

文章编号 :1004-7964(2013)05-0024-06

抗菌绵羊毛皮工艺研究

张金伟^{1,2} 吴佳城^{1,2} 王瑜^{1,2} 杨威特^{1,3} 周晋^{1,2} 唐秋月^{1,2} 陈武勇^{1,2*}

(1.皮革化学与工程教育部重点实验室(四川大学) 四川 成都 610065;

制革清洁技术国家工程实验室(四川大学) 四川 成都 610065;

3.成都医学院公共卫生系 四川 成都 610500)

摘要:研究了以澳大利亚美利奴绵羊皮为原料生产抗菌绵羊毛皮,作为褥疮预防和治疗的辅助医用产品的工艺技术。采用工艺论证-工艺试验-产品评价的方法,在抗菌毛皮工艺中,重点采取强化铬鞣、生态毛皮处理技术和纳米银复合抗菌技术处理。通过对成品研究分析发现,纳米银抗菌绵羊毛皮产品符合生态毛皮的要求,具有良好的抗菌性能,可以有效的分散患者与床之间的压力,预防褥疮的发生。总之,纳米银抗菌绵羊毛皮可以作为褥疮预防和治疗的辅助型产品。

关键词:绵羊毛皮;纳米银抗菌剂;抗菌性能;生态毛皮

中图分类号:TS 54

文献标识码:A

Technology of the Antibacterial Sheep Fur

ZHANG Jin-wei^{1,2}, WU JIA-cheng^{1,2}, WANG Yu^{1,2}, YANG Wei-te^{1,3}, ZHOU Jin^{1,2}, TANG Qiu-yue^{1,2},
CHEN Wu-yong^{1,2*}

(1.Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education(Sichuan University), Chengdu 610065, China; 2.Nation Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture (Sichuan University), Chengdu 610065, China; 3. Department of Public Health, Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China)

Abstract: In this paper, the Australian merino sheep skin was used to make antibacterial sheep fur, which was designed as an assisted medical product to prevent the bedsores. The steps of plan-experiment test were used as research method. During the technology, the ways of strengthening chrome tanning, ecological fur treatment and nano-silver antibacterial agent treatment were used. The nano-silver antibacterial sheep fur was tested and the results showed that the nano-silver antibacterial sheep fur met the requirements of the ecological fur. Furthermore, it had good antibacterial properties, high bacteriostatic rate and could disperse the pressure between patient and bed to prevent the bedsores. In short, the nano-silver antibacterial anti-bedsores sheep fur mattresses could be used for bedsores prevention and treatment in future.

Key words: sheep fur; nanometer Ag antimicrobial; antibacterial property; ecological fur

前言

褥疮又叫压疮,是身体局部组织长期受压,

血液循环障碍,组织营养缺乏,而引起的组织破损和坏死。褥疮常发生于骨突出部位,如骶尾部、足跟、枕外隆凸部等。多见于长期卧床的患者,如中风患者等^[1]。增加人体与床垫的接触面积,可以减少单位面积压强,使人体重量不会过分的集中于骨突出部位,可以减轻褥疮的发生;长期卧床的病人身体的排泄物和分泌物对皮肤有一定的刺激性,通过赋予床垫优良的抗菌性能,可以抑制细菌的繁殖,减轻褥疮的发生。

收稿日期 2013-01-05

基金项目 科技部合作项目(2009DFA42850) 四川省国际合作项目(2009HH0004)

第一作者简介 张金伟(1989-)男,在读硕士研究生。

* 通讯联系人 wuyong.chen@163.com。

美利奴绵羊毛以其独有的柔软、毛长而密并且富有弹性的特征,可以在病人身体的敏感受力部位起到了分布和减缓压力的作用。绵羊毛纤维的磨擦系数很低,为减少皮肤的拉伤及里层组织的剪力提供了柔软平滑的毛面。另外,由于羊毛的主要成分是角蛋白,具有较强的吸湿性。角蛋白的极性侧链具有亲水性,可以吸收大量的水,饱和吸水值可以达到蛋白质质量的30%以上^[2]。无论是从结构还是化学性能上,澳大利亚美利奴绵羊皮都是制作防褥疮床垫的最佳材料。本实验室自制纳米银复合抗菌剂具有抗菌光谱、高效、低毒等特点,可以为绵羊毛皮提供持久的抗菌性能。

本文着重研究了利用澳大利亚美利奴绵羊皮加工抗菌医用毛皮的技术要点和试验工艺。

1 工艺论证与实验

1.1 纳米银绵羊毛皮产品具有的特点

纳米银抗菌绵羊毛皮直接与病体接触,故羊毛的长度、密度等物理性质直接影响到病人的舒适度,以及毛皮的医用效果。首先,羊毛必须具备一定的长度以及密度,这样才能很好的分散病体的受压部位的压力,而且毛与毛之间的空隙有利于空气流通,可以达到防治褥疮产生或者恶化的功效,其次羊毛的直径也必须达到一定的要求,按照澳大利亚 AS 4480.1-1998 准则中有明确规定:1、毛纤维直径应当在 26~34 μm 2、毛纤维原始长度:从毛的顶端到革的表面其长度不应低于 30 mm,最终长度不得低于 25 mm。

由于作为床垫的绵羊毛皮长时间与人体相接处,所以产品应不含有毒有害物质,应当满足生态毛皮的要求。按照欧盟对生态皮革的要求^[3],成品中六价铬含量应低于 3 mg/kg,甲醛含量应低于 75 mg/kg,五氯苯酚含量应低于 5 mg/kg,偶氮染料含量应低于 30 mg/kg。目前尚未有明确的生态毛皮的标准,参照生态皮革的标准,可以用以上参数作为生态毛皮的标准。在使用期间一些致病微生物的繁殖可能会对使用者的身体健康产生影响,赋予绵羊毛皮良好的、持久的抗菌性能,有助于其防褥疮性能的提升。

1.2 工艺论证

1.2.1 原料皮的选择

澳大利亚美利奴绵羊皮表皮较薄,约占全皮厚的 0.82%~1.31%,真皮层较厚,乳头层约占整个真皮层的 50%~75%,澳大利亚美利奴绵羊皮乳头层中弹性纤维发达,但网状层中极少存在^[4]。澳大利亚羊皮油脂含量高达 50%以上,加之皮板乳头层几乎被大量的毛囊、汗腺、脂腺、油脂细胞等所占据。当脂类和可溶性物质被除去后皮板的乳头层会更加空松和脆弱,如加工不当,皮板很容易出现松面、裂面、真皮层与粒面层分离等缺陷。另外有一部分肋骨皮,即在毛被上突起的一道道皱壁(表皮层折皱)。折皱方向几乎垂直于脊线,严重者给成品毛被的平整性造成不良影响^[5]。故纳米银抗菌绵羊毛皮应选择皮板肥壮、平整,毛被性能符合要求的澳大利亚美利奴绵羊皮作为原料。

1.2.2 加强脱脂

由于美利奴绵羊皮属于多脂皮,故增加净毛工序,以除去毛被上过多的油脂;采用分步脱脂的方法,在初脱脂后加强去肉操作,使皮板中的油脂尽量除去;脱脂时采用较高温度(40 $^{\circ}\text{C}$),使用纯碱和表面活性剂联合脱脂,在短时间内处理(60 min 以内),既保证油脂的除去,又不会影响到毛被的光泽,还可以防止脱出的油脂沉积到毛被上^[6]。在浸水和脱脂工序之间增加去肉的机械操作,去除肉面多余油脂,机械的挤压作用还有利于挤破皮板中的脂肪细胞,有利于脱脂和浸水操作。采用醋酸酐和硫酸的混合物(两者质量比为 20:1)对脱脂过后的毛皮进行检测,检测时将毛皮拧干,在接近毛根处滴上指示剂,若毛根显绿色,则表示毛被含油量超过 2%,对毛皮染色有影响,需进一步脱脂,若无色则表示毛被含油量低于 2%,对染色无太大影响^[7]。

1.2.3 浸酸与酶软化

低酶量长时间浸酸,有利于消除部位差,酸性蛋白酶的催化水解作用是去除纤维间质的主要作用,但酸也水解了相当一部分的纤维间质,但甲酸的去除效果比硫酸好,但综合考虑成本等综合因素后,考虑运用甲酸预浸酸-软化-硫酸浸酸工艺进行浸酸操作^[8]。为了防止过度软化而掉毛,也容易造成成革空松扁薄,故软化时间应短一些,可通过延长浸酸时间来达到充分分散纤

维的效果,避免过度软化造成的不良结果。

1.2.4 强化铬鞣

铬鞣革耐热性好,收缩温度达 100℃以上。鞣制良好的铬鞣革收缩温度可达 120℃以上。铬鞣过程中由于铬与胶原蛋白通过形成内轨型配合物而结合,这种配合物轨道能量较低,较为稳定,故成革收缩温度高,耐水洗性能良好,且具有一定的填充性^[9]。所得绵羊毛皮可以在较高温度下采用酸性染料进行染色,可以在较高温度下进行剪烫操作,可以防止在干燥过程由于温度过高而引起的毛皮收缩,也可以为生产耐水洗绵羊毛皮打下良好的基础^[10]。工艺中采取铬鞣后复铬的工艺,增加皮板中铬含量,使皮板的收缩温度大于 100℃。

1.2.5 生态皮革的处理工艺和技术

由于工艺中使用了较多的铬鞣剂,其中不稳定的三价铬配合物在高 pH 和氧化剂作用下更容易变为六价铬^[11]。为了防止在后续加工、储存、运输及使用过程中不稳定的三价铬由于外界因素变为六价铬。故采用广东盛方化工公司生产的 CR63 六价铬处理剂对样品进行处理,可以有效地防止三价铬转变为六价铬^[12]。在鞣制过程中不使用甲醛,也不使用任何用甲醛改性的化学品,以防止成品中游离甲醛含量超标。为了避免成品中出现偶氮染料,工艺中采用酸性染料进行染色,避免引入偶氮染料。五氯苯酚作为另一种有毒有害物质,工艺中不采用五氯苯酚作为防腐剂,从源头上避免了成品中五氯苯酚含量超过生态毛皮标准。

1.2.6 纳米银复合抗菌技术

皮革的理想抗菌剂应具备以下特点^[13]:(1)抗菌广谱、高效,对皮革及其制品上的所有微生物都有良好的抑制作用;(2)良好的溶解性和渗透

性,抗菌效果持久;(3)化学性质稳定,对酸碱、机械作用等各种条件稳定,有良好的配伍性能;pH 及温度适用范围广;(4)能与皮革纤维牢固结合,在使用过程中不易流失;(5)无毒性,对人和环境安全友好,能够自然降解;(6)原料来源广泛、成本低廉,在皮革生产过程中使用方便等。研究表明:Ag 对多数病原菌都有很好的抗菌耐药性。第一,抗菌高效性,纳米 Ag 颗粒极其微小,平均粒径 20 nm 左右,比表面积较大,因此具有很强的活性和超强的组织渗透性,其杀菌效果是普通 Ag 离子的数百倍;第二,抗菌持久性,能反复杀死各种微生物;第三,安全性好,对人体安全无害、对皮肤无刺激性^[14];第四,化学性质稳定,不溶于水和有机溶剂,耐洗性好、对光和热有较好的稳定性^[15]。

本实验室自制纳米银复合抗菌剂由无机纳米银与有机抗菌剂复配而成,具有抗菌光谱、高效、低毒等特点,本品经四川大学实验动物中心进行了急性皮肤毒性试验,结果表明纳米银复合抗菌剂对皮肤无明显毒性反应。纳米银可以与角蛋白快速反应、牢固结合,可以赋予毛皮持久的抗菌性能^[16]。

1.3 实验工艺

本实验在河南省孟州市黄河皮毛有限公司进行,共生产纳米银抗菌绵羊毛皮 30 张。

选择皮板肥壮,毛被厚密、毛密度与直径符合要求的原料皮组批;原料皮手工去肉:去除大片脂肪,使皮张平整,有利于后续脱脂,要求厚处多铲,不得将皮铲坏;将去肉后的皮毛面沾 40℃ 热水,用挤水机挤刮毛面,去除毛上附着的草籽,粪粒等杂物,刮除部分羊毛脂;用剪毛机将毛剪至 3.0 mm(床垫要求成品毛长不低于 2.5 cm),剪下羊毛回收另用。以下工艺过程若无特殊说明液比均为 15~20 L/张,具体工艺流程如表 1 所示。

表 1 抗菌绵羊毛皮工艺

Tab. 1 Technology of the antibacterial sheep fur

操作	用量/(g/L)	材料	温度/℃	操作过程
预浸水	1	非离子脱脂剂	25	材料化开后投皮划动 30 min, 排液
一次脱脂	5 0.5	阴离子脱脂剂 纯碱	40	材料加入水中化开升温至规定值, pH 9.5 左右投皮, 划动 45 min, 排液, 35℃ 温水洗涤一次
一次浸水	1 1	浸水助剂 杀菌剂	25	材料加入水中化开升温至规定值, 划动 20 min, 之后每 2 h 划动 5 min, 浸泡过夜, 次日排液
去肉: 将一次浸水后的皮在小型去肉机上去肉, 要求肉膜完全除尽, 不得有破洞				

续表 1

操作	用量/(g/L)	材料	温度/℃	操作过程
二次脱脂	3	阴离子脱脂剂	40	材料加入水中化开升温至规定值,投皮,划动 45 min,排液,35℃温水洗一次,要求毛被爽滑,洁白,无油腻感
	2	非离子脱脂剂		
	0.5	纯碱		
二次浸水	1	浸水助剂	25	材料加入水中化开升温至规定值,划动 20 min,之后每 2 h 划动 5 min,浸泡过夜,次日排液
	1	杀菌剂		
软化	40	食盐	38	放好水,投入除酶之外的所有材料,升温至要求,调节 pH2.8 左右,加入酸性蛋白酶,划动至所有材料溶解,投皮,划动 30 min,要求 pH3.0 左右,之后每 1 h 划动 10 min,软化至皮心活动,皮板具有一定的延伸性则结束软化,进入下一工序,总软化时间 6~8 h;
	40	元明粉		
	1	甲酸		
	0.3	JFC		
	0.5	酸性蛋白酶 537 (5万单位/g)		
浸酸	1.5	硫酸	40	在软化液中加入硫酸调节 pH 至 2.0 左右,划动 30 min,每 12 h 补温一次,划动 15 min,总时间 24~36 h,出皮进入鞣制工序,若皮张软化不到位静置 24~72 h 再进行鞣制;
铬鞣	40	食盐	36	升温至规定值,将所有材料化开后投皮,划动 30 min,pH 2.5 左右,之后每 3 h 划动 10 min,保温过夜,次日提碱;
	40	元明粉		
	0.5	硫酸		
	0.3	JFC		
	20	铬粉		
提碱	4	小苏打		小苏打分四次加入,调节 pH 至 3.9 左右,静置过夜,要求收缩温度 95℃ 以上
酸洗	0.5	甲酸	25	划动 15 min,排液,水洗,出皮静置 24 h 以上
将静置过后的蓝皮自然晾干,晾干后铲板,要求皮板柔软,皮下肉膜铲尽				
脱脂	3	非离子脱脂剂	60	升温至要求后加入材料化开,投皮划动 60 min,排液,35℃温水洗一次,清水洗一次
	0.5	纯碱		
复鞣	20	铬粉	40	升温至规定值,将所有材料化开后投皮,划动 30 min,pH 2.5 左右,之后每 1 h 划动 10 min,4 h 后分四次加入小苏打提碱,要求最终 pH4.0 左右,收缩温度大于 100℃,静置过夜
	1	硫酸		
	2	纯碱		
染色	1	匀染剂	60	升温至要求后加入匀染剂,划动 20 min,再加入酸性染料(配方另定)划动 30 min,分两次加入甲酸,每次划动 30 min,最终 pH3.5 左右,排液,清水洗一次
	X	酸性染料		
	1	甲酸		
	1	甲酸		
六价铬处理	10	CR63	30	升温至要求后加入 CR63 划动 20 min,加入甲酸调节 pH3.5 左右,划动 40 min,排液
	1.5	甲酸		
纳米银抗菌处理	800 mL/张	纳米银抗菌剂 A	30	升温至要求后加入纳米银抗菌剂 A 划动 15 min,少量水化开有机抗菌剂 B 缓慢加入,划动 30 min,排液
	1.8 mL/张	有机抗菌剂 B		
出皮静置过夜,甩水,60℃绷板干燥;				
精剪毛,用精密剪毛机将毛剪至规定长度:3.0 cm;				
刷烫皮液,烫皮液组成为甲酸:水=1:1的混合液,要求将毛被均匀刷附,不得流浆,皮板不得沾有烫皮液;				
烫皮,用烫皮机来回烫两次,再剪一次毛;				
修边,量尺,分级入库				

2 纳米银抗菌功能绵羊毛皮表征

2.1 毛皮的抑菌率

将绵羊毛皮毛被剪下后,采用振荡法^[17]测定样品的抑菌率,结果如表 2 所示。

表 2 结果显示纳米银抗菌绵羊毛皮对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、红圆酵母菌均具有良好的抗菌效果。对大肠杆菌的抑菌率达到了 99.9%,对金黄色普通球菌、红圆酵母抑菌率达到 98.5%以上。纳米银抗菌防褥疮绵羊毛皮对革兰氏阴性细菌、

表 2 绵羊毛皮抑菌率

Tab. 2 Bacteriostatic rates of the sheep fur

时间/h	抑菌率/%		
	金黄色葡萄球菌	红圆酵母	大肠杆菌
1	84.4	84.3	91.4
2	87.2	88.1	96.5
3	89.5	90.2	95.4
4	86.6	93.4	96.6
5	92.0	95.6	96.3
6	94.4	91.5	97.4
7	96.7	95.3	98.8
8	97.6	96.8	99.4
9	96.6	97.8	99.9
10	99.2	98.7	99.9

革兰氏阳性细菌以及真菌均具有很好的抗菌效果其抑菌率能够达到 98.5%以上。

2.2 毛皮的生态性能

采用国家标准方法 1.5 二苯卡巴肼分光光度法对绵羊毛皮进行六价铬含量检测^[18],采用国家标准方法乙酰丙酮分光光度法测量绵羊毛皮中的游离甲醛含量^[19],采用国家标准方法对绵羊毛皮进行五氯苯酚检测^[20]。结果如表 3 所示。

表 3 绵羊毛皮中中有害有毒物质含量

Tab. 3 Content of harmful material in the sheep fur

有害有毒物质名称	生态毛皮规定要求 /mg · kg ⁻¹	实测含量 /mg · kg ⁻¹	是否合格
六价铬	3	0.69	合格
游离甲醛	75	26.3	合格
五氯苯酚	5	未检出	合格

由表 3 可知,所得纳米银抗菌绵羊毛皮的六价铬、游离甲醛和五氯苯酚含量符合生态毛皮标准。

2.3 物理力学性能

绵羊毛皮的物理力学性能、颜色坚牢度和收缩温度测试按常规方法进行^[21]。结果如表 4 所示。

表 4 物理力学性能、颜色坚牢度和收缩温度结果

Tab.4 Physical properties, colour rub fastness and Ts result

名称	撕裂强度 (N/mm)	抗张强度 /MPa	皮面		毛面		收缩温度 /℃
			干擦	湿擦	干擦	湿擦	
绵羊毛皮	36.46	8.53	4~5	4~5	4~5	3	105.9

由表 4 所示,纳米银抗菌绵羊毛皮收缩温度大于 100℃,由于目前没有绵羊毛皮床垫物理力学性能的国家标准,测定毛皮的物理机械性能发现,毛皮具有一定的强度和颜色坚牢度,可以作为床垫的原料毛皮使用。

2.4 压力分散实验

将纳米银抗菌绵羊毛皮制成 1 m × 1.5 m 的床垫,使用 mFLEX 床垫式压力测试系统(32 × 32, Rsscan international, Belgium)测量了 18 位受试者与床垫之间接触压力分布。结果如图 1 所示。

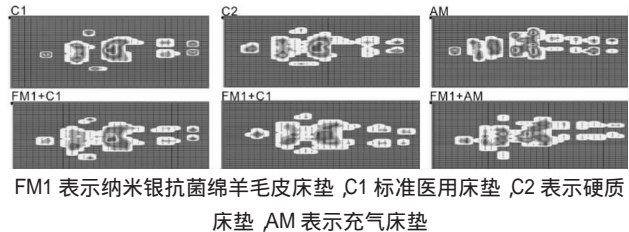


图 1 使用抗菌绵羊毛皮床垫前后各床垫压力分布情况

Fig.1 The before and after pressure distribution of using the antibacterial sheep fur

图中,红色的地方表示压力值越大,蓝绿色的地方表示压力越小。由图 1 可知,在使用绵羊毛皮床垫之后,各区域压力相对于使用之前明显改善。在使用纳米银抗菌绵羊毛皮床垫之后,各区域在压力强度和作用面积方面得到了非常显著的改善,同时自制绵羊毛皮床垫与标准医用床垫的组合在减压性能方面最好。这是由于纳米银抗菌绵羊毛皮所制成的床垫能够增大接触面积,显著降低压力作用的强度。

3 结论

采用工艺论证 - 工艺试验 - 工艺评价的方法,以澳大利亚美利奴绵羊毛皮为原料,采用本实验室自制的纳米银复合抗菌剂生产的纳米银抗菌绵羊毛皮具有良好抑菌率,毛与毛之间的空隙有利于通风透气,致密的毛被可以有效的降低患者于床之间的压力,防止褥疮的产生;产品安全无毒,符合生态毛皮的要求,制成的床垫可以作为长期卧床的病人预防和治疗褥疮的辅助型产品。综上所述,本文所采用的抗菌绵羊毛皮工艺技术是可行的。

参考文献:

- [1] 庞梅春.褥疮护理浅谈[J].中国实用医药 2011,6(35): 209-211.
- [2] 詹怀宇.纤维化学与物理[M].北京:科学出版社,2005.
- [3] 于义,陈娟芬.超薄型山羊头层和剖层双面绒耐水洗内衣革研究开发[J].皮革科学与工程,2005,15(1):46-48,53.
- [4] 陈敏,程海明.澳大利亚美利奴绵羊皮组织结构观察[J].

- 皮革科学与工程 2002,12(6):11-14.
- [5] 张平.进口澳大利亚绵羊毛皮加工工艺研究[J].中国皮革, 1995,24(4):43-44.
- [6] 骆鸣汉,兰先琼.毛皮技术讲座之十二:毛皮的鞣前准备(下)[J].北京皮革 2001,24:54-58.
- [7] 王学川,常新华.绵羊毛革生产中不同的浸酸(软化)处理对皮纤维间质去除程度的影响[J].西北轻工业学院学报, 1990,8(4):31-36.
- [8] 骆鸣汉.毛皮工艺学[M].北京:中国轻工业出版社 2000.
- [9] 陈武勇,李国英.鞣制化学(第三版)[M].北京:中国轻工业出版社 2011.
- [10] 张金伟,陈武勇.耐水洗绵羊裘皮工艺研究[J].中国皮革, 2013,42(7):42-45.
- [11] Gong Ying, Chen wuyong. Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3):540-544.
- [12] 刘晓玲,陈武勇,龚英,等. CR63 六价铬处理剂在皮革中的应用[J].皮革科学与工程 2011,21(5):5-9.
- [13] Gu Haibin, Zhao Changqing, Chen Wuyong, et al. Evaluating combinations of leather fungicides by inhibition zone [J]. JSLTC, 2007, 91(2):63-68.
- [14] 薛纪波,王全杰,李梅英,等.抗菌剂的研究进展及其在制革中的应用[J].西部皮革 2011,33(18):35-38.
- [15] 陈英华,商成杰.纳米技术在纺织品抗菌卫生整理中的应用[J].山东纺织科技 2008,1:20-22.
- [16] Yang Weite, Xuan Wang, Ying Gong et al. Preparation of Antibacterial sheepskin with Nanoparticles: Potential for Use as a Matters for Pressure ulcer prevention. [J]. JALCA, 2012, 107(3):85-90.
- [17] 中华人民共和国国家标准 GB/T20944.1-2007.
- [18] 中华人民共和国国家标准 GB/T22807-2008.
- [19] 中华人民共和国国家标准 GB/T19941-2005.
- [20] 中华人民共和国国家标准 GB/T22808-2008.
- [21] 蒋维祺.皮革成品理化分析[M].北京:中国轻工业出版社, 1999.

(上接第23页)

胺污染物时,溶液 pH 值是十分重要的影响因素。

3 结论

(1)确定了 ClO_2 氧化水中联苯胺反应的动力学参数。结果表明,在 pH6.5、温度 298K 条件下, ClO_2 氧化联苯胺的反应速率常数 k 值为 $5.721 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 反应活化能为 $51.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明水温对反应速率的影响不显著, ClO_2 氧化联苯胺的反应在一般水处理条件下即可发生。

(2)在 pH=6.5 的条件下, ClO_2 氧化联苯胺的反应对于 ClO_2 和联苯胺均为一级反应,总的反应级数为二级,在 ClO_2 大大过量情况下,将 ClO_2 浓度视为常量来进行假一级处理是可行的且必要的,其动力学方程为: $-r_{BD} \approx 5.143 \times 10^5 \text{ EXP}(-6146.6/T)[\text{ClO}_2][\text{BD}]$

(3)采用 ClO_2 作为氧化剂来去除水中联苯胺污染物时,溶液 pH 值是十分重要的影响因素,二级速率常数 k 随着溶液 pH 值的升高呈现先升后降的趋势,在联苯胺存在型体基本不发生变化时, ClO_2 的氧化性对反应速率常数 k 的影响占主导因素。

参考文献:

- [1] Nyman M C, Nyman A K, Lee L S, et al. 3,3'-Dichlorobenzidine Transformation processes in natural sediments [J]. Environmental Science and Technology, 1996, 31(4): 1068-1073.
- [2] Chung K T, Chen S C, Claxton L D. Review of the salmonella typhimurium mutagenicity of benzidine, benzidine analogues, and benzidine-based dyes[J]. Mutation Research, 2006, 612(1): 58-76.
- [3] Baan R, Straif K, Grosse Y, et al. Carcinogenicity of some aromatic amines, organic dyes, and related exposures[J]. The Lancet Oncology, 2008, 9(4): 322-323.
- [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 2002:59-80.
- [5] 曹向禹. 二氧化氯氧化废水中联苯胺污染物的效能[J]. 皮革科学与工程 2010,20(6):13-16.
- [6] 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.
- [7] McClelland R A, Ren D, D'sa R, et al. Acidity constants and reactivities of the benzidine and N,N'-dimethylbenzidine dications, the two electron oxidation intermediates of benzidine carcinogens [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2000, 78(9): 1178-1185.
- [8] Odeh I N, Francisco J S, Margerum D W. New pathways for chlorine dioxide decomposition in basic solution[J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(24): 6500-6506.