

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ содержания хлорит- и гипохлорит- ионов в ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

Для избирательного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов с пределом обнаружения 0,03-0,04 мг/л в питьевых водах, содержащих оксоанионы хлора, предлагается использовать редокс-индикатор метиленовый голубой. Относительная погрешность анализа не превышает 10 %. Рекомендуемая методика характеризуется достаточной избирательностью и низким пределом обнаружения; по сравнению с другими фотометрическими способами является менее затратной и более чувствительной; отличается от метода ионной хроматографии доступностью аппаратуры.



Введение

Согласно нормативным документам [1, 2] предусмотрено проведение регулярного контроля качества воды централизованных систем питьевого водоснабжения, содержащей остаточное количество «свободного» хлора (гипохлориты и хлор в свободном состоянии — не более 0,5 мг/л) и «суммарного» хлора («свободный» хлор и хлорамины — не более 1,2 мг/л). Вместе с тем, в регламенте не указано определение хлорит-ионов — продуктов обеззараживания вод, величина ПДК для которых составляет 0,2 мг/л.

С целью раздельного определения в питьевых водах низких содержаний гипохлорит- и хлорит-ионов наряду с методами ионной хроматографии [3, 4] и проточно-инжекционного анализа [5, 6] чаще всего используют фотометрические способы с применением таких органических реагентов как

Е.В. Наянова*,
магистрант,
ФГБОУ ВПО
Нижегородский
государственный
университет им. Н.И.
Лобачевского

Г.М. Сергеев,
доктор химических наук,
профессор кафедры
аналитической
химии химического
факультета,
ФГБОУ ВПО
Нижегородский
государственный
университет им. Н.И.
Лобачевского

N,N'-диэтил-p-фенилендиамин, o-толидин, тирозин и др. [7-10]. Однако на избирательность определения хлорита и гипохлорита оказывают влияние сопутствующие продукты дезинфекции питьевых вод.

Среди индикаторных систем в титровании особое место занимают необратимые и деструктивные редокс-индикаторы, интерес к которым сохраняется весьма продолжительное время [11, 12].

К необратимым индикаторам относится метиленовый голубой (МГ) — наиболее доступный и заслуживающий внимания представитель фенолтиазиновых красителей, поскольку способ его синтеза позволяет получить вещество с хорошим выходом и достаточной степенью чистоты [13, 14].

Нами даны теоретические обоснования и исследована избирательность фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс-индикаторов, в том числе с применением МГ [15]. Однако практическое использование таких редокс-реакций оставалось не реализованным.

*Адрес для корреспонденции: lenochka_nayanov@mail.ru

Целью настоящей работы являлось применение МГ в качестве необратимо окисляющегося редокс-индикатора для избирательного фотометрического определения низких содержаний хлорит- и гипохлорит-ионов в питьевых водах.

Материалы и методы исследования

МГ (98 % основного вещества) был очищен перекристаллизацией из 0,1 М раствора HCl, затем дважды промыт бидистиллированной водой и высушен на воздухе. Исходный ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) раствор МГ хранили в темной посуде не более 4-5 сут. с момента приготовления. Спектры поглощения растворов МГ соответствовали литературным данным [16, 17].

Для приготовления первичных стандартных растворов гипохлорит- и хлорит-ионов (5 мг/л) использовали реактивы NaClO «х.ч.» и Ca(ClO₂)₂·3H₂O «ч.д.а.». Вторичные растворы более низких концентраций были приготовлены разбавлением первичных растворов непосредственно перед опытом.

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46 при длинах волн 600 нм (величина молярного коэффициента светопоглощения ϵ $4,5 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·л) и 670 нм (ϵ $3,3 \cdot 10^4$ моль⁻¹·см⁻¹·л), соответственно, для слабокислых (рН 5-6) и сильнокислых (1 М H₂SO₄) сред. Принимая во внимание большие значения ϵ , использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 мм для того, чтобы относительное изменение величины оптической плотности ($\Delta A/A_0$, где $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс}}$) было наибольшим при незначи-

Е.В. Елипашева, кандидат химических наук, старший преподаватель, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

П.Н. Куликов, аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

тельном изменении концентрации аналита, который обесцвечивает индикатор.

Реакционную способность хлорит- и гипохлорит-ионов по отношению к МГ оценивали, используя в расчетах относительное количество (α) вступившего в реакцию индикатора: $\alpha = \Delta A/A_0$, где A_0 – разность оптических плотностей «холостой» пробы и исследуемого раствора [18]. С увеличением содержания оксоанионов хлора значения ΔA и, следовательно, α закономерно возрастают. Соотношение между параметром α и концентрацией аналита описывается в общем случае уравнением линейной регрессии: $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$.

Относительная погрешность не отличается от известных в фотометрии [7] и не превышает 10 %. Пределы обнаружения искомым аналитом рассчитывали по 3s-критерию; нижняя граница определяемых содержаний отвечала величине относительного стандартного отклонения $s_r = 0,33$ [19].

Методика отдельного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов

1. Вначале определяют содержание ClO₂⁻-ионов при рН 5-6 (HCl). Для построения градуировочных зависимостей в герметично закрывающиеся стеклянные бюксы вместимостью 10-15 мл помещают 8 мл раствора, содержащего ClO₂⁻-ионы заданной концентрации; затем 2 мл $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора МГ и с помощью микродозатора 10 мкл 0,1 М раствора HCl до рН 5-6; содержимое бюксов тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при 600 нм; раствором сравнения является «холодая» проба, не содержащая искомого аналита.

Таблица 1

Условия и диапазоны фотометрического редокс-определения хлорит- и гипохлорит-ионов (n = 3; P = 0,95)

Оксоанионы хлора	Условия определения		Диапазоны концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей *		Пределы обнаружения, мг/л
	рН (кислота)	λ , нм		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Хлорит	5-6(HCl)	600	0,07-0,7 0,7-2	$0,1 \pm 0,01$ $(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	- $(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	0,03
	1М раствор H ₂ SO ₄	670	0,07-0,7 0,7-2	$(9,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$ $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	- $(8,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	0,04 -
Гипохлорит	1М раствор H ₂ SO ₄	670	0,08-0,9 0,9-2	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	- $(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	0,03 -

* $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$, где $\alpha = \Delta A/A_0$, $\Delta A = A_0 - A_{\text{исс}}$; C, мг/л.

Таблица 2

Результаты определения гипохлорит- и хлорит-ионов (средние значения, мг/л) в питьевых водах различными методами (n = 5; P = 0,95)

Питьевая вода	Гипохлорит- ионы		Хлорит- ионы	
	Редокс-фотометрия	Методика ГОСТ	Редокс-фотометрия	Ионная хроматография
Централизованные системы питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода				
Советский	0,12±0,02	0,12±0,01	0,11±0,02	0,09±0,01
Сормовский	0,10±0,02	0,09±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01
Канавинский	0,07±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01	0,07±0,01
Нижегородский	0,08±0,01	0,08±0,01	0,08±0,01	0,10±0,01
Приокский	0,08±0,01	0,10±0,02	0,07±0,01	0,07±0,01
Артезианские скважины Нижегородской области				
г. Саров	0,04±0,01*	0,04±0,01	0,06*±0,01	0,07±0,01
п.г.т. Ковернино	0,05±0,01*	0,06±0,01	0,04*±0,01	0,05±0,01
г. Богородск	<0,04	0,03±0,01	<0,03	<0,03
г. Арзамас	<0,04	0,03±0,01	<0,03	<0,03

*рассчитано с использованием метода добавок

При анализе вод поступают аналогично, за исключением того, что вместо 8 мл стандартного раствора аналита в бюкс помещают такой же объем исследуемой пробы. Вычисление массовой концентрации хлорита проводят с использованием соответствующей градуировочной функции. В этих условиях определение ClO_2^- -ионов достаточно избирательно. Допустимое кратное массовое отношение других оксоанионов хлора (ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^-) составляет 1:30.

2. Изложенные выше процедуры повторяют в среде 1 М раствора H_2SO_4 . Измеряют оптическую плотность при 670 нм. Далее для установленной ранее концентрации ClO_2^- -ионов рассчитывают величину α , отвечающую условиям последующего определения ClO^- -ионов (1 М раствор H_2SO_4). Результаты измерения оптической плотности в среде 1 М раствора H_2SO_4 (670 нм) позволяют рассчитать величину $\alpha_\Sigma = \alpha_{\text{ClO}_2^-} + \alpha_{\text{ClO}^-}$.

3. По значению параметра $\alpha_{\text{ClO}^-} = \alpha_\Sigma - \alpha_{\text{ClO}_2^-}$ вычисляют массовую концентрацию гипохлорит-ионов. Условия и диапазоны фотометрического редокс-определения хлорит- и гипохлорит-ионов приведены в табл. 1.

Изменение характера функциональных зависимостей имеет место для содержания хлоритов (гипохлоритов) 0,7-0,9 мг/л, что отвечает приблизительно трехкратному молярному избытку определяемых ионов по от-

ношению к количеству редокс-индикатора. По-видимому, избыточное (по сравнению со стехиометрическим) количество окислителя (хлорита или гипохлорита) расходуется на «доокисление» продуктов реакции, образовавшихся на первой стадии. В таких процессах могут участвовать и не полностью восстановленные формы определяемого окислителя. Можно предположить, что используемые нами окислительно-восстановительные реакции протекают многоступенчато, что характерно для многих веществ [20] и является скорее правилом, чем исключением в случае органических или комплексных соединений.

С целью оценки правильности полученных данных использовали методику ГОСТ [1] для определения гипохлоритов титрованием анализируемых образцов раствором метилового оранжевого.

Достоверность значений концентраций хлоритов проверяли методом ионной хроматографии [21]. Условия эксперимента и способы расчета содержаний аналитов по ранее предложенным методикам приведены в указанной литературе.

Результаты и их обсуждение

Отбор проб воды из разводящих сетей централизованного водоснабжения различных районов г. Нижнего Новгорода и артезианских скважин Нижегородской об-

Таблица 3

Сравнительная оценка методов определения гипохлорит- и хлорит-ионов

Метод	Диапазоны концентраций, мг/л		Особенности метода
	Гипохлорит	Хлорит	
Титриметрия ¹	0,05-5	-	Наличие конкурирующих реакций; большой объем пробы (≥ 100 мл); субъективная оценка изменения цвета раствора; норматив относит. погрешности 25-30 %
Ионная хроматография ²	-	0,02-0,1	Дорогостоящая аппаратура; влияние матричного состава образца; норматив относит. погрешности 45 %
Фотометрия с МГ	0,08-2	0,07-2	Унифицированность методики для гипохлорит- и хлорит-ионов; высокая избирательность; относ. погрешность не более 10 %

Примечание: 1 – ГОСТ 18190-72. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора;
2 – НДП 10.1:2:4.67-2000. Методика выполнения измерений хлоритов и хлоратов методом ионной хроматографии в питьевых, природных и сточных водах и технологических растворах. Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА».

ласти осуществляли с учетом известных рекомендаций [22, 23] в период с ноября 2011 г. по февраль 2012 г.

Имеет место хорошая сходимос ть результатов анализа независимыми методами (табл. 2). Максимальное содержание гипохлорит- и хлорит-ионов в контролируемых источниках питьевой воды составляет 0,12 мг/л, что не превышает величины ПДК. Концентрация указанных аналитов меньше в воде артезианских скважин, которая не подвергалась дезинфекции хлорирующими реагентами. Для таких вод наличие небольших количеств гипохлорита и хлорита объясняется, по-видимому, их загрязнением поверхностными водами.

Сравнительная оценка рекомендуемых нормативными документами методов и предлагаемого способа определения хлорит- и гипохлорит-ионов представлена в табл. 3. В качестве комментария к этой таблице можно отметить следующее. При титровании гипохлоритов необходимо строго контролировать кислотность среды, т.к. возможна конкурирующая реакция: $\text{ClO}_2^- + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} < 2$) [11].

Если титруют суммарный остаточный хлор, то кроме основных могут иметь место следующие побочные реакции: $\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^- = 2\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (время после приготовления реакционной смеси более 5 мин); $\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} < 3$) [11].

Определение низких содержаний каждого из оксоанионов хлора в присутствии матричных компонентов методом ионной хроматографии представляет собой сложную задачу [24-26]. Чаще всего прибегают к масс-спектрометрическому детектированию хлорсодержащих производных; при этом необходимо использовать высокоэффективные колонки.

Отличительной особенностью предлагаемого нами фотометрического способа является хорошая избирательность, низкие пределы обнаружения и небольшая величина относительной погрешности анализа.

Заключение

Для избирательного фотометрического определения хлорит- и гипохлорит-ионов с пределом обнаружения 0,03–0,04 мг/л в питьевых водах предлагается использовать редокс-индикатор МГ.

Выполнен анализ вод централизованных систем питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода и артезианских скважин Нижегородской области. Показано, что в период наблюдений содержание хлоритов и гипохлоритов не превышает значений, установленных нормативными документами. Относительная погрешность анализа не более 10 %. Достоверность данных подтверждена сравнением с результатами, полученными

ми с использованием методов титрования и ионной хроматографии.

Предлагаемая фотометрическая методика по пределу обнаружения является конкурентноспособной с известными способами, отличаясь доступностью реактивов и оборудования для лабораторий любого уровня, хорошей избирательностью и небольшой величиной относительной погрешности.

Литература

1. Государственный контроль качества воды. Справочник ТК по стандартизации М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
2. СанПин 2.1.4. 1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
3. Jackson P.E. Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography / Jackson P.E., Chassanial K. // J. Environ. Monit. 2002. V. 4. №1. P.10-15.
4. Binghui Z., Zhixiong Z., Jin Y. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection / Binghui Z., Zhixiong Z., Jin Y. // J. Chromatogr. A, 2000. V. 1118. №1. P. 106-110.
5. March J.G. A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance / March J.G., Simonet B.M. // Talanta. 2007. V. 73. №2. P.232-236.
6. Ohura H. Simultaneous potentiometric determination of ClO^- , ClO_2^- and ClO_3^- , HClO by flow injection analysis using $\text{Fe(III)} - \text{Fe(II)}$ potential buffer / Ohura H., Imato T. // Talanta. 2004. V. 49. №5. P. 1003-1005.
7. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Марченко З., Бальцежак М. М.: Бином, 2007. 711 с.
8. Kahg C. A novel, simple and sensitive resonance scattering spectral method for determination of chlorite in water by means of rhodamine B / Kahg C., Jiang Z., Xi Dan-li, He Xing-can // J. Environ. Sci. 2006. V. 18. №5. P.1000-1003.
9. Marilia P. Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions / Marilia P., Heldiane S.S., Aline O.M., Carla M.N.A., Mercal P. // Analyt. Chim. Acta. 2007. V. 585. №2. P. 361-365.
10. Нараяна Б. Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Нараяна Б., Мендалин М., Випин К., Срекумар Н.В., Чериан Т. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. №8. С. 798–801.
11. Кольгтоф И.М. Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления – восстановления / Кольгтоф И.М., Белчер Э., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химич. лит-ры, 1961. 840 с.
12. Индикаторы / Под ред. Бишоп Э. М.: Мир, 1976. Т. 2. 448 с.
13. Гордон П. Органическая химия красителей / Гордон П., Грегори П. М.: Мир. 1987. 344 с.
14. Воронцов И.И. Производство органических красителей. М.: Госуд. научно-технич. изд-во химич. лит-ры, 1962. 544 с.
15. Елипашева Е.В. Теоретическое обоснование и исследование избирательности фотометрического определения оксоанионов хлора с использованием редокс-индикаторов / Е.В. Елипашева,



- Е.В. Наянова, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. №1. С. 75-83.
16. Ghasemi J.B Association equilibrium of methylene blue by spectral titration and chemometrics analysis: thermodynamic study / Ghasemi J.B., Milodi M. // J. Chinese Chem. Soc. 2009. V.5 6. №3. P.459-468.
17. Singhal G.S. Changes in the absorption spectrum of methylene blue with pH / Singhal G.S., Rabinowitch E. // J. Chem. 1967. V. 71. №10. P. 3347-3349.
18. Сергеев Г.М. Избирательное экстракционно-фотометрическое редокс определение низких концентраций серы (IV), селена (IV), теллура(IV) и мышьяка (III) / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова, М.А. Позднякова // Журн. аналит. химии..2007. Т. 62. №5. С. 465-472.
19. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
20. Терни Т. Механизм реакций окисления–восстановления. М.: Мир, 1968. 238 с.
21. Елипашева Е.В. Ионохроматографическое определение некоторых токсичных ионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах / Е.В. Елипашева, Т.В. Максимова, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев // Вода: химия и экология. 2011. №1. С. 61-65.
22. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 243 с.
23. Другов Ю.С. Экспресс–анализ экологических проб: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.Г. Муравьев, А.А. Родин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 424 с.
24. Richardson S.D. Identification of new drinking water disinfection by – product from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine / Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Collette T.W., Schenek K.V., Lykins B.W., Rav–acha C., Glezer V. // Water, Air and Soil Pollnt. 2000. V. 123. №1 -4. P. 95-102.
25. Garcia–Villanova R.J. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins /Garcia–Villanova R.J., Dantas Leite M.V.O., Hernandez Hierro J.V, de Castro Alfageme S., Hernandez Gareia C. // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. №12. P. 2616-2620.
26. Richardson S.D. Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water // Trends Analyt. Chem. 2003. V. 22. №10. P. 666-684.



E.V. Nayanova, G.M. Sergeev, E.V. Elipasheva, P.N. Kulikov

PHOTOMETRIC CONTROL OF CHLORITE AND HYPOCHLORITE ION CONTENT IN DRINKING WATER

Using redox indicator methylene blue is offered for elective photometric determination of chlorite and hypochlorite ions with detection limits 0.03-0.04 mg/L for drinking water containing chlorine oxo anions. Relative error of the analysis does not exceed 10%. Recommended method is characterized by sufficient selectivity factor, low detection limits in comparison with other photometric methods and also is cost-efficient and more sensitive.

Key words: chlorite and hypochlorite ions, photometric determination, methylene blue, drinking water analysis