

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015083101

郭惠莹, 魏晨辉, 李浩, 等. 紫外光照条件下固体颗粒表面氧化铁对苯酚降解的抑制[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 273-279

GUO Huiying, WEI Chenhui, LI Hao, et al. Decreased phenol degradation by hematite under UV irradiation on HMT-silica surface [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 273-279

紫外光照条件下固体颗粒表面氧化铁对苯酚降解的抑制*

郭惠莹 魏晨辉 李浩 廖绍华 张迪 潘波**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 环境土壤科学重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 在负载氧化铁的硅胶颗粒(HMT-silica)表面探讨紫外光照下氧化铁对苯酚降解的影响机理. 结果表明, 硅胶表面负载的氧化铁可以降低苯酚的降解. 光照 50 h, 吸附在硅胶上的苯酚(固相浓度 $0.75 \pm 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)降解率为 69.3%, 而吸附在负载氧化铁硅胶颗粒上的苯酚降解率仅为 17.7%. 改变苯酚的固相浓度或者硅胶表面氧化铁的负载比例也出现同样的现象, 排除了苯酚挥发和不同固体颗粒吸光度差别造成的影响. 由自由基信号检测结果表明, 产生这种影响的原因主要是在含氧化铁系统中生成的环境持久性自由基阻碍了苯酚的进一步降解.

关键词 苯酚, 氧化铁, 紫外光照射, 降解, 环境持久性自由基.

Decreased phenol degradation by hematite under UV irradiation on HMT-silica surface

GUO Huiying WEI Chenhui LI Hao LIAO Shaohua ZHANG Di PAN Bo**

(Key Laboratory of Environmental Soil Science, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract: In this study, the effects of hematite on phenol degradation on HMT-silica surface were investigated under UV irradiation. The results showed that, under UV irradiation, phenol degradation was reduced because of the coating of hematite on silica surface. After UV irradiation for 50 h, the degradation rate of phenol adsorbed on silica particles (particle concentration $0.75 \pm 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) was 69.3%, while phenol degradation on HMT-silica was 17.7%. In addition, similar phenomena were observed when the phenol concentration or the ratio of hematite on the silica surface was changed. The impact of phenol evaporation and the light absorbance of solid particle were thus excluded. Environmentally persistent free radicals were observed on HMT-silica, which may hinder phenol degradation.

Keywords: phenol, hematite, UV irradiation, degradation rate, environmentally persistent free radicals.

苯酚是一种常见的有机污染物, 作为众多工业化学品中最为主要的品种之一, 广泛存在于石油、化工、机械加工及印刷等行业废水中, 由于其在低浓度下就能够对有机体造成伤害^[1-3], 故而对其毒性效应和降解规律的研究备受关注. 近年来已有大量关于在溶液状态下以铁及其氧化物作为催化剂促使苯酚

2015 年 8 月 31 日收稿 (Received: August 31, 2015).

* 国家自然科学基金(41273138)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41273138).

** 通讯联系人, Tel: 15812067691, E-mail: panbocai@gmail.com

Corresponding author, Tel: 15812067691, E-mail: panbocai@gmail.com

降解的研究^[4-8],其中最典型的是 Fenton 氧化技术^[9].Neyens 等研究发现溶液中 Fe^{2+} 在 H_2O_2 协同作用下生成的 $\cdot\text{OH}$ 能够迅速地降解苯酚^[8];Gondal 等的研究结果指出紫外光与分散在溶液中的氧化铁作用生成的 O_2^- 也能够使得苯酚迅速氧化降解^[5].此外,Dellinger 等^[10-12]的研究表明,在燃烧和热裂解的低温区,酚类与过渡金属氧化物颗粒经过物理、化学吸附,电子转移等作用,产生环境持久性自由基,该自由基的稳定存在抑制了酚类的进一步降解.本课题组近期工作显示,紫外光照下,邻苯二酚在负载氧化铁的硅胶颗粒表面产生了自由基,并且铁的存在稳定了该自由基,导致邻苯二酚的降解率降低^[13].由于苯酚与邻苯二酚具有相似的结构,根据此结果推测,苯酚的降解也可能受到铁氧化物的影响.

本实验将氧化铁负载在硅胶颗粒表面,并搭载苯酚,模拟紫外光照射下苯酚在该固体颗粒表面的降解,以此探究氧化铁的存在对苯酚降解的影响,为固体环境下苯酚降解机制提供数据支持.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 硅胶及负载氧化铁硅胶的制备

氧化铁通过浸渍法负载在二氧化硅颗粒表面.称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿法埃莎天津化学有限公司),配制成溶液,加入到一定量的硅胶(100—200 目,青岛海洋化工厂,中国)中,在室温下吸附平衡 24 h,然后冷冻干燥,在 450 °C 马弗炉中煅烧 5 h,得到负载氧化铁的硅胶颗粒.用去离子水代替 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液,使用上述同样的步骤得到纯硅胶颗粒.

硅胶颗粒和负载氧化铁硅胶颗粒的物相结构通过 X 射线衍射 (XRD) 测定.实验在 X-射线粉末衍射仪上进行,采用铜靶作为 X 射线源,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,光源波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$.

1.2 苯酚在硅胶颗粒上紫外降解实验方法

按照固体颗粒与苯酚(广东光华科技股份有限公司,分析纯)溶液质量比 300:1 制备样品.将样品置于室温下吸附平衡 12 h,随后冷冻,置于冷冻干燥机中冷干 12 h.取以上样品各 80 mg 装入石英薄壁管中,置于紫外灯(滤除 280 nm 波长以下波段)下光照,同时将未光照样品作为对照.光照之后将样品与对照组用去离子水萃取 2 遍,每次萃取振荡 5 h,萃取效率可达 95% 以上.用高效液相色谱仪(Agilent Technologies 1200,流动相:78%去离子水、2%乙酸、20%乙腈;流速:1 mL·min⁻¹;紫外检测波长:268 nm)测定萃取液体中苯酚的量,计算降解率.

1.3 苯酚挥发实验

为定量苯酚在光照体系下的挥发,在苯酚降解实验体系的出口端接弯管通入苯酚吸收液中,实验结束后,测定苯酚吸收液中的苯酚浓度.

1.4 固体纯硅胶和负载氧化铁硅胶的紫外吸收

以溴化钾为背景,将纯硅胶、负载氧化铁硅胶的颗粒按照 1:200 的质量比例与溴化钾混合,研磨充分.随后称取适当质量,进行压片,置于紫外-可见-近红外吸收光谱仪(Varian Cary 5000)中进行测量.

1.5 光照前后铁价态变化的测定

采用显色法,用紫外分光光度计测定光照前后样品中 Fe^{2+} 含量,以此判断光照前后样品中铁价态变化情况.

首先配制 100 mg·L⁻¹ 硫酸亚铁铵溶液,分别稀释到 7 个浓度梯度,用作 Fe^{2+} 标液.然后用 3 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液(4 mL)酸洗光照前后的样品 12 h.取 2 mL 标液/酸洗液于比色管中,依次加入 2 mL 1.5 g·L⁻¹ 邻菲罗啉溶液,6 mL 1 mol·L⁻¹ 的醋酸钠溶液,显色 10 min,在分光光度计(岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计)中 510 nm 可见光波长下测定吸光度.

1.6 原位紫外辐照和电子顺磁共振测量

将 80 mg 固体颗粒装入石英薄壁管内,在室温下电子顺磁共振波谱仪波段在 A300-6/1 做自由基信号测定.电子顺磁共振波谱仪参数如下:调制频率为 100 kHz,微波频率为 9.86 GHz,微波功率为 10 mW,调制振幅为 3G,接收器增益为 3.17×10³ dB,中心场为 3520 G,扫频宽度为 400 G,分辨率为 1024 点,时间常数为 40.96 ms,扫描时间为 61.44 s.

紫外辐照系统是配制了 100 W 水银灯的电弧光源.紫外线经 280 nm 滤光片滤光之后,通过光栅打

到共振腔中用于原位紫外辐照的固体颗粒样品上。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 氧化铁在硅胶上的负载

氧化铁在硅胶上的成功负载是研究吸附在其表面苯酚降解的前提。从图 1 中可以明显看出,对比负载氧化铁硅胶颗粒(HMT-Silica)与纯硅胶颗粒(Silica)的 XRD 图谱,两者整体上相似,在 2θ 值在 15° — 30° 范围内,负载氧化铁的硅胶颗粒出现与无定型纯硅胶颗粒相同的衍射峰,说明氧化铁的存在并没有改变硅胶颗粒的无定型结构^[14],但是在 2θ 值为 33.14° 、 35.60° 左右处出现微弱的典型的氧化铁衍射峰,表示氧化铁成功负载在硅胶颗粒表面^[15]。

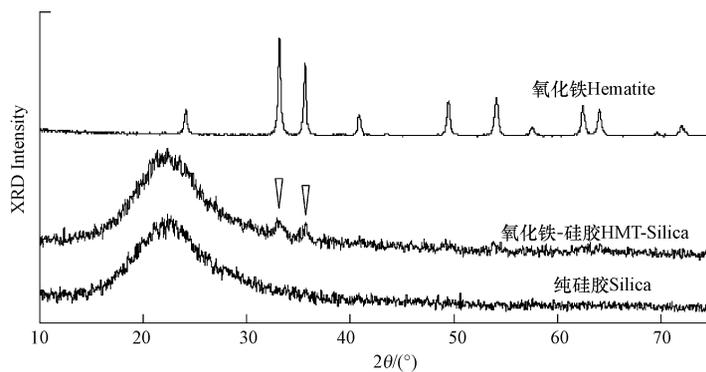


图 1 负载 1% 氧化铁的硅胶,纯硅胶,纯氧化铁 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of HMT-Silica, pure silica and pure HMT

2.2 吸附在不同颗粒表面的苯酚在紫外光照下的降解

将不同初始浓度的苯酚溶液分别负载在纯硅胶和氧化铁-硅胶颗粒上,得到固相浓度为 $0.75 \pm 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Silica)、 $0.70 \pm 0.13 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (HMT-Silica) 和 $1.19 \pm 0.37 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Silica)、 $1.09 \pm 0.21 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (HMT-Silica) 的固体颗粒。用紫外灯对固体颗粒进行光照,如图 2 所示,在紫外光照下吸附在硅胶上的苯酚发生降解,且随着光照时间增加,苯酚的降解率随之增加。其原因主要是长时间在紫外光照射下,苯酚吸收紫外光,自身发生光解^[16]。

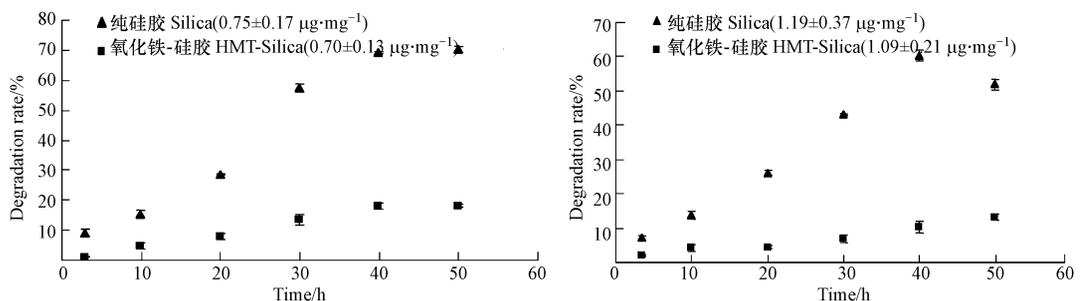


图 2 纯硅胶和负载氧化铁硅胶颗粒上苯酚的降解率

Fig.2 Degradation rate of phenol adsorbed on silica and HMT-Silica with UV irradiation

紫外光照射下,吸附在 1% 氧化铁硅胶上的苯酚也发生降解,但是紫外光照射相同时间下与纯硅胶上苯酚的降解率相比差距很大。由图 2 可以明显看出,相近苯酚固相浓度条件下,负载氧化铁硅胶颗粒上苯酚的降解率低于纯硅胶上苯酚的降解率。当增加光照时长时,降解率之间的差距明显增大。例如,光照 50 h 时,苯酚固相低浓度条件下 ($0.75 \pm 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Silica)、 $0.70 \pm 0.13 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (HMT-Silica)), 吸附在硅胶上的苯酚降解率为 69.3%, 而吸附在负载氧化铁硅胶颗粒上的苯酚降解率仅为 17.7%, 两者之间降解率的差距大约在 50%。苯酚固相浓度相对高条件下 ($1.19 \pm 0.37 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ (Silica)、 $1.09 \pm$

$0.21 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ (HMT-Silica)) 出现相似的现象。

当改变硅胶上负载氧化铁含量时,同样表现出负载氧化铁硅胶颗粒上苯酚的降解率低于纯硅胶上苯酚的降解率.如图 3 所示,光照 10 h,纯硅胶上苯酚的降解率高于负载 1%、3%、5% 氧化铁硅胶上苯酚的降解率.有研究表明,紫外光与分散在溶液中的氧化铁相互作用产生 O_2^- 可以在 1 h 左右使得苯酚的降解率达到 90% 以上^[5],而紫外光与 Fe^{2+} 存在的 Fenton 氧化反应同时作用时能够加速 $\cdot\text{OH}$ 的生成,可以在 20 min 左右使得苯酚的降解率达到 90% 以上^[7].然而从图 2、图 3 可以明显看出,氧化铁的存在对苯酚起到保护作用,阻碍了苯酚的降解,与紫外光照射下,溶液中铁离子及氧化铁表现出来的催化作用恰恰相反.此外,从图 3 还观察到,负载了氧化铁的硅胶体系,低浓度时苯酚的降解率大于高浓度,该降解差异可能主要源于不同浓度的苯酚与颗粒表面以及紫外光的有效接触面积不同.在实验过程中,苯酚与硅胶颗粒表面、紫外光的接触面积是一定的,低浓度下,苯酚可能在硅胶颗粒表面单层覆盖,则有效接触面积大;而高浓度下,苯酚在硅胶颗粒表面多层覆盖,不论是内表面与硅胶颗粒接触还是外表面与紫外光的有效接触面积均变小,导致高浓度时降解率比低浓度低.

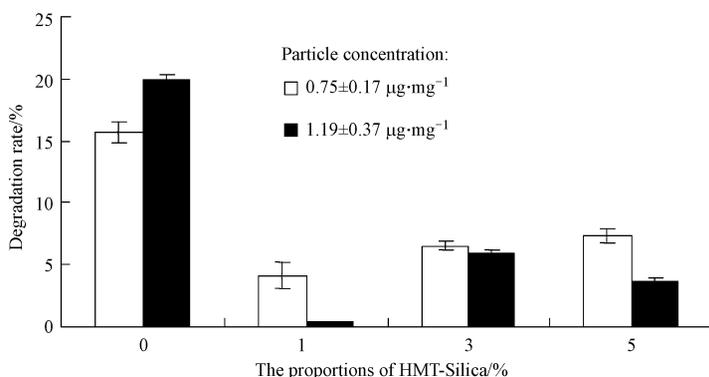


图 3 苯酚在负载不同比例氧化铁硅胶上的降解率

Fig.3 Degradation percentages of phenol in different proportions of HMT-Silica

2.3 苯酚的挥发以及固体颗粒对紫外光的过滤

在紫外光照射下样品温度的升高可能使得苯酚挥发,苯酚的挥发量可能对实验结果造成影响,尤其可能对降解率低的含氧化铁系统中苯酚的降解实验产生更大的影响.但是由表 1 数据可知,样品在设置的实验条件下,经紫外光照 50 h 后,苯酚挥发率处于 2.0% 左右,说明固体颗粒上吸附的苯酚并没有发生明显的挥发,所以在施加紫外光照的时间内,可以忽略苯酚挥发对实验的影响.

表 1 苯酚的挥发率

Table 1 Phenol evaporation rates

样品 (光照 50 h) Samples (50 h UV irradiation)	挥发率 Evaporation/%
Silica-phenol ($0.75\pm 0.17 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	2.0
HMT-Silica-phenol ($0.70\pm 0.13 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	2.4
Silica-phenol ($1.19\pm 0.37 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	1.6
HMT-Silica-phenol ($1.09\pm 0.21 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.7

有研究表明氧化铁纳米颗粒能够吸收紫外光^[17],相对纯硅胶而言,负载了氧化铁的硅胶对紫外光的吸收更大,可能使得苯酚对紫外光的吸收减少,从而使得苯酚的降解变少.但是由图 4 可以看出,在波长 $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ 范围内,硅胶颗粒和负载 1%、3%、5% 氧化铁硅胶颗粒对光的吸收相差很小.在紫外光波段,从对紫外光吸收的微弱差别来看,同样可以忽略负载氧化铁硅胶颗粒的紫外光吸收对实验造成的影响.所以,可以排除负载氧化铁硅胶颗粒对紫外光的吸收对苯酚降解的影响.

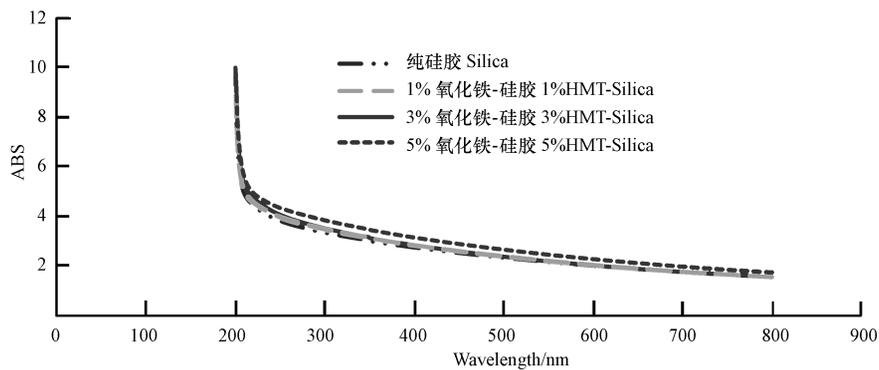


图 4 不同固体颗粒对紫外可见光的吸收

Fig.4 The UV-vis absorption spectra of different solids

2.4 铁价态的变化

光照前后 Fe^{2+} 的浓度变化表明氧化铁参与了负载氧化铁硅胶上的苯酚的降解反应.如表 2 所示,对比光照前后的样品可以明显看出,光照之后 Fe^{2+} 浓度高于未光照样品中 Fe^{2+} 的浓度.说明紫外光照促进了 Fe^{2+} 的生成,加速了 Fe^{3+} 的还原.

表 2 光照前后溶液中 Fe^{2+} 的浓度Table 2 Concentration of Fe^{2+} before and after UV irradiation

样品 Samples		Fe^{2+} 浓度 Fe^{2+} Concentration/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
HMT-Silica-phenol ($0.70\pm 0.13 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	未光照	0.571
	紫外光照 20 h	1.861
HMT-Silica-phenol ($1.09\pm 0.21 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	未光照	1.290
	紫外光照 20 h	1.935

氧化铁参与苯酚的降解反应,并且其价态发生了明显变化,可能主要源于环境持久性自由基 (EPFRs) 的生成.Dellinger 等的研究表明,酚类物质在过渡金属氧化物表面经过物理吸附,脱 H_2O 或氯化氢的化学吸附,最终经由电子转移与过渡金属氧化物相互作用可以生成环境持久性自由基 (EPFRs),并且 EPFRs 的生成能够使得过渡金属被还原^[10-12].本研究在紫外光照下苯酚在负载氧化铁的硅胶表面经过化学吸附,脱 H_2O ,其上的电子转移到氧化铁上,最终形成酚类自由基,此时最初的 Fe^{3+} 在得到电子之后变成 Fe^{2+} .此外,本课题组的前期研究表明,邻苯二酚与负载了氧化铁的硅胶颗粒在紫外光照下相互作用能够生成 EPFRs,由于该类自由基相当稳定,从而阻碍了邻苯二酚的进一步降解^[13].

2.5 苯酚降解体系中自由基信号测定

紫外光照之前,在负载苯酚的固体颗粒上没有监测到 EPR 信号.然而,在紫外光照 10 h 后,苯酚降解系统中监测到了相对较强的自由基信号(图 5).

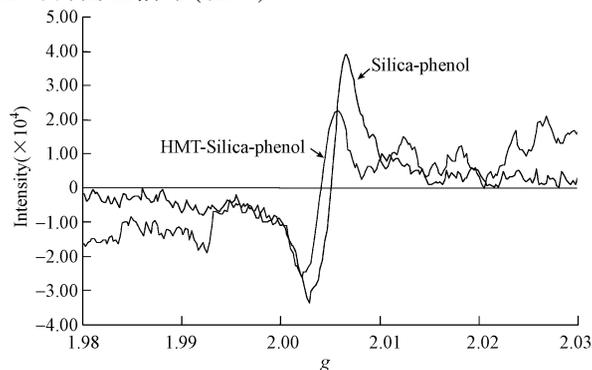


图 5 负载了苯酚的硅胶颗粒和氧化铁-硅胶颗粒分别在紫外光下照射 10 h 后自由基信号测定图谱

Fig.5 The EPR signals of phenol loaded-silica and HMT-Silica particles after 10 h UV irradiation.

已有的研究表明,酚类物质在金属氧化物表面主要形成两类自由基,酚类自由基(g 值范围为:2.0030—2.0040);半醌/醌类自由基(g 值范围为:2.0040—2.0050)(g 为波谱分裂因子,反映一种物质分子内局部磁场的特征,表明共振磁场的位置).由图 5 可知,在苯酚-氧化铁-硅胶体系中 g 值为 2.00416;而在苯酚-硅胶体系中 g 值为 2.00496,由此可知,在紫外光照射下,苯酚与氧化铁-硅胶表面相互作用产生了自由基.

从图 6 对自由基信号强度的检测可以看出,在不同光照时间点下,硅胶体系自由基信号强度均高于氧化铁-硅胶体系.根据已有的研究,这一现象的产生可能主要由于耦合作用的增加^[18]或是自由基自旋轨道与 Fe d 轨道之间的反铁磁性作用^[19].也就是说不论是在纯硅胶体系还是负载氧化铁的硅胶体系,自由基产生的浓度相近,但是在含铁体系中,Fe d 电子与自由基单电子之间会发生电子耦合作用或是反铁磁作用,致使仪器检测到的自由基信号强度变弱,即铁的存在屏蔽了部分自由基信号,故而在含铁系统中检测到的自由基信号强度比不含铁系统要低.此外,对于氧化铁-硅胶体系,随着光照时间的增加自由基信号强度增强,而在光照时长达到 10 h 时达到最大,随时间增长,信号强度减弱至趋于稳定.此现象归因于在紫外光照射下,苯酚与氧化铁在硅胶表面形成了稳定的 EPFRs,由于 EPFRs 的持久性存在,所以后期检测到的信号强度稳定在一定范围内保持不变.

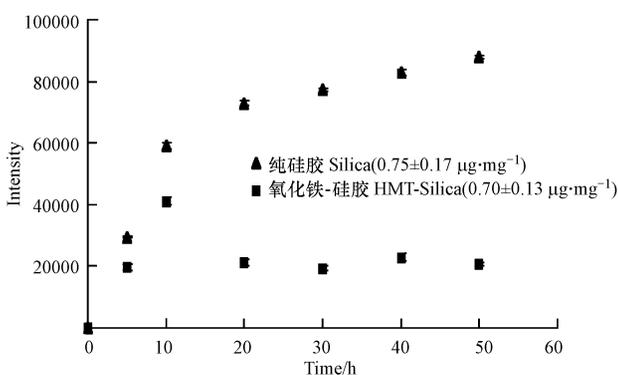


图 6 负载了苯酚的硅胶颗粒和氧化铁-硅胶颗粒分别在不同紫外光照时间下的自由基信号强度变化图谱

Fig.6 Variation of EPR intensity with time under UV irradiation for silica and HMT-Silica particles loaded with phenol

综上所述,紫外光照下,吸附在负载氧化铁硅胶颗粒上的苯酚与氧化铁相互作用生成了环境持久性自由基,从而阻碍苯酚的进一步降解,并且在萃取过程中这些自由基又可以重新生成苯酚^[20],从而使得吸附在负载氧化铁硅胶上的苯酚的降解率相对变低.

3 结论 (Conclusion)

硅胶颗粒上负载氧化铁降低了吸附在其表面上苯酚的降解率,排除了苯酚挥发和不同固体颗粒吸光度差别造成的影响,产生这种影响的原因主要是在含氧化铁系统中苯酚与氧化铁相互作用生成了环境持久性自由基,从而阻碍了苯酚的进一步降解.土壤中氧化铁的存在以及环境持久性自由基的生成改变了有机污染物的降解行为,是有机污染物环境行为的一个不可忽略的过程.

参考文献 (References)

- [1] CALACE N, NARDI E, PETRONIO B, et al. Adsorption of phenols by papermill sludges [J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3): 315-319.
- [2] MICHAŁOWICZ J, DUDA W. Phenols—sources and toxicity [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2007, 16(3): 347-362.
- [3] 张建英, 丁腾达, 梁璐怡, 等. 水体生态系统对不同浓度水平苯酚污染的急性毒性响应 [J]. 环境化学, 2012, 31(5): 714-719. ZHANG J Y, DING T D, LIANG L Y, et al. Response of aquatic ecosystem to phenol pollution at different concentration levels [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(5): 714-719 (in Chinese)
- [4] BOTAS J A, MELERO J A, MARTÍNEZ F, et al. Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous

- solutions in a fixed bed reactor [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(3-4): 334-340.
- [5] GONDAL M, SAYEED M, ALARFAJ A. Activity comparison of Fe_2O_3 , NiO , WO_3 , TiO_2 semiconductor catalysts in phenol degradation by laser enhanced photo-catalytic process [J]. *Chemical physics letters*, 2007, 445(4-6): 325-330.
- [6] GUO L, CHEN F, FAN X, et al. S-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(1-2): 162-168.
- [7] KAVITHA V, PALANIVELU K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1235-1243.
- [8] NEYENS E, BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2003, 98(1-3): 33-50.
- [9] 张德莉, 黄应平, 罗光富, 等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展 [J]. *环境化学*, 2006, 25(2): 121-127.
ZHANG D L, HUANG Y P, LUO F G, et al. Research progress of Fenton and Photo-Fenton reaction [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2): 121-127 (in Chinese).
- [10] DELLINGER B, LOMNICKI S, KHACHATRYAN L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(1): 521-528.
- [11] LOMNICKI S, TRUONG H, VEJERANO E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4982-4988.
- [12] VEJERANO E, LOMNICKI S, DELLINGER B. Formation and stabilization of combustion-generated environmentally persistent free radicals on an $\text{Fe(III)}_2\text{O}_3/\text{silica}$ surface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 45(2): 589-594.
- [13] LI H, PAN B, LIAO S, et al. Formation of environmentally persistent free radicals as the mechanism for reduced catechol degradation on hematite-silica surface under UV irradiation [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 188: 153-158.
- [14] BATTISHA I, AFIFY H, HAMADA I. Structural and magnetic susceptibility studies of $\text{SiO}_2: \text{Fe}_2\text{O}_3$ nano-composites prepared by sol-gel technique [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2005, 292:440-446.
- [15] LI J J, MU Z, XU X Y, et al. A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114(1): 214-221.
- [16] Hu C, Tang H X, Wang Y Z. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1205-1209.
- [17] 李强, 霍丽华, 高山, 等. 准立方体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米薄膜的紫外和红外光谱研究 [J]. *光散射学报*, 2004, 15(4): 297-299.
LI Q, HUO L H, GAO S, et al. Study on UV and IR spectra of pseudocubic shaped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-films [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 15(4): 297-299 (in Chinese).
- [18] NOVOTNY E H, MARTIN-NETO L. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat humus [J]. *Geoderma*, 2002, 106(3-4): 305-317.
- [19] JEZERSKI A, CZECHOWSKI F, JERZYKIEWICZ M, et al. EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2000, 18(1): 127-136.
- [20] TRUONG H, LOMNICKI S, DELLINGER B. Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter [J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(6): 1933-1939.