Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение йода и трийодметана (йодоформа) в воде

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2223—4.1.2225—07

Издание официальное

Москва • 2008

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 июня 2007 г.
Дата введения: 18 сентября 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хемилюминесцентное определение йода (по йодид-иону) в воде

Методические указания МУК 4.1.2224—07

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хемилюминесцентный анализ питьевой воды, воды, расфасованной в емкости, и воды поверхностных и артезианских водоисточников для определения в них содержания йода (по йодид-иону) в диапазоне концентраций 0,02—0,14 мг/дм^3.

2. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы

(См. п. 2 МУК 4.1.2223—07 «Спектрофотометрическое определение йода (по йодид-иону) в воде».)

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью ± 24 % ($\delta_{отн}$) при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентраций йода в воде (по йодид-иону) основано на окислении йодидов перекисью водорода в кислой среде в присутствии катализатора (молибдата аммония) (реакция 1) и измерении интенсивности хемилюминесцентного излучения, инициируемой фталгидразидом (люминолом) в присутствии катализатора (гемина) непрореагировавшей (избыточной) перекисью водорода (реакция 2):

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ \xrightarrow{kat} J_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

$$X + H_2O_2 \xrightarrow{kat} [X^* O_2\ ] + H_2O \rightarrow X\,O_2 + h\nu, \text{ где} \quad (2)$$

X – хемилюминесцентное вещество (люминол) в стабильном и X^* – возбужденном состояниях;

$h\nu$ – квант света.

Содержание йодид-иона в исследуемой пробе воды устанавливается по убыли в ней величины интенсивности хемилюминесценции относительно контрольной пробы, не содержащей йодиды, регистрируемой хемилюминесцентным анализатором жидкостей «ЛИК».

Нижний предел обнаружения составляет 0,02 мг/дм^3 йодид-ионов в анализируемой пробе. Определению не мешают: альдегиды (формальдегид) и другие галогены (фториды и хлориды), мешают катионы металлов с переходной валентностью (Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}), если в пробе содержание Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} превышает 2,0; 0,1; 1,0; 0,5; 0,05 мг/дм^3, соответственно, то методика не применима.

5.Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

5.1. Средства измерений

Анализатор жидкостей хемилюминесцентный «ЛИК» сертификат РФ от 27.03.03 № 14437	ТУ 9443-001-428443
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Колбы мерные, вместимостью 100, 250, 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74
Пробирки градуированные, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74

5.2. Вспомогательные устройства

Колбы плоскодонные, вместимостью 250 см^3	ТУ 92-891-029—91
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Колонка стеклянная 200 × 0,3 см	ГОСТ 25336—82
Электроплитка бытовая или горелка газовая	ГОСТ 14919—83

5.3. Материалы

Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026—76
Катионит марки КУ-2-8	ГОСТ 20298—74

5.4. Реактивы

Калий йодистый, хч	ГОСТ 4232—74
Перекись водорода 30 %-я, осч 8—4	ТУ 6-02-570—75
Гемин $C_{34}H_{32}ClFeN_4O_4$, ч	ТУ ЛБ3-18—67
Люминольный реактив с pH 12,5	ТУ 6-09-30-3784—81
Кислота соляная, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3	ТУ 6-09-2540—87
Молибдат аммония, хч	ГОСТ 3765—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77

Допускается применение лабораторной посуды, приборов и реактивов других типов и марок, по метрологической аттестации и техническим характеристикам не ниже указанных.

6. Требования безопасности

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

Требования электрической безопасности при работе с электроустановками в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

Организацию обучения безопасности труда персонала проводят в соответствии с ГОСТ 12.0.004—90.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и оформлению результатов анализа могут быть допущены лица со специальным химическим образованием, имеющие квалификацию не ниже техника-химика, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие методику и уложившиеся в норматив оперативного контроля погрешности.

8. Условия выполнения измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80 % при 25 °С.

8.2. Выполнение измерений на анализаторе жидкостей хемилюминесцентном «ЛИК» проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку измерительной аппаратуры, установление градуировочной характеристики и отбор проб.

9.1. Приготовление рабочих растворов и реактивов

Исходный раствор йодида калия (с = 1,0 мг/см^3 по йодид-иону). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 вносят 1,308 г йодида калия, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 3 месяца в холодильнике.

Рабочий раствор йодида калия (с = 2,0 мкг/см^3 по йодид-иону). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,2 см^3 основного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Используют свежеприготовленный раствор.

Раствор гемина в люминольном реактиве. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 вносят 0,908 мг гемина и доводят до метки люминольным реактивом. Раствор хранят в темном месте в полиэтиленовой посуде.

Раствор соляной кислоты, 0,1 н. Готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 и разбавляют дистиллированной водой.

Молибдата аммония 30 %-й раствор. 30 г молибдата аммония помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 70 см^3 дистиллированной воды и растворяют при нагревании на водяной бане.

Молибдата аммония 3 %-й раствор. К 10 см^3 30 %-го раствора молибдата аммония приливают 90 см^3 дистиллированной воды.

Перекись водорода, 3 %-й раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 приливают 10 см^3 30 %-го раствора перекиси водорода и доводят дистиллированной водой до метки. Хранить в темном месте.

Раствор перекиси водорода (с = 0,003 %). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,1 см^3 3 %-го раствора перекиси водорода и доводят до метки дистиллированной водой. Перемешивают в течение 30 с. Используют свежеприготовленный раствор.

Подготовка ионообменной смолы. Катионит помещают в колонку на $^1/_5$ объема, заливают колонку 0,1 н раствором соляной кислоты, выдерживают в течение 10 мин, сливают кислоту и промывают смолу 5-кратным объемом дистиллированной воды.

9.2. Подготовка измерительной аппаратуры

Подготовку анализатора жидкостей хемилюминесцентного «ЛИК» проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.3. Установка градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость убыли величины интенсивности хемилюминесценции от содержания йодид-ионов (мг/дм^3), устанавливают на градуировочных растворах по 5 сериям растворов для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей в мерных колбах вместимостью 250 см^3. Объем колб доводят до метки

дистиллированной водой, пропускают через колонку с ионообменной смолой и 0,1 н раствором соляной кислоты доводят значение водородного показателя до pH 3 ± 0,5.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций йодид-ионов в воде

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора йодида калия (c = 2,0 мкг/см^3), см^3	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5
Концентрация йодид-ионов, мг/дм^3	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 соответствующего градуировочного раствора и пипеткой-дозатором прибавляют 0,01 см^3 0,003 %-го раствора перекиси водорода, перемешивают в течение 30 с, а затем вносят 1 каплю 3 %-го раствора молибдата аммония и повторно перемешивают 10 с. Через 3,5 мин из пробирки отбирают 0,1 см^3 реакционного раствора и переносят в кювету анализатора жидкостей хемилюминесцентного «ЛИК». Кювету с раствором помещают в реакционную камеру прибора, закрывают крышкой-дозатором. В полость крышки-дозатора наливают 0,1 см^3 раствора гемина в люминольном реактиве, закрывают крышку реакционной камеры и запускают прибор. С индикатора прибора снимают показания интенсивности хемилюминесценции.

Градуировочную характеристику устанавливают по средним значениям (5 серий) интенсивности хемилюминесценции растворов для градуировки. При этом на оси абсцисс откладывают значения концентрации йодид-иона (C) в мг/дм^3, на оси ординат – значения разности между интенсивностью хемилюминесценции контрольного и градуировочного растворов в условных единицах.

Градуировочный коэффициент K_i рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{I_i},$$ где

C_i – концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3;

I_i – разность интенсивностей хемилюминесценции.

Рабочий градуировочный коэффициент K рассчитывают как среднеарифметическое значение единичных градуировочных коэффициентов:

$$K = \frac{\sum K_i}{5}$$

Числовое значение рабочего градуировочного коэффициента округляют до трехзначной цифры.

9.4. Отбор проб воды

Пробы воды объемом 0,25 дм^3 отбирают в емкости из темного стекла в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 51593—2000. Хранение проб допускается в холодильнике, анализ проводят в течение суток.

10. Выполнение измерений

Пробу исследуемой воды в объеме 250 см^3 анализируют одновременно с контрольной пробой дистиллированной воды, не содержащей йодид-ионов по п. 9.3. Определение содержания йодид-ионов в анализируемой пробе воды проводят по градуировочной характеристике.

Для получения результата измерений концентрации вещества, проводят анализ двух параллельных проб.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию йодид-ионов в воде C (мг/дм^3) определяют по формуле:

$$C = K \cdot I, \text{ где}$$

K – рабочий градуировочный коэффициент;

I – разность интенсивностей хемилюминесценции анализируемой и контрольной проб.

За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, выполняемое до первого десятичного знака. Вычисляют среднее значение концентрации йодид-иона:

$$\overline{C} = 0{,}5\sum_{i=1}^{2} C_i$$

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

$$|C_1 - C_2| \le 0{,}01 \cdot d \cdot \overline{C}, \text{ где}$$

d – оперативный контроль сходимости, равный 18 %.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении выявляют причины неудовлетворительного результата и устраняют их, в необходимых случаях производят новый отбор проб и анализ.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций йодид-ионов оформляют протоколом в виде $\overline{C} \pm 0{,}24\,\overline{C}$ (мг/дм^3) с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

13. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерения концентраций йодид-ионов в воде проводят на градуировочных растворах в соответствии с п.п. 9.3 и 11.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений йодид-ионов в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni} \right), \text{ где}$$

n – число измерений концентраций йодид-ионов в растворе;

C_{ni} – результат измерения концентрации йодид-ионов в i-й градуировочной серии, мг/дм^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации йодид-ионов в градуировочном растворе по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_{ni} - \overline{C_{ni}} \right)^2}{n-1}},$$

а доверительный интервал:

$$\Delta C_{ni} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Погрешность определения содержания рассчитывают:

$$\delta = \frac{\overline{\Delta C_i}}{C_{ni}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 24$ %, то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны Д. Б. Каменецкой, к.б.н. Е. М. Севостьяновой, к.х.н. А. А. Беззубовым, д.б.н., проф. А. Г. Малышевой, д.м.н., проф. Р. И. Михайловой.

gost.e-ecolog.ru