

# Decontamination of HD by the Catalytic System of Hydrogen Peroxide Solution

Haipeng Liu, Jinxing Yang, Yongjing Liu, Lihong Qi\*, Guomin Zuo\*

Institute of Chemical Defense, Beijing  
Email: \*lihongqi8053@163.com, \*zuoguomin\_fh@yeah.net

Received: Jul. 3<sup>rd</sup>, 2020; accepted: Jul. 17<sup>th</sup>, 2020; published: Jul. 24<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

The traditional chlorine decontaminants with the high decontamination efficiency had usually a certain impact on the environment and human health due to their strong corrosivity. But the decontaminants composed of peroxide hydrogen as green decontaminants, had become a research hotspot. In the paper, the principle that hydrogen peroxide reacts with guanidine activator and metal salt catalyst to produce higher active substances would be discussed. Meanwhile, the factors that influenced the decontamination efficiency had investigated, such as the main agent peroxide hydrogen with the concentrate of 30%, the organic activator aminoguanidine sulfate, metal salt catalyst sodium molybdate, surfactants and so on. As a result, the optimized decontamination situation had been attained. With the vortex vibration at room temperature, the decontamination rate reached over 99.9% in 15 minutes when the volume ratio of decontaminant solution and HD drops was 50:1.

## Keywords

Decontamination, Hydrogen Peroxide, Catalysis, Activation, HD

## 过氧化氢催化活化体系对HD消毒性能的研究

刘海鹏, 杨金星, 刘永静, 齐丽红\*, 左国民\*

防化学院, 北京  
Email: \*lihongqi8053@163.com, \*zuoguomin\_fh@yeah.net

收稿日期: 2020年7月3日; 录用日期: 2020年7月17日; 发布日期: 2020年7月24日

\*通讯作者。

文章引用: 刘海鹏, 杨金星, 刘永静, 齐丽红, 左国民. 过氧化氢催化活化体系对 HD 消毒性能的研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(4): 314-321. DOI: 10.12677/hjct.2020.104040

## 摘要

传统含氯消毒剂消毒效率高,但往往腐蚀性较强,对环境和人类健康有一定影响;含氧消毒剂尤其是过氧化物作为绿色消毒剂成为研究的热点。基于过氧化氢与胍类活化剂和金属盐催化剂反应生成更高活性物质的原理,以30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 为主剂,考察有机活化剂氨基胍硫酸盐、金属盐催化剂钼酸钠以及表面活性剂等助剂对该体系消毒HD效果的影响,优化获得最佳消毒条件;在室温涡旋震荡条件下,消毒剂溶液与HD液滴体积比50:1,消毒反应15 min消毒率达到99.9%以上。

## 关键词

消毒,过氧化氢,催化,活化,HD

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

传统的含氯洗消剂消毒性能高效广谱,但往往存在对武器装备、设备器材腐蚀性强、对环境二次污染等问题,使其使用受到很大限制;因此,开发具有高效、广谱、腐蚀性低、无污染的消毒剂成为近年来的热点。过氧化物具有强氧化性,特别是过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )与催化活化剂复配形成的消毒剂,具有良好的消毒性能,同时除了  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  外不产生其他有毒有害副产物,被广泛研究应用[1]。通常可用作  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化活化剂有4大类,如有机活化剂[2] [3] [4] [5]、金属盐活化剂[6]、金属离子活化剂[7] [8]、仿生(金属络合物)催化剂[9] [10];其中,有机活化剂按分子结构又可分为酯基、酰胺基、脒和胍、氰等5类。文献报道[1],胍类活化剂使过氧化物的活化性能得到显著提高,并且适用条件较为温和,有望成为一种新型消毒剂配方;金属盐活化剂中钼酸盐[11] [12]可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生单线态  $\text{O}_2$ ,提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化能力,另外钼酸盐作催化剂的一个优点是,反应中产生的  $\text{Mo}(\text{OO})_2^{\cdot-}$  会使溶液呈现琥珀红色,可据此判断消毒剂的活性[13]。本文以30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 为主剂,氨基胍硫酸盐、钼酸钠为催化/活化剂,缓冲剂、表面活性剂等为助剂,考察了消毒剂体系中活性氧与活化剂/催化剂摩尔比、溶液pH值、组成成分比等对HD消毒效果的影响,形成一种复配型过氧化氢活化催化消毒体系,为新型消毒剂的研发奠定基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂及仪器

实验试剂:氨基胍硫酸盐,分析纯,罗恩试剂;钼酸钠,分析纯,天津市光复精细化工研究所;CTAB,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;LAS,分析纯,北京化学试剂公司;全氟壬烯氧基苯磺酸钠,分析纯,北京太阳生物科技有限公司;石油醚,90℃~120℃沸程,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

实验仪器:VORTEX-GENIE2型漩涡振荡器,美国Scientific Industries公司;UV-6000紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;雷磁pH-3C型pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;KQ-100DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。玻璃器皿:20 mL玻璃密封反应瓶、直型空气冷凝管、25 mL具塞试管,北京玻璃仪器厂。

## 2.2. 实验方法

将 20 mL 反应瓶固定于振荡器上, 并置于恒温反应箱内; 调制不同实验条件下的消毒剂溶液并置于反应瓶内(利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  调节  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐体系溶液 pH 值, 改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液的浓度, 改变活性氧与氨基胍硫酸盐配比等), 开启振荡器和恒温箱至需要的转速(600 r/min)和温度( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ); 待温度平衡后, 用微量移液器移取一定量 HD 液体并注入消毒液中, 即刻计时; 按照一定的反应时间间隔用移液管取样, 放入含硫代硫酸钠溶液和石油醚萃取剂的样品瓶中, 迅速盖塞封口并震荡后静置, 放入冰箱暂存; 反应结束后将所有样品超声萃取 10 min 离心分离, 取有机相样品并利用 T-135 法分析 HD 残存量, 计算消毒效率。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 单因素对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化活化体系消毒性能影响

在反应体系温度( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )和涡旋振荡速度(600 r/min)条件下, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度、活性氧与氨基胍硫酸盐摩尔比、pH 值及钼酸钠对消毒效果的影响规律。

#### 3.1.1. $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对消毒效果的影响

实验中通过改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液的浓度, 获得不同浓度条件下的消毒率。由图 1 可知, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度的增加, 消毒速率逐渐升高, 当浓度超过 1% 时, 随着浓度的增加, 消毒率提高的幅度不大, 这是受毒剂的溶解度等因素影响。从消毒效率及经济性等方面考虑,  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度选择 1% 比较合适。

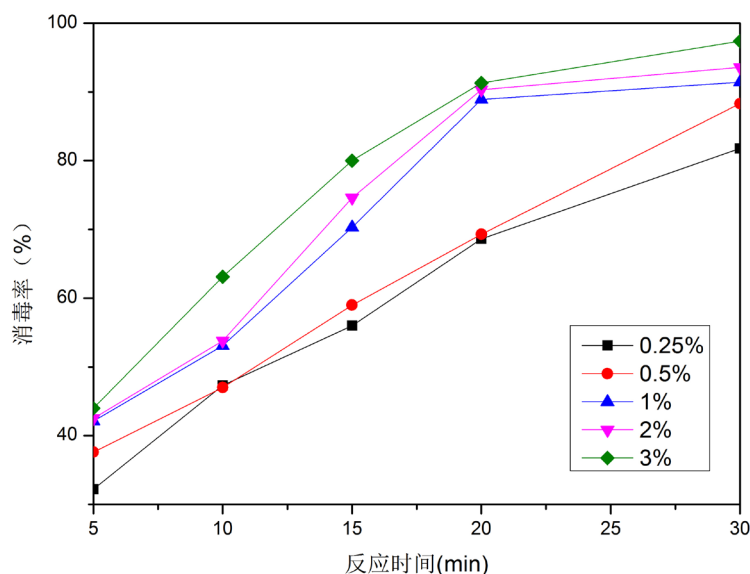


Figure 1. The decontamination efficiency of HD influenced by the different concentration of peroxide hydrogen  
图 1. 不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 HD 消毒效率(%)

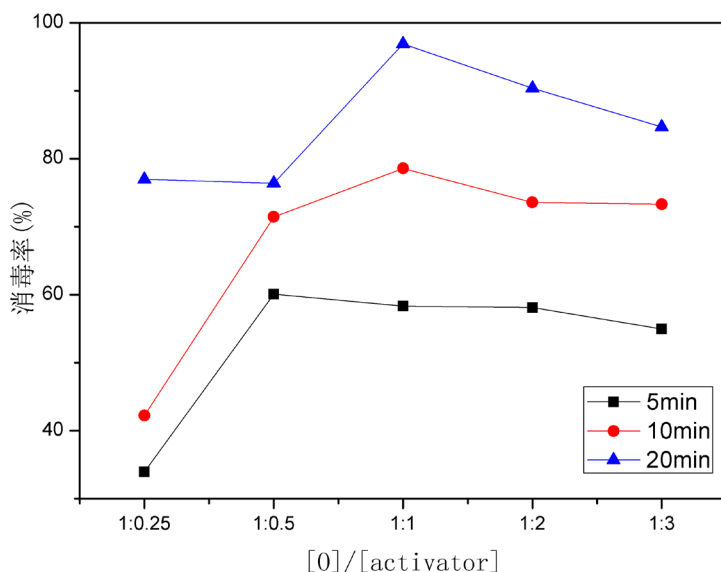
#### 3.1.2. 活性氧与氨基胍硫酸盐配比

改变活性氧与氨基胍硫酸盐配比, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐体系对 HD 的消毒性能, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 当活性氧与氨基胍硫酸盐摩尔比为 1:1 时, HD 的消毒率达到最高。

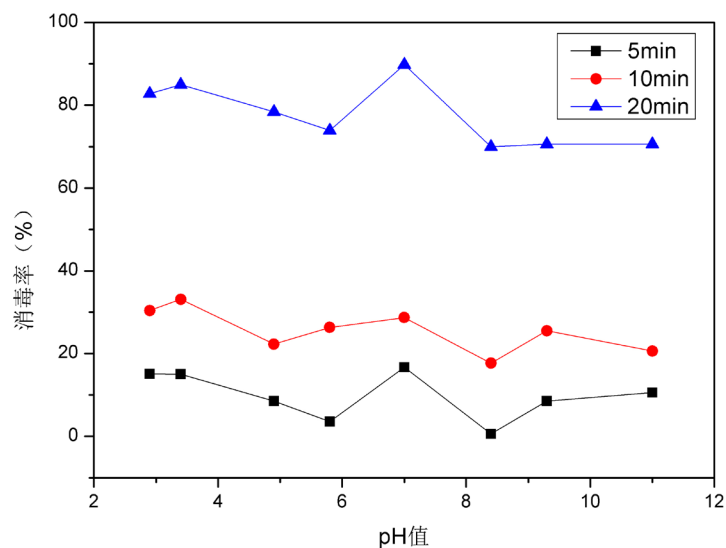
#### 3.1.3. 消毒体系溶液 pH 值

利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  调节  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐体系溶液 pH 值, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐体系 pH

值对 HD 消毒效果的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可见,  $H_2O_2$ /氨基胍硫酸盐体系中 pH 值对消毒效果影响不大, 考虑到消毒后产物, 拟选择偏碱性条件, pH 值范围 7.8~9.8, 进一步实验。



**Figure 2.** The decontamination efficiency of HD influenced by the different ratio of active oxygen and aminoguanidine sulfate  
**图 2.** 活性氧与氨基胍硫酸盐不同配比下对 HD 的消毒率



**Figure 3.** The decontamination efficiency of HD influenced by the different pH value in the system of peroxide hydrogen and aminoguanidine sulfate

**图 3.**  $H_2O_2$ /氨基胍硫酸盐体系不同 pH 值下对 HD 的消毒率

### 3.2. $H_2O_2$ /氨基胍硫酸盐/缓冲剂组分配比的确定

#### 3.2.1. 响应面分析法

通过 3.1 节实验考察单因素实验的基础上, 利用响应面分析法[14] [15] [16] [17] [18]对组成配比进行筛选优化。根据 Box Benhnken 的中心组合实验设计原理, 综合单因素的实验结果, 选取  $H_2O_2$  浓度、氨基胍硫酸盐用量、pH 值(即缓冲剂用量) 3 个因素进行响应面实验, 因素设计表见表 1。

**Table 1.** The designed factors on the response surface method

**表 1.** 响应面因素设计表

水平	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度	氨基胍硫酸盐用量	pH 值
-1	0.5%	1.8%	7.8
0	1%	3.6%	8.8
1	2%	7.2%	9.8

1) 响应面分析结果。以消毒率为响应值,共设计 17 个实验点,采用 Design-Expert8 软件对实验数据进行回归方差分析,响应面分析实验及实验结果见表 2。

**Table 2.** The experimental solution and results on the response surface method

**表 2.** 响应面分析实验方案及实验结果

序号	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度	氨基胍硫酸盐用量	pH 值	消毒率(%)
1	0	-1	1	94.2
2	-1	0	1	93.9
3	0	1	-1	95.4
4	1	0	-1	96.1
5	0	0	0	96.8
6	-1	1	0	95
7	-1	0	-1	94.9
8	1	1	0	97.0
9	0	-1	-1	93.8
10	0	1	1	94.5
11	0	0	0	96.7
12	0	0	0	97
13	0	0	0	96.5
14	0	0	0	96.3
15	-1	-1	0	95.5
16	1	0	1	96.9
17	1	-1	0	97.2

注:表中消毒反应时间 20 min。

应用 Design-Expert8 软件对数据进行二次多元回归拟合,得到以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度(A)、氨基胍硫酸盐用量(B)、pH 值(C)为自变量,消毒率为响应值的回归方程为:

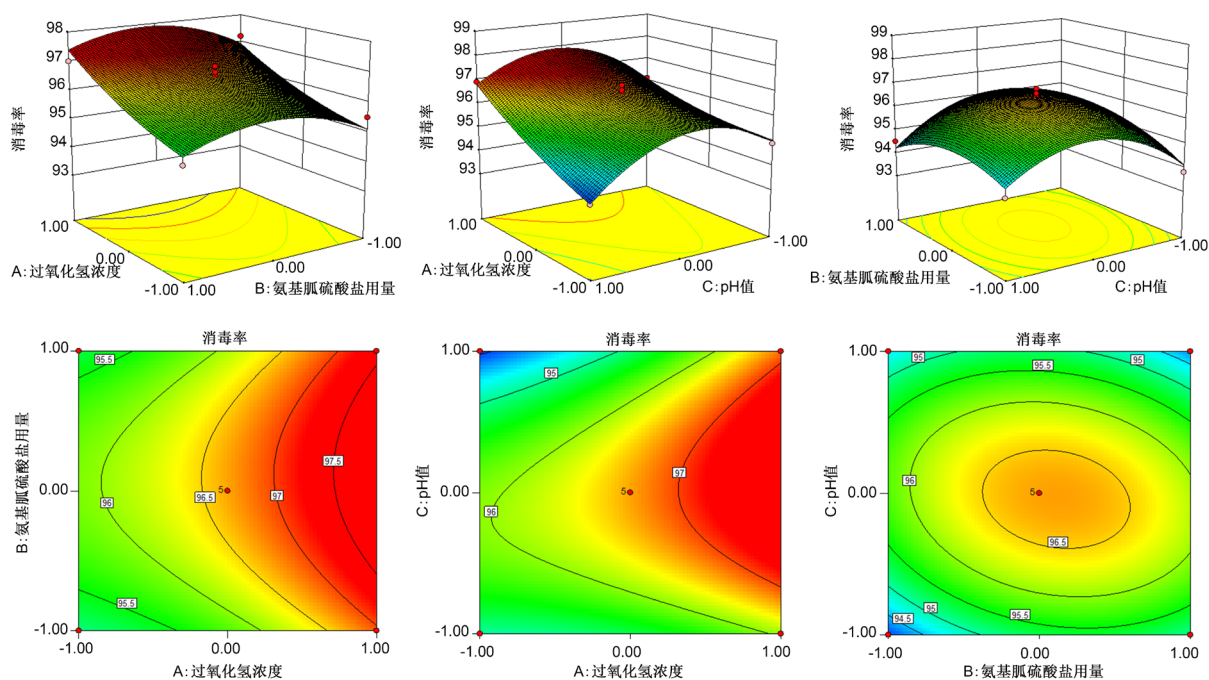
$$Y = 96.6 + 0.99A + 0.15B - 0.087C + 0.075AB + 0.45AC - 0.33BC + 0.25A^2 - 0.73B^2 - 1.45C^2$$

Y 为模型预测响应值,即消毒率(%).由 F 检验(表 3)来看,概率 P(F > F<sub>α</sub>)的值越小,则相应变量的显著性就越高。根据方差分析结果,各因素对消毒率的影响有明显的差异,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液浓度显著性高,其影响程度依次为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液浓度(A) > 氨基胍硫酸盐用量(B) > pH 值。二次项 BC 无显著差异,说明氨基胍硫酸盐用量与 pH 值的交互作用对消毒率没有显著的影响;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液浓度与 pH 值(AC)交互作用对消毒率的影响显著。相关系数 R<sup>2</sup> = 0.9869,可以较好的反映各因素与响应值之间的实际关系,能够利用回归方程确定最佳配比。

**Table 3.** Variance analysis table and significance test of regression model of decontamination efficiency  
**表 3.** 消毒率回归模型方差分析表及显著性检验

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P ( $F > F_{\alpha}$ )	显著性
Model	21.2	9	21.2	13.86	0.0011	极显著
A	7.8	1	7.8	46.3	0.0003	极显著
B	0.18	1	0.18	1.07	0.3357	
C	0.061	1	0.061	0.36	0.5656	
AB	0.023	1	0.023	0.13	0.7256	
AC	0.81	1	0.81	4.81	0.0644	显著
BC	0.42	1	0.42	2.51	0.1573	
A2	0.25	1	0.25	1.5	0.2603	
B2	2.24	1	2.24	13.32	0.0082	显著
C2	8.91	1	8.91	52.9	0.0002	极显著
失拟项	0.89	3	0.4			
误差	0.29	4	0.073			
残差项	1.18	7	0.3			
总离差	22.2	16				

由回归方程可以得到不同因素的响应面分析图及回归曲线(图 4), 图中可反映各因素及交互作用对消毒率的影响。等高线的形状反映因素间交互作用的大小, 圆形表示两因素间交互作用对消毒率的影响不显著。



**Figure 4.** The response surface and contour maps of the designed factors on decontamination efficiency  
**图 4.** 多因素对消毒率影响的响应面图及等高线图

## 2) 配比优化、预测及实验验证

为了进一步确定最佳配比, 综合各因素对消毒率的影响, 利用 Design-Expert8 软件进行拟合, 得到一个最优的配比: 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3.6%氨基胍硫酸盐, pH 值 8.8 左右, 在此条件下进行拟合, 消毒率为 96.66%。

通过实验进行验证, 配制含有 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3.6%氨基胍硫酸盐和 pH 值 8.8 左右的溶液, 进行消毒实验, 得到 20 min 消毒率为 97%, 实际值与理论值相差不大。

## 3.2.2. 结果与讨论

从实验结果来看,  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度对消毒率的影响较大;  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度与 pH 值的交互作用,  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度与氨基胍硫酸盐用量的交互作用, 对消毒率的影响显著; 氨基胍硫酸盐用量与 pH 值的交互作用, 对消毒率的影响不大。响应面分析法得到的优化配方, 通过实验验证, 消毒率较好且与理论值相差不大, 可用作下步的实验。

通过不同因素的考察实验, 确定  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐/钼酸钠体系配比如下: 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、3.6%氨基胍硫酸盐、0.15%钼酸钠。考察  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐/钼酸钠消毒体系对 HD 的消毒性能。随着反应时间的增加, 消毒率明显变好, 当反应时间大于 15 min 时, 消毒率达到 99.9%, 具有较好的消毒效果。

## 4. 结论

依据液液消毒的方法, 考察了  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度、pH 值、配比对消毒效果的影响; 通过响应面分析法, 确定了活化组分的最佳配比, 并筛选了表面活性剂; 根据消毒性能评价方法, 考察了  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐/钼酸钠体系对 HD 的消毒效果; 具体结果如下:

1) 活性氧与氨基胍硫酸盐的配比对消毒效果影响较大, 当活性氧与氨基胍硫酸盐摩尔比为 1:1, 钼酸钠含量为 0.15%时, 消毒效果达到最好;

2) 消毒体系溶液 pH 值对消毒效果的影响不大, 考虑到偏碱性条件下, 消毒产物较好, 最佳的 pH 值范围 7.8~9.8;

3)  $\text{H}_2\text{O}_2$ /氨基胍硫酸盐/钼酸钠体系对 HD 消毒效果较好, 室温条件下消毒液与 HD 液滴体积比 50:1 时, 消毒 15 min 的消毒率达到 99.9%以上。

## 基金项目

国家重点研发计划(2016YFC0801303)资助。

## 参考文献

- [1] Cai, J.Y. and Evans, D.J. (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>
- [2] Grime, K. and Clauss, A. (1990) Laundry Bleaches and Activators. *Chemistry & Industry*, **20**, 647-653.
- [3] 郭盛, 刘忠. TAED 作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白活化剂去除木素模型物中发色基团的研究[J]. 造纸化学品, 2009, 21(6): 59-62.
- [4] 李青. 氧漂活化剂 TAED 的性能研究及在漂白中的应用[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [5] 郭盛, 刘忠, 徐立新. 一种  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白活化剂——乙酰胺[J]. 纸和造纸, 2009, 28(12): 32-35.
- [6] Guidotti, M., Rossodivita, A. and Ranghieri, M.C. (2012) Nano-Structured Solids and Heterogeneous Catalysts: Powerful Tools for the Reduction of CBRN threats. In: Vaseashta, A., Braman, E. and Susmann, P., Eds., *NANO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*, Springer, Dordrecht, 89-97. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-2488-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-007-2488-4_8)
- [7] 管臣, 习海玲, 乔江波, 等. 可见光助 Fenton 体系降解芥子气机理研究[J]. 防化研究, 2007(1): 24-29.
- [8] 管臣, 习海玲, 赵进才, 等. 联吡啶铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系在可见光下降解芥子气模拟剂 2-CEES[J]. 分子催化, 2007, 21(2): 162-167.

- 
- [9] Gilletto, A., White, W., Cisar, A.J., *et al.* (2003) Reactive Decontamination Formulation. United States Patent: US 6569353B1, 2003-05-27.
- [10] Fallis, I.A., Griffiths, P.C., Cosgrove, T., *et al.* (2009) Locus-Specific Microemulsion Catalysts for Sulfur Mustard (HD) Chemical Warfare Agent Decontamination. *Journal of American the Chemical Society*, **131**, 9746-9755. <https://doi.org/10.1021/ja901872y>
- [11] Wagner, G.W. and Yang, Y.C. (2002) Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**, 1925-1928. <https://doi.org/10.1021/ie010732f>
- [12] 习海玲, 赵三平, 周文. 基于过氧化物的消毒技术研究进展[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1645-1652.
- [13] Wagner, G.W. and Yang, Y.C. (2001) Universal Decontaminating Solution for Chemical Warfare Agents. United States Patent: US6245957B1, 2001-06-12.
- [14] 王永菲, 王成国, 等. 响应面法的理论与应用[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2005, 14(3): 236-240.
- [15] 杨文雄, 高彦祥. 响应面法及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005, 2(2): 68-71.
- [16] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
- [17] 陈岩, 杨如江, 俞敏, 丁时磊, 陈容前. 响应面法在现代生产工艺优化中的应用[J]. 科技视界, 2016(19): 36, 39.
- [18] 孙达, 张士康, 朱跃进, 等. 响应面设计优化脂溶性茶多酚合成工艺的研究[J]. 中国茶叶加工, 2011(4): 37-41.