

上海交通大学硕士学位论文

**UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物动力学的
定量构效关系研究**

硕 士 研 究 生：李琬莹

学 号：116160910045

导 师：申哲民 教授

申 请 学 位：工学硕士

学 科：环境工程

所 在 单 位：环境科学与工程学院

答 辩 日 期：2019 年 1 月

授予学位单位：上海交通大学

Dissertation Submitted to Shanghai Jiao Tong University
for the Degree of Master

**QSAR STUDY ON THE DEGRADATION
OF KINETICS OF ORGANIC
COMPOUNDS IN
UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ PROCESSES**

Candidate:	Li Wanying
Student ID:	116160910045
Supervisor:	Prof. Zhemin Shen
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Speciality:	Environmental Engineering
Affiliation:	Environmental science and engineering
Date of Defence:	Jan, 2019
Degree-Conferring-Institution:	Shanghai Jiao Tong University

UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物动力学的定量构效关系研究

摘要

UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法作为常用的三种污水处理方法，被越来越多的人所关注。本文以 20 种有机污染物作为研究对象，从量子化学角度研究了 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下有机物的降解规律。结果表明，在三种体系下有机物降解反应的初始阶段其色度和总有机碳（TOC）降解速率均符合拟一级反应动力学。通过 Gaussian 09 和 Material Studio7.0 计算了 18 个量子化学参数，并分别建立了量化参数和这两种体系下色度以及 TOC 降解速率的定量构效关系（QSAR）。主要研究内容如下：

(1) 对比研究了 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下的有机物色度和 TOC 的去除率和初始反应速率。结果发现大多数物质的色度和 TOC 在 UV-H₂O₂ 体系中的去除率较 UV 和 H₂O₂ 体系都要更高，且 TOC 的降解率在双氧水氧化体系下大都低于 10%，且 UV 与 H₂O₂ 联用对有机物降解具有协同效应。UV-H₂O₂ 体系的反应速率相较于 UV 和 H₂O₂ 体系也更高，表明了复合体系的氧化能力更强。另外，大多数有机物的 TOC 去除率都要比其色度去除率低，这是因为 TOC 表征总有机碳，而利用吸光度来表征的色度去除率并不能代表物质完全矿化。

(2) 通过计算 20 种有机物的 18 个量化参数，分别对两个体系下基于色度降解速率 (K_{color}) 的 $\ln K_{color}$ 和基于 TOC 降解速率 (K_{TOC}) 的 $\ln K_{TOC}$ 与量化参数进行了相关性分析。结果表明，在 UV-H₂O₂ 体系中， $\ln K_{color}$ 和 $\ln K_{TOC}$ 均与 $q(C)_{max}$ 的相关性最为显著， $q(C)_{max}$ 代表了有机物碳原子上的电荷量最大值， $q(C)_{max}$ 越大，表明该处电子云密度分布越不均匀，越易被攻击从而发生氧化反应。在 UV 体系中， $\ln K_{color}$ 与 BO_x 具有较强的相关关系。 BO_x 为键级最大值，键级越大，表明在该处越难发生反应。而 $\ln K_{TOC}$ 与 E_{HOMO} 具有较强的相关关系，相关系

数为 0.698, E_{HOMO} 表示分子最高占据轨道能, 该值越高, 表示有机物在该轨道中的电子越不稳定, 越容易发生反应。在 H_2O_2 降解体系中, $\ln K_{color}$ 与 $q(CH)_{max}$ 具有较强的相关关系, $q(CH)_{max}$ 代表了有机物分子上的原子电荷分布情况。而 $\ln K_{TOC}$ 与 $q(C)_{max}$ 具有较强的相关关系。

(3) 采用多元线性回归(MLR)的方法分别建立了 UV- H_2O_2 和 UV 体系下的基于色度和 TOC 降解速率和量子化学参数的模型方程。得到的最优模型分别为: UV- H_2O_2 体系下基于色度降解速率的模型 $\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$; UV- H_2O_2 体系下基于 TOC 降解速率的模型 $\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{max} + 6.915 * E_{HOMO}$; UV 体系下基于色度降解速率的模型 $\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$; UV 体系下的基于 TOC 降解速率的模型 $\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$ 。 H_2O_2 体系下基于色度降解速率的模型 $\ln K_{color} = -15.153 + 52.777 * q(CH)_{max} + 0.207 * \mu$ 。这些模型均通过了内外部检验, 表明他们均具有良好的稳健性和预测能力。通过对比可以发现在光催化氧化体系中的降解速率都与 E_{HOMO} 有关系, 这表明有机物的失电子能力对 UV- H_2O_2 和 UV 体系下有机物的降解起着关键的作用。

关键词: UV- H_2O_2 ; UV; 反应动力学; 量化参数; 定量构效关系

QSAR STUDY ON THE DEGRADATION KINETICS OF ORGANIC COMPOUNDS IN UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ PROCESSES

ABSTRACT

UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ methods have attracted more and more attention as three commonly used sewage treatment methods. In this paper, 20 organic compounds were studied. The degradation of organic matter in UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ system were studied from the perspective of quantum chemistry. The results showed that the degradation rate of the chromaticity and total organic carbon (TOC) at the initial stage of the two systems were consistent with the pseudo first-order reaction kinetics. Eighteen quantum chemical parameters were calculated by Gaussian 09 and Material Studio 7.0, and Quantitative structure–activity relationship (QSAR) of chromaticity and TOC degradation rate were established. The main research contents are as follows:

(1) The removal rate and initial reaction rate based on chromaticity and TOC under UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ systems were compared. It was found that the removal rate of chromaticity and TOC of most substances in the UV-H₂O₂ system were higher than those of the UV and H₂O₂ oxidation system. Moreover, the degradation rate of TOC is mostly less than 10% under the H₂O₂ oxidation system, and the combination of UV and H₂O₂ has a synergistic effect on the degradation of organic matter. The reaction rate of the UV-H₂O₂ system is also higher than that of the UV/H₂O₂ systems, indicating that the oxidation capacity of the composite system is more excellent. In addition, most organic compounds have a lower TOC removal rate than their chromaticity. Because TOC represents the total organic carbon, while the removal rate based on chromaticity characterized by absorbance can not represent complete mineralization of the organic

compounds. Some substances, such as 2-nitroaniline, have lower removal efficiency and degradation rate in both UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ systems, indicating that the structure and physicochemical properties of the organic compounds are relatively stable, and the photocatalytic oxidation system can not achieve a good removal results.

(2) By calculating 18 quantitative parameters of 20 organic compounds, the correlation between lnK_{color} based on chrominance degradation rate (K_{color}) and lnK_{TOC} based on TOC degradation rate (K_{TOC}) and quantitative parameters were analyzed. The results show that in UV-H₂O₂ system, lnK_{color} and lnK_{TOC} have the most significant correlation with the q(C)_{max}. q(C)_{max} represents the maximum electric charge of the carbon atoms. The larger q(C)_{max} is, the more uneven the density of the electron cloud is. It indicates that this part are more easier to attack by oxidants, and the oxidation reaction more easily occurs. In the UV system, lnK_{color} has a strong correlation with BO_x. BO_x is the maximum value of the bond order, and the larger the bond level is, the more difficult it is to react at this part. However, lnK_{TOC} has a strong correlation with E_{HOMO}, and the correlation coefficient is 0.698. E_{HOMO} represents the highest occupied orbital energy of the molecule. The higher the E_{HOMO} is, the more unstable the electrons in the orbit are, and the more likely to start a oxidation reaction. In the H₂O₂ oxidation system, lnK_{color} has a strong correlation with q(CH)_{max}, which represents the distribution of atomic charges on organic molecules. However, lnK_{TOC} has a strong correlation with q(C)_{max}.

(3) Four equations based on chromaticity degradation rate and TOC degradation rate under UV-H₂O₂ system and UV system were established by multiple linear regression(MLR) method. Established optimal models were obtained: the model based on chromacity degradation rate under UV-H₂O₂ process: $\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$; and the model based on TOC

degradation rate in UV-H₂O₂ process: $\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{max} + 6.915 * E_{HOMO}$; then the Model based on chromaticity degradation rate: $\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$; and the model based on TOC degradation rate under UV process: $\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$. The Model based on chromaticity degradation rate under H₂O₂ process: $\ln K_{color} = -15.153 + 52.777 * q(CH)_{max} + 0.207 * \mu$. All the models have passed internal and external tests, which have good robustness and predictive ability. It can be found that all the models in both systems contains parameters E_{HOMO} , so it can be speculated that the electron loss ability of organic matter plays a key role on the degradation process of organic compounds under photocatalytic oxidation systems.

KEY WORDS: UV-H₂O₂, UV, Reaction kinetics, Quantum parameters, QSAR

目 录

第一章 绪论	8
1.1 研究背景	8
1.2 高级氧化法处理有机废水	9
1.2.1 臭氧氧化法	9
1.2.2 超临界水氧化法	10
1.2.3 Fenton 氧化法	10
1.2.4 光催化氧化法	10
1.3 UV 法处理有机废水	11
1.4 H ₂ O ₂ 法处理有机废水	11
1.5 UV-H ₂ O ₂ 复合法处理有机废水	12
1.5.1 UV-H ₂ O ₂ 法氧化降解有机物的机理	12
1.5.2 反应条件对 UV-H ₂ O ₂ 法氧化降解有机物的影响	12
1.6 定量构效关系	14
1.6.1 QSAR 模型的建立方法	14
1.6.2 QSAR 模型的验证和筛选	15
1.7 研究意义及内容	15
1.7.1 研究意义	15
1.7.2 研究内容	15
1.7.3 技术路线	16
第二章 实验材料与分析方法	18
2.1 实验装置系统	18
2.2 实验试剂与仪器	18
2.3 实验方法	20
2.4 量化参数的计算方法	20
第三章 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法氧化有机物的动力学分析	21
3.1 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的色度去除率分析及动力学拟合	21
3.1.1 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的色度去除率研究	21
3.1.2 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的动力学研究	24
3.2 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的 TOC 去除率分析及动力学拟合	27
3.2.1 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的 TOC 去除率研究	27
3.2.2 UV-H ₂ O ₂ /UV/H ₂ O ₂ 法降解有机物的动力学研究	30
3.3 本章小结	32

第四章 有机物量化参数的计算及相关性分析	34
4.1 量化参数的定义与计算	34
4.1.1 量化参数的定义	34
4.1.2 有机物化学结构的优化以及量化参数的计算	35
4.2 反应速率常数与量子化学参数的相关性分析	41
4.2.1 用色度表征的速率常数与量化参数的相关性分析	41
4.2.2 用 TOC 表征的速率常数与量化参数的相关性分析	44
4.3 本章小结	46
第五章 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物动力学的 QSAR 研究	47
5.1 模型构建的原理	47
5.2 UV-H ₂ O ₂ 体系中 QSAR 模型的构建和筛选	47
5.2.1 UV-H ₂ O ₂ 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	47
5.2.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析	49
5.2.3 UV-H ₂ O ₂ 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	50
5.2.4 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析	52
5.3 UV 体系中 QSAR 模型的构建和筛选	53
5.3.1 UV 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	53
5.3.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析	54
5.3.3 UV 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	55
5.3.4 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析	56
5.4 H ₂ O ₂ 体系中 QSAR 模型的构建和筛选	57
5.4.1 H ₂ O ₂ 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	57
5.4.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析	59
5.4.3 H ₂ O ₂ 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选	59
5.5 本章小结	59
第六章 结论与探讨	61
6.1 全文总结	61
6.2 创新点	63
6.3 研究未来展望	63
参考文献	64
致谢	71
攻读硕士学位期间已发表或录用的论文	72

第一章 绪论

1.1 研究背景

环境分析专家正面临着水生环境中可能存在的数以千计的潜在有机污染物的巨大挑战^[1]。在过去的几十年以来，环境污染成为了日益严重的问题，在水体中，存在着大量的受到管制或者还未被检测管制的有机物质。这些污染物包括杀虫剂、染料、抗生素及表面活性剂，这些污染物质排放到水体中，严重污染地表水和地下水^[2]。尽管分析化学方法和废水处理技术已经发展前进了很多，但是随着环境体系中的污染物数量和种类的增加，使得依靠分析测定以及处理有机污染物的单一方法越来越不可行。有研究表明，水体中含有的有机毒性较高的毒性染料，如酚类物质以及一些抗生素等，且污染问题愈发严重^[3-4]。下面将针对几类典型的污染物来进行介绍。

(1)、染料

在我国染料的生产量位居首位，随着工业进程加快，染料物质已经成为了造成环境污染的主要污染物之一^[5]。染料的生产过程通常选择苯系、苯胺等物质作为原料与盐类或者金属等进行螯合，进而形成高色度、高化学需氧量的难易降解的有机废水^[6-8]。染料物质中的偶氮染料、葸醌染料对人体的危害都是极大的，轻则对皮肤组织造成损伤，重则致癌^[9]。

(2)、多环芳烃

多环芳烃(PAHs)是指例如石油中的高分子有机物经历不完全燃烧的过程中产生的挥发性碳氢化合物。由于 PAHs 对于微生物的生长具有抑制作用以及其稳定的环状结构的特点都使得该物质能广泛得存在于环境体系中，且这些稳定的性质对于该类物质的处理也变的更加得艰难。有研究表明^[10]，多环芳烃与芳香烃受体结合之后可能导致肿瘤的发生。

(3)、多氯联苯

多氯联苯(PCBs)是一类人工合成的氯代类芳香烃，这类物质因其具有耐热、耐腐蚀、难降解性等性质广泛得存在于涂料、可塑剂等生产过程中。1968 年，日本就发生了因 PCB 污染米糠油造成的“油症”使得人们开始关注其对环境造成的污染问题。由于 PCBs 的难以生化降解和难溶于水等特征，使得其在自然环境中能够稳定存在并且极易在生物体内富集，而这些物质在食物链上的传递最终导致人

体健康的受损。

1.2 高级氧化法处理有机废水

针对上述的难降解有机物，比较常采用的方法包括高级氧化法、生物降解、物理吸附絮凝作用等^[11-12]。而高级氧化技术(AOPs)作为最近几年发展迅速的一类深度氧化技术，主要原理是通过反应过程中产生强氧化剂(如羟基自由基)，这些强氧化剂可以有效得去除常规方法难以降解的有机污染物。AOPs 是通过光、电或催化剂在反应中产生氧化性极强的自由基，通过该自由基与有机物之间发生电子转移、化学键断裂等作用直至最终矿化为二氧化碳^[13]。

根据羟基自由基产生的机理，我们可以将高级氧化技术分为(类)Fenton 法、光催化氧化法、臭氧氧化法、超临界水氧化法等。下面，本文将对光催化氧化法、臭氧氧化法和超临界水氧化法进行简要的介绍。

1.2.1 臭氧氧化法

臭氧氧化法，主要是利用臭氧的强氧化性对有机废水进行降解和净化。臭氧氧化法主要应用于水的消毒以及去除水中酚类污染物质，具有良好的脱色和除臭作用。臭氧氧化的机理主要有两大途径，包括间接反应和直接反应。臭氧的直接反应为直接接触有机污染物从而与其发生反应，而间接反应则是通过臭氧分解产生羟基自由基，再通过这些高活性的羟基自由基降解废水中的有机污染物。李桂菊等^[14]在研究染料废水中的苯胺的降解效率的过程中发现，在 pH=5，反应温度 T=298.15K，臭氧投加量为 0.92mg/(L·min)的条件下，利用臭氧对苯胺进行降解，6min 时的苯胺去除率就能达到 90%。而 Turhan^[15]等在研究亚甲基蓝化学需氧量(COD)的影响因素的研究时发现，利用臭氧对亚甲基蓝进行降解，COD 可以降至 65%。由于臭氧的成本较高，对一些卤代烃类物质的去除效果较差，故出现了很多的联用技术来提高臭氧的氧化效率。如加入紫外或者双氧水等。徐泽龙^[16]等发现，在 UV-O₃ 体系中，对于偏二甲肼废水的 COD 的去除效果要远远高于单独使用 O₃ 氧化偏二甲肼。

1.2.2 超临界水氧化法

超临界水氧化技术（SCWO）降解有机污染物的机理为深度氧化作用，将有机污染物彻底氧化为二氧化碳、水和氮气等清洁产物^[17]。而超临界水的含义则是指在气压和温度达到一定值的时候，水的状态变成了气液完全交融的特殊混合状态，处于这种状态我们即称之为超临界水。超临界水具有极强的氧化能力和较广泛的融合能力，故在处理难以降解的有机物方面能达到较好的效果。Sögüt^[18]等通过研究超临界水氧化体系下染料的降解效率，发现该工艺可以在非常短的时间内使 COD 降低了 98.52%。但是超临界水氧化技术也存在着一些问题，如由酸引起的严重的反应器腐蚀问题，在超临界温度下沉淀盐导致的反应器堵塞问题，所以该技术并未能成为主流的处理技术^[19]。

1.2.3 Fenton 氧化法

Fenton 法是一类用 Fenton 试剂降解难降解有机污染的高级氧化法。Fenton 试剂为亚铁离子与过氧化氢的混合试剂，在氧化有机物的反应过程中，铁离子通过催化过氧化氢产生大量高反应活性的羟基自由基。通常，为了进一步提高 Fenton 法的降解效率，人们会引入其他反应条件，如将紫外光等引入了 Fenton 试剂中，与传统的 Fenton 法相比，复合体系的去除率整体增高了很多。王孝等^[20]人研究 Fenton 法处理炼油废液时发现，在酸性条件下投加 30% 的过氧化氢 4ml/L 以及 0.6g/L 的亚铁离子，炼油废液的 COD 可以降解 85%。段云敏^[21]等在研究日光与 Fenton 法联用对采油废水的降解效果中发现，当日光作用与 Fenton 试剂时，能够增加普通 Fenton 的去除效率，其原因是有机废水中的芳香族化合物可在反应中转化为一类光敏性物质，在可见光的作用下能产生更多的活性氧促进氧化反应进程。

1.2.4 光催化氧化法

光催化氧化法是一种在可见光或者紫外光的作用下使有机物发生降解的高级氧化法。光催化反应的特点是反应条件较为温和，所以目前该技术的应用较为广泛。近些年来，单独的紫外光照降解有机物以及与其他氧化技术相结合的方法被广泛得认为在环境治理方面具有很大的潜力^[22]。相较于其他的高级氧化法，光催化氧化具有反应条件较为温和、能耗较低等优势，并且，由于是由光照激发产生

的强氧化性自由基，所以又可以降低化学反应中出现二次污染物的几率^[23]。黄思远等^[24]在 UV-H₂O₂ 体系中降解焦化废水中的氰化物，研究发现，在碱性环境下反应 30min 后，在复合体系中，氰化物的去除率能达到 80%。Terracciano 等^[25]在研究 UV-H₂O₂ 对有机废水中 NTO 降解效果的研究中发现，在酸性条件下通过 UV 光照双氧水联用的方法成功去除了 NTO，并且最终将其完全矿化为二氧化碳。

1.3 UV 法处理有机废水

基于紫外线辐射的处理工艺已在若干研究中作为含有有机污染物的废水的可行处理选择，这是由于其多功能性和小占地面积的特点^[26]。这些处理工艺包括紫外线照射直接，间接或与其他处理过程结合产生污染物的降解。直接光解可以应用于通过吸收来自 UV 辐射的能量直接激发的化合物。或者利用合适的催化剂（光催化剂）的产生活性自由基（主要是羟基自由基），其可以降解大多数有机化合物^[27-28]。另一方面，紫外线辐射可以与其他处理（主要是物理-化学过程）结合使用，目的是避免形成稳定的降解产物或比母体化合物毒性更大的物种^[29-30]。

紫外线照射降解水介质中农用化学品已经成为一个快速发展的研究领域。根据 Pinna 和 Pusino^[31]的研究，辐射的类型会影响去除率。针对辐射源的不同选择，如 UVA、UVB、UVC 或太阳辐射，以便对含有农用化学品的水进行处理。除此之外，光照强度的影响也会影响光降解的性能。因此，Gilliard 等人^[32]证明了光照强度的增强会使得有机污染物降解效率的增强。该研究中采用两种功率(15W 和 40W)的低压 Hg-UVC 灯分别在 90min 和 60min 内降解除草剂 2,4-二氯苯氧基乙酸，光照强度越高，则 2,4-二氯苯氧基乙酸的降解效率越高。Pareja 等^[33]也发现了类似的结果。在除草剂 Quinclorac 的光解降解中，他们报道，在光解 10 小时后(UVB / UVC 1100W Xe 弧光灯)，除草剂浓度分别在 250 和 700W / m² 下降 26% 和 54%。

1.4 H₂O₂ 法处理有机废水

在污水处理的过程中，既要保证氧化剂具有较强的氧化性来降解水体中的污染物，还要保证二次污染物的尽可能少。而过氧化氢 (H₂O₂) 作为一种强氧化剂，其氧化还原电位为 1.77V，近几年来受到了越来越多的关注。目前多为通过其他氧化剂或者触媒来与其进行联用，催化过氧化氢产生大量的羟基自由基 (2.8V) 来高效、无选择性得降解大多数难降解的有机污染物。与过氧化氢联用的常见高

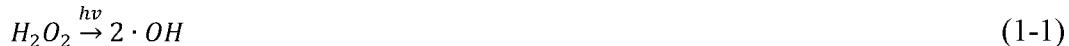
级氧化方法包括 UV-H₂O₂、O₃-H₂O₂ 等^[34-35]。

1.5 UV-H₂O₂ 复合法处理有机废水

1.5.1 UV-H₂O₂ 法氧化降解有机物的机理

UV-H₂O₂ 复合法属光催化氧化法，是高级氧化技术的一种。在其氧化过程中，有机物的降解过程通常两个氧化历程：接受紫外照射的直接光解和过氧化氢被激发产生羟基自由基(OH·)的间接光解，这通常可以有效得氧化和矿化大多数有机污染物^[36]。过氧化氢被紫外光激发可产生 OH·，OH·在水中表现的氧化还原电位为 2.80 V，高于 O₃(1.77V)、ClO₂(1.50V)、H₂O₂(1.776V)等常见的强氧化剂^[37]。

紫外光激发双氧水产生羟基自由基的反应过程可用公式(1-1)~(1-3)来表示：



有研究表明，UV-H₂O₂ 体系降解有机物的方法主要为脱氢、电子转移和亲电加成三类，其中占主要地位的是脱氢反应^[38]。

UV-H₂O₂ 工艺相较于其他高级氧化技术具有以下几个优势：在处理出液中不会形成污泥；反应条件温和，可以在常温条件下进行反应；反应过程中所形成的氧气也可进一步用于好氧生物降解过程^[39]。用紫外辐射激发过氧化氢产生羟基自由基的方法已经广泛运用于有色废水的处理当中。单独紫外光照射也可以破坏一些化学键并产生氧化性自由基来攻击和降解有机物分子，但是这种分解速率通常较低，与单独紫外光照射相比，UV-H₂O₂ 法的最大优势就是羟基自由基的生成速率明显提高，这些羟基自由基可以快速得、非选择性得与多种有机污染物反应，并达到最终矿化^[40]。

1.5.2 反应条件对 UV-H₂O₂ 法氧化降解有机物的影响

(1)、紫外辐射强度

大量的研究表明，在 UV-H₂O₂ 体系中，有机物的去除降解效率与光照强度具有相关关系。员建等^[41]在研究 UV-H₂O₂ 联用降解氯消毒副产物 TCM 的研究时发现紫外光照的强度与 TCM 的去除效率呈正相关，有机污染物的降解效率随着光照

强度的增强而增强。Haji S 等^[42]通过改变 UV 与溶液表面的距离而来改变到达溶液表明的紫外光照强度，而结果也表明，羟基自由基的产生速率也随着光照强度的增加而增加。Xu B 等^[43]在 UV-H₂O₂ 光化学降解邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的研究中通过改变紫外辐射强度来探究 DEP 的降解效率，结果表明随着紫外辐射强度的增加，DEP 的去除率也稳定增加，40min 时去除率的增幅达到了 47%。

(2)、紫外波长

研究表明，有机污染物在暴露于波长小于 380nm 的溶液中时，H₂O₂ 会引起羟基自由基的反应^[44]。大量研究表明，灯在紫外波长为 254nm 时，UV- H₂O₂ 降解有机污染物可以达到较好的效果。Justo A 等^[45]在研究 254nm 紫外光照条件下，对比臭氧体系和 UV- H₂O₂ 体系处理阿替洛尔、可待因等药物的去除百分比，结果发现 UV- H₂O₂ 的去除效果要更优。Lopez A^[46]在研究两种医药中间体 (MMTD-Me 和 MMTD) 时采用 254nm 的紫外辐射对其进行降解，结果表明 UV-H₂O₂ 体系能够有效地降解有机物。Reddy 和 Kim^[26]在经过细致的书目研究后声称紫外线辐射波长应低于 310nm 以增强 H₂O₂ 的分解。

(3)、过氧化氢投加量

过氧化氢是羟基自由基的重要来源，由公式 (1-1) 可以看出，过氧化氢的投加量很大程度上决定了羟基自由基的产出量，即影响着 UV-H₂O₂ 体系降解有机物的效率和降解速率。有研究表明，在 UV-H₂O₂ 降解染料废水的过程中，初始投加的过氧化氢对羟基自由基的生成起着至关重要的作用^[47]。一定范围内，双氧水的投加量与所产生的羟基自由基呈正相关，产生的羟基自由基越多，则反应的效率越高。但是由公式 (1-2) 可知，双氧水也会消耗羟基自由基，因此，对双氧水投加量的讨论是很有必要的。罗从伟等^[48]在研究 UV-H₂O₂ 复合氧化法降解三氯生时发现，当投双氧水投加量大于 1mmol/L 的时候，三氯生的降解速率与投加量成反比，而当双氧水投加量小于 1mmol/L 时，羟基自由基降解三氯生的速率与双氧水投加量呈正比。而且由于双氧水对光能的竞争作用，导致紫外光解污染物的速率与双氧水投加量成正比。

(4)、反应温度

预计温度升高有利于 AOPs 过程中羟基自由基的大量生成^[49]。从动力学角度来分析 UV-H₂O₂ 体系降解有机污染物的反应：温度升高有利于分子运动加速，故可以增强过氧化氢的活性，最终的结果为利于羟基自由基的产出。但是温度过高

也会造成过氧化氢的分解。Bensalah^[50]等在研究的过程中发现，温度低于 25℃可能会降低量子产率，降低了光分解速率，而高于 25℃则会导致反应成本的增加，故建议使用 25 摄氏度作为羟基自由基产出的最适条件。

(5)、pH

通过阅读大量文献可知，pH 对于 UV-H₂O₂ 体系中有机污染物的降解和矿化效率有着很大的影响^[51-52]。一般来说，酸性反应条件有利于促进过氧化氢在紫外光照下的降解，且碱性环境会造成过氧化氢自身分解速率的增快，生成的羟基自由基较易失活^[53-54]。有研究表明，在处理制药废水的过程中，最佳 pH 值为 5^[55]。Santos^[56]等人关于 UV-H₂O₂ 降解抗生素诺佛沙星的研究中发现，在酸性条件下 (pH=2,3) 达到最佳降解效率的时间最短，反应 60min 后，诺佛沙星的降解率达到了 60% 矿化程度为 32%。姚琨^[57]等人在探究 UV- H₂O₂ 体系对于水体中萘普生降解效果的研究中发现，pH 对于降解效率有着直接影响，在 pH=4 的反应条件下，由 120W 梅灯照射 50min 后，萘普生的降解率最佳，可以达到 99%。

1.6 定量构效关系

定量构效关系 (QSAR) 近几年来发展迅速，被广泛应用于有机污染物或者药物的生物毒性、致癌性等预测，通过建立物质活性与描述其分子特定结构的化学参数之间的数学模型，能够有效地预测未经过实验检测的化学物质的理化性质，还能帮助我们更好地验证和解释反应机理^[58-61]。

1.6.1 QSAR 模型的建立方法

在实际应用中，通常使用多元线性回归(MLR)和偏最小二乘(PLS)回归分析来建立 QSAR 模型，而偏最小二乘回归分析是在保证自变量和因变量的主成分相关关系最大的前提下对变量矩阵进行降维、压缩。这种方法通常比较难以解释和理解，因此在通常情况下，QSAR 模型的建立会选用多元线性回归的方法^[62]。RenataBujak 等^[63]通过多元线性回归的方法建立 QSAR 模型用于预测化合物的血脑屏障(BBB)的渗透性，而 Dolezal 等^[64]通过 MLR 的方法建立 QSAR 模型，研究了 49 种等位水杨酰胺衍生物分子结构与生物活性之间的关系。

1.6.2 QSAR 模型的验证和筛选

QSAR 模型建立出来之后，需要对其进行筛选和验证，针对其预测能力和稳健性进行一系列的评估。通常一个严格的 QSAR 模型的验证包括内外部验证。内部验证的方法包括留一法、留 N 法、y 随机验证等^[65-66]。对于一个通过 MLR 方法建立得出的 QSAR 模型，我们需要对其拟合度进行判断，标准估计误差（SD）和相关系数平方（R²）是其中最为重要的两个评估指标。对于拟合度较好的模型需要满足 R²>0.6，SD 值越低代表拟合度越好。而外部检验主要是要对模型的稳健性进行评估，通常我们将数据拆成训练集（Training Set）和测试集（Test Set），用测试集来对模型进行验证^[67]。

1.7 研究意义及内容

1.7.1 研究意义

对于排放污水中污染物种类和数量的不断递增的现状，使得分析测定以及处理有机污染物的单一方法越来越不可行。UV-H₂O₂ 作为一种经济有效得去除有机污染的组合方法，越来越被人们所关注。目前很多研究都是围绕 UV-H₂O₂ 体系针对某些特定物质降解效率以及和其他组合工艺对比的研究，将其与量子化学相结合的系统研究还比较少。如果要研究该体系内活性数据与物质结构之间的相关关系，则对反应体系中有机物的降解效率的研究就必不可少。而通过建立 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下关于有机物去除速率和这些物质的量化参数关系的 QSAR 模型去探究其量子化学层面的反应机理，对我们进一步了解该体系下反应的反应机理以及对新兴污染物质的物理、化学相关的活性参数的预测具有现实意义。

1.7.2 研究内容

(1) 一定条件下 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下降解有机物的效率和动力学研究

根据文献资料，确定有机物在 UV-H₂O₂、UV、H₂O₂ 三个体系下的反应的条件，进行有机物的氧化实验。选取最佳的反应条件下，同一温度，pH 条件下选取特定的时间梯度进行取样分析反应过程中有机物色度和 TOC，计算以色度和 TOC

分别表征的有机物在三种氧化体系下的去除效率，通过一级反应动力学方程对氧化初始阶段的反应速率常数进行拟合。

(2) 20 种有机物的 18 种量化参数的计算及其与拟一级反应动力学常数的相关性分析

通过 Gaussian 09 和 Material Studio 7.0 计算 20 种有机物的 18 种量化参数，结合实验研究得到的伪一级动力学常数，分析所得有机物的量化参数和伪一级动力学常数之间的相关性。

(3) UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 氧化有机物的 QSAR 模型研究

通过多元逐步线性回归法对三种氧化体系下有机物降解的 QSAR 模型进行构建，运用的内、外部检验对得到模型进行稳健性和外推性测试，通过分析有机物的物质结构对反应机理进行解释和推测。

1.7.3 技术路线

本研究的技术路线图如图 1-1。

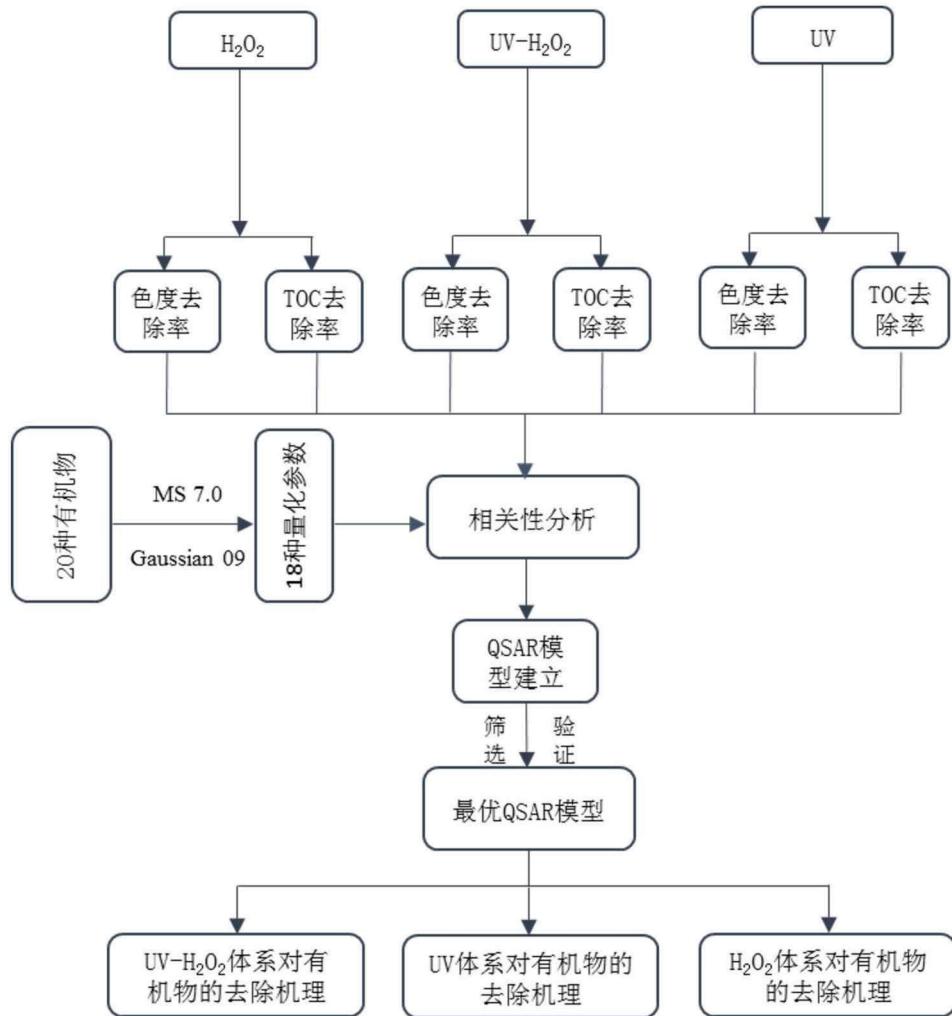


图 1-1 技术路线图
Fig.1-1 Diagram of technology roadmap

第二章 实验材料与分析方法

2.1 实验装置系统

反应器为一个长×宽×高=50×8.5×15.8(单位: cm)的铁质长方体反应容器, 顶盖处装有长 38cm、光照强度为 147uw/cm^2 的紫外灯, 内部放置有两个长×宽×高=12×4.8×8(单位: cm)的石英玻璃容器, 顶部装有紫外灯。反应溶液和双氧水在石英玻璃容器中反应, 反应出液通过紫外分光光度计和 TOC 测定仪分别测定其吸光度和总有机碳。实验装置如图 2-1 所示。

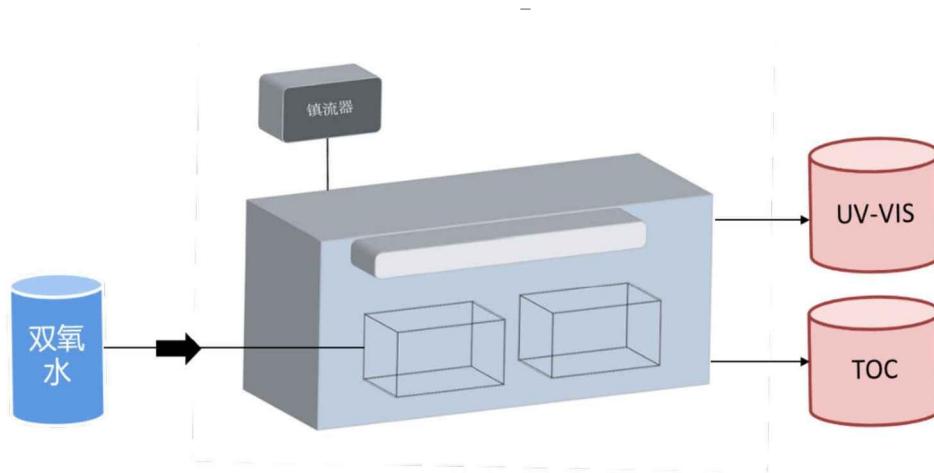


图 2-1 反应装置示意图
Fig.2-1 Diagram of reactor

2.2 实验试剂与仪器

本论文研究所用试剂为: 20 种有机物、过氧化氢、硫酸和氢氧化钠, 试剂的等级为分析纯。20 种有机物的相关信息见表 2-1。

表 2-1 实验所用物质及其相关参数
Table 2-1 Substances used in experiment and some related parameters

试剂	CAS 号	浓度 (mg/L)	纯度	生产厂家
碘化钾 (Potassium iodide)	7681-11-0		AR	国药
硫酸 (Sulfuric Acid)	7664-93-9		AR	国药
氢氧化钠 (Sodium hydroxide)	1310-73-2		AR	国药
30%过氧化氢 (30% Sodium hydroxide)	7722-84-1		GR	国药
橙黄 G (Orange G)	1936-15-8	100	BS	国药
靛蓝 (Indigo)	482-89-3	100	AR	阿拉丁
铬兰黑 R (Mordant Black 17)	2538-85-4	100	AR	国药
甲酚红 (Cresol Red)	1733-12-6	100	AR	阿拉丁
甲基橙 (Methyl Orange)	547-58-0	100	AR	国药
间甲酚紫 (m-Cresol purple)	2303-01-7	100	AR	国药
碱性品红 (Fuchsin Basic)	632-99-5	100	AR	国药
亚甲基蓝 (Methylene Blue)	122965-43-9	100	Ind	国药
皂黄 (Metanil Yellow)	587-98-4	100	AR	国药
结晶紫 (Crystal Violet)	548-62-9	100	AR	国药
天青 B (Azure B)	531-55-5	100	AR	国药
VC (Vitamin C)	50-81-7	100	AR	萨恩
2-硝基苯胺 (2-Nitroaniline)	88-74-4	100	AR	国药
2,4-二硝基苯肼 (DNP)	119-26-6	100	AR	阿拉丁
对硝基苯酚 (4-Nitrophenol)	100-02-7	100	AR	国药
3,5-二硝基水杨酸 (3,5-Dinitrosalicylic Acid)	609-99-4	100	99%	国药
水杨酸 (Salicylic Acid)	69-72-7	100	≥99.5%	国药
邻苯二酚 (1,2-Benzenediol)	120-80-9	100	AR	泰坦科技
对苯二酚 (1,3-Benzenediol)	123-31-9	100	AR	麦克林
间苯二酚 (1,4-Benzenediol)	108-46-3	100	AR	麦克林

实验所用到的仪器主要有精密电子天平、pH 计等，具体的仪器参数见图表 2-2。

表 2-2 实验仪器及其相关信息
Table 2-1 Experimental apparatus used in experiment and some related imformation

仪器名称	型号	厂家
电子天平	FA1104A	上海精天
六联磁力搅拌器	HJ-6A	美国 DENVER
总有机碳分析仪	multi-N/C 3100	德国耶拿
紫外分光光度计	UV-1600	上海美普达
超声清洗机	PS-40L	深圳深华泰设备
恒温鼓风干燥箱	DHG-9053A	上海一恒科学仪器

2.3 实验方法

在 $\text{pH}=4\pm0.1$, $298\pm1\text{K}$ 的反应条件下, 搅拌溶解配制浓度为 100mg/L 的有机物溶液, 将完全溶解后的有机物溶液移至石英长方体敞口玻璃器皿中, 加入 $8\text{mL/L H}_2\text{O}_2$ 。 H_2O_2 与有机物溶液充分、均匀接触, 并接受紫外光连续照射 60min , 并在反应进行 0min 、 0.5min 、 2min 、 5min 、 10min 、 30min 和 60min 时分别取样测量其吸光度, 并将溶液稀释 5 倍用 TOC 测定仪进行总有机碳测定。本实验在相同条件下进行三组平行实验, 取三次实验的平均值作为有机物实验测得的最终浓度。

2.4 量化参数的计算方法

本实验选取 20 种有机物, 通过有机物分子的结构式通过 Gaussian 09 来进行优化并进行计算(B3LYP 法, 6-311G 基组)。从 Gaussian 09 可以输出大量的分子结构描述符, 包括偶极矩 μ 、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 等。而键级 (BO) 和一系列的福井指数则由 Material Studio 7.0(MS 7.0)计算得到, 方法为利用 DMol³ 模块、梯度近似法 (GGA), DNP3.5 基组进行计算。

第三章 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法氧化有机物的动力学分析

目前关于讨论 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 氧化法的研究主要是对于特定物质的处理效果或者与其他联用工艺的对比研究上面。对于在这三个体系中有机物的降解速率与其物质结构之间的相关性研究比较少，而建立降解速率与结构参数的相关关系则需要对研究有机物的去除率以及动力学进行探究。因此，本章研究了在特定反应条件下(298±1K、pH=4±0.1、紫外波长 254nm)，UV-H₂O₂ 复合体系和 UV 体系中的 20 种物质的色度去除率和 TOC 去除率，拟合得到了反应初期的动力学参数，并且对反应动力学常数进行数据分析。

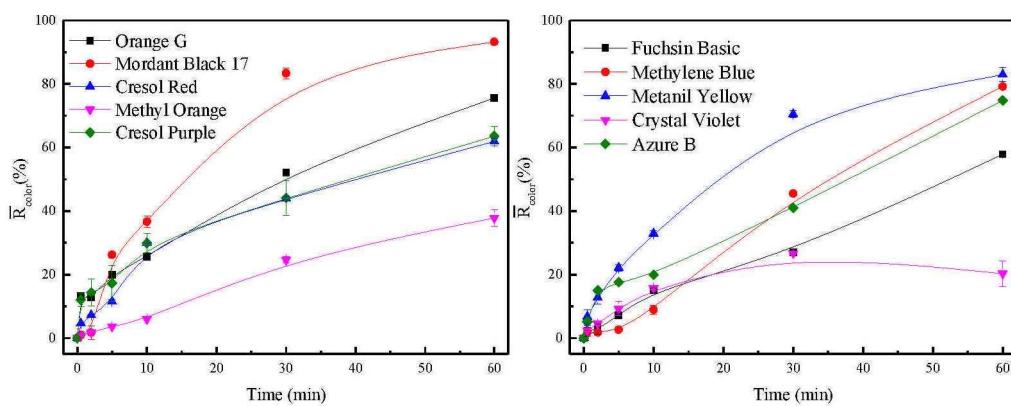
3.1 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的色度去除率分析及动力学拟合

3.1.1 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的色度去除率研究

本实验研究了在 298±1K、pH=4±0.1 的条件下 20 种有机化合物的色度去除率，并做了三组平行实验。根据朗伯比定律 $A=\epsilon bc$ 可知，在某处特定波长的吸光度 A 与有机物的浓度成正比。故可用吸光度来表征有机物的浓度。推出色度去除率的计算公式如下：

$$R_{color} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3-1)$$

式中的 R_{color} 为反应进行到时刻的物质去除率； A_0 为有机物原液在最大波长处的吸光度， A_t 为有机物在反应进行到 t 时刻时，在最大吸收波长处的吸光度。取三次平行实验的平均值作为实验色度的去除率 \bar{R}_{color} 。



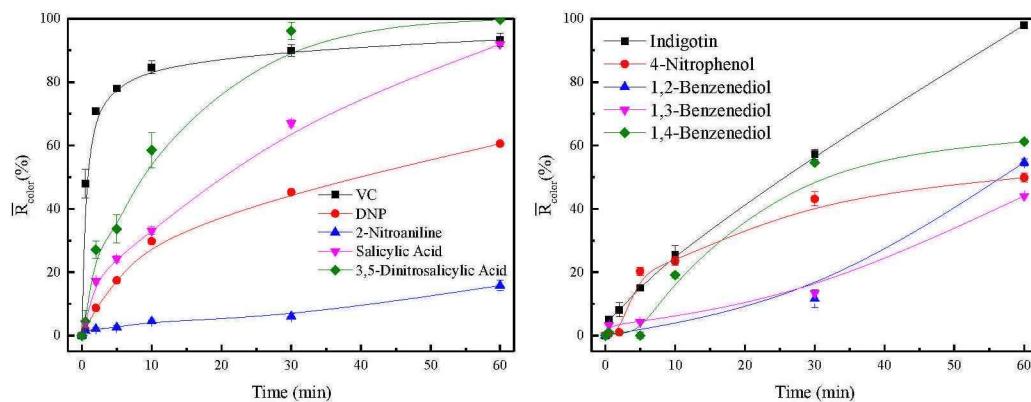
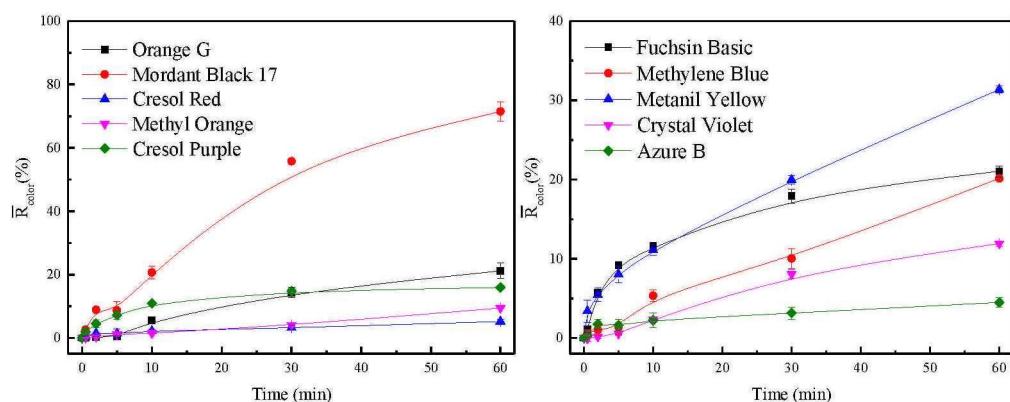


图 3-1 UV- H_2O_2 体系下有机物色度去除率对比图
Fig. 3-1 The removal rate of organic compounds under UV/ H_2O_2 process

从图 3-1 中可以得出，在温度 $298\pm1\text{K}$ 、 $\text{pH}=4\pm0.1$ 的条件下，大部分有机物在反应进行到 60min 的时候去除率基本上可以达到 50% 以上，部分有机物（如铬蓝黑 R 和靛蓝）的色度去除率几乎达到了 100%。也有一些物质的去除率相对较低，如甲基橙和邻硝基苯胺。这是由于这些物质的结构相对比较稳定，化学键较难被破坏，所以去除的效果不甚明显。从图中可以发现降解效果最为显著的是 VC，这是由于 VC 在水溶液中不稳定，受到外界的光、热等环境因素影响会加速其氧化速率，使得其很容易被氧化转化为脱氢抗坏血酸^[68]。反应去除率最低的是邻硝基苯胺，这是由于邻硝基苯胺结构中含有苯环和胺基，性质稳定，不易被降解。

为了对比复合体系和 UV、 H_2O_2 体系的去除率，本实验还研究了相同反应条件下的单独 UV 光照体系下和单独双氧水体系下的有机物去除率，如图 3-2 和图 3-3。



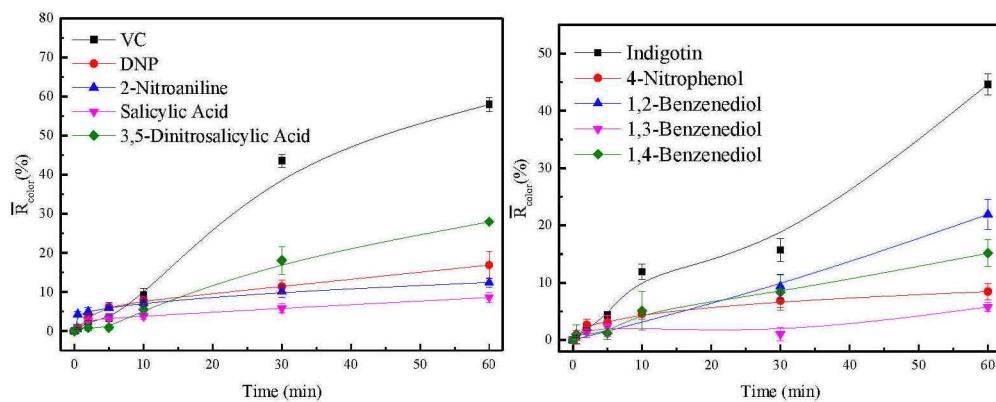


图 3-2 UV 体系下有机物色度去除率对比图
Fig.3-2 Diagram of organic compounds removal rate under UV process

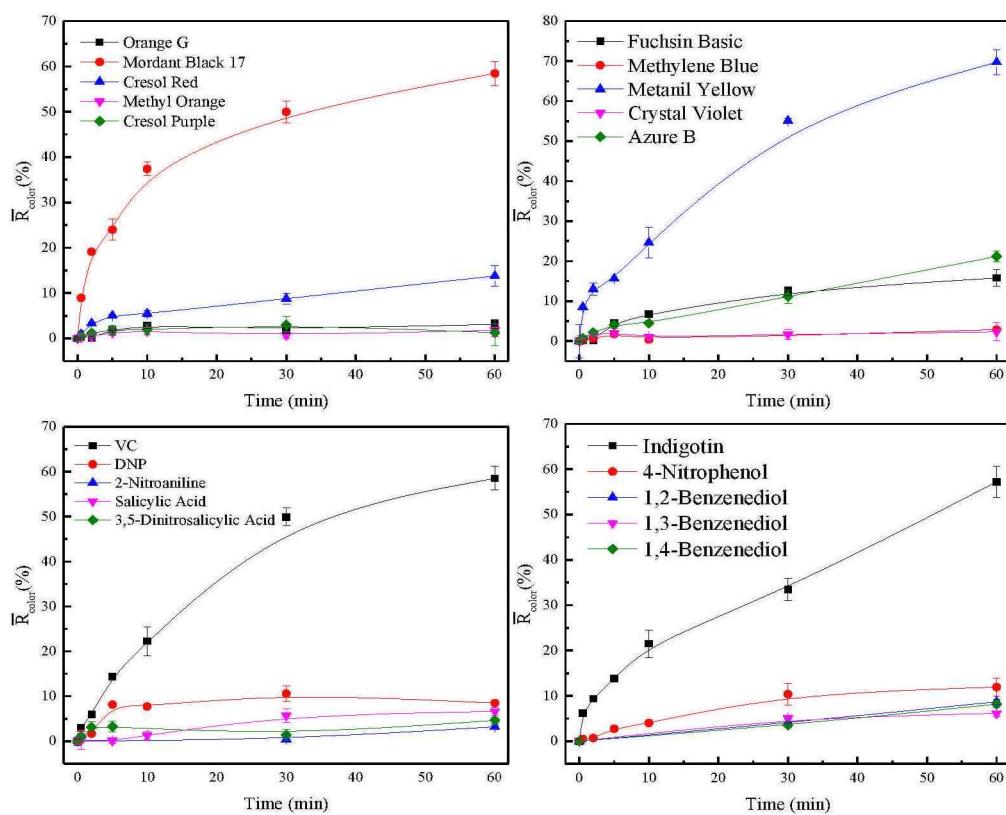


图 3-3 H₂O₂ 体系下有机物色度去除率对比图
Fig.3-3 Diagram of organic compounds removal rate under H₂O₂ process

分析数据可得，这 20 种有机物在 UV-H₂O₂ 体系中反应到 60min 时的色度平均去除率为 65.83%，在 UV 和 H₂O₂ 氧化体系中反应到 60min 时的有机物色度平均去除率为 21.6% 和 18.2%，可以看出，UV 和双氧水进行联用降解有机物具有协同效应。对比图 3-1、3-2 和 3-3 可发现，所有物质的降解率都得到了不同程度的提高，增长最明显的物质为水杨酸，在复合体系中的去除率达到了 91%，而在 UV

和 H₂O₂ 氧化体系中的去除率仅为 8.2% 和 6.4%。这是由于紫外光激发 H₂O₂ 光解产生大量的羟基自由基(OH·)，这些 OH· 在水中表现出的高氧化还原电位(2.80V)能够氧化大部分的有机污染物。在其他一些人的研究中，我们也可以得出相似的结论。夏萍，张东等^[69]关于阿特拉津的去除研究表明，在 UV-H₂O₂ 体系下，阿特拉津的去除率比单独使用 UV 光照提高了 10%。Daneshvar 等^[70]关于罗丹明 B 在 UV-H₂O₂ 体系下的去除效率研究表明，复合体系比单独 UV 光照降解染料的去除效率显著增加。

3.1.2 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的动力学研究

反应动力学研究的主要是一般化学反应速率以及相关影响因素，而一个具有代表性的动力学模型应该能够描述有机污染物的降解变化过程，该模型需要精确地了解降解途径和反应速率常数，这些常数与羟基自由基和相关污染物的相互作用有关^[71-72]。付永胜^[73]等人研究了三氯生在 UV-H₂O₂ 体系中的降解效果，发现其在单独的紫外光照射以及 UV-H₂O₂ 复合体系下的降解过程都遵循伪一级反应动力学。陈琳^[74]等人研究在 UV-H₂O₂ 复合体系下对对氯苯酚废水降解的反应动力学，在反应中加入了过量的 H₂O₂，得出结论认为对氯苯酚的降解反应符合拟一级动力学方程。

有机物光氧化降解反应动力学常用伪一级反应动力学方程描述，如式(3-2)所示^[75]。

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -kt \quad (3-2)$$

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = K_{color} \quad (3-3)$$

式中，t(min)为反应时间，c_t、c₀ 分别为反应进行到 t 时和反应刚开始时候的有机物质量浓度(mg/L)，取三组实验的平均值作为实验测得的浓度 \bar{c}_t 、 \bar{c}_0 ，k 为伪一级动力学反应常数，h⁻¹。本研究中有机物浓度以吸光度形式表示，对公式(2)进行变形，可得到公式(3-3)。并且以 $\ln(A_0/A_t)$ 为纵坐标，以时间为横坐标作图。伪一级动力学常数即作图所得到的斜率乘以 60，即 K_{color}。如图 3-3。利用同样的方法拟合在 UV 光照体系以及单独双氧水体系的动力学常数，如图 3-4 和图 3-5。表 3-1 为三个氧化体系中拟合计算所得到的 lnK_{color} 值。

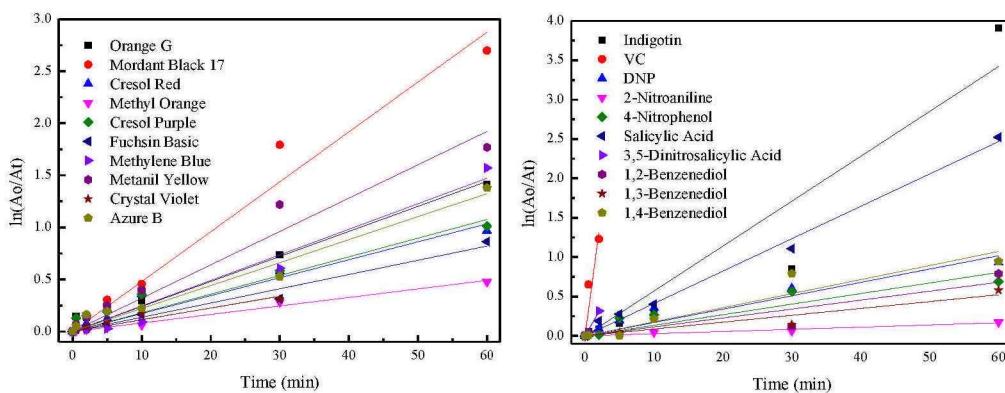


图 3-4 UV-H₂O₂ 体系下有机物的动力学常数 K_{color}
Fig.3-4 Diagram of K_{color} of organic compounds under UV-H₂O₂ process

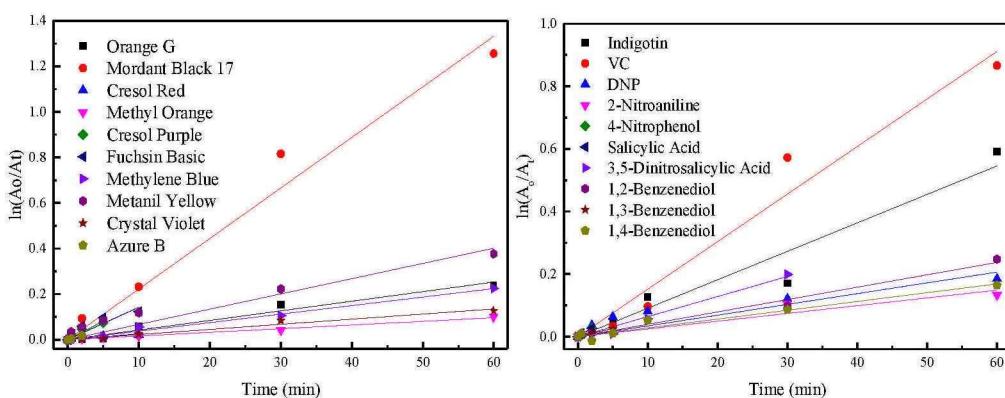


图 3-5 UV 体系下有机物的动力学常数
Fig.3-5 Diagram of Diagram of kinetic constants of organic compounds under UV process

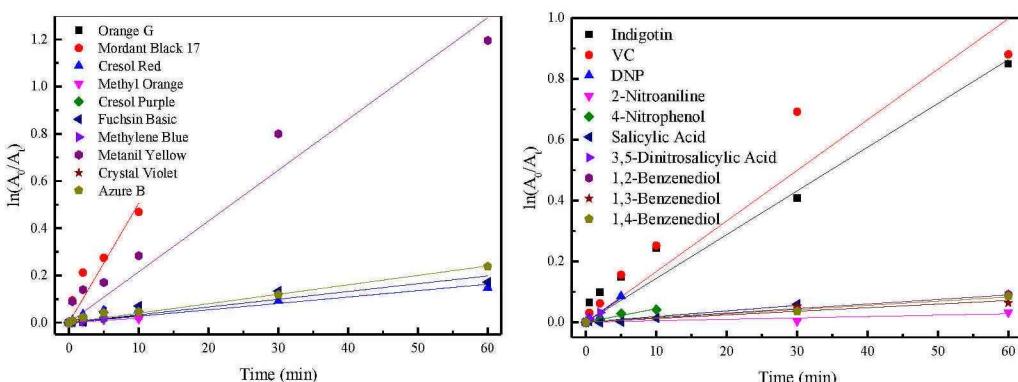


图 3-6 H₂O₂ 体系下有机物的动力学常数
Fig.3-6 Diagram of Diagram of kinetic constants of organic compounds under H₂O₂ process

表 3-1 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下的 lnK_{color}
Table 3-1 lnK_{color} of organic compounds under UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ process

No	Organics Compounds	UV-H ₂ O ₂	UV	H ₂ O ₂
		lnK _{color}		
1	(橙黄 G) Orange G	0.356	-1.378	-1.715
2	(铬蓝黑 R) Mordant Black 17	1.056	0.287	1.109
3	(甲酚红) Cresol Red	0.031	-1.938	-1.820
4	(甲基橙) Methyl Orange	-0.747	-2.343	-2.226
5	(间甲酚紫) m-Cresol Purple	0.071	-0.028	-1.402
6	(碱性品红) Fuchsin Basic	-0.196	-0.16	-1.619
7	(亚甲基蓝) Methylene Blue	0.385	-1.505	-1.532
8	(早黄) Metanil Yellow	0.652	-0.911	0.255
9	(结晶紫) Crystal Violet	-0.389	-2.025	-0.639
10	(天青 B) Azure B	0.282	-0.639	-1.427
11	(2,4-二硝基苯肼) DNP	0.020	-1.590	-0.053
12	(维他命 C) VC	3.672	-0.092	-0.004
13	(水杨酸) Salicylic Acid	0.903	-0.167	-2.226
14	(3,5-二硝基水杨酸) 3,5-Dinitrosalicylic Acid	2.220	-0.957	-0.035
15	(靛蓝) Indigotin	1.230	-0.605	-0.146
16	(邻硝基苯胺) 2-Nitroaniline	-1.784	-1.897	-3.507
17	(对硝基苯酚) 4-Nitrophenol	-0.218	-0.226	-1.332
18	(邻苯二酚) 1,2-Benzenediol	-0.380	-1.427	-3.507
19	(间苯二酚) 1,3-Benzenediol	-0.650	-1.146	-3.681
20	(对苯二酚) 1,4-Benzenediol	0.071	-1.784	-3.730

从表 3-1 可以看出, 在 UV-H₂O₂ 复合体系中, VC 的 lnK_{color} 值最大, 有 3.672min⁻¹, 甲基橙的 lnK_{color} 值最小, 仅为 -0.747min⁻¹, K 值的跨度非常广, 说明实验选取的有机物较为多样。继续对比三个体系观察可得, 几乎所有物质在复合体系中的降解速率都要高于单独紫外光照和单独投加双氧水的体系, 这也与事实相符。

lnK_{color} 在复合体系中的值都要大于在单独光照和单独投加双氧水体系中的值, 如 3,5-二硝基水杨酸的 lnK_{color} 值从单独 UV 光照的 -0.957min⁻¹ 和单独投加双氧水的 -0.035min⁻¹ 增长到了 2.220min⁻¹, VC 的 lnK_{color} 值在复合体系中达到了 3.672min⁻¹, 相较于 UV 体系的 -0.092min⁻¹ 和双氧水体系的 -0.004min⁻¹ 有了显著增高, 说明在加入了双氧水之后, UV 激发双氧水产生的大量羟基自由基对这两种物质的去除效果十分显著, 反应速率增长迅速。而有些物质, 如邻硝基苯胺和对硝基苯酚, 他们的 lnK_{color} 值在光催化体系中的差异很小, 几乎没有太大改变, 说明这些物质在加入双氧水之后的反应速率并没有太多的增长, 复合体系对这类物质的降解并没有很大的改变, 而对比双氧水体系, 可以发现光催化反应体系的反应速率比双氧

水都要高很多，说明双氧水的降解效果最差，这和之前去除率的结果是一致的。而碱性品红的 $\ln K_{color}$ 值在 UV-H₂O₂ 和 UV 两个氧化体系中相差不大，其单独光照体系的反应速率相比复合体系要略大一些，这可能是由于 pH 值对于氧化反应的影响以及中间产物的吸收峰对于实验读取数值的影响。

3.2 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的 TOC 去除率分析及动力学拟合

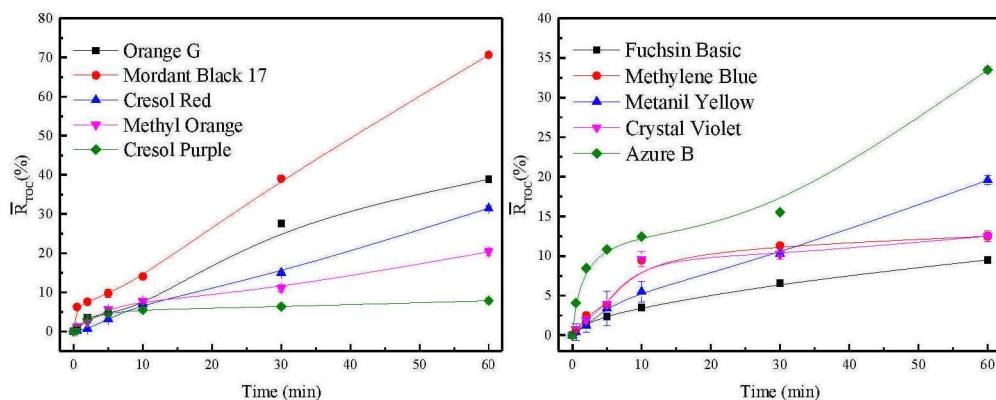
3.2.1 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的 TOC 去除率研究

总有机碳(TOC)是表征水体中有机物含量的综合性指标，以碳的数量来表示水中的有机物总量^[76]。由于 TOC 测定的原理是将有机物完全燃烧生成二氧化碳和水等物质，因此可以将有机物完全氧化，更能直观得表示有机物的总量。本实验将 20 种有机物在反应 0min、0.5min、2min、5min、10min、30min 以及 60min 取的样品稀释 5 倍，放入总有机碳测定仪中进行测定。

TOC 去除率的计算公式如下：

$$R_{TOC} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3-4)$$

其中， C_0 为有机物原液的 TOC 值， C_t 为有机物反应到 t 时刻的溶液 TOC 值，由公式(4)计算可得 R_{TOC} ，以三组实验的平均值作为实验所得的平均去除率 \bar{R}_{TOC} 。以时间 T(min)为横坐标， $\bar{R}_{TOC}(\%)$ 为纵坐标作图 3-7。



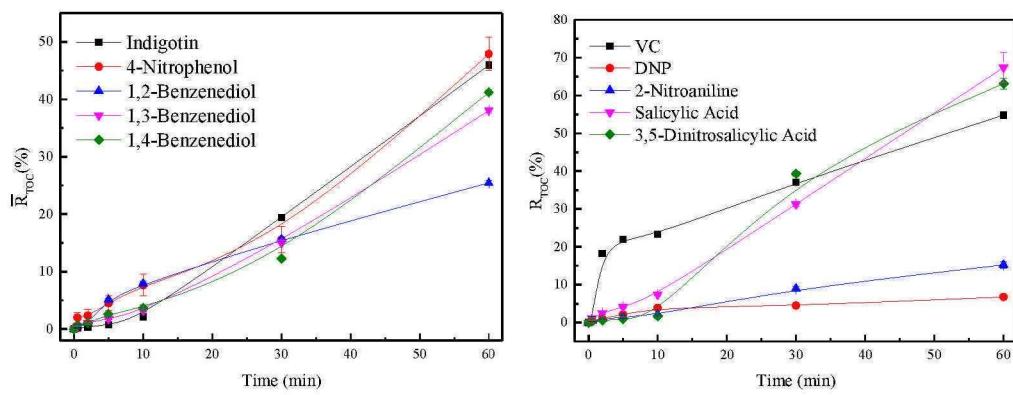


图 3-7 UV-H₂O₂ 体系下有机物 TOC 去除率对比图
 Fig.3-7 Diagram of TOC removal rate of organic compounds under UV/H₂O₂ process

并用同样的方法作单独 UV 体系下的 20 种有机物的 TOC 去除率对比图, 如图 3-8。

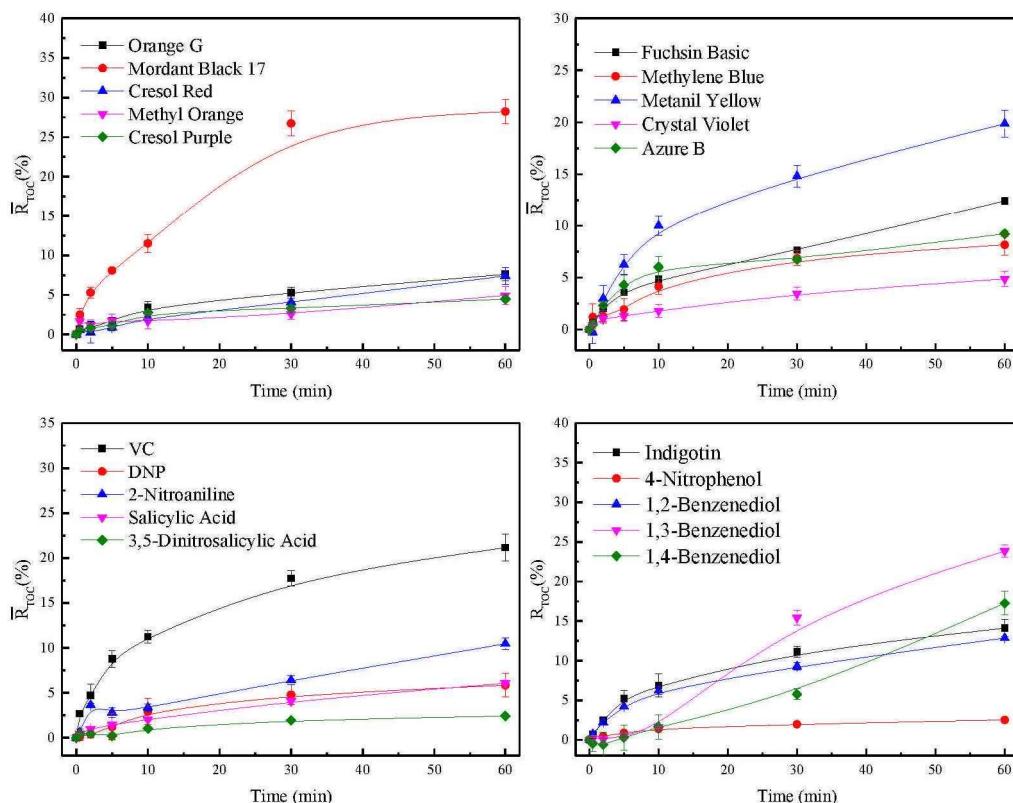
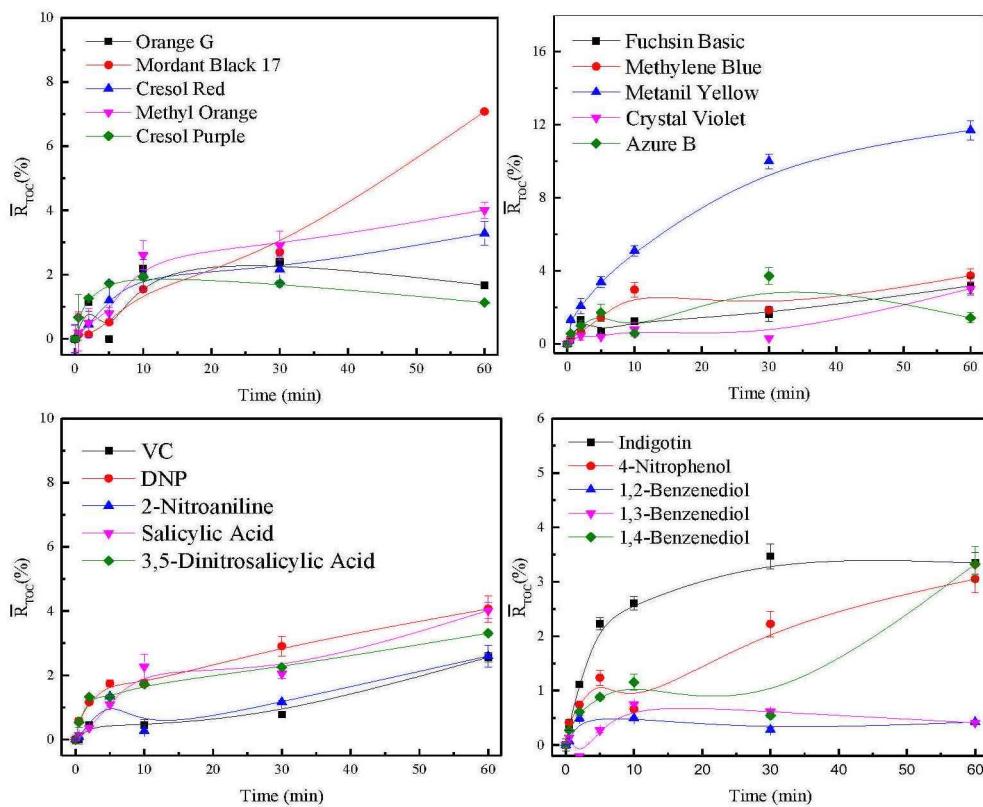


图 3-8 UV 体系下有机物 TOC 去除率对比图
 Fig.3-8 Diagram of TOC removal rate of organic compounds under UV process

图 3-9 H_2O_2 体系下有机物 TOC 去除率对比图Fig.3-9 Diagram of TOC removal rate of organic compounds under H_2O_2 process

由图 3-7 可以看出，在 UV- H_2O_2 体系中，TOC 去除率最高的物质为铬蓝黑 R 和水杨酸，60min 时候的去除率可以分别达到 71% 和 67%，去除率最低的物质为邻硝基苯胺，60min 时刻的去除率仅为 4.27%。对比图 3-8 和图 3-9 可以发现，大部分有机物的去除率在复合体系中都有明显的增加，增长最多的物质为水杨酸，有研究表明^[77]，水杨酸在单独的 UV 体系中降解效率仅为 18%，而在加入了其他的强氧化剂之后的降解效率提高到了 94%。说明在单一体系中加入强氧化剂对于水杨酸的降解有非常强的促进作用。部分物质如邻硝基苯胺和 2,4-二硝基苯肼，在 UV- H_2O_2 复合体系和 UV 及 H_2O_2 氧化体系的 TOC 去除率变化很小且去除率都很低，这和色度去除率的结果是一致的，表明邻硝基苯胺的物质结构非常稳定，很难被降解。

分析数据可得，这 20 种有机物在 UV- H_2O_2 体系中反应到 60min 时的 TOC 平均去除率为 32.91%，在 UV 体系中反应到 60min 时的平均去除率为 11.19%，而在 H_2O_2 体系中 20 种有机物的平均去除率为 3.37%，复合体系相较于单一体系的 TOC 降解率有了较大的提高。对比之前计算所得的色度平均去除率可以发现 TOC 的去除率相较于色度去除率整体都要低，这是因为测定 TOC 采用的是燃烧法，表征总

有机碳，而利用吸光度来表征的色度去除率的降低并不能代表物质完全矿化。其次，中间产物的吸收峰可能会影响到测定物质的吸收峰读取。Basturk E^[78]等在 UV-H₂O₂ 降解活性蓝 181(RB181)的研究表明，在最佳反应条件 ((pH=3, T=293K) 下，UV-H₂O₂ 在染料的脱色方面给出了较满意的结果，但是没有给出满意的 TOC 结果。

3.2.2 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物的动力学研究

UV-H₂O₂ 氧化有机物的过程较为复杂，由于本研究采用过量的双氧水，所以可以认为反应过程是符合一级反应动力学的。而且对 20 种有机物的 TOC 去除率进行线性拟合的结果良好。多个研究表明，UV-H₂O₂ 体系中有机物的降解符合拟一级动力学反应^[79-80]。并且由于本实验的双氧水投加是过量的，符合浓度过量原则，故 UV-H₂O₂ 氧化体系符合伪一级动力学。一级反应的动力学方程如下：

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = K_{TOC}[C] \quad (3-5)$$

对反应式进行分离变量并积分，得到伪一级反应动力学方程如下：

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{TOC} t \quad (3-6)$$

以 $\ln(C_0/C_t)$ 为纵坐标，时间 T(min) 为横坐标作图，得到的斜率即为 K_{TOC} 。如图 3-7。

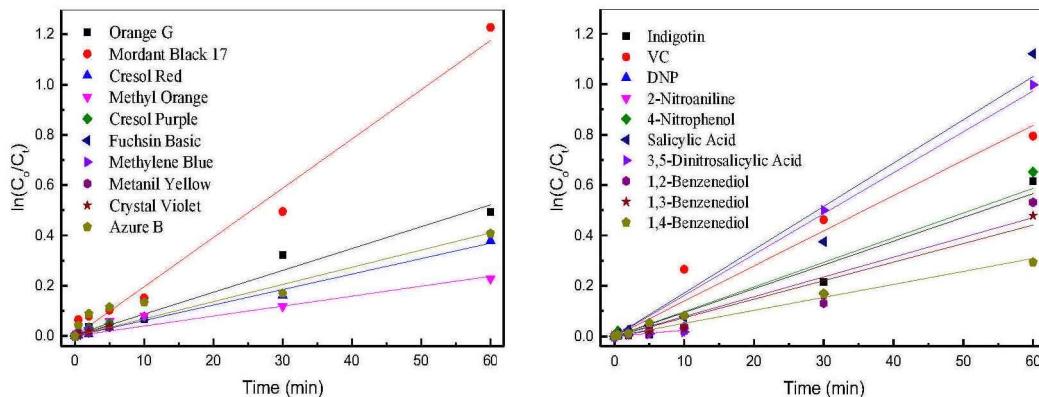


图 3-10 UV-H₂O₂ 体系下有机物的动力学常数

Fig.3-10 Diagram of kinetic constants of organic compounds under UV-H₂O₂ process

利用同样的方法作图，得到 UV 体系和 H₂O₂ 体系下的反应动力学常数 K_{TOC} 如图 3-11 和 3-12。得到的 $\ln K_{TOC}$ 值如表 3-2 所示。

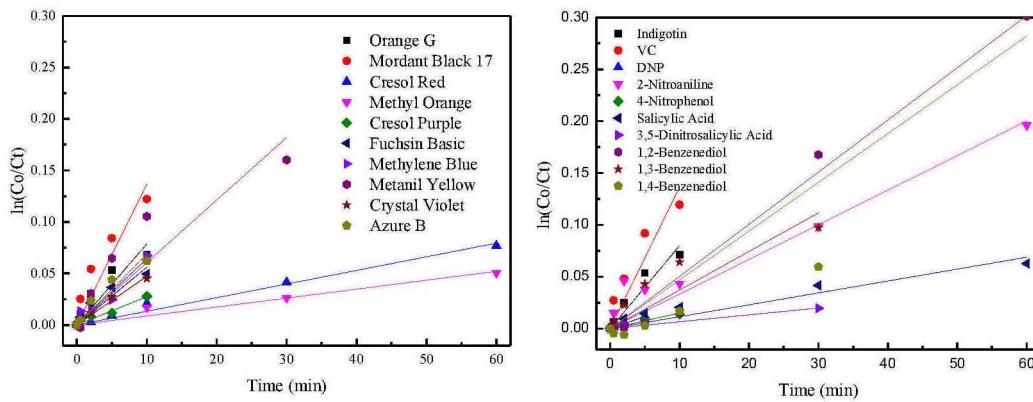


图 3-11 UV 体系下有机物的动力学常数
Fig.3-11 Diagram of Diagram of kinetic constants of organic compounds under UV process

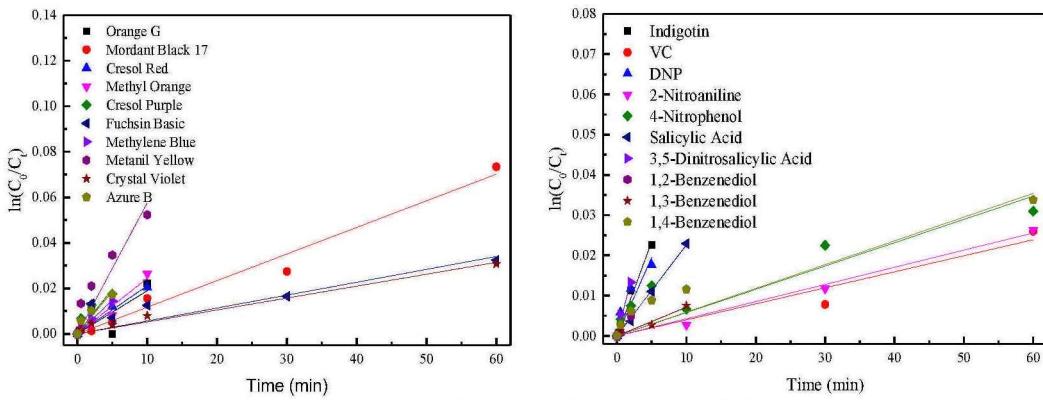


图 3-12 H₂O₂ 体系下有机物的动力学常数
Fig.3-12 Diagram of Diagram of kinetic constants of organic compounds under UV process

从表 3-2 可以看出,在复合体系中,铬蓝黑 R 的 $\ln K_{TOC}$ 值最大,为 0.162min^{-1} ,而最小值为邻硝基苯胺,为 -1.938min^{-1} 。可以对比发现,大部分有机物在 UV-H₂O₂ 体系中的反应速率比起单独光照和单独投加双氧水的反应速率更快,且双氧水体系中的有机物降解速率最低,这和之前的用色度去除效果拟合的 K 值结果是一致的。观察到天青 B 在 UV-H₂O₂ 和 UV 体系中的 $\ln K_{TOC}$ 几乎是一样的,说明复合体系并没有显著得增加天青 B 的降解效果,但是天青 B 的 $\ln K_{color}$ 在复合体系中非常高,可能是由于 UV-H₂O₂ 体系能使显色光能团的化学键断裂,但是物质本身并没有完全碳化。而水杨酸的 $\ln K_{TOC}$ 在 UV-H₂O₂ 中的值比单独光照的值大很多,这说明水杨酸在复合体系降解速率很高,且矿化程度显著增高。但是发现邻硝基苯胺的在 UV-H₂O₂ 和 UV 体系中的 $\ln K_{color}$ 和 K_{TOC} 的差异都较小,对比之前的 $\ln K_{color}$ 可以发现相同的趋势。说明邻硝基苯胺的物质结构比较稳定,难以降解,且在加入了 H₂O₂ 之后, $\ln K_{TOC}$ 的增幅要比 $\ln K_{color}$ 略高,可能是反应过程中生成的中间

产物在邻硝基苯胺的紫外吸收峰处也可能显色，导致吸光度的变化很小。

表 3-2 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下的 lnK_{TOC}
Table 3-2 lnK_{TOC} of organics compounds under UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ process

No	Organics Compounds	UV-H ₂ O ₂	UV	H ₂ O ₂
		lnK _{TOC}		
1	(橙黄 G) Orange G	-0.650	-1.561	-1.938
2	(铬蓝黑 R) Mordant Black 17	0.162	-0.196	-2.631
3	(甲酚红) Cresol Red	-0.989	-2.551	-2.071
4	(甲基橙) Methyl Orange	-1.427	-2.919	-1.938
5	(间甲酚紫) m-Cresol Purple	-0.462	-1.820	-1.427
6	(碱性品红) Fuchsin Basic	-0.799	-1.091	-3.324
7	(亚甲基蓝) Methylene Blue	-0.280	-1.355	-1.715
8	(皂黄) Metanil Yellow	-0.896	-1.005	-1.056
9	(结晶紫) Crystal Violet	-0.697	-2.919	-3.507
10	(天青 B) Azure B	-0.853	-0.882	-1.505
11	(2, 4-二硝基苯肼) DNP	-1.309	-1.938	-1.452
12	(维他命 C) VC	-0.160	-0.203	-3.730
13	(水杨酸) Salicylic Acid	0.031	-2.718	-1.981
14	(3,5-二硝基水杨酸) 3,5-Dinitrosalicylic Acid	-0.028	-3.170	-0.882
15	(靛蓝) Indigo	-0.562	-0.734	-1.266
16	(邻硝基苯胺) 2-Nitroaniline	-1.938	-2.120	-3.730
17	(对硝基苯酚) 4-Nitrophenol	-0.531	-2.408	-3.324
18	(邻苯二酚) 1,2-Benzenediol	-0.747	-1.204	-1.938
19	(间苯二酚) 1,3-Benzenediol	-0.812	-1.505	-3.170
20	(对苯二酚) 1,4-Benzenediol	-1.184	-1.749	-3.324

3.3 本章小结

(1) 通过实验研究了 20 种有机物在 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 三个体系中的色度去除率和 TOC 去除率。实验结果表明，复合体系相较于单独光照体系和单独投加双氧水体系的去除效果显著增高，且紫外与双氧水联用降解有机物具有协同作用。某些物质如铬蓝黑 R 能够在 60min 内很快的达到高去除率。某些物质如邻硝基苯胺，自身结构比较稳定，复合体系对该物质并不能有较好的降解效果。

(2) 在三种体系下有机物降解反应的初始阶段其色度和总有机碳降解速率均符合拟一级反应动力学。通过对比 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 三个体系的降解速率可以发

现，复合体系降解大多数有机物的速率都要比 UV 体系和单独双氧水体系更大，说明有机物在复合体系中能够更快得达到较好的去除效果，这是由于紫外光激发过氧化氢产生大量的羟基自由基，这些强氧化性的羟基自由基能够氧化大部分有机物。但是某些物质如天青 BUV-H₂O₂ 和 UV 氧化体系下的 K_{TOC} 几乎一样但是 K_{color} 的差异性较大，这可能是由于显色光能团断裂但是没有最终矿化。还有一些物质如邻硝基苯胺，在 UV-H₂O₂ 和 UV 氧化体系中的降解速率几乎一样，表明复合体系的氧化能力并不足以将此类结构稳定的物质进行降解。

第四章 有机物量化参数的计算及相关性分析

4.1 量化参数的定义与计算

4.1.1 量化参数的定义

量子化学参数是一种描述分子结构描述符，在进行定量构效关系(QSAR)研究的时候我们会引入大量的量化参数，这些参数能使我们从微观的角度来研究有机物的理化性质^[81-82]。本文选取了 18 种量化参数进行定量构效关系的研究。18 种量化参数的定义如表 4-1。

偶极矩 μ 是反应物质中电荷分布的情况，决定了分子的极性和分子间的作用力^[83]。一般来说，偶极矩和分子的极性呈正相关^[84]。

$q(CH)_{max}$ 、 $q(CH)_{min}$ 、 $q(C)_{max}$ 、 $q(C)_{min}$ 和 $q(H)$ 这五个量化参数反映了有机物不同原子上的电荷分布情况。

前线轨道理论^[85]表明：最高占据轨道(HOMO 轨道)能量越高，分子提供电子参与亲电反应的能力越强；最低未占据轨道(LUMO)能量越低，分子能够接受电子参与亲核反应的能力越强。因此 E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 可以反映化学键断裂的难易程度，而他们的差值 E_{GAP} 则是反映有机物分子稳定性的重要参数， E_{GAP} 越大，物质的稳定性就越强，反之物质的稳定性更弱。

物质成键电子数和反键电子数差值的一半为键级(BO)，是反应分子化学键稳定性的重要指标。一般来说，当化合物的 $BO < 4$ 的时候，BO 和分子的稳定性呈正相关^[86]。

福井指数是判断发生的反应是亲电反应还是亲核反应的重要指标。对于我们分析氧化还原反应过程中反应物的活性位点具有重要的指导意义。福井指数的参数定义如下式：

$$f(+) = \rho N - \rho N(r) + 1(r) \quad (4-1)$$

$$f(-) = \rho N(r) - 1(r) - \rho N \quad (4-2)$$

$$f(0) = 1/2[\rho N + 1(r) - \rho N - 1(r)] \quad (4-3)$$

$\rho N+1(r)$ 、 $\rho N-1(r)$ 和 ρN 分别代表了 $N+1$ 、 $N-1$ 、 N 电子体系的电子密度， $f(+)$ 代表了反应过程中分子对于亲核进攻的亲和性， $f(-)$ 代表了反应过程中分子对于亲电进攻的亲和性，而 $f(0)$ 则代表了反应过程中分子对于亲自由基进攻的亲和性。

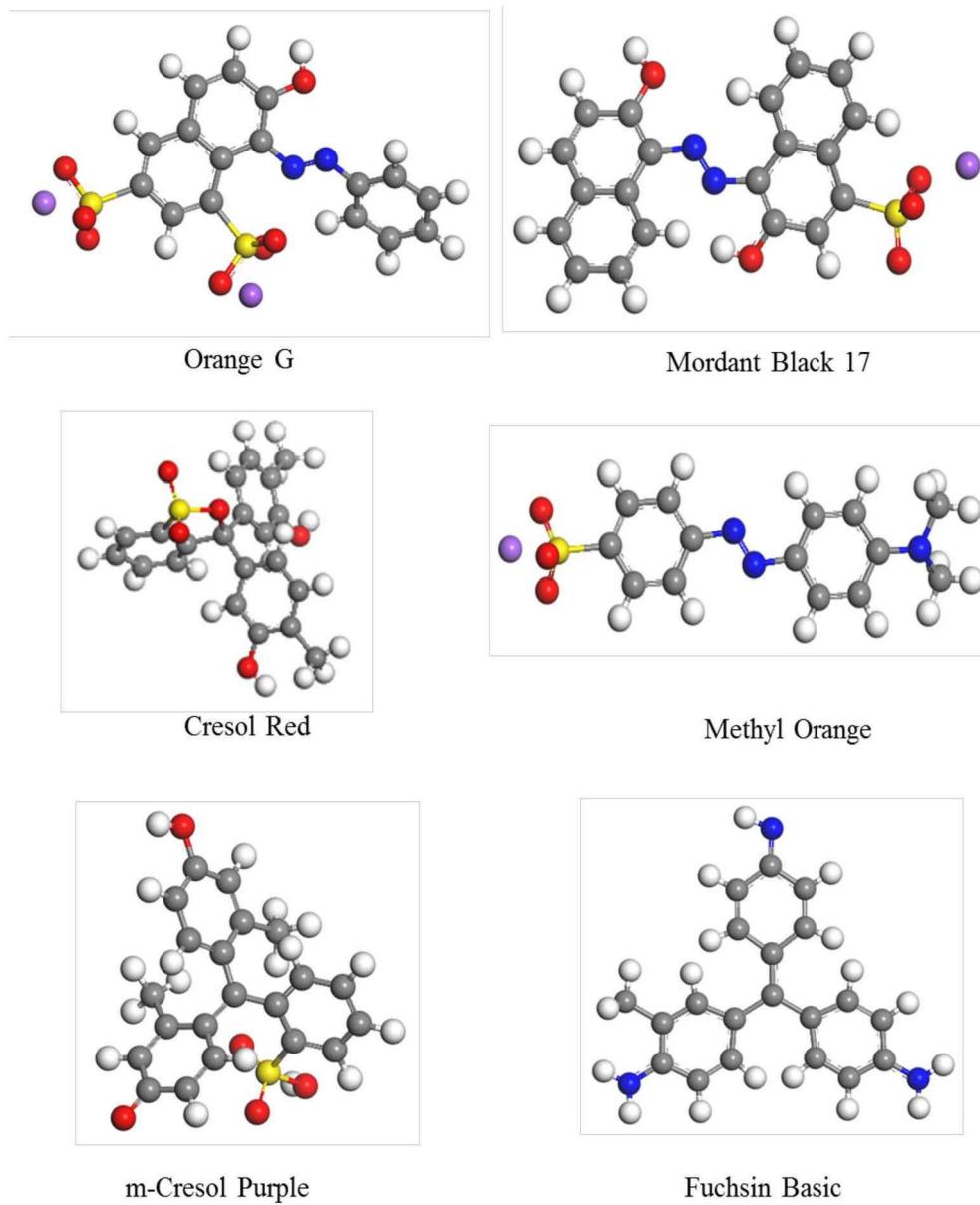
表 4-1 有机物量子化学参数的定义
Table 4-1 Definition of quantum parameters

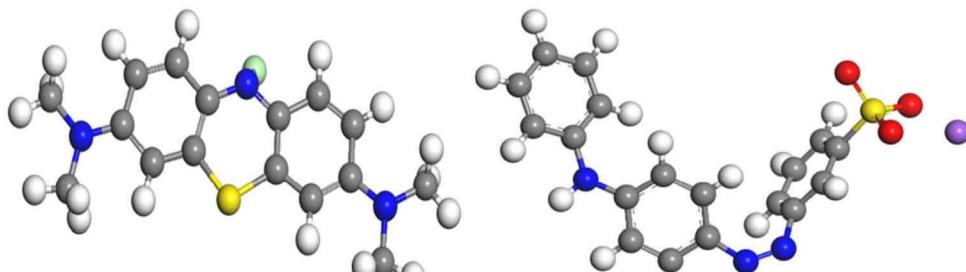
参数	参数定义	单位	计算软件
μ	真空下的偶极矩	Debye	Gaussian 09
$q(CH)_{\max}$	和碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最大值	e	Gaussian 09
$q(CH)_{\min}$	和碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最小值	e	Gaussian 09
$q(C)_{\max}$	碳原子自然键轨道电荷最大值	e	Gaussian 09
$q(C)_{\min}$	碳原子自然键轨道电荷最小值	e	Gaussian 09
E_{LUMO}	最低空轨道能量	eV	Gaussian 09
E_{HOMO}	最高占据轨道能量	eV	Gaussian 09
E_{gap}	最低空轨道能量与最高占据轨道能量的差值	eV	
$q(H)$	氢原子自然键轨道电荷最大值	e	Gaussian 09
E_{B3LYP}	有机物由 B3LYP 方法计算得到的总能量	a.u	Gaussian 09
BO_x	键级最高值		MS 7.0
BO_n	键级最低值		MS 7.0
$f(+)_{\max}$	亲核福井指数最大值	e	MS 7.0
$f(+)_{\min}$	亲核福井指数最小值	e	MS 7.0
$f(-)_{\max}$	亲电福井指数最大值	e	MS 7.0
$f(-)_{\min}$	亲电福井指数最小值	e	MS 7.0
$f(0)_{\max}$	亲自由基福井指数最大值	e	MS 7.0
$f(0)_{\min}$	亲自由基福井指数最小值	e	MS 7.0

4.1.2 有机物化学结构的优化以及量化参数的计算

用 Gaussian 09 对 20 种有机物的结构进行优化，优化后的结构图如图 4-1。

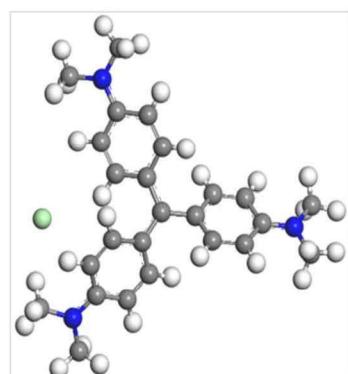
采用 Gaussian 09 中密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-311G 方法对物质结构进行优化，从 Gaussian 09 输出的文件中可直接获得 $q(CH)_{\max}$ 等量子描述符。BO 及 Fukui 指数的计算可用 MS 软件的 Dmol3/GGA-BLYP/DNP(3.5)basis 方法得到。计算所得有机物分子结构参数如表 4-2。



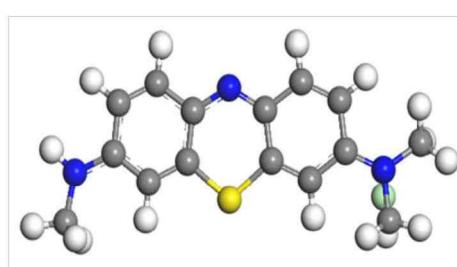


Methylene Blue

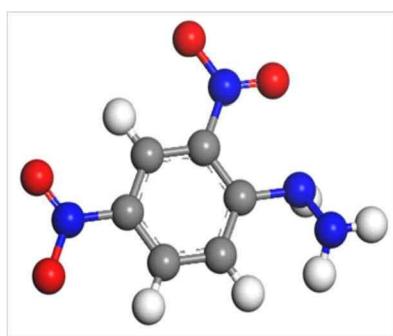
Metanil Yellow



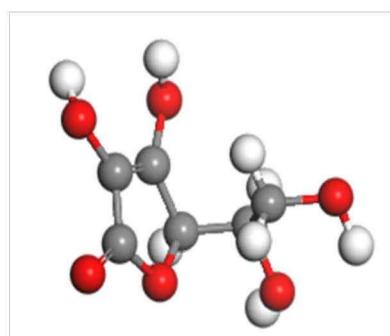
Crystal Violet



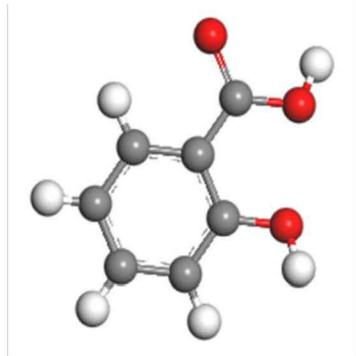
Azure B



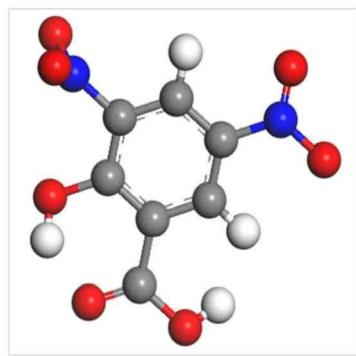
DNP



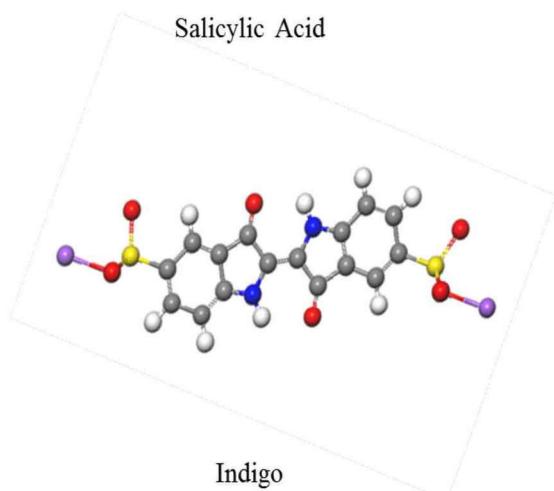
VC



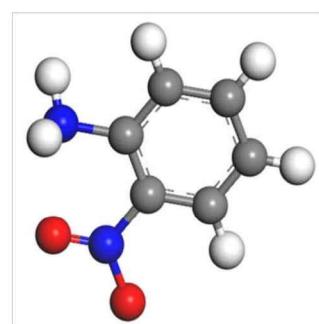
Salicylic Acid



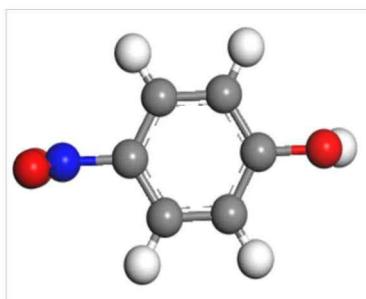
3,5-Dinitrosalicylic Acid



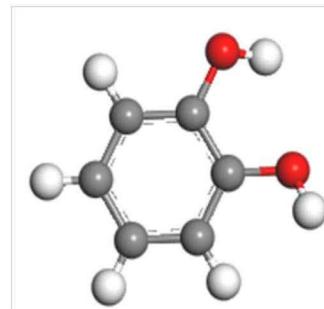
Indigo



2-Nitroaniline



4-Nitrophenol



1,2-Benzenediol

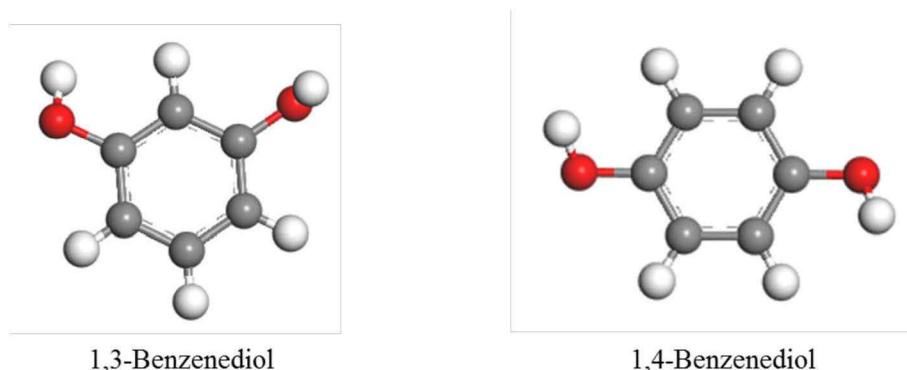


图 4-1 20 种有机物质的结构图

Fig.4-1 The molecular structure of 20 organics compounds

图中: ●—C ●—H ●—O ●—N ●—S ●—Cl ●—Na

表 4.2 20 种有机物的 18 种量化参数
Table 4.2 The 18 quantum parameters of these 20 organic compounds

有机物	μ (Debye)	$q(CH)_{max}$	$q(CH)_{min}$	$q(C)_{max}$	$q(C)_{min}$	E_{LUMO}	E_{HOMO}	E_{GAP}	$q(H)$	E_{B3LYP}	$B0_x$	$B0_y$	$f(+)_{max}$	$f(+)_{min}$	$f(-)_{max}$	$f(-)_{min}$	$f(0)_{max}$	$f(0)_{min}$
	(e)	(e)	(e)	(e)	(eV)	(eV)	(eV)	(e)	(a.u.)				(e)	(e)	(e)	(e)	(e)	
橙黄 G	3.932	0.232	0.196	0.350	-0.265	-0.071	-0.195	0.124	0.458	-2373.120	1.515	1.199	0.047	0.006	0.066	0.010	0.056	0.007
铬蓝黑 R	8.489	0.248	0.176	0.453	-0.151	-0.039	-0.176	0.137	0.204	-1807.770	1.732	1.187	0.046	0.001	0.039	-0.019	0.046	0.007
甲酚红	10.822	0.236	0.211	0.346	-0.612	-0.002	-0.254	0.252	0.488	-1585.663	1.395	0.987	0.120	0.047	0.126	0.054	0.095	0.068
甲基橙	8.801	0.217	0.136	0.254	-0.287	-0.009	-0.284	0.275	0.217	-1485.780	1.459	1.311	0.033	0.017	0.047	0.016	0.039	0.016
亚甲基蓝	5.235	0.219	0.203	0.511	-0.257	-0.099	-0.204	0.105	0.388	-875.880	1.422	1.039	0.035	0.012	0.036	0.008	0.039	0.015
间甲酚紫	5.712	0.216	0.179	0.609	-0.529	0.040	-0.303	0.343	0.507	-1577.710	1.659	0.963	0.066	-0.005	0.053	-0.010	0.056	-0.001
碱性品红	8.139	0.214	0.149	0.206	-0.592	0.073	-0.183	0.110	0.370	-938.038	1.758	0.995	0.107	-0.007	0.108	0.000	0.108	-0.004
皂黄	3.686	0.268	0.199	0.242	-0.248	-0.072	-0.196	0.124	0.382	-1645.010	1.469	1.297	0.043	0.005	0.047	0.001	0.041	0.002
天青 B	13.826	0.226	0.166	0.477	-0.296	-0.016	-0.279	0.263	0.484	-1597.480	1.679	1.045	0.034	0.014	0.033	-0.012	0.033	0.012
结晶紫	13.452	0.243	0.186	0.281	-0.583	-0.063	-0.242	0.235	0.471	-1595.460	1.503	1.103	0.053	0.002	0.05	0.007	0.051	0.007
2,4-二硝基苯肼	7.865	0.272	0.241	0.220	-0.442	-0.100	-0.281	0.181	0.413	-752.130	1.460	1.350	0.139	0.019	0.107	0.023	0.109	0.027
VC	8.489	0.248	0.176	0.453	-0.151	-0.039	-0.176	0.137	0.475	-1226.800	1.401	1.259	0.119	0.041	0.139	0.049	0.092	0.060
水杨酸	6.501	0.232	0.195	0.510	-0.284	0.004	-0.249	0.253	0.487	-496.178	1.886	0.871	0.138	0.014	0.123	0.022	0.098	0.018
3,5-二硝基水杨酸	3.762	0.277	0.213	0.811	-0.186	-0.149	-0.308	0.159	0.326	-905.288	1.834	1.288	0.124	0.048	0.125	0.016	0.099	0.092
靛蓝	12.083	0.239	0.191	0.256	-0.366	-0.127	-0.173	0.046	0.239	-1643.400	1.420	0.963	0.051	0.013	0.056	0.011	0.044	0.016
2-硝基苯胺	2.859	0.237	0.201	0.213	-0.254	-0.087	-0.230	0.143	0.143	-492.140	1.662	1.199	0.082	0.023	0.115	-0.011	0.067	0.044
对硝基苯酚	5.304	0.239	0.207	0.366	-0.282	-0.089	-0.262	0.173	0.468	-512.110	1.836	1.296	0.116	0.045	0.087	0.007	0.096	0.066
邻苯二酚	2.486	0.214	0.199	0.291	-0.275	0.025	-0.245	0.270	0.475	-382.796	1.392	0.924	0.142	0.028	0.127	0.042	0.100	0.036
间苯二酚	2.383	0.215	0.202	0.358	-0.380	0.021	-0.247	0.266	0.460	-382.795	1.365	0.947	0.156	0.032	0.135	0.039	0.107	0.038
对苯二酚	0.000	0.211	0.211	0.303	0.303	0.029	-0.254	0.283	0.462	-382.782	1.373	0.943	0.126	0.028	0.120	0.048	0.100	0.380

4.2 反应速率常数与量子化学参数的相关性分析

4.2.1 用色度表征的速率常数与量化参数的相关性分析

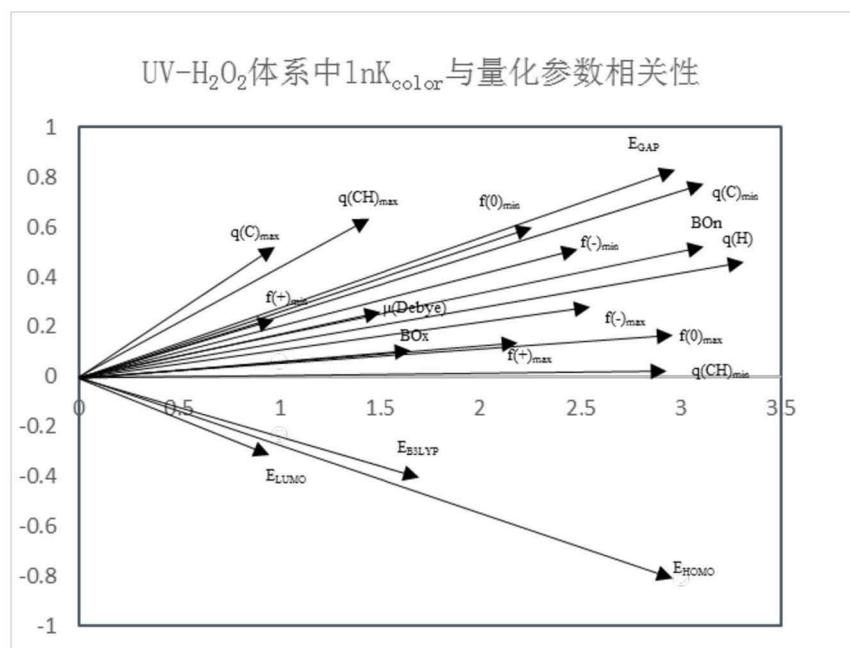
在 4.1 中我们选取了 18 种表征物质结构的量子化学参数，现利用 SPSS 对 $\ln K_{color}$ 和量化参数进行相关性分析，分析的结果如表 4-3。

表 4-3 $\ln K_{color}$ 与量子化学参数的相关系数
Table 4-3 The correlation coefficients between $\ln K_{color}$ and quantum parameters

quantum parameters	UV-H ₂ O ₂	UV	H ₂ O ₂
	R		
$\mu(\text{Debye})$	0.162	0.101	0.503
$q(CH)_{\max}$	0.452	0.092	0.729
$q(CH)_{\min}$	0.005	-0.220	-0.031
$q(C)_{\max}$	0.534	0.397	0.235
$q(C)_{\min}$	0.256	-0.010	-0.174
E_{LUMO}	-0.270	0.127	-0.509
E_{HOMO}	0.276	0.285	0.266
E_{GAP}	-0.338	-0.213	-0.500
$q(H)$	0.142	0.112	-0.167
E_{B3LYP}	-0.235	-0.081	-0.563
BO_x	0.058	0.557	0.206
BO_n	0.168	-0.106	0.507
$f(+)_{\max}$	0.061	0.047	-0.369
$f(+)_{\min}$	0.226	-0.198	-0.203
$f(-)_{\max}$	0.114	-0.055	-0.423
$f(-)_{\min}$	0.212	-0.335	-0.361
$f(0)_{\max}$	0.051	0.057	-0.324
$f(0)_{\min}$	0.269	-0.135	-0.108

从表 4-3 可以得出结论：在 UV-H₂O₂ 体系中， $\ln K_{color}$ 与 E_{LUMO} 、 E_{GAP} 、 E_{B3LYP} 呈负相关，与 $q(CH)_{\max}$ 、 $q(CH)_{\min}$ 、 $q(C)_{\max}$ 、 $q(C)_{\min}$ 、 E_{HOMO} 、 $q(H)$ 、 BO_x 、 BO_n 以及福井指数组呈正相关。取相关系数绝对值进行大小排序，可得 $q(C)_{\max} > q(CH)_{\max} > E_{GAP} > E_{HOMO} > E_{LUMO} > f(0)_{\min} > q(C)_{\min} > E_{B3LYP} > f(+)_{\min} > f(-)_{\min} > BO_n > \mu(\text{Debye}) > q(H) > f(-)_{\max} > f(+)_{\max} > BO_x > f(0)_{\max} > q(CH)_{\min}$ 。可以看出 $q(C)_{\max}$ 与 $\ln K_{color}$ 的相关性最为显著，相关系数达到了 0.534。其次是 $q(CH)_{\max}$ 、 E_{GAP} 和 E_{HOMO}

等参数。在 UV 体系中, $\ln K_{color}$ 与 $\mu(\text{Debye})$ 、 $q(CH)_{\max}$ 、 $q(C)_{\max}$ 、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 $q(H)$ 、 BO_x 、 $f(+)_\max$ 和 $f(0)_\max$ 呈正相关, 与 $q(CH)_{\min}$ 、 $q(C)_{\min}$ 、 E_{GAP} 、 E_{B3LYP} 、 BO_n 、 $f(+)_\min$ 、 $f(-)_\max$ 、 $f(-)_\min$ 和 $f(0)_\min$ 呈负相关。且相关性的排列顺序为: $BO_x > q(C)_{\max} > f(-)_\min > E_{HOMO} > q(CH)_{\min} > E_{GAP} > f(+)_\min > f(0)_\min > E_{LUMO} > q(H) > BO_n > \mu(\text{Debye}) > q(CH)_{\max} > E_{B3LYP} > f(0)_\max > f(+)_\max > q(C)_{\min}$ 。其中, BO_x 与 $\ln K_{color}$ 的相关性最为显著, 为 0.557。而在 H_2O_2 体系中, $\ln K_{color}$ 与 $q(CH)_{\max}$ 、 μ 、 BO_n 、 $q(C)_{\max}$ 、 E_{HOMO} 、 BO_x 呈正相关, 与 $q(CH)_{\min}$ 、 $q(C)_{\min}$ 、 E_{LUMO} 、 E_{B3LYP} 、 $q(H)$ 、 E_{GAP} 以及福井指数呈负相关。取相关系数绝对值进行大小排序, 可得 $q(CH)_{\max} > E_{B3LYP} > E_{LUMO} > BO_n > \mu(\text{Debye}) > E_{GAP} > f(-)_\max > f(+)_\max > f(-)_\min > f(0)_\max > E_{HOMO} > q(C)_{\max} > BO_x > f(+)_\min > q(C)_{\min} > q(H) > f(0)_\min > q(CH)_{\min}$ 。可以看出 $q(CH)_{\max}$ 与 $\ln K_{color}$ 的相关性最为显著, 相关系数达到了 0.729。其次是 E_{B3LYP} 、 E_{LUMO} 、 BO_n 和 $\mu(\text{Debye})$ 等参数。以 $\ln K_{color}$ 为横坐标, 以量化参数参数为纵坐标, 作图如 4-2, 则斜率所代表的就是量化参数与 $\ln K_{color}$ 之间的相关性大小。图中线段的斜率代表 $\ln K_{color}$ 与某参数的相关系数, k 越大, 代表相关性越高。



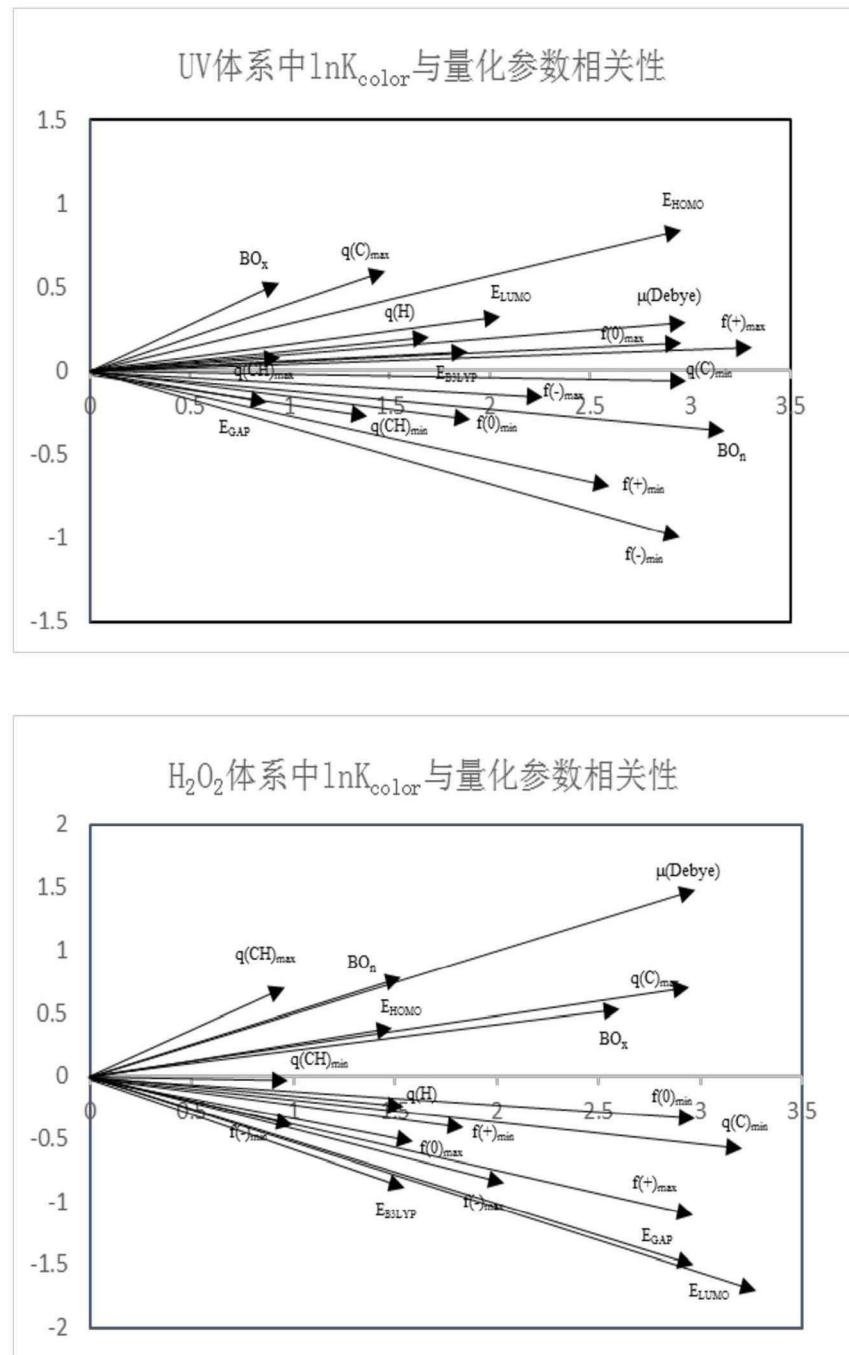


图 4-2 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系中 $\ln K_{color}$ 与量化参数的相关性
Fig.4-2 The relationship between $\ln K_{color}$ and quantum parameters under UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ process

4.2.2 用 TOC 表征的速率常数与量化参数的相关性分析

用同样的方法对 $\ln K_{TOC}$ 进行相关性分析，分析的结果如表 4-4。

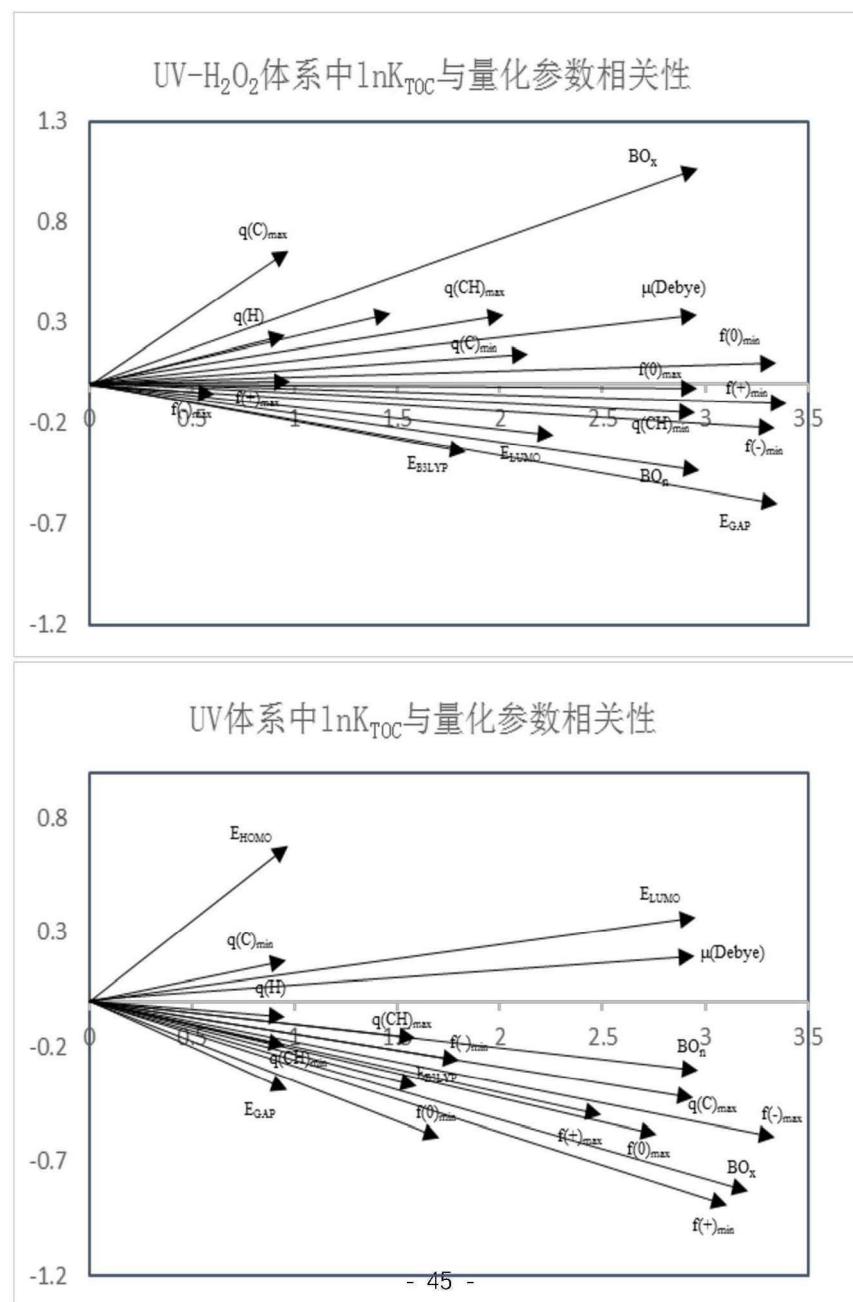
表 4-4 $\ln K_{TOC}$ 与量子化学参数的相关系数
Table 4-4 The correlation coefficients between $\ln K_{TOC}$ and quantum parameters

quantum parameters	UV-H ₂ O ₂	UV	H ₂ O ₂
	R		
$\mu(\text{Debye})$	0.119	0.066	0.088
$q(\text{CH})_{\max}$	0.171	-0.091	0.278
$q(\text{CH})_{\min}$	-0.050	-0.203	0.117
$q(\text{C})_{\max}$	0.691	-0.145	0.380
$q(\text{C})_{\min}$	0.050	0.187	-0.106
E_{LUMO}	-0.096	0.129	-0.286
E_{HOMO}	0.218	0.698	-0.267
E_{GAP}	-0.176	-0.402	-0.016
$q(\text{H})$	0.224	-0.069	-0.010
E_{B3LYP}	-0.172	-0.221	-0.352
BO_x	0.364	-0.257	0.032
BO_n	-0.149	-0.104	0.018
$f(+)_{\max}$	0.012	-0.199	-0.294
$f(+)_{\min}$	-0.032	-0.283	-0.132
$f(-)_{\max}$	-0.090	-0.181	-0.374
$f(-)_{\min}$	-0.058	-0.131	-0.169
$f(0)_{\max}$	-0.007	-0.211	-0.347
$f(0)_{\min}$	0.033	-0.346	-0.137

从表 4-4 可知，在 UV-H₂O₂ 体系中， $\ln K_{TOC}$ 与 $\mu(\text{Debye})$ 、 $q(\text{CH})_{\max}$ 、 $q(\text{C})_{\max}$ 、 E_{HOMO} 、 $q(\text{C})_{\min}$ 、 BO_x 以及 $f(0)_{\min}$ 呈正相关，与 $q(\text{CH})_{\min}$ 、 E_{LUMO} 、 E_{GAP} 、 E_{B3LYP} 、 BO_n 以及福井指数组呈负相关。按照相关系数的绝对值大小进行排序，可得 $q(\text{C})_{\max} > BO_x > q(\text{H}) > E_{\text{HOMO}} > E_{\text{GAP}} > E_{\text{B3LYP}} > q(\text{CH})_{\max} > BO_n > \mu(\text{Debye}) > E_{\text{LUMO}} > f(-)_{\max} > f(-)_{\min} > q(\text{CH})_{\min} > q(\text{C})_{\min} > f(0)_{\min} > f(+)_{\min} > f(+)_{\max} > f(0)_{\max}$ 。发现 $q(\text{C})_{\max}$ 与 $\ln K_{TOC}$ 的相关系数最大，为 0.691。在 UV 体系中， $\ln K_{TOC}$ 与 $\mu(\text{Debye})$ 、 $q(\text{C})_{\min}$ 、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 呈正相关，与 $q(\text{CH})_{\max}$ 、 $q(\text{C})_{\max}$ 、 E_{B3LYP} 、 $q(\text{CH})_{\min}$ 、 E_{GAP} 、 $q(\text{H})$ 、 E_{B3LYP} 、 BO_n 、 BO_x 和福井指数组呈负相关。按照相关性的大小排序为： $E_{\text{HOMO}} > E_{\text{GAP}} > f(0)_{\min} > f(+)_{\min} > BO_x > E_{\text{B3LYP}} > f(0)_{\min} > q(\text{CH})_{\min} > f(+)_{\max} > q(\text{CH})_{\min} > f(+)_{\min} > q(\text{C})_{\min} > f(-)_{\max} > q(\text{C})_{\max} > f(-)_{\min} > E_{\text{LUMO}} > BO_n > q(\text{CH})_{\max} > q(\text{H}) > \mu(\text{Debye})$ 。发现 E_{HOMO} 与 $\ln K_{TOC}$ 的相关性最为显著，达到了 0.698。 E_{HOMO} 反映了有机物得电子的

能力，表征化学反应的难易程度， E_{HOMO} 越大，越能促进氧化还原反应的发生。在 H_2O_2 体系中， $\ln K_{TOC}$ 与 $\mu(\text{Debye})$ 、 $q(CH)_{\max}$ 、 $q(C)_{\max}$ 、 $q(CH)_{\min}$ 、 BO_n 、 BO_x 呈正相关，与 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 E_{B3LYP} 、 $q(C)_{\min}$ 、 E_{GAP} 、 $q(H)$ 、 E_{B3LYP} 和福井指数组负相关。按照相关性的大小排序为： $q(C)_{\max} > f(-)_{\max} > E_{B3LYP} > f(0)_{\min} > f(+)_{\max} > E_{LUMO} > q(CH)_{\max} > E_{HOMO} > f(-)_{\min} > f(0)_{\min} > f(+)_{\min} > q(CH)_{\min} > q(C)_{\min} > \mu(\text{Debye}) > BO_x > BO_n > E_{GAP} > q(H)$ 。发现 $q(C)_{\max}$ 与 $\ln K_{TOC}$ 的相关性最高，为 0.38。

同样的，以 $\ln K_{TOC}$ 为横坐标，以量化参数参数为纵坐标，作图如 4-3，则斜率所代表的就是量化参数与 $\ln K_{TOC}$ 之间的相关性大小。



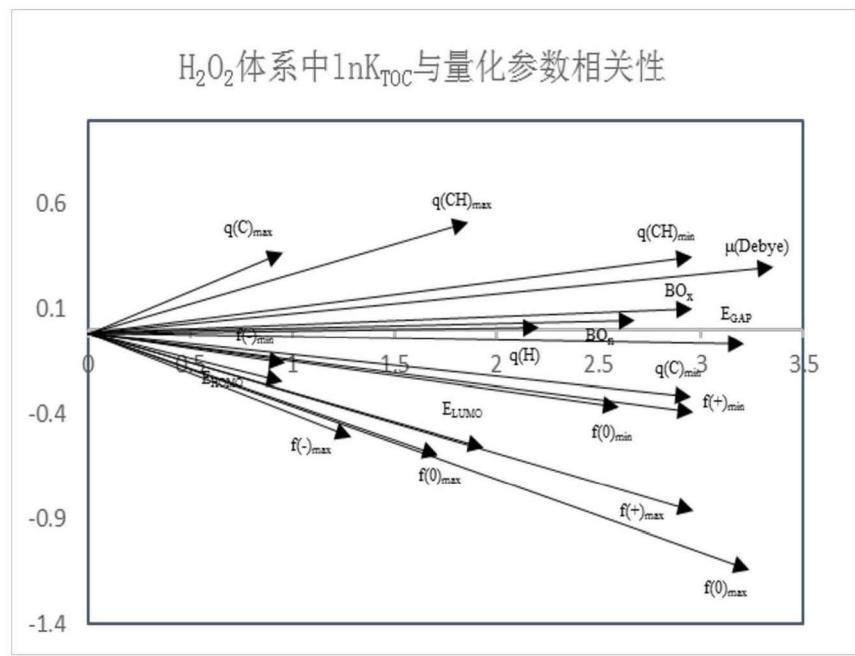


图 4-3 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系中 lnK_{TOC} 与量化参数相关性
Fig.4-3 The relationship between lnK_{TOC} and quantum parameters under UV-H₂O₂/UV/ H₂O₂ process

4.3 本章小结

本章通过 Gaussian 09 和 MS 7.0 计算得出了 18 种量子化学参数，利用 SPSS 将这些量化参数在 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系中分别与 lnK_{color} 和 lnK_{TOC} 进行相关性分析。结果表明，在复合体系中，lnK_{color} 与 q(C)_{max}、q(CH)_{max} 等参数具有相关性，且 q(C)_{max} 的显著性最高。在 UV 体系中，lnK_{color} 与 BO_x 和 q(C)_{max} 等具有相关关系，且与 BO_x 相关性最强。而在 H₂O₂ 体系中，lnK_{color} 与 q(CH)_{max}、E_{B3LYP} 等参数具有较强的相关关系。从 TOC 降解速率的角度来看，复合体系中，lnK_{TOC} 与 q(C)_{max} 和 BO_x 相关相关性较强，在 UV 体系中 lnK_{TOC} 与 E_{HOMO} 和 E_{GAP} 等参数具有相关关系且与 E_{HOMO} 显著相关，而在 H₂O₂ 体系中，lnK_{TOC} 与 q(C)_{max}、f(-)_{max} 等参数具有较强的相关关系。可以发现，在复合体系中，物质的降解速率与反应的活性位点和键级有较大的相关性，在单独光照体系当中，物质的降解速率则与活性位点、键级以及物质得失电子的能力相关，而在双氧水体中，物质的降解速率与反应的活性位点相关。

第五章 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物动力学的 QSAR 研究

5.1 模型构建的原理

本研究将两组实验数据（基于色度降解过程拟合的 $\ln K_{color}$ 和基于 TOC 降解过程拟合的 $\ln K_{TOC}$ ）拆分为训练集（16 种有机物）和测试集（4 种有机物），以训练集的 $\ln K_{color}$ 为因变量，量子化学参数为自变量，通过多元逐步线性回归(MLR)进行 QSAR 模型的构建和分析。采用留一法 (LOO)^[87]，对建立的 QSAR 模型进行内部检验，留一法交叉测试系数(q^2)来考察模型的稳健性。用内部回归系数(R^2)、标准偏差(SD)考察模型拟合优度和稳定性。用外部测试系数(Q^2_{ext})表征模型外推性和预测能力。除此之外，对建立的模型中每个变量进行 t 值检验判断是否具有显著相关性，并用方差膨胀因子 (VIF) 诊断是否存在共线性。

5.2 UV-H₂O₂ 体系中 QSAR 模型的构建和筛选

5.2.1 UV-H₂O₂ 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

将数据输入到 SPSS 中，通过 MLR 法得到了一系列模型，整理得到表 5-1。

表 5-1 UV-H₂O₂ 体系中 $\ln K_{color}$ 的 QSAR 模型及其统计参数
Table 5-1 QSAR models of $\ln K_{color}$ and their statistical parameters under UV-H₂O₂ process

No	Model	R^2	SD	F	Sig.	q^2	Q^2_{ext}
1	$\ln K_{color} = 3.544 + 14.239 * E_{HOMO}$	0.264	1.043	5.023	0.042	0.073	0.297
2	$\ln K_{color} = 2.123 + 15.131 * E_{HOMO} + 4.571 * q(C)_{max}$	0.485	0.906	6.116	0.013	0.230	0.998
3	$\ln K_{color} = 1.978 + 16.922 * E_{HOMO} + 5.092 * q(C)_{max} + 20.765 * f(-)_{min}$	0.642	0.786	7.180	0.005	0.320	0.931
4	$\ln K_{color} = -4.496 + 15.639 * E_{HOMO} + 5.489 * q(C)_{max} + 22.346 * f(-)_{min} + 26.048 * q(CH)_{max}$	0.776	0.649	9.541	0.001	0.471	0.876
5	$\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$	0.873	0.513	13.724	0.000	0.626	0.908

表 5-1 列出了通过多元逐步线性回归的方法所建成的 4 个模型，一般认为所建模型的 $R^2 > 0.6$, $q^2 > 0.5$, $Q^2_{ext} > 0.5$ 时，模型可用^[88]。从表 5-1 中可以看出，模型 1 和 2 的 R^2 小于 0.6，说明该模型的拟合优度较差，模型 1~4 的 $q^2 < 0.5$ ，说明这几个模型稳健性较差，没有通过模型的外部检验，不符合 QSAR 的建模标准。故

满足所有内外部检验标准的只有模型 5。

表 5-2 为通过内外部检验的模型统计学检验结果。从表中可以看出，五个模型的 t 检验绝对值均大于自由度 15、置信度 95% 时的标准 t 值(2.131)，Sig. 值均小于 0.05，VIF 也小于 5，各项指标均在标准范围内，整体验证符合要求。

表 5-2 模型 1-5 中变量的统计参数
Table 5-2 Statistical parameters of variables of model 1-5

模型	量化参数	回归系数	t	Sig	VIF
Model (1)	E _{HOMO}	14.239	2.241	0.042	1.000
Model (2)	E _{HOMO}	15.131	2.736	0.017	1.005
	q(C) _{max}	4.571	2.360	0.035	1.005
Model (3)	E _{HOMO}	16.922	3.483	0.005	1.031
	q(C) _{max}	5.092	3.004	0.011	1.023
	f(-) _{min}	20.765	2.298	0.040	1.042
Model (4)	E _{HOMO}	15.639	3.867	0.003	1.047
	q(C) _{max}	5.485	3.897	0.002	1.035
	f(-) _{min}	22.346	2.984	0.012	1.049
	q(CH) _{max}	26.048	2.567	0.026	1.038
Model (5)	E _{HOMO}	12.996	3.892	0.003	1.141
	q(C) _{max}	5.655	5.069	0.000	1.039
	f(-) _{min}	28.764	4.519	0.001	1.211
	q(CH) _{max}	39.293	4.201	0.002	1.411
	q(CH) _{min}	-18.230	-2.755	0.020	1.562
标准		Abs()>2.131		1~5	

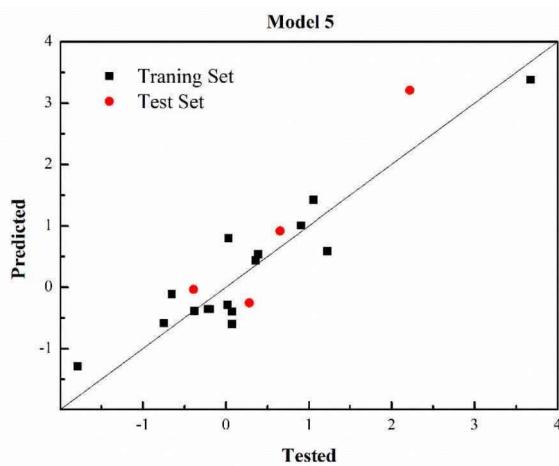


图 5-1 模型 5 $\ln K_{color}$ 的实验值与预测值的比较图
Fig.5-1 Diagram of experimental $\ln K_{color}$ versus predicted $\ln K_{color}$ derived from model 5

利用模型 5 计算了 $\ln K_{color}$ 的预测值，并与实验值进行比较，以实验值为横坐

标，预测值为纵坐标，得到图 5-1。对图片进行分析，发现 5 号模型的散点均匀得分布在回归线两侧，呈现出良好的线性分布，说明模型 5 的预测能力最优，内外部的检验结果也能反映出这一事实。

5.2.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析

综上我们可以筛选出 UV-H₂O₂ 体系下对于有机物色度降解速率的最优模型 $\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$ 。可以看 $\ln K_{color}$ 是受到多个变量的共同作用。影响 QSAR 模型的分子描述符为 E_{HOMO} 、 $q(C)_{max}$ 、 $f(-)_{min}$ 、 $q(CH)_{max}$ 和 $q(CH)_{min}$ 。这些参数在 UV/H₂O₂ 体系中有机物的反应起到了重要作用，共同揭示了反应原理。 E_{HOMO} 是最高占据轨道能量， $q(C)_{max}$ 是分子结构 C 原子自然键轨道电荷最大值。 $f(-)_{min}$ 表示亲电福井指数最小值。 $q(CH)_{max}$ 和 $q(CH)_{min}$ 是与碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最大值和最小值。在 5 号模型中，量化参数对 QSAR 模型的影响程度排列顺序为 $E_{HOMO} > q(C)_{max} > f(-)_{min} > q(CH)_{max} > q(CH)_{min}$ 。首先 E_{HOMO} 反应了有机物分子提供电子的能力，前线轨道理论^[85]认为：最高占据轨道(HOMO)能量越高，分子提供电子参与亲电反应的能力越强，即 E_{HOMO} 越高，表示有机物在该轨道中的电子越不稳定，越容易发生反应。 $q(CH)_{max}$ 、 $q(CH)_{min}$ 和 $q(C)_{max}$ 这三个量化参数反映了有机物分子中不同原子上的电荷分布情况，代表着物质较易发生化学反应的活性位点，这些点往往较容易被羟基自由基攻击而发生反应。 $q(C)_{max}$ 的数值越大，导致 C 原子和其他原子之间的电荷分布越不均匀，越容易与羟基自由基发生反应。 $f(-)_{min}$ 则反映了有机物分子对于亲电进攻的亲和性，揭示了有机物中最不易发生亲电反应的位点，反之则是最容易发生亲核进攻的位点，在该点容易受到羟基自由基攻击从而发生氧化反应^[89]。图 5-2 为邻硝基苯胺的色度去除机理图，从图中可以发现，邻硝基苯胺的结构为苯环上 1 号碳原子连接着一个氨基，2 号碳原子上连接着一个硝基，结构相对简单且较稳定，故整体的降解效果较差。 $q(C)_{max}$ 反映了可能发生反应的活性位点，1 号位点上的碳原子电荷量最高，导致其与所连接的氮原子之间的电荷分布不均匀，故在该处电子云分布不均较易发生氧化反应。有研究表明^[90]，在对硝基苯胺与羟基自由基的氧化反应中，氨基邻位加成和氨基上的脱氢反应是比较容易进行的，初级反应的中间产物多为对硝基苯酚等酚类物质，并在反应后期开环继续反应。推测在 1 号碳原子处比较容易进行氨基上的脱氢反应和苯环上的取代反应。 E_{LUMO} 系数为正，表面有机物的最高占据轨道能量

越高，分子提供参与亲电反应的能力越强，在该点的电子云密度较大，产生了电子转移，故在 2 号碳原子和 5 号碳原子之间处较易发生反应。 $q(CH)_{\max}$ 和 $q(CH)_{\min}$ 反映了和碳原子相连的氢原子所带的正电荷量数量， $q(CH)_{\max}$ 越大，表明 4 号碳原子与其连接的氢原子之间的电子云密度不均，靠近碳原子的部分电子云密度较大，可能发生亲核取代反应。 $q(CH)_{\min}$ 越小，表明该处的电子分布较为均匀，不太容易发生反应。 $f(-)_{\min}$ 在与 3 号碳原子相连的氢原子上，在该点最不易发生亲电反应，但是反言之即为最容易发生亲核反应的位点，故 3 号碳原子处容易被羟基自由基攻击而发生反应。

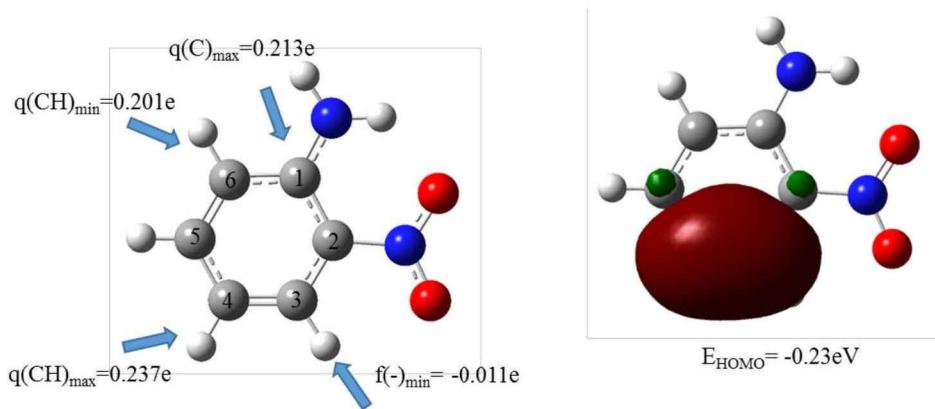


图 5-2 UV-H₂O₂ 体系下邻硝基苯胺的色度去除机理图
Fig.5-2 The chromaticity degradation mechanism of 2-Nitroaniline under UV-H₂O₂ process
图中：
●—C—H—O—N

5.2.3 UV-H₂O₂ 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

在 SPSS 软件中通过 MLR 方法进行分析，得到了 UV-H₂O₂ 体系下对于 TOC 去除率的 QSAR 模型，见表 5-3。

表 5-3 UV-H₂O₂ 体系下 $\ln K_{TOC}$ 的 QSAR 模型及其统计参数
Table 5-3 QSAR models of $\ln K_{color}$ and their statistical parameters under UV-H₂O₂ process

No	Model	R^2	SD	F	Sig.	q^2	Q^2_{ext}
1	$\ln K_{TOC} = -1.668 + 2.476 * q(C)_{\max}$	0.482	0.425	13.013	0.003	0.327	0.781
2	$\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{\max} + 6.915 * E_{HOMO}$	0.735	0.316	17.995	0.000	0.630	0.973

表 5-3 列出了通过多元逐步线性回归的方法所建立的 2 个模型，一般认为所

建模型满足 $R^2 > 0.6$, $q^2 > 0.5$, $Q^2_{ext} > 0.5$ 的条件时, 模型才有较好的稳健性和拟合度。从表 5-3 中可以看出, 模型 1 的 R^2 小于 0.6, 说明该模型的拟合优度较差, 且模型 1 的 $q^2 < 0.5$, 说明该模型稳健性较差, 没有通过模型的外部检验, 不符合 QSAR 的建模标准。故满足所有内外部检验标准的只有模型 2。

表 5-4 为通过内外部检验的模型统计学检验结果。从表中可以看出, 两个模型的的 t 检验绝对值均大于自由度 15、置信度 95%时的标准 t 值(2.131), $Sig.$ 值均小于 0.05, VIF 也小于 5, 各项指标均在标准范围内, 整体验证符合要求。

表 5-4 模型 1-5 中变量的统计参数

Table 5-4 Statistical parameters of variables of model 1-5

模型	量化参数	回归系数	t	Sig	VIF
Model (1)	$q(C)_{max}$	2.476	3.607	0.003	1.000
Model (2)	$q(C)_{max}$	3.115	5.757	0.000	1.127
	E_{HOMO}	6.915	3.520	0.004	1.127
标准				$Abs(t) > 2.131$	1~5

利用模型 2 计算了 $\ln K_{TOC}$ 的预测值, 并与实验值进行比较, 以实验值为横坐标, 预测值为纵坐标, 得到图 5-2。对图 5-2, 发现 2 号模型的散点均匀得分布在回归线两侧, 呈现出良好的线性分布, 说明模型 2 的预测能力最优。

利用模型 2 计算了 $\ln K_{TOC}$ 的预测值, 并与实验值进行比较, 以实验值为横坐标, 预测值为纵坐标, 作散点图 5-2。对图 5-2 进行分析, 发现 2 号模型的散点整体均匀得分布在回归线两侧, 呈现出良好的线性分布, 有个别点偏离回归线较远, 如邻硝基苯胺, 他的 $\ln K_{TOC}$ 的实验值为 -1.15 min^{-1} , 而模型得到的点 -0.787 min^{-1} , 这可能是由于中间产物对吸收峰读取的影响。但是模型整体的预测能力较好, 内外部检验的结果也都能通过。

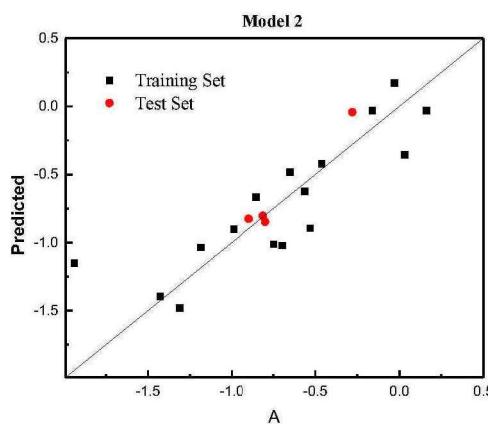


图 5-3 模型 2 $\ln K_{color}$ 的实验值与预测值的比较图
 Fig.5-3 Diagram of experimental $\ln K_{color}$ versus predicted $\ln K_{color}$ derived from model 2

5.2.4 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析

通过内部外部检验，我们可以筛选得到 UV-H₂O₂ 体系下对于有机物 TOC 降解速率的最优模型： $\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{max} + 6.915 * E_{HOMO}$ 。可以看出影响 $\ln K_{TOC}$ 大小的两个变量为 $q(C)_{max}$ 和 E_{HOMO} 。 $q(C)_{max}$ 反映了有机物分子上的碳原子量，碳原子上所带电荷量越多， $q(C)_{max}$ 越大，电子云分布越不均匀，越容易与有机物分子发生氧化还原反应，解释了化学反应中的活性位点。而 E_{HOMO} 则代表了有机物分子提供电子的能力，代表了物质被氧化的能力^[91]， E_{HOMO} 越高，物质越容易被氧化剂氧化。下面通过对邻硝基苯胺的机理解释，来进一步深化对模型的理解。如图 5-4，1 号碳原子上的 $q(C)_{max}$ 最高，说明该位点上的碳原子所含的电荷量最高，使得其与氨基之间的电子分布不均匀，结构不太稳定，越容易给出电子从而发生氧化反应。 $HOMO$ 图表明在 3 号碳原子和 6 号碳原子之间，该处分子对于电子的束缚较为松弛，具有给予电子的能力，故容易和羟基自由基发生反应。

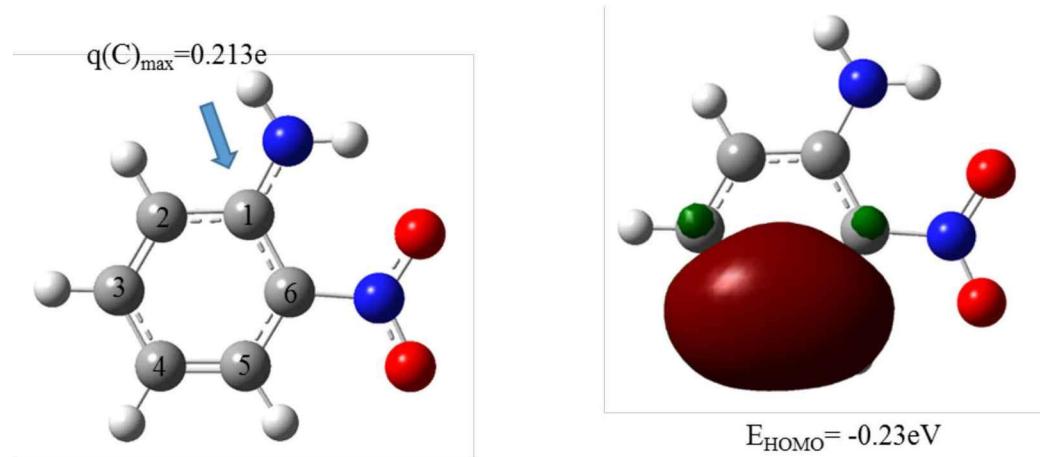


图 5-4 UV-H₂O₂ 体系下邻硝基苯胺的 TOC 降解去除机理图
 Fig.5-4 The mechanism of TOC degradation of 2-Nitroaniline under UV-H₂O₂ process

图中：●—C—●—H—●—O—●—N

5.3 UV 体系中 QSAR 模型的构建和筛选

5.3.1 UV 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

采用 MLR 的方法对 20 种有机物在 UV 体系下对其色度去除速率进行 QSAR 建模，得到的模型如表 5-5。

表 5-5 UV 体系下 $\ln K_{color}$ 的 QSAR 模型及其统计参数
Table 5-5 QSAR models of $\ln K_{color}$ and their statistical parameters under UV process

No	Model	R^2	SD	F	Sig.	q^2	Q^2_{ext}
1	$\ln K_{color} = 5.889 + 3.128 * BO_x$	0.343	0.703	7.293	0.017	0.197	0.263
2	$\ln K_{color} = -6.696 + 2.906 * BO_x + 3.218 * q(C)_{max}$	0.538	0.612	7.573	0.007	0.327	0.148
3	$\ln K_{color} = -4.933 + 2.896 * BO_x + 3.733 * q(C)_{max} + 8.291 * E_{HOMO}$	0.692	0.520	8.994	0.002	0.451	0.350
4	$\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$	0.809	0.428	11.643	0.001	0.565	0.532

表 5-5 列出了通过 MLR 的方法所建成的 4 个模型，一般认为所建模型满足 $R^2 > 0.6$, $q^2 > 0.5$, $Q^2_{ext} > 0.5$ 的条件时，模型才可以说是通过了内外部检验，具有一定的稳健性和预测能力。从表 5-5 中可以看出，模型 1 的 R^2 小于 0.6，说明该模型的拟合优度较差，模型 1~3 的 $q^2 < 0.5$ ，说明这几个模型稳健性较差，没有通过模型的外部检验，不符合 QSAR 的建模标准。故满足所有内外部检验标准的只有模型 4。

表 5-6 为模型的统计学检验结果。从表中可以看出，四个模型的的 t 检验绝对值均大于自由度 15、置信度 95% 时的标准 t 值(2.131)，Sig. 值均 < 0.05 ，VIF < 5 ，各项指标均在标准范围内，整体验证符合要求。

利用模型 4 计算了 $\ln K_{color}$ 的预测值，并与实验值进行比较，以实验值为横坐标，预测值为纵坐标，作散点图 5-5。对图 5-5 进行分析，发现 4 号模型的散点整体均匀得分布在回归线两侧，呈现出良好的线性分布，但是发现测试集中的物质距离回归线较远，个别点如 2,4-二硝基苯肼的实验值与预测值的偏差较大，这可能是由于实验中产生的二次污染物影响了紫外吸收峰的读取。

表 5-6 模型 1-4 中变量的统计参数
Table 5-6 Statistical parameters of variables of model 1-4

模型	量化参数	回归系数	t	Sig	VIF
Model (1)	BO _x	3.128	2.701	0.017	1.000
Model (2)	BO _x	2.906	2.872	0.013	1.009
	q(C) _{max}	3.218	2.347	0.035	1.009
Model (3)	BO _x	2.896	3.367	0.006	1.009
	q(C) _{max}	3.733	3.152	0.008	1.042
	E _{HOMO}	8.291	2.450	0.031	1.033
Model (4)	BO _x	3.065	4.313	0.001	1.017
	q(C) _{max}	3.917	4.010	0.002	1.047
	E _{HOMO}	10.462	3.598	0.004	1.126
	E _{LUMO}	5.689	2.593	0.025	1.100
标准		Abs()>2.131			1~5

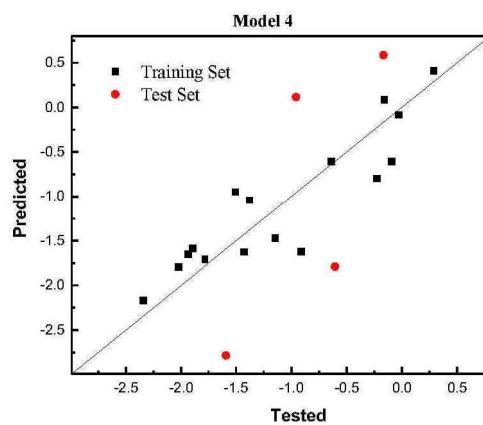


图 5-5 模型 4 lnK_{color} 的实验值与预测值的比较图
Fig.5-5 Diagram of experimental lnK_{color} versus predicted lnK_{color} derived from model 4

5.3.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析

通过内外检验和一系列统计学参数的检验，筛选出了 UV 体系下的色度降解速率的最优模型： $\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$ 。可以看出影响 $\ln K_{color}$ 的四个参数分别为 BO_x 、 $q(C)_{max}$ 、 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 。其中 BO_x 为有机物的键级最大值，键级最大处，成键的电子越多，电子的偏移量越高。 $q(C)_{max}$ 代表了反应物的活性位点，且该参数与模型呈正相关，所以该值越大，其碳原子与周围原子的电子云密度分布不均，越容易发生氧化还原反应。 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 则代表了有机物得失电子的能力，是判断反应难易的指标。下面以水杨酸为例来解释筛选得到的最优模型。Bond Order 最大值为与 1 号碳原

子相连的碳氧双键，一般来说，键级越大，表明在该处结构越稳定，越难发生反应，所以该处的碳氧双键较难断裂。 $q(C)_{\max}$ 代表了在 2 号碳原子上所带的电荷量最多，所以在该处较易发生氧化还原反应，有研究表明^[92]，在羟基自由基的作用下，水杨酸较易发生脱氢反应，生成醌类物质，最终开环生成甲酸等小分子结构物质直至矿化。2 号碳原子和 5 号碳原子之间的 E_{HOMO} 表明在该处原子核对于电子的吸引力较弱，电子容易发生转移，说明在该处可能会发生脱氢反应甚至开环。而在 2 号碳原子所在处为最低未占据空轨道能量，其值越小，表明分子可能接受电子，使氧原子上的电子云发生偏移，说明可能在该处可能发生脱氢反应最终生成醌类物质。

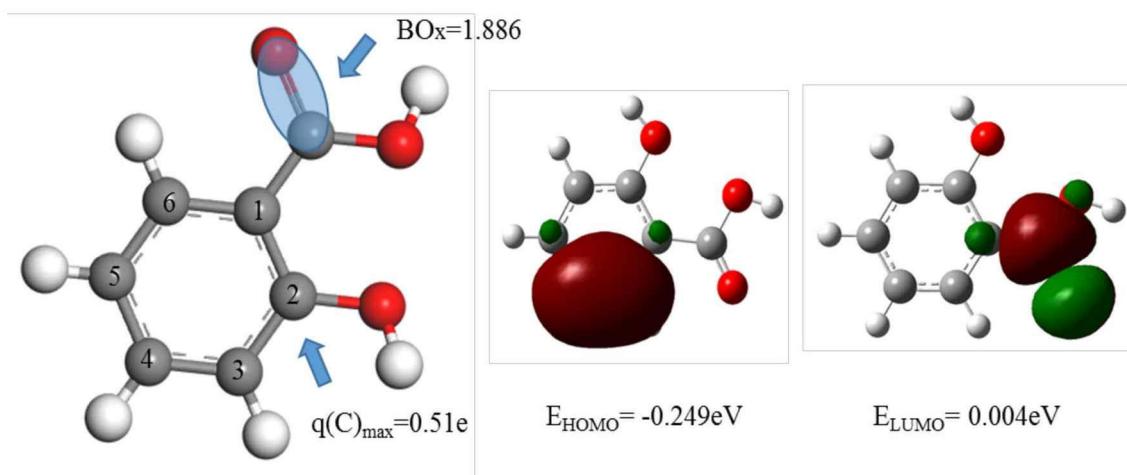


图 5-6 UV 体系下水杨酸的色度降解去除机理图

Fig.5-6 The mechanism of chromaticity degradation of 2-Nitroaniline under UV process

图中：
 \bullet —C
 \circ —H
 \bullet —O
 \bullet —N

5.3.3 UV 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

同样的，对 20 种有机物进行 MLR 计算，筛选得到的 QSAR 模型如表 5-7。

表 5-7 UV 体系下 $\ln K_{TOC}$ 的 QSAR 模型及其统计参数
Table 5-7 QSAR models of $\ln K_{color}$ and their statistical parameters under UV- H_2O_2 process

No	Model	R^2	SD	F	Sig.	q^2	Q^2_{ext}
1	$\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$	0.675	0.532	29.138	0.000	0.563	0.688
2	$\ln K_{TOC} = 2.759 + 22.436 * E_{HOMO} + 4.101 * E_{GAP}$	0.737	0.497	18.242	0.000	0.592	0.320

表 5-7 列出了通过多元逐步线性回归的方法所建立的 2 个模型，一般认为所建模型满足 $R^2 > 0.6$, $q^2 > 0.5$, $Q^2_{\text{ext}} > 0.5$ 的条件时，模型才有较好的稳健性和拟合度。可以看出，满足所有的内外部检验的只有模型 1。从表 5-1 中可以看出，该模型通过了所有的内外部检验，拥有较好的拟合优度和稳健性，满足筛选条件。

表 5-8 为通过内外部检验的模型统计学检验结果。从表中可以看出，两个模型的 t 检验绝对值均大于自由度 15、置信度 95% 时的标准 t 值(2.131), Sig. 值均小于 0.05, VIF 也小于 5，各项指标均在标准范围内，验证符合要求。

表 5-8 模型 1 中变量的统计参数
Table 5-7 Statistical parameters of variables of model 1

模型	量化参数	回归系数	t	Sig	VIF
Model (1)	E_{HOMO}	16.405	5.398	0.000	1.000
Model (2)	E_{HOMO}	22.436	5.025	0.003	2.476
	E_{GAP}	4.101	1.749	0.000	2.476
标准	$\text{Abs}(t) > 2.131$				1~5

利用模型 1 计算了 $\ln K_{\text{TOC}}$ 的预测值，并与实验值进行比较，以实验值为横坐标，预测值为纵坐标，作散点图 5-4。对图 5-4 进行分析，发现该模型的散点整体较为均匀得分布在回归线两侧。

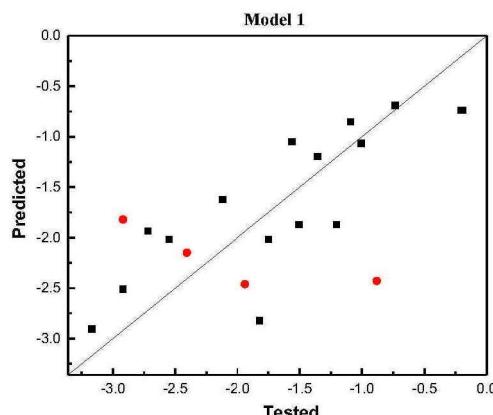


图 5-7 模型 1 $\ln K_{\text{TOC}}$ 的实验值与预测值的比较图
Fig.5-7 Diagram of experimental $\ln K_{\text{TOC}}$ versus predicted $\ln K_{\text{color}}$ derived from model 1

5.3.4 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析

由 SPSS 计算的到的 UV 体系下对于有机物 TOC 降解速率的最优模型：

$\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$ 。发现该模型只受一个参数影响，即 E_{HOMO} ，表明 UV 体系下的基于 TOC 降解有机物的速率只受有机物得电子能力强弱的影响， E_{HOMO} 越高，反应越容易进行。下面以邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚对反应模型的机理进行解释，图 5-8 为领苯二酚、间苯二酚和对苯二酚的 E_{HOMO} 图，可以看出， E_{HOMO} 的大小排列顺序为：邻苯二酚>间苯二酚>对苯二酚，表明有机物 TOC 的降解速率为邻苯二酚大于间苯二酚大于对苯二酚，这是由于邻苯二酚的电子的分布不均匀，稳定性在三个同分异构体中为最差，故容易被羟基自由基攻击从而发生降解。而对苯二酚的电子分布最为均匀，整体结构最为稳定，故反应的降解速率最低。有研究表明^[93]，邻苯二酚的 C(3)和 C(4)轨道占 HOMO 轨道组成的 18.67%，是反应可能性较高的活性位点。

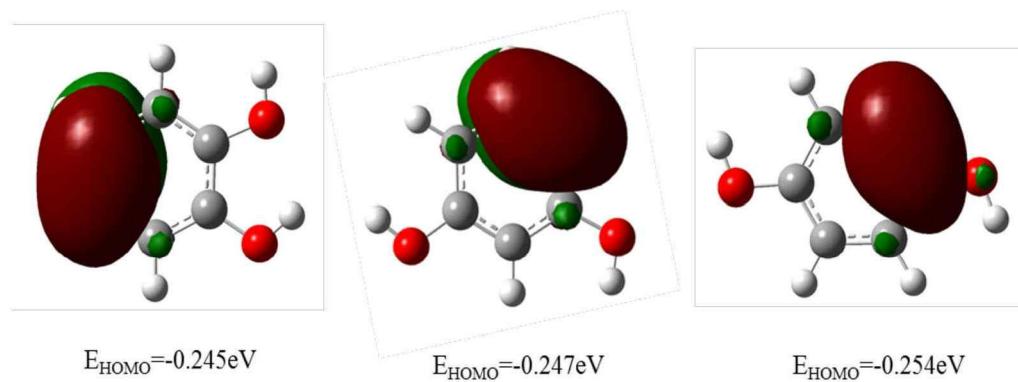


图 5-8 UV 体系下（邻-间-对）苯二酚的 TOC 降解去除机理图
Fig.5-8 The mechanism of TOCdegradation of (o,m,p)-Benzenediol under UV process

图中：●—C—H●—O●—N

通过对 UV- H_2O_2 和 UV 体系下的基于 TOC 降解速率的两个最优方程比较，可以发现，两个方程中都有一个共同的量化参数 E_{HOMO} ，而且相关性都很高，表面 E_{HOMO} 可能是两个体系中的共同参数，而复合体系中引入了有机物 C 原子上电荷量最高的点，可以推测 $q(C)_{max}$ 为提高复合体系降解效率的关键影响参数。

5.4 H_2O_2 体系中 QSAR 模型的构建和筛选

5.4.1 H_2O_2 体系基于色度去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

采用 MLR 的方法对 20 种有机物在 H_2O_2 体系下对其色度去除速率进行 QSAR

建模，得到的模型如表 5-9。

表 5-9 H₂O₂ 体系下 lnK_{color} 的 QSAR 模型及其统计参数
Table 5-9 QSAR models of lnK_{color} and their statistical parameters under UV-H₂O₂ process

No	Model	R ²	SD	F	Sig.	q ²	Q ² _{ext}
1	lnK _{color} = -14.923+56.957* q(CH) _{max}	0.535	1.077	16.119	0.001	0.418	0.901
2	lnK _{color} = -15.153+52.777* q(CH) _{max} +0.207*μ	0.742	0.834	18.653	0.000	0.643	0.706
3	lnK _{color} = -16.051+59.519* q(CH) _{max} +0.185*μ-26.257* f(+) _{min}	0.833	0.698	19.915	0.000	0.711	0.550

表 5-9 列出了通过 MLR 的方法所建成的 3 个模型，一般认为所建模型满足 R²>0.6, q²>0.5, Q²_{ext}>0.5 的条件时，模型才可以说是通过了内外部检验，具有一定的稳健性和预测能力。从表 5-9 中可以看出，模型 1 的 R² 小于 0.6，说明该模型的拟合优度较差，模型 2~3 通过了所有的检验，但是可以看出模型 2 的外部测试系数更高，表明 2 号模型的外推性和预测能力更好，故筛选到最优模型为模型 2。

表 5-10 为模型的统计学检验结果。从表中可以看出，四个模型的的 t 检验绝对值均大于自由度 15、置信度 95% 时的标准 t 值(2.131), Sig. 值均 <0.05, VIF<5, 各项指标均在标准范围内，整体验证符合要求。

表 5-10 模型 1-3 中变量的统计参数
Table 5-10 Statistical parameters of variables of model 1-3

模型	量化参数	回归系数	t	Sig	VIF
Model (1)	q(CH) _{max}	56.957	4.015	0.001	1.000
Model (2)	q(CH) _{max}	52.777	4.775	0.000	1.014
	μ	0.207	3.222	0.007	1.014
Model (3)	q(CH) _{max}	59.519	6.185	0.000	1.096
	μ	0.185	3.400	0.005	1.039
	f(+) _{min}	-26.257	-2.557	0.025	1.097
标准		Abs(>2.131)			1~5

利用模型 2 计算了 lnK_{color} 的预测值，并与实验值进行比较，以实验值为横坐标，预测值为纵坐标，作散点图 5-6。

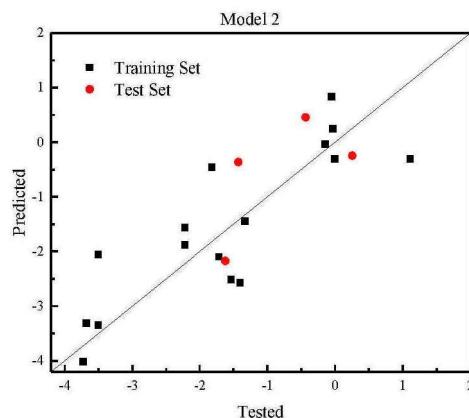


图 5-6 模型 2 $\ln K_{color}$ 的实验值与预测值的比较图
Fig. 5-6 Diagram of experimental $\ln K_{color}$ versus predicted $\ln K_{color}$ derived from model 2

5.4.2 最优 QSAR 模型的参数解释和机理分析

通过内外检验和一系列统计学参数的检验，筛选出了 H_2O_2 体系下的色度降解速率的最优模型： $\ln K_{color} = -15.153 + 52.777 * q(CH)_{max} + 0.207 * \mu$ 。可以看出影响 H_2O_2 体系下有机物的降解速率的两个参数为真空中的偶极矩 μ 和与碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最大值 $q(CH)_{max}$ 。 $q(CH)_{max}$ 越大，表明碳原子与其连接的氢原子之间的电子云密度不均，靠近碳原子的部分电子云密度较大，可能发生亲核取代反应。一般来说，偶极矩和分子极性呈正比，偶极矩越大，分子极性越强^[94]。所用氧化剂为双氧水，极性较强，故有机物分子的偶极矩越大，极性越强，根据相似相容原理，可以得知有机物分子与氧化剂的接触更加充分，从而较易发生反应。

5.4.3 H_2O_2 体系基于 TOC 去除速率的 QSAR 模型构建及筛选

采用 MLR 的方法对 20 种有机物在 H_2O_2 体系下对其 TOC 去除速率进行 QSAR 建模，发现由于双氧水降解有机物的效果较差，TOC 降解率都集中在很低的区域且较密集，不具备建立 QSAR 模型的基础且建立模型的意义不大。

5.5 本章小结

本章通过 MLR 的方法以及一系列的统计学参数检验和内外部分析等得到了

UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系中的有机物色度降解速率和有机物 TOC 降解速率的五个最优模型。

UV-H₂O₂ 体系下的基于色度降解速率的最优方程为 $\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$ 。表面该体系下的色度降解速率收到多个参数影响，即 E_{HOMO} 越高，表示有机物在该轨道中的电子越不稳定，越容易发生反应。 $q(CH)_{max}$ 、 $q(CH)_{min}$ 和 $q(C)_{min}$ 这三个量化参数反映了有机物分子中不同原子上的电荷分布情况， $q(CH)_{max}$ 和 $q(CH)_{min}$ 反映了和碳原子相连的氢原子所带的正电荷量数。 $q(C)_{max}$ 的数值越大，在该处的电荷分布不均，越容易与羟基自由基发生反应。 $f(-)_{min}$ 则反映了有机物分子对于亲电进攻的亲和性，揭示了有机物中最不易发生亲电反应的位点，反之则是最容易发生亲核进攻的位点，在该点容易受到羟基自由基攻击从而发生亲核反应。在该复合体系下的基于 TOC 降解速率的 QSAR 最优模型为： $\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{max} + 6.915 * E_{HOMO}$ ，表明 $\ln K_{TOC}$ 与有机物分子中碳原子自然键轨道电荷量最大值 $q(C)_{max}$ 以及 E_{HOMO} 两个参数相关，即与反应的活性位点以及有机物失电子能力相关。

在 UV 体系中，基于色度降解有机物所筛选得到的最优 QSAR 模型为： $\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$ 。表明在 UV 体系中，色度降解速率与键级、碳原子 NBO 电荷最大值、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 多个参数具有相关关系，及与反应的活性位点，键级以及有机物分子的得失电子能力具有相关关系。而在 UV 体系中的基于 TOC 降解速率的 QSAR 模型 $\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$ ，只与 E_{HOMO} 具有相关关系，且呈正相关， E_{HOMO} 越大，反应速率越快。发现在所有模型中都含有 E_{HOMO} 这个参数，推测有机物的失电子能力对 UV-H₂O₂ 和 UV 体系下有机物的降解起着关键的作用。

而在 H₂O₂ 体系中，基于色度降解有机物所筛选得到的最优 QSAR 模型为： $\ln K_{color} = -15.153 + 52.777 * q(CH)_{max} + 0.207 * \mu$ 。可以看出影响 H₂O₂ 体系下有机物的降解速率的两个参数为真空中的偶极矩 μ 和与碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最大值 $q(CH)_{max}$ 。偶极矩和分子极性呈正比，偶极矩越大，分子极性越强，而 $q(CH)_{max}$ 则反映了有机物分子中不同原子上的电荷分布情况，代表了反应的活性位点。

第六章 结论与探讨

6.1 全文总结

本论文第三章通过对 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下有机物降解效率的研究，对比单一体系和复合体系对于 20 种有机污染物的降解效率和伪一级反应动力学参数。第四章针对反应有机物和反应体系，挑选出了 18 种量子化学参数，并采用 Gaussian 09 和 MS 7.0 等软件对模型结构优化以及输出了大量分子描述符。将两个体系下的 lnK_{color} 和 lnK_{TOC} 与 18 个量化参数进行相关性分析。第五章则利用 SPSS 软件中的 MLR 法建立起有机物的拟一级反应动力学参数与 18 个量化参数的 QSAR 模型，并对筛选得到的最优模型进行相关机理解释。本论文的主要研究结论如下：

(1) 通过对比 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下有机物的去除率和降解速率，我们可以发现 UV-H₂O₂ 体系能够显著得提高 20 种有机污染物中大多数污染物的降解效率。部分有机物的去除率通过复合体系的作用能够有 70% 的增幅，如水杨酸等。而对于邻硝基苯胺等极少数物质，UV-H₂O₂ 对其的降解效率并没有显著提高。除此之外，可以发现，基于色度的降解速率总是要高于基于 TOC 的降解速率，这是由于 TOC 是将有机物完全矿化的燃烧反应，而已吸光度表征的色度去除率不能代表有机物的完全氧化。其次，通过反应动力学常数的计算分析可以发现，UV-H₂O₂ 体系中的反应速率更快，说明双氧水在紫外光的激发下能够快速大量得产生强氧化性的羟基自由基，提高了反应的降解速率。总体来说，复合体系相较于单独的紫外光照体系能够有效快速得促进氧化还原反应的进行。

(2) 通过计算 20 种有机物的 18 个量化参数，分别对三个体系下 lnK_{color} 和 lnK_{TOC} 与量化参数进行相关性分析可得，在 UV-H₂O₂ 体系中，lnK_{color} 与 q(C)_{max} 的相关性最为显著，相关系数达到了 0.534。其次是 q(CH)_{max}、E_{GAP} 和 E_{HOMO} 等参数。而 lnK_{TOC} 与 q(C)_{max} 的相关系数最大，为 0.691。其次与 BO_x、q(H) 和 E_{HOMO} 等参数相关。在 UV 体系中，lnK_{color} 与 BO_x、q(C)_{max}、f(-)_{min} 和 E_{HUMO} 具有较强的相关关系其中，BO_x 与 lnK_{color} 的相关性最为显著，为 0.557。而 lnK_{TOC} 与 E_{HOMO}、E_{GAP} 等具有相关关系，且 E_{HOMO} 与 lnK_{TOC} 的相关性最为显著，达到了 0.698，为显著相关。在 H₂O₂ 体系中，lnK_{color} 与 q(CH)_{max} 具有较强的相关关系，q(CH)_{max} 代表了有机物分子上的原子电荷分布情况，而 lnK_{TOC} 与 q(C)_{max} 具有较强的相关关系。

(3) 分别建立了 UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 体系下 lnK_{color} 和 lnK_{TOC} 与量化参数的

QSAR 模型，得到了五个最优模型。分别为：UV-H₂O₂ 体系下基于色度降解速率的 1 号模型 $\ln K_{color} = -4.837 + 12.996 * E_{HOMO} + 5.655 * q(C)_{max} + 28.764 * f(-)_{min} + 39.293 * q(CH)_{max} - 18.230 * q(CH)_{min}$ ；UV-H₂O₂ 体系下基于 TOC 降解速率的 2 号模型 $\ln K_{TOC} = -0.224 + 3.115 * q(C)_{max} + 6.915 * E_{HOMO}$ ；UV 体系下的基于色度降解速率的 3 号模型 $\ln K_{color} = -4.612 + 3.065 * BO_x + 3.917 * q(C)_{max} + 10.462 * E_{HOMO} + 5.689 * E_{LUMO}$ ；UV 体系下的基于 TOC 降解速率的 4 号模型 $\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$ 。H₂O₂ 体系下基于色度降解速率的 5 号模型： $\ln K_{color} = -15.153 + 52.777 * q(CH)_{max} + 0.207 * \mu$ 。

(4) 对五个模型进行参数分析。1 号模型主要受五个参数影响 (E_{HOMO} 、 $q(C)_{max}$ 、 $f(-)_{min}$ 、 $q(CH)_{max}$ 和 $q(CH)_{min}$)。用邻硝基苯胺对其进行了机理分析，初步判断硝基苯胺在 UV-H₂O₂ 体系中可能发生脱氢反应和酚类取代反应，进而开环最终矿化。2 号模型为有机化合物在 UV-H₂O₂ 体系中的 TOC 降解速率，其 TOC 降解速率与 $q(C)_{max}$ 与 E_{HOMO} 两个参数相关，表明其与有机物上碳原子电荷量和分子失电子能力相关，同样用邻硝基苯胺对降解机理进行解释，判断邻硝基苯胺可能发生发生胺基的脱氢反应和苯环上的取代反应。3 号模型主要受 BO_x 、 $q(C)_{max}$ 、 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 四个参数影响，表明 $\ln K_{color}$ 与物质键级，碳原子最大自然键轨道电荷量最大值以及分子得失电子能力相关，以水杨酸的降解机理为例，推测在羟基自由基的作用下，水杨酸较易发生脱氢反应，生成醌类物质，最终开环生成甲酸等小分子结构物质直至矿化。而 4 号模型 $\ln K_{TOC} = 2.149 + 16.405 * E_{HOMO}$ 。发现该模型只受一个参数影响，即 E_{HOMO} ，表明 UV 体系下的基于 TOC 降解有机物的速率只受有机物得电子能力强弱的影响， E_{HOMO} 越高，反应越容易进行。从 5 号模型可以看出影响 H₂O₂ 体系下有机物的降解速率的两个参数为真空中的偶极矩 μ 和与碳原子相连的氢原子自然键轨道电荷最大值 $q(CH)_{max}$ 。偶极矩反映了分子的极性强弱，从一定程度上反应了氧化剂与有机物反应的接触难易程度，而 $q(CH)_{max}$ 则反映了有机物分子上的电荷分布情况，解释了较易发生反应的活性位点。

可以发现 1-4 号模型都包含 E_{HOMO} 这个参数，表明在光催化氧化体系中，有机物分子的失电子能力对氧化反应的动力学过程占有主导作用，对比 4 号模型和 2 号模型可以发现，在单独 UV 光照氧化体系中加入了双氧水后，模型的参数多了 $q(C)_{max}$ ，推测由紫外激发双氧水产生羟基自由基攻击有机物分子的反应中，有机物的活性位点占主导作用。

6.2 创新点

(1)本文通过对UV-H₂O₂/UV/H₂O₂氧化体系下有机污染物降解速率的研究，发现有机物在光催化氧化体系中的降解速率都与E_{HOMO}呈正相关，且相关性最强，故推测有机物在紫外催化的氧化体系下的降解速率很大一部分取决于有机物分子的失电子能力。

(2)对UV-H₂O₂/UV/H₂O₂体系的基于色度和TOC的降解速率的QSAR模型建立，对于预测其他物质在这三种体系中的去除效率以及反应机制具有指导作用。

6.3 研究未来展望

(1)对于建立的QSAR模型，一些最优模型的预测能力仍待提高和完善，并且有些最优模型引入了过多变量，导致模型不够简洁，故可以对这些模型进行进一步的完善和改进。解决这些问题的方法可以通过增加有机物种类和数量，提高测试集和训练集的样本数量；引入其他的量化参数或者重选参数；采用其他方法进行建模。

(2)可以对反应过程进行更深层次的分子动力学模拟，用经典或量子的方法来确定微观粒子的运动状态，进而进一步计算系统中粒子的结构和性质，可以作为实验的辅助方法，帮助我们更好得了解反应中过程中的化学键断裂和形成以及粒子的运动状态。

(3)在研究过程中，可以引入其他新的量化参数，如平均分子极化率(α)和分子生成热(HOF)等变量，从更多角度来分析影响UV-H₂O₂体系和UV体系中氧化反应速率的因素。

参 考 文 献

- [1] Hernández, Félix, Ibáñez, María, Portolés, Tania, et al. Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 282(Sp. Iss. SI): 86-95.
- [2] Matsuo T. High performance sector mass spectrometers: Past and Present[J]. Mass Spectrometry Reviews, 1989, 8(4):203-236.
- [3] Lu Y , Song S , Wang R , et al. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China[J]. Environment International, 2015, 77:5-15.
- [4] Ling S K , Wang S , Peng Y . Oxidative degradation of dyes in water using Co²⁺/H₂O₂ and Co²⁺/peroxymonosulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1-3): 385-389.
- [5] Wang Z , Hu T , Dai K , et al. Construction of Z-scheme Ag₃PO₄/Bi₂WO₆ composite with excellent visible-light photodegradation activity for removal of organic contaminants[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 2021-2029.
- [6] 王齐, 赵进才, 丛燕青, 等. 无定形 TiO₂ 可见光敏化降解染料污染物[J]. 催化学报, 2011, 32(6): 1076-1082.
- [7] Carmen S.D. Rodrigues,Rui A.R. Boaventura,Luis M. Madeira. Technical and economic feasibility of polyester dyeing wastewater treatment by coagulation /flocculation and Fenton's oxidation[J]. Environmental Technology, 2014, 35(9/12): 1307-1319.
- [8] 刘双柳, 施春红, 牛红云, 等. 纳米铜复合材料催化还原染料废水的研究[J]. 中国环境科学, 2015,(3): 764-769.
- [9] Suter W, Ahiabor R, Blanco B, et al. System issues: Evaluation of the in vivo genotoxic potential of three carcinogenic aromatic amines using the Big Blue™ transgenic mouse mutation assay[J]. Environmental & Molecular Mutagenesis, 2015, 28(4): 354-362.
- [10] 胡玉霞, 常福厚, 白图雅, 等. 多环芳烃类化合物及芳香烃受体在肿瘤发生发展中的作用[J]. 中国生化药物杂志, 2015,(6): 185-188.
- [11] Ling L , Liu L , Feng Y , et al. Synthesis of TiO₂ mesocrystal film with enhanced photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 639-645.
- [12] Liu W , Yuan B , Liu C , et al. Methylene blue enhances the anaerobic decolorization and detoxication of azo dye by Shewanella onediensis MR-1[J]. Biochemical Engineering Journal, 2016, 110: 115-124.

- [13] 孙晓君, 冯玉杰, 蔡伟民, 等. 废水中难降解有机物的高级氧化技术[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 264-269.
- [14] 李桂菊, 夏欣, 姚悦, 等. 臭氧氧化法对颜料废水中苯胺的深度降解研究[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(1): 41-45, 51.
- [15] Turhan K , Durukan I , Ozturkcan S A , et al. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3): 897-901.
- [16] 徐泽龙, 张立清, 赵冰, 等. 过氧化氢增强紫外-臭氧降解偏二甲肼[J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1168-1172.
- [17] Al-Duri B, Alsoqyani F. Supercritical water oxidation (SCWO) for the removal of N— containing heterocyclic hydrocarbon wastes; Part II: system kinetics[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2017, 128.
- [18] Onur Ö. Sögüt, Mesut Akgün. Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43(1): 106-111.
- [19] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) : Existing problems, possible solutions and new reactor concepts[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 83(3): 207-214.
- [20] 王孝, 李长波, 赵纪豪, et al. Fenton 氧化法深度处理炼油二级浮选出水[J]. 应用化工, 2018(4).
- [21] 段云敏, 吴彬彬, 王安静, et al. 日光/Fenton 法处理油田废水的机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9).
- [22] A.M. Díez, M.A. Sanromán, M. Pazos, New approaches on the agrochemicals degradation by UV oxidation processes, Chemical Engineering Journal, 2018,
- [23] 王智, 光催化氧化法降解印染废水中结晶紫的实验研究[J]. 工业安全与环保, 2014(8): 71-72.
- [24] 黄思远, 孙贤波, 钱飞跃, et al. UV-H₂O₂ 工艺对焦化废水中氰化物深度处理研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 54-56.
- [25] Amalia Terracciano, Christos Christodoulatos, Agamemnon Koutsospyros, Zhaoyu Zheng, Tsan-Liang Su, Benjamin Smolinski, Per Arienti, Xiaoguang Meng, Degradation of 3-nitro-1,2,4-trizole-5-one (NTO) in wastewater with UV/H₂O₂ oxidation, Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 481-491
- [26] Reddy P V L , Kim K H . A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 325-335.
- [27] Rueda-Márquez, J.J, Sillanpää M , Pocostales P , et al. Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence

- of H₂O₂ based advanced oxidation processes: photolysis and catalytic wet oxidation[J]. Water Research, 2015, 71:85-96.
- [28] Ahn Y , Lee D , Kwon M , et al. Characteristics and fate of natural organic matter during UV oxidation processes[J]. Chemosphere, 2017, 184:960-968.
- [29] Malpass G R P, Santos R L, Vieira E M, et al. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl[J]. Environmental Chemistry Letters, 2012, 10(2): 177-182.
- [30] Gong H , Chu W . Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 197-203.
- [31] Pinna M V , Pusino A . Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems[J]. Chemosphere, 2012, 86(6): 655-658.
- [32] Gilliard M B , Martin C A , Cassano A E , et al. Reaction kinetic model for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid decomposition in aqueous media including direct photolysis, direct ozonation, ultraviolet C, and pH enhancement[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(39): 14034-14048.
- [33] Lucía Pareja, Andrés Pérez-Parada, Ana Agüera, et al. Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy field water: Identification of transformation products and pathways[J]. Chemosphere, 2012, 87(8): 838-844.
- [34] Srithep S , Phattarapattamawong S . Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O³) [J]. Chemosphere, 2017, 176: 25-31.
- [35] Sudhakar D . Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂).[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279(279C): 105-110.
- [36] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(2):671-698.
- [37] 汪兴涛, 朱核光, 徐亚同. 紫外-过氧化氢法对染料废水的脱色[J]. 上海环境科学, 1995(08): 17-20.
- [38] 董文艺, 杜红. 过氧化氢氧化法的原理及对有机物的去除[J]. 中国农村水利水电, 2004(2): 47-48.
- [39] Muruganandham M, Swaminathan M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂, process[J]. Dyes & Pigments, 2004, 62(3): 269-275.
- [40] Sideris S , Bonios M , Melexopoulou C , et al. Hydrogen peroxide photolysis, fenton reagent and photo-fenton for the degradation of nitrophenols: a

- comparative study.[J]. Chemosphere, 2002, 46(6): 913-922.
- [41] 员建, 徐楷, 罗小平, 等. UV/H₂O₂对氯消毒副产物 TCM、DCBM 的去除影响因素研究[J]. 环境工程, 2017, 35(12): 25-29.
- [42] Haji S , Benstaali B , Al-Bastaki N . Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 134-139.
- [43] Xu B, Gao N Y, Sun X F, et al. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(1): 132-139.
- [44] Junbo Z , Di M , Hong Z , et al. Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate[J]. Central European Journal of Chemistry, 2008, 6(2): 245-252.
- [45] Justo A, González O, Aceña J, et al. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 268-274.
- [46] John Kiwi, Giuseppe Mascolo, Antonio Lopez, et al. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, A.Chemistry, 2003, 156(1/3): 121-126.
- [47] Sun J H , Sun S P , Wang G L , et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process[J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(3): 647-652.
- [48] 罗从伟, 马军, 江进, 等.UV/H₂O₂ 降解三氯生动力学及反应机理[J]. 哈尔滨工业大学学报（社会科学版）, 2017, 49(2): 26-31.
- [49] Neyens E , Baeyens J . A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1): 33-50.
- [50] Nasr Bensalah, Khaoula Chair, Ahmed Bedoui, Efficient degradation of tannic acid in water by UV/H₂O₂ process, Sustainable Environment Research, 2018, 28(1), 1-11.
- [51] Bedoui, Ahmed, Sindi, et al. Treatment of Refractory Organics Contained in Actual Agro-Industrial Wastewaters by UV/H₂O₂[J]. Clean – Soil Air Water, 2010, 36(4): 373-379.
- [52] Ahmed B , Mohamed H , Limem E , et al. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mills wastewaters by a UV/H₂O₂ process[J]. Ind.eng.chem.res, 2009, 48(7): 3370-3379.
- [53] Zhou C , Gao N , Deng Y , et al. Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water[J]. Journal of

- Hazardous Materials, 2012, 231-232(none): 43-48.
- [54] 孟婷, 万甜, 张程成, et al. UV/H₂O₂降解水体中左旋氧氟沙星的研究[J]. 西安理工大学学报.
- [55] Bedoui, A., Elsaïd, K., Bensalah, N., Abdel-Wahab, A. treatment of pharmaceutical-manufacturing wastewaters by UV irradiation/hydrogen peroxide process[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2011, 14(2): 226-234.
- [56] Santos, Lucilaine Valéria de Souza, Meireles A M , Lange, Liséte Celina. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 154: 8-12.
- [57] 姚琨, 陈依玲, 马杜娟, et al. UV、H₂O₂、UV/H₂O₂法对水体中萘普生降解效果的研究[J]. 广东农业科学, 2012, 39(17): 163-165.
- [58] Benigni R, Passerini L. Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure–activity relationships to mechanisms of action and risk assessment[J]. Mutation Research-Reviews in Mutation Research, 2002, 511(3): 191-206.
- [59] Fujita T. Recent Success Stories Leading to Commercializable Bioactive Compounds with the Aid of Traditional QSAR Procedures[J]. QSAR & Combinatorial Science, 2010, 16(2): 107-112.
- [60] Fang D Q, Wu W J, Zhang R, et al. Theoretical studies of QSAR and molecular design on a novel series of ethynyl-3-quinolinecarbonitriles as SRC inhibitors[J]. Chemical Biology & Drug Design, 2012, 80(1): 134-147.
- [61] Barua N, Sarmah P, Hussain I, et al. DFT-based QSAR models to predict the antimycobacterial activity of chalcones[J]. Chemical Biology & Drug Design, 2012, 79(4): 553-559.
- [62] Saxena, A. K. and P. Prathipati. Comparison of MLR, PLS and GA-MLR in QSAR analysis. SAR and QSAR in Environmental Research. 2003, 14(5-6): 433-445.
- [63] Renata Bujak, Wiktoria Struck-Lewicka, Michał Kaliszan, Roman Kaliszan, Michał J. Markuszewski, Blood–brain barrier permeability mechanisms in view of quantitative structure–activity relationships (QSAR)[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 108: 29-37.
- [64] R. Doležal, S. Van Damme, P. Bultinck, K. Waisser, QSAR analysis of salicylamide isosteres with the use of quantum chemical molecular descriptors[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2009, 44(2): 869-876.
- [65] Clark R D. Boosted leave-many-out cross-validation: the effect of training and test set diversity on PLS statistics[J]. Journal of Computer-Aided Molecular Design, 2003, 17(2-4): 265-275.
- [66] Rücker C, Rücker G, Meringer M. y-Randomization and its variants in

- QSPR/QSAR[J]. Journal of Chemical Information & Modeling, 2007, 47(6): 2345-2357.
- [67] Golbraikh A, Tropsha A. Predictive QSAR modeling based on diversity sampling of experimental datasets for the training and test set selection[J]. J Comput Aided Mol Des, 2002, 16(5-6): 357-369.
- [68] Griffiths HR. Environmental Toxicology and Pharmacology[J]. 2001, 10173-182.
- [69] 夏萍, 张东, 周新宇, 王铮. 紫外/过氧化氢($\text{UV-H}_2\text{O}_2$)高级氧化工艺在饮用水处理中的应用[J]. 净水技术, 2012, 31(04): 17-19+101.
- [70] Daneshvar N, Behnajady M A, Mohammadi M K A, et al. UV- H_2O_2 , treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling[J]. Desalination, 2008, 230(1): 16-26.
- [71] García Einschlag F S, Carlos L, Capparelli A L. Competition kinetics using the $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ process: a structure reactivity correlation for the rate constants of hydroxyl radicals toward nitroaromatic compounds[J]. Chemosphere, 2003, 53(1): 1-7.
- [72] Alfano O M, Cassano A E. Scaling-Up of Photoreactors : Applications to Advanced Oxidation Processes[J]. Advances in Chemical Engineering, 2009, 36(09): 229-287.
- [73] 付永胜, 史鸿乐, 刘义青, 等. $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ 光化学降解水中的三氯生[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 616-626.
- [74] 陈琳, 杜琪瑜, 雷乐成. $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ 光化学氧化降解对氯苯酚废水的反应动力学[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 106-109.
- [75] 张文兵, 肖贤明, 傅家模, 等. 溶液中阴离子对 $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ 降解 4-硝基酚的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 301-304.
- [76] 董萍, 胡斯翰, 孙忠. 不同来源废水中 TOC 与 COD 相关性研究[J]. 环境科学与管理, 2018, 43(2): 117-120.
- [77] 李彦博, 汪翠萍, 徐武军, 等. UV/O^3 工艺降解水杨酸试验[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 10-14.
- [78] Basturk E , Karatas M . Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, 299: 67-72.
- [79] 周明华, 吴祖成, 施耀, 等. $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ 系统协同降解苯酚的动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 536-541.
- [80] 刘杨先, 潘剑锋, 刘勇. $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ 氧化联合 CaO 吸收脱除 NO 的传质-反应动

- 力学[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 1062-1068.
- [81] Cruz J , L. M. R. Martínez-Aguilera, Salcedo R , et al. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2001, 85(4-5): 546-556.
- [82] 任永丽, 吴启勋, 董海峰. 量子化学参数用于脂肪族化合物分配系数的 QSPR 研究[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(1): 000083-85.
- [83] 付新梅, 李燕, 王景辉. 有机小分子偶极矩影响因素研究[J]. 计算机与应用化学, 2015,(4): 408-412.
- [84] Cruz J , L. M. R. Martínez-Aguilera, Salcedo R , et al. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2001, 85(4-5): 546-556.
- [85] Fukui K, Yonezawa T, Nagata C, et al. Molecular orbital theory of orientation in aromatic, heteroaromatic, and other conjugated molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22(8): 1433-42.
- [86] Mayer I. Bond orders and valences from ab initio wave functions[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1986, 29(3): 477-483.
- [87] Cawley G C. Leave-One-Out Cross-Validation based model selection criteria for weighted LS-SVMs[J]. 2014: 1661-1668.
- [88] Wang X L, Song J P, Zhou Y H, et al. Study on the degradation of triphenylmethane dyes using sodium percarbonate[J]. Journal of Analytical Science, 2014,40(2): 1778-1789.
- [89] Balawender R, Geerlings P. Nuclear Fukui function from coupled perturbed Hartree–Fock equations[J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(2): 682-691.
- [90] 李明月. 苯胺类化合物气相及水体中降解机理的理论研究[D]. 山东大学, 2015.
- [91] Franke R, Gruska A, Bossa C, et al. QSARs of aromatic amines: identification of potent carcinogens.[J]. Mutation Research, 2010, 691(1):27-40.
- [92] 庄琳懿, 马前, 宋卫峰, 等. 超声辅助电催化氧化降解水杨酸的研究[J]. 四川环境, 2006, 25(5): 4-8.
- [93] 吴晓静, 夏树伟, 于良民, 等. 邻苯二酚烷基化反应机理的密度泛函研究[J]. 中国海洋大学学报 (自然科学版) , 2015, 45(8): 71-75.
- [94] Synthesis, antimicrobial, anticancer evaluation and QSAR studies of N'-substituted benzylidene/2-hydroxynaphthalen-1-ylmethylene/3-phenylallylidene/5-oxopentylidene -4-(2-oxo-2-(4H-1,2,4-triazol-4-yl) methylamino) benzohydrazides[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2013, 43(Suppl 2):A57 – A58.

致 谢

读硕两年半，从“将事事看的很简单”的本科生变成更加理性独立思考问题的硕士生。由于时间规划的不合理，在读研之前也没有经历过很多困难挫折，导致写毕业论文的时候时间不足，总是陷入崩溃的情绪当中，还好在老师以及师兄师姐的帮助下，坚持完成了毕业论文。

首先我要感谢我的导师申哲民教授。申老师不仅在学业上给予了我很多指导，帮我修改论文，而且对于我除学业之外的兴趣爱好和业余生活也能包容和关心，在繁忙的工作空闲时间，也能给我关于生活上的很多宝贵意见。

感谢课题组的师兄师姐，在我最困难的时候给予了我很多帮助。苏平如师姐和程治文师兄抽出自己宝贵的时间帮我修改论文，指出论文中的不足之处。唐庆丽师姐给予了我很多精神支持，在我最艰难的时候让我重拾信心和勇气。其他的同组的师兄师弟们也都为我的毕业论文贡献了自己的一份力量。

感谢我的家人，不论是处于什么样的困境，他们都能及其有耐心得开导我，让我走出郁闷的阴霾。无论是物质上还是精神上，父母都为我付出了太多，有时生活忙碌，无法顾忌父母的生活，十分愧疚。

最后我要感谢我的朋友们，我们因为兴趣爱好成为了朋友，在我开心的时候，我们可以一起分享快乐，在彼此困难的时候，也能一句话不说跑去看望关心对方，能够在困境中坚持下去和朋友们的关心爱护是无法分开的。

攻读硕士学位期间已发表或录用的论文

- [1] 李琬莹, 申哲民, 程治文, 陆丛蕊. 紫外-双氧水复合氧化体系中有机污染物降解速率的定量构效关系研究. 计算机与应用化学 (已录用)

上海交通大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文《UV-H₂O₂/UV/H₂O₂ 法降解有机物动力学的定量构效关系研究》，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。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结果由本人承担。

学位论文作者签名： 李晓燕

日期：2019年1月11日

上海交通大学

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。本人授权上海交通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。

保密，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名: 李晓慧 指导教师签名: 申弋凡

日期: 2019年1月11日

日期: 2019年1月11日