

Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном

О. А. Запорожець¹, О. С. Погребняк², М. М. Візір³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, 01033 м. Київ, Україна; e-mail: zaporozh@voliacable.com;

²Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

бульвар. Шевченка, 81, 18031 м. Черкаси, Україна; e-mail: pogrebniak-oleg@ukr.net;

³Науково-дослідний експертно-криміналістичний центр при УМВС України в Черкаській обл., вул. Пастерівська, 104, 18000 м. Черкаси, Україна

Надійшла: 07 липня 2008 / Прийнята до друку: 08 липня 2009

Запропоновано нову методику спектрофотометричного визначення бромат(V)-іонів. Методика базується на реакції бромату і N,N-діетиланіліну в присутності надлишку KBr у середовищі сульфатної кислоти та фотометруванні продукту окиснення при 226,5 нм. Діапазон визначення становить 0,4–50 мг/дм³ ($s_r \leq 0,07$, $n = 10$). Межа виявлення бромату (за 3 σ -критерієм) дорівнює 0,18 мг/дм³. Точність спектрофотометричного методу була перевірена визначенням стандартних добавок бромату в синтетичних зразках. Відносна похибка не перевищувала 10%. Описано вплив на визначення заважаючих іонів. Методика проста у виконанні й експресна.

Zaporozhets O., Pogrebniak O., Vizir N. Spectrophotometric determination of bromate with N,N-diethylaniline – New spectrophotometric method of bromate(V) determination was proposed. The method is based on the measurement of absorbance at 226.5 nm of product of reaction between bromate and N,N-diethylaniline in the presence of KBr in the sulfuric acid media. The range of bromate determination was 0.4–50 mg L⁻¹ ($s_r \leq 0.07$, $n = 10$). The detection limit (blank + 3 σ) for bromate is 0.18 mg L⁻¹ where σ is the standard deviation of blank estimation. The accuracy of the developed spectrophotometric method was examined by the determination of standard addition of bromate in synthetic samples. The relative error did not exceed 10%. The effect of interfering ions on the determination is described. Method is expressive and simple in execution.

Ключові слова: бромат, N,N-діетиланілін, спектрофотометрія

Keywords: bromate, N,N-diethylaniline, spectrophotometry

Бром належить до широко розповсюджених у природі елементів. В об'єктах довкілля, зокрема природній воді, він міститься переважно у формі бромідів лужних і лужноземельних елементів [1]. При знезараженні природної води, наприклад, шляхом озонування і хлорування броміди окиснюються до більш токсичних броматів(V) [2]. Відповідно до директиви ЄС 251/98 вміст броматів у питній воді потребує постійного контролю [3]. Гранично допустима концентрація у питній воді складає, мкг/дм³: бромідів – 200, броматів – 10 [4, 5]. Бромати калію і кальцію використовуються також як харчові добавки (відповідно E924a і E924b) для покращення якості борошна, хліба, рибних продуктів, їх також додають до ячменю, що йде на виготовлення солоду і пива [6–8]. В Україні [9], Росії [6], країнах ЄС та Китаї застосування цих харчових добавок заборонено. Це зумовлено тим, що в експериментах на тваринах доведено

високу канцерогенність калій бромату (викликає рак нирок та щитовидної залози у гризунів). Дані щодо наслідків генетичних змін в організмі людини при вживанні броматів з їжею та питною водою поки що відсутні [10, 11]. Втім вже зараз Міжнародною асоціацією дослідження раку KBrO₃ внесений до групи 2b – хімічні речовини, що, можуть бути, канцерогенними для людини [12]. Вміст KBrO₃ у напівфабрикатах не повинен перевищувати 75 мкг/кг, а у продуктах харчування, що безпосередньо вживаються в їжу, 2–5 мкг/кг [10].

Отже, однією з актуальних задач сучасної аналітичної хімії є розробка чутливих і вибіркових методів контролю вмісту броматів у харчових продуктах, що містять харчові добавки E924a і E924b, стічних водах їх виробництва, а також у водопровідній воді, яку отримують шляхом знезараження (озонування чи хлорування) природних вод з високим вмістом бромідів.

Більшість методів визначення броматів базуються на окисно-відновних реакціях [13–20]. Спектрофотометричний метод визначення броматів в межах $(0,5–5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ґрунтується на фотометруванні при 400 нм продукту окиснення 1,2,3-трис(2-діетиламіноетокси)-бензолу гідрохлориду при рН < 1 [13]. Для визначення бромата запропоновано реакції окиснення антипірину у присутності натрій нітриту в середовищі 18%-ої НСlO₄ та о-арсинілової кислоти [13]. Межа виявлення (МВ) при застосуванні о-арсинілової кислоти становить 0,05 мг/дм³, лінійність градувального графіка зберігається в інтервалі 0,5–50 мг/дм³. Фотометричний метод із використанням о-амінобензойної кислоти в розчині НСl з рН 1–2 придатний для визначення 3–30 мг/дм³ бромату [14]. Втім методи із застосуванням 1,2,3-трис(2-діетиламіноетокси)-бензолу та антипірину характеризуються невисокою чутливістю (МВ > 25 мг/дм³), а методи, що базуються на реакціях окиснення о-арсинілової та о-амінобензойної кислот не знайшли широкого практичного застосування через погану відтворюваність результатів, значний вплив іонної сили розчину, а також низьку вибірковість щодо окисників, відновників тощо.

Більшою чутливістю (0,5–2,5 мг/дм³) та вибірковістю характеризується екстракційно-фотометричний метод, в основі якого лежить реакція окиснення фуксину елементарним бромом, який утворюється при взаємодії бромату з КВr, що входить до складу змішаного реактиву [15]. Суттєвим недоліком цього методу є низька стабільність розчину реагенту та необхідність застосування органічного розчинника – *n*-бутанолу. Проточно-інжекційний метод [16] базується на фотометруванні продукту реакції бромату з 2-(5-бromo-2-піриділазо)-5-діетиланінофенолом. Лінійність градувального графіка зберігається в діапазоні концентрацій бромату 0,18–3,00 мг/дм³, межа виявлення становить 0,15 мг/дм³.

Для визначення броматів запропоновано також низку кінетичних методів. Зокрема в роботі [17] показано принципову можливість визначення 0,01–0,24 мг/дм³ броматів за їхню каталітичну дію у реакції відновлення молібдофосфатної гетерополікислоти сульфосаліцилатною кислотою. Реакція вибіркова щодо інших галогеновмісних оксоаніонів. Процедура аналізу довготривала, оскільки передбачає нагрівання реакційної суміші при 102–103 °С впродовж 3-х годин. Авторами [18] запропоновано методику визначення броматів, що базується на окисненні йодидів у кислому середовищі (рН 3,9). Йод, який при цьому утворюється, знебарвлює розчин трифенілметанового барвника (бріліантового зеленого чи кристалічного фіолетового). МВ дорівнює 7 мкг/дм³, діапазон

лінійності градувального графіка становить 0,014–0,505 мг/дм³. Втім методика є мало вибірковою щодо речовин, які здатні окиснювати I⁻ до I₂. Інший метод [19] базується на знебарвленні розчину метилового оранжевого під дією вільного бромату, який утворюється при додаванні у реакційну суміш надлишку КВr. МВ складає 0,02 мг/дм³. Методику рекомендовано для аналізу природних вод. Поступається їй за чутливістю (0,2 мг/дм³) інший кінетичний метод із застосуванням сульфонафтазорезорцину у присутності натрій хлориду [20]. Отже, кінетичні методики визначення бромату є більш чутливими, але довготривалими, трудомісткими [17, 19, 20] та недостатньо точними [18, 19]. Похибка визначення складає 10–20%.

Отже, проблема розробки простих, експресних і, водночас, чутливих й екологічно безпечних методик визначення броматів у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Метою даної роботи є дослідження реакції взаємодії N,N-діетиланіліну (ДЕА) з калій броматом з метою її застосування для спектрофотометричного визначення броматів.

Матеріали і методи дослідження

Реагенти. Використовували калій бромат, калій бромід та сульфатну кислоту кваліфікації х.ч., хлороформ кваліфікації ч.д.а. і ос.ч. Робочий 0,2 М розчин ДЕА готували розбавленням 3,20 см³ препарату ($t_{\text{кип}} = 217^\circ\text{C}$) до 100,0 см³ 2,3 М розчином Н₂SO₄. Вихідний розчин калій бромату (0,1 М) готували в мірній колбі об'ємом 50,0 см³ розчиненням 0,8350 г КВrO₃ у дистильованій воді. Робочий розчин калій бромату ($c(\text{BrO}_3^-) = 128 \text{ мг/дм}^3$) готували 100-кратним розбавленням дистильованою водою вихідного розчину.

Апаратура. Спектри поглинання та оптичну густину реєстрували спектрофотометром *Helios γv703*. Реакційні суміші перемішували та нагрівали із застосуванням магнітної мішалки *MM-5*. Ідентифікацію продуктів індикаторної реакції здійснювали методом газової хроматографії з мас-спектроскопічним детектуванням (ГХ/МС) на хроматографі *Agilent Technologies 6890* із мас-селективним детектором *5973 N*.

Методика експерименту. Змішували 2,0 см³ 0,2 М розчину ДЕА в 2,3 М сульфатній кислоті, необхідний об'єм робочого розчину КВrO₃ та дистильованої води до загального об'єму 4,0 см³. Суміш нагрівали впродовж 30 хв при 95±5 °С, потім розчини охолоджували та доводили до початкового об'єму у градуйованому мірному циліндрі. Спектри поглинання розчинів реєстрували проти розчину порівняння – 0,1 М розчину ДЕА в 1,15 М водному розчині Н₂SO₄.

Для приготування “змішаного” реактиву до 0,2 М розчину ДЕА в 2,3 М H_2SO_4 додавали калій бромід з таким розрахунком, щоб $c(KBr)$ була 0,02 М. До 2,0 см³ “змішаного” реактиву вводили необхідний об’єм робочого розчину $KBrO_3$ та дистильовану воду, виходячи із загального об’єму розчину 4,0 см³. Суміш нагрівали впродовж 2–3 хв до температури $95 \pm 5^\circ C$. Спектри поглинання розчинів реєстрували через 3–5 хв проти розчину порівняння – 0,1 М водного розчину ДЕА, 0,01 М відносно KBr та 1,15 М відносно H_2SO_4 .

Дослідження впливу тривалості нагрівання на перебіг реакції здійснювали у такий спосіб. Змішували 2,0 см³ 0,2 М розчину ДЕА в 2,3 М сульфатній кислоті, 0,5 см³ робочого розчину $KBrO_3$ та 1,5 см³ дистильованої води (таким чином вміст BrO_3^- в розчині для фотометрування складав 16 мг/дм³). Суміш нагрівали певні проміжки часу. Потім розчини охолоджували та доводили до загального об’єму 4,0 см³. Спектри поглинання розчинів реєстрували через 10 хв після змішування компонентів з кроком 0,5 нм проти розчину порівняння – 0,1 М водного розчину ДЕА 1,15 М відносно H_2SO_4 .

ГХ/МС дослідження проводили у такий спосіб. Змішували калій бромід і калій бромат в еквівалентних кількостях (0,05 і 0,01 моль відповідно), додавали водний розчин ДЕА (0,05 моль) з вмістом 1,15 М сульфатної кислоти, через 20 хв додавали 15 см³ хлороформу, суміш струшували протягом 3 хв, органічний екстракт відокремлювали і пропускали крізь шар безводного натрію сульфату. Випаровували органічний розчинник при температурі не більше $40^\circ C$, 0,1 г сухого екстракту розчиняли в 50 см³ хлороформу (ос. ч.). До аліквоти отриманого хлороформного розчину (0,1 см³) додавали 0,9 см³ хлороформу і вводили у кварцеву капілярну колонку хроматографа HP-5MS діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м. Хроматографування здійснювали за таких умов. Температура інжектора становила $250^\circ C$, інтерфейсу мас-спектрометра (Transfer line) – $280^\circ C$, джерела іонів – $230^\circ C$, квадруполя – $150^\circ C$. Режим іонізації – електронний удар, енергія електронів – 70 еВ. Діапазон мас сканованих іонів 25–400 а.о.м. Режим програмування температури термостата: $100^\circ C$ – 2 хв, потім підйом до $220^\circ C$ зі швидкістю – $12^\circ C/хв$, потім підйом до $300^\circ C$ зі швидкістю – $20^\circ C/хв$, та витримання при цій температурі 5,00 хв. Швидкість газу-носія (гелію) – 1,2 см³/хв. Режим введення проби: $1 \cdot 10^{-6}$ дм³ за допомогою автосамплера з поділом потоку (split) 10:1. Режим реєстрації – SCAN. Для аналізу мас-спектрів використовували програмне забезпечення AMDIS32 (автоматизована система мас-спектральної ідентифікації масхроматограм) із використанням мас-спектральної бази даних NIST.

Для побудови градувального графіку для визначення броматів у відсутності KBr у стаканчики ємністю 10 см³ до 2,0 см³ 0,2 М розчину ДЕА в 2,3 М H_2SO_4 додавали 0,3; 0,6; 1,0; 2,0 см³ $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину калій бромату та 0,3; 0,4 см³ $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину $KBrO_3$ і дистильовану воду до загального об’єму 4,0 см³. Суміші нагрівали впродовж 30 хв при $95 \pm 5^\circ C$, перемішуючи розчини магнітною мішалкою, охолоджували, доводили до початкового об’єму (4,0 см³) у градуйованому мірному циліндрі та вимірювали оптичну густину отриманих розчинів при 226 нм. Як розчин порівняння використовували 0,1 М розчин ДЕА в 1,15 М H_2SO_4 .

Для побудови градувального графіка для визначення броматів у присутності KBr у стаканчики ємністю 10 см³ вводили 2,0 см³ “змішаного” реактиву до якого додавали 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 см³ $1 \cdot 10^{-4}$ М розчину калій бромату та 0,2; 0,3; 0,4 см³ $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину $KBrO_3$ і дистильовану воду до загального об’єму 4,0 см³. Суміші нагрівали впродовж 2–3 хв до температури $95 \pm 5^\circ C$, охолоджували та реєстрували спектри поглинання. Як розчин порівняння використовували 0,1 М ДЕА, що містив 0,01 М KBr та 1,15 М H_2SO_4 .

Для дослідження впливу сторонніх іонів до 2,0 см³ “змішаного” реактиву додавали 0–1,0 см³ розчинів кислот і солей та 1,0 см³ розчину $KBrO_3$ з таким розрахунком, щоб вміст бромату в розчині для фотометрування складав $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (6,4 мг/дм³). Суміші нагрівали впродовж 2–3 хв до температури $95 \pm 5^\circ C$, охолоджували та реєстрували оптичну густину при 226,5 нм проти розчину порівняння – 0,1 М ДЕА, що містив 0,01 М KBr та 1,15 М H_2SO_4 . Заважаючий вплив катіонів усували, пропускаючи 20,0 см³ розчину з рН 5–6 крізь іонообмінну колонку (h = 40 см; S = 0,5 см²; ω = 3–4 см³/хв), заповнену катіонітом КУ-2-8 (ГОСТ 20298-75) у H^+ -формі. Коефіцієнти селективності (K_C) розраховували за формулою:

$$K_C = \frac{c(X)}{c(BrO_3^-)}$$

де $c(BrO_3^-)$ – молярна концентрація бромат-іонів у розчині; $c(X)$ – молярна концентрація стороннього іону в розчині, при якій похибка $\leq 5\%$.

Встановлення дози хлорування води проводили згідно [21], яким керуються на КП “Черкасиводоканал”. Контроль вільного залишкового хлору вели титруванням метиловим оранжевим (ГОСТ 18190–72).

Результати та їхнє обговорення

Реакція окиснення ДЕА броматом відбувається у кислому середовищі при підвищеній температурі. До-

слідження показали, що оптимальною є концентрація сульфатної кислоти 1,0–1,2 моль/дм³. З рис. 1 а видно, що за цих умов поглинання продуктів реакції при 226 та 270 нм зростає із збільшенням часу нагрівання суміші і рівновага встановлюється впродовж 25–30 хв нагрівання (рис. 2. крива 1). За оптимальних умов реакції (с(ДЕА) = 0,1 М; с(H₂SO₄) = 1,15 М; Т = 95±5°С) поглинання розчину ДЕА при 226 нм зростає пропорційно збільшенню концентрації BrO₃⁻ у розчині, що може бути покладено в основу його кількісного спектрофотометричного визначення. Рівняння градіювального графіка має вигляд:

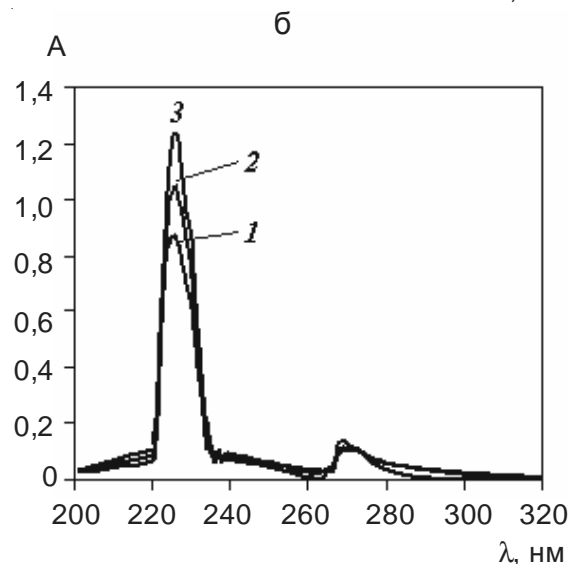
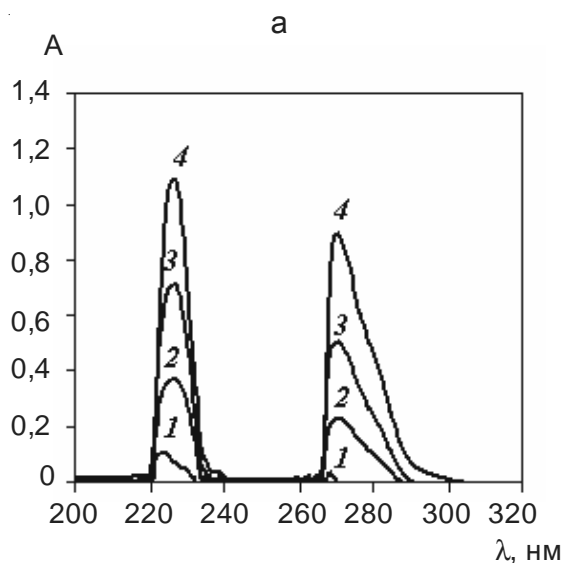


Рис. 1. Вплив тривалості нагрівання суміші ДЕА з KBrO₃ у відсутності (а) та у присутності KBr (б) на швидкість перетворення ДЕА.

с(KBrO₃) = 16 мг/дм³; с(KBr) = 0,01 М; с(H₂SO₄) = 1,15 М; тривалість нагрівання при Т = 95±5°С, хв: 0(1); 0,5(2); 2(3б); 5(2а); 15(3а); 30(4).

$$A_{226} = - (0,057 \pm 0,010) + (0,040 \pm 0,001) \cdot c(\text{мг/дм}^3). \quad (R^2 = 0,998, n = 6).$$

Межа виявлення, розрахована за 3s-критерієм, становить 0,75 мг/дм³. Лінійність градіювального графіка зберігається в інтервалі 4–60 мкг бромату в пробі.

Для збільшення чутливості було застосовано прийом ампліфікаційної реакції [22]. В даному випадку цей принцип реалізували, проводячи окиснення ДЕА в присутності надлишку KBr (рис. 1 б). За таких умов окиснення ДЕА відбувається значно швидше (рис. 2. крива 2): рівновага встановлюється при 95±5°С впродовж 2–3 хв. Це, очевидно, обумовлено збільшенням концентрації окисника у розчині, оскільки з однієї молекули KBrO₃ утворюється 3 молекули Br₂:

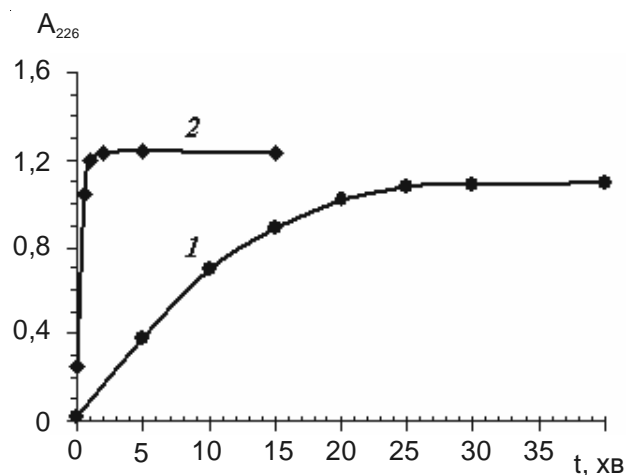
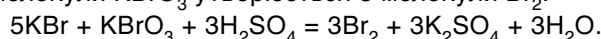
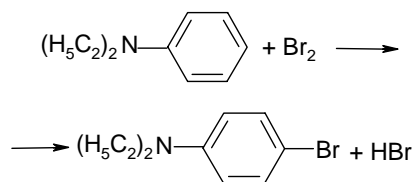


Рис. 2. Залежність світлопоглинання продуктів взаємодії розчину ДЕА з KBrO₃ від тривалості нагрівання за відсутності (1) та у присутності (2) 0,01 моль/дм³ KBr. с(BrO₃⁻) = 16 мг/дм³; с(ДЕА) = 0,1 моль/дм³; с(H₂SO₄) = 1,15 моль/дм³; Т = 95±5°С.

Для ідентифікації продукту окиснення ДЕА було застосовано метод ГХ/МС. З рис. 3 видно, що одним з основних продуктів є речовина з часом утримання RT = 8,965 хв, що з ймовірністю 97% відповідає сполуці 4-бром-N,N-діетиланілін. Отже, в кислому середовищі реакцію взаємодії ДЕА з KBrO₃ у присутності KBr можна представити такою схемою:



За наявності в реакційній суміші KBr збільшиться значення оптичної густини при тій же концент-

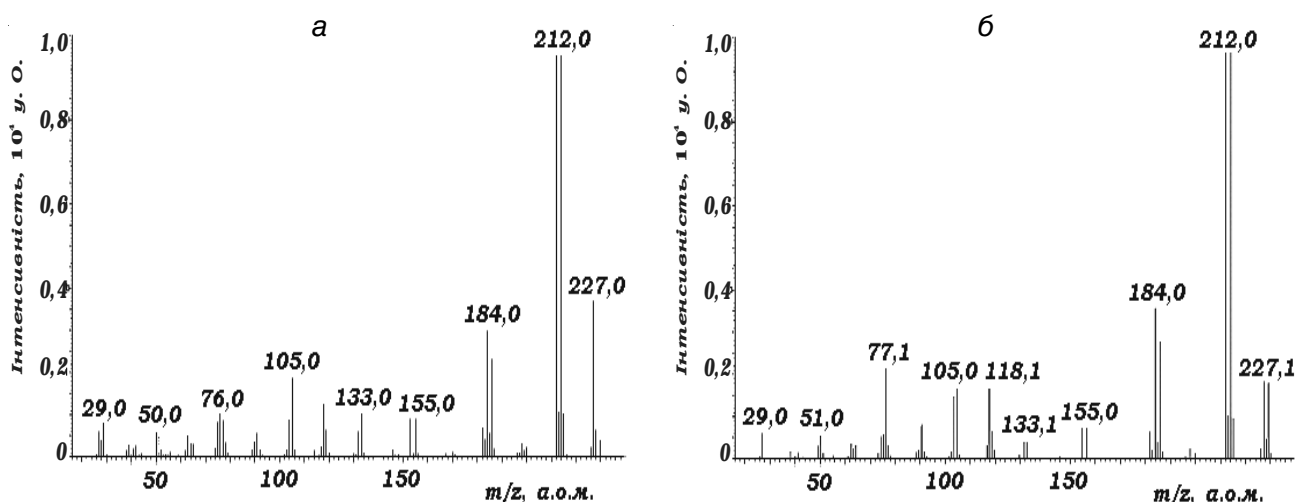


Рис. 3. Мас-спектри електронного удару 4-бром-N,N-діетиланіліну з бази даних NIST (а) та отриманого в результаті досліджень (б).

рації BrO_3^- (рис. 4), завдяки чому підвищується чутливість методики. З метою вибору оптимальної довжини хвилі були побудовані градувальні графіки в діапазоні 226–228 нм з кроком 0,5 нм та розраховані коефіцієнти кореляції й межа виявлення (за 3s-критерієм). Найкращі результати ($R^2 = 0,997$; $n = 7$) було отримано при детектуванні аналітичного сигналу при

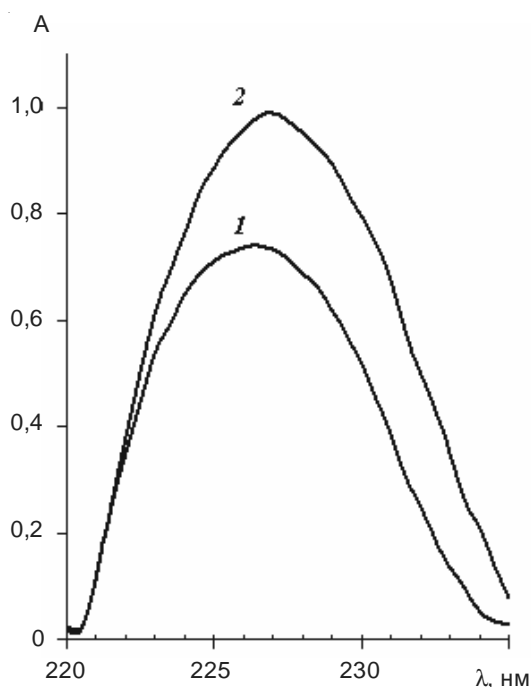


Рис. 4. Спектри поглинання продуктів взаємодії розчину ДЕА з броматом за відсутності (1) та у присутності 0,01 моль/дм³ KBr (2).

$c(\text{ДЕА}) = 0,1$ моль/дм³; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,15$ моль/дм³; $c(\text{BrO}_3^-) = 19,2$ мг/дм³; тривалість нагрівання при $T = 95 \pm 5^\circ\text{C}$, хв: 30(1) та 3(2).

226,5 нм. В цьому випадку рівняння градувального графіка має вигляд:

$$A_{226,5} = 0,006 \pm 0,016 + (0,053 \pm 0,001) \cdot c(\text{мг/дм}^3).$$

МВ становить 0,91 мг/дм³ ($l = 1,0$ см) і 0,18 мг/дм³ ($l = 5,0$ см). Лінійність градувального графіка зберігається відповідно в інтервалі 2–50 та 0,4–12,5 мкг бромату в пробі (2,0 см³).

Для перевірки правильності розробленої методики було проаналізовано розчини з вмістом KBrO_3 5,0 та 15,0 мг/дм³. Аліквотну частину (2,0 см³) обробляли так, як при побудові градувальних графіків за відсутності (методика I) та у присутності KBr (методика II). Вміст бромату розраховували за рівняннями відповідних градувальних графіків. Результати визначення броматів наведено в табл. 1. Видно, що методики характеризується задовільними правильністю та відтворюваністю. Більш точніші та стабільніші результати отримано при застосуванні методики II.

Результати дослідження впливу сторонніх іонів при визначенні бромату наведено у табл. 2. Видно, що за допомогою іонообмінника можна позбутися впливу таких іонів як Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Fe^{3+} . При цьому коефіцієнт селективності збільшується в ≥ 400 разів, але дана операція збільшує час елементовизначення на 7–8 хв. В цілому ж слід відзначити менш значний вплив сторонніх іонів при визначенні бромату за методикою II.

Відомо [8–9], що при хлоруванні води броміди окиснюються до броматів. З метою підтвердження факту утворення броматів при хлоруванні в проби дистильованої води додавали калій бромід 0; 100 та 200 мкг/дм³ у перерахунку на бромід-іон. Проводили хлорування відповідно до рекомендацій [21] і визначали кількість залишкового хлору у воді (ГОСТ 18190–72), яка повинна була становити 0,3–0,5 мг/дм³ [21].

Таблиця 1. Результати визначення бромату в розчинах методом "введено-знайдено" ($P = 0,95; n = 10$).

№	Введено BrO_3^- , мг/дм ³	Методика I		Методика II	
		Знайдено BrO_3^- , мг/дм ³	s_r	Знайдено BrO_3^- , мг/дм ³	s_r
1	5,0	4,8 ± 0,9	0,12	5,0 ± 0,5	0,07
2	15,0	14,8 ± 0,8	0,11	15,0 ± 0,4	0,05

Таблиця 2. Вплив сторонніх речовин при визначенні бромату N,N-діетиланіліном ($c(\text{BrO}_3^-) = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³)

№	Сполука, або іон	K_c	
		за відсутності KBr	у присутності KBr
1	H_3PO_4	$8,53 \cdot 10^3$	$12,8 \cdot 10^3$
2	NH_4^+	$4,28 \cdot 10^3$	$5,12 \cdot 10^3$
3	Zn^{2+}	430 ($1 \cdot 10^4$)*	430 ($1 \cdot 10^4$)*
4	Cl^-	210	256
5	Cu^{2+}	$4,3 (1 \cdot 10^4)^*$	$4,3 (1 \cdot 10^4)^*$
6	Br^-	1,7	85
7	Pb^{2+}	$2,5 (1 \cdot 10^3)^*$	$2,5 (1 \cdot 10^3)^*$
8	ClO_3^-	1,07	4,3
9	NO_3^-	0,85	0,85
10	Fe^{3+}	$0,43 (2 \cdot 10^3)^*$	$0,85 (2 \cdot 10^3)^*$
11	IO_3^-	0,02	0,15
12	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,01	0,08

Примітка: * – після відокремлення на іонообміннику.

При цьому доза хлору склала 0,9; 1,0 та 1,1 мг/дм³ відповідно. Встановлено, що при концентраціях ≤ 200 мкг/дм³ Br^- тільки $\approx 5\%$ його окиснюється до бромату. Отже, при хлоруванні води з вмістом бромиду на рівні його ГДК у воді утворюється ≤ 10 мкг/дм³ бромату. Оскільки ГДК $\text{BrO}_3^- = 10$ мкг/дм³ недоцільно здійснювати контроль броматів в хлорованій питній

воді. Проте, якщо концентрація бромату виявиться близькою до його ГДК, то є потреба в періодичному інспектуванні цієї речовини.

Апробацію методики проводили при визначенні добавок бромату у воді р. Дніпро, відібраній у районі водозабору м. Черкаси (с. Дахнівка), а також водопровідній та дистильованій воді. Пробу природної води відбирали 05.06.2008 р. згідно ГОСТу 24481–80. Перед аналізом до кожної проби води додавали калій бромат з таким розрахунком, щоб вміст BrO_3^- склав 6,4 мг/дм³ (за таких умов вмістом бромат-іонів в природній воді можна було знехтувати).

Добавки бромату визначали таким способом. Аліквотну частину проби води (20 см³) пропускали крізь іонообмінну колонку, перші 5 см³ елюату відкидали. До аліквотної частини елюату (2,0 см³) додавали 2,0 см³ "змішаного" реактиву. Суміші нагрівали впродовж 2–3 хв при $95 \pm 5^\circ\text{C}$, охолоджували та реєстрували оптичну густину при 226,5 нм проти розчину порівняння, отриманого шляхом двократного розбавлення дистильованою водою "змішаного" реактиву. Вміст бромату визначали за рівнянням градуального графіка, побудованого із застосуванням "змішаного" реактиву як вказано вище.

Результати аналізу наведено у табл. 3, з яких можна зробити висновок про можливість використання запропонованої методики для визначення броматів у водах різних категорій з задовільною точністю.

Видно, що у річковій воді концентрація бромату із часом зменшується швидше ніж у водопровідній,

Таблиця 3. Результати визначення добавок бромату у воді методом "введено-знайдено". ($P = 95; n = 5$)

№	Вода	$c(\text{BrO}_3^-)$, мг/дм ³		
		Введено	Знайдено ($x \pm \Delta x$)	
			через 2 години	через 20 годин
1	Дистильована	6,4	$6,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$
2	Водопровідна (м. Черкаси)	6,4	$5,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$
3	Природна (р. Дніпро)	6,4	$4,8 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,5$

Таблиця 4. Порівняння відомих спектрофотометричних (СФ), кінетичних (К), екстракційно-фотометричного (Е СФ) та проточно-інжекторного з фотометричною індикацією (ПІА Ф) методів визначення броматів із розробленою методикою

№	Метод	Індикаторна система (органічний розчинник)	Чутливість, мкг/см ³	Діапазон лінійності ГГ, мкг/см ³	Точність, %	Іони, що заважають	Час елементовизначення, хв	Кількість операцій	Література
1	К	Бріліантовий зелений; кристалічний фіолетовий	0,007	0,014–0,5	10	ClO ₃ ⁻ ; ClO ₂ ⁻ ; IO ₃ ⁻ ; IO ₄ ⁻ ; Cr ₂ O ₇ ²⁻ ; I ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; H ₂ O ₂ ; MnO ₄ ⁻ ; S ₂ O ₈ ²⁻ ; Fe ³⁺ ; Cu ²⁺ ; VO ₄ ³⁻ ; Au ³⁺ ; Pt ³⁺ ; Ce ⁴⁺ ; [Fe(CN) ₆] ³⁻	10	7	[18]
2	К	Метилевий оранжевий	0,013	0,013–0,40	11–13	—	60	11	[19]
3	К	Сульфонафтазолрезорцин + NaCl	0,2	0,3–4,8	5–10	I ⁻ ; WO ₄ ²⁻ ; MoO ₄ ²⁻ ; NO ₂ ⁻ ; 10-кратний надлишок ВГ та лужноземельних елементів	40	9–10	[20]
4	К	фосфоромолібденова кислота + H ₂ SO ₄ + сульфосаліцилова к-та	0,01	0,01–0,24	—	—	> 180	10	[17]
5	Е СФ	Фуксин (н-бутанол)	0,5	0,5–2,5	—	ClO ₃ ⁻ ; IO ₃ ^{-*}	10	6	[15]
6	СФ	солянокислий 1,2,3-трис(2-диетиламіноетокси)-бензол	60	64–640	—	NO ₂ ^{-*}	5–10	5	[13]
7	СФ	антипирин, HClO ₄ , NaNO ₂	20	25–140	2	As ³⁺ ; Ce ⁴⁺ ; Fe ³⁺ ; Cr ₂ O ₇ ²⁻ ; CrO ₄ ²⁻ ; Cl ⁻ ; NO ₂ ^{-*}	5–10	7	[14]
8	ПІА Ф	2-(5-бromo-2-піділазо)-5-діетіланофенол	0,15	0,18–3,00	0,8	—	45 проб за годину	5	[16]
9	СФ	DEA + KBr + H ₂ SO ₄	0,91 (0,18)**	2–50 (0,4–12,5)**	2–10	ClO ₃ ⁻ ; IO ₃ ⁻ ; Cr ₂ O ₇ ²⁻ ; NO ₃ ⁻ .	7–10	5	Розроблена

Примітки: ГГ – градувальний графік; “–” – не вказано; * – не заважають визначенню; ** – при застосуванні кювети 5,0 см.

що, очевидно, обумовлено його відновленням природними розчиненими органічними речовинами. У дистильованій воді бромат більш стійкий, але його вміст з часом теж поступово зменшується. На цей факт також вказує те, що титровані розчини $KBrO_3$ зберігають в темному посуді не більше місяця [23–24].

В табл. 4 наведено порівняння відомих методик із розробленою. Видно, що найбільш чутливими є кінетичні методи визначення броматів. Втім вони недостатньо точні, трудомісткі та здебільшого довготривалі. Екстракційно-фотометрична методика із застосуванням фуксину є екологічно небезпечною, оскільки в ній застосовується бутанол. Запропонована в даній роботі методика при співмірній точності і вибірковості порівняно із кращими фотометричними і кінетичними методиками відповідно, відрізняється простотою виконання, екобезпечністю, експресністю (час одного елементовизначення не перевищує 10 хв), а за чутливістю перевершує інші фотометричні та екстракційно-фотометричну методики. Апробація методики на водах різних категорій показала доцільність її використання для визначення $\geq 0,2$ мг/дм³ броматів у стічних водах підприємств, на яких виробляються або застосовуються бромати, а також для контролю концентрації стандартних розчинів броматів.

Література

1. Пурреза Н., Растегарзадех С. Каталитическое спектрофотометрическое определение бромид-ионов на основе реакции дифенилкарбазид-хром(VI)-иодат // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56. № 8. – С. 812.
2. Fawell J., Walker M. Approaches to determining regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate // Toxicology. – 2006. – 221. – P. 149–153.
3. Cavalli S., Polesello S., Valsecchi S. Chloride interference in the determination of bromate in drinking water by reagent free ion chromatography with mass spectrometry detection // J. Chromatogr. A. – 2005. – 1085, № 1. – P. 42–46.
4. Hijnen W.A. M., Voogt R., Veenendaal H. R., Van Der Jagt H., Van Der Kooij D. Bromate reduction by denitrifying bacteria // Appl. Environ. Microbiol. – 1995. – 61. – № 1. – P. 239–244.
5. 98/83/EC: EU Council Directive of 3 November 1998 on the quality of water intended for the human consumption // Official Journal of the European Communities. – 1998. – L330. – P. 32–54.
6. Лебедева С.Н., Битуева Е.Б. Пищевые и биологически активные добавки. – Улан-Удэ: Изд. ВСГТУ, 2004. – С. 29–30.
7. Standards Committee Second Report on Bread and Flour, FSC/REP/61 HMSO Ministry of Health and Welfare. – Japan, 1979.
8. Code of Federal Regulations. T. 21 – v. 3. – CITE: 21CFR172.730.
9. Постанова Кабінету Міністрів України від 4 січня 1999 р. № 12.
10. Kurokawa Y., Maekawa A., Takahashi M., Hayashi Y. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – a new renal carcinogen // Environ. Health Persp. – 1990. – 87. – P. 309–335.
11. DeAngelo A. et al. Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F1 mice and F344/N rats // Toxicol. Pathol. – 1998. – 26, № 5. – P. 587–594.
12. WHO (2003) Bromate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/78).
13. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – С. 259–260.
14. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. М.: Наука, 1980. – С. 110–111.
15. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – С. 91–93.
16. van Staden J.F., Mulaudzi L.V., Stefan R.I. Spectrophotometric determination of bromate by sequential injection analysis // Talanta. – 2004. – 64, № 5. – P. 1196–1202.
17. Судаков Ф.П., Скворцова А.Е. Фотометрическое определение бромата // Журн. аналит. химии. – 1966. – 21, № 4. – С. 498.
18. Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С. и др. Трифенил-метановые красители как аналитические реагенты для спектрофотометрического определения микроколичеств некоторых ионов // Журн. аналит. химии. – 1969. – 24, № 2. – С. 244–246.
19. Тамарченко Л.М., Торопова В.Ф. Фотометрическое определение бромидов // Журн. аналит. химии. – 1968. – 23, № 7. – С. 1028–1031.
20. Гладилевич Д.Б. Спектрофотометрическое определение бромат- и йодат-ионов при совместном присутствии с применением сульфонафтол-азорезорцина // Журн. аналит. химии. – 1993. – 48, № 9. – С. 1520–1524.
21. Чистяков Г.К. Основы санитарного физико-химического анализа и методики хлорирования воды. – М.: Медгиз, 1953. – С. 216–217.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
23. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – С. 257.
24. Приказ Министерства Здравоохранения СССР № 96 от 03.04.91 г. О контроле качества лекарственных средств, изготовляемых в аптеках.