双酮基光化学高级氧化/还原技术: 分子机制解析及研究进展

张国洋, 吴兵党, 张淑娟*, 潘丙才

南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: sjzhang@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-07-03; 接受日期: 2021-08-03; 网络版发表日期: 2021-08-11

国家自然科学基金(编号: 21906078、21677070)和江苏省自然科学基金(编号: BK20190322)资助项目

摘要 由于实际水体成分的复杂性, 以强活性自由基反应为主导机制的传统光化学高级氧化/还原技术普遍存在光子利用率低、底物选择性差等问题. 近年来, 基于低分子量双酮的新型光化学氧化/还原技术因具有良好的反应选择性和抗共存基质干扰能力而渐受关注. 本文总结了双酮在水相中的光化学研究进展, 重点评述了烯醇式双酮在光化学体系中对电子和能量转移的调控作用, 初步揭示了紫外/双酮法转化污染物的特点以及其在水污染控制中的应用潜力. 进而通过分析目前研究中存在的问题, 对今后的研究方向和趋势进行了展望.

关键词 电子转移, 配位, 光化学, 高级氧化/还原, 双酮

1 引言

环境污染和生态破坏已成为我国社会经济发展的限制性因素. 随着对水环境质量要求的不断提高, 以物化法为核心的深度处理技术成为水污染控制研究的前沿领域之一^[1]. 其中, 基于紫外光(UV)辐照的各类光化学高级氧化/还原技术(UV/AOTs)因具有操作灵活、去除效率高以及可利用清洁光能等优势而受到广泛关注^[2,3]. 过氧化氢(H₂O₂)、臭氧(O₃)、过硫酸盐(PS)是目前各类UV/AOTs中最常用的光活化剂, 其主要作用机制为通过光裂解产生强活性自由基与污染物反应^[2,3]. 以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为代表的强活性自由基物种的反应选择性差, 而废水中存在大量共存基质, 因此现有以自由基反应为基础的UV/AOTs

对很多微污染物的转化效果仍不够理想^[2,4]. 近年来, 过氧乙酸(PAA)作为H₂O₂和PS的替代物, 逐渐成为高级氧化技术研究领域的一个新热点^[5,6]. 在UV辐照下, PAA易裂解产生 $\cdot\text{OH}$ 与乙酰氧基自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$)^[7]. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 又可自分解产生甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)(分解速率为 $2.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$). 这些自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$)可进一步与PAA或共存的乙酸、H₂O₂、O₂等反应, 产生一系列次级自由基(如乙酰过氧自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$)、过氧甲基自由基($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$)等)^[7]. 这些多样的自由基物种赋予UV/PAA法更高的反应选择性, 加之PAA自身优异的消毒活性, 使UV/PAA成为一种很有前途的光化学技术^[8-10].

与PAA类似, 小分子双酮如丁二酮(BD, 最简单的 α -双酮)和乙酰丙酮(AA, 最简单的 β -双酮)亦可光解产

引用格式: Zhang G, Wu B, Zhang S, Pan B. Diketone and UV based advanced oxidation/reduction technologies: molecular mechanisms and research advances. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1060–1074, doi: [10.1360/SSC-2021-0157](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0157)

生各种类型的碳中心自由基^[11-14], 并可经由加氧反应生成PAA. PAA在水处理领域的应用可追溯至二十世纪70年代末期, 迄今已有五十多年的研究历史. AA尽管也有近一个世纪的量产和应用历史(图1), 但与PAA不同, 除了少量环境分析应用和环境归趋研究, AA鲜少被应用于水污染控制(图1).

近年来, 我们发现AA等小分子双酮在光化学降解有机污染物以及调控金属价态等方面性能突出, 具有良好的反应选择性和抗干扰能力^[15-21], 由此突破以无机/有机过氧化物为活化剂的高级氧化技术研究思路, 发展了以小分子双酮为活化剂的新型光化学高级氧化/还原技术, 进而发现了系列全新的反应机制. 例如, UV/AA法对偶氮和蒽醌类染料的降解速率较经典的UV/H₂O₂法高数十倍^[15,22,23], 在高盐或高化学需氧量(COD)等实际废水条件下, 依然表现出优异的染料脱色效果^[21]. 在对药物及个人护理品(PPCPs)的光化学降解中发现, UV/AA法对四环素及卡马西平等多环共轭结构PPCPs的降解具有显著的促进效果, 而对氯霉素等自身易光解PPCPs几乎没有促进作用, 表现出一定的选择性^[24]. 此外, 双酮既可高效还原Cr(VI)^[17,20], 也能同步实现As(III)的氧化和NO₃⁻的还原^[25], 还具有长时间将铁溶液维持在Fe(II)状态的能力^[19]. 上述结果说明双酮的光化学是一个非常值得研究和关注的方

向. 因此, 本文以BD和AA为代表, 系统综述了小分子双酮的光化学性质以及其在光化学转化中对电子和能量转移的调控作用, 初步揭示了UV/双酮法的特点及其在水污染控制中的应用潜力, 并分析了当前UV/双酮法研究中所存在的问题, 以期发展新型高效的水处理技术提供借鉴和参考.

2 双酮的结构及光化学性质

羰基官能团很容易发生 $n-\pi^*$ 跃迁至激发态^[26-31], 该激发态沿 n 轨道具有亲电性, 沿 π 面具有亲核性. 在气相体系中羰基激发态的辐射寿命相对较长, 有足够的时间发生各类光化学反应, 产生自由基^[11,31-33].

如图2所示, 羰基化合物可经由多种途径发生光解反应: (1) Norrish I型反应(图2a)^[34]: 羰基 α 位的C-C键断裂并产生一个碳自由基和一个酰基自由基, Norrish I型裂解反应的速率与生成的碳自由基的稳定性有关, 一般在 $10^3 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ 范围; (2) Norrish II型反应(图2b)^[34]: 当羰基化合物结构中含有 γ -H时, 激发态的羰基化合物可发生分子内抽氢反应. 该类型反应的速率与 γ -H键的强度直接相关^[35]. 一般而言, 抽氢反应速率在 $10^6 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ 范围; (3) 分子间抽氢反应(图2c): 当周围存在其他氢供体时, 受激发的羰基类化合物也可进行分子间抽氢反应, 自身还原为醇. 抽氢反应速率与氢供体的供氢能力直接相关, 在 $10^3 \sim 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 范围^[34].

当化合物含有双羰基结构时, 其中一个羰基会对邻近羰基产生电子效应以及共振效应, 从而表现出不一样的光化学性质^[36-39]. 例如: 相比较丙酮, BD拥有更强的光谱吸收能力, 也更容易光裂解产生碳中心自由基^[12], 常被作为自由基链式反应的引发剂^[40]; BD激发三重态的寿命非常长, 可达毫秒级别, 是少有的能够发射磷光的脂肪酮类化合物, 其磷光(510 nm)量子产率为0.149^[41]. BD还可与烯烃、氧气、萘等形成激基复合物, 进行能量与电子转移过程^[42-46]. 另外, 双酮类化合物拥有更高的单线态氧敏化效率. 据报道^[37], 乙腈溶剂中脂肪单酮的单线态氧生成量子产率为0.2~0.3, 而大多数双酮的单线态氧量子产率在0.4~0.6之间^[37].

与BD的单一结构不同, 同样作为直链脂肪双酮类化合物的AA, 因中心碳上存在活性氢, 具有双酮式和烯醇式互变异构特征. 在气相中, 超过90%的AA以更

图1 以“acetylacetone”为检索关键词, 在Scopus数据库统计出的历年论文发表情况. 内插图: 乙酰丙酮(AA)在各学科方向上的文献数量占比以及在环境领域中各研究方向文献中的数量占比(网络版彩图)

Figure 1 Publications on “acetylacetone” (AA) in the Scopus database. Inset: statistics on the proportion of the literature number of AA in various disciplines and the proportion of each research branch in the field of environment (color online).

(a) **Norrish type I**

 (b) **Norrish type II**

 (c) **Intermolecular H-abstraction**

 图2 羰基化合物的三种常见光化学反应^[34] (网络版彩图)

Figure 2 Three common photochemical reactions of the carbonyl compounds [34] (color online).

稳定的烯醇式结构存在^[47]。这种稳定性来源于两个方面: 其一为烯醇氢与羰基氧的分子内氢键作用(氢键能约12.5 kcal mol⁻¹); 其二为C=C双键与C=O双键共平面形成的共轭稳定效应^[48]。烯醇式AA由于集合了羰基、烯类、共轭多烯、烯醇等多种官能团, 其光化学过程涉及多种途径^[28,48], 常被用作研究光诱导过程的典型分子^[48-51]。

气相中AA的初级光化学过程如图3所示, AA在紫外区的特征吸收峰为263 nm, 其振子强度归因于S₀→S₂(ππ*)跃迁^[50]。S₂激发态的寿命很短(70±10 fs), 很容易通过内转换(1.4±0.2 ps)弛豫至S₁(nπ*)态。S₁(nπ*)、T₂(nπ*)以及T₁(ππ*)平面几何构型接近, 存在S₁/T₂/T₁锥形交叉^[48,49]。因此, S₁态系间窜越(ISC)至T₁态的效率很高(Φ_{ISC}≈1), 窜越时间为247±34 ps^[30,52]。处于这些激发态的AA分子会经历旋转异构、互变异构、质子转移、裂解反应等各种光物理与光化学过程。Antonov等^[13]利用各类时间分辨技术检测到AA的气相光解产物共计15种。其中CH₃·、·OH等5种初级产物来源于多光子过程, 大部分反应通道来源于T₁态的势能面, 而光异构化后的双酮式结构是重要的中间体^[13]。

相较于在气相光化学方面的研究, 有关小分子双酮的水相光化学研究非常有限^[11,14,18]。溶剂水分子对AA和BD的结构和性质具有复杂的影响, 从而使其水

 图3 紫外光诱导AA激发后的弛豫势能图 (网络版彩图)^[30]

Figure 3 Schematic representation of the potential energy diagram of the ultraviolet-induced photochemistry of AA [30] (color online).

相光化学过程, 尤其是初始激发态的光化学行为, 变得更为复杂。水相中BD存在可逆的水合反应, 其羰基官能团易被水分子亲核加成生成偕二醇。BD的水合平衡常数(K_H)为2.1, 意味着在水溶液中约78%的BD分子以单水合偕二醇形式存在^[53]。AA的水合平衡常数较BD小得多, 因此AA水溶液中的偕二醇含量极低^[54]。

由于与水分子的分子间氢键作用, 在水溶液中约85%的AA以双酮式结构存在^[55]。由于溶剂化效应, 水溶液中AA的最大特征吸收峰从气相中的263 nm红移至274 nm, 274 nm处的摩尔消光系数(ε_{274 nm})为1800 M⁻¹ cm⁻¹^[18] (图4a)。BD在水合前后的特征吸收峰分别为405 nm和282 nm。BD水溶液在282 nm处的摩尔消光系数为28 M⁻¹ cm⁻¹, 比AA低两个数量级^[14,56] (图4a)。在紫外光辐照下, BD激发态经α-裂解产生两份乙酰自由基(CH₃C(O)·), 然后迅速水合或氧合产生次级自由基物种。这些自由基物种通过消除、抽氢、氧化或聚合等反应产生一系列稳定产物。在稳定光解产物中, 乙酸、PAA和H₂O₂占比最大, 而丙酮酸和过氧甲基等产物含量相对较少^[14]。水溶液中BD的裂解量子产率与波长相关。波长越长, 裂解量子产率越低。在313 nm光照条件下, 其裂解量子产率为0.93, 乙酸、PAA和H₂O₂

图 4 (a) AA与BD水溶液的紫外吸收光谱; (b) 以DMPO为电子自旋捕获剂, 紫外光辐照后AA与BD溶液的EPR图谱^[17]. [AA]=[BD]=1 mmol L⁻¹; [DMPO]=100 mmol L⁻¹; 光强 (365 nm处): 1.34 mW cm⁻² (网络版彩图)

Figure 4 (a) Ultraviolet absorption spectra of aqueous solutions of AA and BD; (b) EPR spectra of the AA and BD solution using DMPO as the electron spin trapping agent under UV irradiation^[17]. [AA]=[BD]=1 mmol L⁻¹; [DMPO]=100 mmol L⁻¹; light intensity: 1.34 mW cm⁻² (365 nm) (color online).

的生成量子产率分别为1.7、0.23和0.07, 说明很可能发生了自由基链式反应^[14].

水溶液中AA的光解与气相裂解过程不同. 辐照AA水溶液, 几乎不产生·OH, 而是在C2-C3位置断裂. 其光解过程符合伪一级动力学^[18]. AA在254 nm处的表观光解量子产率为0.116, 且其自身光解与溶解氧的消耗计量比为1. 此外, 水中AA的光解速率与其存在形态有关. 烯醇式AA的光降解速率快于烯醇式阴离子. 因此, 水中常见组分可通过光子竞争、络合反应、质子给/受等过程影响AA的光解速率^[18]. 水溶液中AA的光解产物主要为过氧化物、小分子酸和小分子醛/酮. 如H₂O₂、PAA、甲酸、乙酸、丙酮酸、乳酸、甲醛、乙醛、丙酮等, 长时间光照可将AA完全矿化为二氧化碳^[18].

Wu等^[17]对比了AA和BD溶液中的自由基信号(图4b). 在紫外光照条件下, BD产生很强的CH₃C(O)·信号和一部分微弱的CH₃·信号, 而水溶液中AA仅检测到信号很弱的CH₃C(O)·, 未观察到其它自由基信号^[17]. 双酮体系产生的自由基物种(如过氧自由基、偕二醇自由基等)并没有被原位检测到(图4b). 这可能是由于所使用的自由基探针分子浓度较高, 会中断自由基反应, 或干扰初始光化学过程, 因此具有一定的局限性.

综上, 目前对双酮水相光化学的认识仅集中在终态产物的检测上, 而对于光致异构、光致水合、光致裂解等初始水相光化学过程还缺乏直接的观测和评估. 另外, UV/双酮体系中自由基物种多样且相互之间会发生快速的转化, 对这些活性物种的识别、定量、

动力学以及反应活性的研究仍需要相当的努力.

3 双酮的结构及光化学性质

基于对酮光化学的认识, 由Norrish裂解生成的碳中心自由基无疑在污染物的转化中起着重要的作用, 但是仅仅用碳中心自由基参与的反应无法解释UV/双酮体系在转化污染物时所体现出的高效率 and 选择性. 根据前期研究结果, 我们提出UV/AA法可能存在三种作用机制(图5): 有机自由基反应机制、电子穿梭介导机制和配位复合物分子内电子/原子转移机制.

3.1 有机自由基反应机制

各类常见自由基以及氧化剂的还原电位如图6a所示, 无机自由基·OH、SO₄⁻、Cl·、e_{aq}⁻的标准还原电势分别为2.72、2.43、2.41、-2.87 V^[2]. 这些高反应性的无机自由基物种可以和大部分有机物以扩散控制的速率发生反应, 选择性较差.

如前所述, 双酮可直接光裂解产生CH₃·、CH₃C(O)·、CH₃C(O)CH₂·等各类碳中心自由基(图6b). 这些碳中心自由基可发生两类反应: (1) 水合生成偕二醇自由基; (2) 与水中的溶解氧(DO)以接近扩散控制的速率反应生成过氧自由基^[59]. 由双酮裂解产生或衍生的碳中心自由基/过氧自由基氧化还原能力适中, 具有一定的选择性.

值得一提的是, 虽然传统氧化剂(O₃、H₂O₂、Cl₂等)的氧化还原能力也比较适中, 但相较于有机自由

图 5 UV/AA法光化学转化底物的三种作用机制 (网络版彩图)

Figure 5 The mechanism of the photochemical conversion for the substrates in UV/AA process (color online).

 图 6 (a) 高级氧化/还原技术体系中相关的自由基以及氧化剂的还原电位天梯图 (E^0 vs. NHE)^[57]; (b) UV/双酮体系中有有机自由基(直接裂解以及氧合、水合后的自由基)的理论氧化还原电位 (E^0 vs. NHE), 计算方法引自文献^[58] (网络版彩图)

 Figure 6 (a) Redox ladder of redox couples (E^0 vs. NHE) in the advanced oxidation/reduction technology (AOTs) [57]; (b) One electron standard reduction potential (E^0 vs. NHE) of the organic free radicals in UV/diketone system. The calculation method was cited from the literature [58] (color online).

基, 这些传统氧化剂均需克服很高的反应能垒, 使得它们与污染物的反应速率非常低。Cai等^[60]通过叔丁醇捕获实验发现, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 以及 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 等自由基对羰基类化合物具有快速的降解效果, 对富电子化合物更具选择性。Kim等^[61]通过30种不同芳香化合物与 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 作用的构效关系研究发现, 电子转移是其主要反应机制。Zhang等^[24]利用UV/BD法降解四环素时发现, N_2 吹扫完全抑制了UV/BD法对四环素的降解, 说明 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 参与的氧化是BD体系降解四环素的主要机制。

随着溶液中 O_2 的消耗, 双酮体系逐渐表现出还原性。如, Wu等^[17]发现UV/BD还原Cr(VI)分为两个阶段: 在UV辐照条件下, BD首先以1:1的摩尔比消耗溶液中

的 O_2 。之后, Cr(VI)迅速以零级动力学模式被还原。已知Cr(VI)/Cr(V)和Cr(VI)/Cr(IV)的 E^0 值分别为0.55和0.95 V^[62], $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\cdot$ 还原Cr(VI)在热力学上是自发反应(图6)。电子自旋共振及液相色谱-质谱联用测定实验结果证明 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\cdot$ 是UV/BD体系中还原Cr(VI)的主要作用物种。

除了还原Cr(VI), UV/双酮体系产生的有机自由基还可转化Fe^[19]。研究发现, 无论Fe的初始价态是Fe(II)还是Fe(III), 在紫外光照下, 双酮均会在光照初期导致Fe的价态快速转化, 然后在数小时之内将Fe维持在Fe(II)状态(图7a, b)^[19]。尽管草酸铁的光活性比乙酰丙酮铁和水杨酸铁高得多(三者254 nm的光化学量子产率分别为1.25, 0.23和0.02), 草酸并不具有维持Fe(II)状

图 7 (a) 四种有机物(0.2 mmol L^{-1})光还原 Fe(III) (0.1 mmol L^{-1})过程中 Fe(II) 的含量变化; (b) 四种有机物(0.2 mmol L^{-1})光氧化 Fe(II) (0.1 mmol L^{-1})过程中 Fe(II) 含量变化; (c) Fe(III) 初始伪一级光还原速率常数($k_{1,\text{Fe(III)}}$)与各体系耗氧速率($k_{1,\text{DO}}$)散点图; (d) Fe(II) 初始伪一级光氧化速率常数($k_{1,\text{Fe(II)}}$)与各体系耗氧速率($k_{1,\text{DO}}$)散点图. OA: 草酸; SA: 水杨酸; AA: 乙酰丙酮; BD: 丁二酮; 光强: 6.20 mW cm^{-2} (365 nm)^[19] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Fe evolution in the Fe(III) -initiated system; (b) Fe evolution in the Fe(II) -initiated system; (c) The correlation between the k_1 of Fe(III) reduction and dissolved oxygen (DO) consumption in the Fe-OC systems; (d) The correlation between the k_1 of Fe(II) oxidation and DO consumption in the Fe-OC systems. OA: oxalic acid; SA: salicylic acid; AA: acetylacetone; BD: butanedione; $[\text{Fe}]$: 0.1 mmol L^{-1} , $[\text{OCs}]$: 0.2 mmol L^{-1} , light intensity: 6.20 mW cm^{-2} (365 nm)^[19] (color online).

态的能力, 而 Fe 在 UV /水杨酸体系的转化速率较 UV /双酮体系慢得多(图7a, b)^[19]. 四种有机物(草酸、水杨酸、AA以及BD)还原 Fe(III) 的速率(图7c)以及氧化 Fe(II) 的速率(图7d)均和体系耗氧速率呈现明显的线性关系^[19]. 上述结果说明有机物对 O_2 的消耗在铁的价态转化中起到关键作用. 双酮在紫外光的作用下通过两种机制将 Fe 长时间维持在 Fe(II) 状态: (1) 产生碳中心自由基, 将 Fe(III) 还原为 Fe(II) ; (2) 碳中心自由基快速消耗体系中的溶解 O_2 , 使体系维持在缺氧状态^[19].

综上, 双酮光解产生具有还原活性的碳中心自由基以及氧化活性的过氧自由基. 与溶解氧的氧合作用和溶剂水分子的水合作用在自由基的生成和转化中扮演了重要的角色. 这些碳中心自由基具有适度的氧化还原能力, 可选择性地与有机污染物或金属离子发生氧化还原反应. 目前对双酮体系有机自由基的认识仅集中在氧化还原电位的理论分析上, 仍缺乏对这些活

性物种的识别、定量以及动力学评价. 对这些有机自由基的选择性和反应机制认识还比较有限, 亟需进一步的研究^[61].

3.2 电子穿梭介导机制

自由基反应虽然速率较高, 仍然属于传统的化学计量反应领域. 与传统化学计量消耗反应不同, UV / AA 体系中污染物的转化速率因 AA 的存在显著加快, 而 AA 自身的分解速率并无增加, 在某些情况下反而变慢. 例如1分子 AA 可促进5.5个 As(III) 的氧化^[25], 可促进5.2个橙黄二(AO7)的转化, 而 AA 的消耗在 AO7 存在的条件下降低至原来的 $1/5$ ^[18,23]. 说明 AA 很可能通过电子穿梭机制在发挥作用. 为此, 我们以 As(III) 的氧化为例, 对比了 AA 与醌在 UV 条件下对 As(III) 的转化效率.

醌是环境中一类重要的电子穿梭体^[63]. 在光合作用中, 苯醌和氢醌通过半苯醌自由基($\text{Q}^\cdot$)进行可逆的

电子和质子传递^[63]. 与醌相比, $^3(\text{AA})^*$ 的电子穿梭效率比醌类电子穿梭体高1~2个数量级, 但是AA的消耗却比醌类物质的消耗低2~4个数量级. 同样作为电子穿梭体, 当AA和醌共存时, 在热力学体系中AA可作为电子供体还原苯醌^[64]. 在光化学体系中, 当溶液中 O_2 充足时, 激发态AA和氢醌都是 O_2 的电子供体; 缺氧时, 激发态AA取代 O_2 作为氢醌的电子受体促进氢醌的氧化转化^[65]. 上述结果说明AA是比醌更强的光致电子穿梭体^[65]. 在UV/AA体系中, As(III)被氧化为As(V), 与此同时, 溶解氧浓度下降、 H_2O_2 生成, 充分说明 $^3(\text{AA})^*$ 作为As(III)与 O_2 的电子穿梭体在发挥作用(图8a, b)^[25].

除了在污染物转化中的作用, 氧化还原介体在生物、材料等领域也有着广泛且重要的应用. 关于AA作为光致电子穿梭体的科学意义和应用价值还有待更多的认识和研究.

3.3 配位强化电子转移机制

同样为简单的小分子双酮, AA与BD在光化学转化污染物时存在很多差别. 例如: (1) 在相同的曝 N_2 条件下, UV/BD对四环素的转化效果受到显著抑制, 而UV/AA脱色染料或降解四环素的速率几乎不受影

图8 (a) AA激发后作为As(III)与 O_2 的电子穿梭体示意图; (b) UV/AA法氧化As(III)过程中, As(III)、DO、 H_2O_2 的浓度变化动力学. $[\text{AA}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{As(III)}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; 光强: 6.55 mW cm^{-2} (365 nm)^[25] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Excited AA as the electron shuttle of As(III) and O_2 ; (b) Kinetics of concentration changes of As(III), DO and H_2O_2 during the oxidation of As(III) by the UV/AA method. $[\text{AA}] = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{As(III)}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; light intensity: 6.55 mW cm^{-2} (365 nm) ^[25] (color online).

响^[24]; (2) 在对Cr(VI)的还原中, 虽然AA生成还原性碳中心自由基($\text{CH}_3\text{CO}\cdot$)的含量不及BD的十分之一, 但在UV辐照下, AA对Cr(VI)的转化速率却显著快于BD^[20]. 在Cr(VI)的还原过程中, 四面体Cr(VI)物种向八面体Cr(III)物种的转化被认为是动力学上的一个重要阻碍, 铬酸酯(ROCrO_3^-)的生成通常被认为是引发电子转移的必要条件^[66]. 因此, 具有配位能力的草酸或二元醇体系被广泛应用于Cr(VI)的还原研究^[66-70]. 虽然AA的配位能力弱于草酸, 但AA对Cr(VI)的还原能力远强于草酸.

上述结果说明碳中心自由基的量以及AA与Cr(VI)的直接配位作用均非UV/AA高效还原铬酸盐的关键机制. 由此判断, 在UV/AA体系中, 除了碳中心自由基机制外, 还存在其他的作用途径.

AA是双齿配体, 具有很强的螯合能力, 其主要配位模式为O—O双齿螯合形成六元环^[71-73]. AA的金属盐在有机合成中常被用作催化剂和助催化剂^[74,75], 或作为光催化剂以提高体系的转化性能^[76,77]. 在Cr(VI)的还原中, 暗反应条件下并没有观察到AA—Cr(VI)配合物的形成^[20]. 但在UV体系中, Cr(VI)被迅速还原的同时, 观察到了AA—Cr(III)配合物的生成(图9a). 同等浓度条件下, 光照体系中AA—Cr(III)复合物生成的速率比热力学体系中高2~3个数量级, 且与Cr(VI)的还原速率几乎一致(图9b)^[20]. 说明AA—Cr(III)复合物不是由Cr(VI)还原生成Cr(III), 之后再与AA络合, 而是在光的激发下, AA发生烯醇式异构以及水合反应, 进而与Cr(VI)生成激基复合物, 然后发生分子内的电子/原子转移反应.

在UV/AA还原Cr(VI)的体系中, AA和Cr(VI)的反应动力学级数分别为0.69和0, 且Cr(VI)的还原动力学常数正比于AA对光子的吸收速率常数. 基于反应动力学级数分析, Wu等^[20]判断69%的AA在受光激发后发生了水合反应, 引发了后续的配位作用和还原反应(图10). 因此, AA—Cr(VI)光激复合物的生成以及激基复合物内部的电子转移是AA光化学还原Cr(VI)的能力强于BD的原因所在^[20].

除了光激发生成金属配合物外, AA也可与有机底物形成激基复合物, 直接进行分子内的电子或能量转移^[15]. 在染料降解过程中, 虽然UV/AA体系中并没有观察到明显的自由基信号, 却比UV/ H_2O_2 和UV/BD法具有更为高效的脱色效率^[15]. 常见的自由基捕获剂如

图 9 (a) UV/AA法光还原Cr(VI)过程中溶液的紫外-可见吸收光谱变化, $[AA]=2.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]=0.23 \text{ mmol L}^{-1}$; (b) 光反应条件下AA还原Cr(VI)和暗反应条件下, AA络合Cr(III)过程中溶液在324 nm处吸光度的变化, $[AA]=2.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]=[Cr(III)]=0.4 \text{ mmol L}^{-1}$, 初始pH: 2.0; 光强: 7.12 mW cm^{-2} (365 nm)^[20] (网络版彩图)

Figure 9 (a) UV-vis spectra of Cr(VI) solutions during UV/AA process. $[AA]=2.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]=0.23 \text{ mmol L}^{-1}$; (b) evolution profiles of the absorbance at 324 nm in UV-irradiated AA-Cr(VI) solutions and unirradiated AA-Cr(III) solution. $[AA]=2.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Cr(VI)]=[Cr(III)]=0.4 \text{ mmol L}^{-1}$, initial pH: 2.0; light intensity: 7.12 mW cm^{-2} at 365 nm^[20] (color online).

甲醇、叔丁醇、甲酸盐等对UV/AA法脱色速率几乎没有影响^[15]。曝 N_2 、 N_2O 或者将溶剂更换为重水对UV/AA法脱色效率的影响也很有限, 说明光致产生的活性氧物种并不是UV/AA法的主要作用物种^[15,22]。通过量化计算发现, AA的三重激发态 $(AA)^*$ 能够与偶氮、三芳甲烷类染料进行自发的电子或能量转移^[22,58]。

由于缺乏直接的瞬态检测手段, 关于激基复合物的猜想、激发态AA与底物的结合方式及其内部的电子转移途径目前尚不清楚。

4 UV/双酮体系中的关键结构

水溶液中, 基态AA可能存在三种结构形式: 双酮式、烯醇式以及烯醇式阴离子。AA的烯醇式结构在碱性条件下脱质子变为烯醇式阴离子($pK_a = 9.0$)^[78]。pH影响实验结果表明, 在碱性条件($pH > 9.0$)下, UV/AA法脱色染料的效果显著变差, 说明烯醇式阴离子并非关键结构^[58]。AA在水相中的吸收主要来源于烯醇式结构的 $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 跃迁。通过对AA的光子吸收速率和染料脱色的准一级降解速率常数(k_1 值)进行相关分析, 发现羟基偶氮、氨基偶氮、磺酞、咕吨、三芳甲烷等染料降解的 k_1 值与AA对光子的吸收呈现显著正相关性^[58]。这些结果证实了含质子的烯醇式AA是主要的光活化剂。因此, 当AA中心碳上的氢被其它基团($-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-Cl$)取代后, 酮式-烯醇式互变平衡、水合平衡以及光化学活性均会受到显著影响。

一般而言, 推电子基团抑制羰基水合, 降低烯醇式结构的含量; 而吸电子基团则会促进羰基水合, 增加烯醇式结构的含量^[54,79-81]。研究发现, 同等条件下, AA- CH_3 与AA- C_2H_5 脱色染料的速率是AA的2~4倍^[82], 而AA- Cl 对染料的脱色能力显著降低。说明给电子取代基团有利于双酮的光化学反应, 而吸电子取代基团会造

图 10 光照下AA还原Cr(VI)的两种作用机理: 碳中心自由基机制与配位强化电子转移机制^[20] (网络版彩图)

Figure 10 Two mechanisms of the Cr(VI) reduction with the UV/AA process: carbon-center radical pathway and complexation pathway^[20] (color online).

成不良影响. 除了电子密度所致的活性差异外, 配位能力的强弱对双酮光化学转化污染物也有显著的影响. AA中心碳上的氢被其它基团取代, 烯醇化能力显著降低. 当AA中心碳上的两个氢均被取代时, 双酮无法再异构为烯醇式结构, 因此也不再具有强配位能力(图11a). 在无光的热力学水溶液体系中, 我们观察到AA、AA-CH₃和AA-(CH₃)₂对苯醌的加氢还原呈现出规律性的降低, 说明AA在转化污染物时具有氢供体性质(图11b)^[64]. 相较于AA, 双取代的AA衍生物(AA-(CH₃)₂)还原Cr(VI)的能力显著降低(图11c)^[83]. 原因在于烯醇式结构能与金属生成电荷转移复合物, 从而促进其氧化还原转化.

综上所述, 在光化学体系中, 取代基对双酮的影响至少有三条途径: (1) 影响双酮的配位能力; (2) 影响双酮裂解生成自由基; (3) 影响氢原子转移过程. 三种影响的权重视具体体系而定, 其中的规律还需进一步的研究.

5 UV/双酮法转化污染物的特点及应用前景

5.1 良好的底物选择性

底物选择性差是以强活性物种的反应为主导机制的常规AOTs技术的固有缺点, 原因有二: (1) 以·OH、水合电子为代表的强活性物种易与水中共存基质(包括无机盐、溶解氧和溶解性有机质)反应, 导致对目标污染物, 尤其是微污染物的转化效率很低^[2,4]; (2) 在向

溶剂笼外扩散的过程中, 活性物种很容易经历自身湮灭. 此外, 对于UV/AOTs而言, 传统的光活剂对光子的吸收利用能力弱, 不仅自身的能量利用率低, 还易受到水体共存基质的内滤光效应干扰, 致使活性物种的原位生成量减少^[2]. 因此, 降低/消除体系中的内滤光效应和竞争反应, 对于提高光化学高级氧化/还原技术对实际水体中微污染物的去除效率具有重要意义.

得益于其独特的作用机制, UV/双酮法具有优异的底物选择性以及抗共存基质干扰能力. 在高盐或高化学需氧量等实际废水条件下, UV/AA法依然表现出优异的底物降解效果(图12)^[21,84,85]. 这主要归因于双酮在两个方面的特性: 一方面, 双酮光解产生的碳中心自由基, 反应活性弱于·OH, 可与底物发生氧原子转移或氢原子转移反应, 较电子转移反应受水体共存基质的干扰小; 另一方面, 烯醇式双酮可与金属形成络合物, 通过LMCT过程调控金属价态, 或者与有机物形成激基复合物, 通过复合物内部的电子或能量转移使底物分子得到高效转化. 因此, UV/AA法不易受扩散控制, 可对污染物进行定向转化. 染料对光具有强烈的吸收性能, UV/H₂O₂法对染料的降解效果随着底物内滤光效应的增强, 呈现指数型衰减, 而UV/AA法抗内滤光效应能力强, 对染料的降解效果几乎不受染料吸光效应的影响.

除了良好的抗基质干扰能力, UV/AA法也展现出了底物结构和官能团的选择性. Zhang等^[58]通过对65种芳香族化合物(染料和染料前体)的光解动力学 k_1 值

图 11 (a) 不同中心碳取代的AA衍生物(AAs)酮式-烯醇式互变示意图^[65]; (b) BQ和AAs混合36 h后溶液的紫外-可见吸收光谱图. 图中虚线表示单独BQ以及BD-AAs混合液在246 nm处的初始吸光度, 溶液均稀释10倍后检测, [BQ]=[AAs]=0.5 mmol L⁻¹^[65]; (c) AAs光还原Cr(VI)的假一级速率常数, [AAs]=0.5 mmol L⁻¹; [Cr(VI)]=0.1 mmol L⁻¹; 光强: 1.25 mW cm⁻² (254 nm)^[83](网络版彩图)

Figure 11 (a) Schematic diagram of the ketone-enol tautomerization for the AA derivatives (AAs) ^[65]; (b) UV absorption spectra of individual BQ and BQ-AAs mixtures after 36 h incubated. The dotted horizontal line shows the initial absorbance of BQ or BQ-AAs mixtures at 246 nm. [BQ]=[AAs]=0.5 mmol L⁻¹. All the solutions were diluted 10 times for UV detection ^[65]; (c) The pseudo-first-order reaction rate constants k_1 (min⁻¹) of Cr(VI) reduction by UV/AAs. [AAs]=0.5 mmol L⁻¹; [Cr(VI)]=0.1 mmol L⁻¹; light intensity: 1.25 mW cm⁻² at 254 nm ^[83] (color online).

图 12 UV/AA法与UV/H₂O₂法对来自南京、常州等地共10个印染厂或制革厂的废水脱色效果对比, [AA]=[H₂O₂]=0.5 mmol L⁻¹; 光强: 3.9 mW/cm² (365 nm) [85] (网络版彩图)

Figure 12 The decolorization rate of the ten kinds of tanning dyeing wastewaters with UV/H₂O₂ and UV/AA processes. [AA]=[H₂O₂]=0.5 mmol L⁻¹; light intensity: 3.9 mW cm⁻² (365 nm) [85] (color online)

荟萃分析发现(图13), UV/AA法对单苯环或单萘环类化合物等15种染料前体的降解提升作用有限, 其 k_1 中值仅为UV/H₂O₂法的三分之一; 而对于50种染料, UV/AA法表现出优异的脱色性能($p<0.05$). 对所有染料的降解, UV/AA法的 k_1 中值大约是UV/H₂O₂法的2倍, 上下四分位 k_1 值分别是UV/H₂O₂中相应 k_1 值的1.7倍和3.3倍, 这些结果说明UV/AA法主要作用于大分子多环共轭化合物(图13). UV/AA法在转化底物的过程中表现出显著的电子效应和空间位阻效应[58]. 染料分子的共轭结构中存在给电子基团-OH有利于UV/AA法的降解, 而强吸电子基团-NO₂以及具有位阻效应的-SO₃⁻基团的存在显著抑制UV/AA法的作用效果[58]. 这种官能团选择性可能与激基复合物的形成机制以及内部电子转移过程有关.

由多国学者组成的研究团队对比了UV/AA法和UV/H₂O₂法对印染废水的处理效果, 得出结论: UV/AA法在高盐废水的处理方面具有效率高、能耗低、耐盐, 没有卤代芳香有机物累积的优势[84]. 因此, 强烈推荐将UV/AA法应用于高盐印染废水的处理.

5.2 优异的电子调控能力

UV/AA法可通过多条途径调控电子转移, 具有显著的方法优势.

图 13 染料及其前体化合物分别在UV/AA与UV/H₂O₂体系中的准一级降解速率常数(k_1)的箱线分布图[58] (网络版彩图)

Figure 13 Box plots of the k_1 values of dyes and dye precursors under the UV/AA and UV/H₂O₂ processes [58] (color online)

5.2.1 优势一: 电子调控方向上的灵活性

对于很多污染物而言, 转化是必要的污染控制途径. 众所周知, 不同价态的金属含氧酸盐在毒性和迁移性方面存在很大差别. 例如As(III)的毒性大、流动性强, 在常规水体环境中以中性分子形式存在, 难以通过静电或离子交换方式去除, 因此需要先氧化为毒性小、且具有负电荷的As(V)再吸附去除[25]; Cr(VI)的毒性大、水化作用强, 需要先还原为Cr(III)再通过加碱沉淀去除[17]. 常规的高级氧化或还原技术只能进行单向的电子调控, 即单一的氧化或者还原反应. 而UV/AA法可通过消耗溶解氧, 使体系同时具有氧化和还原能力, 并可通过作为电子穿梭介体的角色实现相反方向上的同步氧化还原转化. 例如, UV/AA法可将As(III)-NO₃⁻、As(III)-Cr(VI)共存体系中的As(III)氧化为低毒、易去除的As(V), 与此同时将硝态氮NO₃⁻和CrO₄²⁻还原为易去除的氨氮和Cr(III), 而且具有协同效应(图14)[25]. 这为氧化-还原物种共存的复合污染体系的处理提供了新的解决思路.

5.2.2 优势二: 电子转移途径上的灵活性

反应活化能和自由能分别在动力学和热力学上控制电子转移反应. AA既可作为配体改变污染物的还原电势, 从而提升反应的势能[20]; 也可作为氧化还原介体, 通过改变反应路径降低反应活化能[25], 而H₂O₂和SO₃²⁻等常规高级氧化/还原试剂本身不具有改变反应途径的能力, 再加上AA对光子的吸收能力比H₂O₂和SO₃²⁻高2~3个数量级[25]. 因此, UV/AA法对金属含氧

图 14 UV/AA法同步氧化As(III)还原 NO_3^- 的机理示意图^[25] (网络版彩图)

Figure 14 The mechanism of the As(III) oxidation and NO_3^- reduction with the UV/AA process ^[25] (color online).

酸盐的氧化和还原转化更为高效. 在相同条件下, UV/AA法氧化As(III)的速率是UV/ H_2O_2 法的6倍以上^[25], 还原Cr(IV)的速率是UV/ SO_3^{2-} 法的3倍以上^[20]. 尤其需要强调的是, UV/AA法还原含氧酸盐时无需排氧处理, 而UV/ SO_3^{2-} 的还原只在无氧条件下有效. AA在电子调控能力方面的独特优势赋予其在复杂水体环境中选择性氧化/还原转化污染物的巨大潜力.

5.3 具有与生化法耦合应用的潜力

含有芳香类化合物的有机废水(医药废水、印染废水等)具有毒性大、可生化性差、结构稳定、不易被氧化等特点, 是环境重点污染源之一, 处理难度较大^[86,87]. 先通过高级氧化技术裂解生物难降解结构, 降低其生物毒性, 再以成本较低的生物法进行处理, 即采用高级氧化-生化组合工艺是提高废水处理效率、降低处理成本的一种有效途径^[88,89].

UV/AA法可有效利用底物分子对光的吸收特性敏化/增强其自身降解, 对大分子共轭有机污染物具有高效选择性, 易于将大分子/难降解化合物转化为可降解或易降解的小分子有机物; 且降解效率受溶液中共存物质的影响较小. UV/AA法处理后的染料溶液对微生物(活性污泥中的菌群和大型蚤)和植物(萝卜、白菜和拟南芥)的毒性显著低于UV/ H_2O_2 法所处理的对照组^[16]; 经UV/AA法处理后染料溶液的 BOD_5/COD 提高至0.3以上^[16]. 在Zahn-Wellens实验中, UV/AA法处理后染料溶液的生物降解率从低于30%提升至70% (图15b). 上述结果说明UV/AA法有与生化法进行耦合的可能性, 符合高级氧化技术发展的趋势.

图 15 (a) 活性污泥在AA及其光解产物溶液中培养4 h后活菌死菌染色示意图, 绿色和红色荧光区域分别代表活菌和死菌的染色情况^[18]; (b) Zahn-Wellens实验测定AA以及UV/AA法处理染料活性蓝19(RB19)溶液前后的生物可降解性. $[\text{RB19}]=0.15 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AA}]=1.5 \text{ mmol L}^{-1}$, 光强: 7.2 mW cm^{-2} (365 nm)^[16] (网络版彩图)

Figure 15 (a) Sketch map of live-dead staining of the activated sludge in AA and its photolysis product solution after 4 h irradiation; the green and red fluorescence regions represent the staining of live and dead bacteria, respectively ^[18]; (b) Zahn-Wellens test of AA, RB19 and UV/AA treated RB19 solutions. $[\text{RB19}]=0.15 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AA}]=1.5 \text{ mmol L}^{-1}$, light intensity: 7.2 mW cm^{-2} (365 nm) ^[16] (color online).

在实际应用中, 需要注意光反应器的合理设计, 以使UV/AA过程具有尽可能高的能源利用效率. 尽管AA的引入会增加溶液的COD, 但在前置的光化学过程中, AA几乎完全被光解为小分子酸等产物, 可作为后续生化处理中微生物生长的碳源 (图15a)^[18]. 另外, 残留的微量AA具有良好的生物相容性. 例如, AA对绿球藻的96 h半数有效浓度、对鱼类的96 h半致死浓度、对虾类的96 h半最大效应浓度以及对大型蚤的48 h半最大效应浓度分别为300、60~175、217~613和35~75 mg L^{-1} ^[90]. 在天然环境中, AA具有一定的挥发性, 迁移能力较强, 但生物富集潜力很低, 生物降解和光降解是其主要的归趋途径^[91].

相比于AA良好的生物相容性, H_2O_2 可杀死活性污泥中的微生物. 因此, 若以UV/ H_2O_2 法为活性污泥法的前置工艺, 需要投加过氧化物酶或金属离子消除残余 H_2O_2 , 增加了运行成本和工艺复杂度. 另外, 由于具有良好的底物选择性, AA的浓度2~5倍于染料浓度(模拟

废水)即可实现染料分子的快速和完全脱色,而要达到同等脱色效果, H_2O_2 的用量通常要比染料浓度高2~3个数量级.工业级AA(99.5%~99.9%)的市场价格在18000元/吨左右,工业级 H_2O_2 (27.5%~50%)的价格在600~1800元/吨区间波动.除试剂成本外,UV/AA法在能量利用率上远高于UV/ H_2O_2 法.在对AO7的脱色中,两种方法的单位电能消耗量(EE/O)分别为46.5和431.0 kWh m^{-3} [21].因此,综合考虑来看,UV/AA法在处理成本上与UV/ H_2O_2 法相比有一定的竞争力,在作为一种预处理工艺与生化法耦合方面具有良好的应用潜力.

6 结论与展望

因活性物种的选择性差所致的转化效率低是高级氧化/还原技术在处理实际污水时所面临的技术困境.因此,近十年来,发展更具选择性的氧化/还原技术成为水污染控制领域的研究热点.例如,以金属或非金属物质激活过硫酸盐产生弱活性的单线态氧.这种策略虽然提高了活性物种的利用率,但也牺牲了体系的处理效率,并未真正解决目标污染物转化效率低的问题.此外,通常而言,高级氧化或者还原技术只能发生氧化或者还原反应,而UV/AA法无需排氧/曝气处理,即可实现复杂水体中目标污染物的定向氧化和还原转化;在氧化-还原性污染物共存的情况下,能够协同实现两类物质的氧化和还原转化.

综上所述,UV/AA法为高效选择性转化水体污染物提供了一种新颖的解决方案,其内在分子机制可归结为烯醇式小分子双酮在如下四个方面的作用:(1)能够作为氧化还原介体改变反应路径;(2)能够作为有机配体改变还原电势;(3)光解生成具有适宜活性的碳中心自由基;(4)能够与目标污染物生成激基复

合物.

其中,光致电子穿梭特性以及电子转移激基复合物的生成是AA在UV体系中具有独特优势的核心所在.目前对上述机制的认识,来自于大量的实验观察,已有充分的实验和理论依据,但囿于所用实验手段粗糙的时间分辨率,仍然缺乏对电子转移过程的直接观察.除此之外,在对机制的分析中,未能充分考虑到溶剂水分子对光激发和电子转移过程的影响,还有许多关键的科学问题亟待进一步探索.

(1) 水化学领域对碳中心自由基的研究和了解较少,目前仍缺乏对各类碳中心自由基的定量解析方法.从污染控制的角度来看,需要更加深入了解碳中心自由基的种类、反应活性及其与底物分子作用的反应机制,这对于涉及碳中心自由基反应的水污染过程和控制具有重要的意义.

(2) 水溶液中AA的初始光化学过程目前尚不清楚,关于光致互变、光致水合以及光致裂解过程还缺乏直接的实验证据以及热力学和动力学上的认识.

(3) 配位场理论中的分子轨道理论可以很好地解释电荷迁移光谱,但是对于激基复合物的生成和表征仍缺乏成熟的理论和方法体系.例如,什么结构类型的底物可与AA生成光激复合物?光激复合物内部的直接能量和电子转移机制是否具有普适性?都还有待进一步探究.

(4) 光化学法在水处理中的应用一直受限于水体的透光性差.随着对水处理回用率要求的提高,分质处理成为水处理领域的一种必然举措.水的分质处理为光化学技术提供了合适的应用场景.目前UV/双酮法对实际废水的处理效果评估仍处于实验室层面,需结合水的分质处理工艺,开展现场中试研究,为其真正的工程化应用提供理论与技术支持.

参考文献

- 1 Qu JH, Zhao JC, Ren NQ, Zhang XH, Hu HY, Yu HQ, Liu HJ, Wang ZW, Wu GX, Wu QY, Mu Y, Sheng GP, Li DP. *China Basic Science*, 2017, 19: 6–12 (in Chinese) [曲久辉, 赵进才, 任南琪, 张学洪, 胡洪营, 俞汉青, 刘会娟, 王志伟, 吴光学, 吴乾元, 穆杨, 盛国平, 李大鹏. 中国基础科学, 2017, 19: 6–12]
- 2 Wang L, Zhang Q, Chen B, Bu Y, Chen Y, Ma J, Rosario-Ortiz FL, Zhu R. *Water Res*, 2020, 174: 115605
- 3 Zhang W, Zhou S, Sun J, Meng X, Luo J, Zhou D, Crittenden J. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 7380–7389
- 4 von Gunten U. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 5062–5075
- 5 Rizzo L, Agovino T, Nahim-Granados S, Castro-Alferez M, Fernández-Ibáñez P, Polo-López MI. *Water Res*, 2019, 149: 272–281
- 6 Sun P, Zhang T, Mejia-Tickner B, Zhang R, Cai M, Huang CH. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5: 400–404

- 7 Zhang T, Huang CH. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 7579–7590
- 8 Chen S, Cai M, Liu Y, Zhang L, Feng L. *Water Res*, 2019, 150: 153–161
- 9 Rizzo L, Lofrano G, Gago C, Bredneva T, Iannece P, Pazos M, Krasnogorskaya N, Carotenuto M. *J Cleaner Production*, 2018, 205: 67–75
- 10 Ao XW, Eloranta J, Huang CH, Santoro D, Sun WJ, Lu ZD, Li C. *Water Res*, 2021, 188: 116479
- 11 Epstein SA, Tapavicza E, Furche F, Nizkorodov SA. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 9461–9477
- 12 Zeldes H, Livingston R. *J Chem Phys*, 1967, 47: 1465–1472
- 13 Antonov I, Voronova K, Chen MW, Sztáray B, Hemberger P, Bodi A, Osborn DL, Sheps L. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 5472–5490
- 14 Faust BC, Powell K, Rao CJ, Anastasio C. *Atmos Environ*, 1997, 31: 497–510
- 15 Zhang S, Liu X, Wang M, Wu B, Pan B, Yang H, Yu HQ. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 167–171
- 16 Yang M, Wu B, Li Q, Xiong X, Zhang H, Tian Y, Xie J, Huang P, Tan S, Wang G, Zhang L, Zhang S. *Chemosphere*, 2018, 194: 488–494
- 17 Wu B, Zhang L, Wei S, Ou'Yang L, Yin R, Zhang S. *J Hazard Mater*, 2020, 389: 121841
- 18 Wu B, Zhang G, Zhang S. *Water Res*, 2016, 101: 233–240
- 19 Wu B, Zhang G, Zhang L, Song X, Zhang S, Zhu BZ. *GeoChim CosmoChim Acta*, 2020, 281: 1–11
- 20 Wu B, Yu S, Zhang G, Zhang S, Shen P, Tratnyek PG. *J Hazard Mater*, 2020, 400: 123306
- 21 Wu B, Yin R, Zhang G, Yu C, Zhang S. *Water Res*, 2016, 105: 568–574
- 22 Liu X, Song X, Zhang S, Wang M, Pan B. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 7571–7577
- 23 Wang M, Liu X, Pan B, Zhang S. *Chemosphere*, 2013, 93: 2877–2882
- 24 Zhang G, Wu B, Zhang S. *Environ Pollution*, 2017, 225: 691–699
- 25 Chen Z, Song X, Zhang S, Wu B, Zhang G, Pan B. *Water Res*, 2017, 124: 331–340
- 26 Zhou S, Barnes I, Zhu T, Bejan I, Albu M, Benter T. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 7905–7910
- 27 Yoon MC, Choi YS, Kim SK. *Chem Phys Lett*, 1999, 300: 207–212
- 28 Yamabe S, Tsuchida N, Miyajima K. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 2750–2757
- 29 Xu S, Park ST, Feenstra JS, Srinivasan R, Zewail AH. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 6650–6655
- 30 Bhattacharjee A, Pemmaraju CD, Schnorr K, Attar AR, Leone SR. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16576–16583
- 31 Shemesh D, Gerber RB. *Dynamics of Photochemical Reactions of Organic Carbonyls and Their Clusters*. In: Brumer P, Rice SA, Dinner AR. *Advances in Chemical Physics*. New York: Wiley, 2016. 159: 1–22
- 32 Yang NC, Yang DDH. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 2913–2914
- 33 Dauben WG, Salem L, Turro NJ. *Acc Chem Res*, 1975, 8: 41–54
- 34 Sugden TM. *Photochemistry and Reaction Kinetics*. London: Cambridge University Press, 2010
- 35 Wagner PJ. *Acc Chem Res*, 1971, 4: 168–177
- 36 Wagner PJ, Frerking Jr. HW. *Can J Chem*, 1995, 73: 2047–2061
- 37 Nau WM, Scaiano JC. *J Phys Chem*, 1996, 100: 11360–11367
- 38 Turro NJ, Engel R. *J Am Chem Soc*, 1969, 91: 7113–7121
- 39 Gacoin P. *J Chem Phys*, 1972, 57: 1418–1425
- 40 Seiber RP, Needles HL. *J Appl Polym Sci*, 1975, 19: 2187–2206
- 41 Kaya K, Harshbarger WR, Robin MB. *J Chem Phys*, 1974, 60: 4231–4236
- 42 Dubois JT, Behrens H. *J Chem Phys*, 1968, 48: 2647–2650
- 43 Caro E, Grotewold J, Lissi EA. *J Chem Soc D*, 1969, 7: 318–319
- 44 Bayrakceken F. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2005, 61: 1069–1074
- 45 Cosa G, Scaiano JC. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8636–8637
- 46 Mattay J, Gersdorf J, Buchkremer K. *Chem Ber*, 1987, 120: 307–318
- 47 Manbeck KA, Boaz NC, Bair NC, Sanders AMS, Marsh AL. *J Chem Educ*, 2011, 88: 1444–1445
- 48 Verma PK, Koch F, Steinbacher A, Nuernberger P, Brixner T. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14981–14989
- 49 Squibb RJ, Sapunar M, Ponzi A, Richter R, Kivimäki A, Plekan O, Finetti P, Sisourat N, Zhaunerchyk V, Marchenko T, Journel L, Guillemin R, Cucini R, Coreno M, Grazioli C, Di Fraia M, Callegari C, Prince KC, Decleva P, Simon M, Eland JHD, Došlić N, Feifel R, Piancastelli MN. *Nat Commun*, 2018, 9: 63

- 50 Poisson L, Roubin P, Coussan S, Soep B, Mestdagh JM. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2974–2983
- 51 Coussan S, Manca C, Ferro Y, Roubin P. *Chem Phys Lett*, 2003, 370: 118–125
- 52 Verma PK, Steinbacher A, Koch F, Nuernberger P, Brixner T. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 8459–8466
- 53 Bell RP, McDougall AO. *Trans Faraday Soc*, 1960, 56: 1281–1285
- 54 Buschmann HJR, Dutkiewicz E, Knoche W. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chem*, 1982, 86: 129–134
- 55 Sandler I, Harper JB, Ho J. *J Chem Educ*, 2021, 98: 1043–1048
- 56 Miyata K, Nakashima K, Koyanagi M. *BCSJ*, 1989, 62: 367–371
- 57 Wardman P. *J Phys Chem Reference Data*, 1989, 18: 1637–1755
- 58 Zhang G, Xie M, Zhao J, Wei S, Zheng H, Zhang S. *Water Res*, 2021, 196: 117046
- 59 Sonntag C. *Free-radical-induced DNA Damage and Its Repair: A Chemical Perspective*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2006
- 60 Cai M, Sun P, Zhang L, Huang CH. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 14217–14224
- 61 Kim J, Du P, Liu W, Luo C, Zhao H, Huang CH. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 5268–5278
- 62 Bard A, Parsons R, Jordan J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: CRC Press, 1985
- 63 Chen Z, Jin J, Song X, Zhang G, Zhang S. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 10011–10018
- 64 Jin J, Chen Z, Song X, Wu B, Zhang G, Zhang S. *Chemosphere*, 2019, 223: 628–635
- 65 Jin J, Zhang S, Wu B, Chen Z, Zhang G, Tratnyek PG. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 11232–11239
- 66 Jiang B, Gong Y, Gao J, Sun T, Liu Y, Oturan N, Oturan MA. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 205–226
- 67 Yu P, Fu F, Sun G, Tang B. *Chemosphere*, 2021, 266: 128977
- 68 Nurjanah A, Rumhayati B, Wiryawan A. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2020, 833: 012029
- 69 Hasan F, Rocek J. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 6574–6578
- 70 Srinivasan KG, Rocek J. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 2789–2795
- 71 Kucharyson JF, Cheng L, Tung SO, Curtiss LA, Thompson LT. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 13700–13709
- 72 Mehrotra RC. *Pure Appl Chem*, 1988, 60: 1349–1356
- 73 Nakamura Y, Isobe K, Morita H, Yamazaki S, Kawaguchi S. *Inorg Chem*, 1972, 11: 1573–1578
- 74 Zhang R, Russo PA, Buzanich AG, Jeon T, Pinna N. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703158
- 75 Woolfolk LG, Geantet C, Massin L, Laurenti D, De los Reyes JA. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 201: 331–338
- 76 Lee J, Li Z, Zhu L, Xie S, Cui X. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 715–724
- 77 Semsarzadeh MA, Salehi H. *Eur Polym J*, 2000, 36: 1001–1010
- 78 Mofaddel N, Bar N, Villemin D, Desbène PL. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 380: 664–668
- 79 Buschmann HJ, Földner HH, Knoche W. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chem*, 1980, 84: 41–44
- 80 Iglesias E. *RSC Adv*, 2013, 3: 15192–15201
- 81 Cortney CH, Krishnan VV. *J Chem Educ*, 2020, 97: 825–830
- 82 Dong YN, Wei SS, Wu BD, Zhang SJ. *Environ Chem*, 2019, 38: 254–262 (In Chinese) [董越南, 魏士杰, 吴兵党, 张淑娟. 环境化学, 2019, 38: 254–262]
- 83 Wei SJ. Performance and structure-activity relationship of acetylacetone and its structural analogues for photochemical conversion of metal oxysalts and organic dyes (in Chinese). Master Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2020 [魏士杰. 乙酰丙酮及其结构类似物光化学转化金属酸盐及染料的性能与构效规律. 硕士学位论文. 南京: 南京大学, 2020]
- 84 Yang F, Sheng B, Wang Z, Xue Y, Liu J, Ma T, Bush R, Kušić H, Zhou Y. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124774
- 85 Wu BD. The photochemistry of aqueous acetylacetone and its roles in the transformation of contaminant (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2018 [吴兵党. 乙酰丙酮的液相光化学及其转化污染物的作用机制. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2018]
- 86 Zhu H, Han Y, Xu C, Han H, Ma W. *Sci Total Environ*, 2018, 637–638: 1108–1126
- 87 Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, Liang S, Wang XC. *Sci Total Environ*, 2014, 473–474: 619–641
- 88 Parra S, Sarria V, Malato S, Péringier P, Pulgarin C. *Appl Catal B-Environ*, 2000, 27: 153–168
- 89 Sarria V, Parra S, Adler N, Péringier P, Benitez N, Pulgarin C. *Catal Today*, 2002, 76: 301–315
- 90 Jin JY. Analysis of acetylacetone-involved quinone electron transfer processes and the corresponding environmental significance: taking the influence on cyanobacteria growth as an instance (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanjing: Nanjing University, 2020 [金吉媛. 乙酰丙酮参与

醌电子传递的过程解析及其环境意义——以抑制蓝藻生长为例. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2020]

- 91 Hang ZH. Simulation of the fate of acetylacetone in natural water with one-box (in Chinese). Bachelor Dissertation. Nanjing: Hehai University, 2020 [杭之昊. 利用One-Box Model模拟乙酰丙酮在天然水体中的归趋. 学士学位论文. 南京: 河海大学, 2020]

Diketone and UV based advanced oxidation/reduction technologies: molecular mechanisms and research advances

Guoyang Zhang, Bingdang Wu, Shujuan Zhang^{*}, Bingcai Pan

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023

*Corresponding author (email: sjzhang@nju.edu.cn)

Abstract: The practical application of most of the UV-based advanced oxidation/reduction technologies (AOTs) is still limited because of the poor selectivity of the reactive species in the UV-based AOTs and the inner filter effects caused by the complicated components in water. Recently, new photochemical techniques based on low molecular weight diketones have attracted much attention because of the higher selectivity and the stronger anti-interference ability. This review summarizes the current research progress on diketone-mediated photochemical processes, with the emphasis on the role of the enol tautomer in the electron/energy transfer. The characteristics of UV/diketone and its potential applications in water pollution control are preliminarily discussed. Moreover, the remaining questions in the current research on UV/diketones are analyzed, and the future research directions are proposed.

Keywords: electron transfer, complexation, photochemistry, advanced oxidation/reduction, diketone

doi: [10.1360/SSC-2021-0157](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0157)