

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810103222.0

[51] Int. Cl.

*B01J 23/745 (2006.01)*

*B01J 23/94 (2006.01)*

*C02F 1/70 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年10月7日

[11] 公开号 CN 101549294A

[22] 申请日 2008.4.2

[21] 申请号 200810103222.0

[71] 申请人 中国科学院生物物理研究所

地址 100101 北京市朝阳区北沙滩大屯路15号

[72] 发明人 阎锡蕴 张锦彬 高利增 杨东玲  
冯 静

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王 旭

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

[54] 发明名称

用于有机污染物处理的磁性纳米材料

[57] 摘要

本发明发现磁性纳米材料具有催化  $H_2O_2$  产生大量羟基自由基的能力，可被广泛应用于环境中多种有毒有害物质的处理中。例如，可以利用磁性纳米材料氧化污水中的苯酚，最终清除率可以达到95%以上。本发明为有机污染物的降解提供了新试剂和新方法。与传统的 Fenton 试剂和过氧化物酶催化方法相比，磁性纳米材料具有成本低廉，易于制备，稳定性高，无二次污染以及可回收反复使用的优点。磁性纳米材料的新功能的发现将在污水处理等方面具有巨大的应用价值。

1. 磁性纳米材料作为氧化还原反应催化剂的应用，其催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基。
2. 根据权利要求 1 所述的应用，将磁性纳米材料用于有机污染物的处理。
3. 根据权利要求 2 所述的应用，其中将磁性纳米材料用于有机废水处理，染料废水脱色，杀菌灭藻，有毒化合物降解，或有机农药氧化。
4. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的应用，其中所述的磁性纳米材料包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒。
5. 一种将磁性纳米材料用于有机污染物处理的方法，包括以下步骤：  
在  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液的存在下，磁性纳米材料催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基，该羟基自由基将有机污染物氧化和/或降解。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述的磁性纳米材料包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为 0.3mmol/L 至 960mmol/L，并且在 pH 2.5-3.5 和 4-95°C 的条件下进行反应。
8. 根据权利要求 5-7 中任何一项所述的方法，其中所述的有机污染物是苯酚。
9. 一种回收用于有机污染物处理的磁性纳米材料的方法，该方法包括通过使用磁铁或离心回收磁性纳米材料。
10. 一种再生用于有机污染物处理的磁性纳米材料的方法，该方法包括以下步骤：将回收的磁性纳米材料用去离子水重悬、超声、洗涤，以再生其催化活性。

## 用于有机污染物处理的磁性纳米材料

### 技术领域

本发明属于纳米材料学和环境科学领域。具体而言，本发明涉及磁性纳米材料作为氧化还原反应催化剂的应用，以及将其应用到有机污染物处理中的方法。

### 背景技术

苯酚及其类似物是工业废水中常见的有机污染物，毒性大且不易被环境中的微生物降解。目前常见的处理方法有物理吸附法、化学氧化法和生物降解法。其中利用 Fenton 催化原理，对苯酚及其类似物进行化学氧化是目前研究的最多且应用最广泛的一种方法。

Fenton 催化法具有作用底物广泛、成本低廉、工艺简单的优点，但其反应产物中含有大量的铁离子及有毒污泥，需要进一步的处理工艺。为此，人们研究了多种改良的 Fenton 反应以求克服上述缺点。例如利用惰性树脂或 Nafion 作为 Fenton 试剂的载体，从而实现固相化，减轻铁离子的二次污染问题。又如利用铁的氧化物或与镍、锌元素的螯合物作为固相的 Fenton 催化剂。这些方法仍存在催化效率不够高，需要外加辅助（如紫外线照射）的不足。

为了提高反应的催化效率，人们也尝试使用具有更高催化活性的蛋白酶来催化苯酚等污染物的降解。辣根过氧化物酶是研究的最多的一种，且具有很好的催化效率。不过由于蛋白质稳定性差，在自然环境中极易变性和失活，再加上成本高昂难以大规模提取，酶催化方法至今仍停留在实验室研究中，未能广泛应用。

### 发明内容

发明人发现磁性纳米材料可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基，而后者

可以进一步氧化多种底物。基于上述发现，本发明将磁性纳米材料用作氧化还原反应的催化剂，并将其应用到有机污染物处理中。

因此，本发明提供以下：

- (1) 磁性纳米材料作为氧化还原反应催化剂的应用，其催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基。
- (2) 根据上面 (1) 所述的应用，将磁性纳米材料用于有机污染物的处理。
- (3) 根据上面 (2) 所述的应用，其中将磁性纳米材料用于有机废水处理，染料废水脱色，杀菌灭菌，有毒化合物降解，或有机农药氧化。
- (4) 根据上面 (1) - (3) 中任何一项所述的应用，其中所述的磁性纳米材料包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒。
- (5) 一种将磁性纳米材料用于有机污染物处理的方法，包括以下步骤：在  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液的存在下，磁性纳米材料催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生自由基，该自由基将有机污染物氧化和/或降解。
- (6) 根据上面 (5) 所述的方法，其中所述的磁性纳米材料包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒。
- (7) 根据上面 (6) 所述的应用，其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  在反应混合物中的浓度为  $0.3\text{mmol/L}$  至  $960\text{mmol/L}$ ，并且在  $\text{pH } 2.5-3.5$  和  $4-95^\circ\text{C}$  的条件下进行反应。
- (8) 根据上面 (5) - (7) 中任何一项所述的方法，其中所述的有机污染物是苯酚。
- (9) 一种回收用于有机污染物处理的磁性纳米材料的方法，该方法包括通过使用磁铁或离心回收磁性纳米材料。
- (10) 一种再生用于有机污染物处理的磁性纳米材料的方法，该方法包括以下步骤：将回收后的磁性纳米材料用去离子水重悬、超声、洗涤，以再生其催化活性。

本发明将磁性纳米材料用作氧化还原反应的催化剂，利用其催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基的性质，应用于有机污染物的处理，从而丰富了磁性纳

米材料的功能和应用范围,例如用于处理含酚废水。而且,本发明通过研究 pH、温度、底物浓度、反应时间及回收再生对催化效率的影响,确定了将磁性纳米材料具体应用于催化苯酚降解的最适反应条件。与传统的方法相比,磁性纳米材料具有成本低廉、催化效率高、热稳定性好、无二次污染以及可回收反复使用的优点。

### 附图说明

图 1. 磁性纳米材料可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基。A. 电子自旋共振法(ESR)检测磁性纳米材料催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基的信号。B. 不同反应时间的  $\cdot\text{OH}$  自由基信号强度。

图 2. 磁性纳米材料在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时,可以催化苯酚的降解。苯酚浓度用 4-氨基安替吡啉(4-aminoantipyrine, 4-AAP)显色法检测。A. 苯酚的浓度随着反应的进行迅速降低。B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒都可以催化苯酚的降解。

图 3. 底物浓度变化对磁性纳米材料催化效率的影响。A.  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的影响。B. 苯酚浓度的影响。MNP 指  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒,HRP 指辣根过氧化物酶作对照。

图 4. 磁性纳米材料浓度对催化效率的影响。

图 5. 反应条件对磁性纳米材料催化效率的影响。A. 溶液 pH 值的影响。B. 反应温度的影响。

图 6. 磁性纳米材料与辣根过氧化物酶的热稳定性比较。MNP 指  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒,HRP 指辣根过氧化物酶作对照。

图 7. 磁性纳米材料的回收与再生。

### 具体实施方式

**实施例 1. 磁性纳米材料可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基。**

试剂: 5,5'-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) 购自 Sigma-Aldrich Inc (USA). 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料(氨水,六水合氯化铁),均购自北京化学试剂公司。使用的磁性纳米材料是由水热法合成(参见 Ma, M., *et al. J Magn Mater*, **268**, 33 (2004)和 Sun, Y.-k., *et al.*

*Colloids and Surfaces A*, **245**, 15 (2004))。

**方法：**取 12 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），加入 125 $\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中，加入 4 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 1 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。在不同的反应时间，取出 40 $\mu\text{l}$  反应产物与 10 $\mu\text{l}$  DMPO（500mM）混合，用 ESR 测定溶液中的  $\cdot\text{OH}$  自由基含量。

**结果：**当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料和  $\text{H}_2\text{O}_2$  两者都存在时，ESR 可以检测到很强的  $\cdot\text{OH}$  自由基信号，没有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料时检测不到自由基（图 1A）。表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生大量的  $\cdot\text{OH}$  自由基。反应产生的自由基可以进一步氧化其它物质，比如苯酚。另外，在多个时间点的测量结果表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生自由基是一个持续的反应，即使在反应 3 小时后仍能检测到较强的信号（图 1B）。

### 实施例 2. 磁性纳米材料可催化苯酚的降解。

**试剂：**30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料（氨水，六水合氯化铁）均购自北京化学试剂公司。使用的磁性纳米材料是由水热法合成(参见 Ma, M., *et al. J Magn Mater*, **268**, 33 (2004)和 Sun, Y.-k., *et al. Colloids and Surfaces A*, **245**, 15 (2004))。

**方法：**取 12 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米材料（粒径 13nm），分别加入 125 $\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中，加入 4 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 1 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。在不同的反应时间，取出 2 $\mu\text{l}$  反应产物与 78 $\mu\text{l}$   $\text{NaHCO}_3$ （0.25M）混合后加入 96 孔 ELISA 板。然后加入 10 $\mu\text{l}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ （83.4mM，溶于 0.25M  $\text{NaHCO}_3$  溶液）和 10 $\mu\text{l}$  4-AAP（20.9mM，溶于 0.25M  $\text{NaHCO}_3$  溶液）显色。用 Bio-Rad 550 酶标仪在波长 490nm 读数。苯酚的浓度与吸光值成正比。

**结果：**在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒催化的反应中，490nm 的吸光值在反应最初的 30 分钟内急剧下降，至 120 分钟左右逐渐稳定，显示反应基本完成，90% 以上的苯酚都被降解（图 2A），且  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米颗粒也可以催化苯酚的降解（图 2B）。

### 实施例 3. $\text{H}_2\text{O}_2$ 调节 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米材料催化效率

**试剂:** 辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, HRP, EC 1.11.1.7, >300 units/mg), 购自 Sigma-Aldrich Inc. (USA)。30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉(4-AAP)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、铁氰化钾( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法:** 取  $12\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料(粒径 13nm), 加入  $125\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中, 然后加入  $4\mu\text{l}$  苯酚(100mM, 溶于水)。另外取  $1.5\mu\text{g}$  HRP 加入  $125\mu\text{l}$  Tris-HCl 缓冲液中(0.1M, pH 8.0), 然后加入  $4\mu\text{l}$  苯酚(100mM, 溶于水)。向各平行反应中加入  $0.01\mu\text{l}$  至  $16\mu\text{l}$  不等的 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 反应 3 小时。取  $2\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组(不加磁性纳米材料)残留苯酚浓度的比较, 可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。

**结果:** 磁性纳米材料和辣根过氧化物酶都显示出了良好的苯酚去除活性, 不过  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对它们的催化效率的影响不同。磁性纳米材料催化的最适  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在 60mM 左右, 且在 25-250mM 范围内均保持较高的催化活性。而 HRP 的最适  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在 6mM 左右, 当浓度进一步提高或降低时, 其催化效率也大大下降(图 3A)。由此可见, 与辣根过氧化物酶相比, 磁性纳米材料可以耐受更大浓度范围的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 其催化活性也更稳定, 受外界条件的干扰更小。

#### 实施例 4. 苯酚浓度调节 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米材料催化效率

**试剂:** 辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, HRP, EC 1.11.1.7, >300 units/mg), 购自 Sigma-Aldrich Inc. (USA)。30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉(4-AAP)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、铁氰化钾( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ )和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法:** 取  $12\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料(粒径 13nm), 加入  $125\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中, 然后加入  $1\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。另一组实验取  $1.5\mu\text{g}$  HRP 加入  $125\mu\text{l}$  Tris-HCl 缓冲液中(0.1M, pH 8.0), 然后加入  $1\mu\text{l}$  3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。向各平行反应中加入  $0.2-20\mu\text{l}$  不等的苯酚(100mM, 溶于水), 反应 3 小时。取  $2\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组(不加磁性纳米材料)残留苯酚浓度的比较, 可以计算出磁性纳米材料催化

苯酚降解的效率。

**结果：**在各种苯酚浓度下，磁性纳米材料均显示出极高的催化活性。12 $\mu\text{g}$  磁性纳米材料的最适苯酚浓度为 3mM，且在 0.5-11mM 的范围内均保持较高的催化活性。1.5 $\mu\text{g}$  HRP 的最适苯酚浓度为 1mM 左右，当浓度继续增大到 5mM 时，催化效率大大降低（图 3B）。以上结果显示磁性纳米颗粒可以催化更大浓度范围的苯酚的降解。

### 实施例 5. 磁性纳米材料浓度对催化效率的影响

**试剂：**30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法：**向含有 4 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 1 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 125 $\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中分别加入 0.5—16 $\mu\text{l}$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），反应 3 小时。取 2 $\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组（不加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）残留苯酚浓度的比较，可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。

**结果：**在反应体系中苯酚浓度一定的情况下，随着加入的磁性纳米材料的量的增加，苯酚的去除效率也逐渐增加。当体系中苯酚浓度为 3mmol/L 时，加入 4 $\mu\text{l}$ （约 12 $\mu\text{g}$ ） $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料即可达到最佳催化效率（图 4）。

### 实施例 6. 反应 pH 对磁性纳米材料催化活性的影响

**试剂：**30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法：**取 12 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），分别加入 125 $\mu\text{l}$  pH1.5-11 的去离子水中，然后加入 4 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 1 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应 3 小时。取 2 $\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组（不加磁性纳米材料）残留苯酚浓度的比较，可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。



结果：磁性纳米材料催化苯酚降解的最适反应 pH 在 3.0 附近，此时可达到 90% 以上的去除率（图 5A）。此结果与典型的 Fenton 催化机理相吻合（Edwards, 1992）。

#### 实施例 7. 反应温度对磁性纳米材料催化活性的影响

试剂：30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

方法：取  $12\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），加入  $125\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中，然后加入  $4\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和  $1\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，分别在 16 到  $95^\circ\text{C}$  反应 3 小时。取  $2\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组（不加磁性纳米材料）残留苯酚浓度的比较，可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。

结果：磁性纳米材料在 16 到  $95^\circ\text{C}$  反应时均获得 90% 以上的苯酚去除率，其最适反应温度为  $50^\circ\text{C}$ （图 5B）。

#### 实施例 8. 磁性纳米材料的热稳定性

试剂：辣根过氧化物酶(Horseradish Peroxidase, HRP, EC 1.11.1.7, >300 units/mg), 购自 Sigma-Aldrich Inc. (USA)。30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

方法：取  $12\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），加入  $125\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中。另一组实验取  $1.5\mu\text{g}$  HRP 加入  $125\mu\text{l}$  Tris-HCl 缓冲液中（0.1M, pH 8.0）。将各平行反应分别在 4- $95^\circ\text{C}$  下处理 3 小时后，然后加入  $4\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和  $1\mu\text{l}$  30%（或 3%） $\text{H}_2\text{O}_2$ ，室温反应 3 小时。取  $2\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组（不加磁性纳米材料）残留苯酚浓度的比较，可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。

结果：在经过不同温度 3 小时处理后，磁性纳米材料仍具有较高的催化活性。这是由于磁性纳米材料的化学本质是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，相对比较稳定，

而由蛋白质组成的 HRP 的活性则大大下降，尤其当温度超过 60°C 以后（图 6）。这些结果显示磁性纳米材料具有良好的热稳定性，在运输、保存中有着极大的优势。

### 实施例 9. 磁性纳米材料的回收与再生

**试剂：**30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法：**取 12 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），加入 125 $\mu\text{l}$  pH3.0 的去离子水中，然后加入 4 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 1 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，室温反应 3 小时。反应结束后，用磁铁（或 12000rpm 离心 1 分钟）将磁性纳米材料吸附并回收。使用去离子水超声清洗 2 次，每次 2 分钟。再生的磁性纳米材料重新用于催化苯酚的降解。取 2 $\mu\text{l}$  反应产物采用与实施例 2 相同的方法测量苯酚浓度。通过与对照组（不加磁性纳米材料）残留苯酚浓度的比较，可以计算出磁性纳米材料催化苯酚降解的效率。

**结果：**回收、再生之后的磁性纳米材料仍然具有很高的催化活性，可催化 90% 以上的苯酚降解（图 7）。回收次数可达 5 次以上。

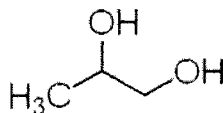
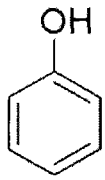
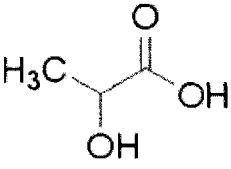
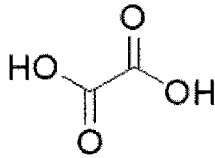
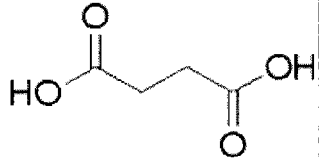
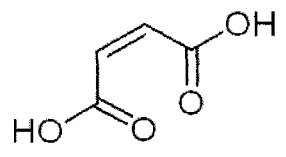
### 实施例 10. 磁性纳米材料催化苯酚降解的产物分析

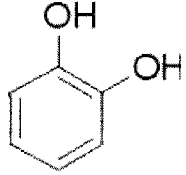

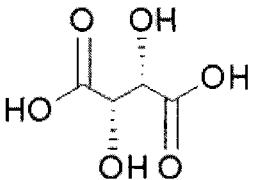
**试剂：**二氯甲烷和 BSTFA/TMCS 硅烷化试剂购自 Sigma-Aldrich Inc. (USA)。30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、4-氨基安替吡啉（4-AAP）、碳酸氢钠（ $\text{NaHCO}_3$ ）、铁氰化钾（ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ）和苯酚以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒合成材料均购自北京化学试剂公司。

**方法：**取 96 $\mu\text{g}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米材料（粒径 13nm），加入 1ml pH3.0 的去离子水中，然后加入 32 $\mu\text{l}$  苯酚（100mM，溶于水）和 8 $\mu\text{l}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，室温反应 3 小时。反应结束后用磁铁吸附磁性纳米材料，将上清冻干。向干燥后所得固体粉末样品加入 1ml 二氯甲烷，同时加入 BSTFA/TMCS 硅烷化试剂 0.1ml，随后将此混合样置于 60°C 水浴进行衍生化反应半小时后取出，加入无水硫酸钠脱水，最后经 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后用 GC/MS 检测（Agilent 7890GC/5975MSD, 美国）。

**结果:** GC/MS 分析显示, 反应产物中大多数是乳酸、乙二酸、草酸等小分子有机酸 (表 1)。结合磁性纳米颗粒可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基的事实, 可以推断出其催化苯酚降解的反应机理为  $\cdot\text{OH}$  自由基进攻苯环的邻位或对位, 生成邻苯二酚和间苯二酚这一中间产物。然后  $\cdot\text{OH}$  自由基可继续氧化邻苯二酚和间苯二酚, 造成苯环断裂, 形成 2 碳及 4 碳的小分子有机酸。

表一

停留时间 (分钟)	匹配度	名称	分子式
14.316	86	1,2-丙二醇	
15.821	94	苯酚	
16.428	90	乳酸	
18.711	83	草酸	
20.656	78	琥珀酸	
23.208	78	顺丁烯二酸	

23.46	95	邻苯二酚	 <chem>Oc1ccccc1O</chem>
25.463	93	对苯二酚	 <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
31.396	91	酒石酸	 <chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)C(=O)O</chem>

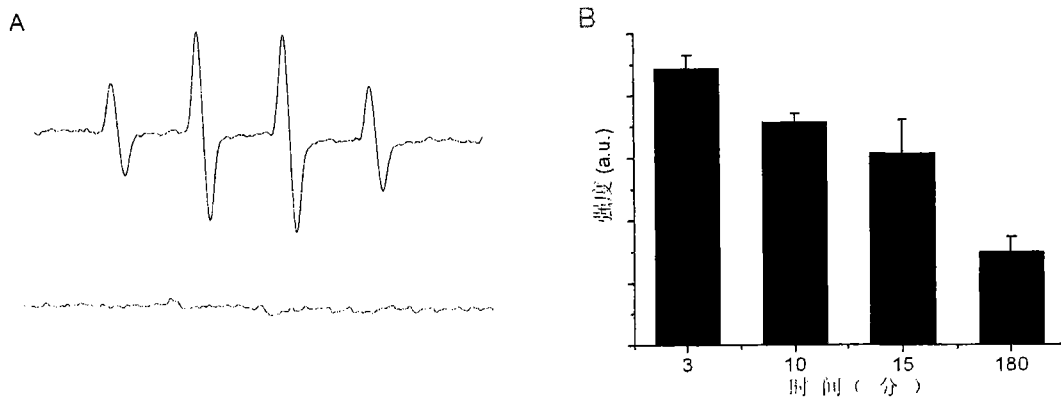


图 1

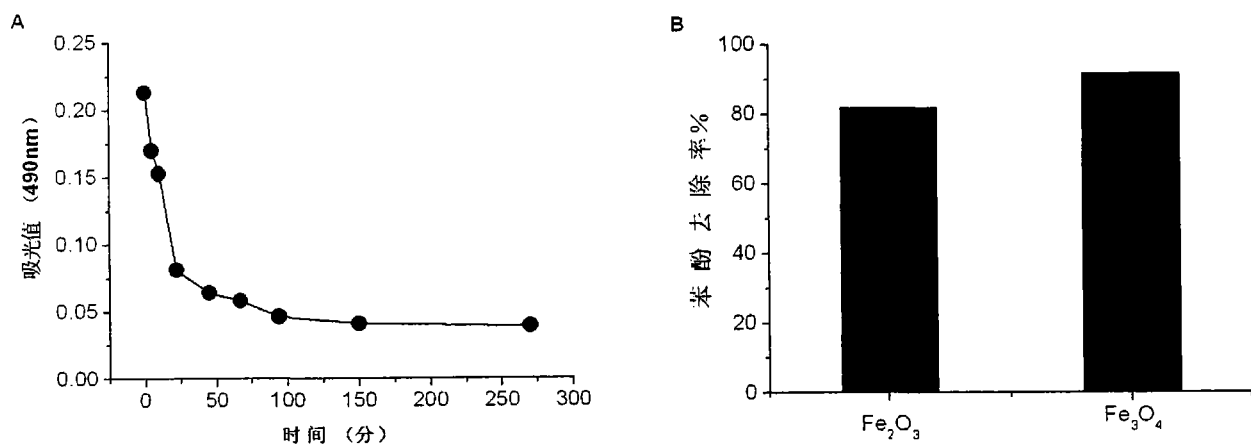


图 2

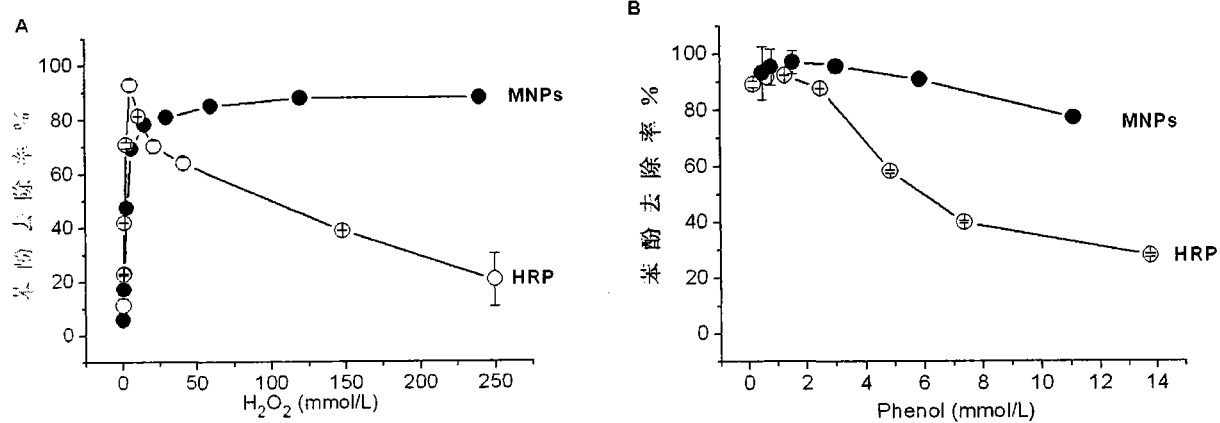


图 3

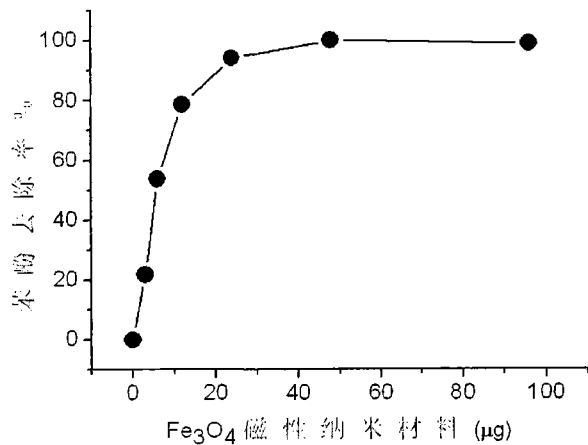


图 4

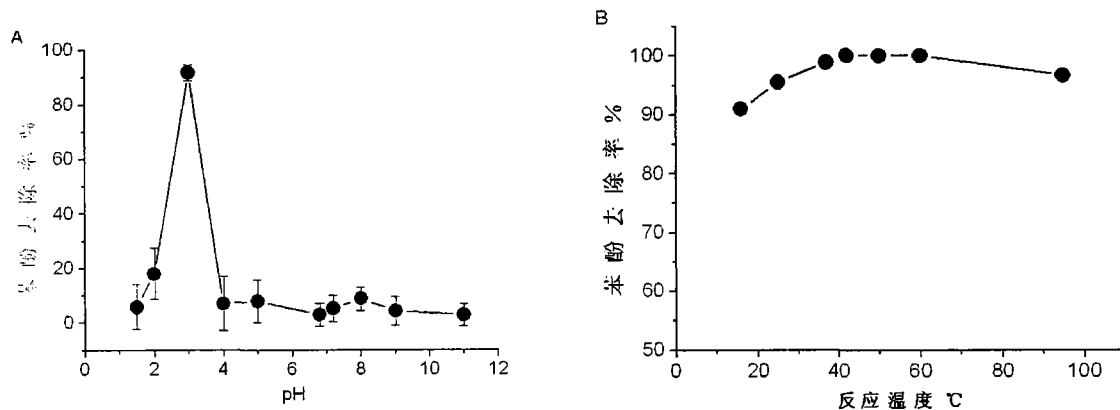


图 5

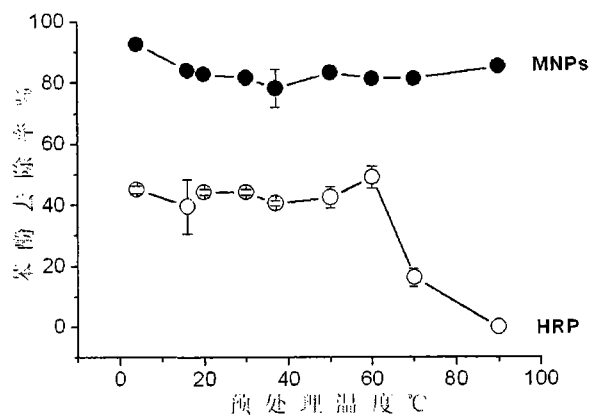


图 6

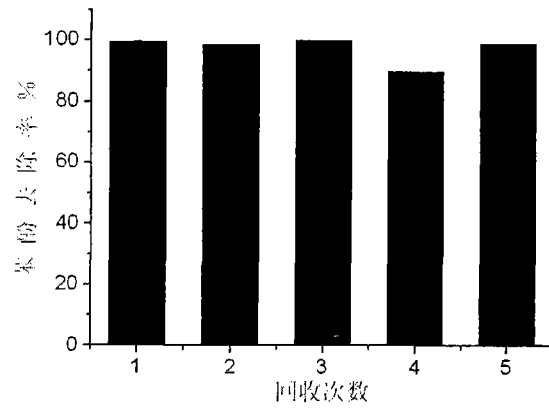


图 7