

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ “稳定”的 ClO_2 的型体研究 (I) —— “稳定性二氧化氯”溶液中氯氧化物的类型及性能分析

黄君礼 程丽华

(哈尔滨建筑大学市政与环境工程学院, 哈尔滨, 150008)

摘 要

本文对以稳定剂 H_2O_2 和 Na_2CO_3 与 ClO_2 制备的所谓“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 存在型体及碳酸盐存在型体进行了分析, 同时对“稳定性二氧化氯”的热稳定性、酸活化影响因素以及杀菌效果等方面进行了研究, 并与纯 NaClO_2 和 ClO_2 进行了对比. 结果表明: “稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 是以亚氯酸盐 ClO_2^- 型体存在, 碳酸盐是以碳酸氢盐型体存在. 又通过理论分析证明“稳定性二氧化氯”溶液制备过程中 ClO_2 与 H_2O_2 和 Na_2CO_3 发生了氧化还原和质子传递反应, 生成了亚氯酸盐 ClO_2^- 和碳酸氢盐 HCO_3^- , 并有 O_2 放出. 因此, 认为“稳定性二氧化氯”溶液是 ClO_2 与 H_2O_2 和 Na_2CO_3 反应生成的 ClO_2^- 和 HCO_3^- 的混合溶液.

关键词: “稳定性二氧化氯”, 型体, 碳酸钠, H_2O_2 , 亚氯酸钠, 碳酸氢钠.

由于二氧化氯水溶液在高温和强烈的光照作用下会发生分解, 这就给 ClO_2 的储存和运输带来了诸多不便. 本世纪七十年代初, 美国百合兴有限公司 (bio-cide international INC) 开发研制了“稳定性二氧化氯”溶液, 解决了 ClO_2 的刺激性、不稳定性、挥发性等缺点. “稳定性二氧化氯”溶液酸活化后可以用于杀菌、消毒等领域^[1]. 但是人们对“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 的存在型体问题一直是众说纷纭, 没有统一的结论. 我们对 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ “稳定”的 ClO_2 的型体进行了一系列试验研究, 共分两部分: 第一部分为“稳定性二氧化氯”溶液中氯氧化物类型及性能分析, 第二部分为“稳定性二氧化氯”溶液中 UV 吸收光谱、纸层析特性、微观结构和离子色谱分析. 通过试验研究和理论分析, 确定了“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 的存在型体, 为“稳定性二氧化氯”的进一步应用提供了可靠的基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

751 型分光光度计, 上海分析仪器厂; 二氧化氯发生器, 自制; 电热恒温水浴锅, 上海医疗器械五厂; HH·B II·360 电热恒温培养箱, 上海医疗器械一厂.

ClO_2 : 自制化学法 ClO_2 发生器, 纯度 98% 以上.

NaClO_2 : 将 NaClO_2 用蒸馏水溶解配成饱和溶液后过滤, 在 40°C 以下, 用远红外光将 NaClO_2 重结晶三次, 所得晶体在干燥器中用 P_4O_{10} 干燥, 备用.

“稳定性二氧化氯”的制备: 取一定浓度 ClO_2 水溶液, 加入 H_2O_2 和 Na_2CO_3 溶液或将 ClO_2 气体通入到 H_2O_2 和 Na_2CO_3 溶液中而制成 (按 H_2O_2 和 Na_2CO_3 与 ClO_2 的氧化还原和质子传递反应的化学计量数 (过去称摩尔比) 要求, 将 Na_2CO_3 和过量的 H_2O_2 组成的溶液称为所谓“过碳酸钠”溶液, 目前常定义 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 为所谓 1mol “过碳酸钠”), 制备浓度根据不同的试验要求而定.

2% “稳定性二氧化氯”溶液: 美国百合兴公司生产.

1.2 实验方法

- (1) ClO_2 的测定: 采用碘量法及 UV 吸收光谱法^[2-4].
- (2) 亚氯酸盐 ClO_2^- 含量测定: 碘量法^[2,3].
- (3) 碳酸盐 CO_3^{2-} 和碳酸氢盐 HCO_3^- 测定: 连续酸碱滴定法^[3].
- (4) 细菌的测定: 平板法.

2 结果与讨论

2.1 连续碘量法测定“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 , ClO_2^- 和 ClO_3^- 的含量^[2]

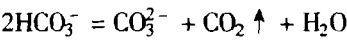
在六组 100ml 容量瓶中分别加入相当于 1 mmol (67.5mg) 的 ClO_2 , 然后依次向每瓶中加入相当于 0.0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 和 0.8 mmol 的“过碳酸钠”, 用蒸馏水稀释至刻度, 充分震荡后, 在 15°C 下反应 2min, 用连续碘量法测定“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- 的量, 以及用沉淀滴定法^[3]测定其中 Cl^- 的量 (表 1). 由表 1 可见, 随着“过碳酸钠”的量不断增加, 溶液中所含 ClO_2 的量逐渐降低, 而 ClO_2^- 的量则逐渐增加, 测定过程中检测到有 Cl^- 的存在, 但 Cl^- 的量始终保持在一定的范围内, 说明 Cl^- 的形成可能是由溶液中含有一些还原性杂质与 ClO_2 反应的结果, 测定过程中未检测到有 ClO_3^- 的存在. 当“过碳酸钠”投量为 0.6mmol 时, 溶液中含有的 ClO_2 量降为零, 溶液中 ClO_2^- 的量为 66.73 mg, ClO_2 除一部分转化为 Cl^- 外其余全部转化为 ClO_2^- , 此时“过碳酸钠”与 ClO_2 的化学计量数为 0.6:1, 即在过量的 Na_2CO_3 和 H_2O_2 存在下, ClO_2 的型体主要是亚氯酸盐 ClO_2^- 型体. 另外, 当“过碳酸钠”投量大于 0.6 mmol 时, ClO_2^- 浓度有升高的趋势, 这可能是由于其中过量的 H_2O_2 消耗一部分 I^- 而造成的偏差.

2.2 “稳定性二氧化氯”溶液中碳酸盐型体的分析及其热稳定性

准确移取 50ml 用 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 和 3.0 mmol “过碳酸钠”稳定的 ClO_2 (其中 ClO_2 略微过量) 溶液, 用连续酸碱滴定法测定其中碳酸盐 CO_3^{2-} 和碳酸氢盐 HCO_3^- 的含量, 结果列于表 2. 由表 2 可见, “稳定性二氧化氯”溶液中未检出 CO_3^{2-} , 主要以 HCO_3^- 型体存在, 且 HCO_3^- 含量随着“过碳酸钠”量的增加而增加.

将浓度 $874.33 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 ClO_2 水溶液用“过碳酸钠”稳定后, 取 50ml 溶液, 分别于 30, 50, 60, 70, 80, 90 和 100°C 水浴中加热 30 min 后, 用酸碱滴定法测定其中 HCO_3^-

及 CO_3^{2-} 的含量, 结果见图 1. 由图 1 可见, 在“稳定性二氧化氯”的受热过程中, HCO_3^- 将发生分解, 产生 CO_3^{2-} 和 CO_2 (经验证该气体为 CO_2), 且随温度升高, 不仅 CO_3^{2-} 浓度增加, 产生的气体也增多. 当加热至 150°C (蒸干后), NaHCO_3 全部分解为 Na_2CO_3 和 CO_2 (数据略), 其反应式如下:



这些结果进一步证明了“稳定性二氧化氯”溶液中碳酸盐主要以 HCO_3^- 型体存在.

表 1 “稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- 及 Cl^- 的含量 (100ml 溶液中)
Table 1 The content of ClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- and Cl^- in the “stabilized chlorine dioxide” solution

“过碳酸钠”投量/mmol	0.00	0.30	0.40	0.50	0.60	0.80
ClO_2/mg	67.5	30.87	15.85	12.05	— *	—
ClO_2^-/mg	—	33.20	48.47	52.81	66.73	70.69
Cl^-/mg	—	2.13	2.03	2.08	1.96	1.96
ClO_3^-/mg	— *	—	—	—	—	—

* “—”表示未检出.

表 2 “稳定性二氧化氯”溶液中 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的量 (50ml 溶液中)
Table 2 The content of CO_3^{2-} and HCO_3^- in the “stabilized chlorine dioxide” solution

组分及其量/mmol	“稳定性二氧化氯”溶液中“过碳酸钠”的量/mmol				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
CO_3^{2-}	— *	—	—	—	—
HCO_3^-	1.65	2.52	3.28	4.15	4.92

* “—”表示未检出.

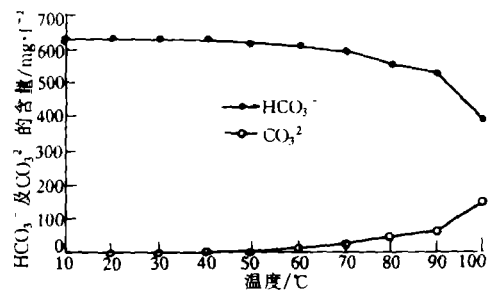


图 1 “稳定性二氧化氯”溶液中 HCO_3^- 的热分解曲线

Fig. 1 The thermal decomposition curve of HCO_3^- in the “stabilized chlorine dioxide” solution

2.3 美国百合兴公司和上海某公司生产的“稳定性二氧化氯”溶液的分析测定

用连续碘量法和沉淀滴定法对美国百合兴公司和上海某公司生产的“稳定性二氧化氯”溶液中含有的氯氧化物存在型体进行了分析. 结果证明: ①美国百合兴公司生产的“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2^- 的含量为 $25649.47 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Cl^- 的含量为 $3850 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 未检测到有 ClO_2 和 ClO_3^- 的存在. ②上海某公司生产的“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2^- 的含量为 $2561.33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Cl^- 的含量为 $215 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 也未检测到有 ClO_2 和 ClO_3^- 的存在. 这说明在这两种“稳定性二氧化氯”溶液中 ClO_2 主要以 ClO_2^- 的型体存在.

2.4 NaClO_2 、“稳定性二氧化氯”和“过碳酸钠”的热稳定性

分别取 100 ml $874.33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{NaClO}_2$ 和“稳定性二氧化氯”溶液及含 H_2O_2 $2616.6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的“过碳酸钠”于敞口锥形瓶中, 分别于 $10, 50, 60, 70, 80, 90$ 和 100°C 水浴中加热 30 min 后, 用碘量法测定“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 中 ClO_2^- 以及“过碳酸钠”中 H_2O_2 的浓度, 结果见图 2.

由图 2 可以看出“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 的浓度在受热过程中均不受温度的影响, 表现出很好的热稳定性, 且变化趋势一致. 而“过碳酸钠”在受热过程中相当不稳定, 例如: 10°C 时氧化性物质 (H_2O_2) 浓度为 $2616.6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 而在 100°C 时减为零. 又如前所述, “稳定性二氧化氯”中 HCO_3^- 也表现出受热的不稳定性. 由此可以认为“稳定性二氧化氯”中 ClO_2 是以 ClO_2^- 的型体存在, 而不是与“过碳酸钠”形成的一种螯合结构. 否则, 受热反应释放出 ClO_2 , 溶液中游离出 CO_3^{2-} 而不是 ClO_2^- 和 HCO_3^- .

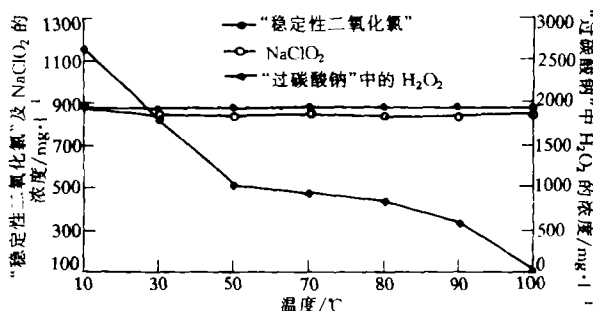


图 2 “稳定性二氧化氯”、 NaClO_2 及“过碳酸钠”的热稳定性

Fig. 2 The thermal stability of the “stabilized chlorine dioxide”, NaClO_2 and “ $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ”

2.5 不同因素对“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 溶液酸活化的影响

2.5.1 活化温度对“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 溶液释放 ClO_2 的影响

取 $1251 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ “稳定性二氧化氯”及相同浓度的 NaClO_2 溶液各 100 ml , 分别加入 10 ml $2.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{HCl}$, 分别于 $4, 17, 40, 50$ 和 60°C 下反应活化 30 min , 测定释放出的 ClO_2 浓度, 结果见表 3. 由表 3 可见, 两者释放出 ClO_2 的量随温度上升而增加, 且活化效率始终是 NaClO_2 大于“稳定性二氧化氯”. 例如, 17°C 时 NaClO_2 释放 ClO_2 为 $764.92 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 而“稳定性二氧化氯”只有 $330.74 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 其原因是后者 NaHCO_3 消耗部分酸, 实际酸度降低, 故 ClO_2 释放量减少.

表 3 活化温度对“稳定性二氧化氯”及纯 NaClO_2 溶液释放 ClO_2 的影响 ($10\text{ml } 2.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HCl}$)Table 3 The effect of activation temperature on the release of ClO_2 of the “stabilized chlorine dioxide” and NaClO_2 solution

温度/ $^{\circ}\text{C}$	纯 NaClO_2		“稳定性二氧化氯”	
	释放 ClO_2 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	活化效率/%	释放 ClO_2 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	活化效率/%
4	632.06	55.6	253.60	22.3
17	764.92	67.3	330.74	29.1
40	807.48	71.1	405.68	35.7
50	830.52	73.0	455.72	40.1
60	842.05	74.0	493.91	43.4

2.5.2 不同酸活化对释放 ClO_2 的影响

取 $100\text{ ml } 2400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的“稳定性二氧化氯”及相同浓度的 NaClO_2 溶液, 分别加入 $20\text{ml } 1.0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{HCl}$, H_2SO_4 , HNO_3 , 柠檬酸和冰 HAc , 在 30°C 下活化; 分别于 5, 15, 25, 35, 45 和 55 min 采样, 测定 ClO_2 浓度. 结果见图 3. 由图 3 可见, 各种酸活化释放出 ClO_2 的量随时间增加而增加; 且酸活化效率高低次序是: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{柠檬酸} > \text{冰 HAc}$, 例如, 活化 NaClO_2 55min, HCl , H_2SO_4 活化释放出 ClO_2 的浓度分别为 $1289.66\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $447.47\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 柠檬酸和冰醋酸只有 $156.56\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $26.03\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; 而活化“稳定性二氧化氯”55 min 时 HCl , H_2SO_4 , 柠檬酸和冰醋酸释放出 ClO_2 的浓度分别为 693.35 , 348.53 , 133.08 和 $22.61\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 其中柠檬酸活化释放出 ClO_2 的量仅为 HCl 的 19.2%.

2.6 “稳定性二氧化氯”、 NaClO_2 及 ClO_2 杀菌效果的对比^[5]

分别将 1ml 伤寒沙门氏菌、大肠艾希氏菌、痢疾志贺氏菌和金黄色葡萄球菌菌液接种于无菌水及含有 $5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\text{ClO}_2$, NaClO_2 及“稳定性二氧化氯”的水溶液中, 并加入 10 ml 灭菌后 $\text{pH}=7.0$ 的磷酸盐缓冲溶液, 用无菌水稀释至 100 ml , 在 20°C 下避光反应 20 min 后测定细菌总数, 结果见表 4. 由表 4 可见, ClO_2 是一种高效杀菌消毒剂, 它能有效地杀灭细菌. 而“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 溶液在未加酸活化时杀菌能力较差; 并且对同一菌种, 二者的杀菌能力差异不大. 对于原水中的细菌 ClO_2 also 具有很强的杀灭能力, 而“稳定性二氧化氯”和 NaClO_2 杀菌效果相似 (细菌致死率仅为 5.8% 左右, 数据略).

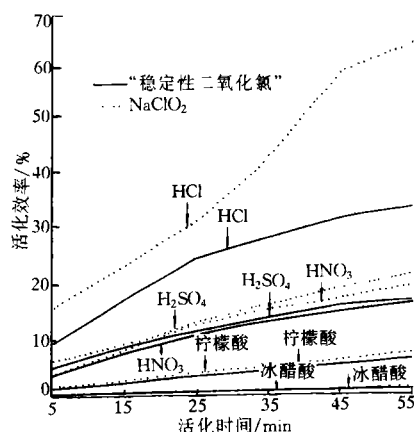


图 3 活化时间及酸种类对活化效率的影响

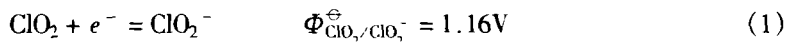
Fig. 3 The effect of time and the kind of acid on the activation efficiency

表 4 “稳定性二氧化氯”、 NaClO_2 及 ClO_2 溶液对几种纯菌种的杀菌效果Table 4 The disinfection effect of the “stabilized chlorine dioxide”, NaClO_2 and ClO_2 on several bacterial strains

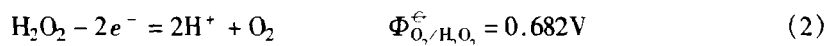
消毒剂	消毒剂投量 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	细菌致死率/%			
		伤寒沙门氏菌	大肠杆菌	痢疾志贺氏菌	金黄色葡萄球菌
ClO_2	5	99.09	100	100	100
NaClO_2	5	19.30	27.70	35.43	35.60
“稳定性二氧化氯”	5	17.02	23.51	33.25	31.00

2.7 “过碳酸钠”缓冲 ClO_2 水溶液为 ClO_2^- 和 HCO_3^- 溶液的机理讨论

ClO_2 的电子对排布是平面三角形. 氯 (Cl) 为 sp^2 杂化, 孤对电子对占据一个杂化轨道, 分子的形状为 V 形, 键角为 117.4° , 在分子中还存在一个离域 π 键垂直于分子平面, 键长为 147 pm . 虽然 ClO_2 的电子分布呈不饱和状态 (有顺磁性), 但没有明显的二聚或多聚的倾向, ClO_2 在水溶液中以 ClO_2 分子型体存在. 当它得到 1 mol 电子, 则以 ClO_2^- 型体存在, ClO_2^- 的键角为 110.5° , 键长为 156 pm .



而 H_2O_2 失去 2 mol 电子会生成 H^+ 和 O_2 :



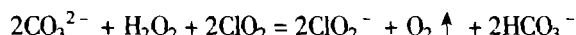
在 ClO_2 水溶液中加入“过碳酸钠” ($2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) 时, 其中的 H_2O_2 与 ClO_2 发生反应, 生成 ClO_2^- 和 H^+ , 并有 O_2 气放出 (已被证明).



“过碳酸钠”中的 CO_3^{2-} 发生水解, 产生 HCO_3^- 和 OH^- :



则式 (3) 与式 (4) 中的 H^+ 与 OH^- 反应生成 H_2O . 故总反应为:



因此, 所谓“稳定性二氧化氯”溶液, 实质是 ClO_2 被“过碳酸钠”溶液缓冲后, 生成了 ClO_2^- 和 HCO_3^- 的混合溶液, 其 $\text{pH} = 8.5$ 左右.

3 结 论

(1) 连续碘量法测定结果证明“稳定性二氧化氯”溶液中的氯氧化物为亚氯酸盐 ClO_2^- .

(2) “稳定性二氧化氯”与 NaClO_2 在热稳定性、不同因素对酸活化的影响以及杀菌效果等方面都表现出很好或极其相似的一致性, 又进一步证明“稳定性二氧化氯”溶液中存在的氯氧化物就是 ClO_2^- 型体.

(3) 连续酸碱滴定法测定结果证明“稳定性二氧化氯”溶液中的碳酸盐是以碳酸氢盐 HCO_3^- 型体存在, 且在制备“稳定性二氧化氯”溶液时, 证明有 O_2 放出.

(4) 所谓“稳定性二氧化氯”溶液, 实质上就是 ClO_2 与 H_2O_2 和 Na_2CO_3 发生氧化还原与质子传递反应之后, 生成了含有 HCO_3^- 的 NaClO_2 溶液。

参 考 文 献

- [1] 李伯骥, 稳定性二氧化氯与固状二氧化氯的制备. 化学工程师, 1997, 3:45-47
- [2] 王丽, 黄君礼, 李海波等, 水中 ClO_2 , Cl_2 , ClO_2^- 及 ClO_3^- 的连续碘量法测定. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30 (4):66—71
- [3] 黄君礼编著, 水分析化学. 中国建筑工业出版社, 1997, 69—75
- [4] 黄君礼, 鲍治宇编著, 紫外吸收光谱法及其应用. 中国建筑工业出版社, 1992
- [5] 黄君礼, 王丽等, 二氧化氯对水中细菌的灭菌效果. 中国给水排水, 1996, 12 (3):13
- [6] 黄君礼, 饮用水处理中二氧化氯的评述. 环境科学丛刊, 1992, 13 (1):1—2
- [7] 金世勋主编, 物理化学. 清华大学出版社, 1989, 696—704

1998 年 6 月 20 日收到.

THE SPECIES AND THE PERFORMANCE ANALYSIS OF OXYCHLORIDE IN THE “STABILIZED CHLORINE DIOXIDE” SOLUTION

Huang Junli Cheng Lihua

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin University of Architecture & Civil Engineering, Harbin, 150008)

ABSTRACT

In this paper, the existential pattern of chlorine dioxide and carbonate in the “stabilized chlorine dioxide” solution prepared with H_2O_2 , Na_2CO_3 and ClO_2 was studied. Furthermore, tests for the thermal stability, the influence of different factor on the activation and the disinfection effect on bacteria of the “stabilized chlorine dioxide” were carried out and compared with those of sodium chlorite and chlorine dioxide solution. The results show that chlorine dioxide and carbonate exist as the pattern of ClO_2^- and HCO_3^- in the “stabilized chlorine dioxide” solution, respectively. It was proved that ClO_2 had reacted with H_2O_2 and Na_2CO_3 in the “stabilized chlorine dioxide” solution and produced chlorite ClO_2^- and bicarbonate HCO_3^- , and given off O_2 by oxidation-reduction/proton transport reaction. So it was believed the so called “stabilized chlorine dioxide” is a mixture of ClO_2^- and HCO_3^- .

Keywords: “stability”, chlorine dioxide, pattern, sodium carbonate, hydrogen peroxide, sodium chlorite, sodium bicarbonate.