

酸鹼度對氯系消毒劑成份分布影響之模擬與驗證

鍾佩如, 康世緯, 方焯
國立台灣大學生物產業機電工程所

摘要

現有各式消毒劑中以次氯酸鈉、次氯酸鈣、氯氣等氯系消毒劑之應用層面最為廣泛且效果顯著，其主要殺菌成份為自由氯 (Free Available Chlorine, FAC)，包括了 Cl_2 、 HOCl 、 OCl^- 等三種成分，而以 HOCl 的殺菌力為最強。三者的分布型態受溶液酸鹼度 (pH 值) 影響極大，因而 pH 值的控制 (加酸或加鹼) 對氯系消毒劑的殺菌效力極其重要。本研究旨在模擬並驗證自由氯在 pH 值變化下三種成分的分布，以追求最大殺菌效力為目標，求出不同濃度之 HCl 和固定濃度之 NaOCl 的最佳調配比例。

關鍵詞：殺菌效力、pH、自由氯

1. 緒論

隨著新疾病諸如：禽流感，豬流感的大流行，造成人類社會的恐慌，近年消毒技術逐漸受到重視，其中以氯系消毒劑應用得最廣泛且效果顯著，如次氯酸鈉、次氯酸鈣、氯氣等。而自由氯 (Free Available Chlorine, FAC 或 AFC) 指的就是這些氯系消毒劑的殺菌成份，自由氯包括了 Cl_2 、 HOCl 、 OCl^- 等成分。比較其殺菌力， $\text{Cl}_2 > \text{HOCl} > \text{OCl}^-$ ，其中前二者殺菌力強， OCl^- 則弱很多；亦有說法 HOCl 的殺菌效力是 OCl^- 的八十倍。原因在於次氯酸比較容易滲入細胞壁，而 OCl^- 的殺菌效率相對很低，是由於 OCl^- 帶負電荷，而細菌本身也帶有負電荷，所以次氯酸根離子難以擴散進入生物的細胞壁 (陳, 1999)。根據 Barrette, et al. (1989) 的研究，次氯酸會阻斷細菌中半乳糖苷酶 (β -galactosidase) 的生成，此酵素主要是用來催化半乳糖水解成細胞可以吸收的單糖。使得細菌無法取得養分，來抑制細菌的生長。後來又發現微生物暴露於次氯酸溶液中也

會破壞其三磷酸腺苷 (ATP) 的形成。使得細菌無法獲得能量而死亡。在 Albrich (1981) 與 Hurst (1991) 等人的研究也發現，次氯酸會破壞細胞內的細胞色素 (cytochromes) 與鐵硫集束 (iron-sulfur clusters)，使得氧的攝取遭到阻斷造成腺嘌呤核苷酸 (adenine nucleotides) 的流失。同時失去呼吸作用的活性，使細菌無法獲得能量。其中氯氣雖然是三種成分殺菌力最高的，但由於他的毒性與易揮發性，使得在使用上較為不便。因此在使用上我們希望次氯酸所占的比例能夠越高越好。由式(1)與式(2)的化學平衡式可以看出這三種成分在溶液中是可以互相轉換的。而在這兩條平衡式中，當氫離子 (H^+) 濃度改變，會使得反應趨向改變，因此 pH 值決定了 HOCl 、 ClO^- 、 Cl_2 這三種成分所占的比例 (圖 1)。

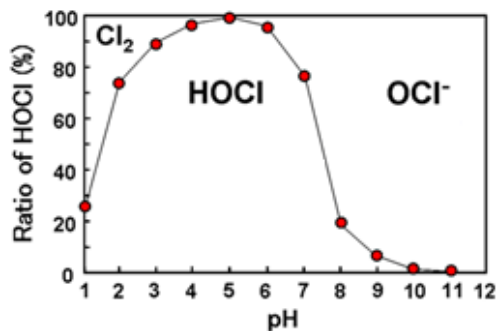
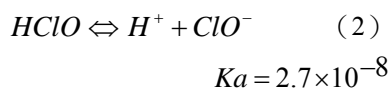
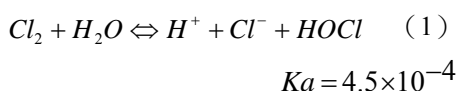


圖 1 不同 pH 值下自由氯的分布型態
(引用:Satoshi Fukuzaki, The 53rd Annual Meeting of Japanese Association for Laboratory Animal Science Luncheon Seminar, 2006)



前人往往運用加酸的方式調配弱鹼性的氯系消毒劑來提高其殺菌力，傳統上都是使用滴定的方式來調整酸鹼質，但過程耗時費力，也不易控制。如果能準確的計算出氯系消毒劑與酸液的混和濃度，便能快速的調製出殺菌力較強的殺菌劑。本研究旨在提供使用者模擬出有效氯在 pH 值變化下，各種型態的分布，並發展出一套應用軟體，方便使用者能在不同條件操作下能夠得知最佳的調配比例，並以實驗的方式來驗證模擬結果。

2. 實驗設備與方法

2.1 實驗設備與材料

本次研究主要是加入鹽酸於次氯酸水溶液(sodium hypochlorite; 漂白水)中，再用 pH 感測計(SevenMulti™ S20, Mettler-Toledo AG)量測其氫離子的濃度是否符合 MATLAB 程式

所計算的 pH 值，藉此驗證模擬結果的正確性。首先，試驗中必須先量測軟體模擬中需要輸入的初始條件：NaOCl 和 HCl 的初始濃度和混合前的 pH 值；利用自由氯量測儀 (HI 9734, Hanna) 求出水溶液中有效氯的濃度，再經由公式(3)得到次氯酸根的濃度。接著利用 pH 感測計量測 NaOCl 和 HCl 初始的 pH 值，並將這些初始數值一一輸入電腦中，模擬出混合後溶液的 pH 值。

$$\frac{\text{總氯濃度(mg/L)}}{1000 \times 71(\text{氯氣分子量})} = \text{有效氯濃度(M)} = \text{次氯酸根離子濃度(M)} \quad (3)$$

為求實驗的精確性，本次實驗並非使用一般市售的次氯酸溶液和鹽酸，而是使用試藥級高純度的次氯酸水溶液(12%，島久藥品株式會社)和鹽酸(35%以上，島久藥品株式會社)做為實驗的材料，且由於考慮到鹽酸和次氯酸溶液有受光揮發散逸的性質，所有實驗中的器皿都有做遮光的處理，且皆在通風櫥中進行。調配溶液的方式是使用精密的數字型吸量管(720110 / 720060，大龍醫療設備有限公司)，確保溶液混合的量和比例的準確。實驗採三重複，每次量測前自由氯量測儀皆先進行歸零動作，pH 感測計進行三點校正。

2.2 自由氯型態模擬

漂白水(次氯酸鈉)為目前最常被使用到的消毒劑，在使用的過程當中，常把漂白水加水稀釋到適當的濃度使用。但漂白水為一種強鹼溶液，加上次氯酸鈉具有很好的緩衝性，通常漂白水稀釋到可使用的濃度時，溶液仍為鹼性。因此自由氯都以次氯酸根(OCl⁻)的形式存在。如果能使 pH 值降低，把次氯酸根轉換成次氯酸(HOCl)，便能提高漂白水的殺菌能力。但漂白水與強酸混合時會產生氯氣，危害人體健康，也必須注意。本研究係利用平衡方

程式 (1) 與 (2) 之平衡常數，以 MATLAB 軟體模擬出在 pH 值變化下自由氯型態的分部，不同比例和條件的次氯酸鈉與鹽酸混合之 pH 值變化，期能準確找出提高漂白水殺菌力的混合濃度，並避免氯氣的產生。了解其變化機制增加安全性，再以實驗驗證模擬結果。

2.3 不同混合比例下溶液 pH 模擬結果之驗證

經過 pH 量測儀和自由氯量測儀測量，得知 NaOCl 和 HCl 的初始濃度和混合前的 pH 值，輸入 MATLAB 程式模擬其反應方程式，得到各個不同比例混合下溶液的 pH 值。例如：經由量測，NaOCl 的初始濃度為 1.1373 M 而 NaOCl 和 HCl 混合前的 pH 值依序為 13.14、1.00，輸入 MATLAB 程式可得其在各個不同混合比例下的 pH 值，再整理數據，最後以橫軸為 NaOCl 混合比例，縱軸為混合溶液 pH 值作圖 (圖 2)。

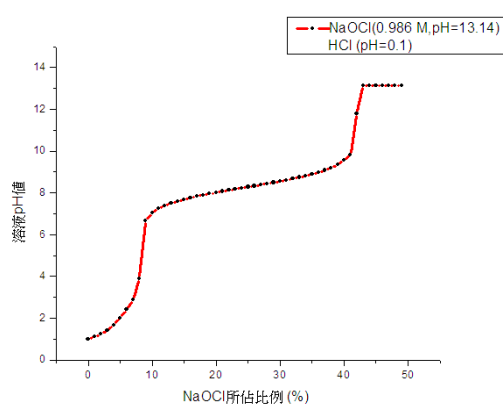


圖 2 MATLAB 模擬結果

再經由實驗驗證其模擬圖：混和次氯酸鈉與鹽酸，依序以次氯酸鈉比例為 5%、7%、8%、9%、10%、11%、15%、25%、35%、40%、41%、42%、45%、60%、80% 混合成 50 mL 溶液。測量步驟是先計算各個混合比例下溶液中所需要 NaOCl 和 HCl 的體積，然後利用可調式吸量管先吸取 NaOCl 置入玻璃瓶中，再吸取 HCl 置入，充分混合後 (溶液於

25°C 環境下，手持搖晃半分鐘後，取出靜置 1 分鐘)，才將 pH 感測頭置入混合溶液中，待儀器顯示穩定，紀錄其 pH 值。採三重複實驗，最後再跟模擬結果作比較。

2.4 使用不同濃度鹽酸達到酸鹼值 (pH=7) 之模擬結果驗證

上述實驗旨在驗證依不同比例混合固定濃度原液後，溶液 pH 值的程式模擬；根據模擬圖 (圖 2)，可依目標 pH 值找到對應合適的混合比例。更進一步地，希望也能在不同濃度的鹽酸下，針對所要達到的 pH 值，得到一個適宜的混合比例；因而，此實驗為針對在某特定 pH 值 (pH=7)，不同濃度的鹽酸，以 MATLAB 模擬求得所需 NaOCl 的混合比例，而後經由實驗去驗證其結果。

本次試驗先運用 MATLAB 程式求出 pH=7 時，濃度分別為 1.00、0.32、0.10、0.01 M 的鹽酸和 12% 的 NaOCl 其混合比例；得到混合比例後，計算其混合比例下溶液中所需要 NaOCl 和 HCl 的體積，再將其調配成 30 mL 溶液。調配方式是先利用可調式吸量管吸取 NaOCl 置入玻璃瓶中，再吸取 HCl 置入，充分混合後 (溶液於 25°C 環境下，手持搖晃半分鐘後，取出靜置 1 分鐘)，再將 pH 感測頭置入混合溶液中，待儀器顯示穩定，觀測其 pH 值是否符合模擬結果 (pH=7)，紀錄之。

本次試驗選擇 7 為目標 pH 值，主要是因為此次實驗，pH=7 為其當量點，其 pH 變動較小，依圖 1 所示，pH=7 左右曲線較為平緩，不易受到些微的濃度差，造成極大的 pH 變動。避免因為操作上的些微誤差，造成結果的大變動，因而提高實驗操作上的方便性和誤差容忍範圍；更甚者，在 pH=7 左右，HOCl 所佔總氯的比例為百分之八十，極具殺菌力 (如

圖 3)。且中性溶液比較沒有酸鹼侵蝕的問題，對氯系消毒劑應用相關領域，不失為一極佳的目標 pH 值。

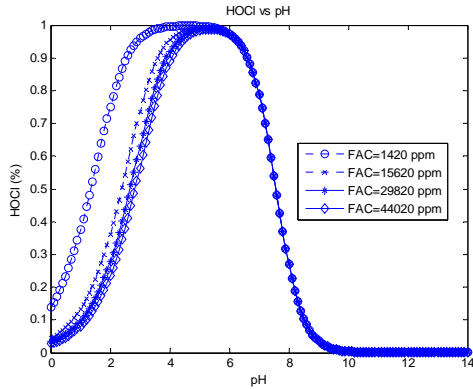


圖 3 MATLAB 模擬不同 pH 值和不同自由氯濃度下 HOCl 的分佈比例

3. 結果與討論

3.1 不同混合比例下溶液 pH 模擬結果之驗證

圖 4 中實線部分為 MATLAB 模擬反應方程式所求得的溶液 pH 值，圓點部分為實驗結果。實驗採三重覆，其標準差範圍從 0.01~0.05，因此圖 4 中無法顯示，也由此可得：實驗值趨勢和模擬結果符合；但 NaOCl 所佔比例大於 40% 之後，測驗值呈現略低於模擬值，再隨 pH 值增加漸漸貼齊的趨勢。

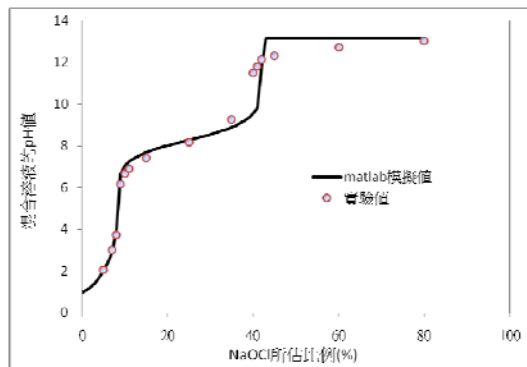


圖 4 MATLAB 模擬和實驗結果 (實驗操作條件: NaOCl 濃度為 0.986 (M)、pH

值=13.10；HCl 濃度為 0.1 (M)、pH 值=1.00)

其誤差的原因可能是由於氯氣的散失，HCl 溶液混合 NaOCl 後，依據反應方程式，溶液中會產生自由氯包括了 Cl_2 、HOCl、OCl⁻ 等成分，而 Cl_2 極容易在實驗過程中散失，當混合溶液越趨於酸性，自由氯為 Cl_2 的比例越大 (如圖 1)，因此散逸的現象變越嚴重，實驗的誤差便會越明顯；反之，當混合溶液趨於鹼性 (NaOCl 所佔比例越高)，溶液 pH 值越符合模擬結果，因此實驗值呈現漸漸貼齊模擬結果的現象。

除此外，NaOCl 所佔比例越低時，模擬結果越精確。主要是跟本次實驗混合方式是將 HCl 加入 NaOCl 溶液中有關；氯氣是在逐量加入酸液的過程中散逸的，當 NaOCl 所佔比例少時，在加入酸液時，能和酸液反應的 NaOCl 量便比較少，散逸的氯氣便比較少，因此結果比 NaOCl 所佔比例越高時要更精確。

經由實驗，混合後溶液的 pH 值大致符合程式模擬的數值 (圖 4)，因此以 MATLAB 程式模擬反應方程式，可以準確地預估混合溶液的 pH 值。更進一步來說，若程式的模擬可以用來準確預測反應機制，則我們也可以用相同的方式，預測自由氯的分佈型態 (圖 3)，經由這樣的模擬分析，可以幫助我們更進一步了解其反應並找到氯系消毒劑最大殺菌效力的操作條件。

3.2 不同濃度鹽酸調配之模擬結果驗證

表 2 所示為使用不同濃度之鹽酸調配後 pH 值變化之模擬與驗證結果，實驗是先利用 MATLAB 求出在各個不同濃度 HCl 原液操作下，模擬值接近 7 時 NaOCl 的混合比例，再依據這個混合比例去調配，最後測量混合溶液

的 pH 值，比較是否符合模擬結果。同樣地，可以看出在 NaOCl 混合比例較低時，模擬結果比較準確，可推測主要的誤差也是因為混合溶液過程中氯氣散逸的緣故。若排除氯氣散逸的變因，比較 NaOCl 混合比例為 1% 的情況，其實驗值與模擬值的 pH 值誤差在 0.04 之間，考慮人為實驗操作和儀器精準度下 (± 0.01)，這樣的誤差是可以被忽略的。驗證此程式精確地預測出達到某目標 pH 值適合的 NaOCl 混合比例，對往後含氯水溶液酸鹼度的精確控制，能提供合適的混合比例，以達最大殺菌效力的目標。

表 2 不同濃度鹽酸調配模擬與驗證之結果

HCl 原液 pH 值	0.00	0.50	1.00	2.00
NaOCl 混合比例	51%	25%	10%	1%
MATLAB 模擬值 (pH)	7.20	7.17	7.26	7.09
實驗值 (pH)	6.50	6.90	6.93	7.13
誤差 (pH)	0.70	0.27	0.33	0.04

4. 結論

本次研究證實經由 MATLAB 程式的模擬，可以準確地預測氯系消毒劑的反應機制。經由程式的模擬與計算，提供含氯溶液與酸液最適的調配比例，對氯系消毒劑作精確地酸鹼度的控制，有助於其殺菌力之提升，但操作過程中可能伴隨產生揮發氣體的逸散情況，故建議於具防護設備之環境及場所進行類似的實驗操作。往後，會更進一步運用程式模擬含氯水溶液的其他反應，對氯系消毒劑作更多後續的研究與探討。

參考文獻

1. 陳華，彭東升。1999。三種常用飲用水消毒劑的應用和前景評價。中國環保產

業 03:022。

2. Albrich, J. M., C. A. McCarthy, and J. K. Hurst. 1981. Biological reactivity of hypochlorous acid-implications for microbicidal mechanisms of leukocyte myeloperoxidase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences* 78 (1):210-214.
3. Barrette, W. C. J., D. M. Hannum, W. D. Wheeler, and J. K. Hurst. 1989. General mechanism for the bacterial toxicity of hypochlorous acid abolition of ATP production. *Biochemistry* 28 (23):9172-9178.