

УДК 543.3:546.141

Ю.И. Мазная, О.В. Зуй

**ПРИМЕНЕНИЕ ФУКСИНА ОСНОВНОГО  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМИД-ИОНОВ В ВОДАХ  
МЕТОДОМ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ**

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

*Разработана фотометрическая методика определения бромид-ионов в водах, которая основана на окислении в водном растворе бромида до брома хлорамином Т, концентрировании бромпроизводного фуксина основного на мембранных фильтрах и измерении светлоты полученных окрашенных концентратов в тонком слое с помощью отражательной цветометрии. Предел обнаружения бромид-ионов составляет 10 мкг/дм<sup>3</sup>, интервал линейности градуировочного графика – от 10 до 1000 мкг/дм<sup>3</sup>. Избыток хлорамина Т не мешает определению, что упрощает и сокращает анализ. Предложенная методика является более чувствительной, экспрессной и простой в выполнении, чем существующие стандартные методики. Она позволяет контролировать содержание бромид-ионов в водах как на уровне, так и ниже ПДК, и может применяться в полевых условиях на месте отбора проб.*

**Ключевые слова:** анализ вод, бромид-ионы, отражательная цветометрия, фуксин основной.

**Введение.** Бром в природных водах содержится исключительно в виде бромидов. При этом существует корреляция между содержанием соединений хлора, брома и йода: общего хлора обычно в ~100 раз больше, чем общего брома, а общего йода в ~100 раз меньше, чем брома. При дезинфекции вод, содержащих повышенные количества бромид-ионов, окислителями, в частности озоном, возможно образование токсических бромат-ионов в количествах, превышающих ПДК. Следует отметить, что ПДК бромат-ионов в питьевых водах составляет 10 мкг/дм<sup>3</sup> [1]. Сле-

©, Ю.И. Мазная, О.В. Зуй, 2016

довательно, бромат-ион является возникающим токсикантом в обработанных дезинфектантами питьевых водах, представляющим опасность для здоровья и жизнедеятельности человека. Бромат-ионы образуются в водах из бромид-ионов. Поэтому артезианская вода с повышенным содержанием бромид-ионов не должна использоваться при обеззараживании озоном. При обработке вод озоном пороговая концентрация бромид-ионов, при которой бромат еще не образуется в количествах, превышающих его ПДК, составляет 40 мкг/дм<sup>3</sup> [2]. Поэтому актуальной является разработка методов определения микроколичеств ионов бромид-ионов в воде.

При определении бромид-ионов в водах наиболее часто используют фотометрические, электрохимические, кинетические, ионохроматографические методы. Электрохимические и кинетические методы недостаточно селективны. Избирательный метод ионной хроматографии, обладающий пределом обнаружения бромид-ионов на уровне 50 – 100 мкг/дм<sup>3</sup>, является длительным и трудоемким [3]. Значительная часть спектрофотометрических методов определения бромид-ионов основана на их предварительном окислении до брома [4] и бромировании органических реагентов. Наиболее избирательной из фотометрических методик является экстракционно-фотометрическая с применением фуксина основного [5], при которой к водному раствору добавляют органический растворитель – трет-бутанол или хлороформ. Позже с целью повышения экобезопасности анализа (устранения необходимости использования органических растворителей) методика была усовершенствована применением вместо самого красителя сильнокислотного катионита КРС-8П, модифицированного фуксином основным, что позволило предложить безэкстракционный вариант анализа путем измерения светопоглощения твердой фазы в кювете толщиной 1 мм [6]. Методика в указанном варианте позволяет определять 0,8 – 6,4 мг/дм<sup>3</sup> бромид-ионов.

Цель данной работы – разработка простой и экспрессной методики определения микроколичеств бромид-ионов методом отражательной цветометрии.

**Методика эксперимента.** При приготовлении растворов реагентов использовали дистиллированную воду. Исходный раствор бромид-ионов (1 г/дм<sup>3</sup>) готовили растворением соответствующей навески КВг "х.ч." в воде. Рабочие растворы готовили соответственно разбавлением исходного раствора водой и использовали в день приготовления. При-

меняли фуксин основной "ч.д.а.", растворяя его навеску в воде при нагревании на водяной бане до 80°C. Применяли также серную кислоту "х.ч.", хлорамин Т фирмы "Aldrich". Для получения окрашенных концентратов использовали фильтры мембранные нитроцеллюлозные (Украина), для фильтрования – разборную тефлоновую воронку Бюхнера с эффективной площадью фильтрования 1,25 см<sup>2</sup>. Цветовые координаты RGB окрашенных пятен измеряли прибором PocketSpec (г. Денвер, США), оценивая светлоту (R) окрашенных пятен по яркости оттенков красного цвета (канал G).

*Методика определения бромид-ионов с применением фуксина основного.* К 100 см<sup>3</sup> пробы, помещенной в коническую колбу на 500 см<sup>3</sup>, содержащей бромид-ионы, прибавляют раствор фуксина основного до концентрации 1·10<sup>-5</sup> М, 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, перемешивают, затем прибавляют 1,0 см<sup>3</sup> 0,4%-ного раствора хлорамина Т и оставляют на 40 мин. После этого раствор фильтруют через нитроцеллюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,3 – 0,5 мкм и измеряют светлоту полученных окрашенных концентратов.

**Результаты и их обсуждение.** При введении раствора фуксина основного в подкисленную пробу краситель переходит в почти бесцветную, желтоватого оттенка лейко-форму, которая при появлении следов брома в растворе превращается в труднорастворимый тетрабромфуксин красного цвета [5, 6]. Это соединение можно сконцентрировать в виде тонкого слоя на нитроцеллюлозных мембранных фильтрах при фильтровании через них исследуемых проб. Ацетилцеллюлозные фильтры для концентрирования аналитической формы непригодны. Установлено, что для концентрирования тетрабромфуксина на мембранных фильтрах оптимальный размер пор составляет 0,3 – 0,5 мкм. На рис. 1 показано влияние продолжительности отстаивания проб с реагентами на светлоту мембранных фильтров, из которого видно, что устойчивая окраска достигается в течение 40 мин. Из данных [6] следует, что оптимальный интервал кислотности для образования окрашенной формы – от рН 2 до 3 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нами были установлены оптимальные условия проведения реакции: кислотность – 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрация фуксина основного – 1·10<sup>-5</sup> М. В этих условиях происходит разложение хлорамина Т с выделением хлора, и бромид-ионы количественно окисляются до брома, который далее взаимодействует с бесцветной лейко-формой красителя в растворе.

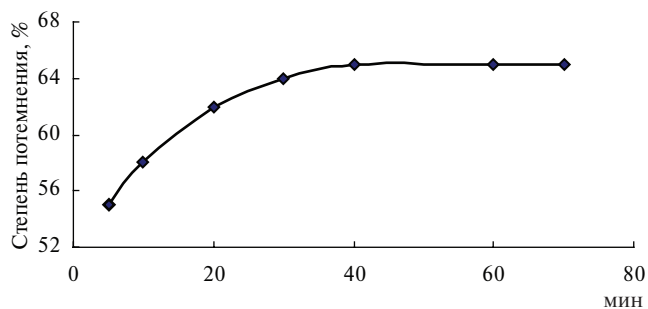
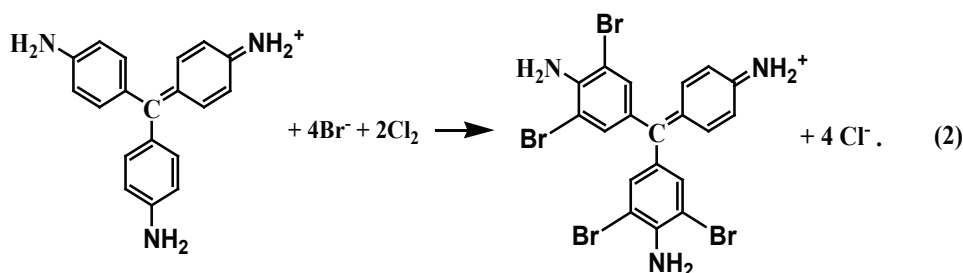
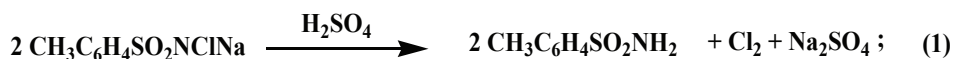


Рис. 1. Зависимость степени потемнения мембранных фильтров от продолжительности отстаивания проб.

Для окисления бромид-ионов необходим не менее чем двукратный и не более чем 20-кратный по сравнению со стехиометрическим избыток хлорамина Т, так как при недостаточной концентрации хлорамина окисление бромидов может быть неполным, а при избыточном содержании протекают побочные редокс-реакции. Реагент и его бромпроизводное проявляют устойчивость к действию свободного хлора. Образующееся соединение устойчиво в растворе и на поверхности фильтров не менее одних суток. Уравнения имеющих место реакций можно представить следующим образом:



Уравнение (1) представляет собой реакцию гидролиза хлорамина Т в сернокислой среде, (2) – реакцию бромирования фуксина основного.

На рис. 2 показаны спектры диффузного отражения тетрабромфуксина и тетрайодфуксина на спектрофотометре Shimadzu 2450. Во избежание наложения спектров концентрация йодид-ионов была в 10 раз выше по сравнению с концентрацией бромид-ионов. Минимум в

спектре отражения бромпроизводного фуксина основного находится при 560 нм. Минимум в спектре отражения света йодпроизводного этого же красителя находится при 500 нм. Сопоставление данных спектров показывает, что, несмотря на некоторое различие минимумов отражения, определение бромидов в присутствии преобладающих количеств йодидов затруднено.

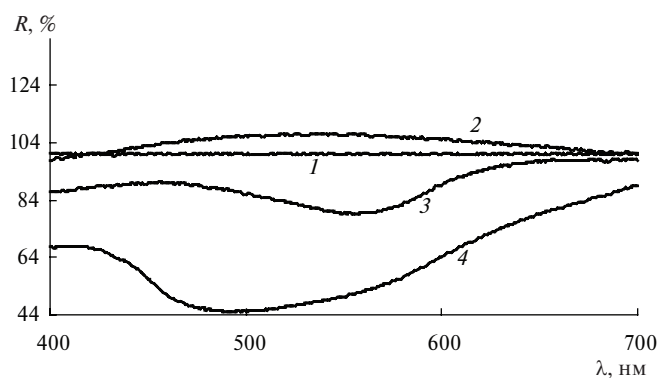


Рис. 2. Спектры отражения тетрабром- и тетрайодфуксина: 1 – нулевая линия, 2 – спектр отражения бумажного фильтра, 3 – спектр отражения тетрабромфуксина на бумажном фильтре (при концентрации  $Br^-$  в пробе  $1 \text{ мг/дм}^3$ ), 4 – спектр отражения тетрайодфуксина на бумажном фильтре (при концентрации  $I^-$  в пробе  $10 \text{ мг/дм}^3$ ).

Градуировочный график для определения бромид-ионов представлен на рис. 3. Предел обнаружения, рассчитанный по  $3\sigma$ -критерию, составляет  $10 \text{ мкг/дм}^3$ .

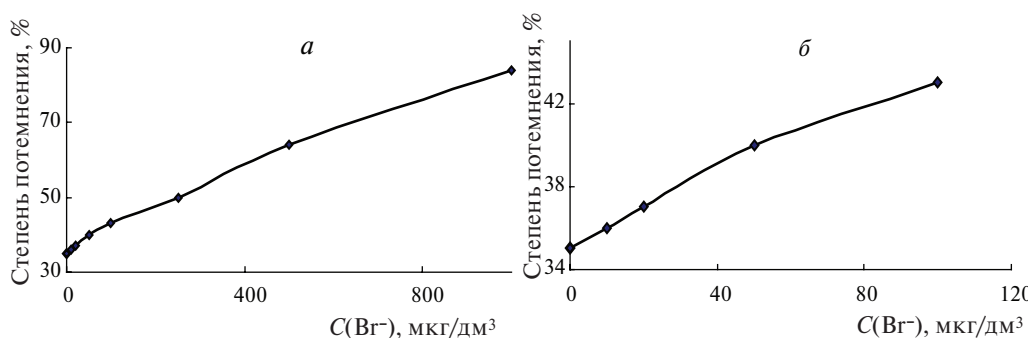


Рис. 3. Градуировочные графики для определения бромид-ионов в широком интервале концентраций (а) и микроконцентраций бромид-ионов (б).

Предел определения, рассчитанный по  $6\sigma$ -критерию, составляет 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Интервал линейности градуировочного графика – 10 – 1000 мкг/дм<sup>3</sup>. Продолжительность определения бромид-ионов в единичной пробе воды составляет 45 мин. При анализе серии из шести проб воды продолжительность одного определения сокращается до 7 мин.

Изучено влияние мешающих компонентов на определение 40 мкг/дм<sup>3</sup> бромид-ионов. Найдено, что хлорид-ион не мешает при 120-кратных избытках по отношению к бромид-ионам, а йодид-ион – при равных с бромидом количествах. Учитывая, что в природных водах бромидов на ~ 2 порядка больше, чем йодидов, эту методику можно использовать для анализа таких вод. Ионы йодата и хлората не мешают анализу. Не мешают определению катионы серебра (I), ртути (II) при концентрациях  $\leq 50$ , железа (II)  $< 1000$  и марганца (II)  $< 2$  мг/дм<sup>3</sup>, которые удаляют пропуская раствор через колонку с катионитом.

Проанализированы питьевые артезианские воды на содержание бромид-ионов разработанной методикой и для сравнения – стандартным методом [7] с использованием реагента фенолового красного (таблица). Видно, что результаты хорошо коррелируют между собой в пределах погрешности опыта.

*Результаты анализа вод на содержание бромид-ионов ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )*

Вода*	Найдено Br, мг/дм <sup>3</sup>	
	разработанной методикой	стандартной методикой [7]
Артезианская 1	0,50 ± 0,05	0,48 ± 0,04
Артезианская 2	0,86 ± 0,08	0,89 ± 0,07
Артезианская 3	0,66 ± 0,07	0,65 ± 0,07
Артезианская 4	0,21 ± 0,03	0,19 ± 0,03

\* Содержание хлорид-ионов в водах находилось в пределах 50 – 80 мг/дм<sup>3</sup>, марганца (II) – 0,3 – 4,0 и йодид-ионов – 2 – 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

**Выводы.** Предложенная методика является более точной и воспроизводимой, чем разработанная ранее с применением флуоресцеина [8]. Кроме того, она охватывает более широкий интервал определяемых концентраций. Преимуществами этой методики по сравнению с общепринятыми стандартными [7, 9] являются экспрессность, высокая чувстви-

тельность, простота выполнения, отсутствие необходимости в дорогостоящей аппаратуре. Она может применяться в полевых условиях при использовании шприцев с насадками для фильтрования окрашенных проб и стандартной цветовой шкалы сравнения. Такая шкала позволяет визуально сопоставлять окраску полученных концентратов, что упрощает анализ непосредственно на месте отбора проб.

**Резюме.** Розроблено фотометричну методику визначення бромід-іонів у водах, яка базується на окисленні у водному розчині броміду до бром хлораміном Т, концентруванні бромпохідного фуксину основного на мембранних фільтрах і вимірюванні світлоти отриманих забарвлених концентратів в тонкому шарі за допомогою відбивної кольорометрії. Межа виявлення бромід-іонів становить 10 мкг/дм<sup>3</sup>, інтервал лінійності градууювального графіка – від 10 до 1000 мкг/дм<sup>3</sup>. Надлишок хлораміну Т не заважає визначенню, що спрощує і скорочує аналіз. Запропонована методика є більш чутливою, експресною і простою у виконанні, ніж існуючі стандартні методики. Вона дозволяє контролювати вміст бромід-іонів у водах як на рівні, так і нижче гранично допустимої концентрації і може застосовуватися в польових умовах на місці відбору проб.

*Yu.I. Maznaya, O.V. Zuy*

## **APPLICATION OF FUCHSIN BASIC FOR BROMIDE IONS DETERMINATION IN WATERS BY REFLECTION COLORIMETRY**

### **Summary**

Photometric procedure has been developed for determining bromide ions in waters which is based on the oxidation of bromide in an aqueous solution to bromine by Chloramine T, preconcentration of fuchsin basic bromo derivative on membrane filters and measurement of lightness of colored concentrates obtained in a thin layer using reflectance colorimetry. The detection limit for bromide ions is 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , the linearity of the calibration curve ranges from 10 to 1000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Excess of Chloramine T does not interfere with the determination which simplifies the analysis and reduces its duration. The proposed procedure is more sensitive, rapid and simple in execution, than the existing standard procedures. It allows to control the content of bromide ions

in waters at the level or below the maximum permissible concentration and can be used under field conditions at the sampling site.

#### Список использованной литературы

- [1] *ДСТУ 7525:2014*. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 26 с.
- [2] *Зуй О.В., Гончарук В.В.* Гетерогенно-хемилюминесцентный анализ в определении нанограммовых количеств анионов. – К.: Наук. думка, 2013. – 252 с.
- [3] *Pilipenko A.T., Zuy O.V., Terletskaaya A.V.* //J. Water Chem. and Technol. – 1992. – **14**, N11. – P. 16 – 21.
- [4] *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. – М.: Химия, 1974. – 360 с.
- [5] *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия брома. – М.: Наука, 1980. – 248 с.
- [6] *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шнигун О.А.* // Вест. Моск. ун-та, Сер. 2. – 1993. – **34**, № 6. – С. 590 – 594.
- [7] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater / APHA, AWWA, WPCF.* – 1999. – 541 p.
- [8] *Зуй О.В., Мазная Ю.И.* // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – **9**, №3. – С. 121 – 124.
- [9] *ДСТУ ISO 10304-1:2003*. Якість води. Визначання розчинених фторид-, хлорид-, нітрит-, ортофосфат-, бромід-, нітрат- і сульфат-іонів методом рідинної хроматографії. Ч.1. Метод для слабкозабруднених вод. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с.

Поступила в редакцію 30.07.2015 г.