

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—20XX

水处理剂 一元二氧化氯发生剂

Water treatment chemicals—Unitary chlorine dioxide generating agent

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC63/SC5）归口。

本文件起草单位：四川齐力绿源水处理科技有限公司、东北大学、中创新海（天津）认证服务有限公司、开封恩科生物科技有限公司、深圳市长隆科技有限公司、河北科技大学、浙江绿野净水剂科技股份有限公司、山东华实药业有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：穆超银、吴明松、李琳、杨传恩、仇浩、蒲丽、翟朋达、潘耀晶、靳晓霞、陈小平、王爱、邵宏谦。

水处理剂 一元二氧化氯发生剂

警告：使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了水处理剂一元二氧化氯发生剂的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本文件适用于工业用水、生活饮用水、再生水、污水、工业废水处理及其他水体用一元二氧化氯发生剂产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190—2009 危险货物包装标志
- GB/T 191—2008 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
- GB 5749 生活饮用水卫生标准
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 27803—2011 二氧化氯固体释放剂分析方法
- GB/T 38499—2020 消毒剂稳定性评价方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

一元二氧化氯发生剂 unitary chlorine dioxide generating agent

将二氧化氯前体物、活化剂及其他固体成分均匀混合在同一包装中，溶于水后释放出二氧化氯的产品。

3.2

二氧化氯释放量 the releasing amount of chlorine dioxide after activation

按产品使用说明书活化后释放出的二氧化氯占产品的质量分数。

4 要求

4.1 外观：白色粉末、颗粒或片状固体。

4.2 一元二氧化氯发生剂应符合表 1 技术要求。

表1

项 目	指 标
二氧化氯释放量与标识量的比 ^a /%	100~110
亚氯酸根和氯酸根及氯的相对残留量 ^b /%	≤ 15
pH 值 ^c	≥ 2.5
砷（以 As 计）/%	≤ 0.0003
重金属（以 Pb 计）/%	≤ 0.002

^a 标识量为出厂前按产品使用说明测得的二氧化氯释放量，并标识于产品包装或检验报告上。
^b 一元二氧化氯发生剂用于生活饮用水消毒处理后的消毒副产物指标应符合 GB 5749 的要求。
^c pH 值的测定为产品活化后稀释至二氧化氯浓度为 200mg/L±20mg/L 时试液的测定值。

4.3 一元二氧化氯发生剂的有效期应不小于 12 个月。

5 试验方法

5.1 通则

本文件所用试剂和水，在没有注明其它要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均应按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。同时按产品说明书活化完成后的溶液应为澄清透明液体，无杂质。

5.3 二氧化氯释放量与标识量的比的测定

按附录 A 进行测定。

5.4 亚氯酸根和氯酸根及氯的相对残留量的测定

产品活化后按五步碘量法测得的亚氯酸根和氯酸根及氯的质量浓度之和，与五步碘量法测得的所有氧化性物质的质量浓度总和之比，即为亚氯酸根和氯酸根及氯的相对残留量。按附录 A 进行测定。

5.5 pH 值的测定

按附录 B 进行测定。

5.6 砷含量的测定

按 GB/T 27803—2011 中第 9 章进行测定。

5.7 重金属含量的测定

按 GB/T 27803—2011 中第 10 章进行测定。

5.8 有效期的确定

按照 GB/T 38499—2020 中 7.1 加速试验和 7.2 长期试验的规定进行确定。

6 检验规则

- 6.1 本文件规定的全部指标项目为型式检验项目，正常情况下每六个月至少进行一次型式检验。本文件规定的二氧化氯释放量与标识量的比、亚氯酸根和氯酸根及氯的相对残留量、pH 值三项指标为出厂检验项目，应逐批检验。
- 6.2 每批产品应不超过 5 t。
- 6.3 按 GB/T 6678 规定确定采样单元数。
- 6.4 将所采的样品充分混匀，用四分法缩分至约 500g，分装入两个干燥、清洁的塑料瓶（袋）中，密封，粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、批号和采样日期、采样者姓名。一瓶（袋）供检验用，另一瓶（袋）保存三个月备查。
- 6.5 按 GB/T 8170—2008 中修约值比较法进行判定。
- 6.6 检验结果中如有指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样核验。核验结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，整批产品为不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

- 7.1 一元二氧化氯发生剂的包装袋（桶）上应涂刷牢固清晰的标志，注明：生产厂名、产品名称、商标、净质量、标识量、批号或生产日期、本文件编号以及 GB 190—2009 规定的“氧化性物质”标签、GB/T 191—2008 规定的“怕晒”和“怕雨”标志。
- 7.2 每批出厂的水处理剂一元二氧化氯发生剂应附有质量检验报告和质量合格证。
- 7.3 一元二氧化氯发生剂的包装容器与材料应符合相应的标准和有关规定。产品应使用隔湿、避光的容器密封包装，密封可靠不泄漏；塑料包装使用不易老化和破损、气密性好、耐腐蚀、有足够强度的材料；包装规格依用户需要确定。当包装袋发生破损、胀包、发热现象时，应及时进行处理，将包装袋移到安全且通风的地方，远离可燃物，例如木头，纸张，油类等。厂家应向用户提供应急处理方案。少量的二氧化氯溶液可用稀的亚硫酸钠溶液或硫代硫酸钠溶液处理。
- 7.4 一元二氧化氯发生剂在运输过程中应有遮盖物，防止日晒、雨淋、受潮及剧烈碰撞，不应与酸混运。搬运时应轻装轻卸，防止包装及容器损坏。
- 7.5 一元二氧化氯发生剂应贮存于阴凉、干燥、通风处，防止受潮、受热和阳光曝晒，不应与酸混贮。自生产之日起贮存期为十二个月。过期或弃用的产品不得随便丢弃，应联系厂家处置。

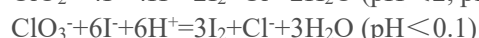
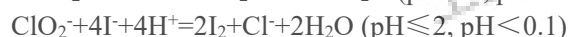
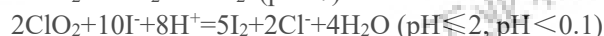
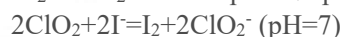
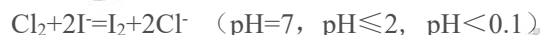
附录 A

(规范性)

二氧化氯释放量的测定——五步碘量法

A.1 原理

一元二氧化氯发生剂溶于水产生 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 。利用 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 在不同pH值条件下分别与I⁻发生的反应，来测定各响应物质的含量。反应方程式如下：



然后用硫代硫酸钠标准滴定溶液分步滴定反应产生的 I_2 。

A.2 试剂或材料

A.2.1 盐酸溶液：1+1。

A.2.2 溴化钾溶液：50g/L，贮存于棕色瓶中。

A.2.3 碘化钾溶液：100g/L。

A.2.4 磷酸氢二钠饱和溶液。

A.2.5 磷酸盐缓冲溶液（pH=7）。称取25.4g无水磷酸二氢钾和216.7g十二水磷酸氢二钠，溶于800mL水中，用水稀释至1000mL。

A.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约为0.01mol/L。

A.2.7 淀粉指示液：10g/L。

A.3 仪器设备

高纯氮气钢瓶。

A.4 试验步骤

警告：本产品活化时释放出的二氧化氯气体具有强刺激性，使用时应佩戴防护用品，避免吸入或接触皮肤，如果接触到皮肤或眼睛，应立即用大量水冲洗，严重时应立即就医。

A.4.1 试验条件

所有试验操作应在室温20℃~25℃条件下进行。

A.4.2 试样制备

从新开的包装中称取约10g样品置于预先加有所需水量的棕色玻璃容器中（不可反向操作），按产品说明书加盖避光活化，此为样品溶液。移取适量样品溶液用水稀释至其氧化性物质浓度在200mg/L~500mg/L，于1h内进行测定，氧化性物质浓度在此浓度范围内的样品溶液可直接取样测定。试样制备过程宜在通风橱中进行。

A.4.3 测定

A.4.3.1 在500mL碘量瓶中加入200mL水和10mL磷酸盐缓冲溶液，移取一定体积的试样（A.4.2）于碘量瓶中（使滴定体系pH=7），加入10mL碘化钾溶液，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加1mL淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失为止，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积为 V_1 。此滴定后的溶液为溶液A，留作下一步测定用。

A.4.3.2 在溶液A中加入1mL盐酸溶液（使滴定体系pH≤2），立即塞上瓶塞，水封，于暗处放置5min，

用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色消失即为终点，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积为 V_2 。

A. 4. 3. 3 在 500mL 碘量瓶中加入 200mL 水和 10 mL 的磷酸盐缓冲溶液，移取与 A. 4. 3. 1 步骤中相同体积的试样 (A. 4. 2) 于碘量瓶中 (使滴定体系 pH=7)，通入压力约 0. 06MPa 的高纯氮气 30min。加入 10mL 碘化钾溶液，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加 1 mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失为止。此滴定后的溶液为溶液 B，留作下一步测定用。

A. 4. 3. 4 在溶液 B 中加入 1mL 盐酸溶液 (使滴定体系 pH≤2)，立即塞上瓶塞，水封，于暗处放置 5min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色消失即为终点，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积为 V_3 。

A. 4. 3. 5 在 500 mL 碘量瓶中加入 2 mL 溴化钾溶液和 10 mL 盐酸混匀 (使滴定体系 pH<0. 1)，移取与 A. 4. 3. 1 步骤中相同体积的试样 (A. 4. 2) 于碘量瓶中，立即塞上瓶塞，水封，轻轻摇动混匀，于暗处放置 20min。加入 10mL 碘化钾溶液，剧烈振荡 5s，加入 25mL 磷酸氢二钠饱和溶液，加 200mL 水，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加 1mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失为止。同时用水做空白试验。试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积减去空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积后的值记录为 V_4 。

A. 5 结果计算

A. 5. 1 样品溶液中各种离子的浓度按式 (A. 1) ~式 (A. 4) 计算：

$$\rho_1 = f \frac{(V_2 - V_3)c M_1/4}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 1)}$$

$$\rho_2 = f \frac{[V_1 - (V_2 - V_3)/4]c M_2/2}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 2)}$$

$$\rho_3 = f \frac{V_3c M_1/4}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 3)}$$

$$\rho_4 = f \frac{[V_4 - (V_1 + V_2)]c M_3/6}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 4)}$$

式中：

ρ_1 ——二氧化氯的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_2 ——氯气的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_3 ——亚氯酸根离子的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_4 ——氯酸根离子的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

f ——样品的稀释倍数；

V_1 ——按 A. 4. 3. 1 测定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——按 A. 4. 3. 2 测定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_3 ——按 A. 4. 3. 4 测定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_4 ——按 A. 4. 3. 5 测定所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V ——按 A. 4. 3. 1 测定时移取试样的体积，单位为毫升 (mL)；

M_1 ——二氧化氯 (ClO_2) 或亚氯酸根 (ClO_2^-) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_1=67.45$)；

M_2 ——氯气 (Cl_2) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_2=70.90$)；

M_3 ——氯酸根 (ClO_3^-) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_3=83.45$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对差值不大于 10%。

A. 5. 2 二氧化氯释放量以质量分数 w_1 计，数值以 % 表示，按式 (A. 5) 计算：

$$w_1 = \frac{\rho_1 V_0 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \text{..... (A. 5)}$$

式中：

ρ_1 ——二氧化氯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V_0 ——用水溶解一元二氧化氯发生剂后定容到一定量的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

A.5.3 二氧化氯释放量与标识量的比以 R_1 计，数值以%表示，按式（A.6）计算：

$$R_1 = \frac{w_1}{w_0} \times 100 \quad \text{..... (A.6)}$$

式中：

w_1 ——按A.5.2计算出的二氧化氯释放量，%；

w_0 ——产品出厂前标识于包装或检验报告上的二氧化氯释放量，%。

A.5.4 亚氯酸根和氯酸根及氯的相对残留量以 R_2 计，数值以%表示，按式（A.7）计算：

$$R_2 = \frac{\rho_2 + \rho_3 + \rho_4}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4} \times 100 \quad \text{..... (A.7)}$$

式中：

ρ_1 ——二氧化氯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_2 ——氯气的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_3 ——亚氯酸根离子的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_4 ——氯酸根离子的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

附录 B
(规范性)
pH 值的测定

B.1 仪器设备

酸度计：精度0.02pH单位，配有饱和甘汞参比电极、玻璃测量电极或复合电极。

B.2 试验步骤

B.2.1 试液的制备

按A.5.1计算出的二氧化氯浓度将试样（A.4.2）稀释至浓度为 $200\text{mg/L} \pm 20\text{mg/L}$ 的试液。

B.2.2 测定

按酸度计使用说明书校正酸度计，将试液倒入100mL烧杯中，将电极浸入被测溶液中，读出pH值。
