

新颖的 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类光-芬顿体系光催化降解苯胺

华英杰 王崇太* 孙振范 刘艳玲 周昌盛

(海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

摘要 将 Keggin 型铁取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [$\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$] 构成的类光-芬顿体系用于水体生物难降解有机污染物苯胺 (ArNH_2) 的降解。研究了在紫外光照射和 H_2O_2 存在下, $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 对 ArNH_2 降解的均相光催化作用。考察了 ArNH_2 、 H_2O_2 和 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 浓度对光催化降解反应速率的影响。实验结果表明, 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ + 0.2 mmol/L H_2O_2 + 0.1 mmol/L ArNH_2 的中性溶液在 300 W 汞灯照射下反应 60 min, ArNH_2 的降解率达 100%, 总有机碳 (TOC) 去除约 52%。同时讨论了 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 光催化 H_2O_2 产生羟基自由基的分子机制, 并比较了酸性和中性条件下苯胺的光催化降解效果。

关键词 铁取代杂多阴离子, 均相光催化, 苯胺降解, 过氧化氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)01-0063-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00053

苯胺 (ArNH_2) 俗称阿尼林油, 是染料工业的重要原料, 广泛应用于制药、人造树脂、橡胶硫化促进剂以及彩色铅笔的生产。环境中所含的苯胺类化合物主要来自制药工业和染料工业的废水; 含有硝基苯的矿山酸性废水, 在有锌粉和铜盐存在下也可还原为苯胺; 有色金属选矿厂的废水中有时也含有少量苯胺类化合物。苯胺是一种剧毒化学品, 具有致癌性^[1], 普通的化学法难以将其氧化降解, 同时其生物可降解性差, 对生化反应具有抑制和毒害作用, 因此治理较为困难, 属于我国确定的 58 种优先控制有毒化学品之一, 美国环保局也将其列入 129 种优先控制污染物的黑名单^[2-3]。随着纺织、印染、炸药和制革等工业的迅猛发展, 含此类物质的废水排放量也越来越大, 因此, 如何高效低耗地去除水体中的苯胺是水污染控制领域的一个研究课题。

传统的电-芬顿和光-芬顿法在降解去除水体中包括苯胺在内的众多有机污染物方面具有很好的效果^[3-9], 然而这 2 种方法均存在着工作 pH 值低和催化剂 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 分离麻烦的缺点, 因而限制了它们在实际水处理中的应用。为了克服上述缺点, 本文使用 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [$\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$] 即 Keggin 型铁取代杂多阴离子作为光催化剂, 构成新颖的类光-芬顿体系, 并用于苯胺的光催化降解。通过测定苯胺光催化降解的动力学曲线、总有机碳 (TOC) 去除率, 考察苯胺浓度、 H_2O_2 浓度、催化剂浓度和溶液 pH 值对降解速率的影响, 评估该新颖体系对苯胺的降解效果, 探索和揭示 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 光催化过程的微观机制, 为 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 的实际应用奠定基础。选择 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 作为光催化剂主要基于三方面的原因: 1) $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 在 200 和 259 nm 处有 2 个较强的紫外吸收带, 在 400 和 460 nm 处也有 2 个可见吸收带^[10], 即在紫外光区和可见光区均具有光吸收活性; 2) $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 在 pH 值为 2~8 的水溶液中能稳定存在, 且能抵抗强氧化环境的作用^[11-12]; 3) $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 很容易用 D301R 树脂吸附^[13], 有利于催化剂的分离及制备固体负载型催化剂。

2011-02-08 收稿, 2011-03-30 修回

国家自然科学基金 (20963003)、海南省重点科技项目 (080305, 090803)、海南省自然科学基金 (509009) 和吉林省科技发展计划项目 (20090595) 资助项目

通讯联系人: 王崇太, 教授; Tel: 0898-65736636; E-mail: wct581@sina.com; 研究方向: 光、电催化及其在能源、环境领域的应用

1 实验部分

1.1 试剂

钨酸钠(北京化工厂);磷酸氢二钠(天津市化学试剂一厂);硫酸亚铁(天津市福晨化学试剂厂);丙酮、过氧化氢、硝酸铁、硫酸氢钠和苯胺(广州化学试剂厂);混合磷酸盐(pH = 6.86)购自上海雷磁创益仪器仪表有限公司,以上试剂均为分析纯。甲醇(美国 TEDIA COMPANY. INC),色谱纯。Keggin 型缺位杂多酸盐 $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 和 Keggin 型铁取代杂多酸盐 $\text{Na}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})$ 按参考文献[14-15]的方法合成,并经元素分析、红外、紫外光谱、差热-热重和循环伏安表征,证明合成的样品分别为 $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot (11 \sim 14)\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 仪器和实验方法

苯胺的光催化降解实验使用 XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂),反应容器为 1 000 mL 的玻璃套管,套层通冷却水;光源为 300 W 汞灯,置于悬挂在反应液中的石英玻璃管内;反应容器用固定套固定在磁搅拌器上,反应液由搅拌磁子搅拌。在整个反应过程中,除冷却循环水外,固定在反应仪上的小风扇用于散热以减少光源产生的热量对反应的影响。每隔一定的时间间隔,抽取 2 mL 的反应液用于苯胺的浓度分析。苯胺的浓度分析在 UV230 + 高效液相色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司)上进行,使用 Phenomenex ® C18 反相柱(5 μm , 150 mm \times 4.6 mm)和 UV 检测器,检测波长为 280 nm,流动相为 40% 甲醇和 60% 水。除非指明,实验温度为室温,实验用水为二次蒸馏水。TOC 用总有机碳分析仪(TOC-V_{CPH}, Shimadzu Co, Japan)测量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}_2$ 对苯胺的光催化降解

图 1 为不同条件下苯胺在中性溶液中的光降解曲线。由图 1 可见,单独的苯胺溶液暴露在汞灯下照射 120 min 苯胺的浓度略有下降,表明有少量的苯胺发生了降解,这是暴露在空气中的苯胺有少量在光作用下发生氧化的缘故(曲线 a)。当溶液中加入催化剂 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 后,苯胺浓度的下降速率明显增加(曲线 b),光照 120 min,苯胺的降解率约为 70%,与溶液中加入 H_2O_2 的情况类似(曲线 c),这与溶液中产生的羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 有关。因为在紫外光作用下, $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 可以光催化分解 H_2O 产生 $\text{HO}\cdot$ [10],类似于绿色植物中叶绿素分子 Mg 活性中心光催化分解 H_2O 产生 O_2 。Zhao 等 [8] 的研究表明, H_2O_2 在紫外光作用下能分解产生 $\text{HO}\cdot$ 。 $\text{HO}\cdot$ 具有很强的氧化性,可以通过夺氢和羟基化反应使苯衍生物开环降解 [16]。因此,含有 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 或 H_2O_2 的苯胺溶液,在紫外光照射下由于产生羟基自由基而使苯胺降解。然而,当苯胺溶液中同时加入催化剂 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 和 H_2O_2 时,苯胺浓度衰减的速率显著增加,仅光照 60 min,苯胺的降解率达到 100% (曲线 d),而在黑暗的情况下,该溶液即使放置 120 min,苯胺的浓度也几乎没有变化(曲线 e),表明在紫外光照和 H_2O_2 存在下, $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 对 H_2O_2 分解产生 $\text{HO}\cdot$ 具有显著的催化作用,从而大大加快了苯胺的降解。

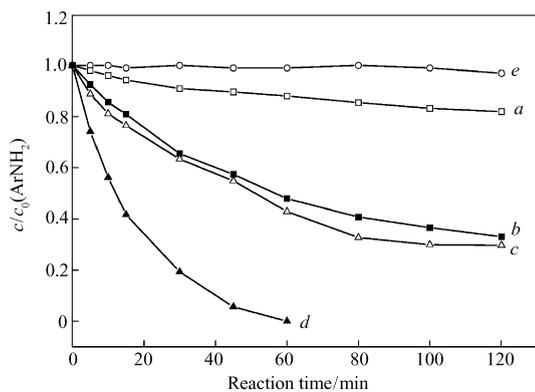
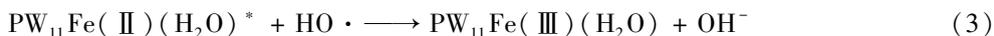
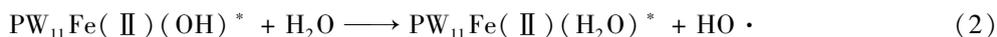
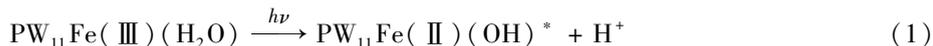


图 1 不同条件下苯胺光催化降解的 $c/c_0 \sim t$ 曲线, pH = 6.86 混合磷酸盐缓冲溶液

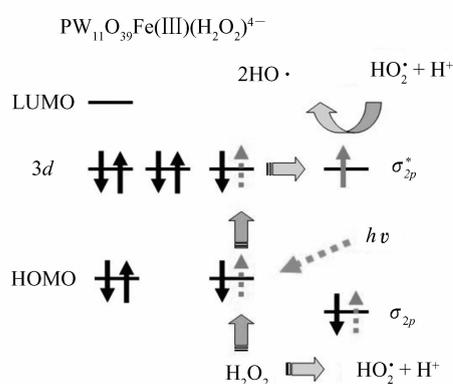
Fig. 1 $c/c_0 \sim t$ curves of ArNH_2 photo-catalytic degradation in mixed phosphate buffer solution of pH = 6.86
 a. 0.1 mmol/L ArNH_2 , 300 W Hg lamp; b. 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$, 300 W Hg lamp; c. 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.2 mmol/L H_2O_2 , 300 W Hg lamp; d. 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ + 0.2 mmol/L H_2O_2 , 300 W Hg lamp; e. 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ + 0.2 mmol/L H_2O_2 , dark

对于上述实验结果,认为在没有 H_2O_2 存在的情况下, $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 的光催化活性主要是通过

$\text{O}_d \rightarrow \text{Fe}$ 荷移跃迁实现的。本课题组前期研究表明^[10], $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 在紫外光区有 2 个吸收带, 峰位置分别在 200 和 259 nm 处, 归属于 $\text{O}_d \rightarrow \text{W}$ 和 $\text{O}_{b,c} \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁; 此外, $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 在可见光区也有 2 个吸收带, 峰位置分别为 400 和 460 nm, 归属于 $\text{O}_d \rightarrow d_{\text{Fe}(\text{III})}$ 和 $\text{O}_{b,c} \rightarrow d_{\text{Fe}(\text{III})}$ 荷移跃迁。在本实验条件下, 光源的主波长为 356 nm, 处在 $\text{O}_d \rightarrow d_{\text{Fe}(\text{III})}$ 荷移跃迁的光吸收范围内。 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 吸收光子后, 使配位在 $\text{Fe}(\text{III})$ 上的 H_2O 分子被氧化而产生羟基自由基。 $\text{O}_d \rightarrow \text{Fe}$ 荷移跃迁产生的还原态 $\text{Fe}(\text{II})$ 被溶液中溶解的分子氧 (O_2)、或反应产生的 $\text{HOO}\cdot$ 及 $\text{HO}\cdot$ 氧化后又转化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 。上述过程用化学方程式表示如下:



当体系中存在 H_2O_2 时, H_2O_2 很容易置换 $\text{Fe}(\text{III})$ 第六配位位置的 H_2O 生成 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}_2)$ ^[17-18], $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}_2)$ 在光激发下形成一个产生 $\text{HO}\cdot$ 的光催化循环, 使 $\text{HO}\cdot$ 生成的速率大为提高, 因而加速了苯胺的降解。 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}_2)$ 光催化分解 H_2O_2 的光激发和光电子转移过程可用分子轨道和原子轨道示意图 (Scheme 1) 表示。从图中可以直观地看到, 在光激发下借助 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的分子轨道 HOMO 和未成键原子轨道 $3d_{\text{Fe}(\text{III})}$ 作为过渡台阶, H_2O_2 的一个成键电子很容易从成键分子轨道 σ_{2p} 转移到反键分子轨道 σ_{2p}^* , 从而导致 H_2O_2 迅速分解产生羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 。



Scheme 1 Illustration of the photo-exciting and photo-electron transfer process in the photo-catalytic decomposition of H_2O_2 by $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}_2)$

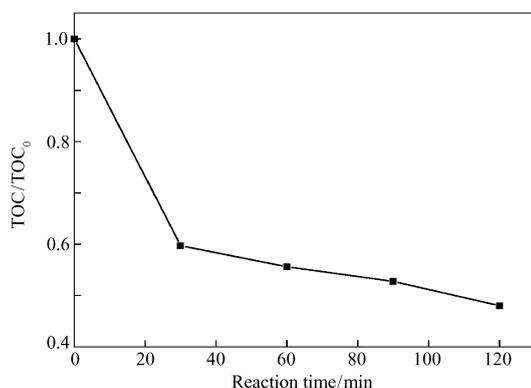


图2 苯胺溶液降解过程的 TOC 值变化曲线

Fig. 2 Changes of TOC in solution during ArNH_2 degradation
Initial solution: 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ + 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.2 mmol/L H_2O_2 in mixed phosphate buffer solution, pH = 6.86, 300 W Hg lamp

为了评估苯胺降解过程的矿化度, 测定了苯胺溶液在不同光照时间的 TOC 值, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到, 溶液的 TOC 值随反应时间迅速下降, 然后缓慢减小, 至 120 min 时 TOC 去除约 52%, 表明苯胺的光降解过程伴随着部分矿化。矿化速率在 30 min 后变缓是由于矿化前的最终开环产物草酸与催化剂形成稳定配合物 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{CO}_2\text{HCO}_2)$ 的缘故^[7,19]。

2.2 苯胺初始浓度对降解速率的影响

图 3 显示了 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 类光-芬顿体系对不同浓度的苯胺光催化降解的结果。从图 3 可以看到, 尽管苯胺的初始浓度不同, 但在 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 的光催化作用下, 苯胺的浓度均随反应时间不断衰减, 但苯胺的初始浓度越高, 其衰减到相同 c/c_0 所需要的时间越长, 表明随着苯胺初始浓度的增加, 其降解的表观速率变慢, 因此, 对于高浓度的苯胺, 要使它完全降解需要花费较长的时间。当苯胺的初始浓度为 0.05 mmol/L 时, 光照 45 min, 苯胺即可完全降解。

2.3 H_2O_2 浓度对降解速率的影响

在外加 H_2O_2 的情况下, 氧化降解苯胺的羟基自由基主要来自 H_2O_2 的催化分解, 因此 H_2O_2 的浓度必然对苯胺的降解速率产生影响。图 4 显示了不同 H_2O_2 浓度下苯胺的降解情况, 其中的插图是反应

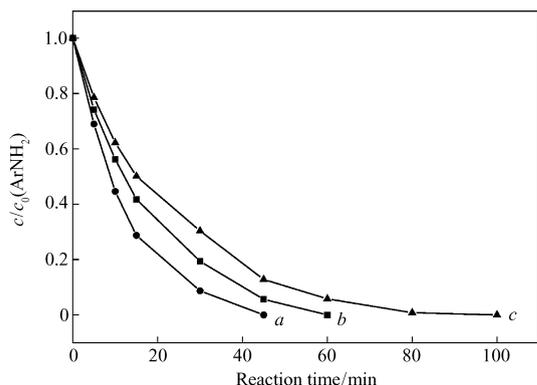


图 3 不同初始浓度的苯胺光催化降解的 $c/c_0 \sim t$ 曲线

Fig. 3 $c/c_0 \sim t$ curves of ArNH₂ photo-catalytic degradation with different initial concentrations

a. 0. 05 mmol/L; b. 0. 1 mmol/L; c. 0. 25 mmol/L. Other reaction conditions: 0. 1 mmol/L PW₁₁Fe(III)(H₂O), 0. 2 mmol/L H₂O₂, pH = 6. 86 mixed phosphate buffer, 300 W Hg lamp

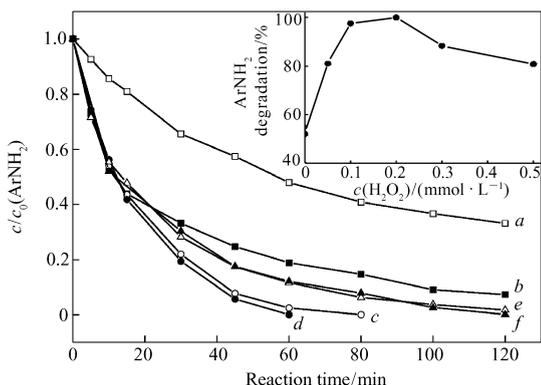


图 4 H₂O₂ 浓度对苯胺降解速率的影响

Fig. 4 Effect of H₂O₂ concentration on ArNH₂ photo-catalytic degradation

a. 0; b. 0. 05 mmol/L; c. 0. 1 mmol/L; d. 0. 2 mmol/L; e. 0. 3 mmol/L; f. 0. 5 mmol/L. Other reaction conditions: 0. 1 mmol/L PW₁₁Fe(III)(H₂O) + 0. 1 mmol/L ArNH₂, pH = 6. 86 mixed phosphate buffer, 300 W Hg lamp

60 min 时苯胺的降解率与 H₂O₂ 浓度的关系。由插图可见, 当 H₂O₂ 的浓度在 0. 2 mmol/L 之前, 苯胺降解的百分率随 H₂O₂ 浓度的增加而增大, 但当 H₂O₂ 的浓度超过 0. 2 mmol/L 之后, 苯胺降解的百分率呈下降趋势。这可能与较高浓度的 H₂O₂ 容易发生歧化反应^[8] 和对羟基自由基产生“抑制”作用有关^[16, 18]。因此, 在本研究的实验条件下, 苯胺光催化降解的最佳 H₂O₂ 浓度为 0. 2 mmol/L。

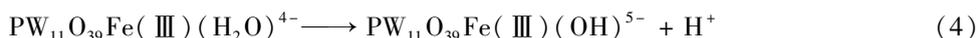
2. 4 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 浓度对降解速率的影响

PW₁₁Fe(III)(H₂O) 作为苯胺光降解的催化剂, 其浓度对苯胺降解速率的影响将涉及催化剂的最佳用量问题。图 5 为不同浓度的 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 光催化降解苯胺的结果, 其中插图是反应 60 min 时苯胺的降解率与 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 浓度的关系。从插图可看到, 当水溶液中 ArNH₂ 和 H₂O₂ 的浓度分别为 0. 1 和 0. 2 mmol/L 时, 随 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 浓度增加, 苯胺降解率也随之增加, 至 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 的浓度为 0. 1 mmol/L 时, 苯胺的降解率达到最大(100%), 随后 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 的浓度进一步增加, 苯胺的降解率却有所下降。作者认为这种现象一方面与 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 和 H₂O₂ 的浓度比有关, 因为涉及到 H₂O 与 H₂O₂ 的配体交换反应; 另一方面可能与 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 的浓度增加时其对羟基自由基的淬灭速率也增加有关。因此, 在本实验条件下, PW₁₁Fe(III)(H₂O) 的最佳浓度为 0. 1 mmol/L。

2. 5 酸性和中性条件下苯胺的降解效果比较

为了比较酸性和中性条件下苯胺的光催化降解效果, 测定了酸性溶液(pH = 3. 0) 中苯胺光催化降解的动力学曲线, 并和中性溶液(pH = 6. 86) 的结果进行比较, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, 当 pH = 3. 0 时, 0. 1 mmol/L 的苯胺达到 100% 降解仅需要 15 min, 而当 pH = 6. 86 时, 要达到 100% 降解则需要 60 min, 表明在酸性溶液中, 苯胺的降解速率更快。这种现象与 Fe³⁺ 构成的传统光-芬顿体系十分类似。Fukushima 等^[9] 曾报道, 在腐植酸存在的情况下, 含有 0. 1 mmol/L Fe³⁺ + 0. 05 mmol/L ArNH₂ + 0. 2 mmol/L H₂O₂ + 500 W 氙灯的体系, 当 pH = 3. 0 时, 苯胺达到 100% 降解需要 120 min, 而当 pH = 5. 0 时, 反应 120 min, 苯胺的降解率只有 80%。可见, 由 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 构成的类光-芬顿体系对苯胺的降解效果比传统光-芬顿体系明显要好。

上述在酸性条件下, 苯胺的光催化降解效果比在中性条件下好的原因主要是因为催化剂 PW₁₁Fe(III)(H₂O) 在水溶液中存在下列酸碱平衡^[20]:



当溶液的 pH 较大时, 上述平衡向右移动, 由于 OH⁻ 的配位能力比 H₂O 强, 不利于 H₂O₂ 生成 PW₁₁Fe(III)(H₂O₂) 的配体交换反应, 从而不利于光电子从 H₂O₂ 的成键轨道向反键轨道的转移

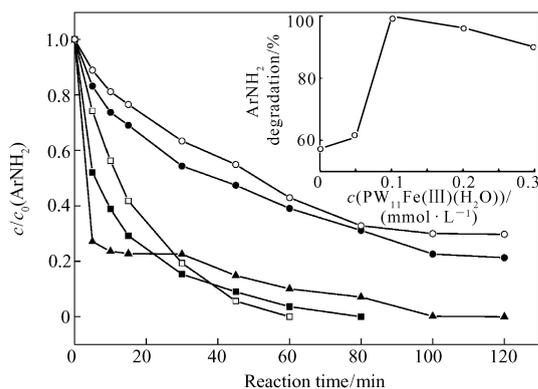


图5 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 浓度对苯胺降解速率的影响

Fig. 5 Effect of $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ concentration on ArNH_2 photocatalytic degradation

a. 0; b. 0.05; c. 0.1; d. 0.2; e. 0.3 mmol/L. Other reaction conditions: 0.2 mmol/L H_2O_2 + 0.1 mmol/L ArNH_2 , pH = 6.86 mixed phosphate buffer, 300 W Hg lamp

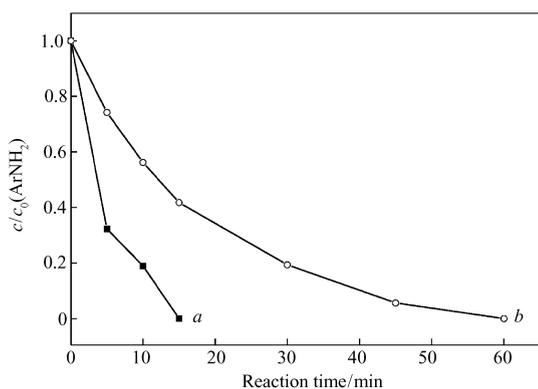


图6 酸性和中性条件下苯胺光催化降解的 $c/c_0 \sim t$ 曲线

Fig. 6 $c/c_0 \sim t$ curves of ArNH_2 photocatalytic degradation in acidic and neutral solution

a. pH = 3.0; b. pH = 6.86. Other reaction conditions: 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ + 0.1 mmol/L ArNH_2 + 0.2 mmol/L H_2O_2 ; 300 W Hg lamp

(Scheme 1), 换言之, 低的溶液 pH 值有利于提高羟基自由基产生的效率, 而高的溶液 pH 值则相反。

3 结论

由 $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ 构成的类光-芬顿体系可在中性水溶液中实现苯胺的有效光降解, 该新颖体系比传统光-芬顿体系性能更优越, 有可能在水污染控制领域去除水体生物难降解有机污染物方面得到应用。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Lanying, LIU Na, SUN Libo. Modern Environment Microorganism Technology[M]. Beijing: QingHua University Press, 2005: 7-9 (in Chinese).
张兰英, 刘娜, 孙立波. 现代环境微生物技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 7-9.
- [2] Haigler B E, Spain J C. Biotransformation of Nitrobenzene by Bacteria Containing Toluene Degradation Pathways[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1991, **57**(11): 3156-3161.
- [3] Kamble S P, Sawant S B, Schouten J C, et al. Photocatalytic and Photochemical Degradation of Aniline Using Concentrated Solar Radiation[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2003, **78**(7): 865-872.
- [4] Brillas E, Sires I, Oturan M A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry[J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(12): 6570-6631.
- [5] Sanchez-Sanchez C M, Exposito E, Casado J, et al. Goethite as a More Effective Iron Dosage Source for Mineralization of Organic Pollutants by Electro-Fenton Process[J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**(1): 19-24.
- [6] Brillas E, Boye B, Sires I, et al. Electrochemical Destruction of Chlorophenoxy Herbicides by Anodic Oxidation and Electro-Fenton Using a Boron-doped Diamond Electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2004, **49**(25): 4487-4496.
- [7] Oturan M A, Peirotin J, Chartrin P, et al. Complete Destruction of *p*-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(16): 3474-3479.
- [8] Zhao X K, Yang G P, Wang Y J, et al. Photochemical Degradation of Dimethyl Phthalate by Fenton Reagent[J]. *Photochem Photobiol, A Chem*, 2004, **161**(3): 215-220.
- [9] Fukushima M, Tatsumi K, Morimoto K. The Fate of Aniline after a Photo-Fenton Reaction in an Aqueous System Containing Iron(III), Humic Acid, and Hydrogen Peroxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(10): 2006-2013.
- [10] WANG Chongtai, SUN Zhenfan, HUA Yingjie, et al. Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene with Keggin-type $\text{Fe}(\text{III})$ -Substituted Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(11): 1037-1042 (in Chinese).
王崇太, 孙振范, 华英杰, 等. Keggin 型铁取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ 光催化降解硝基苯[J]. 化学学报, 2010, **68**(11): 1037-1042
- [11] Toth J E, Anson F C. Electrochemical Properties of Iron(III)-substituted Heteropolytungstate Anions[J]. *J Electroanal Chem*, 1988, **256**(2): 361-370.

- [12] Toth J E, Anson F C. Electrocatalytic Reduction of Nitrite and Nitric Oxide to Ammonia with Iron-Substituted Polyoxotungstates[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(7):2444-2451.
- [13] HUA Yingjie, WANG Chongtai, YANG Xue, *et al.* Adsorption Properties of Keggin-type Fe(III)-substituted Heteropolyanion by D301R Resin[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(5):355-360 (in Chinese).
华英杰, 王崇太, 杨雪, 等. D301R 树脂对 Keggin 型铁取代杂多阴离子的吸附性能研究[J]. *化学学报*, 2009, **67**(5):355-360.
- [14] Zonnevillje F, Tourné C M, Tourné G F. Preparation and Characterization of Iron(III)- and Rhodium(III)-Containing Heteropolytungstates Identification of Novel Oxo-Bridged Iron(III) Dimers[J]. *Inorg Chem*, 1982, **21**(7):2751-2757.
- [15] Brevard C, Schimpf R, Tourné G, *et al.* Tungsten-183 NMR: A Complete and Unequivocal Assignment of the Tungsten-tungsten Connectivities in Heteropolytungstates *via* Two-dimensional ^{183}W NMR Techniques[J]. *J Am Chem Soc*, 1983, **105**(24):7059-7063.
- [16] Oturan M A, Pinson J. Hydroxylation by Electrochemically Generated OH Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomers' Distribution[J]. *J Phys Chem B*, 1995, **99**(38):13948-13954.
- [17] Wang Chongtai, Hua Yingjie, Tong Yexiang. A Novel Electro-Fenton-Like System Using $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ as an Electrocatalyst for Wastewater Treatment[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(22):6755-6760.
- [18] Wang Chongtai, Hua Yingjie, Li Gaoren, *et al.* Indirect Cathodic Electrocatalytic Degradation of Dimethylphthalate with $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ and H_2O_2 in Neutral Aqueous Medium[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**(16):5100-5105.
- [19] Diagne M, Oturan N, Oturan M A. Removal of Methyl Parathion from Water by Electrochemically Generated Fenton's Reagent[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(5):841-848.
- [20] Rong C Y, Pope M T. Lacunary Polyoxometalate Anions are Π -Acceptor Ligands. Characterization of Some Tungstoruthenate (II, III, IV, V) Heteropolyanions and Their Atom-transfer Reactivity[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(8):2932-2938.

Photocatalytic Degradation of Aniline by a Novel Photo-Fenton-Like System Consisting of $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}/\text{H}_2\text{O}_2$

HUA Yingjie, WANG Chongtai*, SUN Zhenfan, LIU Yanling, ZHOU Changsheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract A novel photo-Fenton-like system consisting of $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})^{4-}$ [$\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$] was applied to degrade the aqueous bio-refractory organic pollutant aniline (ArNH_2). The homogeneous photocatalysis of $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ for ArNH_2 degradation was studied in detail under an artificial UV irradiation in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2), in which the effects of initial ArNH_2 , H_2O_2 and $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ concentration on the photo-catalytic rate of ArNH_2 degradation were examined. The experimental results show that a complete ArNH_2 degradation was obtained in less than 60 min in a $\text{pH} = 6.86$ mixed phosphate solution containing 0.1 mmol/L $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O}) + 0.2$ mmol/L $\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1$ mmol/L ArNH_2 under a 300 W Hg lamp irradiation, and a total organic carbon (TOC) removal of ca. 52% was achieved. A mechanism of photocatalytic decomposition of H_2O_2 to hydroxyl radicals by $\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})$ was proposed and a comparison of ArNH_2 photo-catalytic degradation in acidic and neutral solutions was discussed.

Keywords iron-substituted heteropolyanion, homogeneous photocatalysis, aniline degradation, hydrogen peroxide