

Determination of Bromide Ions in Waters by RGB-Colorimetry Using Fluorescein

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

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky Boulevard, 42, Kyiv 03680, Ukraine, *e-mail: olegzuy@gmail.com

Received: August 04, 2014; Accepted: January 21, 2015

Procedure has been developed for the determination of bromide ions using fluorescein and RGB - colorimetry based on oxidation of bromide to bromine by sodium hypochlorite and on fluorescein bromination with formation of eosin. For the removal of excess of hypochlorite sodium thiosulphate solution is added after a certain time. Subsequent preconcentration of colored product as an ion associate of eosin with cationic surfactant was proposed. Conditions of preconcentration of analytical form mentioned on membrane filters as a thin layer were examined. Limit of detection for bromides is $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Working range of calibration plot for bromide ions determination is $20\text{--}80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Procedure is rapid and suitable for the analysis of natural and drinking water.

Keywords: bromides, RGB - colorimetry, fluorescein, eosin, ethonium

Определение бромид-ионов в водах методом RGB-цветометрии с применением флуоресцеина

О.В. Зуй*, Ю.И. Мазная

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, бульвар Вернадского, 42, 03680, Киев, Украина; *e-mail: olegzuy@gmail.com

Поступила: 04 августа 2014 г; Принята в печать: 21 января 2015 г

Разработана методика определения бромид-ионов с применением флуоресцеина и RGB – цветометрии, которая основана на окислении бромида до брома гипохлоритом натрия и бромировании флуоресцеина с образованием зозина. Для удаления избытка гипохлорита через определенное время прибавляют раствор тиосульфата натрия. Предложено последующее концентрирование окрашенного продукта в виде ионного ассоциата зозина с катионным поверхностно-активным веществом. Исследованы условия концентрирования указанной аналитической формы на мембранных фильтрах в виде тонкого слоя. Предел обнаружения бромидов составляет $10 \text{ мкг}/\text{дм}^3$. Интервал линейности градуировочного графика определения бромид-ионов - $20\text{--}80 \text{ мкг}/\text{дм}^3$. Методика является экспрессной и пригодной для анализа природных и питьевых вод.

Ключевые слова: бромиды, RGB - цветометрия, флуоресцеин, зозин, этоний

Известно, что бром в природных водах в основном содержится в виде бромидов. В водах хозяйственно-бытового назначения и рыбохозяйственных водоемов предельно допустимая концентрация (ПДК) бромидов составляет $0.2 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Однако имеется необходимость определения и намного более низких концентраций, например, при медико-биологических исследованиях. Контроль за содержанием бромидов имеет особенно важное значение при использовании для питьевых целей подземных и морских опресненных вод.

Для определения бромидов в водах описаны различные методы – фотометрические, электрохимические, кинетические, нейтронно-активационные, а также с применением ионной и газовой хроматографии [1]. Наиболее чувствительным методом определения общего брома является метод масс-спектрометрии

с индуктивно связанной плазмой [2], однако он неприменим для определения различных форм брома. Для одновременного определения различных форм брома используется сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии с ICP-MS [3]. Наиболее широкое практическое применение нашли фотометрические методы определения бромидов в растворах, которые являются стандартными при анализе вод [4], а также потенциометрические с использованием ионоселективных электродов. В большинстве случаев фотометрические методы основаны на окислении бромида до брома или до бромата, разрушении избытка окислителя и определении брома по обесцвечиванию окрашенных органических реагентов или по образованию окрашенных соединений в растворе в результате бромирования. В рациональный ассортимент реагентов такого типа на бромиды вошли

метилловый оранжевый, феноловый красный, флуоресцеин, фуксин.

Целью настоящей работы было исследовать наиболее чувствительные фотометрические методики определения бромидов в водах, модифицировать их для измерения цветовых координат RGB тонкого слоя окрашенного концентрата и рекомендовать наиболее практичные из них.

Материалы и методика исследований

Реагенты и материалы. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Исходные растворы бромида (1 мг/см^3) готовили растворением соответствующих навесок KBr «х.ч.» в воде. Рабочие растворы готовили соответственно разбавлением исходного раствора водой и использовали в день приготовления. Применяли флуоресцеин марки «ч.д.а.», кислоту соляную «х.ч.», гидроксид калия «х.ч.», тиосульфат натрия, коммерческий гипохлорит натрия марки «А», ацетат натрия, уксусную кислоту «ч.д.а.», этоний производства ОП Института органической химии НАН Украины. Для получения окрашенных концентратов использовали фильтры мембранные нитроцеллюлозные фирм Millipore (США) и Владисарт (Россия). Для фильтрования использовали разборную тefлоновую воронку Бюхнера с эффективной площадью фильтрования 1.25 см^3 . Цветовые координаты RGB окрашенных пятен измеряли прибором PocketSpec (Денвер, Колорадо, США), оценивая светлость (R) окрашенных пятен по яркости оттенков желтого цвета (канал B). Диапазон измеряемых величин на шкале прибора от 0 до 255.

Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 5.5. К 57.4 см^3 1.0 М раствора уксусной кислоты прибавляют 50.0 см^3 1.0 М КОН и доводят водой до 500 см^3 .

Приготовление $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора флуоресцеина. Растворяют 0.0166 г флуоресцеина в воде, прибавляют 1 см^3 2.0 М КОН и доводят водой до 500 см^3 .

Приготовление раствора восстановителя. Растворяют 10 г таблетированного NaOH и 1 г кристаллического тиосульфата натрия в 200 см^3 воды.

Методика определения бромида с применением флуоресцеина. Пробу объемом $20\text{--}250 \text{ см}^3$, в зависимости от содержания бромид-ионов, помещают в коническую колбу на 500 см^3 , при необходимости добавляют дистиллированную воду до объема 250 см^3 . Прибавляют 25 см^3 ацетатного буферного раствора с pH 5.5, 25 см^3 раствора флуоресцеина ($1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) и перемешивают. Затем прибавляют 1.75 см^3 $8.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора гипохлорита натрия и снова перемешивают. При необходимости pH доводят до 9.0 с помощью гидроксида натрия.

Через 15 мин после прибавления гипохлорита вносят 5.0 см^3 раствора восстановителя. Далее доводят pH до значения 3.7 при помощи 6 М HCl, прибавляют 2.5 мл раствора этония (10 мг/дм^3) и фильтруют полученную суспензию через нитроцеллюлозный мембранный фильтр с диаметром пор 45 мкм под вакуумом. Измеряют светлость полученных окрашенных концентратов.

Результаты исследований и их обсуждение

Принимая во внимание, что ПДК бромид-ионов составляет 0.2 мг/дм^3 , надежно контролировать питьевую воду на содержание бромидов целесообразно на уровне $20\text{--}80 \text{ мкг/дм}^3$ и выше. Нами исследована возможность модификации известных фотометрических методик определения бромида с получением окрашенных концентратов в тонком слое и измерением светлости в качестве аналитического сигнала. Попытка использовать феноловый красный как органический реагент для определения бромида, основываясь на стандартном методе [4], с опробованным нами последующим прибавлением к раствору катионного поверхностно-активного вещества и измерением светлости окрашенных пятен на фильтрах не привела к положительным результатам. Светлость холостого опыта не отличалась от таковой для точек градуировочного графика даже с большим содержанием бромида ($\geq 1 \text{ мг/дм}^3$). Использование метилоранжа с прибавлением катионных или анионных ПАВ также не привело к успеху - реагент не задерживался на мембранных фильтрах в ходе фильтрования растворов. Попытка применить метод с фуксином по [5] (определение бромидов после перевода их в броматы окислением гипохлоритом при нагревании на водяной бане с последующим разрушением избытка гипохлорита муравьиной кислотой) также не привела к удовлетворительным результатам, по-видимому, из-за неполного разрушения избытка окислителя.

Исследована также методика, основанная на бромировании флуоресцеина с образованием эозина [6], с некоторыми изменениями. Вместо хлорамина Т в качестве окислителя нами использован гипохлорит натрия при pH 9.0 как более эффективный окислитель бромида до гипобромита [7,8]. Следует отметить, что при pH 5.5–7.0 гипохлорит окисляет бромид - ионы до броматов, а при pH 9.0 до гипобромита из-за снижения окислительного потенциала гипохлорита с увеличением pH [7]. Для более полного концентрирования эозина на фильтрах к раствору прибавляли катионное поверхностно-активное вещество - этоний. Предел обнаружения бромида согласно описанной в [6] методике по фотометрированию окрашенных растворов эозина (тетрабромфлуоресцеина) составляет 560 мкг/дм^3 . Этого недостаточно для контроля содержания бромида в природных и питьевых водах.

Известно, что при бромировании желто-зеленого раствора флуоресцеина образуется розово-красный эозин. Эозин легко сорбируется на различных поверхностях в виде ионной пары с катионными поверхностно-активными веществами [9]. Наши опыты показали, что при применении модифицированной методики [6] с получением эозина, его ионного ассоциата с этонием и фильтрованием окрашенных растворов через нитроцеллюлозные мембранные фильтры интенсивность окрашивания полученных пятен возрастает пропорционально содержанию бромид-ионов в пробе. Из данных [9] следует, что оптимальным интервалом pH для сорбции эозина из растворов в виде ионной пары с катионным ПАВ является pH 3.3-3.8. Нами изучена зависимость светлости окрашенных пятен от размера пор мембранных фильтров (рис. 1).

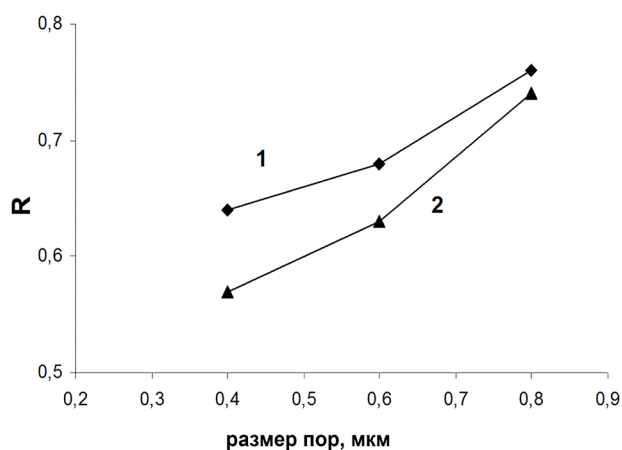


Рис.1. Зависимость светлости концентратов от размера пор фильтров (1 - холостая проба; 2 - 80 мкг/дм³ Вг). Концентрация этония 100 мкг/дм³. Объем пробы 250 см³.

Оптимальным оказался размер пор 0.40-0.60 мкм. Через фильтры с размером пор 0.2 мкм фильтрование растворов было слишком длительным.

Изучено влияние концентрации этония на величину светлости окрашенных концентратов (рис. 2). Из рисунка видно, что оптимальной концентрацией поверхностно-активного вещества является 100 мкг/дм³.

Уравнение градуировочного графика для определения бромидов имеет вид:

$$y = (0.0012 \pm 0.0001)x + (0.005 \pm 0.004);$$

$r^2 = 0.96$; $n = 3$, где y – величина (1-R) окрашенного пятна за вычетом значения холостого опыта; x – концентрация бромид-ионов в мкг/дм³; r – коэффициент корреляции, n – число параллельных опытов. Интервал линейности градуировочного графика 20–80 мкг/дм³. Продолжительность анализа составляет 25 минут.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ-критерию, составляет 10 мкг/дм³ бромидов. Предел определения, рассчитанный по 6σ-критерию, составляет 20 мкг/дм³, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к анализу питьевых вод. Предел обнаружения бромид-ионов методом ионной хроматографии без концентрирования составляет 50-100 мкг/дм³ [10,11], а в фотометрической методике [4] – 40 мкг/дм³ при длительности анализа 40-60 мин.

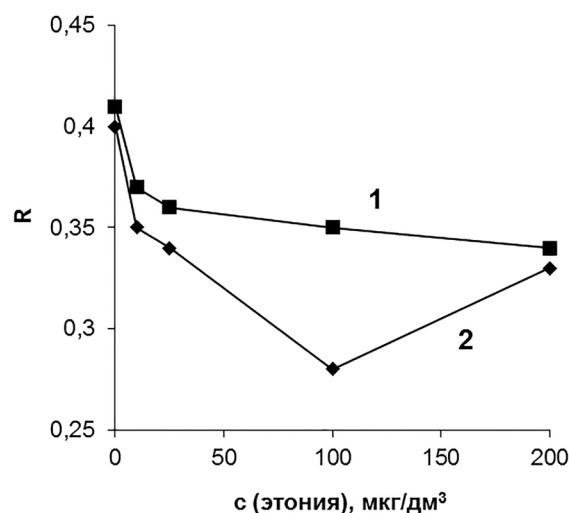


Рис. 2. Зависимость светлости окрашенных пятен от концентрации этония (1 - холостая проба; 2 - 80 мкг/дм³ Вг). Объем фильтруемой пробы 100 см³.

Изучено влияние посторонних ионов на определение 50 мкг/дм³ бромидов с использованием флуоресцеина в предложенной нами модификации. Найдено, что хлорид не мешает определению бромидов до концентрации 500 мг/дм³, тиоцианат-ионы мешают количественно, но в большинстве питьевых вод их содержанием можно пренебречь. Иодиды мешают в равных с бромидом количествах.

Проведен анализ некоторых артезианских и речных вод на содержание бромид-ионов предложенной и стандартной [4] методиками (табл. 1).

Из таблицы видно, что содержание бромид-ионов в проанализированных артезианских водах в большинстве случаев превышало предельно допустимую концентрацию для питьевых вод. В то же время, бромид в речных водах содержался на уровне микроконцентраций, которые стандартным методом не определялись. Предложенная методика является более экспрессной и более чувствительной, чем большинство других известных фотометрических методик.

Таблица 1. Результаты определения бромидов в водах (n = 5, P = 0,95)

Вода	Найдено бромида, мг/дм ³	
	Предложенной методикой RGB-цветометрии	Стандартной методикой [4]
Артезианская 1	1.26 ± 0.11	1.24 ± 0.12
Артезианская 2	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03
Артезианская 3	1.66 ± 0.12	1.63 ± 0.14
Артезианская 4	1.24 ± 0.10	1.27 ± 0.12
Речная (Днепр)	0.023 ± 0.002	< 0.04
Речная (Южный Буг)	0.035 ± 0.003	< 0.04

Заключение

Разработана методика определения бромид-ионов с применением флуоресцеина и измерением светлости окрашенных пятен на фильтрах в качестве аналитического сигнала. Методика является экспрессной и достаточно чувствительной для анализа питьевых вод. Она позволяет контролировать содержание бромидов в водах на уровне и ниже предельно допустимой концентрации.

Литература

1. Nollet L.M.L., De Gelder L.S.P. Handbook of water analysis, 3rd edn. Taylor & Francis: Boca Raton, 2013. 979 p.
2. Tagami K, Uchida S. Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers. *Chemosphere*. 2006, 65(11), 2358–2365.
3. Liu W., Yang H., Li B., Xu S. Determination of Bromine and Iodine Speciation in Drinking Water Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011, 35(1), 69–74.
4. МУК 4.1.2587-10. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение бромид-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом. Методические указания. М., 2010. 22 с.
5. Moldal B., Zyka J. Specific spectrophotometric determination of small amounts of bromide ions in water. *Microchemical Journal*. 1968, 13 (3), 357–361.
6. Oosting M., Reijnders H.F.R. Spectrophotometric determination of bromide in aqueous solutions. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1980, 301, 28–29.
7. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. Наука: Москва, 1980. 248 с.
8. Vasudeva Murthy A.R., Sanjiva Rao B. Oxidation by chloramine-T. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*. 1952, 35 (2), 69–71.
9. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. Безэкстракционное определение катионных ПАВ в водах методом твердофазной спектрофотометрии. *Химия и технология воды*. 1993, 15(2), 113–120.
10. Фомин Г.С. Вода: Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Протектор: Москва, 2000. 849 с.
11. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецкая А.В. Ионхроматографическое определение анионов в водах с использованием центрально- и поверхностно-модифицированных сорбентов. *Химия и технология воды*. 1992, 14(11), 819–825.