

文章编号:1001-7658(2004)10-0323-04

【研究报告】

稳定性二氧化氯活化剂活化效果比较

宋丽英 李素娟

(白求恩医学院, 石家庄 050081)

摘要 为了解稳定性二氧化氯常用活化剂的活化性能,对一些固体和液体活化剂进行了比较研究。结果,以 pH 值 ≤ 2.0 时最高活化率为参考标准,当液体亚氯酸钠与盐酸比例为 5:4 时, $\text{pH} \leq 2.0$, 二氧化氯活化率达到 80% 以上;当固体亚氯酸钠与柠檬酸或草酸比例为 1:4 时, $\text{pH} \leq 2.0$, 二氧化氯活化率分别接近 60% 和 80%。结论,稳定性二氧化氯活化剂以盐酸活化效率最高,用固体有机酸作为活化剂,其二氧化氯活化率只能达到 80% 左右。

关键词 二氧化氯;活化剂;盐酸;柠檬酸;稳定性

中图分类号:R187.2

文献标识码:B

COMPARISON OF ACTIVATION EFFICACY OF ACTIVATORS OF STABLE CHLORINE DIOXIDE

SONG Li-ying, LI Su-juan

(Bethune Military Medical College, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract In order to know the activation properties of the common activators of stable chlorine dioxide, comparative study on some solid and liquid activators was carried out. Results: With the highest activation rate at $\text{pH} \leq 2.0$ as the reference standard, when the ratio of liquid sodium chlorite to hydrochloric acid was 5:4, the pH value was ≤ 2.0 and the activation rate of chlorine dioxide attained over 80%. When the ratio of solid sodium chlorite to citric acid or oxalic acid was 1:4, the pH value was ≤ 2.0 and the activation rate of chlorine dioxide approximated 60% and 80% respectively. Conclusion: Among the activators of stable chlorine dioxide, hydrochloric acid had the highest activation rate. When solid organic acid was used as the activator, the activation rate of chlorine dioxide could only attain about 80%.

Key words chlorine dioxide; activator; hydrochloric acid; citric acid; stability

稳定性二氧化氯是一种杀菌效果好,应用范围广,对环境不产生有害影响的新型高效消毒剂,世界卫生组织将其列为 IA 级安全消毒剂^[1],是含氯消毒剂的一种有前途的替代品之一^[2]。

稳定性二氧化氯有两类剂型。一类是将其制成 2%~8% 稳定性二氧化氯溶液,主要由二氧化氯前体物质[以亚氯酸根离子形式存在(ClO_2^-)^[3]]和活化剂组成,临用前将二者混合,活化产生二氧化氯。另一类剂型是稳定性二氧化氯固体,二氧化氯前体物质和活化剂均为固体,临用前二者加水混合亦能活化产生二氧化氯。这种剂型使用方便,运输、贮存安全。稳定型二氧化氯关键是找到高效的活化剂,才能充分发挥药剂的功能,降低使用成本。

目前常用的固体活化剂为一些固体酸或酸式盐,如硫酸氢钠、草酸、柠檬酸、酒石酸等和液体酸即盐酸。若按计算量选用固体酸,达不到理想活化效果,因此我们分别选用几种固体酸,按不同用量与盐酸进行分析,比较二氧化氯活化率,以期科学合理选

用固体活化剂,达到较高活化率。

1 方法

1.1 试验对象选择

二氧化氯前体选用亚氯酸钠,以盐酸为活化剂标准品。固体活化剂选用硫酸氢钠、草酸、柠檬酸、酒石酸等。

1.2 pH 值测定

以不同比例分别将各组合配方,经活化后,用 pHS-2 型酸度计测定 pH 值。

1.3 二氧化氯活化率测定

取一定量 20 g/L 亚氯酸钠溶液置于碘量瓶中,加入活化剂活化后,搅拌并往溶液中吹氮气,直至将活化产生的二氧化氯全部赶出,再用碘量法测定剩余亚氯酸钠。具体步骤为:继续在碘量瓶中加入 100 ml 去离子水,摇匀。然后再加入 2 mol/L 硫酸 10 ml, 100 g/L 碘化钾溶液 10 ml。迅速盖上盖并振荡混匀后加蒸馏水数滴于碘量瓶盖缘,置暗处 5

min。打开盖,让盖缘蒸馏水流入瓶内。用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离碘。记录用去的硫代硫酸钠溶液总量。重复测3次取平均值为 V_1 。

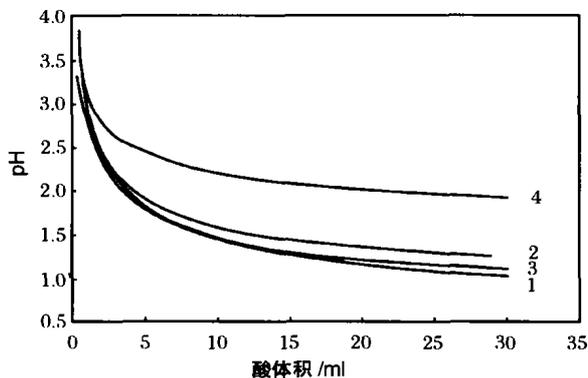
再取一定量 20 g/L 亚氯酸钠溶液,不加活化剂,直接用碘量法测定亚氯酸钠含量,记录用去的硫代硫酸钠溶液总量,重复测3次取平均值记为 V_0 。

$$\text{二氧化氯活化率} = 1 - V_1/V_0$$

2 结果

2.1 加入不同量活化剂的 pH 值测定结果

pH 随活化剂的加入量的变化如图 1 所示。结果表明,均以 20 g/L 亚氯酸钠与 0.1 mol/L 各种活化剂进行活化。



1. 盐酸 2. 硫酸氢钠 3. 草酸 4. 柠檬酸
图 1 pH 随酸性活化剂的加入量的变化图

加入盐酸、硫酸氢钠、草酸后, pH 降低较快,当亚氯酸钠和盐酸物质量比为 5: 4 时, pH 接近 2, 盐酸过量, pH 继续下降,当盐酸过量 2 倍后, pH 降低不甚明显,曲线趋于平缓。柠檬酸和酒石酸使 pH 降低程度较慢,当亚氯酸钠和酸量的物质量比接近 1: 4 时, pH 才接近 2。

2.2 活化率测定结果

测定结果表明,当亚氯酸钠和盐酸物质量比为 1: 0.8 时,二氧化氯活化率达到 80% 以上,基本活化完全。硫酸氢钠及草酸需要加入相当于亚氯酸钠 1.5 ~ 2.5 倍量,才能达到同样活化率,而柠檬酸即

使加入量为 4 倍于亚氯酸钠量时,活化率仅为 60% 左右(图 2)。

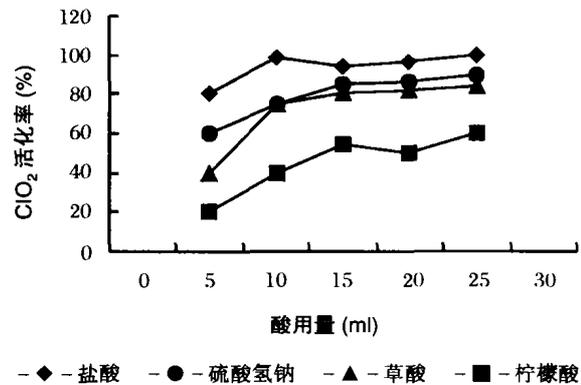


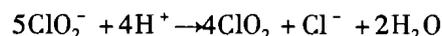
图 2 pH 随酸性活化剂的加入量的变化图

2.3 活化率和溶液 pH 值的关系

从表 1 数据可以看出,二氧化氯活化率随溶液 pH 值的降低而增加,相同浓度的酸,盐酸的酸性最强,活化率最高。固体酸作活化剂中,硫酸氢钠、草酸较为理想;而柠檬酸、酒石酸活化率较低。为提高活化率,必须使用过量 4 倍以上的活化剂,这将会增加成本。

3 讨论

为了提高稳定性二氧化氯活化率,选用酸作活化剂,使亚氯酸根在酸性条件下发生歧化反应,反应如下:



ClO_2^- 与 H^+ 的反应摩尔比为 5: 4,若酸不足,则 ClO_2^- 不能充分活化,使用效率不高,酸过量能使反应向右进行,活化完全,但不宜过量太多。

稳定二氧化氯的活化需要在酸性条件下进行,在 $\text{pH} < 1.8$ 时,活化较为完全。对于稳定二氧化氯溶液,使用盐酸溶液活化效果最好;固体稳定二氧化氯,应选用固体活化剂,其中硫酸氢钠、草酸的活化率较高;柠檬酸、酒石酸效果较差,若使用柠檬酸需加大活化剂用量才能提高活化率。

表 1 不同活化剂对二氧化氯活化率与 pH 值关系

比较项	盐酸			硫酸氢钠			草酸			柠檬酸		
pH 值	1.84	1.46	1.15	1.93	1.59	1.34	1.80	1.46	1.20	2.48	2.19	2.00
二氧化氯活化率(%)	81.00	95.80	96.90	57.20	76.00	89.20	40.40	75.10	81.40	20.8	41.70	59.80

文章编号:1001-7658(2004)10-0325-04

【研究报告】

两种稳定性二氧化氯消毒剂对水的消毒效果观察

胡玉凤 苏爱香 陈贵秋¹ 宋江南¹

(湖南省卫生监督所,长沙 410008; 1 湖南省疾病预防控制中心)

提要 为了解两种不同配方二氧化氯消毒剂对水的消毒效果,采用滤膜抽滤法对其进行了试验观察。结果,以盐酸激活的 BF 二氧化氯使用剂量为 2 mg/L 作用 15 min,以柠檬酸激活的 QF 二氧化氯使用剂量为 4 mg/L 作用 10 min,均可使实验室污染水样和天然水样中大肠杆菌的杀灭率达 100%。结论,BF 消毒剂和 QF 消毒剂均对水中大肠杆菌有较好的杀灭效果,但前者二氧化氯用量比后者要低一倍。

关键词 二氧化氯;大肠杆菌;水消毒;盐酸;柠檬酸

中图分类号:R187.2

文献标识码:B

OBSERVATION ON EFFICACY OF TWO STABLE CHLORINE DIOXIDE DISINFECTANTS IN DISINFECTION OF WATER

HU Yu-feng, SU Ai-xiang, CHEN Gui-qiu¹, SONG Jiang-nan¹

(Hunan Provincial Sanitary Supervision Institute, Changsha 410008; 1 Hunan Provincial Center for Disease Prevention and Control, China)

Abstract In order to know the efficacy of two chlorine dioxide disinfectants with different formulas in disinfection of water, filter membrane suction method was used for experimental observation. Results: Both BF chlorine dioxide activated by hydrochloric acid at a dose of 2 mg/L with a 15 min contact time and QF chlorine dioxide activated by citric acid at a dose of 4 mg/L with a 10 min contact time killed 100% of *Escherichia coli* in laboratory contaminated water sample and natural water sample. Conclusion: Both BF disinfectant and QF disinfectant had good killing effect on *E. coli* in water, but the chlorine dioxide dose of the former was half of that of the latter.

Key words chlorine dioxide; *Escherichia coli*; water disinfection; hydrochloric acid; citric acid

二氧化氯消毒剂因在水体消毒中很少产生卤代烃类致癌物质而被世界卫生组织(WHO)列为高效消毒剂^[1]。目前,我国生产二氧化氯的配方、生产工艺不尽相同,使用的活化剂也有区别^[2-4]。如 BF 消毒剂用盐酸激活,pH 值为 3.02,二氧化氯含量为 25 g/L;QF 消毒剂经柠檬酸激活,pH 值为 2.88,二氧化氯含量为 10 g/L。为了解此两种不同配方和生产工艺生产的二氧化氯消毒剂对水的消毒效果,在实验室进行了试验观察。现将结果报告如下。

1 方法

1.1 二氧化氯制备方法

BF 牌二氧化氯消毒剂由 50 g/L 亚氯酸钠用去离子水制成 A 液;B 液为 250 g/L 浓度的盐酸。使用时 A: B 液按 100: 6 的比例,配成 20 g/L 稳定性二氧化氯消毒剂。

QF 牌二氧化氯消毒剂以少量氯酸钠溶于去离子水,加入适量浓硫酸配制成底料,然后滴加氯酸钠水溶液、浓硫酸和 275 g/L 双氧水,产生二氧化氯气体经过碳酸钠法吸收,制成稳定性二氧化氯原液 A 液;用含 100 g/L 柠檬酸制成活化剂 B 液。使用时 A: B 液按 1: 1 的比例配成含 10 g/L 稳定性二氧化氯消毒剂。

1.2 试验菌悬液制备

参考文献

- [1] 黄志明. 高效消毒剂—稳定性二氧化氯[J]. 上海化工,1994; 19(1):18.
- [2] 黄志明. 稳定性二氧化氯应用手册[M]. 上海:上海科技出版

社,1993:1~5.

- [3] 贺启环,谢慧芳. 稳定性二氧化氯溶液中存在形态的研究[C]. 首届二氧化氯与水处理技术国际研讨会论文集,2001: 289~293.

(2003-12-29 收稿)