

## 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚降解的动力学研究

张培志,周 杨,潘玉露,王广翔,叶晗迪

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

**摘 要:** 采用高效液相色谱技术,开展了 Fenton 试剂对 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚(CMP)的氧化降解动力学的研究。考察了初始双氧水摩尔浓度、亚铁离子摩尔浓度和温度等因素对 CMP 降解速率的影响,结果表明,当双氧水摩尔浓度、亚铁离子摩尔浓度增大和温度升高时,CMP 的氧化速率明显加快。在 30~45 °C 的温度范围内,其氧化降解符合假一级反应动力学模型,反应的表观活化能  $E_a$  为 102.90 kJ/mol。

**关键词:** 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚;Fenton 试剂;高效液相色谱(HPLC);氧化降解;反应动力学

中图分类号: TQ450.9

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2014)06-0424-05

## Kinetics study on degradation of 2-((4-chlorophenylamino)methyl) phenol

ZHANG Peizhi, ZHOU Yang, PAN Yulu, WANG Guangxiang, YE Handi

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,  
Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** Kinetics study on oxidative degradation of 2-(4-chlorophenylamino) methyl phenol (CMP) with Fenton reagent was carried out by HPLC. The effect of initial molality of  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and reaction temperature on CMP degradation was investigated. The results showed that the oxidative degradation rate of CMP increases obviously with the increase of the initial molality of  $H_2O_2$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and temperature. The oxidative kinetics equation of CMP degradation with Fenton reagent is described with a pseudo-first-order kinetics model at the temperature of 30~45 °C. The results showed that the apparent activation energy is 102.90 kJ/mol.

**Key words:** 2-(4-chlorophenylamino) methyl phenol; Fenton reagent; high performance liquid chromatography(HPLC); oxidative degradation; reaction kinetics

---

收稿日期: 2014-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071720)

作者简介: 张培志(1962— ),女,浙江省宁波人,教授,硕士,主要从事有机化学及应用化学的教学和研究。

随着化学工业的飞速发展,有机污染问题日益突出,持久性的有机污染物因其在环境中不易降解,残留时间较长,且可以通过大气、水的输送影响到区域乃至全球环境,并通过食物链的富集,最终影响到人类自身的健康<sup>[1]</sup>。Fenton试剂是双氧水与亚铁盐组成的混合溶液,其反应实质是双氧水在亚铁离子的催化下发生反应,生成氧化能力很强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),适用于处理高浓度难降解的有机废水<sup>[2-3]</sup>。

本研究以 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚(CMP,分子结构式见图 1)为模型化合物,探讨了初始的双氧水摩尔浓度、亚铁离子摩尔浓度和温度对其氧化降解反应的影响,并建立相关的反应动力学模型。

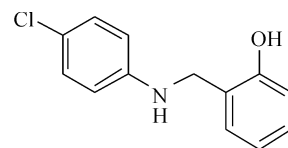


图 1 CMP 分子结构式

Fig. 1 Structure of CMP

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

Waters 2695 高效液相色谱仪带紫外检测器 Waters 2489(美国 Waters 公司),Hypersil ODS- $\text{C}_{18}$  反相色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm,5  $\mu\text{m}$ ),KQ-100 型超声波清洗器,SPX-100B-Z 生化培养箱等。

甲醇(色谱纯,Tedia 公司),娃哈哈纯净水,双氧水(市售质量分数约 30%,实际含量需经试验确定),氢氧化钠、浓硫酸、硫酸亚铁、高锰酸钾、草酸钠等均为分析纯,CMP(自制,纯度 $>98.5\%$ )。

### 1.2 实验方法

分析方法:试验选用高效液相色谱法测定 CMP 的相对含量,通过峰面积的变化来反映体系中 CMP 的降解程度。氧化降解率  $D$  的具体计算方法为:

$$D = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $c_0$ —初始 CMP 摩尔浓度; $c$ —反应后 CMP 摩尔浓度。

实验方法:在一定温度下,将新配制的 0.2 mol/L 硫酸亚铁溶液 7.5 mL 与 4 mmol/L 反应物 CMP 10.0 mL 混合于已加入 60 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中,快速加入 1.0 mol/L 左右的双氧水 9.0 mL(每次实验前用已知浓度的高锰酸钾溶液滴定双氧水以确定其含量)作为反应启动时间,并立刻用甲醇定容至刻度。间隔一定时间取样,用适量 0.8 mol/L 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至中性以终止反应,高速离心 5 min,上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  有机相滤膜过滤后,用 HPLC 测定 CMP 的摩尔浓度变化<sup>[4]</sup>,并探索初始的双氧水摩尔浓度、亚铁离子摩尔浓度、温度等对 CMP 氧化反应的影响<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始双氧水摩尔浓度对降解的影响

在初始摩尔浓度 CMP 为 0.4 mmol/L,亚铁离子为 15 mmol/L,反应温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ,改变双氧水的初始摩尔浓度(60~180 mmol/L),根据式(1),得到 CMP 氧化降解率随双氧水摩尔浓度变化的影响(图 2)。

由图 2 可知,在试验范围内,增加双氧水初始摩尔浓度有利于 CMP 的降解,CMP 降解率达到 85% 以上所需时间分别为 10、8、6.5、5.5、3.7 h。

### 2.2 初始亚铁离子摩尔浓度对降解的影响

亚铁离子在 Fenton 氧化反应中起着催化作用,促进双氧水分解产生  $\cdot\text{OH}$ 。实验固定 CMP 的初始摩尔浓度 0.4 mmol/L,双氧水 150 mmol/L,反应温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ,考察亚铁离子摩尔浓度对 CMP 降解的影响。由图 3 可知, $\text{Fe}^{2+}$  由 5 mmol/L 增加至 25 mmol/L,CMP 的降解率升高。反应时间为 4 h 时,CMP 的降解率分别为 70.12%,79.80%,87.46%,92.53%。

### 2.3 反应动力学研究

#### 2.3.1 动力学模型的建立

采用 Fenton 试剂氧化降解 CMP,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔浓度不变的情况下,该反应的动力学方程可

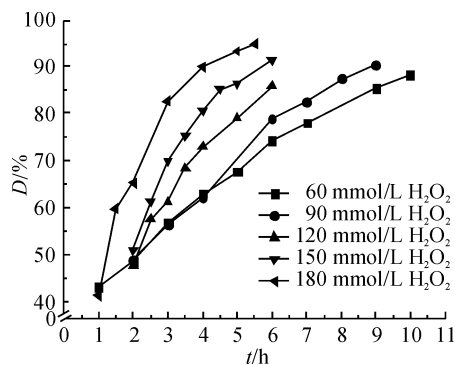


图 2 双氧水初始摩尔浓度对降解反应的影响

Fig. 2 Effect of initial molality of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on degradation

以表示为<sup>[6-7]</sup>:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc^p \quad (2)$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt + \text{常数} \quad (3)$$

式(2)和式(3)中: $r$ —反应速率; $c$ —CMP 摩尔浓度, $t$ —反应时间; $p$ —反应级数; $k$ —表观速率常数。

因此,以  $\ln(c/c_0)$ - $t$  作图,所得直线的斜率即为假一级反应的表观速率常数  $k$ ,有:

$$k = k_0 [\text{H}_2\text{O}_2]^m [\text{Fe}^{2+}]^n \quad (4)$$

式(4)中: $k_0$ —反应速率常数; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔浓度; $[\text{Fe}^{2+}]$ — $\text{Fe}^{2+}$  摩尔浓度。

在一定的  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔浓度和一定温度下,对式(4)等式两边取对数得:

$$\ln k = m \ln [\text{H}_2\text{O}_2] + \text{常数} \quad (5)$$

同理,在一定的  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔浓度和一定温度下,

$$\ln k = n \ln [\text{Fe}^{2+}] + \text{常数} \quad (6)$$

因此,分别对  $\ln k - \ln [\text{H}_2\text{O}_2]$  和  $\ln k - \ln [\text{Fe}^{2+}]$  作图,由直线的斜率即可得到在一定温度下  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的分级数<sup>[8]</sup>。

### 2.3.2 反应速率常数 $k$ 及反应分级数 $m$ 、 $n$ 的确定

当反应温度为  $30^\circ\text{C}$ , CMP 初始摩尔浓度为  $0.4 \text{ mmol/L}$  时,分别改变双氧水和亚铁离子的初始摩尔浓度,以  $\ln(c/c_0)$ - $t$  作图,结果如图 4~5 所示。 $\ln(c/c_0)$ - $t$  的线性相关性很好,说明双氧水和亚铁离子摩尔浓度的变化对 CMP 的氧化降解反应均符合假一级反应动力学,如式(3),直线的斜率即为反应的表观速率常数  $k$  (表 1)。

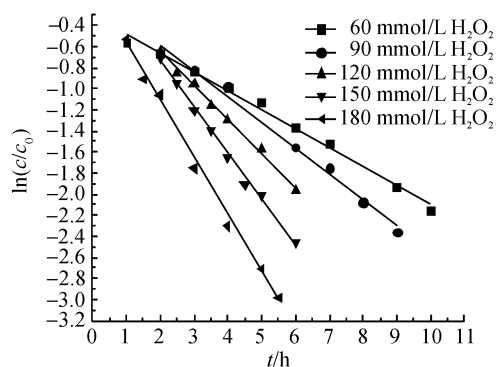
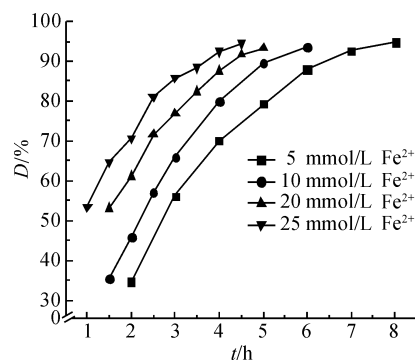
图 4 双氧水摩尔浓度影响下的  $\ln(c/c_0)$ - $t$  图Fig. 4 Linear correlation of  $\ln(c/c_0)$  and  $t$  at different molality of  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

图 3 亚铁离子初始摩尔浓度对降解反应的影响

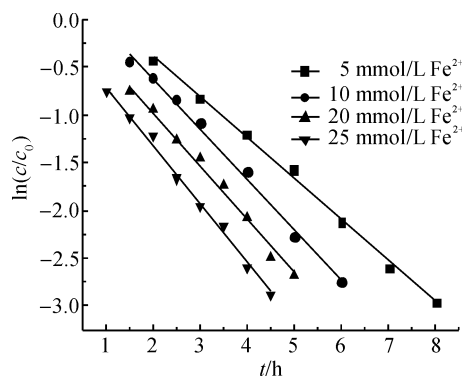
Fig. 3 Effect of initial molality of  $\text{Fe}^{2+}$  on degradation图 5 亚铁离子摩尔浓度影响下的  $\ln(c/c_0)$ - $t$  图Fig. 5 Linear correlation of  $\ln(c/c_0)$  and  $t$  at different molality of  $\text{Fe}^{2+}$

表 1 不同条件下 CMP 反应速率常数

Table 1 Rate constant for CMP degradation under different conditions

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 摩尔浓度/ (mmol · L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> 摩尔浓度/ (mmol · L <sup>-1</sup> )	T/℃	k/h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
60	15	30	0.178 21	0.991 7
90	15	30	0.245 44	0.999 3
120	15	30	0.319 56	0.993 6
150	15	30	0.435 41	0.994 1
180	15	30	0.541 93	0.993 3
150	5	30	0.431 02	0.995 8
150	10	30	0.528 21	0.994 0
150	20	30	0.570 95	0.989 4
150	15	30	0.245 44	0.993 2
90	15	30	0.245 44	0.988 3
90	15	35	0.614 58	0.982 7
90	15	40	1.012 63	0.996 0
90	15	45	1.757 80	0.993 8

由图 4 可知,双氧水初始摩尔浓度对 CMP 降解速率影响很大,在 60~180 mmol/L 范围内,双氧水并未因为过量而发生无效分解。而由表 1 可见,尽管随着反应体系亚铁离子摩尔浓度的增加,CMP 降解速率有所加快,但不明显。图 5 中,亚铁离子由 5 mmol/L 增大到 25 mmol/L,斜率  $k$  的变化不大。这可能是因为过量的亚铁离子对  $\cdot\text{OH}$  产生了清除作用<sup>[8]</sup>:



根据式(5),固定其他条件,改变双氧水初始摩尔浓度,对  $\ln k - \ln[\text{H}_2\text{O}_2]$  作图得到线性回归方程: $y = 1.014\ 1x - 7.11$ ,由此双氧水的反应分级数为 1.014 1;同理,对  $\ln k - \ln[\text{Fe}^{2+}]$  作图得到: $y = 0.205\ 8x - 7.920\ 1$ ,即反应中亚铁离子的反应分级数为 0.205 8。

## 2.4 反应活化能与指前因子的确定

根据 Arrhenius 公式:

$$k_0 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

式(7)中; $k_0$ —反应温度  $T$  下的反应速率常数; $A$ —指前因子; $E_a$ —温度  $T$  下的活化能。

将方程两边取对数后,式(7)可转化为:

$$\ln k_0 = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (8)$$

因此,根据各温度下的反应速率常数  $k_0$ ,并以  $\ln k_0 - 1/T$  作图,如图 6 所示,可求得 Fenton 试剂降解反应的活化能和指前因子。结合式(4),可得:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A + m \ln[\text{H}_2\text{O}_2] + n \ln[\text{Fe}^{2+}] \quad (9)$$

设定初始双氧水摩尔浓度为 90 mmol/L,硫酸亚铁摩尔浓度为 15 mmol/L,当温度变化为 30~45 ℃ 时,CMP 的氧化速率变化如图 7 所示。由 Arrhenius 公式,并结合图 6,得出 CMP 氧化反应的活化能为 102.90 kJ/mol,指前因子为  $1.111 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 。

根据以上实验结果,得出 Fenton 试剂氧化降解有机物 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚的动力学方程为:

$$-\frac{dc}{dt} = 1.111 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{102\ 900}{RT}\right) [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.014\ 1} [\text{Fe}^{2+}]^{0.205\ 8} c \quad (10)$$

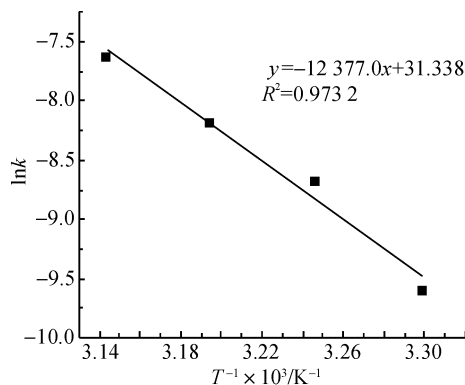
图 6 不同温度下  $\ln k$  -  $1/T$  线性关系图

Fig. 6 Linear correlation of  $\ln k$  and  $1/T$  at different temperatures

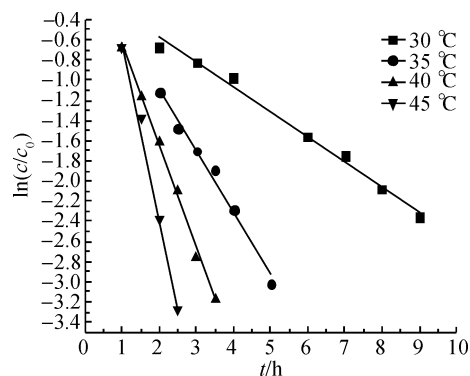
图 7 不同温度下  $\ln(c/c_0)$  -  $t$  线性关系图

Fig. 7 Linear correlation of  $\ln(c/c_0)$  and  $t$  at different temperatures

### 3 结 语

目标化合物 2-(4-氯苯氨基)甲基苯酚(CMP)可以通过 Fenton 试剂的氧化降解作用而有效去除,本研究建立了 CMP 氧化降解的动力学模型,双氧水的反应分级数(1.014 1)高于亚铁离子的分级数(0.205 8),表明该氧化反应过程中双氧水的影响作用更明显。另外,CMP 氧化反应的活化能为 102.90 kJ/mol,该化合物的氧化降解有一定的可行性。本研究对 Fenton 试剂氧化降解类似有机物的反应有一定的借鉴作用。

### 参考文献:

- [1] 文峰,范莉,尹辉,等. 岷江成都段有机物污染调查[J]. 环境监测管理与技术,2005,17(3):22-25.
- [2] Liu H, Wang C, Li X Z, et al. A novel electro-Fenton process for water treatment; reaction-controlled pH adjustment and performance assessment[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(8): 2937-2942.
- [3] Liu H, Li X Z, Leng Y J, et al. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution[J]. Water Research, 2007, 41(5): 1161-1167.
- [4] 叶哈迪,周杨,王广翔,等. HPLC 测定邻苯氨基苯酚的氧化降解反应[J]. 浙江科技学院学报, 2014, 26(3): 212-214.
- [5] 张培志,叶美君,周恩波,等. Fenton 试剂降解除草剂溴嘧草醚的反应动力学研究[J]. 农药学报, 2014, 16(5): 580-585.
- [6] 吴辉,陈娟,李成芳,等. Fenton 试剂氧化降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. 湖北大学学报:自然科学版, 2009, 31(1): 59-63.
- [7] 盛勤芳,田涛,葛伊莉,等. Fenton 试剂氧化降解结晶紫的动力学研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(9): 57-61.
- [8] 陈一萍. Fenton 试剂催化氧化降解微囊藻毒素的动力学研究[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(4): 50-53, 58.