

УДК 543.554.4:543.55

*О.К. Блажівський, І.П. Полюжин, А.В. Слюзар, К.І. Блажівський***ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  ТА  $\text{Cl}^-$  У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОДЕРЖАННЯ НАТРІЙ ХЛОРАТУ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Розроблено методи потенціометричного титрування для визначення аніонів  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  (йодометрія) та  $\text{Cl}^-$  (аргентометрія) у технологічних розчинах електрохімічного одержання натрій хлорату. Для окремого визначення гіпохлорит- та хлорат-іонів використано суттєву різницю у швидкостях взаємодії іонів  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  з йодид- чи бромід- іонами у середовищах з різною кислотністю, яку забезпечували калій гідрофталатним буферним розчином з рН 4,01 для визначення гіпохлорит-іонів та сульфатною кислотою (концентрація  $[\text{H}^+]=10-12$  моль/дм<sup>3</sup>) при титруванні суми іонів  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$ . Методом добавок показано відсутність впливу  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  при потенціометричному визначенні хлориду за рН 7 в модельних розчинах. Кількісне визначення відносно низьких концентрацій гіпохлорит-іонів порівняно з хлорат-іонами потребує відповідного розбавлення досліджуваної проби перед визначенням сумарного вмісту  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  для забезпечення належного надлишку кількості еквівалентів відновника відносно окисника. Показано можливість кількісного визначення натрій хлорату в межах 50–540 г/дм<sup>3</sup> та натрій гіпохлориту в межах 0,7–5,4 г/дм<sup>3</sup> з відносною похибкою близько 0,5%.

**Ключові слова:** потенціометричне титрування, гіпохлорит, хлорат, хлорид, йодометрія, аргентометрія.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2026-166-3-36-46

**Вступ**

Натрій хлорат застосовують для виробництва діоксиду хлору, електрохімічного синтезу натрію перхлорату, як один з компонентів піротехнічних сумішей, як джерело кисню та для одержання інших хлоратів, зокрема бертолетової солі [1]. У промисловості натрій хлорат отримують електролізом водного розчину натрій хлориду в певних умовах, а також пропусканням газоватого хлору у розчини натрій гідроксиду, карбонату або гідрокарбонату за температури 70–80°C [2].

Електрохімічне одержання натрій хлорату [1,2] є багатостадійним (підготовлення електролі-

ту, електроліз, знехлорення, випарка і/чи кристалізація) і на кожній з стадій є технологічні потоки з різним вмістом гіпохлорит-, хлорат- і хлорид-іонів. Визначення цих іонів є важливим для контролю технологічного процесу. У табл. 1 наведено діапазони концентрацій хлоровмісних іонів для деяких технологічних потоків виробництва [1,2].

Кількісне визначення хлоровмісних аніонів, таких як гіпохлорит ( $\text{ClO}^-$ ) та хлорат ( $\text{ClO}_3^-$ ), є важливим у багатьох інших галузях, включаючи водопідготовку, дезінфекцію, промислове відбілювання та екологічний моніторинг. Натрій гіпохлорит ( $\text{NaClO}$ ) відомий як дезінфікуючий та

© О.К. Блажівський, І.П. Полюжин, А.В. Слюзар, К.І. Блажівський, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*О.К. Blazhivskiy, A.V. Slyuzar, I.P. Poliuzhyn, K.I. Blazhivskiy*

відбілюючий реагент, є сильним окисником, який активно застосовується для знезараження води [1,3]. У роботі [4] відзначено важливість безпечного використання розчинів гіпохлориту в медицині та ветеринарії і необхідність контролю їхньої якості як на стадії синтезу, так і під час тривалого зберігання. Згідно з фармакопейними вимогами у типових розчинах для медицини вміст  $\text{NaClO}$  складає 400–1500 мг/дм<sup>3</sup>, а  $\text{NaClO}_3$  – не перевищує 40 мг/дм<sup>3</sup>. Розчини гіпохлоритів є нестійкими, під час їх розкладу чи відновлення утворюються хлорид-іони, окиснення гіпохлоритів приводить до одержання хлоратів [5].

Для визначення хлорид-іонів загально-визнаними рекомендованими методами є меркуриметричний та аргентометричний, використовують також потенціометричний та фотометричний методи [1]. Для визначення вмісту хлорат- та гіпохлорит-іонів використовують, насамперед, метод йодометричного титрування, крім того можуть бути використані методи іонної рідинної хроматографії [6,7], спектрофотометрії [8] та амперометрії [9].

У практиці дослідницьких та промислових лабораторій часто використовують методи потенціометричного титрування (ПТ), які призначені для аналізу конкретних проб, що містять хлоромісні аніони в різних концентраціях та співвідношеннях. Потрібно зауважити, що основні дослідження методів ПТ для вказаних хлоромісних аніонів були розроблені в 1960–1990 рр. [6,10–12], однак і зараз проводять дослідження ПТ, зокрема йодометрії [3,4,13,14].

У роботі [10] запропоновано прямий метод визначення хлорит-іонів у присутності надлишку гіпохлориту за співвідношення гіпохлорит/хлорит=0,95–344, концентрацій натрію хлориту 0,0005–0,09 моль/дм<sup>3</sup>, а натрій гіпохлориту 0,086 моль/дм<sup>3</sup>. Аналіз модельних розчинів виконували у такій послідовності: 1) відновлення гіпохлориту до хлориду додаванням надлишку розчину натрій сульфїту до розчину гіпохлориту та хлориту за рН 10,5; 2) окиснення непрореагованого сульфїту до сульфату надлишком розчину йоду з утворенням йодиду; 3) кількісне вилучення надлишку йоду стандартним розчином натрій

тіосульфату з утворенням йодиду; 4) взаємодія йодиду з хлоратом при підкисленні розчину до рН 2 і виділення еквівалентної кількості йоду, який відтитрують 0,01 N стандартним розчином натрій тіосульфату.

Порівняно з дослідженнями [10], де не визначали хлорат, у роботі [6] також застосовували боратний буферний розчин (БР) з рН 10,5, однак до складу досліджуваного розчину, крім гіпохлориту та хлориту, було додано ще хлорат, а також для визначення точок еквівалентності використовували криві ПТ. Зокрема, в роботі [6] для суміші хлоромісних іонів-окисників розроблено потенціометричну методику селективного визначення іонів  $\text{ClO}^-$  (концентрація 50–150 г/дм<sup>3</sup>) та  $\text{ClO}_2^-$  і  $\text{ClO}_3^-$  (50–150 мг/дм<sup>3</sup>, тобто в 1000 разів менших концентраціях). Гіпохлорит титрують розчином натрій сульфїту за рН 10,5, і в цих умовах іони  $\text{ClO}_2^-$  та  $\text{ClO}_3^-$  не реагують з  $\text{SO}_3^{2-}$ . Залишок натрій сульфїту забирають титруванням розчином йоду. Далі традиційне йодометричне визначення іонів  $\text{ClO}_2^-$  виконують за рН 1,3 ( $[\text{H}^+]=0,05 \text{ M}$ ), а також послідовно визначають іони  $\text{ClO}_3^-$  за  $[\text{H}^+]=6 \text{ M}$ .

У роботі Гиренка та співавт. [4] розроблена методика визначення вмісту домішок хлорату в розчинах гіпохлориту. Цю методику використовували в роботі [13] для визначення  $\text{NaClO}$  та  $\text{NaClO}_3$  в розчинах електролізу натрію хлориду (0,15–1,0 M NaCl). Стандартне відхилення результатів аналізу за цією методикою не перевищує  $\pm 3 \text{ мг/дм}^3$  та  $\pm 2 \text{ мг/дм}^3$  для визначення  $\text{NaClO}$  та  $\text{NaClO}_3$ , відповідно. Методика призначена для визначення низьких концентрацій  $\text{NaClO}_3$  (менше 40 мг/дм<sup>3</sup>) в розчинах  $\text{NaClO}$  (500–1500 мг/дм<sup>3</sup>). Вказано, що найменша похибка при визначенні хлоратів досягається за такою методикою: 1) 0,5 г КВг розчиняли в 10 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти (10–11 M); 2) до цього розчину додавали аліквоту 2 см<sup>3</sup> розчину  $\text{NaClO}_3$  (30–120 мг/дм<sup>3</sup>); 3) протягом 1 хв відбувалося окиснення бромїду з виділенням  $\text{Br}_2$ . Згідно зі стехіометрією на 1 моль хлорату потрібно 6 моль бромїду, а експериментальне співвідношення дорівнює 7447–1862, тобто приблизно від 310 до 1241 разів більше за стехіо-

Таблиця 1

Діапазони концентрацій солей у технологічних потоках виробництва натрій хлорату

Технологічні потоки	Концентрації компонентів, г/дм <sup>3</sup>			
	NaCl	NaClO <sub>3</sub>	NaClO	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Початковий розчин	280–300	40–80	–	3–7
На виході з електролізера	100–120	280–375	2–6	3–8
Випарений розчин	80–90	850–950	–	–

метричне співвідношення; 4) після виділення  $\text{Br}_2$  ( $(1,692-6,768) \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{Br}_2$ ) додавали  $2,5 \text{ см}^3$  10% ( $0,648$  моль/дм<sup>3</sup>) розчину KI, що відповідає  $1,62 \cdot 10^{-3}$  моль; 5) утворений  $\text{I}_3^-$  визначали титруванням розчином натрій тіосульфату з  $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,0025$  М. Згідно зі стехіометрією на 1 моль  $\text{Br}_2$  треба 2 моль калій йодиду, а експериментальне співвідношення дорівнює 480–120, тобто приблизно від 60 до 240 разів більше за стехіометричне співвідношення. При титруванні об'єм для розчину був відносно малим і змінювався від 14,5 мл до 15,85–19,9 см<sup>3</sup>, що вимагало застосування індикаторного електрода для роботи з малими об'ємами досліджуваного розчину, тобто платиновий мікроелектрод, ймовірно комбінований з електродом порівняння, для якого автори [4], на жаль, не вказали марку та виробника.

У роботі [11] автори зауважують, що йодометричне визначення  $\text{ClO}_3^-$  в кислому середовищі вимагає належного забезпечення відсутності впливу кисню повітря на окиснення йодиду до йоду, тому було запропоновано послідовно визначати хлорит ( $\text{ClO}_2^-$ ) та хлорат ( $\text{ClO}_3^-$ ) в суміші послідовним селективним відновленням цих іонів до еквівалентних кількостей хлоридів, які далі визначали аргентометричним потенціометричним титруванням. Встановлено, що в 70% розчині метанолу іони  $\text{ClO}_2^-$  та  $\text{ClO}_3^-$  можуть бути селективно відновлені до хлориду з допомогою As(III) у присутності каталізатора  $\text{OsO}_4$ . Зауважимо, що в роботі [11] не визначають гіпохлорит-іони. У роботі [4] відзначено такі недоліки методики [11] як токсичність відновника (As) і висока вартість каталізатора  $\text{OsO}_4$ .

Огляд публікацій дає змогу зробити такий висновок: розроблені методи потенціометричного титрування призначені для аналізу конкретних проб, що містять хлоровмісні аніони в різних концентраціях та співвідношеннях, тому для певного об'єкту аналізу необхідно проводити перевірку можливості застосування найбільш придатної методики, а також за потреби адаптувати цю методику до конкретного об'єкту аналізу для досягнення належних показників правильності та відтворюваності.

Метою роботи було розроблення методики потенціометричного титрування для визначення аніонів  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  (йодометрично) та  $\text{Cl}^-$  (аргентометрично) в розчинах електрохімічного одержання натрій хлорату.

#### *Методика експерименту*

##### *Прилади та вимірювання рН*

ПТ виконували з допомогою мілівольметрів

марки И-160МИ та рН-150М з автоматичною компенсацією струму в зовнішньому колі, які були обладнані відповідними електродними системами. Електродом порівняння був хлорид-срібний (3,5 М KCl) марки ЭСр-10103. Як індикаторні електроди використовували: 1) для окисно-відновного титрування – платиновий електрод марки ЭПВ-1; 2) для кислотно-основного – скляний комбінований електрод марки МА917В/1; 3) для аргентометрії – срібну дротинку, а електрод порівняння занурювали через проміжний електролітичний контакт на основі розчину натрій нітрату з концентрацією 0,4 М.

Вимірювання рН розчинів здійснювали методом прямої потенціометрії з використанням калібрувального графіка (коефіцієнт кореляції в межах 0,9996–0,9999). Калібрувальний графік для визначення величини рН отримували за стандартними БР, що при 25°C мали величини рН 1,68; 4,01; 6,86; 9,18 і були приготовані згідно з ДСТУ 8145:2015. Чутливість індикаторного електрода була не менше 97% від функції Нернста (59,16 мВ/рН за температури 298,15 К).

##### *Реагенти та розчини*

Кваліфікація реактивів за вмістом основної речовини була «х.ч.» та «ч.д.а.». Розчини з еквівалентною концентрацією (нормальністю) 0,1 М для первинних стандартів: калій біхромату, натрій хлориду та вторинних стандартів: натрій тіосульфату, йоду, натрій сульфату, аргентум нітрату готували за точним наважками, або з фіксаналів та стандартизували згідно загальновідомих рекомендацій [15], використовуючи відповідний тип потенціометричного титрування.

Розчини сульфатної кислоти з концентрацією 0,5; 5; 50 мас.% використовували як кислотне середовище. Розчин нітратної кислоти ( $0,2$  моль/дм<sup>3</sup>), який використовували для нейтралізації досліджуваних проб перед визначенням хлорид-іону, а також для потенціометричного кислотно-основного титрування для визначення NaOH та NaClO, готували приблизної концентрації і потенціометрично визначали точну концентрацію за методом окремих наважок, застосовуючи як первинний стандарт натрій тетраборат декагідрат ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Розчин натрій гідроксиду (0,2 М) готували приблизної концентрації і стандартизували методом піпетування, застосовуючи розчин нітратної кислоти (0,2 М). Боратний БР з рН 10,5, який використовували як середовище для визначення натрію гіпохлориту, готували додаванням 0,2 М розчину натрій гідроксиду до  $0,5 \text{ дм}^3$  розчину  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (0,05 М).

Початковий розчин натрій гіпохлориту

(0,5 М) отримували способом, який описано в роботі [4], пропускаючи газуватий  $\text{Cl}_2$  через 2 М розчин  $\text{NaOH}$ , охолоджений до  $0^\circ\text{C}$ . Для отримання робочого розчину  $\text{NaClO}$  початковий розчин  $\text{NaClO}$  розбавляли дистильованою водою в три рази до певної концентрації. У нашій роботі розглянуто експериментальний приклад для концентрації робочого розчину  $\text{NaClO}$  з  $C(1/2\text{ClO}^-)=0,3565$  М ( $W(\text{NaClO})=1,303$  мас.%). Робочий розчин натрій гіпохлориту використовували для приготування модельних розчинів, які містили  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_3$  та  $\text{NaCl}$ . Густина досліджуваного робочого розчину  $\text{NaClO}$  складала  $d_{\text{проби}}=1,019$  г/см<sup>3</sup>. Розчин  $\text{NaClO}$  був лужним, оскільки містив натрій гідроксид, тому концентрацію гідроксильних іонів (моль/дм<sup>3</sup>) оцінювали розрахунком за рівнянням  $[\text{OH}^-]=10^{-\text{pOH}}$ . Наприклад, у пробі розчину  $\text{NaClO}$  потенціал скляного комбінованого електрода складав  $-453$  мВ, що за калібрувальною залежністю відповідало рН 12,04 і тоді  $[\text{OH}^-]=10^{-1,96}=0,01096$  моль/дм<sup>3</sup>.

Концентрацію  $\text{NaClO}$  в цьому розчині визначали йодометрично за методикою [15], яку ми приймаємо як «базову»: 1) в склянці для титрування розчиняли 2 г  $\text{KI}$  в 10 см<sup>3</sup> 0,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) до отриманого розчину додавали аліквоту  $V_{\text{проби}}=10$  см<sup>3</sup> досліджуваного робочого розчину натрій гіпохлориту, накривали склянку годинниковим склом і залишали в темноті на 5 хв; 3) після окиснення йодиду до йоду додавали води до реакційної суміші, що дозволяло занурити три електроди для одночасного потенціометричного окисно-відновного титрування та вимірювання величини рН розчину. Потенціометрично титрували стандартним розчином натрій тіосульфату ( $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1018$  М). Крива титрування пока-

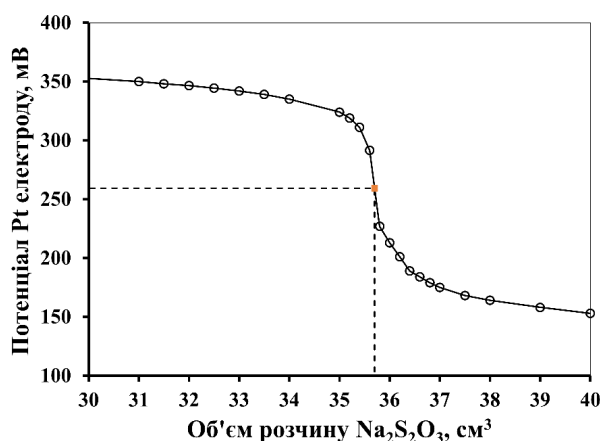


Рис. 1. Крива ПТ йоду розчином натрій тіосульфату. Об'єм проби 10 см<sup>3</sup>;  $V_{\text{Т.Е.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=35,7$  см<sup>3</sup>;  $m(\text{NaClO})=132,7$  мг;  $W(\text{NaClO})=1,30\%$

зана на рис. 1, а результати визначення наведено в табл. 2.

Оскільки визначення хлориду ПТ зі срібним індикаторним електродом проводять в нейтральному розчині, тому для нейтралізації розчину натрій гіпохлориту попередньо виконували потенціометричне кислотно-основне титрування робочого розчину натрій гіпохлориту стандартним розчином нітратної кислоти. На рис. 2 наведено приклад кривої потенціометричного кислотно-основного титрування робочого розчину натрій гіпохлориту ( $V_{\text{проби}}=5$  мл) розчином нітратної кислоти з  $C(\text{HNO}_3)=0,2019$  М. На цій кривій спостерігаються два стрибки рН, перший з яких відповідає титруванню натрій гідроксиду з  $V_{\text{Т.Е.}}(1)=0,5$  см<sup>3</sup>, а за другим стрибком з  $V_{\text{Т.Е.}}(2)=5,0$  см<sup>3</sup> можна визначити  $\text{NaClO}$ , як сіль утворену слабкою кислотою  $\text{HClO}$  (константа електролітичної дисоціації  $\text{p}K_a$  7,40) та сильною основою ( $\text{NaOH}$ ). Вміст  $\text{NaOH}$  та  $\text{NaClO}$  в розчині натрій гіпохлориту визначали за двома точками еквівалентності в межах відповідних стрибків на кривій титрування. Результати визначення наведені в табл. 2.

Отже в робочому розчині натрій гіпохлориту молярна концентрація  $C(\text{NaClO})=0,18$  моль/дм<sup>3</sup> в 9 разів більша, ніж  $C(\text{NaOH})=0,02$  моль/дм<sup>3</sup>. Порівняння результату попередньої оцінки  $[\text{OH}^-]$  близько 0,01 М, яка була зроблена на основі вимірювань рН розчинів, з результатом  $C(\text{NaOH})=0,02$  М кислотно-основного ПТ показує задовільну відповідність між ними. Відзначимо, що  $W(\text{NaClO})=1,33\%$ , отримана при кислотно-основному ПТ, добре узгоджується з результатом йодометрії (табл. 2).

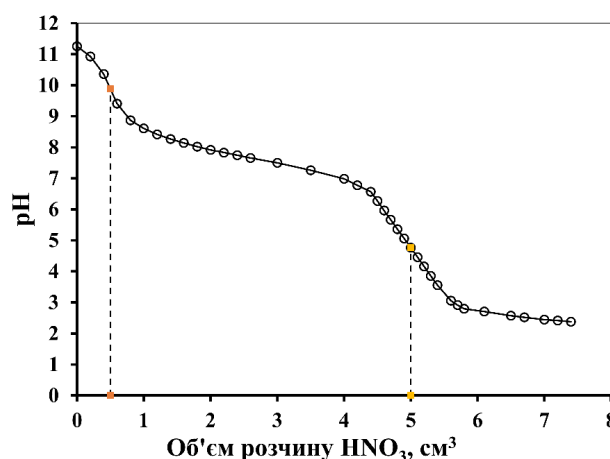


Рис. 2. Крива кислотно-основного ПТ робочого розчину натрій гіпохлориту розчином нітратної кислоти. Об'єм проби 5 см<sup>3</sup>;  $m(\text{NaOH})=4,04$  мг;  $W(\text{NaOH})=0,08\%$ ;  $m(\text{NaClO})=67,64$  мг;  $W(\text{NaClO})=1,33\%$

Для отримання нейтралізованого (до рН 7) робочого розчину натрій гіпохлориту після кислотно-основного ПТ до кислого розчину (рН 2,38, рис. 2) додавали розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,2 М. Далі до аліквоти 50 см<sup>3</sup> нейтралізованого робочого розчину натрій гіпохлориту додали 50 см<sup>3</sup> води і визначали вміст натрій хлориду осаджувальним ПТ розчином аргентум нітрату ( $C(\text{AgNO}_3)=0,09901 \text{ М}$ ). В описаних експериментальних умовах перевірка впливу іонного середовища була здійснена добавкою 2 см<sup>3</sup> стандартного розчину натрій хлориду ( $n(\text{NaCl})=0,2 \text{ ммоль}$ ) і показала відсутність впливу інших іонів на результати визначення хлорид-іонів в нейтралізованому робочому розчині натрію гіпохлориту. Підсумок результатів визначення складу робочого розчину натрію гіпохлориту (густина 1,019 г/см<sup>3</sup>) наведено в табл. 2.

Розчин натрій хлорату  $C(1/6\text{ClO}_3^-)=0,6 \text{ М}$  готували з наважки солі кваліфікації «ч.д.а.»  $m(\text{NaClO}_3)=10,645 \text{ г}$ . Концентрацію  $\text{NaClO}_3$  в цьому розчині визначали йодометрично за такою методикою: 1) в склянці для титрування розчинили 2 г KI в 15 см<sup>3</sup> 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2) до отриманого розчину додавали аліквоту  $V_{\text{проби}}=5 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину натрій хлорату  $C(\text{ClO}_3^-)=0,1 \text{ М}$ ; 3) продовжували аналіз згідно з базовою методикою. Розрахунок концентрації  $\text{NaClO}_3$  дав такі результати:  $m(\text{NaClO}_3)=52,71 \text{ мг}$ ;  $C(1/6\text{NaClO}_3)=0,5942 \text{ М}$ ;  $(W(\text{NaClO}_3)=1,051 \text{ мас.}\%)$ . Отримані результати визначення концентрації розчину  $\text{NaClO}_3$  добре узгоджуються з розрахун-

ками, які було виконано для приготування цього розчину.

У табл. 3 наведено склади модельних розчинів для розроблення методики. Розчини М-11...М-14 були приготовлені на основі модельного розчину М-1 додаванням робочого розчину натрію гіпохлориту та розбавленням водою.

#### Результати та обговорення

При відтворенні методики роботи [6] аліквоту 10 см<sup>3</sup> розбавленого в 5 разів робочого розчину  $\text{NaClO}$  (очікувана концентрація  $C(1/2 \text{ NaClO})=0,07268 \text{ моль/дм}^3$ ) додали до 150 см<sup>3</sup> боратного БР з рН 10,5 і потенціометрично титрували стандартним розчином натрій сульфату (0,09029 моль-екв/дм<sup>3</sup>). Отримали точку еквівалентності при 2,1 см<sup>3</sup>, для якої еквівалентна концентрація натрій гіпохлориту становить  $C(1/2 \text{ NaClO})=0,01896 \text{ моль/дм}^3$ . Оскільки при відтворенні методики визначення  $\text{NaClO}$  титруванням натрій сульфатом за рН 10,5 згідно з роботою [6] одержана концентрація виявилася меншою за очікувану згідно з розрахунком (табл. 2), то подальше використання цього методу для модельних розчинів не розглядали.

Наступні дослідження були проведені для відтворення та застосування методики, що була запропонована в роботі [4] з використанням калій броміду, як проміжного відновника. Зокрема, в роботі [4] визначення концентрації натрій гіпохлориту в аліквоті 2 см<sup>3</sup> проводили потенціометричним титруванням утвореного йоду розчином натрій тіосульфату (0,0025 N) в 10 см<sup>3</sup> ацетатного

Таблиця 2

Результати визначення складу робочого розчину натрій гіпохлориту

Речовина	Концентрація			Розрахований вміст натрію, г/дм <sup>3</sup>
	мас.%	г/дм <sup>3</sup>	моль/дм <sup>3</sup>	
NaClO	1,33	13,553	0,1817	4,179
NaCl	0,92	9,376	0,1604	3,689
NaOH	0,08	0,808	0,0202	0,4646
H <sub>2</sub> O	97,67	995,288	–	–
Разом	100	1019	–	8,3326

Таблиця 3

Розрахований склад модельних розчинів М-1 і М-2 та розчинів М-11...М-14 для визначення  $\text{NaClO}$  методом добавок

Речовина	Концентрація в розчинах, мг/см <sup>3</sup>					
	М-1	М-2	М-11	М-12	М-13	М-14
NaClO <sub>3</sub>	540,0	54,0	380,08	524,27	513,79	467,50
NaCl	91,7	91,7	65,57	89,30	87,70	80,65
NaClO	5,40	5,40	5,28	5,64	5,80	6,49
NaOH	0,32	0,32	0,39	0,33	0,34	0,39

БР з рН 3,7–4,2 без холостого титрування. Нами проведено серію експериментів (табл. 4) для визначення  $\text{NaClO}$  в модельному розчині М-1 з  $C(\text{NaClO})=0,0725$  моль/дм<sup>3</sup>, використовуючи гідрофталатний (рН 4,01) та боратний (рН 10,5) БР з метою порівняння. Ця серія дослідів була проведена за таких умов: до розчину 0,25 г КІ в 10 см<sup>3</sup> БР додавали 1 см<sup>3</sup> аліквоти розчину М-1 ( $C(\text{NaClO})=0,0725$  моль/дм<sup>3</sup>). Далі згідно з базовою методикою проводили ПТ виділеного йоду 0,01 М розчином натрій тіосульфату. Для цих дослідів розрахована маса  $\text{NaClO}$  була 5,40 мг. За результатами визначення  $\text{NaClO}$  в модельному розчині М-1 при рН 10,5 спостерігається (табл. 4, дослід № 3) приблизно в 2,5 рази менша кількість виділеного йоду, ніж очікувана за розрахунковою масою  $\text{NaClO}$ . Потрібно зауважити, що при використанні як відновника калій йодиду прослідковується певна аналогія з безпосереднім титруванням  $\text{NaClO}$  розчином натрій сульфату за рН 10,5 при спробі відтворення методики роботи [6].

Для порівняння з йодометричним визначенням  $\text{NaClO}$  за рН 4 також проведено дослід № 4 (табл. 4), де титрували йод, який виділився в сильнокислому середовищі за  $[\text{H}^+]=0,468$  М (розрахункове значення рН 0,33). У цьому досліді для визначення  $\text{NaClO}$  в робочому розчині натрій гіпохлориту, який був розбавлений в 5 разів з розрахованою  $C(\text{NaClO})=0,03634$  моль/дм<sup>3</sup>, використовували розчин 5% сульфатної кислоти.

Аналіз проводили так: до розчину 2 г КІ в 8 см<sup>3</sup> кислоти  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5265$  М додавали 10 см<sup>3</sup> проби. Подальші маніпуляції здійснювали згідно з базовою методикою і проводили ПТ виділеного йоду 0,1 М розчином натрій тіосульфату. Цей дослід показав, що при концентраціях  $[\text{H}^+]$  рівних 0,468 та 0,0001 моль/дм<sup>3</sup> (рН 4) отримані результати йодометричного визначення  $\text{NaClO}$  добре узгоджуються з очікуваними величинами і, отже, рН 4 забезпечує належну селективність при визначенні гіпохлориту в присутності хлорату.

З метою визначення чутливості титрування при рН 4,01 було досліджено модельні розчини М-11–М-14 (табл. 3) з вмістом  $\text{NaClO}$  у вузькому діапазоні 5,28–6,49 мг/см<sup>3</sup> і отримано задовільні результати для відхилення визначеної маси відносно розрахованої 0,35–0,73% (табл. 4, досліді № 5–№ 8). Для визначення  $\text{NaClO}$  при рН 4,01 в модельному розчині М-2 були проведені досліді № 9 та № 10 (табл. 4), що за послідовністю проведення були аналогічні до досліді № 1 (табл. 4) та відрізнялися між собою аліквотою і розбавленням, що спричинило різний реакційний об'єм при окисненні калій йодиду, однак БР забезпечував підтримання рН до межі 4,4. Експериментальну перевірку достатності 10 см<sup>3</sup> БР для забезпечення потрібної концентрації іонів водню на рівні  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> провели шляхом його змішування з модельним розчином М-2 (рН 9,92), який був розбавлений в 50 разів.

При визначенні хлорат-іону для відтворен-

Таблиця 4

**Результати визначення  $\text{NaClO}$  в модельних розчинах М-1, М-2 та в розбавленому робочому розчині натрій гіпохлориту**

№ досліді *	Доданий БР** з рН або 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	Збільшення об'єму розчину з допомогою	Об'єм титранту для точки еквівалентності, см <sup>3</sup>	Визначена маса $\text{NaClO}$ , мг	Розрахована маса $\text{NaClO}$ , мг	Відхилення маси відносно розрахованої, %
1	рН 4,01	БР	14,33	5,43	5,40	0,56
2	рН 4,01	$\text{H}_2\text{O}$	14,12	5,35	5,40	0,89
3	рН 10,5	БР	5,30	2,01	5,40	62,76
4	$[\text{H}^+]=0,468$ моль/дм <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{O}$	7,17	27,17	27,09	0,30
5	рН 4,01	БР	13,83	5,24	5,28	0,73
6	рН 4,01	БР	14,79	5,61	5,64	0,62
7	рН 4,01	БР	15,25	5,78	5,80	0,39
8	рН 4,01	БР	17,07	6,47	6,49	0,35
9	рН 4,01	БР	14,20	5,38	5,40	0,37
10	рН 4,01	БР	14,15	5,36	5,40	0,74

Примітки: \* – для дослідження використовували модельні розчини М-1 (досліді № 1 – № 4) – аліквота 1 см<sup>3</sup>, М-2 (№ 9 – М-2 без розбавлення і аліквота 1 см<sup>3</sup> та № 10 – М-2 розбавлений у 50 разів і аліквота 50 см<sup>3</sup> та М-11–М-14 (№ 5–№ 8, склад цих розчинів надано в табл. 3)); \*\* – БР – буферний розчин з рН 4,01 (гідрофталатний), рН 10,5 (боратний).

ня методики з роботи [4] було проведено серії експериментів з розчином  $\text{NaClO}_3$  та модельними розчинами М-1 та М-2. У першій серії експериментів з розчином  $\text{NaClO}_3$  досліджено вплив зміни концентрації речовини, що визначається, та титранту. Результати визначення хлоратів наведено у табл. 5.

Ця серія дослідів була проведена за таких умов: до розчину 0,5 г  $\text{KBr}$  в  $2 \text{ см}^3$  води, додавали  $10 \text{ см}^3$  розчину 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а далі до цієї відновленої суміші додавали аліквоту досліджуваного розчину  $\text{NaClO}_3$ . Після окиснення броміду в темноті протягом 1 хв додавали  $5 \text{ см}^3$  0,3 М розчину калій йодиду (1,5 ммоль) і залишали на 5 хв у темноті для завершення реакції окиснення йодиду бромом. Далі продовжували згідно з базовою методикою і проводили ПТ виділеного йоду розчином натрій тіосульфату з відповідною концентрацією. У цій серії дослідів максимальна розрахована кількість окисника складала 0,5942 ммоль-екв, тобто була в 2,5 рази меншою ніж максимально допустима відносно еквівалентної кількості йодиду 1,5 ммоль-екв. У досліді № 1 (табл. 5) еквівалентне співвідношення (ммоль-екв) між відновником ( $\text{KBr}$ ) та окисником ( $\text{NaClO}_3$ ) було  $4,2:0,594=7,071$ .

Для порівняння в табл. 5 дано результати дослідів (№ 4 та № 5) без використання калій броміду як проміжного відновника. У досліді № 4 використовували  $\text{KI}$  масою 1 г, а у досліді № 5 – 0,5 г. У дослідях № 4 та № 5 до розчину  $\text{KI}$  в  $3 \text{ см}^3$  води додавали  $15 \text{ см}^3$  розчину 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та аліквоту  $2 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину  $\text{NaClO}_3$ , далі згідно з базовою методикою і потенціометрично титрували йод розчином натрій тіосульфату з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. У дослідях № 4 та № 5 концентрація  $[\text{H}^+]=10,676$  моль/дм<sup>3</sup>, а еквівалентне співвідношення між відновником та окисником було 5,042 та 2,521, відповідно, і, як видно з табл. 5,

зменшення цього співвідношення в 2 рази викликає зменшення кількості виділеного йоду і, як наслідок, суттєве збільшення відхилення визначеної маси відносно розрахованої від 0,26% до 21,54%. Отже, для досягнення належної правильності визначення хлорату щонайменше співвідношення кількостей еквівалентів калію йодиду та окисника повинно дорівнювати 5 при таких концентраціях та кислотності реакційного середовища. Як видно з табл. 5, відхилення визначеної маси відносно розрахованої в межах 1,5–7,5% є сумірними з відносними стандартними відхиленнями  $S_r=3-5\%$ , які отримано в роботі [5] для концентрацій натрій хлорату 15–120 мг/дм<sup>3</sup>. У досліді № 4 з використанням тільки калію йодиду отримано менше відхилення визначеної маси відносно розрахованої 0,26% порівняно з експериментом № 1, де ця величина становить 1,52% згідно з результатами наших досліджень при послідовному використанні калій броміду та калій йодиду. Це можна було б пояснити двостадійністю процедури отримання йоду при застосуванні калій броміду порівняно з використанням калій йодиду як одного відновника.

Для модельного розчину М-1, який було розбавлено в 25 разів, проведено визначення суми окисників (табл. 6, дослід № 1) у послідовності, аналогічній до досліді № 4 (табл. 4), де використовували тільки калій йодид, з деякими змінами. У досліді № 1 (табл. 6) до розчину 2 г  $\text{KI}$  в  $5 \text{ см}^3$  води додавали  $15 \text{ см}^3$  розчину 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та аліквоту  $1 \text{ см}^3$  модельного розчину М-1, який було розбавлено в 25 разів, а далі згідно з базовою методикою, і потенціометрично титрували йод 0,1 М розчином натрій тіосульфату. У досліді № 1 (табл. 6) кількість окисника складала 1,21752 ммоль-екв  $\text{NaClO}_3$  та 0,00580 ммоль-екв  $\text{NaClO}$ , разом 1,22332 ммоль-екв, тобто була в 9,85 рази меншою, ніж максимально допустима відносно еквівалентної кількості йодиду

Таблиця 5

Результати визначення  $\text{NaClO}_3$  в розчині натрій хлорату

№ досліду*	Досліджуваний розчин $\text{NaClO}_3$		Розчин 50% $\text{H}_2\text{SO}_4$		Розчин титранту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Визначена маса $\text{NaClO}_3$ , мг	Розрахована маса $\text{NaClO}_3$ , мг	Відхилення визначеної маси відносно розрахованої, %
	Аліквота, $\text{см}^3$	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$V$ , $\text{см}^3$	$[\text{H}^+]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$V_{\text{т.т.}}$ , $\text{см}^3$			
1	1	0,09903	10	10,949	0,1018	5,75	10,38	10,54	1,52
2	1	0,009903	10	10,949	0,01018	5,59	1,01	1,054	4,17
3	4	0,0009903	10	8,896	0,001018	21,59	0,39	0,422	7,58
4	2	0,09903	15	10,676	0,1018	11,64	21,02	21,08	0,28
5	2	0,09903	15	10,676	0,1018	9,16	16,54	21,08	21,54

Примітка: \* – в дослідях № 1–3 послідовно використовували два відновники (калій бромід та калій йодид), а в дослідях № 4 (1 г  $\text{KI}$ ) і № 5 (0,5 г  $\text{KI}$ ) – тільки калій йодид.

12,048 ммоль-екв. Дослід № 2 (табл. 6) був проведений для модельного розчину М-2, який було розбавлено в 50 разів, у послідовності, аналогічній до дослідів № 2 з табл. 5, де використовували калій бромід та йодид як відновники. У досліді № 2 (табл. 6) кількість окисника складала 0,06090 ммоль-екв  $\text{NaClO}_3$  та 0,002902 ммоль-екв  $\text{NaClO}$ , разом 0,063802 ммоль-екв, тобто була в 23,5 рази меншою, ніж максимально допустима відносно еквівалентної кількості йодиду 1,5 ммоль-екв. У досліді № 2 (табл. 6) еквівалентне співвідношення між відновником (KBr) та окисником було 65,8.

На основі проведених досліджень пропонуємо таку методику послідовного визначення  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_3$  та  $\text{NaCl}$  в модельних розчинах (М-1 або М-2), що можна застосувати до розчинів в технології натрій хлорату. Для визначання  $\text{NaClO}$  при рН 4 аліквоту (1–50  $\text{cm}^3$ ), яка містить 0,15 ммоль-екв  $\text{NaClO}$ , додають до розчину 0,25 г KI в 10  $\text{cm}^3$  БР з рН 4. Виділення йоду відбувається протягом 5 хв в темноті. Далі об'єм цієї реакційної суміші збільшують до 100  $\text{cm}^3$  додаванням води і потенціометрично титрують виділений йод 0,01М розчином натрій тіосульфату. Аліквоту підбирають так, щоб при окисненні йодиду співвідношення між відновником та окисником ( $\text{NaClO}$ ) було не меншим, ніж 5, що за час реакції окиснення йодиду (5 хв) забезпечує виділення еквівалентної кількості йоду. Об'єм  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  для точки еквівалентності визначають за максимумом першої похідної від кривої потенціометричного титрування. З врахування фактору розбавлення  $D$  (Dilution) початкового розчину розрахунок концентрації  $\text{NaClO}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) виконують за формулою:

$$C(\text{NaClO}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/2\text{NaClO}) \cdot D / V_{\text{аліквота}} \quad (1)$$

де  $D$  (Dilution) – фактор розбавлення, показує, у скільки разів розбавлено розчин, тобто це відношення об'єму початкового розчину до об'єму розчину після розбавлення (для розчину без розбавлення  $D=1$ );  $M(1/2\text{NaClO})=74,453/2=37,2265$  г/моль. У прикладах розрахунків, що приведені нижче,  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,1018$  М.

Для прикладу розрахована концентрація  $\text{NaClO}$ , яка наведена в табл. 3, складає  $C(\text{NaClO})=5,40$  г/дм<sup>3</sup>, а об'єми точок еквівалентності були 14,12  $\text{cm}^3$  та 14,15  $\text{cm}^3$ , і за формулою (1) отримано концентрації (г/дм<sup>3</sup>) 5,35 та 5,36 для розчинів М-1 та М-2, що відповідають дослідом № 2 та № 10 з табл. 4.

Для визначання суми окисників ( $\text{NaClO}+\text{NaClO}_3$ ) при  $[\text{H}^+]=10-11$  моль/дм<sup>3</sup> (табл. 6) використовують аліквоту (1–50  $\text{cm}^3$ ), яка містить суму окисників близько 1,2 ммоль-екв. Наприклад, для 1  $\text{cm}^3$  модельного розчину М-1 ( $\text{NaClO}_3=5,073$  моль/дм<sup>3</sup>+ $\text{NaClO}=0,725$  моль/дм<sup>3</sup>), який розбавлений в 25 разів, сума концентрацій буде  $\text{NaClO}_3=1,217$  моль-екв/дм<sup>3</sup>+ $\text{NaClO}=0,006$  моль-екв/дм<sup>3</sup>=1,223 моль-екв/дм<sup>3</sup>. 1  $\text{cm}^3$  = 1,2 ммоль-екв. Аліквоту досліджуваної проби додають до розчину 2 г KI (12 ммоль-екв) в 8  $\text{cm}^3$   $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5265$  моль/дм<sup>3</sup>. Виділення йоду відбувається протягом 5 хв в темноті. Далі об'єм цієї реакційної суміші збільшують до 100  $\text{cm}^3$  додаванням води і потенціометрично титрують виділений йод 0,1 М розчином натрій тіосульфату. Аліквоту підбирають так, щоб при окисненні йодиду співвідношення між відновником (KI) та окисником ( $\text{NaClO}+\text{NaClO}_3$ ) було близько 10. Розрахунок молярної концентрації (моль-екв/дм<sup>3</sup>)

Таблиця 6

Результати визначення ( $\text{NaClO}+\text{NaClO}_3$ ) в модельних розчинах М-1, М-2

№ досліду*	Досліджуваний модельний розчин		Розчин 50% $\text{H}_2\text{SO}_4$		Розчин титранту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Визначена кількість окисників $\text{NaClO}_3+\text{NaClO}$ , ммоль-екв	Розрахована кількість окисників $\text{NaClO}_3+\text{NaClO}$ , ммоль-екв	Відхилення визначеної маси відносно розрахованої, %
	Аліквота, $\text{cm}^3$	Вміст окисників, моль/дм <sup>3</sup> , $\text{NaClO}_3$ і $\text{NaClO}$	$V$ , $\text{cm}^3$	$[\text{H}^+]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$V_{\text{ТЕ}}$ , $\text{cm}^3$			
1	1	0,20292	15	10,167	0,1018	11,93	1,214474	1,22332	0,72
		0,0029012							
2	1	0,01015	10	10,949	0,01018	6,35	0,064643	0,063802	1,32
		0,001451							

Примітка: \* – в досліді № 1 (2 г KI) використовували тільки калій йодид, а в досліді № 2 – калій бромід та йодид; в досліді № 1 досліджували модельний розчин М-1, розбавлений в 25 разів, а в досліді № 2 – модельний розчин М-2, розбавлений в 50 разів.

для суми окисників з врахування розбавлення  $D$  виконують за формулою:

$$C(\text{NaClO} + \text{NaClO}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot D / V_{\text{аліквота}} \quad (2)$$

Як приклад, розрахована сумарна концентрація  $\text{NaClO} + \text{NaClO}_3$ , які дано в табл. 6, складають (моль-екв/дм<sup>3</sup>) 30,583 та 3,1901, а об'єми точок еквівалентності були 11,93 см<sup>3</sup> та 6,35 см<sup>3</sup>, і за формулою (2) отримано концентрації (моль-екв/дм<sup>3</sup>) 30,362 та 3,2322 для розчинів М-1 та М-2, що відповідають дослідом № 1 ( $D=25$ ) та № 2 ( $D=50$ ) з табл. 6. Розрахунок концентрації  $\text{NaClO}_3$  (моль-екв/дм<sup>3</sup>) виконують за формулою (3), а концентрації  $\text{NaClO}_3$  (мг/дм<sup>3</sup>) за формулою (4):

$$C(1/6\text{NaClO}_3) = C(\text{NaClO} + \text{NaClO}_3) - C(1/2\text{NaClO}), \quad (3)$$

$$C(\text{NaClO}_3) = C(1/6\text{NaClO}_3) \cdot M(1/6\text{NaClO}_3). \quad (4)$$

Для прикладу розрахована концентрація (г/дм<sup>3</sup>), яка наведена в табл. 3, складає  $C(\text{NaClO}_3) = 540$  та 54, і за формулами (3) та (4) отримано концентрації (г/дм<sup>3</sup>) 536 та 54,79 для розчинів М-1 та М-2, що відповідають дослідом № 1 та № 2 з табл. 6.

Визначення хлориду здійснюють осаджувальним ПТ розчином 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  окремої аліквоти з вмістом хлоридів в межах 0,5–1 ммоль нейтралізованого (до рН 7) досліджуваного розчину, згідно з процедурою, яка детально описана при визначенні складу робочого розчину натрій гіпохлориту.

Для запропонованих методик визначення аніонів  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  і  $\text{Cl}^-$  в модельних розчинах М-1 та М-2 потенціометричним титруванням зроблено оцінку довірчого інтервалу та відтворюваності згідно відносного стандартного відхилення (RSD – Relative Standard Deviation, %), результати якої приведено в табл. 7 (кількість паралельних визначень 5, довірча ймовірність 0,95), та які вказують на можливість застосування цих

методик для кількісного визначення  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  та  $\text{Cl}^-$ .

### Висновки

Запропоновано методики потенціометричного титрування для визначення аніонів  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  (йодометрично) та  $\text{Cl}^-$  (аргентометрично) у модельних розчинах, які можуть бути використані для кількісного аналізу технологічних потоків у процесах електрохімічного одержання натрій хлорату.

Для окремого визначення гіпохлориту та хлорату використано суттєву різницю у швидкостях взаємодії  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  з йодид- чи бромід-іонами для середовищ з різною кислотністю. Для визначення гіпохлориту використовували буферний розчин з рН 4,01, для визначення суми  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  використано сульфатну кислоту з  $[\text{H}^+] = 10\text{--}12$  моль/дм<sup>3</sup>. Відтворено та застосовано методику визначення суми окисників  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$  за  $[\text{H}^+] = 11$  моль/дм<sup>3</sup> з використанням двох послідовних відновників – броміду та йодиду, і показано, що ця методика у випадку досліджених модельних розчинів дає дещо більше відносне відхилення (1,2–1,4%) порівняно з використанням тільки йодиду.

Визначення нижчих концентрацій гіпохлорит-іонів порівняно з хлорат-іонами потребує відповідного розбавлення досліджуваної пробки перед титруванням сумарного вмісту  $\text{ClO}_3^-$  та  $\text{ClO}^-$ . Відтворюваність запропонованої методики аналізу для вказаних діапазонів концентрацій іонів хлориду, хлорату та гіпохлориту за величинами RSD не перевищує 0,7%, що відповідає вимогам для титриметрії.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Chlorine oxides and chlorine oxygen acids* / Vogt H., Balej J., Bennett J.E., Wintzer P., Sheikh S.A., Gallone P., et al. // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. – 2010. – Vol.8. – P.623-684.

Таблиця 7

Оцінка довірчого інтервалу та відтворюваності визначення аніонів  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$  та  $\text{Cl}^-$  в модельних розчинах М-1 та М-2

Модельний розчин	$\text{NaClO}_3$		$\text{NaClO}$		$\text{NaCl}$	
	г/дм <sup>3</sup>	RSD, %	г/дм <sup>3</sup>	RSD, %	г/дм <sup>3</sup>	RSD, %
М-1	538±4,3	0,41	5,34±0,06	0,64	92,1±0,4	0,52
М-2	54,6±0,6	0,56	5,36±0,07	0,71	91,2±0,5	0,57

2. *Designing* features of the crystalline sodium chlorate installation by a periodical process / Slyuzar A.V., Blazhivskiy K.I., Bodak P.M., Ohlshennyy Y.I., Blazhivskiy O.K. // *Chem. Technol. Appl. Subst.* – 2024. – Vol.7. – No. 2. – P.47-54.
3. *Розробка* методів контролювання якості розчину гіпохлоритної кислоти, отриманої методом електрохімічного синтезу / Брезвин О.М., Коцюмбас І.Я., Гиренко Д.В., та ін. // *Наук. вісн. ЛНУВМБ імені С.З. Гжицького. Сер. Ветеринарні науки.* – 2023. – Т.25. – № 111. – С.43-47.
4. *Girenko D.V., Gyrenko A.A., Nikolenko N.V.* Potentiometric determination of chlorate impurities in hypochlorite solutions // *Int. J. Anal. Chem.* – 2019. – Vol.2019. – Art. No. 2360420.
5. *Investigation* of cavitation expansion of sodium hypochlorite under isothermal conditions / Znak Z.O., Zin O.I., Hnatyshyn N.M., Olenych R.R. // *Chem. Technol. Appl. Subst.* – 2018. – Vol.1. – No. 2. – P.32-38.
6. *Adam L.C., Gordon G.* Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess // *Anal. Chem.* – 1995. – Vol.67. – No. 3. – P.535-540.
7. *Occurrence* of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite agents. Tracing their origins / Garcia-Villanova R.J., Oliveira Dantas Leite M.V., Hernandez Hierro J.M., de Castro Alfageme S., Garcia Hernandez C. // *Sci. Total Environ.* – 2010. – Vol.408. – No. 12. – P.2616-2620.
8. *Hosseini S.G., Pourmortazavi S.M., Gholivand K.* Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water // *Desalination.* – 2009. – Vol.245. – No. 1-3. – P.298-305.
9. *Thiagarajan S., Wu Z.Y., Chen S.M.* Amperometric determination of sodium hypochlorite at poly MnTAPP-nano Au film modified electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – Vol.661. – No. 2. – P.322-328.
10. *Suzuki K., Gordon G.* Direct determination of chlorite ion in the presence of excess hypochlorite ion // *Anal. Chem.* – 1978. – Vol.50. – No. 11. – P.1596-1597.
11. *Tang T.F., Gordon G.* Quantitative determination of chloride, chlorite, and chlorate ions in a mixture by successive potentiometric titrations // *Anal. Chem.* – 1980. – Vol.52. – No. 9. – P.1430-1433.
12. *Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M.* Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite, and chlorate in water // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1984. – Vol.76. – No. 1. – P.64-70.
13. *Girenko D., Murashevych B., Velichenko A.* Synthesis of sodium hypochlorite solutions in coaxial flow cells in current reverse mode // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2023. – No. 6. – P.59-67.
14. *Кінетика* суміщених катодних процесів у водному розчині NaCl / Рутковська К.С., Тульський Г.Г., Гомозов В.П., Ворона Т.В. // *Вісн. Київського нац. ун-ту технологій та дизайну.* – 2020. – № 2. – С.90-97.
15. *Vogel's* textbook of quantitative chemical analysis / Vogel A.I., Mendham J., Denney R.C., Barnes J.D., Thomas M.J.K. – 6th ed. – Harlow, England: Prentice Hall, 2000. – 1152 p.

Надійшла до редакції 26.01.2026

Надійшла після виправлення 03.02.2026

Прийнята до публікації 20.04.2026

Опублікована 26.06.2026

#### POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}^-$ , AND $\text{Cl}^-$ ANIONS IN SOLUTIONS FROM THE ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF SODIUM CHLORATE

*O.K. Blazhivskiy, A.V. Slyuzar\*, I.P. Poliuzhyn, K.I. Blazhivskiy*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

\* e-mail: Andrii.V.Sliuzar@lpnu.ua

Potentiometric titration methods have been developed for the determination of  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  anions (iodometry) and  $\text{Cl}^-$  (argentometry) in technological solutions from the electrochemical production of sodium chlorate. For the separate determination of hypochlorite and chlorate ions, a significant difference in the reaction rates of  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  ions with iodide or bromide ions in media of varying acidity was utilized. This was achieved using a potassium hydrogen phthalate buffer solution (pH 4.01) for hypochlorite determination and sulfuric acid ( $[\text{H}^+] = 10\text{--}12 \text{ mol/dm}^3$ ) for titration of the sum of  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  ions. The standard-addition method confirmed that  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  do not interfere with the potentiometric determination of chloride at pH 7 in model solutions. Quantitative determination of relatively low hypochlorite concentrations compared with chlorate ions requires appropriate dilution of the sample before determining the total  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  content; this ensures a sufficient excess of the reducing agent relative to the oxidant. The method allows the quantitative determination of sodium chlorate in the range 50–540 g/dm<sup>3</sup> and sodium hypochlorite in the range 0.7–5.4 g/dm<sup>3</sup>, with a relative error of approximately 0.5%.

**Keywords:** potentiometric titration; hypochlorite; chlorate; chloride; iodometry; argentometry.

## REFERENCES

1. Vogt H, Balej J, Bennett JE, Wintzer P, Sheikh SA, Gallone P, et al. Chlorine oxides and chlorine oxygen acids. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Volume 8. Wiley-VCH; 2010. p. 623-684. doi: 10.1002/14356007.a06\_483.pub2.
2. Slyuzar AV, Blazhivskiy KI, Bodak PM, Ohlshennyy YI, Blazhivskiy OK. Designing features of the crystalline sodium chlorate installation by a periodical process. *Chem Technol Appl Subst*. 2024; 7(2): 47-54. doi: 10.23939/ctas2024.02.047.
3. Brezvyin OM, Kotsiumbas IY, Hyrenko DV, Lukianenko TV, Shmychkova OB, Dmitrikova LV, et al. Rozrobka metodiv kontroliuvannya yakosti rozchynu hipokhlornytoi kysloty, otrymanoii metodom elektrokhimichnoho syntezu [Development of methods for controlling the quality of hypochlorous acid solution obtained by electrochemical synthesis]. *Scientific Messenger of LNU of Veterinary Medicine and Biotechnologies. Series: Veterinary Sciences*. 2023; 25(111): 43-47. (in Ukrainian). doi: 10.32718/nvlvet11107.
4. Girenko DV, Gyrenko AA, Nikolenko NV. Potentiometric determination of chlorate impurities in hypochlorite solutions. *Int J Anal Chem*. 2019; 2019: 2360420. doi: 10.1155/2019/2360420.
5. Znak ZO, Zin OI, Hnatyshyn NM, Olenych RR. Investigation of cavitation expansion of sodium hypochlorite under isothermal conditions. *Chem Technol Appl Subst*. 2018; 1(2): 32-38. doi: 10.23939/ctas2018.02.032.
6. Adam LC, Gordon G. Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess. *Anal Chem*. 1995; 67(3): 535-540. doi: 10.1021/ac00099a009.
7. Garcia-Villanova RJ, Oliveira Dantas Leite MV, Hernandez Hierro JM, de Castro Alfageme S, Garcia Hernandez C. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite agents. Tracing their origins. *Sci Total Environ*. 2010; 408: 2616-2620. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.03.011.
8. Hosseini SG, Pourmortazavi SM, Gholivand K. Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water. *Desalination*. 2009; 245: 298-305. doi: 10.1016/j.desal.2008.06.021.
9. Thiagarajan S, Wu ZY, Chen SM. Amperometric determination of sodium hypochlorite at poly MnTAPP-nano Au film modified electrode. *J Electroanal Chem*. 2011; 661: 322-328. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.08.009.
10. Suzuki K, Gordon G. Direct determination of chlorite ion in the presence of excess hypochlorite ion. *Anal Chem*. 1978; 50(11): 1596-1597. doi: 10.1021/ac50033a057.
11. Tang TF, Gordon G. Quantitative determination of chloride, chlorite, and chlorate ions in a mixture by successive potentiometric titrations. *Anal Chem*. 1980; 52(9): 1430-1433. doi: 10.1021/ac50059a014.
12. Aieta EM, Roberts PV, Hernandez M. Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite, and chlorate in water. *J Am Water Works Assoc*. 1984; 76(1): 64-70. doi: 10.1002/j.1551-8833.1984.tb05263.x.
13. Girenko D, Murashevych B, Velichenko A. Synthesis of sodium hypochlorite solutions in coaxial flow cells in current reverse mode. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2023; (6): 59-67. doi: 10.32434/0321-4095-2023-151-6-59-67.
14. Rutkovska KS, Tulskeyi HH, Homozov VP, Vorona TV. Kinyetika sumishchenykh katodnykh protsesiv u vodnomu rozchyni NaCl [Kinetics of combined cathodic processes in an aqueous NaCl solution]. *Visn Kyiv Nats Univ Tekhnol Dyzaianu*. 2020; (2): 90-97. (in Ukrainian). doi: 10.30857/1813-6796.2020.2.9.
15. Vogel AI, Mendham J, Denney RC, Barnes JD, Thomas MJK. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 6th ed. Harlow, England: Prentice Hall; 2000. 1152 p.