Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение бромид-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2587—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 бромид-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2587—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** бромид-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 момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Подписано в печать 13.10.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 100 экз. Заказ 80

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 бромид-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом

Методические указания
МУК 4.1.2587—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 бромид-ионов в диапазоне массовой концентрации 0,04—0,4 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

Br_3^- – анион, содержащийся в природных водах (поверхностных и водах подземных источников); является максимально восстановленной формой брома.

В природных водах содержание бромид-ионов колеблется в широком диапазоне концентраций от нескольких микрограммов до нескольких граммов в дм^3 (в подземных солевых озерах). Анион Br^- может

трансформироваться в окисленные формы BrO^- и BrO_3^- в процессе обеззараживания воды озоном и хлором. Окисленные формы брома могут реагировать с органическими компонентами с образованием бромоформа, бромдихлорметана, бромфенолов и других веществ. Все формы трансформации брома, как органические, так и неорганические, образующиеся в процессе обеззараживания воды, могут проявлять канцерогенное действие и относятся ко второму классу опасности. Предельно допустимая массовая концентрация бромид-ионов [Br^-] в воде – 0,2 мг/дм^3. Предельно-допустимая концентрация бромид-ионов для воды высшей категории, расфасованной в емкости, – 0,1 мг/ дм^3.

3. Метрологические характеристики

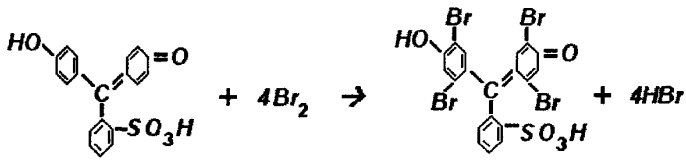
При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации бромид-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 0,04 до 0,4 вкл.	40	14	20	39

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации бромид-ионов в воде основано на их концентрировании на ионообменнике с последующей десорбцией и окислением до элементарного брома хлорамином-Т при pH 4,6 в ацетатном буфере в присутствии красителя фенолового красного. Элементный бром взаимодействует с феноловым красным с образованием тетрабромпроизводного красителя согласно реакции:



Изменение окраски раствора фиксируют спектрофотометрическим методом при длине волны 585 нм. Нижний предел обнаружения бромид-ионов в пробе 0,015 мг.

Определению не мешают хлорид-, фторид-, нитрат- 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 допускаемого 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 с массовой концентрацией бромид-ионов в диапазоне 0,95—1,05 мг/см^3	ГСО 7957—2008
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2, 2-2000-2	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 1770—74
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	

5.3. Материалы

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

5.4. Реактивы

Вода бидистиллированная	ГОСТ 6709—72
Кислота уксусная ледяная, квалификации, хч	ГОСТ 61—75
Натрий уксусно-кислый 3-водный, квалификации, хч	ГОСТ 199—78
Индикатор феноловый красный, квалификации, чда	ТУ 6-09-5170—84
Хлорамин-Т, квалификации, ч	ТУ 6-09-111218—79
Тиосульфат натрия, квалификации, чда	ТУ 6-09-01313—75
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»

Примечания.

1. Многие виды полимерных материалов, используемых для производства шлангов, изготавливают с применением солей бромидов в качестве ускорителей реакций полимеризации. Такие материалы могут набухать в растворах щелочей и являться источником загрязнения элюента бромид-ионами. Поэтому рекомендуется применение соединительных шлангов из фторопласта.

2. 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 соответствии 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 на спектрофотометре 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 бромид-иона с массовой концентрацией (10,0 ± 0,5) г/дм^3

В мерную колбу, вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 (1,00 ± 0,05 мг) ГСО бромид-ионов, приливают бидистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 90 дней в холодильнике.

9.1.2. 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.

9.1.3. 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.

9.1.4. 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.

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

120,0 мг красителя 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. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

Срок хранения раствора фенолового красного 1 месяц.

9.1.6. Приготовление раствора тиосульфата натрия с массовой долей 2,5 %

3,5 г тиосульфата натрия 5-водного ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) растворяют в 96,5 $см^3$ бидистиллированной воды. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

9.1.7. Приготовление раствора хлорамина-Т с массовой долей 0,15 %

150,0 мг хлорамина-Т растворяют в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор готовят в день анализа.

9.2. Подготовка аналитической колонки

В колонку вносят 5 $см^3$ анионита «Amberlit IRA-400» или 10 $см^3$ «Dowex 2 × 4», предварительно выдержанных в бидистиллированной воде в течение суток до полного набухания, промывают 500 $см^3$ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/$дм^3$ (п. 9.1.2), 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 $см^3$, добавляют 0,25 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 2

Градуировочные растворы при определении массовой концентрации бромид-ионов

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4
Объем градуировочного раствора бромид-ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм^3, см^3	4,0	10,0	20,0	40,0
Массовая концентрация бромид-ионов, мг/дм^3	0,04	0,1	0,2	0,4

При построении градуировочной характеристики градуировочные растворы объемом 1 дм^3 пропускают через аналитическую колонку с объемной скоростью 3 см^3 в мин. После окончания процесса каждого сорбционного концентрирования бромид-ионы вымывают из сорбционной колонки раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм^3, объемной скоростью 0,5 см^3 в минуту. При проведении процесса регенерации сорбционной колонки сначала собирают фракцию № 1 объемом 40 см^3 и используют ее в дальнейшем как раствор сравнения. Эта фракция, включающая свободный объем колонки, является «холостой» и не содержит ионов бромида. Тем не менее эта фракция уже близка по минеральному макросоставу (а также и щелочности) к следующей фракции и поэтому именно её целесообразно использовать при приготовлении растворов сравнения для фотометрирования (а не просто растворы для сравнения, приготовленные на дистилляте). После этого отбирают фракцию № 2 объемом 40 см^3, в которой уже находятся бромид-ионы.

По 10 см^3 фракций № 1 и № 2 помещают в химические стаканы вместимостью 50 см^3, нейтрализуют концентрированной серной кислотой до pH 3,0. После этого растворы, объёмы которых составляют ~ 15 см^3, количественно переносят в мерные колбы, вместимостью 50 см^3, смывая остатки из стаканчиков небольшими равными объёмами бидистиллята (~ 10 см^3), добавляют 5 см^3 ацетатного буфера, 5 см^3 фенолового красного, приливают 2 см^3 раствора хлорамина-Т и выдерживают при интенсивном перемешивании в течение 1 мин. После чего избыток хлорамина-Т нейтрализуют 2 см^3 раствора тиосульфата натрия (п. 9.1.6) и доводят пробы 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*.

Градуировочную характеристику устанавливают по разнице значений оптических плотностей фракций № 2 и 1 для четырех градуировочных растворов согласно табл. 2. При этом на оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации бромид-иона в градуировочных растворах (С) в мг/дм^3, а на оси ординат – разность между значениями оптических плотностей этих фракций. Каждую концентрационную точку калибровки дублируют пять раз, а значение оптической плотности для каждой концентрационной точки усредняют по этим пяти сериям опытов. После окончания каждого цикла сорбции-десорбции сорбционную колонку рекомендуется промывать бидистиллятом до нейтрального pH на выходе из колонки.

Градуировку спектрофотометра проводят 1 раз в 3 месяца.

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 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.

---

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

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.

9.6. 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

В пробу воды объемом 1,0 дм^3 добавляют 0,1 см^3 концентрированной серной кислоты и далее анализируют, как описано в п. 9.4.

Выполняют два параллельных определения.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию бромид-ионов С, мг/дм^3, в анализируемой воде определяют по градуировочной характеристике.

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 бромид-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 бромид-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 бромид-ионов ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация бромид-ионов менее 0,04 мг/дм^3 (более 0,4 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 в, проверяют работу оператора.

gost.e-ecolog.ru