

高碘酸盐光化学降解水中 PFOA 研究

曹梦华, 王贝贝, 朱湖地, 谭幀吉, 曾友石, 王琳玲, 袁松虎, 陈静*

(华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要:研究了反应气氛和 TiO_2 对全氟辛酸(PFOA)的光化学降解行为的影响. 结果表明, 在 254 nm 紫外光照下, PFOA 光解十分微弱, 加入 IO_4^- 显著增强 PFOA 光解. 与氮气气氛相比, 氧气气氛对 PFOA 光化学降解有抑制作用. PFOA 在 $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ 体系中的降解效果低于在 UV/IO_4^- 体系, 反应 120 min 时, PFOA 降解率为 54%, 降低了 15%, 这是由于均相反应和非均相反应发生竞争, 光催化体系中产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 消耗了 IO_4^- , 使得 IO_4^- 光解生成 IO_3^- 的反应受到抑制, 从而抑制了 PFOA 的分解. HPLC/MS 分析表明, PFOA 光降解时逐级生成短链全氟羧酸(PFCAs).

关键词: PFOA; 光化学降解; IO_4^- ; 反应气氛; PFCAs

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0130-05

Photo-chemical Decomposition of Perfluorooctanoic Acids in Aqueous Periodate

CAO Meng-hua, WANG Bei-bei, ZHU Hu-di, TAN Zhen-ji, ZENG You-shi, WANG Lin-ling, YUAN Song-hu, CHEN Jing

(College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The influence of reaction atmosphere and TiO_2 on photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid(PFOA) in aqueous periodate was investigated using a type of low-pressure mercury lamps emitted at 254 nm. PFOA photolysis was slight with 254nm light irradiation under nitrogen, whereas significant decomposition PFOA obtained with the addition of IO_4^- . In addition, oxygen restrained photochemical decomposition of PFOA. In $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{IO}_4^-$ system, PFOA degradation ratio was 54%, 15% lower than that for UV/IO_4^- system. $\cdot\text{OH}$ radicals generated from UV/TiO_2 system exhausted a lot of IO_4^- , resulting in lower degree of IO_3^- production. IO_3^- was high reactive radical which great excited PFOA decomposition. The accumulation of short-chain perfluorocarboxylic acids(PFCAs) as products were identified with HPLC/MS. PFCAs bearing shorter perfluoroalkyl groups were formed in a stepwise way from PFCAs that bear longer perfluoroalkyl groups.

Key words: perfluorooctanoic acid(PFOA); photochemical decomposition; IO_4^- ; reaction atmosphere; perfluorocarboxylic acids(PFCAs)

全氟有机酸是一类新的环境持久性有机污染物, 在全球分布广泛. 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是代表性物质, 在水体、土壤、沉积物、大气和动物(包括人体)甚至在极地地区均能被检测到^[1,2]. PFOA 具有生物累积和生物毒理特征^[3], 引起了全球关注.

PFOA 具有很强的化学稳定性, 传统的高级氧化技术很难使得 PFOA 降解^[4-6]. 光化学催化在 PFOA 降解中表现出很好的优势^[6-10], 例如, Hori 等^[6,7]利用光激发产生的 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{\cdot-}$ 可有效氧化分解强酸溶液中的 PFOA. Park 等^[10]发现光激发 I 产生的水合电子能够有效降解 PFOA. 研究表明^[11-13], 高碘酸显著促进了有机物的光催化降解, 其作用机制是光激发下产生的活性自由基能有效氧化有机物.

本研究是在前期研究基础上^[14-16], 采用 254 nm 灯作为紫外光源, 以 PFOA 为对象, 考察 IO_4^- 对 PFOA 的光化学降解行为的影响, 分析 PFOA 光化学

降解产物, 探讨 PFOA 光化学降解机制.

1 材料与方法

1.1 试剂和装置

全氟辛酸(PFOA, 96%)、全氟庚酸(PFHpA, 99%)、全氟己酸(PFHxA, 98%)、全氟戊酸(PFPeA, 97%)、全氟丁酸(PFBA, 98%)、甲醇和乙酸铵均购于 Aldrich 化学试剂公司(新泽西, 美国); 高碘酸钠(NaIO_4 , 天津市科密欧化学试剂开发中心, A. R.); 紫外灯(ZW23D15W-Z436, 广州雪莱特); 本实验采用的反应器为自制光催化反应器, 具体描述见文献[16].

1.2 分析方法

离子色谱仪(DX-120, DIONEX)测定反应液中

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(40701159); 环境模拟与污染控制国家重点实验室开放基金项目(09K07ESPCT)

作者简介: 曹梦华(1985~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: cmh850513@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chenjing@mail.hust.edu.cn

的 F^- 离子. 离子色谱由手动进样器(进样量为 20 μL)、脱气装置、泵、预分离柱(250 mm $\times$ 5 cm, AS4A-SC 4X n)、分离柱(4.6 mm $\times$ 25 cm, AS4A-SC)、柱温箱(柱温 40 $^{\circ}\text{C}$)、抑制型电导检测器组成. 流动相为 Na_2CO_3 (1.7 mmol/L) 和 NaHCO_3 (1.8 mmol/L) 混合液, 流速为 1.35 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. F^- 离子检测限为 0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 当体系中加入 IO_4^- 时, 反应液中的 F^- 采用氟离子选择电极(pF-1 型, 上海精密科学仪器有限公司)分析.

高效液相色谱/质谱联用(Agilent 1100 LC/MSD Trap-XCT)分析 PFOA 及其光解中间产物. 采用 MRM 检测模式对各种 PFCs 进行定性和定量检测, 内标法定量(内标物 PFD_oA). 检测条件为: 干燥气(N_2)温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 干燥气流速 10 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷雾器压力: 40psi, Skimmer 电压: -40V. 色谱柱为 Luna C18 column (100 cm $\times$ 2 mm $\times$ 5 μm , Phenomenex, USA); 流动相为甲醇和 1 mmol/L 乙酸铵, 采用梯度洗脱模式, 甲醇含量分别为: 0 ~ 2 min, 40% ~ 60%; 2 ~ 5 min, 60% ~ 75%; 5 ~ 18 min, 75%; 18 ~ 19 min, 75% ~ 60%; 然后是 6 min 稳定; 流速: 200 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 5 μL . 质谱采用 ESI 离子源, 选择负离子模式, 扫描电压: 1 500 V, MRM 分段检测模式.

2 结果与讨论

2.1 IO_4^- 初始浓度对 PFOA 光解的影响

实验光源选择 23 W 254 nm 紫外灯, PFOA 浓度为 0.01 mmol/L, 氮气气氛. 不同浓度 NaIO_4 对 PFOA 脱氟行为的影响如图 1 所示. 可以看出, IO_4^- 初始浓度对 PFOA 的脱氟有显著影响. 例如, 体系中不加入 NaIO_4 , 反应 120 min, PFOA 的脱氟率仅 5% 左右; 加入 0.1 mmol/L NaIO_4 , PFOA 的脱氟率增加到 9.5%; 当 NaIO_4 浓度增加到 0.5 mmol/L, PFOA 的脱氟率高达 18%; 进一步增加 NaIO_4 浓度至 1 mmol/L, 脱氟率反而有所降低(12.5%). 在一定的浓度范围内, NaIO_4 对 PFOA 的光降解脱氟行为有促进作用, 但是超过这个浓度范围, 则对 PFOA 的脱氟行为的促进作用减弱.

分析 PFOA 的光化学降解产物发现, PFOA 光解产物主要为短链的全氟羧酸(PFCAs). 图 2 为 0.5 mmol/L NaIO_4 时 PFOA 的光解产物的浓度变化. PFOA 的含量随着光照时间延长而显著降低, 而生成的 PFHpA ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$) 含量开始随着光照时间

延长逐渐增加, 90 min 达到最大值, 随后逐渐降低. PFHxA ($\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$) 的含量随着反应时间逐渐增加, 说明反应过程中生成的 PFHpA 自身也发生了光解反应.

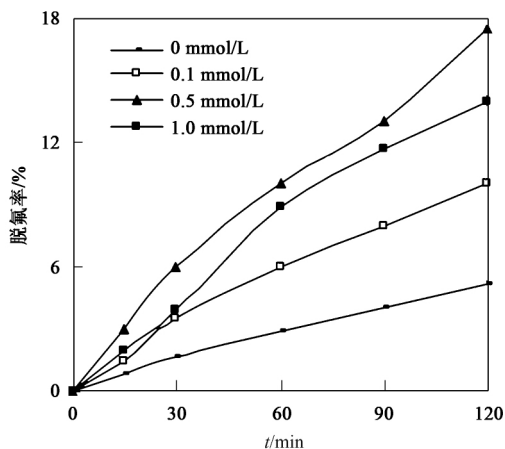


图 1 IO_4^- 浓度对 PFOA 脱氟行为的影响

Fig. 1 Defluorination of PFOA at different initial concentration of IO_4^- with 254 nm light irradiation under nitrogen

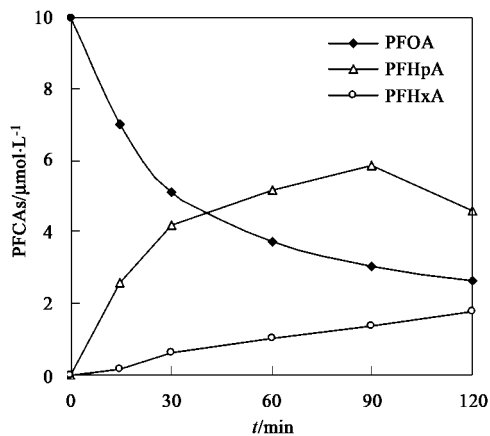
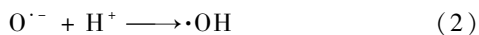
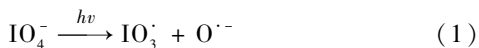


图 2 PFOA 光化学降解产物

Fig. 2 Irradiation-time dependence of PFOA decomposition with 254 nm light irradiation under nitrogen

在 254 nm 光照体系中, PFOA 直接光解作用十分微弱, 这与 PFOA 分子结构有关. 被 F 包裹的 C—C 键性质十分稳定(例如, $\text{F}_3\text{C}—\text{CF}_3$ 键能为 413 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{F}—\text{C}_2\text{F}_5$ 键能为 530 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而 $\cdot\text{OH}$ 很难使得 PFOA 发生分解反应. Szajdzinska 等^[17]报道了 $\cdot\text{OH}$ 与 PFOA 的二级反应速率 $< 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 比 $\cdot\text{OH}$ 与辛酸的反应速率常数低 4 个数量级. 当反应体系加入 IO_4^- , IO_4^- 发生光解反应生成具有强氧化性的活性自由基, 如 $\text{IO}_4^{\cdot}$ 、 $\text{IO}_3^{\cdot}$ 、

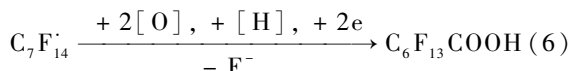
·OH 和 $O^{\cdot-}$ [18-20] :



研究表明, $IO_3^{\cdot}$ 等高活性自由基能够分解一些卤代有机物^[21,22], 它们使得卤代有机物发生脱 H 和脱卤素反应, 或者失电子被氧化. 例如 Wang 等^[12]报道了 $IO_3^{\cdot}$ 等自由基能够使 2-氯联苯发生 H 和 Cl 提取反应. Martin 等^[11]发现 $ClO_3^{\cdot}$ 能够使 4-CD (4-chlorodihydroxy cyclo dienyl) 失电子氧化为 $4-CD^+$. 在 UV/ $NaIO_4$ 反应体系中, 这些高活性自由基可能对激发 PFOA 分解起到重要作用. PFOA 在 $IO_3^{\cdot}$ 等活性自由基作用下可能有 2 种降解路径: 一是夺电子反应; 二是直接脱氟反应, 也是失电子反应.



失电子的激发态 PFOA $^{\cdot}$ 发生 C—C 键 (— C_7F_{15} 和 —COO 之间) 断裂生成激发态 $C_7F_{15}^{\cdot}$, 根据 Hori 等^[6,7]报道, $C_7F_{15}^{\cdot}$ 在水中水解生成不稳定的醇类物质 $C_7F_{15}OH$, $C_7F_{15}OH$ 再发生脱 HF 和水解反应, 生成 $C_6F_{13}COOH$. 而 PFOA 脱氟反应生成的 $C_6F_{13}C^{\cdot}F$ 可能发生醇化、氧化和脱氟反应^[9]:



生成 $C_6F_{13}COOH$. PFHpA 也经过类似的反应逐级脱氟生成更短碳链的 PFHxA.

本反应体系中, 与加入 0.5 mmol/L $NaIO_4$ 相比, 1 mmol/L $NaIO_4$ 对 PFOA 光化学降解并未表现进一步的促进作用. 这与反应体系中产生大量 $\cdot OH$ (方程 1 和 2) 有关, 导致 IO_4^- 被 $\cdot OH$ 消耗, 抑制了 $IO_3^{\cdot}$ 的生成. Lee 等^[19]在研究高碘酸盐光催化降解活性炭黑时发现, 随着 IO_4^- 浓度的增加, 活性炭黑的反应速率逐渐增加, 但进一步增加 IO_4^- 的浓度, 活性炭黑的光化学反应速率反而降低. 这是由于当反应体系中 IO_4^- 浓度较高时, 增加了 IO_4^- 与 $\cdot OH$ 反应几率, 导致 IO_4^- 自身的光解反应 (方程 1) 和 $\cdot OH$ 消耗 IO_4^- 反应 (方程 3) 之间发生竞争, 而后者具有较高的反应速率 $4.5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. Lee 等^[19]还指出, 与 $IO_3^{\cdot}$ 相比, $IO_4^{\cdot}$ 对活性炭黑未表现出明显的催化氧化能力. 因此, $IO_3^{\cdot}$ 对 PFOA 可能表现出比 $IO_4^{\cdot}$ 更高的氧化能力, 而过量 $IO_4^{\cdot}$ 降低了 $IO_3^{\cdot}$ 的产出, 从而导致 PFOA 光化学降解效果反而降低.

2.2 反应气氛对 PFOA 光化学降解行为的影响

在反应体系分别通入 N_2 和 O_2 , 考察 PFOA 光化学降解行为的差异. 图 3 为反应气氛对 PFOA 光化学 (0.5 mmol/L $NaIO_4$) 降解行为的影响. 可以看出, 反应气氛对 PFOA 的降解行为有显著影响. 与 N_2 气氛相比, O_2 气氛对 PFOA 光化学降解表现出抑制作用. 如反应 120 min 时, O_2 气氛下 PFOA 的降解率仅为 47%, 比 N_2 气氛下低 22%; 并且 O_2 气氛下 PFOA 的脱氟率为 12.5%, 比 N_2 气氛下低 4.5%.

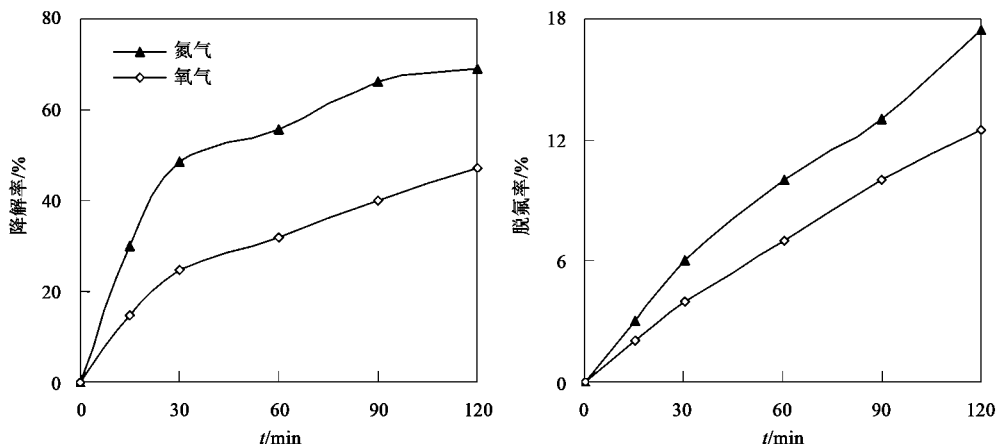
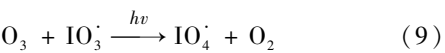


图 3 反应气氛对 PFOA 光化学降解的影响

Fig. 3 Influence of reaction atmosphere on photo-chemical decomposition of PFOA with 254 nm light irradiation

当反应体系中通入 O_2 时, O_2 光解产生 O_3 , 而 O_3 将消耗 IO_3^- [18~20].



体系中的 O_2 同时促进了 $\cdot OH$ 的生成, 可导致更多 IO_4^- 转化为 IO_3^- , 而 IO_4^- 直接光解产生 IO_3^- 受到抑制.

2.3 TiO_2 对 PFOA 光化学降解行为的影响

氮气气氛下, 当体系中加入 0.1 g TiO_2 , 并未对 PFOA 光解产生显著促进作用, 这是由于 PFOA 对 $\cdot OH$ 表现出反应惰性. 当光催化反应体系中加入 0.5 mmol/L $NaIO_4$, PFOA 降解效果显著提高 (图 4). 例如, 在 UV/ TiO_2 体系, 反应 120 min, PFOA 的光催化脱氟率为 5%, 而在 UV/ TiO_2 / $NaIO_4$ 体系, PFOA 的脱氟率增加到 14%.

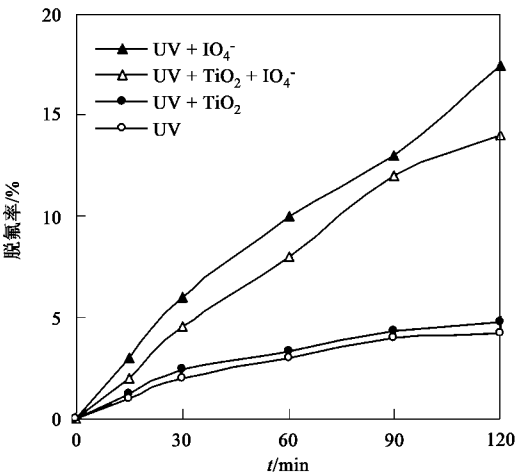
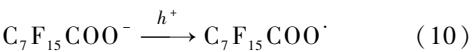


图 4 TiO_2 对 PFOA 化学降解的影响

Fig. 4 Influence of TiO_2 catalyst on photo-chemical decomposition of PFOA with 254 nm light irradiation under nitrogen

UV/ TiO_2 光催化反应体系下生成空穴和光生电子, 空穴有很强的氧化能力, 能氧化少量 PFOA [9]:



IO_4^- 在光作用下生成的强氧化性自由基, 例如 IO_3^- 和 IO_4^- , 可作为光生电子捕获剂消耗光生电子, 显著降低了空穴和光生电子复合的几率. 从而剩下高活性的空穴, 可以直接作用于 PFOA. 但同时光催化体系产生的大量 $\cdot OH$ 也消耗了 IO_4^- , 使得 IO_4^- 光解生成 IO_3^- 的反应受到抑制, 从而抑制了 PFOA

的分解.

本研究表明, 在 UV/ TiO_2 / $NaIO_4$ 体系中, 与 IO_3^- 氧化 PFOA 均相反应相比, 空穴氧化 PFOA 这种非均相反应效果明显较弱, 也就是说, IO_3^- 与 PFOA 的氧化反应似乎占主导地位. Martin 等 [11] 报道了类似的现象, ClO_3^- 抑制了 4-氯酚的 TiO_2 光催化降解. Wang 等 [12] 报道了氧化剂, 例如 H_2O_2 、 IO_4^- 和 $S_2O_8^{2-}$, 显著抑制了 2-氯酚的 TiO_2 光催化降解. 但是也有研究表明 [21,22], 无机氧化剂的加入有效促进了有机物的 TiO_2 光催化降解. 这些研究表明, 在 UV/ TiO_2 /无机氧化物反应体系中, 存在均相反应与非均相反应产生竞争, 有机物的降解能否得到促进取决于均相和非均相反应的竞争. 本研究表明, UV/ IO_4^- 均相反应体系对 PFOA 的降解作用要强于 UV/ TiO_2 / IO_4^- 体系的非均相反应, 而 UV/ IO_4^- 体系中加入 TiO_2 , 消耗了高活性自由基, 导致均相反应受到抑制, 因此 PFOA 降解受到抑制.

3 结论

- (1) 254 nm 光照下, PFOA 自身光解不明显, 但加入 IO_4^- 显著促进 PFOA 光化学降解.
- (2) 反应气氛对 PFOA 光化学降解有显著影响, 氧气气氛抑制 PFOA 在 UV/ IO_4^- 体系中的光化学降解.
- (3) 与 UV/ IO_4^- 体系相比, PFOA 在 UV/ TiO_2 / IO_4^- 体系中的降解受到抑制, 这与光催化体系中产生的大量 $\cdot OH$ 消耗 IO_4^- , 使得活性自由基 IO_3^- 对 PFOA 的氧化作用受到抑制有关.

参考文献:

[1] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **51**: 658-668.

[2] Kannan K, Yun S H, Evans T J. Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from alaska [J]. Environment Science & Technology, 2005, **39**: 9057-9063.

[3] U. S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division. Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts [R]. U. S. Environmental Protection Agency Office, 2003.

[4] Schroder H F, Meesters R J W. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid

- chromatography-multiple stage mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1082**: 110-119.
- [5] Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, *et al.* Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 3388-3392.
- [6] Hori H, Hayakawa E, Einaga H, *et al.* Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(22): 6118-6124.
- [7] 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**: 2383-2388.
- [8] Chen J, Zhang P Y, Zhang L. Photocatalytic decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid[J]. *Chemistry Letters*, 2006, **35**: 230-231.
- [9] Dillert R, Bahnemann D, Hidaka H. Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 785-792.
- [10] Park H, Vecitis C D, Cheng J, *et al.* Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: effects of ionic headgroup and chain length[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**: 690-696.
- [11] Martin S T, Lee A T, Hoffmann M R. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO_2 /UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**: 2567-2573.
- [12] Wang Y B, Hong C S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-Chlorobiphenyl in aqueous TiO_2 suspensions[J]. *Water Research*, 1998, **33**: 2031-2036.
- [13] Ravichandran L, Selvam K, Krishnakumar B, *et al.* Photovvalorisation of pentafluorobenzoic acid with platinum doped TiO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**: 763-769.
- [14] Chen J, Zhang P Y, Liu J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light [J]. *Journal of Environment Science*, 2007, **19**: 387-390.
- [15] Chen J, Zhang P Y. Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate[J]. *Water Science and Technology*, 2006, **54**: 317-325.
- [16] 陈静,张彭义,刘剑. 全氟羧酸在 185 nm 真空紫外光下的降解研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4):772-776.
- [17] Szajdzinska-Pietek E, Gebicki J L. Pulse radiolytic investigation of perfluorinated surfactants in aqueous solutions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2000, **26**: 897-912.
- [18] Wagner I, Strehlow H. Flash photolysis in aqueous periodate-solutions[J]. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 1982, **86**: 297-302.
- [19] Lee C, Yoon J. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **165**: 35-41.
- [20] Tang X, Weavers L K. Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **187**: 311-318.
- [21] Grätzel C K, Jirousek M, Grätzel M. Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO_2 surfaces [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, **60**: 375-387.
- [22] Pelizzetti E, Carlin V, Minero C, *et al.* Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO_2 of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species [J]. *New Journal of Chemistry*, 1991, **15**: 351-359.