

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2022. 16. 023

## $H_2O_2$ 还原-重铬酸钾返滴定法测定次氯酸钠中氯酸盐

张祥琼, 王严鑫, 刘波, 张凌云, 王曦

(深圳市水务<集团>有限公司水质监测站, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 水厂使用低浓度次氯酸钠消毒过程中, 存在很大的氯酸盐含量超标风险, 因此, 次氯酸钠中的氯酸盐含量、氯酸盐与有效氯之比将成为自来水企业未来关注的重点。但目前次氯酸钠中氯酸盐含量检测尚无国家标准和行业标准, 为此研究建立了过氧化氢还原-重铬酸钾返滴定法测定次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的分析方法。对样品前处理中的过氧化氢、饱和碳酸钠溶液的加入量以及加热时间等实验条件进行了优化, 并对实际样品和标准样品进行了测定, 测定结果的相对标准偏差为1.0%~2.7%, 标准样品测定结果的相对偏差为-1.0%~3.7%, 实际样品加标回收率为95.5%~103.6%, 与离子色谱法测定结果无显著差异。该方法操作简便、经济、适用性强、准确度高, 可用于次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的测定。

**关键词:** 氯酸盐; 次氯酸钠; 重铬酸钾滴定

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)16-0135-04

## Hydrogen Peroxide Reduction and Potassium Dichromate Reverse Titration for Determination of Chlorate in Sodium Hypochlorite

ZHANG Xiang-qiong, WANG Yan-xin, LIU Bo, ZHANG Ling-yun, WANG Xi  
(Water Quality Monitoring Station, Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** There is a great risk of chlorate content exceeding the standard in the disinfection process of low concentration sodium hypochlorite in water plants. Therefore, content of chlorate in sodium hypochlorite and the ratio of chlorate to effective chlorine will become the focus of water enterprises in the future. However, there is no national standard or industrial standard for the determination of chlorate content in sodium hypochlorite at present, so the method of hydrogen peroxide reduction and potassium dichromate reverse titration for the determination of chlorate content in sodium hypochlorite disinfectant was established. The experimental conditions, such as the amount of hydrogen peroxide, saturated sodium carbonate solution and heating time, were optimized, and the chlorate contents in actual water samples and reference samples were determined. The relative standard deviation of the determination results was 1.0%~2.7%, the relative deviation of the reference samples was -1.0%~3.7%, and the recoveries of actual water samples were 95.5%~103.6%, which had no significant difference with the results determined by ion chromatography. The method is simple, economical, applicable and accurate, and can be applied for the determination of chlorate content in sodium hypochlorite disinfectant.

**Key words:** chlorate; sodium hypochlorite; potassium dichromate titration

近些年,随着国家对危险化学品的管理日益严格,北京、上海、深圳等城市的绝大部分自来水厂已经将氯气消毒改为次氯酸钠消毒<sup>[1]</sup>。与采用次氯酸钠发生器在水厂现场电解制备低浓度次氯酸钠相比,目前实际应用以购买商品次氯酸钠居多。从氯碱厂采购的次氯酸钠不稳定,在运输和储存过程中容易发生分解和歧化反应,导致有效氯降低,并大量生成影响饮用水水质的副产物氯酸盐,据刘丽君等<sup>[2]</sup>研究报道,水厂使用的低浓度次氯酸钠在5 d储存期内氯酸盐浓度可高达9 667.8 mg/L,此时氯酸盐与有效氯之比为0.189,如水厂次氯酸钠有效氯投加量为3 mg/L,则水中氯酸盐含量可达0.6 mg/L,存在很大的超标风险。为保障正常生产和供水水质安全,自来水生产企业有必要对次氯酸钠中的氯酸盐、氯酸盐与有效氯之比进行监督与检测。

目前,次氯酸钠中氯酸盐含量检测尚无国家标准和行业标准。氯酸盐含量的测定一般有重铬酸钾滴定法<sup>[3-5]</sup>、高锰酸钾滴定法<sup>[4]</sup>、五步碘量法<sup>[6]</sup>以及离子色谱法<sup>[7]</sup>,其中前两种方法应用较为广泛。高锰酸钾稳定性较差,测定时滴定终点的判断受主观影响较大;五步碘量法检测上限较低、操作繁琐;离子色谱法因要使用Ag/H柱消除氯离子的影响,成本较高,且一般水厂也没有配置该设备;而重铬酸钾滴定法具有干扰少、操作简便、经济、适用性强的特点。采用重铬酸钾滴定法测定次氯酸钠中的氯酸盐含量的难点在于如何消除样品中的次氯酸根、氯气等对检测结果的影响。笔者在李靖<sup>[3]</sup>研究的基础上,对样品前处理的条件如过氧化氢、饱和碳酸钠溶液的加入量以及加热时间等进行了一一优化,建立了可操作性强、环保且更为简便的次氯酸钠中氯酸盐含量检测方法,实验结果表明该方法具有较高的准确度、良好的重现性,且与离子色谱法的检测结果有较好的一致性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

次氯酸钠中含有次氯酸钠、氢氧化钠、氯气、氯酸钠等,利用过氧化氢能还原次氯酸盐和氯气,但不能还原氯酸盐的原理对样品进行预处理以消除干扰。

在强酸介质中,加热条件下,用一定量的硫酸亚铁铵还原氯酸盐,过量的硫酸亚铁铵以二苯胺磺

酸钠作指示剂,用重铬酸钾标准溶液返滴定。根据重铬酸钾的用量算出次氯酸钠中的氯酸盐含量。

### 1.2 主要仪器设备及试剂

仪器设备:1 000~2 000 W的可控电炉、50 mL滴定器、250 mL锥形瓶、不同规格移液器、1 000 mL容量瓶、量筒、分析天平、滴管等。

试剂:30%的过氧化氢(AR)、浓硫酸(GR)、碳酸钠(AR)、磷酸(AR)、二苯胺磺酸钠(AR)、硫酸亚铁铵(AR)、重铬酸钾基准试剂、氯酸盐标准物质。

### 1.3 溶液配制

3%过氧化氢溶液:称取20 g质量分数为30%的过氧化氢溶液,用水稀释至200 g,混匀。

饱和碳酸钠溶液:称取39.7 g碳酸钠,溶解于100 mL纯水中,加热煮沸后放凉。

磷酸溶液:取50 mL磷酸溶液,用纯水稀释至100 mL。

0.1 mol/L重铬酸钾标准溶液:取适量重铬酸钾基准试剂在120℃烘箱中干燥至恒重,准确称取4.903 g,溶于水中,定容至1 000 mL,摇匀。

5 g/L二苯胺磺酸钠指示剂:称取0.5 g二苯胺磺酸钠,溶于水中,用水稀释至100 mL。

3 mol/L硫酸溶液:量取163 mL浓硫酸,用纯水稀释至1 L。

0.1 mol/L硫酸亚铁铵溶液:称取39.2 g硫酸亚铁铵溶于水中,加入20 mL浓硫酸,待溶液冷却后定容至1 000 mL。

### 1.4 实验步骤及计算

准确移取5.00 mL试样置于装有20 mL纯水的250 mL锥形瓶中,先少量多次加入过氧化氢直至无气泡产生,并过量0.5 mL,然后加入3 mol/L的硫酸溶液0.5 mL,再加入饱和碳酸钠溶液2.0 mL、纯水20 mL和数粒洗净的玻璃珠或沸石,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,置于电炉上加热煮沸,维持10 min;然后取下冷却至室温,再加入3 mol/L硫酸溶液20 mL和浓度为0.1 mol/L的硫酸亚铁铵溶液25.00 mL,置于电炉上加热煮沸,维持1 min;取下迅速冷却,加入10 mL磷酸溶液和6~8滴二苯胺磺酸钠指示剂,用0.1 mol/L重铬酸钾标准溶液滴定,溶液的颜色由无色经绿色至蓝紫色即为终点,记录重铬酸钾标准滴定溶液的用量 $V_1$ 。

测定试样的同时,用5.00 mL的纯水代替试样,按同样操作步骤做空白实验,记录重铬酸钾标准滴

定溶液的用量  $V_2$ 。计算公式如下:

$$\rho = \frac{(V_2 - V_1) \times c_{(1/6K_2Cr_2O_7)} \times 13.908}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中: $\rho$ 为氯酸盐的质量浓度,mg/L; $V_2$ 为空白实验消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,mL; $V_1$ 为滴定样品时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积,mL; $V$ 为量取的试样体积,mL; $c_{(1/6K_2Cr_2O_7)}$ 为重铬酸钾标准滴定溶液的当量浓度,mol/L;13.908为氯酸盐( $1/6ClO_3^-$ )的摩尔质量,g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过氧化氢加入量的确定

过氧化氢加入量不足会导致样品中次氯酸钠和氯气等物质氧化不完全,使检测结果偏高,过氧化氢加入量过多存在不能完全被分解的风险,未分解的过氧化氢会被亚铁离子还原,导致结果偏高。在空白样品中加入不同量的过氧化氢,消耗的重铬酸钾标准溶液的体积见表1。可见,过氧化氢过量1.0 mL时,空白消耗的重铬酸钾体积有较明显的减小,过量0.5 mL和不加过氧化氢消耗体积基本一样,说明过量0.5 mL的过氧化氢能通过加热被分解。

表1 不同过氧化氢过量体积测定结果

Tab.1 Determination results of different hydrogen peroxide excess volume mL

过氧化氢 过量体积	0	0.5	1.0	1.5	2.0
$V_2$	24.28	24.27	23.68	23.40	21.62

### 2.2 碳酸钠加入量的确定

在空白样品中加入0.5 mL过氧化氢,当依照文献报道<sup>[3]</sup>加入20 mL饱和碳酸钠溶液后,因溶液碱性太强,与亚铁离子生成大量褐色沉淀,无法进行后续滴定。为得到合适的饱和碳酸钠的加入量,分别加入10.0、5.0、2.0 mL的碳酸钠,消耗的重铬酸钾标准溶液的体积见表2。可见,随着饱和碳酸钠加入量的减少,重铬酸钾的消耗体积呈现微量的增加,故碳酸钠的加入量选择2.0 mL。

表2 不同饱和碳酸钠加入量测定结果

Tab.2 Determination results of adding different amounts of saturated sodium carbonate mL

饱和碳酸 钠加入量	20.0	10.0	5.0	2.0
$V_2$	加入Fe <sup>2+</sup> 后生成沉淀	23.97	24.12	24.27

### 2.3 加热时间的确定

在1 000 mg/L的标准溶液中加入0.5 mL过氧化氢,以及2.0 mL的饱和碳酸钠溶液,不同加热时间下检测结果见表3。可见,随着加热时间的增加,检测结果与标准值越来越接近,说明过量的过氧化氢的分解较完全。当煮沸5 min时,检测结果与标准值偏差较大,故第一步样品前处理煮沸时间选择10 min更合适。滴定分析中加热时间参考《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)中第13.2.8.2节亚氯酸钠中氯酸钠含量的测定,煮沸1 min即可。

表3 不同加热时间测定结果

Tab.3 Determination results of different heating times

煮沸时间/min	3	5	10
检测结果/(mg·L <sup>-1</sup> )	1 160	1 086	996
相对偏差/%	16	8.6	-0.4

### 2.4 准确度和精密度实验

为了测试本测定方法的精密度和准确度,测试了实际试样和氯酸盐浓度为1 000 mg/L的标准物质各6次,结果分别如表4、5所示。可见,相对标准偏差为1.0%~2.7%,标准试样的相对偏差在-1.0%~3.7%,表明该方法具有良好的测定精密度和准确度。

表4 实际试样测定结果

Tab.4 Determination results of actual samples

项目	测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
数值	6 911, 6 967, 6 883, 6 883, 7 052, 7 021	6 953	1.0

表5 标准物质测定结果

Tab.5 Determination results of reference material

项目	数 值	平均值
测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	1 031, 1 037, 1 030, 990, 1 024, 996	1 018
相对偏差/%	3.1, 3.7, 3.0, -1.0, 2.4, -0.4	1.8
RSD/%		2.7

与此同时,采用离子色谱法对某一试样进行检测,梯度稀释10 000倍后检测值为0.317 0 mg/L(样品浓度为3 170 mg/L),与重铬酸钾滴定方法检测样品结果3 120 mg/L相当,表明该方法具有较好的准确性。

## 2.5 加标回收实验

在3个实际试样(稀释3倍)中分别加入一定量的氯酸盐标准物质,进行加标实验,结果见表6。可见实际试样的加标回收率为95.5%~103.6%。表明该方法准确可行,能满足次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的测定。

表6 加标回收实验结果

Tab.6 Results of labeled recovery tests

样品 编号	本底值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加标量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/%	平均回收 率/%
1	1 329	667	2 009	102.0	100.4
2	1 533	667	2 170	95.5	
3	766	667	1 457	103.6	

## 3 结语

次氯酸钠具有不稳定特性,在储存过程中会产生高浓度的氯酸盐副产物,作为饮用水消毒剂可能影响饮用水水质,应该引起关注。利用过氧化氢能还原次氯酸盐和氯气,但不能还原氯酸盐的原理对样品进行预处理以消除干扰,用重铬酸钾滴定法来测定氯酸盐的方法简单高效、成本低、结果准确,该方法适用于饮用水消毒剂次氯酸钠中氯酸盐含量的测定。

## 参考文献:

- [1] 王立彪. 次氯酸钠消毒技术在自来水厂中的应用[J]. 给水排水, 2018, 44(11): 45-49.  
WANG Libiao. Application of sodium hypochlorite disinfection in waterworks [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(11): 45-49(in Chinese).
- [2] 刘丽君,周娅琳,阮建明,等. 次氯酸钠消毒剂的分解特性及氯酸盐副产物形成规律探讨[J]. 给水排水, 2019, 45(6): 54-58.  
LIU Lijun, ZHOU Yalin, RUAN Jianming, et al. Decomposition characteristics and chlorate formation rules of sodium hypochlorite disinfectant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2019, 45 (6) : 54-58 (in

Chinese).

- [3] 李靖. 工业次氯酸钠溶液中氯酸钠含量的测定[J]. 氯碱工业, 2014, 50(12): 38-39.  
LI Jing. Determination of sodium chlorate content in industrial sodium hypochlorite solution [J]. Chlor-Alkali Industry, 2014, 50 (12) : 38-39 (in Chinese).
- [4] 单新良. 烧碱中氯酸盐含量的测定[J]. 氯碱工业, 1991(4): 32-34.  
SHAN Xinliang. Determination of chlorate content in caustic soda [J]. Chlor-Alkali Industry, 1991(4): 32-34(in Chinese).
- [5] 卫生部. 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标: GB/T 5750.10—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.  
Ministry of Health. Standard Examination Methods for Drinking Water—Disinfection By-products Parameters: GB/T 5750.10—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2007(in Chinese).
- [6] 卫生部. 二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准: GB 28931—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.  
Ministry of Health. Safety and Sanitation Standard for Chlorine Dioxide Disinfectant Generator: GB 28931—2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013 (in Chinese).
- [7] 刘欣. 使用离子色谱法测定次氯酸钠中氯酸盐、亚氯酸盐[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(2): 195.  
LIU Xin. Determination of chlorate and chlorite in sodium hypochlorite by ion chromatography [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(2): 195(in Chinese).

**作者简介:**张祥琼(1992—),女,江西赣州人,硕士,环境监测工程师,水质技术管理兼技术分析岗,主要研究方向为供排水监测技术管理以及技术分析等。

**E-mail:**15521146372@163.com

**收稿日期:**2021-05-31

**修回日期:**2021-07-12

(编辑:孔红春)