他有机化合物存在的情况下, 磷钨酸光催化转化六氟苯的效率.

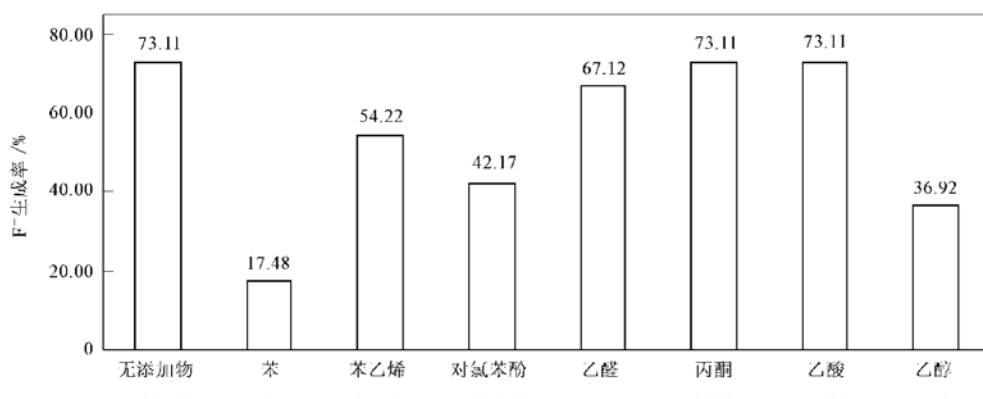


图 8 外加有机化合物对氟离子生成率的影响 (pH= 1.0)

Fig. 8 Effect of additive organic compounds on the defluorination of C_6F_6 (pH= 1.0)

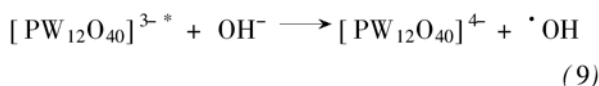
2.6 磷钨酸光催化转化六氟苯的机理讨论

Hill 等人 [26] 利用 ps 级瞬态吸收光谱技术证实磷钨酸在 266 nm 紫外光照射下发生 O → W 荷移跃迁成为 $[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$:

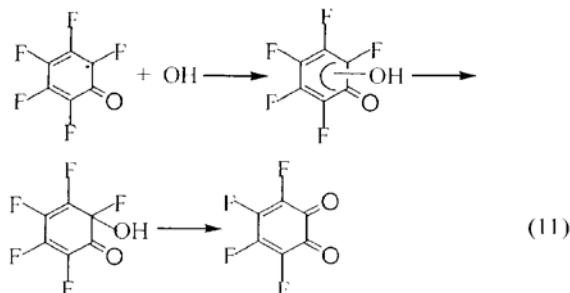
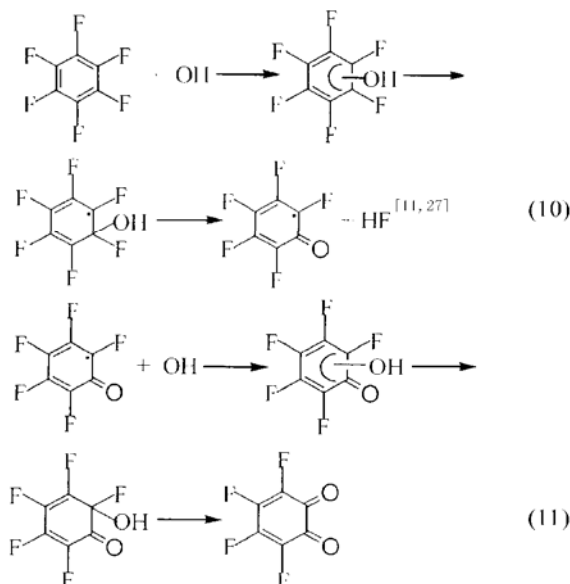


$[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$ 具有极强的氧化性, 推测它可能通过以下 2 种途径使六氟苯发生转化:

(1) $[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$ 夺取 OH^- 的电子产生 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 氧化 C_6F_6

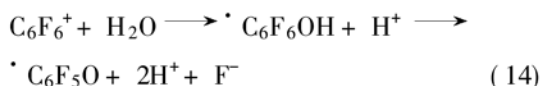
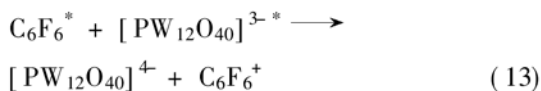


由图 8 可知, 溶液中存在苯系物时, 氟离子的生成率将明显下降, 乙醛、丙酮、乙酸等脂肪族化合物对氟离子的生成率的影响不大. 但是, 加入乙醇将大大降低氟离子的生成率. C_6H_6 、 $C_6H_5C_2H_3$ 、 ClC_6H_4OH 与 $\cdot OH$ 的反应速率常数较大 [21~23], 因此溶液中存在这些物质时氟离子生成率均下降. 虽然这三者与 $\cdot OH$ 的反应速率常数相差无几, 但是苯对磷钨酸光催化转化六氟苯的影响最大, 这可能由于 C_6H_6 与 C_6F_6 结构相似, 两者之间极易发生碰撞传能 [24], 从而阻碍了 $[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$ 直接氧化 C_6F_6 . 脂肪族有机化合物与 $\cdot OH$ 的反应速率常数较小, C_6F_6 又不易与它们碰撞传能, 因此它们的加入对 C_6F_6 的光催化转化影响不大. C_2H_5OH 是一种常见的 $\cdot OH$ 猝灭剂, 与 $\cdot OH$ 的反应速率常数为 $1.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25]. 当溶液中存在 C_2H_5OH 时, $[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$ 与水作用产生的 $\cdot OH$ 迅速与其发生反应, 从而不能有效氧化 C_6F_6 , 氟离子生成率大大降低.



$\cdot\text{OH}$ 猝灭剂乙醇的加入使磷钨酸光催化转化六氟苯效率大大降低的实验事实说明: 部分氟离子的生成来自于 $\cdot\text{OH}$ 对 C_6F_6 的氧化作用.

(2) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 直接氧化 C_6F_6



3 结论

(1) 在脉冲激光的作用下, 在合适的酸度、处理时间、投加量的条件下, 磷钨酸可以有效地光催化转化六氟苯为氟离子. 本实验设置的激光功率为 50 mW, 不会导致双光子吸收, 因此, 无论采用脉冲激光还是普通光源, 磷钨酸光催化转化六氟苯的机理是一致的. 基于实验事实, 利用普通光源亦可光催化转化全氟有机化合物.

(2) 投加氧化剂 O_2 可以有效氧化还原态的磷钨酸, 实现整个光催化循环, 从而提高氟离子的生成率. 当体系中存在少量 KMnO_4 (或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 后, 在 C_6F_6 的直接光解、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的光催化转化及 KMnO_4 (或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 的光氧化三者的共同作用下可以进一步提高 C_6F_6 的光催化转化率.

(3) 实验表明, 实际废水中含有的苯系物将阻碍磷钨酸光催化转化六氟苯的进行; 废水中所含的醛、酮、酸对磷钨酸光催化转化六氟苯的效率影响不大; 废水中所含的醇能够显著影响光催化转化效率. 这对于利用磷钨酸光催化治理实际废水有一定的指导意义, 实际工艺中应首先选择光氧化、化学氧化等治理手段去除较易氧化的苯系物、醇等有机污染物, 然后再利用磷钨酸光催化降解全氟化合物.

参考文献:

- [1] Banks R E. Preparations, Properties and Industrial Application of Organofluorine Compounds[M]. Chichester: Wiley, 1982.
- [2] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, *et al.* Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2003, **22**: 196~ 204.
- [3] Berthiaume J, Wallace K B. Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis [J]. Toxicology Letters, 2002, **129**: 23~ 32.
- [4] Biegel L B, Hurtt M E, Frame S R, *et al.* Mechanisms of Extrahepatic Tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats[J]. Toxicological Sciences, 2001, **60**: 44~ 55.
- [5] Martin J W, Kannan K, Berger U, *et al.* Analytical challenges hamper perfluoroalkyl research[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 248A~ 255A.
- [6] Hori H, Takano Y, Koike K, *et al.* Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**: 418~ 422.
- [7] Hori H, Yamamoto A, Kutsuna S. Efficient photochemical decomposition of long-chain perfluorocarboxylic acids by means of an aqueous/liquid CO_2 biphasic system [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7692~ 7697.
- [8] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(7): 2383~ 2388.
- [9] Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, *et al.* Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(9): 3388~ 3392.
- [10] Minero C, Pelizzetti E, Terzian R, *et al.* Reactions of hexafluorobenzene and pentafluorophenol catalyzed by irradiated TiO_2 in aqueous suspensions[J]. Langmuir, 1994, **10**: 692~ 698.
- [11] 夏明芳, 王子银, 武兆斌. 光催化涂料的制备及其降解氟苯 [J]. 污染防治技术, 2003, **16**(3): 8~ 10.
- [12] 蔡中厚, 侯惠奇, 秦启宗. B-X 带受激六氟化铀紫外光解离 [J]. 核化学与放射化学, 1985, **7**(2): 26~ 30.
- [13] Kim S, Park H, Choi W. Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ vs TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, **108**: 6402~ 6411.
- [14] Zhu Z, Tain R, Rhodes C. A study of the decomposition behaviour of 12-tungstophosphate heteropolyacid in solution[J]. Canada Journal of Chemistry, 2003, **81**: 1044~ 1050.
- [15] Varga G M, Papaconstantinou E, Pope M T. Heteropoly Blues. IV. Spectroscopic and magnetic properties of some reduced polytungstates[J]. Inorganic Chemistry, 1970, **9**: 602 ~ 667.
- [16] Mylonas A, Papaxoantoinou E. On the mechanism of photocatalytic degradation of chlorinated phenols to CO_2 and HCl by polyoxometalates [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, **94**: 77~ 82.
- [17] Lee D G, Christopher R M, Hayashi T, *et al.* Photochemistry of aqueous permanganate ion [J]. Journal of American Chemistry Society, 1987, **109**: 3003~ 3010.
- [18] Nakai H, Ohmori Y, Nakatsuji H. Theoretical study on the photochemical decomposition reaction of permanganate ion, MnO_4^- [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, **99**: 8550~ 8555.
- [19] Gutsev G L, Rao B K, Jena P. Photodecomposition of MnO_4^- : A theoretical study[J], The Journal of Physical Chemistry A., 1999, **103**: 10819~ 10824.

- [20] Dogliotti L, Hayon E. Flash photolysis of per[oxydi] sulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, **71**: 2511~ 2516.
- [21] 朱承驻,张仁熙,郑光明,等. 瞬态吸收光谱研究苯与 H₂O₂ 水溶液的反应机理[J]. 物理化学学报, 2004, **20**(9): 1112~ 1117.
- [22] Stafford U, Gray K A, Kamat P V. Radiolytic and TiO₂ Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**: 6343~ 6351.
- [23] Brade O, Helmstreit W, Methnert R. Nanosekunder Pulsradiolyse von Styrol in wäßriger Lösung[J]. Journal fur Praktische Chemie, 1974, **316**: 402~ 414.
- [24] 马兴孝,孔繁敖. 激光化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.
- [25] Matheson M S, Mamou A, Silverman J, *et al.* Reaction of hydroxyl radicals with polyethylene oxide in aqueous solution [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, **77**: 2420~ 2424.
- [26] Hill C L, Bouchard D A, Kadkhodayan M, *et al.* Catalytic photochemical oxidation of organic substrates by polyoxometalates. Picosecond spectroscopy, photochemistry, and structural properties of charge-transfer complexes between heteropolytungstic acid and dipolar organic compounds [J]. Journal of American Chemistry Society, 1988, **110**: 5471 ~ 5479.
- [27] Koster R, Asmus K-D. Reactions of Fluorinated Benzenes with Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solutions [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1973, **77**(6): 749~ 755.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自 2006 年 5 月 1 日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日