



中华人民共和国国家标准

GB 26366—2010

二氧化氯消毒剂卫生标准

Hygienic standard for chlorine dioxide disinfectant

2011-01-14 发布

2011-06-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
二氧化氯消毒剂卫生标准
GB 26366—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2011 年 6 月第一版 2011 年 6 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-43092 定价 16.00 元

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准附录 A 为规范性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：吉林省卫生监测检验中心、卫生部卫生监督中心、深圳市疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、南京理工大学。

本标准参加起草单位：深圳市聚源科技有限公司、定州市荣鼎水环境生化技术有限公司、大连绿帝生化科技有限公司、张家口市绿洁环保化工技术开发有限公司。

本标准主要起草人：黄新宇、孙守红、朱子犁、方赤光、王岙、葛洪、贺启环。

本标准参加起草人：曾宇平、张田、李抒春、宋红安。

二氧化氯消毒剂卫生标准

1 范围

本标准规定了二氧化氯消毒剂的原料和技术要求、应用范围、使用方法、检验方法、标志和包装、运输和贮存、标签和说明书及注意事项。

本标准适用于以亚氯酸钠或氯酸钠为原料,通过化学反应能够产生二氧化氯的消毒剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版,均不适用于本标准。然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB 320 工业用合成盐酸

GB/T 534 工业硫酸

GB/T 1294 化学试剂 L(+)-酒石酸

GB/T 1618 工业氯酸钠

GB 5749 生活饮用水卫生标准

GB/T 8269 柠檬酸

GB 9985 手洗餐具用洗涤剂

GB/T 20783—2006 稳定性二氧化氯溶液

HG 3250 工业亚氯酸钠

中华人民共和国卫生部 消毒技术规范 2002 年版

中华人民共和国卫生部 消毒产品标签说明书管理规范 2005 年版

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

二氧化氯消毒剂 chlorine dioxide disinfectant

用亚氯酸钠或氯酸钠为主要原料生产的制剂(商品态),通过物理化学反应操作能产生游离二氧化氯(应用态)为主要有效杀菌成分的一种消毒产品。二氧化氯含量用 mg/L 或 % 表示。

3.2

二氧化氯活化剂 chlorine dioxide activating agent

一种加入到商品态二氧化氯制剂中,通过化学作用激发二氧化氯制剂产生游离二氧化氯的辅剂。

3.3

中水 graywater

城市污水经处理后达到有关水质标准,可在一定范围内重复使用的非饮用水。其水质介于自来水(上水)与排入管道内污水(下水)之间。

3.4

一般物体表面 common subject surface

家庭、公共场所中日常用品表面及交通工具上人体常接触的物体表面,如:桌椅、床头柜、卫生洁具、

门窗把手、楼梯扶手、公交车座椅、把手和儿童玩具等的表面。

4 原料要求

- 4.1 亚氯酸钠按 HG 3250 执行。
- 4.2 氯酸钠按 GB/T 1618 执行。
- 4.3 盐酸按 GB 320 执行。
- 4.4 硫酸 GB/T 534 执行。
- 4.5 柠檬酸按 GB/T 8269 执行。
- 4.6 酒石酸按 GB/T 1294 执行。
- 4.7 主剂、二氧化氯活化剂等辅剂配方所用的其他原料和辅料应符合相应的国家标准、行业标准的质量要求和有关规定；其中砷(As)含量和重金属(以 Pb 计)含量的指标应满足表 1 的要求。

5 技术要求

5.1 理化指标见表 1。

表 1 二氧化氯消毒剂理化指标

项 目	指 标
有效成分二氧化氯含量 ^a /(mg/L)	≥2 000
砷含量/(mg/L)	≤0.5
重金属(以 Pb 计)含量/(mg/L)	≤5
^a 在水相中反应后释放出二氧化氯(应用态)的最低含量不应少于 2 000 mg/L,固体产品可根据产品说明书中相关操作增加或减少加入量以满足上述指标的要求。	

- 5.2 用于饮水消毒的二氧化氯消毒剂,在消毒后水的所有指标,必须符合 GB 5749 的要求。
- 5.3 其中用于食品加工器具、餐饮具、生活饮用水(包括二次供水)、蔬菜、水果等消毒的消毒剂,砷(As)含量和重金属(以 Pb 计)含量的指标应满足表 1 的要求。
- 5.4 稳定性:不低于 12 个月。
- 5.5 杀灭微生物指标:按产品说明书的要求反应后,稀释至说明书中规定的使用剂量,按卫生部《消毒技术规范》(2002 年版)中的定量杀菌试验方法进行试验,其杀菌效果应符合表 2 的要求。

表 2 二氧化氯消毒剂微生物杀灭指标

指示菌(毒)株	杀灭对数值	
	悬液法	载体法
大肠杆菌(8099)	≥5.00	≥3.00
金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)	≥5.00	≥3.00
铜绿假单胞菌(ATCC 15442)	≥5.00	≥3.00
白色念珠菌(ATCC 10231)	≥4.00	≥3.00
龟分枝杆菌脓肿亚种(ATCC 19977)	≥4.00	≥3.00
脊髓灰质炎病毒	≥4.00	—
枯草杆菌黑色变种芽孢(ATCC 9372)	≥5.00	≥3.00

6 应用范围

二氧化氯消毒剂可用于环境和物体表面的消毒;食品加工器具、餐饮具、蔬菜和水果等的消毒;生活

饮用水(包括二次供水)、游泳池水、医院污水、城市中水的消毒处理;非金属医疗器械等的消毒。

7 使用方法

用于水、食饮具、一般物体表面和医疗器械消毒的推荐使用剂量和消毒方式见表 3。

表 3 二氧化氯消毒剂推荐使用剂量和消毒方式

消毒对象		作用浓度 mg/L	作用时间 min	消毒方式
生活饮用水		1~2	15~30	投加并混匀
二次供水		1~2	15~30	投加并混匀
中水		5~10	20~30	投加并混匀
游泳池水		2~4	15	投加并混匀
浴池水		5~10	15	投加并混匀
医院污水		20~40	30~60	投加并混匀
餐饮具、食品加工管道、器具设备和瓜果蔬菜消毒		100~150	10~20	浸泡
一般物体表面		50~100	10~15	喷洒和擦拭
非金属医疗器械	高水平	400~600	15~30	浸泡
	中水平	100~300	15~30	浸泡
	低水平	50~100	15~30	浸泡

8 检验方法

8.1 消毒效果检验

按卫生部《消毒技术规范》(2002 年版)的要求执行。

8.2 稳定性检验

按卫生部《消毒技术规范》(2002 年版)的要求执行。

8.3 二氧化氯含量的测定

按附录 A 执行。

8.4 砷的测定

按 GB 9985 规定执行。

8.5 重金属的测定

按 GB 9985 规定执行。

9 标志和包装

9.1 消毒剂产品使用避光的塑料桶(瓶、袋)或玻璃瓶密封包装,密封可靠不得泄漏;塑料包装应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。

9.2 产品的包装容器与材料应符合相应的标准和有关规定。

9.3 包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、规格、净含量、批号或生产日期、执行标准编号及 GB/T 191 中规定的“防止倒置”和“防湿”标志。

10 运输和贮存

10.1 运输

产品在运输时应轻装轻卸,不得倒放、防止重压、剧烈碰撞和包装破损,避免日晒、雨淋、受潮,不得与影响产品质量的物品混装运输。

10.2 贮存

产品应贮存于避光、阴凉、干燥、通风处,切勿与酸类、有机物、易燃物及其他强还原剂接触或共同存贮。

11 标签和说明书

按卫生部《消毒产品标签说明书管理规范》(2005年版)的规定执行。

12 注意事项

12.1 外用消毒剂,不得口服;置于儿童不易触及处。

12.2 不宜与其他消毒剂、碱或有机物混用。

12.3 本品有漂白作用。

12.4 本品对金属有腐蚀性。

12.5 使用时应戴手套,避免高浓度消毒剂接触皮肤和吸入呼吸道;如消毒剂不慎接触眼睛,应立即用水冲洗,严重者应就医。

12.6 注意贮运过程中的安全问题。

附 录 A (规范性附录)

消毒剂中二氧化氯含量和纯度的测定方法

A.1 紫外可见分光光度法

A.1.1 范围

本方法规定了消毒剂中二氧化氯的测定方法——紫外可见分光光度法。

本方法适合于含量在 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。

本方法最低检出浓度为 10 mg/L。

A.1.2 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。应采用二氧化氯水溶液在 430 nm 处的吸收,吸光度与二氧化氯含量成正比,且氯气、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO^- 在此无吸收,可作为定量依据。

A.1.3 试剂

A.1.3.1 分析中所用试剂均为分析纯,用水为二次蒸馏水。

A.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。二氧化氯溶液应避免光、密闭,并冷藏保存。

二氧化氯溶液制备方法(见图 A.1):在 A 瓶(洗气瓶)中放入 300 mL 水,A 瓶封口上有二根玻璃管,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瓶,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。

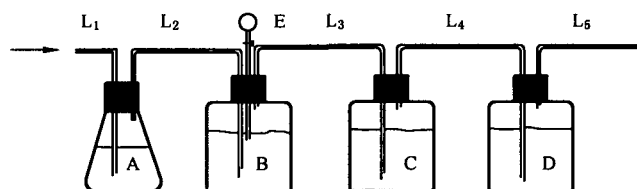


图 A.1 ClO_2 发生吸收装置图

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。二氧化氯含量按 GB/T 20783—2006 中 6.1 测定,其质量浓度为 250 mg/L~600 mg/L。

A.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液,用二次蒸馏水稀释至所需浓度。

A.1.4 仪器

A.1.4.1 紫外可见分光光度计。

A. 1. 4. 2 石英比色皿(1 cm)。

A. 1. 4. 3 100 mL 容量瓶。

A. 1. 5 分析步骤

A. 1. 5. 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,以二氧化氯含量对吸光度值绘制标准曲线。

A. 1. 5. 2 样品测定

直接取消毒剂溶液或其稀释液于 430 nm 测定其吸光度值,与标准曲线比较而定量。

A. 1. 5. 3 结果计算

消毒剂中二氧化氯的含量按式(A. 1)计算:

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

式中:

ρ ——消毒剂中二氧化氯的含量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——样品测定液中二氧化氯的含量,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)。

A. 1. 6 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得超过算术平均值的 10%。

A. 2 五步碘量法

A. 2. 1 范围

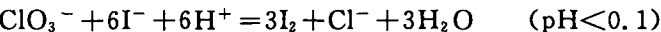
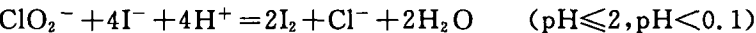
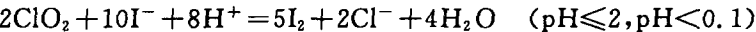
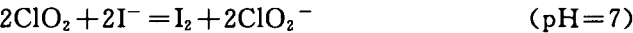
本方法规定了用五步碘量法测定消毒剂中二氧化氯。同时还可以测定消毒剂中的氯气、亚氯酸根离子、氯酸根离子的含量。

本方法适用于由亚氯酸盐、氯酸盐为原料制成的二氧化氯消毒剂。

本方法最低检出浓度为 0.1 mg/L。

A. 2. 2 原理

该法是利用不同 pH 值条件下 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:



然后用硫代硫酸钠作滴定剂,分步滴定反应产生的 I_2 。

A. 2. 3 试剂

A. 2. 3. 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。

A. 2. 3. 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 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。

A. 2. 3. 3 硫代硫酸钠标准溶液(0.1 mol/L):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。放于暗处,30 d 后经过滤并标定其浓度。

硫代硫酸钠标准溶液的标定:准确称取 120 °C 烘干至恒重的基准重铬酸钾 0.05 g~0.10 g,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成淡黄色,加 5 g/L 淀粉溶液 10 滴(溶液立即变蓝色),继续滴定到溶液由蓝色变成亮绿色。记录硫代硫酸钠标准溶液的总毫升数,同时作空白校正。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式(A.2)计算:

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

式中:

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

49.03—— $1/6K_2Cr_2O_7$ 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)。

A.2.3.4 硫代硫酸钠标准溶液(0.01 mol/L):吸取 10.0 mL A.2.3.3 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。

A.2.3.5 2.5 mol/L 盐酸溶液。

A.2.3.6 100 g/L 碘化钾溶液:称取 10 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。

A.2.3.7 饱和磷酸氢二钠溶液:用十二水合磷酸氢二钠与蒸馏水配成饱和溶液。

A.2.3.8 pH=7 磷酸盐缓冲溶液:溶解 25.4 g 无水 KH_2PO_4 和 216.7 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 于 800 mL 蒸馏水中,用水稀释成 1 000 mL。

A.2.3.9 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。

A.2.4 仪器

A.2.4.1 25 mL 酸式滴定管。

A.2.4.2 250 mL、500 mL 碘量瓶。

A.2.4.3 高纯氮钢瓶。

A.2.5 分析步骤

A.2.5.1 滴定过程中氧化性物质的质量不得大于 15 mg,可根据需要将样品适当稀释;以下所有试验操作应在室温 20℃~25℃条件下进行。

A.2.5.2 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)。

A.2.5.3 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,加入适量磷酸盐缓冲液,用 pH 计校核溶液 pH 值至 7.0(对于 pH<3 溶液应先用 1 mol/L 或 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调至 pH>3 后,再用缓冲液调节)。加入 10 mL 碘化钾溶液,用硫代硫酸钠标准溶液滴至淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴至蓝色刚好消失为止,记录读数为 A。

A.2.5.4 在上述 A.2.5.3 滴定后的溶液中加入 3.0 mL 2.5 mol/L 盐酸溶液,调节 pH≤2,并放置暗处 5 min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失,记录读数为 B。

A.2.5.5 在 500 mL 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,加入与 A.2.5.3 同量的磷酸盐缓冲液,然后通入高纯氮气吹(约 10 min)至溶液无色后,再继续吹 30 min,加入 10 mL 碘化钾溶液,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴至蓝色刚好消失为止,记录读数为 C。

A.2.5.6 在上述 A.2.5.5 滴定后的溶液中加入 3.0 mL 2.5 mol/L 盐酸溶液,调节 pH≤2,并放置暗处 5 min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚好消失为止,记录读数为 D。

A.2.5.7 在 50 mL 碘量瓶中加入 1 mL 溴化钾溶液和 10 mL 浓盐酸,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,剧烈震荡 5 s,立即转移至有 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,再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时,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 E =样品读数-空白读数。

A.2.6 计算

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 分别按式(A.3)~式(A.6)计算:

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

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

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

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

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);

A 、 B 、 D 、 E ——上述各步中硫代硫酸钠标准溶液用量,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,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)。

A.2.7 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得超过算术平均值的 10%。

A.2.8 注意事项

上述两种分析方法,在实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。

