分 类 号 X701.3 密 级



**博 士 学 位 论 文**

**超声波/零价铁体系降解典型氯代芳香化合物特性及机理研究**

**学 位 申 请 人** 田 凯 勋 **指 导 教 师**  戴友芝 教授 **学 院 名 称**  化工学院 **学 科 专 业**  化学工程与技术 **研 究 方 向**  环境化工

**二〇一三年五月二十八日**

**Study on degradation characteristics and mechanisms of typical chlorinated aromatic compounds in ultrasound/zero-value-iron system**

**Candidate**  Tian Kaixun

**Supervisor**  Professor Dai Youzhi

**College**  College of Chemical Engineering

**Program**  Chemical Engineering and Technology

**Specialization**  Environmental Chemical Engineering

**Degree**  Doctor of Engineering

**University**  Xiangtan University

**Date**  2013-5-28

**湘潭大学**

**学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的 研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或 集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均 已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 日期： 年 月 日

**学位论文版权使用授权书**

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保 留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湘潭大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行 检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

涉密论文按学校规定处理。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 作者签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |
| 导师签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |

摘要

氯代芳香化合物是环境持久性有机污染物，对环境危害大，污染范围广。超声波/零价铁(US/Fe0)协同技术是近年来发展起来的一种高级氧化技术，在环境中的应用受到广泛的关注。本研究以US/Fe0体系分别对氯硝基苯、氯苯胺、氯酚等多种典型的氯代有机物进行了降解研究，探索影响因素、反应动力学和降解机理，并对典型氯代芳香化合物的结构性质-降解特性关系（QSPR）进行了研究。得到如下主要结果：

对氯硝基苯降解的优化条件为pH＝3，铁粉投加量2.0g/L。在此优化条件下，测定了7种氯硝基苯降解的准一级反应动力学常数。通过对中间产物的检测，并经理论计算推测，探明其降解途径为对氯硝基苯的硝基逐步加氢，最终生成对氯苯胺，同时中间产物会发生偶合反应，生成4, 4-二氯偶氮氧化苯等物质。

对氯苯胺降解的优化条件为pH＝9，铁粉投加量2.0g/L，初始浓度为0.1mmol/L。在此优化条件下，测定了7种氯苯胺降解的准一级反应动力学常数。经中间产物检测和无机阴离子产物检测，推测对氯苯胺降解为热解直接分解和・OH氧化两条主要途径，中间产物会进一步氧化分解为最终产物。

2, 3,4,6-四氯酚降解的优化条件为pH=6，铁粉投加量2.0g/L。在优化条件下对13种氯酚进行了降解速率常数的测定，全部符合一级反应动力学模型，且具有良好的相关性。

协同机理研究表明，超声空化作用会使体系的pH值降低，但铁粉的加入具有明显的缓冲和稳定pH值的作用；铁粉投加量会影响体系中・OH、H2O2的生成。溶液的初始

pH值越高，超声空化作用越强，产生的・OH、H2O2也越多；相反，铁粉的腐蚀较强，体系中Fe2+、Fe3+浓度较高。对氯硝基苯降解主要是由于铁粉的还原作用，超声波对铁粉表面的清洗可强化铁粉的作用；而对氯苯胺降解主要是由于超声空化产生的・OH的作用，铁粉对・OH 产生有强化作用，超声波热解作用是对氯苯胺降解的次要原因。

采用PLS方法分别建立了氯代芳香化合物、氯硝基苯类化合物和氯苯胺类化合物降解的QSPR模型。结果表明，氯代芳香化合物的降解速率与dipole、HOF、IP、Sm、Vm、

Mw为正相关，与Elumo、Elumo+1、Ehomo-1、Ehomo、log*Kow*为负相关，降解是以自由基反应为主，降解速率的大小主要取决于氯代芳香化合物的得失电子能力。氯硝基苯类化合物的降解速率与Sm、TE、Vm为正相关，Mw、Elumo+1、Elumo-Ehomo为负相关；氯原子数越少，分子硬度(Elumo-Ehomol)越大，越难降解。氯苯胺类化合物的降解速率与CCR、

Elumo、Sm、polar、Vm、Mw正相关，与HOF负相关，氯原子数越多，总的核核排斥能

（CCR）越大，最低空轨道能量(Elumo)越低，越容易降解。

关键词：超声波/零价铁；协同降解；氯代芳香化合物； QSPR

**Abstract**

Many chlorinated aromatic compounds (CACs) are persistent organic pollutants due to their resistance to biodegradation and chemical degradation. They are hazardous to environment and have a wide range of pollution. The collaborative technology of ultrasonic and zero-valent-iron (US/Fe0) is an advanced oxidation technology developed in recent years.

Its application has been widespread concern in the environment. Many typical chlorinated aromatic compounds including chloronitrobenzenes (CNBs), chloroanilines (CAs) and chlorophenols (CPs) were degraded in US/Fe0 system in this study. The optimal reaction conditions, the reaction kinetics and degradation mechanism were explored and the

Quantitative structure-property relationships (QSPR) were researched. As a result, the following main conclusions were obtained:

The optimal conditions for *p*-chloronitrobenzene degradation are pH=3 and the iron powder dosage of 2.0 g/L. The pseudo-first-order kinetic constants of 7 CNBs were measured under the optimum conditions. By the detection of the intermediate product and the theoretical calculation, the degradation pathway was speculated for the nitro gradually hydrogenation and ultimately generating chloroanilines. Meanwhile, other substances as 4,4- dichloroazoxybenzene were generated by the intermediates coupling reactions.

The Optimal conditions of *p*-chloroaniline degradation are pH = 9, iron dosage of 2.0g/L and the initial concentration of 0.1mmol/L. Under these conditions, the pseudo-first-order kinetic constants of 7 CAs were measured. By the detection of the intermediates and inorganic anion products, the degradation pathways of *p*-chloroaniline were speculated that they are pyrolysis and hydroxyl radical oxidation.

The optimal conditions of 2,3,4,6-TeCP degradation are pH=6 and the iron dosage of 2.0g/L. Under these conditions, the pseudo-first-order kinetic constants of 13 CPs were measured. The degradations of CPs are in conformity with the pseudo-first-order reaction kinetic model and have good correlation.

The research of synergy mechanism showed that the ultrasonic cavitation causes the pH value reducing, but the addition iron powder can significant stabilize the pH value of system. The dosage iron powder will affect hydroxyl radical and Hydrogen peroxide generation. The higher the initial pH value of the solution, the stronger the effect of ultrasonic cavitation and more hydroxyl radical and Hydrogen peroxide generation. In contrast, the corrosion of iron

Powder is stronger and the concentrations of Fe2+ and Fe3+ are higher in system. The study

Showed that the chloronitrobenzene degradation is mainly due to the reduction of the iron powder and the ultrasonic cleaning of the iron powder surface can enhance the role of the iron powder. However, *p*-chloroaniline degradation was mainly due to the role of hydroxyl radical generating from ultrasonic cavitations and it can be strengthen with iron powder added into this system. Ultrasonic pyrolysis is the secondary cause of *p-*chloroaniline degradation.

The QSPR models of CACs, CNBs and CPs degradation in US/Fe0 system were

Established using partial least squares (PLS), respectively. The QSPR model of CACs shows that the degradation rate is positively correlated with dipole moment(dipole), final heat of formation(HOF), ionization potential(IP), molecular surface area(Sm), molecular Volume(Vm), molecular weight(Mw) and is negative correlation with the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (Elumo), the energy of the second lowest unoccupied molecular orbital (Elumo+1 ), the energy of the second highest occupied molecular orbital(Ehomo-1), the energy of the highest occupied molecular orbital(Ehomo), the logarithm of the partition coefficient for n-octanol/water(logKow). It explains the degradation of CACs is mainly due to the radical reaction and the degradation rate depends primarily on the capability of CACs capturing electronic. The QSPR model of CNBs shows that the degradation rate is positively correlated with Sm, total energy(TE), Vm and is negative correlation with Mw, Elumo+1, molecular hardness (Elumo-Ehomo). It explains that the degradation of CNBs is harder with less chlorine atoms and greater molecular hardness. The QSPR model of CAs shows that the degradation rate is positively correlated with the core–core repulsion energy (CCR), Elumo, Sm, average molecular polarizability (polar), Vm, Mw and is negative correlation with HOF. It explains that the degradation of CAs is easier with more chlorine atoms, greater CCR and lower Elumo.

**KEy** words: ultrasoni;: c/zero-value-iron;; Synergetic; Degradation;; Chlorinated; Aromatic compounds; Quantitative structure-property relationships

目 录

[摘要](#_Toc68663107) 3

**[Abstract](#_Toc68663108)** 3

[第 1 章 绪论](#_Toc68663109) 5

[1.1 氯代芳香化合物的来源与危害](#_Toc68663110) 5

[1.2 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物的研究现状](#_Toc68663111) 5

[1.2.1 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物原理](#_Toc68663112) 6

[1.2.2 超声波/零价铁体系的联合降解效果](#_Toc68663113) 8

[1.2.3 超声波/零价铁体系的耦合作用机理](#_Toc68663114) 9

[1.3 定量结构-性质关系(QSPR)研究概况](#_Toc68663115) 9

[1.3.1 QSPR研究概况](#_Toc68663116) 9

[1.3.2 QSPR研究方法进展](#_Toc68663117) 9

[1.3.3 QSPR在有机污染物降解研究中的应用](#_Toc68663118) 11

[1.4 研究内容和意义](#_Toc68663119) 11

[1.4.1 研究目的、意义](#_Toc68663120) 11

[1.4.2 研究内容](#_Toc68663121) 11

[1.4.3 研究思路](#_Toc68663122) 11

[第 2 章 超声波/零价铁体系降解氯硝基苯特性研究](#_Toc68663123) 12

[2.1 实验材料、设备及方法](#_Toc68663124) 12

[2.1.1 实验试剂及设备](#_Toc68663125) 12

[2.1.2 实验及分析方法](#_Toc68663126) 15

[2.2 影响因素研究](#_Toc68663127) 15

[2.2.1 溶液初始pH值对4-CNB降解的影响](#_Toc68663128) 16

[2.2.2 Fe](#_Toc68663129)[0](#_Toc68663129)[投加量对4-CNB降解的影响](#_Toc68663129) 16

[2.2.3 初始浓度对4-CNB降解的影响](#_Toc68663130) 17

[2.2.4 超声波功率对4-CNB降解的影响](#_Toc68663131) 17

[2.2.5 反应温度对4-CNB降解的影响](#_Toc68663132) 18

[2.3 降解动力学研究](#_Toc68663133) 18

[2.3.1 4-CNB降解动力学模拟](#_Toc68663134) 18

[2.3.2 6种氯硝基降解速率常数测定](#_Toc68663135) 19

[2.4 对氯硝基苯降解途径研究](#_Toc68663136) 23

[2.4.1 对氯硝基苯降解中间产物的检测与分析](#_Toc68663137) 23

[2.4.2 对氯硝基苯降解途径的理论计算](#_Toc68663138) 25

[2.4.3 对氯硝基苯转化降解的途径推测](#_Toc68663139) 32

[2.5 本章小结](#_Toc68663140) 33

[第 3 章 超声波/零价铁体系降解氯苯胺特性研究](#_Toc68663141) 33

[3.1 实验材料、装置及方法](#_Toc68663142) 33

[3.2 影响因素研究](#_Toc68663143) 33

[3.2.1 溶液初始pH值对4-CA降解的影响](#_Toc68663144) 33

[3.2.2 初始浓度对4-CA降解的影响](#_Toc68663145) 34

[3.2.3 Fe](#_Toc68663146)[0](#_Toc68663146)[投加量对4-CA降解的影响](#_Toc68663146) 35

[3.2.4 超声波功率对4-CA降解的影响](#_Toc68663147) 35

[3.2.5 反应温度对4-CA降解的影响](#_Toc68663148) 36

[3.3 氯苯胺降解动力学研究](#_Toc68663149) 36

[3.3.1 4-CA降解动力学模拟](#_Toc68663150) 36

[3.3.2 6种氯苯胺的降解速率常数测定](#_Toc68663151) 37

[3.4 对氯苯胺降解途径研究](#_Toc68663152) 40

[3.4.1 降解中间产物的检测与分析](#_Toc68663153) 40

[3.4.2 4-CA降解途径推导](#_Toc68663154) 46

[3.5 本章小结](#_Toc68663155) 47

[第 4 章 超声波/零价铁体系降解氯酚特性研究](#_Toc68663156) 47

[4.1 实验材料、装置及方法](#_Toc68663157) 47

[4.2 超声波/零价铁降解TeCP特性](#_Toc68663158) 47

[4.2.1 溶液初始pH值对TeCP降解的影响](#_Toc68663159) 47

[4.2.2 Fe](#_Toc68663160)[0](#_Toc68663160)[投加量对TeCP降解的影响](#_Toc68663160) 48

[4.2.3 TeCP初始浓度对TeCP降解的影响](#_Toc68663161) 48

[4.2.4 超声功率对TeCP降解的影响](#_Toc68663162) 49

[4.3 超声波/零价铁降解氯酚类化合物的动力学常数](#_Toc68663163) 49

[4.4 本章小结](#_Toc68663164) 50

[第 5 章 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物机理研究](#_Toc68663165) 50

[5.1 实验装置与方法](#_Toc68663166) 50

[5.1.1 实验装置及试剂](#_Toc68663167) 51

[5.1.2 实验及分析方法](#_Toc68663168) 51

[5.2 超声波/零价铁体系中协同机理研究](#_Toc68663169) 52

[5.2.1 Fe](#_Toc68663170)[0](#_Toc68663170)[投加量与体系变化关系研究](#_Toc68663170) 52

[5.2.2 溶液初始pH值对体系反应变化关系研究](#_Toc68663171) 54

[5.3 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物机理研究](#_Toc68663172) 57

[5.3.1 对氯硝基苯降解机理研究](#_Toc68663173) 57

[5.3.2 对氯苯胺降解机理研究](#_Toc68663174) 59

[5.4 本章小结](#_Toc68663175) 61

[第 6 章 超声波/零价铁体系中典型氯代有机物降解的QSPR研究](#_Toc68663176) 61

[6.1 参数选择及建模方法](#_Toc68663177) 61

[6.1.1 目标污染物降解性能参数](#_Toc68663178) 61

[6.1.2 目标污染物结构参数](#_Toc68663179) 63

[6.1.3 建模方法](#_Toc68663180) 86

[6.2 氯代芳香化合物降解QSPR模型研究](#_Toc68663181) 86

[6.2.1 模型建立及结果](#_Toc68663182) 87

[6.2.2 模型预测及分析](#_Toc68663183) 97

[6.3 氯硝基苯类化合物降解的QSPR模型研究](#_Toc68663184) 101

[6.3.1 模型建立及结果](#_Toc68663185) 101

[6.3.2 模型预测及分析](#_Toc68663186) 109

[6.4 氯苯胺类化合物降解的QSPR模型研究](#_Toc68663187) 111

[6.4.1 模型建立及结果](#_Toc68663188) 111

[6.4.2 模型预测及分析](#_Toc68663189) 119

[6.5 本章小结](#_Toc68663190) 121

[第 7 章 结论与建议](#_Toc68663191) 121

[7.1 结论](#_Toc68663192) 121

[7.2 创新点](#_Toc68663193) 122

[7.3 建议](#_Toc68663194) 122

[参考文献](#_Toc68663195) 122

[个人简历、在学期间发表的学术论文及研究成果](#_Toc68663196) 126

# 第 1 章 绪论

## 1.1 氯代芳香化合物的来源与危害

氯硝基苯(Chloronitrobenzene, CNBs)、氯苯胺(Chloroaniline, CAs) 及氯酚

（Chlorophenol, CPs）等氯代芳香化合物是重要的化工原料，被广泛应用于农药、染料、除草剂、木材防腐、摄影胶片、医药、抗氧化剂、防腐剂、汽油添加剂及其它化工产品的生产[1-3]。这些氯代芳香化合物在生产、使用过程中可能会进入到环境，造成环境污染。

氯代芳香化合物大多具有致癌、致畸、致突变作用，同时具有生物毒性，在环境中难降解，已被美国、欧盟及我国列为优先控制的持久性有毒污染物(PTS) [4]。一些研究表明，人长期暴露于含有在氯代芳香化合物的环境下可能引起高铁血红蛋白症和贫血症。氯代芳香化合物同时还具有脾毒性、肝脏毒性、肾脏毒性和免疫毒性，动物试验结果也证明了这一点[5, 6]；还有研究报告指出氯代芳香化合物是一类基因毒素和可疑致癌物[7]。美国环保局1977年公布的129种优先控制污染物中，氯代芳香族化合物占25种；我国公布的68种优先控制污染物中，氯代有机物也占有较高的比例[8]。由于氯代芳香化合物在工业上的大量应用，其生产和使用过程都可能造成环境的污染，因此，研究环境中氯代芳香化合物的降解具有非常重要的意义。

## 1.2 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物的研究现状

超声降解是指利用超声波来加速污染物的降解，以提高降解反应速率，其在环境中难降解有机污染物处理中的应用研究已经引起了高度重视[9]。超声波技术在上世纪20年代被发现，但其发展主要从上世纪80年代开发出高强度超声波发生器以后开始[10]，而超声波降解污染物（尤其是难降解有机污染物）的应用开始于上世经90年代[11]。超声波降解被认为是一项高级氧化技术，其降解有机物较彻底，基本不产生二次污染，是一种清洁的净化方法[12]。

然而，单纯超声波降解有机物仍然存在降解速率慢、降解效率不高等不足。超声波与其他技术联用来提高超声波效率是近年来研究的热点。目前已有研究人员将超声波与

H2O2[13]、煤灰[14]等技术进行联用来提高超声波对有机物的降解效率。

超声波与零价铁联用体系降解有机物是上世纪末才发展起来的新技术，该体系即具有金属铁的性质，同时具有氧化能力强、处理效率高以及操作简便等优点，因而此联用技术相继应用于环境中各类难降解有机污染物的处理研究[15-17]。

### 1.2.1 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物原理

#### 1.2.1.1 超声波降解有机化合物的原理

超声波对有机物的降解基于以下两个理论：

##### （1）空化理论

超声波是指频率高于20000Hz的高频机械波，波长为0.015～10cm。由于其波长远远大于分子的尺寸，所以其对有机物的降解不是直接的声波作用，而是由于超声空化(sound cavitation )效应在液体中产生空化泡的崩灭(collapse)作用[18]。超声空化过程包括液体中空化泡的形成、长大和爆炸瓦解（如图1.1），声波的扩散能通过超声空化作用得到强化[12,

19]. 当超声波在液体中传播时，液体的某一区域会形成局部暂时负压区，这是由于声波

负压半周期的声压幅值超过液体内部静压强，而处于该区域的微小泡核会被激活，产生气泡，当声波正压半周期到来时，气泡又会绝热压缩发生崩灭[10](如图1.2)。此时，在局部微小区域产生极大的压强（约50Mpa），同时产生极高的温度(1900～5000K)，之后迅速冷却，温度变化率高达109K/s，并伴有强烈的冲击波和速度达400km/h的微射流[15-17]。这样极端的环境便会产生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或自由基反应等化学反应[23-25]。

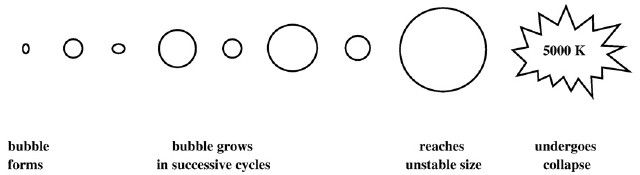


图1.1 空化泡形成和崩溃

Fig1.1 Cavitation bubble formation and collapse



图1.2 空化泡的生长和崩溃示意图

Fig1.2 Graphical representation of bubble growth and collapse

##### （2）自由基理论

超声空化产生的高温高压条件足以打开结合力强的化学键（约377～418 kJ·mol -1），并且促进―水相燃烧‖反应。气泡崩灭瞬间虽然时间不超过100ns，但足以使水分子分解（水 分子中O-H键能为500kJ·mol -1）成对反应起到主导性作用的・OH自由基。・OH自由基含有末配对电子，其性质活泼，可以与气相中挥发性物质反应，还可以在空化气泡液膜层内与可溶性物质反应(如图1.3)[26]，甚至引导自由基链反应，其主要反应方程式如下[27]：

H2OHOH

 H  H  H2

 H  O2  HO2

 HO2  HO2  H2O2  O2

 OH  OH  H2O2

 H  OH  H2O

 H  H2O2  H2  HO2

 H  H2O2  H2O  OH

 OH  H2O2  H2O  HO2

 OH  H2  H2O  H



图1.3 超声空化过程中三个反应区域

Fig1.3 Three reaction zones in cavitation process

( 1. 1 )

( 1. 2)

( 1. 3)

( 1. 4)

(1.5)

(1.6)

( 1. 7 )

(1.8)

(1.9)

(1.10)

#### 1.2.1.2 超声波降解氯代有机物的机理

Petrier等人以氯苯和对氯酚为目标物分别研究了其在超声波体系中的降解机理[28]。研究表明，对氯酚的降解主要是由于・OH自由基的作用作用，其初期降解产物为对氯邻苯二酚、间苯二酚和氯离子，进一步降解产物为二氧化碳、碳酸及一些羧酸。其反应机理可表示为：

**4-chlorophenol+·OH→4-chlorocatechol+hydroquinone+Cl-**

**CO2+HCO2+(COOH) 2**

而氯苯的降解过程中主要中间产物为反应主要CO2、CO、C2H2及氯离子，而羟基类的中间产物很少，推断氯苯的降解主要为热解。其反应过程表示为：

chlorobenzen

pyrolysis

CO2、CO、HCl、C2H2

Stavarache等[29]人考察了超声波中氯苯的降解过程，认为氯苯在空化泡内分解为苯自由基(C6H5·)和氯自由基(Cl·)；然后这两种自由基扩散到主体溶液中与超声空化形成的・OH和·H自由基反应。作者同时推导了氯酚和多酚形成的可能性。其反应机理可表示为：

**Chlorobenzene** C**6H5·+Cl·(空化泡内部)**

**C6H5·+H·C6H6 (空化泡外部)**

* **OH**

**C6H5·+·OH**

**C6H5OH**

**C6H5·+H2O(空化泡外部)**

**Chlorophenols polyphenols**

**(空化泡内部、外部)**

**+·Cl**

**+·OH**

#### 1.2.1.3 零价铁降解有机物的原理

##### （1）零价铁的还原作用

零价铁对水中氯代芳香化合物进行还原脱氯有三种反应途径[30, 31]：

①零价铁表面的直接反应，将零价铁表面的电子转移到氯代芳香化合物使之脱氯：

Fe0RClHFe2 RHCl-

（1.11）

Fe22eFe0

RCl2eHRHCl-

E0 - 0.44v

E0.5 -1.5v

（1.12）

（1.13）

②零价铁腐蚀的直接产物Fe2+的还原脱氯作用：

Fe02H OFe2 H 2OH

2 2

（1.14）

2H2O2eH22OH

-

Fe22eFe0

E0- 0.83v E0 - 0.44v

（1.15）

（1.16）

2Fe2RClH2Fe3RHCl

（1.17）

Fe3 eFe2

RCl2eHRHCl-

E0 - 0.77v

E0.5 -1.5v

（1.18）

（1.19）

③零价铁腐蚀过程产生的H2的还原脱氯作用：

H2RClRHH Cl

 -

（1.20）

2H 2e H

2

RCl2eHRHCl-

E0.00v

E0.5 -1.5v

（1.21）

（1.22）

##### （2）零价铁表面吸附和混凝吸附作用

腐蚀后不规则的铁的表面具有吸附作用，能够吸附水中氯代芳香污染物。零价铁在酸性条件下处理废水时，铁腐蚀会产生大量的Fe2+和Fe3+，Fe2+和Fe3+在一定条件下会形成Fe(OH) 2和Fe(OH) 3絮状沉淀，其中Fe(OH) 3还可能水解产生Fe(OH) 2+、Fe(OH) 3+等络合离子，它们都有较强的絮凝性能，能够吸附水中的氯代芳香化合物[32, 33]。

### 1.2.2 超声波/零价铁体系的联合降解效果

Hung等人用零价铁和超声波联合处理硝基苯和苯胺废水，发现在有超声波存在的情况下，当添加零价铁时，超声波降解速率明显提高[16]。他们还研究了四氯化碳(CCl4)在超声波/零价铁(US/Fe0)体系中的降解，在空气为饱和气源且有超声存在的情况下，其还原反应的一级反应常数提高了40倍[34]。Liang等研究了超声波体系中零价铁颗粒大小对4-CP降解的影响[35]，研究表明，当铁粉的颗粒小于6µm时，对降解的影响较小，而铁粉的颗粒大于150µm时，对降解可能不利。Zhang等用US/Fe0联合处理酸性橙染料模拟废水[36]，染料的脱色反应符合一级反应动力学，酸性橙染料在该体系下降解20min后的去除率为91%。汤心虎等考察了中性条件下单独超声波、单独零价铁及超声波-零价铁联用三种体系对活性艳红X-3B模拟废水的降解效果[37]，结果表明，中性条件下单独超声波对活性艳红X-3B降解缓慢，经过25min降解后，活性艳红X-3B的分解率不到7.5％；单独零价铁的还原速率较慢，降解25min后，活性艳红X-3B的降解率也仅为48.82％；超声波和零价铁体系对降解活性艳红X-3B有明显的协同效应，25min后降解率达到99.42％。与单独零价铁还原相比，在200W、400W和600W功率超声波的协同作用下，X-3B降解的反应速率常数分别提高了2.12、2.76和4.0倍。胡文勇等研究了单独超声波、单独零价铁

及超声波-零价铁联用对硝基氯苯生产废水的降解[38]，结果表明，反应20min时，在单独超声波、单独零价铁和超声波/零价铁联用体系中对硝基氯苯的降解率分别为10.8%、

81.6%、96.6%，说明超声波/零价铁体系具有明显的优势。

本课题组对超声波/零价铁体系进行了较长时间的研究，曾用超声波/纳米铁联用技术处理氯苯(CB)[39]，比较了纳米铁-超声波联用和单独超声波对CB的降解效果和降解速率，研究表明，当反应20min时，超声波/纳米铁协同体系的降解率达到95%，而单独超声波体系中氯苯的降解率只在10.18%，超声波体系降解CB的准一级反应速率动力学常数为k=6×10 -3min-1，而超声波/纳米铁体系协同作用降解CB的准一级反应动力学常数k=1.63×10 -1min-1，提高了27倍。另外，课题组还曾利用超声波/零价铁联用技术降解氯酚类(CPs)有机物[40]，研究结果表明，协同体系对氯苯酚的降解速率比单独超声波和零价铁的降解反应速率分别提高了5.1~5.6倍和17.7~21倍，比两者之和还高。

以上研究都表明超声波/零价铁联用技术具有协同作用，对难降解有机污染物具有非常好的降解效果。

### 1.2.3 超声波/零价铁体系的耦合作用机理

大量的研究结果表明超声波/零价铁存在协同作用[33, 34, 36-40]，因而国内外学者对超声波/零价铁的协同作用机理十分关注。

Hung等用零价铁和超声波联合处理硝基苯、苯胺和四氯化碳[15, 16]，发现在零价铁还原脱氯系统中加入超声波时，零价铁还原脱氯速率得到了显著加强；而在超声波体系中添加零价铁，超声波对目标污染物的降解速率也有明显的提高。作者认为，以上还原脱氯作用加强是由于超声波对零价铁表面具有清洗作用，同时也加速了反应物在零价铁表面和液相之间的传质速率。

Liang等研究了超声波体系中零价铁颗粒大小和pH值对铁离子生成量的影响[35]，结果表明，在pH值较低时(pH=3)，采用细颗粒铁粉(6µm)的体系中生成的铁离子浓度较高，可达32mg/L，而大颗粒或者高pH值体系中产生的铁离子量较低；研究同时发现，较低的pH值有利于4-CP的降解，表明低的pH条件下，有利于・OH生成。汤心虎等在中性条件下以单独超声波、单独零价铁和超声波-零价铁联用降解活性艳红X-3B模拟废水[37]，发现添加H2O2会抑制协同效应。本课题组曾用超声波/零价铁联用技术处理五氯苯酚[41, 42]，通过向体系中投加自由基捕捉剂正丁醇对羟基自由基进行捕获，发现五氯苯酚的降解速率随正丁醇投加量的增加而明显下降，说明在超声波/零价铁体系中羟基自由基对五氯苯酚的降解起主要作用；另外，发现单独超声波体系、US/Cu0体系和US/Fe0体系三者的降解效果依次增高，并证实铜未参与反应，说明固体颗粒效应也是超声波/零价铁体系协同作用之一；研究同时表明，在超声波体系中加入Fe2+离子后，五氯苯酚降解效果明显提高，说明由零价铁产生Fe2+离子对超声波降解起催化作用。

## 1.3 定量结构-性质关系(QSPR)研究概况

### 1.3.1 QSPR研究概况

有机物定量结构-活性/性质关系(QSAR/QSPR)是指通过运用数学、统计学、计算化学等方法描述物质分子的结构与其性质之间的定量关系[43]。有机物定量结构-性质研究是在有机物定量结构-活性关系（QSAR）基础上面发展起来的，QSAR最初出现的20世纪30年代，到目前为止其研究已取得了很大的进展，许多研究人员为此做出了重要贡献

[44]. 起初QSAR主要应用于药物学领域，在定量药物设计研究中起重要作用。上世纪70

年代，QSAR开始应用于环境领域的研究，并得到快速的发展。在环境科学相关领域，

QSAR可用来反映和提示污染物的分子结构与其理化性质、毒理学、环境行为参数等活性的定量关系。目前，对有机污染物的QSAR成为国际研究的热点之一。自1988年起，国际上每两年召开一次QSAR在环境科学中应用的学术研讨会；1993年QSAR专业学术期刊SAR and QSAR in Environmental Research在法国创刊。

因为QSAR可以对有机污染物进行生态风险评价，从而对这些合成有机物的生产、运输、应用和处置加以调节和控制，实现―污染预防‖和可持续发展战略。近年来，QSAR 在美国、加拿大、德国、澳大利亚、日本、荷兰和丹麦等国都得到了深入的研究和广泛的应用。

上世纪90年代以来，我国的有机污染物QSAR/QSPR研究受到广泛重视。王连生、陈景文等人出版了多部与QSAR/QSPR相关的学术专著[44-46]；陈景文等采用PLS方法等方法对多种有机物性质与其量子化学结构参数之间的关系进行了研究[47-52]；Shi等人用多元线性回归法分析了29种PCDPS及其同系物中Kow和高效液相色谱容量因子和结构参数之间的相关性[53]；Ding等采用PLS方法对物质的亨利常数和饱和蒸汽压与其拓扑结构参数之间的关系进行了研究[54]；Hu等采用启发式方法对117种含氮高分子芳香化合物的色谱保留时间与其拓扑结构参数之间的关系进行了研究[55]；Yao等采用RBF网络(RBFNs)方法和多元回归方法(MLR)对物质的亨利常数和量子化学结构参数之间的关系进行了研究[56]；Li等采用MLR对阴离子表面活性剂的临界胶束浓度与其量子化学结构之间的关系进行了研究[57]；Liu等采用MLR和投影寻踪回归（PPR）对159种物质的气相离子迁移率与量子化学参数之间的关系进行了研究[58]；本课题组也采用PLS方法对氯酚类化合物的厌氧生物降解速率与其结构参数之间的关系进行了研究[59]。这些研究采用的统计分析方法不同，物质和体系不同，但通过对其构效关系研究，都得到了稳定性和预测性较好的QSPR模型，为构效关系方法的研究及应用作出了重要的贡献。

### 1.3.2 QSPR研究方法进展

根据QSAR技术的发展，OECD发布了关于QSAR模型构建和使用的导则[60]，此导则是研究QSAR技术的基础。导则指出QSAR模型应满足如下几个标准：有明确定义的活

性指标；有明确的算法；有适当的拟合度、稳定性和预测能力；明确的模型应用域；尽可能地进行机理解释[61]。

QSAR模型的研究通常包括以下几个环节：（1）获取活性（性质）指标；（2）分子结构参数的获得和选取；（3）模型的建立；（4）模型的解释、验证和应用。这几个环节共同构成了化学品QSPR研究的整个过程，只是在不同的研究项目中，研究重点有所不同。

##### （1) 活性指标的获得

QSAR/QSPR预测的活性指标是指任何被测量的物理、化学、环境行为与生态毒理学参数。高质量的活性指标实验数据是建立QSAR/QSPR模型的重要基础[43]。最标准的数据应该理来源与同一实验室同一实验人员采用统一的标准来测定，不同来源的数据会存在系统误差。然而，由于研究人员实验数据的限制，实际工作中往往会收集不同来源的活性指标数据进行模拟，如文献、资料、数据手册等。另外，应该尽量选用有较大结构差异的化合物数据建立模型的训练集，以扩大训练集的物理化学空间，增强模型的稳健性。

##### （2) 分子结构参数的选择

获得分子结构参数是QSPR研究的前提，对这些分子结构参数的研究也是QSPR研究的方向之一。目前获取分子结构参数的途径很多。有的分子结构参数可通过实验手段获取，如正辛醇/水分配系数(Kow)、溶解度(Sw)、沸点、熔点、Taft常数、Hammet常数、溶剂化变色参数等。对于某些简单的分子，正辛醇/水分配系数(Kow)、溶解度(Sw)、Taft常数、Hammet常数、溶剂化变色参数等参数也可以通过估算的方法得到。实验手段获得的参数可信定高且物理化学意义明确，但其会消耗较多物力和财力[18]。

一些分子结构参数可通过计算的方法得到，如分子连接性指数(MCI)、分子量(MW)、分子表面积(Sm)、分子体积(Vm)和量子化学参数等，近年来，由于量化计算机科学技术的发展，使得这些分子结构参数具有来源广泛、容易获得、节省人力物力的优点，但相对较来说数据来源复杂，难于取舍和掌握[62]。

目前，环境领域常用来获取分子结构参数的专业计算软件主要包括以下几种：

（1）Chemoffice[63]。本套软件是化学化工常用教育软件，包括ChemDraw、Chem3D等一系 列子模块，可用来实现构建分子模型、实现分子结构表征、优化分子结构、计算分子结构参数、输出分子图形和计算文件等功能，可以通过能量优化得到能量最低稳定分子构

型具有的量子化学参数。（2）DRAGON[64]。通过本软件可以获取4000多种0-3维分子结构

参数，主要包括分子空间结构信息，涵盖原子、化学键类型、电荷分布、连接性原子空间坐标等参数信息。（3）CODESSA[65]。可以通过本软件计算多种分子结构参数，如分子的组成描述符，几何描述符，静电描述符，量子化学描述符以及热力学描述符。

(4) Gaussian. Gaussian是一个功能强大的量子化学综合软件包[66]。高斯功能主要包括过渡态能量和结构、键和反应能量、分子轨道、原子电荷和电势、振动频率、红外和拉曼

光谱、核磁性质、极化率和超极化率、热力学性质、反应路径，计算可以对体系的基态或激发态执行，可以预测周期体系的能量，结构和分子轨道[43]。因此，Gaussian可以作为功能强大的工具，用于研究许多化学领域的课题[67]。

另外，一些网站提供物化参数数据库的查询服务，常见的有以下几个：（1）SRC数据库。本数据库是美国SRC公司在互联网上推出的付费/免费数据服务[68]。通过该数据库可获取的主要有理化性质参数、环境参数、生物毒性参数和人体健康影响的实验数据。（2）Chemistry WebBook数据库。本数据库是美国国家标准与技术研究院开发的基于互联网的特性数据库，被认为是互联网上著名的免费化学数据库之一[69]。（3）环境化学数据信息网(ECDIN)。欧共体一个下属组织建造的有关环境化学物质的数据库，提供2万多种剧毒化合物的理化性质、毒性效应等信息[70]。（4）化工词典。国内较权威的化工词典，在线提供常见化合物性质等数据查询服务[71]。

通过实验或计算、数据库查询等方式获取分子结构、理化性质参数后，需要对参数进行适当的选取。目前选取参数的方法主要有两种，一种为借助于经验，根据分子典型结构特征、与分子相关的物理化学过程及机理来选取；第二种为借助模型来选取。第一种方法是QSAR研究的基础，采用这种方法积累大量的经验和成功案例后，可以在此基础上提出一个关于有机物的QSAR模型，以后的研究可以基于此模型来选择分子参数，即第二种方法。对于一般研究者，大都需要从第一种方法入手。

##### （3) 模型的构建[18]

QSAR模型的建立是构建选取的分子结构描述参数与确定的理化性质间的定量关系。QSAR模型通常是采用各种数理统计方法来建立的，从最初的线性回归分析，发展到综合应用各种多变量分析，目前，还发展使用了一些非线性的分析方法。这些方法主要包括：回归分析方法、多变量分析方法、神经网络分析和遗传算法等方法。

a. 回归分析

回归分析是建立建模中选用的分子结构参数与研究结果中理化（环境）性质参数或生物毒性参数之间关系的传统而经典的方法。回归分析主要包括一元回归、多元回归、逐步回归等。回归分析主要基于最小二乘法来求解回归方程。由于QSAR模型构建中选择的分子结构参数较多，在回归分析中，所选择的分子结构参数之间本身就存在着简单或复杂的相关关系，即存在着多重共线性。而在QSPR研究中一般选择尽可能多的分子结构参数，以便更好地反映分子的结构特征及分子结构的各个侧面，这样就更加可能增加自变量间的相关性[18]。在具有高度的多重共线性的QSPR方程中，分子结构参数提供了相重叠的信息，使得这样的QSPR方程往往不利于对机理的解释[72]。多元线性回归分析

（MLR）是一种典型的线性回归分析技术，该分析技术将所有的自变量引入到回归方程，通过逐步回归分析原理对自变量进行筛选，从中筛选出起显著作用的自变量，提取对因变量解释性最强的变量[73]。MLR方法可以应用SPSS软件执行[74]。

b. 主成分分析(PCA)和偏最小二乘回归分析(PLS)

主成分分析是将原来具有一定相关性的变量，采取数学方法进行分析，通过线性组合等方法，重新组合成相互无关的新的综合变量，综合变量同时尽可能多地反应原始变量的信息的统计分析方法。重新组合的新的变量称为主成分。主成分分析是对原始变量降维和压缩的一种有效方法。可以应用SPSS等软件来完成主成分分析[74]。

偏最小二乘法是由wold等人提出的[75]。偏最小二乘法是在保证自变量和因变量的主

成分相关性最大的前提下，对提取的变量矩阵进行降维、压缩。因此偏最小二乘法可识别系统中的重要变量和噪声，克服共线性严重时无法进行回归分析的问题，提高模型的性能。软件SIMCA-P可执行PLS分析[76]。

c. 人工神经网络

近年来，人工神经网络(ANN)分析已开始在模型分析中应用[77, 78]。“ANN是一种模仿生物神经网络的结构和功能的数学模型或计算模型。神经网络由大量的人工神经元联结进行计算。大多数情况下人工神经网络能在外界信息的基础上改变内部结构，是一种自适应系统。现代神经网络是一种非线性统计性数据建模工具，常用来对输入和输出间复杂的关系进行建模，或用来探索数据的模式。”[79] ANN没有明确的模型，变量的相关信息储存在网络内部的权重矩阵中，属于“黑箱”系统。因此无法用标准的统计方法来评价ANN模型的拟合程度、预测值的置信区间及评价每个自变量对因变量的贡献。

ANN模型虽然拟合程度可通过学习来不断提高，但不利于机理的解释，预测结果也是不可靠的。NNX软件可用于人工神经网络的计算模拟[80]。

d. 遗传算法[81,82]

遗传算法（Genetic Algorithm, GA）是模拟达尔文生物进化论的自然选择和遗传学机理的生物进化过程的计算模型，是一种通过模拟自然进化过程搜索最优解的方法，它最初由美国Michigan大学J. Holland教授于1975年首先提出来的，并出版了颇有影响的专著《Adaptation in Natural and Artificial Systems》[43]。其主要特点是直接对结构对象进行操作，不存在求导和函数连续性的限定；具有内在的隐并行性和更好的全局寻优能力；采用概率化的寻优方法，能自动获取和指导优化的搜索空间，自适应地调整搜索方向，不需要确定的规则[83]。遗传算法的这些性质，已被人们广泛地应用于组合优化、机器学习、信号处理、自适应控制和人工生命等领域，它是现代有关智能计算中的关键技术[84]。

以上建模方法一般单独采用，也有的将几种分析方法结合起来建模，用于变量分析的研究[85]。

QSAR模型是评价、解释化学问题的基础，因此模型构建过程中，要选择简单、透明、容易解释机理、易于运用的数学统计技术。以上介绍的常用算法中，按透明度可依次排序为：MLR> PCA和PLS> ANN> GA[43]。一般来说，模型的透明度与模型的稳健性也有很大的关系。MLR虽然有很好的透明度，但其使用过程中自变量相关性难以完全消除，不利于对模型机理的解释。对于可能具有多重相关性的参数进行多种变量分析的数学方

法中，偏最小二乘法是目前在QSPR研究中的较新并且最有效的一种方法[18]。因此本文选用PLS回归分析方法来建立氯代芳香化合物降解的QSPR模型。

##### （4) 模型的性能评价

根据已知数据构建好模型以后，在模型使用之前必须对模型的性能进行评价，以检验其预测能力和模型的稳健性。评价QSAR模型一般考虑拟合能力、稳定性和预测能力三项指标[60]。

a. 拟合能力。模型的拟合能力一般由观测值(observed value)和预测值（predicted

2

2 2

value）之间的相关系数的平方(Ry)和均方根误差(RMSE)等表征。一般情况下，如果Ry <0.5，表明模型的拟合结果不理想；Ry> 0.9，表明模型的拟合性能良好，模型具有较强的预测能力。相关系数R2和均方根误差RMSE可以通过以下公式计算得到：

nTR



(yfit yobs) 2

i

i

R 2 1 i1

n

y

TR

(1.23)

(Yfit yobs ) 2

i

i1

mean

*RMSE* 



*i*1

*nTR*

( *y*  *y* )

*pre obs* 2

*i*

*i*

*nTR*

式中，*y fit*，*y pre*, *yobs*和*y obs*

(1.24)

分别表示拟合值，预测值，实测值和平均实测值；

*i* i i mean

nTR表示训练集中化合物的数量。

b. 稳定性。模型的稳定性一般通过内部验证体现。进行内部验证的方法主要有去多法、去一法、Bootstrapping法和Y随机性检验[43]，其中去多法和去一法较常用。去多法为将初始的训练集中的数据点平均分为m的K个子集，然后每次去除一个子集，用剩下的K-1个子集重新建立模型并验证去除的子集，重复K次，得到交叉验证系数Q2CV。去一法与去多法相似，只是在进行验证时每次只去除一个数据点。

模型的稳定性由交叉验证系数Q2cum来评价。一般如果Q2cum> 0.5，表明模型比较稳定；

Q2cum> 0.9，表明模型的具有非常好的稳定性。参数Q2cum可通过下面的公式计算得到：

nTR



(yobs ypre) 2

i

i

2

Q

Cum

1 i1

TR

n

(1.25)

(Yobsyobs ) 2

i

i1

mean

式中各参数的含义与前式相同。

c. 预测能力。模型的预测能力一般通过外部验证来表征。可由外部解释方差(Q2EXT)来评价。但是，外部解释方差Q2EXT值不如相关性R2和交叉验证系数Q2CV有明确的评价范围，较高的Q2EXT值仅仅是模型具有较高预测能力的必要条件，而非充分条件。参数

Q2EXT可以通过下面公式计算得到：

*nEX T*



( *y obs**y pre*) 2

*i*

*i*

2

*Q*

*EXT*

1 *i*1

*EXT*

*n*

(1.26)

( *y obs**y obs*) 2

*i*

*i*1

*mean*

式中nEXT代表验证集中的化合物的数量外，其他参数代表的意思与前式相同。

### 1.3.3 QSPR在有机污染物降解研究中的应用

近年来，国内外对于有机污染物降解过程中有机物分子结构对降解规律的影响进行了一些研究。

张彭义[86]等人采用回归分析法研究了13种苯甲酸类化合物光催化降解的QSAR，研结果表明Hammett常数和溶解度是影响降解速率的重要因素。于秀娟等人[87]采用分子拓扑学方法研究了氯代芳香类化合物分子的生物可降解性与化学品的分子体积和电负性之间的定量关系。杨绍贵等人[88]采用MOPAC-AM1法计算了15种取代苯分子的3种量化参数构建QSBR模型，通过模型预测了15种有机物的生物降解性能并分析了降解机理。夏凤毅等人[89]研究了对邻苯二甲酸酯类化合物好氧生物降解性能与其化学结构的QSAR模型，结果表明取代基的空间结构参数是影响对邻苯二甲酸酯类化合物生物好氧生物降解的主要因素。程荣等人研究了纳米铁体系中5种氯酚类化合物降解的分子结构-性质关系[90]，结果表明氯酚类化合物降解性能与分子最低空轨道能量(Elumo)与最高占据轨道能量(Ehomo)的差的平方线性相关性最为显著。赵慧敏等人采用QSPR研究了辽河沉积物中缺氧脱氯特性与分子结构的关系[91]，得到了几种具有较好预测能力的QSPR模型。Zhou等人研究了氯酚类化合物在超声波/Fenton体系中降解的QSPR[92]，选用的分子结构参数为量子化学参数和物化参数，采用PLS法构建模型进行预测。Ohura等人对11种氯代多环芳烃化合物在环己烷中光催化降解特性建立了QSAR模型[93]，找出了影响降解速率的主要分子结构参数。Kušić等人以DRAGON软件计算分子结构参数描述符[84]，采用多元回归法和遗传算法对水体中78种芳香化合物被・OH降解速率常数建立QSAR模型，研究结果表明，最具有预测能力的模型中包括4个分子描述符，模型没有过渡拟合。本课题组也在氯酚类化合物、氯苯类化合物降解的QSPR上进行过相关的研究[62, 94, 95]。

从国内外的研究现状分析可以看出，当前有很多研究人员都在对水体中有机物降解的QSAR/QSPR模型研究做了大量的工作，然而，由于有机物种类众多，反应条件各异，影响的分子结构参数也会有所不同，探索不同体系、不同类型化合物的QSPR值得我们进行更深入的研究，以更好地揭示有机化合物在不同体系中的降解机理。

## 1.4 研究内容和意义

### 1.4.1 研究目的、意义

超声波/零价铁(US/Fe0)协同技术处理难降解有机污染物是近年来发展起来的一种新方法，已有研究表明降解效果较好。由于在US/Fe0体系中存在超声波的热解、高级氧化以及零价铁的还原作用，涉及气、液、固三相，有机物的降解反应机理较复杂[88]。有机物定量关系(QSPR)的研究是国内外非常活跃的研究领域，本研究选择了较典型的氯硝基苯、氯苯胺和氯酚三类氯代芳香化合物作为目标污染物，对其降解性能(logk)与分子结构关系(QSPR)进行研究，建立模型，从理论上进一步探索该体系的协同作用机理、主要影响因素和规律性，同时达到预测同类化合物在US/Fe0协同体系中可降解性的目的。

### 1.4.2 研究内容

本研究属于国家自然科学基金资助项目―超声波/零价铁协同降解氯代有机物选择性 及其机理研究‖（项目编号：20477034）和湖南省教育厅科研项目―苯系化合物在超声波/零 价铁体系中降解特性研究‖（项目编号：06C823）工作中的一部分。本课题组已经对部分氯代有机物进行了影响因素和降解机理的研究，得到了部分氯代芳香化合物的降解速率常数和降解机理。在课题组以往的研究基础上，本文主要开展以下工作：

（1）以氯硝基苯、氯苯胺、氯酚等典型氯代芳香化合物为目标污染物，考察其在

US/Fe0体系中的降解影响因素，探索较优的降解条件，测定多种氯代芳香化合物的准一级反应降解速率常数（k）。对主要的氯代芳香化合物进行降解机理的研究，并探索其在

US/Fe0体系中的降解途径。

（2）探索超声波/零价铁体系的协同机理，探索出该体系中起主导作用的・OH和H2O2等的生成条件，为超声波/零价铁体系的降解机理提供理论依据。

（3）选取典型氯代芳香化合物的准一级反应降解速率常数的对数值(logk)为降解性能参数，能反映物质性质和分子结构的理化参数为结构参数，采用PLS回归分析方法，建立氯代芳香化合物的定量结构与性质关系模型，并对其模型进行评价和验证；最后，对最优模型进行分析，找出影响US/Fe0体系中降解的主要因素，从理论上探索US/Fe0体系中降解氯代芳香化合物的机理。

### 1.4.3 研究思路

本论文总体研究思路如图1.4所示。

超声波/零价铁体系中典型氯代芳香化合物降解特性及机理

超声波/零价铁体系的协同机理

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | | |  |  |
|  | 氯硝基苯降解特性及机理 |  | 氯苯胺降解特性及机理 |  | 氯酚降解特性及机理 |
|  |  |  |  |  |  |  |

扩展应用域

图 1.4 研究思路

典型氯代芳香化合物超声波/零价铁体系降解的 QSPR

Fig 1.4 Research ideas of this study

# 第 2 章 超声波/零价铁体系降解氯硝基苯特性研究

氯硝基苯是一种基础化工原料，被广泛用于染料、杀虫剂、防腐剂等领域。2006年，我国对氯硝基苯和邻氯硝基苯的产量达到52.5万吨，占世界总产量的65%[96]。由于我国氯代硝基苯产能的不断增加及其在下游产业中的大量使用，其通过生产废水外排、固废填埋处置、事故性泄漏等途径进入周围水体、土壤等环境，从而造成严重的环境污染问题[90]。根据报道，全世界每年排入环境中的硝基苯类化合物约为1万吨[97-99]。一项针对我国的七大水系污染调查报告显示，松花江、辽河、海河、黄河、长江、淮河、珠江中

CNBs的浓度为0.01-0.0572mg/L[100-102]，已经威胁到了全国水质的安全。而氯硝基苯类化合物是高毒性物质，通过人体皮肤吸收或呼吸道吸入可引起中毒甚至死亡。氯硝基苯类化合物对人类和动物具有血液毒性，包括高血红蛋白症、贫血等，氯硝基苯类化合物同时具有脾毒性、肝毒性、肾毒性、免疫毒性、遗传毒性和致癌作用[103, 104]。氯硝基苯类化合物由于在苯环上连接有硝基和氯原子等吸电子基团，导致其结构稳定，不易生物降解，不宜直接用生物法进行处理。为此，研究新的技术对环境中氯代硝基苯类污染物进行有效处理具有重要意义。

本章将以对氯硝基苯(4-CNB)为目标污染物，重点研究其在超声波/零价铁体系中降解的主要影响因素，确定其较优降解条件，探讨其降解反应动力学并通过实验获取7种氯硝基苯的降解反应速率常数；通过中间产物的检测和理论计算，推测对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解途径。

## 2.1 实验材料、设备及方法

### 2.1.1 实验试剂及设备

本研究过程中用到的试剂主要包括氯硝基苯等目标污染物，调节溶液pH用硫酸、氢氧化钠，液相色谱检测目标污染物用作流动相的甲醇和冰醋酸，另外还有铁粉、铜粉及其他辅助试剂。以上用到的试剂全部为分析纯或更高纯度，试剂在使用前没有经过提纯等处理直接使用。

实验过程中用到的主要试剂及相关情况见表2.1。

表2.1 主要试剂一览表

Table 2.1 Main reagents of the experiments

| 序号 | 试剂名称 | 等级 | 生产厂家 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 氯硝基苯 | 97-98％ | Alfa Aesar |
| 2 | 甲醇 | HPLC | 上海陆都化学试剂厂 |
| 3 | 冰醋酸 | AR | 长沙市湘科精细化工厂 |
| 4 | 硫酸 | AR | 国营湖南株洲市杉木塘化工厂 |
| 5 | 氢氧化钠 | AR | 长沙市湘科精细化工厂 |
| 6 | 正丁醇 | AR | 汕头市光华化学厂 |
| 7 | 铁粉 | AR | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| 8 | 铜粉 | AR | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |

本研究过程中用到的主要仪器及型号见表2.2所示。

表2.2 主要实验仪器一览表

Table 2.2 Main equipments of the experiments

| 序号 | 设备名称 | 型号 | 生产厂家 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 超声波发生器 | SK7210HP | 上海科导超声仪器公司 | 加热功率 600w，  超声功率 350w |
| 2 | 高效液相色谱仪 | L2000 | 日本日立 |  |
| 3 | 电动加力搅拌器 | DJ－1C | 上海娄云医用设备厂 |  |
| 4 | 精密 pH 计 | Orion-3star | 美国热电 |  |
| 5 | 电热鼓风干燥箱 | DHG-9146A | 上海精宏实验设备有限公司 |  |
| 6 | 微滤器，滤膜 | Φ13-0.45μ | 上海兴亚净化材料厂 |  |
| 7 | 气浴恒温振荡器 | ZD-85 | 泰兴市振科仪器厂 |  |

### 2.1.2 实验及分析方法

#### 2.1.2.1 实验装置

超声反应实验装置如图2.1所示，本装置采用工业上常用的槽式超声清洗槽作为超声发生器，超声波发生器为SK7210 HP型功率可调式超声清洗槽（超声频率为59 kHz，超声功率为350W，超声功率60％～100％可调；加热功率600W，温度从室温－80℃可调；制造商为上海科导超声仪器有限公司）。



电动搅拌

搅拌轴

冷却水

入口

取样口

聚四氟乙烯轴套

橡胶塞

**水槽**

**反应瓶**

**搅拌叶片**

超 声 辐 射

电源

冷却水出口

图2.1 实验装置图

Fig. 2.1 Schematic diagram of the experimental equipments

实验过程中，由于超声波对溶液的作用会使水温升高，为保持水温恒定，同时为保持液面稳定而使整个三口反应器中各点受超声波的作用不变，实验开始时开启冷却水，调节进出水量至基本相同，使实验过程中反应器维持恒定的温度条件。

#### 2.1.2.2 实验方法

##### （1) 氯硝基苯溶液（模拟废水）的配制

用分析天平直接称取一定量的氯硝基苯于小烧杯中，用去离子水溶解并定容到

1000ml的容量瓶中，并置于阴暗处。对于较难溶解的氯硝基苯，可加入约600ml去离子水后密封，置于40℃恒温气浴振荡器中振荡几小时，待完全溶解后用去离子水定溶至刻度。以上配置的溶液置于阴暗处，并于实验前适当摇匀。

##### （2) 实验操作

将配好的溶液量取200ml，倒入250ml的两口平底瓶中，调pH，并取好初样，将平底瓶置于超声波清洗机中，加入铁粉，开机并计时，取样，采用0.45μm的微孔滤膜过滤后得澄清溶液，用于直接测样或经萃取浓缩后测样。

#### 2.1.2.3 分析方法

1、氯硝基苯浓度分析方法：采用日立高效液相色谱仪(L-2000)，分离柱为allspere ODS-2，紫外检测器(L-2400)，检测波长260nm，采用的流动相为甲醇(HPLC纯)：水（含

2％乙酸）=70: 30(V/V)，流速1.0 mL/min，柱温30℃，自动进样器(L-2200)进样，进样量：l0μL。

2、pH值的测定：pH值测定使用美国热电公司Orion 3star型精密pH计直接测量或将溶液过滤后进行测量。

3、中间产物的测定：中间产物测定采用气相色谱－质谱联用仪（Agilent6890/5973N

型）分析，在湘潭市环境监测中心站和湖南省进出口检验检疫局完成。

## 2.2 影响因素研究

氯硝基苯由于取代基位置的不同，种类较多，但性质相近，为便于实验研究和发现规律，本部分实验选取对氯硝基苯(4-CNB)为目标污染物，以进行最优降解条件的探索研究。

### 2.2.1 溶液初始pH值对4-CNB降解的影响

取200ml初始浓度为0.1mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH值分别为

3、5、7和9，以考察溶液不同初始pH值对降解效果的影响。在调节好pH值的溶液中分别加入铁粉2.0g/L，实验温度为30℃，实验时间为30min。实验结果如图2.2所示。

100

80

60

pH=3 pH=5 pH=7 pH=9

降解率/%



40



20

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

图2.2 溶液初始pH值对4-CNB降解的影响

Fig. 2.2 Effect of initial pH on 4-CNB degradation

从图2.2中可以看出，溶液初始pH值从9.0到3.0变化过程中，对氯硝基苯的降解率越来越高。当反应时间为30min时，pH=9时的降解率为57.19%，而pH=3时，氯硝基苯降解率为94.47%。说明在酸性条件下对氯硝基苯降解速度较碱性条件下快。

通过对超声波/零价铁体系的分析，对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解可能有

以下两方面的原因：一、零价铁的还原脱氯作用；二、超声波的降解作用。

零价铁的还原脱氯作用其实质是腐蚀电池的原理，也就是在酸性条件下，铁粉表面会形成活性非常高的活性H原子，这种活性H原子具有很强的还原性，能使对氯硝基苯上的氯原子和硝基还原，氯原子通过还原可从苯环上脱除下来，而硝基能还原成胺基，使硝基苯生成苯胺。酸性越强，可能生成的活性氢的量也越大，所以对氯硝基苯的降解也更快。其可能的反应主要包括：

Cl NO2

+Fe0 +2H+ Cl

NO +Fe2+ +H2O

(2.1)



Cl NO

+Fe0 +2H+ Cl

NHOH +Fe2+ +H2O

(2.2)



Cl NHOH +Fe0 +2H+ Cl

NH2

+Fe2+ +H2O (2.3)

同时，根据文献报导[35]，超声波对铁的表面具有清洗更新作用，这也将有利于活性氢的生成，加强对氯硝基苯的降解。

### 2.2.2 Fe0投加量对4-CNB降解的影响

分别取200ml初始浓度为0.1mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH=3，实验温度为30℃，实验时间为30min。分别称取还原铁粉0.5、1.0、2.0、4.0、8.0g/L，加入实验模拟废水以考察铁粉投加量对降解效果的影响。实验结果如图2.3所示。



100

80

60

降解率/%

40

20

0

0 2 4 6 8

铁粉投加量/(g/L)

图2.3 铁粉投加量对4-CNB降解的影响

Fig. 2.3 Effect of the iron powder dosage on 4-CNB degradation

从图2.3可以看出，溶液中铁粉投加量越多，对氯硝基苯的降解率越高。当铁粉投加量为0.5g/L时，对氯硝基苯的降解率只有66.8%，而铁粉量增加到2.0g/L时，对氯硝

基苯的降解率达到94.5%，但随着铁粉投加量的进一步增加，降解效率没有明显变化。由此变化曲线可以看出，铁粉量的增加能加快对氯硝基苯的降解。这主要是由于铁

粉量少时，溶液中对氯硝基苯与铁粉接触的机率低，导致反应速度慢，30min内不能完全降解。但随着铁粉量的增加，铁粉的量已经完全能够满足氯硝基苯降解的需要，对氯硝基苯降解的影响明显减弱。并且随着铁粉量的增加，处理后的溶液中铁离子的含量也增加，溶液颜色越深，不利于废水的后续处理。

综合以上情况，在后续的氯硝基苯降解实验中铁粉用量取2.0g/L。

### 2.2.3 初始浓度对4-CNB降解的影响

分别配制溶液为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH=3，实验温度为30℃，实验时间为30min，反应开始时加入的铁粉量为2.0g/L，以考察对氯硝基苯初始深度对降解效果的影响。实验结果如图2.4所示。



图2.4 初始浓度对4-CNB降解的影响

Fig 2.4 Effect of initial concentration on 4-CNB degradation

由图2.4可以看出，随着对氯硝基苯初始浓度的增加，降解率有所下降，当对氯硝基苯初始浓度从0.1mmol/L增加到0.5mmol/L时，降解率从94.47%下降到87.95%。

从初始浓度对降解率的影响来看，体系中增加污染物的量较多的情况下仍然具有较高的降解率，说明体系对氯硝基苯的降解能力较强。

### 2.2.4 超声波功率对4-CNB降解的影响

分别取200ml初始浓度为0.1mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH=3，实验温度为30℃，实验时间为30min,铁粉的加入量为2.0g/L。分别调节超声波发生器超声功率为60%、70%、80%、90%和100%（本实验使用的超声波发生器超声波功率可调范围为60%～100%），以考察超声波功率对降解效果的影响。实验结果如图2.5所示。



100

80

60

降解率/%

40

20

0

60 70 80 90 100

超声波功率/%

图2.5 超声波功率对4-CNB降解的影响

Fig 2.5 Effect of ultrasound power on 4-CNB degradation

从图2.5可以看出，随着超声波功率的增加，对氯硝基苯的降解率有所上升，当超声波功率由超声波发生器总功率的60%上升到100%时，对氯硝基苯的降解率从91.52%上升到了94.47%。此现象说明超声波功率的增加有利于对氯硝基苯的降解，一方面，随着超声波功率的增加，超声波对铁粉表面的冲刷作用加强，更能及时冲刷铁粉表面形成的氧化层，使新鲜铁粉更快地裸露出来，加强对氯硝基苯的降解。另一方面，随着超声波功率的增加，溶液中产生的羟基自由基数量也增加，有利于对氯硝基苯的氧化。

但从超声波加强对对氯硝基苯降解的速度来看，超声波的加强并没有显著地恢复改善对氯硝基苯的降解，说明超声波在本体系中对对氯硝基苯的降解不是起主要作用的因素。

### 2.2.5 反应温度对4-CNB降解的影响

分别取200ml初始浓度为0.1mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH=3，铁粉的加入量为2.0g/L，超声波功率为100%，实验时间为30min。分别调节超声波发生器溶液温度为20℃、25℃、30℃、35℃和40℃，以考察溶液温度对降解效果的影响。实验结果如图2.6所示。



100

80

60

降解率/%

40

20

0

20 25 30 35 40

温度/oC

图2.6 溶液温度对4-CNB降解的影响

Fig 2.6 Effect of temperature on 4-CNB degradation

从图2.6可以看出，随着温度的升高，对氯硝基苯的降解率升高，当温度由20℃升高到40℃时，对氯硝基苯的降解率由93.65%升高到95.68%。说明温度升高有利于对氯硝基苯的降解。温度升高对对氯硝基苯的降解作用主要体现在两个方面：一方面，温度升高，对氯硝基苯的蒸汽压升高。据查，温度25℃时对氯硝基苯的蒸汽压为

0.0219mmHg[68]，折合2.92Pa，而38℃时对氯硝基苯的蒸汽压为30Pa[71]，温度升高增加了对氯硝基苯的挥发性，使对氯硝基苯能更容易进入到空化泡的内部。另一方面，温度升高也可能使体系中其他过程（包括金属表面的更新、溶液的传质过程）加快，使反应速度有所增加，对氯硝基苯的降解率升高。

虽然温度对反应速率有一定的影响，但对于整个过程来说，反应温度不是主要的影响因素，从实验结果来看，反应温度从20℃升高到40℃时，对氯硝基苯的降解率只提高了约2%，影响不大，这也与其他研究人员的结论基本一致[106]。另外，考虑本实验室夏天温度可能会较高，选择较低的温度不便于控制，为保持整个实验过程温度的一致性，选用30℃作为本实验的控制温度，通过调节超声波发生器水槽内循环水流量来控制。

## 2.3 降解动力学研究

### 2.3.1 4-CNB降解动力学模拟

为考察对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解规律，了解氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解速率常数，便于比较不同氯代芳香化合物的速率常数。

一般情况下反应的动力学方程可表示为：

Dc / dtkcp

(2-4)

式中：c-为污染物浓度；

p-反应级数；

k-反应速率常数；t-反应时间。

为更好地了解对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解动力学，根据大部分有机物降解都服从一级动力学和二级动力学的特点，本研究拟分别采用准一级动力学和二级动力学拟合，得到相关性最大的动力学模型，确定降解动力学常数。

对一级反应，式(2-4)对应的积分方程为：

*C**c*0 e x p(*kt*)

其中：c0-污染物初始浓度。

对二级反应，式(2-4)对应的积分方程为：

*C**c*0 /(1*kc*0*t*)

(2-5)

(2-6)

本次动力学研究选用的数据为对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解较优条件下的数据，即初始pH=3，铁粉量为2.0g/L，超声波强度为100%，温度为30℃。

根据公式(2-5)和(2-6)，分别对以上数据进行模拟，模拟结果见图2.7和图2.8。



y = 0.0787x

R2

= 0.9839

3

2.5

2

-lnc/c0

1.5

1

0.5

0

0 10 20 30

时间/min

图2.7 4-CNB降解准一级反应动力学模拟

Fig 2.7 first-order kinetic simulation of 4-CNB degradation

y = 9E-08x R2 = 0.8322

0.000004

0.000003

0.000002

0.000001

1/c-1/c0

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

图2.8 4-CNB降解二级反应动力学模拟

Fig 2.8 second-order kinetic simulation of 4-CNB degradation

从对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解反应的拟一级、二级模拟来看，其降解更符合拟一级反应，这也与其他的研究基本一致[106, 107]。对氯硝基苯在此条件下的降解速率常数为*k*=0.0787min-1，相关系数R2＝0.9839，具有良好的相关性。

以下对另外6种氯硝基苯类化合物在超声波/零价铁体系中的降解速率常数测定中，将选用拟一级反应动力学常数来计算。

### 2.3.2 6种氯硝基降解速率常数测定

在优化条件下，对6种氯硝基苯的降解速率常数进行了实验测定，以便于进行QSPR

的研究。

实验过程中共测试了邻氯硝基苯（2-CNB）、间氯硝基苯（3-CNB）两种一氯硝基苯，

2,3-二氯硝基苯（2,3-DCNB）、2,5-二氯硝基苯（2,5-DCNB）、3,4-二氯硝基苯（3,4-DCNB）、

3, 5-二氯硝基苯（3,5-DCNB）四种二氯硝基苯，其降解速率常数及相关性见图2.9。

y = 0.0912x R2 = 0.9627

3

2.5

2

1.5

-lnc/c0

1

0.5

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

a.2-CNB

y = 0.0949x R2 = 0.989

3

2.5

2

1.5

-lnc/c0

1

0.5

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

b.3-CNB

y = 0.1294x R2 = 0.9937

4

3.5

3

2.5

-lnc/c0

2

1.5

1

0.5

0

y = 0.1074x R2 = 0.9826

4

3.5

3

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

C. 2,3-DCNB

2.5

2

1.5

1

-lnc/c0

0.5

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

d. 3,4-DCNB

y = 0.1638x R2 = 0.9717

5

4

3

-lnc/c0

2

1

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

e. 2,5-DCNB

y = 0.1735x R2 = 0.9557

6

5

4

-lnc/c0

3

2

1

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

f. 3,5-DCNB

图2.9 6种氯硝基苯的降解速率常数

Fig 2.9 Degradation rate constants for 6 CNBs

实验测试的7种氯硝基苯降解速率常数及相关系数整理于表2.3。

表2.3 7种氯硝基苯降解速率常数汇总表

Table 2.3 Table for degradation rate constants of 7 CNBs

| 序号 | 名称 | 简称 | 准一级反应动力学常数 k/min-1 | 相关系数 R2 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 间氯硝基苯 | 2-CNB | 0.0912 | 0.9627 |
| 2 | 邻氯硝基苯 | 3-CNB | 0.0949 | 0.989 |
| 3 | 对氯硝基苯 | 4-CNB | 0.0787 | 0.9839 |
| 4 | 2,3-二氯硝基苯 | 2,3-DCNB | 0.1294 | 0.9937 |
| 5 | 3,4-二氯硝基苯 | 3,4-DCNB | 0.1074 | 0.9826 |
| 6 | 2,5-二氯硝基苯 | 2,5-DCNB | 0.1638 | 0.9717 |
| 7 | 3,5-二氯硝基苯 | 3,5-DCNB | 0.1735 | 0.9557 |

从氯硝基苯降解数据来看，氯硝基苯在超声波/零价铁体系中都有较好的降解性能。各物质与拟一级反应动力学常数拟合的相关系数R2都接近1，说明对氯硝基苯在超声波

/零价铁体系中的降解都符合一级动力学模型，用一级动力学模型来模拟是可靠的。

## 2.4 对氯硝基苯降解途径研究

### 2.4.1 对氯硝基苯降解中间产物的检测与分析



取pH=3条件下反应20分钟后的废水进行GC-MS分析，检测降解过程中的中间产物，检测结果如图2.10所示。

图2.10 4-CNB降解中间产物GC-MS检测结果

Fig 2.10 Detected intermediates of 4-CNB by GC-MS

从GC-MS数据分析可知，降解中间产物主要有对氯亚硝基苯、对氯苯胺和对氯氧化偶氮苯，同时还检测出少量的烷烃（氯烷烃），包括十二烷、十四烷、二十七烷、二十八烷，另外还有邻苯二甲酸二异辛酯等中间产物。检测到的部分中间产物的质谱检出图

如图2.11所示。

A b u n d a n c e

S c a n 1 0 6 0 (1 1.3 6 4 m in ): D L X J B 2 7 B. D



1 2 7

6 5

9 2

3 9

1 6 8 2 0 2 3 2 2 8 0 0 7

3 8 5 4 2 1

4 8 1 1 3

9 0 0 0

8 0 0 0

7 0 0 0

6 0 0 0

5 0 0 0

4 0 0 0

3 0 0 0

2 0 0 0

1 0 0 0

5

4

3

0

5 0 1 0 0 1 5 0 2 0 0 2 5 0 3 0 0 3 5 0 4 0 0 4 5 0 5 0 0

M / z -->

A b u n d a n c e

# 1 1 3 7 2: p -C h lo ro a n ilin e

1 2 7

6 5

9 2

3 9

9 0 0 0

8 0 0 0

7 0 0 0

6 0 0 0

5 0 0 0

4 0 0 0

3 0 0 0

2 0 0 0

1 0 0 0

0

5 0 1 0 0 1 5 0 2 0 0 2 5 0 3 0 0 3 5 0 4 0 0 4 5 0 5 0 0

M / z -->

A b u n d a n c e

S c a n 5 7 0 8 (3 8.9 2 2 m in ): D L B A 2 7 B. D

5 7

8 5

1 1 3

3 2

1 4 7

5 3 0

1 7 7

2 1 8

2 5 6 2 9 3 1 8 4 3 6 7 9 5 4 2 4 5 3 5 9 9

9 0 0 0

8 0 0 0

7 0 0 0

6 0 0 0

5 0 0 0

4 0 0 0

3 0 0 0

2 0 0 0

1 0 0 0

5 3

4

1 3

9 4 7

0

5 0 1 0 0 1 5 0 2 0 0 2 5 0 3 0 0 3 5 0 4 0 0 4 5 0 5 0 0 5 5 0

M / z -->

A b u n d a n c e

# 1 5 9 2 6 7: H e p ta c o s a n e, 1 -c h lo ro -



5 7

8 5

2 9

1 1 3

1 4 1 1 8 2 1 2 3 9 7 3 0 1 3 4 3 7 1 4 1 4

9 0 0 0

8 0 0 0

7 0 0 0

6 0 0 0

5 0 0 0

4 0 0 0

3 0 0 0

2 0 0 0

1 0 0 0

3

1 2

3

3

0

5 0 1 0 0 1 5 0 2 0 0 2 5 0 3 0 0 3 5 0 4 0 0 4 5 0 5 0 0 5 5 0

M / z -->

图2.11 部分中间产物质谱图

Fig 2.11 The mass spectra of some intermediates

各主要中间产物的相关系数如表2.4所示。

表2.4 主要中间产物相关系数表

Table 2.4 Correlation coefficient table of the main intermediate product

| 序号 | 名称 | CAS NO | 相关系数 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | p-Chloronitrosobenzene | 932-98-9 | 86 |
| 2 | p-Chloroaniline | 106-47-8 | 85 |
| 3 | 4,4'-Dichloroazoxybenzene | 614-26-6 | 91 |

从中间产物的相关性来看，本次GC-MS的分析是可信的，可以作为推断降解过程的基础。

根据不同的文献报道，铁粉对硝基苯类芳香化合物的还原作用较强，效果明显。其主要的还原反应可以表示为[108]：







或 (2.7)



式中：[H]表示活性氢原子或氢自由基

通过对4-CNB降解中间产物的检测，检测到的产物中主要为对氯苯胺，可以进一步证明其还原过程。但是，根据大多数文献报导，超声波/零价铁体系中具有很强的氧化作用，部分文献报导硝基类物质在氧化条件下降解会产生酚类、对苯醌类物质[109, 110]，检测过程中为什么没有检测到对氯硝基苯的氧化产物，分析认为可能是以下原因导致的：氧化中间产物在体系中停留时间较短，过程中较快地转化成小分子的羟酸、二氧化碳等物质，而实验所用的检测手段还不够。Hung[15]和Jiang[111]等人在研究时也对此现象

给出过解释，他们认为没有检测到这些中间产物的原因一方面是其浓度低于2µM，高效

液相色谱不能检出，另一方面是超声波的长期照射使其消失。没有检测到氯酚等中间产物并不能完全说明体系中不存在氧化降解过程。

对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的具体降解途径，还需要进一步的论证。

### 2.4.2 对氯硝基苯降解途径的理论计算

采用密度泛函方法(DFT)对降解过程进行研究，在B3LYP/6-31G(d, p)水平上，对降解过程所涉反应的驻点（降解目标物、过渡态、产物）全部通过优化并进行了振动分析。优化过程中要求所有的结构优化结果达到系统默认的收敛条件[112, 113]。

所有的稳定点和过渡态结构被全部优化并且描述它们的能量极小值，对稳定点来说为0虚频(no imaginary frequencies)，对过渡态来说为1个虚频。对于过渡态的正确性，我们用GAUSSVIEW 提供的振动分析功能和详尽的IRC 共同确保了计算的可信性

[114]。

#### 2.4.2.1 反应物4-CNB的结构特征

根据反应物对氯硝基苯的分子结构，先进行反应物的结构优化和电性特征分析。对氯硝基苯的分子结构如图2.12。



图2.12 4-CNB的构型及原子初始编号

Fig 2.12 structure and atom number of 4-CNB

用DFT方法和UB3LYP/6-31G(d, p)基组对对氯硝基苯进行全构型优化计算，得到对氯硝基苯优化构型的平衡几何构型、电荷分布等参数分别如表2.5、图2.17 所示。

表2.5 4-CNB几何构型的结构参数

Table 2.5 Geometry structure parameters of 4-CNB

| 键长 | 计算值/Å | 键角 | 计算值/° | 二面角 | 计算值/° |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| R(2-1) | 1.39374916 |  |  |  |  |
| R(3-2) | 1.38923100 | A(3-2-1) | 119.25829548 |  |  |
| R(4-3) | 1.39017062 | A(4-3-2) | 118.99596682 | D(4-3-2-1) | -0.00032865 |
| R(5-4) | 1.39013479 | A(5-4-3) | 122.00885020 | D(5-4-3-2) | 0.00000000 |
| R(6-5) | 1.38927200 | A(6-5-4) | 118.99617280 | D(6-5-4-3) | 0.00037569 |
| R(7-2) | 1.08185864 | A(7-2-1) | 120.15629622 | D(7-2-1-6) | -179.99956609 |
| R8-3) | 1.08111691 | A(8-3-2) | 121.42192154 | D(8-3-2-1) | 179.99972982 |
| R(9-5) | 1.08111630 | A(9-5-4) | 119.58546472 | D(9-5-4-3) | -180.00000000 |
| R(10-6) | 1.08185847 | A(10-6-5) | 120.58189001 | D(10-6-5-4) | 179.99926770 |
| R(11-1) | 1.75080000 | A(11-1-6) | 119.26017669 | D(11-1-6-5) | -179.99961215 |
| R(12-4) | 1.47908100 | A(12-4-3) | 118.99502708 | D(12-4-3-2) | -179.99946571 |
| R(13-12) | 1.22317913 | A(13-12-4) | 117.48178573 | D(13-12-4-3) | 179.99386532 |
| R(14-12) | 1.22317807 | A(14-12-4) | 117.48151311 | D(14-12-4-3) | -0.00911235 |

**注：表中括号内数字代表原子序号。**

从对氯硝基苯的优化结构可以看出，对氯硝基苯基本呈平面结构，且基本呈完全对称形态。其中碳氯键键长为1.75埃，碳氮键键长为1.48埃。

#### 2.4.2.2 反应物、过渡态和产物的稳态结构和振动频率

##### （1）第一步加氢反应物、过渡态、产物的几何结构

为确定加氢位，首先对原反应物的电性特征进行了研究，根据反应物的优化结果，其优化后的结构图及电荷分布见图2.13。



图2.13 对氯硝基苯各原子中净电荷分布图

Fig 2.13 Atomic net charge distribution of 4-CNB

从原子电荷分布可以看出对氯硝基苯各原子净电荷数。原子净电荷负得越多，其亲电反应能力越强，原子净电荷正得越多，其亲核反应越强。由于氢自由基的亲电性，对氯硝基苯各原子中最容易受到氢自由基攻击的应该为净电荷负得最多的原子，其电子云密度最大，也就是硝基上的氧原子，在氧原子上首先发生吸氢反应。

根据前面的实验结论，对氯硝基苯降解的中间产物中检测出有大量的对氯苯胺，也就是硝基的强电子作用导致的。

下面对4-CNB转化为对氯苯胺的过程进行反应途径的计算，以确定其过程变化中过渡态的形态及其能量、键长等的变化情况。

根据实验结果显示，对氯硝基苯转化为对氯苯胺的过程中，检测到了对氯亚硝基苯和4, 4-二氯偶氮氧化苯等中间产物，由此推测了其反应过程为逐步加氢转化的过程。首先我们采用B3LYP/6-31g(p, d)方法优化反应物4-CNB+H、过渡态TS1及中间产

物IM1的几何构型，如图2.14所示。



a.反应物b. TS1 c. IM1

图2.14 第一步加氢反应物、过渡态和中间产物的几何构型

Fig 2.14 Optimized geometries of the reactan, intermediate, transition state involved in the first step

分析反应物、TS1 和IM1 的构型发现它们相应的O14-H15键长为：2.7645nm，

1.8284nm，0.9734nm，体现了O14-H15之间的距离逐渐靠近并形成稳定的OH键。

从振动分析可知，反应物、IM1都没有虚频，只有过渡态TS1有唯一的虚频，虚频的频率为-665.01cm-1，进一步确认了TS1的可靠性。

为了从理论上更精确的获得该反应的位垒，分别对反应途径上每个驻点进行了单点能量的校准，计算结果列于表2.6。

表2.6 第一步反应物、过渡态、中间体总能量

Table 2.6 Total energy of reactant, trasition state, intermediate for first step

| 项目 | 总能量+零点校正能/Hartree |
| --- | --- |
| CNB+H | -896.757595 |
| TS1 | -896.755306 |
| IM1 | -896.831742 |
| △ Eal+/(KJ·mol -1) | 6.010 |
| △ Ea1-/(KJ·mol -1) | 200.683 |
| △ Ea1/(KJ·mol -1) | -194.673 |
| 注：1Hartree=2625.500KJ/mol. | |

图2.15是基于以上零点能校正后所得到的反应位能剖面图，图中标示的能量值是把反应物(CNB+H)总能量作为零点能的相对值。从图中容易看出，生成物IM1的反应途径是一步反应，反应经过滤态TS1到达中间体IM1的过程，是整个反应的控制步骤，反应位垒为6.010KJ·mol -1。中间体IM1在热力学上是稳定的，它比反应物的能量还低200.683 KJ·mol -1。另外，位能剖面图显示，反应到达IM1，便可以放出大量的反应热，

这足以使中间体IM1顺利克服其位垒障碍，使得反应容易继续进行。

0

CNB+H

6.01

TS1

-194.673

IM1

50

0

-50

-100

-150

-200

图2.15 IM1形成过程能量校正后的反应位能剖面示意图(单位：kJ/mol)

Fig 2.15 Energetic profile of the potential energy surface for IM1 formation

##### （2) IM2形成过程计算

为确定第二步加氢位，对中间产物IM1的电性特征进行了研究，根据优化结果，其优化后的结构图及电荷分布见图2.16。



图2.16 IM1各原子净电荷分布图

Fig 2.16 Atomic net charge distribution of IM1

从原子电荷分布可以看出IM1 中两个氧原子O13、O14净电荷分别为-0.445 和

-0.409. 从净电荷分布可知O13和O14都具有较强的吸氢能力，体系中的氢自由基可能都有机会与O13和O14反应，形成两条途径。一条途径为继续在O14上进行加氢（途径1），另一条为在O13上进行加氢（途径2）。

途径1：CNB+H→IM1+H→IM2+H→IM3+H→IM4+H→IM5+H→CA (2.8)

途径2：CNB+H→IM1+H→IM6+H→IM7+H→IM4+H→IM5+H→CA (2.9)

注：反应途径计算中证实，第2途径中最后两步的中间体与反应途径1相同。

从IM1优化结构开始，对IM1中O14进行加氢反应。其主要过程如图2.17所示。

IM1+H IM2+H2O





图2.17 IM2形成过程示意图

Fig 2.17 Schematic diagram of IM2 formation

从计算模拟过程图中，可以看出氢自由基逐渐向O14靠近，形成化学键，通过计算和势能面扫描发现，此加氢过程为无能垒的过程，氢自由基攻击O14后，形成IM2和水，水分子从N原子上脱落。从IM2的图形可以看出，在IM2形成过程中，苯环上电子云密度会受到影响而发生临时的改变。

##### （3) IM3生成过程计算

按同样的方法，先确定加氢位，然后用氢自由基攻击加氢位，得到反应物、过渡态

（如存在）和产物。IM3形成过程如图2.18。



IM2+H IM3

图2.18 IM3形成过程示意图

Fig 2.18 Schematic diagram of IM3 formation

从IM2+H形成IM3的计算过程中可以看出，氢自由基会逐渐向O13靠近，直至与

O13的距离为0.976埃，形成稳定的O-H键。

##### （4) IM4生成过程计算

IM4形成过程如图2.19。

IM3+H IM4





图2.19 IM4形成过程示意图

Fig 2.19 Schematic diagram of IM4 formation

从IM3+H形成IM4的计算过程中可以看出，氢自由基会逐渐向N12靠近，计算过程中H15与N12的距离从2.35埃逐渐缩小到1.017埃，直至形成稳定的N-H键。氢自由基向N15靠近过程中，H14在分子中的空间位置会发生相应的变化，H14O13N12C4的二面角从-15.94°逐渐扩大到-119.79°。

##### （5) IM5生成过程计算

IM4形成过程如图2.20。

IM4+H TS4 IM5







图2.20 IM5形成过程示意图

Fig 2.20 Schematic diagram of IM5 formation

表2.7 IM4到IM5反应物、过渡态、中间体总能量

Table 2.7 Total energy of reactant, trasition state, intermediate for IM4 to IM5

| 项目 | 总能量+零点校正能/Hartree |
| --- | --- |
| IM4+H | -822.759432 |
| TS4 | -822.7424401 |
| IM5 | -822.845839 |
| △Eal+/(KJ·mol -1) | 44.61236472 |
| △Ea1-/(KJ·mol -1) | 271.4739432 |
| △Ea1/(KJ·mol -1) | -226.8615785 |
| 注：1Hartree=2625.500KJ/mol. | |

从表2.7中容易看出，生成物IM4的反应途径是一步反应，反应经过滤态TS4到达中间体IM5的过程，是整个反应的控制步骤，过渡态的虚频为-835.23cm-1，反应位垒为44.61KJ·mol -1。中间体IM5在热力学上是稳定的，它比反应物的能量还低226.86 KJ·mol -1。

##### （6）4-CA形成过程计算

4-CA形成过程如图2.21所示。



IM5+H 4-CA

图2.21 4-CA形成过程示意图

Fig 2.21 Schematic diagram of 4-CA formation

从计算可知，IM5被氢自由基攻击过程中，氢自由基与N12的距离为2.41埃时会有一个稳定的能量最低点，此点能量为-747.06a. u.，距离进一步靠近时，氢自由基会不断向N12靠近，直至形成稳定的N-H键，形成4-CA(能量-747.21 a. u.)。从势能面扫描发现此过程为无能垒的过程。

##### （7) IM6生成过程计算

IM6形成过程示意图见图2.22。



IM1+H IM6

图2.22 IM6形成过程示意图

Fig 2.22 Schematic diagram of IM6 formation

从计算可知，IM1被氢自由基攻击过程中，氢自由基逐渐向O13靠近，从势能面扫描发现此过程为无能垒的过程。

##### （8) IM7生成过程计算

IM.7形成过程示意图见图2.23。



IM6+H TS6 IM7

图2.23 IM7形成过程示意图

Fig 2.23 Schematic diagram of IM7 formation

表2.8 IM6到IM7反应物、过渡态、中间体总能量

Table 2.8 Total energy of reactant, trasition state, intermediate for IM6 to IM7

| 项目 | 总能量+零点校正能/Hartree |
| --- | --- |
| IM4+H | -898.04644 |
| TS4 | -898.03376 |
| IM5 | -898.1879 |
| △Eal+/(KJ·mol -1) | 33.29134 |
| △Ea1-/(KJ·mol -1) | 404.69457 |
| △Ea1/(KJ·mol -1) | -371.40323 |
| 注：1Hartree=2625.500KJ/mol. | |

从计算可知，IM6被氢自由基攻击生成IM7过程中，会有一个过渡态(TS6)，过渡态的有唯一的虚频-1126.71cm-1.。从IM6到IM7的反应能垒为33.29KJ/mol，反应放热

371.40 KJ/mol. (9)途径1和途径2能量比较

为了确定途径1和途径2哪条是主要的降解途径，考察了途径1和途径2主要阶段的能量变化情况，根据计算结果，将IM1到IM4之间两条途径的能量列于图2.24。

途径1

途径2







图2.24 途径1和途径2的能量示意图

Fig 2.24 schematic diagram of energy between pathway1 and pathway2

从途径1和途径2的能量示意图可知，途径1生成IM2的能量较途径2生成IM6的能量要低，但从IM2到IM3有一个较大的能量跳跃，是整个反应的限制性步骤；此途径也可能导致IM2在体系里积累，这也许正是中间产物检测中检测到对氯亚硝基苯的主要原因。而途径2虽然生成IM6的能量比途径1要略高，但其整个过程对能量的需求比途径1要低，是主要的反应途径。

#### 2.4.2.3 中间产物4, 4-二氯氧化偶氮苯Th成推测

在中间产物的GC-MS分析中，检测到了产物4, 4-二氯偶氮氧化苯，另外根据陈少瑾等人对土壤中氯硝基苯等化合物被零价铁还原的研究，在中间产物中检测到了4,4-二氯偶氮苯[98, 115]。根据对氯硝基苯降解过程的分步推测，中间产物IM4可与对氯硝基苯反应，生成4, 4-二氯氧化偶氮苯，4, 4-二氯偶氮氧化苯能进一步被氢还原，生成4, 4-二氯偶氮苯。在采用催化还原对氯硝基苯制备对氯苯胺的过程中，也会有4, 4-二氯氧化偶氮苯的产生，其产生机理与本推断一致[117]。

其可能的过程推断如下：

NH2 NO

O

Cl

N N

-H2O

+

Cl

Cl Cl

NO NO

（2.10）

O O

Cl

N

N

+ -H2O

Cl

Cl Cl

NH NH

（2.11）

+ -H2O

Cl N N Cl

Cl Cl

（2.12）

### 2.4.3 对氯硝基苯转化降解的途径推测

根据以上对对氯硝基苯降解过程各步加氢反应的计算，可以得到对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解途径如图2.25所示。



H

Cl

Cl

H

H

H

O

N 2

IM2

Cl

+ H O

N

HO IM3

Cl

H

H

H

N

N

NH

HO IM4

O O O OH

IM1

N

HO

OH HO

IM6

N + H2O

IM7

Cl

+ Cl

NHOH

O

Cl

N N

C

Cl Cl

N + H2O N

Cl

Cl

Cl

H

H

H IM5 H H

H

N N Cl

l

H

图2.25 4-CNB转化途径推测

Fig 2.25 Possible pathway of 4-CNB degradation

经过中间产物的检测分析和理论计算，初步推测4-CNB在超声波/零价铁体系中的降解途径以还原转化为主，4-CNB首先大部分会由于铁粉的强还原作用转化为对氯苯胺，对氯苯胺在超声波/零价铁体系的氧化作用下进一步降解，分解成更小的分子或直接矿化。对于对氯苯胺的降解途径，将在下一章中进行探索。

## 2.5 本章小结

（1）在实验范围内，对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解的优化条件为pH＝3，铁粉投加量2.0g/L，超声波功率100%开启；在此优化条件下，对氯硝基苯30分钟的降解率可达94.47%。

（2）7种氯硝基苯在此体系中的降解符合一级动力学模型，其降解速率常数分别为

*k*=0.0787、0.0912、00949、0.1294、0.1074、0.1638、0.1735 min－1，且具有良好的相关性。

（3）对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中还原的主要产物为对氯苯胺，经理论计算推测，其形成对氯苯胺是经过逐步加氢完成；加氢的中间产物可偶合成4, 4’－二氯氧化偶氮苯等中间形态。

# 第 3 章 超声波/零价铁体系降解氯苯胺特性研究

氯苯胺是偶氮染料及色酚的中间体，也是医药利眠宁、非那西丁及农药生产的原料，还用于制彩色胶片成色剂[117, 118]。其生产和使用过程中会产生含有氯苯胺的污染物，污染环境。根据报道，全世界每年排入环境中的苯胺类化合物约为3万吨[96]。

氯苯胺能经无损的皮肤吸收，也能通过呼吸系统和消化系统侵入体内。氯苯胺是强

高铁血蛋白形成剂，对中枢神经系统、肝、肾有损害，可引起头痛、头晕、恶心、呕吐、指甲与上唇青紫、呼吸困难等症状。氯苯胺是一类环境持久性有机污染物，通过自然水体中的微生物难以降解消除[119]。

本章将以对氯苯胺(4-CA)为目标污染物，研究其在超声波/零价铁中降解的主要影响因素，确定其较优降解条件；探讨其反应动力学并通过实验测试7种氯苯胺的降解速率常数；检测其降解过程的中间产物和离子浓度，推断对氯苯胺的降解途径。

## 3.1 实验材料、装置及方法

主要实验材料与装置与2.1基本相同，相同部分略。

本部分试剂氯苯胺（包括邻、间、对三种）从Alfa Aesar公司购买，全部为分析纯，纯度为98%-99%，实验前没有进行提纯等处理。

氯苯胺的检测分析采用液相色谱法，方法与第2章中氯硝基苯检测分析方法基本相

同。

氯苯胺降解中间产物的检测与第2章中氯硝基苯的检测方法相同，全部为对外委托

检测。

对氯苯胺降解过程中阴离子检测由湘潭大学化工学院化学工程专业实验室完成。

## 3.2 影响因素研究

### 3.2.1 溶液初始pH值对4-CA降解的影响

分别取200mL0.1mmol/L的对氯苯胺溶液，调节溶液的初始pH值分别为3、5、7、

9和11，铁粉投加量为2.0g/L，控制体系温度为30℃，在超声波反应器内降解180min。其降解特性如图3.1所示。



pH=3 pH=5 pH=7 pH=9 pH=11

100

80

60

降解率/%

40

20

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图3.1 溶液初始pH值对4-CA降解的影响

Fig 3.1 Effect of initial pH value on 4-CA degradation

从图3.1可以看出，在实验的pH范围内，对氯苯胺均有较好的降解效果。初始pH

值为9时，对氯苯胺降解效率最高，180min时降解率为83.2%。

Jiang等[117]人也在超声波体系中对溶液pH和苯胺类物质降解的关系进行了研究，研究结果表明，苯胺在超声波体系中降解与溶液pH有很大的关系，碱性环境更有利于苯胺降解，在pH=8.11时的降解效率是pH=4时的3倍。这与大家普遍认为正价的苯胺离子更容易在带负电的气液界面降解的观点不一致。而作者认为这种现象可能与苯胺不同形态下的溶解度有很大的关系，苯胺(C6H5NH2)在20℃时的溶解度为36g/L，而苯胺盐酸盐(C6H5NH2·HCl)在15℃时的溶解度为884g/L，非离子形态的苯胺更容易进入到空化泡内部分解。其不同pH条件下的反应及反应速率常数分别为：



3HO2C6 H5 NHH 2 OHOC6 H5 NH2 HOC6 H5 NH

3

3

(3.1)

K4.8109 l mol1 s1

HO2C6 H5 NH2 HOC6 H5 NH2 

K1.4109 l mol1 s1

(3.2)

氯苯胺与苯胺有接近的性质，其有酸性条件下也会离解，形成离子形成的化合物，其离解反应可表示为：

NH2

+NH3

H+ OH-

Cl Cl

(3-3)

因此，对氯苯胺的较优降解条件为碱性，根据实验结论，下面的实验均在初始溶液

pH＝9的条件下完成。

### 3.2.2 初始浓度对4-CA降解的影响

为了考察不同初始浓度下体系的降解性能，在溶液初始pH值为9，温度为30℃，铁粉投加量为2.0g/L的条件下，分别对0.1、0.2和0.4mmol/L的对氯苯胺溶液进行了处理，实验结果如图3.2所示。

100



0.1mmol/L 0.2mmol/L 0.4mmol/L

80

60

降解率/%

40

20

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图3.2 初始浓度对4-CA降解的影响

Fig 3.2 Effects of initial concentration on 4-CA degradation

从图3.2可以看出，溶液初始浓度对降解的影响较大，浓度为0.1mmol/L时，180min时的降解率为83.2%, 0.2mmol/L时降解率为63.5%，当浓度增加到0.4mmol/L时，降解率只有36.1%，说明浓度增加会大大减慢体系的降解率。

### 3.2.3 Fe0投加量对4-CA降解的影响

分别取200mL0.1mmol/L的对氯苯胺溶液，调节溶液的初始pH值分别为9，铁粉投加量分别为0.5、1.0、2.0、4.0和8.0g/L，温度为30℃，在超声波反应器内降解180min，其降解特性如图3.3所示。

100

80

60

降解率/%

40

20

0

0 2 4 6 8

铁粉投加量g/L

图3.3 铁粉投加量对4-CA降解的影响

Fig 3.3 Effects of iron powder dosage on 4-CA degradation

从铁粉投加量对降解的影响图可以看出，铁粉投加量小于2.0g/L时，降解率随铁粉的投加量增加而增大，超过2.0g/L时，随铁粉投加量增长对氯苯胺的降解率反而下降。说明体系中适当的铁粉投加量有利于对氯苯胺的降解。此体系降解对氯苯胺时铁粉的较适宜投加量2.0g/L。

### 3.2.4 超声波功率对4-CA降解的影响

分别取200mL0.1mM的对氯苯胺溶液，调节溶液的初始pH值为9，铁粉投加量为

2.0g/L，温度为30℃，在调节超声波发生器可调功率范围内调节超声波发生器的功率分别为60%、70%、80%、90%和100%，在超声波反应器内降解180min，其降解特性如图3.4所示。

100

80

60

降解率/%

40

20

0

60 70 80 90 100

超声波功率/%

图3.4 超声波功率对4-CA降解的影响

Fig 3.4 Effects of the ultrasonic power on 4-CA degradation

从超声波功率对对氯苯胺的降解曲线可知，随着超声波功率的加大，对氯苯胺的降解率上升，超声波功率为最大功率的60%时，对氯苯胺的降解率为50.32%，而最大功率下，对氯苯胺的降解率为83.25%。

从超声波强度对降解的影响可以看出，超声波功率的大小是影响对氯苯胺降解的重要因素。而根据已有的研究成果，超声波对有机物的降解主要包括热解、超声波空化等作用。由此可知对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解可能是超声波直接或间接作用的结果。

### 3.2.5 反应温度对4-CA降解的影响

分别取200mL0.1mM的对氯苯胺溶液，调节溶液的初始pH值为9，铁粉投加量为

2.0g/L，超声波发生器的功率为100%，在超声波反应器内降解180min，控制体系的反应温度分别为20、25、30、35、40℃。其降解特性如图3.5所示。

100

80

60

降解率/%

40

20

0

20 25 30 35 40

温度/度

图3.5 反应温度对4-CA降解的影响

Fig 3.5 Effects of temperature on 4-CA degradation

从温度对降解的影响曲线来看，温度越高，降解效率也越高，温度为30℃时，对氯苯胺的降解率为80.67%，温度40℃时降解率为84.132%，提高3.46%。

温度提高有利于提高对氯苯胺的蒸气压，更利于对氯苯胺向空化气泡内扩散。根据超声波空化理论，增加蒸气压有利于污染物进入空化泡内而被热解。但由于对氯苯胺本来就较难挥发，所以温度对其降解的影响不明显。

与2.2.5节相同的原因，对氯苯胺降解实验选取的实验温度为30℃。

## 3.3 氯苯胺降解动力学研究

### 3.3.1 4-CA降解动力学模拟

为考察对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解规律，了解其降解速率常数，便于比较不同氯代芳香化合物的速率常数，对4-CA在超声波/零价铁体系中的降解动力学进行了研究。

根据文献介绍，氯苯胺类化合物在相似的高级氧化体系中的降解动力学常数大多为服从准一级动力学常数[110, 120]。

本次动力学研究选用的数据为对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解较优条件下的数据，即初始浓度0.1mmol/L，pH=9，铁粉量为2.0g/L，超声波强度为100%，温度为

30℃。

根据公式(2-2)，对以上数据进行模拟，模拟结果见图3.6。

2

1.8

1.6

1.4

1.2

-lnC/Co

1

0.8

0.6

0.4

0.2

0



y = 0.0099x

R2 = 0.9922

0 50 100 150 200

时间/min

图3.6 4-CA降解准一级反应动力学模拟

Fig 3.6 First-order kinetic simulation of 4-CA degradation

从对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解反应的拟一级模拟来看，其降解基本符合拟一级反应，且有相当高的可靠性。因此，没有进行其他类型的反应动力学拟合。

在下面对其他6种氯苯胺类化合物在超声波/零价铁体系中的降解速率常数求取中，将选用准一级反应速率常数来计算。

### 3.3.2 6种氯苯胺的降解速率常数测定

在优化条件下，对6种氯苯胺的降解速率常数进行了测定，以便于进行QSPR的研

究。

实验过程中测试了邻氯苯胺（2-CA）、间氯苯胺（3-CA）两种一氯氯苯胺，2, 4-二

氯苯胺（2,4-DCA）、2, 5-二氯苯胺（2,5-DCA）、3, 4-二氯苯胺（3,4-DCA）、3, 5-二氯苯胺（3,5-DCA）四种二氯硝基苯，其降解速率常数及相关性见图3.7。

2.5

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

2-CA

y = 0.0126x R2 = 0.9533

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

3-CA

y = 0.0111x R2 = 0.9824

2.5

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

2,4-CA

y = 0.0085x

R2

= 0.9974

2.5

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

2,5-CA

y = 0.0073x

R2

= 0.9917

2.5

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

3,4-CA

2.5

y = 0.0083x R2 = 0.998

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

3,5-CA

y = 0.006x R2 = 0.9921

2.5

2

1.5

-lnC/C0

1

0.5

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图3.7 6种氯苯胺降解速率常数

Fig 3.7 Degradation rate constants for 6 CAs

表3.1 7种氯苯胺降解速率常数表

Table 3.1 Table for degradation rate constants of 7 CAs

| 序号 | 名称 | 简称 | 准一级反应动力  学常数 k/min-1 | 相关系数 R2 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 间氯苯胺 | 2-CA | 0.0126 | 0.9533 |
| 2 | 邻氯苯胺 | 3-CA | 0.0111 | 0.9824 |
| 3 | 对氯苯胺 | 4-CA | 0.0099 | 0.9922 |
| 4 | 2,4-二氯苯胺 | 2,3-DCA | 0.0085 | 0.9974 |
| 5 | 2,5-二氯苯胺 | 2,5-DCA | 0.0083 | 0.998 |
| 6 | 3,4-二氯苯胺 | 3,4-DCA | 0.0073 | 0.9917 |
| 7 | 3,5-二氯苯胺 | 3,5-DCA | 0.0060 | 0.9921 |

从氯苯胺降解数据来看，各物质与拟一级反应动力学常数拟合的相关系数R2都接

近1，说明对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解都符合一级动力学模型，用一级动力学模型来模拟是可靠的。

## 3.4 对氯苯胺降解途径研究

### 3.4.1 降解中间产物的检测与分析

取pH=9条件超声波/零价铁体系下反应150分钟后的对氯苯胺溶液进行GC-MS分析，检测降解过程中的中间产物，检测结果如图3.8所示。



图3.8 4-CA降解中间产物GC-MS检测结果

Fig 3.8 Detected intermediates of 4-CA by GC-MS

图中主要峰表示的物质如下：

Cl Cl

1. 2. 4.

O

Cl N Cl

N

N N

O H H

从GC-MS数据分析可知，降解中间产物主要有对氯亚硝基苯、对氯苯胺和对氯氧化偶氮苯，同时还检测出少量的烷烃（氯烷烃）。从检测结果来看，与对氯硝基苯降解检测到的中间产物类似。GC-MS分析同样没有检测到对氯酚、对氯邻苯二酚等可能的中间产物，其可能原因与对氯硝基苯的解释接近，不再重复。

与对氯硝基苯降解不同，本体系中对氯亚硝基苯等中间产物的量明显比对氯硝基苯降解时少，且体系中没有检出硝基苯类物质，说明对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解不是对氯硝基苯降解的逆过程。

为进一步推测对氯苯胺的降解过程，通过离子色谱检测了体系中产生的阴离子，包括氯离子、硝酸根离子等，同时，为考察对氯苯胺降解过程中对氯苯胺浓度与离子的产生量关系，增加了对氯苯胺的浓度曲线作对比。对氯苯胺与降解生成的主要离子浓度变化见图3.9。

0.1

0.08

0.06

4-CA

Cl- NO3-

浓度/mM

0.04

0.02

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图3.9 4-CA降解过程溶液离子变化

Fig 3.9 Ion chromatography for 4-CA degradation

从对氯苯胺降解过程的对氯苯胺浓度变化和离子浓度变化可以看出，随着对氯苯胺降解，溶液中的硝酸根、氯离子浓度也不断升高。说明对氯苯胺的降解产物有很大部分直接转化成了小分子物质，在超声波/零价铁体系中是完全的氧化分解。

根据超声波/零价铁体系的性质和对氯苯胺的特点，结合国内外已有的对苯胺/氯苯胺等在其他体系中的降解研究[110, 118, 120-124]，推测对氯苯胺的降解过程主要反应如下。

##### （1）主要反应为氯苯胺与羟基自由基的反应：

NH2

NH2

NH2

OH

+ HCl

Cl

NH2

HO Cl

H

NH2

OH

NH2

（3.4）

OH or H

or

OH

NH2

OH

OH

NH2



HO

H

OH

OH

OH

+ NH3

（3.5）

Cl Cl

Cl (3.6)

OH OH OH

OH

OH or H

or

Cl Cl Cl

(3.7)

##### （2）生成对氯亚硝基苯和对氯氧化偶氮苯的可能途径：

NH2 NHOH NO

OH OH

Cl Cl

NH2 NO

Cl (3.8)

+ -H2O

O

Cl N Cl

N

Cl Cl

(3.9)

##### （3）热解反应可能的反应途径：

Cl Cl

+ NH2

)))

NH2

NH2

NH2

(3.10)

+ Cl

)))

Cl

NH2

(3.11)

+ NH2 + Cl

)))

Cl (3.12)

H2OOHH

)))

##### （4）自由基链反应产物进一步反应过程：

(3.13)

NH2 OH

NH2OH

(3.14)

NH2OHOH

NHOH2O

(3.15)

NHOOH

NOH2O

(3.16)

NOOH

HONO

(3.17)

HONOOH

NO2 H2O

(3.18)

NO2 OH

HNO3

(3.19)

ClH

HCl

OH O

2 OH

(3.20)

[O]

OH O

OH OH O

(3.21)

OH OH [O]

Cl Cl OH O OH

OH

+ 2 OH

O

-H2O

COOH

COOH

Cl Cl

(3.22)

OH OH O

OH

OH

- NH2

[O]

NH2 NH2 OH O

2 OH

-H2O

OH

OH

[O]

COOH

COOH

NH2

NH2

(3.23)

### 3.4.2 4-CA降解途径推导

根据对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解产物的检测，结合理论分析得到了对氯苯胺的降解反应式（式3.4－式3.23），根据各反应式，整理概括对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解的主要途径如图3.10所示。



OH

)))

NH2

Cl

-NH2

-Cl

-NH2

-Cl

H

HO Cl

Cl

NH2

NH2

OH

OH

NH2

HO NH2

H



Cl



Cl OH HO

OH OH

OH OH OH OH

HO OH

Cl Cl

NH2

NH2 Cl

NH2

OH OH

OH OH

OH

HO OH

OH

Cl NH2

[O] [O] [O]

COOH O

COOH

COOH

COOH

Cl NH2

O

CO2+H2O+others

图3.10. 4-CA主要降解途径推测

Fig 3.10 Degradation pathway of 4-CA

从对氯苯胺降解途径的推测图可知，对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解途径主要有两条：（1）羟基自由基的作用和（2）热解作用分解。

这两条途径也不是完全独立进行的，里面可能会有交叉，比如热解的产物可能被羟基自由基氧化分解，而羟基自由基氧化的中间产物也可能进入空化泡内部而被热解。由此，对氯苯胺的实际降解途径将更加复杂。

## 3.5 本章小结

（1）在实验范围内，对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解的优化条件为pH＝9，铁粉投加量2.0g/L，初始浓度为0.1mmol/L，超声波功率100%开启；在此优化条件下，对氯苯胺180分钟的降解率可达83.2%。

（2）氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解符合一级动力学模型，其降解速率常数分别为0.0099、0.0126、00111、0.0099、0.0085、0.0073、0.0060 min－1，且具有良好的相关性。

（3）对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解的主要产物主要包括热解产物和・OH氧化产物，经中间产物检测和无机阴离子产物检测，推测了对氯苯胺的可能降解途径。通过降解途径表明，对氯苯胺在超声波/零价铁体系中主要是・OH攻击和热解等复杂过程降解为小分子有机物，最后完全氧化分解。

# 第 4 章 超声波/零价铁体系降解氯酚特性研究

氯酚（CPs）是氯代芳香化合物中重要的一类。氯酚类化合物在化学工业上用途极为广泛，目前世界上有15000种CPs被用作诸如染料、油品添加剂、酚醛树脂、消毒药[品、木材防腐剂](http://www.duojili.cn/)、杀虫剂、除草剂等[90, 125]。氯酚会随着生产废水的排放或是废弃物的弃置而大量进入到环境中。由于氯酚对人体和环境的毒性大，美国环保局（US EPA）和中国环境保护部都将CPs列入了优先管理的毒性污染物[125, 126]。氯酚是一种化学性质相对稳定的有机物，常规方法难以降解，新型高级氧化技术降解氯酚是近年来发展的方向[127-129]。本课题组基于超声波/零价铁体系对氯酚类化合物的降解时行了较长时间的研究，并取得了较好的效果。

本研究重点以2, 3,4,6-四氯酚（TeCP）为研究对象，探索其在超声波/零价铁体系中的优化条件，并在此优化条件下对13种氯酚类化合物的降解速率常数进行测定，为氯代芳香化合物的QSPR提供实验数据。由于课题组前期已对氯酚类化合物在超声波/零价铁体系中的降解机理进行了较多的研究[130, 131]，这里不再重复。

## 4.1 实验材料、装置及方法

本部分的实验材料、装置和实验方法与2.1基本相同，相同部分略。

本部分研究所用试剂氯酚从Alfa Aesar公司购买，全部为分析纯，纯度为98%-99%，实验前没有进行提纯等处理。

氯酚的检测分析采用液相色谱法，方法与第2 章中氯硝基苯检测分析方法基本相

同。

## 4.2 超声波/零价铁降解TeCP特性

### 4.2.1 溶液初始pH值对TeCP降解的影响

选取TeCP浓度为0.1mmol/L, Fe0投加量2.0 g·L-1，超声波功率为100%，在2-12

范围内变化其溶液的初始pH值，所得实验结果如图4.1所示。

因第2、3章中已验证目标污染物在超声波/零价铁体系中降解全部为拟一级动力学反应，本章直接用降解速率常数来表征降解性能。

0.004

0.003

0.002

k/min-1

0.001

0

2 4 6 8 10 12

pH

图4.1 溶液初始pH值对TeCP降解的影响

Fig 4.1 Effects of initial pH on TeCP degradation

从pH对TeCP的降解影响可知，溶液初始pH对降解的影响很大，在偏中性条件下最好，最大的降解速率常数为0.0033min-1。

### 4.2.2 Fe0投加量对TeCP降解的影响

选取TeCP浓度为0.1mmol/L，溶液初始pH值为6，超声波功率为100%，变化Fe0

投加量1.0-8.0 g·L-1，所得实验结果如图4.2所示。

0.004

0.003

0.002

k/min-1

0.001

0

0 2 4 6 8

Fe0投加量/(g/L)

图4.2 Fe0投加量对TeCP降解的影响

Fig 4.2 Effects of Fe0 dosage on TeCP degradation

从图4.2可知，铁粉加入量较少时，TeCP的降解较慢，到2.0g/L时到达最优，但随着铁粉量的增加，TeCP的降解速率越来越小。说明铁粉的最佳投加量为2.0g/L左右。铁粉加入量对目标染污物的降解规律与对氯苯胺类似。

### 4.2.3 TeCP初始浓度对TeCP降解的影响

选取TeCP溶液初始pH值为6，超声波功率为100%, Fe0投加量2.0 g·L-1, TeCP

溶液浓度为0.1-0.4mmol/L，所得实验结果如图4.3所示。

0.004

0.003

0.002

k/min-1

0.001

0

0 0.1 0.2 0.3 0.4

C0/mM

图4.3 初始浓度对TeCP降解的影响

Fig 4.3 Effects of initial TeCP concentration on TeCP degradation

从图4.3可知，随着TeCP初始浓度的增加，其降解速率常数减小。从初始浓度对降解的影响来看，说明体系中降解TeCP的能力是有限的，其规律与对氯苯胺的降解类似，其降解也主要是由于・OH的作用。

### 4.2.4 超声功率对TeCP降解的影响

选取TeCP溶液初始pH值为6，Fe0投加量2.0 g·L-1, TeCP溶液浓度为0.1mmol/L，超声波功率分别调节为最大功率的60%－100%，所得实验结果如图4.4所示。

0.004

0.003

0.002

k/min-1

0.001

0

60 70 80 90 100

超声波功率/%

图4.4 超声功率对TeCP降解的影响

Fig 4.4 Effects of ultrasonic power on TeCP degradation

从图4.4可知，超声波功率对TeCP的降解有较大的影响，随着超声波功率的增加，降解速率明显提高，说明超声波对氯酚类化合物的降解起着重要的作用。根据本课题组对氯酚在该体系中的机理研究，其降解主要是由于・OH的作用，而超声波功率是・OH产生的主要因素之一。

## 4.3 超声波/零价铁降解氯酚类化合物的动力学常数

在以上优化条件下，对购置的13种氯酚类化合物的降解速率常数进行了测试，其测试结果见表4.1。

表4.1 13种氯酚的拟一级动力学常数表

Table 4.1 Pseudo-first-order rate constant for 13 CPs

| 物质名称 | k/min-1 | 相关系数 R2 | 物质名称 | k/min-1 | 相关系数 R2 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 间氯酚 | 0.0015 | 0.9933 | 2,6-二氯酚 | 0.0015 | 0.9677 |
| 对氯酚 | 0.0025 | 0.9911 | 2,4-二氯酚 | 0.0038 | 0.947 |
| 邻氯酚 | 0.0038 | 0.9957 | 2,4,6-三氯酚 | 0.0031 | 0.9807 |
| 2,3-二氯酚 | 0.0027 | 0.9497 | 2,3,6-三氯酚 | 0.0034 | 0.9633 |
| 2,5-二氯酚 | 0.0047 | 0.9351 | 2,4,5-三氯酚 | 0.0065 | 0.951 |
| 3,4-二氯酚 | 0.0035 | 0.9324 | 2,3,4,6-四氯酚 | 0.0033 | 0.9681 |
| 3,5-二氯酚 | 0.00715 | 0.9482 |  |  |  |

从表4.1可以看出，氯酚化合物在超声波/零价铁体系中的降解按一级动力学常数拟合都有很好的相关性，说明其基本符合一级反应动力学。

## 4.4 本章小结

（1）在一定实验条件下，得到了氯酚类化合物的最优降解条件为初始pH＝6，铁粉投加量2.0g/，溶液初始浓度为0.1mmol/L，超声波功率为100%。

（2）在最优条件下测试了13种氯酚的一级动力学常数，其具有良好的相关性，可以作为QSPR研究的基础。

# 第 5 章 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物机理研究

US/Fe0联合体系集氧化与还原于一体，是一个较复杂的体系。体系中由于超声波的特殊性质，对目标污染物的降解可能包括自由基作用、热解等机理，而铁粉的作用又包括直接还原作用和反应过程中释放的铁离子的絮凝沉淀作用。针对不同体系，哪种机理占主导，哪些因素会影响体系的性能一直是研究人员想探明的问题。

综上考虑，本章的研究内容将包括以纯水体系为基础，研究铁粉投加量和溶液初始

pH对体系中与有机物降解最相关因素变化过程，考察不同水平下体系中实时pH值、・OH、H2O2、Fe2+、Fe3+的变化，以探索体系的协同降解机理。同时，在协同机理的基础上，对氯硝基苯、氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解机理进行探索。

## 5.1 实验装置与方法

### 5.1.1 实验装置及试剂

实验装置同2.1。实验试剂大部分同2.1，其他试剂如表5.1。

表5.1 实验所用部分药品

Table 5.1 table of chemical reagents

| 药品名称 | 药品规格 | 生产厂家 |
| --- | --- | --- |
| 盐酸羟胺 | AR | 湖南汇红试剂有限公司 |
| 硫酸亚铁铵 | AR | 汕头市光华化学厂 |
| 邻菲罗啉 | AR | 天津市科密欧化学试剂开发中心 |
| 可溶性淀粉 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 钼酸铵 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 叔丁醇 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 碘化钾 | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |

### 5.1.2 实验及分析方法

实验方法与2.1.2相同。

本部分试验用到的分析方法主要包括：

(1) pH. 玻璃电极法(GB6920-86)。

(2) Fe2+ 、Fe3+。邻菲啰啉分光光度法（试行）（GB/T 345─2007），分别测定废水的总铁、亚铁含量，Fe3+=总铁-亚铁

(3) H2O2、OH. 碘量法。

H2O2、·OH 浓度检测没有国标方法，根据文献采纳较多的为Allen, A. O. [132]、Iida，Y.

[133]等人探索出来的碘量法和Fe(phen) 32+光度法[134-136]。本文拟采用碘量法测定体系中的

H2O2、OH 。

3 3 2

碘量法测定H2O2、OH的基本原理：在一定的条件下，水溶液中的H2O2和OH能将KI中的I-氧化成I -，I -可与淀粉溶液形成稳定蓝色络合物，再通过检测【I 淀粉】

络合物的浓度，在波长575nm下用722S分光光度计检测其吸光值，间接定量分析H2O2

与OH浓度。

碘量法测定H2O2、OH反应历程如下：

OHI-OHI·(5.1)

II- I2 III 

2 3

I3 淀粉【I2淀粉】



有：

【OH】2【I2淀粉】

在钼酸铵的催化作用下有：

H2O2 2I 2H I22H2O

 

进而有：

【H2O2】【I2 淀粉】钼酸铵

(5.2)

(5.3)

(5.4)

(5.5)

(5.6)

实验过程中，先用准确标定的H2O2为标准溶液，再加入钼酸铵反应，然后加入淀粉显色，检测其吸光值，绘制标准曲线供分析检测使用。

OH的测定可直接采用此方法进行。

H2O2的测定方法为先用加入1滴自由基捕捉剂叔丁醇去除水中的OH，然后加入

2mL混合试剂（0.1MKI0.02MNaOH10-4 M钼酸铵）反应，然后加入淀粉溶液定容显色5-10min后检测[62]。

## 5.2 超声波/零价铁体系中协同机理研究

为考察协同体系中超声波和铁的协同作用，尽量避免其他干扰，因此在不加入任何可能引起体系中条件变化的污染物的情况下进行了实验，以探讨协同体系中超声波和零价铁的作用。

### 5.2.1 Fe0投加量与体系变化关系研究

#### 5.2.1.1 Fe0投加量与体系实时pH值的关系

在频率59kHz、功率350W的超声辐射下，初始pH为自然值（6.3-6.8）条件下，考察各Fe0投加量（1.0 g·L-1～8.0 g·L-1）下，溶液中pH变化规律，结果如图5.1所示。



8

7

US

US+Fe1.0g/L

US+Fe2.0g/L US+Fe4.0g/L US+Fe6.0g/L

US+Fe8.0g/L

6

5

pH

4

3

2

1

0 15 30 45 60 75 90

时间/min

图5.1 Fe0投加量与体系中实时pH值变化的关系

Fig 5.1 Relationship between Fe0 powder dosage and pH value

由图5.1可以看出，超声波/零价铁体系中的pH值在反应起始阶段（5分钟）会有明显的一个下降过程，然后很快升高，10分钟左右会达到一个相对平衡。单纯超声波的体系

pH维持在5以下；投加了铁粉的体系pH值基本维持在6-7之间，其中铁粉投加量越大，体系维持的pH值越高，投加8.0g/L的体系pH值维持在7左右。

从同一条件下铁粉投加量对体系pH的影响可以看出，单纯超声波体系中，pH维持一个较低的水平，单纯超声波的体系10分钟后的pH值一直维持在5以下，说明超声波体系会导致体系的pH值下降。铁粉的投加有利于缓冲体系的pH值，铁粉投加量越大，缓冲能力越强。这主要是由于铁粉在酸性环境中会腐蚀，中和酸，产生铁离子的结果；铁粉和超声波两者协同下，体系的最终pH维持在弱酸性的范围。

#### 5.2.1.2 Fe0投加量与体系中·OH Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同Fe0投加量下溶液中・OH生成情况，・OH浓度变化曲线如图5.2。

1200

1000

US

US+Fe1.0g/L

US+Fe2.0g/L

US+Fe4.0g/L

US+Fe6.0g/L

US+Fe8.0g/L

800

·OH/10-6M

600

400

200

0

0 15 30 45 60 75 90

时间/min

图 5.2 Fe0投加量与体系中·OH 生成浓度的变化关系

Fig 5.2 Relationship between Fe0 powder dosage and [·OH ]

由图5.2可知，在不同的铁粉投加量下，体系中的・OH生成累积量都会随反应时间的增长而增加。但从不同的曲线对比可知，铁粉投加量不同，其累积量会有较大的差异。其中铁粉投加量为2.0g/L的曲线最高，说明此条件下体系累积的・OH量最大，当铁粉投加量低于或高于此数量时，・OH 的累积量都会下降。

从铁粉投加量对・OH的累积量的影响可以看出，适当的投加铁粉到超声波/零价铁体系时，有利于促进体系中・OH的生成，而当铁粉投入量较大时，体系中的・OH生成量会下降，铁粉对联合体系中超声波空化生成・OH 的影响存在正反两方面的作用。

#### 5.2.1.3 Fe0投加量与体系H2O2 Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同Fe0投加量下溶液中H2O2生成情况，H2O2浓度变化曲线如图5.3。

400

350

300

250

H2O2/10-6M

200

150

100

50

0

US US+Fe1.0g/L US+Fe2.0g/L US+Fe4.0g/L US+Fe6.0g/L US+Fe8.0g/L

0 15 30 45 60 75 90

时间/min

图5.3 Fe0投加量与体系中H2O2生成的的变化关系

Fig 5.3 Relationship between Fe0 powder dosage and [H2O2]

从图5.3可知，当铁粉投加量≤2g·L-1时，H2O2生成量随着铁粉投加量增加而上升；2g·L -1时达最高点；铁粉投加量≥4g·L-1时，H2O2生成量随着铁粉投加量增加而递减。由于・OH不稳定，在水体中可能转化成H2O2，所以一般认为H2O2是超声空化效应持久氧化能力的载体[111, 135]。由前面对・OH的检测可知，H2O2的累积生成量与・OH的累积量基本一致，铁粉对H2O2生成的影响与对・OH 的影响是一致的。

#### 5.2.1.4 Fe0投加量与体系中Fe2+Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同Fe0投加量下溶液中Fe2+生成情况，Fe2+浓度变化曲线如图5.4。



图 5.4 Fe0投加量与体系中Fe2+浓度的变化关系Fig 5.4 Relationship between Fe0 powder dosage and [Fe2+]

从图5.4可知，当铁粉投加量小于4g·L-1时，溶液中基本检测不到Fe2+，投加量大

于4g·L-1时，随着铁粉投加量的增加，溶液中Fe2+浓度增加。但是，随着反应时间的推进，体系中的Fe2+浓度会逐渐下降，到90分钟时都会降到很低的浓度。

从铁粉投加量对Fe2+浓度的影响来看，铁粉投加量较多时，在反应的初期Fe2+浓度较高，说明此时体系中会有较多的Fe2+聚集，而超声波体系是一个氧化性很强的体系，产生的Fe2+很快被体系氧化成Fe3+，铁粉投加量少时，体系相对氧化速度越快，Fe2+很难存在，所以基本检测不到Fe2+。

#### 5.2.1.5 Fe0投加量与体系中Fe3+Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同Fe0投加量下溶液中Fe3+生成情况，Fe3+浓度变化曲线如图5.5。



20

15



US+Fe1.0g/L US+Fe2.0g/L US+Fe4.0g/L

US+Fe6.0g/L US+Fe8.0g/L

Fe3+/(mg/L)

10

5



0

0 15 30 45 60 75 90

时间/min

图5.5 Fe0投加量与体系中Fe3+浓度的变化关系Fig 5.5 Relationship between Fe0 powder dosage and [Fe3+]

从图5.5可知，不同的铁粉投加量情况下，反应5分钟时体系中Fe3+浓度基本是随铁粉投加量的增大而减小。随着反应时间的增加，各投加量下的Fe3+浓度基本相当，达到平衡状态。

从Fe2+、Fe3+存在条件可知，Fe2+、Fe3+存在条件一般必须为酸性环境，根据文献报导[131]，Fe2+、Fe3+在18℃时的溶度积分别为1.64×10 -14和1.1×10 -36，根据此溶度积数据可知，当pH> 7.0时，体系中的Fe2+会形成沉淀，浓度会降低；而三价铁离子在更小的

pH条件下即发生沉淀。根据文献报导[139]，通过实测在pH=3.21时，三价铁离子的浓度已下降到4.2mg/L。而超声波/零价铁体系由于有较强的缓冲作用，体系的pH值一般在反应10分钟后达到平衡，弱酸性，pH为5-7，所以在此条件下三价铁较难单独存在，只有少量以络合离子的形式存在。通过实验观察，超声波/零价铁体系中并不是形成一定量的Fe(OH) 3沉淀后就不再有三价铁离子生成，而是新的Fe3+不断形成，不断沉淀，溶液的颜色会随着反应时间的增加而加深，同时溶液中红褐色沉淀物的量也会增多。

从Fe2+、Fe3+与存在关系可知，在一定的条件下Fe2+、Fe3+可相互转化。参考文献报导，Fe2+、Fe3+在本体系中可能的反应为[140]：

Fe2 H O Fe3 OHOH

2 2

(5.7)

Fe3  H

2O2

Fe2 HO

/ OH O

(5.8)

Fe3 H OFe(OH) 2 H

2

2

2

2

(5.9)

而一般认为在此类体系中，Fe3+向Fe2+转化速率远小于Fe2+向Fe3+的转化速率。所以体系中Fe2+氧化成Fe3+后，较难还原为Fe2+。这也是在铁粉投加量较少的体系中很难检测到Fe2+的主要原因。

### 5.2.2 溶液初始pH值对体系反应变化关系研究

#### 5.2.2.1 溶液初始pH值与体系实时pH值的变化关系

在频率59kHz、功率350W(100%)的超声辐射下，选定Fe0投加量为2.0 g·L-1，考察不同初始pH(2-12)条件下体系中pH变化规律，结果如图5.6所示。



14

12 pH 2

pH 3

10 pH 4

pH 6

pH

8 pH 8

6 pH 10

pH 11

4 pH 12

2

0 20 40 60 80 100

反应时间/min

图5.6 溶液初始pH值与体系中实时pH变化的关系

Fig 5.6 Relationship between initial pH and pH changes

从图5.6可知，溶液初始pH较低时，超声波/零价铁体系具有较好的缓冲作用，反应20分钟以后的溶液pH值都能稳定在6-7之间，而溶液初始pH太高时，在一定的时间内体系不能很快地缓冲。

在超声波/零价铁体系中，超声波和零价铁对体系的pH值都有调节作用，超声波一般会使体系pH降低，而零价铁具有向中性稳定的作用。由此也说明在溶液初始pH较低时，体系缓冲能力较好，而溶液初始pH较高时，铁的腐蚀作用减弱，体系主要靠超声波的酸化作用来调节pH，而较高的初始pH超出了超声波的调节能力，一定的时间内难以稳定。

#### 5.2.2.2 溶液初始pH值与体系中·OH Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同初始溶液pH条件下・OH生成情况，・OH浓度变化曲线如图5.7。



1002

902 pH 2

802



702

* OH/10-6M

602

502

402

302

202

102

2

0 20 40 60 80 100

反应时间/min

PH 3

pH 4



pH 6

pH 8

pH 10

pH 11

pH 12

图5.7 溶液初始pH值对体系中·OH 生成浓度的变化关系

Fig 5.7 Relationship between initial pH and [·OH ]

从图5.7可知，溶液初始pH对体系中・OH的生成有较大的影响，pH较低时，体系中生成的・O H量较少，随着pH的升高，产生的・O H量呈数量级的增加，初始溶液pH为11和12时体系中产生的・O H量最多。

说明碱性条件有利于协同体系中・O H的生成和积累。氯苯胺氯酚等氯代芳香化合物

在此体系中的降解速率在碱性或中性时较快，也许用此数据能更好地解释。

#### 5.2.2.3 溶液初始pH值与体系中H2O2 Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同初始溶液pH条件下H2O2生成情况，H2O2浓度变化曲线如图5.8。

452

402



PH 2

352 pH 3

302 pH 4

H2O2/10-6M

252 pH 6

202

152

102

52

2

0 20 40 60 80 100

反应时间/min

PH 8

pH 10

pH 11



pH 12

图5.8 溶液初始pH值对体系中H2O2生成的变化关系

Fig 5.8 Relationship between initial pH and [H2O2]

从图5.8可知，虽然在同一pH下不同时间时体系中H2O2浓度有较大的波动，但总的趋势是pH较大时体系中H2O2浓度较大，并且相差2-3个数量级，说明体系初始的

pH值对H2O2生成有很大的影响。

结合图5.6、图5.7和图5.8可知，在pH为较强的碱性条件下，体系平衡时的pH仍然为碱性，生成的・O H的量较多，而・O H可转化成H2O2，所以相应体系中的H2O2浓度也高。这进一步说明强碱性条件下，US/Fe0体系将具备相对更强的氧化能力。

#### 5.2.2.4 溶液初始pH值与体系中Fe2+Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同初始溶液pH条件下Fe2+生成情况，Fe2+浓度变化曲线如图5.9。



**a**

pH 2 pH 3

pH 4 pH 6 pH 8 pH 10

pH 11 pH 12

300 12



**b**

pH 4

pH 6

pH 8

pH 10

pH 11

pH 12

250 10

200 8

Fe2+/mg•L-1

Fe2+/mg•L-1

150 6

100 4

50 2

0

0 20 40 60 80 100

反应时间/min

0

0 20 40 60 80 100

反应时间/min

图5.9 溶液初始pH值与体系中Fe2+浓度的变化关系Fig 5.9 Relationship between initial pH and [Fe2+]

从图5.9可知，Fe2+生成量受pH的影响很大，pH越小，体系溶液中累积的Fe2+浓

度越高，pH为2时产生的Fe2+量明显要比其他pH条件下多。

在低pH条件下，体系中的铁更容易被腐蚀而生成Fe2+，而生成的Fe2+在低pH条件下不会沉淀。另外，根据图5.7和图5.8可知，在低的pH条件下体系中的・O H、H2O2生成量也很少，Fe2+不容易被氧化。这两方面的原因都将导致Fe2+的积累。

#### 5.2.2.5 初始溶液pH值与体系中Fe3+Th成浓度的变化关系

反应条件同上，分析检测得出不同初始溶液pH条件下Fe3+生成情况，Fe3+浓度变化曲线如图5.10。





图 5.10 溶液初始pH值与体系中Fe3+浓度的变化关系Fig 5.10 Relationship between initial pH and [Fe3+]

由图5.10可知，Fe3+生成量受初始pH值的影响很大，pH较小时，体系溶液中累积

的Fe3+浓度较高，而初始溶液pH较高时，Fe3+浓度较低且相差不大，与图5.9中Fe2+

的生成情况相似。

在低pH条件下，体系中的铁更容易被腐蚀而生成Fe2+，在此复杂体系中，・O H、

H2O2的生成，Fe2+氧化、Fe3+还原与沉淀等都存在着交互作用，体系水溶液中Fe3+与Fe2+

浓度存在着动态的平衡关系。

## 5.3 超声波/零价铁体系降解氯代芳香化合物机理研究

### 5.3.1 对氯硝基苯降解机理研究

#### 5.3.1.1 三种对照体系中4-CNB降解效果的对比

在三个反应器中分别装入200ml初始浓度为0.1mmol/L的对氯硝基苯溶液，调节溶液的初始pH=3，控制实验温度为30℃，实验时间为30min。其中一个反应器中不加铁粉，直接放在超声波发生器中进行超声波空化降解；一个反应器中加入2.0g/L铁粉，只用搅拌器进行搅拌，不开超声波；一个反应器的实验条件与前面相同，加入了2.0g/L铁粉，同时开启超声波，超声波的强度为100%。为对比三种体系中降解性能，另外增加一条单纯超声波+单纯铁粉降解氯硝基苯效率之和的曲线（图中虚线）。实验结果如图5.11所示。



100

80

超声波加铁粉只加铁粉

单纯超声

超声波＋铁粉

降解率/%

60

40

20

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

图5.11 4-CNB在不同体系下的降解曲线

Fig 5.11 4-CNB degradation curves in various systems

从图5.11可以看出，单纯超声波处理氯硝基苯的降解效率最低，超声波/零价铁协同降解氯硝基苯的效率最高。将氯硝基苯在不同体系中的降解按一级反应常数进行计算，得其降解速度常数由慢到快依次为KUS<KFe<KUS+Fe<KUS/Fe。由此同时可以看出，单纯超声波、单纯零价铁对氯硝基苯都有一定的降解作用，但单纯超声波的降解速度较慢，而单纯零价铁降解氯硝基苯的速度较快，可以看出在此体系中零价铁的还原作用是降解的主要因素。然而，超声波/零价铁体系的降解速度又不是单纯超声波和单纯零价铁两种作用简单地加和，超声波/零价铁体系的降解速率较高，说明超声波/零价铁降解氯硝基苯具有一定的协同效应。这种协同作用主要体现在超声波和铁粉本身的性质上，一方面，超声波空化可以使水中形成具有强氧化性质的羟基自由基（•OH），自由基的形成能氧化部分氯硝基苯；另一方面，超声波具有强烈的清洗作用，由于铁粉在酸性条件下的还原过程中，随着反应的进行，铁粉的表面被氧化，会形成一层钝化膜，影响反应的进程

（这种影响在图中可以分析看出，即在反应的起始段，降解速度较快，而在反应后期，降解较平缓）。而超声波具有的强冲击性，可以使铁粉表面形成的钝化膜破坏，让新鲜的铁粉表面裸露出来，使铁粉的还原作用持续进行。

为了证实超声辐射下Fe0颗粒表面形貌确实发生了改变，且该变化是超声强化效应的结果。本实验对原样和在初始pH=3环境下单独Fe0作用及US/Fe0体系作用的Fe0颗粒，用氮气干燥后（防止空气氧化）作了电镜扫描，以便了解Fe0颗粒表面形貌的微观结构。扫描电镜结果见图2.11所示，其中，（a）为Fe0原样的照片，（b）是单独Fe0在pH=3酸性条件下经30min后得到的照片，（c）是US/Fe0在初始溶液pH=3条件下经30min反应后得到的表面结构照片。上述照片在电子显微镜下的放大倍数为1K倍。



（a）铁粉原样（b）单独铁粉处理30min后（c）超声波+铁粉处理30min后图5.12铁粉在不同条件下的表面结构

Fig 5.12 Surface structures of iron powder under different conditions

由图5.12可知，Fe0在不同处理条件下的表面特性与处理前的原样都有显著不同。原样的Fe0粉颗粒表面较光滑，附着薄薄的氧化膜。在酸性环境下，单独Fe0和US/Fe0体系作用后的Fe0颗粒表面变得粗糙，但是在US/Fe0体系作用下的Fe0颗粒表面更粗糙，并产生裂纹和凹坑，分析原因主要是两个方面：（1）强酸性溶液对Fe0粉颗粒表面的腐蚀作用，使Fe0颗粒表面氧化膜脱落；（2）由超声空化引起的微射流对颗粒表面的高速冲刷，使Fe0颗粒碎裂，粒径减小，表面积增大，并能促使Fe0粉颗粒表面不断得以更新，使新的表面裸露出来，使铁粉能保持良好的还原性能。

#### 5.3.1.2 投加自由基捕捉剂对4-CNB降解的影响

为了探明在超声波/零价铁体系中对氯硝基苯的降解是铁粉的还原脱氯作用还是羟基自由基的氧化作用为主，特对体系中可能的两种因素分别进行了限制，以确定何种机理是对氯硝基苯降解的主要因素。

自由基捕捉剂是能够与化学反应过程中产生的不能够长时间稳定存在的活性自由基作用后，形成可长时间稳定存在的自由基或稳定分子的物质。如4-羟基苯甲酸钠[141]、对苯醌、四甲基苯醌、2, 2-二苯基-1-三硝基苯肼(DPPH)、2-甲基-2-亚硝基甲烷以及苯基-N-叔丁基硝酮、正丁醇等[142]，它们均能与自由基反应形成稳定的自由基或分子。

本研究采用正丁醇作为自由基捕捉剂对超声波/零价铁体系中产生的自由基进行捕捉，观察体系中对氯硝基苯的降解率变化。自由基捕捉剂添加量与对氯硝苯降解率的关系如图5.13所示。

100

80

60

降解率/%

40

20

0

0 1 2 3 4 5

正丁醇加入量/mL

图5.13 正丁醇加入量对4-CNB降解的影响

Fig 5.13 Effect of *n*-butanol dosage on 4-CNB degradation

从图5.13可以看出，正丁醇的加入对对氯硝基苯的降解影响较小，当正丁醇的加入量从0.5ml增加到5ml时，对氯硝基苯的降解率只有不到3%的下降。

由于正丁醇是一种效果较好的自由基捕捉剂，正丁醇的加入可以在一定时间内捕捉体系中产生的自由基，从而减少自由基对目标污染物的降解。本体系中对氯硝基苯降解受正丁醇的加入量影响较小，说明其降解不是自由基攻击为主，与体系中的其他因素有关。

#### 5.3.1.3 铜粉取代铁粉对4-CNB降解的影响

为了验证铁粉在体系中的作用，实验用铜粉取代铁粉进行了实验研究。实验在初始溶液pH＝3，铁粉量为2.0g/L，超声波强度为100%的条件下完成，实验结果见图5.14。

100

80

60

超声波+铜粉

超声波+铁粉

降解率/%

40

20

0

0 5 10 15 20 25 30

时间/min

图5.14 铜粉取代铁粉对4-CNB降解影响

Fig 5.14 Effect of copper powder substituting for iron powder on 4-CNB degradation

从投加铁粉与投加铜粉的对照图可以看出，当体系中的铁粉由铜粉替代时，对氯硝

基苯基本不降解，由此可见铁粉在体系中对目标污染物的降解起关键作用。根据铜粉与铁粉的性质差异，铁粉在酸性条件下具有较强的还原性，而铜粉在此条件下的还原性相对较弱。由此推断对氯硝基苯的降解主要是由于铁粉的作用。

#### 5.3.1.4 对氯硝基苯降解机理推测

从以上降解机理的研究可以推测对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解过程是以还原为主。超声波/零价铁的协同作用表现为超声波可以对铁粉表面的钝化层进行清洗，使新的铁粉表面裸露出来，促进还原过程，从而加快对氯硝基苯的降解。

### 5.3.2 对氯苯胺降解机理研究

#### 5.3.2.1 三种对照体系中4-CA降解效果的对比

在超声波/零价铁体系中，起主要作用的有两部分：一是超声波的作用，主要包括超声热解和空化效应产生的・OH的氧化作用，二是铁粉的还原脱氯作用。为此对三种体系中的降解效果进行对比，实验结果如图5.15所示。

100



US

Fe US/Fe

80

60

降解率/%

40

20

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图5.15 4-CA在三种体系降解效率的对比

Fig 5.15 Comparison of 4-CA Degradation rate at three kinds of systems

由图5.15可知，三种体系中的降解效果为单纯铁粉＜单纯超声波＜超声波/零价铁。在单纯铁粉降解的体系中，由于实验的废水初始pH值为碱性，铁粉的腐蚀作用不明显，对氯苯胺降解较慢。超声波/零价铁体系的降解能力最强，且比单纯超声波体系要高很多，这主要是由于加入了铁粉，能提供粗糙不平的表面，强化了超声波的空化效应，使体系能产生更多的・OH [14]。

通过计算不同初始浓度条件下对氯苯胺的实际降解量，得到实际降解量随时间的变化曲线如图5.16所示。

0.035

0.03

0.025

实际降解量/mmol

0.02

0.015

0.01

0.005

0



0.1mmol/L 0.2mmol/L 0.4mmol/L

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图5.16 不同浓度下4-CA实际降解量曲线

Fig. 3.9 Actual amount of degradation of 4-CA at different initial concentrations

从图5.16可以看出，在120min内，三种浓度下的实际降解量相差不大，只有在120min之后，初始浓度为0.1 mmol/L的一组降解量增加较慢，经计算主要是体系中目标污染物的量已经很少。说明当浓度较高时，在一定的超声波/零价铁体系中目标污染物的降解量相同，降解量只与体系本身的性质有关，与污染物浓度无关。而体系中铁粉的量是过量的，超声波的能量是固定的，所以推断导致对氯苯胺降解的最可能是超声波的作用。

#### 5.3.2.2 投加自由基捕捉剂对4-CA降解的影响

为了进一步证实对氯苯胺的降解是热解为主还是・OH自由基的氧化作用，下面的实验中加入一定量的自由基捕捉剂－正丁醇（初始浓度0.1 mmol/L，初始pH值9.0，超声强度100%，铁粉量2.0g/L），正丁醇加入后的降解效果如图5.17所示。



0mL/L

1mL/L

2.5mL/L

10ml

100

80

60

降解率/%

40

20

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图5.17 加入正丁醇后体系降解效率对比

Fig 5.17 Effect of butanol adding

从图5.17可以看出，正丁醇的加入能明显抑制对氯苯胺的降解。正丁醇加入量为

1ml/L时，180min的降解率降为35%左右；加入2.5ml/L时，降解率比加入1mL时要降低一些，说明正丁醇的加入量越多，对氯苯胺降解越少；但当正丁醇的加入量从2.5ml增加到10.0ml时，末见降解量有明显的降低，说明体系中的其他因素依然在起作用。可见对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解，・OH自由基起主要作用。由于对氯苯胺的挥发性不强，蒸汽压只有0.13Kpa(59.3℃)，较难进入到空化泡中被直接热解，而对氯苯胺的正辛醇/水分配系数（KOW值）为1.83，亲水性较好，较易与・OH作用而被氧化。分析认为对氯苯胺的降解主要是空化产生的・OH自由基的氧化作用，热解作用只能降解一少部分。

#### 5.3.2.3 铜粉取代铁粉对4-CA降解的影响

为了进一步考察超声波/零价铁体系降解4-CA过程铁粉的作用，用铜粉取代铁粉（初始浓度0.1 mmol/L，初始pH值9.0，超声强度100%，铜粉量2.0g/L），并与只有超声波体系一起比较对氯苯胺的降解。降解效果的对比见图5.18。

100



US

US/Cu

US/Fe

80

60

降解率/%

40

20

0

0 30 60 90 120 150 180

时间/min

图5.18 铜粉取代铁粉对4-CA降解的影响

Fig 5.18 Effect of copper powder substituting for iron powder on 4-CA degration

从图5.18可以看出，与单纯超声波体系相比，超声波/零价铁体系和超声波/铜体系对4-CA的降解效果都有很大的提高，说明铜粉和铁粉在超声波体系中都起到了促进氯苯胺降解的作用。对于超声波体系，加入颗粒物有利于空化泡的形成，空化泡的形成和破裂将使体系产生更多的自由基，加快污染物的降解。研究报导中，有人在用超声波处理苯酚废水时加入适量的煤粉来提高超声波对酚的处理效率[14]，并且认为颗粒的加入能增加空化泡形成的核心位点，颗粒的粗糙度越高，效果越好。

通过对比超声波/零价铁体系和超声波/铜体系，超声波/零价铁体系的降解效率比超声波/铜粉的高。通过对超声波/铜粉体系反应一段时间以后的溶液检测其铜离子溶出量，发现在反应过程基本不产生铜离子，说明铜粉在降解过程没有发生溶解反应。而铁粉在

此体系中会明显的使溶液呈黄褐色，说明超声波/零价铁体系会有大量的铁离子(Fe2+、Fe3+)产生。而众所周知，铁离子在此pH条件下会形成Fe(OH) 3、Fe(OH) 2絮体，具有较强的絮凝作用，有利于氯苯胺的去除。说明在此体系中投加铁粉更利于对氯苯胺的去除。

#### 5.3.2.4 对氯苯胺降解机理推测

从以上降解机理的研究可以推测对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解过程是以羟基自由基的氧化作用为主。超声波/零价铁的协同作用表现为铁粉可以提高超声波空化作用产生羟基自由基的能力；同时，铁粉腐蚀产生的Fe(OH) 3、Fe(OH) 2絮体，具有较强的絮凝作用，加快对氯苯胺的降解。

## 5.4 本章小结

（1）在不调节pH值的纯水溶液US/Fe0体系中，超声空化作用会使体系的pH值降低，但铁粉的加入具有明显的缓冲和稳定pH值的作用；铁粉投加量会影响体系中・O H、H2O2的生成，铁粉的投加量以2.0g/L左右较适宜，过多过少都会减弱超声波空化的效果；加大铁粉投加量在反应初期对于体系中Fe2+、Fe3+生成有一定的效果，但很快（＜

20min）体系会进入平衡，Fe2+、Fe3+浓度基本稳定。

（2）铁粉投加量固定为2.0g/L而溶液初始pH值变化的体系中，超声波对体系pH值的调节在一定范围内效果较好，但对于初始pH 较高的溶液（pH＞11），其调节作用有限；溶液的初始pH对超声空化的影响很大，在实验范围内pH越高，超声空化作用越强，产生的・O H、H2O2也越多；低pH值下（pH＜3），铁粉的腐蚀较强，体系中Fe2+、Fe3+浓度较高，而在较高的pH条件下，铁粉的腐蚀会减弱，体系中Fe2+、Fe3+浓度维持在较低的平衡。强酸性条件能增加铁粉的还原作用，但对生成・OH与H2O2不利；强碱性条件有利于体系中・OH 与H2O2生成，但对Fe0的腐蚀不利。

（3）US/Fe0体系中，超声波和零价铁具有明显的协同作用，超声波能降低溶液pH，有利于铁的腐蚀，适当的铁粉量能促进・O H、H2O2的生成。强酸性条件能增加铁粉的还原作用，但对生成・OH与H2O2不利；强碱性条件有利于体系中・OH与H2O2生成，但对Fe0的腐蚀不利。

（4）对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解机理主要是由于铁粉的还原作用，超声波对还原过程有强化作用。

（5）对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解机理主要是由于超声空化产生的・OH的作用，铁粉对・OH生成有促进作用；超声波热解作用是对氯苯胺降解的次要原因。

# 第 6 章 超声波/零价铁体系中典型氯代有机物降解的QSPR研究

由于超声波/零价铁体系的复杂多样性，即有超声空化产生的热解反应、空化泡外羟基自由基的氧化作用，同时还存在着铁的还原作用，以上复杂体系中，到底哪些物质的结构或性质是影响降解的主要因素？体系中的哪种作用对该物质的降解起主要作用？这些都值得我们去研究探索。而有机物的定量结构与性质研究(QSPR)正是研究物质的结构描述符与物质性质的定量关系，从而建立具有解释和预测能力的模型，帮助我们从理论上探索典型氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解规律与机理，并能预测同类化合物的降解性能。

本章将采用Chemoffice2006中Chem3D内置的Mopac软件，计算27种氯代有机物的部分结构描述符，选用偏最小二乘(PLS)回归分析方法，对27种氯代芳香化合物降解速率常数对数值(log*k*)与其结构参数之间建立QSPR模型方程，并对模型进行验证、分析，探讨模型包含的反应机理。

## 6.1 参数选择及建模方法

选择确定的活性指标与合理的分子结构参数是进行构效关系研究的前提，本文典型氯代有机化合物的降解性能参数与结构参数进行构效关系模型研究。

### 6.1.1 目标污染物降解性能参数

有机物的降解性能一般选用动力学参数，主要是由于动力学参数具有不受浓度、处理工况等条件的影响，是最理想的用于结构-降解性能关系中降解性能的描述参数。

本研究选用降解速率常数的对数作为降解性能参数。根据QSPR的性质，训练集越大，则QSPR预测模型的准确度越高。本研究选择了在超声波/零价铁体系中氯硝基苯、氯苯胺和氯酚类化合物各自优化条件下的降解速率常数的对数值来构建QSPR模型。

本研究选用的降解速率常数对数值的实验测定值见表6.1。

表6.1 典型氯代有机物降解性能参数表

Table 6.1 Degradation rate constants logK of chloroaromatics

| No | notation | logK | No | notation | logK |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2-CNB | -1.04 | 15 | 2-CP | -2.82391 |
| 2 | 3-CNB | -1.0227 | 16 | 3-CP | -2.60206 |
| 3 | 4-CNB | -1.1035 | 17 | 4-CP | -2.42022 |
| 4 | 2,3-DCNB | -0.888 | 18 | 2,3-DCP | -2.56864 |
| 5 | 3,4-DCNB | -0.969 | 19 | 2,4-DCP | -2.3279 |
| 6 | 3,5-DCNB | -0.7608 | 20 | 2,5-DCP | -2.45593 |
| 7 | 2,5-DCNB | -0.7857 | 21 | 2,6-DCP | -2.14569 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 8 | 2-CA | -1.89963 | 22 | 3,4-DCP | -2.82391 |
| 9 | 3-CA | -1.95468 | 23 | 3,5-DCP | -2.42022 |
| 10 | 4-CA | -2.00436 | 24 | 2,4,6-TCP | -2.50864 |
| 11 | 2,4-DCA | -2.07058 | 25 | 2,3,6-TCP | -2.46852 |
| 12 | 2,5-DCA | -2.136677 | 26 | 2,4,5-TCP | -2.18709 |
| 13 | 3,4-DCA | -2.08092 | 27 | 2,3,4,6-TeCP | -2.48149 |
| 14 | 3,5-DCA | -2.22185 |  |  |  |

### 6.1.2 目标污染物结构参数

根据化学计量学的理论，一个好的模型应该尽量多的分子描述符，以增加找到化合物与模型最匹配的特征参数的机会[143]。

本次研究选用的的分子结构描述符主要有：（1）反映分子整体性质参数8个，包括最终生成热(HOF)、总电子能量(EE)、总能量(TE)、总的核间排斥能(CCR)、电离电位（IP）

[86]、分子量(Mw)、平均分子极化率（α）、偶极距（μ）[144]；（2）前线轨道能量的描述符6 个

[145-147]，包括碳原子最大净负电荷( *Q*1)[148-150]、最高占据轨道能量（E

*C*

homo）、第二高占据

轨道能量(Ehomo-1)、最低空轨道能量(Elumo)、第二低空轨道能量(Elumo+1)[151]、分子绝对硬度(Elumo -Ehomo)[150, 152]；（3）根据文献介绍，氯代芳香化合物中的碳氯键可能会起很重要的作用[153]，所以选取了最弱的碳氯键的7个参数，包括双中心项共振能（J）、双中心项交换能（K）、双中心项电子－电子推斥能(E-E)、双中心项电子－核吸引能(E-N)、双中心项核－核推斥能(N-N)、双中心项库仑相互作用能（C）、双中心项电子能和核能的总和

（EE2）[154]；另外，还选取了2个几何分子描述符，包括分子表面积(Sm)、分子体积(Vm)[155-157]。最后，选择了3个物理描述符，分别为亨利常数（H）(20℃)、物质饱和蒸汽压（P）(25℃) [158-161]和疏水性参数辛醇/水分配系数(logKow)[158, 162]。

用于研究的分子描述符如表6.2。

表6.2 本研究选用的分子描述符

Table 6.2 All descriptors used in this QSPR study

| 序号 | 名称 | Description | 描述符内容 | 单位 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | HOF | Final heat of formation | 最终生成热 | KJ/mol |
| 2 | TE | Total energy | 总能量 | eV |
| 3 | EE | Electronic energy | 电子总能量 | eV |
| 4 | CCR | Core–core repulsion energy | 核核排斥能 | eV |
| 5 | IP | Ionization potential | 电离势 | eV |
| 6 | Mw | Molecular weight | 分子量 | - |
| 7 | polar | Average molecular polarizability | 平均分子极化率 | a.u. |
| 8 | dipole | Dipole moment | 偶极矩 | a.u. |
| 9 | qC— | The most negative atomic charges on carbon atoms | 最负的碳原子价态 | a.c.u. |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 10 | EHOMO | Energy of the highest occupied molecular  orbital | 最高占据轨道能 | eV |
| 11 | EHOMO-1 | Energy of the second highest occupied  Molecular orbital | 第二高占据轨道能 | eV |
| 12 | ELUMO | Energy of the lowest unoccupied molecular  orbital | 最低空轨道能 | eV |
| 13 | ELUMO+1 | Energy of the second lowest unoccupied molecular orbital | 第二低空轨道能 | eV |
| 14 | ELUMO-EHOMO | HOMO-LUMO gap | 分子硬度 | eV |
| 15 | J | Resonance energy (two-center terms of the weakest carbon–chlorine bond, same as the following 6 descriptors) | 共振能（选取最弱  的碳氯键的两原子中心，下面 6 个与此相同） | eV |
| 16 | K | Exchange energy | 交换能 | eV |
| 17 | E-E | Electron–electron repulsion energy | 电子排斥能 | eV |
| 18 | E-N | Electron-nuclear attraction energy | 电子与核吸引能 | eV |
| 19 | N-N | Nuclear–nuclear repulsion energy | 核核排斥能 | eV |
| 20 | C | Coulombic interaction energy (*C* = E-E + E-N + N-N) | 库仑交互作用能 | eV |
| 21 | EE2 | Total of electronic and nuclear energy | 总的电子与核能 | eV |
| 22 | Sm | Molecular surface area | 分子表面积 | Å2 |
| 23 | Vm | Molecular Volume | 分子体积 | Å3 |
| 24 | V*p* | The saturated vapor pressure | 饱和蒸汽压 | mmHg |
| 25 | log*Kow* | Logarithm of the partition coefficient for  *n*-octanol/water | 辛醇/水分配系数 | - |
| 26 | H | Henry's law constants | 亨利常数 | atm-m3/mol |

在量子化学参数计算上，有使用密度泛函（DFT）和半经验法，密度泛函计算得到的参数更精准，但耗时。根据Puzyn等人[163]对大量发表的模型QSAR/QSPR模型的重新计算和研究，发现两种方法建立的模型基本相似，用半经验法完全能满足要求，因此本研究中量子化学参数采用半经验法来计算。以上选择的量子化学参数由Chemoffice2006中Chem3D软件内置MOPAC2002 (ver1.01)计算得到，控制关键词为：PM3、ESP、DIPOLE、

POLAR、ENPART、PRECISE。

物理描述符数据从免费网站“[http: //www. syrres. com/what-we-do/](http://www.syrres.com/what-we-do/) databaseforms. spxid=386"获取。

结构参数的计算结果见表6.3。

表6.3 27种氯代芳香化合物的结构性质参数

Tab 6.3 Molecular-structure parameters of 27 chlorinated aromatic compounds

| notation | HOF | TE | EE | CCR | IP | Mw |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | 2.45346 | -1835.9636 | -2057.15007 | 221.18647 | 9.77883 | 157.556 |
| 3-CNB | -8.5449 | -1836.07759 | -1991.65943 | 155.58184 | 9.76515 | 157.556 |
| 4-CNB | -10.21093 | -1836.09486 | -1992.6884 | 156.59354 | 9.90756 | 157.556 |
| 2,3-DCNB | -16.43201 | -2137.27873 | -2363.46885 | 217.84837 | 9.60859 | 192.001 |
| 3,4-DCNB | -29.27834 | -2137.41187 | -2289.32064 | 151.90877 | 9.69691 | 192.001 |
| 3,5-DCNB | -30.22484 | -2137.42168 | -2258.37215 | 120.95047 | 9.70449 | 192.001 |
| 2,5-DCNB | -19.16072 | -2137.30701 | -2327.05523 | 189.74822 | 9.53305 | 192.001 |
| 2-CA | 46.8617 | -1282.31884 | -1446.71139 | 164.3925 | 8.80372 | 127.573 |
| 3-CA | 44.89278 | -1282.33925 | -1421.93849 | 139.59925 | 8.85037 | 127.573 |
| 4-CA | 44.63027 | -1282.34197 | -1420.69609 | 138.35412 | 8.69379 | 127.573 |
| 2,4-DCA | 18.92721 | -1583.72775 | -1708.07658 | 124.34882 | 8.73354 | 162.018 |
| 2,5-DCA | 18.94673 | -1583.72755 | -1712.0867 | 128.35915 | 8.85069 | 162.018 |
| 3,4-DCA | 20.45843 | -1583.71188 | -1715.39166 | 131.67978 | 8.74867 | 162.018 |
| 3,5-DCA | 17.3349 | -1583.74426 | -1687.64211 | 103.89785 | 8.93237 | 162.018 |
| 2-CP | -131.15195 | -1398.24215 | -1532.99084 | 134.74869 | 9.22517 | 128.558 |
| 3-CP | -135.48108 | -1398.28702 | -1508.45045 | 110.16343 | 9.36135 | 128.558 |
| 4-CP | -135.94554 | -1398.29183 | -1506.65266 | 108.36083 | 9.12544 | 128.558 |
| 2,3-DCP | -317.57012 | -1692.09917 | -1863.09159 | 170.99242 | 9.16111 | 144.557 |
| 2,4-DCP | -332.49284 | -1692.25383 | -1845.21848 | 152.96465 | 8.98776 | 144.557 |
| 2,5-DCP | -327.51183 | -1692.20221 | -1844.33589 | 152.13369 | 8.91671 | 144.557 |
| 2,6-DCP | -327.76883 | -1692.20487 | -1873.83836 | 181.63349 | 9.2403 | 144.557 |
| 3,4-DCP | -321.94417 | -1692.1445 | -1836.36605 | 144.22154 | 8.98883 | 144.557 |
| 3,5-DCP | -336.32215 | -1692.29352 | -1821.02808 | 128.73456 | 9.35117 | 144.557 |
| 2,4,6-TCP | -530.17187 | -1986.22756 | -2189.12563 | 202.89807 | 8.98135 | 160.557 |
| 2,3,6-TCP | -511.01567 | -1986.02902 | -2207.23747 | 221.20845 | 8.88861 | 160.557 |
| 2,4,5-TCP | -515.35944 | -1986.07404 | -2177.23427 | 191.16022 | 8.75114 | 160.557 |
| 2,3,4,6-TeCP | -702.71461 | -2279.94077 | -2557.759 | 277.81823 | 8.98742 | 176.556 |

表6.3 27种氯代芳香化合物的结构性质参数(续)

Table 6.3 Molecular-structure parameters of 27 chlorinated aromatic compounds (continued)

| notation | polar | dipole | qC- | Ehomo | Ehomo-1 | Elumo |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | 69.1402 | 6.087 | -0.4196 | -9.779 | -10.625 | -1.01 |
| 3-CNB | 69.3428 | 5.6261 | -0.2667 | -9.765 | -10.596 | -1.058 |
| 4-CNB | 71.3396 | 5.479 | -0.3581 | -9.908 | -10.397 | -1.12 |
| 2,3-DCNB | 78.7452 | 5.6507 | -0.3046 | -9.609 | -10.31 | -1.125 |
| 3,4-DCNB | 80.9031 | 5.3385 | -0.2646 | -9.697 | -10.167 | -1.237 |
| 3,5-DCNB | 80.0929 | 5.2112 | -0.3222 | -9.704 | -10.146 | -1.188 |
| 2,5-DCNB | 80.6534 | 5.6348 | -0.3793 | -9.533 | -10.71 | -1.15 |
| 2-CA | 64.7834 | 1.3721 | -0.5366 | -8.804 | -9.707 | -0.024 |
| 3-CA | 65.9611 | 1.7135 | -0.3683 | -8.85 | -9.668 | -0.031 |
| 4-CA | 66.5061 | 1.9374 | -0.4766 | -8.694 | -10.123 | -0.026 |
| 2,4-DCA | 76.3228 | 1.8547 | -0.7408 | -8.734 | -9.823 | -0.22 |
| 2,5-DCA | 76.1643 | 1.3767 | -0.3417 | -8.851 | -9.581 | -0.288 |
| 3,4-DCA | 76.4334 | 2.3071 | -0.3678 | -8.749 | -9.753 | -0.229 |
| 3,5-DCA | 76.7787 | 1.9448 | -0.4991 | -8.932 | -9.55 | -0.236 |
| 2-CP | 59.7273 | 1.7357 | -0.389 | -9.225 | -9.819 | -0.07 |
| 3-CP | 60.3803 | 1.7834 | -0.292 | -9.361 | -9.79 | -0.106 |
| 4-CP | 60.4245 | 1.3423 | -0.3707 | -9.125 | -10.196 | -0.013 |
| 2,3-DCP | 64.8653 | 2.4008 | -0.3721 | -9.161 | -9.437 | -0.123 |
| 2,4-DCP | 65.047 | 2.2653 | -0.5601 | -8.988 | -9.816 | -0.049 |
| 2,5-DCP | 65.6324 | 2.652 | -0.3688 | -8.917 | -9.786 | -0.161 |
| 2,6-DCP | 64.327 | 2.3977 | -0.4536 | -9.24 | -9.312 | -0.048 |
| 3,4-DCP | 65.5392 | 1.3914 | -0.2854 | -8.989 | -9.842 | -0.089 |
| 3,5-DCP | 65.554 | 1.2543 | -0.3395 | -9.351 | -9.505 | -0.124 |
| 2,4,6-TCP | 69.3669 | 2.5939 | -0.6184 | -8.981 | -9.427 | 0.002 |
| 2,3,6-TCP | 69.8913 | 3.1684 | -0.4321 | -8.889 | -9.307 | -0.139 |
| 2,4,5-TCP | 70.7194 | 3.1748 | -0.4924 | -8.751 | -9.701 | -0.156 |
| 2,3,4,6-TeCP | 74.2052 | 2.0647 | -0.4399 | -8.987 | -9.33 | -0.104 |

表6.3 27种氯代芳香化合物的结构性质参数(续)

Table 6.3 Molecular-structure parameters of 27 chlorinated aromatic compounds (continued)

| notation | Elumo+1 | Elumo-Ehomo | J | K | E-E | E-N | N-N |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | -0.272 | 8.769 | -12.33 | -4.9608 | 196.03 | -397.82 | 206.999 |
| 3-CNB | -0.294 | 8.707 | -12.122 | -4.8753 | 200.88 | -402.16 | 206.283 |
| 4-CNB | -0.18 | 8.788 | -12.304 | -4.9457 | 197.53 | -399.19 | 206.87 |
| 2,3-DCNB | -0.528 | 8.484 | -12.187 | -4.8903 | 201.31 | -402.95 | 206.624 |
| 3,4-DCNB | -0.419 | 8.733 | -12.214 | -4.8952 | 201.39 | -403.18 | 206.771 |
| 3,5-DCNB | -0.536 | 8.516 | -12.155 | -4.8869 | 200.27 | -401.66 | 206.406 |
| 2,5-DCNB | -0.52 | 8.383 | -12.142 | -4.8774 | 201.26 | -402.66 | 206.404 |
| 2-CA | 0.093 | 8.78 | -11.968 | -4.816 | 201.82 | -402.57 | 205.692 |
| 3-CA | 0.088 | 8.819 | -12.072 | -4.8568 | 198.33 | -399.17 | 205.939 |
| 4-CA | 0.097 | 8.668 | -12.051 | -4.8409 | 201.52 | -402.48 | 205.976 |
| 2,4-DCA | -0.124 | 8.514 | -12.082 | -4.8514 | 201.1 | -402.18 | 206.101 |
| 2,5-DCA | -0.057 | 8.563 | -11.987 | -4.8243 | 202.01 | -402.87 | 205.791 |
| 3,4-DCA | -0.093 | 8.52 | -12.168 | -4.8699 | 201.98 | -403.52 | 206.566 |
| 3,5-DCA | -0.123 | 8.696 | -12.112 | -4.8715 | 197.76 | -398.72 | 206.092 |
| 2-CP | 0.111 | 9.155 | -12.136 | -4.8658 | 201.84 | -403.28 | 206.432 |
| 3-CP | 0.1 | 9.255 | -12.107 | -4.8702 | 198.08 | -399.03 | 206.075 |
| 4-CP | 0.014 | 9.112 | -12.042 | -4.84 | 201.77 | -402.73 | 205.954 |
| 2,3-DCP | 0.089 | 9.038 | -12.222 | -4.901 | 198.66 | -400.16 | 206.644 |
| 2,4-DCP | 0.073 | 8.939 | -12.07 | -4.85 | 201.19 | -402.24 | 206.06 |
| 2,5-DCP | 0.127 | 8.756 | -12.132 | -4.8783 | 198.02 | -399.08 | 206.188 |
| 2,6-DCP | 0.115 | 9.192 | -12.223 | -4.8829 | 203.61 | -404.51 | 205.776 |
| 3,4-DCP | 0.013 | 8.9 | -12.155 | -4.8673 | 202.22 | -403.74 | 206.524 |
| 3,5-DCP | 0.101 | 9.227 | -12.143 | -4.8822 | 197.32 | -398.37 | 206.214 |
| 2,4,6-TCP | 0.068 | 8.983 | -11.968 | -4.8117 | 203.08 | -404.07 | 205.875 |
| 2,3,6-TCP | 0.106 | 8.75 | -11.956 | -4.8079 | 203.8 | -404.77 | 205.84 |
| 2,4,5-TCP | 0.07 | 8.595 | -12.183 | -4.8826 | 202.43 | -403.07 | 206.629 |
| 2,3,4,6-TeCP | -0.049 | 8.883 | -11.976 | -4.8847 | 203.28 | -404.32 | 205.92 |

表6.3 27种氯代芳香化合物的结构性质参数(续)

Table 6.3 Molecular-structure parameters of 27 chlorinated aromatic compounds (continued)

| notation | C | EE2 | Sm | Vm | logKow | H | Vp |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | 5.2052 | -12.0855 | 163.66 | 161.18 | 2.24 | 9.3E-06 | 0.0182 |
| 3-CNB | 4.997 | -12.0006 | 166.91 | 162.32 | 2.46 | 1.35E-05 | 0.097 |
| 4-CNB | 5.2114 | -12.0382 | 167.11 | 162.61 | 2.39 | 4.89E-06 | 0.0219 |
| 2,3-DCNB | 4.9833 | -12.0936 | 179.35 | 181.68 | 3.05 | 1.17E-05 | 0.00505 |
| 3,4-DCNB | 4.9901 | -12.1195 | 183.18 | 183.37 | 3.12 | 8.07E-06 | 0.0103 |
| 3,5-DCNB | 5.0189 | -12.0229 | 186.02 | 184.78 | 3.09 | 1.17E-05 | 0.00505 |
| 2,5-DCNB | 5.0099 | -12.0099 | 182.48 | 183.52 | 3.09 | 1.20E-05 | 0.00505 |
| 2-CA | 4.9435 | -11.8405 | 149.22 | 143.86 | 1.9 | 5.39E-06 | 0.204 |
| 3-CA | 5.1077 | -11.8208 | 152.05 | 145.57 | 1.88 | 0.000001 | 0.066 |
| 4-CA | 5.0158 | -11.8578 | 152.07 | 145.66 | 1.83 | 1.16E-06 | 0.027 |
| 2,4-DCA | 5.0272 | -11.9059 | 168.54 | 166.59 | 2.78 | 1.58E-06 | 0.015 |
| 2,5-DCA | 4.9348 | -11.8791 | 168.39 | 166.54 | 2.75 | 1.6E-06 | 0.015 |
| 3,4-DCA | 5.0225 | -12.0155 | 168.16 | 166.57 | 2.69 | 1.46E-05 | 0.00632 |
| 3,5-DCA | 5.132 | -11.851 | 170.98 | 168.01 | 2.9 | 1.58E-06 | 0.0212 |
| 2-CP | 4.9909 | -12.011 | 146.62 | 140.45 | 2.15 | 1.12E-05 | 2.53 |
| 3-CP | 5.1252 | -11.8518 | 147.92 | 141.12 | 2.5 | 3.45E-07 | 0.125 |
| 4-CP | 4.9958 | -11.8865 | 147.95 | 141.15 | 2.39 | 6.27E-07 | 0.089 |
| 2,3-DCP | 5.1437 | -11.9797 | 155.1 | 150.64 | 2.84 | 3.08E-07 | 0.058 |
| 2,4-DCP | 5.0111 | -11.909 | 156.71 | 152.04 | 3.06 | 4.29E-06 | 0.09 |
| 2,5-DCP | 5.1352 | -11.8755 | 156.71 | 152.05 | 3.06 | 3.08E-07 | 0.0562 |
| 2,6-DCP | 4.8758 | -12.087 | 155.41 | 151.37 | 2.75 | 2.67E-06 | 0.033 |
| 3,4-DCP | 4.9992 | -12.0227 | 157.01 | 151.79 | 3.33 | 3.08E-07 | 0.0173 |
| 3,5-DCP | 5.1575 | -11.8674 | 158.1 | 152.7 | 3.62 | 2.44E-07 | 0.00842 |
| 2,4,6-TCP | 4.8848 | -11.8947 | 165.3 | 162.69 | 3.69 | 2.6E-06 | 0.008 |
| 2,3,6-TCP | 4.8646 | -11.8997 | 163.94 | 161.6 | 3.77 | 2.28E-07 | 0.00246 |
| 2,4,5-TCP | 4.9966 | -12.0691 | 165.4 | 162.36 | 3.72 | 1.62E-06 | 0.0075 |
| 2,3,4,6-TeCP | 4.8749 | -11.9165 | 173.19 | 172.79 | 4.45 | 8.84E-06 | 0.000666 |

### 6.1.3 建模方法

考虑本次QSPR研究中选择的氯代芳香化合物的分子描述符中可能存在相关性的较多，采用偏最小二乘法（PLS）建立模型可以更好地消除组内数据相关性大可能对预测结果的准确性与可靠性所带来的影响，并较好地解决样本数小于变量个数的限制[164, 165]。

本文应用umetrics AB公司simca-p（ver13.0 demo）统计软件对氯代芳香化合物的降解速率常数的logk值和理化量化参数进行了PLS回归分析。选用程序内置的交叉验证方法，确定PLS主成分的个数（A）。当某个PLS主成分交叉验证的Q2（当前PLS主成分所能解释的因变量的总方差的比例）值大于程序缺省值（0.097）时，即认为该主成分有意义。当Q2cum（所提取的所有PLS主成分所能解释的因变量总方差的比例）大于0.5时，认为所建立的模型有较好的预测可靠性，大于0.9时，说明模型的预测能力非常优秀。本次PLS选用的计算条件为：交叉验证次数=7，最大迭代次数=200，显著性水平限P=0.05。

在一个PLS模型中，自变量的VIP(Variable Importance in the Projection)是一个表征模型中自变量相对重要性大小的参数。自变量的VIP值越大，说明该自变量对因变量影响越大。本研究以表6.2中的26个理化量化参数作为自变量，以表6.1的降解速率常数的logk值作为因变量，进行PLS回归分析。采用逐一法进行模型的建立，即每次将所得模型中

VIP值最小的一个自变量剔除，再次进行PLS回归分析。重复以上的计算过程，直到PLS模型中只剩下两个自变量。最后根据Ry (cum)值、Q (cum)达到最大，显著性水平（P）和标准误差(SE)为最小，得到最优模型。模型的拟合能力、稳健性、预测能力等的计算方法见的第一章中公式（1.23－1.25）。

2 2

## 6.2 氯代芳香化合物降解QSPR模型研究

### 6.2.1 模型建立及结果

根据上述选用的参数和模型计算方法，以本研究中所有经过实验测试的氯代芳香化合物为样本库，进行了QSPR模型的研究。

具体的分析结果见表6.4。

表 6.4 PLS分析得到的氯代芳香化合物QSPR的25个回归模型参数

Table 6.4 25 PLS models for Chlorinated aromatic compounds’QSPR

| 模型 | 提取的主成分/A | R 2  x | R 2  y | Q2  (cum) | 校正均方差  RMSEE | 内部交叉  验证均方  差 RMSECV | 剔除的自变量 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| M1 | 2 | 0.54 | 0.917 | 0.84 | 0.20012 | 0.263649 | － |
| M2 | 3 | 0.737 | 0.94 | 0.855 | 0.173789 | 0.254378 | E-N |
| M3 | 3 | 0.747 | 0.941 | 0.865 | 0.172224 | 0.245322 | E-E |
| M4 | 3 | 0.755 | 0.943 | 0.879 | 0.169713 | 0.226821 | C |
| M5 | 3 | 0.774 | 0.939 | 0.87 | 0.174837 | 0.236588 | CCR |

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| M6 | 3 | 0.8 | 0.938 | 0.876 | 0.176311 | 0.232016 | qc- |
| M7 | 2 | 0.691 | 0.897 | 0.859 | 0.222257 | 0.243936 | Vp |
| M8 | 2 | 0.725 | 0.893 | 0.863 | 0.227251 | 0.240572 | J |
| M9 | 2 | 0.751 | 0.895 | 0.87 | 0.22435 | 0.234522 | K |
| M10 | 2 | 0.778 | 0.898 | 0.874 | 0.221747 | 0.235529 | N-N |
| M11 | 2 | 0.769 | 0.892 | 0.87 | 0.228042 | 0.23582 | logkow |
| M12 | 2 | 0.76 | 0.894 | 0.868 | 0.225498 | 0.237101 | EE |
| M13 | 2 | 0.754 | 0.897 | 0.866 | 0.222593 | 0.239422 | TE |
| M14 | 2 | 0.773 | 0.889 | 0.859 | 0.2308 | 0.244954 | Elumo-Ehomo |
| M15 | 2 | 0.806 | 0.887 | 0.87 | 0.233192 | 0.235435 | EE2 |
| M16 | 2 | 0.836 | 0.89 | 0.875 | 0.230367 | 0.230157 | H |
| M17 | 2 | 0.823 | 0.891 | 0.875 | 0.228445 | 0.229732 | polar |
| M18 | 2 | 0.79 | 0.898 | 0.877 | 0.22088 | 0.227506 | Mw |
| M19 | 2 | 0.799 | 0.871 | 0.844 | 0.248635 | 0.256807 | HOF |
| M20 | 2 | 0.878 | 0.868 | 0.851 | 0.251824 | 0.250668 | Vm |
| M21 | 2 | 0.913 | 0.882 | 0.863 | 0.238491 | 0.239736 | Sm |
| M22 | 2 | 0.964 | 0.873 | 0.861 | 0.246622 | 0.241484 | Ehomo-1 |
| M23 | 2 | 0.956 | 0.874 | 0.861 | 0.246469 | 0.2412 | IP |
| M24 | 1 | 0.928 | 0.87 | 0.868 | 0.244497 | 0.23788 | Ehomo |
| M25 | 1 | 0.961 | 0.856 | 0.853 | 0.257483 | 0.250213 | dipole |

注：R2X和R2Y分别表示所提取的所有主成分所能解释的自变量和因变量的累积方差。

优化模型的选择一般从拟合优度（R2Y）和预测性（Q2cum）两方面来考虑。一个好的模型不仅要有高的拟合优度，也即高的相关系数，但具备高拟合度的模型其交叉验证的预测性不一定好，更重要的是要有良好的预测能力。因此，在本文的研究中，预测性指标将作为选择模型的第一参考指标。

根据表6.4中各模型的拟合优度（R2Y）指标和预测性（Q2cum）指标来看，其值都大于0.5，得到的25个模型都具有非常高的拟合度和预测性。但模型M4同时具有最高的拟合度和预测性，是25个模型中最优的模型。

最优模型M4概略图见图6.1。



1.0

0.8

0.6



R2y(cum) Q2(cum)

0.4



0.2

0.0

comp[1] comp[2] comp[3]

主成分 A

图 6.1 氯代芳香化合物PLS最优模型概略图

Fig. 6.1 Summary of optimum PLS model for chlorinated aromatic compounds

从图6.1可知，所测氯代芳香化合物QSPR的最优模型提取了3个主成分，R2X、

R2Y分别为0.755、0.943，说明模型已经提取了自变量变差的绝大部分且对因变量变差解释比例高。模型的Q2（cum）值为0.879，说明模型具有良好的预测能力。

图6.2、图6.3和图6.4分别为氯代芳香化合物最优QSPR模型M4的自变量VIP、主成分权重分布状况图和各自变量相关系数图。



1.426

1.363

1.350

1.231

1.121

1.070 1.070

1.055

1.037

1.013

0.977 0.975

0.958

0.952

0.903

0.884

0.861

0.834 0.832 0.829

0.608

0.514

0.489

1.6

1.4

1.2

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

Elumo dipole Elumo+1 Ehomo-1 HOF Ehomo IP Sm Vm Mw EE2 E-E H Elumo-

Ehomo

N-N logKow TE EE K J Vp qc- CCR

图 6.2 氯代芳香化合物QSPR模型VIP 图

Fig 6.2 Plot of VIP of QSPR model for chlorinated aromatic compounds



W\*c[1]

W\*c[2]

W\*c[3]

0.6

0.4

0.2

0

-0.2

-0.4

-0.6

HOF

TE

EE

CCR

IP

Mw

Polar

Dipole

qc-

Ehomo

Ehomo-1

Elumo

Elumo+1

El-Eh

J

K

N-N

EE2

Sm

Vm

logKow

H

Vp

图 6.3 氯代芳香化合物QSPR模型主成分权重图

Fig. 6.3 Plot of w\*c of QSPR model for chlorinated aromatic compounds



0.2

0.1

0

-0.1

HOF

TE EE CCR IP

Mw Polar Dipole

qc- Ehomo Ehomo-1 Elumo Elumo+1 Elo-Eh

J K

N-N EE2

Sm Vm logKow

H

Vp

-0.2

图 6.4 氯代芳香化合物QSPR模型相关系数图

Fig. 6.4 Plot of coefficients of QSPR model for chlorinated aromatic compounds

最优模型所提取变量及其系数见表6.5。

表 6.5 氯代芳香化合物PLS最优模型回归系数及各指标权重表

Table 6.5 Coefficients, VIPs and weights of optimum PLS model for chlorinated aromatic compounds

| Variable | Coefficients | VIP | W\*c[1] | W\*c[2] | W\*c[3] |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| HOF | 0.1546 | 1.1211 | 0.19035 | 0.4679 | 0.039306 |
| TE | -0.005288 | 0.8605 | -0.1591 | 0.2421 | -0.106734 |
| EE | -0.009655 | 0.8337 | -0.1514 | 0.2339 | -0.148284 |
| CCR | 0.03592 | 0.4891 | 0.04715 | -0.1057 | 0.39378 |
| IP | 0.09508 | 1.0699 | 0.2420 | 0.09457 | 0.07745 |
| Mw | 0.03777 | 1.013 | 0.2207 | -0.1209 | 0.021416 |
| Polar | 0.07010 | 0.9747 | 0.2207 | 0.01514 | 0.055209 |
| Dipole | 0.1488 | 1.3625 | 0.3042 | 0.1628 | 0.273088 |
| qc- | -0.02971 | 0.5138 | 0.09510 | -0.1051 | -0.29573 |
| Ehomo | -0.09510 | 1.0702 | -0.2421 | -0.08461 | -0.07738 |
| Ehomo-1 | -0.1335 | 1.2308 | -0.2654 | -0.2723 | -0.03254 |
| Elumo | -0.1408 | 1.426 | -0.3206 | -0.1723 | -0.146115 |
| Elumo+1 | -0.1167 | 1.3495 | -0.3050 | -0.1296 | -0.051402 |
| Elumo-Ehomo | -0.1117 | 0.9521 | -0.2091 | -0.1803 | -0.14487 |
| J | 0.04248 | 0.8287 | -0.1570 | 0.1683 | 0.4406 |
| K | 0.007683 | 0.8318 | -0.1741 | 0.08501 | 0.32956 |
| N-N | -0.06269 | 0.903 | 0.1603 | -0.2582 | -0.46075 |
| EE2 | 0.03137 | 0.977 | -0.1926 | 0.2367 | 0.304481 |
| Sm | 0.06283 | 1.0554 | 0.2362 | -0.0469 | 0.067805 |
| Vm | 0.05823 | 1.0368 | 0.2312 | -0.05965 | 0.062971 |
| logKow | -0.1438 | 0.884 | -0.06569 | -0.5099 | -0.161787 |
| H | 0.06912 | 0.9582 | 0.2171 | 0.05702 | -0.021112 |
| Vp | -0.1218 | 0.6078 | -0.09296 | -0.2036 | -0.469765 |
| Constants | -2.9567 |  |  |  |  |

根据回归系数，可以定义氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解模型为：

Logk= -2.9567+0.1546HOF-0.005288TE-0.009655EE+0.03592CCR+0.09508IP

+0.03777Mw+0.07010Polar+0.1488Dipole-0.02971qc--0.09510Ehomo-0.1335 Ehomo-1

-0.1408Elumo-0.1167Elumo+1-0.1117(Elumo-Ehomo) +0.04248J+0.007683K

-0.06269(N-N) +0.03137EE2+0.06283Sm+0.05823Vm-0.1438logKow

+0.06912H-0.1218Vp

n=27，R2=0.9394 (6.1)

### 6.2.2 模型预测及分析

根据最优模型M4对所有氯代芳香化合物在US/Fe0体系中的降解速率常数进行预测，预测结果见图6.5和表6.6。

表 6.6 27种氯代芳香化合物预测*k*值总表

Table 6.6 Predictivek of 27chlorinated aromatic compounds

| notation | logKobs | logKpred | diff | notation | logKobs | logKpred | diff |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | -1.0400 | -1.1142 | -0.0742 | 2-CP | -2.8239 | -2.7834 | 0.0405 |
| 3-CNB | -1.0227 | -1.0066 | 0.0161 | 3-CP | -2.6021 | -2.4466 | 0.1555 |
| 4-CNB | -1.1035 | -1.2249 | -0.1214 | 4-CP | -2.4202 | -2.3427 | 0.0775 |
| 2,3-DCNB | -0.8880 | -0.8644 | 0.0236 | 2,3-DCP | -2.5686 | -2.5717 | -0.0031 |
| 3,4-DCNB | -0.9690 | -1.0709 | -0.1019 | 2,4-DCP | -2.3279 | -2.3768 | -0.0489 |
| 3,5-DCNB | -0.7608 | -0.8612 | -0.1004 | 2,5-DCP | -2.4559 | -2.4123 | 0.0436 |
| 2,5-DCNB | -0.7857 | -0.6898 | 0.0959 | 2,6-DCP | -2.1457 | -2.3726 | -0.2269 |
| 2-CA | -1.8996 | -2.1286 | -0.2290 | 3,4-DCP | -2.8239 | -2.5977 | 0.2262 |
| 3-CA | -1.9547 | -2.2044 | -0.2497 | 3,5-DCP | -2.4202 | -2.6503 | -0.2301 |
| 4-CA | -2.0044 | -2.0698 | -0.0654 | 2,4,6-TCP | -2.5086 | -2.4349 | 0.0737 |
| 2,4-DCA | -2.0706 | -1.8641 | 0.2065 | 2,3,6-TCP | -2.4685 | -2.4162 | 0.0524 |
| 2,5-DCA | -2.1367 | -1.9243 | 0.2124 | 2,4,5-TCP | -2.1871 | -2.4919 | -0.3048 |
| 3,4-DCA | -2.0809 | -1.8879 | 0.1931 | 2,3,4,6-TeCP | -2.4815 | -2.4055 | 0.0760 |
| 3,5-DCA | -2.2219 | -1.9592 | 0.2627 |  |  |  |  |



R2 = 0.9394

-0.5

-1

-1.5

logkpred

-2

-2.5

-3

-3 -2.5 -2 -1.5 -1 -0.5

logkobs

图 6.5 氯代有机物Log*k*实验值与预测值相关性

Fig 6.5 Correlation between experimental value and predictive of chlorinated aromatic compounds' Log*k*

模型M4 Hotelling T2预测见图6.6.



图6.6 氯代芳香化合物PLS最优模型T2 图

Fig 6.6 T2 of optimum PLS model for chlorinated aromatic compounds

如图6.6所示，所有样本点均在T2Crit（95%）的警戒线以下，未出现明显的离群点。在样本点中2-CP、2,3, 4, 6-TeCP出现较大的波动，这主要是由于样本的数量较多，差异较大引起的，其波动没有超出95%可信度的警戒线，可认为是正常的波动。

模型M4的T预测t[1] -t[2]分布见图6.7.



图6.7 氯代芳香化合物最优模型t[1] -t[2]分布图

Fig 6.7 t[1] -t[2] of optimum PLS model for chlorinated aromatic compounds

从最优模型的M4的t[1] -t[2]分布图进一步可以看出，所有的样本均在正常的范围

内，没有需要剔除的离群样本，27个样本全部为有效的样本。

从模型的预测结果可知，预测偏差较小，其预测结果与观测值的相关系数R2＝

0.9394，没有需要剔除的离群样本，模型的预测能力非常强。

从最优模型自变量组成分析可知，模型剔除了碳氯键两原子中心的E-N、E-E和 C

等3个与碳氯键相关的自变量，说明这三个自变量对模型的预测是不利的。

由图6.2可知，模型中自变量的VIP值大于1的有：Elumo、dipole、Elumo+1、Ehomo-1、

HOF、Ehomo、IP、Sm、Vm、Mw。由主成分组成和图6.3可知：

（1）第1主成分w\*[1]解释了自变量方差的47.5%，因变量的79.6%，是最主要成分。对主成分1贡献最大的自变量为dipole、Elumo和Elumo+1。

（2）第2主成分w\*[2]解释了自变量方差的14.8%，因变量的11.4%，是次要成分。对主成分2贡献最大的自变量则为HOF与log*Kow*。

（3）第3主成分w\*[3]解释了自变量方差的13.7%，因变量的3.25%，影响较小。对主成分3贡献最大的自变量则为Vp、N-N和J，说明挥发性有碳氯键的性质差异对氯代芳香化合物的降解有一定的影响。

因此重点对第1主成分和第2主成分进行考察，因第3主成分对因变量的影响较小，其自变量不列入主要影响因子中讨论。对主成分贡献较大的自变量中，除log*Kow*外，其余的自变量的VIP值都大于1，为此追加log*Kow*到重要自变量中进行讨论。

由图6.4可知各自变的在预测模型中的相关性关系，其中列出的对模型影响较大的自变量中，dipole、HOF、IP、Sm、Vm、Mw为正相关，Elumo、Elumo+1、Ehomo-1、Ehomo、

log*Kow*为负相关。下面对模型中起主要作用的自变量进行分析。

（1）偶极矩（dipole）是表征分子中电荷分布的重要物理化学参数，是分子极性的定量表现，与分子的定向力和诱导力相关，是有机物降解的主要控制因素之一。在超声波/零价铁体系中，分子的偶极矩越大，其极性越强，更易与液相主体中的极性物质结合，如·OH等，所以表现出偶极矩与降解速率logk呈正关，即偶极矩越大，在此体系中越容易降解。在有机物的QSAR/QSPR研究中，很多学者都使用偶极矩作为有机物的分子描述符，得到了相似的结论[166, 167]。这也在一定的程度上解释了氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解不是空化泡内的热解为主的原因。

（2）生成热（HOF）对研究有机物的化学稳定性和反应的方向十分重要，一般来说，生成热的代数值越小，表明该化合物越稳定，反之生成热越大，表明该化合物越不稳定[168, 169]。Wang等[170]人研究了生成热等量化参数对有机污染物与・OH反应速率常数的QSAR，得到了相同的结论。

（3）电离势（IP）表示元素呈气态时，从它的一个原子或阳离子中将一个电子移至无穷远处时所需做的功。通常所称的电离势一般都是指第一电离势[67]。电离势愈小，表示愈易失去电子。在此QSPR模型中，降解速率常数与IP正相关，表示获取电子越

强的有机物，越容易降解。由于此类氯代芳香化合物中，氯是常见的吸电子基团，硝基苯类化合物中硝基是最强的吸电子基团之一[170-173]。所以氯代芳香化合物吸电子能力越强，降解速率越快。

（4）分子表面积（Sm）、分子体积（Vm）和分子量（Mw）是分子的基本几何特征。在本研究中分子量大小与分子结构中氯原子的数量有较大的相关性，并且分子表面积、体积与分子量之间也有较大的关联性，这是由氯代芳香化合物的性质决定的。分子量、分子表面积、分子体积越大，在超声波/零价铁体系中越容易受・H和·OH自由基的攻击，降解速率也越快。在其他研究分子表面积等与QSAR相关的研究中，很多也得到了一致的结论[174, 175]。

（5）前线轨道数据对降解的影响较大，4种选入的前线轨道数据全部为影响较大的自变量，几乎所有的QSAR和QSPR模型都会选用前线轨道描述符[83, 144, 176-183]。根据前线轨道理论，物质的许多性质都是由前线轨道的性质决定的。在分子中，HOMO上的电子能量最高，所受束缚也最小，所以最活泼，容易变动；而LUMO在所有的未占轨道中能量最低，最容易接受电子[67]。第二高占驻轨道和第二低空轨道是前线轨道理论的补充，也有较多人选用[184, 185]。由前线轨道自变量全部为负相关可知，最高占驻轨道能量越低或者最低空轨道能量越低都是有利于降解速率的提高的，说明得电子的反应是氯代芳香化合物降解的主要原因，这与前面IP的影响也是一致的。自由基都有一个不成对的自旋电子，氯代芳香化合物的得电子能力直接影响其降解速率。

（6）正辛醇/水分配系数（logKow）为相对次要的影响因素。logKow为某一化学品在正辛醇相与水相浓度之比的对数，其表征的是物质的亲水性和憎水性，值越小，表示越亲水[177, 186]。在此体系中，logKow为负相关，说明logKow值越小，该物质的降解速率常数越大，降解速度越快。这与dipole的影响类似，解释也类似，在此模型中也是一致的。

虽然此模型对于所试的氯代芳香化合物具有良好的预测能力的稳定性，然而，由于氯代芳香化合物种类繁多，且每类都有特定的基团，这些基团在里面的作用是否在同一类中显示出独特的性质，对降解有特定的影响，这些都有待我们进行进一步的研究。因此，我们将样本集中的27种氯代芳香化合物根据其性质，分为氯硝基类、氯苯胺类和氯酚类，由于氯酚类在本课题组前期的研究中已经进行了相关的QSAR研究[62]，这里重点只对氯硝基苯类和氯苯胺类单独进行QSPR的研究。

## 6.3 氯硝基苯类化合物降解的QSPR模型研究

### 6.3.1 模型建立及结果

根据上述选用的参数和模型计算方法，以本研究中所有经过实验测试的氯硝基苯类

化合物为样本库，进行了QSPR模型的研究。具体的分析结果见表6.7。

表 6.7 PLS分析得到对氯硝基苯类QSPR的25个回归模型参数

Table 6.7 25 PLS models for CNBs’QSPR

| 模型 | 提取的主成分/A | R 2  x | R 2  y | Q2  (cum) | 校正均方差  RMSEE | 内部交叉验  证均方差  RMSECV | 剔除的自变量 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| M1 | 3 | 0.799 | 0.98 | 0.824 | 0.0265016 | 0.0596237 | - |
| M2 | 3 | 0.814 | 0.978 | 0.765 | 0.0272748 | 0.0620822 | Ehomo-1 |
| M3 | 3 | 0.808 | 0.975 | 0.749 | 0.0285398 | 0.0606152 | CCR |
| M4 | 3 | 0.833 | 0.977 | 0.775 | 0.0281473 | 0.0612057 | Vp |
| M5 | 3 | 0.825 | 0.98 | 0.798 | 0.0263364 | 0.0589951 | EE2 |
| M6 | 3 | 0.856 | 0.988 | 0.826 | 0.0206559 | 0.0521195 | Elumo |
| M7 | 3 | 0.909 | 0.974 | 0.839 | 0.0298117 | 0.051122 | H |
| M8 | 3 | 0.93 | 0.965 | 0.835 | 0.0344297 | 0.0188875 | HOF |
| M9 | 3 | 0.947 | 0.964 | 0.848 | 0.0366908 | 0.0473586 | K |
| M10 | 3 | 0.94 | 0.964 | 0.85 | 0.0349962 | 0.0161534 | C |
| M11 | 3 | 0.93 | 0.968 | 0.849 | 0.0329174 | 0.0463066 | J |
| M12 | 3 | 0.926 | 0.972 | 0.845 | 0.0309826 | 0.0453091 | E-E |
| M13 | 3 | 0.91 | 0.976 | 0.855 | 0.028769 | 0.0459654 | qc- |
| M14 | 3 | 0.935 | 0.985 | 0.881 | 0.0224854 | 0.0461566 | E-N |
| M15 | 3 | 0.934 | 0.984 | 0.876 | 0.0234431 | 0.0477303 | N-N |
| M16 | 1 | 0.861 | 0.795 | 0.739 | 0.0650349 | 0.061998 | EE |
| M17 | 1 | 0.885 | 0.811 | 0.759 | 0.0623818 | 0.059544 | polar |
| M18 | 1 | 0.883 | 0.822 | 0.774 | 0.0605074 | 0.0576454 | IP |
| M19 | 3 | 0.989 | 0.952 | 0.893 | 0.028769 | 0.0459654 | logKow |
| M20 | 1 | 0.89 | 0.838 | 0.791 | 0.0578334 | 0.0554368 | Ehomo |
| M21 | 3 | 0.991 | 0.971 | 0.905 | 0.0312872 | 0.0382298 | Vm |
| M22 | 3 | 0.99 | 0.971 | 0.903 | 0.0578334 | 0.0554368 | TE |
| M23 | 3 | 0.987 | 0.971 | 0.891 | 0.0315594 | 0.0403463 | Mw |
| M24 | 1 | 0.884 | 0.916 | 0.886 | 0.0415673 | 0.0409154 | Sm |
| M25 | 1 | 0.939 | 0.906 | 0.875 | 0.0434618 | 0.0428365 | Elumo-Ehomo |

注：R2X和R2Y分别表示所提取的所有主成分所能解释的自变量和因变量的累积方差。

根据表6.7中各模型的拟合优度（R2Y）指标和预测性（Q2cum）指标来看，其值都大于0.5，得到的25个模型都具有非常高的拟合度和预测性。但模型M21同时具有最高的预测性，是25个模型中最优的模型。

最优模型M21概略图见图6.8。



1.0

0.8

0.6



R2y(cum) Q2(cum)

0.4

0.2

0.0

comp[1] comp[2] comp[3]

主成分 A

图 6.8 氯硝基苯类化合物PLS最优模型概略图

Fig. 6.8 Summary of optimum PLS model for CNBs

从图6.8可知，所测氯硝基苯类化合物QSPR的最优模型提取了3个主成分，R2X、

R2Y分别为0.991、0.971，说明模型已经提取了自变量变差的绝大部分且对因变量变差解释比例高。模型的Q2（cum）值为0.905，说明模型具有优秀的预测能力。

图6.9 图6.10和图6.11分别为氯硝基苯类化合物最优QSPR模型M21的自变量



1.11723

1.02927

1.01403

0.951231 0.951051 0.924556

VIP、主成分权重分布状况图和各自变量相关系数图。1.4

1.2

1

0.8

0.6

0.4

0.2

0

Elumo- Ehomo

Elumo+1 Sm Mw TE Vm

图 6.9 氯硝基苯类化合物QSPR模型VIP 图

Fig 6.9 Plot of VIP of QSPR model for CNBs



w\*c[1]

w\*c[2]

W\*c[2]

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

-0.2

-0.4

-0.6

-0.8

-1.0

TE Mw Elumo+1 Elumo- Ehomo

Sm Vm

1.2

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0

-0.2

-0.4

-0.6

-0.8

-1.0

-1.2

图 6.10 氯硝基苯类化合物QSPR模型主成分权重图

Fig 6.10 Plot of w\*c of QSPR model for CNBs



1.04746

0.605389

0.0381259

-0.397506

-0.606815

-0.745091

TE Mw Elumo+1 Elumo- Ehomo

Sm Vm

图 6.11 氯硝基苯类化合物QSPR模型主成分相关系数图

Fig 6.11 Plot of coefficients of QSPR model for CNBs

最优模型M21所提取变量及其系数见表6.8。

表 6.8 氯硝基苯类化合物PLS最优模型回归系数及各指标权重表

Table 6.8 Coefficients, VIPs and weights of optimum PLS model for CNBs

| Variable | Coefficients | VIP | W\*c[1] | W\*c[2] | W\*c[3] |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| TE | 0.605389 | 0.951051 | -0.39145 | 0.321842 | 0.46458 |
| Mw | -0.606815 | 0.951231 | 0.391461 | -0.32176 | -0.46569 |
| Elumo+1 | -0.745091 | 1.02927 | -0.44027 | -0.32055 | -0.32473 |
| Elumo-Ehomo | -0.397506 | 1.11723 | -0.42627 | -0.79202 | 0.09334 |
| Sm | 1.04746 | 1.01403 | 0.398751 | -0.123 | 0.71559 |
| Vm | 0.0381259 | 0.924556 | 0.398732 | -0.23417 | -0.00987 |
| Constants | -7.16238 |  |  |  |  |

根据回归系数，可以定义氯硝基苯类物质在超声波/零价铁体系中的降解模型为：

Logk= -7.16238+0.605389TE-0.606815Mw-0.745091Elumo+1

-0.397506(Elumo-Ehomo) +1.04746Sm+0.03812569Vm n=7, R2=0.9706 (6.2)

### 6.3.2 模型预测及分析

根据最优模型M21对所有氯硝基苯在US/Fe0体系中的降解速率常数进行预测，预测结果见图6.12和表6.9。

表 6.9 7种氯硝基苯类化合物预测*k*值总表

Table 6.9 Predictive logk of 7 CNBs

| notation | logKobs | logKpred | diff |
| --- | --- | --- | --- |
| 2-CNB | -1.04 | -1.07764 | -0.03764 |
| 3-CNB | -1.0227 | -0.99427 | 0.02843 |
| 4-CNB | -1.1035 | -1.09427 | 0.00923 |
| 2,3-DCNB | -0.888 | -0.86895 | 0.019052 |
| 3,4-DCNB | -0.969 | -0.96575 | 0.003249 |
| 3,5-DCNB | -0.7608 | -0.77402 | -0.01322 |
| 2,5-DCNB | -0.7857 | -0.79468 | -0.00898 |



R2 = 0.9706

-0.6

-0.8

logkpred

-1

-1.2

-1.2 -1 -0.8 -0.6

logkobs

图 6.12 氯硝基苯log*k*实验值与预测值相关性

Fig 6.12 Correlation between experimental value and predictive of CNBs' Log*k*

模型M21的Hotelling T2预测见图6.13.



图6.13 氯硝基苯类化合物PLS最优模型T2 图

Fig 6.13 T2 of optimum PLS model for CNBs

如图6.13所示，所有样本点均在T2Crit（95%）的警戒线以下，未出现明显的离群

点。

模型M21的T预测t[1] -t[2]分布见图6.14.



图6.14 氯硝基苯类化合物最优模型t[1] -t[2]分布图Fig 6.14 t[1] -t[2] of optimum PLS model for CNBs

从最优模型的t[1] -t[2]分布图进一步可以看出，所有的样本均在正常的范围内，没

有需要剔除的离群样本，7个样本全部为有效的样本。

从模型的预测结果可知，预测偏差较小，其预测结果与观测值的相关系数R2＝0.9706，没有需要剔除的离群样本，模型的预测能力非常强。

从最优模型自变量组成分析可知，模型剔除了大部分的自变量，只剩下TE、Mw、Elumo+1、Elumo-Ehomo、Sm、Vm等6个自变量。

由图6.9可知，模型中自变量的VIP值大于1的有Elumo+1、Elumo-Ehomo、Sm。由主成分组成和图6.10可知：

（1）第1主成分w\*[1]解释了自变量方差的91.5%，因变量的83.3%，是最主要成分。对主成分1贡献最大的自变量为Elumo-Ehomo和Elumo+1。

（2）第2主成分w\*[2]解释了自变量方差的7.09%，因变量的8.04%，是次要成分。对主成分2贡献最大的自变量则为Elumo-Ehomo。

（3）第3主成分w\*[3]解释了自变量方差的0.56%，因变量的5.76%，影响较小。对主成分3贡献最大的自变量则为Sm。

由图6.11可知各自变的在预测模型中的相关性关系，其中列出的对模型有影响的所有自变量中，Sm、TE、Vm为正相关，Mw、Elumo+1、Elumo-Ehomo为负相关。

（1）根据Chen等人研究发现[144]，PLS得到的优化模型中Mw与TE、EE、CCR和polar之间存在严重的相关性，导致模型中部分自变量相互影响。对照本研究中7种氯硝基苯的相关数据，可以发现同样的规律。本研究优化模型中Mw和TE（负相关）、Sm(正相关)、Vm（正相关）存在明显的相关性，而这些相关参数中可以认为分子量是影响降解规律的最终因素。而根据分析7种氯硝基苯的分子结构，影响分子量的唯一变化是氯原子的多少。因此以上自变量中的参数可以用氯原子的数量来进行评价。在与氯原子数量相关的几个参数中，Sm的权重最大，是这些参数中唯一超过1的。因此可从

分子的表面积来解释结构与降解规律的关系，即氯原子数量越多，分子的表面积越大，越易受到・H 和·OH 的攻击而降解。

（2）Elumo-Ehomo和Elumo+1是前线轨道参数，呈负相关。Elumo+1表示的是第二低空轨道的量，一般空轨道的能量越低，表示电子越容易占驻此轨道而形成电子对[187]。Elumo-Ehomo一般表示分子绝对硬度，被认为是分子体系中能量稳定性的衡量指标[150, 188]。随着Elumo-Ehomo的升高，分子的稳定性越强。因此这两个参数与氯硝基苯的降解呈负相关是一致的。

（3）综合上面的分析，可以认为氯硝基苯类化合物在超声波/零价铁体系中的降解结构定量活性相关关系中，可以采用氯原子数量、Elumo-Ehomo和Elumo+1等三个参数来解释。即氯硝基苯类化合物中含有的氯原子数越多，分子硬度越小，越容易降解。

与6.2模型中大量的自变量比较，此模型更简单，实用性更强。

## 6.4 氯苯胺类化合物降解的QSPR模型研究

### 6.4.1 模型建立及结果

根据上述选用的参数和模型计算方法，以本研究中所有经过实验测试的氯苯胺类化合物为样本库，进行了QSPR模型的研究。

具体的分析结果见表6.10。

表 6.10 PLS分析得到的氯苯胺类化合物QSPR25个回归模型参数

Table 6.10 25 PLS models for CAs’QSPR

| 模型 | 提取的  主成分  /A | R 2  x | R 2  y | Q2  (cum) | 校正均方差  RMSEE | 内部交叉验证  均方差  RMSECV | 剔除的自变量 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| M1 | 1 | 0.51 | 0.826 | 0.642 | 0.0501317 | 0.0607375 | - |
| M2 | 1 | 0.529 | 0.824 | 0.641 | 0.0503423 | 0.0607995 | H |
| M3 | 1 | 0.551 | 0.824 | 0.642 | 0.050437 | 0.060753 | qc- |
| M4 | 1 | 0.576 | 0.819 | 0.655 | 0.051069 | 0.0596163 | E-N |
| M5 | 1 | 0.602 | 0.813 | 0.666 | 0.0519253 | 0.0586369 | E-E |
| M6 | 1 | 0.615 | 0.823 | 0.685 | 0.0505218 | 0.0569888 | EE2 |
| M7 | 1 | 0.643 | 0.819 | 0.696 | 0.0510914 | 0.0560172 | C |
| M8 | 1 | 0.666 | 0.822 | 0.7 | 0.050708 | 0.055583 | dipole |
| M9 | 1 | 0.685 | 0.829 | 0.71 | 0.0496196 | 0.0546891 | N-N |
| M10 | 1 | 0.715 | 0.82 | 0.716 | 0.0495304 | 0.0540705 | Ehomo-1 |
| M11 | 1 | 0.743 | 0.834 | 0.722 | 0.049009 | 0.0534885 | J |
| M12 | 1 | 0.79 | 0.82 | 0.718 | 0.0510117 | 0.0539008 | IP |
| M13 | 1 | 0.844 | 0.803 | 0.71 | 0.0533116 | 0.0546498 | Ehomo |
| M14 | 2 | 0.945 | 0.925 | 0.776 | 0.0368434 | 0.0468464 | K |

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| M15 | 2 | 0.975 | 0.927 | 0.848 | 0.0361764 | 0.0397209 | Vp |
| M16 | 2 | 0.976 | 0.93 | 0.856 | 0.0354887 | 0.0388051 | Elumo+1 |
| M17 | 2 | 0.975 | 0.93 | 0.855 | 0.0356121 | 0.0386793 | EE |
| M18 | 3 | 0.998 | 0.957 | 0.902 | 0.0322493 | 0.0317734 | Elumo-Ehomo |
| M19 | 3 | 0.998 | 0.956 | 0.9 | 0.0323692 | 0.0319462 | logKow |
| **M20** | **3** | **1** | **0.956** | **0.905** | **0.0325778** | **0.0309253** | **Mw** |
| M21 | 3 | 1 | 0.956 | 0.904 | 0.0325767 | 0.0309546 | Vm |
| M22 | 3 | 1 | 0.956 | 0.903 | 0.0325003 | 0.0311055 | HOF |
| M23 | 3 | 1 | 0.956 | 0.903 | 0.0326401 | 0.0310101 | Elumo |
| M24 | 2 | 1 | 0.926 | 0.869 | 0.03264824 | 0.0358982 | polar |
| M25 | 1 | 0.914 | 0.926 | 0.898 | 0.0327786 | 0.0323758 | Sm |

注：R2 和R2 分别表示所提取的所有主成分所能解释的自变量和因变量的累积方差。

X Y

根据表6.10中各模型的拟合优度（R2Y）指标和预测性（Q2cum）指标来看，其值都大于0.5，得到的25个模型都具有非常高的拟合度和预测性。但模型M20同时具有最高的预测性，是25个模型中最优的模型。

最优模型M20概略图见图6.15。



1.0

0.8

0.6



R2y(cum) Q2(cum)



0.4

0.2

0.0

comp[1] comp[2] comp[3]

主成分 A

图 6.15 氯苯胺类化合物PLS最优模型概略图

Fig. 6.15 Summary of optimum PLS model for CAs

从图6.15可知，所测氯苯胺类化合物QSPR的最优模型提取了3个主成分，R2X、

R2Y分别为1、0.956，说明模型已经提取了自变量变差的绝大部分且对因变量变差解释比例高。模型的Q2（cum）值为0.905，说明模型具有优秀的预测能力。

图6.16 图6.17和图6.18分别为氯苯胺类化合物最优QSPR模型M20的自变量

VIP、主成分权重分布状况图和各自变量相关系数图。

1.4

1.2

1.0

0.8

0.6

0.4

0.2

0.0



1.238

0.999

0.960

0.947 0.944 0.943 0.934

CCR Elumo Sm polar HOF Vm Mw

图6.16 氯苯胺类化合物QSPR模型VIP 图

Fig 6.16 Plot of VIP of QSPR model for CAs



1.2

1

W\*c[1]

W\*c[2]

W\*c[3]

0.8



0.6



0.4

0.2

0

-0.2

-0.4

-0.6

CCR Elumo Sm polar HOF Vm Mw

图 6.17 氯苯胺类化合物QSPR模型主成分权重图

Fig 6.17 Plot of w\*c of QSPR model for CAs



1 0.933437

0.8 0.737265

0.6

0.4

0.2

0

0.200933

0.002115

0.234928

0.125603

-0.2

-0.0514877

CCR Elumo Sm polar HOF Vm Mw

图 6.18 氯苯胺类化合物QSPR模型主成分相关系数图

Fig 6.18 Plot of coefficients of QSPR model for CAs

最优模型所提取变量及其系数见表6.11。

表 6.11 氯苯胺类化合物PLS最优模型回归系数及各指标权重表

Table 6.11 Coefficients and VIPs of optimum PLS model for CAs

| Variable | Coefficients | VIP | W\*c[1] | W\*c[2] | W\*c[3] |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CCR | 0.737265 | 1.237958 | 0.3983 | 0.934662 | 0.125948 |
| Elumo | 0.933437 | 0.99914 | 0.367219 | -0.133553 | 0.891993 |
| Sm | 0.002115 | 0.959754 | -0.38666 | 0.0161745 | 0.13549 |
| polar | 0.200933 | 0.947172 | -0.376141 | 0.130685 | 0.276223 |
| HOF | -0.0514877 | 0.944032 | 0.377675 | -0.115501 | -0.131374 |
| Vm | 0.125603 | 0.942799 | -0.375296 | 0.141225 | 0.19319 |
| Mw | 0.234928 | 0.933698 | -0.363364 | 0.253389 | 0.242833 |
| Constants | -18.7181 |  |  |  |  |

根据回归系数，可以定义氯苯胺类物质在超声波/零价铁体系中的降解模型为：

Logk= -18.7181+0.737265CCR+0.933437Elumo+0.002115Sm

+0.200933polar-0.0514877HOF+0.125603Vm+0.234928Mw n=7, R2=0.9538 (6.3)

### 6.4.2 模型预测及分析

根据最优模型M20对所有氯苯胺类化合物在US/Fe0体系中的降解速率常数进行预测，预测结果见图6.19和表6.12。

表6.12 7种氯苯胺类化合物预测*k*值总表

Table 6.12 Predictive logk of 7 CAs

| notation | logKobs | logKpred | diff |
| --- | --- | --- | --- |
| 2-CA | -1.89963 | -1.88099 | 0.01864 |
| 3-CA | -1.95468 | -1.98942 | -0.03474 |
| 4-CA | -2.00436 | -1.98827 | 0.01609 |
| 2,4-DCA | -2.07058 | -2.09799 | -0.02741 |
| 2,5-DCA | -2.13668 | -2.14011 | -0.00343 |
| 3,4-DCA | -2.08092 | -2.0736 | 0.00732 |
| 3,5-DCA | -2.22185 | -2.19831 | 0.02354 |

-1.8

R2 = 0.9538

-1.9

-2

logkpred

-2.1

-2.2

-2.3

-2.3 -2.2 -2.1 -2 -1.9 -1.8

logkobs

图 6.19 氯苯胺log*k*实验值与预测值相关性

Fig 6.19 Correlation between experimental value and predictive of CAs' Log*k*

模型M20的Hotelling T2预测见图6.20.



图6.20 氯苯胺类化合物PLS最优模型T2 图

Fig 6.20 T2 of optimum PLS model for CAs

如图6.20所示，所有样本点均在T2Crit（95%）的警戒线以下，未出现明显的离群

点。

模型M20的T预测t[1] -t[2]分布见图6.21.



图6.21 氯苯胺类化合物最优模型t[1] -t[2]分布图Fig 6.21 t[1] -t[2] of optimum PLS model for CAs

从最优模型的t[1] -t[2]分布图进一步可以看出，所有的样本均在正常的范围内，没

有需要剔除的离群样本，7个样本全部为有效的样本。

从模型的预测结果可知，预测偏差较小，其预测结果与观测值的相关系数R2＝

0.9538，没有需要剔除的离群样本，模型的预测能力非常强。

从最优模型自变量组成分析可知，模型剔除了大部分的自变量，只剩下CCR、Elumo、Sm、polar、HOF、Vm、Mw等7个自变量。

由图6.16可知，模型中自变量的VIP值大于1的只有CCR一个，说明CCR为影响氯苯胺类化合物降解最重要的自变量。

由主成分组成和图6.10可知：

（1）第1主成分w\*[1]解释了自变量方差的94.2%，因变量的83.7%，是最主要成分。剩下的7个自变量对主成分1的贡献比较均匀，说明剩下的自变量都是不可缺少的自变量。

（2）第2主成分w\*[2]解释了自变量方差的5.34%，因变量的9.36%，是次要成分。对主成分2贡献最大的自变量则为CCR。

（3）第3主成分w\*[3]解释了自变量方差的0.38%，因变量的2.53%，影响较小。对主成分3贡献最大的自变量则为Elumo。

由图6.18可知各自变的在预测模型中的相关性关系，其中列出的对模型有影响的所有自变量中，除HOF为负相关外，其余全部为正相关。

（1）分子核-核排斥能（CCR）是分子中原子核之间的排斥力大小，根据共价键理

论，当两个原子核靠近时，CCR增大，分子的稳定性下降，所以CCR与氯苯胺的降解正相关。因此，很多QSAR/QSPR的研究人员都把CCR做为重要的分子量化参数[189-191]。

Jiang等[191]人预测PCBs受OH氧化降解时和陈景文等[192]人在研究有机锡化合物的环境行为也得到了一致的结论。

（2）最低空轨道能量（Elumo）与降解速率为负相关，因为最低空轨道能量越低，获得配对电子的能力越强，对降解有利。这在前面的QSPR模型中已经得到解释。

（3）通过分析其他与模型相关的自变量发现，氯苯胺的分子量Mw与其表面积Sm、体积Vm和分子平均极化率具有正相关性，与HOF具有负相关性。其他研究人员在进行相关研究时也发现了同样的问题[151]。而根据分析7种氯苯胺的分子结构，影响分子量的唯一变化是氯原子的多少。因此以上自变量中的参数可以用氯原子的数量来进行评价。即氯原子数量越多，降解速率越慢，而这个结论与氯硝基苯的降解规律正好相关，说明氯硝基苯的降解与氯苯胺的降解机理不同，这也在前面的机理分析中得到了验证。物质分子量与表面积对降解的影响在Fang等人的研究中也得到了同样的结论[176]。

（4）综合上面的分析，可以认为氯苯胺类化合物在超声波/零价铁体系中的降解结构定量活性相关关系中，可以采用氯原子数量、CCR和Elumo等三个参数来解释。即氯苯胺类化合物中氯原子数量越少，CCR越大，Elumo越小，降解速度越快。

与6.2模型中大量的自变量比较，此模型更简单，实用性更强。

## 6.5 本章小结

（1）采用PLS方法建立了27种氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的反应速率常数与结构性质参数的模型方程，其稳定性、解释性和预测性都较好。在此基础上对最优模型进行了分析、验证，并对影响模型的主要自变量进行了解释。经分析，最优模型的R2y为0.943，Q2(cum)=0.879，模型具有良好的解释性和稳定性，对已有氯代芳香化合物的预测中，预测值与实验值的相关性R2=0.9394，RMSEE=0.1697，模型具有良好的预测性。通过模型找出了对降解影响最大的参数为：dipole、HOF、IP、Sm、

Vm、Mw、Elumo、Elumo+1、Ehomo-1、Ehomo和log*Kow*。通过对自变量的分析，解释了氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要是自由基反应为主，降解速率的大小主要取决于氯代芳香化合物的得失电子能力。

（2）通过对7种氯硝基苯降解速率常数与分子结构参数的QSPR研究发现，建立的模型具有良好的解释性和预测能力。最优模型的R2y为0.971，Q2(cum)=0.905，模型具有良好的解释性和稳定性，对7种氯硝基苯降解常数的预测中，预测值与实验值的相关性R2=0.9706，RMSEE=0.03129，模型具有良好的预测性。通过对模型影响较大的自变量分析可知，氯硝基苯类化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要影响因素为氯原子的数量和前线轨道参数Elumo-Ehomo和Elumo+1。氯硝基苯类化合物中含有的氯

原子数越多，分子硬度越小，越容易降解。

（3）通过对7种氯苯胺降解速率常数与分子结构参数的QSPR研究发现，建立的模型同样具有良好的解释性和预测能力。最优模型的R2y为0.956，Q2(cum)=0.905，模型具有良好的解释性和稳定性，对7种氯苯胺降解常数的预测中，预测值与实验值的相关性R2=0.9538，RMSEE=0.03258，模型具有良好的预测性。通过对模型影响较大的自变量分析可知，氯苯胺类化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要影响因素为氯原子的数量、核核排斥能CCR和前线轨道参数Elumo。氯苯胺类化合物中氯原子数量越少，CCR越大，Elumo越小，降解速度越快。

# 第 7 章 结论与建议

## 7.1 结论

本文在超声波/零价铁体系中对三类典型的氯代芳香化合物进行了降解研究，并对超声波/零价铁体系的协同机理进行了初步研究，对氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中定量结构与降解规律的研究，得出以下结论：

（1）在实验范围内，对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解的优化条件为pH＝3，铁粉投加量2.0g/L，超声波功率100%开启；在此优化条件下，测试了7种氯硝基苯类化合物的降解速率常数，其全部具有良好的降解性能，降解符合准一级反应动力学规律。对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中还原的主要产物为对氯苯胺，通过运用密度泛函理论计算，推测了对氯硝基苯逐步加氢，最终生成对氯苯胺的过程。同时解释了4, 4’－二氯氧化偶氮苯等中间产物的形成原因。

（2）在实验范围内，对氯苯胺在超声波/零价铁体系中降解的优化条件为pH＝9，铁粉投加量2.0g/L，初始浓度为0.1mmol/L，超声波功率100%开启；在此优化条件下，测试了7种氯苯胺类化合物的降解速率常数，降解符合准一级反应动力学规律，且具有良好的相关性。通过中间产物的检测和无机阴离子产物检测，推测了对氯苯胺在超声波

/零价铁体系中的降解为热解和・OH的作用两条主要途径，降解中间产物进一步氧化为最终产物。

（3）在实验范围内，2,3,4,6 -四氯酚在超声波/零价铁体系中降解的优化条件为pH

＝6，铁粉投加量2.0g/L，超声波功率100%开启；在优化条件下测试了13种氯酚的降解常数，全部符合准一级反应动力学规律并具有良好的相关性。

（4）通过对超声波/零价铁体系中协同机理研究发现，体系具有明显的协同作用。超声波能降低体系pH，有利于铁的腐蚀，而铁粉的投加具有调节体系pH值的作用；适当的铁粉量能促进・O H、H2O2的生成。强酸性条件能增加铁粉的还原作用，但对生成・OH与H2O2不利；强碱性条件有利于体系中・OH与H2O2生成，但对Fe0的腐蚀不利。研究同时表明，对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中的降解主要是由于铁粉的还原作用，超声波能清洗铁粉表面的钝化层，对还原过程有强化作用；对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解机理主要是由于超声空化产生的・OH的作用，铁粉投加可促进降解过程；超声波热解作用是对氯苯胺降解的次要原因。

（5）采用PLS方法分子对27种氯代芳香化合物、7种氯硝基苯类化合物、7种氯苯胺类化合物在超声波/零价铁体系中的反应速率常数与结构性质参数的模型方程，其稳定性、解释性和预测性都较好。在此基础上对最优模型进行了分析、验证，并对影响模

型的主要自变量进行了解释。经分析，对27种氯代芳香化合物在本体系中降解影响较大的参数为：dipole、HOF、IP、Sm、Vm、Mw、Elumo、Elumo+1、Ehomo-1、Ehomo和log*Kow*，解释了氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要是自由基反应为主，降解速率的大小主要取决于氯代芳香化合物的得失电子能力；对7种氯硝基苯降解速率常数与分子结构参数的QSPR研究发现，氯硝基苯类化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要影响因素为氯原子的数量和前线轨道参数Elumo-Ehomo和Elumo+1，氯硝基苯类化合物中含有的氯原子数越多，分子硬度越小，越容易降解。对7种氯苯胺降解速率常数与分子结构参数的QSPR研究发现，氯苯胺类化合物在超声波/零价铁体系中的降解主要影响因素为氯原子的数量、核核排斥能CCR和前线轨道参数Elumo，氯苯胺类化合物中氯原子数量越少，CCR越大，Elumo越小，降解速度越快。

## 7.2 创新点

（1）通过降解机理探讨、中间产物分析和理论计算等方法的综合运用，揭示了对氯硝基苯、对氯苯胺在超声波/零价铁体系中的降解途径；

（2）通过对体系中・OH等生成量检测、设置对照体系、铁粉表面检测等手段，揭示了超声波和零价铁降解氯代芳香化合物的机理；

（3）建立了预测超声波/零价铁体系体系中氯代芳香化合物降解速率的QSPR模型。从大量分子结构参数中筛选出了影响氯代芳香化合物降解的主要分子结构性质为HOF、dipole和前线轨道参数；氯硝基苯降解速率的主要参数为氯原子数量和分子硬度；氯苯胺类降解速率的主要影响参数为氯原子数量和CCR、Elumo。

## 7.3 建议

结合本论文的研究，对以后的研究提出以下建议：

（1）超声波/零价铁体系涉及固、液、气（空化泡）三相，同时又具有氧化作用、还原作用、热解作用等复杂的化学过程，是一个非常复杂的体系。本研究对体系进行了初步的协同机理研究，但明显感觉此体系中pH值、・OH生成量、H2O2浓度变化快，难以准确把握。如果能结合多种在线仪器检测，将对超声波/零价铁体系降解有机物的协同机理更深入的研究。

（2）氯代芳香化合物在超声波/零价铁体系中降解途径的研究中，中间产物浓度低，转化快，难以准确捕捉。在条件允许的情况下，值得进行更深入的研究。

（3）在氯代芳香化合物的QSPR研究中，建立的模型虽然拟合度高，验证性好，但包含的量化参数较多，不利于模型的推广应用。进一步增加特殊基团的描述符（如硝基、氨基、羟基等特征基团）、优化模型的量化参数，提出更简单有效的模型，也值得我们去做更多的工作。

（4）由于时间限制，没有对含有氯代芳香化合物的工业实际废水在超声波/零价铁体系中进行实际效果的实验研究。同时，也没有对新的氯代芳香化合物在此条件下的降解效果进行测试，以验证模型的预测能力。

参考文献

[1] Xia, S., Li, H., Zhang, Z., et al., Bioreduction of para-chloronitrobenzene in drinking water using a continuous stirred hydrogen-based hollow fiber membrane biofilm reactor. Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(2): p. 593-598.

[2.] Olaniran, A. O. and E. O. Igbinosa, Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. Chemosphere, 2011. **83**(10): p. 1297-1306.

[3] Ramkumar, A., V. K. Ponnusamy, J. -F. Jen, Rapid analysis of chlorinated anilines in environmental water samples using ultrasound assisted emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet followed by HPLC-UV detection. Talanta, 2012. **97**(0): p. 279-284.

[4]瞿福平，张晓健，吕昕，等. 氯代芳香化合物的生物降解性研究进展. 环境科学, 1997. **18**(2)：p. 74-79.

[5]吴海珍，何勤聪，韦朝海，等. 邻氯硝基苯降解菌OCNB-1的分离鉴定与降解质粒. 华南理工大学学报（自然科学版）, 2008. **36**(3)：p. 83-88.

[6] Hong, S. K., Anestis, D. K., Ball, J., et al., In vitro nephrotoxicity induced by chloronitrobenzenes in renal cortical slices from Fischer 344 rats. Toxicology Letters, 2002. **129**(1–2): p. 133-141.

[7]吴飞，夏俊鹏. 高效液相色谱法测定工作场所空气中硝基氯苯. 中国卫生检验杂志, 2011. **21**(10)：p. 2385-2386.

[8]张兰英. 现代环境微生物技术. 2005： 清华大学出版社.

[9] Mason, T. J., J. P. Lorimer, An introduction to sonochemistry. Endeavour, 1989. **13**(3): p. 123-128.

[10] Suslick, K. S., The Chemical Effects of Ultrasound. Science American, 1989(2): p. 8.

[11] Hao, H., Wu, M., Chen, Y., et al., Cavitation-induced pyrolysis of toxic chlorophenol by high-frequency ultrasonic irradiation. Environmental Toxicology, 2003. **18**(6): p. 5.

[12] Chowdhury, P., T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes–A review. Science of The Total Environment, 2009. **407**(8): p. 2474-2492.

[13]赵朝成， 陆晓华， 张英， 等. 超声-双氧水和亚铁离子体系处理含酚废水研究. 四川环境, 2004。

**23**(1): p. 11-14.

[14] Nakui, H., Okitsu, K., Maeda, Y., et al., Effect of coal ash on sonochemical degradation of phenol in water. Ultrasonics Sonochemistry, 2007. **14**(2): p. 191-196.

[15] Hung, H. -M., F. H. Ling, M. R. Hoffmann, Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(9): p. 1758-1763.

[16] Hung, H. M., M. R. Hoffmann, Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl4 by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**(19): p. 3011-3016.

[17] Colussi, A. J., H. M. Hung, M. R. Hoffmann, Sonochemical Degradation Rates of Volatile Solutes. J.

Phys. Chem. A, 1999. **103**(15): p. 2696-2699.

[18]杨湘政. 超声波/零价铁协同降解氯代芳香化合物与其构效关系研究, 2007， 湘潭大学.

[19] suslick, K. S., sonochemistry. science, 1990. **247**(3): p. 7.

[20] Avvaru, B., Patil, M. N., Gogate, P. R., et al., Ultrasonic atomization: Effect of liquid phase properties. Ultrasonics, 2006. **44**(2): p. 146-158.

[21] A., S. V., Fundamental Physics of Ultrasound. 1998, New York: Gordon ＆Breach Science Publishers.

[22] Statnikov, E. S., O. V. Korolkov, V. N. Vityazev, Physics and mechanism of ultrasonic impact. Ultrasonics, 2006. **44**(Supplement 1): p. e533-e538.

[23] Beckett, M. A., I. Hua, Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron. Water Research, 2003. **37**(10): p. 2372-2376.

[24]李廷盛， 尹其光. 超声化学. 1995， 北京： 科学出版社.

[25] Drijvers, D., H. Van Langenhove, M. Beckers, Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H2O2/CuO process. Water Research, 1999. **33**(5): p. 1187-1194.

[26] Adewuyi, Y. G., Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(22): p. 4681-4715.

[27] J. M., W., H. H. S., L. C. D.. Ultrasonic Destruction of Chlorinated Compounds in Aqueous Solution. Environmental Progress, 1992. **11**(1): p. 195-201.

[28] Petrier, C., Y. Jiang, M. -F. Lamy, Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivatives. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(9): p. 1316-1318.

[29] Stavarache, C., Yim, B., Vinatoru, M., et al., Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems. Ultrasonics Sonochemistry, 2002. **9**(6): p. 291-296.

[30] Kim, Y. H., E. R. Carraway, Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons. Environ. Sci. Technol., 2000. **34**(10): p. 2014-2017.

[31] Sayles, G. D., You, G., wang, M., et al., DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron. Environ. Sci. Technol., 1997. **31**(12): p. 3448-3454.

[32] Fei-Wen, C., L. R. A., W. M. S., Zero-Valent iron-promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls. Environ. Sci. Technol., 1995. **29**(2): p. 2460-2463.

[33] Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., et al., Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals. Environ. Sci. Technol., 1996. **30**(8): p. 2654-2659.

[34] Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., et al., Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of fenton-like reagents. Ultrasonics Sonochemistry, 2007. **14**.

[35] Zhang, H., Duan, L., Zhang, Y., et al., The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C. I. Acid Orange 7 by zero-valent iron. Dyes and Pigments, 2005. **65**(1): p. 39-43.

[36]汤心虎，黄丽莎，莫测辉，等. 中性条件下超声波/零价铁协同降解活性艳红X-3B. 环境化学, 2006. **25**(2)：p. 199-202.

[37]胡文勇，郑正. 超声波辐照下零价铁处理硝基氯苯废水的研究. 工业用水与废水, 2005. **36**(4)：p. 20-23.

[38]张选军，戴友芝，曹建平，等. 纳米铁协同超声降解氯苯的研究. 环境污染治理技术与设备, 2004. **5**(8)：p. 32-34.

[39]戴友芝，张选军，宋勇. 超声波/纳米铁协同降解氯代苯酚的试验. 环境污染治理技术与设备, 2005. **6**(11)：p. 19-22.

[40]宋勇，戴友芝. 超声波与零价铁联合降解五氯苯酚的初步研究. 湖南工程学院学报：自然科学版, 2005. **15**(2)：p. 76-79.

[41] Dai, Y. Z., Li, F, F., Ge, F., et al., Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(3): p. 1424-1429.

[42]王亚南. 典型有机污染物与・OH 反应速率常数的QSAR研究，2011，大连理工大学.

[43]陈景文. 有机污染物定量结构-性质关系与定量结构-活性关系. 1999，大连： 大连理工大学出版社.

[[44] www. tandfonline. com/loi/gsar20.](http://www.tandfonline.com/loi/gsar20)

[45]王连生， 韩朔睽. 有机物定量结构-活性相关. 1993， 北京： 中国环境科学出版社.

[46]王连生. 有机污染物化学. 2004， 北京： 高等教育出版社.

[47] Chen, J., Quan, X., Peijnenburtg, W. J. G. M, et al., Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis quantum yields of PCDDs. Chemosphere, 2001. **43**(2): p. 235-241.

[48] Chen, J., Quan, X,. Schramm, K. W., et al., Quantitative structure-property relationships (QSPRs) on direct photolysis of PCDDs. Chemosphere, 2001. **45**(2): p. 151-159.

[49] Chen, J., Quan, X., Yang, F., et al., Quantitative structure-property relationships on photodegradation of PCDD/Fs in cuticular waxes of laurel cherry (Prunus laurocerasus). The Science of The Total Environment, 2001. **269**(1-3): p. 163-170.

[50] Chen, J., Xue, X., Schramm, K., et al., Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. Chemosphere, 2002. **48**(5): p. 535-544.

[51] Chen, J., Xue, X., Schramm, K., et al., Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated naphthalenes, chlorobenzenes and p, p&prime; -DDT. Computational Biology and Chemistry, 2003. **27**(3): p. 165-171.

[52] Cheng, Y. -Y., H. Yuan, Quantitative study of electrostatic and steric effects on physicochemical property and biological activity. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2006. **24**(4): p. 219-226.

[53] Shi, J., Zhang, X., Qu, R., et al., Synthesis and QSPR study on environment-related properties of polychlorinated diphenyl sulfides (PCDPSs). Chemosphere, 2012. **88**(7): p. 844-854.

[54] Hu, R. -J., Liu, H. -X., Zhang, R. -X., et al., QSPR prediction of GC retention indices for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds from heuristically computed molecular descriptors. Talanta, 2005. **68**(1): p. 31-39.

[55] Ding, G., Chen, J., Qiao, X., et al., Quantitative relationships between molecular structures, environmental temperatures and solid vapor pressures of PCDD/Fs. Chemosphere, 2006. **62**(7): p. 1057-1063.

[56] Yao, X., Liu, M., Zhang, X., et al., Radial basis function network-based quantitative structure-property relationship for the prediction of Henry&rsquo; s law constant. Analytica Chimica Acta, 2002. **462**(1): p. 101-117.

[57] Li, X., Zhang, G., Dong, J., et al., Estimation of critical micelle concentration of anionic surfactants

With QSPR approach. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2004. **710**(1-3): p. 119-126.

[58] Liu, H., Li, G., Qu, J., et al., Prediction of gas-phase reduced ion mobility constants (K0) based on the multiple linear regression and projection pursuit regression. Talanta, 2007. **71**(1): p. 258-263.

[59] Dai, Y., Yang, D., Zhu, F., et al., The QSPR (quantitative structure-property relationship) study about the anaerobic biodegradation of chlorophenols. Chemosphere, 2006. **65**(11): p. 2427-2433.

[60] OECD. Report form the Expert Group on (Quantitative) structure-Activity Relationships [(Q) SARs] models. [http: //www. oecd. org/dataoecd/55/22/38131728. pdf](http://www.oecd.org/dataoecd/55/22/38131728.pdf) 2004.

[61] Tunkel, J., Mayo, K., Austin, C., et al., Practical Considerations on the Use of Predictive Models for Regulatory Purposes. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(7): p. 2188-2199.

[62]张良长. 超声波/零价铁协同降解氯代有机物特性及QSAR研究, 2008， 湘潭大学.

[63] Chemoffice. [http: //www. cambridgesoft. com.](http://www.cambridgesoft.com/)

[64] DRAGON, [http: //www. vcclab. org/lab/edragon/.](http://www.vcclab.org/lab/edragon/)

[65] CODESSA, [http: //www. codessa-pro. com/.](http://www.codessa-pro.com/)

[66] Gaussian, [http: //www. gaussian. com.](http://www.gaussian.com/)

[67]百度百科. [http: //baike. baidu. com/.](http://baike.baidu.com/)

[68] SCRC, [http: //www. srcinc. com/.](http://www.srcinc.com/)

[69] WebBook, C., [http: //webbook. nist. gov/chemistry.](http://webbook.nist.gov/chemistry)

[70] ECDIN, [http: //ulisse. etoit. eudra. org/Ecdin/Ecdin. html.](http://ulisse.etoit.eudra.org/Ecdin/Ecdin.html)

[71]化工词典, [http: //www. chemyq. com/xz. htm.](http://www.chemyq.com/xz.htm)

[72]陈景文. 有机污染物定量结构-性质关系与定量结构-活性关系. 1999，大连：大连理工出版社. 1-2.

[73] Livingstone, D. J., D. W. Salt, Judging the significance of multiple linear regression models. Med. Chem., 2005. **48**(3): p. 661-663.

[74] SpSS. [http: //www. spss. com. cn.](http://www.spss.com.cn/)

[75] Wold, S., M. Sjöström, L. Eriksson, PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001. **58**(2): p. 109-130.

[76] SIMCA. [http: //www. umetrics. com/simca.](http://www.umetrics.com/simca)

[77] Mghazli, S., Jaouad, A., Mansour, M., et al., Neural networks studies: quantitative structure–activity relationships of antifungal 1-[2-(substituted phenyl) allyl] imidazoles and related compounds. Chemosphere, 2001. **43**(3): p. 385-390.

[78] Chen, Y., Chen, D., He, C., et al., Quantitative structure–activity relationships study of herbicides using neural networks and different statistical methods. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999. **45**(1–2): p. 267-276.

[79]维基百科. [http: //zh. wikipedia. org/wiki/.](http://zh.wikipedia.org/wiki/)

[80] NNX. [http: //www. aitech. cn/download/.](http://www.aitech.cn/download/)

[81] Shahlaei, M. and A. Pourhossein, Modeling of CCR5 antagonists as anti HIV agents using combined genetic algorithm and adaptive neuro-fuzzy inference system (GA–ANFIS). Medicinal Chemistry Research, 2013: p. 1-14.

[82] Shahlaei, M., Madadkar-sobhani, A., Saghaie, L., et al., Application of an expert system based on

Genetic Algorithm–Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (GA–ANFIS) in QSAR of cathepsin K inhibitors. Expert Systems with Applications, 2012. **39**(6): p. 6182-6191.

[83]遗传算法. [http: //baike. baidu. com/view/45853. htm.](http://baike.baidu.com/view/45853.htm)

[84] Kuši, H., Rasulev, B., Leszczynska, D., et al., Prediction of rate constants for radical degradation of aromatic pollutants in water matrix: A QSAR study. Chemosphere, 2009. **75**(8): p. 1128-1134.

[85]李雪花. 有毒有机污染物正辛醇/空气分配系数(K\_ (OA))的定量预测方法, 2008， 大连理工大学.

[86]张彭义， 余刚， 蒋展鹏. 苯甲酸类光催化降解和羟基自由基反应的关系. 中国环境科学, 1999。

**19**(3): p. 193-196.

[87]于秀娟，王鹏，龙明策，等. 有机化学品点价自相关拓扑指数与生物降解性的定量关系. 环境科学学报, 2000. **20**(1)：p. 93-96.

[88]杨绍贵，陆光华，赵无慧，等. 取代苯胺及苯酚类化合物定量结构-生物降解相关性(QSBR)研究. 化学通报, 2001(9)：p. 586-589.

[89]夏凤毅，郑平，周琪，等. 邻苯二甲酸酯化合物生物降解性与其化学结构的相关性. 浙江大学学报

（ 农业与生命科学版）, 2004. **30**(2): p. 141-146.

[90]程荣，戚道铎，王建龙. 用纳米铁降解氯酚的分子结构—性质相关性. 清华大学学报（自然科学版）, 2010. **50**(6)：p. 873-876.

[91]赵慧敏. 氯代有机物在辽河沉积物中缺氧脱氯特性及QSPR研究, 2002， 大连理工大学.

[92] Zhou, T., Lu, X., Lim, T., et al., Degradation of chlorophenols (CPs) in an ultrasound-irradiated Fenton-like system at ambient circumstance: The QSPR (quantitative structure–property relationship) study. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(2): p. 347-352.

[93] Ohura, T., T. Amagai, M. Makino, Behavior and prediction of photochemical degradation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in cyclohexane. Chemosphere, 2008. **70**(11): p. 2110-2117.

[94]戴友芝，朱飞，李芬芳，等. 超声波/零价铁(US/Fe)协同降解氯酚类化合物的QSPR研究. 环境科学学报, 2007. **27**(2): p. 252-256.

[95]杨湘政，戴友芝，欧胜华，等. 超声波/零价铁协同降解氯代芳香化合物定量结构与性质关系的研究. 计算机与应用化学, 2008. **25**(2)：p. 253-256.

[96] Wu, H., Wei, C., Wang, Y., et al., Degradation of o-chloronitrobenzene as the sole carbon and nitrogen sources by Pseudomonas putida OCNB-1. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(1): p. 89-95.

[97]李炳智，徐向阳，朱亮. 氯代硝基苯类废水臭氧化动力学和机理. 化工学报, 2008. **59**(8)：p. 2111-2120.

[98]邱罡，谢凝子，陈少瑾，等. Fe0对土壤中对氯硝基苯和对硝基甲苯的还原. 生态环境, 2008. **17**(4)：p. 1509－1513.

[99]林海转，徐向阳，杨燕妮，等. ZVI固定床－SBR耦合工艺强化氯代硝基苯的降解. 环境科学学报, 2008. **28**(9)：p. 1777-1784.

[100]. Zhang, X., Wei, C., He, Q., et al., Enrichment of chlorobenzene and o-nitrochlorobenzene on biomimetic adsorbent prepared by poly-3-hydroxybutyrate (PHB). Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1–3): p. 508-515.

[101] He, M. -c., Sun, Y., Li, X. -r., et al., Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls

In water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China). Chemosphere, 2006. **65**(3): p. 365-374.

[102] Gao, J., Liu, L., Liu, X., et al., Occurrence and distribution of organochlorine pesticides–lindane, p, p′-DDT, and heptachlor epoxide–in surface water of China. Environment International, 2008. **34**(8): p. 1097-1103.

[103] Li, Q., M. Minami, H. Inagaki, Acute and subchronic immunotoxicity of p-chloronitrobenzene in mice. I. Effect on natural killer, cytotoxic T-lymphocyte activities and mitogen-stimulated lymphocyte proliferation. Toxicology, 1998. **127**(1–3): p. 223-232.

[104] Li, Q., Minami, M., Hanaoka, T., et al., Acute immunotoxicity of p-chloronitrobenzene in mice: II. Effect of p-chloronitrobenzene on the immunophenotype of murine splenocytes determined by flow cytometry. Toxicology, 1999. **137**(1): p. 35-45.

[105]徐金球，贾金平，徐晓军，等. 超声空化效应降解焦化废水中有机物的研究. 高校化学工程学报, 2004. **18**(3)：p. 344-350.

[106] Jiang, Y., C. Petrier, T. D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. **13**(5): p. 415-422.

[107] Yim, B., Okuno, H., Nagata, Y., et al., Sonochemical degradation of chlorinated hydrocarbons using a batch and continuous flow system. Journal of Hazardous Materials, 2001. **81**(3): p. 253-263.

[108] Xu, X., H. Zhou, M. Zhou, Catalytic amination and dechlorination of para-nitrochlorobenzene (p-NCB) in water over palladium–iron bimetallic catalyst. Chemosphere, 2006. **62**(5): p. 847-852.

[109]陆泉芳，俞洁，刘永军，等. 接触辉光放电等离子体降解水体中的对氯硝基苯. 西北师范大学学报

（自然科学版）, 2003. **39**(1): p. 49-53.

[110] Weavers, L. K., F. H. Ling, M. R. Hoffmann, Aromatic Compound Degradation in Water Using a Combination of Sonolysis and Ozonolysis. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(18): p. 2727-2733.

[111] Jiang, Y., C. Pétrier, T. David Waite, Kinetics and mechanism s of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions. Ultrasonics Sonochemistry, 2002. **9**(6): p. 317-323.

[112] 陈静波. 几种化学反应机理的量子化学计算, 2009， 中南大学.

[113] 糜骏. 乙烯酮(CH2CO)与 H、CN 自由基反应机理的量子化学研究, 2004， 北京化工大学.

[114] 屈小辉. 量子化学方法研究典型有毒有机污染物的形成与降解机理, 2009， ft东大学.

[115] 陈少瑾，陈宜菲，张二华，等. 土壤中取代硝基苯化合物被零价铁还原的机理. 环境化学, 2006。

**25**(3): p. 288-293.

[116]包德才，赵岷. 催化还原对氯硝基苯制备对氯苯胺的研究进展. 内蒙古民族大学学报（自然科学版）, 2001. **16**(1)：p. 96-100.

[117] Liang, H. -y., Zhang, Y. -q., Huang, S. -b., et al., Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate. Chemical Engineering Journal, 2013. **218**(0): p. 384-391.

[118]杜肖哲. 基于热活化过硫酸盐新型高级氧化技术深度处理水中对氯苯胺的研究, 2012，华南理工大学.

[119]杜肖哲， 张永清. 常温下过硫酸盐氧化降解水中对氯苯胺. 环境化学, 2012. **31**(6): p. 880-884.

[120] Jiang, Y., C. Pétrier, T. D. Waite, Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic

Compounds in aqueous solution. Ultrasonics Sonochemistry, 2002. **9**(3): p. 163-168.

[121]刘亚男，薛罡，董娟，等. 高铁酸钾降解苯胺的效能与机理. 东华大学学报（自然科学版）, 2010。

**36**(3): p. 288-293.

[122] Zhang, T., Hua-Feng, R., Ying, L., et al., A novel degradation pathway of chloroaniline in Diaphorobacter sp. PCA039 entails initial hydroxylation. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2010. **26**(4): p. 665-673.

[123] Jin-zhang, G., Zhong-ai, H., Peng-jun, Na., et al., Degradation of Chloroanilines in Aqueous Solution by Contact Glow Discharge Electrolysis. Plasma Sclence Technology, 2003. **5**(2): p. 1721-1727.

[124] Hongsawat, P., A. S. Vangnai, Biodegradation pathways of chloroanilines by Acinetobacter baylyi strain GFJ2. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2–3): p. 1300-1307.

[125]罗茜，查金苗，雷炳莉，等. 三种氯代酚的水生态毒理和水质基准. 环境科学学报, 2009. **29**(11)：p. 2241-2249.

[126] Wennrich, L., P. Popp, M. Möder, Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction. Analytical chemistry, 2000. **72**(3): p. 546-551.

[127] Wang, L., 4-Chlorophenol degradation and hydrogen peroxide formation induced by DC diaphragm glow discharge in an aqueous solution. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009. **29**(3): p. 241-250.

[128] Lu, M. -C., Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. Chemosphere, 2000. **40**(2): p. 125-130.

[129] Ghaly, M. Y., Härtel, G., Mayer, R., et al., Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H2O2 and photo-Fenton process. A comparative study. Waste Management, 2001. **21**(1): p. 41-47.

[130]李芬芳. 超声波/零价铁协同降解氯酚类有机物的机理及其构性关系研究, 2006， 湘潭大学.

[131]吴兰艳. 超声波/零价铁体系降解五氯酚的作用机理及动力学研究, 2007， 湘潭大学.

[132] Allen, A. O., Hochanadel, C. J., Ghormley, J. A., et al., Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and gamma-Radiation. 1952. **56**(5): p. 575-586.

[133] Iida, Y., Yasui, K., Tuziuti, T., et al., Sonochemistry and its dosimetry. Microchemical Journal, 2005.

**80**(2): p. 159-164.

[134]罗刚，黄君礼. Fe(phen) 32+光度法研究Fenton 试剂体系中·OH 生成率的影响因素. 化学工程师, 2001(6): p. 23-25.

[135]张乃东，郑威. UV-Vis\*草酸铁络合物—H2O2体系产生羟自由基的Fe(phen) 32+光度法测定. 分析测试学报, 2002. **21**(5): p. 36-39.

[136]付燕，王爱香，马东平，等. Fe(phen) 32+光度法测定辉光放电等离子体中产生的羟基自由基. 西北师范大学学报：自然科学版, 2007. **43**(3)：p. 49-52.

[137] Kidak, R. N. H. Ince, Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. Ultrasonics Sonochemistry, 2006. **13**(3): p. 195-199.

[138] Dean, J. A., Lange's handbook of chemistry. 1985.

[129] 刘定富， 李世静. 氨水分步沉淀法分离混合溶液中的铁. 涂装与电镀, 2008(2)：p. 43-45.

[140]鲁思伽，洪军，祁士华，等. UV/Fenton体系中Fe2+/Fe3+的相互转化规律. 环境科学学报, 2009.

**29**(6): p. 1258-1262.

[141] Ste-Marie, L., Boismenu, D., Vachon, L., et al., Evaluation of sodium 4-hydroxybenzoate as an hydroxyl radical trap using gas chromatography–mass spectrometry and high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. Analytical biochemistry, 1996. **241**(1): p. 67-74.

[142]杨芬，张瑞萍，贺玖明，等. 羟自由基的产生，捕集及检测方法[J]. 药学学报, 2007. **42**(7): p. 692-697.

[143]夏凤毅，郑平，周琪，等. 邻苯二甲酸酯化合物生物降解性与其化学结构的相关性. 浙江大学学报

（农业与生命科学版）, 2004. **30**(2): p. 141-146.

[144] Kaliszan, R., Quantitative structure-retention relationships applied to reversed-phase high- performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 1993. **656**(1–2): p. 417-435.

[145] Liu, H., Tan, J., Yu, H., et al., Determination of the apparent reaction rate constants for ozone degradation of substituted phenols and QSPR/QSAR analysis. Int. J. Environ. Res, 2010. **4**(3): p. 507-512.

[146] Zhou, Z. R. G. Parr, New measures of aromaticity: absolute hardness and relative hardness. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(19): p. 7371-7379.

[147] Zhou, Z. R. G. Parr, Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(15): p. 5720-5724.

[148] Mohajeri, A. M. H. Dinpajooh, Structure–toxicity relationship for aliphatic compounds using quantum topological descriptors. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008. **855**(1–3): p. 1-5.

[149]刘万强，王学业，李新芳，等. 量子化学参数研究聚苯乙烯类玻璃化温度的定量构效关系. 计算机与应用化学, 2005. **22**(9)：p. 753-753.

[150]闫春丽，陈景文，高丽娜，等. 醛类化合物在气相条件下与. OH 反应的速率常数的QSPR 研究.

[151] Chen, J., Peijinenbury, W. J. G. M., Quan, X., et al., Is it possible to develop a QSPR model for direct photolysis half-lives of PAHs under irradiation of sunlightEnvironmentalPollution, 2001. **114**(1): p. 137-143.

[152] Basak, S. C., D. Mills, Development of quantitative structure-activity relationship models for vapor pressure estimation using computed molecular descriptors. Arkivoc, 2005. **10**: p. 308-320.

[153] Niu, J., X. Long, S. Shi, Quantitative structure–activity relationships for prediction of the toxicity of hydroxylated and quinoid PCB metabolites. Journal of molecular modeling, 2007. **13**(1): p. 163-169.

[154] Drijvers, D., H. Van Langenhove, V. Herrygers, Sonolysis of fluoro-, chloro-, bromo- and iodobenzene: a comparative study. Ultrasonics Sonochemistry, 2000. **7**(2): p. 87-95.

[155]赵慧敏，全燮，陈硕，等. PLS和PM3算法对缺氧沉积物中卤代芳烃还原脱卤QSPR研究. Journal of Dalian University of Technology, 2003. **43**(3).

[156]袁传能，许旋，徐志广. C（4）取代紫杉醇类似物的定量构效关系研究. 分子科学学报：中英文版, 2009. **24**(6)：p. 416-421.

[157]杨湘奎， 阴秀琦，李洪文. 氯苯类化合物定量结构生物降解相关性. 黑龙江水专学报, 2006。

**33**(1): p. 97-99.

[158]李玉梅. 卤代苯类化合物对江水细菌的毒性及其QSAR研究, 2005, 河海大学2002 级硕士生毕业论文.

[159] Shemer, H., N. Narkis, Sonochemical removal of trihalomethanes from aqueous solutions. Ultrasonics Sonochemistry, 2005. **12**(6): p. 495-499.

[160] Nagata, Y., Nakagawa, M., Okuno, H., et al., Sonochemical degradation of chlorophenols in water. Ultrasonics Sonochemistry, 2000. **7**(3): p. 115-120.

[161] Petrier, C., E. Combet, T. Mason, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. Ultrasonics Sonochemistry, 2007. **14**(2): p. 117-121.

[162] Braekevelt, E., S. A. Tittlemier, G. T. Tomy, Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. Chemosphere, 2003. **51**(7): p. 563-567.

[163] Puzyn, T., Suzuki, N., Noriyuki, M., et al., Calculation of quantum-mechanical descriptors for QSPR at the DFT level: is it necessaryJournalofchemicalinformationandmodeling, 2008. **48**(6): p. 1174-1180.

[164]王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用. 1999， 北京： 国防工业出版社.

[165]王惠文， 朱韵华. PLS回归在消除多重线性中的作用. 数理统计与管理, 1996. **15**(6): p. 48-52.

[166]罗世霞，张笑一,杨廷美，等. 苏丹红TiO2光催化降解活性与分子电子结构相关性研究. 食品科学, 2008. **29**（09）.

[167]张笑一,兰薇，潘渝生，等. 偶氮染料分子的电子结构与生物降解活性（Ⅰ）——电荷分布对偶氮键还原裂解的影响. 高等学校化学学报, 1998. 19(**8**)：p. 1283-1287.

[168]李钦铃， 生成热在有机化学中的应用. 陕西师范大学继续教育学报, 2001. **18**(004)：p. 108-109.

[169]余菁，张幸川，王遵尧，等. 多溴二苯并呋喃的热力学性质和稳定性的密度泛函理论研究. 化学学报, 2006. **64**(19)：p. 1961-1968.

[170] Wang, Y. -n., Chen, J. -w., Li, X. -h., et al., Predicting rate constants of hydroxyl radical reactions with organic pollutants: Algorithm, validation, applicability domain, and mechanistic interpretation. Atmospheric Environment, 2009. **43**(5): p. 1131-1135.

[171]陈宜菲，陈少瑾. 利用零价铁还原土壤中硝基苯类化合物的研究. 环境科学学报, 2007. **27**(2)：p. 241-246.

[172] Arora, P. K., C. Sasikala, C. V. Ramana, Degradation of chlorinated nitroaromatic compounds. Applied microbiology and biotechnology, 2012: p. 1-13.

[173] Arora, P. K., R. K. Jain, Pathway for Degradation of 2-Chloro-4-Nitrophenol in Arthrobacter sp. SJCon. Current microbiology, 2011. **63**(6): p. 568-573.

[174] Ye, M., Chen, Z., Liu, X., et al., Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1): p. 1021-1027.

[175]陆光华，王凤杰，赵元慧. 有机化合物结构与生物降解性的定量关系研究. 东北师大学报： 自然科学版, 2001. **33**(2)：p. 60-60.

[176] Fang, L., Huang, J., Yu, G., et al., Abstracts of QSAR-related Publications: Agrochemistry. QSAR & Combinatorial Science, 2009. **28**(9): p. 1033-1038.

[177] Xianga, X., L. Xian-Guob, QSAR for Predicting Biodegradation Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Systems. JIEGOU HUAXUE, 2012. **31**(8).

[178] Damborsky, J., T. Wayne Schultz, Comparison of the QSAR models for toxicity and biodegradability of anilines and phenols. Chemosphere, 1997. **34**(2): p. 429-446.

[179] Jiang, J. L., Yue, X. A., Chen, Q. F., et al., Determination of ozonization reaction rate constants of

Aromatic pollutants and QSAR study. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2010.

**85**(6): p. 568-572.

[180] Gramatica, P., E. Papa, Screening and Ranking of POPs for Global Half-Life: QSAR Approaches for Prioritization Based on Molecular Structure. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(8): p. 2833-2839.

[181] Goulon, A., Faraj, A., Pirngruber, G., et al., Novel graph machine based QSAR approach for the prediction of the adsorption enthalpies of alkanes on zeolites. Catalysis Today, 2011. **159**(1): p. 74-83.

[182] Bellifa, K., S. M. Mekelleche, QSAR study of the toxicity of nitrobenzenes to Tetrahymena pyriformis using quantum chemical descriptors. Arabian Journal of Chemistry, in press(0).

[183] Wold, S., Data analysis for chemists, applications to QSAR and chemical product design: David Livingstone, Oxford University Press, Oxford, 1996.

[184] Eriksson, L., Gottfries, J., Johansson, E., et al., Time-resolved QSAR: an approach to PLS modelling of three-way biological data. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004. **73**(1): p. 73-84.

[185] LI, X., Fang, L., Huang, J., et al., Photolysis of mono-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis. Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**(6): p. 753-759.

[186] Bao, Y., Huang, Q., Wang, W., et al., Application of quantum chemical descriptors into quantitative structure-property relationship models for prediction of the photolysis half-life of PCBs in water. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2011. **5**(4): p. 505-511.

[187]戴友芝，朱飞，李芬芳，等. 超声波/零价铁(US/Fe) 协同降解氯酚类化合物的QSPR 研究[J].

环境科学学报, 2007. **27**(2): p. 252-256.

[188] Basak, S., Mills,., Gute, B., et al., Predicting pharmacological and toxicological activity of heterocyclic compounds using QSAR and molecular modeling. QSAR and Molecular Modeling Studies in Heterocyclic Drugs I, 2006: p. 39-80.

[189]徐兰，黄丽萍，陈景文，等. 蒽醌化合物的光解动力学及定量结构-性质关系. 环境化学, 2007。

**26**(3): p. 294-297.

[190] Li, H., Zhu, X., Jiang, Y., et al., Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes. Chemosphere, 2010. **80**(8): p. 845-851.

[191] Jiang, G., Niu, J., Zhang, Z., et al., Prediction of biodegradation rate constants of hydroxylated polychlorinated biphenyls by fungal laccases from Trametes versicolor and Pleurotus ostreatus. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2008. **81**(1): p. 1-6.

[192]陈景文，王帅杰. 应用PM3算法对部分有机锡化合物的QSPR 和QSAR 研究. 大连理工大学学报, 2000. **40**(3): p. 305-308.

致 谢

本论文是在导师戴友芝教授严格要求和悉心指导下完成的，戴老师高尚的为人、严谨的治学态度、渊博的学识、活跃的学术思想以及孜孜不倦的科研精神使我受益匪浅，为我今后的学习和工作树立了榜样。从本科开始到现在，戴老师对我和我的家庭给予了很多关心和帮助，在此，我衷心感谢恩师的知遇之恩，并致以最诚挚的敬意！

在本论文的研究过程中，得到了化工学院领导的支持，得到了环境科学与工程系各位老师的指导和帮助，在此表示衷心的谢意！

感谢课题组张良长、杨湘政、李芬芳、吴兰艳、朱飞等同学在论文过程中提出的参考意见和建议，感谢你们的合作和帮助，并祝愿你们前程似锦！

感谢我的爱人，是你一直在支持我，鼓励我，让我的日子永远充满阳光！

感谢我的女儿，你是爸爸前进的动力，奋斗的源泉，爸爸要与你一起分享成长的快乐！女儿，加油，你是最棒的！

最后，要将我最深的谢意送给我的父母，是你们默默地承担了大部分的家务并照顾着我们，时刻都在支持和鼓励着我，你们是我人生中最大的财富！

# 个人简历、在学期间发表的学术论文及研究成果

个人简历：

田凯勋，男，1973年10月5日出生。

1992.9至1996.6在湘潭大学环境工程系本科学习，获学士学位。

2000.9至2004.1在湘潭大学环境工程系攻读硕士研究生，获硕士学位。

攻读博士期间发表的论文及研究成果

[1] TIAN Kaixun, DAI Youzhi. Research on Mechanism and Pathway of p-CNB Degraded by Ultrasound/Fe0. Progress in Environmental Science and Technology (VOL. II), 2009, 1512-1515. (ISTP)

[2] 田凯勋, 戴友芝, 张良长. 超声波/零价铁降解对氯苯胺性能及机理研究. 环境工程

学报, 2008, 2(2):166-169. (CSCD核心)

[3] 田凯勋, 何志祥, 戴友芝等. 催化湿式氧化法处理炼油碱渣废水试验研究. 中国给水排水, 2007, 23(15): 94-97. (CSCD核心)

[4] 田凯勋, 戴友芝, 凌运林. 厌氧酸化菌产酸过程研究. 微生物学通报, 2007, 34 (1): 108-111. (CSCD核心)

[5] 田凯勋, 戴友芝, 张良长. 对氯硝基苯在超声波/零价铁体系中降解路径的研究, 第四届全国环境化学学术大会论文集(下册), 2007, 754-725

[6] Kaixun Tian, Youzhi Dai, Liangchang Zhang. Research on mechanism and pathway of 4-chloronitrobenezene degradation by zero-valent iron concurrent ultrasound. Ultrasonic Sonochemstry. (under review).

[7] Kaixun Tian, Youzhi Dai, Xiangzheng Yang, Liangchang Zhang. Chloroaromatics Degraded by Ultrasound Cooperated with Element Iron and Quantitative Structure Property Relationships. Chemosphere(Submitted to Journal).

[8] 田凯勋, 戴友芝等. 有机废水厌氧水解酸化工艺研究与工业应用现状. 工业水处理,

2003, 23(3):20-22, 25. (CSCD核心)

[9] 戴友芝, 吴兰艳, 田凯勋, 杨湘政, 张良长. 超声波/零价铁体系降解五氯酚的机理. 环境科学学报, 2008, 28(2): 331-336. (CSCD核心)

[10] 戴友芝, 张良长, 田凯勋, 罗春香. 零价铁协同超声波降解2, 3, 4, 6-四氯酚的特性.

环境化学, 2009, 28(1): 49-53. (CSCD核心)

[11] 张良长, 戴友芝, 田凯勋, 程婷. 超声波/零价铁协同降解三氯甲烷特性研究. 环境科学研究, 2009, 21(6): 211-216. (CSCD核心)

[12] 张良长, 戴友芝, 田凯勋, 罗春香. 超声波/零价铁联合降解1, 2, 4-三氯苯特征研究. 水处理技术, 2008, (11): 39-43. (CSCD核心)

[13] 肖静, 田凯勋\*, 戴友芝, 高怡. 载铁活性炭吸附剂的制备及除砷(Ⅲ)性能研究. 工业水处理, 2012, 32(11): 28-31. (责任作者, CSCD核心)