Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2586—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2586—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. —12 с.

1. Разработаны НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН (А. Г. Малышева, Е. Г. Абрамов).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24.12.2009 № 4).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 26 марта 2010 г.

4. Введены в действие с 26 марта 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Л. С. Кучурова, Е. В. Николаева
Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 13.10.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 100 экз. Заказ 79

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
26 марта 2010 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания МУК 4.1.2586—10

1. Область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают процедуру количественного спектрофотометрического анализа питьевой воды централизованных систем питьевого водоснабжения, воды, расфасованной в емкости, для определения в них содержания бромат-ионов в диапазоне массовой концентрации (0,01—0,1) мг/дм^3.

1.2. Методические указания предназначены для лабораторий центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, а также могут быть использованы санитарными лабораториями промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды, и другими заинтересованными организациями при осуществлении аналитического контроля качества питьевой воды.

2. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенический норматив

Броматы – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде, устойчивые при обычных условиях. Броматы щелочных металлов при нагревании распадаются на соответствующие бромиды и кислород, а щелочноземельных – на окислы, бром и кислород.

BrO_3^- – анион, не содержащийся в естественных природных водах; является окисленной формой брома в высокой степени окисления (+5).

Анион BrO_3^- может образовываться в процессе обеззараживания воды озоном и хлором из анионов (Br^-), которые присутствуют в природной воде практически любого происхождения (содержание анионов бромида в пресных водах колеблется в широком диапазоне массовой концентрации от 0,01 до 0,4 мг/дм^3 и более). Окисленная форма брома может реагировать с органическими компонентами с образованием бромоформа, бромдихлорметана, бромфенолов и других веществ, особенно это относится к нейтральным и слабокислым водам (pH = 6 ÷ 7). Все формы трансформации бромата, образующиеся в процессе обеззараживания воды, являются сильными окислителями, считаются канцерогенными. Предельно допустимая массовая концентрация бромат-ионов [BrO_3^-] в воде – 0,01 мг/дм^3.

3. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

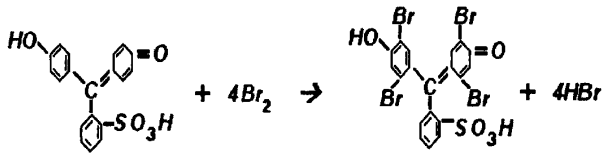
Диапазон измерений массовой концентрации бромат-ионов, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, % P = 0,95, n = 2
От 0,010 до 0,025 вкл.	36	12	17	33
От 0,025 до 0,10 вкл.	30	10	14	28

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации бромат-ионов в воде основано на их концентрировании с помощью ионообменника с последующим восстановлением до элементарного брома в результате реакции с бромид-ионами, вводимыми в пробу в избыточном количестве при pH 3,0.

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

При добавлении в пробу индикатора фенолового красного и ацетатного буфера (pH 4,6) элементный бром, ранее образовавшийся в результате реакции диспропорционирования, взаимодействует с феноловым красным с образованием тетрабромпроизводного красителя согласно реакции:



Изменение окраски раствора фиксируют спектрофотометрическим методом при длине волны 590 нм. Нижний предел обнаружения броматионов в пробе 0,01 мг.

Определению не мешают хлорид-, фторид-, нитрат-, бромид- и сульфат-ионы.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

5.1. Средства измерений

Спектрофотометр СФ-46, пределы допустимого значения абсолютной погрешности (± 1) %, рабочий диапазон длин волн 190—1 100 нм	
Весы лабораторные общего назначения модели ВЛА-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
pH-метр с погрешностью измерений не более (± 0,1) pH	
Стандартный образец состава раствора бромид-ионов ГСО 7957—2008 с массовой концентрацией бромид-ионов в диапазоне 0,95—1,05 мг/см^3	

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные, вместимостью 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91

5.2. Вспомогательные устройства

Колбы конические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колонка аналитическая диаметром 1,5 см, длиной 25 см	
Воронки химические	ГОСТ 25336—82
Бидистиллятор стеклянный БС	

5.3. Материалы

Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86

5.4. Реактивы

Вода бидистиллированная	ГОСТ 6709—72
Индикатор феноловый красный, квалификации, чда	ТУ 6-09-5170—84
Кислота уксусная ледяная, квалификации, хч	ГОСТ 61—75
Натрий уксусно-кислый 3-водный, квалификации, хч	ГОСТ 199—78
Бромат натрия, квалификации, осч	ГОСТ 4212—76
Кислота серная, квалификации, хч	ГОСТ 4204—77
Гидроксид натрия, квалификации, хч	ГОСТ 4328—77
Анионит высокоосновный «Amberlit IRA-400» фирма ALDRICH кат. № 247669 или «Dowex 2 × 4»	

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведенных выше.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с едкими веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При выполнении работ с использованием электрооборудования и спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соот-

ветствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

6.3. Соблюдают правила пожаробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.4.009—83.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц с квалификацией не ниже инженера химика-аналитика, имеющих опыт работы со спектрофотометром и освоивших методику.

8. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- приготовление растворов проб и подготовку реактивов к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении (630—800) мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %;
- выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией на прибор.

9. Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений осуществляют следующие работы:

- приготовление растворов;
- подготовку аналитической колонки;
- подготовку спектрофотометра;
- градуировку спектрофотометра;
- отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией бромид-ионов (20 ± 1)мг/дм^3 (раствор № 1)

В мерную колбу, вместимостью 100 см^3, помещают 2 см^3 (2,0 ± 0,1) мг ГСО бромид-ионов, приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 90 дней в холодильнике.

9.1.2. Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией бромат-ионов 20 мг/дм^3 (раствор № 2)

В мерную колбу, вместимостью 1 000 см^3, помещают навеску 23,6 мг бромата натрия, приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения работ.

9.1.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм^3

80 г гидроксида натрия вносят в мерную колбу, вместимостью 1 000 см^3, осторожно приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

9.1.4. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3

0,4 г гидроксида натрия вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см^3, приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

9.1.5. Приготовление раствора фенолового красного с массовой долей 0,012 %

120,0 мг индикатора фенолового красного и 12 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 растворяют в 1 000 см^3 дистиллированной воды и фильтруют через фильтр «синяя лента».

Срок хранения раствора фенолового красного 1 месяц.

9.1.6. Приготовление ацетатного буферного раствора (pH = 4,6)

68 г уксусно-кислого натрия 3-водного и 30 см^3 ледяной уксусной кислоты вносят в мерную колбу, вместимостью 1 000 см^3, приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения буферного раствора 90 дней в холодильнике.

9.2. Подготовка аналитической колонки

В колонку вносят 10 см^3 анионита «Dowex 2 × 4» или 5 см^3 «Amberlit IRA-400», предварительно выдержанных в бидистиллированной воде в течение суток до полного набухания, промывают 500 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм^3, затем промывают 1 000 см^3 бидистиллированной воды.

9.3. Подготовка спектрофотометра

Прибор готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.4. Градуировка спектрофотометра

Спектрофотометр градуируют с использованием градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с табл. 2 в мерных колбах, вместимостью 1 000 см^3, доводят бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 2

Градуировочные растворы при определении массовой концентрации бромат-ионов

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4
Объем градуировочного раствора бромат-ионов с массовой концентрацией 20 мг/дм^3, см^3 (раствор № 2)	0,5	2,5	3,5	5,0
Массовая концентрация бромат-ионов, мг/дм^3	0,01	0,05	0,07	0,10

При построении градуировочной характеристики градуировочные растворы пропускают через аналитическую колонку с объемной скоростью 3 см^3 в мин. Затем смывают бромат-ион раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 с объемной скоростью 0,5 см^3 в мин. Собирают фракцию № 1, объемом 40 см^3 и используют ее как раствор сравнения. После этого отбирают фракцию № 2, объемом 50 см^3, в которой находятся бромат-ионы.

10 см^3 фракций № 1 и № 2 помещают в химические стаканы, вместимостью 50 см^3, добавляют 0,5 см^3 раствора № 1, нейтрализуют концентрированной серной кислотой до pH = 3*. Пробы переносят в колбы, вместимостью 50 см^3, добавляют 5 см^3 фенолового красного, через 5 мин прибавляют 5 см^3 ацетатного буферного раствора и выдерживают при интенсивном перемешивании в течение 20 мин, после чего доводят до метки бидистиллированной водой. Пробы фотометрируют при длине волны 590 нм в кюветах с длиной оптического слоя 2 см, измеряя разницу между оптическими плотностями фракций № 2 и 1**.

---

* Эту операцию необходимо проводить фиксировано по времени при добавлении серной кислоты по каплям и корректировке pH с помощью pH-метра, выполнение этого условия во многом определяет правильность выполнения анализа. Рекомендуемый интервал времени до добавления раствора фенолового красного – 10 мин. Этот интервал (как и другие рекомендованные временные интервалы) должен строго выдерживаться во всех сериях анализов.

** Разница между оптической плотностью фракций № 2 и 1 является величиной, характеризующей максимум выходной кривой при щелочной десорбции бромата с колонки. Положение хроматографического максимума в зависимости от объема пропущенного элюирующего раствора может меняться в случае использования других скоростей элюирования, другого сорбента, более концентрированного раствора щелочи и т. д. Поэтому рекомендуется определить точное положение хроматографического максимума опытным путем при отработке условий концентрирования.

Градуировочную характеристику устанавливают по разнице значений оптических плотностей фракций № 2 и 1. При этом на оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации бромат-иона в градуировочных растворах (С) в мг/дм^3, а на оси ординат – разность между значениями оптической плотности этих фракций. Каждую концентрационную точку дублируют в пяти сериях опытов, а полученное усредненное значение оптической плотности используют для построения калибровочной прямой.

9.5. Контроль стабильности градуировки

Контроль стабильности градуировки проводят перед выполнением измерений.

Образцами для контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы. Выбирают образец в середине диапазона измерений и анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполняется условие:

$$\frac{\left|D_{изм} - D_{гр}\right| \cdot 100}{D_{гр}} \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$D_{изм}$, $D_{гр}$ – значение оптической плотности образца для контроля, измеренное в процессе анализа и найденное по градуировочной характеристике соответственно;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, где

$\pm\,\delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется, то выполняют повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9.5. Отбор проб

Пробы воды, объемом 1,0 дм^3, отбирают в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 51593—2000 в химически чистые емкости из стекла с притертыми крышками, предварительно промытые бидистиллированной водой. Пробы хранят в холодильнике не более 3 суток.

10. Выполнение измерений

Пробу воды, объемом 1 дм^3, анализируют, как описано в п. 9.4.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию бромат-ионов С, мг/дм^3, в анализируемой воде определяют используя градуировочные коэффициенты.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2| \cdot 100}{(C_1 + C_2)} \le r, \text{ где} \qquad (2)$$

C_1, C_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации бромат-ионов, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

11.3. Если условие (2) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие:

$$\frac{4 \cdot |C_{max} - C_{min}| \cdot 100}{(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)} \le CR_{0,95}, \text{ где} \qquad (3)$$

C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации бромат-ионов, мг/дм^3;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для $n = 4$:

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r, \text{ где} \qquad (4)$$

σ_r – показатель повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.4. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{C} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C} \text{ , при P = 0,95, где}$$

$\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п.п. 11.2 или 11.3, мг/дм^3;

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае если содержание массовой концентрации бромат-ионов ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация бромат-ионов менее 0,01 мг/дм^3 (более 0,1 мг/дм^3)».

12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используют контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п. 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в т. ч. проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

gost.e-ecolog.ru