

ClO₂ 和 Cl₂ 混合消毒剂对氯仿形成的影响

黄君礼¹, 唐玉兰¹, 王丽¹, 杨士林¹, 万丽葵², 施滨²(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 黑龙江省卫生防疫站, 哈尔滨 150006)

摘要:研究了 ClO₂ 和 Cl₂ 混合水溶液对黄腐酸、间苯二酚、间苯三酚和 3,5-甲苯二酚等 9 种 THMs 前驱物在 ClO₂/Cl₂ 各种配比、前驱物含量、反应 pH、反应时间和温度等不同条件下对氯仿形成的影响。结果表明,随着 ClO₂ 占混合消毒剂中质量分数的增加,形成氯仿量减少,在混合消毒剂中 ClO₂ 的质量分数为 25%、50%和 75% 时,CHCl₃ 生成量分别减少 55%~65%、70%~86%和 80%~93%;直到 ClO₂ 占 90%时,CHCl₃ 降低率才达到 95%~99%。欲较彻底地控制氯仿的生成,ClO₂ 的质量分数必须大于 90%。这为生产高纯 ClO₂ 发生器以及用高纯 ClO₂ 消毒的必要性提供了重要的科学依据。

关键词:二氧化氯;氯;混合消毒剂;氯仿;前驱物

中图分类号:TU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)02-06-0102

Influence of the Mixed Disinfectant of ClO₂ and Cl₂ on Formation of Chloroform

Huang Junli¹, Tan Yulan¹, Wang Li¹, Yang Shilin¹, Wan Liqun², Shi Bin²(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Heilongjiang Sanitation Prevention Station, Harbin 150006, China)

Abstract: The study on influence of mixed solution of ClO₂ and Cl₂ on formation of chloroform from 9 THMs precursors, such as fulvic acid (FA), resorcinol, phloroglucinol and cresorcinol etc. under conditions of different ClO₂/Cl₂ ratio, content of precursors, reaction pH, reaction time and reaction temperature etc. was studied. Results showed that as the mass percentage of ClO₂ in the mixed disinfectant was increased, the amount of chloroform formed was reduced; such as when mass percentages of ClO₂ were 25%, 50% and 75%, CHCl₃ formed reduced 55%~65%, 70%~86% and 80%~93% respectively; until ClO₂ was 90%, reduction of CHCl₃ reached 95%~99%. In order to control the formation of chloroform thoroughly, mass percentage of ClO₂ must be higher than 90%. This provided important scientific base for the necessity of using highly pure ClO₂ in disinfection and developing generator which produced high quality ClO₂.

Key words: chlorine dioxide; chlorine; mixed disinfectant; chloroform

目前,由于 ClO₂ 发生技术或发生方法的不同,有的 ClO₂ 发生器发生 ClO₂ 的同时有时还有一定的 Cl₂ 产生;或者在饮用水消毒中,先用 ClO₂ 预氧化,再用 Cl₂ 后消毒的方式,而导致水体中同时会有 ClO₂ 和 Cl₂ 的存在^[1];本文针对这种 ClO₂ 和 Cl₂ 混合消毒剂用于水体消毒,是否产生三卤甲烷 THMs 等人们关注的问题开展研究,并对研制和开发高纯 ClO₂ 发生器以及采用高纯 ClO₂ 消毒的必要性进行了系统地探讨和论证。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

GC-14B (CR-4A 数字处理机) 气相色谱仪

(日本岛津公司);PE8700 气相色谱仪(美国 PE 公司);pHS-3C 型酸度计(上海分析仪器厂);自制 ClO₂ 发生器发生 ClO₂,纯度 98%以上;氯:由 HCl 和 MnO₂ 制备;其它试剂均为分析纯。

1.2 研究方法

1.2.1 模拟水样

配制间苯二酚、间苯三酚、3,5-甲苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、间甲酚、对甲酚、对硝基二酚和黄腐酸(FA)等 9 种前驱物的模拟水样,其浓度为 1g/L,密封低温暗处保存,用时稀至需要浓度。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50178022)

作者简介:黄君礼(1938~),男,教授,博士生导师。

收稿日期:2002-05-11;修订日期:2002-07-03

1.2.2 水样中 CHCl_3 的测定

(1) 模拟水样与 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂溶液的反应 在 250 mL 具塞磨口瓶中,依次加入模拟水样、缓冲溶液和 ClO_2/Cl_2 混合水溶液,稀至 250 mL.盖上塞,用聚四氟乙烯生料带密封,避光反应一定时间后,投加 0.5 ~ 1 g/L 的抗坏血酸中止反应.取 100 mL 水样,按(2)色谱条件用溶剂萃取气相色谱法测定 CHCl_3 的生成量^[2,3].

(2) 气相色谱条件 检测器:电子扑获检测器, $\text{ECD}(\text{Ni}^{63})$;色谱柱:长 2 m 的玻璃柱或不锈钢柱;固定相:80 ~ 100 目的 GDX-103,使用前需在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下活化 1 ~ 2 d;温度:柱温 160 $^{\circ}\text{C}$,检测器 200 $^{\circ}\text{C}$,汽化室 200 $^{\circ}\text{C}$;载气:高纯氮 99.999 %,流速 45 mL/min;灵敏度:25,纸速 2 min,峰宽 2 s;最小峰面积:300 μV ;停止时间 5 min.

(3) 响应因子 F 的确定 将已纯化的蒸馏水,分别加入到 5 组(每组 2 个平行样)100 mL 容量瓶中,向其中分别加入 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ CHCl_3 标准溶液 0,10,20,30 和 40 μL ,用纯化蒸馏水稀释至刻度.然后加入 1 mL 正己烷:乙醚 1:1 混合溶剂(V/V),萃取 2 min,静止 2 min,待两相分层后,用微量注射器移取有机相 0.5 μL ,注入气相色谱中测定 CHCl_3 含量,数字处理机得出一系列响应因子 F_i 和峰高值 h_i ,以 h_i 为纵坐标,对应的标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线,当标准曲线相关系数 $R > 90\%$ 时,则 $F = (\sum F_i)/i$.

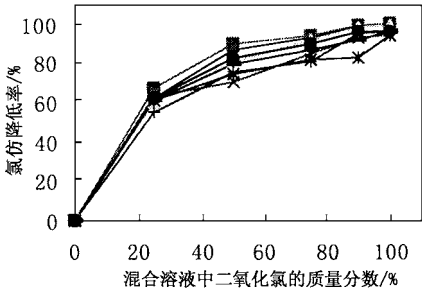
(4) CHCl_3 的测定 取 100 mL 水样放入 100 mL 容量瓶中,加 1.0 mL 1:1 正己烷:乙醚混合溶剂(V/V),萃取 2 min,接着按响应因子 F 的测定程序,求得 CHCl_3 含量. ClO_2 和 ClO_2 的测定采用连续碘量法测量^[4].

2 结果和讨论

2.1 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂对 CHCl_3 生成的影响

(1) ClO_2/Cl_2 不同投量的影响 表 1 说明,随着 ClO_2 质量分数增加, CHCl_3 生成量减少;例如,当用纯 Cl_2 处理时,间苯三酚生成 CHCl_3 量为 1009.7 $\mu\text{g}/\text{L}$; ClO_2/Cl_2 的质量分数分别为

50 %、90 % 和 100 % 时, CHCl_3 生成量分别为 135.3、10.9 和 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.另外,从 CHCl_3 降低规律看(见图 1),当 ClO_2 的质量分数占 25 %,50 % 和 75 % 时, CHCl_3 生成量分别减少 55 % ~ 65 %,70 % ~ 86 % 和 80 % ~ 93 %;直到 ClO_2 占 90 % 时, CHCl_3 降低率才达到 95 % ~ 99 %.这是由于 ClO_2 占主导地位时,优先与水中有机物反应,抑制了它们与 Cl_2 作用生成 CHCl_3 ;因此,欲彻底控制消毒水中 CHCl_3 的生成,必须采用高纯度的 ClO_2 .



(前驱物:5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;12 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.0$,反应 4 h)

◆ 间苯三酚; ■ 间苯二酚; ▲ 3,5-甲苯二酚; × 邻苯二酚;
* 对硝基酚; ● 对苯二酚; + 间甲苯酚; - 对甲苯酚

图 1 ClO_2/Cl_2 混合水溶液中 ClO_2 的质量分数对氯仿降低的影响

Fig.1 Influence of mass percentage of ClO_2 on reducing chloroform

(2) pH 值的影响 由表 2 可见(仅列出间苯三酚数据,其它略),随 pH 值增加, CHCl_3 生成量也增加,但 CHCl_3 降低率随 pH 值增加而略有减少趋势.这是由于在较高 pH(如 $\text{pH} > 9$) 时, ClO_2 发生歧化反应,氧化能力降低造成的.另外,还明显看到,在各种 pH 值下,90 % ClO_2 生成 CHCl_3 量明显低于 50 % 的 ClO_2 ,更远远小于纯 Cl_2 .

(3) 反应时间的影响 由图 2 可见(其中间苯二酚、3,5-甲苯二酚和 FA 等 8 种前驱物模拟水样数据略), CHCl_3 生成量随着反应时间的增加而增加,反应 20 h 后趋于稳定.同时,可明显看到, ClO_2 占 90 % 的混合水溶液具有很强的控制 CHCl_3 形成的能力.

(4) 反应温度的影响 由表 3 可见, CHCl_3 形

表 1 ClO₂/Cl₂ 不同投量对 CHCl₃ 生成影响¹⁾/μg·L⁻¹

Table 1 Influence of ClO ₂ /Cl ₂ dosage on CHCl ₃ formation/μg·L ⁻¹							
消毒剂	ClO ₂ /Cl ₂	0/20	5/15	10/10	15/5	18/2	20/0
	ClO ₂ / %	0	25	50	75	90	100
前驱物	间苯三酚	1009.7	351.5	135.37	0.21	0.9	2.5
	间苯二酚	853.7	282.3	89.8	57.8	7.9	0
	3,5-甲苯二酚	515.9	206.4	103.0	45.6	10.1	4.1
	间甲酚	31.9	14.4	7.8	6.3	1.6	1.2
	对甲酚	35.9	13.8	7.4	4.7	2.0	1.4
	邻苯二酚	31.4	11.7	9.4	5.0	2.3	2.0
	对苯二酚	39.0	14.9	7.0	3.9	1.6	1.3
	对硝基苯酚	58.5	23.0	14.0	10.8	4.2	3.5
消毒剂	ClO ₂ /Cl ₂	0/30	10/20	15/15	23/7	27/3	30/0
	ClO ₂ / %	0	33.3	50	76.7	90	100
前驱物	FA	73.9	22.3	17.2	6.9	1.1	0.3

1) 前驱物 :5 mg·L⁻¹ ,12 ℃ ,pH = 7 ,反应 4h

表 2 pH 值对 ClO₂/Cl₂ 混合消毒剂生成 CHCl₃ 的影响¹⁾

Table 2 Influence of pH value on chloroform formation by ClO ₂ /Cl ₂ mixture disinfectants		pH				
消毒剂	CHCl ₃					
		2	4	7	9	10
Cl ₂ (20 mg/L)	生成量/μg·L ⁻¹	105.0	460.5	497.6	545.8	637.5
ClO ₂ (占 50%)	生成量/μg·L ⁻¹	18.3	93.0	104.5	120.0	152.5
	降低率/ %	82.6	79.5	79.0	78.0	76.1
ClO ₂ (占 90%)	生成量/μg·L ⁻¹	1.1	5.9	8.9	10.9	13.6
	降低率/ %	98.95	98.7	98.2	98.0	97.8

1) 间苯三酚 :5.0 mg·L⁻¹ ,8 ℃ ,反应 4h

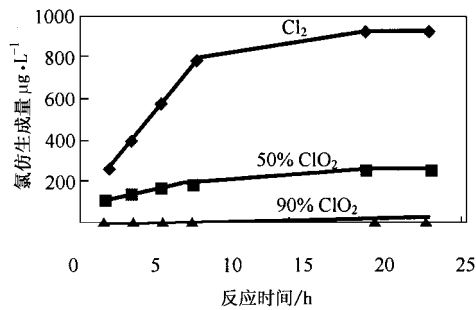


图 2 反应时间对 ClO₂/Cl₂ 混合消毒剂形成 CHCl₃ 的影响
(间苯三酚 :5.0 mg·L⁻¹ ;pH = 7.0 ;反应温度 :9 ℃)

Fig. 2 Influence of reaction time on chloroform formation by ClO₂/Cl₂ mixture disinfectants

成量随反应温度增加而增多 ;ClO₂ 含量占 50 % 的混合消毒剂与间苯三酚作用 ,降低了 CHCl₃ 生成量达 80 % 以上 ,但仍有相当数量(103.3 ~ 164.4μg·L⁻¹) 的 CHCl₃ 生成 ;ClO₂ 占 90 % 的混合消毒剂与间苯三酚作用 ,虽然随温度增加 ,CHCl₃ 生成量略有增加的趋势 ,但是 CHCl₃ 的

形成量(10.1 ~ 35.5μg·L⁻¹) 较小 .

应该指出 ,ClO₂ 占 90 % 的混合消毒剂生成 CHCl₃ 的量随着间苯三酚等前驱物的含量 .反应 pH 值 .反应时间和温度的增加而增加 ,而纯 ClO₂ 与前驱物作用生成 CHCl₃ 的量与这些因素无关 .这说明了只有高纯 ClO₂ 用于水体消毒才能防止 CHCl₃ 生成 .

表 3 反应温度对 ClO₂/Cl₂ 混合消毒剂形成 CHCl₃ 的影响¹⁾

Table 3 Influence of reaction temperature on chloroform formation by ClO ₂ /Cl ₂ mixture disinfectants		温度 / ℃			
消毒剂	CHCl ₃	10	20	25	30
纯 Cl ₂	生成量 /μg·L ⁻¹	566.1	900.2	949.7	939.4
50 % ClO ₂	生成量 /μg·L ⁻¹	103.6	121.6	152.2	164.4
	降低率 / %	81.7	86.5	84.0	82.5
90 % ClO ₂	生成量 /μg·L ⁻¹	10.1	13.6	22.5	35.5
	降低率 / %	98.2	98.5	97.6	96.2

1) 间苯三酚 :5.0 mg·L⁻¹ ;pH = 7 ;反应 4h

(5) 间苯三酚含量的影响 由图 3 可见 ,随着间苯三酚含量的增加 ,其 CHCl₃ 形成量也增加 ;其中纯 Cl₂ 溶液生成量增加十分显著 ,ClO₂ 占 50 % 的混合消毒剂溶液生成 CHCl₃ 也有明显增加 ;而 90 % 的 ClO₂ 溶液生成 CHCl₃ 增加得不十分明显 ,且生成量也较少 .间苯二酚 ,3,5-甲苯二酚 ,间甲酚 ,对甲酚 ,邻苯二酚和对苯二酚以及 FA 的试验结果也有类似结果(本文

数据略)。

2.2 低剂量 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂对 CHCl_3 形成的影响

(1) 低剂量 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂溶液的影响 为进一步验证前面的试验结果,并结合自来水厂消毒剂 实际投量,考察了低剂量 ClO_2/Cl_2 的混合消毒剂对 CHCl_3 生成的影响。由表 4 可见,低剂量 ClO_2/Cl_2 的混合消毒剂与间苯三酚和间苯二酚作用,随着 ClO_2 在混合剂中所占比例的增加, CHCl_3 生成量也有较大幅度的降低,但在 ClO_2 含量达到 80 % 以前, CHCl_3 生成量的降低幅度十分明显, ClO_2 含量达 90 % 以上时,才能基本控制 CHCl_3 的生成,这与前面的结果基本一致。

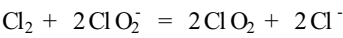
表 4 低剂量 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂对 CHCl_3 形成的影响¹⁾

Table 4 Influence of lower doses of ClO_2/Cl_2 mixture disinfectants on chloroform formation

消毒剂			间苯三酚		间苯二酚	
ClO_2/Cl_2	$\text{ClO}_2/\%$	$\text{Cl}_2/\%$	生成量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	降低率/ $\%$	生成量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	降低率/ $\%$
0/5.0	0	100	253.3	0	235.5	0
1.5/3.5	30	70	88.7	65.0	89.1	62.2
2.5/2.5	50	50	39.5	84.4	33.5	85.6
3.5/1.5	70	30	25.1	90.1	23.1	90.2
4.0/1.0	80	20	12.3	95.1	9.5	96.0
4.5/0.5	90	10	4.2	98.3	3.6	98.5
5.0/0	100	0	2.3	99.1	1.3	99.4

1) 前驱物: $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, 室温下避光反应 4h

ClO_2 的互相转化 由表 5 低剂量混合消毒剂中 ClO_2 、 Cl_2 和 ClO_2^- 的转化可见,形成的 ClO_2^- 随混合液中 ClO_2 的含量增加而增加,其中混合消毒剂中形成 ClO_2^- 的量($0.63\sim2.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)均低于纯 ClO_2 中的 ClO_2^- 值($3.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);而且,混合消毒剂中剩余 ClO_2 的量($0.65\sim1.13\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)均大于纯 ClO_2 中剩余量($0.53\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),同时,随 ClO_2 余量的增加,剩余 Cl_2 的量也减少,这似乎表明 Cl_2 除与前驱物作用生成了 CHCl_3 等有机卤代物外,还与形成的 ClO_2^- 发生了反应生成 ClO_2 :



Anat Katz 等^[6]也研究了等量 ClO_2 和 Cl_2 ,同时与市政污水处理厂的出水作用 30、60 和 120 min 后用电流滴定法测定了水中剩余 ClO_2 、 Cl_2

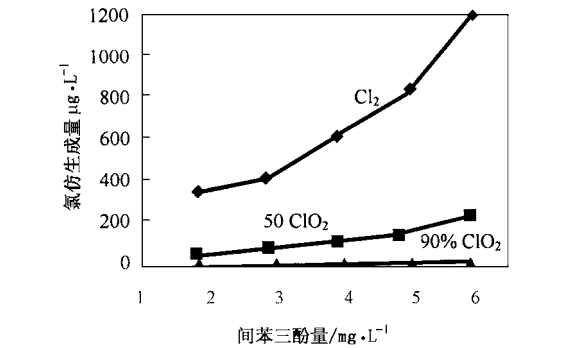


图 3 间苯三酚含量对 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂形成 CHCl_3 的影响
(反应温度: $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间: 4h, $\text{pH}=7.0$)

Fig. 3 Influence of phloroglucinol on chloroform formation
by ClO_2/Cl_2 mixture disinfectants

(2) ClO_2/Cl_2 混合消毒剂中 ClO_2 、 Cl_2 和

和 ClO_2^- 的量。例如:开始投加 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ClO}_2$ 和 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cl}_2$ 时,没有测出剩余 ClO_2 ,但 ClO_2^- 浓度明显增加;在大于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ClO}_2$ 和 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cl}_2$ 时,在所有时间间隔内均测出一个稳定 ClO_2^- 的量,其中,最低 ClO_2^- 剩余量在 30 min,而最高的则在 120 min;而形成的 ClO_2^- 正好与此相反,这似乎暗示 Cl_2 与 ClO_2^- 反应形成了 ClO_2 。但是投加 ClO_2 和 Cl_2 均为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同接触时间剩余 ClO_2 的量相同,因此,有关低剂量 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂形成 ClO_2^- 的规律还有待进一步研究。然而,低剂量 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂形成了 CHCl_3 等有机卤代物已是不争的事实。

2.3 ClO_2 、 Cl_2 以及 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂形成 CHCl_3 反应历程

苯三酚、间苯二酚、苯酚、2,4 和 3,5-二羟基苯甲酸、1,3-二羟基萘、2,5 和 3,5-二甲基苯酚、2,5-甲基二酚、1,2 和 1,3-环己二酮、2,4,6-三羟基苯甲酸、邻、间和对苯二酚、间甲基和对甲基苯酚、对硝基和邻硝基苯酚、邻氯和对氯苯酚以及 2,6 和 2,4-二氯苯酚、五氯酚等的反应中,都生成了大量 CHCl_3 ,少者几十 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,多者几千 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (如间苯三酚、间苯二酚、1,3-二羟基萘、2,4 和 3,5-二羟基苯甲酸、1,3-环己二酮和 2,4,6-三羟基苯甲酸等)^[9].由此可见, Cl_2 与水中 FA 及其模拟化合物的反应主要是氯取代、加成反应为主,生成大量 CHCl_3 和其它卤代有机物.

(3) ClO_2/Cl_2 混合消毒剂与 FA 等前驱物质的反应 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂与 2,4-二羟基苯甲酸和间苯二酚反应,首先在 ClO_2 作用下产生邻羟基对苯醌,然后在 ClO_2 和 OCl^- 作用下生成 3-氯-2-羟基对苯醌并转化成 3,3-二氯-2-偕羟基对苯醌(2 个羟基 OH 取代在同一碳原子上称为偕),最后在 OCl^- 作用下经过进一步氯化、开环、脱羧而形成 CHCl_3 ^[1].

ClO_2/Cl_2 混合消毒剂与 FA 以及其他前驱物质(如间苯三酚、2,4 和 3,5-二羟基苯甲酸、2,4,6-三羟基苯甲酸、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸(丁香酸)、3,5-甲苯二酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、对苯二酚和对硝基苯酚等反应都生成了 CHCl_3 ,且比纯 ClO_2 处理产生的 CHCl_3 要多,比纯 Cl_2 处理的要少(见表 6),但文献[8]作者认为 ClO_2/Cl_2 混

合消毒剂处理 $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4,6-三羟基苯甲酸和 $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁香酸时,形成的 CHCl_3 量比纯 Cl_2 还多,值得研究.

3 小结

(1) 纯 ClO_2 水溶液与水中 FA 及其模拟化合物间苯三酚、邻苯二酚、对苯二酚和对硝基酚等反应,几乎不生成氯仿,而 Cl_2 却生成了大量氯仿.

(2) ClO_2/Cl_2 混合消毒剂对 FA 及其上述 8 种模拟化合物形成氯仿的影响研究进一步证明:随着 ClO_2 占混合消毒剂中质量分数的增加,氯仿的形成量逐渐减少.

(3) ClO_2 是控制 CHCl_3 生成的优良消毒剂之一,欲较好地控制 CHCl_3 的形成, ClO_2 的质量分数在混合消毒剂中必须大于 90%,否则仍有大量的氯仿生成.

参考文献:

1 黄君礼著. 新型水处理剂——二氧化氯技术及其应用. 北京:化学工业出版社,2002.

2 黄君礼,范启祥,寇广中,刘春光. 溶剂萃取气相色谱法测定水中的卤仿. 黑龙江化工,1985,4:1~6.

3 黄君礼. 水中三卤甲烷的测定方法. 环境科学丛刊,1987,8(1):44~54.

4 黄君礼编著. 二氧化氯分析技术. 北京:中国环境科学出版社,2000.

5 黄君礼,曹亚风,王学风. 二氧化氯对氯仿形成的影响. 环境化学,1994,13(5):466~473.

6 Katz A, Narkis N, Orshansky F, Friedland E, Kott Y. Disinfection of effluent by combinations of equal doses of chlorine dioxide and chlorine added simultaneously over varying contact time. Water Research, 1994, 28(10):2133~2138.

7 黄君礼. 氯化黄腐酸形成氯仿的反应历程. 环境化学,1991,10(6):1~11.

8 Lin S, Liukkonen R J, Thom R E, Bastian J G, Lukasewycz M T, Carlson R M. Increased chloroform production from model components of aquatic humus and mixtures of chlorine dioxide / chlorine. Environ. Sci. Technol., 1984, 18, 932~935.

9 黄君礼,寇广中,杨宾生. 水中腐殖酸等前驱物质对卤仿形成的影响. 环境化学,1987,6(5):21~26.

表 6 ClO_2 、 Cl_2 和 ClO_2/Cl_2 混合消毒剂形成 CHCl_3 对比¹⁾
Table 6 The comparison of chloroform formation between the ClO_2 、 Cl_2 and ClO_2/Cl_2 mixture disinfectants

前驱物 ($5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	形成 $\text{CHCl}_3/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
	Cl_2	ClO_2	ClO_2/Cl_2
	($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
间苯三酚	1009.7	<0.1	135.3
间苯二酚	853.7	5.0	89.8
3,5-甲苯二酚	515.9	4.6	103.0

1) pH=7.0, 反应 4h, 温度 10℃