

溴酸根在紫外和氯消毒联用工艺中的形成

黄鑫¹, 高乃云², 丁国际¹, 卢宁³

- (1. 上海大学环境与化学工程学院环境工程系, 上海 200444;
2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
3. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082)

摘要:以 $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}^- - \text{Cl}_2/\text{NH}_2\text{Cl}/\text{ClO}_2$ 为研究对象, 考查 UV 作用下 BrO_3^- 产生的情况。结果表明: 原水和去离子水背景下, Cl_2/UVC 联用可以氧化部分的 Br^- 生成 BrO_3^- ; NH_3 可以有效的抑制 BrO_3^- 生成, 并且 $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{UVC}$ 作用时不生成 BrO_3^- ; ClO_2/UV 体系产生溴酸根能力明显弱于 Cl_2/UV ; ClO_2/UVC 产生 BrO_3^- 的量高于 ClO_2/UVA 。酸性条件同时促进 BrO_3^- 的产生和 ClO_2 的分解, 碱性条件正好相反。

关键词: 溴酸根; 紫外; 氯; 氯胺; 二氧化氯

中图分类号: TU991.25 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)06-0132-05

Formation of Bromate in UV/ Cl_2 , UV/ NH_2Cl and UV/ ClO_2 Combining Processes

HUANG Xin, GAO Nai-yun, DING Guo-ji, LU Ning

- (1. School of Environment and Chemical Engineering; Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China;
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China;
3. Shanghai Engineering Research Center of Urban Water Resources, Shanghai 200082)

Abstract: The effect of UV irradiation on bromate (BrO_3^-) formation is investigated in $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}^- - \text{Cl}_2/\text{NH}_2\text{Cl}/\text{ClO}_2$ systems. It is found that partial bromide ion was oxidized to BrO_3^- by Cl_2/UVC . NH_3 can inhibit the forming of bromate effectively, and no production of bromate is observed by $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{UVC}$. The bromate formation capability of ClO_2/UV system is weaker than that of the Cl_2/UV . Furthermore, the amount of bromate produced in ClO_2/UVC is larger than that in ClO_2/UVA . Both the formation of bromate and the decomposition of chlorine dioxide are improved in acidic conditions, whereas alkaline conditions lead to reverse effects.

Key words: bromate; UV light; chlorine; chloramines; chlorine dioxide

溴酸根(BrO_3^-)离子具有遗传毒性和致癌性, 被世界卫生组织列为 2B 类可疑致癌物^[1]。中国饮用水标准中的限值是 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ (《生活饮用水卫生标准(GB 5749—2006)》)。 BrO_3^- 在水体环境中较稳定, 即便达到煮沸温度也不能分解。一旦形成后现有净

水工艺很难有效去除^[2]。

除了工业污染的特例, 天然水体中 BrO_3^- 含量很少。供水过程中最主要的来源是含溴离子原水在臭氧及其高级氧化过程中的形成。使用臭氧消毒的瓶装水也含有一定浓度的溴酸根, 视溴离子浓度和

收稿日期: 2010-04-19

基金项目: 国家科技重大专项资助(2008ZX07421-002); 国家自然科学基金(50908138); 上海市重点学科(第三期)项目(S30109)

作者简介: 黄鑫(1980-), 男, 博士, 主要从事水处理理论与技术研究, (E-mail) huangxin_china@163.com。
高乃云(联系人), 女, 博士, 教授, (E-mail) gaonaiyun@sina.com。

臭氧投加剂量而定^[3]。据报道,在氯化海水过程中生成了相当数量的溴酸根,且阳光对于该过程中溴酸根离子的含量有显著的影响^[4]。前期实验表明,纯水体系中溴离子初始浓度 100 $\mu\text{g/L}$,在常规氯消毒(避光)剂量下并不会产生超标的溴酸根离子^[5]。在前期研究基础上,该文进一步考查 UV 辐照氯系消毒溶液(氯,氯胺和二氧化氯)时溴离子减少和溴酸根形成的变化过程。

1 材料与方法

1.1 UV 辐照实验

实验使用自制平行光束测试仪(城市给排水紫外线消毒设备,GB/T 19837-2005),该装置将紫外灯管安装在封闭圆柱体内,筒体底部中央开口,下方接圆管,以达到产生平行紫外线的目的。管下一定高度放置玻璃培养皿,内盛 45 mL 测试溶液,磁力转子稍微搅拌以达到混合效果(图 1)。测试溶液按照需要在原水或去离子水中加入一定浓度的 NaOCl, NH_2Cl 或 ClO_2 ,同时加入溴离子。去离子水中含 2.5 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH=7.2~7.6)以控制 pH 变化。

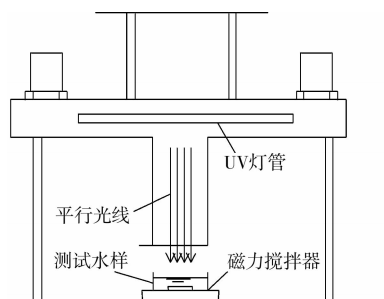


图 1 紫外光照装置示意图

紫外灯管购自上海金光特种光源有限公司, UVA(黑光灯)主波长 360 nm,功率 12 W, UVC 主波长 254 nm,功率 12 W。

1.2 试剂与原水水质

实验中所用试剂均为分析纯。使用 Milli-Q 去离子水,电导率小于 1 $\mu\text{S/cm}$, pH 在 6.3~6.5 左右。NaOCl 溶液使用前测定其中溴酸根的背景值。 ClO_2 自配,采用 NaClO_2 、HAc 和 NaAc 混合,纯度 >90%^[6]。 NH_2Cl 的配制:按照质量浓度比 $\text{Cl}_2:\text{N}=4:1$ 混合 NaOCl 溶液和 NH_4Cl 溶液, pH >9 常温下暗处静置 30 min。原水取自某长江水源水厂沉淀池出水(2007 年 2 月), 0.45 μm 滤膜过滤后各水质参数见表 1。

1.3 分析方法

紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂)测定玻

璃皿中心点 254 nm 和 360 nm 光强。使用上海雷磁 pHS-3C 精密 pH 计测量溶液 pH。总氯的测定采用 DPD 法,使用哈希公司的便携式余氯仪(HACH Pocket Colorimeter)。二氧化氯浓度测定采用五步碘量法。

表 1 某长江水源水厂沉淀池水质

| 原水水质 | |
|--|------|
| DO / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 6.0 |
| pH | 7.34 |
| 高锰酸钾指数 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 1.2 |
| TOC / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 1.7 |
| Br / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 76.3 |
| Cl / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 80.1 |
| $\text{NH}_3\text{-N}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0.03 |

各种阴离子的分析在戴安公司 ICS-1000 离子色谱仪上进行(恒温电导检测器, Ion Pac AS19 大容量阴离子分析柱)。溴酸根和溴离子在 0.005~10 mg/L 浓度范围内线性良好,溴酸根离子的可靠检测限为 1.5 $\mu\text{g/L}$,线性相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

采用拟一级反应动力学方程拟合总氯在光辐照下的分解:

$$-dc/dt = k_{\text{obs}} \cdot c$$

2 结果与讨论

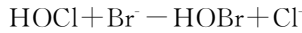
2.1 UVC 和 Cl_2 , NH_2Cl 联用生成 BrO_3^- 的效果

长江原水背景下, 5 mg/L 的氯和氯胺(以总氯计)在 UVC 作用下的分解可用拟一级反应速率方程较好的拟合,其中氯胺的分解稍低于自由氯(图 2(a)),这和文献报道一致^[7]。Ormezi 使用 UVC 分解 1~5 mg/L 的氯和氯胺,发现前者可用零级和一级反应拟合,后者只可用一级反应拟合,氯胺的分解速率要慢于自由氯^[7]。事实上,自由氯在 UVC 照射下促成一系列复杂的光化学反应,产生 $\text{Cl} \cdot$ 、 $\text{OH} \cdot$ 、 ClO_2^- 等中间产物;而氯胺的分解更为复杂,最终产物包括 Cl^- 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 等^[8-9]。

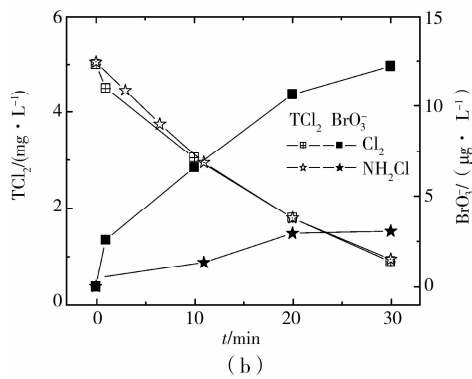
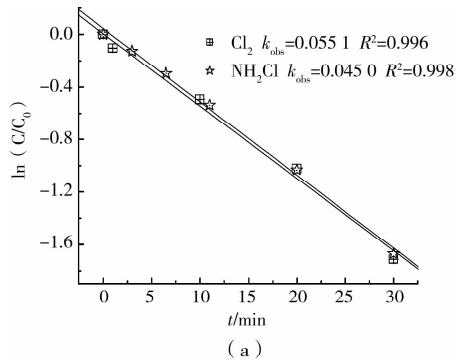
随着 UVC 辐照时间的增加,溴酸根离子的量逐渐增加,30 min 达到 10 $\mu\text{g/L}$ 以上。而将自由氯改为氯胺时,溴酸根的生成量较少,30 min 后在 3 $\mu\text{g/L}$ 左右。推测氯胺和 UVC 联合作用不能将 Br 氧化成 BrO_3^- ,实验中生成 3.08 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^- 可能是氯胺溶液中少量游离氯所致。

空白实验表明,紫外辐照 90 min 原水溶液,溴离子浓度基本不变。UVC/ Cl_2 与 UVC/ NH_2Cl 二者生成溴酸盐性能的差异或可用次溴酸生成与否进行解释。次溴酸是氧化反应链中生成溴酸盐的重要中间产物。原水偏碱性时(pH=7.34),自由氯可迅速将溴离子氧化为次溴酸($\text{pK}_a=8.69$)^[11]。 BrO 溶

液碱性条件下经 UVC 照射可分解成 BrO_3^- 和 Br^- ，二者比例大约是 1 : 4^[10]。图 2(b) 中自由氯和 UV 联用时按最终的生成量计算 BrO_3^- 和 Br^- 比值约为 1 : 5，较为接近。而氯氨几乎不能氧化溴离子。



$$k_1 = 141 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \quad (1)$$



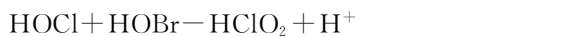
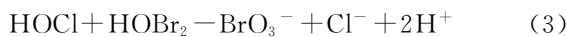
$c_0(\text{TCl}_2) = 5.00 \text{ mg/L}$, $c_0(\text{Br}^-) = 76.30 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7.41 \sim 7.34$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

图 2 UVC 和 Cl_2 、 NH_2Cl 联用处理含溴长江原水

遮光预实验显示, 5 mg/L 的氯和氯胺在长江水中的半衰期大约为 1 d。避光条件下, 碱性溶液中次氯酸和次溴酸混合溶液中缓慢发生交叉氧化反应 (cross-oxidation), 产物为溴酸根和氯酸根。



$$k_2 = 0.008 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \quad (2)$$



$$k_4 = 0.065 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \quad (4)$$

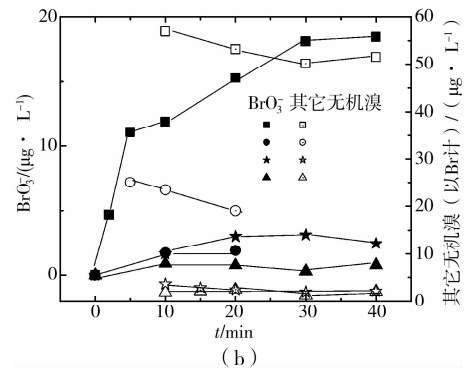
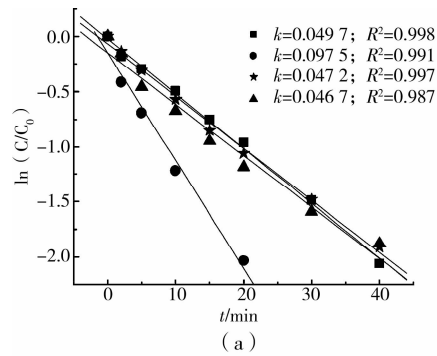


但上述反应的速率常数比较小, 前期的实验也表明需要数日才能观测到一定浓度的溴酸根 ($< 10 \mu\text{g/L}$)^[5]。而 UV 照射实验只有短短几十分钟, 因此这种自氧化现象不大可能是溶液中溴酸根生成的主要原因。

2.2 NH_3 对 UVC/ Cl_2 联用生成 BrO_3^- 的抑制作用

图 3(a) 可见, 去离子水背景下自由氯和化合氯的分解仍可用拟一级反应速率方程较好的拟合。自由氯的分解速度要稍高于化合氯 ($\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$ 的

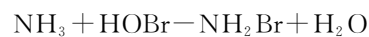
2 条曲线)。以上 2 点和原水实验 (图 2(a)) 的结论一致。 $\text{Cl}_2 : \text{N} = 10 : 1$ 溶液中的总氯分解速度高于其它 3 条曲线。这是由于此条件处于加氯曲线的“折点”附近, 此时氯氧化氨生成氮气, 消耗了一部分氯。而 $\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$ 的溶液中氯和氨生成氯胺, 所以总氯消耗少。



■□: $\text{N}-\text{NH}_3 = 0 \text{ mg/L}$; ▲△: $\text{N}-\text{NH}_3 = 1.2 \text{ mg/L}$ ($\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$, 先加氯后加氨); ★☆: $\text{N}-\text{NH}_3 = 1.2 \text{ mg/L}$ ($\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$, 先加氨后加氨); ●○: $\text{N}-\text{NH}_3 = 0.5 \text{ mg/L}$ ($\text{Cl}_2 : \text{N} = 10 : 1$); $c_0(\text{Cl}_2) = 4.6 \sim 5.1 \text{ mg/L}$, $c_0(\text{Br}^-) = 80.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 8.01 \sim 7.54$, $T = 18 \pm 1^\circ\text{C}$

图 3 NH_3 对于 UVC/ Cl_2 过程中氯分解和溴酸根生成的影响

由于去离子水中不存在有机溴, 可通过溴元素平衡估算其它价态的溴物质 (推测主要以可被硫代硫酸钠还原的 HOBr 为主)。实验中 NH_3 对 BrO_3^- 的抑制作用明显 (图 2(b))。 $\text{N}-\text{NH}_3 \geq 0.5 \text{ mg/L}$ ($\text{Cl}_2 : \text{N} \leq 10 : 1$) 时 BrO_3^- 保持在 $3.5 \mu\text{g/L}$ 以下。而不加氨至实验末产生了 $\text{BrO}_3^- 18.5 \mu\text{g/L}$ 。图 3(b) 还表明增加氨投量减小了中间价态溴元素。无氨时, 中间态溴维持 $\geq 50 \mu\text{g/L}$; 加入 0.5 mg/L 左右氨, 中间态溴在 $20 \sim 25 \mu\text{g/L}$ 之间, 加入 1.2 mg/L 氨, 中间态溴则基本没有。氨和次溴酸可迅速反应^[12]。



$$k_6 = 8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \quad (6)$$

UVC 作用下水中溴胺化合物可能快速分解生成含氮副产物和 Br^- 。实验中也发现溶液中溴离子的回收率很高 ($\geq 90\%$), 且未观察到明显含量的中

间态溴。所以氨浓度越高,中间态溴浓度越低。另外, NH_3 在 UVC 作用下可以迅速的被氧化成 NO_2^- 和 NO_3^- 。与 BrO_3^- 共存时 NH_3 的光氧化过程可以大幅度加速 BrO_3^- 的光降解,可能是因为 NH_3 光氧化时产生和转移了水合电子^[13]。实验中 $M(\text{NH}_3 : \text{Br}) \approx 30 \sim 70 : 1$, 生成的 BrO_3^- 可以迅速的被 UV 还原。

比较先加 NH_3 后加 Cl_2 和先加 Cl_2 后加 NH_3 2 种顺序,二者总氯的分解速率几乎一致, pH 和温度的变化范围也几乎一致。溴酸根的生成量前者要稍微高于后者(图 3(b))。这可从几个反应的快慢程度加以解释。



$$k_7 = 5.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1} \quad (7)$$

对于先加 NH_3 后加 Cl_2 , 由于事先溶液中已存在溴离子,因此相当于反应 1 和 7 之间的竞争,因为 $k_7 \gg k_1$, 氨基本和次氯酸反应完全,溶液实际上是氯氨-溴离子共存体系。产生 $3.1 \mu\text{g/L}$ 的 BrO_3^- 可能是残余的自由氯起了作用。对于先加 Cl_2 后加 NH_3 , 是反应 6 和 7 的竞争, $k_6 > k_7$, HOBr 基本反应完全。因此 BrO_3^- 生成量几乎测不出。

2.3 UVC、UVA 和 ClO_2 联用生成 BrO_3^- 的效果

同 Cl_2 相比, ClO_2/UV 作用氧化 Br^- 成 BrO_3^- 要困难的多。图 4 反映了 2 种不同波长的 UV 光照下 $\text{ClO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{Br}^-$ 体系的变化(去离子水背景)。尽管使用的 UVA 辐照能量约是 UVC 的一半,但是消耗的 ClO_2 反而更多。因为 ClO_2 在紫外区的最大吸收波长在 360 nm 左右 ($\epsilon_{360} = 1230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 刚好处于 UVA 灯管的最大波长处,所以 UVA 照射下 ClO_2 的分解要快于 UVC^[13]。 BrO_3^- 的生成量则正好相反, UVC 的作用强于 UVA, 并且 pH 酸性条件下差别更加明显。 pH 2.87 和 4.81 时, 2 种光辐照下 ClO_2 的消耗量相近, 但溴酸根产生量有较大差距。

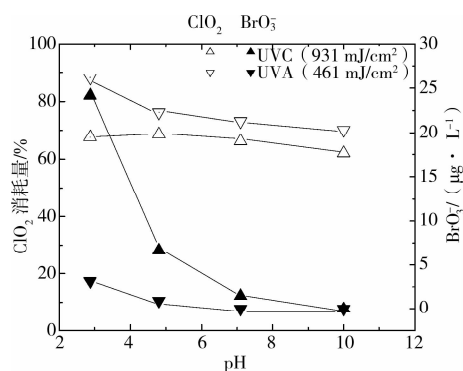


图 4 UVC、UVA 和 ClO_2 联用处理溴离子溶液

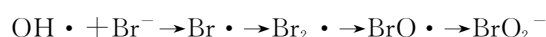
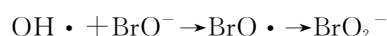
实验中酸性条件下溶液中除 Br^- 和 BrO_3^- 还存在其它形态的溴(因数据较少,未在图中标明),但中

性和碱性时基本没有。因为 pH 为 7 时,水体中 ClO_2 氧化还原电位 $\varphi = 0.95 \text{ V}$, 不能氧化 Br^- 成 HOBr ($k \leq 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)。二氧化氯在酸性条件下消毒能力提高^[14]。推测可能氧化还原电位的提高导致生成了一定浓度的 HOBr , HOBr 在 UVC 作用下发生歧化反应产生 BrO_3^- 。另外, UVA 辐照产生溴酸根的量不高,可能与光能量有关,因为 HOBr 在 270~360 nm 之间随波长减少摩尔吸光系数大幅度增加,在 360 nm 时吸收最小^[13]。

pH=2~10 时二氧化氯在水溶液中以分子形式存在,当 pH>9 时,二氧化氯发生缓慢水解。UV 照射下二氧化氯分解的最终产物是 ClO_3^- 、 H^+ 、 ClO^- , 因此 pH 偏酸性使得二氧化氯更不易光解。二氧化氯消毒的作用是产生了电子转移。如前所述,因为充当了电子转移的媒介, Br^- 可以使 ClO_2 的分解链式反应继续而不需要 UV 光辐照^[15]。因此,可以推测充当了电子转移媒介的溴元素,其自身的光氧化和歧化反应也得到了抑制,从而无法生成高价态的溴酸根。

2.4 光分解产物的作用

探究氯和二氧化氯在光解产生溴酸根能力上的区别,除了后者难氧化 Br^- 成 HOBr 外,不同的光解氧化产物(secondary oxidants)可能也是重要的影响因素。氯在 UVC 作用下可以分解为一系列自由基包括 $\text{Cl} \cdot$ 和 $\text{OH} \cdot$ 。而羟基自由基可以参与促进整个反应链的进行^[16]。



液相中二氧化氯光分解物质也包括原子氧和原子氯,但羟基自由基可能很少。上述物质在溶液中的浓度和存在时间是影响溴酸根生成的重要因素。

Emmert 使用中压 UV 灯管(多波长)辐照含溴离子的 ClO_2 水溶液,发现少部分溴离子转化成溴酸根。但有关 pH 的结论和本文不一致:转化率在中性时最低,碱性和酸性都有助于生成^[17]。不同波长 UV 对于氯系消毒剂的影响是不同的。200~400 nm 内, NH_2Cl 在波长 250 nm 左右具有最大摩尔吸光系数 ($\epsilon \approx 420 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 此后随波长增加急剧降低,到 320 nm 时基本降为零; OCl^- 在 290 nm 附近具有最大摩尔吸光系数 ($\epsilon \approx 250 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而 HOCl 在 240 nm 附近 ($\epsilon \approx 80 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。由于 HOCl/OCl^- 的 $\text{pK}_a = 7.5$, 考虑二者在溶液中所占的比例和吸光系数的高低,当 pH 为 7~8 时,自由氯溶液的摩尔吸光系数在 240 nm 和 290 nm 分别具有一小一大 2 个峰值^[17]。然而本实验中 NH_2Cl 的分解速度还慢于 Cl_2 , 这可能是因为 Cl_2 光分解产物 $\text{Cl} \cdot$ 与 Cl_2 发生反应,加快了氯的分解。也有研究

表明, Br^- 存在时, 可以与 ClO_2 发生光敏链式反应, 使得关闭光照后, 反应仍可以继续。这些都说明, 不同波长 UV 辐照下氯消毒剂的光解产物的组成可能有所变化。这使得波长的影响较为复杂。相关机理还有待进一步的研究。

3 结论

1) 实验条件下, 原水和去离子水背景下自由氯和氯胺在 UVC 下的分解可用拟一级反应速率方程拟合 ($R^2 \geq 0.98$)。

2) Cl_2/UVC 联合作用可以氧化部分溴离子生成溴酸根离子, 实验条件下原水中产生 $12.2 \mu\text{g/L}$, 去离子水中为 $18.5 \mu\text{g/L}$ 。

3) 0.5 mg/L 以上的 NH_3 可以有效的抑制 BrO_3^- 生成。氯和氨的投加先后顺序对结果无明显影响。 $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{UVC}$ 作用 Br^- 时几乎不生成 BrO_3^- 。

3) ClO_2/UVC 产生 BrO_3^- 的量高于 ClO_2/UVA 。酸性条件同时促进 BrO_3^- 的产生和 ClO_2 的分解。

参考文献:

- [1] YAMAGUCHI T, WEI M, HAGIHARA N, et al. Lack of mutagenic and toxic effects of low dose potassium bromate on kidneys in the big blue rat[J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2008, 29(1):1-11.
- [2] BUTLER R, GODLEYN A, LYTTON L, et al. Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005, 35(3): 193-217.
- [3] LIU Y J, MOU S F. Determination of bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water with chromatographic methods [J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1253-1258.
- [4] MACALADY D L, CARPENTER J H, MOORE C A. Sunlight-induced bromate formation in chlorinated seawater[J]. Science, 1977, 195(4284): 1335-1337.
- [5] HUANG X, GAO N Y, DENG Y. Bromate ions formation in dark chlorination and ultraviolet (UV)/chlorination processes for bromide-containing water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(2): 246-251.
- [6] 赵明刚, 郝爱友. 稳定性二氧化氯的制备方法[J]. 化学通报, 2004, 67(6): 1-4.
ZHAO MING-GANG, HAO AI-YOU. The preparation of stable chlorine dioxide[J]. Chemical Letters, 2004, 67(6): 1-4.
- [7] ORMECI B, DUCOSTE J J, LINDEN K G. UV disinfection of chlorinated water: impact on chlorine concentration and UV dose delivery [J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2005, 54(3):189-199.
- [8] YANG F, DANIEL W S, JAMES R B. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl^-) with 254 nm ultraviolet light [J]. J. Environmental Engineering and Science, 2007, 6(3): 277-284.
- [9] MICHAEL J WATTS, KARL G LINDEN. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water[J]. Water Research, 2007, 41(13):2871-2878.
- [10] SCAICANO J C, KIZYWINSKI B M, CALABRESE S G. Laser flash photolysis determination of absolute rate constants for reactions of bromine atoms in solution [J]. J. American Chemical Society, 1993, 115(18): 8340-8344.
- [11] KRISTINAL, GALLARD H, JOLL C. The formation of halogen-specific TOX from chlorination and chloramination of natural organic matter isolates[J]. Water Research, 2009, 43(17): 4177-4186.
- [12] DEBORDEA M, GUNTEN U V. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: A critical review [J]. Water Research, 2008, 42(1):13-51.
- [13] PHILLIP N H, GRTEN E, DIYAMANDOLU E. Transformation of bromine species during decomposition of bromate under UV light from low pressure mercury vapor lamps[J]. Ozone Science & Engineering, 2006, 28(4): 217-228.
- [14] 黄君礼. 新型水处理剂—二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] WILLIAM J COOPER, ADAM C JONES, ROBERT F WHITEHEAD et al. Sunlight-induced photochemical decay of oxidants in natural waters: Implications in ballast water treatment [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(10): 3728-3733.
- [16] MIZUNO T, TSUNO H, YAMADA H. A simple model to predict formation of bromate ion and hypobromous acid/hypobromite ion through hydroxyl radical pathway during ozonation[J]. Ozone Science & Engineering, 2007, 29(1): 3-11.
- [17] EMMERT G L. Chemical aspects of water treatment part 1: Chemical characterization of oxidants present in liquors following electrolysis of brine, part 2: Bromate ion formation and removal in water treatment [D]. Miami: Miami University, 1999:167-172.

(编辑 胡英奎)