文章编号: 1001-3555(2012)06-0560-06

磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂制备及催化降解 DMP

闫绍轩, 王何圆, 靳　松, 李乃瑄*
(天津理工大学 化学化工学院, 天津　300384)

摘　要: 采用超声辅助反向共沉淀法制得磁纳米 Fe_3O_4 颗粒, 然后以磁纳米 Fe_3O_4 颗粒为种子采用种子乳液聚合法制得羟基功能化的磁纳米复合物微球, 再以三聚氯氰为桥联剂键合氯化血红素制得磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂. 利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、配置积分球的紫外-可见(UV-Vis)分光光度计、透射电子显微镜(TEM)、热重分析仪(TGA)和振动样品磁强计(VSM)对催化剂进行了表征. 结果表明, 催化剂粒径大小为 10 ~ 12 nm, 粒度均一, 分散性好, 在 300 K 下具有一定顺磁性, 饱和磁化强度为 21.61 emu/g, 磁性物质含量为 52.50%. 催化剂在紫外光照和 H_2O_2 存在下对水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)有较高的氧化降解活性, 且重复使用效果较好.

关　键　词: 磁纳米复合物微球; 氯化血红素; 紫外光; 双氧水; 邻苯二甲酸二甲酯
中图分类号: O643.3　　**文献标识码:** A

邻苯二甲酸酯(PAEs)是环境激素类持久性有机污染物, 广泛存在于土壤、沉积物和环境水中[1], 一旦进入人体, 将干扰和降低人体免疫机能,导致性功能障碍、智力低下、甚至会诱发癌症. 我国环境监测总站已经将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)列入优先控制的有机污染物. 目前, PAEs 的处理技术有水解法、吸附法、生物法、化学法和组合工艺法等[2-6], 但这些方法存在能耗大、工艺复杂和维护管理费用高等问题. 金属卟啉能模拟生物氧化酶的催化过程完成特异性有机化学反应, 已经用于烃类的选择性催化氧化、新材料开发等领域, 但合成收率低、价格昂贵. 氯化血红素为高铁卟啉, 可以直接从动物血液中提取, 绿色安全易得, 作为仿细胞色素 P-450 单加氧酶类催化剂, 已用于催化 H_2O_2 氧化酚类化合物测定 H_2O_2 含量[7]. 但氯化血红素不溶于水, 在水中易于团聚而使催化活性下降, 且使用后悬浮在溶液中难于回收. 本文以羟基功能化 Fe_3O_4 纳米复合物微球为载体, 研制了磁微球负载型氯化血红素仿酶催化剂, 并以 DMP 为底物, 考察了其催化降解效率. 结果表明, 该催化剂在紫外光照下可以催化 H_2O_2 氧化降解水中 DMP, 其降解率在 6 h 时达到 99.49%; 利用外加磁场回收、重复使用 10 次后的降解率下降为 85.41%, 可以预见其在水处理方面具有良好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂

三氯化铁, 硫酸亚铁, 氨水, 盐酸, 苯乙烯单体(St), 过硫酸钾, 丙烯酸单体(AA), 十二烷基硫酸钠, 油酸, 四氢呋喃, 双氧水(1.0×10^{-3} mol · L^{-1}), 碳酸钠, 邻苯二甲酸二甲酯, N,N-二甲基甲酰胺(DMF),对苯醌(BQ), 硝酸银, 叔丁醇(TBA)以上试剂均为分析纯, 天津市江天统一科技有限公司;二乙烯基苯(DVB), 天津鹏达化工有限公司;三聚氯氰, 天津越过化工有限公司;氯化血红素, 天津市生命科学应用研究所;所有实验用水均为两次蒸馏水.

1.2 催化剂的制备及表征

磁纳米复合物微球的制备. 首先按照文献[8]采用超声辅助反向共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 微球. 再以 Fe_3O_4 磁性聚集体细乳液为种子, 按照文献[9]采用种子乳液聚合法制备羟基功能化磁纳米复合物微球.

负载氯化血红素仿酶催化剂的制备. 在三口烧瓶中加入 0.5 g 干燥的羟基功能化磁纳米复合物微球和溶解 1.0 g 三聚氯氰的 20 mL 四氢呋喃溶液, 在 4 ℃下搅拌 30 min;逐滴加入适量的 2.0 mol · L^{-1} 碳酸钠;先控制反应体系 pH = 3 ~ 4, 反应 2 h;

收稿日期: 2012-07-02; **修回日期:** 2012-10-25.
作者简介: 闫绍轩, 1989 年生, 男, 硕士研究生.
* 通讯联系人, 李乃瑄, 教授; Tel:022-60214259; E-mail:linx68@sina.com.

再控制反应体系 pH = 6 ~ 7，加入 0.5 g 氯化血红素，升温至 25 ℃，继续反应 2 h. 反应结束后用无水乙醇洗涤 3 ~ 5 次，70 ℃真空干燥 3 h，制得磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂.

负载氯化血红素仿酶催化剂的表征. 采用 NICOLET 370 型傅里叶变换红外光谱仪（美国 NICOLET 公司）对催化剂进行红外光谱分析；采用 U-3900H 型紫外-可见分光光度仪（日本 HITACHI 公司）测试分析催化剂的光吸收特性；采用 Philips Tacnai G2 F20 型透射电子显微电镜（荷兰 PHILIPS 公司）观测催化剂的形貌；采用 TGA Q50 型热重分析仪（美国 WATERS 公司）分析催化剂磁性物质含量；采用振动样品磁强计测试催化剂在 300 K 下的磁滞回线.

1.3 催化剂性能评价

实验室自制的箱式降解反应装置见图 1. 在夹套式石英降解反应器中加入一定浓度的 DMP 水溶液、一定量的催化剂和 H_2O_2，以 30 W 紫外灯为光源、反应液面距光源 5 cm，反应液厚度为 2 cm，在磁力搅拌下，每隔一定时间取样，采用 UV-Vis 法和 HPLC 法[10] 检测 DMP 降解效果. 根据不同时刻 DMP 的浓度计算降解率 D：

$$D = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\%$$

式中，c_0 为初始时刻 DMP 浓度，c_t 为降解 t 时刻后 DMP 浓度.

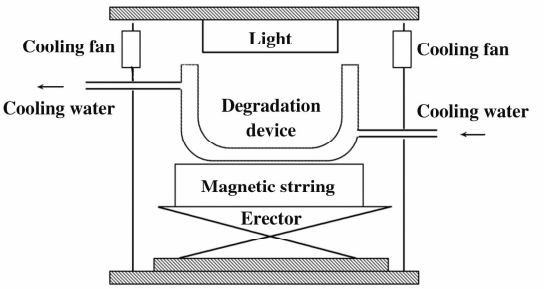

图 1 光催化反应装置

Fig. 1 Photocatalytic reaction equipment

实验结束后，用外磁场分离出催化剂，并用蒸馏水清洗 3 ~ 5 次，重复以上实验，考察催化剂的重复使用性能.

1.4 催化剂降解机理研究

根据文献[11]给出的金属卟啉光催化 H_2O_2 氧化降解机理，分别在催化降解 DMP 的溶液中加入 $\cdot O^{2-}$ 捕获剂 BQ、空穴捕获剂 DMF、电子捕获剂 $AgNO_3$ 和 · OH 捕获剂 TBA，按照 1.3 实验方法取样分析，考察催化降解机理.

2 结果与讨论

2.1 磁纳米复合物微球的 FT-IR 分析

如图 2，在 533.77 cm^{-1} 处的吸收峰对应为 Fe_3O_4 的特征峰（Fe—O 的弯曲振动）；1 399.48 ~ 1 457.85 cm^{-1}（苯环的骨架振动）、2 780.61 ~ 3 038.51 cm^{-1}（苯环上 CH 伸缩振动带）处吸收峰对应为苯乙烯的特征峰；在 1 720.57 cm^{-1} 处的强吸收峰对应为—C ═ O 的特征吸收峰，在 3 210.21 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为-OH 的特征吸收峰，表明磁纳米复合物微球中有羟基存在.

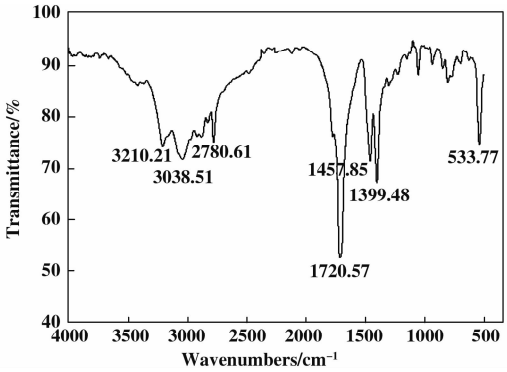

图 2 磁纳米复合物微球的 FT-IR 光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of magnetic nanocomposite microspheres

2.2 催化剂 UV-Vis 分析

如图 3 所示，氯化血红素和三聚氯氰的最大吸

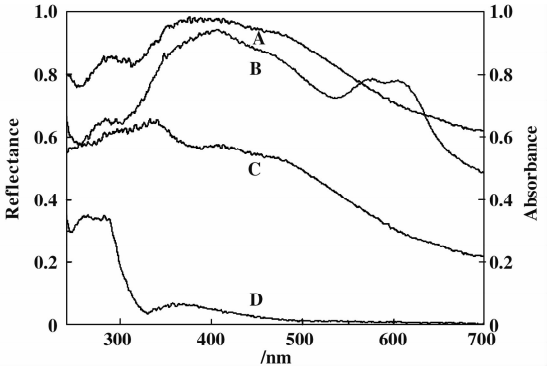

图 3 磁纳米复合微球（A）、催化剂（B）的 UV-Vis 漫反射光谱和氯化血红素（C）、三聚氯氰（D）在氨溶液中的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of magnetic nanocomposite microspheres (A), the catalyst (B) and UV-Vis absorption spectra of hemin (C), cyanuric chloride (D) in ammonia solution

收波长均处于近紫外区，磁纳米复合微球对500 nm以上光谱的吸收明显下降；而以三聚氯氰为桥联剂在磁纳米复合微球表面负载氯化血红素后在560～620 nm处出现一组新的吸收峰，推测其可能是复合微球表面的功能基团、三聚氯氰和氯化血红素形成的超共轭体系所产生的吸收峰.

2.3 催化剂TEM形貌观测

图4中A、B分别为催化剂在透射电子显微镜下不同放大倍数的TEM照片，从A图中可以看出，催化剂粒度为10～12 nm，尺寸分布比较均一，分散性良好；从B图中可以看出，催化剂具有多核结构，其中颜色较深、具有条纹晶格结构的是磁纳米Fe_3O_4颗粒，其中颜色较浅、厚度约为6～8 nm的壳层为氯化血红素层.

2.4 催化剂TGA分析

从图5中可以看出，催化剂有三个明显的失重区间，结合参考文献[9]分析可知，在20～166.84 ℃区间内为H_2O的失重，失重率为3.451%；在166.84～529.49 ℃区间内为聚苯乙烯和聚丙烯酸的失重，失重率为16.30%；在529.49～750.00 ℃区间内为氯化血红素的失重，失重率为27.75%. 故可计算得到催化剂中Fe_3O_4含量为52.50%，氯化血红素负载量为27.75%.

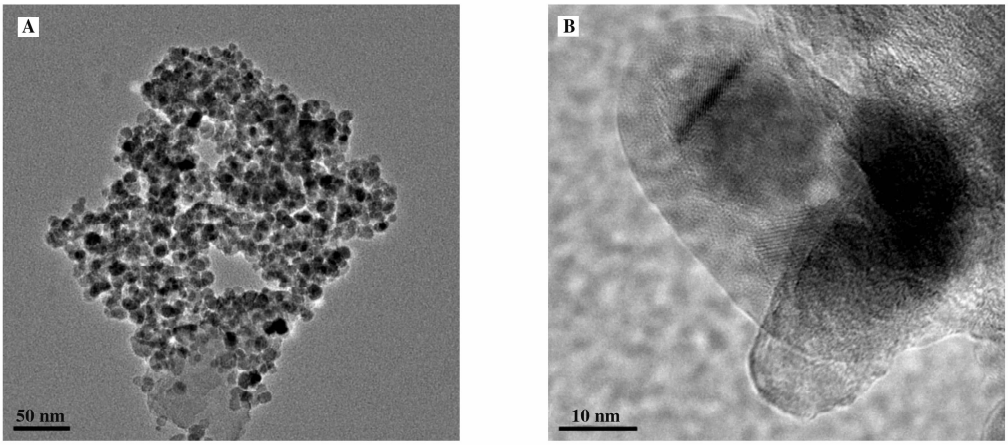

图4 不同放大倍数下催化剂的TEM图

Fig. 4 TEM images of the catalyst under different magnifications

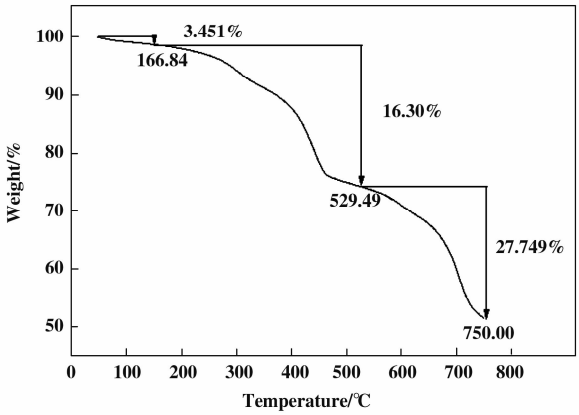

图5 催化剂的TGA图

Fig. 5 TGA of the catalyst

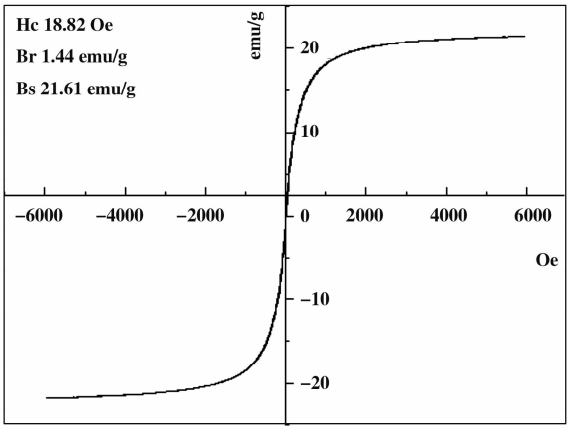

图6 300 K下催化剂的VSM图

Fig. 6 The catalyst by VSM at 300 K

2.5 催化剂VSM分析

如图6，催化剂的磁矫顽力(Hc)为18.82 Oe，剩磁(Br)为1.44 emu/g，饱和磁化强度(Bs)为21.61 emu/g. Hc和Br都较小，说明催化剂具有一定的顺磁性；Bs较大说明催化剂具有较强的磁性，可以方便地进行磁性分离和磁性导向.

2.6 催化剂性能评价

以 DMP 为样本，考察了磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂降解 PAEs 类有机污染物的效果；同时分别考察了磁纳米复合物微球、游离氯化血红素、紫外光和 H_2O_2 单独存在时对 DMP 的降解效果作为对照实验. 结果表明，复合微球、游离的氯化血红素对 DMP 无明显降解效果；紫外光、双氧水和催化剂在降解体系中相互协同作用才能有效降解 DMP，且在 UV-Vis 扫描范围内降解液中未产生新的吸收峰.

实验同时考察了 H_2O_2 加入量、溶液 pH、催化剂加入量、DMP 初始浓度对 DMP 降解效果的影响，结果见图 7. 其最佳降解条件是：H_2O_2 加入量为 0.4 mL、溶液 pH=6.0、催化剂加入量为 0.01 g、DMP 初始浓度为 1.0×10^{-4} mol · L^{-1}. 在最佳降解条件下，降解 1 h 后 DMP 降解率达 83.99%，降解 6 h 后降解率达 99.49%.

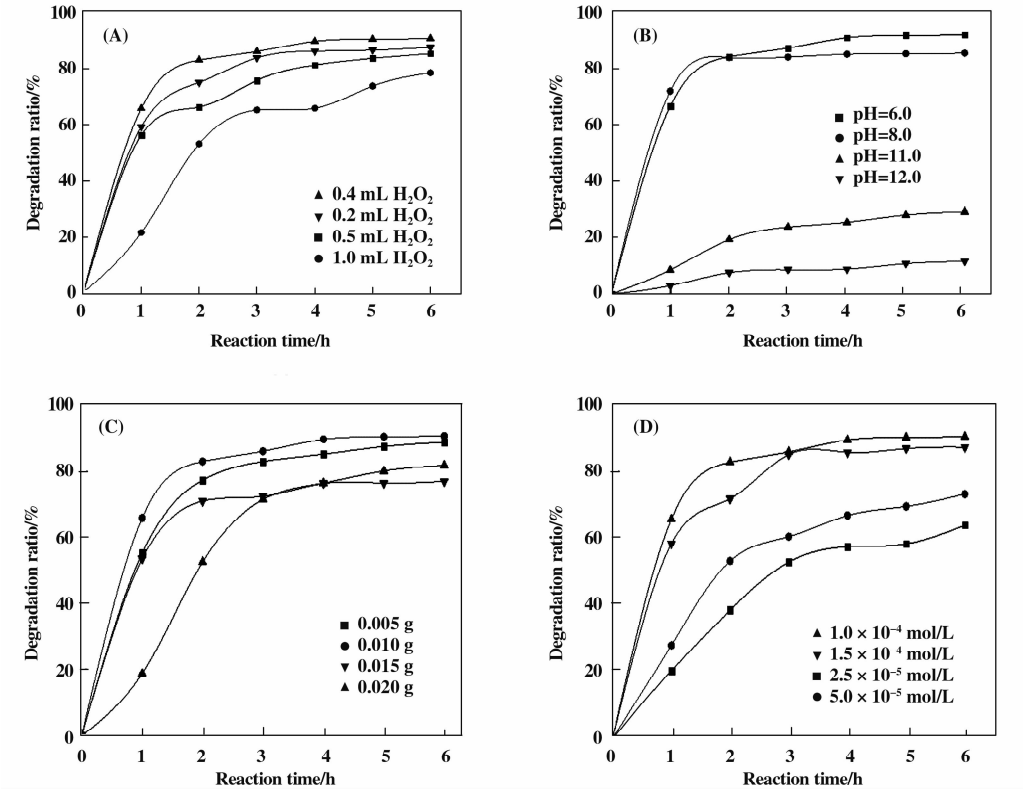

图 7　H_2O_2 加入量(A)、溶液 pH(B)、催化剂加入量(C)、DMP 初始浓度(D)对 DMP 降解率的影响

Fig. 7　The influence of DMP degradation ratio with different H_2O_2 amount (A), pH value (B), catalyst amount (C) and the initial concentration of DMP (D)

在最佳降解条件下，考察了催化剂降解水中 DMP 的动力学特征. 结果表明，在室温下，DMP 的浓度随时间的增加而降低，该降解过程基本符合一级反应动力学特征，动力学方程为：$\ln c_0/c_t = 0.3079t + 0.07089$，其表观一级反应速率常数为 0.3079，相关性系数 R^2 为 0.9274.

图 8 为在最佳降解条件下催化剂的重复使用次数对 DMP 降解率的影响. 结果表明，催化剂的降解效果随着重复使用次数的增加而缓慢降低，重复使用 10 次时降解率由初次使用的 99.49% 下降为 85.41%.

2.7 催化剂降解机理研究

由图 9 可知，加入 · OH 捕获剂 TBA 对降解速率的影响不大，加入前后的降解曲线无明显变化，这与大部分文献中所普遍给出的 · OH 降解机理[12]不符；而加入空穴捕获剂 DMF、电子捕获剂 $AgNO_3$、· O_2^- 捕获剂 BQ 后降解速率明显下降. 可见，空穴、电子和 · O_2^- 在 DMP 降解过程中均发挥

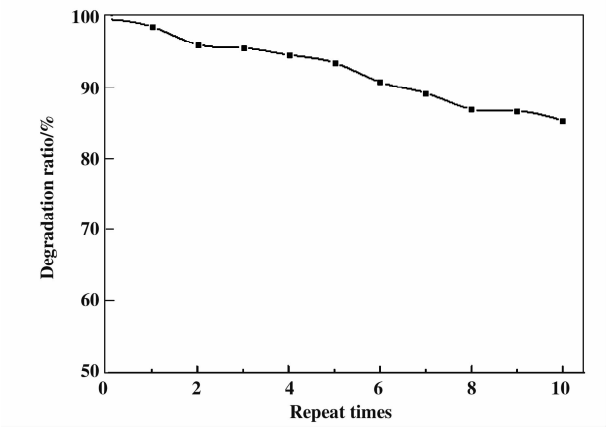

图8 催化剂的重复使用次数对 DMP 降解率的影响

Fig. 8 The influence of DMP degradation ratio with different repeat times of the catalyst

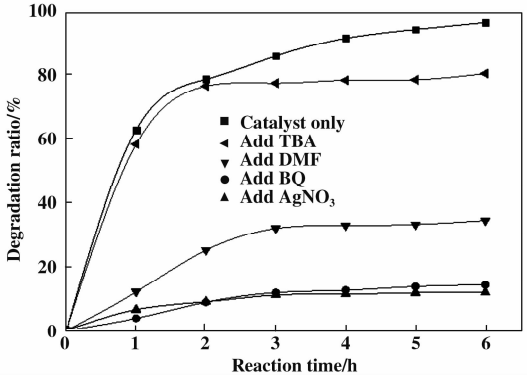

图9 加入不同捕获剂对 DMP 降解率的影响

Fig. 9 The influence of DMP degradation ratio with different trapping agent

一定作用，且任意一种被捕获后均会使 DMP 降解率大幅下降，推测该降解机理可能与细胞色素 P-450 单加氧酶的催化氧化机理类似，过程如下：

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow \cdot HO_2 + H^+ \quad (1)$$

$$\cdot HO_2 \rightarrow O_2 + H^+ \quad (2)$$

$$O_2 + e \rightarrow \cdot O_2^- \quad (3)$$

$$Fe(III)P + h\nu \rightarrow e + h^+(\text{空穴}) \quad (4)$$

$$Fe(III)P + e \rightarrow Fe(II)P \quad (5)$$

$$Fe(II)P + O_2 \rightarrow Fe(III)P\text{-}O_2^- \quad (6)$$

$$Fe(III)P\text{-}O_2^- + Fe(II)P \rightarrow Fe(III)P\text{-}O_2^{2-}\text{-}Fe(III)P \quad (7)$$

$$Fe(III)P\text{-}O_2^{2-}\text{-}Fe(III)P \rightarrow 2PFe(IV)=O \quad (8)$$

$$2PFe(IV)=O + DMP \rightarrow PFe(III)OH + \cdots CO_2 + H_2O \quad (9)$$

$$h^+ + e \rightarrow (\text{电子-空穴对复合})\text{能量辐射} \quad (10)$$

式中：P 表示氯化血红素

其中式(1)-(3)表示 H_2O_2 在紫外光激发下，经过一系列电子转移，产生 $\cdot O_2^-$. 式(4)-(10)表示氯化血红素在紫外光照下产生自由电子和空穴，Fe(III)P 首先获得一个电子，使 Fe 原子由+3 价还原为+2 价；Fe(II)P 与氧配位结合后生成超氧铁卟啉 $Fe(III)P\text{-}O_2^-$；一分子 $Fe(III)P\text{-}O_2^-$ 与一分子 Fe(II)P 生成过氧铁卟啉 $Fe(III)P\text{-}O_2^{2-}\text{-}Fe(III)P$，然后其继续断裂形成单氧铁卟啉 PFe(IV)=O，Fe 原子从+3 价氧化为+4 价；PFe(IV)=O 与 DMP 结合形成铁卟啉络合物 PFe(III)OH，Fe 原子从+4 价还原为+3 价. 综上可知 H_2O_2 和氯化血红素在紫外光的照射下产生了 $\cdot O_2^-$、空穴和 PFe(IV)=O 3 种具有氧化活性的物质，其中 PFe(IV)=O 氧化活性最高，在降解过程起主要作用；在这 3 种活性物质的协同作用下，DMP 可能逐步被降解为小分子烷烃、CO_2 和 H_2O.

3 结 论

利用实验室自制的磁纳米 Fe_3O_4 微球，制得尺寸均一、分散性良好、高饱和磁化强度的磁微球负载氯化血红素仿酶催化剂. 对其催化活性进行了研究，结果表明，在紫外光照射下，H_2O_2 加入量为 0.4 mL、溶液 pH=6.0、催化剂加入量为 0.01 g、DMP 初始浓度为 1.0×10^{-4} mol·L^{-1}、反应时间为 6 h 时，对水中 DMP 的降解率达到 99.49%，并且重复使用次数为 10 次时降解率仍达到 85.41%. 该催化剂对水中 DMP 有较好的催化降解效果，并且用外加磁场分离回收后的重复使用效果亦较好，在水处理方面可以预见有良好的应用前景.

参考文献：

[1] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, *et al*. The environmental fate of phthalate esters: a literature review [J]. *Chemosphere*, 1997, **35** (4): 667-749

[2] Thuren A, Sodergren A. Clean-up with sulphuric acid prior to gas chromatographic determination of phthalate esters [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1987, **28**: 309-315

[3] Catherine J, Salima, Hui Liua, *et al*. Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products [J]. *Carbohydr Polym*, 2010,

81：640-644

[4] Liang Dawei, Zhang Tong, He Jianzhong, *et al.* Phthalates biodegradation in the environment [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, **80**: 183-198

[5] Jude A, Onwudili, Paul T, *et al.* Hydrothermal oxidation of di-n-butylphthalate: product distribution and reaction mechanisms [J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**: 1528-1533

[6] Li Laisheng, Zhu Wanpeng, Zhang Pengyi, *et al.* TiO_2/UV/O_3 - BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water [J]. *Hazard Mater*, 2006, **128**: 145-149

[7] Chen Jin(陈 进), Sun Kai(孙 凯), Liu jiwei(刘继伟). Determination of H_2O_2 catalyzed by hemin as mimetic enzyme of peroxidase in aqueous-organic mixtures (血红素在水-有机溶剂两相体系中对过氧化氢的催化研究)[J]. *Sciencepaper Online*(中国科技论文在线), 2009, **4** (12): 919-929

[8] Wang Nan, Zhu Li Hua, Wang Da Li, *et al.* Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalyticr emval of organic pollutants with H_2O_2 [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, **17**: 526-533

[9] Xu yawen(徐雅雯), Xu Hong(徐 宏), Ding Weijie(丁玮洁), *et al.* Perparation and bio-application of monodisperse composite microspheres with high Fe_3O_4 content (高含量微米尺寸磁性复合微球的合成及其在化学发光免疫检测中应用初探)[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, **11** (11): 1340-1345

[10] Hong chunmiao(洪春苗), Yan shaoxuan(闫绍轩), Li naixuan(李乃瑄). Photocatalytic degradation of phthalic acid ester pollutants in water by double oxidants(双氧化剂光催化降解水中邻苯二甲酸酯类有机污染物)[J]. Environmental Protection Science (环境保护科学), 2012, **38** (1): 23-25

[11] Miao miao(苗 苗). 非常规技术合成铋系可见光催化剂及其性能研究. Master's dissertation of shanghai normal university(上海师范大学硕士论文)[D]. 2011

[12] Chen Y H, Chen L L, Shang N C. Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in an aqueous solution with Pt-doped TiO_2-coated magnetic PMMA microspheres [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172** (1): 20-29

Preparation of the Magnetic Nanocomposite Microsphere-Supported Hemin Mimetic Enzyme Catalyst and Its Application in the Degradation of DMP

YAN Shao-xuan, WANG He-yuan, JIN Song, LI Nai-xuan*

(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Tianjin University of Technology*, *Tianjin* 300384)

Abstract: Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared through the method of advanced ultrasound-assisted reverse co-precipitation, then hydroxyl-functionalized magnetic nanocomposite microspheres were prepared by way of seed emulsion co-polymerization utilizing Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as seeds, at last the magnetic nanocomposite microsphere-supported hemin mimetic enzyme catalyst was prepared by means of binding hemin to the above-mentioned magnetic nanocomposite microspheres using cyanuric chloride as the bridging agents. The catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), UV-visible (UV-Vis) spectrophotometer with the integrating sphere, transmission electron microscopy (TEM), thermo-gravimetric analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM). The result showed that the catalyst, with an average particle size of 10 ~ 12 nm, had a smooth granularity and good dispersibility and displayed some degree of paramagnetic behavior at 300 K, with the saturation magnetization and the magnetite nanoparticles content being 21.61 emu/g and 52.50% respectively. The catalyst, in the presence of ultraviolet light and H_2O_2, exhibited a high oxidative degradation activity for DMP in aqueous solution and still had a good effect after repeated use.

Key words: magnetic nanocomposite microspheres; hemin; ultraviolet light; hydrogen peroxide; dimethyl phthalate