

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХЛОРАТОВ В РАСТВОРАХ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Предложена усовершенствованная методика потенциометрического определения гипохлоритов и хлоратов в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения. Методика основана на различной скорости взаимодействия ClO^- и ClO_3^- с йодид-ионами в зависимости от кислотности среды. Для повышения точности определения хлоратов анализ необходимо проводить в присутствии избытка бромид-ионов и с учетом холостой пробы, так как в этом случае предотвращаются возможные систематические ошибки, связанные с наличием примесей окислителей или восстановителей в используемых реактивах. Модифицированная методика позволяет определять содержание хлоратов при их концентрации более 20 мг/л на фоне 50–100 кратного избытка гипохлорита натрия. Для количественного определения микроколичеств хлоратов (2–20 мг/л) предложено удалять избыток гипохлорит-ионов с помощью сульфита натрия. Показано, что максимальная точность определения хлората на фоне 1 г/л NaClO достигается при восстановлении 80–95% гипохлорит-ионов. Определяемый минимум хлорат-ионов при этом составляет 2 мг/л с $S_r \leq 0,04$.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, хлорат натрия, растворы для медицины, анализ.

Введение

Растворы гипохлорита натрия проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов и вирусов [1–3]. В современной медицине растворы гипохлорита натрия находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [2,3]. Такие растворы не токсичны, не вызывают аллергических реакций, а продукты их превращений не накапливаются в организме человека и животных.

Химически чистые растворы гипохлорита натрия с рН 6,5–7,0 удобно получать электролитическим способом [4]. Установлено, что в процессе синтеза, а также при длительном хранении в растворах накапливаются хлориты и хлораты, которые образуются вследствие реакций диспропорционирования и взаимодействия с примесями в растворе, особенно с ионами металлов группы железа, которые выступают в качестве катализаторов разложения гипохлоритов. Скорость накопления хлоритов и хлоратов в процессе хранения зависит от многих факторов: состава растворов, рН, температуры, дей-

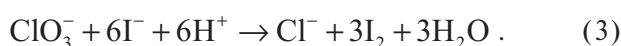
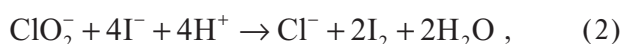
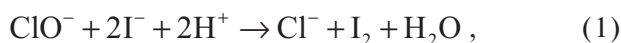
ствия света и материала тары. Самой нежелательной примесью в растворах гипохлорита натрия медицинского назначения являются хлорат-ионы [5]. Действуя как яды крови, хлораты переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызывают распад красных кровяных телец. Содержание хлоратов в антисептических и дезинфицирующих растворах при наружном применении регламентируется на уровне до 50 мг/л, а при внутривенном и внутривагинальном введении – до 10 мг/л.

Очевидно, что для безопасного применения растворов гипохлоритов в медицине и ветеринарии необходимо проводить контроль их качества, как на стадии синтеза, так и в условиях длительного хранения. Как известно [6,7], анализ таких смесей относится к наиболее трудным аналитическим задачам. Дело в том, что известные методы анализа смесей кислородных соединений хлора применимы, как правило, только для анализа определенных объектов, характеризующихся своим специфическим составом и количеством содержания составных частей. В растворах гипохлорита натрия, получаемых электролитическим способом, содержание хлоратов и хлоритов, как минимум, на порядок меньше, чем содержание гипохлорита натрия.

Например, в типичных растворах для медицины содержание NaClO составляет 400–1500 мг/л ($5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), а NaClO_3 – не более 40 мг/л ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Поскольку избыток гипохлорит-ионов мешает определению хлорит- и хлорат-ионов, то концентрацию гипохлорита можно понизить путем продувки раствора азотом при рН 4,5. Однако такой прием сопровождается значимыми потерями хлоритов, хлоратов и гипохлоритов вследствие их испарения в виде молекулярных форм соответствующих кислот. Хроматографическое разделение компонентов гипохлоритного препарата также довольно проблематично. Ионы ClO^- и ClO_2^- характеризуются близкими значениями времен удерживания и поэтому хроматографический пик для ClO_2^- при наличии избытка гипохлорит-ионов практически не регистрируется. Проблематично также и фотометрическое определение хлоритов и хлоратов, так как селективный органический реагент, необходимый для получения окрашенных соединений, до сих пор не найден [6,7]. Вольтамперометрические методы анализа растворов гипохлоритов также недостаточно селективны, что объясняется близостью значений потенциалов полуволн кислородных соединений хлора, как в процессах окисления на платиновом аноде, так и при их восстановлении на ртутном катоде.

Более избирательным является метод последовательного потенциометрического титрования гипохлорита, хлорита и хлората раствором мышьяка(III) в присутствии катализатора – тетраоксида осмия [6]. Такой метод имеет существенный недостаток – токсичность титранта. Альтернативой такого способа титрования является потенциометрическое йодометрическое титрование [8]. Методика основана на реакциях восстановления ионов ClO^- , ClO_2^- и ClO_3^- йодидом калия:



Учитывая, что реакции (1–3) протекают через ряд элементарных стадий, можно предположить, что количества этих стадий должны закономерно увеличиваться по мере увеличения степени окисления атома хлора. С этой точки зрения скорости восстановления ионов должны изменяться в ряду: $\text{ClO}^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^-$. Этот вывод подтвержден экспериментально. Также было установлено, что скорости этих реакций в значительной мере зависят от рН среды [6]. Проведенные авторами [7] исследования показали, что

существенное значение имеет не только концентрация, но и природа используемой кислоты. Определено, например, что в 0,5 М уксуснокислой среде наибольшая скорость восстановления наблюдается для гипохлорит-ионов. Ионы ClO_2^- выделяют йод из йодида в этих условиях крайне медленно, а ClO_3^- -ионы вообще не реагируют с йодидом. Поэтому при достаточно быстром титровании в среде 0,5 М уксусной кислоты возможно потенциометрическое определение содержания гипохлорит-ионов в присутствии других оксоионов хлора.

В растворах 1–4 М серной кислоты хлорат-ионы, в отличие от гипохлорит и хлорит-ионов, восстанавливаются йодидом сравнительно медленно. Поэтому при титровании в этих условиях возможно определить суммарное содержание ClO^- и ClO_2^- -ионов.

В 4–6 М растворах HCl все реакции ионов ClO^- , ClO_2^- и ClO_3^- с йодид-ионом протекают количественно и относительно быстро. Поэтому титрованием в солянокислой среде возможно определить суммарное содержание всех изучаемых кислородных соединений хлора.

Таким образом, проводя последовательно три титрования отдельных проб раствора, возможно определить содержание гипохлорит-ионов, их суммарное содержание совместно с хлорит-ионами и суммарное содержания совместно с хлорит- и хлорат-ионами:

Титрование в 0,5 М растворе уксусной кислоты:

$$n(1/2\text{ClO}^-) = n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$

Титрование в 1–4 М растворе серной кислоты:

$$n(1/2\text{ClO}^-) + n(1/4\text{ClO}_2^-) = n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3);$$

Титрование в 4–8 М растворе соляной кислоты:

$$n(1/2\text{ClO}^-) + n(1/4\text{ClO}_2^-) + n(1/6\text{ClO}_3^-) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

где n – количество эквивалентов.

Возможность использования этого метода в анализе низкоконтентированных растворов гипохлорита натрия медицинского назначения ранее изучалась авторами [8]. Однако апробация данных методик показала, что они не обеспечивают приписываемой им точности анализа при определении низких концентраций хлората (менее 50 мг/л) на фоне избытка гипохлорита натрия. Поэтому была поставлена задача усовершенствования методики потенциометрического титрования с целью понижения предела определения и увеличения точности определения содержания хлората в растворах гипохлорита натрия.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали растворы гипохлорита натрия, полученные электролизом растворов NaCl с концентрациями 9–18 г/л. Электролиз проводили в электрохимических ячейках проточного типа с титановым катодом и анодом с покрытием на основе SnO₂, легированного металлами платиновой группы [11].

Стандартный раствор гипохлорита натрия до (0,5 моль/л) получали по [9] пропуская Cl₂ через 2 М раствор NaOH, охлажденный до 0°С. Свободный хлор получали по реакции хлорной извести с соляной кислотой при 30°С. Раствор тиосульфата натрия готовили из фиксаля. Для приготовления стандартных растворов NaClO₃ применяли реактив марки «х.ч.».

Потенциометрическое титрование проводили с применением микроплатинового индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Оценку инструментальной погрешности разработанной методики определения концентрации хлората натрия проводили по ДСТУ-Н РМГ 43:2006 [13]. Метод заключается в нахождении значений частных производных концентраций по величинам, которые вносят погрешность в результат. Значение расширенной неопределенности (максимальное допустимое отклонение) рассчитывали с учетом нормированных значений абсолютных погрешностей средств измерения и треугольного закона распределения.

Результаты и их обсуждение

Йодометрическое определение хлорат-ионов в стандартных растворах

Титрование растворов хлората натрия на фоне 4–6 М HCl показало, что результаты определения содержания хлорат-ионов характеризуется невысокой точностью. Были получены заниженные значения концентраций NaClO₃ с относительным стандартным отклонением от 0,22 до 0,38. Согласно [11], реакции (3) между хлорат-ионами и йодид-ионами описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k[\text{ClO}_3^-][\text{I}^-]^{1,5}[\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

Очевидно, что наибольшая скорость реакции будет иметь место при избытке йодид-ионов и высокой кислотности растворов. Однако в таких условиях йодид-ион легко окисляется кислородом воздуха, а в случае низких концентраций хлоратов время протекания реакции может достигать 20 мин [10].

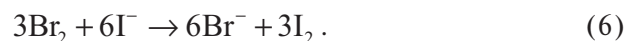
Для оценки влияния растворенного кислорода на результаты титрования были проведены холостые титрования (когда вместо пробы ра-

створа хлората натрия использовали аналогичный объем воды или раствора 9 г/л NaCl). Установлено, что если реакционная смесь находится в закрытой колбе емкостью не более 100 мл и без перемешивания, то в течение первых 5–7 мин вкладом окисления йодид-ионов кислородом воздуха можно пренебречь. Однако за это время реакция не успевает завершиться, что вносит ошибку в количественное определение.

Для устранения такой ошибки в литературе предложено использовать бромид-ионы, которые заметно ускоряют реакцию [6]. Предложено следующее объяснение такой закономерности: вначале бромид-ионы быстро реагируют с хлорат-ионами:



а затем выделившийся бром количественно окисляет йодид-ионы до йода:



Проведенный эксперимент по титрованию растворов хлората натрия с добавками бромида калия подтвердили возможность ускорения реакции (3) в присутствии избытка бромид-ионов. Вместе с тем, было найдено, что на результаты анализа влияют не только добавки KBr, но также и последовательность смешения реагентов. Наименьшую ошибку определения хлоратов получили при использовании следующей методики: к навеске 0,5 г KBr добавляли пробу исследуемого раствора объемом 2,00 мл, после растворения KBr прибавляли 10,0 мл концентрированной соляной кислоты, через 1 мин добавляли 2,5 мл 10%-ного раствора KI и через 3 мин выделившийся йод титровали 0,0030 н. раствором тиосульфата натрия. Пример полученных результатов приведен в табл. 1. Необходимо отметить, что при реализации данной методики определения хлората целесообразно использовать аликвоты объемом не более 2,00 мл. При объеме аликвоты 5,00 мл расход концентрированной соляной кислоты на каждое титрование будет составлять 25 мл.

Таблица 1

Определение содержания хлората натрия в присутствии бромида калия (N=5, P=0,95)

C(NaClO ₃), мг/л		S _r
Введено	Найдено	
35,0	39,2±3,1	0,079
70,0	74,2±3,8	0,051
140,0	145,0±5,5	0,038

Титрованию низкоконтрированных растворов хлората натрия с учетом расхода тит-

ранта на холостые пробы показал, что кроме рассмотренных выше причин снижения точности потенциометрического определения на результаты анализа в сильной степени влияет также и чистота используемых реактивов. В ряде случаев применение реактива КИ квалификации «ч.д.а.» различных производителей, приводило к получению завышенных результатов. Выделение дополнительных количеств йода хорошо объяснимо присутствием в реактиве КИ примесей, например, йодата калия и железа. Наиболее распространенной примесью в концентрированной соляной кислоте являются ионы Fe^{3+} . Как следствие, концентрация хлората в этом случае получается завышенной, а воспроизводимость титрований определяется точностью отбора аликвот концентрированной соляной кислоты, раствора йодида калия и навески КВг.

Расчет показывает, что, согласно нормативным документам на реактивы, суммарное содержание основных возможных примесей-окислителей (Fe^{3+} , IO_3^- , BrO_3^-) в соляной кислоте, йодиде калия и бромиде калия квалификаций «ч.д.а.», в количествах необходимых для проведения анализа согласно приведенной выше методике, может достигать $9 \cdot 10^{-7}$ моль-экв, что обуславливает дополнительную систематическую ошибку до +8 мг/л $NaClO_3$. Экспериментально было подтверждено, что использование реактивов квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.» различных производителей может приводить к ошибке определения хлоратов от +3 до +25 мг/л.

Таким образом, титрование с учетом холостой пробы следует считать обязательной частью методики определения хлорат-ионов, так как в этом случае предотвращаются возможные систематические ошибки, связанные с наличием примесей окислителей или восстановителей в используемых реактивах.

Пример результатов титрования стандартных растворов с учетом холостой пробы приведен в табл. 2. В холостом опыте анализируемую пробу заменяли дистиллированной водой (2,00 мл). Как следует из сравнения данных титрований без и с учетом холостой пробы, точность анализа во втором случае закономерно увеличилась.

Таблица 2

Определение содержания хлората натрия с учетом холостой пробы (N=5, P=0,95)

Введено	C($NaClO_3$), мг/л		S_r
	Найдено без учета холостой пробы	Найдено с учетом холостой пробы	
35,0	39,2±3,0	35,1±1,4	0,039
70,0	74,2±3,6	71,5±2,5	0,035
140,0	145,0±4,1	140,8±3,7	0,026

Йодометрическое определение хлорат-ионов в растворах с избытком гипохлорита натрия

Для проверки методики определения хлоратов был проведен анализ раствора гипохлорита натрия, полученного в электролизере проточного типа [11]. По данным потенциометрического анализа в полученном растворе концентрация хлората натрия составляла 10 мг/л, а хлорит-ионы обнаружены не были. Отсутствие хлорит-ионов связывают с протеканием быстрой реакции в избытке гипохлорит-иона [14]:



Этот раствор использовали как модельный. Для изменения его концентрации в него добавляли дополнительные количества $NaClO_3$ и разбавляли дистиллированной водой.

Определение концентрации гипохлорита натрия проводили путем титрования тиосульфатом натрия выделившегося йода в среде ацетатного буфера pH 4,2. Необходимо отметить, что при определении содержания гипохлорита проведение холостого титрования не повышает точность анализа.

Расчет концентраций (в мг/л) проводили по формулам:

$$C(NaClO) = \frac{[V_1 \cdot C(Na_2S_2O_3)] \cdot M(1/2 NaClO) \cdot 10^3}{V_{\text{аликв}}}, \quad (8)$$

$$C(NaClO_3) = \frac{[(V_2 - V_1) \cdot C(Na_2S_2O_3) - n_{\text{хп}}]}{V_{\text{аликв}}} \times \frac{M(1/6 NaClO_3) \cdot 10^3}{V_{\text{аликв}}}, \quad (9)$$

где V_1 – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы гипохлорита натрия; V_2 – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование суммы гипохлорита натрия, хлората натрия; $M(1/2 NaClO) = 37,25$ г/моль; $M(1/6 NaClO_3) = 17,75$ г/моль; $n_{\text{хп}}$ – эквивалентное количество вещества, которое идет на холостое титрование, ммоль-экв.

Результаты титрований представлены в табл. 3. Как видно из полученных данных, результаты определения гипохлорит-ионов в широком диапазоне концентраций удовлетворительны по точности. Однако обращает на себя внимание недостаточная точность определения

Результаты определения гипохлорита и хлората натрия в модельном растворе (N=3, P=0,95)

Раствор	C(NaClO), мг/л	Sr	C(NaClO ₃), мг/л		Sr
			Введено	Найдено	
Исходный раствор (I)	1037,0±4,8	0,0046	30,0	27,4±1,7	0,056
Разбавленный водой в 2 раза раствор I	516,9±4,5	0,0087	15,0	14,4±1,4	0,088
Исходный раствор (II)	1038,6±4,9	0,0047	50,0	48,3±2,3	0,043
Разбавленный водой в 2 раза раствор II	514,3±4,7	0,0091	25,0	24,0±1,7	0,058

хлорат-ионов, которая при концентрациях 25,0 мг/л характеризуется относительным стандартным отклонением 5,8%, а при снижении содержания хлоратов до 15,0 мг/л увеличивается до 8,8%.

Таким образом, методика последовательного титрования смеси гипохлоритов и хлоратов удовлетворительно работает при содержании хлорат-ионов не более чем при 30–40 кратном избытке по отношению к гипохлорит-ионам, т.е. при концентрации хлората натрия более 20 мг/л в случае содержания гипохлорита натрия на уровне 1,0–1,2 г/л.

Если в растворе концентрация гипохлорита натрия составляет 1050 мг/л, хлората натрия не превышает 10 мг/л, то на титрование аликвот объемом 2,00 мл тиосульфата натрия концентрацией 0,0030 н. расходуется: $V_1=18,8$ мл, $V_2=19,1$ мл. Как следует из примера, разность объемов (V_2-V_1) составляет всего 0,3 мл, а с учетом того, что титрование проводилось с помощью бюретки (25,0±0,1) мл, то возникает достаточно большая ошибка определения низких концентраций хлоратов. Таким образом, для определения концентрации хлората натрия на фоне большого избытка гипохлорита, с целью повышения чувствительности методики, необходимо использовать более низкоконтрированный титрант.

Использование низкоконтрированного титранта с целью увеличения величины V_2-V_1 становится возможным, если удалить из исходного раствора, в зависимости от начальной концентрации, 80–95% гипохлорит-ионов. При этом титрование будет проводиться с использованием бюреток с меньшей абсолютной погрешностью, что повысит точность определения хлората на фоне большого избытка гипохлорита.

Удаление из раствора избытка гипохлорита возможно с помощью сульфита натрия:



Авторами [12] показано, что при pH 10,5 реакция протекает количественно, сульфит натрия не вступает в реакцию с ионами ClO_2^- и ClO_3^- , что делает его избирательным реагентом на ClO^- . В результате реакции образуются ионы,

не мешающие йодометрическому определению кислородсодержащих производных хлора.

Предложена методика, реализующая реакцию (7) для удаления избытка гипохлорит-ионов.

Описание методики

Определяется концентрация NaClO в исследуемом растворе по стандартной йодометрической методике в среде ацетатного буфера при pH 3,6–4,2. Далее в емкость объемом 25–50 мл вносится 10,0 мл (V_0) исследуемого раствора пипеткой (10,0±0,1) мл. С помощью пипетки (1,00±0,02) мл добавляется 0,4–0,6 мл раствора 0,05 М NaOH (V_{NaOH}) до pH 10,5±0,5. Необходимый для восстановления избытка гипохлорита натрия объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывается и вносится с помощью мерной пипетки (5,00±0,05) мл (V_S). Емкость закрывается, оставляется на 3–5 мин для протекания реакции (10). Из раствора, в котором осталось 5–10% гипохлорит-ионов от исходного содержания, отбираем две аликвоты (V_a) по 2,00 мл мерной пипеткой (2,00±0,02) мл. В первой пробе по стандартной методике определяем объем (V_1) тиосульфата натрия концентрацией 0,0010 н., который расходуется на титрование оставшегося гипохлорит-иона. Для второй пробы определяем объем 0,0010 н. тиосульфата натрия (V_2), который идет на титрование суммы $\text{ClO}^- + \text{ClO}_3^-$ по методике, описанной выше. Титрование проводится с использованием бюретки (10,00±0,05) мл. Расчет концентрации хлората натрия проводим по формуле:

$$C(\text{NaClO}_3) = M(1/6 \text{NaClO}_3) \times \left[\frac{V_0 + V_S + V_{\text{NaOH}}}{V_0} \right] \times \left[\frac{(V_2 - V_1) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - n_{\text{ХП}}}{V_a} \right] \cdot 10^3 \quad (11)$$

Необходимо отметить, что в данной методике нет необходимости в стандартизации раствора сульфита натрия. Если в анализируемом растворе содержание гипохлорита натрия составляет 500–1200 мг/л, то используется раствор

Na₂SO₃ концентрацией C(Na₂SO₃)=0,06 н. Количество вводимого сульфита натрия должно быть таким, чтобы остаточная концентрация NaClO после восстановления составляла 80–120 мг/л. Объем данного раствора (V_{s,0}, мл), который необходим для восстановления ClO⁻, например, до концентрации 100 мг/л NaClO, рассчитывается по формуле

$$V_{s,0} = \frac{(C(\text{NaClO}) - 100) \cdot V_0}{M(1/2 \text{ NaClO}) \cdot C(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot 10^3} \quad (12)$$

При этом к аликвоте анализируемого раствора (V₀) можно прибавлять не рассчитанный объем V_{s,0}, а любой округленный, с учетом абсолютной погрешности пипетки, объем V_s.

Показано, что максимальная точность определения хлората на фоне 1 г/л NaClO достигается при восстановлении более 80% гипохлорит-ионов (табл. 4). Как следует из анализа полученных данных, уже при 85%-ном восстановлении гипохлорит-ионов ошибка определения содержания хлорат-ионов снизилась с 29% до 4%. Если остаточная концентрация NaClO будет составлять 40–60 мг/л, а содержание NaClO₃ будет менее 20 мг/л, то для повышения точности определения хлората, титрование целесообразно проводить из бюретки (5,00±0,02) мл.

Таблица 4

Результаты определения NaClO₃ в растворах гипохлорита натрия C(NaClO)=971,0 мг/л по методике с восстановлением избытка ClO⁻ сульфитом натрия C(Na₂SO₃)=0,0670 н. (N=5, P=0,95)

№	Добавлено Na ₂ SO ₃ , мл	Восстановлено NaClO, %	C(NaClO ₃), мг/л		S _r
			Введено	Найдено	
1	0	0	8,0	5,7±2,4	0,290
2	0,5	51,4	8,0	7,1±1,0	0,124
3	0,8	82,4	8,0	7,7±0,3	0,040
4	0,9	92,6	8,0	7,7±0,3	0,038

Следует отметить, что авторы [12], основываясь на уникальных маскирующих свойствах сульфит-ионов, предложили методику обратного титрования гипохлоритов с сульфитом натрия, в которой избыток сульфита оттитровывали раствором трийодида натрия до точки эквивалентности. Далее в данном растворе определяли хлорат. Известно, что обратное титрование увеличивает ошибку анализа. Поэтому титрование предложенным нами способом представляется более выгодным с точки зрения улучшения метрологических характеристик метода определения хлората натрия.

Вследствие большого числа операций измерения объема, очевидно, что инструменталь-

ная ошибка вносит большой вклад в суммарную погрешность определения концентрации NaClO₃. Для сравнения различных методик определения хлората была оценена их инструментальная погрешность [13]. Найдено, что при определении хлората натрия по методике авторов [8], когда отбор проб производится пипеткой 2,00±0,02 мл, а титрование осуществляется 0,10 н. Na₂S₂O₃ из бюретки 1,00±0,02 мл, оцененное значение расширенной неопределенности (U) составляет 26 мг/л. Столь большое значение U указывает на то, что данная методика не может применяться для определения низких концентраций хлоратов.

Если определять хлорат по аналогичной методике, но гипохлорит и хлорат титровать тиосульфатом натрия меньшей концентрации C(Na₂S₂O₃)=0,0030 н., используя бюретку объемом 25,0±0,1 мл, то можно увеличить точность определения NaClO₃ практически в три раза: U=8,0 мг/л. Вместе с тем, удаление примерно 90% гипохлорита при помощи сульфита позволяет применить еще менее концентрированный титрант. Очевидно, что в этом случае возможно увеличить разность объемов (V₂-V₁), что повысит точность анализа. Например, если отбор исходного раствора проводить с помощью пипетки 10,0±0,1 мл, добавлять раствор сульфита натрия пипеткой 5,00±0,05 мл, а аликвоты для титрования отбирать пипеткой 2,00±0,02 мл, то значение расширенной неопределенности снижается до 1,0 мг/л. Таким образом, применение сульфита натрия в качестве реагента, удаляющего избыток гипохлорит-ионов, позволяет определять содержание хлорат-ионов при концентрациях 2–50 мг/л в растворах с избыточным содержанием гипохлорита натрия с наиболее высокой точностью.

Выводы

Показано, что известная методика йодометрического титрования с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности, основанная на зависимости скорости взаимодействия хлорсодержащих соединений с йодид-ионами от кислотности растворов, не обеспечивает необходимую точность определения низких концентраций хлоратов на фоне относительно большого избытка гипохлорита натрия. Для повышения точности определения предложено использовать низкоконтрированный титрант, проводить холостое титрование, добавлять бромид калия и соблюдать последовательность смешения реагентов. Модифицированная методика позволяет определять содержание хлоратов при их концентрации более 20 мг/л на фоне 50–100 кратного избытка гипохлорита натрия. Для количественного определения микроколичеств хлоратов (2–20 мг/л) предложено удалять 80–95% гипохло-

рит-ионов с помощью сульфита натрия при рН 10,5. Определяемый минимум хлорат-ионов при этом составляет 2 мг/л с $S_r \leq 0,04$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hypochlorous acid as a potential wound care agent. Part I. Stabilized hypochlorous acid: a component of the inorganic armamentarium of innate immunity* / Wang, L., M. Bassiri, R. Najafi // *J. Burns and Wounds*. – 2007. – № 6. – P.65-79.
2. Млинник Р.А., Войеннов О.В., Тезяева С.А. Сочетание использования плазмафереза и инфузии гипохлорита натрия у больных с распространенным перитонитом, осложненным синдромом полиорганной недостаточности // *Клиническая медицина*. – 2011. – № 4. – С.84-88.
3. Лужников Е.А. Детоксикационная терапия. – С-Пб.: Лань, 2000. – 192 с.
4. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2006. – № 6. – С.160-164.
5. Zerbini I., Ceretti E., Villarini M. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests // *Water Research*. – 2008. – № 42. – P.4075-4082.
6. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
7. Колос Е.Ю., Плаксиенко И.Л., Тулюпа Ф.М. Определение активного хлора методом потенциометрического титрования // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 1999. – № 2. – С.3-5.
8. *Определение кислородсодержащих соединений хлора (I,III,V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия* / И.Л. Плаксиенко, Т.В. Лукьяненко, Г.И. Коцюмбас и др. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2006. – № 6. – С.14-18.
9. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. – М.: Госиздат., 1974. – 574 с.
10. Ikeda Y., Tang T., Gordon G. Iodometric Method for Determination of Trace Chlorate Ion // *Anal. Chem.* – 1984. – Vol.56. – P.71-73.
11. Гиренко Д.В., Величенко А.Б. Электрохимический реактор для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты // *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2014. – № 51. – С.25-36.
12. Luke C. Adam, Gilbert Gordon. Direct and Sequential Potentiometric Determination of Hypochlorite, Chlorite, and Chlorate Ions When Hypochlorite Ion Is Present in Large Excess // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol.67. – P.535-540.
13. ДСТУ-Н РМГ 43:2006 Метрология. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений» (РМГ 43:2001, IDT).
14. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // *Water Research*. – 2006. – Vol.30. – № 9. – P.2160-2170.

Поступила в редакцию 30.03.2016

DETERMINATION OF CHLORATE TRACE AMOUNTS IN SODIUM HYPOCHLORITE SOLUTIONS

D.V. Girenko, E.Yu. Vashkevich, N.V. Nikolenko
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

An improved method of potentiometric determination of hypochlorite and chlorate in sodium hypochlorite solution for medical purposes is proposed. The technique is based on different interaction rates of these compounds with iodide ions, depending on the acidity of medium. To improve the accuracy of chlorates determination, the analysis should be carried out in the presence of an excess of bromide ions and taking into consideration the blank test which prevents possible systematic errors due to the presence of oxidizing or reducing impurities in the reagents. The modified technique allows determining chlorate concentration of more than 20 mg/L against the background of 50–100 fold excess of sodium hypochlorite. For the quantitative determination of chlorates trace amounts (2–20 mg/L), we propose to remove hypochlorite ions excess by sodium sulfite. It is shown that the maximum accuracy of chlorate determination against the background of 1 g/L NaClO is achieved when 80–95% of hypochlorite ions are reduced. The minimum of chlorate-ions, which may be determined in this case, is 2 mg/L ($S_r \leq 0.04$).

Keywords: sodium hypochlorite; electrolysis; sodium chlorates; analytical determination.

REFERENCES

1. Wang L., Bassiri M., Najafi R., Najafi K., Yang J., Khosrovi B., Hwong W., Barati E., Belisle B., Celeri C., Robson M.C. Hypochlorous acid as a potential wound care agent. Part I. Stabilized hypochlorous acid: a component of the inorganic armamentarium of innate immunity. *Journal of Burns and Wounds*, 2007, vol. 6, pp. 65-79.
2. Mlinnik R.A., Voyennov A.V., Tezyayeva S.A. *Sochetaniye ispol'zovaniya plazmafereza i infuzii gipokhlorita natriya u bol'nykh s rasprostranennym peritonitom, oslozhnennym sindromom poliorgannoy nedostatochnosti* [The combination of the use of plasmapheresis and infusions of sodium hypochlorite in patients with generalized peritonitis, complicated by multiple organ dysfunction syndrome]. *Klinicheskaya Meditsina*, 2011, no. 4, pp. 84-88. (in Russian).
3. Luzhnikov Ye.A., *Detoksikatsionnaya terapiya* [Detoxification therapy], Lan' Publishers, St Petersburg, 2000, 192 p. (in Russian).
4. Velichenko A.B., Girenko D.V., Lukyanenko T.V. *Rastvory gipokhlorita natriya dl'ya meditsiny i veterinarii* [Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 6, pp. 160-164. (in Russian).
5. Feretti D., Zerbini I., Ceretti E., Villarini M., Zani C., Moretti M., Fatigoni C., Orizio G., Donato F., Monarca S. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests. *Water Research*, 2008, vol. 42, no. 15, pp. 4075-4082.
6. Uil'yams U.D., *Opredeneniye anionov. Spravochnik* [Handbook on anions determination]. Khimiya, Moscow, 1982. 624 p. (in Russian).
7. Kolos E.U., Plaksiyenko I.L., Tulyupa F.M. *Opredeneniye aktivnogo khloro metodom potentsiometricheskogo titrovaniya* [Determination of chlorine by potentiometric titration]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1999, vol. 2, pp. 3-5. (in Russian).
8. Velichenko A.B., Plaksiyenko I.L., Lukyanenko T.V. *Opredeneniye kislородsoderzhashchikh soedinenii khloro(I,III,V) v preparatakh veterinarnogo i meditsinskogo naznacheniya na osnove gipokhlorita natriya* [Determination of chlorine(I, III, V) oxygen compounds in remedy based on sodium hypochlorite for veterinary and human medicine use]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 6, pp. 14-18. (in Russian).
9. Karyakin Yu.V., *Chistyye khimicheskiye reaktivy* [Pure chemical reagents]. Gosizdat Publishers, Moscow, 1974. 574 p.

(in Russian).

10. Ikeda Y., Tang T., Gordon G. Iodometric method for determination of trace chlorate ion. *Analytical Chemistry*, 1984, vol. 56, pp.71-73.

11. Girenko D.V., Velichenko A.B. *Elektrokhimicheskii reaktor dl'ya polucheniya nizkokontsentrirrovannykh rastvorov gipokhlorita natriya vysokoi chistoty* [An electrochemical reactor for the synthesis of high-pure low-concentrated sodium hypochlorite solutions]. *Vestnik NTU «KhPI»*, 2014, no. 51, pp. 25-36. (in Russian).

12. Adam L.C., Gordon G. Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess. *Analytical Chemistry*, 1995, vol. 67, pp. 535-540.

13. DSTU-N RMG 43: 2006 *Metrologiya. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Primeneniye «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmereniy»* [Metrology. State system for ensuring the uniformity of measurements. The use of «Guide to the expression of uncertainty of measurement»]. (in Russian).

14. Siddiqui M.S. Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate. *Water Research*, 2006, vol. 30, no. 9, pp. 2160-2170.