

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016040506

兰青, 叶志钧, 陈熠熠, 等. 异相草酸铁光降解五氯酚过程中的铁物种分配[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 336-344.
LAN Qing, YE Zhijun, CHEN Yiyi, et al. Distribution of Fe species during the photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous Fe-oxalate system[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 336-344.

异相草酸铁光降解五氯酚过程中的铁物种分配*

兰 青^{1,2,3**} 叶志钧¹ 陈熠熠¹ 张艳林¹

(1. 广东环境保护工程职业学院环境监测系, 佛山, 528216; 2. 广东环境保护工程职业学院, 广东省固体废弃物资源化与重金属污染控制工程技术研究中心, 佛山, 528216; 3. 中山大学化学与化学工程学院, 广州, 510275)

摘 要 草酸铁光化学体系在自然界中广泛存在, 此体系可以内源生成过氧化氢, 构成 Fenton 体系, 产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 用于降解有机污染物. 通过测定赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)两种铁氧化物-草酸体系在光降解五氯酚(PCP)过程中草酸和 pH 的变化, 计算反应过程中各种 Fe(III)和 Fe(II)物种的分配情况, 分析影响体系活性的关键因素. 研究表明, 体系中的铁物种分配和 pH 通过影响体系的铁循环直接影响体系的反应活性. 相同初始 pH, 不同草酸初始浓度下, 高活性的 Fe(II)物种分配具有较大差异从而影响体系的铁循环速率和反应活性. 不同初始 pH, 达到饱和吸附的相同草酸初始浓度下, 高活性的 Fe(II)和 Fe(III)物种均为体系控制物种, 而 pH 通过影响 Fe(III)的还原速率从而影响体系的铁循环速率和反应活性.

关键词 赤铁矿, 针铁矿, 草酸, 铁物种, 铁循环.

Distribution of Fe species during the photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous Fe-oxalate system

LAN Qing^{1,2,3**} YE Zhijun¹ CHEN Yiyi¹ ZHANG Yanlin¹

(1. Environment Monitoring Department, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan, 528216, China; 2. Guangdong Engineering and Technology Research Center of Solid Waste Resource Recovery and Heavy Metal Pollution Control, Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan, 528216, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China)

Abstract: The photochemistry system of Fe-oxalic acid is ubiquitous in nature, in which H_2O_2 , Fenton reaction and $\cdot\text{OH}$ can be formed *in situ*. In this paper, during the photodegradation of pentachlorophenol (PCP) in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) system with oxalic acid, the variation of oxalic acid and pH were determined, the distribution of various Fe species were calculated and the critical factors of system were explored. The results showed that the distribution of Fe species and pH greatly influenced the activity of system by regulating the iron redox cycling. At the same initial pH and different initial concentrations of oxalic acid, the proportion of high activity

2016 年 4 月 5 日收稿 (Received: April 5, 2016).

* 国家自然科学基金 (41201503), 高等学校博士学科点专项科研基金 (20110171120025), 广东环境保护工程职业学院院长基金 (KY201301003), 广东省高等职业教育品牌专业建设项目 (2016gzpp036), 广东省环保专项资金, 广东省高等学校优秀青年教师培养计划 (YQ2015203) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41201503), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20110171120025), Foundation of President of Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering (KY201301003), Guangdong Province Higher Vocational Education Brand Specialty Construction Project (2016gzpp036), Guangdong Province Special Fund For Environmental Protection and the Outstanding Young Teacher Training Program for Higher Education of Guangdong Province (YQ2015203).

** 通讯联系人, Tel: 13632356134, E-mail: 13632356134@139.com

Corresponding author, Tel: 13632356134, E-mail: 13632356134@139.com

Fe(II) was different which greatly influenced the efficiency of the iron cycling and the activity of system. At different initial pH and same initial concentration of oxalic acid approaching the maximum amount of adsorption, the dominant species of Fe(II) and Fe(III) were all high activity, pH influenced the efficiency of the iron cycling and the activity of system by influencing the reduction rate of Fe(III).

Keywords: hematite, goethite, oxalic acid, Fe species, iron cycling.

自然界中,铁和草酸广泛存在.铁是地壳中第四位丰富的元素,多以铁氧化物的矿物形式存在.草酸在土壤中主要来源于植物根系的分泌^[1],而在大气或水体中,主要来源于臭氧分解、不完全燃烧,以及碳氢化合物的光氧化^[2].

铁氧化物和草酸组成的异相光化学体系具有较高的光化学活性^[3-4],通过吸附,草酸在铁氧化物表面形成草酸铁配体.此配体的光还原溶解引发一系列与自由基相关的光化学循环反应,同时生成 H_2O_2 , H_2O_2 与体系中的 Fe(II) 发生 Fenton 反应生成氧化能力仅次于氟的羟基自由基($\cdot OH$),可以用于降解有机污染物.与传统的 Fenton 体系比较,此体系不用外加 H_2O_2 ,具有经济、高效的特点,并且不易产生铁泥等二次污染.

在此体系中,存在不同的铁物种,这些物种的活性差异较大,因此体系中的铁物种分配直接影响体系的活性大小,铁物种分配的计算也一直是研究草酸铁光化学反应机制的重要部分^[5-8].对于均相体系,铁物种的分配计算已有成熟的软件可以应用,但对于异相体系,至今仍没有类似的软件可以使用.

本文利用 Panias 等的研究结果^[9],以五氯酚(PCP)为目标物,研究了在赤铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)和针铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)中,不同草酸初始浓度和不同初始 pH 条件下,随着 PCP 的降解,体系中各种铁物种的分配情况,以及吸附态 Fe(III)和 Fe(II)的含量变化,以期更加深入地了解此体系中的反应机制和影响此体系的活性因素,为后续的研究提供实验数据和理论依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料

草酸(分析纯)购于天津试剂一厂,五氯酚购于 Sigma-Aldrich 公司(98%),甲醇购于 Merk 公司(色谱纯),其它试剂(分析纯)均购于广州化学试剂厂.

1.2 铁氧化物的制备和表征

1.2.1 针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)的制备

配制 50 mL $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 90 mL $5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液,在剧烈搅拌情况下将 KOH 溶液快速加入到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,并迅速把混合溶液稀释到 1 L.然后将稀释的溶液在 70 °C 水浴中反应 60 h,在反应过程中,搅拌反应液 3—5 次,得到黄褐色沉淀;过滤、洗涤至滤出液的 pH 为中性;70 °C 烘箱中烘干,玛瑙研钵研磨即得 $\alpha\text{-FeOOH}$.

1.2.2 赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的制备

16 g $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、22.4 g $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 和 5.6 g NaNO_2 分别溶于 400、80、80 mL 去离子水中.待溶液完全溶解后混合,搅拌 5 min 使溶液混合均匀.然后将混合溶液置于 60 °C 水浴中反应 3 h 后得到深黄色沉淀.过滤分离,用去离子水洗涤 3 次,95% 的乙醇洗涤两次,直到滤出液中无 Na^+ 、 Cl^- 和有机物.洗涤后的沉淀在 60 °C 下烘 48 h,玛瑙研钵研磨得到橙黄色粉末,即 $\gamma\text{-FeOOH}$.将合成的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 在 420 °C 马弗炉中煅烧,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,煅烧 2 h,即得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.2.3 铁氧化物的表征

用 X 射线衍射仪(Rigaku K/Max-III, Japan)对制备的铁氧化物结构进行表征,合成的铁氧化物衍射峰与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准衍射图谱相对应,验证铁氧化物的晶体结构.

1.3 光化学吸附实验

自制的光化学反应器如图 1 所示,反应器为圆柱形,有效体积为 250 mL, UVA 光源位于反应器中央

并用石英管与反应区分开.实验过程中,反应器置于磁力搅拌器上恒速搅拌,外围用恒温水浴锅中的水使反应区保持恒温($30 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$),反应区下部有两个接口连接鼓气泵向反应器内持续鼓入气体(空气).同时,反应器用锡纸包覆并置于避光的黑箱中以排除室内光照的影响.光源为 8 W 的 UVA 紫外灯 (Luzchem Research, Inc., USA),光强 $I=1.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,波长 365 nm.

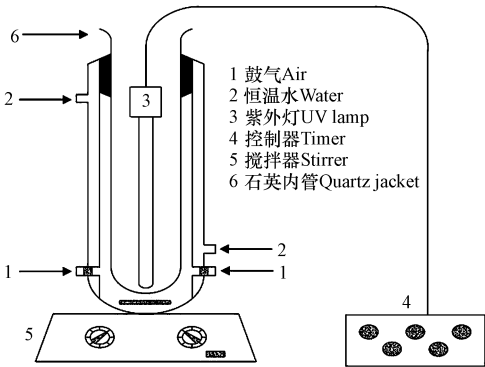


图 1 光化学反应器装置
Fig.1 Schematic diagram of photo-catalytic reaction system

用 1%(V:V)的乙醇配制 $0.075\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PCP 贮备液,严格避光保存.

反应体系中铁氧化物的质量浓度均为 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,草酸的初始浓度根据反应条件各异,PCP 的初始浓度均为 $0.0375\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.将配好的反应液用氢氧化钠或高氯酸调至所需初始 pH,倒入已放入铁氧化物的光化学反应器中,先避光搅拌 30 min,使体系基本达到吸附-解吸平衡,然后开启灯源开始光反应,每隔一定时间取样,避光保存待测(24 h 内测定).

1.4 分析检测

样品从反应器取出后,直接用 pH 计(赛多利斯 Sartorius)测定 pH.

草酸的测试:样品从反应器取出后,经过离心处理,取上清液进行检测.草酸由离子色谱(IC)测定(IC Dionex ICS-90, USA),色谱柱为阴离子柱.淋洗液为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 和 $8.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3$,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测限为 $0.046\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

铁的测试采用邻菲罗啉比色法,检测波长 510 nm,缓冲溶液由 0.22 mol 醋酸钠和 1%醋酸组成,显色液为 0.5%的 1,10 邻菲罗啉(可加少许盐酸助溶).具体如下:

(1)溶解态 Fe 的测试:样品取出后,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,定量分成两部分,一部分依次加入缓冲溶液 5 mL,显色液 2 mL,定容,显色约 40 min 后测样,得溶解态 Fe^{2+} 含量.另一部分加入 10%的盐酸羟胺 1 mL使样品中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,再加入缓冲溶液及显色液,测得总铁含量,总铁与 Fe^{2+} 的含量之差,即为溶解态 Fe^{3+} 含量.

(2)吸附态 Fe 的测试:取出样品加入盐酸浸提,浸提条件:盐酸溶液的浓度为 0.1 mol,样品与盐酸的比例为 1:4(V/V),浸提时间 30—40 min,浸提温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,在摇床中以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速避光控温进行.浸提后的样品如(1)操作,可分别得到吸附态与溶解态总的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量,此含量与对应溶解态铁的的含量之差,即为吸附态 Fe(II)和 Fe(III)的含量.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 铁氧化物的表征结果

用 X 射线衍射仪对制备的铁氧化物进行了晶体结构表征,如图 2 所示,合成的铁氧化物衍射峰与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准衍射图谱相对应,表明制备出来的铁氧化物分别为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的单一晶体结构.

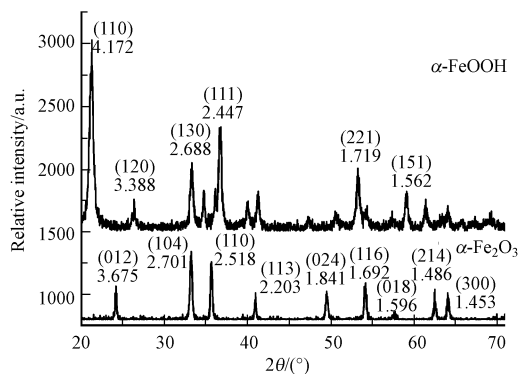


图 2 铁氧化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 XRD 衍射图和晶面间距 (nm)

Fig.2 The XRD patterns and d -spacing values (nm) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-FeOOH}$

2.2 反应过程中草酸的变化

图 3 显示了不同草酸初始浓度 (C_{ox}^0) 下,随着 PCP 的降解,体系中的草酸浓度和 pH 的变化情况.异相草酸铁光化学体系中,草酸吸附在铁氧化物上形成的草酸铁会被光还原并生成草酸自由基,引发一系列光化学循环反应,生成 $\cdot\text{OH}$,同时草酸也会被 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解生成 CO_2 和水^[3-4].草酸的降解和 pH 的变化是研究体系反应过程和反应机理的重要参数,因为草酸浓度及 pH 决定了体系中各草酸铁配体的物种比例分配(见 2.4 节).

如图 3 所示,初始 pH 值为 3.5 的各反应体系中草酸浓度会随光化学反应的进行而显著下降.不同铁氧化物体系中,草酸浓度的下降规律均是初期较快,后期变缓,并且变缓的时间在同一铁氧化物体系不同 C_{ox}^0 条件下是趋于一致的,对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系,分别发生在 25 min 和 15 min,这与各铁氧化物体系中目标物 PCP 降解放缓的时间基本一致^[10].降解变缓的原因应该这是由于在此时间之后,由于草酸的消耗及 pH 的升高,使得体系生成活性物种的动力不足,导致整个体系的反应速率显著变慢.而降解的时间拐点一致,则说明草酸与目标物的降解均主要归因于同一机制,即 $\cdot\text{OH}$ 的攻击.

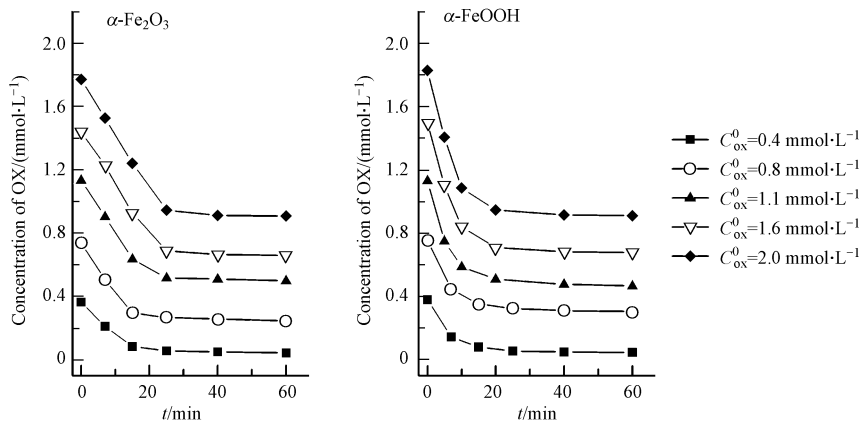


图 3 不同草酸初始浓度下草酸在不同体系中的降解 ($\text{pH}_0 = 3.5$)

Fig.3 Oxalic acid degradation at $\text{pH}_0 = 3.5$ under different C_{ox}^0 in iron oxide systems

实验过程中,草酸的初始浓度范围在 $0.4\text{--}2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,反应液先避光搅拌 30 min,使草酸在铁氧化物上的吸附-解吸基本达到平衡,然后开启灯源开始光反应,光反应过程中,间隔一定时间,将样品取出、离心后取上清液进行测试.为了评估吸附对草酸浓度测试的影响,测定了不同草酸初始浓度下,经过吸附和离心,草酸浓度的变化差异,结果显示,对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系,吸附引起的草酸浓度误差分别在 $-10.6\%\text{--}-5.8\%$ 和 $-9.5\%\text{--}-5.0\%$ 之间,这个浓度误差相对于草酸总浓度而言,并不大,误差基本控制在 10% 以内,在分析测试的可接受范围之内.

2.3 反应过程中 pH 的变化

铁氧化物体系中 pH 随 PCP 降解的变化如图 4 所示.无草酸时,pH 变化不大;有草酸时,pH 升高显著,这是由于草酸的消耗和降解,导致体系中的 H^+ 显著减少所致.两种铁氧化物体系中,pH 的变化具有相同的规律:一是 pH 的增长速率与草酸的降解速率相互对应,即:草酸降解快,pH 升高快,草酸降解变慢,pH 的升高速度亦放缓;二是草酸初始浓度愈高,反应后期的 pH 也愈高.由 pH 的变化规律可以看出,体系的 pH 变化由草酸的降解速率所控制,pH 变缓的时间拐点与草酸降解变缓的时间拐点也一致,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系中,分别发生在 25 min 和 15 min.

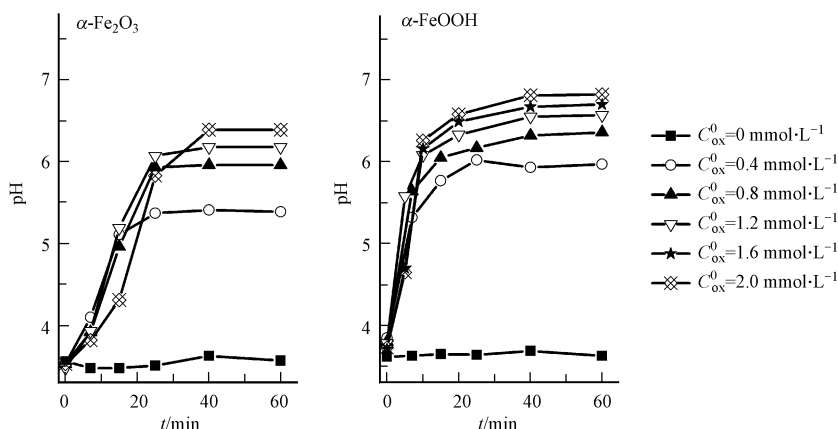


图 4 不同草酸初始浓度下体系 pH 变化
($pH_0 = 3.5$)

Fig.4 The variation of pH during PCP degradation at $pH_0 = 3.5$ under different C_{ox}^0 in different iron oxide systems

2.4 不同草酸初始浓度下的铁物种分配

在异相草酸铁体系中,三价铁由以下物种组成: Fe^{3+} 、 $FeC_2O_4^+$ 、 $Fe(C_2O_4)_2^-$ 、 $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ 、 $FeHC_2O_4^{2+}$;二价铁由以下物种组成: Fe^{2+} 、 $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$ 、 $Fe(C_2O_4)_3^{4-}$.这些铁物种的活性差异较大,因此体系中的铁物种分配会影响体系的活性大小,铁物种分配的计算也一直是研究草酸铁光化学反应机制的重要部分^[5-8].对于均相体系,已有成熟的软件用于铁物种分配的计算,如 ACUCHEM、MINEQL⁺,但对于异相体系,至今仍没有类似的软件可以使用.

Panias 等^[9]系统研究了草酸在纯铁氧化物上吸附并形成配体的热力学过程,并导出了此类体系中各铁物种的分配依 pH 及草酸浓度变化的计算公式.该公式的应用前提是:草酸铁配体的浓度相对于草酸总浓度来说微不足道.由于该研究并没有区分铁物种在此异相体系中的具体形态,即溶解态或吸附态,因此公式中的各物种包括了溶解态和吸附态两种形态.

根据 2.2 节中的对比测定可知,在光化学反应中所研究的草酸浓度范围($0.4\text{--}2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),草酸的吸附浓度基本在草酸总浓度的 10% 以内.因此可以判断,体系中形成的草酸铁配体浓度远小于总的草酸浓度,可以应用 Panias 等的公式进行铁物种分配的计算,此公式需要用到反应过程中草酸的浓度和 pH 值,相关公式如下所示,其中, $k_1\text{--}k_6$ 代表草酸铁的化学平衡常数, K_{a2} 代表草酸的二级离子常数,常数具体数值参见文献[9].

(1) 各三价铁物种 $Fe(III)$ 的分配比例公式:

$$A_0 = \frac{[Fe^{3+}]}{C_{Fe^{3+}}} = \frac{1}{1 + K_1[C_2O_4^{2-}] + K_1K_2[C_2O_4^{2-}]^2 + K_1K_2K_3[C_2O_4^{2-}]^3 + \frac{K_4[H^+][C_2O_4^{2-}]}{K_{a2}}}$$

$$A_1 = \frac{[FeC_2O_4^+]}{C_{Fe^{3+}}} = A_0K_1[C_2O_4^{2-}]$$

$$A_2 = \frac{[Fe(C_2O_4)_2^-]}{C_{Fe^{3+}}} = A_0K_1K_2[C_2O_4^{2-}]^2$$

$$A_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = A_0 K_1 K_2 K_3 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3$$
$$A_4 = \frac{[\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}]}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = A_0 K_4 \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a2}}$$

(2) 各二价铁物种 Fe(Ⅱ) 的分配比例公式:

$$D_0 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{1}{1 + K_5 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + K_5 K_6 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}$$
$$D_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = D_0 K_5 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$
$$D_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}]}{C_{\text{Fe}^{2+}}} = D_0 K_5 K_6 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3$$

根据相关公式,利用 2.2 节的草酸数据和 2.3 节的 pH 数据,计算出初始 pH = 3.5,不同 C_{ox}^0 条件下,各铁氧化物体系降解 PCP 过程中,各铁物种的分配比例随反应时间的变化,如图 5 所示。

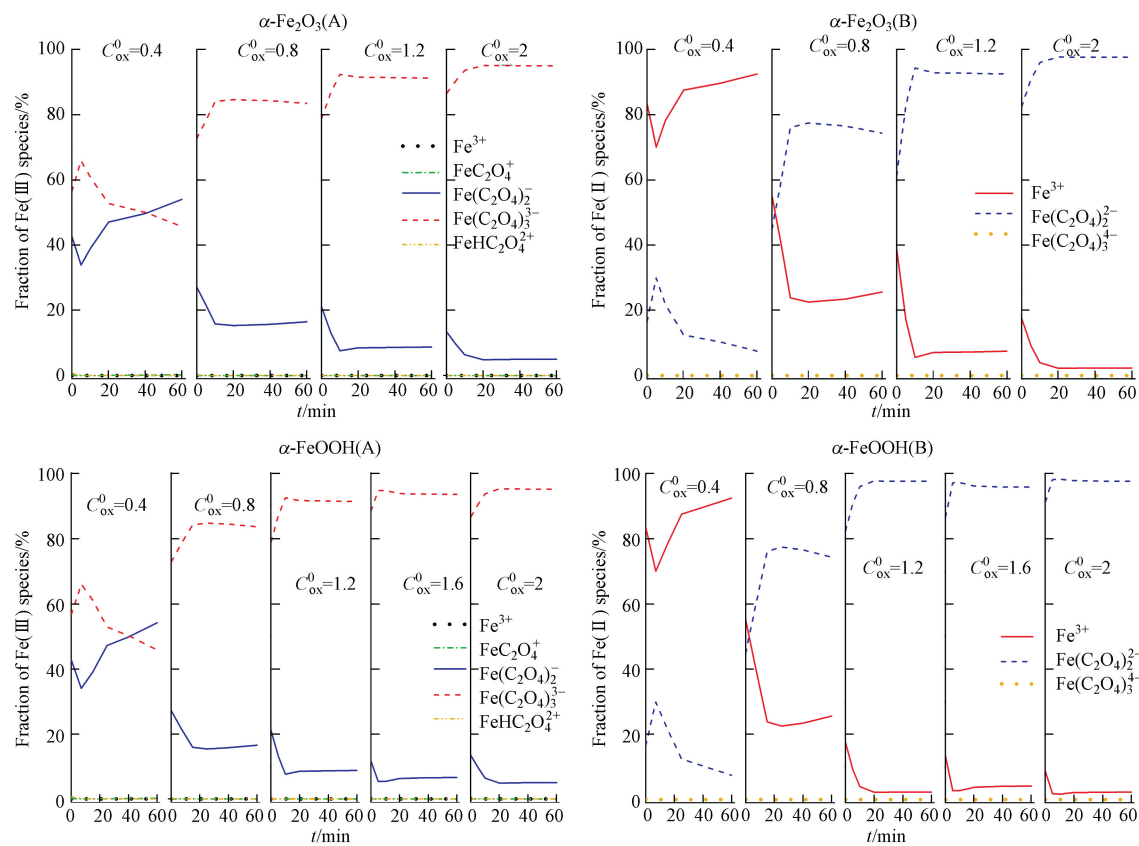


图 5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系初始 pH 3.5 不同草酸初始浓度下的铁物种分配 (C_{ox}^0 单位为 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

(A) Fe(Ⅲ) species; (B) Fe(Ⅱ) species

Fig.5 The Fe speciation during PCP degradation at $\text{pH}_0 = 3.5$ under different C_{ox}^0 in $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system

在这样的异相体系中,活性物种通过铁的氧化还原循环连续生成.一方面,三价草酸铁配体由草酸在铁氧化物上的吸附生成,并且在光的激发下还原生成二价草酸铁配体,使得一系列以自由基($\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OOH}$)相关的光链反应快速连续地发生.另一方面,二价草酸铁配体在体系中不仅与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OOH}$ 反应生成 H_2O_2 ,而且与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$,同时氧化成三价铁.在各种三价铁物种中,以二配体($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$)和三配体($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$)具有最高的光化学活性^[7-8];在各种二价铁物种中, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的速率高出 Fe^{2+} 反应速率 3 个数量级^[5-6].因此,草酸铁配体的物种和含量直接影响体系的铁循环速率。

从图 5 可以看出,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系,对于三价铁物种(A 图), $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 是不同条件下整个反应过程中的主要三价铁物种,而 Fe^{3+} 、 FeC_2O_4^+ 和 $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ 则可以忽略不计.随着 C_{ox}^0 的增加, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的比例增加,而 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 的比例降低.当 $C_{\text{ox}}^0 \geq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 整个反应过程中, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 成为控制物种(比例大于 50%).对于二价铁物种(B 图), Fe^{2+} 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 是不同条件下整个反应的二价铁主要物种,随着 C_{ox}^0 的增加, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 的比例增加,而 Fe^{2+} 的比例降低.当 $C_{\text{ox}}^0 \leq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe^{2+} 是控制物种,而当 $C_{\text{ox}}^0 \geq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 上升成为控制物种.

反应过程中,对于这两个体系的三价铁物种, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 或/和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 是在所研究 C_{ox}^0 范围下的三价铁控制物种,这两个物种均是高活性的.但对于二价铁物种,只有当 $C_{\text{ox}}^0 \geq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,高活性的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 才能取代低活性的 Fe^{2+} 成为二价铁控制物种.这与在 $C_{\text{ox}}^0 \geq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,草酸基本上可以在铁氧化物上达到饱和吸附是对应的^[10].这是因为吸附达到饱和,才能生成足够多的以 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 为主的三价铁物种,然后在 UV 光激发下还原生成以 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 为主的二价铁物种.因此,在此 C_{ox}^0 条件附近,体系中高活性的三价铁物种和二价铁物种的分配比例都很高,体系的铁循环很快,能够生成更多的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种.但是,由于草酸也会捕获 $\cdot\text{OH}$,因此,当 C_{ox}^0 浓度继续增加时,过多的草酸与 PCP 竞争消耗 $\cdot\text{OH}$,最终也会导致体系的反应速率下降.因此,体系的最佳草酸初始浓度在 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 附近.

从上面的分析可知,相同初始 pH,不同草酸初始浓度下,控制体系活性的关键因素是铁物种的分配,当草酸初始浓度在铁氧化物上达到饱和吸附时,体系中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 均为高活性铁物种,有利于促进体系中铁的氧化还原循环,不断生成更多的 $\cdot\text{OH}$ 降解目标物,由于过多的草酸会与目标物竞争消耗 $\cdot\text{OH}$,因此,体系最佳草酸浓度范围在草酸达到饱和吸附的浓度附近.计算铁物种随反应过程中的分配情况,可以直观地阐释铁物种分配如何影响并控制整个体系的反应速率,解释体系存在最佳 C_{ox}^0 的合理性,进一步证实了之前磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-草酸体系的相关研究结果^[11].

2.5 不同 pH 条件下的铁物种分配

同理,对于不同初始 pH 条件下的反应过程,也可以利用反应过程中草酸和 pH 的变化数据,计算反应过程中铁物种的分配情况.为了更好地研究 pH 对铁物种分配的影响,固定草酸初始浓度为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在这个浓度下,草酸在两种铁氧化物上均能达到饱和吸附,以排除吸附可能带来的物种分配差异,计算结果如图 6 所示.

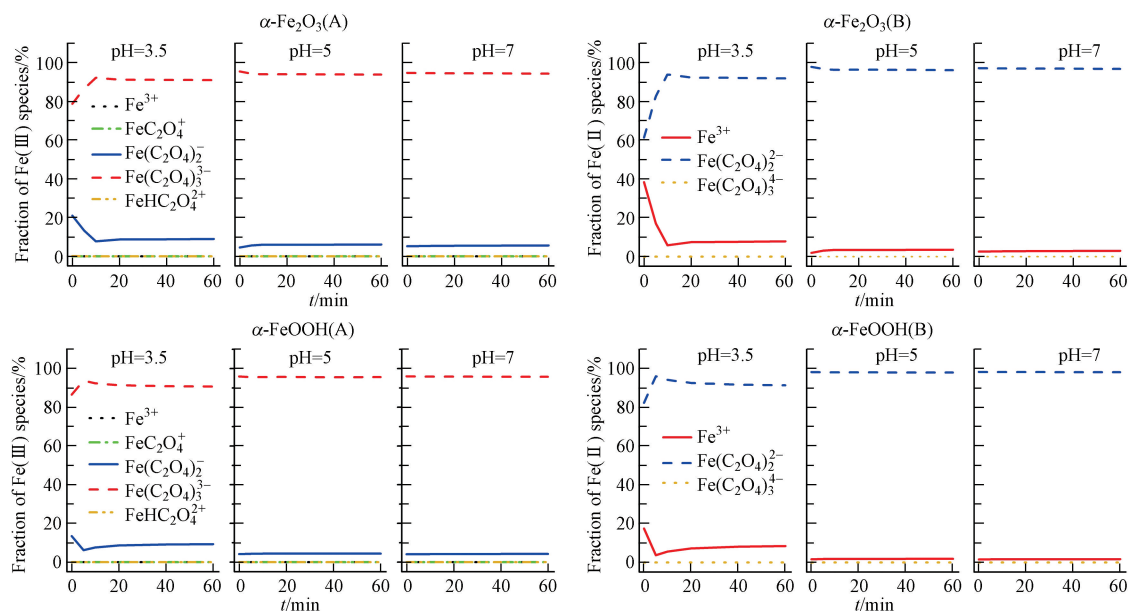


图 6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系不同初始 pH 下的铁物种分配 ($C_{\text{ox}}^0 = 1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

(A) $\text{Fe}(\text{III})$ species; (B) $\text{Fe}(\text{II})$ species

Fig.6 The Fe speciation during PCP degradation at $C_{\text{ox}}^0 = 1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ under different pH_0 in $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system

从图 6 中可以看出,两种铁氧化物体系中,不同初始 pH 下,铁物种的比例分配基本相同:三价铁物种的控制物种均是 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$,二价铁物种的控制物种均是 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$.这两个控制物种均是高活性物种,但目标物 PCP 的降解率在这两种铁氧化物体系中,均随初始 pH 的升高而下降^[10].

由于体系中存在的铁物种均是高活性的,因此,此时体系的活性差异不应归因于铁物种的分配.究其原因,应该是因为在高 pH 下, $\text{Fe}(\text{II})$ 会被快速氧化,虽然高活性的 $\text{Fe}(\text{II})$ 在所有 $\text{Fe}(\text{II})$ 中所占比重高,但 $\text{Fe}(\text{II})$ 生成的量却比在低 pH 下要少,导致体系中铁的氧化还原循环速率下降,生成活性物种的速率降低,降解目标物的效率也随之降低.已发表的文章中,溶解态铁的含量数据也证明了这一点,随着 pH 升高,体系中的溶解态铁,特别是 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量降低明显^[10].这说明除了铁物种以外,pH 是影响体系铁循环的另一重要因素.

2.6 反应过程中吸附态铁的含量变化

体系中,铁的氧化还原循环同时发生在溶液和铁氧化物表面这两相中,上述反应条件下的溶解态铁含量和不同草酸浓度下的吸附态铁含量已发表^[10,12].为了更加深入了解固液两相之间的铁的分配,以及定量研究铁的氧化还原循环,对不同初始 pH 下,测定了反应过程中吸附态铁的含量变化.图 7 显示的是 $C_{\text{ox}}^0 = 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,不同初始 pH(3.5、5.0、7.0),吸附态 $\text{Fe}(\text{III})$ 和吸附态 $\text{Fe}(\text{II})$ 随反应时间在体系中的浓度变化.可以发现:

(1)在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系,吸附态 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量随着 pH 的升高而下降,吸附态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量变化不大;在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 体系,不同初始 pH 条件下,吸附态 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量情况是 $\text{pH } 5.0 > \text{pH } 7.0 > \text{pH } 3.5$,吸附态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量变化情况是 $\text{pH } 3.5 > \text{pH } 7.0 > \text{pH } 5.0$.

(2)总体上,吸附态 $\text{Fe}(\text{III})$ 的含量范围在 $0.002\text{--}0.14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,吸附态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量范围在 $0.001\text{--}0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间; $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的吸附态 $\text{Fe}(\text{III})$ 含量和吸附态 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量均高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系.

以上数据并没有表现出明显的规律,这应该与吸附态铁的浸提条件有关.本文选用的浸提条件是根据文献条件^[13-14],对盐酸溶液的浓度和浸提时间进行了摸索后确定的,但由于不同铁氧化物的晶体结构和热力学性质不一样,因此,不能保证在这样的浸提条件下,对于这两种铁氧化物,均能在不破坏其晶格铁的前提下,把表面的吸附态铁全部提取出来,因此,数据的有效性就受到影响,这也提示在今后的研究中,需要对表面吸附态铁的浸提条件进行更进一步的探索.虽然这样,但这并不影响本文各种铁物种分配计算结果的有效性,因为,如 2.4 节所述,本文使用的计算公式,并没有区分各种铁物种的具体形态,既包括了溶解态,也包括了吸附态.

在后续研究中,如果能准确测定吸附态铁含量,则有可能进一步阐释此异相体系中固液两相之间的相对贡献度,对理解此体系中固液两相的交互机制具有重要意义,本文吸附态铁的浸提条件和结果,可为后续相关研究提供一定的参考.

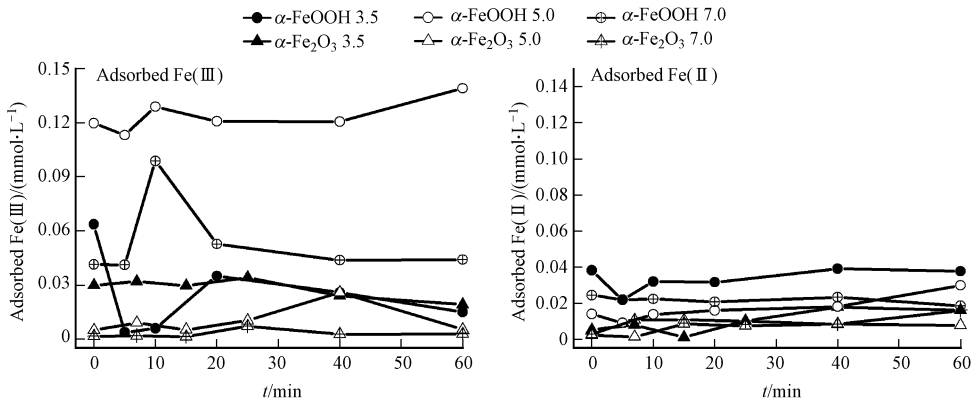


图 7 不同初始 pH 各体系 PCP 降解过程各类铁的浓度变化
($C_{\text{ox}}^0 = 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.7 The variations of adsorbed/dissolved Fe during PCP degradation at $C_{\text{ox}}^0 = 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
under different pH_0 in different systems

3 结论 (Conclusion)

(1) 初始 pH 3.5 时, 体系中草酸的降解和 pH 的变化具有相同的趋势, 且变缓的时间拐点一致, 说明在此条件下草酸的降解控制了体系中 pH 的变化。

(2) 初始 pH 3.5 时, 不同草酸初始浓度下, 高活性的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 是整个反应过程中的主要 Fe(III) 物种, 但对于 Fe(II) 物种, 只有当 $C_{\text{ox}}^0 \geq 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 高活性的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 才能取代低活性的 Fe^{2+} 成为 Fe(II) 控制物种, 此草酸初始浓度与草酸达到饱和吸附的浓度, 以及目标物降解的最佳草酸浓度相一致。在此条件下, 高活性 Fe(II) 物种的分配差异影响了体系铁循环速率从而影响了整个体系的反应速率。

(3) 固定草酸初始浓度为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同初始 pH 条件下, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 分别是整个反应过程中 Fe(III) 和 Fe(II) 的控制物种, 这两种物种均是高活性物种, 但目标物的降解随着 pH 的升高而下降。在此条件下, 不是铁物种的分配而是 pH 影响了体系铁循环速率从而影响了整个体系的反应速率。

(4) 两种铁氧化物体系中, 在本文浸提条件下, 吸附态铁的含量不高, $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的吸附态 Fe(II) 含量和吸附态 Fe(II) 含量均高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 体系。对于吸附态铁的浸提条件, 还需要进一步摸索确定。

参考文献 (References)

- [1] SHEN H, YAN X L, ZHAO M, et al. Exudation of organic acids in common bean as related to mobilization of aluminum- and iron-bound phosphates[J]. Environmental and Experimental Botany, 2002, 48(1): 1-9.
- [2] ZUO Y, HOIGNE J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(5): 1014-1022.
- [3] JEONG J, YOON J. Dual roles of CO_2^- for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system[J]. Water Research, 2004, 38(16): 3531-3540.
- [4] LEE W, BATCHELOR B. Reductive capacity of natural reductants[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(3): 535-541.
- [5] JEONG J S, YOON J Y. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system[J]. Water Res, 2005, 39(13): 2893-2900.
- [6] BALMER M E, SULZBERGER B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and oxalate[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(14): 2418-2424.
- [7] MAZELLIER P, SULZBERGER B. Diuron degradation in irradiated heterogeneous iron/oxalate systems the rate-determining step[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(16): 3314-3320.
- [8] FAUST B C, ZEPP R G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(12): 2517-2522.
- [9] PANIAS D, TAXIARCHOU M, PASPALIARIS I, et al. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 1996, 42(2): 257-265.
- [10] LAN Q, LIU H, LI F B, et al. Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(3): 1209-1216.
- [11] LAN Q, LI F B, LIU C S, et al. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol with maghemite and oxalate under UV illumination [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(21): 7918-7923.
- [12] LAN Q, LI F B, SUN C X, et al. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 64-70.
- [13] LI F B, LI X Z, LI X M, et al. Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 311: 481-490.
- [14] JEON B H, DEMPSEY B A, BURGOS W D. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with Iron(III) oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3309-3315.