
ICS 13.060

CCS 编号

团 体 标 准

T/CAQI xxx-xxxx

次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的测定 重铬酸钾滴定法

Determination of chlorate content in sodium hypochlorite disinfectants
potassium dichromate titration

（征求意见稿）

2022-xx-xx 发布

2022-xx-xx 实施

中国质量检验协会 发布

目 次

前 言 错误！未定义书签。

引 言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰与消除 1

5 试剂与材料 2

6 仪器和设备 2

7 样品的采集和保存 3

8 分析步骤 3

9 结果的表示 3

10 准确度和精密度 4

11 质量控制 4

12 注意事项 4

前 言

本标准按 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国质量检验协会归口。

本标准起草单位：深圳市环境水务集团有限公司

本标准起草人：

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国质量检验协会标准化办公室。

本标准为首次发布。

引 言

次氯酸钠是一种应用广泛的消毒剂，其在运输和存储过程中会发生歧化分解形成副产物氯酸盐，GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中明确采用次氯酸钠消毒需要监测水中氯酸盐含量。为保障供水安全，供水企业应在次氯酸钠储存和使用过程中，加强对有效氯浓度和氯酸盐副产物的监测。

重铬酸钾滴定法测定次氯酸钠中氯酸盐方法准确，所用仪器设备简单，具有普遍适用性，易于推广使用。

次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的测定 重铬酸钾滴定法

1 范围

本标准规定了测定次氯酸钠消毒剂中氯酸盐含量的重铬酸钾滴定法。

本法适用于水处理用次氯酸钠中氯酸盐含量的测定。

当取样体积为 5 mL 时，检出限为 44 mg/L，最低检测质量浓度为 176 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 19106 次氯酸钠

GB/T 5750 生活饮用水标准检验方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

次氯酸钠中含有次氯酸钠、氢氧化钠、氯气、氯酸钠等，用一定量过量的过氧化氢还原次氯酸盐和氯气；在强酸介质中，在加热条件下，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计算出次氯酸钠中氯酸盐含量。

4 干扰与消除

4.1 次氯酸钠中含有 ClO^- 、 Cl_2 ，可加入过氧化氢还原去除。

4.2 次氯酸钠中可能存在的 ClO_2^- 可通过加入硫酸使溶液呈酸性，在自然光作用下亚氯酸钠会发生分解。

4.3 过氧化氢的加入量不足导致 ClO^- 、 Cl_2 还原不完全，若加入量过多，多余的过氧化氢会被硫酸亚铁铵还原，两种情况均会影响测定结果。过氧化氢可稍加过量，少量过量的过氧化氢可以在碳酸氢钠的促进下通过加热分解去除。

4.4 三价铁颜色会影响滴定终点的判断，可加入磷酸络合铁离子消除干扰。

5 试剂与材料

5.1 硫酸（ H_2SO_4 ）， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ，分析纯。

5.2 硫酸亚铁铵（ $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ），分析纯。

5.3 过氧化氢溶液（ $\text{wt}=3\%$ ）：称取 20 g 质量分数为 30 % 的过氧化氢溶液，用纯水稀释至 200 g，得到质量分数为 3% 的过氧化氢溶液，临用时现配。

5.4 饱和碳酸钠溶液：称取 38.2 g 无水碳酸钠，溶解于 100 mL 纯水中，加盖煮沸后冷却至室温。

5.5 磷酸溶液，1+1。

5.6 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）基准试剂，取适量重铬酸钾在 120 °C 烘箱中干燥至恒重，放置于干燥皿中保存。

5.7 重铬酸钾标准溶液 $\text{C}_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \approx 0.1\text{ mol/L}$ ：准确称取 4.905 g 重铬酸钾（5.6），溶于纯水中，定容至 1000 mL，摇匀，并计算得到重铬酸钾标准溶液的准确浓度。

$$c_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{6m}{294}$$

式中 $\text{C}_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$ ——重铬酸钾标准溶液的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——重铬酸钾的准确质量，单位为g。

5.8 二苯胺磺酸钠指示液（5 g/L）：称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠，溶于纯水中，用水稀释至 100 mL。

5.9 硫酸溶液 $\text{C}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 3\text{ mol/L}$ ：量取 165 mL 浓硫酸，用纯水稀释至 1 L。

5.10 硫酸亚铁铵标准溶液 $c_{[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]} \approx 0.1\text{ mol/L}$ ：称取 39.2 g 硫酸亚铁铵（5.2）溶于纯水中，加入 20 mL 硫酸（5.1），待溶液冷却后稀释至 1000 mL，临用时现配。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水应满足 GB/T 6682 中三级水的要求。

6 仪器和设备

6.1 1000~2000 w 的可控电炉。

6.2 滴定管：50 mL。

6.3 分析天平：感量为 0.0001 g。

6.4 吸量管或移液器：1 mL、5 mL、10 mL。

6.5 单标移液管：5 mL、25 mL。

6.6 容量瓶：1 000 mL。

6.7 量筒：50 mL。

6.8 锥形瓶：250 mL。

6.9 滴管。

7 样品的采集和保存

7.1 次氯酸钠用槽车或贮槽装运时，用耐氧化的采样器，从深度不同的上、中、下三处（上部离液面十分之一液层，下部离液体底部十分之一液层）采取等量的样品。

7.2 次氯酸钠从塑料桶、塑料罐和由塑料瓶包装和纤维板箱组成的组合包装中采样时，应按 GB/T 6678 中规定的采样单元数，用 GB/T 6680 中规定的耐氧化采样器取样。

7.3 将采集的样品混匀，装于清洁、干燥的带磨口塞的棕色瓶中，密封。样品量不得少于 200 mL。样品瓶上应贴上标签，并注明产品名称、型号规格、批号或生产日期、采样量、采样日期等信息。

7.4 样品采集后应尽可能当天测定，若不能及时测定可在 4℃冰箱中保存 48 h。

8 分析步骤

8.1 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（5.3）直至无气泡产生，并过量 0.5 mL，然后加入 0.5 mL 硫酸（5.9）摇匀，再加入 2.0 mL 饱和碳酸钠溶液（5.4）、20 mL 纯水和数粒洗净的玻璃珠或沸石，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热煮沸 10 min。

8.2 冷却至室温后，加入 20 mL 硫酸溶液（5.9）和 25.00 mL 的硫酸亚铁铵标准溶液（5.10），加热煮沸 1 min；

8.3 迅速冷却后，加入 10 mL 磷酸溶液（5.5）和 6~8 滴二苯胺磺酸钠指示液（5.8），用重铬酸钾标准溶液（5.7）滴定，溶液的颜色由无色经绿色至紫蓝色即为终点，记录重铬酸钾标准滴定溶液的用量 V_1 。

8.4 测定试样的同时，用 5.00 mL 的纯水，按同样操作步骤作空白试验，记录重铬酸钾标准滴定溶液的用量 V_2 。

9 结果的表示

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

式中： ρ ——氯酸盐的质量浓度，单位为 mg/L；

V_2 ——空白试验消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_I ——滴定样品时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V ——量取的试样体积，单位为毫升(mL)；

$c_{(1/6K_2Cr_2O_7)}$ ——重铬酸钾标准滴定溶液的物质的量浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

13.908——氯酸盐 ($1/6ClO_3^-$) 摩尔质量，单位 g/mol。

10 准确度和精密度

5 个实验室分析氯酸盐含量为 3000 mg/L 的标准溶液，实验室内相对标准偏差不超过 1.4%，实验室间相对标准偏差为 2.4%，相对误差为 1.6%。

14 个不同含量的 5%（有效氯浓度）的次氯酸钠样品相对标准偏差不大于 4.3%，14 个不同含量的 10%（有效氯浓度）的次氯酸钠样品相对标准偏差不大于 4.8%。

10 个 5%（有效氯浓度）次氯酸钠的加标回收率为 95.1%~108%，10 个 10%（有效氯浓度）次氯酸钠样品的加标回收率为 91.7%~107%。

11 质量控制

11.1 空白实验

每批样品至少做两个空白试验，空白样品消耗重铬酸钾标准溶液体积差 ≤ 0.04 mL。

11.2 精密度控制

每批测试样品随机抽取 10%~20%的样品进行平行测定，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样品，平行样的相对偏差不超过 $\pm 5\%$ 。

12 注意事项

12.1 硫酸 ($\rho=1.84$ g/mL) 为强氧化剂，具有强腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，试剂应按规定贮存。

12.2 重铬酸钾为有毒且有致癌性的强氧化剂，操作时应按规定要求佩戴防护器具，试剂应按规定贮存。

12.3 过氧化氢的加入量会影响检测结果，开始可以快速加入，当气泡较少时须少量多次缓慢加入，当加入过氧化氢溶液摇匀后无气泡产生时再进行后续的操作。

12.4 饱和碳酸钠的加入量须严格控制，否则会影响检测结果。

-
- 12.5 加热时需要在通风橱中操作，加热过程中须注意保证样品彻底煮沸，同时也要注意防止干烧。
- 12.6 硫酸亚铁铵标准溶液加入量须准确，否则会影响检测结果。
- 12.7 滴定时不能激烈摇动锥形瓶，瓶内试液不能溅出水花，否则影响测定结果。
- 12.8 滴定终点颜色与样品中氯酸盐含量有关，氯酸盐含量较低时，颜色偏蓝色；氯酸盐含量较高时，颜色偏紫色。