

电子活度和 pH 对二氧化氯制备和稳定性的影响

裴元生^{*1} 栾兆坤¹ 陈慧²

(¹ 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

(² 西北师范大学化学系, 兰州 730070)

建立了氯体系电子活度($p\varepsilon$)和 pH 优势区域图($p\varepsilon$ -pH 图),从酸化、氧化和还原的角度,探讨了标准状态下 $p\varepsilon$ 和 pH 对二氧化氯制备和稳定性的影响。实际生产不可能制备绝对纯净的二氧化氯。对于不同的水体,由于其 $p\varepsilon$ 和 pH 值不同,因而可能使二氧化氯表现出不同的稳定性特征。如果水溶液中二氧化氯不歧化为氯酸根,二氧化氯相对稳定,并与亚氯酸根、氯分子或氯离子稳定共存。当氯体系实现最终平衡时,二氧化氯仅在强酸介质中优势存在,随着酸度降低,二氧化氯歧化为氯酸根和氯气,水溶性二氧化氯在常规 pH 条件下不稳定。

关键词: 二氧化氯 稳定性 电子活度 $p\varepsilon$ -pH 图
分类号: O642.4 O613.42

在饮用水消毒处理中,二氧化氯(ClO_2)由于其高效、不产生三氯甲烷致癌物等特点已成为继氯气(Cl_2)之后的替代消毒剂^[1]。采用电解法和化学法均可制备 ClO_2 ,大规模 ClO_2 制备常采用酸化和还原氯酸盐的方法,酸化和氧化亚氯酸盐则是 ClO_2 制备技术的主流^[2]。利用 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 作吸收剂,可以获得“稳定性 ClO_2 ”溶液,但是,在实际产品中, ClO_2 几乎全部转化为亚氯酸根(ClO_2^-)^[3,4],因此, ClO_2 的储存实质上是将 ClO_2 还原为 ClO_2^- 的储存。

对于 ClO_2 稳定性的认识,存在两种完全不同的观点,Miller^[5] 认为, ClO_2 对 pH 变化不敏感,在典型水处理条件下, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 会部分地丧失消毒能力,而 ClO_2 不会。但是,实验观察^[6] 表明, ClO_2 易在水中歧化分解形成副产物。氯化后的饮用水中常能检测到氯酸根(ClO_3^-)^[7,8];由于 ClO_2 首要地进行单电子还原反应,所以主要的无机副产品总是 ClO_2^- ^[9];在常规水处理条件下, ClO_2 也分解为 Cl_2 和氧气^[10,11];在中性介质中,次氯酸根(OCl^-)会导致 ClO_2 的损失^[12]; ClO_2 水溶液中必然包含氯离子(Cl^-)^[12-14]。

对 ClO_2 发生和稳定性的研究为 ClO_2 在水处理工程中的应用提供了技术保障。但是,以往的研究往往忽视了电子和质子联合作用对 ClO_2 发生和稳定性的影响,从而一定程度上限制了 ClO_2 的广泛应用。本文借助 $p\varepsilon$ -pH 图探讨 ClO_2 在酸化、氧化和还原过程中的发生和稳定性, $p\varepsilon$ -pH 图能够给出这些过程的全貌。这种方法也可应用于解释其它系统中复杂的氧化还原平衡和反应过程,从而指导实践工作。

1 三元氯氧化物平衡模式

根据美国国家标准局公布的氯氧化物生成自由能^[15],计算得出了标准状态下氯氧化物间

收稿日期:2001-01-20。收修改稿日期:2001-03-19。

国家自然科学基金重点基金资助项目(No. 59838300)。

* 通讯联系人。E-mail: floccu@mail.rcees.ac.cn

第一作者:裴元生,男,33岁,博士生;研究方向:多相平衡和动态。

半反应的自由能变化(ΔG^\ominus)。设组分 A、B 和 C 为三个氧化态依次降低的氯氧化物,那么,对于任意两组分 A 和 B、B 和 C 或 A 和 C 之间的半反应,可以写出具有如下形式的 $p\varepsilon$ -pH 方程:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^\ominus - mpH + n\log\{[\text{Oxidant}]/[\text{Reductant}]\} \quad (1)$$

其中, $p\varepsilon^\ominus$ 是根据半反应 ΔG^\ominus 计算得出的标准电子活度, m 和 n 是与半反应所传递的质子数和电子数相关的系数。如果 $p\varepsilon_1^\ominus$ 和 $p\varepsilon_2^\ominus$ 分别为从组分 A 到 B 和组分 B 到 C 半反应的标准电子活度,那么,对于组分 A、B 和 C 而言,仅有四种可能的平衡存在(见图 1)。

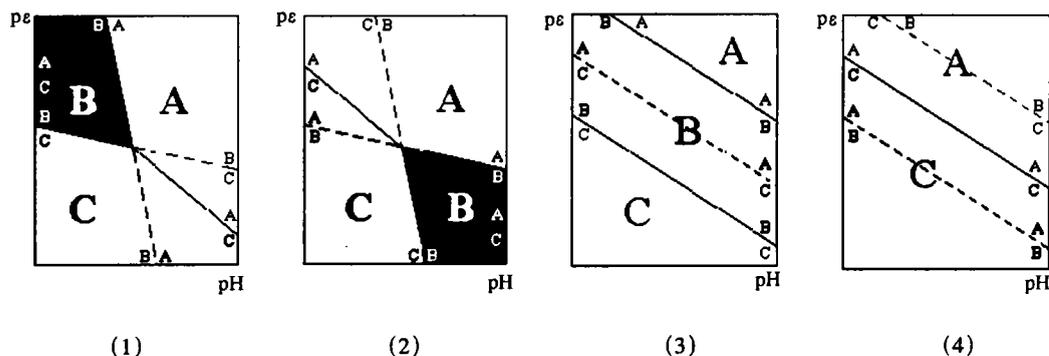


图 1 组分 A、B 和 C 三元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图

Fig. 1 $p\varepsilon$ -pH predominance area diagrams of component A, B and C

(1) $p\varepsilon_1^\ominus > p\varepsilon_2^\ominus$; (2) $p\varepsilon_1^\ominus < p\varepsilon_2^\ominus$; (3) $p\varepsilon_1^\ominus > p\varepsilon_2^\ominus$ and three lines are parallel; (4) $p\varepsilon_1^\ominus < p\varepsilon_2^\ominus$ and three lines are parallel

图 1-1 为 $p\varepsilon_1^\ominus$ 大于 $p\varepsilon_2^\ominus$ 时组分 A、B 和 C 平衡的 $p\varepsilon$ -pH 图,边界线上对应两组分浓度相等,三线交点(平衡点)处组分 A、B 和 C 浓度相等,由平衡点向右下,组分 B 分解为组分 A 和 C。图 1-2 为 $p\varepsilon_1^\ominus$ 小于 $p\varepsilon_2^\ominus$ 时三元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图,如果平衡点向右下移动,组分 A 和 C 将合成组分 B。图 1-3 为 $p\varepsilon_1^\ominus$ 大于 $p\varepsilon_2^\ominus$ 且三线平行时三元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图,组分 B 在组分 A 和 C 之间的带状区域优势存在。图 1-4 为 $p\varepsilon_1^\ominus$ 小于 $p\varepsilon_2^\ominus$ 且三线平行时三元平衡 $p\varepsilon$ -pH 图,与组分 A 和 C 相比,组分 B 没有优势存在区域,说明组分 B 全部转化为组分 A 和 C,从而失去自身的稳定。

对于任意三元氯氧化物均可归入上述四种基本平衡,基于这些平衡,可以进一步在 $p\varepsilon$ -pH 图中确立多元氯氧化物平衡关系。Stumm^[16]和 Yen^[17]分别根据边界线上两种组分原子比和浓度比为 1,建立了标准状态下涉及 HOCl 、 OCl^- 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 的氯体系平衡 $p\varepsilon$ -pH 图。从基本平衡出发,本文确立了多元氯氧化物平衡 $p\varepsilon$ -pH 图,其中边界线上氧化剂和还原剂浓度比为 1,平衡图中所考虑的氯氧化物包括 ClO_3^- 、 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 。

2 结果和讨论

2.1 多元氯氧化物平衡

对于多元氯氧化物平衡,分别以氯的 III (HClO_2)、IV (ClO_2) 和 V (ClO_3^-) 价为最高氧化态建立了三个 $p\varepsilon$ -pH 图,并利用它们分析 ClO_2 的发生和稳定。图 2 为标准状态下 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 构成的氯体系 $p\varepsilon$ -pH 图,总溶解氯 ($C_{\text{T,Cl}}$) 为 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 相比较,图中没有 OCl^- 的优势区域,说明在体系达成平衡前 OCl^- 由于不稳定而转化为其它氯氧化物。两条虚线分别表示水稳定区域的上下边界,它们的

$p\varepsilon$ -pH 方程列于表 1。 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 和 Cl_2 (aq) 是比氧更强的氧化剂,它们在水中是热力学不稳定的。图中七条边界线分别由表 1 中对应的七个 $p\varepsilon$ -pH 方程绘出。

标准状态下 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 Cl_2 (aq) 和 Cl^- 构成的氯系统多元平衡 ($C_{T,\text{Cl}} = 0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 绘于图 3。与 ClO_2 、 ClO_2^- 、 Cl_2 (aq) 和 Cl^- 相比,图中没有 HClO_2 、 HOCl 和 OCl^- 的优势区域,边界线对应的 $p\varepsilon$ -pH 方程列于表 1。图 4 为标准状态下 ClO_3^- 、 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 Cl_2 (aq) 和 Cl^- 构成的氯系统 $p\varepsilon$ -pH 图 ($C_{T,\text{Cl}} = 0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。在体系达成平衡之前, HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 和 OCl^- 已转化为稳定的 ClO_3^- 、 ClO_2 、 Cl_2 (aq) 和 Cl^- ,由于总能在水中检测到 ClO_2^- ,因此,实际氯系统远未达到平衡。边界线方程列于表 1。

2.2 $p\varepsilon$ 和 pH 对二氧化氯发生的影响

图 2 中, Cl_2 (aq) 和 ClO_2^- 没有共同边界,二者不能稳定共存,因此,当 Cl_2 (aq) 和 ClO_2^- 接触时将发生化学反应,生产实践中,普遍采用氯气和亚氯酸盐反应制备 ClO_2 。由于 Cl_2 (aq) 可以歧化为 HOCl ,而后者进一步歧化为 ClO_2^- 和 Cl^- ,因此采用亚氯酸盐溶液与液氯制备 ClO_2 时必然形成副产物,这与实验观察相吻合^[18]。

图 3 也表明,当以 ClO_2 为最高氧化态的氯系统达成平衡时, Cl_2 (aq) 和 ClO_2^- 分别存在于强酸和碱性条件下,它们之间的氧化还原反应产生 ClO_2 和 Cl^- 。当沿点划线 1 (L_1 , 以下采用“L”表示“点划线”) 酸化亚氯酸盐溶液时, ClO_2^- 转化为 Cl^- , 酸化往往伴随着氧化过程,因此,酸化亚氯酸盐溶液时,平衡向左上方移动(线 L_1 和 L_2 之间),进入 ClO_2 的优势存在区域。实际生产中,酸化 ClO_2^- 是制备 ClO_2 的方法之一^[2]。如果保持 pH 不变, $p\varepsilon$ 值升高 (L_2), ClO_2^- 被氧化为 ClO_2 , 电解法制备 ClO_2 是氧化 ClO_2^- 的典型过程^[19]。采用 Cl_2 氧化 ClO_2^- 的方法制备 ClO_2 时,实质上包含了酸化和氧化两种机制,而实际 ClO_2 发生技术往往是酸化过程和氧化过程的结合。

按照图 4, ClO_2 也可从氯酸盐制得,通过酸化 (L_1) 和还原 (L_2) ClO_3^- 可以获得 ClO_2 , 实际发生技术往往是两个过程的综合,在合适的酸度条件下,还原剂的选择是这种方法的关键。

利用酸化、氧化和还原法制备 ClO_2 时,制备过程在 $p\varepsilon$ -pH 图上体现为系统环境的改变(氯氧化物平衡的移动),本质上是电子和质子数量的变化,因此,对于 ClO_2 发生而言,就是使氯体系最大限度地平衡到 ClO_2 的优势区域内。

2.3 $p\varepsilon$ 和 pH 对二氧化氯稳定性的影响

从图 3 可见, ClO_2 的稳定区位于 Cl_2 (aq)、 Cl^- 和 ClO_2^- 的上部,因此, ClO_2 可与三者共存。当

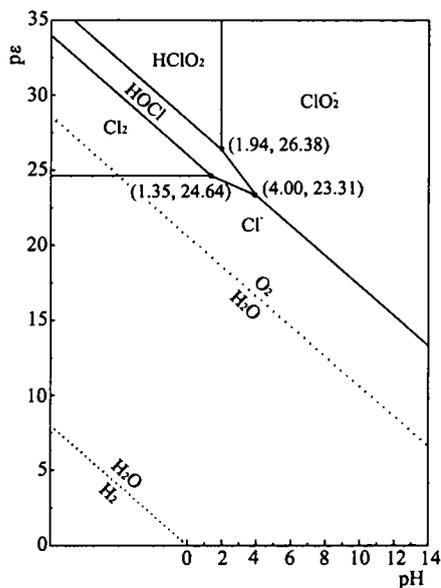


图 2 标准状态下 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 Cl_2 (aq) 和 Cl^- 构成的氯系统 $p\varepsilon$ -pH 图

Fig. 2 $p\varepsilon$ -pH diagram for the chlorine system with HClO_2 , ClO_2^- , HOCl , OCl^- , Cl_2 (aq) and Cl^- (298K, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, $C_{T,\text{Cl}} = 0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) [HClO_2] = [ClO_2^-] = [HOCl] at the equilibrium point (1.94, 26.38); [HOCl] = [Cl_2] = [Cl^-] at the equilibrium point (1.35, 24.64); [HOCl] = [ClO_2^-] = [Cl^-] at the equilibrium point (4.00, 23.31)

表 1 图 2~4 中各边界线对应的 $p\varepsilon$ -pH 方程Table 1 $p\varepsilon$ -pH Equations for Drawing the Boundaries between Oxychlorine Species in Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4 (298K, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, $C_{\text{T,Cl}} = 0.03 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

| No. of equations | $p\varepsilon$ -pH equations | standard electron activity ($p\varepsilon^\ominus$) | boundaries between oxychlorine species |
|------------------|---|---|--|
| 2 | $p\varepsilon = 24.64^*$ | 23.64 | $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$ |
| 3 | $p\varepsilon = 27.31 - \text{pH}$ | 27.31 | $\text{ClO}_2^- \text{-Cl}^-$ |
| 4 | $p\varepsilon = 28.32 - \text{pH}$ | 28.32 | $\text{HClO}_2\text{-HOCl}$ |
| 5 | $p\varepsilon = 25.99 - \text{pH}^*$ | 26.99 | HOCl-Cl_2 |
| 6 | $\text{pH} = 1.94$ | | $\text{HClO}_2\text{-ClO}_2^-$ |
| 7 | $p\varepsilon = 29.31 - 1.5\text{pH}$ | 29.31 | $\text{ClO}_2^- \text{-HOCl}$ |
| 8 | $p\varepsilon = 25.31 - 0.5\text{pH}$ | 25.31 | HOCl-Cl^- |
| 9 | $p\varepsilon = 25.56 - \text{pH}^*$ | 25.81 | $\text{ClO}_2\text{-Cl}_2$ |
| 10 | $p\varepsilon = 25.39 - 0.8\text{pH}$ | 25.39 | $\text{ClO}_2\text{-Cl}^-$ |
| 11 | $p\varepsilon = 17.63$ | 17.63 | $\text{ClO}_2\text{-ClO}_2^-$ |
| 12 | $p\varepsilon = 20.39 - 2\text{pH}$ | 20.39 | $\text{ClO}_3^- \text{-ClO}_2$ |
| 13 | $p\varepsilon = 24.53 - 1.2\text{pH}^*$ | 24.73 | $\text{ClO}_3^- \text{-Cl}_2$ |
| 14 | $p\varepsilon = 24.55 - \text{pH}$ | 24.55 | $\text{ClO}_3^- \text{-Cl}^-$ |
| 15 | $p\varepsilon = 20.6 - \text{pH}$ | 20.6 | $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ |
| 16 | $p\varepsilon = -\text{pH}$ | 0 | $\text{H}_2\text{O-H}_2$ |

a: The first coefficient in the equation is different from the standard electron activity ($p\varepsilon^\ominus$) because the coefficient associates with the concentrations of oxychlorine species (see literature 17). The boundaries in Fig. 2 are drawn by Equation 2~8. The boundaries in Fig. 3 are drawn by Equation 2, 3, 9~11. The boundaries in Fig. 4 are drawn by Equation 2, 9, 12~14. Equation 15 and 16 describe the boundaries of $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O-H}_2$, respectively.

pH 小于 0.92 时, ClO_2 与 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 具有共存边界, 它可以解释氯气从 ClO_2 溶液释放的现象。当 ClO_2 浓度降低时, ClO_2^- 浓度通常上升^[20], 一些文献^[2, 21] 记录了 ClO_2 在水溶液中的半寿期 (pH 12)。由图可见, 在 $p\varepsilon$ 等于 17.63 且 pH 大于 9.68 时, 平衡体系中 ClO_2 浓度等于 ClO_2^- 浓度。在 pH 介于 0.92~9.68 之间时, ClO_2 能与 Cl^- 共存, 它说明 ClO_2 水溶液必然含有 Cl^- ^[13]。

从 ClO_2 的稳定存在区域 (图 3) 可见, 当溶液中质子数增加时, ClO_2 可以转化为 Cl^- (L_3) 或 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ (L_7); 当溶液中电子数增加时, ClO_2 可以转化为 Cl^- (L_4 、 L_6 和 L_9)、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ (L_8) 或 ClO_2^- (L_9), 因此, 对图 3 所示平衡来说, 质子数和电子数的增加都不利于 ClO_2 的稳定。然而, 当溶液中质子数减少 (L_5) 或电子数减少 (L_6) 时, ClO_2 趋于更加稳定。显然, 由图 3 所获得的部分结论 (二氧化氯趋于碱环境) 与实际情况不符, 这是由于在图 3 中未考虑 ClO_2 的歧化反应造成的, 下面将结合图 4 作进一步的讨论。

图 3 所描述的 ClO_2 稳定性信息局限于 ClO_2 不发生向 ClO_3^- 歧化或歧化速率很低的情况下, 图 4 则描述在 ClO_2 发生向 ClO_3^- 歧化时氯系统的最终平衡, 因此, 它表示 ClO_2 的绝对稳定状态。从图 4 可见, ClO_2 仅在强酸性条件下稳定, 当酸度降低时, ClO_2 歧化为 ClO_3^- 和 Cl_2 , 所以在常规 pH 范围内 ClO_2 不稳定。

图 4 中, 当溶液中质子数增加时, ClO_2 可以转化为 Cl_2 (L_3); 当溶液中质子数或电子数减少时, ClO_2 可以转化为 ClO_3^- (L_5 和 L_6); 当电子数增加时, ClO_2 可以转化为 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 或 Cl^- (L_4)。显然, 图 4 所示的 ClO_2 稳定性不同于图 3, 由于图 4 考虑了 ClO_2 的歧化作用, 因此它所表达的信息较符合实际。

另外, 图 4 (也包括图 2 和图 3) 中, Cl_2 和水具有交叉共存区域, 当水溶液具有高酸度时, Cl_2 能够稳定存在, 但是由于实际水体不可能达到如此高的酸度和电子活度, 所以水处理实践中的

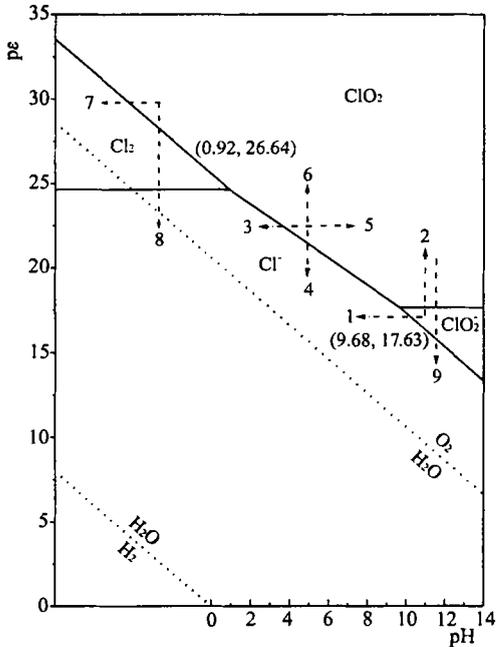


图 3 标准状态下 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 构成的氯系统平衡 $p\varepsilon$ -pH 图

Fig. 3 $p\varepsilon$ -pH diagram for the chlorine system with ClO_2 , HClO_2 , ClO_2^- , HOCl , OCl^- , $\text{Cl}_2(\text{aq})$ and Cl^- (298K, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, $C_{\text{T,Cl}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 $[\text{ClO}_2] = [\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]$ at equilibrium point (0.92, 24.64);
 $[\text{ClO}_2] = [\text{ClO}_2^-] = [\text{Cl}^-]$ at equilibrium point (9.68, 17.63)

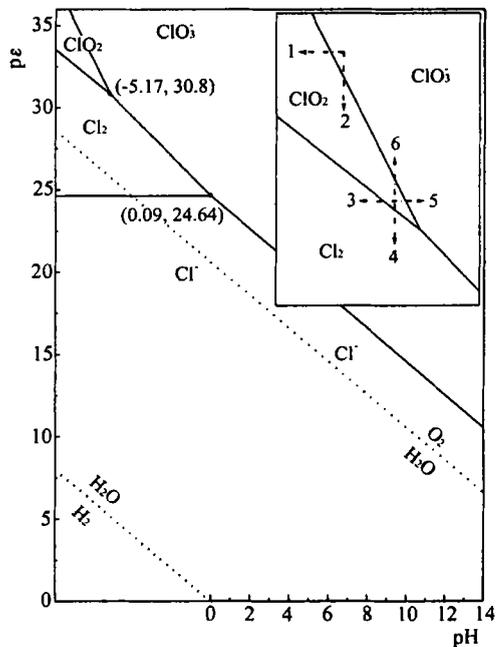


图 4 标准状态下 ClO_3^- 、 ClO_2 、 HClO_2 、 ClO_2^- 、 HOCl 、 OCl^- 、 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 和 Cl^- 构成的氯系统平衡 $p\varepsilon$ -pH 图

Fig. 4 $p\varepsilon$ -pH diagram for the chlorine system with ClO_3^- , ClO_2 , HClO_2 , ClO_2^- , HOCl , OCl^- , $\text{Cl}_2(\text{aq})$ and Cl^- (298K, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, $C_{\text{T,Cl}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 $[\text{ClO}_2] = [\text{ClO}_3^-] = [\text{Cl}_2]$ at the equilibrium point (-5.17, 30.8);
 $[\text{Cl}_2] = [\text{ClO}_3^-] = [\text{Cl}^-]$ at the equilibrium point (0.09, 24.64)

观察总是氯分子在水中分解。 ClO_2 则不同, ClO_2 稳定区的下边界与水稳定区的上边界平行(图 4 和图 3), 因此, 即使在绝对高的酸度条件下, 水溶性 ClO_2 依然不能稳定存在。

如前所述(见前言), 对 ClO_2 稳定性的认识存在两种完全不同的观点, 笔者认为, 这是因为, 在水处理过程中, 二氧化氯的实际稳定性介于图 3 和图 4 所描述的理想情况之间, 一方面, ClO_2 向 ClO_3^- 的歧化受水体电子活度和酸度的制约, 另一方面, ClO_2 又缓慢地与其它稳定性离子共同趋于平衡。从而说明, 在不同的实验条件或水处理条件下, 特别是水中 $p\varepsilon$ 值的影响, 使二氧化氯表现出完全不同的稳定性特征。因此, 深入研究不同 $p\varepsilon$ 和 pH 条件下 ClO_2 动态反应速率, 将有助于建立 ClO_2 稳定的动态模型, 为 ClO_2 广泛应用奠定基础。

3 结 论

从 $p\varepsilon$ -pH 图来看, 利用酸化、氧化和还原法制备二氧化氯时, 电子活度和酸度对发生过程起控制作用, 实际生产不可能制备绝对纯净的二氧化氯, 本质上, 二氧化氯制备是使氯体系最大限度地平衡到二氧化氯优势区域内的过程。

对于不同的水体,由于其 $p\epsilon$ 值不同,因而可能使二氧化氯表现出不同的稳定性特征。如果水溶液中二氧化氯不歧化为氯酸根,二氧化氯相对稳定,并与亚氯酸根、氯分子或氯离子稳定共存。当氯体系实现最终平衡时,二氧化氯仅在强酸介质中优势存在,随着酸度降低,二氧化氯歧化为氯酸根和氯气,水溶性二氧化氯在常规 pH 条件下不稳定。

$p\epsilon$ -pH 图适宜于研究复杂的氯氧化物平衡问题, ClO_2 的发生、储存和使用与其在水中的稳定性密切相关,只要合适地控制 $p\epsilon$ 和 pH 条件,可以制备高纯度的 ClO_2 ; 储存 ClO_2 可以采用合适的稳定剂或缩短 ClO_2 的储存时间,防止 ClO_2 快速分解; ClO_2 的应用应限制于 ClO_2 所能及的快速消毒和氧化过程。

参 考 文 献

- [1] Aieta E. M., Berg J. D. *J. Am. Water Works Association*, **1986**, **78**(6), 62.
- [2] Masschelein W. J. *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., **1979**, p5, p10, p26, p50 ~ 52, p106.
- [3] HUANG Jun-Li(黄君礼), CHEN Yu-Hua(陈玉华) *Huanjing Huaxue (Chinese J. Environmental Chemistry)*, **1999**, **18**(3), 366.
- [4] HUANG Jun-Li(黄君礼), CHEN Yu-Hua(陈玉华) *Huanjing Huaxue (Chinese J. Environmental Chemistry)*, **1999**, **18**(3), 373.
- [5] Miller G. W., Rice R. G., Robson C. M., Scullin R. L., Kuhn W., Wolf H. *An Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technologies for Treatment of Municipal Water Supplies*, EPA-600/2-78-147. MERL, USEPA, Cincinnati, Ohio, **1978**, p92.
- [6] Gordon G., Adam L. C., Bubnis B. P., Hoyt B., Gillette S. J., Wilczak A. *J. Am. Water Works Association*, **1993**, **85**(9), 91.
- [7] Gordon G., Sloomakers B., Tachiyashiki S., Wood III D. W. *J. Am. Water Works Association*, **1990**, **82**(4), 160.
- [8] Griese M. H., Kaczur J. J., Gordon G. *J. Am. Water Works Association*, **1992**, **84**(11), 69.
- [9] Singer P. C. *Alternative Oxidant and Disinfectant Treatment Strategies for Controlling Trihalomethane Formation*, EPA-600/S2-88-044, Cincinnati, Ohio. Oct., **1988**.
- [10] Gordon G., Pacey G., Bubnis B., Laszewski S., Gaines J. *Chem. Oxid.*, **1997**, **4**, 23.
- [11] Gordon G., Kieffer R. G., Rosenblatt D. H. *Prog. Inorg. Chem.*, **1972**, **15**, 208.
- [12] Yin G., Ni Y. *Can. J. Chem. Eng.*, **1998**, **76**(5), 921.
- [13] Ni Y., Wang X. *J. Pulp Pap. Sci.*, **1997**, **23**(7), J345.
- [14] Gordon G., Bubnis B. *Chlorine Dioxide Chemistry Issues. Chlorine Dioxide, Symp. Proc.*, Am. Water Works Association: Denver, Colo., **1996**.
- [15] Wagman D. D. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, U. S. National Bureau of Standards, Technical Notes, **1971**, p270 ~ 275.
- [16] Stumm W., Morgan J. J. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc.: New York, **1995**, p445.
- [17] Yen T. F. *Environmental Chemistry, Chemical Principles for Environmental Processes*, v. 4 B, Prentice Hall PTR: New Jersey, **1999**, p1086.
- [18] Tang T., Gordon G. *Envir. Sci. and Technol.*, **1984**, **18**(3), 212.
- [19] Lauer W. C., Lohman S. R., Rogers S. E. *J. Am. Water Works Association*, **1986**, **78**(6), 79.
- [20] Aieta E. M., Roberts P. V. *Environ. Sci. and Technol.*, **1986**, **20**(1), 50.

[21] Prince L. A. *Anal. Chem.*, 1964, 36, 613.

Effects of Electron Activity and pH on the Generation and Stability of Chlorine Dioxide

PEI Yuan-Sheng^{*,1} LUAN Zhao-Kun¹ CHEN Hui²

(¹SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

(²Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

The predominance area diagrams of electron activity ($p\varepsilon$) as a function of pH for chlorine system with multi-oxychlorine species have been constructed. On the base of the diagrams, electron activity and pH directly dominate the generation and stability of chlorine dioxide. Generation processes are in fact to shift the equilibria of chlorine system into the predominance area of chlorine dioxide, which correspond to the processes of acidification, oxidization and/or reduction. It is practically not achievable to generate pure chlorine dioxide from chlorate and chlorite. For different water environments, chlorine dioxide may be present a variation on stability owing to the changed $p\varepsilon$ and pH values. If no disproportionation of chlorine dioxide into chlorate occurred in aqueous solution, chlorine dioxide would be relatively stable and coexist with chlorite ($p\varepsilon$ 17.63 and $\text{pH} > 9.68$), molecular chlorine ($\text{pH} < 0.92$), or chloride ion ($\text{pH} 0.92 \sim 9.68$). When chlorine system has already reached the ultimate equilibria, chlorine dioxide is a stable species only in strongly acid media. As the acidity decreases, chlorine dioxide disproportionates into chlorate and molecular chlorine. Aqueous chlorine dioxide is unstable within the normal pH range.

Keywords: chlorine dioxide stability electron activity
 $p\varepsilon$ -pH predominance area diagram