

ТЕСТ-МЕТОД полуколичественного определения хлоридов в воде С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРА

Разработан чувствительный и селективный тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде, основанный на окислении их перекисью водорода в серноокислой среде, газовой экстракции образующегося хлора и определении его по шкале эталонов с использованием реактивной индикаторной бумаги, пропитанной растворами иодида тетраметиламмония и крахмала. Диапазон определяемых концентраций – 50-1600 мг/дм³. Предложена методика для бинарного тестирования хлоридов в природных водах.

Введение

Одним из нормируемых показателей качества водопроводной и природной воды является содержание хлорид-ионов. При повышенных концентрациях хлоридов ухудшаются вкусовые качества воды, делая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшается или полностью исключается возможность использования её для технических и хозяйственных целей, орошения сельскохозяйственных территорий. Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками [1]. Однако гораздо большее количество хлоридов попадает в воду с промышленными и хозяйственными сточными водами. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов – 300 мг/дм³, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК – 350 мг/дм³.

Для определения хлоридов предложен достаточно большой арсенал методов, среди которых наибольшее распространение

нашли титриметрические методы и особенно argentометрический [2], однако высокая стоимость нитрата серебра значительно снижает возможность его использования в массовом анализе.

В настоящее время для мониторинга объектов окружающей среды все большее распространение получают тест-методы анализа – экспрессные, простые и дешевые приёмы обнаружения и определения веществ на месте отбора проб. Как правило, они не требуют сложных приёмов подготовки пробы к анализу, использования громоздкого и сложного лабораторного оборудования и привлечения высококвалифицированного персонала.

Разработаны и успешно используются тест-методы для определения металлов, нефтепродуктов, некоторых нормируемых анионов [3]. При этом число тест-методов для определения хлорид-ионов весьма ограничено. Значительно больше разработано тест-методов для определения хлора. Так, в частности, ранее нами разработан высокочувствительный и селективный тест-метод полуколичественного определения хлора в питьевой воде с диапазоном определяемых концентраций от 0,05 до 1,6 мг Cl₂/дм³ по шкале эталонов с предварительным извлечением потоком воздуха и использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ), пропитанной раствором иодида тетраметиламмония и крахмала [4]. Этот метод может быть положен в основу полуколичественного определения и бинарного тестирования хлорид-ионов в природных водах. Разработка этих методов и являлась целью данной работы.

М.О. Горбунова*,

кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Ю.В. Абакумова,

студентка химического факультета, ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

* Адрес для корреспонденции: mg700@mail.ru

Материалы и методы исследования

Реагенты. В работе использовали реактивы марки «хч» или «чда» Растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрацию хлоридов устанавливали аргентометрическим титрованием [2].

Методика приготовления РИБ. РИБ готовили по методике, описанной ранее [4]. Приготовленная бумага хранится в плотно закрытой склянке из тёмного стекла и пригодна к использованию в течение полугода.

Тест-метод определения хлоридов в воде. Для определения хлоридов в воде использовали реакцию систему, которая ранее была предложена для определения хлора в воде [4] и ртути в пищевых продуктах [5]. В реакционный сосуд помещали 5 см³ исследуемой воды, добавляли 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода, 1 см³ концентрированной серной кислоты, разбавляли до 50 см³ и плотно закрывали пробкой с индикаторным устройством, в которое вставлена полоска РИБ. Включали микрокомпрессор и реакцию смесь в течение 5 мин продували воздухом со скоростью 3 дм³/мин.

Интенсивность окраски реакционного пятна сравнивали со шкалой эталонов. Если интенсивность окраски соответствует нижней или верхней границе шкалы эталонов, то для анализа следует брать больший или меньший объём пробы соответственно. При этом концентрация Cl⁻ рассчитывается по формуле:

$$Cx = \frac{C \times 5}{V}, \text{ мг/дм}^3,$$

Где: С – концентрация хлоридов, найденная по шкале эталонов, мг/дм³;

V – объём пробы анализируемой воды, см³.

Приготовление шкалы эталонов. Рабочие растворы с концентрацией хлоридов 50; 100; 200; 400; 800; 1600 мг/дм³ готовили разбавлением 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 см³ рабочего раствора с концентрацией хлоридов 1 мг/см³ дистиллированной водой в мерных колбах вместимостью 50 см³. Растворы поочередно помещали в реакционный сосуд, добавляли 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода, 1 см³ концентрированной серной кислоты, плотно закрывали пробкой с индикаторным устройством, в которое вставлена полоска РИБ. Включали микрокомпрессор и реакцию смесь в течение 5 мин продували воздухом со скоростью 3 дм³/мин.

Окраска реакционной зоны устойчива 30 мин, поэтому цвет необходимо сразу фиксировать. При проведении массовых анализов шкалу эталонов можно изготовить полиграфически или с использованием компьютерной техники.

Ключевые слова:

вода,
хлор,
тест-метод,
индикаторная бумага

Определение концентрации хлоридов аргентометрическим титрованием. Для установления точной концентрации модельных растворов и проверки достоверности результатов анализа, полученных разработанным тест-методом, использовали аргентометрическое титрование по методу Мора, руководствуясь рекомендациями по химическому анализу поверхностных вод суши [2].

Определение концентрации хлора иодометрическим титрованием. При выборе окислителя для установления концентрации образующегося хлора использовали иодометрический метод. Определение выполняли по ГОСТ-18190-72 [6].

Результаты и их обсуждение

В качестве окислителей для проведения реакции $2Cl^- + O_x = Cl_2 + Red$ могут служить традиционно используемые для этих целей вещества, потенциал которых больше 1,36 В [1]. Нами для получения хлора в кислой среде использовались перманганат калия (1,51 В), периодат калия (1,60 В) и перекись водорода (1,78 В). Установлено, что количество образующегося хлора, определенного иодометрическим титрованием, при использовании трёх выбранных для исследования окислителей практически одинаково при проведении реакции в одинаковых условиях.

Кроме того, следует отметить, что при использовании в качестве окислителя перекиси водорода возможно получение хлора без нагревания и, следовательно, можно проводить реакцию непосредственно в реакционном сосуде установки [4].

Так как при использовании в качестве окислителей перманганата и периодата калия требуется нагревание, то следует использовать реакцию систему, представленную на рис.1. Нагревание необходимо проводить в колбе потому, что вместе с хлором потоком воздуха переносится водяной пар, РИБ становится влажной, и реакционная зона не имеет четких границ.

Выбрав в качестве окислителя перекись, подбирали время реакции, объём пробы и её разбавление таким образом, чтобы количество образующегося хлора входило в диапазон определяемых концентраций метода, взятого за основу. В результате установили, что для анализа следует брать 5 см³ анализируемой воды, добавлять реагенты, разбавлять до 50 см³ дистиллированной водой и проводить реакцию 5 мин. Оптимальная скорость подачи воздуха составляет 3 дм³/мин. В оптимизированных условиях предполагаемый

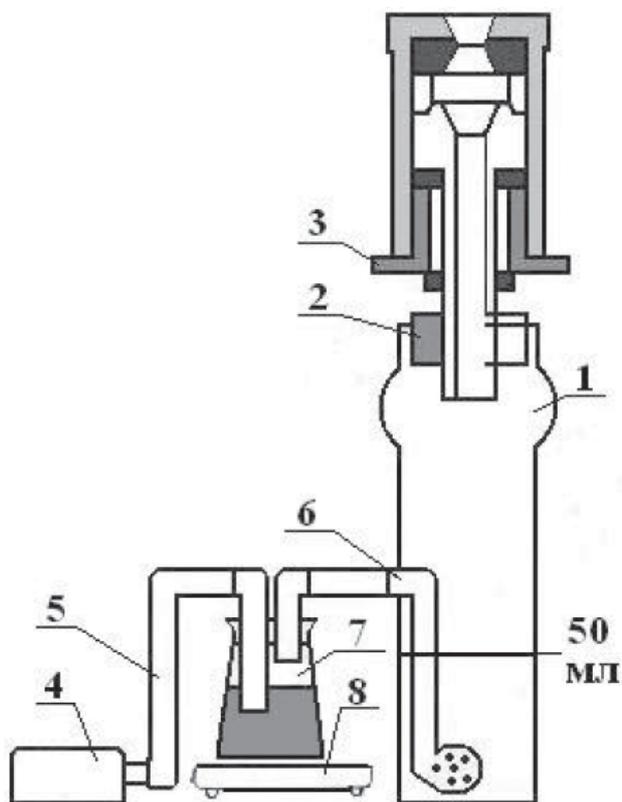


Рис. 1. Реакционная система: 1 – стеклянный сосуд; 2 – резиновая трубка; 3 – индикаторное устройство; 4 – микрокомпрессор; 5 – полимерный шланг; 6 – барботер; 7 – стеклянка с реакционной смесью; 8 – электроплитка

диапазон определяемых концентраций хлоридов составляет от 50 до 1600 мг/дм³. Этот диапазон охватывает содержание хлоридов практически во всех анализируемых объектах – водоемах рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. При более высоких концентрациях рекомендуется брать для анализа меньший объем пробы.

При выборе количества перекиси учитывали её летучесть. Она извлекается потоком воздуха совместно с образующимся хлором и вступает в реакцию с иодидом РИБ. Добиться незначимой окраски реакционной зоны при проведении холостого опыта удалось при содержании в реакционной смеси 15 мг Н₂О₂, что составляет 4-х кратный избыток по отношению к верхней границе предполагаемого диапазона определяемых концентраций хлоридов. Таким образом, для проведения реакции рекомендовано в реакционный сосуд добавлять 0,5 см³ 3 %-ной перекиси водорода.

Для проведения реакции окисления хлоридов перекисью водорода кислая среда создаётся добавлением серной кислоты [1]. Кроме того, подкисление пробы необходимо для подавления гидролиза полученного

хлора с образованием НСl и НСlО. Установлено [4], что окраска пятна реакционной зоны возрастает с увеличением кислотности среды. Наилучшая контрастность и чёткая различимость достигается при рН 0-1. Для проведения реакции и создания необходимой кислотности в реакционную смесь (V = 50 см³) следует вводить 1 см³ концентрированной серной кислоты.

Предполагаемый диапазон определяемых концентраций хлоридов был подтвержден экспериментально в процессе приготовления шкалы эталонов, которая представляет собой набор полосок реактивной бумаги с круговыми пятнами - интенсивность синефиолетовой окраски возрастает с увеличением концентрации хлоридов. Различие в интенсивности окрашивания реакционной зоны при проведении анализа в выбранных условиях наблюдается в диапазоне от 50 до 1600 мг Cl⁻/дм³.

РИБ предварительно готовили в лабораторных условиях последовательной пропиткой растворами иодида тетраметиламмония и крахмала и высушиванием. Выбор данного реагента для определения хлора был обоснован требованием к чувствительности методики [4]. Так как он является одновременно реагентом и катализатором межфазных процессов, то при его использовании наблюдалась максимальная окраска реакционной зоны РИБ. Учитывая диапазон концентраций хлоридов в природных водах для приготовления РИБ можно использовать иодид калия, что позволит ещё больше снизить себестоимость массовых анализов. Следует учитывать, что срок хранения бумаги сократится до одного месяца.

Метрологическую оценку и апробацию разработанной методики проводили на реальных природных объектах бассейна р. Дон. Определение концентрации хлоридов проводили по методике, приведенной выше. Результаты и их статистическая обработка представлены в табл. 1.

Для проверки достоверности результатов анализа в качестве контрольного метода использовали аргентометрическое титрование по методу Мора. Как видно из полученных данных, относительная вероятная погрешность не превышает 5 %.

При определении хлоридов в воде, содержащей свободный хлор, для анализа следует использовать дехлорированную воду, для экспрессного получения которой может быть использована всё та же реакционная система. Для этого через подкисленную пробу воды следует пропускать воздух 20 мин со скоростью 3 дм³/мин. Следует отметить, что при необходимости можно провести разде-

Таблица 1

Оценка содержания хлорид-ионов в различных водных объектах тест-методом и аргентометрическим титрованием по методу Мора

Объект	Определено C_{Cl^-} (мг/дм ³)						Δ (%)	
	Тест-методом					Методом Мора		
	C_{Cl^-}	\bar{X}	S	S_n (%)	δ	$\bar{X} \pm \delta$		$\bar{X} \pm \delta$
р. Мертвый Донец	100 100 75 75 100	90	14,57	16,19	18	90±18	94±3	4,3
р. Дон	100 150 100 100 100	110	22,36	20,32	28	110±28	114±4	3,5
р. Темерник	150 150 200 150 150	160	22,36	13,97	28	160±28	153±6	4,5
Водохранилище «Ростовское море»	200 200 200 200 150	190	22,36	11,76	29	190±29	181±12	4,9
оз. Соленое	800 800 800 800 600	760	89,44	0,117	111	760±111	800±45	5,0

льное последовательное определение хлора и хлоридов из одной пробы с использованием предложенной ранее [4] и настоящей методик, т.е. используя одну и ту же РИБ, один набор реактивов и оборудования.

Для экспресс-контроля хлорид-ионов в природных водах нами предлагается использовать бинарное тестирование [7], применяя только один образец сравнения. Сопоставляя интенсивность окраски реакционной зоны РИБ при анализе контролируемого образца и образца сравнения можно получить ответ только на один вопрос: «Содержание хлоридов в пробе больше или меньше нормируемого показателя?». При разработке методики тестирования руководствовались основными положениями методологии скрининга:

- проба и образец сравнения должны тестироваться в одинаковых условиях;
- ложный отрицательный результат, как правило, гораздо важнее ложного положи-

тельного, поскольку не обнаружение целевого аналита может повлечь за собой крайне отрицательные последствия [8, 9].

Для выбора концентрации хлорид-ионов в образце сравнения применили статистический подход [7]. Выявили интервал концентраций хлоридов, в котором частота обнаружения различий окраски образца сравнения $P_i^{ЭМП}$ и контролируемого образца, $P(c)$, менялась от 0 до 1. Для этого проводили N_i раз определение хлоридов в модельных растворах с концентрациями C_i . $P_i^{ЭМП}$ рассчитывали по формуле $P_i^{ЭМП} = n_i / N_i$, где n_i – число положительных результатов. Концентрации модельных растворов и рассчитанные значения $P_i^{ЭМП}$ приведены в табл. 2. Учитывая [7], что для практического использования достаточно ограничиться интегральными функциями экспоненциального и логистического распределений, выбрали математическую функцию, лучше всего описывающую зависимость $P(c)$. Коэффициент корреляции имеет максимальное значение (0,9951) при описании кривой эффективности функцией логистического распределения вида $P(c) = 1 / (1 + \exp(-(c-k)/t))$, где $k=223,1$; $t=20,2$. Кривая эффективности представлена на рис. 2.

Используя полученное уравнение кривой при доверительной вероятности 0,95, рассчитали значение искомой концентрации хлорид-ионов в образце сравнения, равное 285,1 мг/дм³. Выбранная концентрация хлоридов меньше ПДК на величину, обеспечивающую риск ложно отрицательного результата тестирования не более 5 %.

Апробацию методики бинарного тестирования проводили на пробах природной воды. Сравнивали интенсивности сине-фиолетовой окраски реакционной зоны РИБ после анализа контролируемого образца и образца сравнения и давали ответ на поставленный вопрос. Пробы, давшие положительный результат, далее могут быть подвергнуты количественному анализу.

Таблица 2

Данные для построения кривой эффективности

C_i , мг/дм ³	N_i	n_i	$P_i^{ЭМП}$
150	20	1	0,05
175	20	2	0,10
200	20	4	0,20
225	20	11	0,55
250	20	16	0,80
275	20	18	0,90
300	25	24	0,96

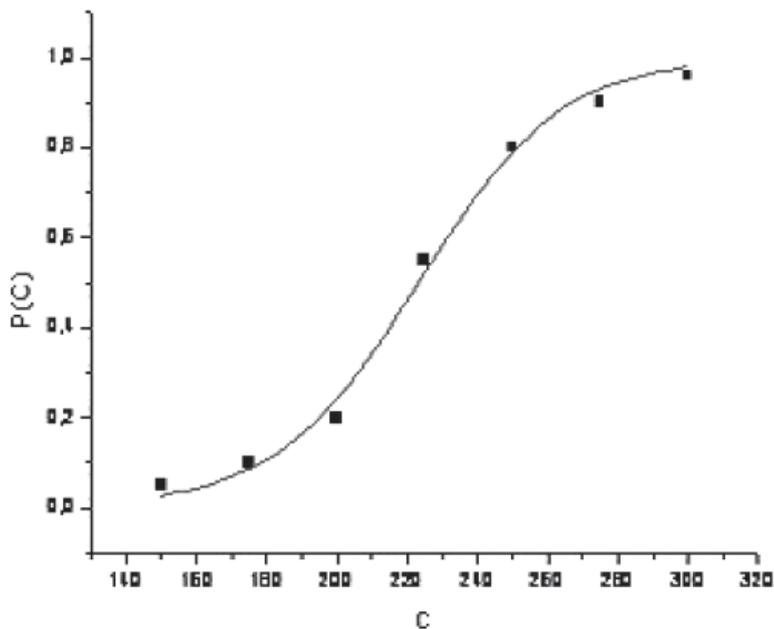


Рис. 2. Описание кривой эффективности функцией логистического распределения

Заключение

Предложенный метод обладает достаточно высокой чувствительностью и селективностью благодаря проведению реакции вне анализируемой пробы воды с одновременным концентрированием на поверхности РИБ. Метод легкодоступен, прост по исполнению, даёт возможность проведения анализа в полевых условиях, экономичен по сравнению с аргентометрическим титрованием.

Экспрессная и простая методика бинарного тестирования хлорид-ионов может быть рекомендована для скрининга образцов в ходе мониторинговых исследований водных объектов рыбохозяйственного назначения.

Литература

1. Фрумина Н.С. Хлор / Н.С. Фрумина, Н.Ф. Лисенко, М.А. Чернова. М.: Наука, 1983. 200 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-дону: «НОК», 2009. С. 297-308.
3. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
4. Горбунова М.О. Тест-метод полуколичественного определения хлора в воде с предварительным извлечением потоком воздуха / М.О. Горбунова, И.Н. Жихарева // Вода: химия и экология. 2010. № 2. С. 33-37.
5. Горбунова М.О. Тест-метод определения микроколичеств ртути в пищевых продуктах / М.О. Горбунова, Н.Л. Никулина // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. 1998. № 2-3. С. 75-77.
6. ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы анализа. М.: Издательство стандартов, 1976. С. 70-73.
7. Холин Ю.В. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом / Ю.В. Холин, Н.А. Никитина, А.В. Пантелеймонов, Е.А. Решетняк, А.А. Бугаевский, Л.П. Логинова. Харьков: Тимченко, 2008. 127 с.
8. Золотов Ю.А. Скрининг массовых проб // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 794.
9. Trullons, E. Validation of qualitative analytical methods / E. Trullons, I. Ruisanchez, F. Xavier Riuz // Trends Anal. Chem. 2004. V. 23. № 2. P. 137.

M.O. Gorbunova, Yu.V. Abakumova

SEMIQUANTITATIVE DETERMINATION OF CHLORIDES IN WATER WITH CHLORINE GAS EXTRACTION

A sensitive and selective method for semi-quantitative determination of chloride in water has been developed. It is based on the oxidation of hydrogen peroxide in sulfuric acid, gas extraction of the

produced chlorine and its determination by scale of standards with the use of reactive indicator paper impregnated with solutions of tetramethylammonium iodide and starch. The range for concentrations is

50-1600 mg/dm³. A new method for binary testing of chlorides in natural waters has been suggested.

Key words: water, chlorine, test method, indicator paper