

УДК 543.3:549.5

Ю.И. Мазная, О.В. Зуй, Т.А. Васильчук, В.В. Гончарук

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМАТ-ИОНОВ В ВОДАХ СПЕКТРОСКОПИЕЙ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
olegzuy@gmail.com

Разработан фотометрический метод определения микроколичеств броматов в питьевых водах, основанный на измерении диффузного отражения окрашенных концентратов ионного ассоциата фуксина основного с анионным ПАВ; предел обнаружения – 0,5 мкг/дм³. Анализу не мешают компоненты, обычно мешающие определению броматов другими методами, такие, как хлорид, хлорат, йодат, хлорамины и др. Предложенный метод позволяет контролировать содержание броматов в водах на уровне и ниже предельно допустимой концентрации.

Ключевые слова: броматы, диффузное отражение, питьевая вода.

Введение. Броматы характеризуются канцерогенными свойствами [1, 2]. Их ПДК в питьевых водах установлена (как и на мышьяк) на уровне 10 мкг/дм³ [3]. Для определения микроколичеств броматов существуют высокочувствительные методы. Особенно важным является контроль броматов в озонированных бутилированных водах, отобранных из источников с повышенной концентрацией бромидов, так как бромат является одним из компонентов вод, которые сложно контролировать из-за низкого значения ПДК. При помощи высокочувствительного метода индуктивно связанной плазмы в сочетании с масс-спектрометрией можно определить лишь общее содержание брома, без разделения на формы – бромид и бромат. Поэтому разработка новых высокочувствительных методов определения бромат-ионов является актуальной.

Описаны следующие наиболее чувствительные методы определения броматов.

© Ю.И. Мазная, О.В. Зуй, Т.А. Васильчук, В.В. Гончарук, 2014

Спектрофотометрические методы. Методики, основанные на взаимодействии бромата с органическими реагентами при образовании окрашенных продуктов, например с *o*-арсиниловой кислотой; продукт реакции поглощает свет при $\lambda_{\text{max}} = 463$ нм [4]. Предел обнаружения (ПрО) ~ 50 мкг/дм³. Определению мешают I⁻, IO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, Au(III), Ce(IV), Fe(III). Чувствительность таких методик недостаточна.

Методики, основанные на обесцвечивании органических реагентов. Примером может служить методика, основанная на окислении броматом бромфенолового синего и измерении светопоглощения в растворе. ПрО – 150 мкг/дм³ бромат-ионов [5]. Методики не селективны и малочувствительны.

Методики, базирующиеся на сорбционном концентрировании BrO₃⁻ из водного раствора на анионите октадецилдиметил-γ-аминопропилкремнеземе, последующем элюировании и спектрофотометрическом определении BrO₃⁻ с помощью Fe²⁺. Избыток последнего определяют феноantroлином. ПрО BrO₃⁻ – 0,13 мкг/дм³ [6].

Стандартизированная методика [7], основанная на концентрировании бромат-ионов (на анионите Amberlite IRA-400 или Dowex 2x4), восстановлении их до элементарного брома в результате реакции с избыточными количествами бромид-ионов и бромировании красителя фенолового красного. ПрО – 10 мкг/дм³. Определению мешает присутствие йодатов, хлоратов; анализ достаточно длителен вследствие продолжительной стадии предварительного концентрирования и необходимости нейтрализации элюата.

Флуориметрический метод. Методика основана на использовании 4,5-дибромфенилфлуорона, бромида цетилтриметиламмония и гашении флуоресценции [8]. ПрО – 2 мкг/дм³.

Ионохроматографические (ИХ) методы. Методики характеризуются низкими ПрО и высокой селективностью, применением дорогостоящей аппаратуры. Их примеры следующие:

– сочетание микроколоночной ионной хроматографии (ИХ) и масс-спектрометрии (МС) с индуктивно связанной плазмой. ПрО – 50 – 60 мкг/дм³. Продолжительность анализа – 15 мин [9];

– в питьевых водах определяют BrO₃⁻ сочетанием методов ИХ и МС с индуктивно связанной плазмой. Также описано [10] детектирование флуоресцентным, спектрофотометрическим, масс-спектральным методами. ПрО при детектировании масс-спектров – 0,1 – 0,3 мкг/дм³;

– ИХ с детектированием по электропроводности или светопоглощению в УФ-области (195 нм) позволяет достичь ПрО 10 мкг/дм³ [11]. Определению мешают хлорид-ионы. Лишь предварительное отделение ионов хлорида пропусканием пробы через колонку с катионитом в Ag-форме и использование предварительного концентрирования позволило достичь ПрО BrO_3^- 1 мкг/дм³ [12]. Увеличение объема пробы от 0,05 до 0,2 см³ без предварительного концентрирования, а также использование боратного элюента вместо карбонатного дало возможность достичь ПрО BrO_3^- 2 мкг/дм³ [13]. В США принято несколько стандартных методов определения BrO_3^- с помощью предварительного ионохроматографического разделения [14 – 16]. При использовании этих методов необходимы ионные хроматографы с кондуктометрическим и УФ-детекторами, специальные системы термостатирования и подачи послеклоночных реагентов. При этом сохраняется вероятность наложения хроматографических пиков и появления артефактов, что обуславливает необходимость контроля правильности анализа несколькими методами;

– автоматизированная методика определения BrO_3^- на уровне 1 – 5 мкг/дм³ в озонированной питьевой воде, основанная на использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии и детектирования при помощи МС с индуктивно связанной плазмой [17].

Хемилюминесцентные методы. В [18] был описан косвенный хемилюминесцентный метод определения бромата, основанный на его восстановлении до бромидов сульфитом натрия, разложении избытка последнего кипячением пробы и определении образовавшегося бромидов после окисления до брома хромовой смесью. Полученный галоген транспортировали током очищенного воздуха в раствор люминола и определяли по свечению этого хемилюминесцентного индикатора. ПрО бромат-ионов – 2 мкг/дм³, продолжительность анализа – 40 мин. Данный подход положен в основу стандартного метода определения броматов [19], введенного в действие в Украине в 2010 г. Описана также хемилюминесцентная система определения бромат-ионов, основанная на реакции бромата с сульфитом натрия в кислой среде с использованием гидрокортизона в качестве сенсibilизатора [20]. ПрО бромат-ионов – 10 мкг/дм³. Определению мешают хлориды, находящиеся в растворе в 10-кратном избытке по отношению к бромат-ионам, что не дает возможности анализировать питьевые воды без предварительного отделения хлоридов.

Из приведенных данных видно, что в настоящее время наиболее унифицированными для определения броматов являются методы, основанные на ионной хроматографии с различными видами детектирования. Они чувствительны, но вместе с тем продолжительны в выполнении, требуют применения дорогого оборудования, квалифицированных операторов, а при использовании кондуктометрического детектирования – недостаточно селективны. Имеется острая необходимость в модернизации существующих и разработке новых (более чувствительных и простых в применении) методов детектирования броматов. Высокочувствительные и в то же время экспрессные избирательные методы определения бромат-ионов отсутствуют.

Фотометрические методы. Методики являются сравнительно дешевыми и наиболее широко используемыми вследствие доступности соответствующего оборудования в большинстве лабораторий. Известно, что чувствительность многих фотометрических методов можно повысить путем перевода окрашенных продуктов в малорастворимые ионные ассоциаты (ИА) и фильтрации растворов через микропористые фильтры. Далее определяют коэффициент диффузного отражения (R , %) окрашенных концентратов на фильтрах. Методы определения бромат-ионов по измерению диффузного отражения окрашенных пятен в литературе не описаны.

Цель данной работы – исследование химических реакций для одновременного твердофазного концентрирования и определения бромат-ионов в питьевой воде.

Методика эксперимента. Для приготовления растворов использовали ультрачистую деионизованную воду, свежеполученную из аппарата Milli-Q производства корпорации "Millipore" (Бэдфорд, США). Стеклопосуду очищали вымачиванием в 1,0 М HCl, после чего споласкивали деионизованной водой. Исходный раствор бромата (1 мг/см^3) готовили растворением соответствующей навески KBrO_3 квалификации "х.ч." в воде. Рабочие растворы готовили соответственно разбавлением исходного раствора водой и использовали в день приготовления. Применяли фуксин квалификации "ч.д.а.", соляную кислоту "х.ч.", метабисульфит натрия пищевой, лимонную кислоту "ос.ч.", гидроксид натрия "х.ч.", катионообменную смолу Dowex 50W-X8 производства фирмы "Merck", хлорид натрия "ос.ч.", додецилсульфат натрия "х.ч.", стеарат натрия "х.ч.", додецилбензолсульфонат натрия ("Acros").

Для получения окрашенных концентратов использовали мембранные нитроцеллюлозные фильтры фирм "Millipore" и "Владисарт". Для фильтрования применяли разборную тefлоновую воронку Бюхнера с эффективной площадью фильтрования 1,25 см². Коэффициент диффузного отражения окрашенных пятен измеряли прибором RocketSpec (Денвер, Колорадо, США), позволяющим оценивать интенсивность окраски пятен по красному, зеленому и синему цветам.

Сорбция ионных ассоциатов фуксин основной – анионное ПАВ (АПАВ) на мембранных фильтрах. Оптимальные условия образования цветообразующего реагента следующие [21]: 100 мг фуксина основного растворяют в 100 см³ деионированной воды в стеклянной колбе. К 10 см³ этого раствора, помещенного в мерную колбу на 100 см³, прибавляют 0,5 см³ 6 М HCl, затем 200 мг метабисульфита натрия. Доводят до 100 см³ водой в мерной колбе, перемешивают и отстаивают в течение 12 ч в темноте для полного обесцвечивания. Раствор устойчив в течение одного месяца в стеклянной светозащищенной посуде при комнатной температуре. Для приготовления цитратного буфера с pH 3,4 растворяют 44,84 г лимонной кислоты и 11,28 г гранулированного гидроксида натрия в 500 см³ деионированной воды. К 45,4 см³ этого раствора прибавляют 54,6 см³ 1 М HCl.

Результаты и их обсуждение. Выбор красителя, противоиона и условий детектирования. Одной из наиболее чувствительных фотометрических реакций для определения броматов является реакция с фуксином [21,22]. При бромат-ионов при восстановлении окраски предварительно обесцвеченного реактива броматом составляет 1 мкг/дм³. Поскольку фуксин является катионным красителем трифенилметанового ряда, можно ожидать, что данный реагент будет образовывать устойчивые ИА с анионным ПАВ (например, додецилсульфатом натрия), последние можно выделить на фильтре в виде окрашенного тонкого слоя и измерить R этого слоя. Опыты показали, что величина $(100 - R)$, % возрастает с повышением концентрации бромат-ионов в пробе.

В качестве противоиона использован додецилсульфат натрия. Исследовано влияние его концентрации на коэффициент диффузного отражения получаемых на фильтре окрашенных пятен (рис. 1). Видно, что максимальное значение $(100 - R)$ концентрата на фильтре наблюдается при концентрации додецилсульфата натрия в растворе 5 мг/дм³. Опыты показали, что вместо додецилсульфата натрия с такой же эффективностью можно использовать стеарат или додецилбензол-

сульфонат натрия, т. е. природа АПАВ практически не оказывает влияния на аналитический сигнал.

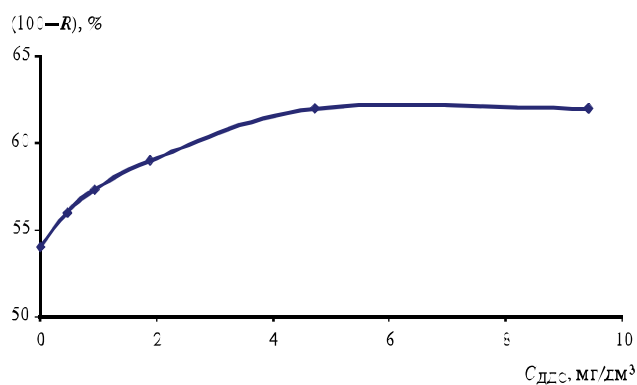


Рис. 1. Влияние концентрации додецилсульфата натрия на коэффициент диффузного отражения окрашенных пятен (R), полученных после фильтрации проб и добавления к ним необходимых реагентов. Объем пробы – 100 см³; концентрация бромат-ионов – 10 мкг/дм³.

Изучено влияние мембранных фильтров и размера пор на коэффициент диффузного отражения окрашенных концентратов ионного ассоциата фуксин основной – додецилсульфат натрия. Наиболее эффективными для сорбции ИА оказались нитроцеллюлозные фильтры. На ацетилцеллюлозных и полиамидных фильтрах сорбция происходит менее полно. Из рис. 2 видно, что максимальная разница между значениями $(100 - R)$ холостого опыта и проб с концентрацией бромата 10 мкг/дм³ наблюдается для нитроцеллюлозных фильтров с диаметром пор 0,45 – 0,70 мкм. Поэтому в дальнейшем использовали нитроцеллюлозные фильтры с диаметром пор 0,65 мкм.

Выяснена зависимость коэффициента диффузного отражения от продолжительности выдерживания растворов перед фильтрованием. Из полученных данных следует, что при 20 °С с целью максимального окрашивания концентратов пробы с реагентами следует выдерживать в течение 40 мин. Важно поддерживать температуру в помещении при проведении анализов постоянной – 20 ± 2 °С.

Построен градуировочный график определения бромат-ионов по измерению коэффициента диффузного отражения окрашенных пятен на фильтрах. К пробам деионированной воды объемом 100 см³, содер-

жацией 0,5 – 20 мкг/дм³ бромата, прибавляли 5 см³ раствора цитратного буфера и 0,8 см³ цветообразующего реагента, перемешивали, оставляли на 30 мин для развития окраски.

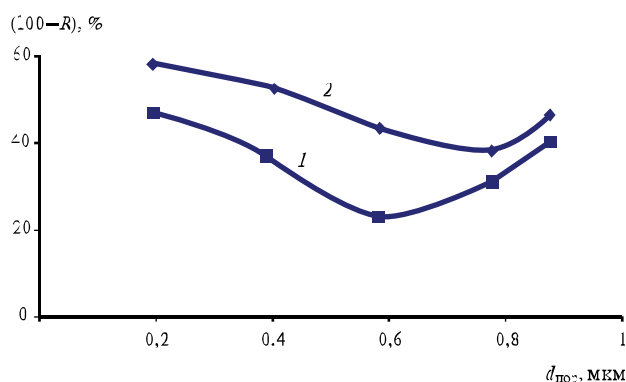


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузного отражения окрашенных пятен, полученных после фильтрования проб, от размера пор нитроцеллюлозных мембранных фильтров (1 – холостой опыт, 2 – концентрация бромат-ионов составляет 10 мкг/дм³).

Затем прибавляли 0,5 см³ 0,1%-ного раствора додецилсульфата натрия, перемешивали в течение одной минуты и фильтровали через нитроцеллюлозный мембранный фильтр (размер пор – 0,65 мкм) со скоростью 15 см²/мин. Измеряли коэффициент диффузного отражения полученных концентратов на фильтрах на фотометре диффузного отражения PocketSpec.

График описывается уравнением прямой $y = 0,67x + 0,19$; $r = 0,999$, где y – величина $(100 - R)$ окрашенного пятна, %; x – концентрация бромат-ионов, мкг/дм³; r – коэффициент корреляции. ПрО броматов по 3 σ -критерию составляет 0,5 мкг/дм³, верхняя граница определяемых концентраций – 20 мкг/дм³.

Мешающее влияние компонентов вод. Проверено мешающее влияние различных катионов и анионов на определение броматов. Для этого в 100 дм³ воды вводили 10 мкг/дм³ бромата, разные концентрации мешающего иона и, как описано выше, определяли бромат. Мешающей считали концентрацию, приводящую к изменению коэффициента диффузного отражения окрашенного пятна более чем на 1%. Выяснено, что определению бромата не мешают 1000 мкг/дм³ йодата, 100 мкг/дм³ нитрита, 50 мг/дм³ магния, 100 мг/дм³ кальция, 0,02 мг/дм³ меди,

0,2 мг/дм³ цинка, 100 мкг/дм³ йодида, 50 мкг/дм³ хлорамина Б. Не мешают также хлорид, сульфат на уровне 1000 мг/дм³, нитрат, фосфат, бромид, фторид на уровне 100 мг/дм³, хлорат на уровне 1 мг/дм³, что не превышает обычных значений для питьевых вод. Мешающее влияние катионов (кальция, магния, цинка, меди) устраняли предварительным пропусканием пробы через сильноокислотный катионит в Na-форме; мешающее влияние хлораминов в случае их присутствия в концентрациях > 50 мкг/дм³ – кипячением пробы в течение 5 – 7 мин.

При проведении анализа реальных вод пробы питьевой воды пропускали через колонку (30x15 мм), заполненную сильноокислотным катионообменником (Dowex 50W-X8), переведенным в Na-форму пропусканием насыщенного раствора NaCl. Перед использованием колонку промывали деионированной водой. Затем через нее пропускали пробу анализируемой воды. Первые 3 см³ пробы, элюируемой из колонки, отбрасывали; отбирали следующие 100 см³ элюата и прибавляли к нему 6 см³ 0,1 М HCl, 5 см³ цитратного буфера и 0,8 см³ цветообразующего реагента (конечное рН 3). Далее поступали, как описано выше для построения градуировочного графика. Холостой опыт – реагенты, добавленные к деионированной воде без пропускания через катионообменную смолу.

Анализ питьевых вод. Проведен анализ некоторых бутилированных вод на содержание бромат-ионов предложенным и, для сравнения, стандартным [19] методами (таблица). Видно, что добавки броматов в исследованных водах определяются на 98 – 105%, а содержание бромат-ионов в большинстве вод не превышает ПДК.

Выводы. Разработан фотометрический метод определения броматов в питьевых водах, основанный на измерении коэффициента диффузного отражения окрашенных концентратов ионного ассоциата фуксина с анионным ПАВ; ПрО – 0,5 мкг/дм³. Анализ не мешают компоненты, обычно мешающие определению броматов другими часто применяемыми методами, такие, как хлорид, хлорат, йодат, хлорамины и др. Предложенный метод позволяет контролировать содержание броматов в водах на уровне и ниже ПДК.

Результаты анализа питьевых вод на содержание бромат-ионов

Вода	Введено BrO_3^- , мкг/дм ³	Найдено BrO_3^- , мкг/дм ³			
		Предложенным методом	S_r	Методом [19]	S_r
Evian	0	< 0,5	-	< 2	-
	5	4,8±0,2	0,04	4,3± 0,2	0,06
	10	9,9±0,2	0,03	10,1±0,2	0,04
Премия	0	8,7±0,3	0,04	8,9±0,3	0,08
	5	13,7±0,3	0,03	14,1±0,3	0,06
	10	18,6±0,3	0,02	19,3±0,3	0,06
Эко	0	9,5±0,2	0,04	9,4±0,2	0,05
	5	14,4±0,3	0,03	14,4±0,3	0,04
	10	19,5±0,4	0,02	19,3±0,5	0,03
Эталон (опытная партия)	0	122± 7	0,01	124± 9	0,02
	5	127±7	0,01	128± 9	0,02
	10	133± 7	0,01	130± 9	0,02

Резюме. Розроблено фотометричний метод визначення броматів у питних водах, що базується на вимірюванні коефіцієнта дифузного відбиття забарвлених концентратів іонного асоціату фуксину основного з аніонною поверхнево-активною речовиною, межа виявлення методу – 0,5 мкг/дм³. Аналізу не заважають компоненти, які звичайно є заважаючими при визначенні броматів іншими методами, такі, як хлорид, хлорат, йодат, хлораміни та ін. Запропонований метод дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні та нижче гранично допустимої концентрації.

Yu.I. Maznaya, O.V. Zui, T.A. Vasylchuk, V.V. Goncharuk

DETERMINATION OF BROMATE ION TRACES IN WATERS BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

Summary

Photometric method for bromates determination in drinking water has been worked out based on measurement of diffuse reflection coefficient of

colored concentrates of ion associate of basic fuchsin with anionic surfactant, with detection limit of 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Components which usually interfere with bromates determination by other methods such as chloride, chlorate, iodate, chloramines et al., do not interfere with this method. The method proposed allows to control bromates content in waters at maximum contaminant level and below it.

Список использованной литературы

- [1] *Krasner S.W., Glaze W.H., Weinberg H.S. et al. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1993. – 85, N1. – P. 73–81.*
- [2] *Toxicological reviews of bromate, in support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). – Washington, DC: US EPA, 2001. – CAS # 15541-45-4.*
- [3] *ДСанПіН України 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – К.: Мін-во охорони здоров'я України, 2010. – 29 с.*
- [4] *Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 622 с.*
- [5] *Gong L.-X., Gao S.-Y., Gong Y. // J. Natural Sci. Ed. – 2011. – N 2. – P. 29–31.*
- [6] *Зайцев В.М., Зуй М.Ф., Сливчук Л.А. и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – 4, № 1. – С. 28–33.*
- [7] *МУК 4.1.2586-10. Методы контроля. Химические факторы. Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом. – М.: Минздрав Рос. Федерации, 2010. – 13 с.*
- [8] *Guoquan G., Li J., Yang Q. et al. // Anal. Lett. – 1993. – 26, N10. – P. 2277–2282.*
- [9] *Nowak M., Senberk A. // Anal. Chim. Acta. – 1998. – 159, N 1/2. – P. 193–204.*
- [10] *Ingrand V., Guinamant J.L., Bruchet A. et al. // Trends Anal. Chem: Ref. Ed. – 2002. – 21. – P. 1–12.*
- [11] *Hautman D.P., Bolyard M. // J. Chromatogr. – 1992. – 602, N 1/2. – P. 65–74.*
- [12] *Najm I.N., Krasner S.W. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1995. – 87, N1. – P. 106–115.*
- [13] *Siddiqui M.S., Amy G.L., Rice R.G. // Ibid. – 1995. – 87, N 10. – P. 58–70.*

- [14] *Determination* of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis: Method 317.0 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 2000 – 49 p.
- [15] *Determination* of bromate in drinking waters using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection: Method 302.0 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 2009. – 37 p.
- [16] *Determination* of bromate in drinking waters by ion chromatography inductively coupled plasma - mass spectrometry: Method 321.8 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 1997. – 25 p.
- [17] *Glodents T.J., Day J.A., Vonderheide A. et al.* // The Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (New Orleans, La, March 17–22, 2002). – New Orleans, 2002. – P. 199.
- [18] *Zui O.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 1998. – 20, N 11. – P. 7–12.
- [19] *ДСТУ 7148:2010. Якість води. Визначення масової концентрації бромат-іонів хемілюмінесцентним методом.* – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 14 с.
- [20] *Esteves da Silva J.C.G., Dias J.R.M., Magalhaes J.M.C.S.* // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 450. – P. 175–184.
- [21] *Achilli M., Romele L.* // J. Chromatogr., A. – 1999. – 847. – P. 271–277.
- [22] *Meditich J., Santos S. E.* // Rev. Quim. Ind. – 1971. – 40. – P. 14–15.

Поступила в редакцію 25.11.2013 г.