

二氧化氯氧化水中苯胺的反应动力学及机理研究

范志云¹, 黄君礼¹, 王鹏¹, 苏立强², 郑永杰², 李英杰²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 齐齐哈尔大学化学与化工学院分析测试中心, 齐齐哈尔 161006)

摘要:采用高效液相色谱技术检测苯胺浓度随时间的变化,对二氧化氯氧化苯胺的动力学规律进行了系统的研究.结果表明, ClO_2 氧化苯胺的反应对于 ClO_2 和苯胺均为一级反应,总反应级数为二级.在 $\text{pH} 6.86$ 和水温 (T_w) 287K 条件下,二级反应速率常数 k 值为 $0.11\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,反应活化能为 $73.11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明 ClO_2 氧化苯胺的反应在一般水处理条件下即可发生.酸性和碱性条件下反应速率常数 k 值均较中性条件下大;亚氯酸根 ClO_2^- 对反应速率的影响不大. GC-MS 检测到对氨基酚和偶氮苯 2 种主要反应中间产物,文中对 ClO_2 氧化苯胺的反应机理进行了初步探讨.

关键词:二氧化氯;苯胺;动力学;机理

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0095-04

Kinetics and Mechanism of Aniline Oxidation with Chlorine Dioxide in Water

FAN Zhi-yun¹, HUANG Jun-li¹, WANG Peng¹, SU Li-qiang², ZHENG Yong-jie², LI Ying-jie²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Analysis Center, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Reaction kinetics of aniline oxidation with chlorine dioxide in water were investigated systematically by detecting concentrations of aniline with HPLC at regular intervals. Results showed that the reaction was first-order with respect to both chlorine dioxide and aniline, and the entire reaction was of second-order. Under condition of $\text{pH} 6.86$ and water temperature (T_w) 287K , the second-order reaction rate constant k was $0.11\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$. Reaction activation energy was $73.11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, revealing that the reaction could take place under usual water treatment conditions. The reaction rate constants in acidic and alkali media were greater than that in neutral medium. Effect of chlorite ion on the reaction rate was insignificant. *p*-aminophenol and azobenzene were detected by GC-MS as intermediates. Oxidation pathways were proposed and discussed elementarily.

Key words: chlorine dioxide; aniline; kinetics; mechanism

ClO_2 与水中有机污染物反应时作为电子受体使有机污染物分子 C—H 或 N—H 结构的 H 原子不被 Cl 取代,因此不生成 THMs 等有机卤代物,在水处理中具有广阔的应用前景.研究 ClO_2 与水中有机污染物的反应动力学是非常必要的.

苯胺是水源污染的一个重要成分.文献中关于 ClO_2 氧化苯胺的动力学研究以 ClO_2 紫外分光光度检测来描述^[1],由于 ClO_2 、 ClO_3^- 和 ClO_2^- 对紫外光都有不同程度的吸收,因此结果是不够准确的^[2,3].苯胺的氧化产物和反应机理随反应条件和氧化剂的不同而不同,水处理条件下 ClO_2 氧化苯胺的机理研究很少见于文献报道.本文首次采用高效液相色谱 (HPLC) 技术检测苯胺浓度随反应时间的变化情况,对 ClO_2 氧化苯胺的反应动力学进行了系统研究;并通过 GC-MS 检测反应中间产物,对水处理条件下 ClO_2 氧化苯胺的反应机理进行了初步探讨.

1 材料与方法

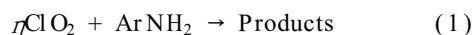
1.1 试剂与仪器

(1) 试剂 苯胺,分析纯; ClO_2 ,自制,采用 NaClO_2 和 H_2SO_4 反应并经饱和亚氯酸钠溶液洗气纯化,制得的 ClO_2 纯度在 99% 以上; pH 缓冲液,采用 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 配制的无机缓冲液;其他所用试剂均为分析纯.

(2) 仪器 高效液相色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司), UV200 II 紫外可变波长检测器, P200 II 高压恒流泵, Echrom98 色谱工作站; TRACE MASS 型 GC-MS 仪(美国); 78-1 型磁力搅拌器.

1.2 二氧化氯与苯胺反应的一般速率方程

ClO_2 氧化苯胺的反应为:



其中 η 为化学计量数, $\eta = \Delta[\text{ClO}_2] / \Delta[\text{ArNH}_2]$, 反应(1)的速率方程可写为:

$$-d[\text{ArNH}_2]/dt = k[\text{ClO}_2]^m[\text{ArNH}_2]^n \quad (2)$$

收稿日期: 2003-01-28; 修订日期: 2003-03-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50178022)

作者简介: 范志云(1977-),女,博士生,主要从事水污染控制技术研究.

实验中使 $[\text{ClO}_2]_0 \geq 10 [\text{ArNH}_2]_0$,则在反应过程中可将 $[\text{ClO}_2]$ 视为常量,令 $K_{\text{obs}} = k [\text{ClO}_2]^m$, K_{obs} 为反应表观速率常数.则(2)式可写为:

- d[ArNH₂]/dt = K_{obs}[ArNH₂]ⁿ (3)

1.3 研究方法

(1) 反应级数和反应速率常数的确定 由于光照可加速反应速率并可使 ClO_2 挥发分解,因此,反应在一定水温 T_w 条件下的避光封闭容器中进行.实验前将 ClO_2 、苯胺和 Na_2SO_3 溶液分别调到预定pH值.将一定体积的苯胺溶液注入反应器,开启磁力搅拌器,再将预定体积的 ClO_2 注入反应器,此时体系总体积约为30 mL,开始计时,反应 t min,用 Na_2SO_3 终止反应并将其全部转入100 mL分液漏斗,用苯萃取3次(每次10 mL),合并萃取液,微量注射器取样,用HPLC测定反应剩余苯胺.在广泛范围内改变 $[\text{ClO}_2]_0$ 和 $[\text{ArNH}_2]_0$,采用初始速率法确定反应级数 m 和 n ,进而求得反应速率常数 k .

(2) 化学计量数 η 的确定 首先使 $[\text{ClO}_2]_0 > [\text{ArNH}_2]_0$,当 $[\text{ArNH}_2] \rightarrow 0$ 时,用连续碘量法^[2]测剩余 ClO_2 ,求得 $\Delta[\text{ClO}_2]$,并取 $\Delta[\text{ArNH}_2] = [\text{ArNH}_2]_0$, $\eta = \Delta[\text{ClO}_2] / \Delta[\text{ArNH}_2]$.使 $[\text{ArNH}_2]_0 > [\text{ClO}_2]_0$,当 $[\text{ClO}_2] \rightarrow 0$ 时,用HPLC测剩余苯胺,求得 $\Delta[\text{ArNH}_2]$,取 $\Delta[\text{ClO}_2] = [\text{ClO}_2]_0$, $\eta = \Delta[\text{ClO}_2] / \Delta[\text{ArNH}_2]$.

(3) 氧化反应机理研究 ClO_2 与苯胺反应一定时间,萃取浓缩,GC-MS检测反应中间产物,探讨反应机理.

1.4 分析方法

- (1) ClO_2 的测定 采用连续碘量法.
- (2) 苯胺的测定 采用高效液相色谱法.色谱条件:流动相为85%甲醇(天津科密欧化学试剂开发中心,色谱纯)溶液;分离柱填料Hyper ODS2 C18;柱长250 mm;柱径4.6 mm;流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;压力5.00 MPa;进样量 $10 \mu\text{L}$,检测器波长 $\text{UV}254 \text{ nm}$.

2 结果与讨论

2.1 ClO_2 氧化苯胺反应动力学参数的确定

2.1.1 苯胺初始浓度对反应速率的影响

ClO_2 初始浓度 $[\text{ClO}_2]_0 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在pH6.86和 $T_w287 \text{ K}$ 条件下,苯胺初始浓度 $[\text{ArNH}_2]_0$ 对反应速率的影响如图1所示,动力学参数列于表1.由表1可见, v_0 随苯胺初始浓度的升高

而增大,且与苯胺的初始浓度 $[\text{ArNH}_2]_0$ 成比例,即 $v_0 \times 10^3 / [\text{ArNH}_2]_0$ 的值恒定,说明 ClO_2 与苯胺的反应对苯胺为一级反应, $n = 1$.

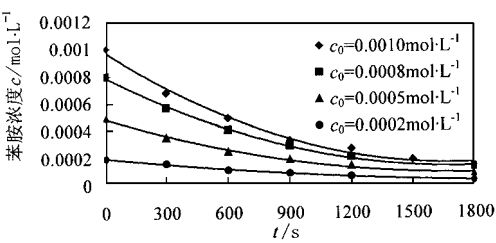


图1 苯胺浓度随时间的变化

Fig.1 Variation of [ArNH₂] with time

表1 苯胺初始浓度 $[\text{ArNH}_2]_0$ 对初始反应速率 v_0 的影响

Table 1 Influence of [ArNH ₂] ₀ on v ₀		
[ArNH ₂] ₀ / mol·L ⁻¹	v ₀ × 10 ⁶ / mol (L·s) ⁻¹	v ₀ × 10 ³ / [ArNH ₂] ₀ /s ⁻¹
0.0002	0.2000	1.0000
0.0005	0.5000	1.0000
0.0008	0.8000	1.0000
0.0010	1.0000	1.0000

2.1.2 ClO_2 初始浓度对反应速率的影响

苯胺初始浓度 $[\text{ArNH}_2]_0 = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在pH6.86和 T_w287 条件下, ClO_2 初始浓度 $[\text{ClO}_2]_0$ 对反应速率的影响如图2,动力学参数列于表2.由表2可见,随 v_0 ClO_2 初始浓度的升高而增大,且 $v_0 \times 10^4 / [\text{ClO}_2]_0$ 的值恒定,说明 ClO_2 和苯胺的反应对 ClO_2 亦为一级反应,即 $m = 1$.

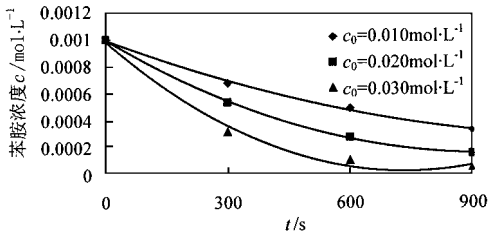


图2 苯胺浓度随时间的变化

Fig.2 Variation of [ArNH₂] with time

表2 ClO_2 初始浓度 $[\text{ClO}_2]_0$ 对反应速率 v_0 的影响

Table 2 Influence of [ClO ₂] ₀ on v ₀		
[ClO ₂] ₀ / mol·L ⁻¹	v ₀ × 10 ⁶ / mol (L·s) ⁻¹	v ₀ × 10 ⁴ / [ClO ₂] ₀ /s ⁻¹
0.010	1.0000	1.0000
0.020	2.0000	1.0000
0.030	3.0000	1.0000

2.1.3 二级反应速率常数 k 的确定

根据以上实验结果, ClO_2 氧化苯胺的反应速率方程式(2)可写为:

- d [ArNH₂] / dt = k [ClO₂] [ArNH₂] (4)

对上式积分得:

ln([ArNH₂]₀/ [ArNH₂]) = k [ClO₂] t (5)

实验中使 [ClO₂]₀ = 10 [ArNH₂] = 0.01 mol · L⁻¹, 则在反应过程中可将 [ClO₂] 视为常量, 用 ln([ArNH₂]₀/ [ArNH₂]) 对时间 t 作图(图3). 图3中直线的斜率为 $K_{\text{obs}} = k [\text{ClO}_2] = 0.0011 \text{ s}^{-1}$, 因此, $k = K_{\text{obs}} / [\text{ClO}_2]_0 = 0.0011 / 0.01 = 0.11 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 即在 pH6.86 和 T_{w} 287 K 条件下, ClO_2 氧化苯胺的二级反应速率常数 k 为 $0.11 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

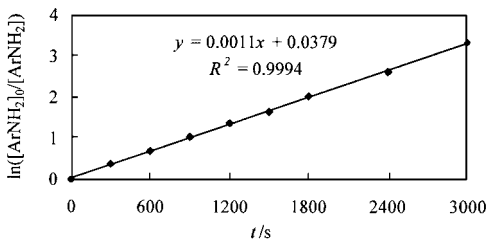


图3 ln([ArNH₂]₀/ [ArNH₂]) 随时间的变化

Fig.3 Variation of ln([ArNH₂]₀/ [ArNH₂]) with reaction time

2.1.4 化学计量数 η 的确定

在 pH6.86、 T_{w} 287 K 条件下, 改变反应物初始浓度, 按研究方法(2)确定 η 值, 结果列于表3. 化学计量数 η 的平均值为 2.44, 说明 ClO_2 的消耗速率是 ArNH_2 的 2.44 倍.

表3 反应物计量关系

Table 3 Stoichiometric factor of reactants		
[ArNH ₂] ₀ / mol · L ⁻¹	[ClO ₂] ₀ / mol · L ⁻¹	$\Delta [\text{ClO}_2] /$ $\Delta [\text{ArNH}_2]$ (η)
0.0005	0.0100	2.62
0.0010	0.0100	2.54
0.0100	0.0005	2.21
0.0100	0.0010	2.38
平	均	2.44

2.2 pH 值对反应速率的影响

溶液 pH 值不仅会影响 ClO_2 的氧化还原电位, 还会改变苯胺在水中的存在形态, 因此是影响反应速率的重要因素. 在 [ClO₂]₀ = 0.010 mol · L⁻¹、[ArNH₂]₀ = 0.001 mol · L⁻¹ 和 T_{w} 287 K 条件下, 溶液 pH 值对反应速率的影响如图4. 速率常数 k 值分别为: pH = 5.8, $k = 0.13 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; pH = 8.0, k

$= 0.20 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; pH = 6.86, $k = 0.11 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 可见, ClO_2 和苯胺在酸性和碱性条件下的反应速率均大于在中性条件下的结果. 在酸性 (pH5.8) 条件下, 部分 ClO_2 转化 5 mol 电子被还原为 Cl^- , 较中性条件下 ClO_2 的氧化性增强了, 因而其反应速率增大; 而碱性条件有利于苯胺活化络合物的形成, 因此反应速率快, 这与文献[4]报道一致. 因此, 酸性和碱性条件较中性更有利于 ClO_2 氧化苯胺反应的进行.

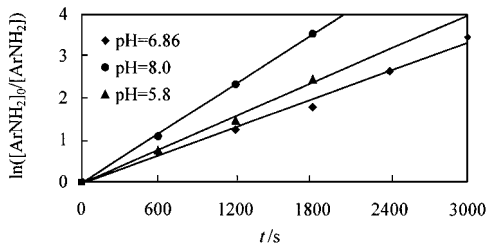


图4 pH 值对反应速率的影响

Fig.4 Effect of pH on reaction rate

2.3 ClO_2 对反应速率的影响

水处理条件下, 70 % 左右的 ClO_2 转化为 ClO_2^- , 本文考察了 ClO_2 对反应速率的影响. 中性和碱性条件下, ClO_2 几乎不与苯胺反应, 酸性条件下, ClO_2 能氧化苯胺. 在 pH5.8、[ClO₂]₀ = 0.010 mol · L⁻¹、[ArNH₂]₀ = 0.001 mol · L⁻¹ 和 T_{w} = 287 K 条件下, 不同 ClO_2 投量时 ClO_2 与苯胺的反应速率常数分别为: [ClO₂]₀ = 0 mol · L⁻¹, $k = 0.130 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; [ClO₂]₀ = 0.002 mol · L⁻¹, $k = 0.137 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; [ClO₂]₀ = 0.010 mol · L⁻¹, $k = 0.142 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; [ClO₂]₀ = 0.100 mol · L⁻¹, $k = 0.144 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 可见, 尽管在酸性条件下, ClO_2 能氧化苯胺, 但在反应体系中投加 ClO_2 对于反应速率的提高并不明显, 这可能是由于在 pH5.8 条件下, $\text{ClO}_2 + \text{ArNH}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{其他产物}$ 的反应速率比 $\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{ArNH}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{其他产物}$ 的反应速率大得多的原因.

2.4 温度对反应速率的影响

在溶液 pH6.86 条件下, 水温 T_{w} 为 293 K 和 287 K 时反应动力学常数 k 值分别为: $k_{283 \text{ K}} = 0.206 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; $k_{287 \text{ K}} = 0.11 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 由阿累尼乌斯公式 $\ln(k_2/k_1) = E(1/T_1 - 1/T_2)/R$ 计算反应活化能 E, 求得 $E = 73.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 可见 ClO_2 氧化苯胺的反应在一般水处理条件下即能进行^[5].

2.5 ClO_2 与苯胺氧化反应机理探讨

据文献报道, ClO_2 氧化醇的反应为脱氢机理^[6],而氧化苯酚、脂肪胺、烯烃和多环芳烃及亚硝基化合物均遵循单电子转移机理^[5,7~9].苯胺由于氮原子孤对电子和苯环 π 键的共轭作用使氮原子上的电子云部分地移向苯环,降低了氮原子的电子云密度,使其与脂肪胺有所不同.水处理条件下,采用 GC-MS 技术检测到 ClO_2 与苯胺反应的 2 种主要中间产物:对氨基酚和偶氮苯. ClO_2 与酚类物质的反应中已有报道^[4,10],先生成醌,进一步氧化生成一些简单的有机酸和无机酸.偶氮苯是由苯胺中性自由基偶合而成,它的出现说明该自由基的存在,而研究表明 ClO_2 对偶氮化合物是可以降解的^[11].根据以上 GC-MS 检测结果以及苯胺分子结构特点分析, ClO_2 氧化苯胺可能的反应历程如图 5.

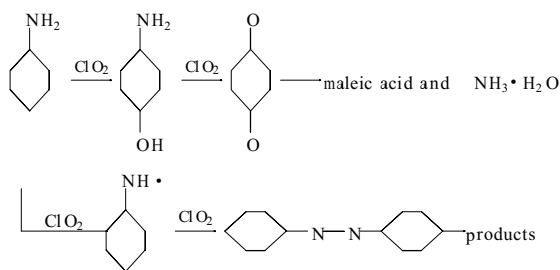


图 5 二氧化氯和苯胺可能的反应历程

Fig.5 Supposed pathways of reaction between aniline and chlorine dioxide

3 结论

(1) ClO_2 氧化苯胺的反应对 ClO_2 和苯胺均为一级反应,总的反应级数为二级,反应的化学计量数为 2.44.

(2) 在 pH6.86 和 T_w 287 K 条件下, ClO_2 与苯

胺的二级反应速率常数 k 值为 $0.11 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; 反应活化能为 $73.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 ClO_2 与苯胺在一般水处理条件下即可发生反应.

(3) 酸性和碱性条件下反应速率常数 k 均较中性条件下大;亚氯酸根 ClO_2^- 对反应速率的影响不显著.

(4) GC-MS 技术检测到 2 种主要中间产物:对氨基酚和偶氮苯.

参考文献:

- [1] 冯易君,李跃虎,谢家理.用二氧化氯降解废水中的苯胺类化合物(2) 降解机理的探讨[J].环境保护科学,1994,20(4):29~36.
- [2] 黄君礼.二氧化氯分析技术[M].北京:中国环境科学出版社,2000.17~17.
- [3] 朱英存.膜分离紫外光度法连续测定二氧化氯的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2000.
- [4] 黄君礼.新型水处理剂-二氧化氯技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.74.
- [5] 崔崇威.二氧化氯与酚类化合物的氧化动力学和定量构效关系研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001.
- [6] Kudesia V P, Sharma C B. Kinetics and mechanism of oxidation of butan-2-ol by chlorine dioxide[J]. Acta Ciencia Indica, 1981, 51(1): 51~55.
- [7] CH RAV-ACHA. The reactions of chlorine dioxide with aquatic organic materials and their health effects[J]. Wat. Res., 1984, 18(11): 1329~1341.
- [8] Chaim Rav-Acha, Ehud Choshen, et al. Chlorine dioxide as an electron transfer oxidant of olefins[J]. Helvetica Chimica Acta, 1986, 69: 1728~1733.
- [9] CH RAV-ACHA, RBUTS. The different reaction mechanisms by which chlorine dioxide react with polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. Wat. Res., 1985, 19(10): 1273~1281.
- [10] Wayon J E, Rosenblatt D H, Burrows E P. Oxidation of phenol and hydroquinone by ClO_2 [J]. Environ. Sci. Technol., 1982, 16: 396~402.
- [11] 邓丽.二氧化氯对染料废水的脱色研究[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1999.