

消毒剂有效氯含量的计算与测定方法

(天津华创环境监测有限责任公司, 内部技术文献)

直到今天, 氯消毒仍然是保证人们饮水安全关的大门, 所以, 对于在饮水消毒与检验岗位, 或与之相关的工作决策中, 氯消毒剂的有效氯测算与理解问题, 还是最基本、常见, 避无可避的问题。

不厌其烦的重复解释, 说明, 应该是饮水消毒检验工作中一种很实际的需要。

1、首先声明一点: 氯消毒剂的有效氯不是指消毒剂中氯的含量[质量分数 ω (m. f.)/Mass

fraction], 比如 NaClO (次氯酸钠), 氯的含量 (质量分数) 为 $35.5/(23+35.5+16)=47.65\%$, 而有效氯含量则为: $2 \times 0.4765 = 95.3\%$ 。那么, 为什么计算次氯酸钠有效氯含量的算式里要把氯质量分数 ω (m. f.) 前面乘以 2, 这个 2 代表什么, 怎么来的?

答: 这个 2 是代表不同氯消毒剂的有效氯系数 (C.)。这个系数 C. 由不同的消毒剂自己分子式中的氯化合价态得来的。为什么要用这个系数来与消毒剂的质量分数相乘, 有效氯系数 C. 如何得来, 最终确定其有效氯理论含量的呢? 下面一一解释。

2、有效氯定义的来源:

在消毒学历史上, 氯消毒的发现是一个影响全人类的伟大发现。氯的原子序数是 17, 决定元素化学性质的最外层电子数是 7, 在与其他元素形成稳定化合物的过程中, 氯原子分别可以形成 -1、0、+1、+3、+4、+5、+7 的化合价, NaClO₄ —— +7, NaClO₃ —— +5, ClO₂ —— +4, NaClO₂ —— +3, HClO —— +1, Cl₂ —— 0, NaCl —— -1。实验研究中发现, 能有效杀灭生物病毒细菌, 起消毒作用的只是有夺得电子能力的氯原子, 即 -1 价之外的氯消毒剂。且失去的电子越多的氯原子, 消毒效果能力越强。因此, 消毒学上就把消毒剂中含有的 -1 价氯原子之外价态的氯统称为**有效的氯** (有效氯 Available Chlorine), 有效氯的含量比例, 由该消毒剂中氯原子具体的氯原子价态当量 (即 C.) 与它的氯含量乘积来计算。具体实践中, 人们以常见的消毒能力最低价态的 Cl₂ 为有效氯 100% 含量的基准来量化, 表达其它氯消毒剂的**有效氯的理论含量** (注意: 由于现实中, 化学物质具有不稳定性, 随着时间的推移, 消毒剂的有效氯含量会逐渐降低, 这也是为什么很多规范要求每次使用消毒剂时, 必须重新测定消毒剂有效氯含量的原因所在)。

3、消毒剂有效氯系数 (C.) 的计算方法:

以常见的次氯酸钙/Ca(ClO)₂ 为例 (1):

Ca(ClO)₂ 中氯原子的化合价为 +1 态, 如果使用它消毒, 就可以从原来 +1 价态下降, 直到无消毒效果的 -1 价态时, 这中间有 2 个电子可得到, 这 2 个电子数目的 2 就是次氯酸钙的有效氯系数;

以 NaClO₂ 为例 (2):

NaClO₂ 中氯原子的化合价为 +3 态, 如果使用它消毒, 就可以从原来 +3 价态下降, 直到无消毒效果的 -1 价态时, 这中间有 4 个电子可得到, 这 4 个电子数目的 4 就是次 NaClO₂ 的有效氯系数;

以 ClO₂ 为例 (3):

ClO₂ 中氯原子的化合价为+4 价态，如果使用它消毒，就可以从原来+4 价态下降，直到无消毒效果的-1 价态时，这中间有 5 个电子可得到，这 5 个电子数目的 5 就是 ClO₂ 的有效氯系数；

以有效氯定义本身参照引用的 Cl₂ 为例（4）：

Cl₂ 中氯原子的化合价为 0 价态，如果使用它消毒，就可以从原来 0 价态下降，直到无消毒效果的-1 价态时，这中间有 1 个电子可得到，这 1 个电子数目的 1 就是 Cl₂ 的有效氯系数。

4、消毒剂氯含量计算方法：

消毒剂氯含量的计算就非常简单，容易理解。以消毒剂分子式中的氯质量含量除以整个分子量即可。

例：

$$\text{Ca}(\text{ClO})_2 : 2 \times 35.5 / [40 + 2 \times (35.5 + 16)] = 49.6\% ;$$

$$\text{NaClO}_2 : 35.5 / (23 + 35.5 + 2 \times 16) = 39.23\% ;$$

$$\text{ClO}_2 : 35.5 / (35.5 + 2 \times 16) = 52.59\% ;$$

$$\text{Cl}_2 : 2 \times 35.5 / (35.5 + 35.5) = 100\% ;$$

5、消毒剂的理论有效氯含量计算方法：

确定了某氯消毒剂的有效氯系数 C. 后，很明显，氯消毒剂理论有效氯含量可以有通用公式计算求得。

公式为：有效氯系数 C. × 氯含量 ω (m. f.) = 有效氯含量 (%)

例：

$$\text{Ca}(\text{ClO})_2 : 2 \times 49.6\% = 99.2\% ;$$

$$\text{NaClO}_2 : 4 \times 39.23\% = 156.92\% ; \quad \text{--- 2016 年高考题}$$

$$\text{ClO}_2 : 5 \times 52.59\% = 262.95\% ;$$

$$\text{Cl}_2 : 1 \times 100\% = 100\% ;$$

当然，上面只是全新出厂的纯品含氯消毒剂的有效氯理论计算值。但在实际各种消毒工作中，随着消毒剂保存时间延长，其成份、纯度往往会发生不小的变化，所含有效氯的量也是在逐渐减少的。此时，如果要确定某种消毒剂有效氯含量，还必须通过下面的实验方法测定获得结果，才是真实可靠的。

附：有效氯含量的实验测定方法

参照标准《消毒技术规范》（第三版）

试剂

- (1) KI 溶液：10%。
- (2) 淀粉溶液：0.5%。称取 0.5g 可溶性淀粉于小烧杯中，用少量水搅匀后加入 100mL 的沸水中，加入后不断搅拌，并煮沸至溶液透明为止。加热时间不易过长且应迅速冷却，以免降低淀粉指示剂的灵敏性能。如需久存，可加入少量的 HgI_2 或 ZnCl_2 等防腐剂。
- (3) H_2SO_4 溶液：2 mol/L。
- (4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液：0.1 mol/L。将 12.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 500mL 新煮沸冷却后的水中，加入 0.1g 碳酸钠，储于棕色瓶中并摇匀，保存于暗处一周后标定使用。（低浓度的溶液需稀释）

实验步骤

- (1) 硫代硫酸钠溶液的标定：用 25mL 移液管吸取 0.1000 mol/L 重铬酸钾标准溶液 3 份，分别置于 250mL 碘量瓶中，加入 5 毫升 6mol/L 盐酸、5mL 20%KI，摇匀后在暗处放置约 5min，待反应完全，用 100mL 水稀释。用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液由棕色到绿黄色，加入 2mL 0.5% 淀粉指示剂，继续滴定至溶液由蓝色至亮绿色即为终点。根据消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数计算其浓度。（低浓度的溶液标定类似）
- (2) 有效氯含量的测定：取 10mL 待测消毒溶液，置于 250mL 碘量瓶中，加入 2 mol/L 硫酸 10mL，10% 碘化钾溶液 10mL，此时溶液出现棕色。盖上盖并振摇混匀后加蒸馏水数滴于碘量瓶盖缘，在暗处放置约 5min。打开盖，让盖

缘蒸馏水流入瓶内。用硫代硫酸钠溶液(装于 25mL 棕色滴定管中)滴定游离碘，边滴边摇匀，待溶液呈浅棕黄色时，加入 10 滴 0.5%淀粉指示剂，溶液立即变蓝色，继续滴定至溶液由蓝色至无色即为终点。记录消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数 (V, mL)。

重复测 3 次，取 3 次平均值进行以下计算。

因 1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 1 mL 相当于 0.03545g 有效氯，故可按下式计算有效氯含量：

$$\text{有效氯含量} = M \times V \times 0.03545 \times 100\% / W$$

式中：M—表示硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，mol/L。

V—表示滴定消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数

W—表示碘量瓶中样液的毫升数。