

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—20XX

代替 XX/T

水处理剂 一元二氧化氯发生剂

Water treatment chemicals—Monophyletic chlorine dioxide generator

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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。

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：

本文件主要起草人：

水处理剂 一元二氧化氯发生剂

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、贮存和安全。

本文件适用于工业用水、生活饮用水、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。本文件也适用于土壤、养殖、空气、空间和物体表面的一元二氧化氯消毒剂、灭藻剂、除味剂和环境治理剂，也适用于用作漂白剂，保鲜剂及蔬菜水果去农残的一元二氧化氯发生剂。

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 6678 化工产品采样总则

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 **monophyletic chlorine dioxide generator**

通过钝化技术或特殊工艺处理后将二氧化氯固体释放剂的主体与活化剂包装在同一包装袋中，溶于水后释放出二氧化氯的制品。

3.2

二氧化氯纯度 **purity of chlorine dioxide**

产品溶于水后释放出的二氧化氯的质量浓度与所有氧化性物质的质量浓度总和之百分比。

4 要求

4.1 外观：白色粉末、颗粒或片剂。

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
二氧化氯含量/%	5.0~10.0
二氧化氯纯度/% ≥	85
pH 值 ^a ≥	2.5
稳定性 ≥	一年

砷（以 As 计）/%	≤	0.0003
重金属（以 Pb 计）/%	≤	0.002
^a pH 值的测定为产品活化后稀释到一定浓度时的 pH 值，将一元二氧化氯发生剂溶于水后的溶液稀释至二氧化氯含量为 200mg/L 时测定。		

5 试验方法

5.1 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。

5.2 二氧化氯含量的测定

按附录A进行测定。

5.3 二氧化氯纯度的测定

按附录A进行测定。

5.4 pH 值的测定

按附录B进行测定。

5.5 稳定性的测定

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试验，确定产品的稳定性。

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。

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含量、二氧化氯纯度、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 采样时先充分混匀，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。一瓶供检验用，另一瓶保存三个月备查。

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、标签、包装、运输、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“氧化剂”标签、GB/T 191—2008 规定的“怕晒”和“怕雨”标志。

7.2 小包装宜采用覆膜聚乙烯塑料袋包装,每袋净质量应不大于 500g。若干袋小包装组合为大包装时,大包装采用聚乙烯塑料袋(或铝箔袋)包装。大小包装均采用热合封口且封口牢固,不得泄漏。再将大包装袋整齐堆放入纸箱(或桶)中,每箱(或桶)质量按供需双方协商。

7.3 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。

7.4 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。

8 安全

8.1 产品释放的二氧化氯气体具有强刺激性,接触会引起眼和呼吸道刺激。吸入高浓度的气体能发生肺水肿和致死。皮肤接触或摄入高浓度溶液,可引起强烈刺激和腐蚀。长期接触可导致慢性支气管炎。如果皮肤或眼睛接触到此物质,应立即用大量清水冲洗 15min 以上。

8.2 在贮存和运输过程中,应经常观察包装的情况。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。可以用稀的亚硫酸钠溶液或硫代硫酸钠溶液处理少量的二氧化氯溶液。用氢氧化钠处理可以使二氧化氯转变为氯酸盐和亚氯酸盐,15min~20min 内可以停止二氧化氯气体的释放。

8.3 搬运时应轻装轻卸,防止包装及容器损坏。

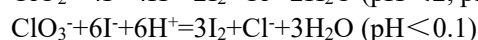
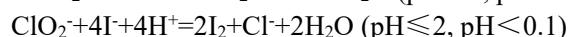
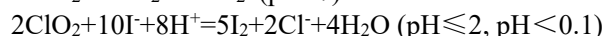
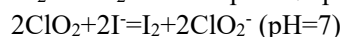
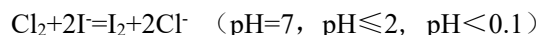
附录 A

(规范性)

二氧化氯含量和纯度的测定——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 磷酸溶液：1+1。

A.2.2 溴化钾溶液：50g/L，贮存于棕色瓶中。

A.2.3 磷酸氢二钠饱和溶液。

A.2.4 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.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约为0.05mol/L。按GB/T 601配制。

A.2.6 淀粉指示液：10g/L。

A.3 仪器设备

高纯氮气钢瓶。

A.4 试样制备

A.4.1 称取一定量的样品，按样品说明书将样品活化后，移取适量样品溶液用水稀释至其氧化性物质浓度在2000mg/L~3000mg/L（活化后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）。

A.4.2 样品溶液应避光保存，2h内使用；如超过2h，应重新活化样品。

A.4.3 移取分析试样时，应将移液管插入样品瓶的底部取样。取样操作宜在通风橱中进行。

A.5 试验步骤

A.5.1 在250mL碘量瓶中加入100mL水（若移取试样的体积超过20mL，则相应减少加水量）和10 mL的磷酸盐缓冲溶液（若移取试样的体积超过20mL，增加缓冲溶液体积，保证体系pH=7），移取10mL~20mL试样，加入1g碘化钾，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.5.2 在溶液A中加入1mL磷酸溶液，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.5.3 在250mL碘量瓶中加入100mL水（若移取试样的体积超过20mL，则相应减少加水量）和10 mL的磷酸盐缓冲溶液（若移取试样的体积超过20 mL，增加缓冲溶液体积，保证体系pH=7），移取10mL~20mL试样，通入高纯氮气30min。加入1g碘化钾，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，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积为 V_3 。此滴定后的溶液为溶液B，留作下一步测定用。

A. 5.4 在溶液B中加入1 mL磷酸溶液，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_4 。

A. 5.5 在250 mL的碘量瓶中加入2 mL溴化钾溶液和10 mL盐酸混匀，用移液管移取与上述步骤相同体积的试样，加入到碘量瓶中，立即塞住瓶塞，水封，轻轻摇动混匀，于暗处放置20min。加入1g碘化钾，剧烈振荡5s，加入25mL磷酸氢二钠饱和溶液，加10mL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_5 。

A. 6 结果计算

A. 6.1 各种离子的浓度按式（A.1）~式（A.4）计算：

$$\rho_1 = \frac{(V_2 - V_4)c M_1/4}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 1)}$$

$$\rho_2 = \frac{[V_1 - (V_2 - V_4)/4]c M_2/2}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 2)}$$

$$\rho_3 = \frac{V_4 c M_1/4}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 3)}$$

$$\rho_4 = \frac{[V_5 - (V_1 + V_2)]c M_3/6}{V} \times 1000 \quad \text{..... (A. 4)}$$

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）；

V_1 ——按A.5.1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.5.2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.5.3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.5.4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_5 ——按A.5.5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 ——所取样品的体积，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. 6.2 二氧化氯含量以质量分数 w 计，数值以%表示，按式（A.5）计算：

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

式中：

ρ_1 ——二氧化氯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——溶解一元二氧化氯发生剂时加入的水量的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

A. 6.3 二氧化氯纯度以 X 计，数值以%表示，按式（A.6）计算：

$$X = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4} \times 100 \dots\dots\dots (A. 6)$$

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 试液步骤

B.2.1 试液的制备

按A.7.1计算出的二氧化氯浓度将活化后的试样稀释至浓度为 $200\text{mg/L} \pm 20\text{mg/L}$ 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。
