

稳定性二氧化氯溶液活化研究

诸爱士,成 忠

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘 要: 稳定性二氧化氯溶液在使用时需加活化剂将其活化以释放活性成分二氧化氯,为此研究了活化剂种类、稳定液质量浓度、活化剂用量与质量浓度、温度等因素对活化效果的影响。结果表明:活化剂酸性强、质量浓度高、用量大则活化快;稳定液质量浓度低、操作温度高有利于活化;用柠檬酸活化时活化速度慢,活化效率较低,在 15℃下以 1:10 的摩尔比用饱和柠檬酸溶液活化 157.3 mg/L 的稳定液 9 h,活化效率仅为 35%。基于此特性,可以将柠檬酸作为稳定液中二氧化氯的缓释剂。

关键词: 稳定性二氧化氯;活化;柠檬酸

中图分类号: TQ124.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2009)01-0019-04

Study on activation of stabilized chlorine dioxide solution

ZHU Ai-shi, CHENG Zhong

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,
Hangzhou 310023, China)

Abstract: When stabilized chlorine dioxide solution is used, activator is added within it to release the active component ClO_2 . Therefore, the influence on the activation effect was studied by many factors, including several kinds of activator, different stable solution concentration, different activator dosage and concentration, and operation temperature. The result indicates that the acidic of activator is strong, the concentration of activator is high and the dosage of activator is large, and the activation is quickly. The low concentration of stabilized solution and high operating temperature make for activation. When the stabilized solution is activated by citric acid, the activation speed is slow and the activation efficiency is lower. At 15℃, using saturation citric acid solution, the 157.3 mg/L stabilized chlorine dioxide solution is activated for 9 h with 1:10 molar ratio, the activation efficiency is only 35%. Based on this properties, citric acid can be used as slow release agent of ClO_2 in stable solution.

Key words: stabilized chlorine dioxide; activation; citric acid

收稿日期: 2008-09-01

基金项目: 浙江省科技计划项目(2004C310339)

作者简介: 诸爱士(1966—),男,浙江湖州人,副教授,主要从事单元操作教学、化工产品开发与应用研究。

二氧化氯(ClO_2)具有强力杀菌、消毒、漂白等作用,20 世纪 70 年代初,随着稳定性 ClO_2 的开发和研制成功,美国、加拿大、德国、日本等工业发达国家对其进行了广泛的研究和推广应用,应用领域涉及水处理、造纸、食品、医疗、卫生、养殖等行业。 ClO_2 是目前国际上认可的第四代消毒剂,并被世界卫生组织(WHO)和世界粮农组织(FAO)列为 A I 级广谱、高效和安全的消毒剂^[1]。我国从 80 年代才开始关注 ClO_2 的制备和应用研究,虽起步较晚,但在稳定性 ClO_2 的制备与应用方面已取得了一定的成就^[2-3]。在食品行业, ClO_2 已被用于水的消毒处理、对空气的杀菌、食品保鲜剂、生产设备的消毒、包装材料的消毒等^[4],在啤酒、黄酒、酱油、果脯、果汁生产,及蔬菜、肉、水产品等保鲜方面也已被应用^[5-8]。食品工业使用的 ClO_2 溶液来源有两种:一种为工业生产的稳定性 ClO_2 溶液(即 ClO_2 加稳定剂,稳定剂一般为碳酸钠、过碳酸钠、过硼酸钠等^[9]);另一种为生产现场在线制备的新鲜 ClO_2 溶液。

由于 ClO_2 性质活泼,在受热、受光照或遇到有机物等能促进氧化作用发生的物质时,将促进其分解或发生反应,极易引起爆炸,所以在 ClO_2 生产、储存、运输等时一般将其制成 ClO_2 稳定溶液或固体稳定性 ClO_2 ,使用时再进行活化。王丽^[10]用盐酸与柠檬酸对 ClO_2 稳定液进行活化,活化 55 min,用盐酸活化时,活化效率约为 35%;而用柠檬酸时,活化效率低于 3%。吴桂萍^[11]提到用柠檬酸活化,但没有给出具体的活化效率。因此本文在研究了不同活化剂、不同的稳定液质量浓度的基础上,考虑到 ClO_2 在食品行业的应用越来越广,重点研究了柠檬酸作为活化剂对 ClO_2 稳定液进行活化,研究不同的活化剂用量与质量浓度、活化温度等对活化效果的影响,其结果明显好于文献已报道的。

1 实验部分

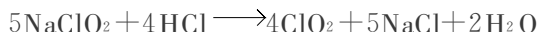
1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂 亚氯酸钠,工业品;盐酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、溴化钾、氢氧化钾、碘化钾、硫代硫酸钠、淀粉、硫酸、丙二酸、冰醋酸、草酸、柠檬酸、硫酸氢钠、亚硫酸钠、氮气等,均为 AR。

1.1.2 主要仪器 空气压缩机,ZB-0.10/8,泉州恒德集团有限公司;恒温水浴缸,PK-S24,上海精宏设实验备有限公司;722E 型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司; ClO_2 发生装置,实验室自行组装。

1.2 反应方程式

在酸性介质中,亚氯酸钠发生自氧化还原反应生成 ClO_2 ,其反应式为^[12]:



1.3 实验步骤

将恒温水浴调至一定温度,待水温稳定后,将三口烧瓶浸入水浴锅,加入一定量反应物料,打开空气压缩机控制在比较小的气体流量,反应开始,将气体产物通入一定量的去离子水中,至预定时间时停止反应;取样分析其 ClO_2 的质量浓度;迅速在吸收液中加入稳定剂过硼酸钠,使其刚好呈无色并除去多余固体稳定剂,制成稳定液;取样加入一定量的活化剂进行各因素活化比较,并取活化液样测定一定时间下的吸光度。

1.4 ClO_2 质量浓度的测定及活化效率计算

用五步碘量法、分光光度法^[13]测定 ClO_2 的质量浓度。

$$\text{活化效率} = \frac{\text{活化后测定的 } \text{ClO}_2 \text{ 的质量浓度}}{\text{预先测定的样品 } \text{ClO}_2 \text{ 的质量浓度}}$$

2 实验结果与讨论

2.1 ClO_2 质量浓度测定

先制备好 ClO_2 吸收溶液,取样稀释 10 倍后用五步碘量法测定,得到原液质量浓度为 163.23 mg/L,然后取原液用去离子水配成系列质量浓度溶液,用分光光度计在 430 nm 测定吸光度,得到以下的 ClO_2 质量浓度与吸光度的关系式:

$$C = 437.01A$$

$$R^2 = 0.9884$$

式中: C 为溶液中 ClO_2 质量浓度,mg/L; A 为溶液吸光度; R^2 为相关性系数。

实验中先测定吸光度值,再用吸光度计算 ClO_2 的质量浓度值 $C(\text{mg/L})$,实际溶液 ClO_2 质量浓度需要考虑测定时的试样稀释倍数。

2.2 活化剂的比较

稳定性 ClO_2 的活化剂有很多种,有盐酸、醋酸、草酸、柠檬酸、硫酸、硫酸氢钠、亚硫酸钠等等^[10-15]。在室温 15 °C 下,将制备好的 480 mg/L 的 ClO_2 稳定液稀释 10 倍,取 50 mL,按 1:5 的摩尔比(ClO_2 摩尔数:活化剂摩尔数,下同)加入配制好浓度(1 mol/L)的活化剂,搅拌后马上取样测定吸光度,计算活化效率,进行活化比较,结果见图 1。

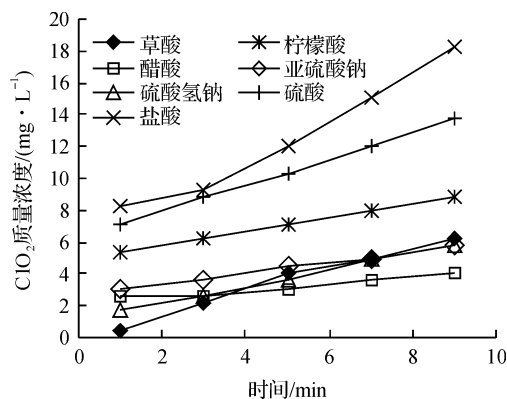


图1 不同活化剂的活化效率比较

Fig.1 The comparison of the activation efficiency of different activators

由图1可知,盐酸、硫酸、柠檬酸、草酸的活化效率较高,盐酸效果最好,原因是活化剂酸性越强,活化速度越快,相同时间活化效率越高。由于草酸、醋酸、硫酸氢钠与亚硫酸钠效率低,下面不再考察。

2.3 不同稳定液质量浓度比较

在15℃下,将900.24,612.54,368.94 mg/L的 ClO_2 稳定液稀释10倍,分别以1:5的摩尔比加入盐酸、硫酸、柠檬酸3种活化剂进行比较。方法同2.2,结果见图2、3、4。

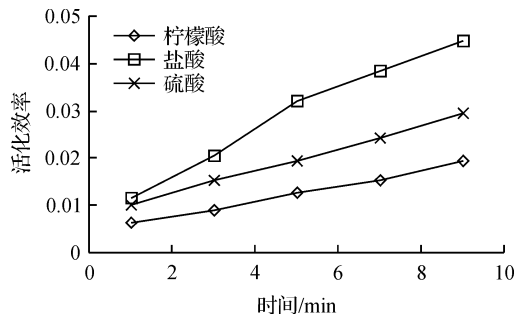


图2 3种活化剂的活化效率(900.24 mg/L)

Fig.2 The activation efficiency of three kinds of activators (900.24 mg/L)

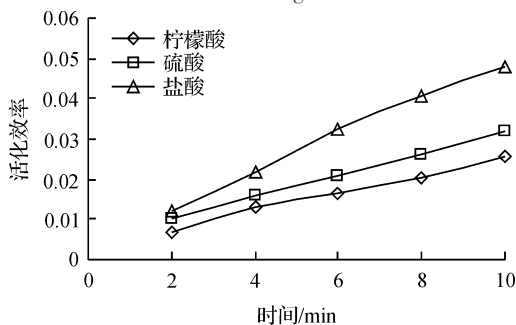


图3 3种活化剂的活化效率(612.54 mg/L)

Fig.3 The activation efficiency of three kinds of activators (612.54 mg/L)

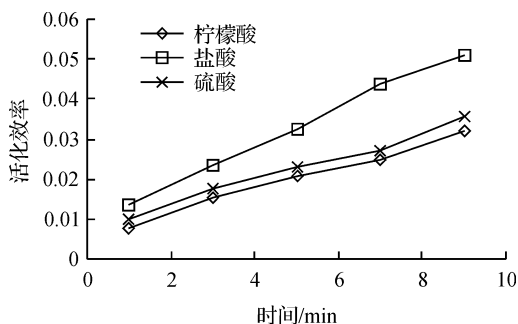


图4 3种活化剂的活化效率(368.94 mg/L)

Fig.4 The activation efficiency of three kinds of activators (368.94 mg/L)

由图2、3、4可以得出,在相同的条件下,盐酸对不同质量浓度的溶液其活化效率均最好;溶液浓度对活化速度有影响,溶液质量浓度低些,有利于活化。鉴于盐酸作为活化剂时的详细考察已见文献[15],再考虑到 ClO_2 常作为食品行业的杀菌消毒剂,其活化剂常选可食用的酸,因此以下只具体考察柠檬酸作为活化剂的活化情况。

2.4 不同摩尔比对活化效率的影响

在15℃下,将489.4 mg/L ClO_2 稳定液稀释10倍后分别按不同配比加入配制好浓度为1 mol/L的柠檬酸溶液,搅拌后马上取样测定吸光度,计算活化效率,每2 min测定1次,结果见图5。

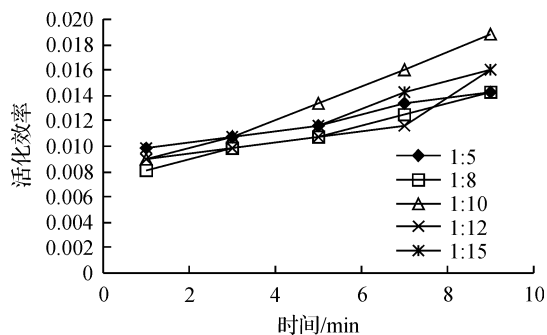


图5 不同摩尔配比活化效率

Fig.5 The activation efficiency of different mole ratios

由图5可以看出柠檬酸在摩尔比为1:10的时候活化效率相对高些,说明摩尔比对活化效率有一定的影响。以下实验采用1:10的摩尔比。

2.5 不同活化剂质量浓度对活化效率的影响

在15℃下,将1573 mg/L ClO_2 稳定液稀释10倍后以1:10的摩尔比进行活化,分别加入0.5, 1.0, 2.1 mol/L和饱和(约3 mol/L)的柠檬酸溶液,搅拌后静置于暗处,每隔1 h测定其吸光度,计算活化效率,结果见图6。

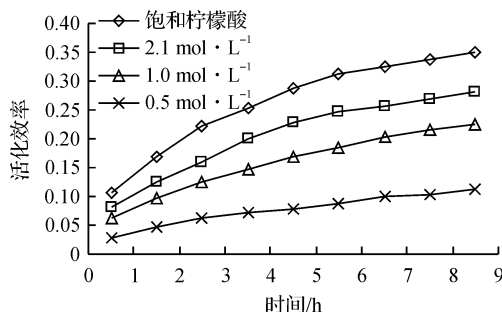


图 6 不同柠檬酸浓度的活化效率

Fig. 6 The activation efficiency of different citric acid concentrations

由图 6 可知,酸浓度越高,活化反应速度就越快,在相同的时间内,用饱和柠檬酸溶液活化时的活化效率最高。因此,应该选择饱和柠檬酸溶液来活化。

从图中看到,用饱和柠檬酸溶液以 1 : 10 的摩尔比活化 157.3 mg/L 稳定液 9 h,活化效率仍仅为 35%,不过仍在上升,但已经趋于平缓。这是因为,柠檬酸是弱酸,活化反应速度不快,需要较长的时间才能达到活化率的极限,活化率的极限值本实验中没有测定,但可以肯定不会超过用盐酸活化时 78% 的最高值^[15]。应用时可以利用此特点,将其作为稳定液中 ClO₂ 的缓释剂。

2.6 活化温度对活化效率的影响

将 490 mg/L 的 ClO₂ 稳定液稀释 10 倍后以 1 : 10 的摩尔比加入配制好的饱和柠檬酸活化剂,控制恒温水浴的温度,考察 15, 20, 25, 35 °C 对活化效果的影响,测定结果见图 7。

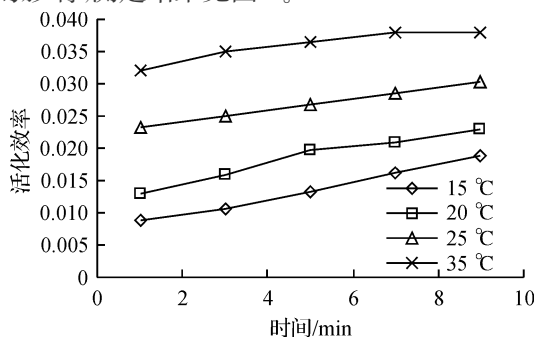


图 7 温度对活化效率的影响

Fig. 7 The influence of temperature on the activation efficiency

由图 7 可以看出,温度对柠檬酸的活化影响很大,原因是温度升高促进了 H⁺ 的电离, H⁺ 浓度高,反应加快,使得在相同的时间内,柠檬酸的活化效率成倍增加,但其增幅与温度变化幅度不一致。

3 结 语

实验结果表明:活化剂的种类、稳定液质量浓度、活化剂质量浓度与用量、活化温度等对活化过程均有影响;活化剂酸性强、质量浓度高、用量大则活化速度快;溶液质量浓度低、活化温度高有利于活化;柠檬酸作为活化剂其活化速度慢,活化效率较低,15 °C 时以 1 : 10 的摩尔比用饱和柠檬酸溶液活化 157.3 mg/L 稳定液 9 h,活化效率为 35%;但基于该特性,可以将柠檬酸作为稳定液中 ClO₂ 的缓释剂。

参考文献:

- [1] 诸爱士,蒋家新.二氧化氯杀菌剂的研究、生产及应用[J].浙江科技学院学报,2005,17(2):118-121.
- [2] 马玉翔,王党生.稳定态二氧化氯杀菌剂的制备及应用[J].安徽化工,2003(2):14-15.
- [3] 周威,孙家跃,杜海燕,等.稳定二氧化氯的制备、活化及应用[J].北京工商大学学报:自然科学版,2004,22(4):1-4.
- [4] 潘明喆,王静.固体 ClO₂ 及其在食品工业中的应用[J].食品与发酵工业,2005,31(2):97-100.
- [5] 康卓,齐东远,魏洪仁.新型高效二氧化氯杀菌剂在啤酒厂的应用试验[J].酿酒,1996(6):23-24.
- [6] 王蕊.ClO₂ 用于酱油保鲜的初步研究[J].中国调味品,2004(9):18-20.
- [7] 蔡慧农,汤凤霞.稳定性二氧化氯及其在食品工业中的应用[J].食品工业科技,2003,24(4):92-94.
- [8] 潘燕,陈义伦,张培正,等.ClO₂ 杀菌剂在菠菜保鲜中的应用[J].食品与发酵工业,2005,31(12):123-125.
- [9] 诸爱士.稳定性二氧化氯制备及其稳定性研究[J].科技通报,2008,24(1):109-113.
- [10] 王丽.稳定性二氧化氯的热稳定性及活化效果研究[J].业水处理,2004,24(6):47-49.
- [11] 吴桂萍,孙杰.ClO₂ 溶液稳定剂的选择及优化[J].电力环境保护,2004,20(2):59-61.
- [12] 诸爱士,蒋家新,苏晓霞.亚氯酸钠制备二氧化氯及其杀菌效果研究[J].食品工业科技,2006,27(1):174-177.
- [13] 卫生部卫生法制监督司.消毒技术规范[Z].北京:中华人民共和国卫生部,2002:13-114.
- [14] 宋丽英,胡晓波,王希军.稳定性二氧化氯的活化剂比较[J].环境与健康杂志,2004,21(3):1622-163.
- [15] 诸爱士.稳定性二氧化氯活化研究[J].实验室研究与探索,2007,26(6):16-18.