

生活饮用水消毒剂 and 消毒设备卫生安全评价规范（试行）

1. 范围

根据《生活饮用水卫生监督管理办法》和《消毒管理办法》制定本规范，用于生活饮用水消毒剂和消毒设备的卫生安全评价，本规范规定了用于生活饮用水消毒的消毒剂和消毒设备的卫生安全要求和检验方法。

2. 定义

下列定义适用于本规范。

- 2.1 消毒剂 杀灭生活饮用水中微生物的化学处理剂
- 2.2 消毒设备 产生生活饮用水消毒剂或消毒作用的设备
- 2.3 消毒副产物 消毒剂或消毒设备使用后可在消毒生活饮用水过程中产生的副产物
- 2.4 新产品 依据新原理、新有效成分生产的消毒剂和消毒设备，以及消毒剂的新剂型和新复配制剂。

3. 卫生要求

3.1 所有消毒剂和消毒设备按说明书规定的使用方法，以表 1 所列检验步骤，检验结果均能达到生活饮用水消毒目的；各项微生物指标均符合现行《生活饮用水水质卫生规范》的要求。

3.2 消毒剂和消毒设备在消毒过程中余留在生活饮用水中的消毒剂残留物、由原料和工艺过程中带入的杂质含量不应超过现行《生活饮用水水质卫生规范》限值要求；消毒过程中产生的消毒副产物浓度不应超过现行《生活饮用水水质卫生规范》限值要求。

3.3 消毒剂及其原料副产物和消毒设备使用后水中可能带入现行《生活饮用水水质卫生规范》未予规定的有害物质时，该有害物质在生活饮用水中的限值可参考国内外相关标准判定，且该有害物质增加量不应超过相关标准限值的 10%。

如果上述有害物质没有可参考相关标准时，应按毒理学安全性评价程序进行试验以确定物质在饮用水中最高容许浓度。容许增加值为最高容许浓度值的 10%。

3.4 消毒剂卫生要求 根据说明书规定的使用方法，按表 2《生活饮用水消毒剂评价剂量》计算处理后生活饮用水中金属离子增加量、无机物增加量和有机物增加量不应超过现行《生活饮用水水质卫生规范》中规定限值的 10%；总 α 放射性和总 β 放射性不应增加。

按表 3《总体性能试验的检验项目》进行检验结果应符合现行《生活饮用水水质卫生规范》要求。

3.5 消毒设备卫生要求 根据说明书规定的使用方法,按表 2《生活饮用水消毒剂评价剂量》计算处理后生活饮用水中金属离子增加量、无机物增加量和有机物增加量不应超过现行《生活饮用水水质卫生规范》中规定限值的 10%;总 α 放射性和总 β 放射性不应增加。

按表 3《总体性能试验的检验项目》进行检验结果应符合现行《生活饮用水水质卫生规范》要求。

消毒设备中与生活饮用水接触部分的浸泡试验应符合现行《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》要求。

4. 检验

4.1 消毒剂

4.1.1 总体性能试验按表 3 规定项目进行。

4.1.2 消毒效果按照表 1 规定项目检验;用于疫源地或特殊条件下的生活饮用水水源水的消毒效果检验参照《消毒技术规范》(2002 年版) 2.1.4 节进行。

4.1.3 主要原料按《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》(2001 年版) 3.4 节“消毒剂”项目进行。

4.2 消毒设备

4.2.1 总体性能试验按表 3 规定项目进行。

4.2.2 消毒效果按照表 1 规定项目检验;用于疫源地或特殊条件下的生活饮用水水源水的消毒效果检验参照《消毒技术规范》(2002 年版) 2.1.4 节进行检验。

4.2.3 消毒设备中与饮水接触部分按《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》(2001 年版)的 3.3 节进行浸泡试验。

4.2.4 消毒设备产生的消毒剂的主要化学原料按附录 A 和表 3 要求进行检验。

5. 检验方法

5.1 生活饮用水化学消毒剂的样品采集和配制见附录 A

5.2 理化和微生物检验方法按照《生活饮用水检验规范》(2001 年版)执行。附录 B 是对《生活饮用水检验规范》(2001 年版)锑和亚氯酸盐的补充检验方法,作为锑和亚氯酸盐检测的第一方法。

5.3 生活饮用水化学消毒剂毒理学安全性评价程序和试验方法的具体步骤参照《生活饮用水化学处理剂安全性评价规范》(2001 年版)的附录 B 进行。

表 1

消毒效果检验项目

项目名称	电解法 消毒处 理器	紫外线 消毒处 理器	二氧化氯发生器		臭 氧 发生器	次氯 酸钠 发生器	消毒剂	新产品 新技术 新材料
			氯酸盐 法	亚氯酸 盐法				
总大肠 菌群	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
水中游 离余氯	△					△	△	△
二氧 化氯			✓	✓			△	△
紫外线 强度		△						△
臭氧					✓		△	△
游离氯			✓			✓	△	△
其 它 (有 效 消 毒 成 分)	△	△	△	△	△	△	△	△

说明:

1. 消毒设备按照产品使用说明操作,待设备运转正常后,取水样进行消毒效果检验。消毒剂发生器按照产品使用说明书操作,待设备运转正常后,在出口处采集样品,按说明书规定的有效剂量稀释后,进行消毒效果检验。消毒剂按产品使用说明书稀释配制水样。

2. 细菌加标操作程序

(1) 在脱氯自来水中加入大肠杆菌,实验用菌种为大肠杆菌 8099。加标量为 $>5 \times 100^{-2} \times 1000/100\text{ml}$ 。

(2) 将装有加标菌水样的三角烧瓶放入恒温水浴箱(20℃)中,开动磁力搅拌器 5min,使细菌在水中分布均匀。先取 2 份细菌加标的水样,进行大肠杆菌活菌计数(阳性对照组)。

(3) 待水温恒定后按说明书规定的最小剂量加入消毒剂,迅速搅拌均匀,从加入消毒剂起计时。设定 3 个工作时间,说明书规定的最短作用时间为 T,3 个工作时间分别为 0.5T, T 和 1.5T,作用后分别吸取水样,注入装有中和剂(如硫代硫酸钠)无菌三角烧瓶中,以终止消毒作用。

对饮用水消毒处理器和消毒剂发生器应根据消毒产物的产生量及处理水最高流量进行加标采样。

(4) 将中和的水样,分别取 100ml、10ml、1ml 各两份,用滤膜法进行大肠菌活菌计数。

(5) 将未接种大肠杆菌的试验用同批培养基平板 2 个,置温箱中培养(阴性对照组)。试验重复三次。

3. 上述试验同时,测定消毒成分和剂量,记录作用时间和水温。

4. 结果评价

消毒后水中大肠菌群指标应符合《生活饮用水水质卫生规范》规定

5. ✓ - 必需测定项目 ; △ - 如含有,需测定

表 2

生活饮用水消毒剂评价剂量

编号	产品名称	化学名称或分子式	用途	近似分子量	评价剂量 (mg/L)	可能含有的杂质
1	液氯 相关化学药剂: 氨 氢氧化铵 硫酸铵	Cl ₂ NH ₃ NH ₄ OH (NH ₄) ₂ SO ₄	消毒、氧化 氯氨消毒 氯氨消毒 氯氨消毒	71.0 17.0 35.0 132.0	10(以 Cl ₂ 表示) 5 10 25	汞、卤代烃 砷、镉、铬、铅、 银、汞
2	漂白粉	Ca (OCl) Cl	消毒、氧化	127	10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
3	次氯酸钙	Ca (OCl) ₂	消毒、氧化	143.1	10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
4	次氯酸钠	NaOCl	消毒、氧化	74.5	10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
5	二氧化氯 相关原料: 硫酸 盐酸 亚氯酸钠 氯酸钠	ClO ₂ H ₂ SO ₄ HCl NaClO ₂ NaClO ₃	消毒、氧化 活化剂 活化剂 原料 原料	67.45 98.0 36.5 90.0 106.5	50 40 7 8	亚氯酸钠 砷、镉、铬、铅、 银、汞
6	二氯异氰尿酸钠 (又名优氯净)	(CN) ₃ O ₃ Cl ₂ Na	紧急情况 下小量饮 用水消毒	219.95	10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
7	三氯异氰尿酸	(CN) ₃ O ₃ Cl ₃	消毒	232.45	10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
8	氯氨 T	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NaCl	紧急情况 下小量饮 用水消毒		10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
9	清水龙 (又名哈拉宗) (halazone)	COOHC ₆ H ₄ SO ₂ NC ₂ H ₅ 二氯胺对羧基 苯磺酸	紧急情况 下小量饮 用水消毒		10(以 Cl ₂ 表示)	砷、镉、铬、铅、 银、汞
10	高锰酸钾	KMnO ₄	消毒、氧化	158.03	15	砷、镉、铬、铅、 银、汞
11	过氧化氢	H ₂ O ₂	消毒、氧化	34.0	3	砷、镉、铬、铅、 银、汞
12	新产品		消毒		以通常最大使用剂量的5倍计算	砷、镉、铬、铅、 银、汞和其他有害物质

表 3

总体性能试验的检验项目

项目名称	电解法 消毒处 理器	紫外线 消毒处 理器	二氧化氯发生器		臭 氧 发生器	次氯酸 钠发生 器	消毒剂	新 产 品
			氯酸 盐法	亚氯酸 盐法				
色	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
混浊度	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
臭和味	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
肉眼可见物	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
铁	✓		✓	✓		✓	✓	✓
锰	✓		✓	✓		✓	✓	✓
砷	✓		✓	✓		✓	✓	✓
镉	✓		✓	✓		✓	✓	✓
铬(六价)	✓		✓	✓		✓	✓	✓
铅	✓		✓	✓		✓	✓	✓
汞	✓		✓	✓		✓	✓	✓
细菌总数	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
总大肠菌群	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
粪大肠菌群	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
游离氯	✓		✓	△		✓	△	△
紫外线强度		✓						△
水中游离余氯	△		✓	△		✓	△	△
氯酸盐	△		✓	△			△	△
亚氯酸盐	△		✓	✓			△	△
二氧化氯	△		✓	✓			△	△
臭氧					✓		△	△
溴酸盐	△				✓		△	△
甲醛	△				✓		△	△
四氯化碳	△						△	△
三氯甲烷	△						△	△
ICP 鉴定	△		△	△		△	△	✓
色谱/质谱鉴定	△		△	△		△	△	✓
耗氧量	△						✓	△
毒理								✓

✓ - 必需测定项目； △ - 如含有，需测定

附录 A 生活饮用水化学消毒剂样品采集与配制

1. 样品的采集

见《生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范》(2001 年版)附录 A1 节

2. 样品的前处理

2.1 试剂空白和实验用水

按照样品制备同样方法制备试剂空白。所有本实验用水均为纯水。

2.2 样品的配制方法

2.2.1 次氯酸钙、漂白粉精(次氯酸钙)、氯酸钠、亚氯酸钠、硫酸铜、硫酸铵、碘

按 10 倍评价剂量和所需的样品溶液的体积称取样品于 250mL 聚乙烯烧杯中,用 100mL 纯水溶解,在通风橱中以硝酸[$\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$]酸化 $\text{pH}<2$,将溶液用纯水定量稀释至所需体积。按(1)计算称样量。

$$m=10 \times \rho \times V \dots \dots \dots (1)$$

m ——称样量, mg;

ρ ——受检产品建议的评价剂量, mg/L;

V ——受检样品溶液所需体积, L;

10——倍数因子。

2.2.2 高锰酸钾、次氯酸钠、氢氧化铵、二氯异氰尿酸钠、三氯异氰尿酸、氯氨 T、清水龙

参考 2.2.1,用盐酸[$\rho_{20}=1.18\text{g/mL}$]代替硝酸酸化至 $\text{pH}<2$,加盐酸羟胺至溶液清澈。配制次氯酸钠不加盐酸羟胺,但加碘化钾作稳定剂,加至棕黄色。

2.2.3 硫酸、盐酸、柠檬酸

2.2.4 过氧化氢

按所需的体积用纯水进行稀释

2.3 计算

见《生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范》(2001 年版)附录 A2.3 节

按 1: 10 比例用纯水定量稀释到所需的体积。

附录 B 检验方法

1 铈的补充检验方法（氢化物原子荧光法）

1.1 范围

本规范规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的铈。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中铈的测定。

本规范最低检测质量浓度为 $0.078 \mu\text{g/L}$ ，实验表明当砷、锑、锡、汞、硒浓度高时，对铈产生一定程度的干扰，浓度低时，无干扰。饮用水中这些离子的浓度都较低。另外加入一定量的硫脲-抗坏血酸混合溶液，可以消除干扰离子对铈的干扰。

1.2 原理

在酸性条件下，以硼氢化钠为还原剂使铈生成铈化氢，由载气带入原子化器原子化，受热分解为原子态铈，基态铈原子在特制铈空心阴极灯的激发下产生原子荧光，其荧光强度与铈含量成正比。

1.3 试剂

1.3.1 氢氧化钠溶液（ 2g/L ）：称取 1.0g 克氢氧化钠溶于纯水中，稀释至 500mL 。

1.3.2 硼氢化钠溶液（ 20g/L ）：称取 10.0g 硼氢化钠（ NaBH_4 ）溶于 500mL 氢氧化钠溶液（1.3.1）中，混匀。

1.3.3 盐酸（ $\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$ ），优级纯。

1.3.4 载流[盐酸溶液（ $\phi=5\%$ ）]：取 25mL 浓盐酸（3.3），用纯水稀释至 500mL 。

1.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液：称取 12.5g 硫脲加约 80mL 纯水，加热溶解，冷却后加入 12.5g 抗坏血酸，稀释至 100mL 。

1.3.6 铈标准贮备液 [$\rho(\text{Sb})=1.0\text{mg/mL}$]：称取 0.5000g 光谱纯铈于 100mL 烧杯中，加 10mL 盐酸（1.3.3）和 5g 酒石酸，在水浴中温热使铈完全溶解，放冷后，转入 500mL 容量瓶中用纯水定容至 500mL ，摇匀。

1.3.7 铈标准中间溶液 [$\rho(\text{Sb})=10.0\mu\text{g/mL}$]：吸取 10.0mL 铈标准贮备液（1.3.6）于 1000mL 容量瓶中，加 3mL 浓盐酸（1.3.3），用纯水定容至刻度。

1.3.8 铈标准使用溶液 [$\rho(\text{Sb})=0.10\mu\text{g/mL}$]：吸取 5.0mL 铈标准中间溶液（1.3.7）于 500mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

1.4 仪器

1.4.1 原子荧光光度计（如：AFS-230 型、AFS-830 型等）

1.4.2 铈空心阴极灯

1.5 分析步骤

1.5.1 仪器配置：

灯电流: 75mA; 负高压: 310 V; 原子化器高度: 8.5 mm; 载气流量: 500mL/min;
屏蔽气流量: 1000 mL/min; 进样体积: 0.5 mL

1.5.2 样品测定

A 取 10mL 水样于比色管中。

B 标准系列的配制 分别吸取锑标准使用溶液 (1.3.8) 0.00、0.05、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00mL 于比色管中, 用纯水定容至 10mL, 使锑的浓度分别为 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00ng/mL。

C 分别向水样和标准系列管中加入 1.0mL 硫脲—抗坏血酸溶液 (1.3.5), 加入 1.0mL 浓盐酸 (1.3.3), 混匀, 以硼氢化钠溶液 (1.3.2) 为还原剂, 上机测定, 记录荧光强度值, 绘制标准曲线。

1.6 计算

由样品的荧光强度可直接从标准曲线上查出锑的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

1.7 精密度和准确度

四个实验室测定含锑 $0.97 \sim 8.07 \mu\text{g/L}$ 的水样, 测定 8 次, 其相对标准偏差为 $1.2 \sim 6.5\%$, 在 $1 \sim 8 \mu\text{g/L}$ 范围内, 回收率为 $85.7 \sim 113\%$ 。

2 亚硝酸盐的补充检验方法 (离子色谱法)

2.1 范围

本规范规定了用离子色谱法测定生活饮用水及水源水中亚硝酸盐和硝酸盐的含量。

本规范适用于生活饮用水及水源水中亚硝酸盐, 硝酸盐的含量的测定。

本规范的最低检测质量浓度取决于不同的进样量与检测器的灵敏度, 一般情况下, 进样 $200 \mu\text{L}$, 电导检测器量程为 $2 \mu\text{S}$ 时适宜的检测范围为: $10 \sim 1000 \mu\text{g/L}$ ClO_2^- , $20 \sim 1000 \mu\text{g/L}$ ClO_3^- 。

水样中存在高浓度的 ClO_2 对分析有影响, 可以通过吹入氮气和加入乙二胺作保护剂消除 ClO_2 对分析的影响。

水样中存在较高浓度的低分子量有机酸时, 可能因保留时间相近造成干扰。用加标后测量要以帮助鉴别此类干扰。水中 NO_3^- 浓度太大, 对 ClO_3^- 测定有严重干扰浓度, 可以通过稀释水样及改变淋洗条件来改善此类干扰。

由于进样量很小, 操作中必需严格防止纯水、器皿在水样预处理过程中的污染, 以确保分析的准确性。

为了防止保护柱和分离柱系统堵塞, 样品必需先经过 $0.20 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。为防高硬度水在碳酸盐淋洗液中沉淀, 必要时要将水样先经过强酸性阳离子交换柱。

不同浓度离子同时分析时的相互干扰,或存在其它组分干扰时可采取水样预浓缩,梯度淋洗或将流出部分收集后再进样的方法消除干扰,但必需对所采取的方法的精密度及偏性进行确认。

2.2 原理

水样中待测的阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统中(由保护柱和分离柱组成),根据分离柱对不同离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经抑制器系统转化成具有高电导度的强酸,而淋洗液测转化成弱电导度的碳酸,由电导检测器测量各种离子组分的电导率,以相对保留时间定性,峰面积或峰高定量。

2.3 试剂和材料

2.3.1 试剂

2.3.1.1 亚氯酸盐标准贮备溶液 [$\rho(\text{ClO}_2^-) = 1.0\text{mg/mL}$]: 使用工业品位作标准品,含量约为 82%,按 HG/T 3250-2001 标定亚氯酸盐含量,及杂质氯酸盐的含量(见 2.7、2.8 及 2.9)。置于干燥器中备用。经计算后,称取适量工业品位亚氯酸钠,用纯水溶解,并定容到 100mL。置 4℃ 冰箱备用,可使用一个月。

2.3.1.2 氯酸盐标准贮备溶液 [$\rho(\text{ClO}_3^-) < 1.0\text{mg/mL}$]: 使用基准纯试剂,置于干燥器中备用。称取适量氯酸盐(因工业品亚氯酸盐含有一定量的氯酸盐,配制 1.0mg/ml 氯酸盐时所称取的氯酸盐的量应减去亚氯酸盐所带进的氯酸盐的量),用纯水溶解,并定容到 100mL。置 4℃ 冰箱备用,可使用一个月。

2.3.1.3 混合标准溶液: 分别吸取 1.0mL 亚氯酸盐标准贮备溶液(2.3.1.1),氯酸盐标准贮备溶液(2.3.1.2),用纯水定容到 100 mL。此混合标准贮备溶液分别含亚氯酸盐(ClO_2^-),氯酸盐(ClO_3^-) 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。当天新配。

2.3.1.4 无水碳酸钠: 分析纯试剂。置于干燥器中备用。

2.3.1.5 样品保存液(乙二胺溶液): 取 2.8mL 乙二胺稀释到 25mL,置 4℃ 冰箱备用,可用一个月。

2.3.1.6 纯水: 重蒸水或去离子水,电导率 $< 1\mu\text{S/cm}$,不含目标离子,经 0.2 μm 的滤膜过滤。

2.3.1.7 辅助气体: 压缩空气,高纯氮气(小瓶装方便携带)。

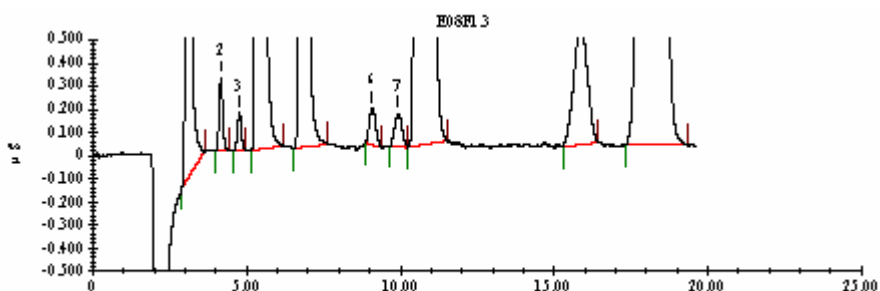


图 1: 亚氯酸盐, 氯酸盐, 溴酸盐, 溴离子及常见阴离子标准色谱图

a 出峰顺序: 1-氟离子, 2-亚氯酸盐, 3-溴酸盐, 4-氯离子, 5-亚硝酸盐,

6-溴离子, 7-氯酸盐, 8-硝酸盐, 9-磷酸盐, 10-硫酸盐。

b 保留时间: 氟离子 3.06min, 亚氯酸盐 4.14 min, 溴酸盐 4.74 min, 氯离子 5.43 min, 亚硝酸盐 6.84 min, 溴离子 9.07 min, 氯酸盐 9.91 min, 硝酸盐 10.69 min, 磷酸盐 15.86 min, 硫酸盐 18.17 min。

2.4 仪器

2.4.1 离子色谱仪

2.4.1.1 电导检测器

2.4.1.2 微处理器或记录仪

2.4.1.3 色谱柱: AS9+AG9 -HC (内径: 4mm)

2.4.2 采样瓶: 500 mL 棕色玻璃或塑料瓶, 洗涤干净, 并用纯水冲洗, 晾干备用。

2.4.3 滤器及滤膜: 0.2 μ m。

2.5 分析步骤

2.5.1 样品采集与储存方法: 用采样瓶 (2.4.2) 采集水样, 往水中通入高纯氮气 (或其它惰性气体, 如氩气) 10 分钟 (1.0L/min,), (对于用二氧化氯消毒的水样通氮气是必须的, 对于加氯消毒的水样可省略此步骤), 然后加入 0.25mL 乙二胺溶液 (2.3.1.5), 密封, 摇匀, 置 4℃ 冰箱。采集后当天测定。

2.5.2 仪器条件的设定

2.5.2.1 电导检测池温度: 25℃

2.5.2.2 进样器加压: 0.5MPa

2.5.2.3 流动相瓶加压: 40KPa

2.5.2.4 流动相: 8.0 mmol/L Na_2CO_3 溶液

2.5.2.5 流动相流速: 1.3mL/min

2.5.2.6 进样体积: 200 μ L

2.5.2.7 抑制器抑制模式: 外接纯水模式 (循环模式的基线噪声较大)

2.5.2.8 抑制器电流: 50mA

2.5.3 校准：取 100 mL 容量瓶 7 个，分别加入混合标准溶液（2.3.1.3）0.0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL，用纯水定容到 100 mL。此系列标准溶液浓度为 0.0，50.0，100.0，200.0，300.0，400.0，500.0 $\mu\text{g/L}$ 。当天新配。将配好的系列标准溶液分别进样。以峰高或峰面积（Y）对溶液的浓度（X）绘制标准曲线，或计算回归曲线。

2.5.4 样品分析

2.5.4.1 样品预处理：将水样经 0.2 μm 滤膜过滤，对硬度高的水必要时先过阳离子交换树脂柱，然后经 0.2 μm 滤膜过滤。对含有机物的水先经过 C18 柱过滤。

2.5.4.2 将预处理后的水样注入进样系统，记录峰高和峰面积。

2.6 计算：各种分析离子的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），可以直接在标准曲线上查得。

2.7 注意事项：高纯度的亚氯酸钠极易爆炸，只能用工业 NaClO_2 作为标准品。工业品中 NaClO_2 含量只有 80% 左右，且含有少量 ClO_3^- （3-4%）。因此 NaClO_2 要经过准确标定 NaClO_2 含量和杂质 NaClO_3 含量后才能使用。其中含有的 ClO_3^- 还将影响混合标准液中 ClO_3^- 的浓度。

2.8 亚氯酸钠含量测定

2.8.1 试剂与溶液

2.8.1.1 硫酸溶液（1+8）：吸取 20mL 硫酸，缓缓加入 160mL 水中，不断搅拌。

2.8.1.2 碘化钾溶液（100g/L）：称取 20 g 碘化钾，溶入 200mL 水中，新配。

2.8.1.3 淀粉指示液（5g/L）：称取淀粉 0.5g，溶入 100mL 沸水中，新配。

2.8.1.4 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\text{mol/L}$]：称取 26g 硫代硫酸钠及 0.2g 碳酸钠，加入适量的新煮沸的冷水使之溶解，并稀释到 1000mL，混匀，转入棕色试剂瓶中，放置一个月后过滤，经准确标定后备用。

a 硫代硫酸钠标准溶液的标定 精密称取约 0.15g 在 120 干燥至恒重的重铬酸钾（国家标准物质 GBW 06105c），置于 500mL 碘量瓶中，加入 50mL 水使之溶解。加入 2g 碘化钾，轻轻振摇使之溶解，再加入 20mL 硫酸溶液（2.8.1.1），密闭，摇匀。放于暗处 10min 后用 250mL 水稀释。用硫代硫酸钠标准滴定液滴到溶液呈淡黄色，再加入 3mL 淀粉指示液（2.8.1.3），继续滴定到蓝色消失而显亮绿色。反应液及稀释用水的温度不应高于 20℃。同时做好试剂空白试验。

b 硫代硫酸钠标准溶液浓度计算，按式（1）计算

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{(V - V_{\text{空白}}) \times 0.04903} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ：硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度， mol/L ；

m ：重铬酸钾的质量，g；

V ：硫代硫酸钠标准溶液的用量，mL；

$V_{\text{空白}}$ ：试剂空白试验中硫代硫酸钠标准溶液的用量，mL；

0.04903: 与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$) 相当的重铬酸钾的质量, g。

2.8.2 测定步骤 称量约 3g 亚氯酸钠, 精确到 0.0002g, 置于 100mL 烧杯中, 加水溶解后, 全部移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

量取 10mL 试液, 置于预先加有 20mL 的碘化钾溶液 (2.8.1.2) 的 250mL 碘量瓶中, 加入 20mL 硫酸溶液 (2.8.1.1), 摇匀。于暗处放置 10min。加 100mL 水, 用硫代硫酸钠标准溶液 (2.8.1.4) 滴定至溶液呈浅黄色时, 加入约 3mL 淀粉指示液 (2.8.1.3), 继续滴定至蓝色消失即为终点, 同时做空白试验。

2.8.3 结果的表示和计算

以质量百分数表示的亚氯酸钠 (NaClO_2) 含量 (X_1) 按 (2) 式计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_{\text{空白1}}) \times C_1 \times 0.02261}{m \times 10/500} \times 100$$

$$= \frac{113.05 (V_1 - V_{\text{空白1}}) C_1}{m} \dots \dots \dots (2)$$

式中: X_1 : NaClO_2 的质量百分数, %;

V_1 : 测定试样时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_{\text{空白1}}$: 空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

C_1 : 硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

0.0226: 1.00mL 硫代硫酸钠溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$ 相当于亚氯酸钠的质量, g;

m : 亚氯酸钠的质量, g。

两次平行测定结果之差不大于 0.2%, 取其算术平均值为测定结果。

2.9 亚氯酸钠中氯酸钠含量测定

2.9.1 原理

在酸性介质中, 在加热条件下, 硫酸亚铁铵被亚氯酸盐和氯酸盐氧化成硫酸铁铵, 过量的硫酸亚铁铵用重铬酸钾溶液反滴定, 以测定氯酸钠含量。

2.9.2 试剂和溶液

2.9.2.1 硫酸亚铁铵溶液 [$c(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 约 0.1mol/L]: 称取 40g 硫酸亚铁铵, 溶于 1000mL 水中, 摇匀备用

2.9.2.2 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.100\text{mol/L}$]: 精确称取 4.903g 在 120 干燥至恒重的重铬酸钾 (国家标准物质 GBW 06105c), 置于小烧杯中, 用纯水溶解后转入 1000mL 容量瓶, 定容。

2.9.2.3 硫酸溶液 (1+35)。

2.9.2.4 硫酸-磷酸混合酸: 150 mL 磷酸注入 100 mL 水中混合后, 再慢慢地注入 150mL 浓硫酸。

2.9.2.5 二苯胺磺酸钠 (5g/L): 称取 0.5g 二苯胺磺酸钠, 溶于 100mL 水中。

2.9.3 测定步骤

量取 50mL 硫酸亚铁铵标准溶液(2.9.2.1), 置于 500mL 锥形瓶中。量取 10mL 亚氯酸钠试液(2.8.2), 从液下加入锥形瓶中, 加入 10mL 硫酸溶液(2.9.2.3), 置于电炉上加热至沸, 维持 1min, 然后取下, 用水迅速冷却, 再加入 20mL 硫酸-磷酸混合酸(2.9.2.4)及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(2.9.2.5), 以重铬酸钾标准溶液(2.9.2.2)滴定至紫蓝色即为终点。

空白试验 量取 50mL 硫酸亚铁铵标准溶液(2.9.2.1)置于 500mL 锥形瓶中, 加入 10mL 硫酸溶液(2.9.2.3), 置于电炉上加热至沸, 维持 1min, 然后取下, 用水迅速冷却, 再加入 20mL 硫酸-磷酸混合酸(2.9.2.4)及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(2.9.2.5), 以重铬酸钾标准溶液(2.9.2.2)滴定至紫蓝色即为终点。

2.9.4 结果的表示和计算

以质量百分数表示的氯酸钠 (NaClO_3) 含量 (X_2) 按(3)式计算:

$$X_2 = \frac{[(V_{\text{空白}2} - V_3) \times C_2 - (V_1 - V_{\text{空白}1}) \times C_1] \times 0.01774}{m \times 10/500} \times 100$$
$$= \frac{88.7 [(V_{\text{空白}2} - V_3) \times C_2 - (V_1 - V_{\text{空白}1}) \times C_1]}{m} \dots \dots (3)$$

式中: X_2 : NaClO_3 的质量百分数, %;

V_3 : 测定时所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

$V_{\text{空白}2}$: 空白试验所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

C_2 : 重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 : 先前测定亚氯酸钠含量时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_{\text{空白}1}$: 先前测定亚氯酸钠含量时所作空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

C_1 : 先前测定试样中亚氯酸钠含量时所用的硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mL;

0.01774: 1.00mL 重铬酸钾溶液 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.000 \text{ mol/L}$ 相当于氯酸钠的质量, g;

m : 亚氯酸钠的质量, g。

两次平行测定结果之差不大于 0.1%, 取其算术平均值为测定结果。

中国水网 WWW.H2O-CHINA.COM