

飲水消毒及餘氯測定

黃承武 編著

人民衛生出版社

內容提要

本書內容首先敘述了飲水在人類生活中的重要性，繼而說明飲水消毒的理論與實際方法，讀之可見飲水的消毒與人們健康的關係。

在飲水消毒的各種方法裡，更將氯化法消毒飲水的基本原理及展開飲水消毒的一些工作經驗作了較詳細的介紹，並相應地敘述了一些簡便而實用的餘氯測定方法。因此本書可供各地衛生防疫工作人員及公共衛生教研工作者工作中參考。

飲水消毒及餘氯測定

書號：1643 冊本：787×1092/32 印張：1 $\frac{5}{8}$ 字數：33 千字

黃承武編著

人民衛生出版社出版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區煤子胡同三十六號。

長春醫學圖書印刷廠印刷·新華書店發行

1954年12月第1版—第1次印刷

印數：1—3,500

(長春版)定價：2,200 元

序

飲水衛生，特別是水的消毒，是夏季公共衛生的主要工作之一。最近幾年來，在許多還沒有自來水設備的地方實行了飲水消毒工作，對於制止腸胃傳染病的發生起着很大的作用。這是值得大家重視的。

這本書是作者四年來對有關單位講給水衛生的一部份講稿，並補充了有關飲水消毒的簡易檢驗方法彙集而成。希望它能給各地衛生防疫及飲水消毒工作同志作為參考。

本書編寫前承中國協和醫學院公共衛生學系楊德仁大夫及軍委文友基同志提出許多寶貴意見；脫稿後，又蒙中央衛生研究院衛生工程學系汪德晉主任與中央衛生部喬增桂同志代為校閱全文，特此致謝。但作者深信這裏搜集的材料依然不夠完善，還可能存在缺點與錯誤。歡迎同志們隨時提供意見和批評，使本書不斷改進，更好地為人民服務。

黃承武

1954年5月於中央衛生研究院

目 錄

一、引 言	1
二、各種有關飲水消毒方法的簡單介紹	2
(一) 煮沸法	2
(二) 氯化法(或稱「氯素消毒法」)	2
(三) 紫外光消毒法	2
(四) 臭氧消毒法	3
(五) 活性銀消毒法	4
(六) 過量石灰消毒法	4
(七) 碘酒消毒法	5
(八) 高錳酸鉀消毒法	5
三、「氯化法」對飲水消毒的情形	6
(一) 氯及氯化合物的一般介紹	6
(二) 「有效氯」的意義	8
(三) 氯及氯化合物在水中的化學作用	10
(四) 影響飲水消毒作用的因素	13
(五) 「氯化法」對飲水消毒的各種處理方法	16
(六) 「加氯量」、「需氯量」對飲水消毒的關係	21
(七) 「餘氯」的意義	22
四、各種水源實地消毒的情形	23
(一) 漂白粉溶液的配製	23
(二) 井水消毒	23
(三) 河水消毒	26
(四) 缸水消毒	27
(五) 野外工作或其他情況下救急的消毒方法	27

五、有關飲水消毒和氯化法消毒飲水的一些檢驗方法	28
(一) 生水與熟水的簡易區別法	28
(二) 漂白粉(或其他含「有效氯」的飲水消毒劑)所含 「有效氯」的測定方法	29
(三) 漂白粉配成的飲水消毒溶液所含「有效氯」 簡易比色測定法	30
(四) 鋰位土立定(隣甲苯胺)測定「餘氯」標準 比色儀器的自製方法	31
(五) 甲基橙比色法測定「自由性餘氯」標準 比色管的自製方法	34
六、各種「餘氯」的一些測定方法	36
(一) 鋰位土立定(又稱「隣甲苯胺」)測定「自由性餘氯」 及「總餘氯」	36
(二) 甲基橙比色法測定「自由性餘氯」	39
(三) 甲基橙滴定法測定「自由性餘氯」	40
(四) 碘化鉀澱粉滴定法測定「總餘氯」	41
(五) 碘化鉀澱粉比色法測定「總餘氯」	41
七、飲水消毒時漂白粉加入量的測定	42
八、怎樣做好飲水消毒工作	44
主要參考文獻	48

一、引言

水是生物生存所不可缺少的養料，人類身體內 70% 以上是水分。水對我們生活上的重要性比食物更甚。平常人大致每天需要 2,500—3,000 毫升水進入體內以維持正常的水分代謝。

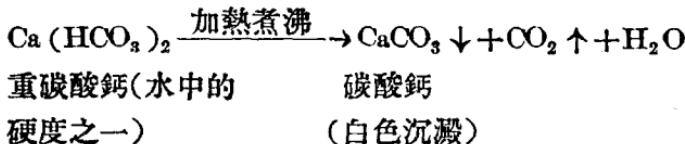
天然水源如河水、井水、湖水等如果沒有很好的保護，污染機會就會很多。根據調查與化驗的結果證明上述情況的水都含有大腸桿菌。這說明水是受過糞便等污物的侵染。因此水是腸胃傳染病最重要的傳染媒介之一，由於病人或帶菌人含有病原體的糞便、污物等藉種種機會進入水中，使水受了污染而含有病原體。飲了未經消毒的這種水就會受傳染而致病（急性腸胃傳染病如霍亂、傷寒、痢疾等以及阿米巴赤痢等都能由水傳染）。此外使用未經消毒的含病原體的水漱口、洗刷碗筷、洗菜和瓜果、製造清涼飲料等也很可能將病原體帶進口內而傳染疾病。

我們祖國已經進入第一個五年計劃大規模經濟建設時期。衛生工作者應當做好公共衛生，防止疾病發生，保障勞動人民健康。這是保證國家在過渡時期總路綫徹底實現的重要因素。在中小城市，農村，建築工地與廠礦做好飲水衛生和飲水消毒將對預防和制止腸胃傳染病的發生起極大的作用。

這裡將綜合地介紹一些有關飲水消毒的理論與實際材料，以供各地衛生防疫及飲水消毒工作同志的工作參考。

二、各種有關飲水消毒方法的簡單介紹

(一) 煮沸法：利用熱力把水煮沸是最徹底的飲水消毒法。一般的細菌在水中加熱到 80°C 左右差不多已經不能生存了，所以把水煮沸（這時水的溫度通常都到 100°C 左右），水中所含的一切細菌等都會被殺死。因此煮沸法消毒時，祇需要將水煮沸數分鐘就可以把飲水消毒（最多也不要超出 10—15 分鐘），不必要長久的沸騰，這樣只浪費熱力及時間。但在特殊的情況下，一時要燒煮大量的熟水，往往很不方便，因此煮沸法在某些場合是不易辦到的，所以就需要改用其他飲水消毒法。這裡應當說明一下，水煮沸以後（尤其是井水）常產生細小的白色顆粒狀沉澱物（有人叫做「水鹼」），這是因為水中所含的一些礦鹽類（我們稱為水的「硬度」，例如重碳酸鈣）的分解而成，因此使水發生渾濁，但不久即會下沉。它對於人們的健康是沒有影響的。

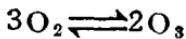


(二) 氯化法（或稱「氯素消毒法」）：就是利用氯、漂白粉、漂粉精、氯胺或其他有機的氯素化合物（如清水龍片，氯胺-T 等）來消毒飲水。氯化法消毒飲水是我國切合實際情形的方法。本法適用於城市、農村及工地等飲水消毒。

(三) 紫外光消毒法：在存在氧的情况下，利用石英（或特

殊玻璃)管製成的水銀燈所產生的紫外光可以消毒小規模的水。紫外光的光波長度在 2,500—2,600 Å⁽¹⁾, 最好不超出 2,800 Å。利用紫外光消毒的水, 要先作適當的處理, 水質要清潔, 不具色度, 不存在混懸性雜質或膠狀體, 且被處理的水不可過深, 否則光線的透過力與消毒效果將受影響; 水深最好不超出 12.7 厘米。如採用的電源為 3 安培, 280 伏特, 通過水的直徑為 6.35 厘米時, 祇需 2 秒鐘就可殺死病原菌。本法消毒後的水不會產生特殊氣味。許多學者認為紫外光消毒飲水的作用可能由於光線照射時產生了臭氧(O_3)與過氧化氫(H_2O_2), 此兩種化合物具強烈的殺菌力所造成。但本法所需價格過高, 祇能在特殊情況下小規模使用, 不能大規模採用。

(四) 臭氧消毒法: 臭氧是氧的[同素異形體], 由三分體積的氧(O_2)藉電弧或紫外光作用生成二分體積臭氧(O_3):



臭氧在空氣中含量如達相當濃度時, 我們感到它具有刺激性, 於常溫下 1 分體積臭氧溶於 100 分體積水中。臭氧在水中能徐徐分解, 溫度高分解速度快。它是一種強烈的氧化劑、漂白劑及殺菌劑。

臭氧消毒飲水遠在 1875 年即被人試用過。臭氧的用量為 0.5—5.0 毫克/升, 如果水質經過處理很透明, 則臭氧加入量可低於 2—3 毫克/升。大規模使用時, 可將空氣藉電弧作用產生[含臭氧的空氣]即可用於消毒飲水。採用本法消毒飲水, 應先將水初步除去混懸物, 且消毒完畢的水要妥為保護防

註(1) $1 \text{ Å} = 0.001\text{ }\mu\text{m}$

止細菌的意外侵染。水中如含有相當於 0.45 毫克/升氯能力的臭氧時，約需 8 分鐘即行消失（與水溫有很大關係），因此本法消毒後的水沒有殘留殺菌作用。

本法優點是處理後的水除了能殺安全消毒外，還能很好地去除水的色度、臭氣和味（但對泥土味不能去除），臭氧可以氧化水中有機物並能協助鐵與錳的去除。用本法消毒後的水殘留的臭氧分解成氧不會產生怪味。至於水中所含的臭氧可用碘化鉀濱粉或隣位土立定法加以測定出來。

將來如果水力發電或其他更便宜的電力條件下，臭氧被採用作公共飲水消毒劑是有可能的。

（五）活性銀消毒法：1929 年曾有人研究銀離子消毒水。本法利用微量銀離子加入水中，用量約為 0.015—0.05 毫克/升；有時達 0.1—0.15 毫克/升來處理游泳池的水。本法消毒接觸的時間較長，對於細菌（包括芽胞細菌）及藻類均能殺滅，但水中所含混懸性物質及有機體要先行去除，消毒完畢的水沒有怪味產生。

利用活性銀砂層過濾，活性銀磁質過濾器或利用銀電極使銀離子進入水中或直接將硝酸銀加到水內都能消毒水。本法作用慢，如加入 0.05 毫克/升 Ag^+ 時，需要接觸 1 小時（甚至有時要 2—12 小時）。消毒後水中約含 0.015—0.06 毫克/升銀離子，是否對人體健康有害是值得深入研究的。而且本法費用很高，在目前還沒有實用的價值。

（六）過量石灰消毒法：在 1913 年有人開始試用過量石灰消毒水，1928 年 Hoover 氏發現把水的 pH 值提高到 9.5 以上並維持 8 小時，可以使水得到消毒。因此在採用石灰蘇打法軟化水時，本法是可以注意的。近年來 Wattie 等氏以舊

寒桿菌殺滅試驗為基礎，建議本法於石灰蘇打法軟化污染不嚴重的水時被採用，如 pH 值在 10.0 以上至少接觸 6 小時才能得到安全的家庭用水。如專用過量石灰法來消毒飲水則極不經濟。

(七) 碘酒消毒法：本法係小規模，臨時的飲水消毒劑，可供野外工作同志的參考。

1. 處方：

碘 片	7 克
碘化鉀	3 克

將兩物放入乳鉢內，加入少量 95% 酒精仔細研磨使之溶解，最後傾入 100 毫升量筒內，加 95% 酒精至刻度。儲於棕色玻璃塞瓶內。

2. 消毒方法：取 1 毫升上述碘酒消毒劑加入 7 升水中，振盪均勻，靜置 5 分鐘以上即可飲用。本法處理的水具淡黃色，除了價格昂貴外，經常飲用含碘太高的水感到不合口味。

近年來國外產生了新的有機性碘質製劑（如稱做 Bursonline 及 Globaline 者）。此等化合物製成片狀，性質穩定，可放置數年不會失效，具有很強烈殺菌作用，僅接觸十餘分鐘即可消毒。

(八) 高錳酸鉀消毒法：在印度有些地方採用高錳酸鉀 ($KMnO_4$) 消毒飲水，但本法處理後的水易產生顏色及不愉快的氣味等缺點。據 1950 年印度 Banerjea 氏報告水的 pH 值對本法消毒沒有顯著影響，水中有機物過多會影響消毒效果；在水中加入 10 毫克/升高錳酸鉀接觸 2 小時可殺滅霍亂弧菌 200,000/毫升，4 小時可殺滅同樣濃度弗氏痢菌，而對同樣濃度的傷寒沙門氏菌需要 24 小時；但傷寒桿菌濃度達到 500,000

0/毫升時，即使加入 20 毫克/升高錳酸鉀於 24 小時內亦不能達到徹底滅菌。

三、[氯化法]對飲水消毒的情形

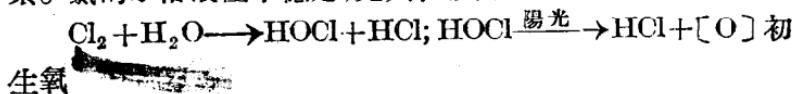
用漂白粉消毒公共飲水對制止傷寒病傳染工作上有很大的效果。所以氯及氯化合物消毒公共衛生飲水的方法可被廣泛採用。目前在蘇聯，我國以及許多別的國家裡都是採用氯化法來消毒飲水。

嚴格地說來，氯化法雖然還有一些地方不能令人滿意，但其殺菌力強，價格低廉且操作方面也比較簡便，因此目前氯化法在消毒飲水方面仍佔着重要的地位。如天津市公共衛生局在該市東郊一個門診所的統計資料中 1951 年（未作飲水消毒）當時急性腸胃傳染病患者有 207 名至 1953 年採用漂白粉消毒飲水後患病者祇發現 5 名。雖然患病率的減少不單純地由於飲水消毒的因素，但可知飲水消毒的重要性了。又據江西省南昌市郊區潮王洲不完全的統計資料中 1953 年飲水消毒後痢疾發病率比 1951 年降低了 30%，傷寒未發現過。

本節將綜合介紹一些有關氯化法對飲水消毒的基本原理及應用到實際工作的情形：

（一）氯及氯化合物的一般介紹：氯 (Cl; 原子量 = 35.46) 是一種黃綠色氣體，具有劇烈刺激性，它在常溫下僅 5—10 個大氣壓力即變成液體；液體氯的比重為 1.57。氯在 10°C 時於 1 升水中的溶解度為 10 克，20°C 時溶解度為 7.5 克，30°C 時祇能溶解 5 克。乾燥的氯活潑性很小，所以可裝在鋼筒內，便

於運送及利用。如果存在水氣時氯為一種最具活潑性的元素。氯的水溶液極不穩定，尤其在陽光下分解速度更加快。



氯本身具高度的毒性，操作時必須小心，以免受刺激或中毒，表1介紹空氣中含有不同濃度氯時，對人類毒性的情形。

表 1 氯的毒作用

1

	每百萬分(體積)空氣中，含氯的分數(ppm)
嗅到氯味時的最低濃度	3.5 左右
咽喉感到刺激及不舒服感覺	15
發生咳嗽現象	30
接觸30分鐘後，發生生命危險	40—60
急速發生死情形	1,000

液體氯係在3.5個大氣壓力下裝在鋼筒內，為棕黃色油狀液體，1分體積液體氯可以生成500分體積的氣體氯。液體氯在溫度很低時，與水結成氯的水化物晶體($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，所以冬天使用氯消毒水時由於生成此物能阻塞管子。

除了氯以外，氯的化合物如漂白粉、次氯酸鈣(俗稱漂粉精)、次氯酸鈉、氯胺、二氧化氯、清水龍($\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}_2$)及氯胺T(氯亞明T： $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaCl}$)等均可在不同情況下代替氯作為飲水消毒劑。

漂白粉係一成分較複雜的化合物，是這樣的一種化學成分： $3\text{CaClOClCa(OH)}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 。為了簡便起見我們都用 Ca(OCl)Cl 來代表漂白粉的分子式。商品漂白粉約含「有效氯」

28—35%。漂白粉在空氣中極易受光線及水氣影響而失去「有效氯」，即使空氣中的二氧化碳也能促使它分解。因此漂白粉應妥為封裝，放在陰暗和乾燥的地方。如果要分裝漂白粉就必須儲於封口的橡皮塞（或玻璃塞）棕色（或藍色）玻璃瓶內；白色的玻璃瓶光線易透入不宜採用。如果漂白粉的「有效氯」含量低於 15% 時，就不適宜於飲水消毒。

次氯酸鈣（漂粉精）代表式為 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ，它的製造過程比漂白粉複雜，價格較高。它的化學性質比漂白粉穩定，商品漂粉精含「有效氯」 60—70%。漂白粉及次氯酸鈣在飲水消毒時，一般常用 1—3% 的「有效氯」溶液。

清水龍係有機氯胺化合物，常製成片狀（每片重量約為 0.13 克左右約含 2 毫克「有效氯」），清水龍的消毒作用較無機性氯化合物要慢些，它在消毒飲水時 50% 的「有效氯」較難游離，所以它的用量以「有效氯」計應為漂白粉的一倍。清水龍宜於野外飲水消毒之用。氯胺 T 約含 11.5—13% 「有效氯」。
(23-26%)

（二）「有效氯」的意義：前面所介紹的各種氯化合物，每種均含有一定量的氯，但對飲水消毒的化學作用來說，在某些氯化合物內僅一部分的氯對消毒作用有關係，而其餘的另一部分氯却沒有消毒能力。同時，也有些氯化合物中全部的氯都有消毒能力。如拿漂白粉來看在它的 $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{OCl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ 代表式中有消毒能力的是 $-\text{OCl}$ 分子團，因為 OCl^- 與水的 H^+ 化合而成 HOCl ，此物具有強烈的殺菌能力（而 $-\text{Cl}$ 就沒有殺菌能力）。因此在氯化合物中，凡是某分子團中氯的價數 >-1 時，則該部分的氯能產生殺菌能力，故稱為「有效氯」。「有效氯」最初

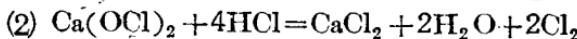
的意義是表示漂白粉中產生殺菌能力的有效成分，換句話說：「一定量的漂白粉與鹽酸作用後，所生成的氯，稱為「有效氯」。」實際上「有效氯」的意義已經有了發展，是用「有效氯」來表示氯化合物的氧化能力。所以某些氯化合物的「有效氯」含量是可能超出 100% Cl_2 的。

表 2 各種氯化合物的「實際氯」含量及「有效氯」含量

化 合 物	分 子 量	*產生當 量氯的分 子數	實際氯含 量(%)	有效氯含 量(%)
氯 Cl_2	71	Cl_2	100.0	100.0
漂白粉 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$	127	Cl_2	56.0	56.0
次氯酸鈉 NaOCl	74.5	Cl_2	47.7	95.4
次氯酸鈣 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	143	2Cl_2	49.6	99.2
一氯胺 NH_2Cl	51.5	Cl_2	69.0	138.0
二氯胺 NHCl_2	86	2Cl_2	82.5	165.0
次氯酸 HOCl	52.5	Cl_2	67.7	135.4

* 有人建議「有效氯」定義：一定量的氯化合物在理想情況下，與過量的鹽酸作用，所產生的 Cl_2 稱為「有效氯」。

[例如]：



以(1)漂白粉來說：

$$\begin{aligned} \text{「實際氯」含量(%)} &= \frac{2 \times \text{Cl} \times 100}{\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}} = \frac{2 \times 35.46 \times 100}{127} \\ &= 56.0 \end{aligned}$$

$$\text{「有效氯」含量(%)} = \frac{\text{Cl}_2 \times 100}{\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}} = \frac{70.91 \times 100}{127}$$

$$= 56.0$$

以(2)漂粉精來說：

$$\begin{aligned} \text{[實際氯]含量 (\%)} &= \frac{2 \times \text{Cl} \times 100}{\text{Ca(OCl)}_2} = \frac{2 \times 35.46 \times 100}{143} \\ &= 49.6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{[有效氯]含量 (\%)} &= \frac{2 \times \text{Cl}_2 \times 100}{\text{Ca(OCl)}_2} = \frac{2 \times 70.91 \times 100}{143} \\ &= 99.2 \end{aligned}$$

(三) 氯及氯化合物在水中的化學作用：氯溶解於水後立刻發生水解作用，生成次氯酸和鹽酸。



蘇聯學者 1936 年報告中指出氯與水接觸發生水解作用的速度很快，如果水的 $\text{pH} > 3.0$ 或水的含氯量低於 1,000 毫克/升時，則數秒鐘內即可完成。

事實上飲水消毒時，水的 pH 值決不會低於 3.0；含氯量也決不可能超出 1,000 毫克/升的，所以我們可以深信氯化法消毒飲水時，所有的氯都變成了次氯酸 (HOCl)。

1. 次氯酸在水中的化學反應：次氯酸是一種弱酸，在水中起電離作用如下：



次氯酸 次氯酸根

這個電離反應是 [可逆反應]，電離的情形完全根據下列公式來決定：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = K_1; \text{ 或寫成 } \frac{[\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

從上面的公式中，可以看出氯溶於水即變成 HOCl 及

OCl^- , 而二者存在的比例與水的 pH 值有密切關係(此外水的溫度也有關係, 但影響較小)。研究的結果證明 $\text{pH} < 5.0$ 時, 全部生成 HOCl ; $\text{pH} > 10.0$ 時, 差不多全部的 HOCl 游離成 OCl^- 。

表 3 氯(1毫克/升)在不同 pH 值與溫度下
生成 HOCl 及 OCl^- 的情形

pH 值	% HOCl		% OCl^-	
	0 °C	20°C	0 °C	20°C
4.0	100.0	100.0	0.00	0.00
5.0	100.0	99.7	0.00	0.3
6.0	98.2	96.8	0.8	3.2
7.0	83.3	75.2	16.7	24.8
8.0	32.2	23.2	67.8	76.8
9.0	4.5	2.9	95.5	97.1
10.0	0.5	0.3	99.5	99.7
11.0	0.05	0.03	99.95	99.97

至於氯化合物溶於水即游離成 OCl^- :



OCl^- 立刻與水中存在的 H^+ 化合成 HOCl :



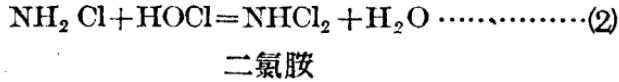
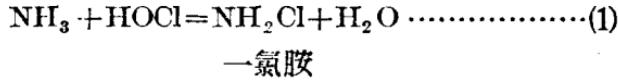
所以我們知道各種氯化合物進入水中後, 經過化學作用, 同樣地又產生了次氯酸。當然它們還會生成別的產物: 例如 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 及 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ 經水解後產生 Ca^+ 可與水中的 OH^- 化合成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以致造成了鹼性反應, 使水的 pH 值因而升高, 殺菌能力相對地受了影響。故二種不同的氯化合

物用於飲水消毒時，即使採用的劑量一樣，消毒時間也相同，但是由於造成的 pH 值不同，是不可能得到完全相等的殺菌能力的。

次氯酸的殺菌能力要比次氯酸根強得多，Butterfield 氏在 20°—25°C 以大腸桿菌做試驗，接觸 30 分鐘，次氯酸的殺菌力比次氯酸根強 80 倍。

氯化法作一般消毒飲水時是存在一些缺點的，在消毒完畢的水中往往產生氯味；如水中有微量酚類化合物時就可能產生成人不愉快的氯酚味（如藥房裡的那般氣味）；如水中存在矽藻及其他水生物消毒後，可能產生土味及其他不愉快氣味。但氯化法消毒時能夠使水中的鐵、錳等化合物氧化，使之們更好地沉澱出來，在這方面又能改進水質。

2. 各種氯胺的生成及其性質：次氯酸在水中極易與氨及其他氨基化合物化合成各種氯胺。各種氯胺經過水解作用後，仍具氧化性質，因此也有殺菌能力，但不及 HOCl 那般強有力，它的殺菌作用進行得較慢。天然水所含的各種氨基化合物往往極為複雜，生成氯胺的種類很多，每種氯胺的殺菌力是不相同的。如以氨為例，反應如下：



兩種氯胺的生成與水的 pH 值有很大關係；pH 值 > 8.5 時，絕大部分生成一氯胺；pH 值在 5.0—4.4 之間則絕大部分生成二氯胺，所以氯胺法對消毒的效率是根據水中一氯胺與二氯胺的比例來決定。又如水的 pH 值 < 4.4 時則產生三氯