

高锰酸钾光氧化六氟苯脱氟的研究

黄 丽,陈 悠,董文博*,侯惠奇 (复旦大学环境科学与工程系,上海 200433)

摘要: 尝试利用 KMnO_4 光氧化 C_6F_6 脱氟,获得较好的脱氟效果.研究表明,溶液的 pH 值、激光脉冲次数、 KMnO_4 的初始浓度、 C_6F_6 的初始浓度等因素均会影响 F^- 的生成率.酸性条件更有利于 KMnO_4 光氧化 C_6F_6 脱氟. F^- 生成率随激光脉冲数的增加而单调上升.受到消光系数的影响, KMnO_4 的浓度达到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,脱氟效率达到最佳. pH 值为 0.5 的 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ C_6F_6 与 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ KMnO_4 的混合溶液在接受脉冲激光照射 9000 次后, F^- 生成率可达 1.61 mol/mol C_6F_6 . C_6F_6 的降解与 MnO_4^- 受激后产生的 Mn(V) 过氧复合物有关.

关键词: MnO_4^- ; C_6F_6 ; 锰(V)过氧复合物; 光氧化

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2008)08-0704-05

Potassium permanganate photooxidation of hexafluorobenzene defluorination. HUANG Li, CHEN You, DONG Wen-bo*, HOU Hui-qi (Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China). *China Environmental Science*, 2008,28(8) : 704~708

Abstract : General test utilizing KMnO_4 photooxidizing C_6F_6 defluorination obtained good defluorination efficiency. Factors like pH value of solution, laser pulse number, KMnO_4 initial concentration, C_6F_6 initial concentration could influence the production rate of F^- . Acidity condition was more favorable to KMnO_4 photooxidation. C_6F_6 defluorination rate enhanced monotonously with the increase of laser pulse number. Due to the influence of absorption extinct coefficient, defluorination efficiency reached the best at KMnO_4 of $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. After the mixed solution of $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ C_6F_6 and $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ KMnO_4 at pH value of 0.5 received 9000 laser pulses, F^- production rate could reach 1.61 mol/mol C_6F_6 . C_6F_6 degradation was related with Mn(V) peroxo complex produced after MnO_4^- receiving laser.

Key words : MnO_4^- ; C_6F_6 ; Mn(V) peroxo complex; photooxidation

含氟有机化合物被广泛用于制药、农用化学品、表面活性剂、致冷剂、阻燃剂及高分子合成等行业^[1]. 未经处理的全氟有机化合物一旦进入水体、大气或土壤环境后,将长期滞留或蓄积于人体、生物体内,从而引起不良环境生态效应和人体毒害作用,如全氟辛基磺酸已被列为持久性有机化合物(POPs)^[2]. 研制开发新型全氟有机化合物的治理技术引人关注^[3-4].

KMnO_4 作为一种传统的强氧化剂,具有氧化效果好^[5]、贮存安全、价廉等特点.因此,近年来 KMnO_4 及其复合药剂在水处理领域得到广泛应用^[6-9]. 已有研究表明^[10-12],在紫外光的照射下, H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 O_3 等氧化剂氧化污染物的速率将大幅提高. KMnO_4 作为一种无机配位化合物,对较宽波长范围的紫外及可见光均有吸收特性. KMnO_4 光氧化是否也能对环境有机污染物起到

理想的降解效果,相关研究不多.作者选取 C_6F_6 为典型全氟有机化合物,以 355nm 脉冲激光为激发光源,考察 KMnO_4 光氧化降解 C_6F_6 的可行性,以为全氟有机化合物的治理提供新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂

KMnO_4 (纯度 99.5%,国药集团化学试剂有限公司); C_6F_6 (纯度 99.0%,德国 ABCRGmbH & Co.KG 公司); H_2SO_4 (纯度 98%,上海申井化工有限公司); NaOH (分析纯,上海试剂四厂昆山分厂)用于调节溶液的 pH 值. F^- 选择性电极测定所用的总离子强度缓冲溶液由 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (纯度

收稿日期: 2008-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20377009)

* 责任作者, 教授, wbdong@fudan.edu.cn

江苏金诚试剂有限公司)及 NaNO_3 (纯度 96.0%,99.0%,上海振欣试剂厂)配制而成。

实验中所有溶液由 3 次重蒸水配制而成。

1.2 实验装置与方法

配制一定浓度 C_6F_6 与 KMnO_4 的混合溶液,并用 2mol/L 的 H_2SO_4 调节混合溶液至适宜 pH 值.将 3mL 待反应液置于内壁镀金的不锈钢反应器(长 1cm,宽 1cm,高 3cm)中,利用脉冲激光照射该混合溶液进行光氧化反应.光源为 Quanta Ray LAB-150-10 型 Nd:YAG 激光器(Spectra-Physics Laser 公司)输出的 355nm 激光。

反应后溶液中的 F^- 浓度由 F^- 选择性电极(CSB-F-1 型,长沙半导体材料厂)测定.采用总离子强度缓冲溶液(0.2mol/L 柠檬酸钠和 1mol/L 硝酸钠)调节溶液的 pH 值在 5~7 附近,同时防止 H^+ 的干扰.由于 C_6F_6 的低溶解度、器壁吸附等原因,目前常规的分析手段较难对其进行准确的定量分析^[13].因此采用 F^- 的生成率 $T_{\text{F}} = C_{\text{F}}/C_{(\text{C}_6\text{F}_6)_0}$ 表征 KMnO_4 光氧化 C_6F_6 脱氟的效率(其中, C_{F} 为反应后溶液中 F^- 的浓度, $C_{(\text{C}_6\text{F}_6)_0}$ 为反应前溶液中 C_6F_6 的初始浓度).同时采用 S-3100 二极管阵列紫外可见吸收光谱仪(韩国 SCINCO 公司)检测反应前后溶液紫外-可见吸收光谱的变化。

2 结果与讨论

将 pH 值为 0.5 的 C_6F_6 (2.0×10^{-4} mol/L)及 KMnO_4 (3.2×10^{-4} mol/L)的混合溶液静置于暗处 2h 后,未检测到溶液中 F^- 的存在,说明在本实验考察的时间范围内,在没有紫外光照射的条件下, KMnO_4 不会氧化 C_6F_6 致其脱氟。

2.1 激光脉冲数对 KMnO_4 光氧化 C_6F_6 脱氟的影响

由图 1 可见, KMnO_4 与 C_6F_6 的混合溶液(pH0.5)在受到 355nm 光照射后发生了光氧化脱氟反应,并且随着激光脉冲数的增加, F^- 的生成率不断增加.当脉冲数超过 6000 次后, F^- 生成率的增加趋势趋于缓和,脉冲数达到 9000 次时, F^- 的生成率达 1.61mol/mol C_6F_6 .此外,反应液随着脉冲数的增加由紫红色逐渐褪去。

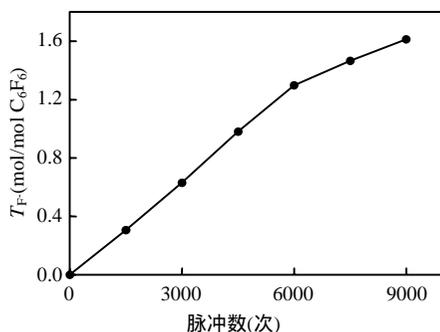


图 1 激光脉冲次数对 F^- 生成率的影响

Fig.1 Effect of pulse number on the defluorination of C_6F_6

由图 2 可见, C_6F_6 不吸收 355nm 的光,因此不可能直接受光激发或解离. KMnO_4 与 C_6F_6 在 355nm 光照射下能够发生光氧化脱氟反应,必然与 MnO_4^- 的受光激发有关.随着脉冲数的增加, F^- 生成率的增幅逐渐变小,这可能是由于在光氧化过程中, MnO_4^- 不断被消耗,可被激光激发的 MnO_4^- 的量减少,从而导致可氧化 C_6F_6 的活性中间体的量减少。

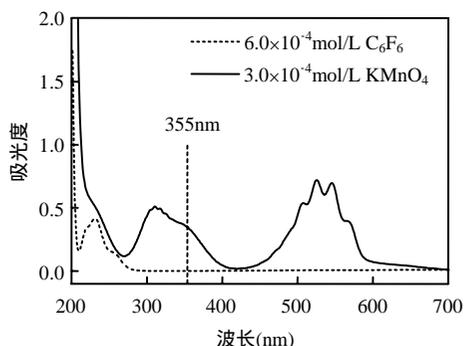


图 2 溶液 pH0.5 时 C_6F_6 及 KMnO_4 的紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV-vis absorption spectra of C_6F_6 and KMnO_4 at pH 0.5

2.2 溶液 pH 值对 KMnO_4 光氧化 C_6F_6 脱氟的影响

保持 C_6F_6 与 KMnO_4 初始浓度分别为 2.0×10^{-4} mol/L 和 3.0×10^{-4} mol/L,依次调节反应液 pH 值为 0.5,1,2,3,5,7,10,12,14 于 355nm 激光照射 4500 脉冲数后,得到不同 pH 值条件下 KMnO_4 光

氧化 C_6F_6 脱氟的效率.

由图 3 可见,在不同溶液 pH 值条件下,溶液中 F 的生成率差异显著. $KMnO_4$ 光氧化 C_6F_6 的最佳酸度条件为 pH0.5. 这可能是由于 $KMnO_4$ 在不同 pH 值条件下光解后的行为差异导致的.

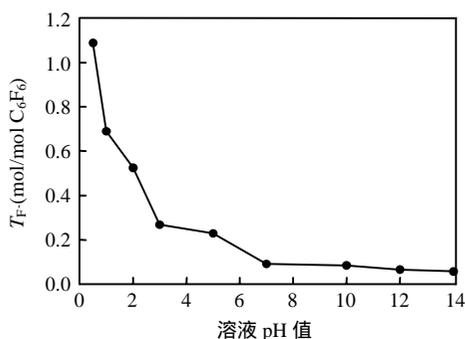
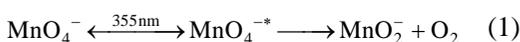


图 3 溶液 pH 值对 F 生成率的影响

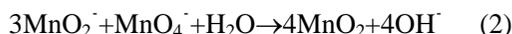
Fig.3 Effect of pH on the defluorination of C_6F_6

在酸性条件下,

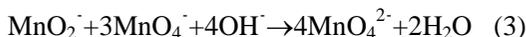


式中: MnO_4^{*-} 为激发态 MnO_4^- .

在中性与弱碱性条件下,可发现反应过程中溶液中出现了褐色沉淀,这说明除了发生反应(1)外, MnO_2 还进一步转化为 $MnO_2^{[14]}$:



而在强碱性条件下, MnO_2 则被 MnO_4^- 氧化为 MnO_4^{2-} ,反应后溶液的紫外-可见吸收光谱(图 4)中 590~700nm 波段吸光度的升高证明了这点.



可见,在中性、碱性条件下, MnO_2 均能被 MnO_4^- 氧化,这些过程消耗了 MnO_4^- . 中性及弱碱性条件下形成的 MnO_2 为褐色沉淀,能够吸收或散射 355nm 紫外光,同样导致 MnO_4^{*-} 数量的减少. 在强碱性条件下生成的 MnO_4^{2-} 会与 MnO_4^- 形成竞争,减少受光激发产生的 MnO_4^{*-} 的数量. 此外, MnO_4^- 在强碱性溶液中不稳定,能被还原为 MnO_4^{2-} . 上述多方面的原因共同作用,导致 $KMnO_4$ 光氧化 C_6F_6 脱氟的效率随溶液 pH 值的上升而下降.

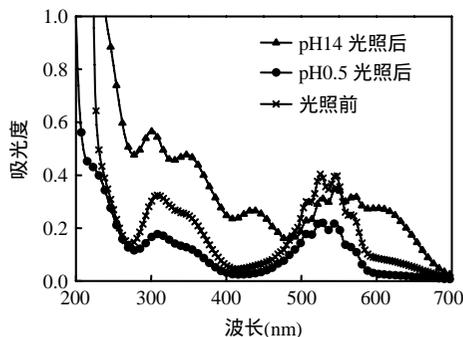


图 4 C_6F_6 与 $KMnO_4$ 混合溶液经 355nm 激光脉冲 1800 次后的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-vis absorption spectrum of the mixed solution of C_6F_6 and $KMnO_4$ after 1800 pulses under different pH condition

2.3 $KMnO_4$ 初始浓度对其光氧化 C_6F_6 脱氟的影响

取一定量的 2.0×10^{-4} mol/L C_6F_6 溶液,在其中投加不同量的 $KMnO_4$ 固体,加入 2mol/L 的 H_2SO_4 ,将混合溶液的 pH 值控制为 0.5. 利用 355nm 激光脉冲 3000 次,用以考察 $KMnO_4$ 初始浓度对其光氧化脱氟效率的影响,结果见图 5.

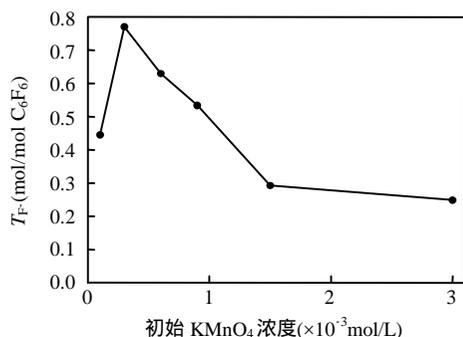


图 5 不同初始浓度的 $KMnO_4$ 对 F 生成率的影响

Fig.5 Effect of initial $KMnO_4$ concentration on the defluorination of C_6F_6

由图 5 可见, F 的生成率开始时随着 $KMnO_4$ 浓度的提高而上升. 当 $KMnO_4$ 浓度超过 3.0×10^{-4} mol/L 后, F 的生成率反而随着 $KMnO_4$ 浓度的增加而逐步下降. 当光氧化脱氟效率达到最高时, $KMnO_4$ 与 C_6F_6 浓度的摩尔比为 3:2. 当 $KMnO_4$ 浓度较低时, 可受光激发的 MnO_4^- 的量有限, 氧化性中间体

与 C₆F₆ 分子碰撞的几率较少,因此, KMnO₄ 光氧化 C₆F₆ 脱氟的效率不高.当 KMnO₄ 浓度提高后,虽然受光激发产生的氧化性中间体与 C₆F₆ 分子碰撞的几率明显增大, MnO₄⁻ 自身对光的吸收增强,激光只能照射部分溶液.因此,当 KMnO₄ 的浓度达到 3.0×10⁻⁴ mol/L 时, KMnO₄ 光氧化 C₆F₆ 的 F⁻ 生成率达到最高.

2.4 C₆F₆ 初始浓度对 KMnO₄ 光氧化 C₆F₆ 脱氟的影响

保持溶液 pH 值为 0.5、KMnO₄ 的初始浓度为 3.0×10⁻⁴ mol/L 及激光脉冲数为 3000 不变,依次改变 C₆F₆ 的初始浓度为 1.0×10⁻⁴, 1.5×10⁻⁴, 2.0×10⁻⁴, 2.7×10⁻⁴, 3.3×10⁻⁴ mol/L,考察 C₆F₆ 初始浓度对光氧化脱氟效率的影响,结果见图 6.

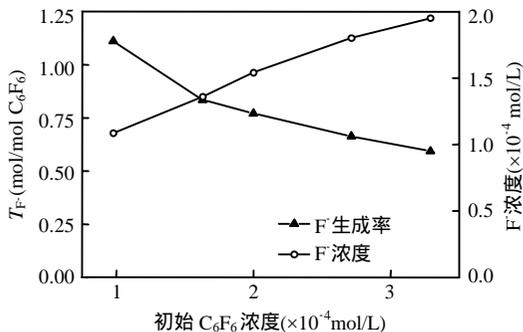


图 6 不同初始浓度的 C₆F₆ 对 F⁻ 生成率及 F⁻ 生成量的影响

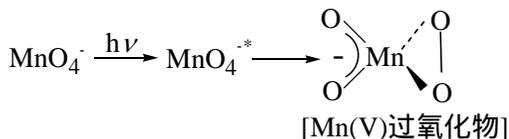
Fig.6 Effect of initial C₆F₆ concentration on the defluorination rate of C₆F₆ and the concentration of fluoride ion

C₆F₆ 初始浓度的提高导致 C₆F₆ 与 KMnO₄ 碰撞的几率大幅上升, MnO₄⁻ 受光激发产生的氧化性中间体的利用率提高,从而溶液中氟离子的生成量不断增加.但氧化性中间体的量受限于吸收到入射光的 MnO₄⁻ 的量,实际被 MnO₄⁻ 光氧化的 C₆F₆ 的量并不随着其浓度的提高而呈线性增加.因此,即使随着 C₆F₆ 初始浓度的提高,溶液中 F⁻ 的生成量不断增加,但 F⁻ 生成率持续下降.

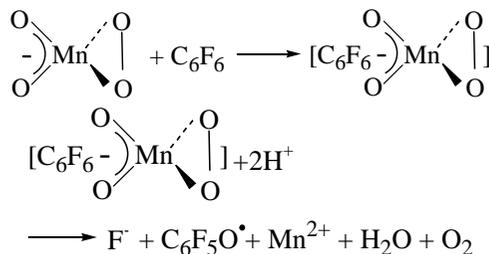
2.5 KMnO₄ 光氧化 C₆F₆ 机理

如 2.1 节所述, KMnO₄ 在 355nm 光照射下能够氧化六氟苯必然与 MnO₄⁻ 的受光激发有关.已

有研究^[15]表明, MnO₄⁻ 离子在受光照射后,氧原子与锰原子之间发生配体-金属间的电荷转移后激发形成 MnO₄^{-*}. MnO₄^{-*} 将通过系间穿越快速转化为基态 Mn(V)过氧化物:



Mn(V)过氧化物具有比 MnO₄⁻ 更强的氧化性,同时在水溶液中的寿命较长^[16],因此推测它可能氧化 C₆F₆,导致其 C-F 键断裂脱氟:



3 结论

3.1 KMnO₄ 可有效光氧化 C₆F₆ 致使其 C-F 键断裂.对于全氟有机化合物这类难降解物质, C-F 键的断裂将为其彻底分解打开一条通道. pH 值为 0.5 的 2.0×10⁻⁴ mol/L C₆F₆ 与 6.0×10⁻⁴ mol/L KMnO₄ 的混合溶液在接受脉冲激光照射 9000 次后, F⁻ 生成率可高达 1.61mol/mol C₆F₆.

3.2 C₆F₆ 的降解主要是由于受光激发产生的 MnO₄^{-*} 转化而来的具有强氧化性的 Mn(V)过氧化物引起的.

参考文献:

- [1] Key B D, Howell R D, Criddle C S. Fluorinated organics in the biosphere [J]. Environ. Sci. Technol., 1997,31:2445-2454.
- [2] Renner R. Growing concern over perfluorinated chemicals [J]. Environ. Sci. Technol., 2001,35:154A-160A.
- [3] Hori H, Takano Y, Koike K, et al. Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water [J]. Environ. Sci. Technol., 2003,37:418-422.
- [4] Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid [J]. Environ. Sci. Technol., 2005,39:3388-3392.
- [5] Yan Y E, Schwartz F W. Oxidative degradation and kinetics of

- chlorinated ethylenes by potassium permanganate [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999,37:343-365.
- [6] Eilbeck W J, Mattock G. *Chemical processes in wastewater treatment* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1987.
- [7] 张锦,陈忠林,范洁,等.高锰酸钾及其复合药剂强化混凝除藻除嗅对比 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004,36(6):736-738.
- [8] Huang K, Hoag G E, Chheda P, et al. Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate [J]. *Chemosphere*, 2002,46:815-825.
- [9] Lee E S, Seol Y, Fang Y C, et al. Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37:2540-2546.
- [10] Stefan M I, Bolton J R. Mechanism of the degradation of 1, 4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV hydrogen peroxide process [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998,32(11):1588-1595.
- [11] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005,39(7):2383-2388.
- [12] Bhattacharjee S, Shah Y T. Mechanism for advanced photo-oxidation of aqueous organic waste compounds [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 1998,14(1):1-46.
- [13] Minero C, Pelizzetti E, Terzian R, et al. Reactions of hexafluorobenzene and pentafluorophenol catalyzed by irradiated TiO₂ in aqueous suspensions [J]. *Langmuir*, 1994,10:692-698.
- [14] Wiberg K B. *In oxidation in organic chemistry* [M]. New York: Academic Press, 1965:8.
- [15] Nakai H, Ohmori Y, Nakatsuji H. Theoretical study on the photochemical decomposition reaction of permanganate ion MnO₄⁻ [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995,99:8550-8555.
- [16] Lee D G, Christopher R M, Hayashi T, et al. Photochemistry of aqueous permanganate ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987,109:3003-3010.

作者简介:黄丽(1981-),女,湖南汝城人,复旦大学环境科学与工程系博士研究生,主要从事环境化学方向的研究.发表论文 20 余篇.

致谢:感谢上海同济高廷耀环保科技发展基金会的资助.

今后 IPCC 报告将更及时给出评价结果

联合国政府间气候变化委员会(IPCC)的评价报告是国际著名气候变化科学家共同创造的成果,并因此而荣获 2007 年诺贝尔和平奖(和前美国副总统戈尔一起).但 2008 年 4 月中旬在匈牙利首都布达佩斯召开的 IPCC 各成员国政府代表的会议上作出了新的计划,要在今后 20 年由 100 个国家的代表作出有关气候变化的更精确,更及时的信息,评价报告的时间间隔也不是 6 年.

各国政府现在需要的信息不仅是证明人类活动影响气候,而且要知道将来这些影响是什么以及国际社会应如何减少温室气体排放.因此会议拒绝了一项 4 年后写一份中间报告、8 年后再完成一份最终报告的建议,而同意修改过去那种写报告的过程,要求更详细、更具体的信息.修改的第一步是要求给出未来经济和技术进步的前景,将其纳入模式.其次代表们要求气候变化科学、气候变化影响和温室气体减排战略 3 个工作组平行工作,给出更准确的结果.

美国代表团团长 Harlan Watson 说新的操作步骤将让科学主导整个过程.专家说,2007 年 IPCC 评价报告中模式部分所选的 40 种排放情景使用了关于人口增长、能源使用、减排战略过时的假设,没有认真设想将碳储存在地下.

布达佩斯会议代表还要求将气候模式算至 2035 年,这样节省下来的计算机能力可用于得出更小地区网格的更详细结果.与会者还期待新的报告编写过程会加强有关各方更好地合作.下次会议将于 2008 年 9 月在日内瓦举行,届时将选举新的 IPCC 主席和 3 个工作组的领导.

江刚摘自《Science》April 18, 300(2008)