

Decontamination Efficiency of the Catalytic Activation System of Hydrogen Peroxide

Lihong Qi¹, Jinxing Yang¹, Lingce Kong², Rong Zhang¹, Guomin Zuo^{1*}

¹Institute of Chemical Defense P.L.A., Beijing

²Research Institute of Chemical Defense P.L.A., Beijing

Email: *zuoguomin_fh@yeah.net

Received: May 7th, 2019; accepted: May 22nd, 2019; published: May 29th, 2019

Abstract

The use of acyl guanidine as an organic activator to enhance the bleaching performance of hydrogen peroxide for cellulosic materials had been studied. It's reported that the new process might allow effective bleaching of cellulosic textiles to be achieved under relatively mild conditions. Therefore, the synthesis of acyl guanidine had been researched in this paper. Based on the activation theory where hydrogen peroxide and acyl guanidine would react to produce higher active chemical agent, the activation ability of SPC/ACG and the decontamination of HD had been investigated. The experimental results will help on the exploitation of a new decontaminant.

Keywords

Sodium Percarbonate, Acyl Guanidine, Synthesization, Decontamination, HD

过氧化氢催化活化体系消毒性能研究

齐丽红¹, 杨金星¹, 孔令策², 张 荣¹, 左国民^{1*}

¹中国人民解放军陆军防化学院, 北京

²中国人民解放军防化研究院化学防护所, 北京

Email: *zuoguomin_fh@yeah.net

收稿日期: 2019年5月7日; 录用日期: 2019年5月22日; 发布日期: 2019年5月29日

摘 要

过氧化氢活化剂乙酰胍(ACG)已用于织物的漂染工艺研究, 并表现出良好的低温反应性和漂染效果; 因*通讯作者。

此, 基于过氧化氢和乙酰胍活化反应生成更高活性物质的原理, 本文在合成乙酰胍的基础上, 考察固体过氧化氢过碳酸钠(SPC)和乙酰胍体系的活化性能和对特种危险化学品芥子气(HD)的消毒性能, 为新型消毒剂的研发奠定基础。

关键词

过碳酸钠, 乙酰胍, 合成, 消毒, 芥子气

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 在印染工业中漂白活化剂类型主要包括烷酰基活化剂如疏水性壬酰基苯磺酸钠(NOBS)、酰胺基活化剂如四乙酰乙二胺(TAED)和四乙酰甘脲(TAGU)、N-酰基己内酰胺类活化剂如阳离子型 N-4(三乙基铵甲撑苯酰基)己内酰胺氯化物(TBCC) [1]和 6-(N,N,N,-三甲基铵)己内酰胺对甲苯磺酸(THCTS)、酯类化合物如戊乙酰葡萄糖(PAG)等[2]。链烷酸苯磺酸盐(AOBS)活化剂能够与过氧化氢反应形成单过脂肪酸, 碱性双氧水与 NOBS 反应生成过壬酸和过氧化二酰[3]; 1 mol 的 TAED 和 2 mol 的过氧化氢反应可生成 2 mol 的过氧乙酸和二乙酰基乙二胺等[4]。这类活化剂的结构特点是, 分子中有效离去基团吸引电子, 便于过氧化氢阴离子的亲核反应[5]。Claud Lion 等人研究了一系列活化剂在过硼酸钠(PB)溶液中的活化过程, 如 TAED、TAGU、NOBS、ISNOBS、PAG 等[6]; PB/TAED 和阳离子表面活性剂 CTABr 复配的消毒剂配方对对氧磷具有良好的消毒效果[7], 过碳酸钠 SPC/TAED 复配型消毒剂配方对化学战剂芥子气、梭曼和 VX 均具有良好的消毒性[8]。Jackie Y. Cai 等人研究了过氧化氢与胍类活化剂对织物的漂白性能, 结果表明 1,1-二甲基硫酸胍(1,1-DMG)、1,1-二甲基盐酸胍(1,1-DMBG)、1-苯酰胺盐酸胍(1-BOG)和 1-乙酰胍(1-ACG)与过氧化氢在温和条件下能够使织物更加的鲜亮和亮白, 能够与 TAED 效果相比[9]。

在印染业、洗涤业、造纸业等工业中应用的漂白活化剂, 有望能够与过碳酸钠复配用于特种危险化学品的消毒, 用于化学应急救援行动中的消毒处置。然而, 胍类活化剂在工业中并无大规模生产产品; 因此, 本文采用两种合成路线合成乙酰胍产品, 并利用液相紫外联用仪、傅里叶红外光谱仪和熔点仪进行表征; 基于过氧化氢和乙酰胍活化反应生成更高活性物质的原理, 依据消毒效果评价方法, 考察固体过氧化氢过碳酸钠和乙酰胍体系对特种危险化学品芥子气的消毒性能, 为该类型消毒剂的研发提供理论基础和参考。

2. 实验部分

2.1. 实验材料和仪器

过碳酸钠(SPC)化学纯, 活性氧含量 > 13%, 江西泰兴化工有限公司; 乙酸(36%, 98.5, 99.6%), 北京化工厂; 碳酸胍化学纯, 上海源叶生物科技有限公司; 乙醇、丙酮、乙酸乙酯等溶剂, 分析纯, 天津光复科技发展有限公司。表面活性剂: 阴离子十二烷基苯磺酸钠(LAS)和非离子聚乙二醇辛基苯基醚(TX-100)均为分析纯, 北京试剂公司; 阳离子十六烷基三甲基溴化铵(CTABr)化学纯, 上海旋光科技有限公司。仪器: 磁力搅拌器, 江苏荣华仪器制造有限公司; 旋转蒸发器 RE52-99、SHZ-III 型循环水真空泵, 上海荣亚生化仪器厂; 液相紫外联用仪, 美国安捷伦公司; 熔点仪, 天光光学仪器有限公司; 傅里叶红外光谱

仪(FIR-IR)和拉曼光谱仪(LR),德国布鲁克公司;电子恒温水浴(DZKW型),北京永光明医疗仪器厂;RQ反射仪,德国默克尔(上海)公司;可见分光光度计(SP-2000型),上海光谱仪器有限公司;恒温磁力搅拌器(JB-3型),上海新泾仪器有限公司;具塞试管、移液管、圆底烧瓶等玻璃仪器,北京玻璃仪器厂。

2.2. 乙酰胍合成方法[10]

2.2.1. 合成路线一

利用碳酸胍与乙酸酐反应,生成三乙酰胍;三乙酰胍在乙醇溶液中发生脱乙酰反应,生成二乙酰胍,重结晶得到的产品再次脱乙酰、重结晶处理,最终获得乙酰胍固体。具体步骤:搭建实验装置,在三口烧瓶上装置温度计($0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$)、回流冷凝管,另一口作为进料口,接油浴加热装置及磁力搅拌器;三口烧瓶中加入 100 mL 乙酸酐(98.5%),称量 20.0 g 碳酸胍,在中速搅拌条件下分批缓慢加入到三口烧瓶;控制温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 回流 3 h,得到澄清的浅黄色油状液体;待反应液冷却,用丙酮重结晶,将结晶物减压抽滤,得到浅黄色粉末即为产物三乙酰胍;将三乙酰胍 2.5 g 溶于 5.0 mL 毫升无水乙醇,轻微搅拌条件下 $75^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 回流 30 min;然后,在 50°C 条件下旋蒸 20 min,得到浅黄色粉末产物二乙酰胍;继续脱乙酰反应,得到产物乙酰胍。另外,也可以通过控制回流温度和时间,将三乙酰胍直接得到乙酰胍。

2.2.2. 合成路线二

利用碳酸胍和冰醋酸反应,制得乙酸胍;在适量冰醋酸中,等摩尔质量的乙酸胍和乙酸酐反应,制取乙酰胍。具体步骤:搭建实验装置,将 30 g 碳酸胍溶于 40 mL 冰醋酸(99.5%),加入 5.0 mL 乙酸(36%) 在 90°C 条件下回流 150 min,冷却后的液体再经 50°C 旋蒸,最后用丙酮洗涤并抽滤,得到白色晶体产物乙酸胍;称取乙酸胍 3.0 g 溶于适量冰醋酸(99.5%),加入 3.20 mL 乙酸酐(98.5%),控制温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 回流 4 h;然后,在 65°C 条件下旋蒸 150 min,冷却后得到白色粉末产物乙酰胍。

2.3. 活化过程中过氧酸的测定方法

将一定量的过碳酸钠 SPC(A)和活化剂(B),溶于 50 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH 值 7.4)中,在室温($20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$)和一定搅拌速度(1000 r/min)条件下,进行活化反应。活化反应过程中,采用 RQ 反射仪监测不同时间溶液中过氧酸的含量,绘制含量与时间变化曲线,评价活化剂的活化性能。

2.4. 消毒实验方法

调制一定浓度的 SPC/ACG/缓冲剂/表面活性剂溶液并移取 50 mL 至圆底烧瓶中;用微量移液器移取一定量的 HD 液体于溶液中,搅拌同时计时,反应温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$;按照不同反应时间取 1 mL 反应液于 2 mL 萃取剂石油醚中,迅速振荡、摇匀、静置;取上层液 0.5 mL,采用 T-135 法进行浓度分析。HD 的质量(μg)与吸光度 A 的关系,利用线性拟合得到标准曲线: $y = 106.5x - 0.615$ ($R^2 = 0.999$)。

3. 结果与讨论

3.1. 合成产物的表征

在合成过程中,相关化合物分子结构如图 1 所示。

3.1.1. 熔点的测定

利用熔点仪测定合成产物的熔点。经熔点仪测定,通过合成路线一合成的三乙酰胍、二乙酰胍、乙酰胍的熔点分别为 $110^{\circ}\text{C}\sim 112^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}\sim 182^{\circ}\text{C}$ 、 $174^{\circ}\text{C}\sim 176^{\circ}\text{C}$,与文献[9]基本一致,且纯度较高。利用合成路线二合成的产品熔点为 $185^{\circ}\text{C}\sim 187^{\circ}\text{C}$,介于二乙酰胍和乙酰胍之间,说明该产物可能为混合物。

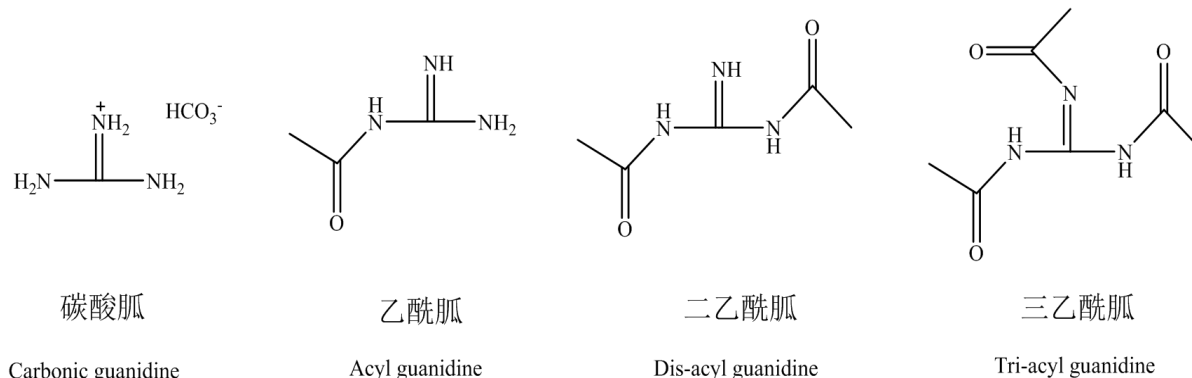
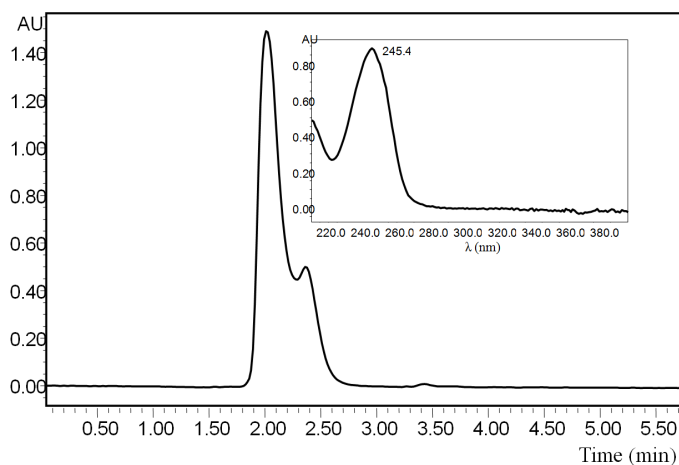


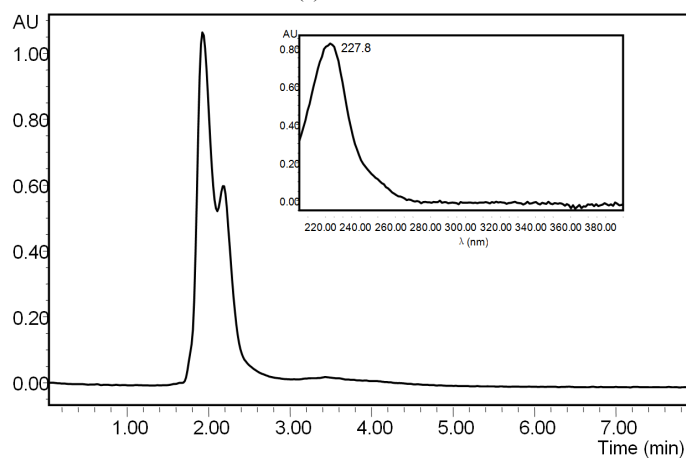
Figure 1. Chemical structures of the related compounds
图 1. 相关化合物的分子结构式示意图

3.1.2. 液相紫外色谱的测定

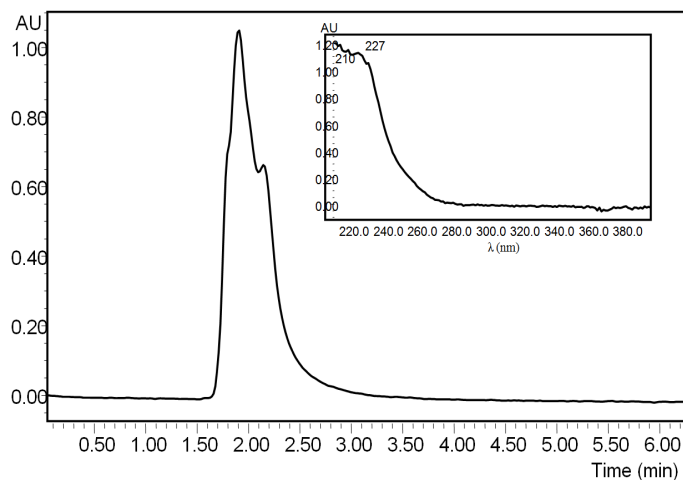
利用 LC-UV 色谱联用仪表征合成的产品三乙酰胍(图 2(a))、二乙酰胍(图 2(b))以及二乙酰胍和乙酰胍混合物(图 2(c)), 结果表明, 三乙酰胍、二乙酰胍和乙酰胍的紫外吸收峰分别为 245、227、210 nm 左右, 乙酰胍紫外吸收较弱; 同时, 合成路线一得到的三乙酰胍、二乙酰胍和乙酰胍纯度均较高, 而合成路线二得到的产物为乙酰胍和二乙酰胍的混合物, 其质量百分比约为 3:1。



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Liquid phase ultraviolet chromatogram of the synthesized compounds (a) tri-acyl guanidine, (b) dis-acyl guanidine and (c) the mixed compounds of tri-acyl guanidine and dis-acyl guanidine synthesized according to the second synthetical route

图 2. 合成产物 LC-UV 色谱图(a)三乙酰胍、(b)二乙酰胍和(c)合成路线二获得样品二乙酰胍和乙酰胍混合物

3.1.3. 红外光谱的测定

利用 FIR-IR 表征了合成的三乙酰胍、二乙酰胍以及乙酰胍等产品，同时，与原料碳酸胍、购买的纯品乙酰胍对照，进一步指认确定合成产品的相关特征官能团。由图 3 可见，合成的三乙酰胍的 IR 谱图明显不同于原料碳酸胍，说明碳酸胍和乙酸的确发生了反应，其中明显存在三乙酰胍的特征官能团，如表 1 所示。

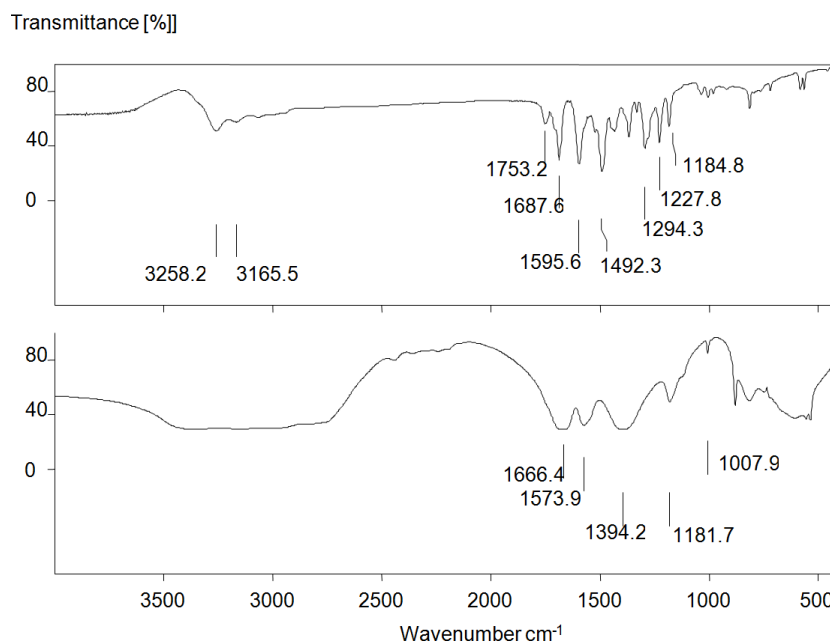


Figure 3. Infrared spectrum of tri-acyl guanidine and carbonic guanidine as the raw material

图 3. 三乙酰胍与原料碳酸胍的 IR 对照图

Table 1. The data of infrared spectrum of products and the raw material**表 1.** 原料和产物样品 IR 谱图对照数据表

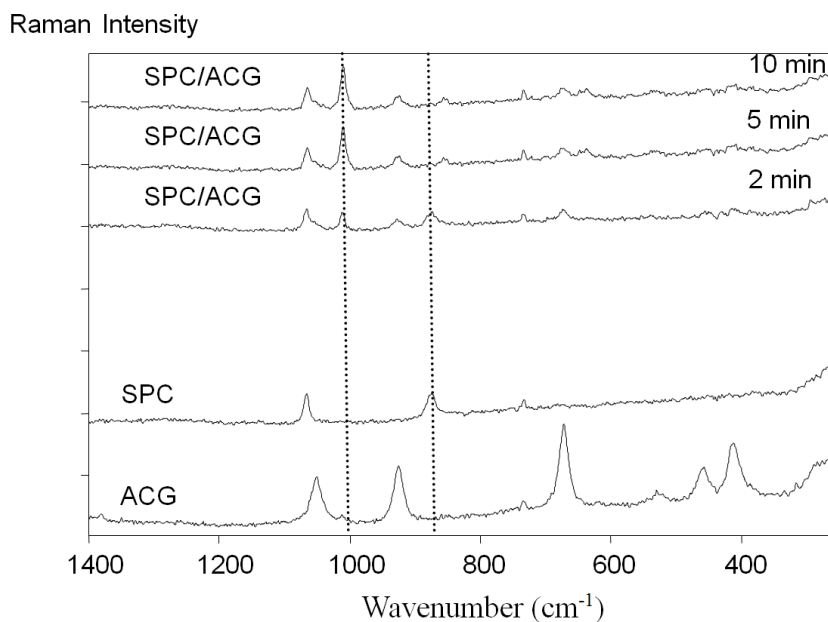
IR 谱图特征峰 Characteristic absorption peak of infrared spectrum	原料 Raw material	合成产物 Synthesized product
-NH ₂	3550~3330 cm ⁻¹	无
N-H ⁺	1430~1390	无
N-H ⁺ (CH ₃ COOH)	1547	无
-CONH-	无	1700 (C=O)
	无	1527 (N-H)
	无	1335~1200 (C-N)

总之, 通过熔点法、LC/UV 和 IR 等分析方法表征合成产物, 结果证明, 利用合成路线一能够合成获得纯度较高的三乙酰胍、二乙酰胍和乙酰胍, 利用合成路线二可合成获得 75%乙酰胍和 25%二乙酰胍的混合物。

3.2. 活化剂在过碳酸钠 SPC 水溶液中的活化性能

3.2.1. 拉曼光谱对过氧酸的检测

利用拉曼光谱仪 LR 测定乙酰胍、过碳酸钠以及二者混合水溶液溶液的拉曼光谱图。由图 4 可见, 乙酰胍水溶液与过碳酸钠水溶液混合后, 迅速发生反应, 生成过氧酸; 结合部分官能团 LR 光谱数据表分析可得, H-OOH 分子中 O-O 键振动约为 880 cm⁻¹, HN=C-OOH 官能团中 O-O 键振动约为 1000 cm⁻¹。总之, 利用 LR 光谱图能够证明乙酰胍与过碳酸钠反应生成过氧亚酰胺酸, 并由峰面积相对变化, 证明该活化过程反应非常快。



注: 乙酰胍和过碳酸钠水溶液的质量浓度为 4%, 乙酰胍和过碳酸钠混合比例为 1:1。

Figure 4. The active reaction of acyl guanidine and carbonic guanidine solution detected by Laser Raman spectrum

图 4. 利用拉曼光谱仪测定乙酰胍在过碳酸钠水溶液中活化反应过程

3.2.2. RQ 反射仪对过氧酸浓度的测定

利用活化过程中过氧酸浓度随时间的变化曲线,评价活化剂的活化性能;其中,过氧酸达到最大浓度所需时间越短,则说明活化速度越快;过氧酸最高浓度值越大,则说明活化剂的活化能力越高;过氧酸浓度衰减速度越快,说明该体系中过氧酸的稳定性越差。由图5可知,三种合成产物中,乙酰胍产物具有相对较高的活化速度和活化能力,且稳定性较好;活化得到的过氧酸最大浓度为 133.5 mg/L,约为理论值 234.2 (过碳酸钠中的活性氧全部转化为过氧乙酸)的 57%。由图6可知,当活化体系 SPC 和 ACG 摩尔比为 1:1 时,活化效果较好。

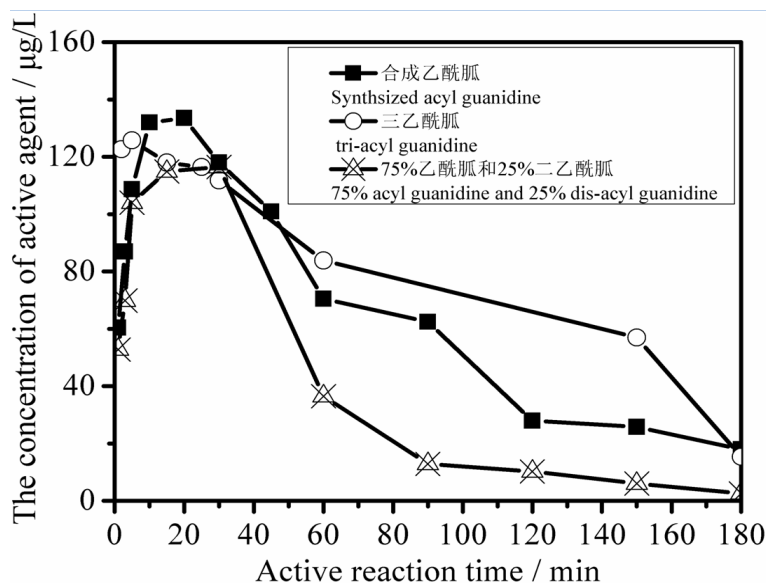


Figure 5. The activation ability of the activators in sodium peroxide carbonate solution

图5. 活化剂在过碳酸钠水溶液中活化效果比较

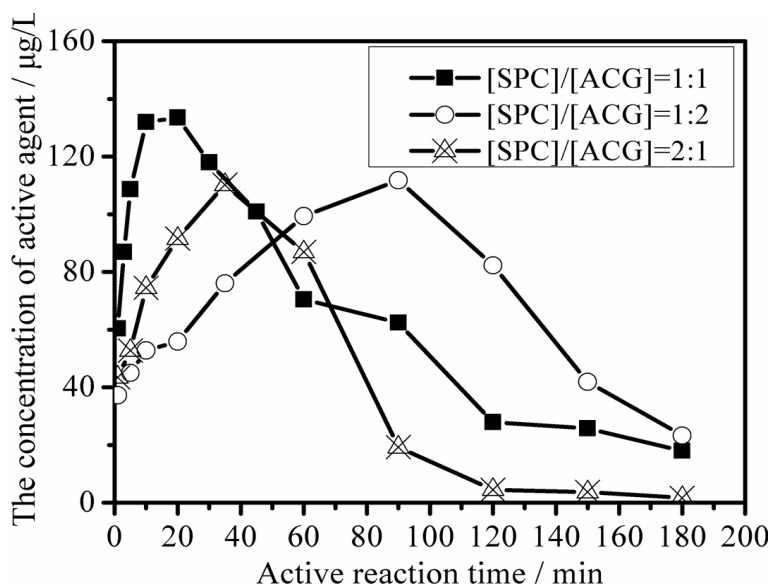


Figure 6. The activation ability of the different ratio of activator and peroxide agent in solution

图6. 不同配比活化体系活化效果比较

3.3. SPC/ACG 体系对 HD 的消毒性能

采用过碳酸钠 SPC 与合成活化剂乙酰胍 ACG 摩尔比 1:1, 磷酸盐用于调节溶液 pH 值, 依据消毒效果评价方法, 考察 SPC/ACG 体系对 HD 的消毒效果, 如表 2 所示。由此可见, SPC/ACG 体系对 HD 具有良好的消毒效果, 有望进一步研发该类消毒剂配方, 用于化学应急救援行动中危险化学品的消毒处置。

Table 2. The decontamination efficiency of HD in SPC/ACG system

表 2. SPC/ACG 体系对 HD 液滴的消毒效果

消毒时间 Decontamination Time (min)	消毒效率 Decontamination efficiency (%)			
	无表面活性剂 No surfactant	LAS	CTABr	TX-100
5	60.3	73.6	34.5	38.1
10	84.6	85.3	82.6	69.7
15	85.7	86.1	83.4	83.8
20	88.1	89.3	83.9	90.0
30	94.5	96.1	96.9	95.8

注: SPC 浓度 0.2%, HD 浓度 0.1 g/mL, 溶液 pH 值约 8.0。

4. 结论

1) 通过碳酸胍与乙酸酐反应生成三乙酰胍, 并二次脱乙酰反应得到活化剂乙酰胍; 经熔点法、LC/UV、IR 光谱法确定产物纯度较高; 利用等摩尔质量比的乙酸胍与乙酸酐反应, 得到质量百分比为 3:1 的乙酰胍和二乙酰胍混合物。

2) 利用 LR 光谱仪检测到乙酰胍在过碳酸钠水溶液中活化反应产物过氧亚酰胺; 通过 RQ 反射仪测定活化过程中的过氧酸浓度, 表明实验所得乙酰胍具有良好的活化能力, 且过碳酸钠与其摩尔比为 1:1 时, 活化效果最佳。

3) 依据消毒效果评价方法, 考察证实过碳酸钠与活化剂乙酰胍(SPC/ACG)体系对特种化学品芥子气 HD 具有良好的消毒性能, 有望开发一种新型的消毒剂配方用于化学应急救援中的洗消处置。

基金项目

国家重点研发计划项目(2016YFC0801303)资助。

参考文献

- [1] Lim, S., Gürsoy, N.Ç., Hauser, P. and Hinks, D. (2004) Performance of a New Cationic Bleach Activator on a Hydrogen Peroxide Bleaching System. *Coloration Technology*, **120**, 114-118. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00216.x>
- [2] 王传好. 洗衣用漂白剂和漂白活化剂的研究进展[J]. 日用化学品科学, 1999(8): 177-180.
- [3] Cai, J.Y., Evans, D.J. and Smith, S.M. (2000) Bleaching of Natural Fibers with Taed and Nobs Activated Peroxide Systems. *The 10th Australian Cotton Conference*, Brisbane, Australia, August 2000, 569-574.
- [4] 杨栋, 王焕祥. 活化双氧水漂白体系新技术的近况[J]. 印染, 2007(2): 44-48.
- [5] 郭华清, 张卉, 王双飞. 新型过氧化氢助漂剂的研究与发展[J]. 造纸化学品, 2004, 16(2): 11-13.
- [6] Cassagne, T., Cristau, H., Delmas, G., et al. (2001) Destruction of Chemical Warfare Agents VX and soman by α -Nucleophiles as Oxidizing Agents. *Heteroatom Chemistry*, **12**, 485-490. <https://doi.org/10.1002/hc.1074>
- [7] Lion, C., Hedayatullah, M., Charvy, C., et al. (1995) Nouveaux Decontaminants Generation "in Situ" d'un peracide par action d'un persel sur un initiateur, reactivite de ce peracide vis-a-vis du paraoxon[J]. *Bulletin des Sociences Chimiques*

Belges, **104**, 515-519. <https://doi.org/10.1002/bscb.19951040808>

- [8] Qi, L.H., Zuo, G.M., Cheng, Z.X., Wang, L.Y. AND Zhou, C.H. (2013) Treatment of Chemical Warfare Agents by Combined Sodium Percarbonate with Tetraacetylenediamine Solution. *Chemical Engineering Journal*, **229**, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.108>
- [9] Cai, J.Y. (2007) Guanidine Derivatives Used as Peroxide Activators for Bleaching Cellulosic Textiles. *Coloration Technology*, **123**, 115-118. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2007.00070.x>
- [10] Greenhalgh, R. and Bannard, R.A.B. (1959) The Preparation of Triacetylguanidine and Its Transformation with Alcohol. *Canadian Journal of Chemistry*, **37**, 1810-1812. <https://doi.org/10.1139/v59-265>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org