

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.071

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



三价铁介导紫外光催化氧化有机磷酸酯同步还原六价铬

李秋月^{1a}, 陈欣冉^{1a}, 黄开波^{1a}, 梁佳豪^{1a}, 陶雪琴², 党志^{1a,1b}, 卢桂宁^{1a,1b}

(1. 华南理工大学 a. 环境与能源学院; b. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006;
2. 仲恺农业工程学院 资源与环境学院, 广州 510225)

摘要:有机磷酸酯(OPEs)阻燃剂与重金属铬是电子垃圾拆解区环境中常见的复合污染物。研究300 W汞灯($\lambda = 365 \text{ nm}$)照射下Fe(III)在水溶液中同时光催化氧化磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和还原Cr(VI)的性能,考察Fe(III)、Cr(VI)和TCEP初始浓度的影响,探讨UV/Fe(III)体系中Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环再生性,并验证UV/Fe(III)对其他OPEs降解的适用性。结果表明:在UV/Fe(III)体系中,光催化降解TCEP和还原Cr(VI)同时发生。Fe(III)初始浓度的增加有利于Cr(VI)的光催化还原和TCEP的氧化降解。Cr(VI)的还原随着TCEP初始浓度的增加而增加,但不同Cr(VI)浓度对TCEP的降解效率影响并不明显。在UV/Fe(III)体系中,5次循环实验都能实现TCEP的完全降解和Cr(VI)的还原。此外,该体系对其他OPEs与Cr(VI)的复合污染也有类似的光催化效果。Fe(III)作为均相光催化剂可以处理含OPEs和Cr(VI)的复合污染。

关键词:三价铁;紫外光;复合污染;有机磷酸酯;六价铬

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2021)06-0172-08

Fe(III)-induced UV simultaneous photocatalytic oxidation of organophosphate esters and reduction of Cr(VI)

LI Qiuyue^{1a}, CHEN Xinran^{1a}, HUANG Kaibo^{1a}, LIANG Jiahao^{1a},
TAO Xueqin², DANG Zhi^{1a,1b}, LU Guining^{1a,1b}

(1a. School of Environment and Energy; 1b. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006; 2. College of Resources and Environment, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract: Organophosphorus phosphate(OPEs)and hexavalent chromium (Cr(VI)) are common combined pollutants in electronic waste dismantling area. Simultaneous photooxidation of tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and photoreduction of Cr(VI) by ferric iron (Fe(III)) in aqueous solution were studied under 300 W mercury lamp ($\lambda=365 \text{ nm}$). The effects of the initial concentrations of Fe(III), Cr(VI), and TCEP were investigated. The regeneration of Fe(III)/Fe(II) redox cycle in UV/Fe(III) was studied. The

收稿日期:2021-03-18

基金项目:国家自然科学基金(41771346,42077114);广东特支计划本土创新创业团队项目(2019BT02L218)

作者简介:李秋月(1996-),女,主要从事环境污染修复研究,E-mail: 1677952417@qq.com.

卢桂宁(通信作者),男,研究员,博士生导师,E-mail: lutao@scut.edu.cn.

Received:2021-03-18

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41771346, 42077114); the Guangdong Special Support Program (No. 2019BT02L218)

Author brief: LI Qiuyue (1996-), main research interests: environmental contamination and remediation, E-mail: 1677952417@qq.com.

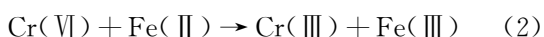
LU Guining (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: lutao@scut.edu.cn.

applicability of UV/Fe(III) to degradation of other OPEs was proved. The results showed that photocatalytic degradation of TCEP and reduction of Cr(VI) occurred simultaneously in UV/Fe(III) system. The increased Fe(III) initial concentration was beneficial to the photocatalytic reduction of Cr(VI) and the oxidation of TCEP. The reduction of Cr(VI) increased with the increasing TCEP initial concentration. However, the Cr(VI) concentrations had no significant effect on TCEP degradation. In UV/Fe(III) system, TCEP can be degraded completely and Cr(VI) can be reduced in five cycles. Similar photocatalysis effects were observed for other OPEs. As a homogeneous photocatalytic method, UV/Fe(III) can solve the combined pollution containing OPEs and Cr(VI) at the same time.

Keywords: ferric iron; ultraviolet light; combined pollution; organophosphorus phosphate; hexavalent chromium

近几十年来,重金属和有机化合物的复合污染因对环境和人类健康的危害而受到广泛关注^[1-2]。有机磷酸酯(Organophosphate Esters, OPEs)作为溴代阻燃剂的替代品被广泛地应用于家具、建材以及电子设备原件的生产中。在生产、使用及处理过程中,OPEs 通常会因为缺乏管理、处理不当等原因释放到环境中^[3-4]。研究表明,电子垃圾拆解场地中 OPEs 污染水平要比其他地区高得多^[5-6]。同时,铬作为一种重要的工业金属也在电子垃圾拆解场地中被广泛检出^[7-9]。研究表明,这两种污染物均具有“致癌、致畸、环境持久”等特性^[10-12],并且很容易通过迁移和转化进入到附近的土壤和地表水中,进而给周边居民健康带来风险^[11, 13]。因此,探索能够同时处理 OPEs 和铬污染的处理方法迫在眉睫。

离子交换^[14-15]、吸附^[16]、化学沉淀法^[17]已被广泛应用于重金属和有机污染物的去除。然而,这些常规技术大多局限于单独去除这两类污染物。紫外光/Fe(III)催化作为一种环境友好技术已广泛应用于去除各种难降解的有机污染物^[18-20]。在紫外照射时,Fe(III)体系会产生 $\cdot\text{OH}$ 和 Fe(II) ^[19, 21](式(1)),其中 $\cdot\text{OH}$ 是该技术氧化降解有机污染物的主要活性物种。而 Fe(II) 是 Cr(VI) 的还原剂之一,可以将水中有毒的 Cr(VI) 还原为低毒性的 Cr(III) ^[22](式(2)),从而达到处理 Cr(VI) 的目的。因此,UV/Fe(III)技术可以实现 OPEs 的氧化降解以及 Cr(VI) 的还原处理。然而,影响整个氧化还原过程的具体机理和各种实验因素尚未得到充分研究。



笔者研究了 UV/Fe(III)同时光催化降解 OPEs 和还原 Cr(VI) ,考察了 Cr(VI) 、 Fe(III) 和 TCEP 初

始浓度等参数对光降解效果的影响,探讨了 UV/Fe(III)体系中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 氧化还原循环再生性,证明了 UV/Fe(III)对其他氯代 OPEs 降解的适用性,为解决 OPEs 和重金属 Cr(VI) 复合污染治理提供了合理的方法与理论依据。

1 实验与方法

1.1 仪器

光化学反应器(OCS-V,开封宏兴科教仪器厂);气相色谱质谱联用仪(DSQ-II,美国赛默飞世尔科技有限公司);紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550,日本);电子天平(AX224ZH,奥豪斯仪器(常州)有限公司);pH计(FE20K,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司)。

1.2 主要试剂

OPEs 标样:磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCPP)纯度均大于98%,购于阿达玛斯试剂公司;磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三丁酯(TBP)和磷酸三(2-丁氧基)乙酯(TBOEP)纯度均大于98%,购于上海泰坦科技有限公司。乙酸乙酯为色谱级,购于上海安普公司;硫酸铁水合物、重铬酸钾、硫酸、乙酸铵、盐酸羟胺、邻菲罗啉、二苯氨基脲均为分析纯,购于天津大茂化学试剂厂。

1.3 实验方法

1.3.1 光降解实验 将25 mg的TCEP溶于250 mL水中,配制浓度为100 mg/L的TCEP母液。以乙酸乙酯为溶剂,配制含1 mg/L TDCPP的乙酸乙酯溶液为内标。将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶于pH值为3的硫酸水溶液中,配制浓度为4 mmol/L的 Fe(III) 原液。将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于水中,配制浓度为4 mmol/L的 Cr(VI) 原液。所有的试剂保存于4℃的冰箱

备用。

在圆形石英管中加入 0.5 mL 硫酸铁溶液(4 mmol/L)、0.1 mL 重铬酸钾溶液(4 mmol/L)和 0.5 mL TCEP 溶液(100 mg/L),用 pH 值为 3 的 H_2SO_4 溶液定容至 20 mL。将石英管置于 OCS-V 光化学反应器内的磁力搅拌器上(UV₃₆₅, 开封宏兴科教仪器厂),通过循环冷却水使反应器温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ C$ 。用 300 W 汞灯照射反应器,反应溶液表面辐射光强度为 2.2 mW/cm^2 。在规定的的时间间隔(0、5、10、20、30、60、90、120 min),移取 0.5 mL 的反应溶液至棕色色谱瓶中,在样品中加入 1 mL 含有内标的乙酸乙酯,放在涡旋振荡仪上以 3 000 r/min 的速度振荡 30 min,静置 5 min 后将上清液转移到棕色的色谱瓶中。每个样品设 3 个平行。用 GC-MS(DSQ-II, Thermofisher, 美国)测定 TCEP 的浓度。色谱柱为 TG-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm)毛细管色谱柱;升温程序:初始温度 $180^\circ C$ 保持 1 min,以 $20^\circ C/\text{min}$ 升至 $280^\circ C$,在 $290^\circ C$ 保持 1 min;载气为氦气,流量为 1 mL/min;进样量为 $2 \mu\text{L}$ ^[23]。采用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自旋捕获剂,通过电子顺磁共振系统光谱(EPR, EMXPlus-10/12)检测均相体系中的 $\cdot\text{OH}$ 。在 20 mL 圆形石英反应器中加入 0.5 mL 4 mmol/L 硫酸铁,再向体系中加入 0.1 mL DMPO。缓冲溶液定容至刻度线后经 300 W 汞灯照射 5 min,取 2 mL 样品进行 EPR 检测。用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2550, 日本)对铁溶液、重铬酸钾溶液进行全扫,采用二苯氨基脲法和邻菲罗啉法,分别在 540、510 nm 波长下测定反应过程中 Cr(VI)和 Fe(II)含量的变化。

1.3.2 Fe(III)的初始浓度对体系氧化还原的影响

配制 $17.5 \mu\text{mol/L}$ TCEP 与 $20 \mu\text{mol/L}$ Cr(VI)的混合溶液,分别加入不同体积的 Fe(III),并用 pH 值为 3 的硫酸溶液定容至 20 mL,使 Fe(III)的浓度分别为 50、100、300、500 $\mu\text{mol/L}$,进行光降解实验,特定的时间间隔(0、5、10、20、30、60、90、120 min)下取样测定 TCEP 和 Cr(VI)的浓度。

1.3.3 Cr(VI)的初始浓度对体系氧化还原的影响

向 $17.5 \mu\text{mol/L}$ TCEP 与 $100 \mu\text{mol/L}$ Fe(III)的混合溶液中分别加入不同体积的 Cr(VI),用 pH 值为 3 的硫酸溶液定容至 20 mL,使体系中 TCEP 的浓度分别为 0、20、50、100 $\mu\text{mol/L}$,进行光降解实

验,特定的时间间隔(0、5、10、20、30、60、90、120 min)下取样测定 TCEP 和 Cr(VI)的浓度。

1.3.4 TCEP 的初始浓度对体系氧化还原的影响

配制 $100 \mu\text{mol/L}$ Fe(III)与 $20 \mu\text{mol/L}$ Cr(VI)的混合溶液,分别加入不同体积的 TCEP,用 pH 值为 3 的硫酸溶液定容至 20 mL,使 TCEP 的浓度分别为 3.5、7.0、17.5、35.0 $\mu\text{mol/L}$,进行光降解实验,特定的时间间隔(0、5、10、20、30、60、90、120 min)下取样测定 TCEP 和 Cr(VI)的浓度。

1.3.5 Fe(III)/Fe(II)氧化还原实验

在 200 mL 的光反应管中加入 1 mL Fe(III)溶液(20 mmol/L),使其浓度为 $100 \mu\text{mol/L}$,保持光照和 pH 值不变,间隔 90 min 向体系中加入一定体积的 TCEP 和 Cr(VI),使其浓度分别为 17.5、20 $\mu\text{mol/L}$,测定每个循环前、后溶液中 TCEP 和 Cr(VI)浓度。

1.3.6 UV/Fe(III)/Cr(VI)降解其他 OPEs

在 $100 \mu\text{mol/L}$ Fe(III)与 $20 \mu\text{mol/L}$ Cr(VI)的混合溶液中,分别加入 TCPP、TDCPP、TBP、TBOEP 水溶液,用 pH 值为 3 的 H_2SO_4 定容,使其浓度为 $17.5 \mu\text{mol/L}$ 。然后进行光降解实验,特定的时间间隔下测定 OPEs 和 Cr(VI)的浓度,萃取时 TDCPP 和 TBOEP 的内标为 TCEP,TCPP 和 TBP 的内标为 TDCPP^[24]。

2 结果与讨论

2.1 同时氧化 TCEP 和还原 Cr(VI)

不同条件下 TCEP 降解和 Cr(VI)还原如图 1 所示。结果表明,在没有光照的条件下,Cr(VI)/TCEP/Fe(III)体系中 Cr(VI)和 TCEP 浓度基本没有变化(图 1(a)、(b))。因此,在实验条件下铁物种结合态的吸附作用可以忽略。在仅存 Cr(VI)或 TCEP 时,光照前后 Cr(VI)和 TCEP 的浓度均无明显变化,说明单独的光照难以降解 TCEP 和还原 Cr(VI)。在 Cr(VI)和 TCEP 共存体系中,在光照 120 min 后,两者均有 10%左右的转化。这是因为 Cr(VI)在 365 nm 能够通过吸收入射光能量变成激发态进而与 TCEP 发生氧化还原反应(式(3))^[25],导致 TCEP 的氧化和 Cr(VI)的还原。

当溶液中引入了 Fe(III)时,TCEP/Fe(III)和 Cr(VI)/Fe(III)体系中 TCEP 的氧化和 Cr(VI)的还原都显著增强,60 min 时 TCEP 几乎降解完全,Cr(VI)接近一半被还原。这主要是因为紫外线照射

下 Fe(III)产生了 ·OH(式(1)),促进了 TCEP 氧化降解,而产生的 Fe(II)能够将 Cr(VI)还原成Cr(III)(式(2))。为了阐明在 UV/Fe(III)下 TCEP 光降解的机理,测定了反应过程中自由基的含量,EPR 的结果如图 1(e)所示,在 UV/Fe(III)体系中检测到一个 1:2:2:1 的羟基自由基特征峰,证明了 ·OH 是 UV/Fe(III)中 TCEP 降解的主要因素。加入 Cr(VI)时 UV/Fe(III)体系中 Fe(II)的浓度低于未加 Cr(VI),说明 Fe(II)参与了 Cr(VI)的还原(图 1(c))。

当 Fe(III)溶液中同时存在 TCEP 和 Cr(VI)时,TCEP 的存在促进了 Cr(VI)的还原,而 TCEP 的降解没有明显变化。Cr(VI)对 UV/Fe(III)体系中 TCEP 降解的影响主要有两个方面:一方面当 Cr(VI)存在时,光生成的 Fe(II)可以通过将 Cr(VI)还原为 Cr(III)而加快 Fe(III)再生(式(2)),这使得

体系中 ·OH 连续产生,TCEP 光氧化可以持续进行。不同条件下溶液中 Fe(II)的变化也证明了这一观点(图 1(c))。另一方面,如图 1(d)铁和铬的紫外吸收光谱图所示,溶液中 Cr(VI)会和 Fe(III)竞争光子而降低 Fe(III)的光活性。另外,UV/Fe(III)体系中,Cr(VI)的还原速率提高主要是因为:1)Cr(VI)在 365 nm 能够通过吸收入射光能量变成激发态,进而与 TCEP 发生氧化还原反应(式(3));2)溶液中产生的 Fe(II)将 Cr(VI)还原(式(2));3)TCEP 存在的情况下,TCEP 能够消耗体系中的 ·OH,从而导致原体系会发生的 ·OH 诱导 Cr(III)再氧化为 Cr(VI)受到抑制(式(4))。

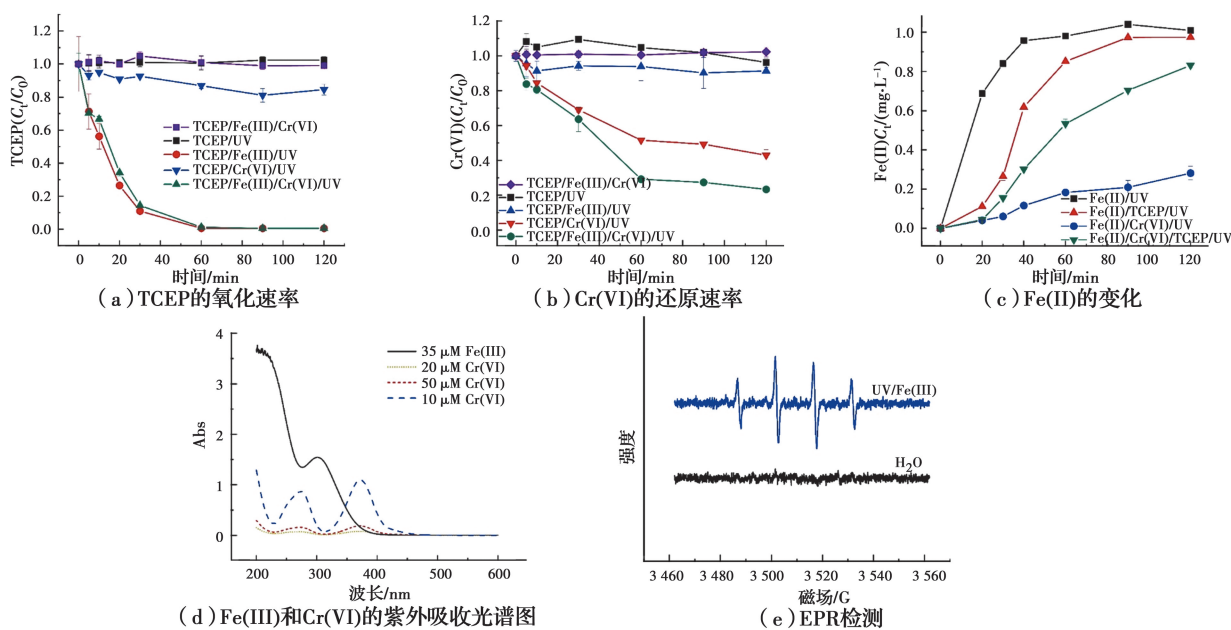
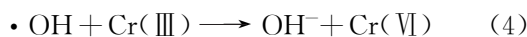
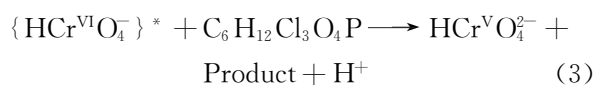


图 1 不同条件下 3 种物质的变化图以及光谱图

Fig. 1 Changes of three substances under different conditions and spectrogram

2.2 Fe(III)、Cr(VI)及 TCEP 初始浓度对三元体系光催化氧化还原的影响

在 UV/Fe(III)体系中,不同 Fe(III)、Cr(VI)和 TCEP 初始浓度对 Cr(VI)光还原速率和 TCEP 光氧化速率的影响如图 2 所示。不同的实验条件下,Cr(VI)和 TCEP 的降解都符合拟一级动力学($R^2 > 0.95$)。

铁作为在光降解过程中的主要驱动因子,对 TCEP 的氧化降解和 Cr(VI)的还原转化起到了关

键作用。如图 2(a),当 Fe(III)浓度从 50 $\mu\text{mol/L}$ 增加到 500 $\mu\text{mol/L}$ 时,TCEP 的降解速率从 0.040 2 min^{-1} 升高到了 0.247 2 min^{-1} ,Cr(VI)的转化速率也从 0.020 9 min^{-1} 提升到了 0.102 2 min^{-1} 。因此,一定浓度(50 ~ 500 $\mu\text{mol/L}$)范围内,提高 Fe(III)浓度可以加速光催化氧化 TCEP 和还原 Cr(VI)。这可能是由于较高的 Fe(III)浓度可提供较多的 $Fe(OH)^{2+}$ 和 $Fe(OH)_2^+$,而 $Fe(OH)^{2+}$ 和 $Fe(OH)_2^+$ 是 Fe(III)溶液中的主要光活性物种,可在紫外线照射条件下产生较多的 ·OH 和

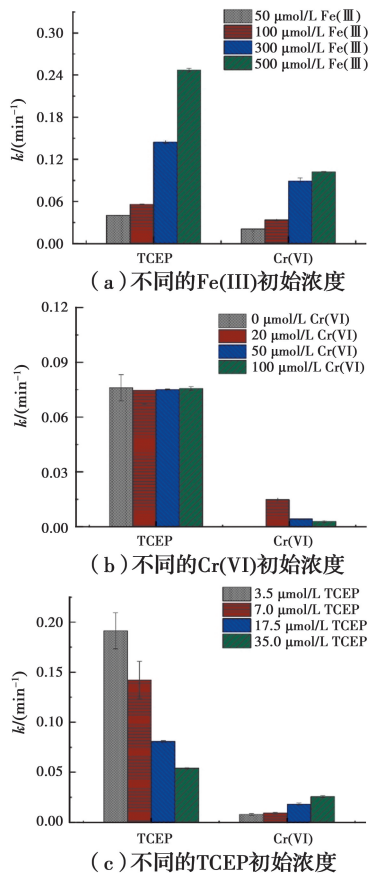
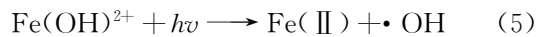


图 2 不同条件下 TCEP 氧化速率和 Cr(VI) 还原的速率

Fig. 2 Oxidation rate of TCEP and reduction rate of Cr(VI) under different conditions

Fe(II)^[26](式(5)、式(6))。



当体系中加入不同浓度的 Cr(VI)(0、20、50、100 μmol/L)时,TCEP 的降解速率变化不明显(分别为 0.076 1、0.074 6、0.075 5、0.073 min⁻¹)(图 2(b))。由此可见,Cr(VI)的浓度对 TCEP 降解速率的影响不大。这是因为在 Fe(III)/TCEP/Cr(VI)体系中,Cr(VI)对 TCEP 的光降解具有双重作用。一方面,Cr(VI)与 Fe(II)反应可以通过加快 Fe(III)/Fe(II)循环使·OH 持续生成,从而促进 TCEP 的降解;另一方面,由紫外吸收图谱(图 1(d))可知,Cr(VI)在 200~400 nm 波长有很强的光吸收,而 Fe(III)的吸收光谱也集中在 200~400 nm 之间,所以体系中的 Cr(VI)会对光子产生竞争效应,从而抑制 TCEP 的降解。因此,其促进与抑制作用相互抵消,导致对 TCEP 的表观降解速率影响不大。当溶液中 Cr(VI)的浓度增加时,它自身的还原转化会变慢,这是由于 Cr(VI)分子之间会相互竞争有限的 Fe(II)。

当 TCEP 的浓度从 3.5 μmol/L 增加到 35 μmol/L 时,TCEP 的降解速率从 0.191 2 min⁻¹ 降低到了 0.054 0 min⁻¹(图 2(c)),表明 TCEP 的降解速率会随着它自身初始浓度的增加而逐渐减弱。这是因为 TCEP 分子之间会竞争有限的·OH^[27]。然而,Cr(VI)的还原速率逐渐增强(从 0.007 9 min⁻¹ 增加到了 0.025 7 min⁻¹)(图 2(c)),这表明高浓度的 TCEP 加快了溶液中 Cr(VI)的还原。分析认为,一方面 TCEP 和 Cr(VI)之间的氧化还原反应加快了 Cr(VI)的还原;另一方面,足量的 TCEP 会和·OH 反应,·OH 诱导的 Cr(III)再氧化为 Cr(VI)受到抑制。

综上所述,在 Fe(III)/TCEP/Cr(VI)体系中,Fe(III)的浓度与 TCEP 和 Cr(VI)的降解呈正相关,增加 TCEP 的浓度可以加速 Cr(VI)的还原,Cr(VI)的浓度对 TCEP 降解的影响不大。

2.3 Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环再生性

UV/Fe(III)体系中,光氧化 TCEP 和光还原 Cr(VI)可以实现 Fe(III)/Fe(II)相互转化以及·OH 持续生成。为了确定 Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环的再生性质,通过 UV/Fe(III)降解 TCEP 和还原 Cr(VI)的循环实验进行评估。在循环过程中,TCEP 和 Cr(VI)每 90 min 注入一次,并在循环结束时取样监测溶液中 TCEP 和 Cr(VI)的浓度。污染物变化如图 3 所示,可以发现,5 个循环都能实现 TCEP 的完全去除和 Cr(VI)的完全转化。这与 Kim 等^[28]报道的 Fe(III)/Fe(II)循环还原 Cr(VI)和氧化 4-氯苯酚的结果不同,在 Kim 等的研究中,随着循环次数的增加,4-氯苯酚的降解效果会因为中间产物积累消耗活性物种而变慢。出现这种差异可能是由于:1)研究中 Fe(III)催化剂相对污染物是过量的,即使循环过程中有中间产物积累也不会影响 TCEP 的氧化;2)设定的循环时间长,在 90 min 循环时间内,基本实现了 TCEP 的完全矿化而消除了其降解中间产物积累的影响。因此,在 UV/Fe(III)体系中,Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环表现出良好的再生性。

2.4 UV/Fe(III)处理其他 OPEs 与 Cr(VI)的复合污染

为了证明 UV/Fe(III)体系对其他类型有机磷酸酯降解的适用性,研究了在 Cr(VI)存在下几种典型的有机磷酸酯,氯代有机磷酸酯(TCPP 和

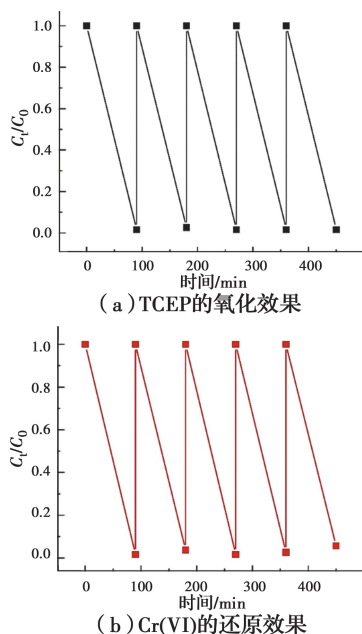


图 3 同一批次的 Fe(III) 催化剂条件下 TCEP 和 Cr(VI) 的去除效果

Fig. 3 Removal of TCEP and Cr(VI) under the same batch of Fe(III) catalyst conditions

TDCPP) 和非氯代有机磷酸酯(TBP 和 TBOEP) 的氧化速率以及监测 Cr(VI) 的还原速率。从图 4(a) 可以看出, 4 种有机磷酸酯都得到很好的去除, 非氯代有机磷酸酯(TBP 和 TBOEP) 在 10 min 内被完全降解而非氯代有机磷酸酯(TCPP 和 TDCPP) 还有 20% 左右的残余。这说明相同情况下, UV/Fe(III) 体系对非氯代有机磷酸酯的降解效果好于氯代有机磷酸酯。这可能与有机磷酸酯的结构有关, 相比于氯代有机磷酸酯结构中的 C—Cl 键, 非氯代有机磷酸酯中的烷基链更容易被氧化。前人的研究也得出类似的结论^[29]。在 4 个体系中, Cr(VI) 的还原速率没有明显差异(图 4(b)), 20 min 时几乎都有 60% 左右 Cr(VI) 被还原。这说明 UV/Fe(III) 体系同时去除 OPEs 和 Cr(VI) 时, OPEs 的结构会影响自身的氧化速率, 但是对 Cr(VI) 的还原速率影响不大。因此, UV/Fe(III) 能够处理 OPEs 与 Cr(VI) 的复合污染。

2.5 UV/Fe(III) 光催化氧化 OPEs 同步还原 Cr(VI) 的转化机理

污染物有机磷酸酯和重金属 Cr(VI) 同时存在时, UV/Fe(III) 光催化氧化 OPEs 与还原 Cr(VI) 的转化机理如图 5 所示。一方面, 在紫外光的照射下, Cr(VI) 通过吸收入射光能量变成激发态, 进而与

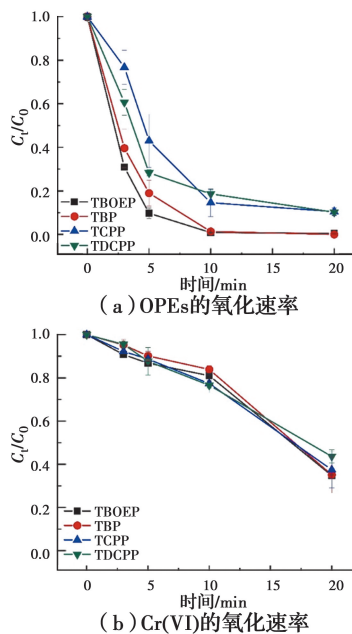


图 4 UV/Fe(III) 处理其他 OPEs 与 Cr(VI)

Fig. 4 Simultaneous photocatalytic degradation of OPEs and reduction of Cr(VI) by UV/Fe(III)

OPEs 发生氧化还原反应导致 OPEs 被氧化, 同时 Cr(VI) 被还原成 Cr(III); 另一方面, Fe(III) 的水溶液在紫外光的激发下形成大量的 ·OH 和 Fe(II)。·OH 会导致 OPEs 的快速氧化, Fe(II) 会将溶液中 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。同时, Fe(II) 也会通过与溶液中的 O₂ 等氧化性的物质反应再生 Fe(III) 使得 ·OH 能持续生成。因此, Fe(III)/Fe(II) 氧化还原循环能持续降解 OPEs 同步还原 Cr(VI)。值得注意的是, Fe(III) 光激发产生的 ·OH 和 Fe(II) 对 OPEs 和 Cr(VI) 的处理起主导作用。

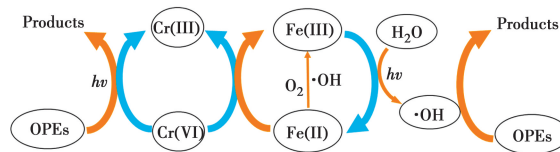


图 5 UV/Fe(III) 体系中 OPEs 和 Cr(VI) 的转化过程

Fig. 5 Conversion process of OPEs and Cr(VI) in UV/Fe(III)

3 结论

以 UV/Fe(III) 处理 TCEP 和 Cr(VI) 的复合污染, 结果表明, 该体系可以同时实现 TCEP 的氧化降解和 Cr(VI) 的光催化还原。Fe(III)、Cr(VI) 和 TCEP 的初始浓度对 UV/Fe(III) 体系中 TCEP 及 Cr(VI) 离子的转化均有影响, 提高 Fe(III) 浓度可以加速光催化还原 Cr(VI) 和氧化 TCEP, 增加 TCEP

的浓度可以加快溶液中 Cr(VI) 的还原, Cr(VI) 的浓度对体系中 TCEP 降解的影响不大。UV/Fe(III) 展现了良好的再生性, 可以在 5 个循环内实现 TCEP 和 Cr(VI) 的完全转化。整个过程也适用于去除其他 OPEs。

参考文献:

- [1] 关小红, 谢嫔. 环境中金属离子与有机污染物复合污染研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 120-128.
GUAN X H, XIE P. Literature review of combined pollution of metal ions and organic pollutants [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(1): 120-128. (in Chinese)
- [2] 徐西蒙, 陈远翔. 水体重金属-有机物复合污染的协同处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2020, 40(5): 467-473.
XU X M, CHEN Y X. Research progresses on synergistic treatment technology for heavy metal-organics combined pollution of water body [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(5): 467-473. (in Chinese)
- [3] GWON H R, OH H J, CHANG K H, et al. Occurrence, distribution, and potential exposure risk of organophosphate flame retardants in house dust in South Korea [J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 144571.
- [4] 连文洁, 李秋月, 黄开波, 等. 黄铁矿活化过硫酸盐降解磷酸三(2-氯乙基)酯的性能及影响因素[J]. 环境科学学报, 2019, 39(8): 2517-2524.
LIAN W J, LI Q Y, HUANG K B, et al. The performance and influencing factors of pyrite-activated persulfate degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(8): 2517-2524. (in Chinese)
- [5] GRAVEL S, LAVOUÉ J, BAKHIYI B, et al. Halogenated flame retardants and organophosphate esters in the air of electronic waste recycling facilities: Evidence of high concentrations and multiple exposures [J]. Environment International, 2019, 128: 244-253.
- [6] NGUYEN L V, DIAMOND M L, VENIER M, et al. Exposure of Canadian electronic waste dismantlers to flame retardants [J]. Environment International, 2019, 129: 95-104.
- [7] GUO Y Y, HUO X, LI Y, et al. Monitoring of lead, cadmium, chromium and nickel in placenta from an e-waste recycling town in China [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3113-3117.
- [8] OFUDJE E A, AKIODE O K, OLADIPO G O, et al. Discharge of Cr, Mn, Ni, Cu and Zn from E-waste components into dumpsites soil at Westminster market, Lagos Nigeria [J]. American Chemical Science Journal, 2015, 7(2): 129-138.
- [9] XU X J, YEKEEN T A, LIU J X, et al. Chromium exposure among children from an electronic waste recycling town of China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1778-1785.
- [10] LIU W Y, LUO D, XIA W, et al. Prenatal exposure to halogenated, aryl, and alkyl organophosphate esters and child neuro development at two years of age [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124856.
- [11] ZHANG Q, WANG Y X, JIANG X X, et al. Spatial occurrence and composition profile of organophosphate esters (OPEs) in farmland soils from different regions of China: Implications for human exposure [J]. Environmental Pollution, 2021, 276: 116729.
- [12] 于皓, 安益君, 金德才, 等. 铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1197-1204.
YU H, AN Y J, JIN D C, et al. Effects of chromium pollution on soil bacterial community structure and assembly processes [J]. Environmental Science, 2021, 42(3): 1197-1204. (in Chinese)
- [13] GE X, MA S T, ZHANG X L, et al. Halogenated and organophosphorous flame retardants in surface soils from an e-waste dismantling park and its surrounding area: Distributions, sources, and human health risks [J]. Environment International, 2020, 139: 105741.
- [14] DIXIT F, CHINTALAPATI P, BARBEAU B, et al. Ion exchange and vacuum UV: A combined approach for removing organic matter and microcystins from natural waters [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128855.
- [15] RATHI B S, KUMAR P S, PONPRASATH R, et al. An effective separation of toxic arsenic from aquatic environment using electrochemical ion exchange process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125240.
- [16] 李茹霞, 钟文彬, 谢林华, 等. 金属有机框架材料对 Cr(VI) 离子的吸附去除研究进展[J]. 无机化学学报, 2021, 37(3): 385-400.
LI R X, ZHONG W B, XIE L H, et al. Recent

- advances in adsorptive removal of Cr(VI) ions by metal-organic frameworks [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(3): 385-400. (in Chinese)
- [17] 林伟雄, 顾海奇, 武纯, 等. 响应面法优化化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 493-500.
- LIN W X, GU H Q, WU C, et al. Optimization of Ni(II) wastewater treatment by the combination of chemical precipitation and bio-flocculation using response surface methodology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 493-500. (in Chinese)
- [18] HUANG W Y, BRIGANTE M, WU F, et al. Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(4): 1952-1959.
- [19] AHILE U J, WUANA R A, ITODO A U, et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies [J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 134872.
- [20] GONÇALVES B R, GUIMARÃES R O, BATISTA L L, et al. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes [J]. Science of the Total Environment, 2020, 740: 140152.
- [21] GIANNAKIS S, POLO LÓPEZ M I, SPUHLER D, et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction-Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 199-223.
- [22] YANG Z H, ZHANG X M, JIANG Z, et al. Reductive materials for remediation of hexavalent chromium contaminated soil - A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145654.
- [23] TANG T, LU G N, WANG R, et al. Rate constants for the reaction of hydroxyl and sulfate radicals with organophosphorus esters (OPEs) determined by competition method [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 170: 300-305.
- [24] TANG T, LU G N, WANG W J, et al. Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO₂: Effect of inorganic ions and humic acid [J]. Chemosphere, 2018, 206: 26-32.
- [25] LIU Y X, DENG L, CHEN Y, et al. Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A induced by Fe(III)-OH complexes in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 399-402.
- [26] HUANG K B, LIANG J H, JAFVERT C T, et al. Effects of ferric ion on the photo-treatment of nonionic surfactant Brij35 washing waste containing 2, 2', 4, 4'-terabromodiphenyl ether [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125572.
- [27] LIAN W J, YI X Y, HUANG K B, et al. Degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution by using pyrite activating persulfate to produce radicals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 667-674.
- [28] KIM D H, LEE D, MONLLOR-SATOCA D, et al. Homogeneous photocatalytic Fe³⁺/Fe²⁺ redox cycle for simultaneous Cr(VI) reduction and organic pollutant oxidation: Roles of hydroxyl radical and degradation intermediates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 372: 121-128.
- [29] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. Chemosphere, 2003, 53(9): 1137-1146.

(编辑 黄廷)