

低分子有机羧酸对累托石悬浮液中双酚 A 光降解的影响*

刘延湘¹ 吴 峰² 邓南圣²

(1 江汉大学化学与环境工程学院, 武汉, 430056 2 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉, 430072)

摘 要 研究了低分子有机羧酸草酸、柠檬酸对内分泌干扰物双酚 A (BPA) 在累托石悬浮液中光降解的影响。结果表明, 在 250W 金属卤化物灯 ($\lambda \geq 360\text{nm}$) 照射下, 草酸、柠檬酸可以显著提高 BPA 在累托石悬浮液中的光降解率, 反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, 降解率同时受 pH 值、累托石用量的影响, 矿化实验表明 BPA 在累托石/低分子羧酸体系中能够深度氧化。

关键词 累托石, 双酚 A, 低分子有机羧酸, 光降解。

低分子量有机羧酸含有多个官能团, 活性较高, 而且羧酸又有强的配位能力, 许多研究已经发现低分子量有机羧酸能强烈的与 Fe(III) 配位, 形成具有很高光化学活性的稳定配合物^[1]。粘土矿物能够通过底物与结构中 Fe 的能量转换或通过光引发吸附在矿物表面的分子氧发生电子转移, 产生活性氧自由基: H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ 等, 这些活性物质都能促进有机物的间接光解, 提高有机物的光解速度^[2-4]。

累托石是云母与蒙脱石 1:1 规则排列的层间混层粘土矿物, 具有特殊的结构, 有较大的比表面积, 在水溶液中显示出良好的亲水性和悬浮性, 易于分散成纳米微粒。其原矿中还含有少量的铁, 所以向反应体系中加入低分子有机羧酸 (如草酸、柠檬酸) 可与累托石表面发生作用, 特别是与其中的铁发生配位作用, 从而形成具有较高光化学活性的配合物。

本研究考察草酸和柠檬酸对内分泌干扰物双酚 A (BPA) 在累托石悬浮液中光降解效果的影响, 以期对 BPA 废水的处理提供基础数据和参考。

1 实验部分

1.1 光反应实验

取 500ml 的容量瓶, 配制 BPA 浓度为 $20\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液, 倒入 1000ml 的圆柱形玻璃质反应器中, 加入 2.5g 累托石, $1000\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸或柠檬酸, 搅拌成为粘土矿物用量为 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液, 用稀 HCl 调节其 pH = 4.0 然后置于光反应器中, 充空气保持悬浮, 用 250W 的金属卤化物灯 ($\lambda \geq 365\text{nm}$) 照射。间隔取样, 样品立即用高速离心机 ($10000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 分离 30min, 上清液再用 $0.22\mu\text{m}$ PT 膜过滤, 清液用 HPLC 分析测定其中的 BPA 的浓度。

1.2 分析方法

BPA 采用高效液相色谱仪测定。色谱条件: SUPELCO 561C-18 柱 ($15\text{cm} \times 4.6\text{mm}$, $5\mu\text{m}$), 流动相为甲醇:水 = 70:30 (V/V), 流速为 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长 $\lambda = 280\text{nm}$, 进样体积为 $20\mu\text{l}$ 。

累托石矿物中总铁含量用 X-射线荧光 (XRF) 测定, 自由铁的测定采用 CBD 的方法, 悬浮体系中溶解态的总铁离子及亚铁离子的测定采用邻菲罗啉显色光度法。

2 结果与讨论

2.1 草酸、柠檬酸对累托石矿物悬浮液中 BPA 光降解的影响

在实验条件下研究草酸、柠檬酸对 BPA 在累托石悬浮液中光降解的影响结果如图 1。图 1 表明, BPA 对 $\lambda \geq 360\text{nm}$ 的光是稳定的, 几乎不发生直接光解。在 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 累托石悬浮液中光照 1h 的降解率

2008 年 10 月 28 日收稿。

* 国家自然科学基金资助项目 (20477031), 湖北省教育厅资助项目 (B200734003)。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

只有约 11%，而在同样的条件下加入 $1000\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸、柠檬酸，BPA 的光解率有异常显著的提高，1h 的光反应，累托石/草酸悬浮液和累托石/柠檬酸悬浮液降解率分别约为 100% 和 71%，说明加入低分子羧酸可以显著提高 BPA 的光降解率，而且草酸的影响比柠檬酸大得多，这可能与羧酸在矿物表面的作用及形成的配合物的光化学活性有关。

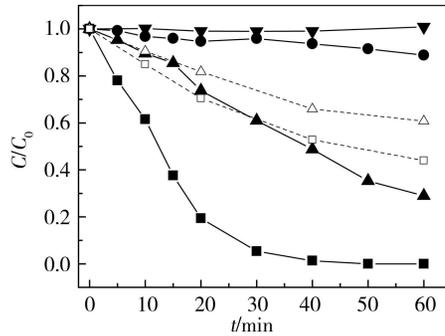


图 1 BPA 在不同条件下的光降解速率

—▽— BPA 直接光解 - - - □ - - - 草酸铁溶液 —■— 累托石/草酸悬浮液
—●— 累托石悬浮液 - - - △ - - - 柠檬酸铁溶液 —▲— 累托石/柠檬酸悬浮液

Fig 1 Rate of BPA photodegradation in different conditions

累托石一般具有较大的比表面积，在水溶液中显示出良好的亲水性、悬浮性，易于分散成纳米微粒，X-射线荧光分析测得累托石中总铁含量（以 Fe_2O_3 表示）为 0.68%，自由铁含量（以 Fe_2O_3 表示）为 0.39%， $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 悬浮液中总铁离子及亚铁浓度分别为 $72\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $18.5\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

比较 BPA 在与上述反应相近浓度的草酸铁、柠檬酸铁均相体系中的光降解速率（图 1），结果表明，均相溶液中 BPA 的光降解速率明显减小，说明 BPA 在累托石/羧酸悬浮液中的光降解，不但与矿物中的铁而且还与矿物微小颗粒的表面作用有较大的关系，相互之间的作用机理需进一步的探讨。

2.2 BPA 的光降解动力学

底物 (BPA) 在累托石/草酸及累托石/柠檬酸实验体系的光降解反应过程中，BPA 浓度对数值 ($\ln(C/C_0)$) 与光照时间 (t) 之间存在线性相关，表明底物 (BPA) 的光降解可以用一级反应动力学方程描述。改变底物 BPA 的初始浓度分别为 10、20、40、60、80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算每个浓度下底物的起始速率，按非均相光催化反应动力学方程 Langmuir-Hinshelwood 拟合，拟合的动力学方程分别为： $1/v = 0.718 + 3.925/C$ ， $1/v = 1.283 + 18.07/C$ ；反应速率常数分别为： $1.392\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $0.7794\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。BPA 在累托石悬浮液中的光降解能够较好地用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模式拟合，间接证明降解反应主要发生在矿物表面^[5]。所以累托石催化氧化 BPA 属于气液固三相非均相反应，液相中的 BPA、低分子羧酸、溶解氧通过外扩散吸附在累托石颗粒表面的活性中心，在紫外光照射下产生活性氧自由基，它们能够迅速被附近的 BPA 分子捕获而发生氧化分解反应。

2.3 pH 值的影响

实验选择 pH 从 3.0 到 9.0 测定了体系中 pH 值对 BPA 光降解速率的影响，结果如图 2。从图 2 可以看出，pH 值对累托石/草酸和累托石/柠檬酸体系中 BPA 的光降解有较大的影响，在酸性条件下光降解速率较快，随 pH 值的增大而减慢。从图 2(a) 可知，随着 pH 值从 3.0 增加 9.0 BPA 的光降解速度快速减小。由图 2(b) 可见，pH = 3.0 时，BPA 的光降解速度较慢，与在碱性时 (pH = 9.0) 相似，而 pH = 5.0 时的降解速度最快。这些可能有几个方面的原因：首先，pH 值会影响体系中铁的存在形态和它的光化学特性；另外，pH 值影响低分子羧酸在溶液中的存在形态和在矿物表面的作用，当 pH 值小于 6.5 时，由于边缘 AlOH 点位的质子化，增加了矿物表面的正电荷，通过静电吸附有利于带负电荷的分子如羧酸离子和 BPA 分子的吸附，而在碱性条件下，BPA 分子离解成酚氧负离子，增大了与矿物表面的排斥力。还有一个重要的原因是 pH 值影响羧酸与矿物表面铁及溶解铁的配合形态，特别是影响了不同形态铁羧酸配合物的浓度与活性，由此影响活性氧自由基的产生。

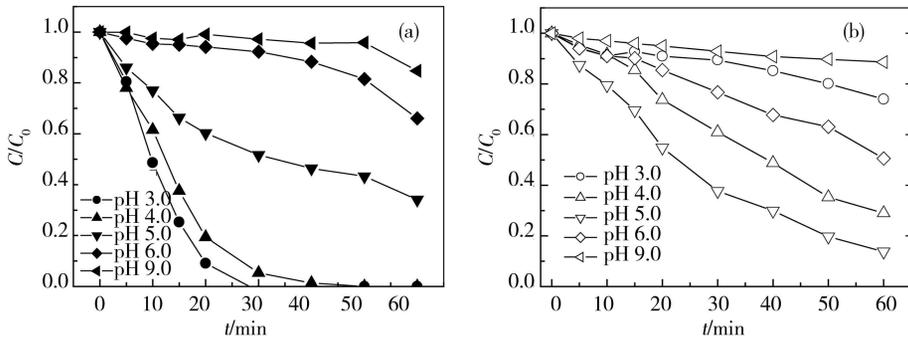


图 2 pH 值对 BPA 光降解的影响

(a) 累托石/草酸体系, (b) 累托石/柠檬酸体系

Fig 2 Effect of pH on BPA photodegradation in rectorite/organic carboxylic acid suspensions

2.4 累托石用量的影响

累托石矿物用量对 BPA 光降解的影响见图 3。从图 3 可知, 在草酸、柠檬酸存在下, 随着累托石用量的增加, BPA 的光降解速度增大。这是因为当累托石用量增大时, 有利于对 BPA 及羧酸分子的吸附, 同时矿物微粒数量增加, 增加了对光的有效散射, 这些都有利于活性氧自由基的产生。

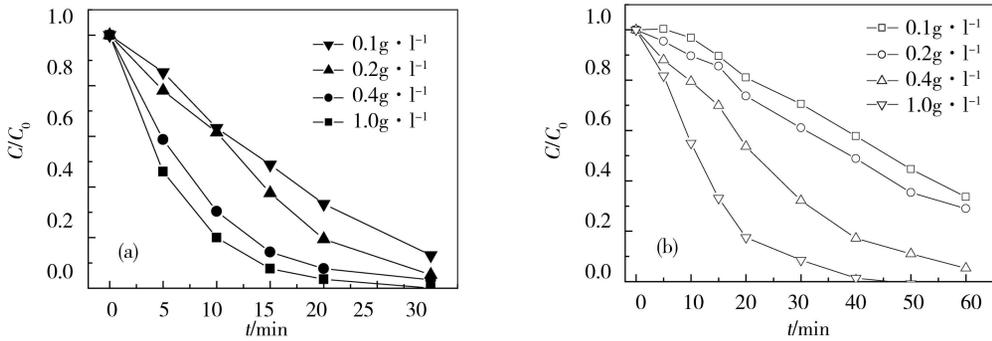


图 3 累托石矿物用量对 BPA 光降解的影响

(a) 累托石/草酸体系, (b) 累托石/柠檬酸体系

Fig 3 Effect of rectorite dosage on BPA photodegradation in rectorite/organic carboxylic acid suspensions

2.5 BPA 的矿化实验

通过测定光照过程中 TOC 的变化, 考察了 BPA 在累托石/有机羧酸体系中的矿化效果 (图 4)。从图 4 可知, 草酸、柠檬酸对 BPA 矿化率的影响存在较明显的差别, 在累托石/草酸体系中, 经过 1h 的光照, 矿化率可达 55%, 而在累托石/柠檬酸体系中, 矿化率只有 29%。

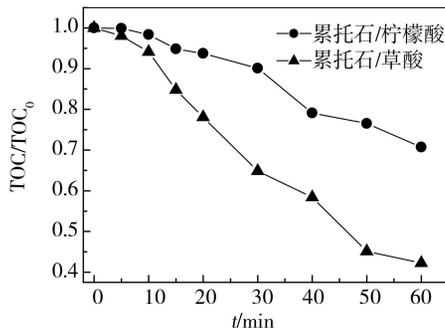


图 4 草酸、柠檬酸对累托石悬浮液中 BPA 矿化率的影响

Fig 4 Effect of organic carboxylic acids on TOC removal efficiency in rectorite suspensions

3 结论

(1) 两种低分子有机羧酸: 草酸、柠檬酸能够显著促进 BPA 在累托石悬浮体系中的光降解, 1h 左右 BPA 的降解率分别为 95% 和 71% 以上, 而且具有较高的矿化率, 分别为 55% 和 29% .

(2) 体系中 BPA 光降解反应为一级反应, 符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模式 .

(3) 反应体系的 pH 值对 BPA 的光降解速率有较大的影响, 在累托石/草酸体系中随 pH 值从 3.0 增加到 9.0 BPA 的光降解速率快速减小; 在累托石/柠檬酸体系中, pH = 3.0 和碱性条件下, BPA 的光降解速度都较慢, 而 pH = 5.0 时的降解速度最快. BPA 的光降解率随着累托石用量的增加而逐渐增大 .

参 考 文 献

- [1] Wu F, Deng N S. Photochemistry of Hydrolytic Iron (III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds *Chemosphere* 2000, **41**: 1137—1147
- [2] Katagiri T. Photodegradation of Esfenvalerate in Clay Suspensions. *J. Agric. Food Chem.*, 1993, **41**: 2178—2183
- [3] Ohre K, Miller G C. Singlet Oxygen Generation on Soil Surfaces. *J. Agric. Food Chem.*, 1983, **31**: 1104—1108
- [4] Thomas JK. Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces. *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**: 275—280
- [5] Sayyed G A, D'Oliveira J C, Pichat P. Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-chlorophenol in Water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **58**: 99—114

EFFECT OF LOW MOLECULAR ORGANIC CARBOXYLIC ACIDS ON THE BPA PHOTODEGRADATION IN RECTORITE SUSPENSIONS

LIU Yan-xiang¹ WU Feng² DENG Nan-sheng²

(1 School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan, 430056, China)

2 School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430072, China)

ABSTRACT

Effects of low molecular organic carboxylic acids on the photodegradation of bisphenol A (BPA) in rectorite suspensions under UV-vis irradiation were carried. It was found that the BPA photodegradation could be greatly enhanced in the presence of oxalate or citrate in rectorite suspensions. The photodegradation rate of BPA was fitted well into the Langmuir-Hinshelwood equation and the ratio of photodegradation was dependent on the pH of the solution and the rectorite dosages. Results of mineralization also indicated that the mineralization efficiency was efficiently affected by the oxalate.

Keywords rectorite; bisphenol A; low molecular organic carboxylic acid; photodegradation