



中华人民共和国国家标准

GB 28931—2024

代替 GB 28931—2012

二氧化氯消毒剂发生器卫生要求

Hygienic requirements for chlorine dioxide disinfectant generator

2024-06-25 发布

2025-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原材料要求	2
5 技术要求	3
6 消毒范围	5
7 消毒方法	5
8 检验规则	6
9 运输和贮存	6
10 铭牌和使用说明书	6
11 注意事项	6
12 标准的实施	6
附录 A（资料性） 二氧化氯消毒推荐的消毒方法	7
附录 B（规范性） 二氧化氯含量测定方法	8
参考文献	13

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。

本文件代替 GB 28931—2012《二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准》。与 GB 28931—2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改和删除了部分术语和定义（见3.3、3.6，2012年版的3.1.1、3.4、3.5、3.6、3.8）；
- 更改了原材料要求（见第4章，2012年版的5.2）；
- 更改了发生器结构要求，增加加热系统，消毒剂取样口（见5.1，2012年版的5.1）；
- 更改了气液分离功能的要求（见5.2.8，2012年版的5.3.8）；
- 更改了发生器技术指标要求（见5.3，2012年版的5.4）；
- 更改了饮水消毒控制方式及要求（见5.4，2012年版的5.5）；
- 增加了发生器应用中消毒效果的要求（见5.5）；
- 更改了消毒范围描述方式（见第6章，2012年版的第6章）；
- 更改了发生器生成的二氧化氯溶液对消毒对象进行消毒的推荐使用浓度和消毒方式（见7.1、附录A,2012年版的第7章）；
- 更改了用于水消毒的采样要求（见7.2，2012年版的8.5）；
- 更改了发生器在线监测与控制要求（见7.3，2012年版的8.6）；
- 增加了消毒效果的检验方法（见7.4）；
- 更改了出厂检验项目和结果的要求（见8.1.2，2012年版的8.1.2）；
- 删除了“标志与包装”（2012年版的第9章）；
- 更改了铭牌和使用说明书要求（见第10章，2012年版的第11章）；
- 更改了二氧化氯测定方法，增加紫外可见分光光度法，修改五步碘量法（见附录B,2012年版的附录A）。

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。

本文件由国家疾病预防控制局提出并归口。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2012年首次发布为GB 28931—2012；
- 本次为第一次修订。



二氧化氯消毒剂发生器卫生要求

1 范围

本文件规定了化学法二氧化氯消毒剂发生器的原材料要求、技术要求、消毒范围、消毒方法、检验规则、运输和贮存、铭牌和使用说明书、注意事项。

本文件适用于以化学反应产生二氧化氯消毒剂的发生器。

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/T 317 白砂糖
- GB/T 320 工业用合成盐酸
- GB/T 534 工业硫酸
- GB/T 1616 工业过氧化氢
- GB/T 1618 工业氯酸钠
- GB/T 2440 尿素
- GB/T 3624 钛及钛合金无缝管
- GB 5083 生产设备安全卫生设计总则
- GB/T 5462 工业盐
- GB 5749 生活饮用水卫生标准
- GB/T 10002.1 给水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管材
- GB 14930.2 食品安全国家标准 消毒剂
- GB/T 22789.1 塑料制品 硬质聚氯乙烯板(片)材 第1部分：厚度1 mm及以上板材的分类、尺寸和性能
- GB 25025 搪玻璃设备技术条件
- GB/T 25295 电气设备安全设计导则
- GB/T 26366 二氧化氯消毒剂卫生要求
- GB 27948 空气消毒剂通用要求
- GB 27949 医疗器械消毒剂通用要求
- GB 27952 普通物体表面消毒剂通用要求
- GB 27953 疫源地消毒剂通用要求
- GB 30689 内镜自动清洗消毒机卫生要求
- GB 38598 消毒产品标签说明书通用要求
- HG/T 3250 工业亚氯酸钠
- HG/T 4516 工业硫酸氢钠
- HG 20536 聚四氟乙烯衬里设备
- JB/T 2932 水处理设备 技术条件
- WS/T 10009 消毒产品检测方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

二氧化氯浓度 chlorine dioxide concentration

发生器出口溶液中单位体积所含二氧化氯的质量。

注：单位为毫克每升（mg/L）。

3.2

二氧化氯产量 output of chlorine dioxide

二氧化氯发生器在额定工作状态下，单位时间产生二氧化氯的质量。

注：单位为克每小时（g/h）或千克每小时（kg/h）。

3.3

二氧化氯纯度 purity of chlorine dioxide

发生器在额定工作状态下，出口溶液中二氧化氯浓度与所有氯氧化物浓度总和之百分比。如果发生器出口为气体，则以纯水吸收后的溶液来测定和计算纯度。

注1：计算公式为：

$$\text{二氧化氯纯度} = \frac{\text{二氧化氯浓度}}{\text{所有氯氧化物浓度总和}} \times 100\%$$

注2：所有氯氧化物浓度总和是指：五步碘量法测得的 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 浓度之和，单位为毫克每升（mg/L）。

3.4

二氧化氯收率 the percent yield of chlorine dioxide

一定时间内测定的二氧化氯产量与按主反应方程式计算的理论值的百分比。

注：计算公式为：

$$\text{二氧化氯收率} = \frac{\text{二氧化氯产量}}{\text{主反应方程式产量总和}} \times 100\%$$

3.5

二氧化氯消毒剂发生器 chlorine dioxide disinfectant generator

使用反应原料发生化学反应生成主要产物为二氧化氯并用于消毒的设备。

注：当该设备能直接对空气、医疗器械进行消毒时也称二氧化氯消毒机。

3.6

纯二氧化氯消毒剂发生器 pure chlorine dioxide disinfectant generator

二氧化氯纯度大于或等于90%的二氧化氯消毒剂发生器。

3.7

二氧化氯与氯混合消毒剂发生器 mixed disinfectant generator of chlorine dioxide and chlorine

以氯酸钠和盐酸为主要原料经化学反应生成二氧化氯和氯气等混合消毒剂的发生装置。

4 原材料要求

4.1 应根据反应原理、最终产物的纯度和用途，选用相应规格和纯度的化学原料。

4.2 所用原料应符合 GB/T 26366 及相应国家标准和有关规定的卫生安全要求。盐酸应符合 GB/T 320 的要求，硫酸应符合 GB/T 534 的要求，氯酸钠应符合 GB/T 1618 的要求，亚氯酸钠应符合 HG/T 3250 的要求，过氧化氢应符合 GB/T 1616 的要求，尿素应符合 GB/T 2440 的要求，白砂糖应符合 GB/T 317 的

要求，氯化钠应符合 GB/T 5462 的要求，工业硫酸氢钠应符合 HG/T 4516 的要求。

5 技术要求

5.1 发生器结构

5.1.1 二氧化氯消毒剂发生器（以下简称发生器）应包含原料供给系统、加热系统、反应系统、吸收系统、测量控制系统及安全系统。

5.1.2 发生器应有消毒剂取样口。

5.2 安全性要求

5.2.1 发生器的设计应符合 GB 5083 的要求，其电气设计应符合 GB/T 25295 的要求。

5.2.2 发生器采用的材料应符合相应国家标准和有关规定的卫生安全要求。钛及钛合金无缝管应符合 GB/T 3624 的要求，给水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管材应符合 GB/T 10002.1 的要求，厚度 1 mm 以上硬质聚氯乙烯板材应符合 GB/T 22789.1 的要求，搪玻璃设备技术条件应符合 GB 25025 的要求，聚四氟乙烯衬里设备应符合 HG 20536 的要求。

5.2.3 用于水消毒发生器的制造技术条件应符合 JB/T 2932 的要求。

5.2.4 发生器应具有安全措施和自动保护功能，发生故障时应报警停机。

5.2.5 原料输送应采用精确计量的流量监测及控制装置，在正常工况下，连续无故障使用寿命应不低于 8 000 h；当装置发生故障时应报警停机。

5.2.6 发生器的外观涂层表面应平整光亮，颜色均匀一致，涂层牢固。不应出现划痕、皱纹、起泡、漏涂或砂粒等缺陷。

5.2.7 用于饮水消毒的发生器，应符合《生活饮用水消毒剂 and 消毒设备卫生安全评价规范（试行）》相关要求。

5.2.8 氯酸钠法制备二氧化氯的发生器用于饮水消毒时，应具有气液分离（或称残液分离）功能，对残液进行有效分离，分离出来的残液可回收利用或适当处置。

5.2.9 发生器在环境温度 5℃~40℃，相对湿度小于或等于 90% 的条件下正常运行。

5.2.10 发生器制备的二氧化氯消毒剂毒理学指标应符合 WS/T 10009 的要求。

5.3 技术指标

5.3.1 发生器的技术指标应符合表 1、表 2 要求。

表 1 纯二氧化氯消毒剂发生器的技术指标

项目	指标
产量波动范围	额定值±10%
二氧化氯纯度	≥90%
二氧化氯收率	无分离装置的数值≥85%
	饮水消毒加分离器的数值≥80%

表2 二氧化氯与氯混合消毒剂发生器的技术指标

项目	指标
产量波动范围	额定值±10%
二氧化氯与氯气的质量比值	≥1.0
二氧化氯收率	无分离装置的数值≥65%
	饮水消毒加分离器的数值≥60%

5.3.2 取样口二氧化氯消毒剂的理化指标应符合表3要求。

表3 取样口二氧化氯消毒剂的理化指标

项目	指标
外观	黄色透明，无不溶物
pH(二氧化氯浓度为200 mg/L时)	>1.5

5.3.3 饮用水消毒时，出厂水的微生物指标、二氧化氯余量、亚氯酸根、氯酸根应满足 GB 5749 的要求。

5.4 饮水消毒控制方式及要求

5.4.1 当处理水（管道中）的流量恒定时，向水中投加二氧化氯和氯的量不变，二氧化氯发生器可与外部触点（水泵、电磁阀等）联动，应保持处理后水的消毒剂余量恒定。或者使用消毒剂投量、流量串级控制的方式，以流量为主控制消毒剂投量，测得的消毒剂余量与标准值有一定偏差时，在一定范围内改变泵的频数，应使水池中的消毒剂余量在很小范围内波动。

5.4.2 当处理水（管道中）的流量变化较大时，应根据水的瞬时流量按比例投加消毒剂。利用流量计检测水的流量，流量控制器把流量信号转换成脉冲信号或 4 mA~20 mA 电流信号，控制二氧化氯发生器或二氧化氯与氯混合消毒剂发生器的消毒剂发生量，使消毒剂的比例投加及处理后的水的消毒剂余量保持恒定。

5.4.3 当处理水（管道中/水池中）消毒剂余量稳定时，通过使用消毒剂监控仪表控制二氧化氯发生器或二氧化氯与氯混合消毒剂发生器的发生量。通过比例积分（PI）或比例积分微分（PID）控制，应使水池中的水的消毒剂余量保持在所需范围内波动，并观察水中消毒剂的浓度。

5.5 消毒效果要求

5.5.1 发生器制备的二氧化氯消毒剂的消毒效果应按照产品使用说明书规定的使用方法进行试验，其作用剂量下的杀灭微生物指标应符合表4的要求，对具体对象的消毒效果还应符合 5.5.2~5.5.8 的要求。

表4 杀灭微生物指标

消毒对象	试验微生物	试验方法	杀灭微生物指标
生活饮用水	大肠杆菌（8099）	《生活饮用水消毒剂和消毒设备卫生安全评价规范（试行）》	0 CFU/100 mL
空气	白色葡萄球菌（8032）	GB 27948	杀灭率≥99.9%
各种物体表面和环境表面	金黄色葡萄球菌（ATCC 6538）	WS/T 10009	悬液法 杀灭对数值≥5.00
	大肠杆菌（8099）		载体法 杀灭对数值≥3.00
医疗器械高水平消毒	枯草杆菌黑色变种芽孢（ATCC 9372）	WS/T 10009	悬液法 杀灭对数值≥5.00
			载体法 杀灭对数值≥3.00

- 5.5.2 用于生活饮用水消毒时，应符合《生活饮用水消毒剂 and 消毒设备卫生安全评价规范（试行）》。
- 5.5.3 用于物体表面消毒时，应符合 GB 27952 的要求。
- 5.5.4 用于餐饮具和食品加工管道消毒时，应符合 GB 14930.2 的要求。
- 5.5.5 用于医疗器械消毒时，应符合 GB 27949 的要求。
- 5.5.6 用于内镜自动清洗消毒时，应符合 GB 30689 的要求。
- 5.5.7 用于空气消毒时，应符合 GB 27948 的要求。
- 5.5.8 用于疫源地消毒时，应符合 GB 27953 的要求。
- 5.5.9 用于其他对象消毒时，消毒效果应符合 WS/T 10009 的要求。

6 消毒范围

- 6.1 用于水（如饮用水、游泳池水、污水等）、普通物体表面、餐饮具、食品加工工具和设备、瓜果蔬菜、医疗器械（含内镜）、空气、疫源地等的消毒处理。
- 6.2 用于其他对象消毒时应有评价的试验依据。

7 消毒方法

7.1 消毒方式

使用投加混匀等方式对各种水体消毒；使用气溶胶喷雾、汽化或直接以二氧化氯气体的方式进行空气消毒；使用喷洒、浸泡或擦拭的方式进行物体表面消毒。消毒的作用浓度和作用时间应确保消毒效果，有相应的评价试验依据，或参考附录 A 的方法设定使用剂量。

7.2 用于水消毒的采样

7.2.1 采样方法

每次采样量应确保检测要求，按照附录 B 法采样检测。

7.2.2 连续运转稳定后的采样要求

发生器调试稳定后，每小时采样一次，连续采样三次进行检测。

7.3 在线监测与控制要求

7.3.1 发生器配套的各控制单元应具备接收在线监测信号，实现自动连续运行，对不符合设定参数部分具有自动报警停机功能。

7.3.2 发生器用于非连续工作的场合应配置二氧化氯在线监测设备或提供二氧化氯测定方法，测定方法按附录 B 执行。

7.4 消毒效果检验方法

- 7.4.1 生活饮用水消毒按照《生活饮用水消毒剂 and 消毒设备卫生安全评价规范（试行）》规定的方法。
- 7.4.2 物体表面的消毒按照 GB 27952 规定的方法。
- 7.4.3 餐饮具和食品加工管道的消毒按照 GB 14930.2 规定的方法。
- 7.4.4 医疗器械的消毒按照 GB 27949 规定的方法。
- 7.4.5 内镜自动清洗的消毒按照 GB 30689 规定的方法。
- 7.4.6 空气的消毒按照 GB 27948 规定的方法。
- 7.4.7 疫源地的消毒按照 GB 27953 规定的方法。

GB 28931—2024

7.4.8 发生器制备的二氧化氯消毒剂用于其他对象的消毒，杀灭微生物指标应符合 WS/T 10009 的要求。

8 检验规则

8.1 出厂检验

8.1.1 每台产品均应进行出厂检验,由厂质量检验部门出具合格证明,方能出厂。

8.1.2 出厂检验项目和结果应符合 5.3.1、5.3.2 的要求。

8.1.3 每台发生器由生产厂的质量监督检验部门按本文件的规定进行检验。生产厂应保证所有出厂的发生器都符合本文件的要求。

8.2 型式检验

8.2.1 型式检验项目为本文件规定的发生器的所有技术要求项目。每生产 100 台（年产少于 100 台的每年进行 1 次）进行 1 次型式检验。进行型式检验时，以每台发生器为采样单元，随机抽取不少于采样单元数 3% 的样机，但最低不少于 1 台。

8.2.2 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应重新加倍抽样复验，仍不符合要求应停止生产，待查清原因后，重新进行型式检验。

9 运输和贮存

9.1 运输

发生器运输过程中防止碰撞和震动，发生器不应倒置，应防止日晒和雨淋。

9.2 贮存

发生器应贮存在干燥通风的场地，防止日晒和雨淋，周围无腐蚀性的气体。

10 铭牌和使用说明书

应符合 GB 38598 的要求。

11 注意事项

11.1 发生器以亚氯酸钠为主要原料时，亚氯酸钠属强氧化剂，性质活泼，遇碰撞或摩擦容易爆炸，贮存和运输要求严格，使用时应轻拿轻放，不能与皮肤直接接触。

11.2 盐酸、硫酸、双氧水在采购、储存、使用时的有关规定按《危险化学品安全管理条例》。

11.3 二氧化氯对金属有腐蚀性，金属材质的物品消毒时应慎用。

11.4 发生器制备的二氧化氯消毒剂对衣物有一定漂白作用，在制备过程中应注意自身防护。

11.5 严格按发生器的使用说明书进行操作，且应戴防护手套和眼镜，做好呼吸道防护。

11.6 产品应放置于无爆炸介质、无易燃、无障碍、通风良好的场所。

12 标准的实施

本文件实施之日前生产或进口的产品，在符合 GB 28931—2012《二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准》的前提下，可以销售至产品标示的有效期（保质期）限为止。

附录 A

(资料性)

二氧化氯消毒推荐的消毒方法

二氧化氯消毒推荐的消毒方法见表 A.1。

表 A.1 二氧化氯消毒推荐的消毒方法

消毒对象	作用浓度	作用时间/min	消毒方式
生活饮用水	0.5 mg/L~2 mg/L	≥30	投加并混匀
浴池污水	5 mg/L~10 mg/L	15	投加并混匀
餐饮具、食品加工管道、容器、设备	100 mg/L~150 mg/L	10~20	浸泡
瓜果蔬菜消毒	100 mg/L~150 mg/L	10~20	浸泡
物体表面	50 mg/L~100 mg/L	10~15	喷洒或擦拭
医疗器械	300 mg/L~500 mg/L	15~30	浸泡
室内空气消毒	0.75 mg/m ³ ~2.5 mg/m ³	15~60	喷雾或汽化或熏蒸
注：二次供水的生活饮用水作用浓度和作用时间低于生活饮用水的作用剂量。			

附录 B

(规范性)

二氧化氯含量测定方法

B.1 紫外可见分光光度法

B.1.1 原理

使用石英比色皿，采用紫外可见分光光度计在 190 nm~600 nm 波长范围内扫描，观察二氧化氯水溶液特征吸收峰，二氧化氯的最大吸收峰在 360 nm 处，可作为定性依据，但氯气在此也有弱吸收，产生干扰。采用二氧化氯水溶液在 430 nm 处的吸收，吸光度与二氧化氯浓度成正比，且少量氯气、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO^- 在此无影响，可作为定量依据。

B.1.2 试验条件

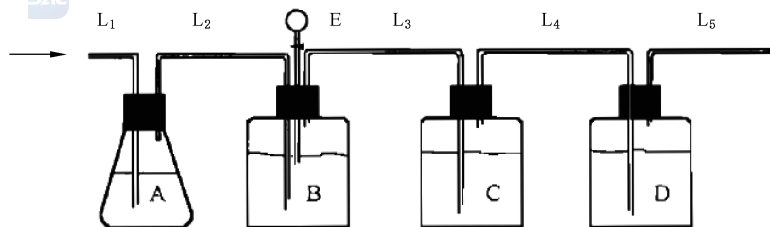
本方法最低检出浓度为 10 mg/L，适合浓度在 10 mg/L~250 mg/L 二氧化氯的测定，高浓度消毒剂可稀释后测定。

B.1.3 试剂或材料

B.1.3.1 分析中所用试剂均为分析纯，用水为二次蒸馏水。

B.1.3.2 二氧化氯标准贮备溶液：亚氯酸钠溶液与稀硫酸反应，可产生二氧化氯。氯等杂质通过亚氯酸钠溶液除去。用恒定的空气流将所产生的二氧化氯带出，并通入纯水中配成二氧化氯标准贮备溶液，在每次使用前，其浓度以碘量法测定。二氧化氯溶液应避光、密闭，并冷藏保存。

二氧化氯溶液制备方法（见图 B.1）：在 A 瓶（洗气瓶）中放入 300 mL 水，A 瓶封口上有两根玻璃管，一根玻璃管（ L_1 ）下端插至近瓶底，上端与空气压缩机相接，另一根玻璃管（ L_2 ）下端口离开液面 20 mm~30 mm，其另一端插入 B 瓶底部。B 瓶为高强度硼硅玻璃，滴液漏斗（E）下端伸至液面下，玻璃管（ L_3 ）下端离开液面 20 mm~30 mm，另一端插入 C 瓶底部。溶解 10 g 亚氯酸钠于 750 mL 水内并倒入 B 瓶中，在分液漏斗中装有 20 mL 硫酸溶液（1+9，体积比）。C 瓶结构同 A 瓶一样，瓶内装有亚氯酸钠饱和溶液。玻璃管（ L_4 ）插入 D 瓶底部，D 瓶为 2 L 硼硅玻璃收集瓶，瓶中装有 1 500 mL 水，用以吸收所发生的二氧化氯，余气由排气管排出。D 瓶上的另一根玻璃管（ L_5 ）下端离开液面 20 mm~30 mm，上端与环境空气相通而作为排气管，尾气由排气管排出。整套装置应放在通风橱内。

图 B.1 ClO_2 发生吸收装置图

启动空气压缩机，使适量空气均匀通过整个装置。每隔 5 min 由分液漏斗加入 5 mL 硫酸溶液，在全部加完硫酸溶液后，空气流要持续 30 min。将 D 瓶中所获得的黄绿色二氧化氯标准溶液放于棕色玻璃瓶中，密封避光冷藏保存。二氧化氯浓度以碘量法测定，其质量浓度为 250 mg/L~600 mg/L。

B.1.3.3 二氧化氯标准溶液：取一定量新标定的二氧化氯标准贮备溶液，用二次蒸馏水稀释至所需浓度。

B.1.4 仪器设备

B.1.4.1 紫外可见分光光度计。

B.1.4.2 石英比色皿（1 cm）。

B.1.4.3 100 mL 容量瓶。

B.1.5 样品

按照样品说明书配制二氧化氯消毒液或其稀释液。

B.1.6 试验步骤**B.1.6.1 标准曲线的绘制**

分别取 4.0 mL、10.0 mL、20.0 mL、40.0 mL、80.0 mL、100.0 mL 二氧化氯标准溶液（250 mg/L）于 100 mL 容量瓶中，加水至刻度，配成浓度为 10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、250 mg/L 的二氧化氯溶液，于 430 nm 处测定吸光度值，以二氧化氯浓度对吸光度值绘制标准曲线。

B.1.6.2 样品测定

配制或稀释后的样品于 430 nm 测定其吸光度值，与标准曲线比较而定量。

B.1.7 试验数据处理

消毒剂中二氧化氯的浓度按公式（B.1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1}{V_1/V_2} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

ρ —— 消毒剂中二氧化氯的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 —— 样品测定液中二氧化氯的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V_1 —— 所取消毒剂原液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —— 定容体积，单位为毫升（mL）。

B.1.8 精密度

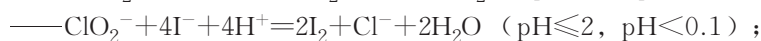
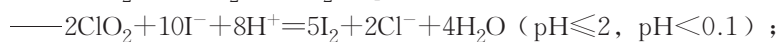
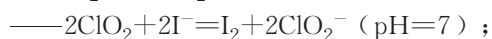
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

B.2 五步碘量法**B.2.1 概述**

本方法采用五步碘量法测定消毒剂中二氧化氯浓度的方法，可以测定消毒剂中的氯气、亚氯酸根离子、氯酸根离子的浓度。适用于由亚氯酸盐、氯酸盐为原料制成的二氧化氯消毒剂。

B.2.2 原理

该方法是利用不同 pH 条件下 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 分别与 I^- 反应来测定各响应物质的含量。反应方程式如下：



—— $\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (pH<0.1)。

然后用硫代硫酸钠作滴定剂，分步滴定反应产生的 I_2 。

B.2.3 试验条件

B.2.3.1 本方法用于由亚氯酸盐、氯酸盐为原料制成的二氧化氯消毒剂含量测定。

B.2.3.2 本方法最低检出浓度为 0.1 mg/L。滴定过程中氧化性物质的浓度不应高于 3 000 mg/L，可根据需要将样品适当稀释。

B.2.3.3 试验操作应在室温 20 °C~25 °C 条件下进行。

B.2.4 试剂或材料

B.2.4.1 分析中所用试剂均为分析纯，用水为无氧化性氯二次蒸馏水。

B.2.4.2 无氧化性氯二次蒸馏水：蒸馏水中加入亚硫酸钠，将氧化性氯还原为氯离子 [以对氨基-*N,N*-二乙基苯胺 (DPD) 检查不显色]，再进行蒸馏，所得水为无氧化性氯二次蒸馏水。

B.2.4.3 硫代硫酸钠标准溶液 (0.1 mol/L) 配制：称取 26 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 1 000 mL 棕色容量瓶中，加入 0.2 g 无水碳酸钠，用水定容至刻度，摇匀。置暗处，30 d 后经过滤并标定其浓度。

硫代硫酸钠标准溶液标定：准确称取 120 °C 烘干至恒重的基准重铬酸钾 0.05 g~0.10 g (精确至 0.000 1 g)，记录读数为 m ，置于 250 mL 碘量瓶中，加蒸馏水 40 mL 溶解。加 2 mol/L 硫酸 15 mL 和 100 g/L 碘化钾溶液 10 mL，盖上盖混匀，加蒸馏水数滴于碘量瓶盖缘，置暗处 10 min 后再加蒸馏水 90 mL。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加 5 g/L 淀粉溶液 10 滴 (溶液立即变蓝)，继续滴定到溶液由蓝色变成亮绿色。记录硫代硫酸钠滴定液总毫升数，同时作空白校正。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按公式 (B.2) 计算：

$$c = \frac{m}{49.03 \times (V_2 - V_1) \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

c —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

m —— 基准重铬酸钾质量数，单位为克 (g)；

49.03 —— $1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；

V_2 —— 重铬酸钾消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积数，单位为毫升 (mL)；

V_1 —— 试剂空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积数，单位为毫升 (mL)。

B.2.4.4 硫代硫酸钠标准滴定液 (0.01 mol/L)：吸取 10.0 mL B.2.4.3 中硫代硫酸钠标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。临用时现配。

B.2.4.5 2.0 mol/L 硫酸溶液。

B.2.4.6 100 g/L 碘化钾溶液：称取 10.0 g 碘化钾溶于 100 mL 蒸馏水中，储于棕色瓶中，避光保存于冰箱中，若溶液变黄需重新配制。

B.2.4.7 饱和磷酸氢二钠溶液：用十二水合磷酸氢二钠溶液与蒸馏水配成饱和溶液。

B.2.4.8 pH=7 磷酸盐缓冲液：溶解 25.4 g 无水 KH_2PO_4 和 216.7 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 于 800 mL 蒸馏水中，用水稀释成 1 000 mL。

B.2.4.9 50 g/L 溴化钾溶液：溶解 5 g 溴化钾于 100 mL 水中，储于棕色瓶中，每周重配一次。

B.2.4.10 淀粉溶液：5 g/L。

B.2.5 仪器设备

B.2.5.1 酸式滴定管。

B.2.5.2 50 mL、250 mL、500 mL 碘量瓶。

B.2.5.3 高纯氮钢瓶。

B.2.6 样品

按照样品说明书将样品活化后。吸取适量样品溶液用蒸馏水稀释，使其氧化性物质浓度在 2 000 mg/L～3 000 mg/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）。

B.2.7 试验步骤

B.2.7.1 在 500 mL 的碘量瓶中加 200 mL 蒸馏水，吸取 2.0 mL～5.0 mL 样品溶液或稀释液于碘量瓶中，加入 10.0 mL 磷酸盐缓冲液，摇匀。加入 10 mL 碘化钾溶液，用硫代硫酸钠标准滴定液滴定至淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液，溶液呈蓝色，继续滴至蓝色刚好消失为止，记录读数为 V_1 。

B.2.7.2 在 B.2.7.1 滴定后的溶液中加入 10.0 mL 2.0 mol/L 硫酸溶液，置暗处 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定液滴定至蓝色消失，记录读数为 V_2 。

B.2.7.3 在 500 mL 的碘量瓶中加 200 mL 蒸馏水，吸取 2.0 mL～5.0 mL 样品溶液或稀释液于碘量瓶中，加入 10.0 mL 磷酸盐缓冲液，摇匀，然后通入压力为 0.06 MPa 的高纯氮气，吹气时间 20 min～30 min。吹气完毕后，加入 10 mL 碘化钾溶液、1 mL 淀粉溶液。若样品溶液为无色透明，则进行 B.2.7.4 操作；若溶液变为蓝色，则用硫代硫酸钠标准滴定液滴定至蓝色刚好消失为止。

B.2.7.4 在 B.2.7.3 滴定后的溶液中加入 10.0 mL 2.0 mol/L 硫酸溶液，置暗处 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定液滴定至蓝色刚好消失为止，记录读数为 V_3 。

B.2.7.5 在 50 mL 碘量瓶中加入 1 mL 溴化钾溶液和 20 mL 2.0 mol/L 硫酸溶液，混匀，吸取 2.0 mL～5.0 mL 样品溶液于碘量瓶中，立即塞住瓶塞并混匀，置于暗处反应 20 min，然后加入 10 mL 碘化钾溶液，剧烈振荡 5 s，立即转移至装有 25 mL 饱和磷酸氢二钠溶液的 500 mL 碘量瓶中，清洗 50 mL 碘量瓶并将洗液转移至 500 mL 碘量瓶中，使溶液最后体积在 200 mL～300 mL。用硫代硫酸钠标准滴定液滴定至淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液，继续滴至蓝色刚好消失为止。同时用蒸馏水作空白对照，得读数为 $V_4 = \text{样品读数} - \text{空白读数}$ 。

B.2.8 试验数据处理

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别按公式 (B.3)～公式 (B.6) 计算：

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_3) \times c \times 16\,863}{V} \dots\dots\dots (B.3)$$

$$X_2 = \frac{V_3 \times c \times 16\,863}{V} \dots\dots\dots (B.4)$$

$$X_3 = \frac{[V_4 - (V_1 + V_2)] \times c \times 13\,908}{V} \dots\dots\dots (B.5)$$

$$X_4 = \frac{[V_1 - (V_2 - V_3) \div 4] \times c \times 35\,450}{V} \dots\dots\dots (B.6)$$

式中：

X_1 —— ClO_2 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

X_2 —— ClO_2^- 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

X_3 —— ClO_3^- 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

X_4 —— Cl_2 的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 —— 上述各步中硫代硫酸钠标准溶液用量，单位为毫升 (mL)；

c —— 硫代硫酸钠标准滴定液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V —— 二氧化氯溶液的样品体积，单位为毫升 (mL)。

B.2.9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的10%。

B.2.10 注意事项

试验操作时要防止阳光直射。准备工作要充分到位，尽可能缩短操作时间，以防止二氧化氯因挥发、分解而影响测定的准确性。



参 考 文 献

- [1] 危险化学品安全管理条例（中华人民共和国国务院令）
-



