

文章编号:1674-2869(2010)12-0023-04

纳米 Fe_3O_4 类酶催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化降解对硝基酚

江吉周, 邹 菁^{*}, 黄 蕾, 张远孝, 江海鹏

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:采用超声辅助反向共沉淀法制备了高活性的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒(Fe_3O_4 MNPs). 采用 XRD, FT-IR 和 Raman 等仪器对 Fe_3O_4 MNPs 的组成、结构进行了表征和研究. 以 Fe_3O_4 MNPs 为类酶催化剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 降解对硝基酚的优化条件为: 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对硝基酚溶液, 在 $\text{pH} = 3.8$, Fe_3O_4 MNPs 用量为 0.9 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为 6.3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 无需超声、紫外光照和 Gamma 辐射的条件下, 30 min 后其降解率达到 97% 以上.

关键词: Fe_3O_4 MNPs; 反向共沉淀法; 对硝基酚; 类酶催化剂

中图分类号: X592

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.006

0 引 言

对硝基酚(p-Nitrophenol, p-NP)是一种重要的化工原料, 广泛应用于医药, 农药, 炸药, 染料等方面; 是典型的难降解、持久性有机化合物, 已被美国环境保护局列为优先有毒废弃污染物之一^[1-2]. 目前, 对于有毒污染物的处理一般采用生物降解法、吸附法、化学法、光解法、电化学^[3]等无害化处理技术. 其中吸附法是广泛应用的方法之一, 据文献报道, 聚苯胺纳米管^[4]、活性碳^[5]、摩洛哥粘土^[6]和红土^[7]等材料能很好的吸附废水中的有毒污染物, 但毒物质未彻底的被降解和矿化; Fenton 反应是处理生物难降解的有毒有机污染物的经典方法, 罗玮^[8]等研究了利用 Fenton 反应降解甲基橙, 其降解率在 80% 以上. 然而由 H_2O_2 - $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 组成的(类)Fenton 体系要求 pH (2~3) 值较低, 反应后因 pH 值升高又会形成大量难处理的含铁沉淀, 给污水处理带来诸多不便^[9]. 对硝基酚由于强毒性, 其废水难以用传统的生物方法进行处理, 近年来, 采用高级氧化联用技术处理此类污水的研究已有报道, 如: 利用 UV/ Fe^{3+} 联合电催化、UV/ H_2O_2 、 O_3 /UV、US/Fenton 和 UV/ $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{H}_2\text{O}_2$ 等^[10-11] 技术对含对硝基酚的废水进行处理, 效果较好; 还有文献^[12-13] 报道, 在纳米 TiO_2 或 H_2O_2 存在的条件下, Gamma 射线都能诱导催化降解对硝基酚, 其降解较完全. 然而

这些方法能耗高, 条件较为苛刻, 不适合大规模废水的处理. 本研究利用 Fe_3O_4 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系产生的强氧化性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基降解对硝基酚污染物, 在室温下, 无需超声、紫外光照和 Gamma 辐射, 30 min 后其降解率达 97% 以上, 实现了高效, 节能, 环保地降解对硝基酚.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器: 日本电子 X 射线衍射仪(型号: XD-5A); 美国惠普紫外可见分光光度计(型号: HP-8452A); 美国傅立叶变换红外光谱仪(型号: Nicolet 6700); 美国显微激光拉曼光谱仪(型号: DXR); 昆山数控超声波清洗器(KQ-5200DE 型); 真空干燥箱(DZF-1B 型); 江苏国华水浴恒温振荡器(THZ-82 型); 德国超纯水系统(Sartorius arium).

主要试剂: 七水合硫酸亚铁; 氯化高铁; 质量分数为 25% 的氨水; 过硫酸钠; 对硝基酚. 所用试剂均为国药集团化学试剂有限公司产品, 分析纯. 实验用水均为超纯水.

1.2 纳米 Fe_3O_4 类酶催化剂的制备

纳米 Fe_3O_4 采用超声辅助反向共沉淀法制备^[14]. 准确称取适量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和等物质的量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 50 mL 的烧杯中, 加适量的 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 30 mL 的超纯水, 搅拌使其完全溶解. 准确移取适量质量分数为 25% 的 $\text{NH}_3 \cdot$

收稿日期: 2010-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(NO. 21077037); 湖北省自然科学基金(NO. 2009 CDB078)

作者简介: 江吉周(1985-), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生. 研究方向: 纳米材料的制备及其在环境分析中的应用.

指导老师: 邹 菁, 教授, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向: 纳米材料的制备及应用, 环境及材料分析. * 通信联系人

H₂O 和 30 mL 的超纯水于 250 mL 的锥形瓶中均匀密封。将其置于超声波仪器中,水浴温度为 60 ℃,将 Fe 的混合液逐滴加入到氨水中,继续在 60 ℃ 超声下反应 30 min。反应完后,取出锥形瓶自然冷却至室温,用磁分离法将黑色悬浮液固液分离后,超纯水洗涤多次,直至上清液为中性。将得到的纳米 Fe₃O₄ 颗粒分散在超纯水中保存备用。

1.3 产物的表征

Fe₃O₄ MNPs 物相组成采用 X 射线衍射仪分析,Cu 靶,K α 射线,管压为 40 kV,管电流 30 mA,步宽 0.01°,扫描速度为 1°/min,扫描范围 $2\theta = 15^\circ \sim 85^\circ$ 。其红外吸收在傅立叶变换红外光谱仪上分析;拉曼光谱在美国 DXR 型显微激光拉曼光谱仪上测定,扫描范围 50~3 500 cm⁻¹。

1.4 Fe₃O₄ MNPs-Na₂S₂O₈ 催化降解对硝基酚

将 50 mL 10 mg · L⁻¹ 对硝基酚溶液,加入 0.9 g · L⁻¹ 的悬浮液(pH=3.8)置于 150 mL 的锥形瓶中,在水浴恒温振荡器中振荡约 15 min,然后快速加入 0.075 g Na₂S₂O₈,继续振荡。定时取样,将样品 pH 值调节到 11 左右,样品经超强力磁铁分离后,取上清液测其在最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 398$ nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄ MNPs 的 XRD 表征

由 XRD(图 1)谱图可知,样品的主要特征衍射峰对应 2θ (18.4°,30.2°,35.6°,43.2°,53.6°,57.1°,62.6°,74.2°)的 d 值与 JCPDS 标准卡(19~629)相吻合,且峰形尖锐,无杂质峰,可确认样品为晶化度高、纯的反尖晶石相的四氧化三铁纳米颗粒。样品的晶粒径通过 Scherrer 公式计算: $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$,其中 λ 是 X 射线的波长(取 0.154 18 nm), K 为形状因子,在此取 0.89, θ 是衍射角, β 为衍射峰的宽化值,计算出样品的平均粒径约为 21.5 nm。

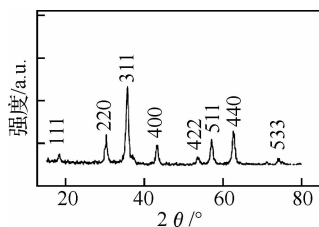


图 1 纳米 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Fe₃O₄ MNPs

2.2 Fe₃O₄ MNPs 的 FT-IR 和 Raman 表征

Fe₃O₄ MNPs 的红外光谱图中(图 2),3 434 cm⁻¹和 1 600 cm⁻¹处附近出现的强吸收峰为

Fe₃O₄ MNPs 表面吸附的水分子的 O—H 伸缩振动吸收和变形振动吸收,在 586 cm⁻¹处的吸收峰为 Fe—O 键的特征吸收峰,与文献[15]报道相符。

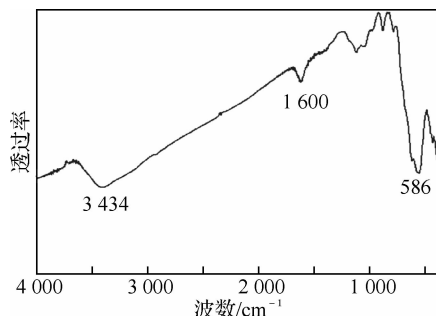


图 2 Fe₃O₄ MNPs 的傅里叶红外吸收谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of Fe₃O₄ MNPs

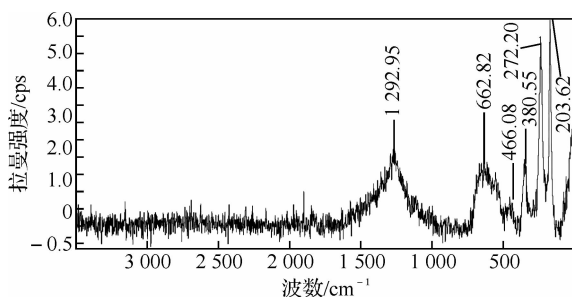


图 3 Fe₃O₄ MNPs 的拉曼吸收谱图

Fig. 3 Raman spectrum of Fe₃O₄ MNPs

文献[16]报道 Fe₃O₄ 晶体具有尖晶石型结构,由氧离子形成面心立方晶格,属 O_h 空间群,正则分析应有 3 个 T_{2g},1 个 A_{1g} 和 1 个 E_g 拉曼振动模,分别对应于微米级的 Fe₃O₄ 的 Raman 光谱在 195~235 cm⁻¹、400~465 cm⁻¹、525~565 cm⁻¹、660~670 cm⁻¹ 和 265~363 cm⁻¹ (均为理论计算值)等处存在 5 个特征散射峰[17]。样品的 Raman 图谱(图 3)表明,1 292.95 cm⁻¹ 处的散射峰对应于 Fe₃O₄ 的特征散射峰的倍频峰;与微米级的 Fe₃O₄ 相比,样品的 Raman 散射峰向低波数移动,在 662.82 cm⁻¹、466.08 cm⁻¹ 出现 Fe₃O₄ 的宽化特征散射峰,在 272.20 cm⁻¹ 和 203.62 cm⁻¹ 处出现 Fe₃O₄ 的特征散射峰,分别对应于 A_{1g}、T_{2g}(2),E_g 和 T_{2g}(1)拉曼振动模。样品 Raman 光谱的这种频移和振动模的宽化反映了纳米材料在拉曼散射中表现出的量子尺寸效应,是微粒纳米化的典型特征[18]。

2.3 影响对硝基酚降解反应的因素

2.3.1 Fe₃O₄ MNPs 用量的影响 在 Na₂S₂O₈-Fe₃O₄ 体系中,当其它条件一定,加入不同量的 Fe₃O₄ MNPs 颗粒时,对硝基酚的降解情况如图 4 所示。随着纳米 Fe₃O₄ 用量的增加,对硝基酚的降解率逐渐增大,这说明了纳米 Fe₃O₄ 对对硝基酚

的降解起着重要的作用,同时证实了在降解过程中,纳米 Fe_3O_4 具有类酶催化作用,加速了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的分解,从而使降解率增大.但当纳米 Fe_3O_4 的用量在 $0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后进一步增加时,降解基本达到平衡,降解率不再提高,所以实验中选择 Fe_3O_4 MNPs 的用量为 $0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

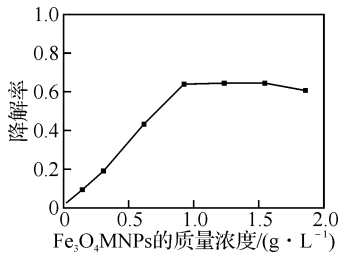


图 4 Fe_3O_4 MNPs 用量对降解率的影响

Fig. 4 Effect of Fe_3O_4 MNPs loading on the degradation rate

2.3.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的用量的影响 50 mL $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基酚溶液,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系中,当其它条件一定,加入不同量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,30 min 后取样测定对硝基酚剩余浓度,结果如图 5 所示.结果表明,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0\sim 6.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对硝基酚降解率随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加而增大.但当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度进一步增加时,降解基本达到平衡,降解率也不再提高.而不加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 时,纳米 Fe_3O_4 对对硝基酚的吸附率为 6.40% .

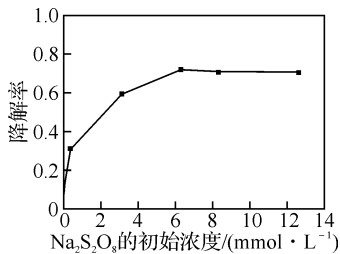


图 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对降解率的影响

Fig. 5 Effect of different $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentrations on degradation rate

2.3.3 振荡对降解率的影响 在实验过程中,分别进行了振荡与不振荡纳米 Fe_3O_4 与对硝基酚的混合溶液,再加入氧化剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行降解反应,发现这两组实验的降解率有较大差别.结果表明:振荡约 15 min 后,对硝基酚的降解率高达 97% ;而不振荡时,对硝基酚的降解率仅为 60% 左右.说明振荡加强了对硝基酚在纳米 Fe_3O_4 表面的富集,有助于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与对硝基酚的充分接触,从而快速地降解对硝基酚.

2.3.4 溶液初始 pH 值的影响 溶液 pH 值对对硝基酚氧化降解的影响如图 6 所示.从图中可以看出,过强的酸性或者过强的碱性初始 pH 值均

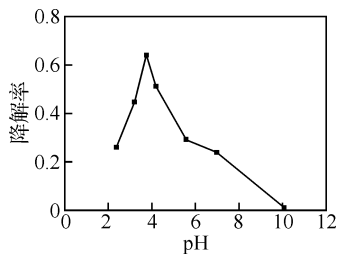


图 6 溶液初始 pH 对降解率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the degradation rate 不利于对硝基酚的降解.当 pH 较小时,溶液显强酸性,纳米 Fe_3O_4 颗粒被溶解,未能起到类酶催化作用,从而使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的分解速率下降,此时对硝基酚降解率明显下降.强碱条件下,对硝基酚降解产生的 CO_2 在溶液中转化为 CO_3^{2-} , HCO_3^- ,而它们对硫酸根离子自由基起着清除作用,因此随反应进行, CO_3^{2-} , HCO_3^- 量也会增加,从而使对硝基酚降解速率减缓^[19].在该体系中溶液的最佳 pH 值为 3.8.

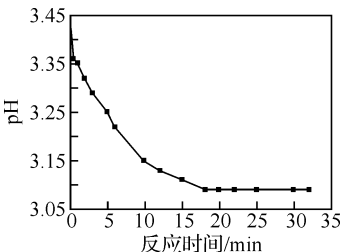


图 7 降解反应中溶液的 pH 变化

Fig. 7 Changes in pH of solution under the degradation process

2.4 降解过程中溶液的 pH 值变化

已有文献[10,19]报道对硝基酚在氧化过程中先生成一系列的中间产物,最后矿化为 CO_2 , H_2O , NO_3^- 及有机酸.降解反应中溶液的 pH 变化如图 7 所示,对硝基酚氧化开始时生成了以较强酸性的 HNO_3 和 HNO_2 为主的一些酸性产物,使体系的 pH 值下降较多,随后 pH 值变化很小,说明溶液中存在某种酸碱缓冲体系.

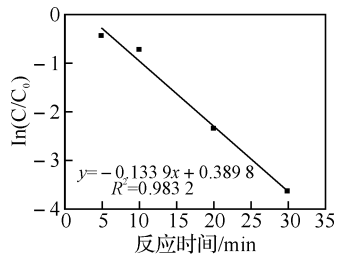


图 8 $\ln(C/C_0) - t$ 的线性拟合直线

Fig. 8 Fitting a straight line of $\ln(C/C_0) - t$

2.5 对硝基酚催化降解的动力学研究

对初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚的类酶催化反应以 $\ln(C/C_0)$ 对时间 t 拟合可得到直线

关系,其相关系数大于 0.98,线性关系良好,表明类酶催化降解对硝基酚的反应符合准一级反应动力学方程。

3 结 语

a. 利用超声辅助反向共沉淀法,在绿色环保的条件下快速简便的制备了高活性的纳米 Fe_3O_4 。

b. 在室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3.8$, Fe_3O_4 MNPs 用量 $0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量 $6.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基酚溶液催化氧化,反应 30 min 后降解率达到 97% 以上;并且催化氧化过程符合准一级反应动力学方程。

c. 该催化氧化反应是在室温下进行,反应条件简单,无需超声、紫外光照和 Gamma 辐射,对设备要求简单,而且非常环保,节约能源,有利于工业化,在处理含对硝基酚废水方面有重要的应用价值。

参考文献:

- [1] Fu Dong Mei, Peng Yan Rong, Liu Ren Hua, et al. Concurrent destruction strategy: NaNO_2 -catalyzed, trichlorophenol-coupled degradation of p-nitrophenol using molecular oxygen[J]. Chemosphere, 2009, 75: 701 - 706.
- [2] EPA, 2008, Water Quality Standards Database. EPA Numeric Criteria Report. http://iaspub.epa.gov/waters10/rpt_epa_num_criteria_run_report.
- [3] 魏毅,汤亚飞,明勇. 活性炭载 Fe^{2+} 三维电极法处理染料废水[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(9): 35 - 37.
- [4] Mohamad M A, Ahmed A E. Adsorption of Cationic Dye (Methylene Blue) from Water Using Polyaniline Nanotubes Base[J]. J Phys Chem C, 2010, 114: 14377-14383.
- [5] Yogesh C, Sharma, Uma. Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon[J]. J Chem Eng Data, 2010, 55: 435 - 439.
- [6] Mouzdahir Y E, Elmchaouri A, Mahboub R, et al. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions on a Moroccan Clay[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52: 1621 - 1625.
- [7] Gupta V K, Suhas, Imran Ali, et al. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 1740 - 1747.
- [8] Luo Wei, Abbas M E, Zhu Li Hua. Rapid quantitative determination of hydrogen peroxide by oxidation decolorization of methyl orange using a

Fenton reaction system[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 629: 1 - 5.

- [9] 王楠,王明琼,朱丽华,等. 超声强化纳米 Fe_3O_4 类酶催化 H_2O_2 氧化降解 RhB, 持久性有机污染物论坛 2009 暨第四届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C]. 清华大学持续有机物污染物研究中心, 2009: 122 - 123.
- [10] Zhou Ming Hua, Lei Le Cheng. An improved UV/ Fe^{3+} process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation [J]. Chemosphere, 2006, 63: 1032 - 1040.
- [11] Pradhan A A, Gogate P R. Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173: 517 - 522.
- [12] Yu Shao Qing, Hu Jun, Wang Jian Long. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO_2 nanoparticles[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79: 1039 - 1046.
- [13] Yu Shao Qing, Hu Jun, Wang Jian Long. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177: 1061 - 1067.
- [14] Wang Nan, Zhu Li Hua, Wang Da Li, et al. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17: 526 - 533.
- [15] Chamritski I, Burns G. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 4965 - 4968.
- [16] Faria D L A, Venancio S S, Oliveira M T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. J Raman spectrosc, 1997, 28: 873 - 878.
- [17] Gasparov L V, Rowan A D, Patterson C H. Hybrid density functional theory applied to magnetite: Crystal structure, charge order, and phonons[J]. Phys Rev B, 2009, 79(20): 205103: 1 - 18.
- [18] 胡涛,路欣,阎研,等. 用纯铁氧化法生长的铁氧化物样品的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24: 1072 - 1074.
- [19] 张文兵,贤明,博家漠,等. UV/ H_2O_2 降解水中硝基酚及影响因素[J]. 环境科学研究, 2001, 14(6): 9 - 15.

(下转第 31 页)