DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.018

改性天然血红素制备仿酶催化剂及其光催化降解对苯二酚*

吴景悦 李乃瑄**

(天津理工大学化学化工学院,天津,300384)

摘 要 以天然氯化血红素为原料,经过脱铁酯化、水解及络合锌离子,合成了锌卟啉配合物,以三聚氯氰为桥联剂将其负载于羟基功能化的纤维素磁微球载体表面,制成负载型锌卟啉仿酶催化剂.通过紫外-可见(UV-Vis)分光光度计、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析仪(TGA)和振动样品磁强计(VSM)对催化剂进行表征.考察了不同条件该催化剂对对苯二酚(HQ)光催化降解作用的影响.结果表明,在模拟太阳光照射下,当催化剂用量 20 mg、HQ 初始浓度 20 mg·L⁻¹及 pH 值为 6.5 的条件下,6 h 后 HQ 的降解率达到 95.52%,催化剂重复使用 10 次后,降解率仍可达 86% 以上.

关键词 磁微球载体,氯化血红素,锌卟啉配合物,光催化,对苯二酚.

对苯二酚(Hydroquinone,HQ),又名氢醌,在苯的毒性效应中发挥重要作用.对苯二酚是一种在生活中广泛运用的化合物,主要用于制取黑白显影剂,也用作生产蒽醌染料、偶氮染料的原料,还用于制备涂料清漆的稳定剂和抗氧剂等,是一种典型的化工污染物^[1].由于 HQ 应用范围广泛又具有持续毒性,其处理技术已经成为研究热点^[1-3].

金属卟啉化合物具有优异的光催化反应性能,已经用于烃类的选择性催化氧化、新材料开发等领域,但人工合成的金属卟啉化合物大都以吡咯衍生物为原料^[4-5],合成条件苛刻、收率低、价格昂贵.天然氯化血红素是铁卟啉化合物,广泛存在动物的血液中,被广泛做为过氧化物模拟酶用于化学动力学^[6] 及分析化学^[7]等方面的研究,在处理有机污染物方面的应用未见报道.

本文以天然氯化血红素为原料,经过脱铁酯化、水解及络合锌离子等过程制备了锌卟啉配合物,并 用于模拟 HQ 污水的处理. 天然血红素改性后的锌卟啉配合物其 Soret 带由紫外光区移到可见光区,Q 带的吸收峰也有所增强,对可见光的利用能力明显增强,催化活性显著提高;另外为解决其在水中易团 聚导致催化活性下降、使用后悬浮在溶液中难于回收等缺点,以三聚氯氰为桥联剂将锌卟啉配合物负载 于纤维素磁微球载体表面,研制出高催化活性、用外磁场方便回收重复使用的负载型锌卟啉仿酶催化 剂. 考察了催化剂用量、HQ 的初始浓度、溶液 pH 对催化剂催化降解 HQ 效率的影响及催化剂的重复性 能,并对其降解机理进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 实验试剂

纳米 Fe₃O₄微球,实验室自制;微晶纤维素,浓硝酸,高氯酸,氢氧化钠,尿素,无水乙醇,浓硫酸, 四氢呋喃,无水甲醇,无水碳酸钠,浓盐酸,吡啶,乙酸锌,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),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;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;所有实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 催化剂的制备

纤维素磁微球载体的制备:按照文献[8]制备纤维素溶液;在三口瓶中加入纳米 Fe₃O₄分散液

²⁰¹³年1月4日收稿.

^{*}天津市应用基础及前沿技术研究计划(11JCZDJC24400)资助.

^{**}通讯联系人, Tel:15022639579; E-mail: linx68@ sina. com

(20 mL 0.02 g·mL⁻¹)、80 mL 无水乙醇和一定量的盐酸溶液,30 ℃下机械搅拌(转速 400 r·min⁻¹) 15 min,逐滴加入定量的纤维素溶液,继续反应 8 h,制得高分子纤维素磁微球载体.

氯化血红素的改性:在锥形瓶中加入 0.50 g 氯化血红素、7.5 mL 浓硫酸和 11.0 mL 甲醇,30 ℃水浴超声激励反应 l h;反应结束后,加入 20 mL 氯仿并移入分液漏斗,用冰水混合物多次洗涤萃取;有机相用脱脂棉过滤,旋蒸除去溶剂得原卟啉二甲酯黑色固体粉末 0.4442 g,产率 98.10%;按照文献[9]依次制取原卟啉二甲酸及锌卟啉,产率分别为 92.32% 和 85.67%.反应方程式如下:



称取一定量的锌卟啉样品,以浓硝酸和高氯酸为消解液将有机成分消化,剩余消解液定容后用标准 曲线法通过 ICP-OES 仪测样品中 Zn、Fe 的含量.同时做试剂空白实验.

负载型仿酶催化剂的制备:称取 0.5 g 三聚氯氰于平底烧瓶中,加入一定量四氢呋喃溶液使其溶 解,再加入 0.2 g 纤维素磁球,置于冰水浴中磁力搅拌 30 min;逐滴加入适量的缚酸剂 2 mol·L⁻¹的 Na₂CO₃溶液,控制反应体系 pH = 6—7,反应 2 h;然后升温至 25 ℃,加入 0.2 g 锌卟啉,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,制得负载型锌卟啉仿酶催化剂. 1.3 催化剂的表征

采用 U-3900H 型 UV-Vis(日本 HITACHI 公司)测试分析催化剂的光吸收特性;采用 VITA-MPX 型 ICP-OES(美国 VARIAN INC 公司)对锌卟啉中金属 Fe 和金属 Zn 的含量进行定量分析;采用 NICOLET 370 型 FT-IR(美国 NICOLET 公司)对催化剂进行红外光谱分析;采用 Philips Tacnai G2 F20 型 TEM(荷兰 PHILIPS 公司)观测催化剂的形貌;采用 Q50 型 TGA(美国 WATERS 公司)对催化剂进行热重分析;采用 LDJ9600 型 VSM(美国 LDJElectronics 公司)测试催化剂的磁滞回线.

1.4 光催化降解对苯二酚

在以 300 W 氙灯为光源的实验室自制的光催化降解反应装置中加入 50 mL 一定浓度的 HQ 水溶 液、适量的催化剂、磁力搅拌,每隔一定时间取样,考察光催化降解时间、催化剂加入量、pH 等条件对初 始浓度不同的 HQ 溶液的光催化降解效果,降解率采用 UV-vis 的标准曲线法进行分析,降解产物采用超 效液相色谱-质谱联用仪(Waters UPLC-MS)进行检测,有机碳含量采用总有机碳分析仪(vario TOC)进 行测定.实验结束后,用外磁场分离回收催化剂,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.光催化反应装置如图 1 所示.



图 1 光催化反应装置 Fig. 1 Photocatalytic reaction equipment

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2144

图 2 为氯化血红素及其改性各步产物原卟啉二甲酯、原卟啉二甲酸和锌卟啉的 UV-Vis 谱图.



图 2 氯化血红素及其改性各步产物 UV-Vis 谱图 Fig. 2 UV/Vis spectra of Hemin and its modified products each step

由图 2 可知氯化血红素的最大吸收峰在紫外区 382 nm 处,Q 带有 2 个较弱的吸收峰.原卟啉二甲 酯最大吸收峰发生红移,移至可见光区 404 nm 处,而且 Q 带有 4 个相对较弱的吸收峰,比反应前多了 2 个吸收峰,说明在硫酸-甲醇存在下,超声辅助的方法可以脱除卟啉环内所络合的金属离子^[10].原卟啉 二甲酸的吸光度相对原卟啉二甲酯的稍弱,特征吸收峰峰型基本保持不变;锌卟啉的紫外可见吸收光谱 图出现 3 个吸收峰,1 个在 Soret 带,位于 417 nm,2 个在 Q 吸收带,分别位于 545 nm 和 581 nm,Q 带的 吸收峰个数有所减少,具备金属卟啉紫外可见吸收光谱的特征^[10],说明卟啉环成功络合了金属锌离子.

通过 ICP-OES 分析法对锌卟啉中金属 Zn 和金属 Fe 的含量进行定量分析,结果表明,0.10 g (1.60×10⁻⁴ mol)的锌卟啉中含 0.0099 g(1.5230×10⁻⁴ mol)的 Zn、0.0003828 g(6.9964×10⁻⁶ mol)的 Fe,卟啉环与金属离子的摩尔比约为 1:1,其中金属 Zn 的含量为 95.18%,说明氯化血红素中的铁离子 几乎全部脱出,金属 Zn 与卟啉环成功络合得到锌卟啉.

负载型锌卟啉仿酶催化剂的形貌经 TEM 测试,结果如图 3. 从图 3 a 可以看出,催化剂粒度均匀,分散性好,平均晶粒尺寸在 12 nm 左右;从图 3 b 可以看出,催化剂具有核壳结构,其中颜色较深、具有条纹晶格结构的是磁纳米 Fe₃O₄颗粒,颜色较浅、厚度约为 8 nm 左右的壳层为微晶纤维素和锌卟啉层.



图 3 不同放大倍数下催化剂的 TEM 图 Fig. 3 TEM images of the catalyst under different magnifications

采用 KBr 压片,在4000—450 cm⁻¹范围内测定的负载型锌卟啉仿酶催化剂的 FT-IR 谱如图 4 所示, 519.49 cm⁻¹为 Fe₃O₄的特征吸收峰(Fe—O 的弯曲振动);788.40 cm⁻¹为 Zn—N 的伸缩振动吸收峰; 860.90—1002.13 cm⁻¹为卟啉环骨架的振动吸收峰;1070.07 cm⁻¹和 1139.20 cm⁻¹为载体微晶纤维素 上的伯、叔醇的 C—O 伸缩振动;1396.91 cm⁻¹附近为羧酸和酯的特征吸收峰;1616.07 cm⁻¹为 C ==C 的 伸缩振动吸收峰;2987.93 cm⁻¹为—CH₃、—CH₂ 的伸缩振动吸收峰;3443.76 cm⁻¹为 O—H 的伸缩振动 吸收峰.充分说明锌卟啉已经成功负载到纤维素磁微球载体表面.



图 5 为催化剂在 N₂条件下、升温速度 20 ℃·min⁻¹、温度范围在 30—899.00 ℃区间内的 TGA 分析 图,可以看出催化剂有 3 段明显的失重区间,在 30—142.22 ℃区间内为 H₂O 的失重,失重率为 3.22 wt%;在 142.22—424.26 ℃区间内为微晶纤维素的失重,失重率为 29.40 wt%;在 424.26—890.00 ℃区间内为锌卟啉的失重,失重率为 27.18 wt%;故可计算得到催化剂中 Fe₃O₄含量为 41.20 wt%.因此可知催化剂具有很好的热稳定性,锌卟啉负载量为 27.18 wt%.

图 6 为催化剂在 300 K 下的 VSM 分析图,催化剂的磁矫顽力(Hc)为 20.33 Oe,剩磁(Br)为 0.9876 emu·g⁻¹,饱和磁化强度(Bs)为 19.30 emu·g⁻¹.在外加磁场的作用下,磁化曲线可互相重合,磁 滞回线呈 S 形,表现出可逆的磁化过程,剩余磁化强度 Br 趋近于零,说明该催化剂的磁化率很高,具有 一定的超顺磁性,可以方便地进行磁性分离,有利于催化剂的回收利用.



2.2 催化剂对 HQ 的光催化氧化

在 HQ 初始浓度为 20 mg·L⁻¹及 pH 值为 6.5 的条件下,考察了氯化血红素改性前后及光照条件对 HQ 降解效果的影响,结果如图 7 所示.由图 7 可知,改性后的氯化血红素对 HQ 降解效果明显提高,可能原因是通过对氯化血红素的改性,使 Soret 带由紫外区移到可见光区,改变了光吸收特性,增强了催化剂利用太阳光的的能力,提高了催化剂的催化活性;由图中 a、c、d 3 条曲线可知光源和催化剂两者缺一不可,相互协同作用才能有效降解 HQ.

在 300 W 氙灯光照下,考察了催化剂投加量对 HQ 降解效果的影响,结果如图 8 所示. 由图 8 可知, 当催化剂投加量为 5 mg 时,HQ 降解速率较慢,6 h 后降解率仅为 78.36%;随着催化剂投加量的增加, 加快了 HQ 的降解速度,当催化剂投加量为 20 mg 时,HQ 的降解率达到 95.52%;但当催化剂投加量 50 mg时,降解速率反而呈减小趋势,原因可能是固体催化剂粉末分散在溶液中,发生光散射,影响光吸收,使单位质量的催化剂得到的光子减少,从而降低光催化反应速率.因此,催化剂投加量是影响 HQ 降 解效果的一个重要因素,本实验中催化剂的用量最终选择为 20 mg.









此外还考察了 HQ 的初始浓度及溶液 pH 对 HQ 降解效果的影响. 由图 9 可知,不同初始浓度的 HQ,均随光照时间的增加迅速降解,6 h 后降解速率均趋于平缓,其中 HQ 初始浓度为 20 mg·L⁻¹的降解 速率及降解率最好;由图 10 可知,溶液初始 pH 对 HQ 的降解速率亦有一定影响,溶液 H⁺浓度或者 OH⁻浓度过大时都不利 HQ 的降解,HQ 降解效果最佳 pH 值为 6.5;因此降解 HQ 的最佳条件为 300 W 氙灯光照 6 h、催化剂投加量 20 mg、HQ 的初始浓度 20 mg·L⁻¹及溶液初始 pH 值 6.5.



在最佳降解条件下考察了催化剂的重复使用次数对 HQ 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 95.52% 下降为 86.32%.证明催化剂具有良好的重复使用性.且该降解过程符合一级反应动力学特征,其动力学反应方 程为 lnc = 0.3931t + 0.2016,反应速率常数 k 为 0.3931 h⁻¹,相关系数 R² = 0.9740.

2.3 催化剂降解机理研究

光催化降解 HQ 不同时间的紫外-可见吸收光谱如图 11 所示. 由图 11 可知,光催化降解 1 h 后 HQ 在 288 nm 处最大吸收峰明显降低,同时在 254 nm 处有新的吸收峰出现,说明在光催化氧化过程中,HQ 结构被逐渐破坏,同时有中间产物生成. 随光照时间的增加 HQ 及中间产物的特征吸收峰均不断降低. 根据林智虹等^[11]提出苯酚的机理:苯酚→对苯二酚→对苯二醌→顺丁烯二酸→草酸→二氧化碳. 按照 文献[12]的 HPLC 分析方法,通过 UPLC-MS 对降解液进行分析发现降解中间产物有对苯二醌、丁烯二

酸、草酸和甲酸,随着降解时间的增加中间产物逐渐减少,6h后反应溶液的TOC去除率达到82.41%, 说明HQ最终被降解为小分子有机物、CO2和H2O.

通过在反应体系中加入捕获剂 AgNO₃、二甲基甲酰胺(DMF)、N₂及叔丁醇(TBA)考察催化剂光催 化降解 HQ 的机理,其中 AgNO₃为电子捕获剂,DMF 为空穴捕获剂,N₂用来除掉水中的溶解氧从而抑制 单线态氧及氧负离子的生成,TBA 为自由基抑制剂,降解效果如图 12 所示.



由图 12 可见,在溶液中加入 TBA 和通入 N₂后 HQ 降解效果降低比较明显,与不加任何捕获剂相比较,光催化 1 h,降解率由 66.27%分别降低至 11.77%和 14.22%,说明自由基和氧负离子及单线态氧是 HQ 降解过程中的主要活性物种;溶液中加入 DMF 和 AgNO₃后对 HQ 降解效果影响相对较弱,但降解率也明显降低,说明在 HQ 降解过程中空穴和电子亦具有重要作用,因此 5 种活性物种在光催化降解 HQ 的过程中协同作用.综合实验分析和文献报道^[13-14],催化剂光催化降解 HQ 的反应机理可能为:

$$ZnP + hv \rightarrow ZnP^* (e^- + h^+)$$
(1)

$$\operatorname{ZnP} + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{ZnP} + \operatorname{O}_2 \tag{2}$$

$$\operatorname{ZnP}^{*}(e^{-}) + \operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{ZnP}^{*} + \operatorname{O}_{2}$$

$$(3)$$

$$ZnP^{+}(h^{+}) + H_2O \rightarrow ZnP + \cdot OH + H^{+}$$
⁽⁴⁾

10

$$2 \cdot O_2^- + 2 \operatorname{H}^+ \to \operatorname{H}_2 O_2 + O_2 \tag{5}$$

$$\cdot O_2^- + e^- + 2 \operatorname{H}^+ \to \operatorname{H}_2 O_2 \tag{6}$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^- \tag{7}$$

$$\cdot \mathrm{OH}/ \cdot \mathrm{O}_{2}^{-}/^{1}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{HQ} \rightarrow \mathrm{HQ}^{*} + \cdots \mathrm{CO}_{2} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$\tag{8}$$

ZnP(
$$e^{-}$$
) + HQ^{*}→还原产物 (9)

$$ZnP(h^{+}) + HQ^{*} → 氧化产物$$
(10)

$$h^+ + e^- \rightarrow (\mu - 2\pi) + e^-$$
 (11) (11)

式中:P表示锌卟啉复合纤维素磁微球催化剂、HQ*表示 HQ 降解中间产物;

锌卟啉催化剂在光源激发下,能形成光生电子和光生空穴,光生电子具有很强的还原能力,光生空 穴具有很强的氧化能力.光敏化后的卟啉能量转移活化分子³O₂产生具备更高氧化活性的¹O₂.光生电子 和光生空穴能与反应体系中的 O₂、H₂O 发生反应,产生氧化性极强的氧负离子和羟基自由基.氧负离子 在弱酸性条件下会转化为过氧化氢,过氧化氢在光照及光生电子的条件下会进一步转化为羟基自由基, 最终 5 种活性物种协同作用降解有机物 HQ.

3 结论

本文通过改性天然血红素成功合成了尺寸均一、分散性良好、饱和磁化强度高的负载型锌卟啉仿酶

催化剂.对其催化活性进行研究,结果表明,在模拟太阳光照射下,改性后的氯化血红素对 HQ 的降解效 果明显增加,当催化剂加入量为20 mg、HQ 初始浓度为20 mg·L⁻¹、溶液 pH = 6.5 及反应时间为6 h 时, 对水中 HQ 的降解率达到 95.52%,重复使用次数为 10 次时降解率仍达到 86.32%,说明该催化剂对水 中 HQ 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.因此负载型锌卟啉 仿酶催化剂在水处理方面可以预见有良好的应用前景.并对其催化氧化机理进行了研究,结果表明对 HQ 的降解率影响大小顺序为羟基自由基 > 氧负离子/单线态氧 > 光生电子 > 光生空穴,但最终是 5 种 活性物种协同作用降解的 HQ.

- 参考文献
- [1] 姜春华,翟建,鲁秀国,等. UV 协同 Fenton 试剂氧化法处理水中1,4-对苯二酚及其动力学研究[J]. 安徽农业科学, 2012,40(7): 4122-4125
- [2] Litvintsev I Y, Timofeev S V, Sapunov V N. Kinetics and Mechanism of Catalytic Hydroxylation of Phenol by Hydrogen Peroxide [J]. Kinet Catal, 1996, 37(2):193-207
- [3] Assam Mohammed O. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution[J]. Hazardous Materials, 2000, 75(1):99-113
- [4] Wang Jinjun, Zhao Yan, Wu Xuran, et al. China Jog Chemistry [M]. 2002,22(8): 565
- [5] 杨扬,蔡良圆,王昊等,等.四(对羟基苯基) 钴卟啉的合成新方法[J].化学研究与应用,2012,24(1):154-156
- [6] Piroumyan G P, Sarkissian H R, Davidov R M, et al. Oxidation kinetics by hydrogen peroxide in reveres micelles kinetics of catalysed by Hemin oxidation of nicotinamidadenin dinucleotide[J]. Oxidation Communications, 2001, 24(1):99-104
- [7] Liu Jianyu, Li Yuanzong, Chang Wenbao. Measurement of the peroxidation of Brij35 in aqueous solution by Hemin and horserradish peroxidase catalyzed fluorogenic reaction[J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 365:448-451
- [8] Mao Y, Zhou J, Cai J, et al. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution
 [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279: 246
- [9] 殷耀兵,谢辉,马建华,等. 原卟啉 IX 锌-聚乳酸的合成及表征[J]. 化工新型材料,2012,40(3):97-99
- [10] 王兰芝, 佘远斌. 取代金属(铁、锰、钴、铜、锌) 卟啉的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2312-2317
- [11] 林智虹,董锦昱,郑曦,等. 电生成高铁酸盐及其对酚类废水处理机制的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2004, 20 (3):54-58
- [12] 陈文兴,陈世良,吕慎水,等. 负载型酞菁催化剂的制备及其光催化氧化苯酚[J]. 中国科学 B 辑:化学,2007,37(4):369-373
- [13] 苗苗.非常规技术合成铋系可见光催化剂及其性能研究[D].上海:上海师范大学学位论文. 2011:43-47
- [14] Request V, Cloirec P L, Gonzalez C, et al. Photocatalytic degradation of a trazine by porpohyrin and phthalocyanine complexes [J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 379-386

Preparation of imitation enzyme catalyst by modified natural hemin and its application in the degradation of hydroquinone

WU Jingyue LI Naixuan*

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

ABSTRACT

Choosing the natural Hemin as raw materials, through iron removal esterification, hydrolysis and complexation of zinc ions, the protoporphyrinato zinc was synthesiced. Then it was loaded on the hydroxyl function of cellulose magnetic microspheres carrier surface bridged with cyan uric chloride and the supported protoporphyrinato zinc imitation enzyme catalysts was synthesiced. The catalyst was characterized by UV-visible (UV-Vis) spectrophotometer, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and vibrating sample magnetometer (VSM). The catalyst photocatalytic degradation of hydroquinone (HQ) under different conditions was investigated. The results showed that under simulated sunlight irradiation 6 h, the catalyst dosage was 20 mg, the initial concentration of HQ was 20 mg \cdot L⁻¹ and pH was 6. 5, HQ degradation rate reached 95. 52%, and after reuse 10 times, the degradation rate of HQ was above 86%.

Keywords: magnetic nanocomposite microspheres, hemin, protoporphyrinato zinc, photocatalytic, hydroquinone.