

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЗНА ЮЛІЯ ІГОРІВНА


УДК 543.3:[546.145+546.141+546.151+546.155]

ДИСЕРТАЦІЯ


**КОНТРОЛЬ І МОНІТОРИНГ БРОМ- ТА ЙОДВМІСНИХ АНІОНІВ У
ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ**

21.06.01– екологічна безпека
хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Ю.І. Мазна

Науковий керівник: Зуй Олег Вікторович, доктор хімічних наук, старший
науковий співробітник

*Ідентичність примірників засвідують
Вчений секретар спеціалізованої вченої ради*
Київ 2020
D 26 183.01


АНОТАЦІЯ

Мазна Ю.І. Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 "Екологічна безпека". – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, 2020.

Дисертація присвячена розробці нових та оцінці існуючих методів контролю і моніторингу вод на вміст бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів у водах різних типів. Ці компоненти є біологічно активними, а частина з них (бромід, бромат, йодат) – токсичними для людини у певних кількостях. В роботі детально проаналізовано хіміко-токсикологічні властивості вказаних аніонів, а також існуючі методики визначення в плані їх придатності для масових аналізів і скринінгу великих масивів проб. З-поміж багатьох спектрофотометричних, хроматографічних, електрохімічних, кінетичних, флуориметричних, хемілюмінесцентних методик обрано такі, які якнайкраще (за межею виявлення, селективністю, експресністю) підходять для визначення того чи іншого аніону в підземних, поверхневих чи питних водах.

В дисертації наведено та детально проаналізовано наведені у світовій літературі дані по моніторингу природних вод різних країн на наявність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів і показано, що моніторинг природних і питних вод України на вказані аніони досі не проводився.

В результаті систематичного дослідження для визначення бромідів та броматів розроблено фотометричні методики із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття, які далі оцінено на вплив заважаючих домішок, правильність, відтворюваність результатів та можливість детектувати мікрокількості аналітів. Бромати визначали із застосуванням реагенту фуксину основного, знизивши межу виявлення існуючого фотометричного методу в 2 рази, броміди рекомендовано визначати з залученням реагенту фенолового червоного, що виявився найбільш вибіркоким з відомих

фотометричних реагентів, і має межу виявлення 5 мкг/дм³, яка є порівнянною з межею виявлення найбільш чутливих хемілюмінесцентних методів. Визначено особливості аналізу бромід-іонів у водах різного походження та подано рекомендації по обранню методики контролю залежно від типу води, яка підлягає аналізу, та від наявності певного обладнання. Наведено реально знайдені концентрації бромідів та броматів у підземних, поверхневих, питних, бутильованих, незаражених озоном водах. Вперше з'ясовано, що сполуки урану, які містяться в деяких підземних водах України у розчинному вигляді, справляють значний заважаючий вплив на визначення бромід-іонів, імовірно, завдяки комплексоутворенню з барвником. Тому були поставлені досліди по видаленню цього заважаючого компонента з аналізованої води і розроблена методика попередньої пробопідготовки, яка полягає у підкисленні проби води до рН 3,0, переведенні аніонного комплексу урану в катіонну форму, що дає далі можливість відділити заважаючий компонент на сильнокислотному катіоніті, залишаючи аналіт (бромід-іони) у розчині без зміни його концентрації.

Підвищена увага до контролю бромід-іонів зумовлена тим, що, по-перше, досі не існувало дешевих екобезпечних методів моніторингу цих іонів у довкіллі, і, по-друге, тією обставиною, що при підготовці питної води легше відбракувати води з підвищеним вмістом бромиду перед озонуванням, що запобігає отриманню питної води з токсичними броматами.

Вперше знайдено умови визначення бромід-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів флуоресцеїну, фуксину основного та фенолового червоного, бромат-іонів – вимірюванням зміни забарвлення концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною поверхнево-активною речовиною. Встановлено, що застосування фенолового червоного та іонних асоціатів фуксину для контролю відповідно бромідів і броматів у водах дає можливість усунути вплив таких сторонніх компонентів, як хлориди, хлорати, йодати, хлораміни, які заважають визначенню броматів та бромідів

іншими методами.

Випробувано найбільш поширені методи контролю йодидів та йодатів з метою виявлення та рекомендації найбільш придатних з них для моніторингу вод. Встановлено, що при скринінгу великих масивів проб на вказані компоненти завдяки експресності та селективності переваги мають хемілюмінесцентні методи, які базуються на детектуванні світіння люмінолу.

Вперше проведено моніторинг підземних та бутильованих вод на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та обраними відомими методами. В результаті аналізів відзначена стабільність хімічного складу артезіанських вод м. Києва одного і того ж горизонту. З іншого боку, відзначено, що в бюветах, які живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів змінювалася в 3 – 4 рази. Зроблено висновок про те, що для вод, які містять підвищені концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів. Для консервування та дезінфекції таких вод запропоновано проводити обробку вуглекислим газом.

Із застосуванням нових розроблених методик визначення BrO_3^- і Br^- , а також обраних відомих методик контролю I^- та IO_3^- , проведено моніторинг підземних та питних бутильованих вод м. Києва на вміст Br^- , BrO_3^- , I^- та IO_3^- іонів.

Підтверджено, що дезінфекція озоном вихідної води, яка містить підвищені концентрації бромідів та йодидів, призводить до утворення броматів та йодатів – аніонів, які можуть проявляти канцерогенну дію на організми.

Отримані результати дають можливість регулювати параметри підготовки питної води з метою мінімізації утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції.

Розроблено Державні стандарти України ДСТУ 8929:2019 «Якість води. Методика визначення масової концентрації бромід-іонів рефлектометричним методом» та ДСТУ 8930:2019 «Якість води. Методика визначення масової

концентрації йодид-іонів хемілюмінесцентним методом», які схвалено технічним комітетом ТК – 147 та затверджено наказом ДП «УкрНДНЦ» № 352 від 13.11.2019 р.

У дисертаційній роботі вирішене важливе завдання екологічної безпеки – запропоновано прості, надійні і високочутливі методики контролю бромід-, бромат- і йодид-, йодат-іонів, які забезпечують їх застосування в аналітичних лабораторіях завдяки поєднанню концентрування з твердофазним фотометричним або хемілюмінесцентним визначенням, що дозволяє проводити скринінг вказаних компонентів на рівні ГДК і нижче. Це дозволяє ефективно використовувати запропоновані методики не тільки при моніторингу вод, але й при виборі технологій знезараження вод з підвищеним вмістом вказаних галогенвмісних аніонів.

На основі аналізу літератури встановлено, що для детектування бромідів і броматів прості і високочутливі методи, придатні для контролю великих масивів проб, відсутні, а відомі високочутливі методики визначення йодидів і йодатів у водах з використанням газової екстракції галогену та хемілюмінесцентного детектування мають обмежене застосування через відсутність відповідних нормативних документів.

Вперше запропоновано просту і високочутливу методику визначення бромат-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні у вигляді іонного асоціату фуксину з аніонною ПАР на мембранному фільтрі з подальшим твердофазним спектрофотометричним детектуванням. Таке поєднання концентрування з твердофазною спектрофотометрією значно скорочує тривалість визначення і при цьому дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні концентрацій, нижчих ГДК.

З метою підвищення чутливості аналізу запропоновано просту, надійну і найчутливішу з фотометричних методику визначення бромід-іонів у водах з феноловим червоним, яка ґрунтується на бромованні реагенту з утворенням бромфенолового синього, концентруванні продукту на паперових фільтрах з подальшим твердофазно-спектрофотометричним визначенням.

Розроблено тест-методику для експрес-оцінки вмісту бромід-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні з використанням паперових фільтрів, імпрегнованих розчинами нітрату срібла та хлориду калію, що дозволяє оперативно, надійно та селективно оцінити вміст бромід-іонів при виборі безпечної технології підготовки води для питних цілей.

Розроблені твердофазно-спектрофотометричні та адаптовані хемілюмінесцентні методики визначення галогенід- та галогенат-іонів можуть бути використані в лабораторіях контролю якості води, їх чутливість та простота виконання дозволили провести моніторинг великого масиву артезіанських вод, фасованих вод різних виробників, природних вод Київської, Дніпропетровської, Херсонської, Одеської та Закарпатської областей на вміст бромід- і бромат-іонів, а також йодид- і йодат-іонів. На основі виконаних досліджень розроблено Державні стандарти України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019, які схвалено технічним комітетом ТК – 147 та затверджено ДП УкрНДНЦ.

Показано, що особливої уваги при виборі джерел питного водопостачання, а також технологій знезараження води потребують води з підвищеним вмістом бромідів та йодидів, які не повинні підлягати озонуванню з метою їх дезінфекції, а вчасний контроль якості розробленими методиками дозволить визначати перспективні напрямки вдосконалення технологічних прийомів для поліпшення якості питної води.

Ключові слова: броміди, бромати, йодиди, йодати, моніторинг, контроль, спектроскопія дифузного відбиття, хемілюмінесценція, поверхневі води, підземні води, питна вода.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Мазная Ю.И.** Определение бромат-ионов в водах спектроскопией диффузного отражения / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, Т.А. Васильчук, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 4. – С.322 – 332. DOI: 10.3103/S1063455X14040043 (Scopus).

2. Зуй О.В. Определение бромид-ионов в водах методом RGB-цветометрии с применением флуоресцеина / О.В. Зуй, **Ю.И. Мазная** // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 121 – 124. DOI: 10.17721/mosa.2014.121 – 124 (Scopus).

3. **Мазная Ю.И.** Применение фуксина основного для определения бромид-ионов в водах методом отражательной цветометрии / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 2. – С.183 – 190. DOI: 10.3103/S1063455X16020077 (Scopus).

4. Гончарук В.В. Определение массовой концентрации бромид-, йодид- и нитрат-ионов в воде / В.В. Гончарук, **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, М.В. Милюкин, А.В. Терлецкая // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 1. – С.103 – 115. DOI: 10.3103/S1063455X18010095 (Web of Science).

5. **Мазная Ю.И.** Мониторинг питьевых вод на содержание бромид-, йодид-, бромат- и йодат-ионов / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 6. – С.698 – 709. DOI: 10.3103/S1063455X18060115 (Web of Science).

6. Спосіб визначення бромід-іонів у водному середовищі методом спектроскопії дифузного відбиття: пат. 114455 Україна / Гончарук В.В., Зуй О.В., **Мазна Ю.І.**; №а201602672; заявл. 17.03.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Мазна Ю.І.** Проблеми визначення мікрокількостей бромат-іонів у водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй, Т.О. Васильчук // Збірник праць наукової

конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 28 – 29 листопада 2013 р.). – К.: ІКХХВ НАН України, 2013. – С. 51 – 53.

8. Зуй О.В. Визначення бромід-іонів у водах вимірюванням дифузного відбиття забарвлених концентратів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2014» (Київ, 9 – 12 червня 2014 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2014. – С. 56.

9. **Мазна Ю.І.** Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів методом RGB-кольорометрії / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20 – 22 травня 2015 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2015. – С. 127.

10. Зуй О.В. Контроль питних вод на вміст броматів та бромідів у світлі вимог нових нормативних документів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕТЕВК–2015» (Україна, м. Іллічівськ, 8 – 12 червня 2015 р.). – К.: ДП «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут міського господарства», 2015. – С. 54 – 57.

11. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів у морській воді, опрісненій методом фракційної кристалізації / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2015» (Київ, 7 – 9 жовтня 2015 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2015. – С. 111.

12. **Maznaya Yulia.** Seawater desalination with special attention to bromide removal / **Yulia Maznaya**, Oleg Zuy // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Національний університет харчових технологій Міністерства освіти і науки України, 18 – 19 листопада 2015 р.). – К.: НУХТ, 2015. – С. 14 – 15.

13. Зуй О.В. Контроль рівня бромідів у природних водах як ключ до вирішення проблеми утворення токсичних броматів при водопідготовці /

О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет Міністерства освіти і науки України, 21 квітня 2016 р.). – К.: НАУ, 2016. – С. 145.

14. **Мазна Ю.І.** Шляхи покращення фотометричних методик визначення бромід-іонів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Сімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 18 – 20 травня 2016 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2016. – С. 88.

15. **Мазна Ю.І.** Рефлектометричне визначення бромід-іонів у водах з використанням реагенту фенолового червоного / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2016» (Київ, 18 – 22 жовтня 2016 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2016. – С. 23.

16. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття з використанням спеціального індикаторного паперу для перевірки безпечності питних вод / **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет Міністерства освіти і науки України, 20 квітня 2017 р.). – К.: НАУ, 2017. – С. 190.

17. **Мазна Ю.І.** Фотометричне визначення бромід-іонів в уранвмісних водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Вісімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17 – 19 травня 2017 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2017. – С. 23.

18. **Мазна Ю.І.** Іонохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017» (Київ, 18 – 21 жовтня 2017 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2017. – С. 97.

19. **Мазна Ю.І.** Особливості визначення бромід-іонів у водах різних типів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry “Modern Trends 2018” (Київ, 17 – 20 жовтня 2018 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2018. – С. 14.

SUMMARY

Mazna Yu.I. Control and monitoring of bromine and iodine containing anions in environmental water objects. – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for obtaining an Academic Degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 21.06.01 "Ecological safety". – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of new and evaluation of existing procedures of control and monitoring of water for the content of bromide, iodide, bromate and iodate ions in various types of waters. These components are biologically active, and some of them (bromide, bromate, iodate) are toxic to humans in certain quantities. In this work, the chemical and toxicological properties of the indicated anions are analyzed in detail, as well as existing procedures of determination in terms of their suitability for mass analyzes and screening of large samples of samples.

Among the many spectrophotometric, chromatographic, electrochemical, kinetic, fluorometric, chemiluminescent methods, those that are best suited (by detection limit, selectivity, rapidity) to determine anion in a ground, surface or drinking water were selected. The dissertation presents and details the data presented in the world literature on monitoring of natural waters of different countries for the presence of bromide, iodide, bromate and iodate ions, and it was shown that monitoring of natural and drinking waters of Ukraine on the indicated anions has not been carried out yet.

As a result of systematic research for the determination of bromides and bromates, photometric techniques using diffuse reflection spectroscopy are developed, which are further evaluated for interfering impurities, correctness, reproducibility of the results and the ability to detect the microquantities of analytes.

Bromate was determined using a Basic Fuchsin reagent, having improved the detection limit of the existing photometric method two times, it was also recommended to determine bromide with the use of a Phenol Red reagent, which turned out to be the most selective of known photometric reagents, and has a

detection limit of $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, which is comparable to the limit of detection of the most sensitive chemiluminescent methods.

The peculiarities of the analysis of bromide ions in waters of various origin are determined, and recommendations are given for selecting the control method depending on the type of water to be analyzed and the availability of certain equipment. The concentrations of bromides and bromates found in the ground, surface, drinking, bottled disinfected with ozone waters are actually found. It was first discovered that compounds of uranium, which are present in some groundwaters of Ukraine in a soluble form, have a significant interfering effect on the determination of bromide ions, probably due to complexation with the dye. Therefore, experiments were carried out to remove this interfering component from the analyzed water and a method was developed of sample pretreatment, which consists in acidification of a sample of water to pH 3.0, in order to transfer the anionic complex of uranium to the cationic complex, which further allows the separation of the interfering component on the strongly acidic cation-exchange resin, leaving an analyte (bromide ions) in a solution without changing its concentration.

The special attention to the control of bromide ions is due to the fact that, firstly, till now there were no cheap environmentally friendly methods of monitoring these ions in the environment, and, secondly, due to the fact that it is easier to reject water with higher bromide content before ozonation, than afterwards to treat the obtained drinking water from microquantities of bromates formed in it.

The possibility of determining bromide ions was first demonstrated by recording the diffuse reflection of a thin layer of colored concentrates by using the preconcentration of brominated organic reagents such as Fluorescein, Fuchsin Basic and Phenol Red, and bromate ions, by measuring the change in the coloration of the concentrates of the ionic associate of Fuchsin with anionic surfactant. It has been established that the use of Phenol Red and ion associates of Fuchsine to control bromide and bromate in water, respectively, makes it possible to eliminate the effects of such water components as chlorides, chlorates, iodates, chloramines, which interfere with the determination of bromates and bromides by other methods.

The most common methods for controlling iodides and iodates were tested to identify and recommend the most suitable ones for water monitoring. It has been established that when screening large portions of samples for specified components, due to rapidity and selectivity, chemiluminescent methods based on the detection of luminol light emission are prevalent.

For the first time, Ukrainian ground and bottled water monitoring was conducted for the presence of bromide, iodide, bromate and iodate ions by developed and selected existing methods. As a result of the analyses, the stability of the chemical composition of the artesian waters of Kyiv of the same horizon was noted. On the other hand, it is noted that in the pump rooms, which are fed on a mixture of waters from different aquifers, the concentration of bromides and iodides has changed 3 – 4 times. It is concluded that ozonation is contraindicated for waters containing increased concentrations of bromides and iodides due to the danger of carcinogenic bromate and iodate formation. To preserve and disinfect such waters, it is proposed to treat them with carbon dioxide.

With the use of newly developed methods for the determination of BrO_3^- and Br^- , as well as with selected known methods of control of I^- and IO_3^- , monitoring was carried out of the ground and drinking bottled waters of Kyiv for the content of Br^- , BrO_3^- , I^- and IO_3^- ions.

It has been confirmed that the disinfection of the source water which contains high concentrations of bromides and iodides, with ozone, leads to the formation of bromates and iodates – anions that can have a carcinogenic effect on organisms.

The results obtained allow to regulate the parameters of preparation of drinking water in order to minimize the formation of harmful disinfection by-products.

State Standards of Ukraine DSTU 8929:2019 “Water quality. Procedure for determination of mass concentration of bromide ions by reflectometry” and DSTU 8930:2019 “Water quality. Procedure for determination of mass concentration of iodide ions by chemiluminescence”, approved by the Technical Committee TK – 147, were prepared and approved by Ukrainian Research and Training Center for Standardization, Certification and Quality Problems.

An important problem of ecological safety is solved in the dissertation – simple, reliable and highly sensitive procedures of control of bromide, bromate and iodide, iodate ions are proposed, which ensure their use in analytical laboratories due to the combination of preconcentration with solid phase photometric or chemiluminescence determination, which allows chemical screening of these components at the MPC level and below. This allows effective use of the proposed procedures not only for water monitoring, but also for the choice of disinfection technologies for water with high content of these halogen-containing anions.

Based on the analysis of the literature, it is established that simple and highly sensitive procedures suitable for controlling large sample arrays are not available for the detection of bromides and bromates, and known high-sensitivity procedures for the determination of iodides and iodates in waters using halogen gas extraction and chemiluminescent detection have limited use due to the lack of regulatory documents.

For the first time, a simple and highly sensitive procedure for the determination of bromate ions is proposed, based on their preconcentration in the form of fuchsin ion associate with anionic surfactant on a membrane filter, followed by solid phase spectrophotometric detection. This combination of preconcentration with solid phase spectrophotometry significantly shortens the duration of the determination and, at the same time, allows the control of the bromate content in water at concentrations lower than the MPC.

In order to increase the sensitivity of the analysis, a simple, reliable and sensitive photometric procedure for the determination of bromide ions in waters with Phenol Red, based on the bromination of the reagent with the formation of Bromophenol Blue, preconcentration of the product on paper filters with subsequent solid-phase detection is proposed.

A test procedure for rapid estimation of bromide ions content based on their preconcentration using paper filters impregnated with solutions of silver nitrate and potassium chloride has been developed, which allows to quickly, reliably and

selectively assess the content of bromide ions when selecting safe water treatment technology to prepare water for drinking purposes.

The developed solid-phase spectrophotometric and adapted chemiluminescent procedures for determination of halide and halate ions can be used in laboratories for water quality control, their sensitivity and simplicity allowed to monitor a large array of artesian waters, bottled waters of different producers, natural waters of Kyiv, Dnipropetrovs'k, Kherson, Odessa and Transcarpathian regions for the content of bromide and bromate ions, as well as for iodide and iodate ions. Based on the research performed, State Standards of Ukraine for the determination of bromide and iodide ions in water – DSTU 8929:2019 and DSTU 8930:2019 – have been developed and approved by the Technical Committee TC – 147 and by Ukrainian Research and Training Center for Standardization, Certification and Quality Problems.

It is shown that special attention in the choice of sources of drinking water supply, as well as technologies of water disinfection should be paid to water with high content of bromides and iodides, which should not be ozonized with the aim of their disinfection, and timely quality control by the developed procedures will allow to determine perspective directions of improvement of technological ways for improving the quality of drinking water.

Key words: bromides, bromates, iodides, iodates, monitoring, control, diffuse reflection spectroscopy, chemiluminescence, surface waters, ground waters, drinking water.

List of publications

Publications in which the major scientific results of the thesis were published:

1. **Maznaya Yu.I.** Determination of Bromate Ions in Waters by Diffusion Reflection Spectroscopy / **Yu.I. Maznaya**, O.V. Zuy, T.A. Vasilchuk, V.V. Goncharuk // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2014. – V. 36, No. 4. – P. 174 – 179. DOI: 10.3103/S1063455X14040043 (Scopus) (in English).
2. Zuy O.V. Determination of Bromide Ions in Waters by RGB-colorimetry Using Fluorescein / O.V. Zuy, **Yu.I. Maznaya** // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2014. – V. 9, No. 3. – P. 121 – 124. DOI: 10.17721/moca.2014.121 – 124 (Scopus) (in Russian).
3. **Maznaya Yu.I.** The Use of Fuchsin Basic for Determination of Bromide-Ions in Waters by the Method of Reflection Colorimetry / **Yu.I. Maznaya**, O.V. Zuy // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2016. – V. 38, No. 2. – P. 102 – 105. DOI: 10.3103/S1063455X16020077 (Scopus) (in English).
4. Goncharuk V.V. Determination of Mass Concentration of Bromide, Iodide and Nitrate Ions in Water / V.V. Goncharuk, **Yu.I. Maznaya**, O.V. Zuy, M.V. Milyukin, A.V. Terletskaia // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2018. – V. 40, No. 1. – P. 51 – 56. DOI: 10.3103/S1063455X18010095 (Web of Science) (in English).
5. Maznaya Yu.I. Monitoring of Drinking Waters for the Content of Bromide, Iodide, Bromate and Iodate Ions / Yu.I. Maznaya, O.V. Zuy, V.V. Goncharuk // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2018. – V. 40, No. 6. – P. 379 – 385. DOI: 10.3103/S1063455X18060115 (Web of Science) (in English).
6. Process for determining bromide ions in aqueous media by diffuse reflection spectroscopy: **Patent of Ukraine** No. 114455 / Goncharuk V.V., Zuy O.V., **Mazna Yu.I.**; Application Number a201602672; Patent Applied For on 17.03.2016; Patent Published 12.06.2017, Bulletin No. 11 (in Ukrainian).

Scientific works which prove approbation of dissertation materials:

7. **Mazna Yu.I.** Problems of Determination of Trace Quantities of Bromate Ions in Waters / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy, T.O. Vasilchuk // Book of Proceedings of the Scientific Conference of Young Scientists “Colloid-Chemical Problems of Environmental Protection and Control of Water Quality” (Kyiv, November 28-29, 2013). – K.: ICCWC of NAS of Ukraine, 2013. – P. 51 – 53 (in Ukrainian).
8. Zuy O.V. Determining Bromide Ions in Waters by Measurement of Diffuse Reflection of Colored Concentrates / O.V. Zuy, **Yu.I. Mazna** // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2014 (Kyiv, June 9 – 12, 2014). – K.: Publishing House of Kyiv Taras Shevchenko National University, 2014. – P. 56 (in Ukrainian).
9. **Mazna Yu.I.** Application of Fuchsin Basic for the Determination of Bromide Ions by RGB-Colorimetry / **Yu.I. Maznaya**, O.V. Zuy // XVI International Conference of Students and Post-Graduate Students “Modern Problems in Chemistry” (Kyiv, May 20 – 22, 2015). – K.: Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukrainian Chemical Society, 2015. – P. 127 (in Ukrainian).
10. Zuy O.V. Control of Drinking Waters for Bromates and Bromides due to the Requirements of New Regulative Documents / O.V. Zuy, **Yu.I. Mazna** // Collected Reports of International Congress “ETEVK – 2015” (Ukraine, Illichivs’k, June 8 – 12, 2015). – K.: State Enterprise “Research and Development and Technological Institute of Municipal Economy”, 2015. – P. 54 – 57 (in Ukrainian, Abstract in English).
11. **Mazna Yu.I.** Determination of Bromide Ions in Seawater Desalinated by Fractional Crystallization / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2015 (Kyiv, October 7 – 9, 2015). – K.: Publishing House of Kyiv Taras Shevchenko National University, 2015. – P. 111 (in Ukrainian).
12. **Maznaya Yulia** Seawater Desalination with Special Attention to Bromide Removal / **Yulia Maznaya**, Oleg Zuy // Proceedings of International

Scientific and Practical Conference “Future Prospects and Today's Realities in Water Treatment Technologies” (Kyiv, November 18 – 19, 2015). – K.: National University of Food Technologies of the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2015. – P. 14 – 15 (in English).

13. Zuy O.V. Control of the Level of Bromides in Natural Waters as a Key to Solving the Problem of Toxic Bromates Formation During Water Treatment / O.V. Zuy, **Yu.I. Mazna** // Abstracts of the Reports of X All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students “Ecological Safety of the State” (Kyiv, April 21, 2016). – K.: National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2016. – P. 145 (in Ukrainian).

14. **Mazna Yu.I.** Ways to Improve the Photometric Techniques for the Determination of Bromide Ions / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // XVII International Conference of Students and Post-Graduate Students “Modern Problems in Chemistry” (Kyiv, May 18 – 20, 2016). – K.: Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukrainian Chemical Society, 2016. – P. 88 (in Ukrainian).

15. **Mazna Yu.I.** Reflectometric Determination of Bromide Ions in Waters Using the Phenol Red Reagent / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2016 (Kyiv, October 18 – 22, 2016). – K.: Publishing House of Kyiv Taras Shevchenko National University, 2016. – P. 23 (in Ukrainian).

16. **Mazna Yu.I.** Determination of Bromide Ions by Diffuse Reflection Spectroscopy Using the Special Indicator Paper in Order to Check the Safety of Drinking Waters / **Yu.I. Mazna** // Abstracts of the Reports of XI All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students “Ecological Safety of the State” (Kyiv, April 20, 2017). – K.: National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2017. – P. 190 (in Ukrainian).

17. **Mazna Yu.I.** Photometric Determination of Bromide Ions in Uranium-containing Waters / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // XVIII International Conference of Students and Post-Graduate Students “Modern Problems in Chemistry” (Kyiv,

May 17 – 19, 2017). – K.: Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukrainian Chemical Society, 2017. – P. 23 (in Ukrainian).

18. **Mazna Yu.I.** Ion-Chromatographic Determination of Bromides in Iodinated Waters / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2017 (Kyiv, October 18 – 21, 2017). – K.: Publishing House of Kyiv Taras Shevchenko National University, 2017. – P. 97 (in Ukrainian).

19. **Mazna Yu.I.** Peculiarities of Determination of Bromide Ions in Waters of Different Types / **Yu.I. Mazna**, O.V. Zuy // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2018 (Kyiv, October 17 – 20, 2018). – K.: Publishing House of Kyiv Taras Shevchenko National University, 2018. – P. 14 (in Ukrainian).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	31
1.1. Методи визначення бромат-іонів у водах	31
1.2. Методи визначення бромід-іонів у водах.....	37
1.3. Методи контролю йодат-іонів у водах	46
1.4. Методи визначення йодид-іонів у водах	51
Висновки до розділу 1	59
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	61
2.1. Об'єкти дослідження.....	61
2.2. Методи дослідження.....	62
2.3. Методики аналізу	66
2.4. Оцінка достовірності результатів експериментів.....	70
РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ БРОМАТ-ІОНІВ У ВОДАХ СПЕКТРОСКОПІЄЮ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ.....	72
3.1. Умови утворення кольороутворюючого реагенту.....	72
3.2. Вибір барвника, протиіона та умов детектування.....	73
3.3. Градувальний графік і визначення заважаючого впливу компонентів вод.....	77
3.4. Аналіз питних вод.....	80
Висновки до розділу 3	82
РОЗДІЛ 4. ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ У ВОДАХ	83
4.1. Визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольорометрії з використанням флуоресцеїну	83
4.1.1. Матеріали та методика досліджень.....	83
4.1.2. Вибір окисника та оптимальних умов визначення.....	84
4.1.3. Градувальний графік і визначення впливу сторонніх іонів	87
4.1.4. Аналіз питних вод.....	88

4.2. Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольорометрії.....	89
4.2.1. Реагенти та матеріали	90
4.2.2. Методика визначення бромід-іонів із застосуванням фуксину основного: принципи методики та оптимальні умови визначення	90
4.2.3. Спектри дифузного відбиття	92
4.2.4. Градувальні графіки і визначення впливу заважаючих компонентів вод.....	93
4.2.5. Аналіз артезіанських вод.....	94
4.3. Визначення бромідів спектроскопією дифузного відбиття з реагентом феноловим червоним	95
4.3.1. Методика експерименту і приготування розчинів	97
4.3.2. Вплив матеріалу фільтра і розміру пор на виділення бромфенолового синього.....	98
4.3.3. Оптимальні умови визначення бромідів у вигляді бромфенолового синього на паперових фільтрах спектроскопією дифузного відбиття та градувальний графік	99
4.3.4. Встановлення градувальної характеристики	102
4.3.5. Методика визначення бромід-іонів у водах і обробка результатів аналізу.....	102
4.3.6. Вплив заважаючих компонентів вод на визначення бромід-іонів та способи його усунення	103
4.3.7. Дослідження методів вилучення органічних сполук, що заважають визначенню бромід-іонів, в природних водах.....	107
4.3.8. Контроль вмісту бромідів і броматів у водах	117
4.4. Індикаторний папір для визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття	119
4.4.1 Індикаторний папір, імпрегнований нітратом срібла	119
4.4.2. Індикаторний папір, імпрегнований хлоридом срібла.....	126
4.5. Іонохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах.....	135

4.6. Особливості визначення бромід-іонів у водах різних типів	136
Висновки до розділу 4	138
РОЗДІЛ 5. МОНІТОРИНГ ВОД НА ВМІСТ БРОМІД-, ЙОДИД-, БРОМАТ- І ЙОДАТ-ІОНІВ.....	140
5.1. Обґрунтування вибору методик для моніторингу бромідів, йодидів, броматів та йодатів у водах.....	140
5.2. Суть методу для визначення йодидів.....	141
5.3. Суть методу визначення йодатів	143
5.4. Моніторинг питних вод на вміст бромід-, йодид-, бромат- і йодат- іонів.....	146
5.5. Порівняння характеристик розроблених і адаптованих методик з існуючими стандартними	152
Висновки до розділу 5	154
ВИСНОВКИ.....	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	157
ДОДАТКИ.....	179

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

H ₂ L	Люмінол
ICP-MS	Мас-спектрометрія у поєднанні з індуктивно зв'язаною плазмою
БФС	Бромфеноловий синій
ВЕРХ	Високоєфективна рідинна хроматографія
ВС	Варіаміновий синій
ГДК	Гранично допустима концентрація
ГК	Гумінові кислоти
ДЗ	Діамантовий зелений
ІХ	Іонна хроматографія
КЕ	Капілярний електрофорез
КФ	Кристалічний фіолетовий
МБ	Метиленовий блакитний
МВ	Межа виявлення
МКВ	Межа кількісного визначення
МС	Мас-спектрометрія
ППД	Побічні продукти дезінфекції
РХ-МС/МС	Рідинна хроматографія у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією
СДВ	Спектроскопія дифузного відбиття
СФТ	Сафранін Т
ТБА	Тетрабутиламоній
УФ	Ультрафіолет
ФК	Фульвокислоти
ФМ	Фотометрія
ФЧ	Феноловий червоний
ХЛ	Хемілюмінесценція

ВСТУП

Актуальність теми. Броміди є природними компонентами всіх без виключення вод. Визначенню їх у водах до останнього часу приділялося недостатньо уваги. Ситуація змінилася із нещодавнім введенням у дію Державного стандарту України на питну воду (ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Введено з 01.02.2015 р.), в якому регламентується вміст броматів у питній воді не вище $0,01 \text{ мг/дм}^3$, що співпадає з гранично допустимою концентрацією такого токсиканта, як арсен. Бромати у водах є виникаючими токсикантами, побічними продуктами окиснювальної дезінфекції, які, по-перше, нелегко контролювати за таких низьких концентрацій, і, по-друге, важко видаляти з питних вод. Оскільки бромати можуть утворюватися у водах лише з існуючих у них бромідів, набагато простішим видається підхід, що включає моніторинг природних вод, призначених для приготування питної води, на вміст бромідів з відбракуванням вод, які містять завищені кількості останніх.

Можливість оперативно оцінювати концентрацію бромідів у воді є потенційно корисним інструментом в промисловій водопідготовці, тому що дозволяє вирахувати ступінь утворення броматів, використовуючи математичні моделі та відомості про загальний (макрокомпонентний) склад води. Особливо важливими подібні передбачення є у випадках, коли у якості дезінфектанта використовують озон.

Відомо, що гранична концентрація бромідів, при якій стає можливим утворення помітних кількостей броматів при дезінфекції вод, становить $0,04 - 0,05 \text{ мг/дм}^3$. Більшість відомих методів визначення броміду мають чутливість на рівні $0,1 \text{ мг/дм}^3$, що недостатньо для контролю вод на вміст цього компонента.

Присутність бромід-іонів у питній воді являє собою небезпеку для здоров'я людини тому, що з бромідів при дезінфекції води із застосуванням окисників можуть утворюватися канцерогенні бромати. Гранично допустима

концентрація (ГДК) бромід-іонів у джерелах водопостачання згідно ДСТУ 4808:2007 становить 100 мкг/дм^3 , в очищених водах, призначених для бутилювання – 10 мкг/дм^3 , що, як уже вказувалося, викликане загрозою утворення токсичних броматів з бромідів при дезінфекції таких вод озоном чи іншими окисниками. Йод є важливим біомікроелементом, він бере участь у регулюванні процесів обміну речовин в живих організмах. У питній фасованій воді вміст загального йоду, тобто, сумарний вміст йодиду, вільного йоду та йодату, регламентується на рівні $20\text{--}30 \text{ мкг/дм}^3$. Однак, на відміну від йодиду, йодат є потенційно шкідливим компонентом і може утворюватися з йодидів при окиснювальній дезінфекції питних вод. У поверхневій воді броміди, бромати, йодиди і йодати можуть потрапляти також з промисловими стічними водами. Для надійного, правильного визначення цих аніонів у водах на рівні ГДК і нижче потрібні високочутливі та експресні методи контролю, а моніторинг названих сполук у водах є актуальним завданням екологічної безпеки.

Вміст бромід- та бромат-іонів зараз рекомендується визначати у питних водах методом іонної хроматографії з кондуктометричним або мас-спектрометричним детектуванням (ДСТУ ISO 10304 – 2003, ISO 15061:2001). Через відсутність необхідної складної апаратури багато лабораторій не мають змоги контролювати вказані речовини на необхідному рівні. В той же час поширеною є апаратура, що базується на фотометричному методі детектування з реєстрацією спектрів дифузного відбиття.

Тому розробка методів скринінгу вод на броміди та бромати, які ґрунтуються на утворенні забарвлених продуктів взаємодії бромиду з деякими барвниками, концентруванні цих продуктів на фільтрах у вигляді тонкого шару та визначенні вказаних аніонів за інтенсивністю забарвлення утворених кольорових плям, є актуальною, важливою проблемою екологічної безпеки є також контроль і моніторинг природних і питних вод на вміст йодидів та йодатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U001018, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010 – 2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є вирішення задачі з екологічної безпеки – розробка, вибір і застосування кращих методів, придатних для контролю природних та питних вод на вміст бром- та йодвмісних аніонів, а також проведення моніторингу природних та питних вод України на бромати, броміди, йодати та йодиди.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- На основі вивчення літератури обрати методи, які можуть бути найбільш зручними для контролю у водах бромідів, броматів, йодидів і йодатів, включаючи модернізацію відомих та розробку нових методик;
- Дослідити придатність методів твердофазної фотометрії для контролю вод на вміст бромід- та бромат-іонів;
- Встановити оптимальні умови визначення бромат-іонів, яке базується на вимірюванні дифузного відбиття забарвлених концентратів похідних фуксину;
- З'ясувати придатність для контролю і моніторингу бромід-іонів у водах реагенту фенолового червоного та паперових фільтрів, на яких осаджується бромпохідне реагенту у вигляді тонкого шару;

- Вивчити можливості використання паперових фільтрів, модифікованих іонами срібла, для концентрування та визначення мікрокількостей бромід-іонів у водах;

- Провести моніторинг артезіанських вод м. Києва, а також природних, питних бутильованих, у тому числі попередньо озонованих вод на вміст бромід- та бромат-іонів розробленими твердофазно-фотометричними, а йодид- та йодат-іонів – обраними відомими методами.

Об'єкт дослідження: нові підходи до хімічного моніторингу вод при контролі вмісту аніонів броміду, бромату, йодиду та йодату.

Предмет дослідження: бромати, броміди, йодати та йодиди у природних і питних водах.

Методи дослідження. Основні результати роботи отримано з використанням сучасних ефективних методів дослідження: спектроскопії дифузного відбиття, хемілюмінесцентного аналізу, газової екстракції летких сполук з хемілюмінесцентним детектуванням. Використано також комплекс взаємодоповнюючих фізико-хімічних, фізичних методів дослідження та аналізу: іонохроматографічний, спектрофотометричний, мас-спектрометрію з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено можливість визначення бромід-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів флуоресцеїну, фуксину основного та фенолового червоного, бромат-іонів – вимірюванням зміни забарвлення концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною поверхнево-активною речовиною. Встановлено, що застосування фенолового червоного та іонних асоціатів фуксину для контролю відповідно бромідів і броматів у водах дає можливість усунути вплив таких сторонніх компонентів, як хлориди, хлорати, йодати, хлораміни, які заважають визначенню броматів та бромідів іншими методами.

Випробувано найбільш поширені методи контролю йодидів та йодатів з

метою їх оцінки та рекомендації найбільш придатних для моніторингу вод. Встановлено, що при скринінгу великих масивів проб на вказані компоненти завдяки експресності та селективності переваги мають хемілюмінесцентні методи, які базуються на детектуванні світіння люмінолу.

Вперше проведено моніторинг підземних та бутильованих вод на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та обраними відомими методами. В результаті аналізів відзначена стабільність хімічного складу артезіанських вод м. Києва одного і того ж горизонту. З іншого боку, відзначено, що в бюветах, які живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів змінювалася в 3 – 4 рази. Виявлено, що води півдня Херсонської та Закарпатської областей характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів. Зроблено висновок про те, що для вод, які містять підвищені концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів. Для консервування вод з підвищеним вмістом Br^- і I^- замість обробки окисниками запропоновано проводити обробку вуглекислим газом.

Практичне значення одержаних результатів. Із застосуванням нових розроблених методик визначення BrO_3^- і Br^- , а також обраних відомих методик контролю I^- та IO_3^- , проведено моніторинг природних підземних та питних бутильованих вод м. Києва на вміст Br^- , BrO_3^- , I^- та IO_3^- -іонів. На основі отриманих результатів показана необхідність регулювання параметрів підготовки питної води з метою мінімізації утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції.

Розроблено проекти Державних стандартів України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах, які схвалено технічним комітетом ТК – 147 та затверджено ДП УкрНДНЦ.

Особистий внесок здобувача в представлених результатах до захисту полягає у проведенні аналізу літературних даних за темою дослідження, виконанні експериментальної роботи щодо розробки методів для визначення

бромідів і броматів, а також щодо проведення вибору кращих відомих методик контролю йодидів та йодатів у водах, проведенні моніторингу підземних та питних бутильованих вод м. Києва на вміст Br^- , BrO_3^- , I^- та IO_3^- -іонів і математичній обробці отриманих даних, узагальненні результатів дослідження, підготовці статей, виступів і тез доповідей. Разом із науковим керівником д.х.н. О.В. Зуєм розроблено схему моніторингу вод на вміст бром- та йодвмісних аніонів-токсикантів та проаналізовано основні результати роботи. Оpubліковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом із співавторами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, ІКХХВ НАН України, 28 – 29 листопада 2013 р.); Київських конференціях з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (9 – 12 червня 2014 р., 7 – 9 жовтня 2015 р., 18 – 22 жовтня 2016 р., 18 – 21 жовтня 2017 р., 17 – 20 жовтня 2018 р.); XVI, XVII та XVIII Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20 – 22 травня 2015 р., 18 – 20 травня 2016 р., 17 – 19 травня 2017 р.); Міжнародному конгресі «ЕТЕВК – 2015» (Україна, м. Іллічівськ, 8 – 12 червня 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Національний університет харчових технологій, 18 – 19 листопада 2015 р.); X та XI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет, 21 квітня 2016 р. та 20 квітня 2017 р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 19 робіт, серед яких – 5 статей у наукових фахових виданнях (2 – Scopus), 1 патент України, тези та матеріали 13 доповідей на міжнародних та регіональних конференціях.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (190 найменувань) та

додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 183 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 133 сторінки, вона містить 31 рисунок і 19 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Методи визначення бромат-іонів у водах

Бромати характеризуються канцерогенними властивостями [1,2]. Гранично допустима концентрація (ГДК) на бромат в питних водах встановлена на рівні 10 мкг/дм³ [3]. Тому необхідні високочутливі методи визначення мікрокількостей бромат-іонів. Особливо важливим є високочутливий контроль броматів в озонованих бутильованих водах, відібраних з джерел з підвищеною концентрацією бромідів. Сучасний високочутливий метод детектування слідів елементів з використанням мас-спектрометрії в поєднанні з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) дає лише загальну концентрацію сполук бромату, тобто сумарний вміст бромату та бромату.

Описано наступні найбільш чутливі методи визначення броматів.

Спектрофотометричні методи.

– Методики, засновані на взаємодії бромату з органічними реагентами, наприклад, з о-арсиніловою кислотою з утворенням забарвленого продукту, що поглинає світло при λ_{max} 463 нм [4]. Межа кількісного визначення (МКВ) 50 мкг/дм³. Визначенню заважають I⁻, IO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, Au(III), Ce(IV), Fe(III). Чутливість недостатня.

– Методики, засновані на знебарвленні органічних реагентів. Прикладом може служити методика, заснована на окисненні броматом бромфенолового синього і на вимірюванні світлопоглинання в розчині. Визначають 150 мкг бромату в 1 дм³ [5]. Методики не селективні і малочутливі. Розроблено більш чутливу і відносно більш вибіркову методику фотометричного редокс-визначення бромат-іонів у питній воді різних типів [6]. Як необоротні редокс-індикатори досліджені метиленовий блакитний (МБ), варіаміновий синій (ВС) і сафранін Т (СФТ). Межі визначення бромат-іонів – 1 – 10 і 2 – 10 мкг/дм³ для МБ (ВС) і СФТ відповідно.

– Методика, що базується на сорбційному концентруванні BrO_3^- з водного розчину на аніоніті октадецилдиметил- γ -амінопропілкремнеземі, подальшому елююванні і спектрофотометричному визначенні BrO_3^- по відновленню за допомогою Fe^{2+} . Надлишок останнього визначають фенантроліном. МКВ BrO_3^- становить $0,13 \text{ мг/дм}^3$ [7]. Чутливість недостатня. Заважають визначенню IO_3^- , ClO_3^- .

– Методика, заснована на реакції бромату і N, N-діетиланіліну в присутності надлишку KBr . Визначають $0,4 - 50 \text{ мг/дм}^3$, МВ $0,18 \text{ мг/дм}^3$ [8]. Методика недостатньо чутлива.

– Стандартизована методика [9], заснована на концентруванні бромат-іонів на аніоніті Amberlite IRA – 400 або Dowex 2×4 , відновленні до елементарного броду в результаті реакції з надлишковими кількостями бромід-іонів, і бродуванні барвника фенолового червоного. МКВ 10 мкг/дм^3 , визначенню заважає присутність йодату, аналіз тривалий внаслідок застосування стадії попереднього концентрування і необхідності нейтралізації лужної реакції елюату кислотою до рН 3,0.

Флуориметричний метод, заснований на гасінні флуоресценції при використанні 4,5-дибромфенілфлуорону і бромиду цетилтриметиламонію [10], МВ 2 мкг/дм^3 ; метод тривалий у виконанні.

Іонохроматографічний (ІХ) метод.

– Поєднання приладів для мікроколоночної іонної хроматографії та мас-спектрометрії (МС) з індуктивно зв'язаною плазмою. МКВ $50 - 60 \text{ мкг/дм}^3$. Тривалість аналізу – 15 хв [11]. Недолік – низька чутливість, необхідна дорога апаратура і оператор високої кваліфікації.

– Методика визначення BrO_3^- в питних водах поєднанням методів ІХ і МС з індуктивно зв'язаною плазмою, також описано детектування флуоресцентним, спектрофотометричним, мас-спектральним методами. МКВ при детектуванні фізичними методами $0,1 - 0,3 \text{ мкг/дм}^3$ [12]. Визначення високовартісне.

– Методика ІХ з детектуванням по електропровідності або по світлопоглинанню в УФ-області (195 нм) дозволяє досягти МВ 10 мкг/дм^3 [13].

Визначенню заважають хлориди. Лише попереднє відділення хлоридів пропусканням проби через колонку з катіонітом в Ag-формі і використання попереднього концентрування дозволило досягти МВ $1 \text{ мкг/дм}^3 \text{ BrO}_3^-$ [14]. Збільшення обсягу проби з 50 до 200 мкл без попереднього концентрування, а також використання боратного елюента замість карбонатного дало можливість досягти МКВ BrO_3^- 2 мкг/дм^3 [15]. У США прийнято кілька стандартних методів визначення BrO_3^- із застосуванням попереднього іонохроматографічного розділення [16 – 18]. Названі методи вимагають застосування дорогого устаткування: іонних хроматографів з кондуктометричними і УФ детекторами, спеціальних систем термостатування і подачі післяколоночних реагентів, при цьому зберігається ймовірність накладання хроматографічних піків і появи артефактів, що обумовлює необхідність контролю правильності аналізу кількома методами.

Описана автоматизована методика визначення BrO_3^- на рівні $1 - 5 \text{ мкг/дм}^3$ в озонованій питній воді, заснована на використанні вискоєфективної рідинної хроматографії і детектуванні за допомогою МС з індуктивно зв'язаною плазмою [19]. Аналіз високовартісний.

Однією з найбільш чутливих фотометричних реакцій для визначення броматів є реакція з фуксином [20]. Ця реакція використана у якості післяколоночної при іонохроматографічному визначенні бромат-іонів [21].

Фотометричне детектування бромату у водах співставлене з іонохроматографічним [22]. Для більшості проб збіг отриманих даних задовільний, проте є проби, в яких помітна розбіжність, що пояснюється матричними ефектами. Зроблено висновок, що вказані методи мають використовуватися як взаємодоповнюючі.

Хемілюмінесцентні методи

У 1998 р. описаний непрямий хемілюмінесцентний метод визначення бромату [23], заснований на відновленні бромату до броміду сульфідом натрію, розкладанні надлишку сульфїту кип'ятінням проби і визначенні броміду, що утворився, після окиснення до бром у хромовою сумішшю. Отриманий галоген транспортували струмом очищеного повітря в розчин люмінолу і визначали за світінням цього хемілюмінесцентного індикатора. МКВ бромату – 2 мкг/дм³, тривалість аналізу – 40 хв. Правильність визначення контролювали методом «введено – знайдено» шляхом введення добавок BrO₃⁻ в річкові та водопровідні води. Наведений вище підхід покладений в основу стандартного методу визначення броматів [24], введеного в дію в Україні в 2010 р.

Описана також хемілюмінесцентна система детектування бромату, заснована на реакції бромату з сульфідом в кислому середовищі з використанням гідрокортизону в якості сенсїбілізатора [25]. МКВ бромату – 10 мкг/дм³. Визначенню заважають хлориди, що знаходяться в розчині в 10-кратному надлишку по відношенню до бромату, що не дає можливості аналізувати питні води без їх попереднього відділення. Використане хемілюмінесцентне детектування для визначення бромат-іонів у хлібобулочних виробих після переведення у розчин [26].

Інші методи.

Описане амперометричне визначення бромат-іонів [27,28], а також вольтамперометричні методи визначення мікрокількостей BrO₃⁻ [29,30]. Відоме рентгенфлуоресцентне детектування бромату, застосоване для визначення його добавок в хлібних виробих [31]. Метод потребує мінімальної пробопідготовки, бо визначення проводиться безпосередньо на твердих зразках. Застосоване попереднє комплексоутворення на мембранах для рентгенофлуоресцентного визначення > 1 мкг/дм³ бромату у питній воді [32]. Капілярний електрофорез також застосовується для визначення

бромат-іонів [33 – 35]. МКВ становить 10 – 30 мкг/дм³. По методах визначення броматів опублікований огляд [36].

Описано низку методів видалення броматів з вод, оброблених дезінфектантами: застосуванням гранульованого активованого вугілля [37], нанокристалічного кварцового піску, модифікованого FeOОН-групами [38], композитного кріогелю, що містить оксиди заліза та алюмінію [39], монтморилоніту, модифікованого катіонною ПАР [40]. В цих роботах для контролю рівня броматів застосовували КЕ [39], ІХ [37, 38, 40], при концентраціях броматів нижче 0,1 мкг/дм³ – також метод ІСР-MS. Запропоноване використання іонітів, модифікованих сульфитами, для вилучення розчинених у воді окисників [41], у тому числі і броматів.

Слід відзначити, що методи видалення броматів з вод є трудомісткими, часто неселективними (сорбції заважають нітрати і броміди) і потребують значного часу. Тому більш доцільним є не допускати утворення броматів при дезінфекції вод.

Існує ряд робіт, присвячених моніторингу питних та природних вод на вміст броматів [42 – 46] в ряді країн світу. Ці роботи базуються на застосуванні іонної або високоефективної рідинної хроматографії. В них продемонстровано, що використання озону для дезінфекції питних вод, а саме підземних, які містять броміди у підвищених кількостях, призводить до утворення високотоксичних бромат-іонів, тобто причиною утворення броматів у таких водах є техногенний фактор. Моніторинг питних вод України на присутність бромат-іонів не проводився.

Характеристики основних методик визначення броматів, що використовуються в контролі питних вод, наведені в таблиці 1.1.

З даних, наведених у літературі, видно, що найбільш уніфікованими для визначення броматів в даний час є методи, засновані на іонній хроматографії з різними видами детектування. Вони чутливі, але разом з тим тривалі у виконанні, потребують застосування дорогого обладнання, кваліфікованих операторів, а при використанні кондуктометричного детектування –

недостатньо селективні. Існує гостра необхідність в модернізації існуючих і розробці нових, більш чутливих і простих у застосуванні методів детектування броматів. З огляду літератури видно, що високочутливі і разом з тим експресні, дешеві методи визначення та контролю бромат-іонів практично відсутні.

Таблиця 1.1 – Основні методики визначення бромат-іонів у водах

Тип методики	Основні стадії аналізу	МКВ (робочий інтервал), мг/дм ³	Тривалість аналізу, хв	Література
1	2	3	4	5
ІХ	Відділення Cl^- пропусканням води через колонку з катіонітом в Ag -формі, кондуктометричне детектування	0,01 (0,01 – 1,0)	40	[17]
КЕ	Іонна асоціація з ТБА, попереднє online-концентрування	0,01 (0,01 – 1,0)	26	[34]
ХЛ	Відновлення до Br^- , видалення надлишку Na_2SO_3 кип'ятінням, окиснення до Br_2 хромовою кислотою, реакція з H_2L	0,003 (0,003 – 0,08)	30	[24]
ФМ	Концентрування на аніоніті, реакція з надлишком Br^- , бромовання ФЧ	0,01 (0,01 – 0,1)	60	[9]
ФМ	Для знебарвлення МБ додають 2 мкл H_2SO_4 (к.), товщина кювети 3 мм. Заважає O_2 повітря.	0,001 (0,001 – 0,01)	25	[6]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
ФМ	Знебарвлення фуксину; відновлення кольору барвника броматом при рН 3,4. Попереднє відділення Са, Mg, Zn, Cu на катіоніті.	0,001 (0,001 – 0,02)	30	[20]

1.2. Методи визначення бромід-іонів у водах

Питна вода зазвичай містить менше 1 мг/дм³ бромід-іонів. Людина відчуває гіркий присмак, коли вміст бромідів у воді становить від 0,17 до 0,23 мг/дм³. Морська вода, а також деякі підземні води можуть містити більше 2 мг/дм³ бромідів. У поверхневій воді броміди можуть потрапляти з промисловими стічними водами. Гранично допустима концентрація (ГДК) бромід-іонів у джерелах водопостачання згідно ДСТУ 4808:2007 [47] становить 100 мкг/дм³, в очищених водах, призначених для бутілювання – 10 мкг/дм³, що викликане загрозою утворення токсичних броматів з бромідів при дезінфекції таких вод озоном чи іншими окисниками.

Відбір проб води для аналізу на броміди.

Для аналізу на броміди пробу води відбирають у скляний або пластиковий посуд. Проби можна зберігати протягом місяця у закритому посуді без консервуючих добавок.

Відділення бромідів від інших компонентів матриці води.

Броміди з водних проб можна виділити окисненням до броміну дією сильного окисника, після чого провести дистиляцію у поглинаючий розчин, наприклад, у розчин гідроксиду натрію.

Методи визначення вмісту бромід-іонів у водах.

Для визначення бромід-іонів у водах описані фотометричні, електрохімічні, кінетичні методи, а також методи із застосуванням іонної та газової хроматографії [48]. Стандартним методом є іонохроматографічний з

різними способами детектування [49], разом з тим не слабшає інтерес до розробки нових спектрофотометричних методів, як найбільш розповсюджених та доступних у лабораторній практиці.

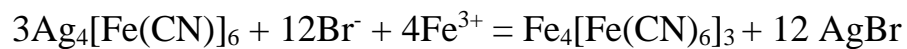
Спектрофотометричні методи.

Межі визначення броміду, які задовольняють потреби контролю більшості вод, забезпечуються деякими спектрофотометричними методами, наприклад, методом з розаніліновим реагентом [48]. У цьому методі бромід-іони окиснюються в слабкокислом середовищі гіпохлоритом натрію до бромату. Надлишок гіпохлориту руйнується реакцією з форміатом натрію, і до розчину додаються бромід-іони у надлишку. Реакція броміду з броматом є ампліфікаційною. Бром, що утворився, реагує з розаніліновим реагентом (фуксином основним). Продукт реакції розчиняють в бутанолі і вимірюють абсорбцію розчину при 573 нм. Метод дає можливість визначати 0,1 – 2,0 мг/дм³ бромід-іонів, визначенню заважають іони мангану та бромату. Цей самий метод придатний для визначення іонів бромату, в цьому випадку стадія окиснення не потрібна.

Стандартний колориметричний метод визначення бромідів у водах [49] ґрунтується на застосуванні барвника фенолового червоного. В цій методиці хлорамін Т використовується для окиснення бромід-іонів, а утворений бром реагує з феноловим червоним. Світлопоглинання бромфенолового синього, який утворився при бромуванні ФЧ, детектують при $\lambda = 590$ нм. Для зупинки реакції використовують тіосульфат, а іони амонію застосовують для усунення заважаючого впливу хлориду [50]. Схожий спектрофотометричний метод базується на реакції бромід-іонів з трифенілметановими барвниками у присутності хлораміну Б, хлораміну Т або гіпохлориту натрію [51]. В результаті реакції забарвлення розчину зменшується. У якості барвників використовують діамантовий зелений, кислотний фіолетовий або кристалічний фіолетовий. МКВ, за оцінкою авторів, становить близько 0,01 мг/дм³. Визначенню бромід-іонів заважають інші аніони, особливо –

йодид-іон. Пізніше методики були перевірені [52], уточнена МКВ бромідів цим методом становить 50 – 80 мкг/дм³.

Нещодавно опублікований метод, що базується на знебарвленні барвника МБ бромом, який генерується при окисненні броміду броматом у кислому середовищі [53]. МКВ броміду з використанням дифузії молекул броду через газопроникну мембрану в розчин метиленового синього 0,4 мг/дм³. Запропонована візуалізація броміду як трасера у водах та ґрунтових профілях [54], де застосовується реакція Br⁻ з Ag₄[Fe(CN)₆]₃ з утворенням берлінської лазурі Fe₄[Fe(CN)₆]₃ та малорозчинної сполуки AgBr:



МКВ бромід-іонів у водному розчині становить 10 мг/дм³.

Розроблені тест-системи на броміди у водах, що базуються на вимірюванні довжини забарвленої зони смужки індикаторного паперу, яка контактує одним кінцем з досліджуваною рідиною [55]. МКВ броміду з використанням паперу, імпрегнованого Ag₂CrO₄, становить 0,2 мг/дм³. Описане визначення бромід-іонів у водах в інтервалі концентрацій 0,8 – 6,4 мг/дм³ методом твердофазної спектрофотометрії [56], що полягає в бромованні п-розаніліну, іммобілізованого на катіонообміннику КРС – 8П, і вимірюванні оптичної густини шару сорбенту товщиною 1 мм на фотоелектроколориметрі. Видані методичні вказівки щодо визначення бромід-іонів у питній воді спектрофотометричним методом [57], які ґрунтуються на попередньому концентруванні цих іонів на іонообмінних смолах та подальшому їх елююванні лугом.

Запатентовано оптичний сенсор на бромід-іони [58], в якому відбувається окиснення броміду до броду та бромовання забарвленої або флуоресціюючої сполуки, яку далі детектують спектрофотометрично чи флуорометрично. Реакційна комірка має на стінках напилений шар фотокаталітично активної речовини та зовнішнє джерело УФ опромінення, що активує фотокаталізатор, який сприяє перетворенню Br⁻ в Br₂ у розчині після проходження через комірку. МКВ Br⁻ = 25 мкг/дм³.

Хемілюмінесцентні методи. Відомий хемілюмінесцентний метод визначення бромід-іонів у водах [59], що ґрунтується на окисненні бромідів хромовою сумішшю до бром, перенесенні утвореного бром у потіок газу-носія в кювету з лужним розчином люмінолу і детектуванні хемілюмінесценції, що виникає в результаті взаємодії люмінол-бром. МВ бром у потіокі газу-носія – 1,3 мкг/дм³. Метод досить чутливий і вибірквий, проте в ньому застосовується токсична хромова кислота. Інший хемілюмінесцентний метод [60] полягає в реакції бром, що утворився після окиснення бромідів хлораміном Т, у водному середовищі з розчином люмінолу. Тут використовується той факт, що хлорамін Т, на відміну від бром, з люмінолом значного світіння не викликає. Через низьку чутливість метод може бути використаний лише для аналізу морських вод.

Електрохімічні методи.

Застосування прямої потенціометрії з бромід-селективним електродом, що базується на осадженні броміду срібла [61], не є селективним: заважають іони ціаніду, сульфід, йодиду, амонію, а також 20-кратні надлишки хлориду. Через це аналіз вод запропонованим методом неможливий без попереднього виділення броміду з розчину. МКВ методу за відсутності сторонніх компонентів становить 0,2 мг/см³. Поверхня електрода має періодично зачищатися. Відділення броміду від матриці води досягається, наприклад, переведенням його в BrCN, дистиляцією останнього та подальшим поглинанням розчином гідроксиду натрію. Далі BrCN руйнують додаванням сірчаної кислоти, і вміст бромід-іонів визначають прямою потенціометрією. Вказана попередня підготовка проби є трудомісткою і значно подовжує аналіз. Описане кулонометричне визначення бромід- та йодид-іонів у воді високої мінералізації [62], а також у водних розчинах методом хронопотенціостатичної кулонометрії на платиновому аноді [63]. МВ бромід-іонів $\sim 5 \times 10^{-6}$ М, або 0,4 мг/дм³, що є недостатнім для аналізу природних та питних вод, крім того, визначенню заважають іони важких металів, особливо заліза.

Капілярний електрофорез.

Бромід-іони поглинають ультрафіолетове світло при 200 нм. У запропонованому в [64] капілярно-електрофоретичному методі з ультрафіолетовим детектором при цій довжині хвилі аналіз на бромід-іони в природній чи питній воді проводять за допомогою розчину 5 мМ форміатної кислоти та 42 мМ NaCl (рН 3,5) у деіонованій воді в якості електроліта-носія. Метод придатний для аналізу лише сильномінералізованих вод з високим вмістом бромід-іонів.

Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS).

У випадках, коли концентрація бромід-іонів у пробах води занадто низька, можливе використання такого високочутливого методу, як ICP-MS. Цей метод вимірює концентрацію загального бромиду, тобто сумарний вміст бромиду та бромату, на рівні нижче 1 мкг/дм³. Для роздільного визначення форм бромиду застосовують іонну хроматографію з тандемним мас-спектрометричним детектором [65]. МКВ бромід-іонів у цьому випадку становить 0,1 мкг/дм³. Метод потребує складного високовартісного обладнання та висококваліфікованих операторів. Результати методу ICP-MS та іонної хроматографії з кондуктометричним детектором були співставлені при визначенні бромід-іонів у водах [66]. Метод ICP-MS, як вказано вище, дає концентрацію загального бромиду, тоді як іонна хроматографія детектувала лише броміди. Для річкових вод не виявляли помітної різниці між концентраціями, знайденими цими двома методами. Результати досліджень вказують на те, що бром у річкових водах існує переважно у вигляді бромідів. Застосування методу ICP-MS пов'язане з використанням складних і дорогих приладів – ICP-MS спектрометрів, що потребують висококваліфікованих операторів, а також високовартісного газу-носія – аргону високої чистоти.

Іонна хроматографія

Хроматографія є на сьогодні одним із найбільш інформативних аналітичних методів. Ціла низка неорганічних та органічних аніонів, серед них – галогенід-іони, можуть бути розділені і визначені іонною хроматографією.

Води найчастіше аналізують на присутність фториду, хлориду, нітриту, фосфату, броміду, нітрату, сульфату та деяких інших неорганічних аніонів. В останні десятиріччя іонохроматографічні методи запропоновані у якості стандартних для аналізу вод різних типів [67]. Розроблено теоретичні моделі для передбачення часу утримування галогенід- та оксогалогенід-іонів [68]. Іонна хроматографія здатна успішно виконувати завдання, пов'язані з технологіями водоочищення та з питаннями охорони здоров'я [69], тому її важливість у майбутньому зростатиме.

В іонохроматографічних методах, що використовуються в аналізі вод, найчастіше застосовуються кондуктометричні детектори та системи компенсації фонові електропровідності елюента [70]. Через такі характеристики, як відносна простота використання та широкий інтервал визначуваних концентрацій, метод набув широкого розповсюдження. Детектори по електропровідності слугують універсальними датчиками іонів. Рідше використовують специфічні електрохімічні, зокрема, амперометричні детектори. Застосовують також фотометричні детектори в видимій та ультрафіолетовій ділянках спектра із залученням післяколоночних реакцій.

Комерційно доступними є розділюючі колонки для аналізу сумішей фторид-, хлорид-, бромід- та інших іонів в режимі двоколоночної іонної хроматографії. В них застосовуються спеціально синтезовані сорбенти, наприклад, заміщені стирол-дивінільні смоли з четвертинними амонійними функціональними групами у якості покриття. Для визначення аніонів відомі аналітичні колонки IonPac AS4A (Dionex), STAR-ION A300 (Phenomenex), Sarasep AN300 (Sarasep), Metrosep A Supp 5 (Metrohm), КАНК АсТ (ЛНПО «Союз»), Anieks N (VAGOS) та інші.

Зазвичай в аналізі неорганічних аніонів застосовуються недорогі елюенти: карбонат та гідрокарбонат натрію, гідроксид натрію та їх суміші. Так, фірма Phenomenex пропонує для аналізу галогенідів та галогенатів у питних та стічних водах застосовувати у якості елюента $3,6 \times 10^{-3}$ М розчин карбонату натрію на колонці STAR-ION A300, фірма Thermo Fisher

Scientific – $1,7 \times 10^{-3}$ M Na_2CO_3 та $1,8 \times 10^{-3}$ M NaHCO_3 на колонці IonPac AS22. Порядок елюювання аніонів залежить від типу колонки, що застосовується. Час утримування аніонів також залежить від складу та концентрації елюента.

Перед аналізом природних та технологічних вод до проб зазвичай застосовується нескладна пробопідготовка. У деяких випадках використовують фільтрування через спеціальні картриджі для усунення впливу певних макрокомпонентів [71]. Для усунення суспендованих часточок пробу води попередньо фільтрують через мембранний фільтр з порами розміром 0,2 мкм.

Об'єм проби при іонохроматографічному аналізі води становить 1 – 50 мкл. В окремих випадках використовують проби об'ємом до 1 мл. При дуже низькому вмісті аналіту застосовують попереднє концентрування. МКВ броміду на колонці IonPac AS4A (Dionex) становить $0,025 \text{ мг/дм}^3$ при об'ємі проби 10 мкл [72]. В залежності від колонки, що використовується, та інших факторів МКВ броміду може коливатися в інтервалі концентрацій $0,03$ – $0,65 \text{ мг/дм}^3$.

Проби морської води або стічних вод характеризуються високим солевмістом. Аналіз таких вод на вміст хлориду та броміду можна провести методом іонної хроматографії із застосуванням спеціальних прийомів [73 – 76], зокрема, фотометричним детектуванням у видимій ділянці спектру. Інший підхід передбачає застосування в елюенті такої ж концентрації гідрокарбонату та карбонату, як і в пробі, що аналізується. Це дозволяє позбутися системного водного піку на хроматограмі, який завжди реєструється при великих об'ємах введених проб.

Для одночасного визначення різних форм бромю використовується сполучення вискоєфективної рідинної хроматографії з ICP-MS детектуванням [77]. Іонна хроматографія успішно поєднана з ICP-MS детектором, що дало можливість одночасно та надійно визначати броміди та продукти дезінфекції води – хлорид, хлорат, перхлорат та інші [78]. В огляді [79] розглянуті різні способи мас-спектрометричного детектування у

поєднанні з хроматографічним розділенням для визначення галогенідів та сполук, що містять галогени.

Співставлені результати визначення бромідів та інших аніонів у водах іонохроматографічним та фотометричними методами [80]. Для броміду концентрації, визначені методом іонної хроматографії, виявилися дещо нижчими, ніж ті, що визначені фотометричним каталітичним методом. Фотометричним методом в сильнокислому середовищі, очевидно, детектувалися броміди плюс деякі броморганічні сполуки. Через це запропоновано характеризувати сполуки бромю, що детектуються даним фотометричним методом, терміном «розчинний лабільний бром».

Характеристики основних методик, що можуть бути використані для контролю Br^- у водах, наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристики основних методик визначення бромід-іонів у водах

Тип методики	Основні стадії аналізу	МКВ (робочий інтервал), мг/дм^3	Тривалість аналізу, хв	Література
1	2	3	4	5
ІХ	Для усунення суспендованих часточок воду фільтрують через мембранний фільтр з порами 0,2 мкм, кондуктометричне детектування.	0,1 (0,1 – 10,0)	40	[67]
ІХ-МС	Фільтрування через мембранний фільтр з порами 0,2 мкм, мас-спектрометричне детектування	$1 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$)	40	[65]

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5
ФМ	Буферування розчину при рН 4,6, бромовання ФЧ, реєстрація оптичної густини при $\lambda = 590$ нм	0,1 (0,1 – 1,0)	30	[49]
ФМ	Концентрування броміду разом з іншими аніонами на аніоніті, елюювання лугом, нейтралізація кислотою, бромовання ФЧ	0,04 (0,04 – 0,4)	40	[57]
ФМ	Окиснення Br^- до Br_2 хлораміном, бромовання трифенілметанового барвника (БЗ)	0,05 (0,05 – 1,2)	10	[52]
ХЛ	Окиснення хромовою кислотою до Br_2 , перенесення Br_2 потоком газу-носія в кювету з H_2L , детектування хемілюмінесценції при $\lambda = 425$ нм	$1,3 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-3} - 0,3$)	2	[59]
ICP-MS	Відділення броміду від бромату, визначення бромату та суми ($\text{Br}^- + \text{BrO}_3^-$) в окремих пробах, знаходження $\text{C}(\text{Br}^-)$ за різницею	$3 \cdot 10^{-4}$ ($3 \cdot 10^{-4} - 0,1$)	30	[66]

Проведено моніторинг вмісту бромід-іонів у водах різних географічних регіонів (Північна Америка, Росія, Австралія) у різні періоди [81 – 86], який

ґрунтується на застосуванні іонної хроматографії. Моніторингу бромід-іонів у водах України не проводилося.

У методі іонної хроматографії застосовуються високовартісні прилади – іонні хроматографи, що потребують професійного налаштування, належного обслуговування, певного набору аналітичних колонок та високочистих елюентів. Це здорожує аналіз і ставить на порядок денний потребу у дослідженні та використанні більш простих, але разом з тим достатньо чутливих методів.

1.3. Методи контролю йодат-іонів у водах

Йодат по аналогії з броматом може являти собою небезпеку як потенційний токсикант [87,88]. Дані по генотоксичності та канцерогенності для йодату є недостатніми або взагалі відсутніми для значних проміжків часу експозиції [89]. Доведені генотоксичні та канцерогенні ефекти бромату підвищують можливість аналогічних ефектів для йодату. Споживання йодату у дозах більше 600 мг на день призводить до пошкодження сітківки ока [89]. Практика показує, що наявність навіть незначних кількостей йодату або йодиду може призводити до утворення органічних йодованих побічних продуктів дезінфекції, таких як йодоформ [90]. Ці йодовані продукти дезінфекції є більш токсичними, ніж їх хлор- чи бромвмісні аналоги [91]. Оскільки йодати, як і бромати, утворюються при окиснювальній дезінфекції водопровідної води, така дезінфекція є небезпечною і має бути замінена більш прийнятними технологіями водопідготовки [92]. Йодати як мікрокомпоненти слід контролювати у водах достатньо чутливими методами. Особливо це стосується штучно йодованих питних вод [93]. В процесі хіміко-медичних досліджень для надійного встановлення ГДК на йодат-іони необхідне застосування більш чутливих методів контролю IO_3^- .

Застосовано нейтронно-активаційний аналіз після іонообмінного розділення для визначення йодату у морській воді, МВ 0,1 – 0,2 мкг/дм³ та у дощовій воді, МВ 0,02 мкг/дм³ для проби об'ємом 20 см³ [94]. Метод

високочутливий, але потребує складного обладнання. Описано спектрофотометричний метод визначення різних форм йоду, зокрема йодату, у водопровідній та морській воді [95]. Метод базується на вивільненні елементного йоду з йодату при додаванні надлишку KI у кислому середовищі. Далі I_2 реагує з безбарвною лейко-формою кристалічного фіолетового, і забарвлення утвореного барвника фіксується при 591 нм. МКВ $40 \text{ мкг/дм}^3 \text{ IO}_3^-$. Запропоноване спектрофотометричне визначення йодиду, йодату та періодату у кухонній солі, фармацевтичних препаратах та морській воді [96]. Для спектрофотометричного одночасного визначення йодату та періодату використані редокс-реакції перетворення іонів і екстракція в чотирихлористий вуглець іонних асоціатів йод-йодидних комплексів з діамантовим зеленим, отриманих в надлишку йодиду калію [97]. МКВ IO_3^- 17 мкг/дм^3 . Відоме спектрофотометричне визначення періодату, йодату та бромату або перших двох компонентів в сумішах, що базується на різній швидкості їх реакції з KI [98,99]. Для цієї ж мети застосована спектрофлуориметрія [100]. Методи не вибіркові. Більш вибірковим методом для визначення окиснених форм йоду є KE, МКВ йодату 5 мкг/дм^3 [101,102]. Описані для визначення йодату кінетичні методи також не є достатньо селективними [103]. Застосовано метод потенціостатичної кулонометрії на платиновому електроді для визначення йодат- та періодат-іонів [104], МКВ 1 мг/дм^3 . Описаний новий потенціометричний сенсор на IO_3^- , що базується на іонній парі Родамін Б – трийодид. МВ – $70 \text{ мкг/дм}^3 \text{ IO}_3^-$ [105]. Визначено йодат у йодованих питних водах «Еталон» та «Йодованка Павлівська». Можливе також визначення I⁻ цим методом після окиснення до IO_3^- . Електрохімічні методи, як правило, не є достатньо чутливими для визначення йодату у водах [106 – 108]. Досліджені редокс-властивості метиленового синього як перспективного аналітичного реагента для визначення оксогалогенідів. МКВ йодату в оптимальних умовах визначення становить 1 мкг/дм^3 [109]. Через високе значення холостого дослідження товщина кювети становить 3 мм, метод потребує суворого дотримання умов реакцій та застосування свіжоприготовлених розчинів. Поєднання

рідинної мікроекстракції та спектрофотометрії у мікрооб'ємах застосоване для визначення йодату у природних водах [110]. Метод полягає в екстракції вільного йоду однією краплиною диметилформаміду та вимірюванні оптичної густини екстракту. МКВ йодату становить $1,1 \text{ мкг/дм}^3$. Недолік – застосування токсичного органічного розчинника. Вибірковий метод спектрофотометричного визначення основних типів неорганічного йоду, включаючи йодат, був розроблений на основі рідинної мікроекстракції іонної пари, утвореної між безбарвним катіоном тетрабутиламонію (ТБА) та аніоном трийодиду (I_3^-) [111]. МКВ йодату $5,2 \text{ мкг/дм}^3$. Недолік – використання токсичного розчинника амілацетату. Більш зручним і селективним для визначення йодату є метод іонної хроматографії [112 – 115]. МКВ з мас-спектрометричним детектором становить $0,03 – 0,5 \text{ мкг/дм}^3$. Обладнання високовартісне. Розроблено систему високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) для визначення йодиду, йодату та загального йоду у природних водах [116]. Йодат визначали за допомогою спектрофотометричного детектора із застосуванням післяколоночної реакції з надлишком йодиду калію. МКВ IO_3^- $0,6 \text{ мкг/дм}^3$. Йодат контролювали в підземній, дощовій, поверхневій та морській воді. Поєднання рідинної мікроекстракції з хромато-мас-спектрометрією привело до рекордної МВ для йодату – 15 нг/дм^3 [117]. Обладнання та методика дериватизації аналітів складні.

Дериватизація йодиду та йодату до органічного йоду застосована для аналізу вказаних компонентів шляхом визначення органічного йоду на приладі ТОІ – Total Organic Iodine (прилад для вимірювання загального органічного йоду). МКВ йодату після відновлення аскорбіновою кислотою становить 5 мкг/дм^3 для проби об'ємом 40 см^3 [118]. Метод застосовано для аналізу водопровідної, морської та стічної води. Запропонований шаруватий подвійний гідроксид, що містить Ni, Al та Zr, для визначення йодату у різних пробах, включаючи морську воду, після твердофазної екстракції на цьому сорбенті [119]. МКВ становить $0,12 \text{ мкг/дм}^3$. Лінійність градуовального

графіка зберігається до $2,8 \text{ мг/дм}^3$ йодату. Запропоновано кінетичний спектрофотометричний метод одночасного визначення йодату та періодату в сумішах. Метод ґрунтується на врахуванні різної кінетичної поведінки аналітів, які реагують з крохмаль-йодидом у присутності хлориду натрію в середовищі сірчаної кислоти [120]. МКВ йодату $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Аналізу заважають 100-кратні кількості бромату, а також іони заліза та міді. Наведене послідовне проточно-інжекційне визначення йодату та періодату у водах зі спектрофотометричним детектуванням [121]. У якості індикаторної застосована їх реакція з йодидом при рН 3,5. МКВ йодату 50 мкг/дм^3 . Для контролю правильності аналізу кількісно відкриті добавки йодату до річкової та питної води. Реальний вміст цього компонента у вказаних водах не знайдений через низьку чутливість методу. Вивчене одночасне спектрофотометричне визначення йодату та бромату у зразках води методом середнього центрування співвідношення кінетичних профілів [122]. Можливе визначення $0,05 - 1,5 \text{ мг/дм}^3$ кожного компонента при їх граничному співвідношенні 30:1 – 1:30. Аналізу заважають сульфід, сульфат та нітрит. Аналіз більшості природних вод неможливий через низьку чутливість методики.

Розроблено експресний хемілюмінесцентний метод визначення йодату, що базується на реакції з надлишком йодиду в кислому середовищі, газовій екстракції утвореного йоду і детектуванні в потоці газу-носія за допомогою лужного розчину люмінолу [123]. МВ $0,7 \text{ мкг/дм}^3$, тривалість аналізу 2 хв., що дає змогу оперативно контролювати води на вміст йодату. Метод застосовано для визначення йодату і його добавок у водопровідній та бутильованих водах.

По визначенню різних форм йоду в об'єктах опубліковані огляди [124 – 127].

Найбільш прийнятні для контролю йодатів у водах методики наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Основні методики визначення йодат-іонів у водах

Тип методики	Основні стадії аналізу	МКВ (робочий інтервал), мг/дм ³	Тривалість аналізу, хв	Література
1	2	3	4	5
ФМ	Вивільнення I ₂ при реакції з КІ в кислому середовищі та реакція з безбарвною лейкоформою КФ	0,04 (0,04 – 0,36)	35	[95]
Каталітичний	Відновлення арсенітом до I ⁻ , каталіз йодидом реакції Се(IV)-As(III)	0,01 (0,01 – 0,08)	50	[103]
ХЛ	Реакція з КІ у кислому середовищі, перенесення I ₂ током повітря в розчин H ₂ L, реєстрування ХЛ при λ = 425 нм	0,001 (0,001 – 0,04)	2	[123]
Потенціометричний	Сенсор на IO ₃ ⁻ базується на іонній парі Родамін Б – I ₃ ⁻ . Потенціометричне титрування за допомогою Na ₂ S ₂ O ₃	0,07 (0,18 – 17600)	20	[105]
ІХ	Фільтрування через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм, кондуктометричне детектування	0,003 (0,003 – 0,02)	20	[115]
КЕ	Фільтрування через мембранний фільтр з розміром пор 0,45 мкм, промивка системи розчином 1 М NaOH протягом 40 хв і H ₂ O протягом 10 хв	0,007 (0,007 – 0,1)	65	[102]

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
ВЕРХ	Йодид відділяється і визначається на зворотно-фазовій колонці C8, йодат елююється в колонку C18, де проходить розділення з броматом і хлоритом, далі – післяколоночна реакція з KBr та ортодіанізином, фотометричне детектування при $\lambda = 450$ нм	0,001 (0,001 – 0,05)	10	[116]

Проведено моніторинг питних та поверхневих вод Нідерландів на вміст йодиду та йодату [128]. Зроблено висновок про те, що в поверхневих водах домінує йодид, а у питних – йодат. Частіше слід контролювати води з підвищеним вмістом цих компонентів. Дані моніторингу природних та бутильованих вод штату Невада (США) та Китаю на йодат та інші аніони методом РХ-МС/МС та іонної хроматографії наведено в роботах [129,130]. Моніторингу вод України на йодат-іони не проводилося.

З огляду літератури випливає, що одним з найбільш прийнятних для контролю йодату у водах є метод [123], що ґрунтується на вимірюванні хемілюмінесценції, чутливість якого дозволяє надійно і оперативно контролювати вказаний компонент у водах різних типів.

1.4. Методи контролю йодид-іонів у водах

Йод відіграє важливу роль у різноманітних процесах. Він існує у різних формах, що відображають або середовище, в якому він знаходиться, або його біологічну функцію. У питній фасованій воді вищої якості вміст загального йоду рекомендується на рівні 20–30 мкг/дм³ [131]. Відомо, що йод є важливим

біологічно активним елементом, він бере участь в регулюванні процесів обміну речовин в живих організмах. У природних, питних, річкових водах йод, як і інші галогени, знаходиться в основному у вигляді галогеніду. Вміст йодиду в річкових водах становить 3–5 мкг/дм³ [132,133]. Проте у поверхневих водах під впливом кисню повітря та ультрафіолетової радіації сонця можливе проходження ряду окиснювальних процесів з утворенням I₂, IO⁻.

Як вказувалося вище, у водах йод переважно знаходиться в формі йодиду (I⁻) або йодату (IO₃⁻) [134,135]. Відомо, що вибір методу контролю йодиду залежить від матриці зразка, що підлягає аналізу, кількості проб, вартості хімічної методики та технічних можливостей лабораторії. На теперішній час існує багато методів визначення йодиду, які відрізняються принципами реалізації, точністю, відтворюваністю, доступністю, межею виявлення, тривалістю визначення, витратою реагентів, складністю у виконанні та вартістю аналізу. Однак найперше питання, що виникає перед аналізом, – чи є МКВ методу достатньо низькою для аналізу проб даного типу. Запропоновані різні методи визначення йодиду, серед них – каталітичний [136] з МКВ 0,1 мкг/дм³, що ґрунтується на каталітичній дії йодиду на зменшення забарвлення комплексу Fe(III) – SCN⁻ – 2,2'-біпіридил – цетилпіридиній хлорид при 50° С. Для реалізації методу необхідне суворе додержання температурних умов. Ще один каталітичний метод [137] базується на використанні 2,2'-азинобіс(3-етилбензотіазолін)-6-сульфонової кислоти у якості хромогенного реагента, МКВ 2,5 мкг/дм³ йодиду. Описані також хроматографічні методи, наприклад, іонна хроматографія з післяколоночною реакцією [138] з МКВ 0,8 мкг/дм³. Хроматографічні методи особливо корисні для визначення йодиду, коли вони поєднуються з ICP-MS або з електрохімічним детектуванням: газова хроматографія у поєднанні з мас-спектрометрією дає МКВ йодиду на рівні 0,01 мкг/дм³ [139]. Застосовано срібний електрод як амперометричний детектор у визначенні йодиду у морській воді методом ВЕРХ [140]. МКВ 0,5 мкг/дм³ I⁻.

Здійснено пряме визначення йодиду та роданіду у морській воді рідинною хроматографією без попередньої пробопідготовки з фотометричним детектуванням при 220 нм [141]. МКВ йодиду $0,5 \text{ мкг/дм}^3$. Одноколоночна ІХ з ICP-MS детектором розроблена для одночасного визначення йодиду та йодату у морській воді. Елюентом слугував розчин нітрату амонію з рН 5,6. МКВ йодиду 2 мкг/дм^3 [142]. Розроблено метод аніонообмінної хроматографії у поєднанні з імпульсним амперометричним детектуванням для аналізу йодиду в поверхневих водах [143]. МКВ $0,02 \text{ мкг/дм}^3$, застосовується попередня мікрофільтрація проб.

Полуменева атомно-абсорбційна спектрометрія має МВ $2,75 \text{ мкг/дм}^3$ йодиду [144], однак вона не розрізняє форми йоду. Метод ICP-MS без хроматографічного розділення має МВ $1,0 - 9,0 \text{ мкг/дм}^3$ загального йоду [145] залежно від матриці проби. Метод ICP-AES має набагато гіршу МВ – від 40 до 470 мкг/дм^3 , і також не дає змоги визначати різні форми йоду, а тільки загальний йод. Для визначення різних форм йоду застосовується спеціальна пробопідготовка [146]. Існують публікації по використанню іон-селективних електродів, наприклад, з МВ $1,96 \text{ мкг/дм}^3$, хоча в даному випадку спостерігається заважаюча дія багатьох компонентів [147]. Рентгенофлуоресцентна спектроскопія непридатна для визначення мікрокількостей йодиду, тому що має зависоку МВ – 180 мкг/дм^3 [148].

Незважаючи на переваги вищевказаних кінетичних, фізичних та хроматографічних методів аналізу, вони застосовуються нечасто через високу вартість обладнання, програмного забезпечення та необхідність кваліфікованого обслуговування. Більш простими у виконанні, дешевшими, а тому розповсюдженими є спектрофотометричні методи, описані нижче.

Розроблено кінетичний спектрофотометричний метод визначення йодид-іонів [149], що базується на інгібіторній дії йодиду на реакцію відновлення комплексу Со(III)-ЕДТА гіпофосфітом в слабкокислому середовищі, яку каталізує Pd(II). Перевагою даного підходу порівняно зі стандартними є те, що з'являється можливість не застосовувати попередню трудомістку підготовку

проб, яка полягає в лужному озоленні зразка для усунення заважаючих органічних речовин. Чутливість методу дає можливість визначати йодиди в інтервалі концентрацій 2 – 35 мкг/дм³, МВ становить 1,2 мкг/дм³.

Опублікований спектрофотометричний метод визначення йодиду, що базується на галогенуванні флуоресцеїну з використанням електрохімічного окиснення [150]. МВ йодиду становить 30 мкг/дм³. Авторами покращено МВ до 6,4 мкг/дм³ [151], застосувавши електрохімічне окиснення йодиду до йодату, екстракцію йод-йодидного комплексу з діамантовим зеленим у фазу ССl₄ та фотометричне детектування. Метод застосовано для визначення йодиду у поверхневих водах. Метод складний у виконанні через застосування попередньої пробопідготовки та екстракції органічним розчинником.

Описане фотометричне кінетичне визначення йодид-іонів по реакції Сендела-Кольтгофа між As(III) та Ce(IV) з використанням дифеніламін-4-сульфонової кислоти у якості стоп-реагента [152]. МКВ 17 мкг/дм³. Потрібне суворе додержання температурних умов реакції. Ця реакція покладена в основу стандартного методу визначення загального йоду у харчових продуктах [153]. У цьому ж стандарті наведено інверсійно-вольтамперометричний метод визначення йоду (йодиду) з МКВ 4 мкг/дм³, детально описаний в [154,155]. Ще один стандартний метод визначення йодиду, затверджений в Україні, базується на використанні методу іонної хроматографії [156]. МКВ залежить від обраного типу хроматографічної системи і становить ~10 мкг/дм³. Розроблено швидкий метод визначення йоду та йодиду (після окиснення до йоду) методом дифузного відбиття на мембранному диску, імпрегнованому полівінілпірролідом у вигляді жовтого комплексу [157]. МВ йодиду становить 100 мкг/дм³. Метод застосовано для контролю йоду і йодиду у питній воді космічних станцій. Вивчено сорбцію елементного йоду пінополіуретановими сорбентами з водних розчинів [158] і розроблено схему визначення форм йоду (I₂ – I⁻ і IO₄⁻ – IO₃⁻), які співіснують у розчинах, що передбачає постадійне перетворення їх в елементний йод з наступним його вилученням

пінополіуретанами і детектуванням методом твердофазової спектрофотометрії. Розроблена пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників [159]. Досліджене визначення слідових кількостей йодид-іонів у водах з використанням імпульсної інверсійної хронопотенціометрії [160]. МКВ Г становить 1 мкг/дм³. Аналізу заважають домішки органічних сполук. Запропоноване високочутливе редокс-фотометричне визначення йодиду в мінеральних водах у вигляді іонної пари з КФ, МКВ становить 0,1 мкг/дм³ [161]. Недолік – використання токсичного толуолу. Метод рідинної мікроекстракції застосовано для визначення йодиду у вигляді іонної пари з барвником астрафлосином [162], МВ 1,75 мкг/дм³. Рідинною мікроекстракцією також запропоновано визначати форми йоду і загальний йод з барвником астразоновим діамантовим червоним 4G з МВ 8,9 мкг/дм³ [163]. По методах визначення йодиду опублікований огляд [164].

Визначено різні форми йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова [165] за допомогою титриметричного та кінетичного методів, йодиду у геотермальних свердловинах знайдено від 3 до 24 мг/дм³, йодату – приблизно на порядок менше. Йодид та йодат визначали у воді озера штату Невада та у водопровідній воді Лас-Вегаса [166] із застосуванням газової хроматографії у поєднанні з мас-спектрометрією. У водопровідній воді йодиду не знайдено, оскільки він повністю окиснений до йодату в результаті окиснювальної дезінфекції. Проведено моніторинг форм йоду у морській воді за допомогою КЕ [167]. Для моніторингу йодид-іонів у водах Інгушетії застосовано потенціометричний метод із застосуванням іон-селективного електроду [168]. Здійснено хіміко-екологічну оцінку річкової, водопровідної та бюветної води природного парку в Білгородській області [169] за вмістом ряду іонів. Для контролю йодиду користувалися кінетичним методом, що базується на каталізі сполуками йоду окиснення роданіду заліза(III) нітритом. У річковій воді знайдено 30 мкг/дм³ йодиду, у

бюветній – 132 мкг/дм³. Слід відзначити, що ці цифри, очевидно, відображають вміст загального йоду, а не йодиду у водах.

Основні характеристики методик визначення йодид-іонів у водах наведені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Основні методики контролю йодид-іонів у водах

Тип методики	Основні стадії аналізу	МКВ (робочий інтервал), мкг/дм ³	Тривалість аналізу, хв	Література
1	2	3	4	5
Каталітична	Каталіз I ⁻ реакції Ce(IV)-As(III), стоп-реагент – дифеніламін-4-сульфонова кислота. Фотометричне детектування.	0,01 (0,01 – 0,1)	50	[153]
IX	Розділення аніонів на аніоніті, кондуктометричне детектування	0,2 (0,2 – 20,0)	40	[156]
ХЛ	Окиснення до I ₂ , перенесення I ₂ током повітря в розчин H ₂ L, реєстрування ХЛ при λ = 425 нм	0,006 (0,006 – 0,5)	2	[132, 133]
КЕ	Електрокінетичне попереднє концентрування у присутності КПАР. УФ-детектування при λ = 226 нм	0,003 (0,003 – 0,06)	40	[167]
ІВА	Електродом слугує срібний дріт, ізолюваний епоксидною смолою. Тривалість накопичення сигналу – 10 хв.	0,01 (0,01 – 127)	12	[154]

Продовження таблиці 1.4

1	2	3	4	5
ВЕРХ	Розділення на колонці С30, модифікованій поліетиленгліколем. УФ-детектування при $\lambda = 220$ нм. Рухома фаза – розчин сульфату та хлориду натрію	0,002 (0,002 – 0,05)	8	[141]
ВЕРХ	Розділення на іонообмінній колонці, амперометричне детектування в імпульсному режимі. Рухома фаза – розчин NaOH.	0,05 (0,05 – 10,0)	10	[140]

Підсумовуючи результати огляду літератури по контролю йодидів, слід відзначити, що кінетичні методи, включаючи стандартний церій-арсенітний, є одними з найбільш чутливих: МКВ в різних варіантах методу – 2 – 20 мкг/дм³. Однак невисока їх селективність потребує спеціальної підготовки проб, що збільшує тривалість аналізу. Крім того, аналіз із застосуванням кінетичних методів проводять в суворо контрольованих умовах стосовно часу, температури, кислотності. Методи не є експресними. Для підвищення експресності перспективним є застосування іон-селективних електродів, однак ці методи недостатньо селективні, комерційно доступні електроди дозволяють визначати йодиди за концентрації $\geq 1,3$ мкг/дм³. Попереднє концентрування дає змогу знизити МКВ на йодиди, значно підвищуючи трудомісткість. Одним з кращих за селективністю методів є іонохроматографічний [170] з МКВ 70 мкг/дм³, однак він потребує високовартісного апаратурного оформлення. Беручи до уваги такі параметри, як простота, чутливість, низька межа виявлення, селективність, експресність, варто виділити хемілюмінесцентний метод визначення йодидів [132,133], що

базується на утворенні I_2 , його перенесенні током повітря в розчин H_2L та реєстрації світіння, яким зручно користуватися при контролі великих масивів проб і який нещодавно запропоновано у якості стандартного на йодид-іони [171].

Висновки до розділу 1

З огляду літератури впливає, що для контролю броматів, бромідів, йодатів та йодидів у водах існує багато різноманітних методів, проте не всі вони придатні для аналізу великих масивів проб. Критеріями придатності методик для екологічного моніторингу є достатня МКВ та робочий діапазон, що дозволяє контролювати вміст даного компонента у водах, необхідною є певна вибірковість, експресність та екобезпечність (небажане застосування токсичних органічних розчинників).

1. Для контролю бромат-іонів запропоновані спектрофотометричні, хроматографічні (ВЕРХ та ІХ), хемілюмінесцентні, електрохімічні (амперометричні, вольтамперометричні) методи. Для моніторингу броматів у водах використовуються хроматографічні методи, які не є експресними. Високочутливі і разом з тим експресні, дешеві методи визначення та контролю бромат-іонів відсутні.

2. Для контролю бромід-іонів відомі спектрофотометричні, електрохімічні, хемілюмінесцентні, іонохроматографічні методи з різними способами детектування, а також метод капілярного електрофорезу та ІСР-MS. Для моніторингу бромідів застосована іонна хроматографія, що потребує використання високовартісних приладів. Це здорожує аналіз і ставить на порядок денний необхідність дослідження та використання більш простих, але разом з тим достатньо чутливих методів.

3. Для визначення йодат-іонів вирізняються такі методи, як нейтронно-активаційний аналіз, спектрофотометрія, кінетичні, електрохімічні методи, капілярний електрофорез, хемілюмінесценція, рідинна та іонна хроматографія. Проводився моніторинг вод на йодат високовартісним методом рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектором. З огляду літератури впливає, що одним з найбільш простих і прийнятних для контролю йодату у водах є хемілюмінесцентний метод, чутливість якого дозволяє надійно контролювати вказаний компонент у водах різних типів.

4. Для аналізу йодид-іонів в об'єктах навколишнього середовища, включаючи води, застосовуються каталітичні (кінетичні), хроматографічні методи з різними детекторами, фотометричні, електрохімічні із застосуванням іон-селективних електродів, атомно-абсорбційна спектрофотометрія, ICP-MS, метод спектроскопії дифузного відбиття та інші. Для моніторингу вод на йодиди застосовувалися каталітичні методи, капілярний електрофорез та хромато-мас-спектрометрія, однак останні потребують високовартісного апаратурного оформлення. Беручи до уваги такі параметри, як простота, чутливість, низька межа виявлення, селективність, експресність, варто виділити хемілюмінесцентний метод визначення йодидів, яким зручно користуватися при контролі великих масивів проб. Варто відзначити, що моніторинг вод України на вміст бромід-, бромат-, йодид-, йодат-іонів не проводився.

Виходячи з наведеного вище, метою даного дослідження було розробити прості і чутливі методи для контролю бромідів та броматів у водах, а також провести моніторинг питних вод України на броміди, бромати, йодиди та йодати.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження були: природні води (поверхневі, річкові, підземні), питні води – водопровідна, артезіанська, кринична, бутильовані води різних виробників. Ці води значно різняться між собою за вмістом макро- та мікрокомпонентів. Україна має обмежені запаси прісної води і вже майже втратила чисті поверхневі води, які б відповідали вимогам стандартів на джерела питного водопостачання високої якості [47]. Протягом тривалого часу у водоймища потрапляли неочищені чи недостатньо очищені стічні води, отже, техногенне навантаження на водні джерела перевищувало їх самоочисну здатність. Наслідок цього – накопичення в водоймах хімічних та інших забруднень, у тому числі особливо небезпечних. Забруднення водойм за деякими показниками сягають вище екологічно допустимих меж. Найбільша забрудненість спостерігається в басейнах річок Дніпро, Сіверський Донець, Дністер та Південний Буг [172]. Більшість населення України споживає воду негарантованої якості. Лише невелика частка міських жителів користується відносно якісною артезіанською водою з бюветів. У більшості сільських населених пунктів централізоване водопостачання відсутнє, і населення споживає колодязну воду сумнівної якості. Водопровідні станції, які використовують класичні технології водоочищення, не можуть гарантувати належну якість питної води. Особливу небезпеку становлять підвищені концентрації бромідів і йодидів у вихідній воді, що підлягає окиснювальній дезінфекції шляхом хлорування або озонування через утворення побічних продуктів дезінфекції – броматів та йодатів. Через це потрібним є ретельний контроль та моніторинг вихідної води на вміст бромідів та йодидів на рівні мікроконцентрацій. Потрібні селективні та швидкі методи такого контролю, які давали б змогу надійно контролювати ці аніони на рівні та нижче гранично допустимої концентрації.

2.2. Методи дослідження

Спектроскопія дифузного відбиття.

Загальна теорія спектроскопії дифузного відбиття розроблена Кубелкою та Мунком [173 – 175]. Питання кількісних вимірів в спектроскопії дифузного відбиття розроблені в роботах [176,177]. Вимірюють кількість світла, відбитого поверхнею твердого тіла

$$R = I/I_0, \text{ де}$$

R – дифузне відбиття, I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність відбитого світла. Функція Кубелки-Мунка

$$F = (1-R)^2/2R = \beta/S, \text{ де}$$

R – відносне дифузне відбиття, яке вимірюють відносно стандарту MgO або $BaSO_4$, β – коефіцієнт поглинання, S – коефіцієнт розсіяння світла [176].

Для слабопоглинаючих зразків, що містять сорбовані сполуки, $\beta = 2,3 EC$, де E – молярний коефіцієнт поглинання сорбату, C – його концентрація. Схему детектування дифузного відбиття після фільтрування проб води наведено на рис. 2.1.

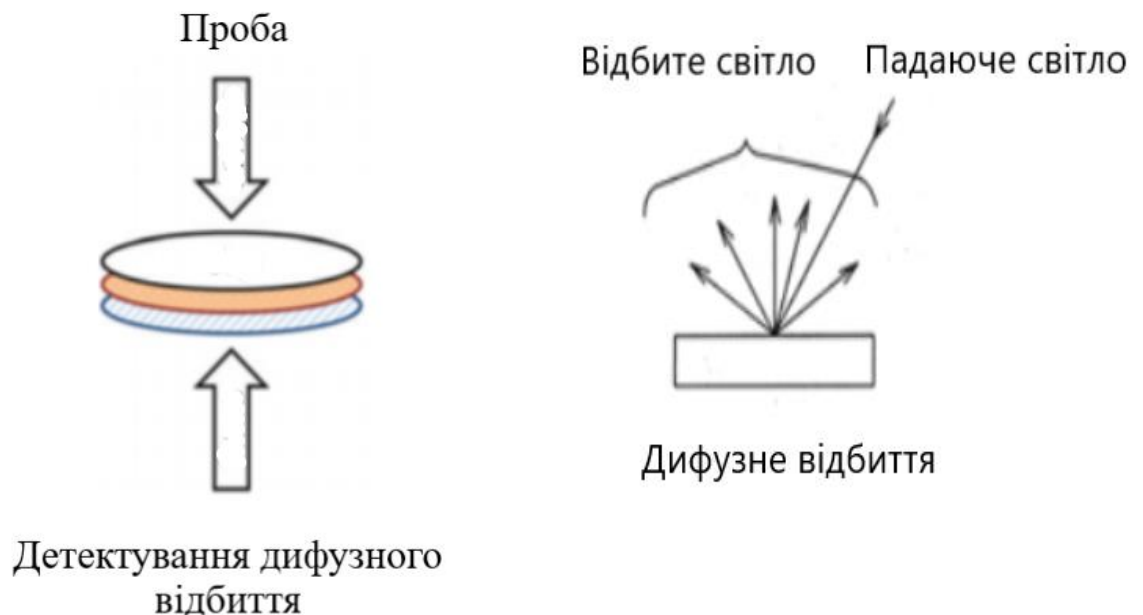


Рисунок 2.1 – Схема детектування дифузного відбиття (б) після фільтрування проб води (а)

Використано також комплекс взаємодоповнюючих фізико-хімічних, фізичних методів дослідження та аналізу: іонохроматографічний, спектрофотометричний, методи хімічної кінетики тощо.

Прилади. Детектування аналітичних сигналів здійснювали за допомогою таких приладів:

- кишенькового рефлектометра PocketSpec (Денвер, Колорадо, США), який дає змогу вимірювати координати кольору (RGB) забарвлених плям;
- хемілюмінесцентного фотометра виробництва СКТБ ІКХХВ НАН України або люмінометра Triathler (Фінляндія), якими вимірювали хемілюмінесценцію (максимальну інтенсивність світіння або суму світла);
- спектрофотометра Specord UV-VIS (спектри світлопоглинання розчинів);
- спектрофотометра Shimadzu 2450 (спектри дифузного відбиття);
- фотометра КФК-3-01 (для вимірювання оптичної густини розчинів);
- іономіра ЕВ-74 з скляним електродом (вимірювання рН);
- ІЗП-МС спектрометра Agilent 7500 се;
- іонного хроматографа Цвет-3006;
- озонатора побутового GL-3188А продуктивністю 200 мг О₃/год

Додаткове лабораторне обладнання описане у відповідних розділах.

Для визначення ультрамікрокілокостей йодидів та йодатів, що знаходяться у водних розчинах, застосовано *метод реакційної газової екстракції з ХЛ детектуванням*. Перевагами методу, порівняно з іншими, є його висока чутливість, експресність, невисока вартість обладнання. Для здійснення реакційної газової екстракції використана проста лабораторна установка [87] (рис. 2.2).

Розчин, що підлягає аналізу, поміщають в мікрореактор (4) разом з необхідними реагентами і пропускають інертний газ ос. ч. (гелій або неон, аргон, азот), або повітря, попередньо пропущене для очищення через склянки послідовно з активованим вугіллям, розчином суміші К₂Сг₂О₇ з сірчаною кислотою для очищення газу від відновників, 10 – 15% розчин КОН ос. ч. для

поглинання CO_2 повітря – для запобігання зниженню рН розчину люмінолу. Газ-носії транспортував утворену аналітичну форму в детектор, де відбувалася хемілюмінесценція з участю люмінолу. Сума або інтенсивність світіння вимірювалася хемілюмінесцентним фотометром або люмінометром.

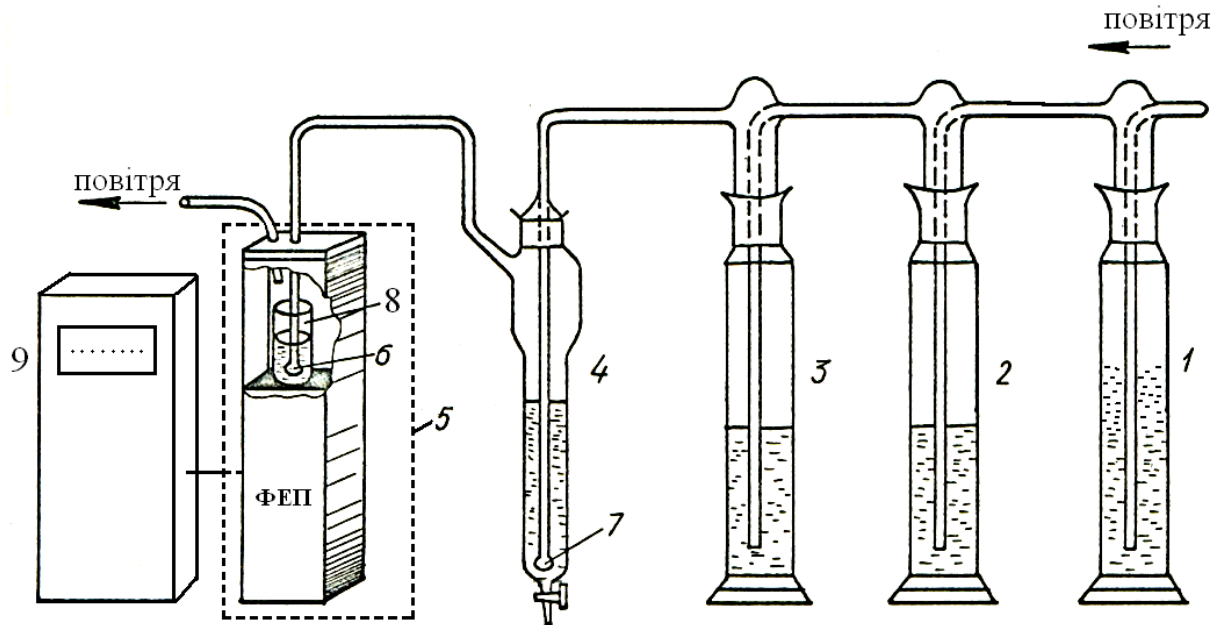


Рисунок 2.2 – Схема пристрою для визначення аніонів з використанням реакційної газової екстракції з хемілюмінесцентним детектуванням: 1 – склянка з активованим вугіллям, 2 – промивна склянка, що містить підкислений розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 – промивна склянка, що містить 10 – 15% розчин KOH , 4 – пробіркоподібний мікрореактор об’ємом 50 см^3 , 5 – світлонепроникний кожух, 6, 7 – барботери, діаметр пор $0,15 \text{ мм}$, 8 – кювета з розчином ХЛ реагента, 9 – реєстратор ХЛ сигналу (комп’ютер або самописець)

Досліди показали, що для кількісного вилучення та транспортування отриманої аналітичної форми (I_2) природа використаного інертного газу-носія не має суттєвого значення (He , Ne , Ar , N_2 , очищене повітря). У всіх випадках транспортування утвореної аналітичної форми було кількісним.

Оскільки з наведеного аналізу літератури видно, що кисень бере участь в реакціях галогенів з люмінолом, і наші досліди також показали, що реакція

галоген–люмінол в потоці очищеного повітря дає світіння ~ в 2 рази більш інтенсивне, ніж в знекиснених розчинах, то нами для перенесення галогену в детектор в подальшому використане очищене повітря для забезпечення присутності кисню в газі-носії.

В процесі дослідження реакцій люмінолу у розчинах з різними компонентами з метою кількісного визначення речовин на рівні нанограмових концентрацій увага дослідників сфокусована на особливо високій чутливості люмінольних реакцій як при взаємодії ХЛ реагента з аналітом, так і з заважаючими домішками. Останні можуть бути присутні у воді, в реагентах, екстрагуватися з матеріалу посуду і т.п. Тому дослідження проводились ретельно, з пересторогами. Використовували реагенти високої чистоти, люмінол – фірми Aldrich, розчини реагентів готували на фоні свіжоодержаної деіонованої води, отриманої в апараті Milli-Q (США). Воду і всі розчини зберігали в поліетиленовому посуді або в посуді з тефлону.

Для сорбційного концентрування та фільтрування використовували тефлонову воронку Бюхнера. Розчини фільтрували, використовуючи вакуумний насос. Ефективна площа фільтрування 1,2 см². Для проведення сорбції аналітичних форм з розчинів у динамічних умовах, для фільтрування використовували паперові фільтри Filtrak (Німеччина) або мембранні фільтри «Владипор» (Росія), а також паперові фільтри «червона стрічка». Такі фільтри можна отримати та використовувати у найбільш чистому вигляді, як фільтри високої кондиції, що практично не містять заважаючих домішок.

Концентрат на фільтрі промивали, і вимірювали аналітичний сигнал – коефіцієнт дифузного відбиття або ступінь потемніння фільтра за допомогою спектрофотометра або кишенькового рефлектметра.

Реактиви використовували ос. ч., а в окремих випадках – реактивної чистоти високої кондиції. У цьому ж випадку застосовували інертний посуд – з фторопласту (політетрафторетилену) або поліетилену високого тиску.

До паперу, який виготовляється для аналітичних цілей, висувають особливі вимоги. Волокнистий матеріал, що використовується для

виготовлення фільтрів, повинен відрізнятися високою чистотою, мінімальною зольністю. Фільтрувальний папір готують з матеріалу, позбавленого деревини, без певного розміру помолу волокон. Папір є особливо чистим, абсорбуючим, характеризується певною швидкістю фільтрування, в ньому регламентується зольність, білизна, вміст металічних домішок. Ємність сорбента та швидкість фільтрування визначаються кількістю та розмірами пор. На вказані властивості можна вплинути в процесі виробництва паперових фільтрів ступенем відбивки пульпи або забезпеченням гофрування паперу на кінцевій стадії. Фільтрувальний папір складається з целюлозної пульпи та води, очищеної зворотним осмосом.

Приготування розчинів реагентів та встановлення їх концентрації описано у відповідних розділах.

2.3. Методики аналізу

Методика визначення бромат-іонів

До проб деіонованої води об'ємом 100 см^3 , що містять $0,5 - 20 \text{ мкг/дм}^3$ бромату, додають 5 см^3 розчину цитратного буфера з рН 3,4 та $0,8 \text{ см}^3$ кольороутворюючого реагента (знебарвленого розчину фуксину основного концентрації 100 мг/дм^3), перемішують, залишають на 30 хв для розвитку забарвлення. Потім додають $0,5 \text{ см}^3$ $0,1 \%$ розчину додецилсульфату натрію, перемішують протягом однієї хвилини та фільтрують через нітроцелюлозний мембранний фільтр з розміром пор $0,65 \text{ мкм}$ зі швидкістю $15 \text{ см}^3/\text{хв}$. Вимірюють коефіцієнт дифузного відбиття отриманих концентратів на фільтрах за допомогою кишенькового рефлектметра PocketSpec. Будують градувальний графік на бромат-іони, відкладаючи по осі ординат коефіцієнт дифузного відбиття отриманих забарвлених плям, а по осі абсцис – концентрацію бромат-іонів в мкг/дм^3 . Методика є придатною для аналізу бутильованих та інших вод на вміст мікрокількостей броматів. Для проведення аналізу реальних вод проби питної води пропускають через колонку ($30 \times 15 \text{ мм}$), заповнену сильнокислотним катіонообмінником (Dowex

50W-X8), переведеним в Na-форму пропусканням насиченого розчину NaCl. Перед використанням колонку промивають деіонованою водою. Потім через колонку пропускають пробу аналізованої води. Перші 3 см³ проби, що елюються з колонки, відкидають, відбирають наступні 100 см³ елюата і додають до нього 6 см³ 0,1 М HCl, 5 см³ цитратного буфера і 0,8 см³ кольороутворюючого реагенту (кінцеве рН 3,0). Далі діють, як описано вище для побудови градууювального графіка. Холостий дослід – реагенти, додані до деіонованої води без пропускання через катіонообмінну смолу.

Методика визначення броміду із застосуванням флуоресцеїну

Пробу об'ємом 20 – 250 см³, в залежності від вмісту бромід-іонів, поміщають в конічну колбу на 500 см³, при необхідності додають дистильовану воду до об'єму 250 см³. Додають 25 см³ ацетатного буферного розчину з рН 5,5, 25 см³ розчину флуоресцеїну (1×10^{-4} М) і перемішують. Потім додають 1,75 см³ $8,1 \times 10^{-4}$ М розчину гіпохлориту натрію і знову перемішують. При необхідності рН доводять до 9,0 за допомогою гідроксиду натрію. Через 15 хв після додавання гіпохлориту вносять 5,0 см³ розчину відновника. Далі доводять рН до значення 3,7 за допомогою 6 М HCl, додають 2,5 мл розчину етонію (10 мг/дм³) і фільтрують отриману суспензію через нітроцелюлозний мембранний фільтр з діаметром пор 45 мкм під вакуумом. Вимірюють світлість отриманих забарвлених концентратів.

Методика визначення бромід-іонів із застосуванням фуксину основного

До 100 см³ проби в конічній колбі на 500 см³, що містить бромід-іони, додають розчин фуксину основного до концентрації 1×10^{-5} М, 5 см³ концентрованої сірчаної кислоти, перемішують, потім додають 1,0 см³ 0,4% розчину хлораміну Т і залишають на 40 хв. Після цього розчин фільтрують через нітроцелюлозний мембранний фільтр з розміром пор 0,3 – 0,5 мкм і вимірюють ступінь світлості отриманих забарвлених концентратів.

Методика визначення бромід-іонів із застосуванням фенолового червоного

В конічну колбу на 250 см³ вносять 80 см³ проби, що містить броміди, 6 см³ змішаного реактиву (розчину фенолового червоного $5,6 \times 10^{-5}$ М та ацетатного буферного розчину з рН 5,0 у співвідношенні 1:1), перемішують, далі додають 6 см³ розчину хлораміну Т, розводять до 100 см³ дистильованою водою, витримують 10 хв та фільтрують через паперовий фільтр Filtrak № 392 або аналогічний йому. Фільтр виймають з фільтроутримувача, висушують та реєструють спектр дифузного відбиття спектрофотометром. Градувальний графік будують, проводячи через усі стадії аналізу розчини, які містять на фоні дистильованої води 0; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 500 мкг/дм³ бромід-іонів. Методика є експресною та придатною для аналізу великих масивів проб.

Методика визначення йодид-іонів

Визначення проводили з використанням пристрою, зображеного на рис. 2.2. Його основні частини – пробіркоподібний мікрореактор (4) та реєстратор ХЛ сигналу, у нашому випадку – ХЛ фотометр (9). У кюветному відділенні останнього розташовували скляну кювету (8) з лужним розчином люмінолу ($4 \text{ см}^3 \ 3 \times 10^{-5}$ М люмінолу в 3×10^{-2} М NaOH). Скляні з'єднувальні трубки пофарбовані з зовнішнього боку у чорний колір для унеможливлення потрапляння зовнішнього світла на фотокатод. Газом-носієм слугувало очищене повітря, яке пропускали послідовно через активоване вугілля, розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сірчаній кислоті та через розчин 1 М NaOH. У даному пристрої процеси окиснення галогеніду, виділення галогену в потік газу-носія та ХЛ детектування об'єднані в одній проточній системі. Пробу для визначення йодидів об'ємом 7,0 см³ та окисник – 0,3 см³ 0,15 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у 9 М сірчаній кислоті – вміщували у мікрореактор (4) та пропускали газ-носієм з об'ємною швидкістю 0,025 дм³/с. Газ-носієм вилучав йод, що утворився, з розчину та переносив його в кювету ХЛ фотометра, де відбувалася взаємодія йоду з лужним розчином люмінолу. Виділене в цій реакції світло вимірювалося ХЛ-

фотометром та реєструвалося самописцем. Будували градууювальний графік залежності максимальної величини ХЛ сигналу від концентрації йодиду в мкг/дм^3 , використовуючи для калібрування заздалегідь приготовлені градууювальні розчини йодидів. Слід відзначити, що за наведених вище умов реакція між люмінолом та галогеном (йодом) супроводжується яскравою хемілюмінесценцією, що триває кілька секунд. Це забезпечує миттєве реагування ХЛ детектора на зміну концентрації йоду у потоці газу-носія. Один детектуючий розчин можна використовувати без заміни для 30 визначень. Методика є простою та достатньо чутливою для аналізу природних вод.

Методика визначення йодат-іонів

Визначення йодат-іонів проводили за допомогою пристрою, описаного вище (рис. 2.2). Склад детектуючого розчину в кюветі ХЛ фотометра: 4×10^{-4} М розчин люмінолу в 0,05 М КОН. Оптимальна швидкість пропускання очищеного повітря – $3 \text{ дм}^3/\text{хв}$. У мікрореактор вміщують 7 см^3 розчину, що підлягає аналізу, $0,8 \text{ см}^3$ 1,0 М розчину H_2SO_4 , $0,2 \text{ см}^3$ розчину йодиду калію ($1,0 \text{ г/дм}^3$), і барботують очищене повітря зі швидкістю $3 \text{ дм}^3/\text{хв}$. Фіксують максимальну інтенсивність світіння. Вміст йодатів визначають по градууювальному графіку, побудованому за допомогою калібрувальних розчинів йодату, відкладаючи по осі ординат максимальну інтенсивність світіння, а по осі абсцис – концентрацію IO_3^- , мкг/дм^3 . Даний метод є одним із найбільш простих та чутливих на вміст йодатів, межа визначення IO_3^- – $0,7 \text{ мкг/дм}^3$, інтервал концентрацій IO_3^- , які визначаються, – $0,7\text{--}40 \text{ мкг/дм}^3$, тривалість аналізу – 2 хв. Метод зручно використовувати для контролю на вміст йодатів вод, що підлягали окиснювальній дезінфекції, у цьому випадку тривалість аналізу збільшується до 17 хв. Попереднє видалення хлорамінів, хлору та озону при аналізі вод на вміст йодату виконують приливанням до проб розчину KI та аерацією утвореного йоду, а саме: пробу води (7 см^3) підкислюють H_2SO_4 до рН 6,9, додають KI до загальної концентрації 30 мг/дм^3 , і пропускають очищене повітря зі швидкістю $3 \text{ дм}^3/\text{хв}$ протягом 15 хв. Далі

оброблену таким чином воду аналізують, як вказано вище, тобто додають сірчану кислоту, надмір йодиду калію та барботують очищене повітря із одночасним записом кінетики хемілюмінесценції.

2.4. Оцінка достовірності результатів експериментів

Кількість визначень (n) в середньому дорівнювала 5 при статистичній вірогідності $P=0,95$. Для оцінки достовірності розраховували відносне квадратне відхилення (s_r) та довірчий інтервал (μ).

Відносне квадратне відхилення отриманих величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.6)$$

де s – стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

\bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається, а x_i – її поточне значення.

Довірчий інтервал (μ) визначали з рівняння:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

де t_p – критерій Стюдента для статистичної вірогідності $P=0,95$.

За межу виявлення МВ згідно рекомендацій Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) приймали концентрацію визначуваного компонента, за якої величина аналітичного сигналу в три рази перевищує стандартне відхилення фонового сигналу (сигналу контрольного досліджу): $MB = C_{\min} = 3S/b$, де S – стандартне відхилення сигналу контрольного досліджу, b – тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки градууювального графіка.

Межею кількісного визначення МКВ вважали концентрацію визначуваного компонента, що дає аналітичний сигнал, який вдесятеро перевищує стандартне відхилення фонового сигналу: $\text{МКВ} = C_{\text{lim}} = 10S/b$.

РОЗДІЛ 3

ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ БРОМАТ-ІОНІВ У ВОДАХ СПЕКТРОСКОПІЄЮ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ

Дуже важливим є високочутливий контроль броматів в озонованих бутильованих водах, відібраних з джерел з підвищеною концентрацією бромідів. Існуючі методи у своїй більшості не є придатними для масових аналізів. Тому розробка нових високочутливих та експресних методів на бромати є актуальним завданням.

Методи визначення бромат-іонів по вимірюванню дифузного відбиття забарвлених плям в літературі не описані. Метою цієї роботи [178] було обрати хімічну реакцію, яка дозволяла б аналізувати мікрокількості броматів на рівні і нижче ГДК в питних водах в присутності надлишкових кількостей йодат-іонів (утворюються з йодидів в озонованих водах) із застосуванням такого органічного реагенту, який міг би утворювати зі спеціально введеним протиіоном іонну пару, яку, в свою чергу, можна було б виділити на фільтрі у вигляді тонкого шару концентрату і тим самим підвищити чутливість фотометричного визначення.

3.1. Умови утворення кольороутворюючого реагенту

Оптимальні умови утворення кольороутворюючого реагенту наступні: 100 мг фуксину основного розчиняють в 100 см³ деіонованої води в скляній колбі. До 10 см³ цього розчину, який вміщували в мірну колбу на 100 см³, додають 0,5 см³ 6 М HCl, потім 200 мг метабісульфіту натрію. Доводять до 100 см³ водою в мірній колбі, перемішують і залишають стояти 12 годин в темряві для повного знебарвлення. Розчин стійкий протягом місяця у скляному захищеному від світла посуді при кімнатній температурі. Цитратний буфер з рН 3,4 готують, розчиняючи 44,84 г лимонної кислоти і 11,28 г

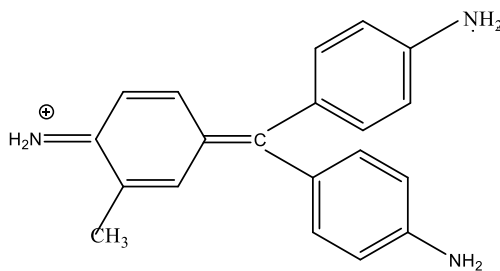
таблетованого гідроксиду натрію в 500 см^3 деіонованої води. До $45,4 \text{ см}^3$ цього розчину додають $54,6 \text{ см}^3$ 1 М НСІ .

3.2. Вибір барвника, протиіона та умов детектування

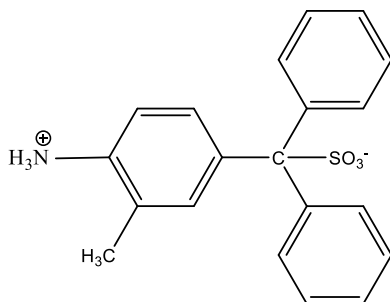
В літературі [179] містяться дані про визначення броматів, зокрема, в хлібних виробках за допомогою окиснення знебарвлених барвників, таких, як Конго Червоний та КФ. МКВ становить $0,45$ та $0,78 \text{ мг/дм}^3$ бромату. Нами проведено порівняння застосування знебарвлених ДЗ, КФ та фуксину основного для визначення бромат-іонів у воді. Всі ці барвники попередньо знебарвлювали за методикою, описаною в підрозділі 3.1, та випробовували на придатність до визначення броматів із застосуванням цитратного буфера з рН 3,4. Досліди показали, що МКВ на бромати у випадку ДЗ та КФ становлять $0,5$ та $0,8 \text{ мг/дм}^3$ відповідно через високі значення контрольного дослід.

Однією з найбільш чутливих фотометричних реакцій для визначення броматів виявилась реакція з фуксином [20]. Послідовність реакцій, наведених нижче, полягає в перетворенні хіноної забарвленої форми реагенту метабісульфітом натрію в безбарвну енольну форму (лейкооснову фуксину) (1), і в подальшому поверненні забарвлення хіноної форми броматом (2).

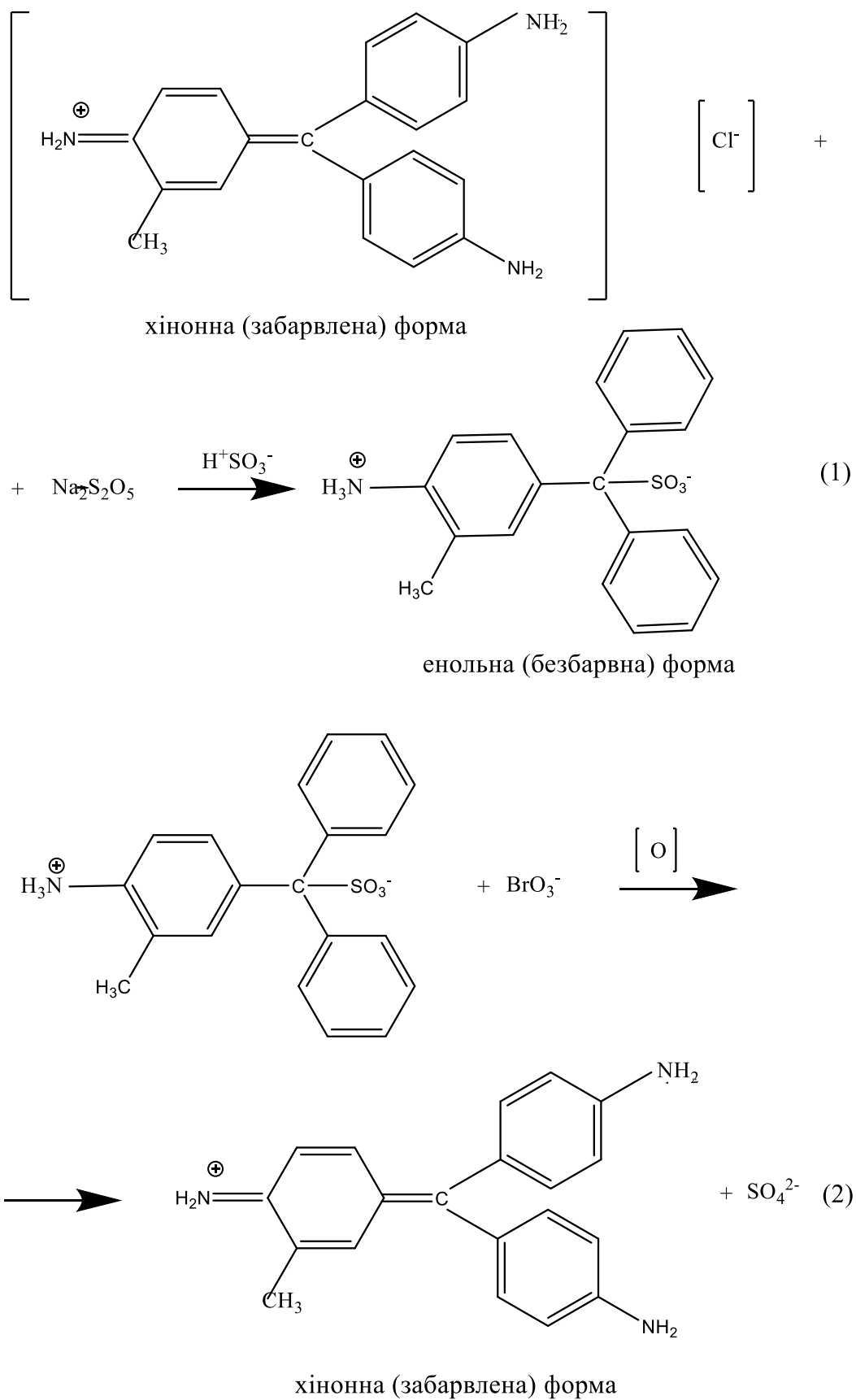
Структурна формула хіноної форми реагенту:



Структурна формула енольної форми реагенту:



Послідовність реакцій визначення бромату:



Межа виявлення бромат-іонів у водному розчині при відновленні кольору попередньо знебарвленого реактиву броматом становить 1 мкг/дм^3 . Оскільки фуксин є катіонним барвником трифенілметанового ряду, можна очікувати, що даний реагент буде утворювати стійкі іонні асоціати з аніонною поверхнево-активною речовиною (наприклад, додецилсульфатом натрію), останні можна виділити на фільтрі у вигляді забарвленого тонкого шару і виміряти ступінь світлості (відсоток потемніння) цього шару. Досліди показали, що відсоток потемніння ($100 - R$) зростає з підвищенням концентрації бромат-іонів у пробі.

Досліджено вплив концентрації додецилсульфату натрію на відсоток потемніння одержуваних на фільтрі забарвлених плям. Результати представлені на рис. 3.1.

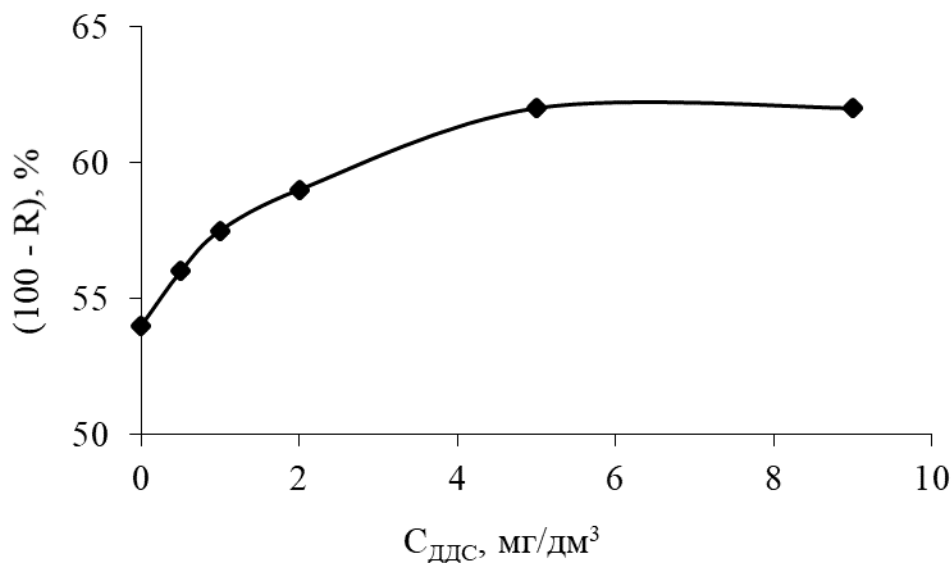


Рисунок 3.1 – Залежність ступеня потемніння забарвлених плям, отриманих після фільтрування проб, від концентрації додецилсульфату натрію: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$ води, $C(\text{BrO}_3^-) = 10 \text{ мкг/дм}^3$

Видно, що для досягнення максимального потемніння концентрату на фільтрі досить створити у розчині концентрацію DDSNa 5 мг/дм^3 . Досліди показали, що замість додецилсульфату натрію з такою ж ефективністю можна використовувати стеарат натрію.

Вивчено залежність відсотка потемніння забарвлених концентратів іонного асоціату фуксин основний - додецилсульфат натрію від типу і розміру пор мембранних фільтрів (рис. 3.2). Найкращими для сорбції іонного асоціату виявилися нітроцелюлозні фільтри. На ацетилцелюлозних і поліамідних фільтрах сорбція відбувалася менш повно.

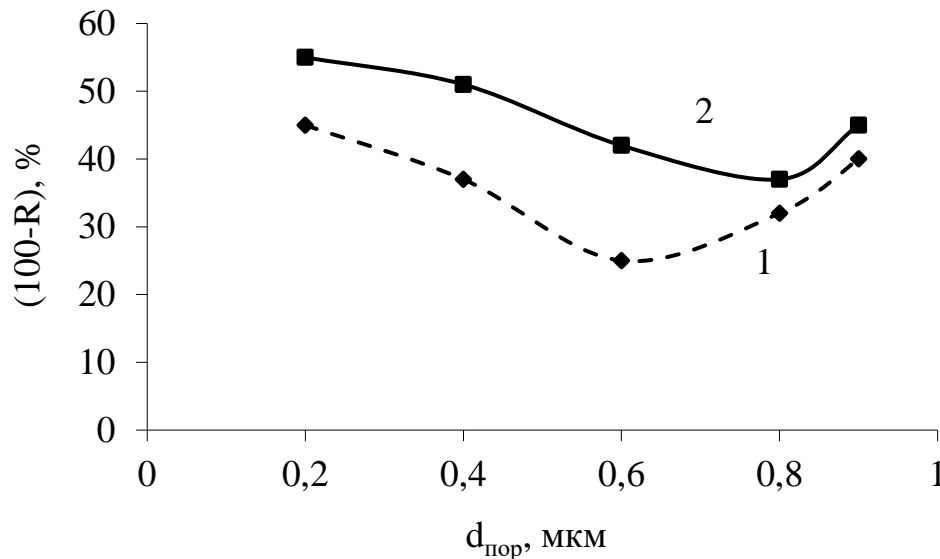


Рисунок 3.2 – Залежність ступеня потемніння забарвлених плям, отриманих після фільтрування проб, від розміру пор нітроцелюлозних мембранних фільтрів: 1 – контрольний дослід, 2 – концентрація бромату 10 мкг/дм³

З рис. 3.2 видно, що найбільша різниця між значеннями потемніння плям холостого досліді і проб з концентрацією бромату 10 мкг/дм³ спостерігається для нітроцелюлозних фільтрів з діаметром пор 0,5 – 0,7 мкм. Тому в подальшому користувалися нітроцелюлозними фільтрами з діаметром пор 0,65 мкм.

З'ясовано залежність відсотка потемніння від часу витримки розчинів перед фільтруванням (рис. 3.3).

З даних, представлених на рис. 3.3, випливає, що при 20° С для отримання максимального потемніння пробу з реагентами слід витримувати 40 хв.

Важливо підтримувати температуру в приміщенні при проведенні аналізів постійною – 20 ± 2 °С.

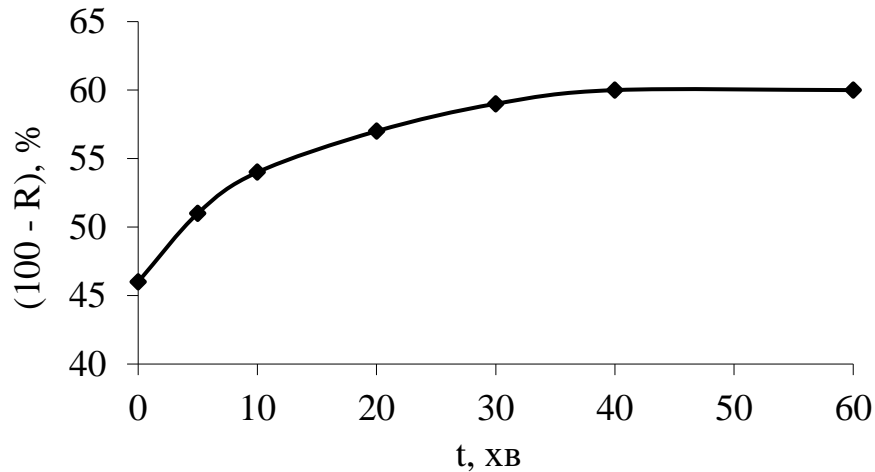


Рисунок 3.3 – Залежність ступеня потемніння забарвлених плям, отриманих після фільтрування проб, від часу витримки розчину до фільтрування: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $C(\text{BrO}_3^-) = 10 \text{ мкг/дм}^3$

3.3. Градувальний графік і визначення заважаючого впливу компонентів вод

Градувальний графік

Побудований градувальний графік визначення бромат-іонів по вимірюванню потемніння забарвлених плям на фільтрах. Рівняння градувального графіка має вигляд: $y = (0,67 \pm 0,006)x + (0,19 \pm 0,05)$, $r = 0,999$, де y – ступінь потемніння забарвлених плям, x – концентрація BrO_3^- , мкг/дм³, r – коефіцієнт кореляції. Робочий діапазон методики – $0,001 - 0,02 \text{ мг/дм}^3$. Межа виявлення броматів за 3σ -критерієм становить $0,5 \text{ мкг/дм}^3$, верхня межа визначуваних концентрацій – 20 мкг/дм^3 .

Заважаючий вплив компонентів вод

Перевірено заважаючий вплив різних катіонів та аніонів на визначення броматів. Для цього в 100 см^3 води вводили 10 мкг/дм^3 бромату і різні концентрації іона, що заважає, і проводили визначення бромату за наведеною

методикою. Такою, що заважає, вважали концентрацію, що приводить до зміни коефіцієнта відбиття забарвленої плями більш, ніж на 1%. Результати наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вплив компонентів вод на визначення BrO_3^- (10 мкг/дм^3)

Компонент	Концентрація, мг/дм^3	Відносна похибка визначення BrO_3^- , %
1	2	3
IO_3^-	0,1	5
	1	9
	10	20
NO_2^-	0,01	3
	0,1	10
	0,2	15
Mg^{2+}	10	4
	50	8
	100	16
Ca^{2+}	10	9
	100	10
	200	30
Cu(II)	0,01	10
	0,02	11
	0,05	19
Zn(II)	0,1	8
	0,2	10
	0,4	35
I^-	0,01	9
	0,1	10
	1,0	50

Продовження таблиці 3.1

1	2	3
Хлорамін Б	0,01	7
	0,05	9
	0,1	21
Cl ⁻	500	10
	1000	12
	2000	42
SO ₄ ²⁻	500	10
	1000	10
	2000	39
NO ₃ ⁻	50	10
	100	10
	200	22
PO ₄ ³⁻	50	9
	100	11
	200	34
Br ⁻	50	10
	100	10
	200	25
F ⁻	50	9
	100	10
	200	19
ClO ₃ ⁻	0,1	8
	1,0	10
	2,0	51

З'ясовано, що визначенню бромату не заважають 1000 мкг/дм³ йодату, 100 мкг/дм³ нітриту, 50 мг/дм³ магнію, 100 мг/дм³ кальцію, 0,02 мг/дм³ міді, 0,2 мг/дм³ цинку, 100 мкг/дм³ йодиду, 50 мкг/дм³ хлораміну Б. Не заважають

також хлорид, сульфат на рівні 1000 мг/дм³, нітрат, фосфат, бромід, фторид – на рівні 100 мг/дм³, хлорат – на рівні 1 мг/дм³, що не перевищує значень, типових для питних вод. Заважаючий вплив катіонів (кальцію, магнію, цинку, міді) усувається попереднім пропусканням проби через сильнокислотний катіоніт в Na-формі, заважаючий вплив хлорамінів в разі їх присутності у концентраціях вище 50 мкг/дм³ – кип'ятінням проби протягом 5 – 7 хвилин.

3.4. Аналіз питних вод

Проведено аналіз деяких бутильованих вод на вміст бромат-іонів запропонованим і для порівняння – стандартним [24] методами. Результати наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати аналізу вод на вміст бромат-іонів

Вода	Введено BrO ₃ ⁻ , мкг/дм ³	Знайдено BrO ₃ ⁻ , мкг/дм ³			
		Запропонованим методом	S _r	Методом [24]	S _r
Evian	0	< 0,5	–	< 2	–
	5	4,8±0,2	0,04	4,3± 0,2	0,06
	10	9,9±0,2	0,03	10,1±0,2	0,04
Премія	0	8,7±0,3	0,04	8,9±0,3	0,08
	5	13,7±0,3	0,03	14,1±0,3	0,06
	10	18,6±0,3	0,02	19,3±0,3	0,06
Еко	0	9,5±0,2	0,04	9,4±0,2	0,05
	5	14,4±0,3	0,03	14,4±0,3	0,04
	10	19,5±0,4	0,02	19,3±0,5	0,03
Еталон, дослідна партія	0	122 ± 7	0,01	124± 9	0,02
	5	127± 7	0,01	128± 9	0,02
	10	133± 7	0,01	130± 9	0,02

З таблиці видно, що добавки броматів у досліджених водах відкриваються на 98 – 105%, а вміст бромат-іонів у більшості вод не перевищує гранично допустимої концентрації.

Висновки до розділу 3

В результаті проведеного дослідження розроблено фотометричний метод визначення броматів у питних водах, що базується на вимірюванні дифузного відбиття забарвлених концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною ПАР, з межею виявлення 0,5 мкг/дм³. Аналізу не заважають компоненти, які зазвичай заважають визначенню броматів іншими часто вживаними методами, такі, як хлорид, хлорат, хлораміни та ін. Запропонований метод дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні і нижче ГДК.

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ У ВОДАХ

4.1. Визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольорометрії з використанням флуоресцеїну

Бром у природних водах в основному міститься у вигляді бромідів. У джерелах питного водопостачання ГДК бромідів становить 0,1 мг/дм³. Однак є необхідність визначення і набагато більш низьких концентрацій, наприклад, при медико-біологічних дослідженнях. Контроль за вмістом бромідів має особливо важливе значення при використанні для питних цілей підземних і морських опріснених вод.

Метою даного розділу роботи було дослідити бромовання флуоресцеїну з утворенням еозину та подальше концентрування забарвленого продукту у вигляді іонного асоціату еозину з катіонною поверхнево-активною речовиною, дослідити умови концентрування цієї аналітичної форми на мембранних фільтрах у вигляді тонкого шару та детектування методом RGB-кольорометрії [180].

4.1.1. Матеріали та методика досліджень

Реагенти та матеріали. Для приготування розчинів використовували дистильовану воду. Вихідні розчини броміду (1 мг/см³) готували розчиненням відповідних наважок KBr х.ч. у воді. Робочі розчини готували відповідно розведенням вихідного розчину водою і використовували в день приготування. Застосовували флуоресцеїн марки ч.д.а., кислоту гідрохлоридну х.ч., гідроксид калію х.ч., тіосульфат натрію, комерційний гіпохлорит натрію марки «А», ацетат натрію, оцтову кислоту ч.д.а., етоній виробництва Інституту органічної хімії НАН України. Для отримання забарвлених концентратів використовували фільтри мембранні нітроцелюлозні фірм Millipore (США) і Владісарт (Росія). Для фільтрування використовували розбірну тefлонову воронку Бюхнера з ефективною площею

фільтрування $1,25 \text{ см}^3$. Координати кольору RGB забарвлених плям вимірювали приладом PocketSpec (Денвер, Колорадо, США), оцінюючи світлість (R) забарвлених плям за яскравістю відтінків жовтого кольору (канал B). Діапазон вимірюваних величин на шкалі приладу від 0 до 255.

Приготування ацетатного буферного розчину з рН 5,5. До $57,4 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ М}$ розчину оцтової кислоти додають $50,0 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ М}$ КОН і доводять водою до 500 см^3 .

Приготування $1 \times 10^{-4} \text{ М}$ розчину флуоресцеїну. Розчиняють $0,017 \text{ г}$ флуоресцеїну у воді, додають 1 см^3 $2,0 \text{ М}$ КОН і доводять водою до 500 см^3 .

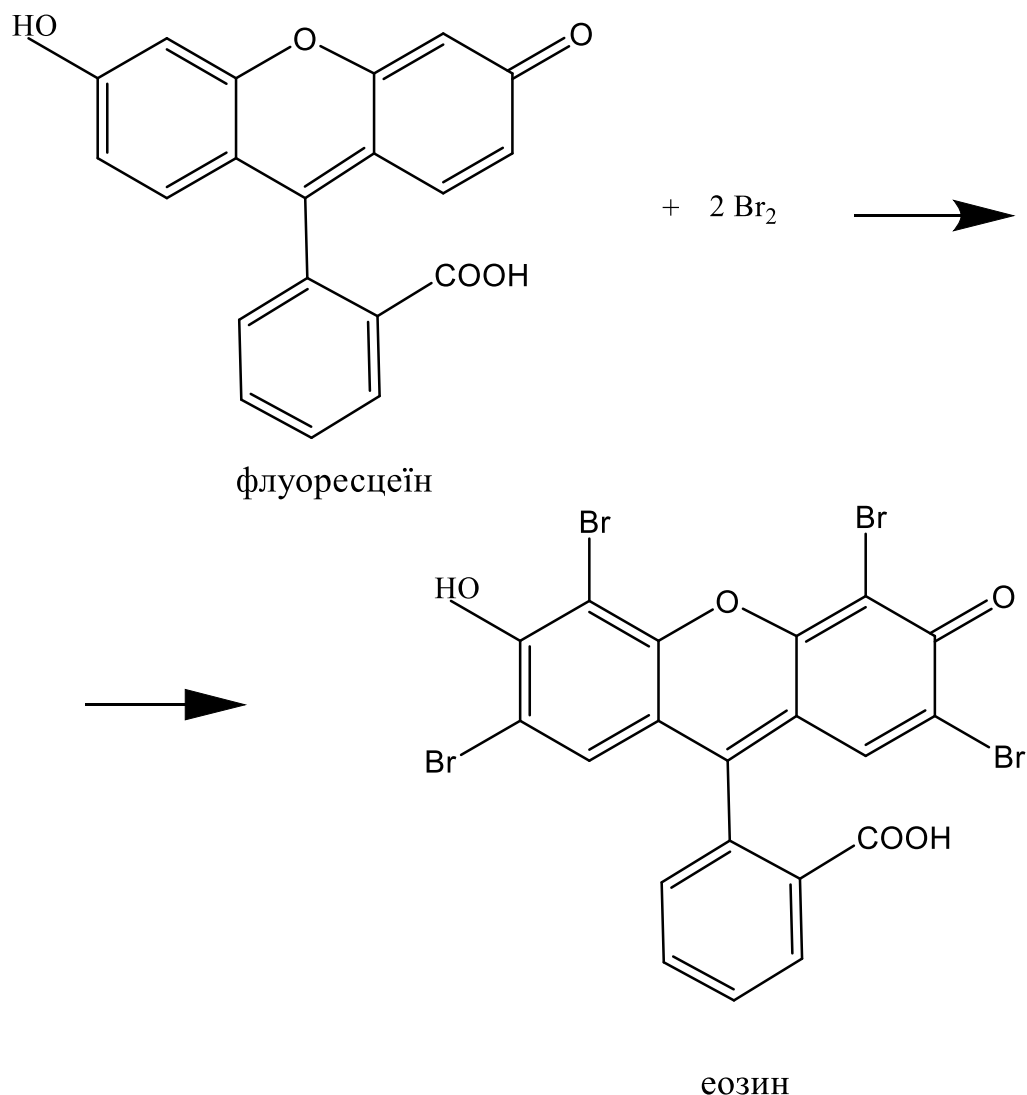
Приготування розчину відновника. Розчиняють 10 г таблетованого NaOH і 1 г кристалічного тіосульфату натрію в 200 см^3 води.

4.1.2. Вибір окисника та оптимальних умов визначення

Нами досліджена можливість модифікації відомих фотометричних методик визначення броміду з використанням флуоресцеїну з отриманням забарвлених концентратів в тонкому шарі і вимірюванням світлості як аналітичного сигналу.

Досліджено методику, що базується на бромованні флуоресцеїну з утворенням еозину [181], з деякими змінами. Замість хлораміну Т в якості окисника нами використаний гіпохлорит натрію при рН 9.0 як більш ефективний окислювач броміду до гіпоброміту. Слід зазначити, що при рН 5,5 – 7,0 гіпохлорит окиснює бромід-іони до броматів, а при рН 9,0 – до гіпоброміту через зниження окисного потенціалу гіпохлориту зі збільшенням рН. Для більш повного концентрування еозину на фільтрах до розчину додавали катіонну поверхнево-активну речовину – етоній. Межа виявлення броміду згідно з описаною в [181] методикою по фотометруванню забарвлених розчинів еозину (тетрабромфлуоресцеїну) становить 560 мкг/дм^3 . Цього недостатньо для контролю рівнів броміду в природних і питних водах.

Відомо, що при бромованні жовто-зеленого розчину флуоресцеїну утворюється рожево-червоний еозин. Схема реакції наведена нижче.



Еозин легко сорбується на різних поверхнях у вигляді іонної пари з катіонними поверхнево-активними речовинами, зокрема, з етонієм [182]. Наші дослідження показали, що при застосуванні модифікованої методики [181] з отриманням еозину, його іонного асоціату з етонієм і фільтруванням забарвлених розчинів через нітроцелюлозні мембранні фільтри інтенсивність забарвлення отриманих плям зростає пропорційно вмісту бромід-іонів у пробі. З даних [182] випливає, що оптимальним інтервалом рН для сорбції еозину з розчинів у вигляді іонної пари з катіонною ПАР є рН 3,3 – 3,8. Нами вивчена залежність світлості забарвлених плям від розміру пор мембранних фільтрів. Результати представлені на рис. 4.1.

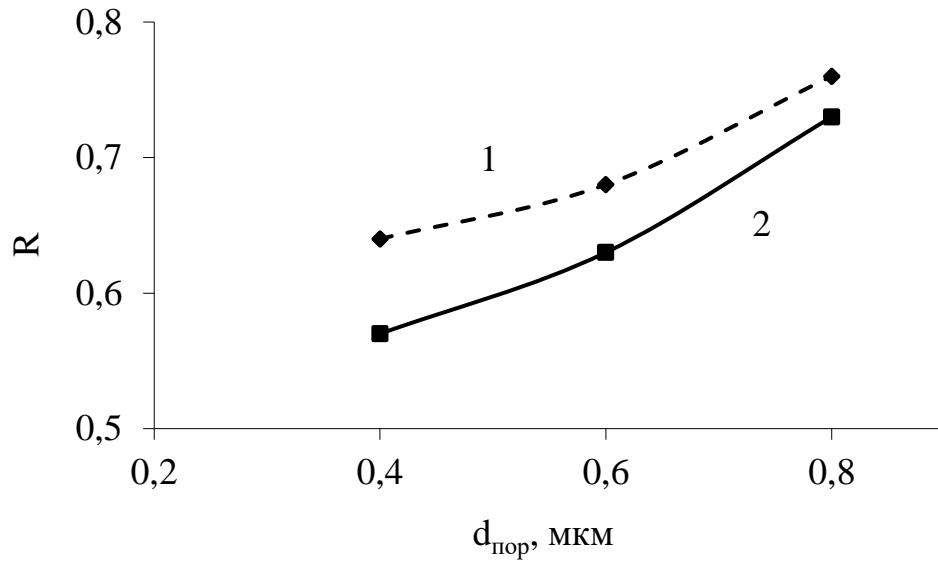


Рисунок 4.1 – Залежність світлості концентратів R від розміру пор фільтрів: 1 – контрольна проба, 2 – 80 мкг/дм³ Вг. $C_{\text{етонію}} = 100$ мкг/дм³, $V_{\text{розчину}} = 250$ см³

Оптимальним виявився розмір пор 0,40 – 0,60 мкм. Через фільтри з розміром пор 0,2 мкм фільтрування розчинів було занадто тривалим.

Вивчено вплив концентрації етонію на величину світлості забарвлених концентратів. Результати представлені на рис. 4.2.

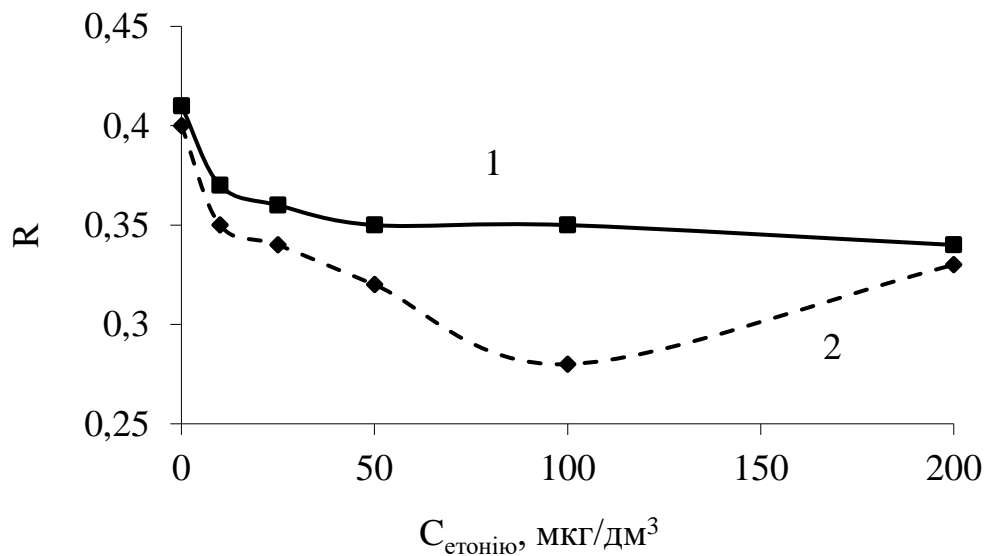


Рисунок 4.2 – Залежність світлості забарвлених плям R від концентрації етонію: 1 – контрольна проба, 2 – 80 мкг/дм³ Вг. $V_{\text{розчину}} = 100$ см³

Як видно з рисунка, оптимальною концентрацією поверхнево-активної речовини є 100 мкг/дм³.

4.1.3. Градувальний графік і визначення впливу сторонніх іонів

Побудований градувальний графік для визначення бромід-іонів в оптимальних умовах. Рівняння градувального графіка для визначення бромідів з використанням світлості забарвлених плям в якості аналітичного сигналу має вигляд:

$$y = (0.0013 \pm 0.0001)x + (0.002 \pm 0.005); r^2 = 0,97; n = 3,$$

де y – величина (1-R) забарвленої плями за вирахуванням значення холостого дослідження; x – концентрація бромід-іонів в мкг/дм³; r – коефіцієнт кореляції, n – число паралельних дослідів. Інтервал лінійності градувального графіка 20 – 80 мкг/дм³. Тривалість аналізу становить 25 хвилин.

МВ, розрахована за 3 σ -критерієм, становить 10 мкг/дм³ бромідів. МКВ, розрахована за 10 σ -критерієм, становить 20 мкг/дм³. Така МВ бромід-іонів задовольняє вимогам, що ставляться до аналізу питних вод. МВ бромід-іонів методом іонної хроматографії без концентрування становить 50 – 100 мкг/дм³ [67,183], а за стандартною фотометричною методикою [57] – 40 мкг/дм³ при тривалості аналізу 40 – 60 хв.

Вплив сторонніх іонів

Вивчено вплив сторонніх іонів на визначення 50 мкг/дм³ бромідів з використанням флуоресцеїну в запропонованій нами модифікації. Результати наведено в табл. 4.1.

Знайдено, що хлорид не заважає визначенню бромідів до концентрації 500 мг/дм³, тіоціанат-іони заважають кількісно, але в більшості питних вод їх вмістом можна знехтувати. Йодиди заважають у рівних з бромідами кількостях.

Для експресного визначення загального броду (сумарного вмісту бромідів і броматів) у водах на рівні ~ 1 мкг/дм³ рекомендовано застосовувати

метод ICP-MS [66], для одночасного визначення різних форм бромю – поєднання високоефективної рідинної хроматографії з ICP-MS [77].

Таблиця 4.1 – Вплив сторонніх іонів на визначення Br^- (50 мкг/дм^3) з флуоресцеїном

Іон	Концентрація, мг/дм^3	Відносна похибка визначення Br^- , %
Cl^-	200	31
	500	32
	1000	55
SCN^-	10	47
	50	53
	100	88
I^-	20	30
	50	48
	100	91

4.1.4. Аналіз питних вод

Проведено аналіз деяких артезіанських вод на вміст бромід-іонів запропонованою нами і для порівняння – стандартною [57] методиками. Результати наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати визначення бромідів у підземних водах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Вода	Знайдено бромідів, мкг/дм^3	
	Запропонованою методикою RGB-кольорометрії	Стандартною методикою [57]
1	2	3
Артезіанська 1	1260 ± 110	1245 ± 120

Продовження таблиці 4.2

1	2	3
Артезіанська 2	200±30	205±34
Артезіанська 3	1660±121	1630±140
Артезіанська 4	1240±105	1270±115

Вміст бромід-іонів в проаналізованих артезіанських водах у більшості випадків перевищував гранично допустиму концентрацію для джерел питного водопостачання. Запропонована методика є більш експресною і дешевшою, ніж більшість інших відомих фотометричних методик. Недолік методики – низька відтворюваність результатів.

4.2. Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольорометрії

Бром у природних водах, як уже відзначалося, міститься виключно у вигляді бромідів. При цьому існує кореляція між вмістом сполук хлору, бромов та йоду: загального хлору зазвичай приблизно в 100 разів більше, ніж загального бромов, а загального йоду приблизно на 2 порядки менше, ніж бромов. Бромат-іон є виникаючим токсикантом в оброблених дезінфектантами питних водах, що становить небезпеку для здоров'я і життєдіяльності людини. Бромат-іони утворюються в водах з бромід-іонів. Тому артезіанська вода з підвищеним вмістом бромід-іонів не повинна використовуватися для знезараження озоном.

Метою цього дослідження була розробка простої та експресної методики визначення мікрокількостей бромід-іонів методом фотометрії дифузного відбиття [184], яка базується на окисненні у водному розчині бромиду до бромов хлораміном Т, концентруванні бромпохідного фуксину основного на мембранних фільтрах і вимірюванні ступеню потемніння отриманих забарвлених концентратів у тонкому шарі.

4.2.1. Реагенти та матеріали

Застосовували фуксин основний марки «ч.д.а.», розчиняючи його наважку у воді при нагріванні на водяній бані до 80 °С. Застосовували також кислоту сірчану «х.ч.», хлорамін Т фірми Aldrich. Для отримання забарвлених концентратів використовували фільтри мембранні нітроцелюлозні (Україна), для фільтрування – розбірну тefлонову воронку Бюхнера з ефективною площею фільтрування 1,25 см². Координати кольору RGB забарвлених плям вимірювали приладом PocketSpec (Денвер, Колорадо, США), оцінюючи ступінь потемніння (100-R) забарвлених плям по яскравості відтінків червоного кольору (канал G).

4.2.2. Принцип методики визначення бромід-іонів із застосуванням фуксину основного та оптимальні умови визначення

При введенні розчину фуксину основного в підкислену пробу барвник переходить у майже безбарвну, жовтуватого відтінку лейко-форму, яка при появі слідів бром у розчині перетворюється у важкорозчинний тетрабромфуксин червоного кольору. Цю сполуку можна сконцентрувати у вигляді тонкого шару на нітроцелюлозних мембранних фільтрах при фільтруванні через них досліджуваних проб. Ацетилцелюлозні фільтри для концентрування аналітичної форми непридатні, але придатні нітроцелюлозні фільтри. Встановлено, що для концентрування тетрабромфуксину на мембранних фільтрах оптимальний розмір пор становить 0,3 – 0,5 мкм. Досліджено вплив тривалості стояння проб з реагентами на ступінь світлості мембранних фільтрів. Результати представлені на рис. 4.3.

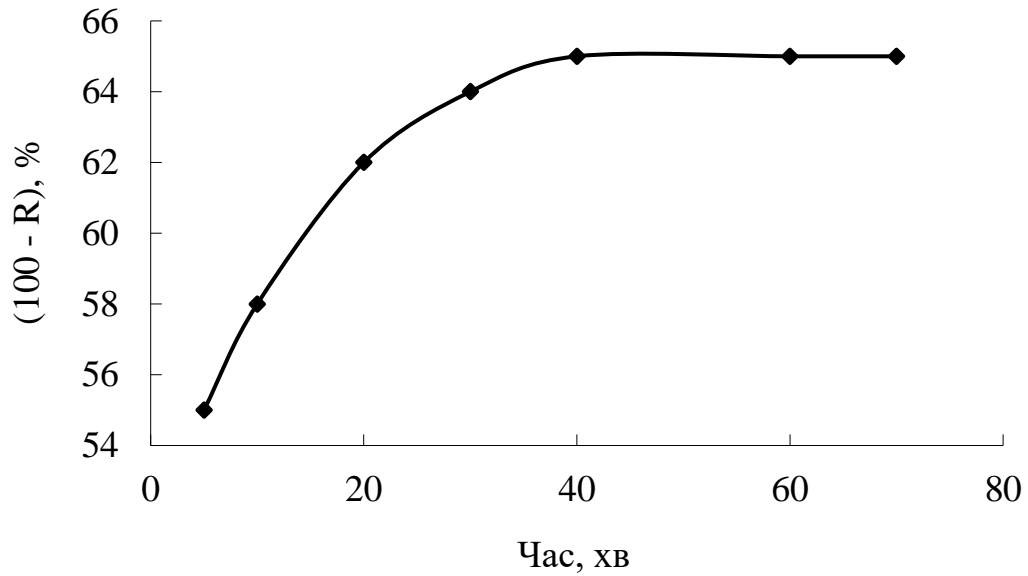
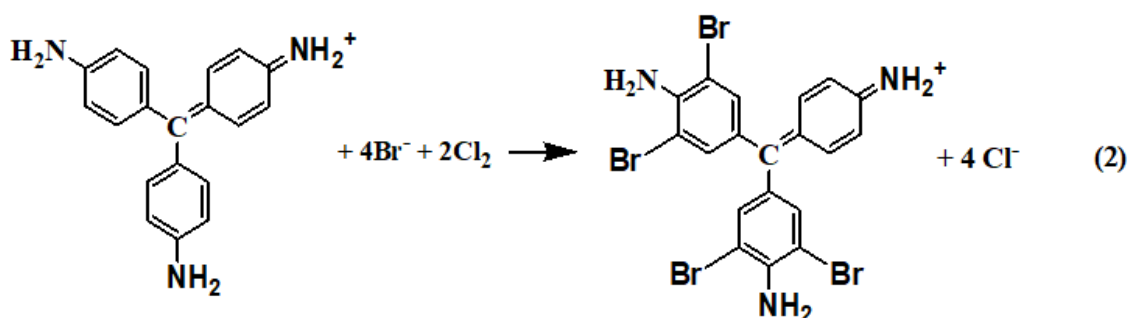
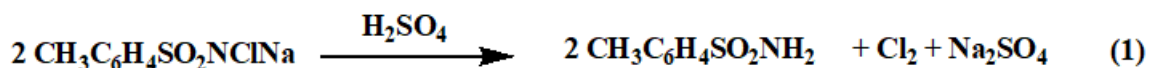


Рисунок 4.3 – Залежність ступеня потемніння мембранних фільтрів від тривалості стояння проб

З рисунка 4.3. видно, що стійке забарвлення досягається протягом 40 хв. З даних [56] випливає, що оптимальний інтервал кислотності для утворення забарвленої форми – від рН 2 до 3 М H_2SO_4 . Нами були встановлені оптимальні умови проведення реакції: кислотність – 1 М H_2SO_4 , оптимальна концентрація фуксину основного – 1×10^{-5} М. В цих умовах відбувається розклад хлораміну Т з виділенням хлору, і бромід-іони кількісно окиснюються до бром, який далі взаємодіє з безбарвною лейко-формою барвника у розчині.

Для окиснення бромід-іонів необхідний не менш ніж двократний і не більш ніж 20-кратний порівняно зі стехіометричним надлишок хлораміну Т, оскільки при недостатній концентрації хлораміну окиснення бромідів може бути неповним, а при надмірному вмісті хлораміну мають місце побічні редокс-реакції. Реагент і його бромпохідні проявляють стійкість до дії вільного хлору. Сполука, що утворюється, стійка у розчині і на поверхні фільтрів не менше доби. Рівняння реакцій, які мають місце, можна представити таким чином:



Перше рівняння є реакцією гідролізу хлораміну Т в сірчанокиислому середовищі, друге – реакцією бромовання фуксину основного.

4.2.3. Спектри дифузного відбиття

Знято спектри дифузного відбиття тетрабромфуксину і тетрайодфуксину на спектрофотометрі Shimadzu 2450 (рис. 4.4.). Щоб уникнути накладання спектрів, концентрацію йодид-іонів у дослідах взято в 10 разів більшу у порівнянні з концентрацією бромід-іонів.

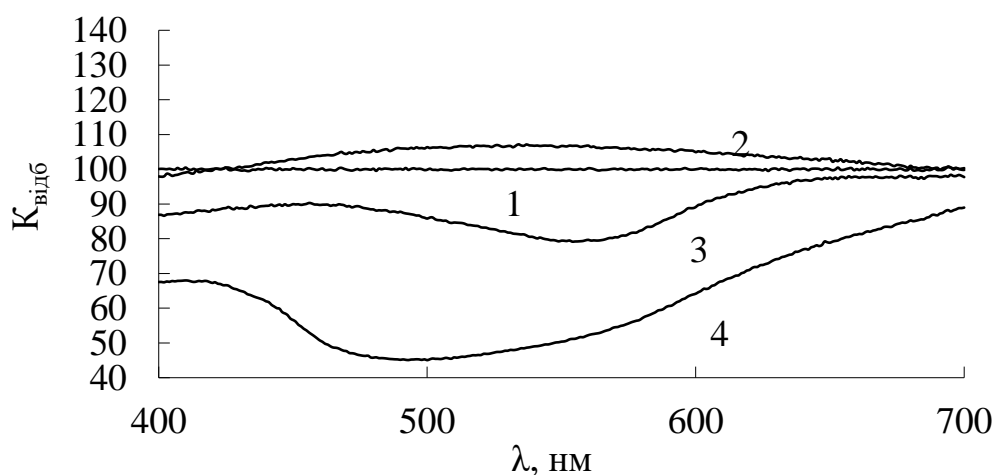


Рисунок 4.4 – Спектри відбиття тетрабром- і тетрайодфуксину: 1 – нульова лінія, 2 – спектр відбиття паперового фільтра, 3 – спектр відбиття тетрабромфуксину на паперовому фільтрі ($C(\text{Br}^-) = 1 \text{ мг/дм}^3$), 4 – спектр відбиття тетрайодфуксину на паперовому фільтрі ($C(\text{I}^-) = 10 \text{ мг/дм}^3$)

Мінімум у спектрі відбиття бромпохідного фуксину основного знаходиться при 560 нм. Мінімум у спектрі відбиття йодпохідного цього ж барвника припадає на 500 нм. Зіставлення цих спектрів показує, що, незважаючи на деяке розходження мінімумів відбиття, визначення бромідів у присутності переважаючих кількостей йодидів утруднене.

4.2.4. Рівняння градувального графіка і визначення впливу заважаючих компонентів вод

Рівняння градувального графіка для визначення бромід-іонів в інтервалі їх концентрацій 10 – 1000 мкг/дм³ має вигляд:

$$y = (0,105 \pm 0,001)x + (0,96 \pm 0,04), r^2 = 0,98; n = 3,$$

де y – ступінь потемніння забарвлених плям, x – концентрація бромід-іонів, мкг/дм³, r – коефіцієнт кореляції, n – число паралельних дослідів.

Межа виявлення, розрахована за 3 σ -критерієм, становить 10 мкг/дм³. Межа визначення, розрахована за 10 σ -критерієм, становить 13 мкг/дм³. Інтервал лінійності градувального графіка 10 – 1000 мкг/дм³. Тривалість визначення бромід-іонів в окремій пробі води становить 45 хв. При аналізі серії з шести проб води тривалість одного визначення скорочується до 8 хв.

Вплив заважаючих компонентів води.

Вивчено вплив компонентів, що заважають при визначенні 40 мкг/дм³ бромід-іонів. Результати наведено в табл. 4.3.

Знайдено, що хлорид-іон не заважає при 120-кратних надлишках по відношенню до бромід-іонів, а йодид-іон – при рівних з бромідом кількостях. З огляду на те, що зазвичай в природних водах бромідів приблизно на 2 порядки більше, ніж йодидів, цю методику можна використовувати для аналізу таких вод. Іони йодату і хлорату не заважають аналізу. Не заважають визначенню катіони срібла (I), ртуті (II) при концентраціях ~ 50 мкг/дм³, заліза (II) – < 1000 мкг/дм³ і марганцю (II) – < 2 мкг/дм³, які видаляють пропусканням розчину через колонку з катіонітом.

Таблиця 4.3 – Вплив компонентів вод на визначення Br⁻ (40 мкг/дм³) з фуксином

Іон	Концентрація, мг/дм ³	Відносна похибка визначення Br ⁻ , %
Cl ⁻	2	15
	5	16
	10	40
I ⁻	0,02	16
	0,04	20
IO ₃ ⁻	20	15
	50	17
ClO ₃ ⁻	20	15
	50	16
Ag ⁺	20	14
	50	25
Hg ²⁺	20	15
	50	40
Fe ²⁺	500	15
	1000	35
Mn ²⁺	1,0	16
	2,0	33

4.2.5. Аналіз артезіанських вод

Проаналізовано підземні води ряду областей України на вміст бромід-іонів розробленою методикою з фуксином і для порівняння - стандартною іонохроматографічною методикою з кондуктометричним детектуванням. Результати представлені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Результати аналізу вод на вміст бромід-іонів ($n = 3$, $P = 0,95$)

Артезіанська вода*, область	Знайдено Br^- , мг/дм^3	
	Розробленою методикою	Стандартною методикою
Полтавська	$0,50 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,04$
Херсонська	$0,86 \pm 0,08$	$0,89 \pm 0,07$
Дніпропетровська	$0,66 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,07$
Київська	$0,21 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,03$

* Концентрація хлорид-іонів у водах була в межах $50\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$, мангану (II) – $0,3\text{--}4,0 \text{ мкг/дм}^3$ і йодид-іонів – $2\text{--}5 \text{ мкг/дм}^3$.

З таблиці 4.4. видно, що результати добре корелюють між собою в межах похибки досліду. Методика може застосовуватися в польових умовах при використанні шприців з насадками для фільтрування забарвлених проб і стандартної колірної шкали порівняння, створеної заздалегідь за допомогою кольорового принтера.

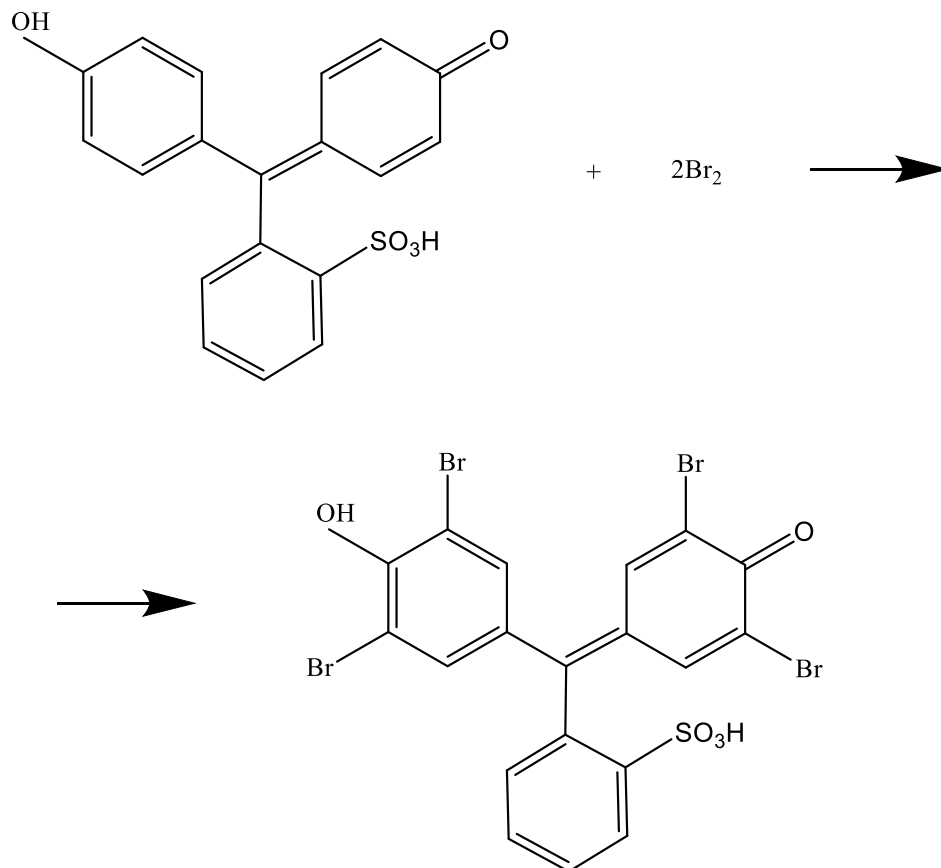
4.3. Визначення бромідів спектроскопією дифузного відбиття з реагентом феноловим червоним

Методи визначення бромідів, що базуються на спектроскопії дифузного відбиття, невідомі, за винятком робіт [180, 184]. Робота [180], описана на початку розділу 4 дисертації, базується на бромованні флуоресцеїну і на концентруванні на мембранних фільтрах забарвленого продукту – іонного асоціату (ІА) еозину з катіонною поверхнево-активною речовиною (КПАР). МВ бромідів близько 10 мкг/дм^3 , але відтворюваність методу невисока. Методика [184], описана у цьому ж розділі, ґрунтується на бромованні фуксину основного і виділенні важкорозчинного забарвленого продукту на нітроцелюлозних мембранних фільтрах. Межа виявлення не відрізняється від досягнутої в [180], однак визначенню броміду заважають 120-кратні надлишки

хлорид-іонів, що дещо обмежує можливості застосування методу. Оскільки ГДК на броміди у джерелах водопостачання становить 10 – 100 мкг/дм³ (в залежності від ступеня очищення вод) [47], перспективним є пошук більш чутливих і вибіркових методів.

Обґрунтування вибору методу

Колориметричний метод визначення бромід-іонів у розчинах, що є одним із стандартних, заснований на методиці Стенгера і Кольтгоффа, що полягає в окисненні хлораміном Т броміду до бромованні фенолового червоного (ФЧ) з утворенням бромфенолового синього (БФС) і вимірюванні світлопоглинання розчину при 590 нм. Схема реакції бромовання фенолового червоного наведена нижче.



МВ бромід-іонів у такому варіанті становить 0,11 мг/дм³ [49]. З метою зниження МВ на броміди цей варіант методики вивчено нами для можливості виділення і подальшого визначення утворюваного БФС на фільтрах різної природи і поруватості методом спектроскопії дифузного відбиття. У даному розділі досліджено метод, що базується на бромованні барвника ФЧ, в якому

замість вимірювання оптичної густини розчинів реєстрували спектри дифузного відбиття забарвлених концентратів у тонкому шарі [171], який можна було б використовувати для аналізу великих масивів проб і також для моніторингу об'єктів довкілля.

4.3.1. Методика експерименту і приготування розчинів

Для визначення бромідів користувалися методом, що базується на бромованні реагенту фенолового червоного, і на реєстрації спектрів відбиття забарвлених плям, отриманих при фільтруванні відповідних розчинів через паперові фільтри. Використовували реагенти «Феноловий червоний водорозчинний» ч.д.а., ацетатний буферний розчин з рН 5,0, KBr х.ч., хлорамін Т (Sigma-Aldrich), цетилпіридиній хлорид х.ч. Для фільтрування використовували фільтри паперові Filtrak, фільтри нітроцелюлозні Millipore, а також тефлонову розбірну воронку Бюхнера об'ємом 150 см³ з ефективною площею фільтрування 1,2 см².

Приготування стандартного розчину іонів броміду з масовою концентрацією 1,0 мг/дм³. Стандартний розчин іонів броміду з масовою концентрацією 1,0 мг/дм³ готують, відбираючи градуйованою піпеткою 0,10±0,01 см³ основного стандартного розчину іонів броміду в 100 см³ мірну колбу, доводять дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. Розчин готують в день використання.

Приготування серії робочих градуйовальних розчинів броміду з масовою концентрацією (0,02 – 1,00) мг/дм³. У мірні колби ємністю 100 см³ додають різні кількості стандартного розчину іонів броміду концентрації 1,0 мг/дм³: 0 см³; 2,0 см³; 5,0 см³; 10 см³; 25 см³; 50 см³; 100 см³; при необхідності доводять до мітки дистильованою водою, перемішують. Отримані розчини містять відповідно 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,25; 0,5 і 1,0 мг/дм³ іонів броміду. Градуйовальні розчини іонів броміду використовують у день приготування.

Приготування розчину фенолового червоного молярної концентрації $5,6 \times 10^{-5}$ моль/дм³. Наважку 0,021 г фенолового червоного (ФЧ)

водорозчинного, зважену з точністю до 0,0001 г, переносять в склянку ємністю 1000 см³, додають дистильовану воду, розчиняють при нагріванні на водяній бані при 80 °С, охолоджують до кімнатної температури і доводять до мітки. Цей розчин стабільний протягом року при збереженні в холодильнику при температурі 2 – 4 °С.

Приготування ацетатного буферного розчину з рН 5,0. Ацетатний буферний розчин з рН 5,0 у мірній колбі об'ємом 25 см³ готують змішуванням 0,41 см³ крижаної оцтової кислоти і 0,25 см³ 1,23 моль/дм³ ацетату амонію і доводять до позначки 0,5 моль/дм³ розчином ацетату натрію. Розчин стійкий протягом місяця.

Приготування розчину хлораміну Т молярної концентрації $2,45 \times 10^{-3}$ моль/дм³. Розчин хлораміну Т масової концентрації $2,45 \times 10^{-3}$ моль/дм³ готують розчиненням 0,056 г хлораміну Т в дистильованій воді, розводять до 100 см³ у мірній колбі і ретельно перемішують. Цей розчин стабільний протягом двох тижнів при зберіганні в холодильнику.

4.3.2. Вплив матеріалу фільтра і розміру пор на виділення бромфенолового синього

Застосування мембранних фільтрів для виділення БФС як у вільному вигляді, так і у вигляді іонних асоціатів з КПАР виявилось неможливим з огляду на те, що разом з БФС сорбувався і надлишок ФЧ, через це різниця між забарвленням точок шкали і точки холостого досвіду була незначною. Співставлене виділення БФС на паперових фільтрах: Filtrak № 388 (пори діаметром 12 – 15 мкм), № 389 (пори 8 – 12 мкм), № 391 (пори 2 – 3 мкм), № 392 (пори 5 – 8 мкм) і № 393 (пори 1 – 2 мкм). Найбільш селективно і повно сорбція БФС відбувається на фільтрах Filtrak № 392, які забезпечують низьке значення холостого досвіду і фільтрування протягом приблизно 5 хв, ці фільтри використовували у подальших дослідженнях. Пропускання розчинів через фільтри Filtrak № 393 займало надто тривалий час, а на фільтрах Filtrak

№ 388 і № 389 БФС затримувався набагато слабше внаслідок великої швидкості фільтрування.

4.3.3. Оптимальні умови визначення бромідів у вигляді бромфенолового синього на паперових фільтрах спектроскопією дифузного відбиття та градувальний графік

Встановлено оптимальні умови виділення одержуваного в ході аналізу на броміди БФС при фільтруванні через паперові фільтри Filtrak № 392: значення рН, концентрація ФЧ, швидкість фільтрування, об'єм аналізованого розчину та ін.

Знайдено, що оптимальна концентрація ФЧ, що забезпечує повне зв'язування бромиду, що виділяється, і одночасно мінімальне значення холостого досліду, становить $(1 - 2) \times 10^{-6}$ М.

Період розвитку забарвлення відповідно до [185] становить від 5 до 15 хв. Обрано тривалість витримки розчину до утворення бромпохідного барвника – БФС 10 хв, середню для зазначеного проміжку.

Вивчене оптимальне рН окиснення броміду до бромиду і бромування ФЧ з концентруванням продуктів реакції на паперових фільтрах в інтервалі рН 4,6 – 9,0 із застосуванням ацетатних буферних розчинів. Результати представлені на рис. 4.5.

З рисунка видно, що найбільша різниця між значеннями контрольного досліду і ступенем потемніння (100-R) плям, що відповідають концентрації бромід-іонів 100 мкг/дм^3 , спостерігається при рН 5,0. Це пояснюється тим, що при значеннях рН 5 – 6 розведені розчини бромиду найбільш стійкі [186], а при рН вище 5 окиснення броміду до бромиду хлораміном Т відбувається менш повно. При підвищенні рН від 6,0 до 9,0 збільшується сорбція БФС на фільтрах, але також значно збільшується і сорбція ФЧ, причому різниця між контрольним дослідом і ступенем потемніння проби з бромідом зменшується з підвищенням рН у вказаній ділянці. Надалі розчини фільтрували при рН 5,0.

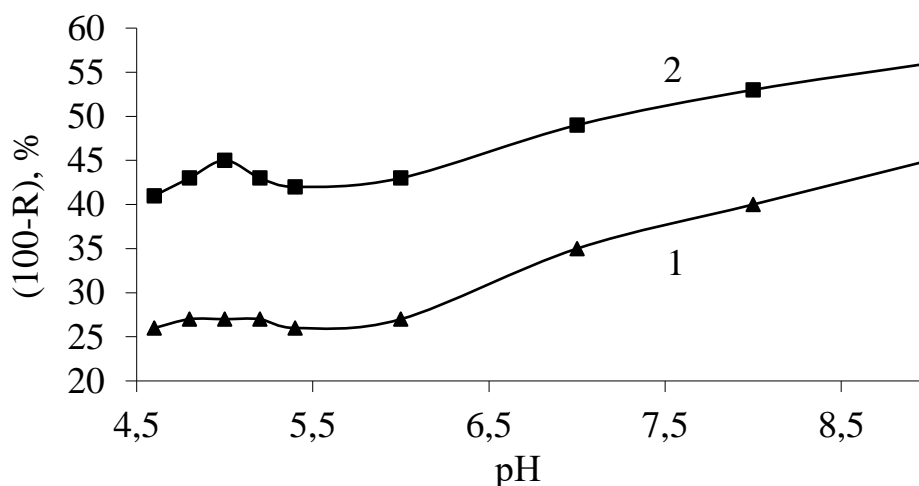


Рисунок 4.5 – Залежність інтенсивності забарвлення кольорових плям, отриманих при фільтруванні бромідвмісних розчинів, від рН: 1 – контрольна проба, 2 – 100 мкг/дм³ Br⁻. $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $C(\text{ФЧ}) = 2,0 \times 10^{-6} \text{ М}$

Значення ступінчастих констант дисоціації застосовуваних органічних реагентів [187] вказують на те, що БФС ($pK_2 = 4,22$) при рН 5,0 у розчині знаходиться переважно у вигляді діаніона синього кольору (рН переходу забарвлення 3,0 – 4,6), а ФЧ ($pK_2 = 8,035$) – у вигляді моноаніона жовтого кольору (рН переходу забарвлення 6,8 – 8,2). Оскільки поверхня целюлозних фільтрів при рН 5,0 заряджена негативно (ізоелектрична точка нативної целюлози відповідає рН 2,7), то внаслідок електростатичного відштовхування БФС, а також ФЧ не повинні ефективно сорбуватися на такій поверхні під час фільтрування. Однак внаслідок того, що БФС більш гідрофобний, ніж ФЧ, він сорбується ефективніше, ніж ФЧ. Відомо, що 25% поверхні нативної целюлози мають гідрофобні властивості [188], і ця поверхня ефективно сорбує БФС за рахунок гідрофобних взаємодій. Для підвищення ефективності сорбції БФС випробувано фільтрування розчинів в присутності катіонної ПАР – цетилпіридиній хлориду, однак досліди показали, що при цьому значно посилюється забарвлення фільтрів в холостому досліді, очевидно, внаслідок осадження на фільтрі суміші іонних асоціатів БФС і ФЧ.

Спектри дифузного відбиття бромфенолового синього на фільтрах при різних концентраціях бромідів у водному розчині представлені на рис. 4.6, а градувальний графік, отриманий при обробці спектрів відбиття за формулою Кубелки-Мунка $F = (1 - K_{\text{відб}})^2 / 2K_{\text{відб}}$, де $K_{\text{відб}}$ – коефіцієнт дифузного відбиття – на рис. 4.7.

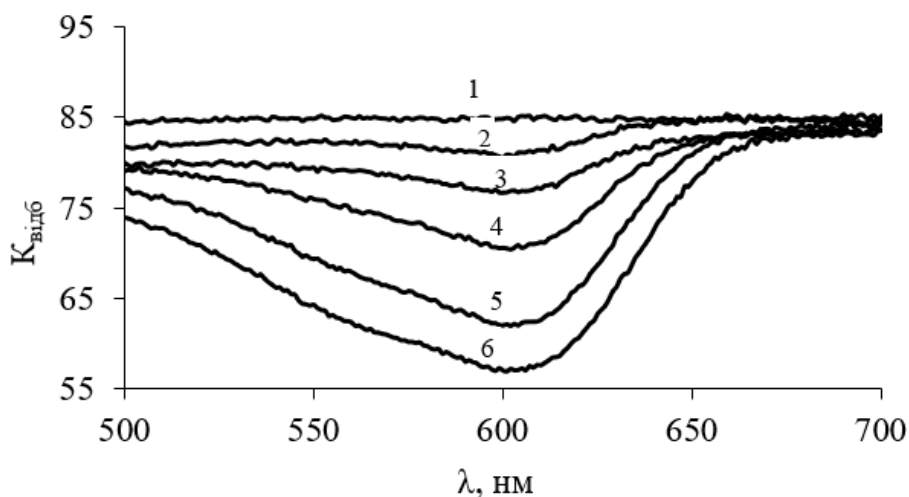


Рисунок 4.6 – Спектри дифузного відбиття бромфенолового синього на паперових фільтрах Filtrak № 392 при концентрації бромід-іонів: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 100, 5 – 200, 6 – 500 мкг/дм³. $V_{\text{розчину}} = 80 \text{ см}^3$, $C(\text{БФС}) = 1,68 \times 10^{-6} \text{ М}$

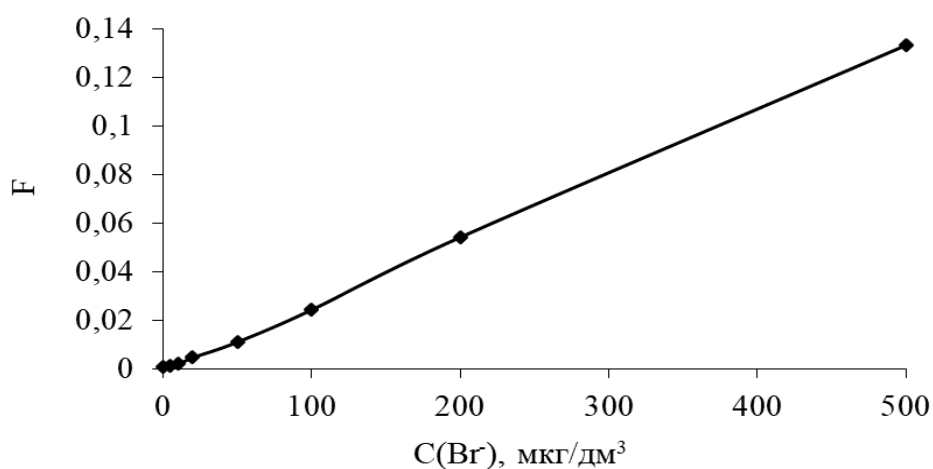


Рисунок 4.7 – Градувальний графік для визначення бромідів: залежність функції Кубелки-Мунка F від концентрації бромід-іонів в оптимальних умовах визначення

Рівняння градувального графіка має вигляд: $y = (2,68 \pm 0,02) \times 10^{-4}x - (7,31 \pm 5,69) \times 10^{-4}$ ($r = 0,999$), де x – концентрація бромід-іонів, мкг/дм³, y – функція Кубелки-Мунка, r – коефіцієнт кореляції. Межа виявлення бромідів за 3σ -критерієм склала 5 мкг/дм³, межа визначення за 10σ -критерієм – 20 мкг/дм³. Інтервал лінійності градувального графіка 50 – 500 мкг/дм³.

4.3.4. Встановлення градувальної характеристики

По 80 см³ робочих градувальних розчинів броміду з масовою концентрацією 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,25; 0,5 і 1,0 мг/дм³ іонів броміду переносять в конічні колби ємністю 250 см³, додають в кожену колбу 6,0 см³ змішаного реактиву (розчин ФЧ з концентрацією $2,0 \times 10^{-6}$ М і ацетатний буферний розчин рН 5,0 у співвідношенні 1: 1), перемішують, далі додають 6,0 см³ розчину хлораміну Т, розводять до 100 см³ дистильованою водою, витримують 10 хв і фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка». Фільтр виймають з фільтротримача, висушують і реєструють спектр дифузного відбиття. Градувальний графік будують, відкладаючи залежність коефіцієнта дифузного відбиття від концентрації бромід-іонів при довжині хвилі 600 нм. Вимірювання коефіцієнта дифузного відбиття для кожної масової концентрації бромід-іонів проводять не менше трьох разів і розраховують середнє арифметичне з отриманих значень. Будують градувальний графік в координатах: коефіцієнт дифузного відбиття – масова концентрація бромід-іонів, мкг/дм³.

Градувальний графік перевіряють для кожної нової партії реактивів і після приготування нових розчинів реактивів; в останньому випадку градувальну характеристику перевіряють по декількох точках.

4.3.5. Обробка результатів аналізу

Масову концентрацію іонів броміду в мкг/дм³ визначають за градувальним графіком або розраховують за рівнянням градувальної характеристики. Остаточним результатом аналізу вважають середнє

арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, між якими допустима розбіжність не повинна перевищувати 10 мкг/дм³ в інтервалі концентрацій бромід-іонів (20–100) мкг/дм³ і 20% в інтервалі концентрацій бромід-іонів (100–500) мкг/дм³. Якщо проба води перед аналізом була розведена, масову концентрацію іонів броміду розраховують за формулою:

$$C = \frac{C_{sp}}{V} \cdot 80$$

де $C_{гр}$ – масова концентрація іонів броміду, знайдена за градууювальним графіком або обчислена за рівнянням градууювальної залежності;

V – об'єм проби в см³, взятої для аналізу.

Допустиме розходження між двома паралельними визначеннями, отриманими в одній лабораторії, в одній серії випробувань, не повинно перевищувати 15%. Допустиме розходження результатів аналізу, виконаного в двох різних лабораторіях, не повинно перевищувати 20%.

Допустима похибка

Граничні значення допустимої відносної похибки вимірювання різних концентрацій іонів броміду за даною методикою представлені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Граничні значення допустимої відносної похибки вимірювання масової концентрації бромід-іонів

Інтервал концентрацій іонів броміду у воді, мкг/дм ³	Допустима відносна похибка вимірювань
20 – 100	± 35 %
100 – 500	± 25 %

4.3.6. Вплив заважаючих компонентів вод на визначення бромід-іонів та способи його усунення

Вивчено заважаючий вплив різних компонентів вод на визначення бромід-іонів з реагентом феноловим червоним. Результати представлено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Вплив компонентів вод на визначення Br^- (100 мкг/дм^3) з феноловим червоним

Іон	Концентрація, мг/дм^3	Відносна похибка визначення Br^- , %
1	2	3
Cu(II)	0,1	2,8
	1,0	3,4
	2,0	22
Zn(II)	0,1	2,5
	1,0	3,0
	2,0	11
Mg^{2+}	50	0
	100	12
	200	23
Mn(II)	0,1	0
	1,0	20
	2,0	35
Fe(III)	0,001	5,0
	0,005	20
U(VI)	0,001	5,0
	0,005	25
Fe(II)	2,0	6,0
	3,0	20
Ca^{2+}	50	0
	100	15
	200	21
F^-	1,0	2,0
	2,0	14
	3,0	25

Продовження таблиці 4.6

1	2	3
NO ₂ ⁻	1,0	10
	6,0	16
	10	24
NO ₃ ⁻	100	15
	300	22
	500	48
Cl ⁻	1000	14
	10000	19
	20000	25
SO ₄ ²⁻	1000	13
	2000	22
	5000	31
S ²⁻	0,005	18
	0,010	28
HCO ₃ ⁻	10	16
	50	20
	100	49
I ⁻	0,005	19
	0,010	36

Як видно з таблиці, визначенню 100 мкг/дм³ Br⁻ не заважають 1 мг/дм³ Cu (II), 1 мг/дм³ Zn (II), 0,005 мг/дм³ Fe (III), 0,005 мг/дм³ U (VI), 2,5 мг/дм³ Fe (II), 1 мг/дм³ Mn (II), 100 мг/дм³ Ca²⁺ і стільки ж Mg²⁺, 1,5 мг/дм³ F⁻, 6 мг/дм³ нітриту, 300 мг/дм³ нітрату, 10 г/дм³ хлориду, 2 г/дм³ сульфату, 10 мкг/дм³ сульфіді, 10 мкг/дм³ йодиду, 50 мг/дм³ гідрокарбонату.

Заважаючий вплив гідрокарбонату усувається підкисленням проб розведеною соляною кислотою до рН ~ 4,6, вплив катіонів, а також

урану (VI) – попереднім пропусканням підкисленої до рН 3,0 проби через колонку з катіонітом.

Звертає на себе увагу той факт, що уран в природних водах починає заважати визначенню броміду вже при концентраціях ≥ 5 мкг/дм³, імовірно, завдяки комплексоутворенню з барвником. Тому актуальним було завдання розробити метод очищення води від урану або метод кондиціонування такої води, щоб проби були придатними для подальшого визначення бромідів. Як об'єкт аналізу у роботі використовували поверхневі та підземні води Дніпропетровської області. Для побудови градууювальних графіків використали розчини урану, приготовлені з відповідних наважок солі $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Попередньо методом індуктивно-зв'язаної плазми з мас-спектрометрією визначено, що вміст урану у підземній воді становив 12,6 мкг/дм³, а в поверхневій воді ставка – 27,6 мкг/дм³, ці кількості урану у водах призводили до значного завищення результатів аналізу на бромід. Слід відзначити, що уран у природних водах існує переважно у вигляді карбонатних комплексів $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Раніше авторами [189] було запропоноване видалення урану з природних вод за допомогою інтеркальованих шаруватих подвійних гідроксидів, а саме їх гексаціанофератної форми. Проте цей сорбент виявився неефективним для застосування в даній методиці, тому що разом з аніонним комплексом урану видаляв з води і значні кількості аніонів броміду. Вибіркового видалення урану вдалося досягти підкисленням проб води до рН 3,0 з подальшим пропусканням через колонку, заповнену сильнокислотним катіонітом типу КУ-2-8-ЧС або Dowex 50W-X8 в Н-формі, при цьому уран затримується на колонці у вигляді катіону UO_2^{2+} , а аніони броміду проходять через колонку без змін.

У поверхневій воді Дніпропетровської області після відповідної пробопідготовки було знайдено 975 мкг/дм³ броміду, а в підземній – 630 мкг/дм³, ці результати добре узгоджуються з результатами методу ICP-MS. Враховуючи те, що у природних водах бром знаходиться виключно у вигляді

бромідів, застосування методу ICP-MS для контролю бромід-іонів у цих водах є цілком прийнятним. Таким чином, підкислення проб води і подальше їх пропускання через колонку з катіонітом виявилось достатнім для усунення заважаючого впливу сполук урану при визначенні бромідів методом спектроскопії дифузного відбиття із застосуванням реагенту фенолового червоного.

Визначенню бромідів також заважають органічні речовини, що зв'язують елементний бром, який виділяється в ході реакції з хлораміном T. Для їх усунення шляхом сорбції проведено дослідження різних сорбентів.

4.3.7. Дослідження методів вилучення органічних сполук, що заважають визначенню бромід-іонів, в природних водах

При аналізі вод на броміди найбільш поширеними є фотометричні та іонохроматографічні методи. В усіх цих методах спостерігається заважаючий вплив розчинених органічних сполук, присутніх у водах. Заважаючу дію у випадку фотометричних методів аналізу пов'язують з конкурентною реакцією бромовання на ароматичних кільцях цих органічних сполук, яка не дає синього продукту, подібного за кольором барвнику бромфенолового синьому – продукту бромовання барвника фенолового червоного. У методі іонної хроматографії органічні сполуки також впливають на утримування бромід-іонів. Для отримання надійних, правильних результатів аналізу розчинені органічні сполуки мають бути селективно видалені з розчину таким чином, щоб концентрація броміду в ньому не змінилася.

Для вивчення впливу та видалення заважаючих при визначенні бромід-іонів органічних речовин у якості модельної органічної сполуки була застосована фульвокислота з огляду на те, що розчини фульвокислот в ультрафіолеті мають більшу оптичну густину, ніж розчини гумінових кислот тієї ж масової концентрації (рис. 4.8, 4,9).

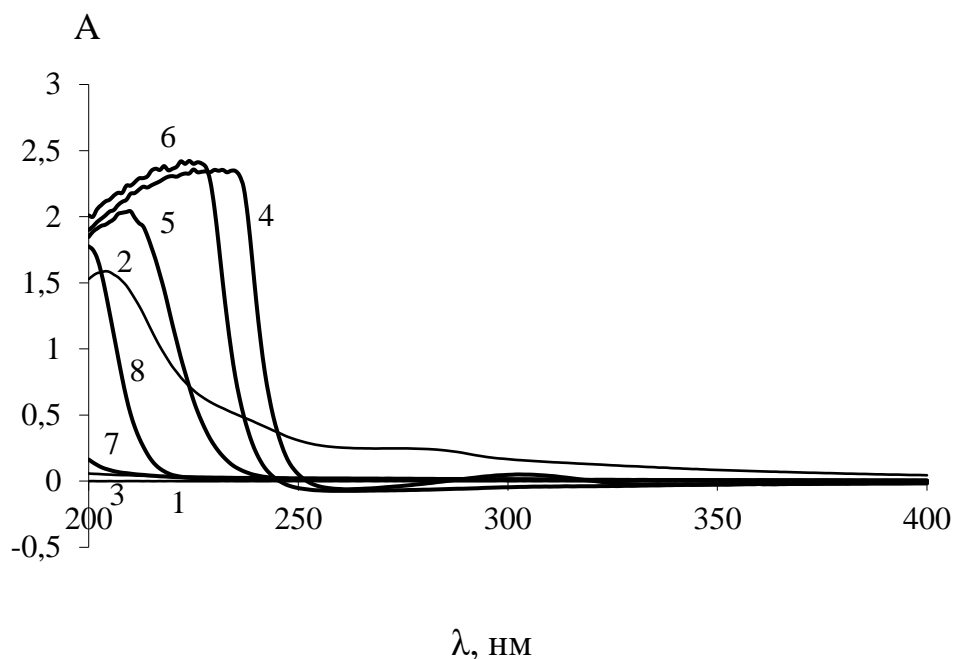


Рисунок 4.8 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм) нейтральних розчинів: 1 – дистильованої води, 2 – фульвокислот 20 мг/дм³, 3 – гумінових кислот 20 мг/дм³, 4 – нітрат-іонів 1000 мг/дм³, 5 – нітрат-іонів 20 мг/дм³, 6 – нітрат-іонів 200 мг/дм³, 7 – гідрокарбонат-іонів 200 мг/дм³, 8 – бромід-іонів 20 мг/дм³

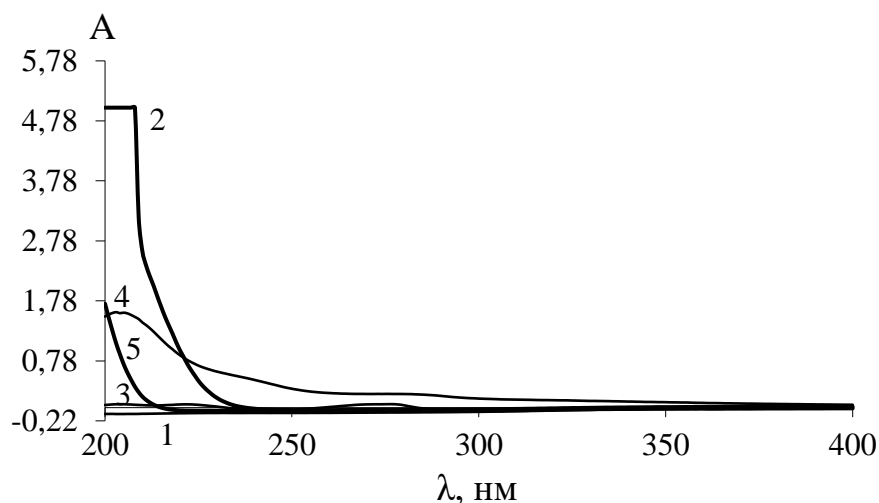


Рисунок 4.9 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм) розчинів, підкислених сульфатною кислотою до рН 2,0: 1 – дистильованої води, 2 – нітрат-іонів 20 мг/дм³, 3 – гумінових кислот 20 мг/дм³, 4 – фульвокислот 20 мг/дм³, 5 – бромід-іонів 20 мг/дм³

З рис. 4.8. та 4.9. видно, що розчини гумінових кислот як підкислені, так і не підкислені, в ультрафіолеті мають значно нижчу оптичну густину, ніж розчини фульвокислот тієї ж масової концентрації.

Були записані спектри самої фульвокислоти до та після пропускання через сорбенти різного типу, у тому числі через колонки для твердофазної екстракції Supelclean LC-18, Supelclean LC-8, SAX, Alumina-N, Amberlite XAD-2, DEAE-целюлоза (DE-81), Полісорб-1, Silasorb SPH C18, Silasorb SPH C8, Supelclean ENVI-18. Колонки кондиціонували спочатку 2 см³ 96% етанолу, потім 2 см³ води. Від 2 до 10 см³ проби пропускали через колонку, перші 10 крапель фільтрату відкидали. Решту фільтрату використовували для запису спектрів поглинання органічних речовин в ультрафіолеті або для проведення фотометричної реакції на бромід-іони.

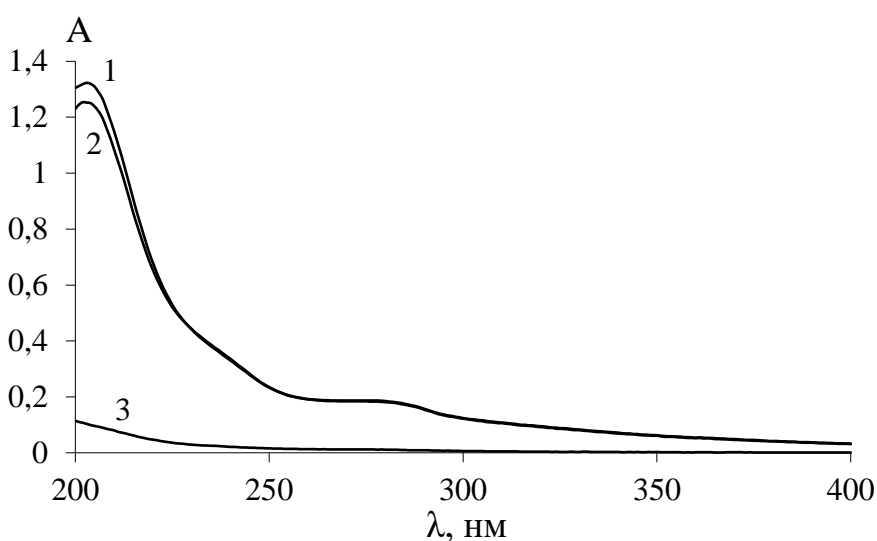


Рисунок 4.10 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм): 1 – розчину фульвокислот 20 мг/дм³, 2 – того ж розчину після пропускання через патрон Supelclean ENVI-18, 3 – того ж розчину після пропускання через патрон SAX об'ємом 3 см³

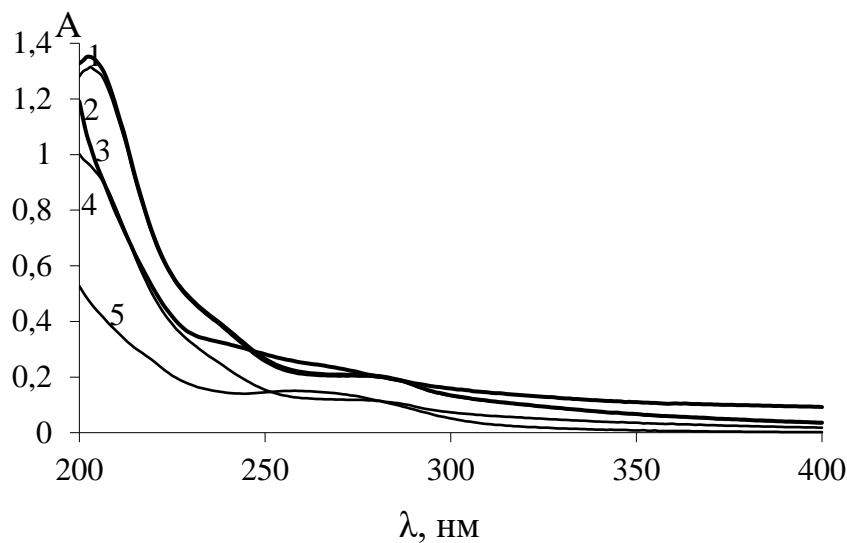


Рисунок 4.11 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм): 1 – розчину фульвокислот 20 мг/дм³, 2 – того ж розчину після пропускання через патрон Strata SDB-L, 3 – того ж розчину після пропускання через патрон LC Alumina-N, 4 – того ж розчину після пропускання через патрон XAD-2 та Полісорб-1, 5 – того ж розчину після пропускання через патрон SAX об'ємом 1 см³

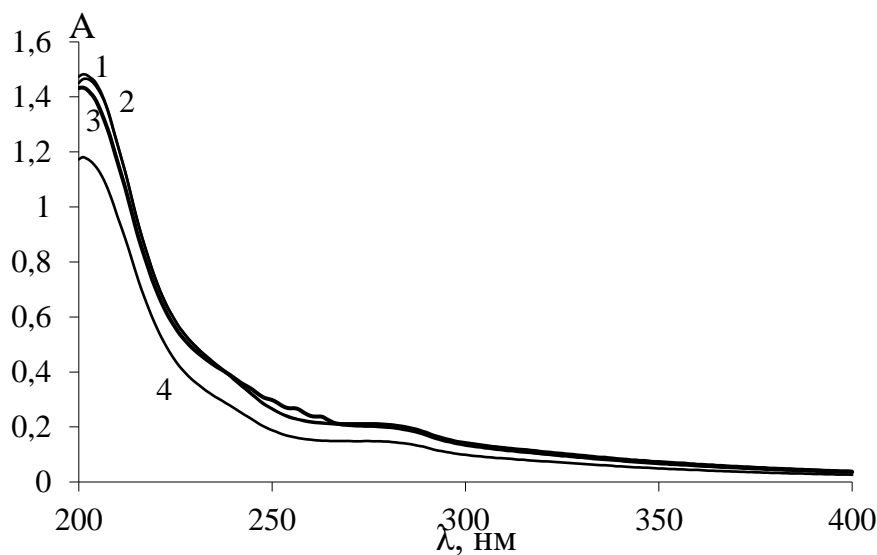


Рисунок 4.12 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм): 1 – розчину фульвокислот 20 мг/дм³, 2 – того ж розчину після пропускання через патрон Silasorb SPH C8, 3 – того ж розчину після пропускання через патрон Silasorb SPH C18, 4 – того ж розчину після пропускання через один шар DEAE-целюлозного фільтра DE-81

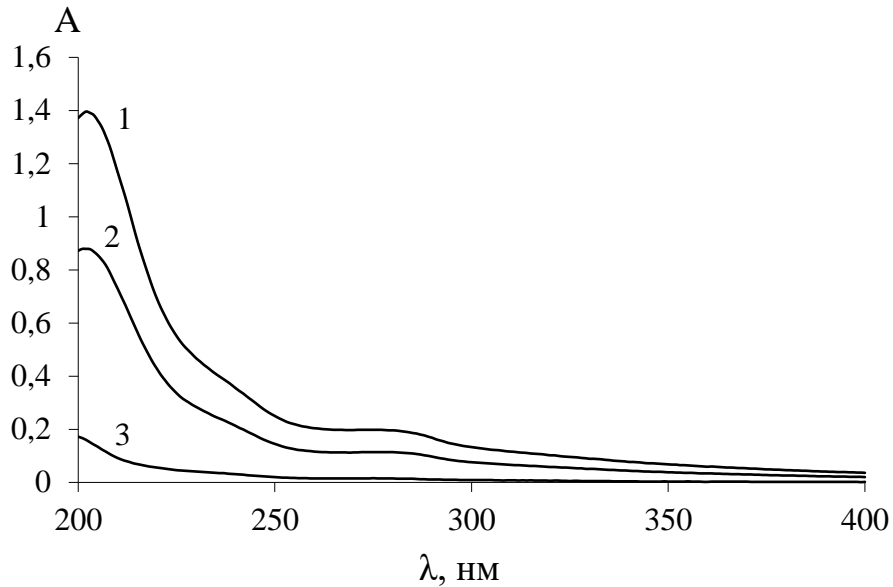


Рисунок 4.13 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці (200 – 400 нм): 1 – розчину фульвокислот, 2 – того ж розчину після пропускання через два шари DEAE-целюлозного фільтра DE-81, 3 – того ж розчину після пропускання через п'ять шарів DEAE-целюлозного фільтра DE-81

З рис. 4.10 – 4.13 видно, що такі сорбенти, як SAX та DEAE-целюлоза (у вигляді 5 шарів фільтрувального паперу DE-81) ефективно видаляють органічні речовини з проби. Після пропускання проб через сорбенти Strata SDB-L, LC Alumina-N, XAD-2, Полісорб-1 концентрація органічних сполук у них змінювалася незначно (рис. 4.11). Для перевірки впливу сорбентів на залишкову кількість бромід-іонів в пробах води після сорбції органічних речовин було застосовано стандартний фотометричний метод визначення бромідів з барвником феноловим червоним. З рис. 4.14 видно, що пік при 590 нм, характерний для броміду концентрації 0,1 мг/дм³ (після реакції бромовання фенолового червоного), після фільтрування проби через сорбент SAX, зникає.

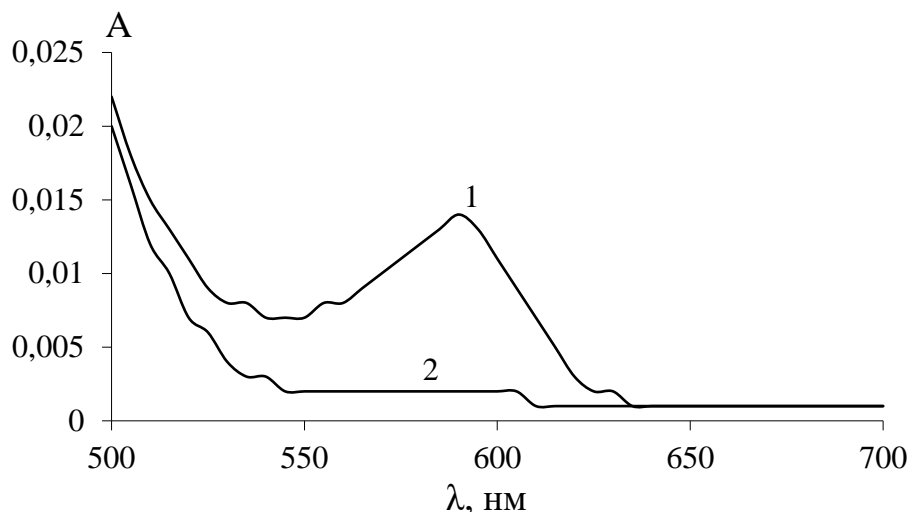


Рисунок 4.14 – Спектри у видимій ділянці: 1 – бромпохідного фенолового червоного, 2 – бромпохідного фенолового червоного після пропускання через сорбент SAX

На рис.4.15 спостерігається практична відсутність піку броміду після пропускання проби, в якій пройшла реакція бромовання фенолового червоного, через патрон DE-81, і різке зниження піку броміду при пропусканні через такий же патрон суміші броміду ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) з фульвокислотою (20 мг/дм^3).

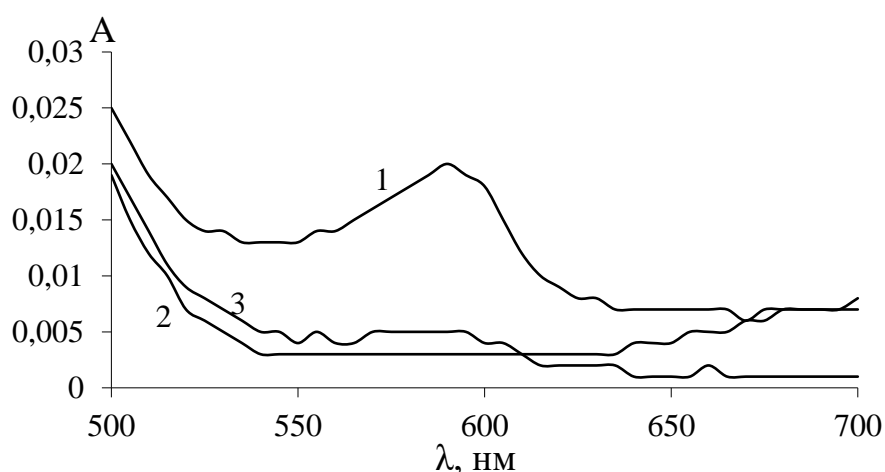


Рисунок 4.15 – Спектри у видимій ділянці: 1 – бромпохідного фенолового червоного, 2 – його ж після пропускання через сорбент DE-81, 3 – суміші броміду з фульвокислотою після пропускання через цей же сорбент.
 $C_{\text{броміду}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{фульвокислот}} = 20 \text{ мг/дм}^3$

Тобто, сорбенти SAX та DEAE-целюлоза (DE-81) видаляють з проб і органічні речовини, і велику кількість бромід-іонів.

На рис. 4.16 представлені спектри у видимій ділянці бромпохідного фенолового червоного, цього ж розчину після пропускання через патрон з Полісорбом-1 та через патрон з XAD-2.

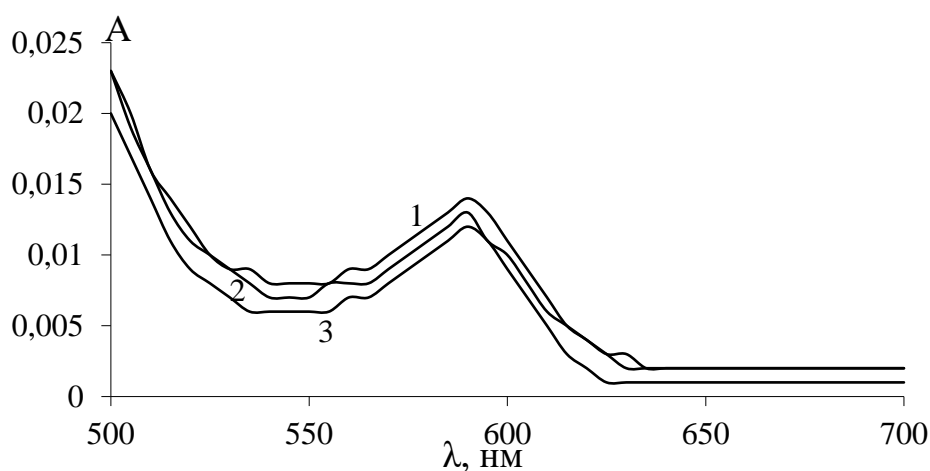


Рисунок 4.16 – Спектри у видимій ділянці: 1 – бромпохідного фенолового червоного, 2 – його ж після пропускання проби через сорбент Полісорб-1, 3 – його ж після пропускання проби через сорбент XAD-2. $C_{\text{броміду}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$

З рис. 4.16 випливає, що після фільтрування через сорбенти Полісорб-1 та XAD-2 пік броміду залишається майже незмінним, але ці сорбенти, як видно з рис. 4.11, недостатньо ефективно видаляють органічні речовини (фульвокислоти) з проби.

Для ефективної сорбції органічних речовин розчини фульвокислот підкислювали сульфатною кислотою до рН 2,0, і далі фільтрували через патрони з сорбентами. На рис. 4.17 наведено спектр в ультрафіолеті, отриманий для фульвокислоти концентрації 20 мг/дм^3 при рН 2,0, а також її ж спектр після пропускання через сорбенти Supelclean LC-8 та Supelclean LC-18.

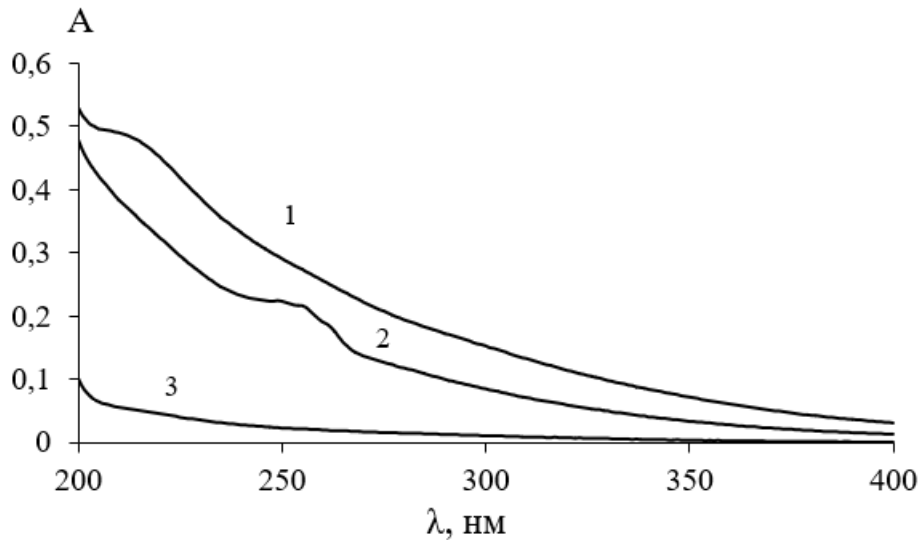


Рисунок 4.17 – Спектри в ультрафіолетовій ділянці: 1 – фульвокислот; 2 – фульвокислот після пропускання через патрон Supelclean LC-8; 3 – фульвокислот після пропускання через патрон Supelclean LC-18. $C_{\text{ФК}} = 20 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH} = 2,0$

З рис. 4.17 видно, що найефективнішим з вивчених сорбентів для видалення фульвокислот з розчину є сорбент Supelclean LC-18.

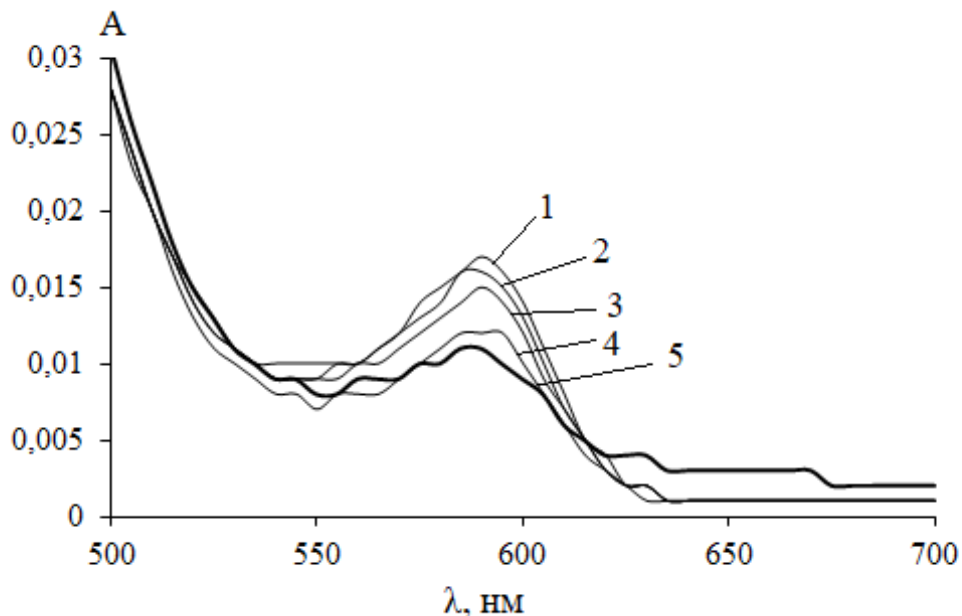


Рисунок 4.18 – Спектри в області 500–700 нм при визначенні броміду з феноловим червоним (ефективна довжина хвилі 590 нм): 1 – розчин броміду, 2 – суміш розчинів броміду та фульвокислот після пропускання через

Supelclean LC-18, 3 – розчин броміду після пропускання через Supelclean LC-18, 4 – суміш розчинів броміду та фульвокислот після пропускання через Supelclean LC-8, 5 – розчин броміду після пропускання через Supelclean LC-8.
 $C_{\text{броміду}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{ФК}} = 20 \text{ мг/дм}^3$

Спектри, зареєстровані в області 500 – 700 нм при визначенні броміду з феноловим червоним (рис. 4.18), показали, що втрати броміду після фільтрування проб, які містять бромід-іони ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) та суміш бромід-іонів ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) з фульвокислотами (20 мг/дм^3), є незначними.

Отже, для селективного видалення органічних сполук природного походження з проб, в яких далі потрібно визначати бромід-іони, можна рекомендувати застосування сорбенту Supelclean LC-18 після підкислення проб до рН 2,0. За допомогою сорбента Supelclean LC-18 було практично усунуто заважаючу дію 20 мг/дм^3 фульвокислот, похибка визначення бромід-іонів при цьому не перевищує 20%. Підкислення до рН 2,0 сприяє утворенню молекулярних недисоційованих форм органічних сполук у розчині, які ефективно відділяються від бромід-іонів на зворотнофазових сорбентах у процесі твердофазної екстракції.

Таким чином, для вирішення завдання по ефективному і селективному видаленню органічних сполук з розчинів, що містять бромід-іони, доцільно спочатку підкислити проби до рН 2,0, і далі пропускати їх через колонку з сорбентом типу Supelclean LC-18 для подальшого аналізу на броміди хроматографічними чи фотометричними методами [190]. Така попередня підготовка проб дає змогу аналізувати на вміст бромід-іонів води, що характеризуються підвищеним вмістом органічних сполук, зокрема, каламутні і забарвлені.

Для перевірки придатності розробленої методології визначення бромідів із застосуванням відповідної пробопідготовки було проаналізовано природні підземні води м. Одеси (Юрський горизонт) та морську воду поблизу акваторії

Чорного моря, що зазнала забруднення внаслідок розливу нафтопродуктів. Результати аналізів представлено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Результати визначення вмісту бромідів у підземних та морській водах запропонованим та референтним методами ($n = 3$, $P = 0,95$)

Вода	Знайдено нафтопродуктів ІЧ-спектрометричним методом, мг/дм ³	Знайдено Br ⁻ рефлектометричним методом з феноловим червоним, мг/дм ³	Знайдено загального бромиду (Br) методом ICP-MS, мг/дм ³
Артезіанська, м. Одеса, вул. Гагаріна	< 0,02	1,25±0,17	1,31±0,19
Артезіанська, м. Одеса, вул. Академічна	< 0,02	1,18±0,15	1,20±0,20
Артезіанська, м. Одеса, Фонтанська дорога	< 0,02	0,55±0,06	0,57±0,07
Артезіанська, м. Одеса, Адміральський проспект	< 0,02	1,24±0,16	1,23±0,18
Чорне море, м. Одеса, пляж «Дельфін»	0,04	39,5±1,3	40,1±1,5

Дослідження показали, що рівень забруднення морської води нафтопродуктами в акваторії м. Одеси становив 40 мкг/дм³; в б'юветах м. Одеси нафтопродуктів не було виявлено.

З наведеної таблиці видно, що значення концентрацій броміду у забрудненій воді, отримані рефлектометричною методикою після видалення органічних забруднюючих речовин запропонованим методом, задовільно збігаються з даними по загальному бромові, отриманими методом ICP-MS. Це підтверджує правильність запропонованого підходу до аналізу складних проб на броміди, враховуючи ту обставину, що концентрація загального бромові у природних водах відображає концентрацію саме бромід-іонів, оскільки бромат-іони у природних водах, як правило, відсутні.

4.3.8. Контроль вмісту бромідів і броматів у водах

При підготовці питної води, в тому числі і бутильованих вод, обов'язковим є проведення процесу дезінфекції. Одним з кращих дезінфектантів, як уже відзначалося, вважається озон, дещо слабшим окисником-дезінфектантом є хлор. При цьому використання кожного з них призводить до шкідливих побічних процесів. Застосування озону призводить до утворення вільних радикалів, а також токсичних броматів. Залучення хлорування призводить, крім того, до утворення низки токсичних хлорорганічних сполук. Бутильовані води не хлорують, щоб уникнути неприємного запаху хлору. Для деяких фасованих вод застосовують озонування, для інших – обробку сполуками срібла або насичення вуглекислим газом.

Проведено контроль питних фасованих вод на вміст бромідів і броматів розробленими нами методами з використанням дифузного відбиття: броматів – з фуксином основним, бромідів – з феноловим червоним, і для порівняння – на загальний бром методом ICP-MS. Результати наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Результати контролю вмісту броматів та бромідів у бутильованих водах (n = 5, P = 0,95)

Вода	Знайдено Br ⁻ запропонованим методом з ФЧ [171], мкг/дм ³	Знайдено BrO ₃ ⁻ методом [178], мкг/дм ³	Знайдено загального бромиду (Br) методом ІСР-MS, мкг/дм ³
Миргородська лагідна	125,0±7,0	68,0±4,0	168,0
Моршинська	135,0±8,0	<0,5	136,0
Bon Aqua	475,0±14,0	22,0±2,0	490,0
Promo Marka	65,0±6,0	6,0±1,0	70,0
Аква Мінерале	14,0±3,0	< 0,5	12,0
«Чиста вода»	11,0±0,5	< 0,5	< 12,0
«Райське джерело»	7,8±0,6	< 0,5	< 12,0
«Природне джерело», дослідна партія	130,0±8,0	68,0±4,0	173,0
«Слобідська»	8,9±1,1	< 0,5	–

З таблиці 4.8 видно, що в дослідній партії води «Природне джерело», що містить підвищені кількості бромідів (130 мкг/дм³), після водопідготовки, яка включала обробку озоном, концентрація броматів більш, ніж в 6 разів перевищувала ГДК. У той же час, в водах, що не піддавалися озонуванню (наприклад, «Моршинська»), бромати не виявлені. У зв'язку з цим процес озонування для знезараження природних вод, що містять значні кількості бромідів, не може бути рекомендований. Більш доцільно для їх консервації та дезінфекції використовувати обробку вуглекислим газом [92].

Придатність розробленої методики продемонстровано також аналізом річкових, підземних та мінеральних вод. Так, у воді річки Жовтої (Дніпропетровська область) запропонованим методом знайдено 0,63 мкг/дм³ Br⁻, у підземній воді м. Жовті Води – 0,55 мкг/дм³, у підземній воді м. Дніпро – 1,0 мкг/дм³, у мінеральних водах: Боржомі – 2,1 мкг/дм³, Поляна Купель –

0,89 мг/дм³, Шаянська – 0,28 мг/дм³, ці цифри добре узгоджуються з даними референтного іонохроматографічного методу.

4.4. Індикаторний папір для визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття

Броміди необхідні для функціонування клітинних мембран і розвитку живих тканин. Проте в літературі також повідомлялося, що бромід, який знаходиться у воді, є ключовим матричним компонентом в процесах окиснювальної обробки вод, оскільки він може сприяти утворенню небажаних сполук. Утворення бромованих побічних продуктів дезінфекції води (ППД) спричинило цілий ряд досліджень щодо механізмів формування ППД і їх токсичності. Утворювані ППД несприятливо впливають на здоров'я людини за дуже низького вмісту, тому необхідні чутливі портативні аналітичні методи, здатні контролювати броміди на рівні мікроконцентрацій. Розробка простих, експресних, чутливих і портативних альтернативних методів для визначення бромідів на рівні залишкових кількостей є надзвичайно важливою для моніторингу цього галогеніду безпосередньо на місці відбору проб.

4.4.1. Індикаторний папір, імпрегнований нітратом срібла

Відомо, що бромід срібла має надзвичайно низький добуток розчинності, тому фільтри, імпрегновані солями срібла, здатні сорбувати на собі бромід-іони з водного розчину.

Мета даного розділу роботи – дослідження можливості застосування паперових фільтрів, просочених нітратом срібла, для визначення бромід-іонів у водах фотометричним методом із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття.

Матеріали і методики досліджень

Застосовували паперові фільтри «червона стрічка» та «синя стрічка», розбірну тefлонову воронку Бюхнера з ефективною площею фільтрування 1,2 см³, розчини солей AgNO₃ та KCl кваліфікації «х.ч.», спектрофотометр

Shimadzu 2450 з приставкою для реєстрації спектрів дифузного відбиття. У польових умовах використовували шприц на 20 см³ з насадкою-фільтротримачем діаметром 1,2 см³ та кишеньковий рефлектометр PocketSpec.

Методика аналізу була наступною. Індикаторний папір, просочений розчином нітрату срібла та висушений, вкладали у фільтротримач і затискали між стінками та основою розбірної воронки Бюхнера. Пробу, що містить броміди, наливали у зібрану воронку Бюхнера і пропускали через фільтр зі швидкістю 4,0 см³/хв. Фільтр виймали з фільтротримача, висушували за допомогою тепловентилятора при 50°C протягом 2 хв і порівнювали ступінь потемніння зі ступенем потемніння фільтра контрольного досліду. Використовуючи стандартні розчини бромід-іонів, будували градувальний графік залежності ступеня потемніння фільтру від концентрації бромід-іонів. Цей градувальний графік використовували для оцінки вмісту бромідів в аналізованих пробах.

Порівняння фільтрів різної поруватості для визначення бромід-іонів на поверхні модифікованих паперових фільтрів

Важливим є пошук нових підходів до аналізу аніонів броміду після їх сорбційного виділення, особливо детектування безпосередньо на поверхні сорбента, що відкриває шлях до розробки високочутливих та простих методів визначення. В першу чергу цікавою є сорбція бромідів на тих сорбентах, поверхня яких сприяє максимально кількісному детектуванню аналіту. До сорбентів з таких матеріалів відносяться целюлозні (паперові) фільтри різних типів, сорбція на останніх стала предметом наших досліджень.

В табл. 4.9. наведено порівняння різних фільтрів за тривалістю фільтрування і сорбційною ємністю, яку вимірювали за різницею – коефіцієнт відбиття холостого досліду мінус коефіцієнт проби. Ацетилцелюлозні мембранні фільтри з розміром пор 0,1–0,6 мкм мають високу сорбційну ємність, але непридатні через велику тривалість фільтрування та (або) високі аналітичні сигнали холостого досліду.

Таблиця 4.9 – Порівняльна сорбційна здатність фільтрів (об'єм проб 20 см³)

Фільтри	Розмір пор, мкм	K_0	K	$K_0 - K$	Тривалість фільтрування, хв.
Паперовий, Filtrak №391	2–3	41	15	26	6
Паперовий, Filtrak №390	3–5	29	9	20	1
Паперовий, Filtrak №389	8–12	17	5	12	0,66
Паперовий, Filtrak №388	12–15	62	5	57	0,33

Примітка. K_0 – коефіцієнт відбиття холостого досліду; K – коефіцієнт відбиття проби з вмістом бромідів 160 мкг/дм³.

Паперові фільтри Filtrak №388 виявили достатню сорбційну ємність і разом з тим низькі коефіцієнти відбиття холостого досліду. Вони також характеризуються малим часом фільтрування. Аналогічні властивості виявляють вітчизняні паперові фільтри «синя стрічка».

Целюлоза як сорбент

Вибір сорбента для цілей аналізу залежить від різних факторів, особливо від можливості безпосереднього детектування на поверхні сорбента. Використання дифузного відбиття для детектування на поверхні може бути досягнуто лише у випадку наявності тонкошарового сорбента, в пори якого легко проникає розчин реагента-модифікатора для здійснення реакцій обміну з елементом, який визначається. Необхідно також мати можливість максимально повно реєструвати дифузне відбиття, що забезпечується

сучасними спектрофотометрами. Саме таким сорбентом, як показали наші досліді, є целюлозний фільтрувальний папір.

Досліді показали, що вимогам сорбції бромід-іонів з подальшим їх детектуванням на поверхні методом дифузного відбиття цілком відповідає якість фільтрів типу «синя стрічка», або Filtrak № 388, тому названі фільтри використані нами у подальшій роботі.

Ізоелектрична точка нативної целюлози відповідає рН 2,7. Поверхня нативної целюлози в нейтральному середовищі заряджена негативно, що заважає адсорбції на ній речовин аніонної природи. Проте катіони, зокрема Ag^+ з розчину AgNO_3 , на ній сорбуються ефективно. Тому паперові фільтри, просочені нейтральним розчином нітрату срібла, містять достатньо іонів срібла для кількісної сорбції іонів галогенідів. Оскільки галогеніди срібла, як відомо, мають низьку розчинність, а саме для AgCl добуток розчинності, згідно з даними довідників, становить $1,78 \times 10^{-10}$, для AgBr – $5,3 \times 10^{-13}$, для AgI – $8,3 \times 10^{-17}$, то за наявності аніонів хлориду, броміду, йодиду в аналізованому розчині, що фільтрується через паперовий фільтр, модифікований іонами срібла, на фільтрі спочатку утворюється шар нерозчинного осаду галогенідів срібла, який далі поступово змивається потоком проби. Фільтрування проби, яка не містить галогенідів (дистильованої води), не призводить до змивання срібла у вигляді колоїдних часточок галогеніду срібла з фільтра, і при витримці такого фільтра на денному світлі на фільтрі проявляється коричневе забарвлення через часткове відновлення іонів Ag^+ до металічного срібла. При витримці фільтрів, через які фільтрувалися проби галогенід-іонів, фон ефективної зони фільтрування стає світлішим: для хлоридів він білого кольору, для бромідів – блакитного, для йодидів – жовтуватого. Спектри дифузного відбиття для всіх трьох галогенідів частково перекриваються, тому кількісне визначення броміду в присутності макрокомпоненту природних вод хлориду є утрудненим. Впливом йодиду як мікрокомпоненту вод у більшості вод можна знехтувати.

Вивчення впливу різних факторів на визначення бромід-іонів на модифікованих сріблом фільтрах

Окремими дослідями визначено оптимальний об'єм проби для фільтрування. Для цього брали розчини броміду у дистильованій воді, які містили $100 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Br}^-$, об'ємом 10, 20, 50, 100 см^3 , і фільтрували через фільтр «синя стрічка», модифікований іонами срібла. Оптимальним виявився об'єм 20 см^3 . Швидкість фільтрування варіювали у межах $2 - 30 \text{ см}^3/\text{хв}$, оптимальною була швидкість $5 \text{ см}^3/\text{хв}$. Вивчено також вплив рН розчинів, що фільтруються, на аналітичний сигнал. Оптимальним встановлено інтервал рН $4,0 - 8,5$. Оптимальна довжина хвилі для детектування бромід-іонів методом дифузного відбиття становить 420 нм .

В оптимальних умовах побудовано градуювальний графік визначення бромід-іонів. Спектри дифузного відбиття світла від поверхні модифікованих сріблом фільтрів, через які фільтрували проби дистильованої води, що містила різні кількості бромідів, наведено на рис. 4.19.

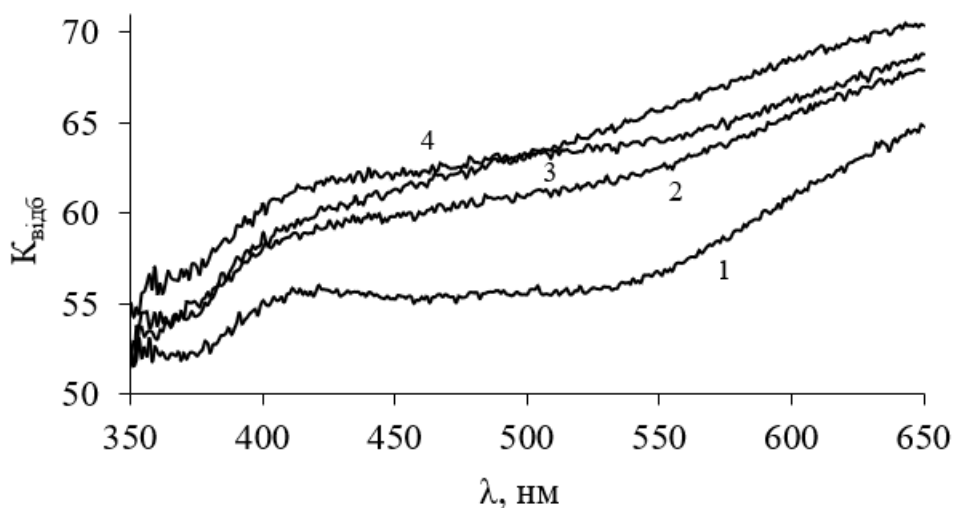


Рисунок 4.19 – Спектри відбиття індикаторних паперів, просочених нітратом срібла, після фільтрування проб, що містять різні кількості броміду: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200 мкг/дм^3 . $V_{\text{розчину}} = 20 \text{ см}^3$

Градуювальний графік визначення бромід-іонів в оптимальних умовах наведено на рис. 4.20.

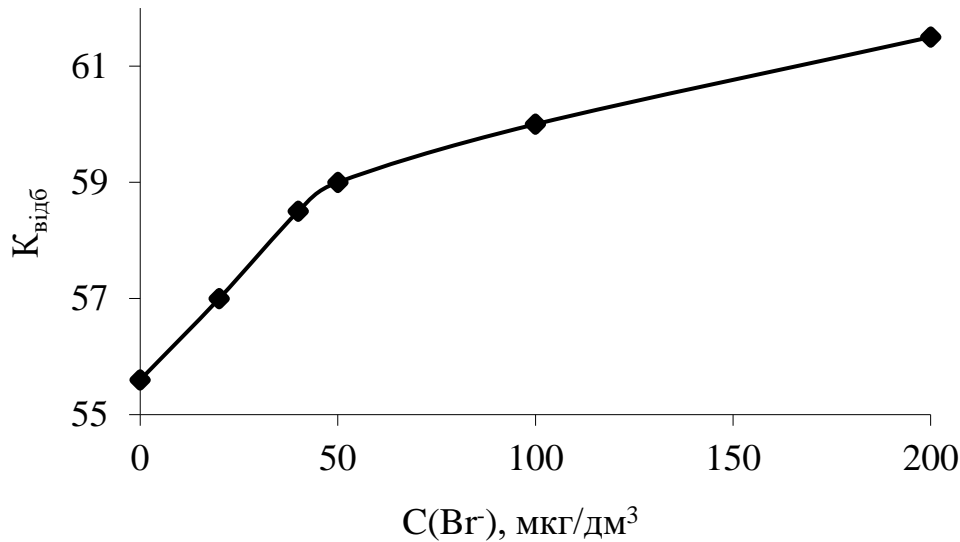


Рисунок 4.20 – Градувальний графік визначення бромід-іонів на забарвлених фільтрах: $V_{\text{розчину}} = 20 \text{ см}^3$, $\lambda = 420 \text{ нм}$

Межа виявлення бромідів у даних умовах становить 10 мкг/дм^3 . Рівень заважаючого впливу хлорид-іонів за даною методикою становить 1 мг/дм^3 . Через заважаючий вплив хлорид-іонів, вміст яких у природних та питних водах $25\text{--}1000 \text{ мг/дм}^3$ і більше, потрібним є попереднє розділення галогенід-іонів у пробах.

Нами використане іонообмінне розділення хлорид-, бромід- і йодид-іонів на колонці з слабкоосновним аніонітом ANIEKS-N, розміром $4 \times 100 \text{ мм}$, елюювали аніони з колонки розведеним гідрокарбонатно-карбонатним елюентом. Для аналізу відбирали фракцію, що містить лише бромід-іони. Застосована попередня обробка усуває також заважаючі розчинені органічні речовини природних вод.

Аналіз природних вод

Нами проаналізовано із застосуванням розробленої методики природні води Закарпатської області, а саме: колодязну воду, воду з поверхневої водойми (озера), воду нафтоносного горизонту, воду розсолосховища, а також воду стічної канами. Елементний склад цих вод наведено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Елементний склад природних вод, які аналізували на вміст бромід-іонів розробленим методом

Найменування Показника	Результати вимірювань				
	Колодязь	Озеро	Підземна вода	Розсоло- сховище	Стічна канава
1	2	3	4	5	6
Сухий залишок, мг/дм ³	472	15728	58728	171840	15698
Сульфати, мг/дм ³	36,0	–	240	–	144
Хлориди, мг/дм ³	56,2	–	31500	–	7412
Кальцій, мг/дм ³	72	–	332	–	212
Магній, мг/дм ³	26	–	59	–	71
Калій, мг/дм ³	7,5	–	7,5	90	3,6
Натрій, мг/дм ³	35	–	20500	5000	62500
Жорсткість загальна, мг/дм ³	5,7	–	21,5	–	16,5
Фториди, мг/дм ³	0,06	–	–	–	0,05
Гідрокарбонати, мг/дм ³	305	–	732	–	226
рН	7,5	–	7,0	4,1	6,9
Азот амонійний, мг/дм ³	< 0,04	–	–	–	0,16
Азот нітритний, мг/дм ³	< 0,006	–	–	–	< 0,006
Азот нітратний, мг/дм ³	5,4	–	–	–	0,7
Залізо, мг/дм ³	0,012	0,21	5,0	178	0,065
Стронцій, мг/дм ³	0,33	–	1,01	10,0	–
Барій, мг/дм ³	0,11	–	0,23	0,62	–

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4	5	6
Літій, мг/дм ³	–	–	–	0,25	–
Силіцій, мг/дм ³	3,9	–	–	–	4,0
Манган, мг/дм ³	< 0,08	–	–	–	–
Нафтопродукти, мг/дм ³	–	–	22	1,7	–
Броміди, мг/дм ³	<0,01	0,77	3,6	15,2	0,79

Вміст бромід-іонів у водах становив: у колодязній воді <0,01 мг/дм³, у поверхневій водоймі (озері) – 0,77 мг/дм³, у воді нафтоносного горизонту – 3,6 мг/дм³, у розсолосховищі – 15,2 мг/дм³, у стічній канаві біля дамби розсолосховища – 0,79 мг/дм³. Результати аналізу добре узгоджуються з результатами, одержаними методом ICP-MS. Таким чином, результати продемонстрували придатність розробленої методики для аналізу природних вод різних типів.

Отже, розроблено методику визначення бромід-іонів у розчинах та природних водах із застосуванням фільтрування проб вод через паперові фільтри, модифіковані розчином нітрату срібла. Заважаючий вплив хлоридів та інших компонентів усували спеціальною попередньою підготовкою проб.

4.4.2. Індикаторний папір, імпрегнований хлоридом срібла

Оскільки паперові фільтри, імпрегновані нітратом срібла, виявилися недостатньо селективними по відношенню до іонів хлориду, були проведені подальші дослідження по функціоналізації фільтруючих поверхонь.

Дослідження різних способів функціоналізації фільтруючих поверхонь для визначення бромід-іонів у водному середовищі

На сьогодні особливого значення набуває розробка тест-систем для визначення галогенідів, зокрема бромідів, для швидкого виявлення та оцінки

вмісту хімічних сполук у польових умовах без застосування складних приладів. Відомі на теперішній час тест-системи на бромід-іони [55] не дають можливості визначати останні на рівні ГДК в об'єктах навколишнього середовища, також часто результати аналізу не дають потрібного ступеня відтворюваності. Дана робота присвячена приготуванню та дослідженню індикаторних паперів, які змінюють своє забарвлення в присутності бромідів і таким чином уможливають напівкількісне та кількісне визначення останніх.

В експериментах користувалися розчинами хлоридів, нітратів, бромідів, йодидів та срібла, а також хромату і гексаціаноферату, які готували розчиненням точних наважок NaCl, KBr, KI, AgNO₃, K₂CrO₄, K₃[Fe(CN)₆] х.ч. у дистильованій воді.

При виготовленні індикаторного паперу на бромід-іони враховували різницю в значеннях добутку розчинності галогенідів срібла: як уже зазначалося вище, для AgCl добуток розчинності становить $1,78 \times 10^{-10}$, для AgBr – $5,3 \times 10^{-13}$, для AgI – $8,3 \times 10^{-17}$. Застосовували фільтрувальний знезолений папір густиною 75 г/м² з проникною здатністю води 70 мм/10 хв. Папір спочатку замочували в 0,001 – 0,008 М розчині AgNO₃ та висушували за допомогою тепловентилятора протягом 2 хв при 50°C. Далі цей папір замочували в 0,002 – 0,02 М розчині KCl, або K₂CrO₄ чи K₃[Fe(CN)₆], промивали дистильованою водою і знову висушували. Таким чином отримували папір, імпрегнований нерозчинними часточками AgCl, Ag₂CrO₄ або Ag₃[Fe(CN)₆]. Окремими дослідями встановлено, що оптимальна концентрація нітрату срібла для просочування фільтрувального паперу становить 0,006 М, оптимальна концентрація хлориду, хромату і гексаціаноферату калію для просочування фільтрувального паперу – 0,01 М.

Для визначення бромідів спочатку використовували папір, імпрегнований хроматом калію або K₃[Fe(CN)₆]. Методика аналізу була наступною. Готовий індикаторний папір вкладали у фільтротримач і затискали між боковими стінками та основою розбірної тefлонової воронки Бюхнера, що має

ефективну площу фільтрування $1,2 \text{ см}^2$. Далі пробу, в якій визначають броміди, об'ємом $10 - 20 \text{ см}^3$ наливали у зібрану воронку Бюхнера і пропускали через фільтр зі швидкістю $5,0 \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$. Далі фільтр виймали з фільтротримача, висушували на повітрі і порівнювали ступінь потемніння цього фільтра зі ступенем потемніння фільтра контрольного досліду, використовуючи спектрофотометр або кишеньковий рефлектометр. У польових умовах для фільтрування користувалися шприцем на 20 см^3 насадкою-фільтроутримувачем діаметром $1,2 \text{ см}^2$. Користуючись стандартними розчинами бромід-іонів, будували градувальний графік залежності ступеня потемніння фільтру від концентрації бромід-іонів. Досліди показали, що оптимальний інтервал значень рН для визначення бромідів з фільтрувальним папером, імпрегнованим хроматом срібла, відповідає рН $4 - 8$, а для паперу з гексаціанофератом срібла – рН $3 - 10$. Діапазон визначуваних концентрацій бромідів з використанням індикаторного паперу, імпрегнованого Ag_2CrO_4 (добуток розчинності останнього $1,1 \times 10^{-12}$), становить $0,1 - 600 \text{ мг/дм}^3$. Для індикаторного паперу, імпрегнованого $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, добуток розчинності якого 1×10^{-22} , цей інтервал становить $30 - 1200 \text{ мг/дм}^3$.

Визначенню бромід-іонів у вказаних системах заважають 1 мг/дм^3 хлориду та $0,1 \text{ мг/дм}^3$ йодиду.

На рис. 4.21, як приклад, наведені спектри відбиття індикаторних паперів, просочених послідовно нітратом срібла і після висушування – хроматом калію, при фільтруванні розчинів, що містять бромід калію, і для порівняння – після фільтрування розчинів, що містять бромід калію та різні кількості хлорид-іонів.

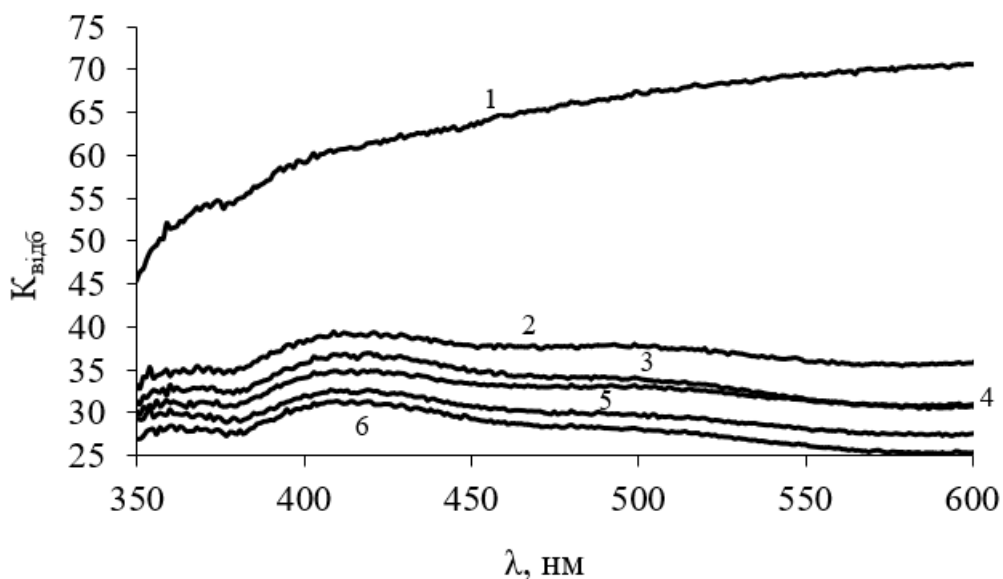


Рисунок 4.21 – Вплив хлорид-іонів на спектри відбиття індикаторних паперів, просочених нітратом срібла, а потім – хроматом калію, $C(\text{Cl}^-)$ у пробі: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 6, 5 – 8, 6 – 10 мг/дм^3 . $V_{\text{розчину}} = 20 \text{ см}^3$, $C(\text{Br}^-) = 100 \text{ мкг/дм}^3$

З рисунка 4.21 видно, що визначенню бромід-іонів у цій системі хлорид-іони починають заважати у кількостях, менших від 1 мг/дм^3 . Схожі залежності отримані і при вивченні заважаючого впливу йодид-іонів.

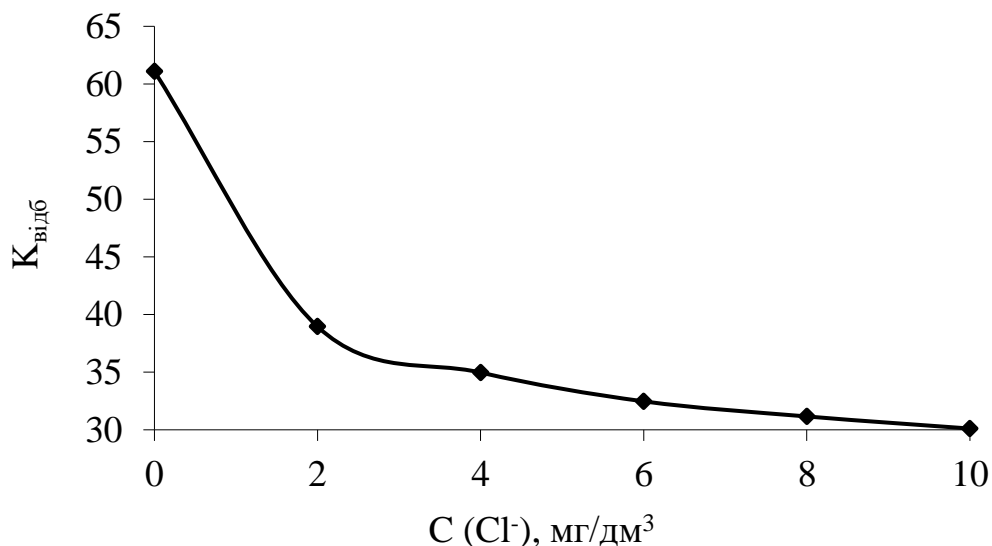


Рисунок 4.22 – Вплив хлорид-іонів на коефіцієнт відбиття індикаторних паперів, просочених нітратом срібла, а потім – хроматом калію: $V_{\text{розчину}} = 20 \text{ см}^3$, $C(\text{Br}^-) = 100 \text{ мкг/дм}^3$

На рис. 4.22. наведено залежність коефіцієнта відбиття забарвлених фільтрів від концентрації хлорид-іонів у тест-системі з нітратом срібла та хроматом калію. Подібні залежності отримані і в тест-системі з гексаціанофератом калію.

Проведені дослідження демонструють, що тест-системи, які містять хромат калію та гексаціаноферат калію на фільтрах, можна застосовувати за відсутності хлоридів та йодидів у досліджуваній пробі, або ж визначати суму галогенідів. Для усунення заважаючого впливу макрокомпонентів вод – хлоридів на визначення бромідів доцільно випробувати фільтрувальний папір, імпрегнований хлоридом срібла.

Вивчення впливу різних факторів на визначення бромід-іонів на функціоналізованих твердих поверхнях, імпрегнованих хлоридом срібла

Як відзначено раніше (розділ 4.4.1), доцільно було вивчити можливість визначення бромід-іонів у водах за допомогою індикаторних паперів, імпрегнованих мікрочасточками AgCl . З цією метою фільтрувальний папір просочували $0,006 \text{ M}$ розчином нітрату срібла, висушували тепловентилятором протягом 2 хв при 50°C , далі просочували $0,01 \text{ M}$ розчином KCl , знову висушували тепловентилятором, при цьому в порах фільтрувального паперу утворювалися часточки нерозчинного хлориду срібла мікронного розміру. Одержаний індикаторний папір зберігали у щільно закритій ємності до застосування. Індикаторний папір придатний для тест-аналізу протягом одного місяця при зберіганні в темряві при кімнатній температурі. Завдяки меншому добутку розчинності при фільтруванні проб води, що містять броміди та йодиди, через такі функціоналізовані фільтри, ці аніони сорбуються поверхнею фільтра і заміщують хлорид у сполуці зі сріблом.

Фільтрування проб дистильованої води, що містить хлориди, броміди або йодиди, через паперовий фільтр, модифікований AgNO_3 та KCl , приводить до зміни забарвлення фільтра: при фільтруванні води з хлоридом – з білого на

сірий (внаслідок відновлення срібла до нульового ступеня окиснення у сполуці AgCl), з бромідом – на блакитний, з йодидом – на блідо-жовтуватий. Спектри дифузного відбиття світла від поверхні цих фільтрів представлені на рис. 4.23.

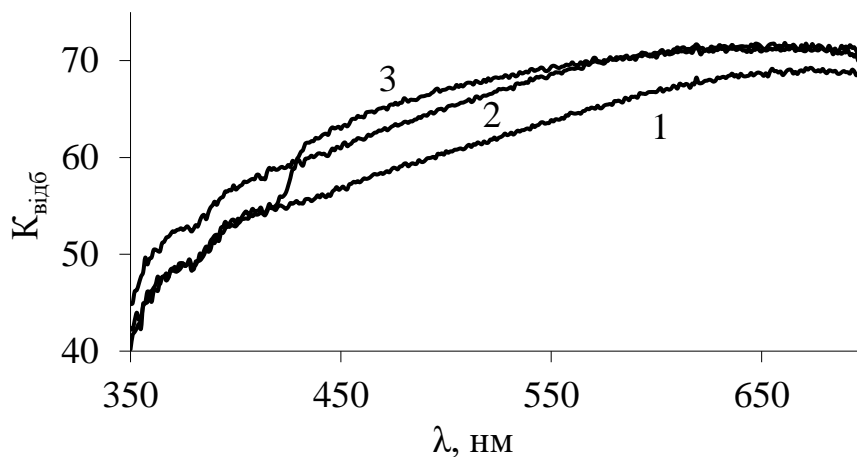


Рисунок 4.23 – Спектри дифузного відбиття на фільтрувальному папері, імпрегнованому хлоридом срібла: 1 – хлориду, 2 – броміду, 3 – йодиду. Концентрація галогенід-іону у розчині 100 мкг/дм^3 , $V_{\text{розчину}} = 20 \text{ см}^3$

З рис. 4.23 видно, що найбільша різниця у відбитті світла концентратами хлориду та броміду спостерігається при довжині хвилі 418 нм.

Спектри дифузного відбиття забарвлених індикаторних паперів після фільтрування проб, що містять різні кількості бромід-іонів, наведені на рис. 4.24.

Для визначення бромід-іонів через індикаторний папір фільтрували пробу води, що містить броміди, об'ємом 10 см^3 , фільтр виймали і висушували на повітрі. Колір індикаторного паперу із збільшенням вмісту бромідів у пробі змінювався від сірого до блакитного. За цих умов величина коефіцієнта дифузного відбиття пропорційна концентрації бромід-іонів у межах $0,05 - 1,0 \text{ мг/дм}^3$.

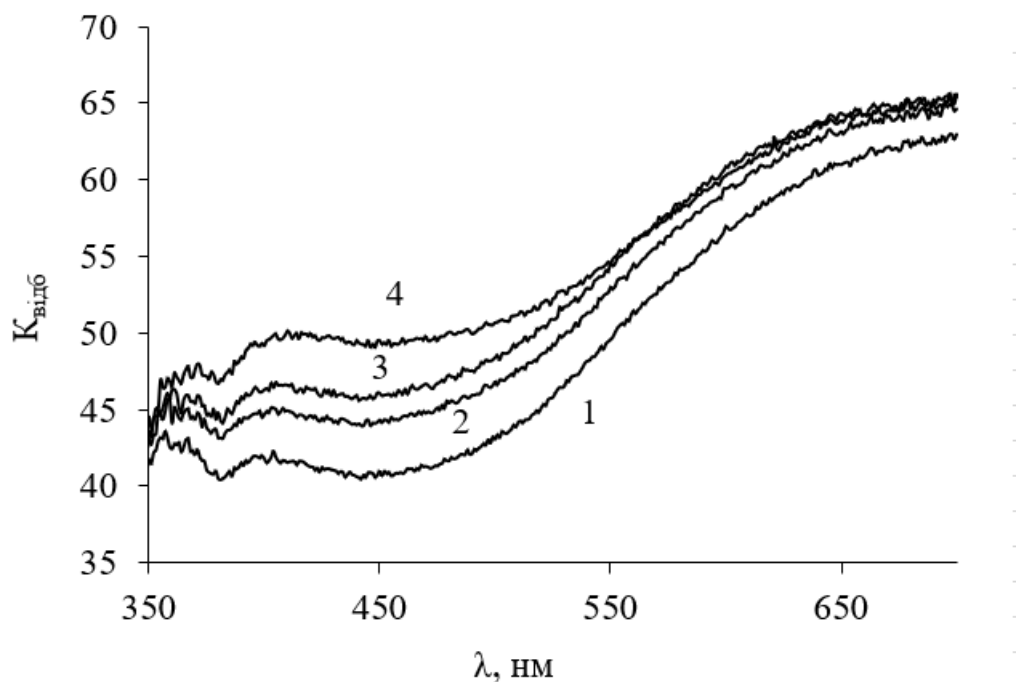


Рисунок 4.24 – Спектри дифузного відбиття індикаторних паперів після фільтрування проб з різними концентраціями бромід-іонів: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 200, 4 – 1000 мкг/дм³. $V_{\text{розчину}} = 10 \text{ см}^3$

Залежність коефіцієнта відбиття забарвлених фільтрів від концентрації бромід-іонів при оптимальній кислотності розчину (рН 3 – 8) наведена на рис. 4.25.

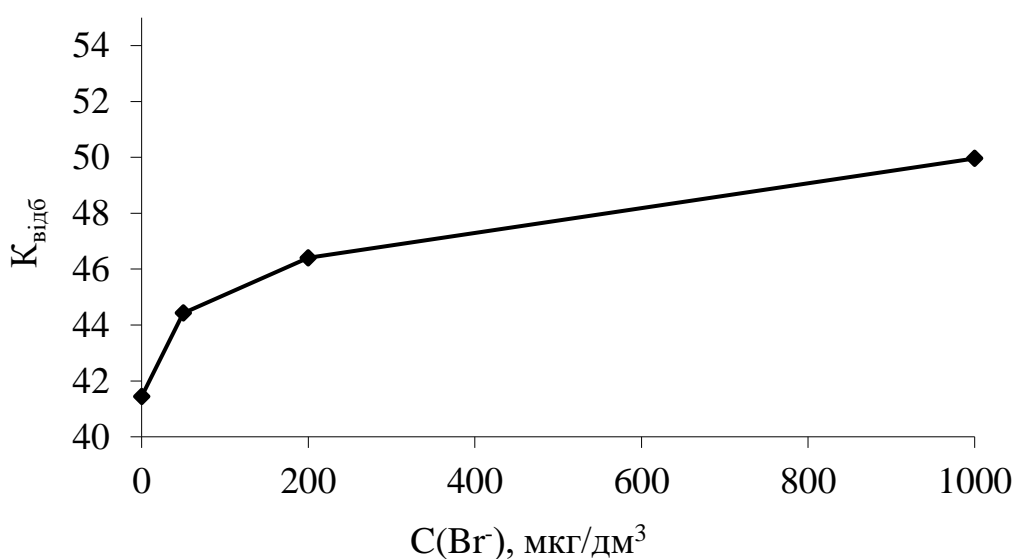


Рисунок 4.25 – Залежність коефіцієнту відбиття забарвлених фільтрів від концентрації бромід-іонів у пробі: $V_{\text{розчину}} = 10 \text{ см}^3$, $\lambda = 418 \text{ нм}$

Показники селективності методики та її застосування в аналізі вод

Окремими дослідями встановлено заважаючий вплив ряду компонентів вод на визначення Br^- індикаторним папером, імпрегнованим AgCl . Результати наведено в табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Вплив компонентів вод на визначення Br^- (100 мкг/дм³) індикаторним папером, імпрегнованим AgCl

Компонент	Концентрація, мг/дм ³	Відносна похибка визначення Br^- , %
1	2	3
PO_4^{3-}	100	26
SeO_3^{2-}	100	28
Cl^-	100	25
	1000	28
SO_3^{2-}	100	29
Na^+	100	29
K^+	100	30
SO_4^{2-}	100	27
NO_3^-	100	28
F^-	10	28
	100	29
Ca^{2+}	100	29
Mg^{2+}	100	30
Fe(III)	100	29
Al(III)	100	27
Cr(VI)	100	28
Cr(III)	10	29
Fe(II)	10	25
NO_2^-	10	28

Продовження таблиці 4.11

1	2	3
HCO_3^-	5	26
Mn(II)	5 10	28 61
Cl_2	3 6	30 45
Фульвокислоти	3 5	29 50
I ⁻	10 100	35 83
S^{2-}	10 100	38 88

Видно, що визначенню бромідів з індикаторним папером, імпрегнованим хлоридом срібла, не заважають 1000-кратні надлишки фосфатів, селенітів, хлоридів, сульфідів, лужних металів, сульфатів, нітратів, фторидів, кальцію, магнію, заліза (III), алюмінію, хрому (VI), 100-кратні – хрому (III), заліза (II), нітритів, 50-кратні – карбонатів, мангану (II). Не заважають також до 3 мг/дм³ активного хлору та органічні речовини, присутні у природних водах (біологічне поглинання кисню до 100 мг O₂/дм³). Визначенню заважають йодиди та сульфідиди, але оскільки концентрація йодидів у природних водах зазвичай на 2 порядки нижча, ніж бромідів, то впливом йодидів можна знехтувати. Сульфідиди у разі їх присутності усувають додаванням CdCl₂ та центрифугуванням утвореної суспензії CdS.

Тривалість аналізу становить 20 – 30 хвилин. Аналіз не потребує спеціальної підготовки проб, що не містять сульфідів, визначення можна проводити у польових умовах, використовуючи шприц з насадкою-фільтроутримувачем та кишеньковий рефлектометр.

Розроблену методику застосовано для визначення бромідів у поверхневих водах України. У водоймі села Макарівка (Херсонська область) знайдено 660 мкг/дм^3 бромід-іонів, у річці Каланча Каланчацького району – 480 мкг/дм^3 , у Північно-Кримському каналі – 50 мкг/дм^3 , у водосховищі Каланчацького району – 2200 мкг/дм^3 . В озерній, пластовій воді та воді розсолосховища Закарпатської області виявлено від $0,77$ до $15,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Br}^-$. Таким чином виявлено, що деякі поверхневі води півдня України (Херсонська область) та Закарпаття характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів.

4.5. Іонохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах

Відомо, що у більшості фотометричних методів визначенню бромід-іонів заважають сполуки йоду, тому названі методи важко застосовувати в аналізі штучно йодованих питних вод, які останнім часом набули поширення у торгівельній мережі. При фотометричному визначенні бромідів у таких водах необхідно попередньо залучати трудомістку стадію відділення йодидів та йодатів.

Перспективним є застосування в аналізі вод іонної хроматографії як методу багатокомпонентного аналізу. Нами випробувано цей метод для аналізу йодвмісних питних вод на броміди з використанням іонного хроматографа Цвет-3006. Досліди показали, що розділення аніонів Br^- та NO_3^- на колонці КАНК АСТ в рекомендованих умовах було недостатнім. Знайдено умови (склад та концентрація елюенту, швидкість його пропускання), в яких досягається повне розділення вказаних аніонів на цій колонці (рисунок 4.26). Разом з тим пік йодиду на хроматограмі відсутній завдяки міцному утримуванню йодиду сорбентом, а пік йодату розташовується на початковій ділянці хроматограми відразу за піком фториду, тобто надлишкові кількості I^- та IO_3^- не заважають визначенню бромід-іонів.

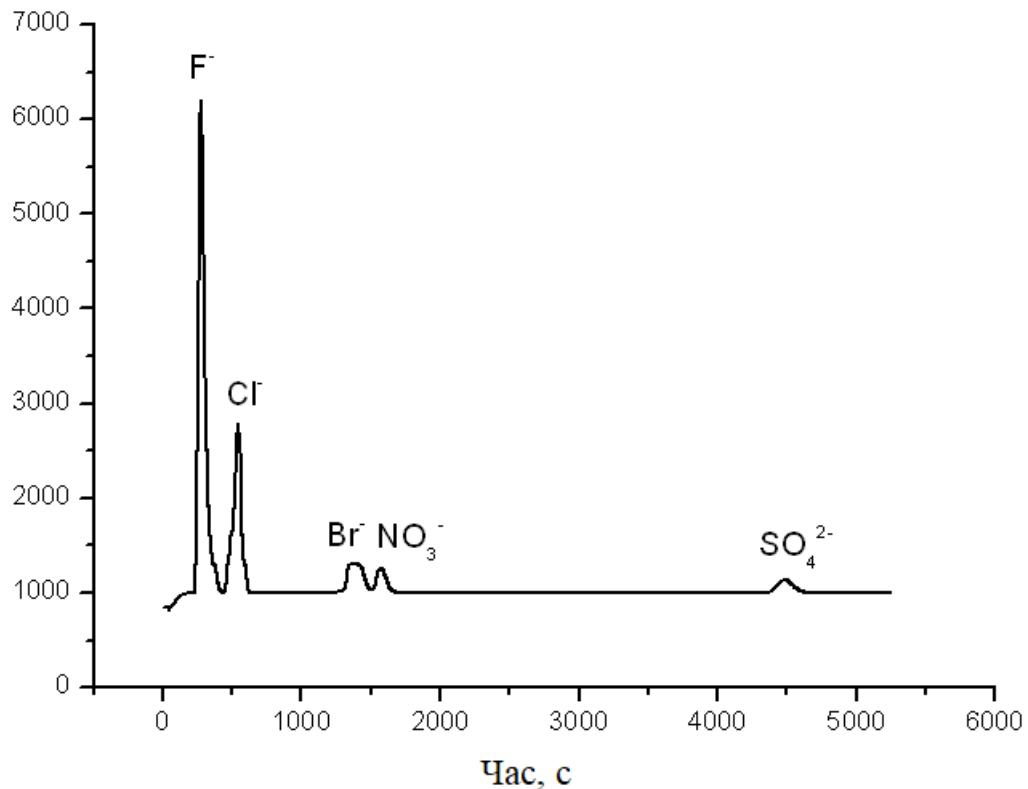


Рисунок 4.26 – Хроматограма модельної суміші аніонів, mg/dm^3 : F^- (10), Cl^- (10), Br^- (20), NO_3^- (20), SO_4^{2-} (20). Аналітична колонка КАНК АСТ 100 x 6 мм, компенсаційна колонка КРС-8П 250 x 6 мм, елюент 0,003 М $NaHCO_3$ / 0,0024 М Na_2CO_3 , швидкість подачі елюенту 2,0 мл/хв

Проаналізовано йодовану негазовану питну воду «Йодо» (ТОВ «Еконія»), вміст бромід-іонів у ній склав $< 0,1 mg/dm^3$, тобто нижче гранично допустимої концентрації, при заявленій концентрації загального йоду 20 – 50 mcg/dm^3 . Таким чином, було продемонстровано можливість аналізу йодованих вод на вміст бромід-іонів іонохроматографічним методом.

4.6. Особливості визначення бромід-іонів у водах різних типів

Оскільки бромід-іони необхідно визначати у водах, які дуже різняться між собою за концентраціями макро- і мікрокомпонентів, важливим є правильний вибір методик аналізу різних вод на вміст цих аніонів.

Загальноприйнятим методом аналізу аніонів є іонна хроматографія, яка поряд з Br^- дає можливість визначати F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} та ряд

інших аніонів. Проте визначенню Br^- заважають підвищені концентрації Cl^- , тому цей метод без додаткових операцій придатний лише для слабкомінералізованих вод. З іншого боку, пластові високомінералізовані води, що часто містять також йодиди, можна аналізувати методом іонної хроматографії після відповідного розведення проби та після усунення хлорид-іонів.

Для лабораторій, що не мають іонохроматографічного обладнання, але мають спектрофотометричні прилади, важливим є вибір фотометричної методики, яка може включати виділення бромпохідних барвників на фільтрах. Залежно від вмісту хлоридів можна обрати методику, що ґрунтується на бромованні фуксину основного [184] (заважають 120-кратні надлишки Cl^-) або методику із застосуванням фенолового червоного [171], у якій визначенню Br^- заважає 10 г/дм^3 хлориду, тобто останню методику можна рекомендувати навіть для аналізу морських вод.

Для лабораторій, оснащених люмінометрами, може бути корисною експресна хемілюмінесцентна методика [133], в якій визначенню бромідів не заважають 3 г/дм^3 Cl^- та 10-кратні надлишки I^- . Цю методику варто застосовувати для визначення бромідів також у штучно йодованих питних водах.

Таким чином, вибір методики визначення бромід-іонів залежить від типу води, яка підлягає аналізу, та від наявності певного обладнання.

Висновки до розділу 4

1. В результаті проведених досліджень розроблено методику визначення бромід-іонів із застосуванням флуоресцеїну і вимірювання світлості забарвлених плям на фільтрах у якості аналітичного сигналу. Методика є експресною і досить чутливою для аналізу питних вод, проте відтворюваність її недостатня. Методика дозволяє контролювати вміст бромід-іонів у водах на рівні і нижче гранично допустимої концентрації при коефіцієнті кореляції 0,97.

2. Запропонована методика на броміди з реагентом фуксином. Вона є більш точною і відтворюваною, ніж розроблена раніше із застосуванням флуоресцеїну, крім того, вона охоплює більш широкий інтервал визначуваних концентрацій. Перевагами методики в порівнянні з загальноприйнятими стандартними є експресність, висока чутливість, простота виконання, відсутність дорогої апаратури. Методика може застосовуватися в польових умовах при використанні шприців з насадками для фільтрування забарвлених проб і стандартної колірної шкали порівняння. Така шкала дозволяє візуально порівнювати забарвлення отриманих концентратів, що спрощує аналіз безпосередньо на місці відбору проб. Недолік методики – заважаючий вплив хлорид-іонів, який проявляється при їх 120-кратних надлишках по відношенню до бромідів і вище.

3. Розроблено достатньо вибірково методику визначення бромід-іонів із застосуванням перетворення барвника фенолового червоного в його бромпохідне – барвник бромфеноловий синій, концентрування його на паперових фільтрах та детектування за допомогою спектроскопії дифузного відбиття. Методика є придатною для застосування при більших надлишках макрокомпонентів вод – хлоридів, ніж інші методики, внаслідок введення у реакційну суміш ацетату амонію. Вона є простою, надійною і достатньо чутливою для контролю бромідів у водах різних типів.

4. Розроблено тест-методику визначення бромід-іонів у розчинах та природних водах із застосуванням фільтрування проб вод через паперові

фільтри, модифіковані розчином нітрату срібла. Заважаючий вплив хлоридів та інших компонентів усували спеціальною попередньою підготовкою проб, яка включає, зокрема, імпрегнування фільтрів додатково розчином хлориду калію.

РОЗДІЛ 5. МОНІТОРИНГ ВОД НА ВМІСТ БРОМІД-, ЙОДИД-, БРОМАТ- І ЙОДАТ-ІОНІВ

Броміди і йодиди в питних водах необхідно контролювати через можливе утворення з них канцерогенних броматів і потенційно канцерогенних йодатів при окиснювальній дезінфекції хлором або озоном. ГДК на бромати у питній воді становить 10 мкг/дм³ [3]. Медико-токсикологічні дослідження з метою встановлення ГДК на IO_3^- тривають. У поверхневих водах джерел питного водопостачання відповідно до [47] бромідів має бути менше 100 мкг/дм³.

Йодид-іони відіграють важливу роль у фізіологічних процесах, що мають місце в організмі людини і тварин. Згідно із затвердженими нормами [131], фізіологічно повноцінна питна вода повинна містити 20 – 30, але не більше 50 мкг/дм³ загального йоду. Підвищені концентрації йодид-іонів у воді призводять до утворення потенційно токсичних йодатів та йодорганічних сполук при дезінфекції води окисниками. Тому необхідно ретельно перевіряти води, призначені для озонування і подальшого розливу в пляшки, на вміст йодидів, щоб відбракувати води, непридатні для обробки окисниками. Через це моніторинг бромід-, бромат-, йодид- і йодат-іонів у питних водах, в тому числі бутильованих, а також бромідів і йодидів у природних водах є актуальним завданням.

5.1. Обґрунтування вибору методик для моніторингу бромідів, йодидів, броматів та йодатів у водах

В результаті проведеного нами аналізу літератури (розділ 1) з'ясовано, що для контролю броматів, бромідів, йодатів та йодидів у водах існує багато різноманітних методів, проте не всі вони придатні для аналізу великих масивів проб. У випадках, коли концентрація бромід-іонів в пробах води мала, можливе використання такого високочутливого методу, як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Цим методом вимірюється

концентрація загального бромиду або загального йодиду, тобто сумарний вміст броміду і бромату чи йодиду і йодату на рівні нижче 10 мкг/дм³. Для роздільного визначення форм бромиду та йодиду застосовують іонну хроматографію з тандемним мас-спектрометричним детектором. Метод потребує складного устаткування і висококваліфікованих операторів.

Прості, високочутливі і разом з тим експресні та екобезпечні методи на броміди і бромати відсутні, тому наші зусилля були спрямовані на розробку саме таких методів. Аналіз літератури по методах визначення йодидів та йодатів дозволив обрати експресні, селективні та високочутливі методики, найбільш придатні для моніторингу вод різних типів. Це методики, що базуються на газовій екстракції летких компонентів та хемілюмінесцентному детектуванні [123, 132]. Методики мають переваги порівняно з іншими відомими методиками в плані їх застосування для моніторингу вод, які дуже різняться між собою за вмістом макро- та мікрокомпонентів. Саме через це для моніторингу вод було обрано методики: на бромат – розроблену нами методику з фуксином основним [178], на броміди – розроблену нами методику з феноловим червоним [171], на йодид – відому хемілюмінесцентну методику з газовою екстракцією йоду в лужний розчин люмінолу [133], на йодат – теж відому відповідну хемілюмінесцентну методику [123], які добре себе зарекомендували при застосуванні в Науково-технічному центрі випробування води, який працює при Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України і мають чутливість, достатню для скринінгу природних та питних вод, включаючи води, штучно збагачені сполуками йоду.

5.2. Суть методу визначення йодидів

Метод вимірювання масової концентрації йодид-іонів у воді [133] базується на окисненні у водному розчині йодид-іонів до йоду розведеним розчином біхромату калію, газовій екстракції утвореного йоду потоком очищеного повітря в кювету з лужним розчином люмінолу і вимірюванні інтенсивності хемілюмінесценції в кюветі люмінометра. Інтенсивність

хемілюмінесценції пропорційна концентрації йодиду в пробі води. Газ-носії транспортує галоген з мікрореактора (рис. 2.2) в розчин люмінолу, світіння реєструють у часі. В даному випадку процеси окиснення йодидів, вилучення галогену струменем повітря і хемілюмінесцентне детектування об'єднані в одній проточній системі. Реакція йоду з люмінолом протікає швидко, що забезпечує миттєвий відгук (виникнення світіння) при появі йоду в потоці газу-носія.

Приготування розчинів та апаратура для визначення йодидів у водах

Розчини реагентів готують на фоні бідистильованої води. Вихідний розчин $1 \text{ г/дм}^3 \text{ I}^-$ готують з КІ ос.ч., $5 \times 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ розчин люмінолу – з препарату люмінолу кваліфікації ч.д.а., розчин біхромату калію – з препарату х.ч., NaOH – з гідроксиду натрію ос.ч., розчини сірчаної кислоти – з H_2SO_4 х.ч.

Для визначення йодидів використовують люмінометр будь-якого типу, що дозволяє вимірювати хемілюмінесценцію розчинів при довжині хвилі 415 – 460 нм.

Встановлення градуювальної характеристики на йодид-іони

У мікрореактор для окиснення йодидів і вилучення йоду (рис. 2.2) поміщають 7 см^3 дистильованої води, що містить йодиди у кількості 2, 5, 7, 10, 15 мкг/дм^3 , $0,3 \text{ см}^3$ розчину біхромату калію концентрації $1,3 \times 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ в $0,3 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, перемішують і відразу ж пропускають очищене повітря зі швидкістю $3 \pm 0,2 \text{ дм}^3/\text{хв}$, при цьому вимірюють максимальну величину хемілюмінесцентного сигналу. Градуювальний графік будують, відкладаючи по осі ординат максимальну величину хемілюмінесцентного сигналу, а по осі абсцис – концентрацію йодид-іонів в мкг/дм^3 . Вимірювання максимальної інтенсивності світіння для кожної масової концентрації йодидів проводять не менше трьох разів і обчислюють середнє арифметичне з отриманих значень максимальної інтенсивності світіння. Отримують рівняння градуювальної залежності

$$y = ax + b,$$

де y – максимальна інтенсивність світіння, відносні одиниці; a – тангенс кута нахилу градуєвальної прямої до осі абсцис, x – концентрація йодид-іонів, мкг/дм³; b – інтенсивність світіння при $x = 0$, відносні одиниці. Максимальна інтенсивність світіння пропорційна концентрації йодидів в інтервалі 6 – 500 мкг/дм³.

Заважаючий вплив компонентів вод та метрологічні характеристики методу визначення йодид-іонів

Визначенню йодидів не заважають хлорид-іони до 3000 мг/дм³, бромід-іони до 250 мг/дм³, а також відновники – пірокатехін до 6×10^{-7} моль/дм³, сульфід до 1×10^{-6} моль/дм³, гумінові кислоти до 0,4 мг/дм³. При більш високій концентрації цих компонентів пробу можна попередньо розводити. Визначенню йодид-іонів не заважають також макрокомпоненти питної води: калій, натрій, кальцій, магній, гідрокарбонат, сульфат.

Застосований метод дає можливість визначати мікрокількості йодидів у водах на рівні 0,006 мг/дм³ і вище. Робочий діапазон методики становить (0,006 – 0,5) мг/дм³ йодиду без попереднього концентрування або розведення проб, МВ становить 0,002 мг/дм³. Допустима відносна похибка вимірювань при концентрації іонів йодиду у воді 6 – 10 мкг/дм³ становить $\pm 45\%$, при концентрації 10 – 100 мкг/дм³ – 35% , при концентрації 100 – 500 мкг/дм³ – 25% . Метод є простим у виконанні, високочутливим, експресним та зручним для застосування в контрольних лабораторіях.

5.3. Суть методу визначення йодатів

Для визначення мікроконцентрацій йодат-іонів використано реакцію йодатів з йодидом у кислому середовищі та газову екстракцію йоду [123]. Для перетворення IO_3^- в I_2 використаний надлишок йодиду калію у якості відновника. Аналітична форма – I_2 . Утворений йод підлягає газовій екстракції потоком очищеного повітря в кювету з лужним розчином люмінолу, і далі

вимірюється інтенсивність хемілюмінесценції в кюветі люмінометра. Інтенсивність хемілюмінесценції пропорційна концентрації йодат-іонів у пробі води. Газ-носіє транспортує галоген з мікрореактора (рис. 2.2) в розчин люмінолу, світіння реєструють у часі. І в цьому випадку процеси відновлення йодатів, вилучення галогену струмом повітря і хемілюмінесцентне детектування об'єднані в одній проточній системі.

Приготування розчинів для визначення йодатів у водах

Реагенти, що використовувалися, були найвищого ступеня чистоти або підлягали спеціальному очищенню. Вихідний розчин $1 \text{ г/дм}^3 \text{ I}^-$ готували з КІ ос.ч., $4 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ розчин люмінолу в $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ – з препарату люмінолу кваліфікації ч.д.а. та з NaOH ос.ч. Повітря очищували послідовним пропусканням через активоване вугілля, розведений розчин NaOH ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) та розведений розчин дихромату калію у сірчаній кислоті. Використовували H_2SO_4 кваліфікації «х.ч.» без додаткового очищення.

Встановлення градуювальної характеристики на йодат-іони

В мікрореактор установки, представленої на рис. 2.2, поміщали 7 см^3 розчину, що містить певну кількість йодат-іонів, $0,2 \text{ см}^3$ розчину йодиду калію ($1,0 \text{ г/дм}^3$), $0,8 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ моль/дм}^3$ сірчаної кислоти і далі проводили барботування газу-носія – очищеного повітря зі швидкістю $3,0 \text{ дм}^3/\text{хв}$, який вилучав йод, що утворювався в розчині, та транспортував його в кювету ХЛ фотометра. В кюветі відбувалася взаємодія йоду з розчином люмінолу. При цьому виникало світіння, яке вимірювали ХЛ фотометром і реєстрували самописцем. Для кількісного визначення йодату хемілюмінесцентний детектор градуювали, використовуючи відповідні стандартні розчини йодату в оптимальних умовах визначення. Градуювальний графік будували, відкладаючи по осі ординат максимальну величину хемілюмінесцентного сигналу, а по осі абсцис – концентрацію йодид-іонів в мкг/дм^3 .

Заважаючий вплив компонентів вод на визначення йодат-іонів та способи його усунення

Хемілюмінесцентному визначенню йодатів із застосуванням газової екстракції не заважають основні компоненти вод – Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Fe(III) (останній не заважає у зв'язку з повільною взаємодією з йодидом). Важливо, що практично не заважають Cl^- , Br^- -іони в широкому діапазоні концентрацій. Заважаючий вплив хлориду виявляється лише при концентрації ≥ 12 г/дм³, броміду – ≥ 3 г/дм³, що значно перевищує вміст цих компонентів у прісних водах. Бромат та хлорат реагують з йодидом значно повільніше, ніж йодат, проте їх вплив проявляється зі збільшенням кислотності. При концентрації H_2SO_4 0,1 М визначенню 15 мкг/дм³ IO_3^- заважає 5-кратний надлишок BrO_3^- та ClO_3^- по відношенню до йодату, при 0,01 М H_2SO_4 – 10-кратний, а при 0,004 М – лише 50-кратний надлишок BrO_3^- , 60-кратний надлишок ClO_3^- . Нами застосована концентрація сірчаної кислоти 0,01 моль/дм³. Слід відзначити, що у більшості вод вміст Cl^- , Br^- , BrO_3^- , ClO_3^- значно менший вказаних концентрацій, і їхній вплив не проявляється.

Перевагою методу є те, що визначенню IO_3^- не заважають гумінові кислоти до вмісту 0,4 мг/дм³. У водопровідній, питній воді гумінові кислоти практично відсутні, вони відділені від природної води при її очищенні на стадії коагуляції. У річкових водах (р. Дніпро) вміст гумінових кислот підвищений, він може становити ~0,4–0,6 мг/дм³, їх заважаючий вплив проявляється вже при вмісті $>0,4$ мг/дм³. Для визначення IO_3^- в природних водах усунення заважаючого впливу гуматів може бути здійснено попереднім пропусканням проби через твердофазний патрон, що містить нейтральний оксид алюмінію. При цьому втрат йодату не спостерігалось. Проте визначення йодатів у природних водах необхідне лише у випадках потрапляння в них стічних вод, що містять йодат.

При визначенні IO_3^- у водопровідних водах спостерігається заважаючий вплив хлору, хлорамінів, а також озону у рівних з йодатом кількостях [87]. Вільний хлор ефективно видалявся відстоюванням проби води протягом 24

годин, проте вміст хлорамінів при цьому залишався без змін. Хлораміни поступово гідролізують згідно з реакцією $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HOCl}$. Процес кип'ятіння прискорює гідроліз, але повністю усунути хлораміни кип'ятінням не вдається. Тому застосовано попередню аерацію розчину проби і підібрано таке значення рН розчину та таку концентрацію йодиду калію, за яких хлораміни та озон кількісно реагують з КІ, а йодати в розчині залишаються без змін. Оптимальним виявилось рН $6,9 \pm 0,1$, при якому кількісно може бути усунений вплив хлорамінів та озону на рівні ГДК у питній воді додаванням КІ до 30 мг/дм^3 та аерацією розчину протягом 15 хв.

Визначення йодату у водопровідних та йодованих водах. Попереднє видалення хлорамінів, хлору та озону при аналізі вод на вміст йодату виконують приливанням до проб розчину КІ та аерацією утвореного йоду, а саме: пробу води (7 см^3) підкислюють H_2SO_4 до рН 6,9, додають КІ до загальної концентрації 30 мг/дм^3 , і пропускають очищене повітря зі швидкістю $3 \text{ дм}^3/\text{хв}$ протягом 15 хв. Далі до обробленої таким чином проби додають $0,9 \text{ см}^3$ $0,9 \text{ М}$ H_2SO_4 і пропускають очищене повітря зі швидкістю $3 \text{ дм}^3/\text{хв}$ в розчин люмінолу для детектування IO_3^- , записують I_{max} .

Собівартість аналізу наведеним ХЛ методом набагато нижча, ніж методом ІЗП-МС чи іонохроматографічним методом.

5.4. Моніторинг питних вод на вміст бромід-, йодид-, бромат- і йодат-іонів

Проведено моніторинг питних артезіанських вод м. Києва на вміст бромід- та бромат-іонів розробленими нами методами, а йодид- та йодат-іонів – відомими хемілюмінесцентними методами [123, 133]. Результати моніторингу наведених аніонів в цих водах наведені в таблиці 5.1. Води озонували за допомогою побутового озонатора GL-3188A. Доза озону становила 1 мг/дм^3 , тривалість пропускання озону у воду складала 15 хвилин.

Таблиця 5.1 – Вміст бромідів, йодидів та продуктів їх окиснення (броматів, йодатів) у водах б'юветів Києва до та після їх озонування (n = 3, P = 0,95)

Адреса б'ювету	Концентрація, мкг/дм ³							
	До озонування				Після озонування			
	Br ⁻	I ⁻	BrO ₃ ⁻	IO ₃ ⁻	Br ⁻	I ⁻	BrO ₃ ⁻	IO ₃ ⁻
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Городецького, 8	26±5	11±3	< 0,5	< 1	25±5	< 2	< 0,5	15±3
Бойчука, 41	19±4	17±4	< 0,5	< 1	19±4	< 2	< 0,5	21±4
Києво-Печерська Лавра	< 5	< 4	< 0,5	< 1	< 5	< 2	< 0,5	< 1
бульвар Лесі Українки, 9	105±7	61±5	< 0,5	< 1	49±4	< 2	89±6	85±7
Бальзака, 65/63	490±10	96±8	< 0,5	< 1	216±7	< 2	439±9	129±10
Бальзака, 80	550±12	110±10	< 0,5	< 1	250±8	< 2	480±10	155±12
Будищанська, 9/40	550±14	112±12	< 0,5	< 1	249±8	< 2	480±10	161±13
Волкова, 12-а	< 5	7±2	< 0,5	< 1	< 5	< 2	< 0,5	10±2

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Драйзера, 32	540±12	75±7	< 0,5	< 1	247±9	< 2	469±9	106±10
Закревського, 23	195±10	115±9	< 0,5	< 1	88±5	< 2	171±8	152±12
Грушевського, 2-б	486±13	92±8	< 0,5	< 1	224±7	< 2	420±11	114±10
Каштанова, 7	660±16	150±12	< 0,5	< 1	355±10	< 2	488±14	215±15
Сабурова, 3	510±10	165±14	< 0,5	< 1	229±7	< 2	450±8	220±15
Сабурова, 9/61	585±11	150±11	< 0,5	< 1	302±8	< 2	452±8	210±14
пр. Миру, 16	48±6	43±4	< 0,5	< 1	47±6	< 2	< 0,5	57±5
Є. Сверстюка, 4	116±9	46±5	< 0,5	< 1	57±4	< 2	94±7	63±6
Заслонова, 18	93±5	< 6	< 0,5	< 1	43±3	< 2	79±4	< 1
Героїв Дніпра, 32	248±12	94±8	< 0,5	< 1	135±8	< 2	181±10	131±11
Героїв Дніпра, 75	372±14	45±5	< 0,5	< 1	201±6	< 2	274±12	63±6
Героїв Сталінграду, 14/16	18±3	9±3	< 0,5	< 1	17±3	< 2	< 0,5	11±3

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
бульвар Дружби Народів, 8	140±10	< 6	< 0,5	< 1	71±5	< 2	110±8	< 1
Йорданська, 6	27±4	< 6	< 0,5	< 1	27±4	< 2	< 0,5	< 1
пр. Мінський, 30-а	48±6	25±4	< 0,5	< 1	43±5	< 2	7±2	35±5
Малиновського, 11/13	28±4	19±4	< 0,5	< 1	27±4	< 2	< 0,5	25±4
Малиновського, 3	111±9	46±7	< 0,5	< 1	62±6	< 2	79±7	64±7
пр. Оболонський, 14-б	139±12	61±5	< 0,5	< 1	72±8	< 2	106±9	84±7
пр. Глушкова, 63	54±6	5±1	< 0,5	< 1	50±5	< 2	6±2	7±1
Корчувате-1 (парк)	60±5	36±5	< 0,5	< 1	48±4	< 2	19±3	55±6
Новопирогівська, 33	70±8	31±4	< 0,5	< 1	64±7	< 2	9±2	33±4
пр. Науки, 43	20±2	5±1	< 0,5	< 1	20±2	< 2	< 0,5	< 1
Велика Васильківська, 94	93±7	45±5	< 0,5	< 1	51±5	< 2	67±6	64±7
Герцена – Овруцька	130±12	80±7	< 0,5	< 1	65±7	< 2	104±10	96±10

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Жилянська, 95	18±4	19±3	< 0,5	< 1	17±4	< 2	< 0,5	24±4
Парк Шевченка	95±5	54±6	< 0,5	< 1	41±4	< 2	85±5	77±8
Ризька – Парково-Сирецька	17±3	< 6	< 0,5	< 1	17±3	< 2	< 0,5	< 1
Хмельницького Б., 16-а	84±7	56±7	< 0,5	< 1	59±5	< 2	39±4	70±8
Вернадського, 85	79±6	17±4	< 0,5	< 1	58±5	< 2	32±4	25±5
Генерала Наумова, 25-27	95±10	< 6	< 0,5	< 1	44±4	< 2	81±7	< 1

При підготовці питної води обов'язковим є проведення процесу дезінфекції. Одним з кращих дезінфектантів вважається озон, який застосовують для обробки бутильованих вод, але його використання призводить до шкідливих побічних процесів, у тому числі до утворення канцерогенних броматів і потенційно канцерогенних йодатів.

З проведених дослідів, результати яких представлені в табл. 5.1, видно, що обробка води навіть незначними кількостями озону викликає повне окиснення I^- до IO_3^- і значної частини Br^- до BrO_3^- . У зв'язку з цим процес озонування для знезараження природних вод, що містять значні кількості бромідів і йодидів, не може бути рекомендований. Більш доцільно для їх консервації та дезінфекції використовувати обробку вуглекислим газом [92].

Результати спостережень, проведених протягом чотирьох років (2013 – 2016 рр.), показали, що в абсолютній більшості артезіанських свердловин м.Києва коливання вмісту бромідів і йодидів були несуттєвими. Разом з тим відмічено, що вода глибшого Юрського горизонту містить більше бромідів і йодидів, ніж вода Сеноманського горизонту. У бюветах, які живляться водою з одного горизонту – Сеноманського або Юрського, вміст бромідів і йодидів залишався за період спостережень практично постійним. Це свідчить про стабільність хімічного складу артезіанської води. У бюветах, що живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів збільшувалася або зменшувалася в 2 – 4 рази. Так, у свердловині по вул. Герцена концентрація броміду і йодиду час від часу збільшувалася і зменшувалася, досягаючи значень, властивих воді Юрського або Сеноманського горизонту (броміди: 110; 24; 130 мкг/дм³; йодиди: 65, 14; 89 мкг/дм³). У бюветі по Оболонському проспекту, 14-б, в період з 2013 по 2015 р. відбувалося поступове підвищення концентрації бромідів і йодидів (від 30 до 139 мкг/дм³ Br^- і від 5 до 61 мкг/дм³ I^-), це свідчить про збільшення у воді цієї свердловини частки води Юрського горизонту. Такі води необхідно систематично контролювати на вміст бромідів і йодидів і за результатами контролю здійснювати необхідні заходи для поліпшення якості води.

5.5. Порівняння характеристик розроблених і адаптованих методик з існуючими стандартними

Проведено порівняння розроблених і адаптованих рефлектометричних та ХЛ методик контролю BrO_3^- , Br^- , IO_3^- , I^- з існуючими стандартними методиками їх визначення. Результати порівняння наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Порівняння характеристик стандартних та запропонованих методик контролю BrO_3^- , Br^- , IO_3^- та I^- іонів

Компонент (тип методики)	Розроблені та адаптовані			Стандартні			
	МВ, мг/дм ³	МКВ, мг/дм ³ (роб. діа- пазон)	t ана- лізу, хв	Тип мето- дики	МВ, мг/дм ³	МКВ, мг/дм ³ (роб. діа- пазон)	t ана- лізу, хв
1	2	3	4	5	6	7	8
BrO_3^- (СДВ)*	5×10^{-4}	0,001 (0,001– 0,02)	40	ISO 15061:2001 (ВЕРХ)	0,005	0,01	40
				ДСТУ 7148:2010 (ХЛ)	0,002	0,003 (0,003– 0,08)	35
				МУК 4.1.2586-10 (ФМ)	0,005	0,01 (0,01– 0,1)	60
IO_3^- (ХЛ)**	7×10^{-4}	0,001 (0,001– 0,04)	2	ДСТУ 4816:2007 (кінетична)	0,005	0,01 (0,01– 0,08)	50

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8
Br ⁻ (СДВ) [*]	0,005	0,02	20	ДСТУ ISO 10304- 1:2003 (IX)	0,03	0,1 (0,1– 10)	40
				МУК 4.1.2587-10 (ФМ)	0,03	0,04 (0,04– 0,4)	40
I ⁻ (ХЛ) ^{**}	0,002	0,006 (0,006– 0,5)	2	ДСТУ 4816:2007 (кінетична)	0,004	0,01 (0,01– 0,1)	50
				ДСТУ ISO 10304- 3:2003 (IX)	0,07	0,2 (0,2– 20)	40

Примітка. * – розроблені, ** – адаптовані.

З таблиці 5.2 видно, що розроблені СДВ методики контролю Br⁻ і BrO₃⁻ в 2 – 5 разів перевищують стандартні за МВ та МКВ, крім того, тривалість СДВ визначення Br⁻ вдвічі менша, ніж у стандартних методик. Адаптована ХЛ методика на IO₃⁻ в 5 разів чутливіша і в 25 разів більш експресна за стандартну, ХЛ методика на I⁻ в 2 рази чутливіша і в 20 – 25 разів більш експресна за відомі стандартні.

Висновки до розділу 5

1. В результаті проведених досліджень здійснено вибір методик, придатних для контролю та моніторингу бромідів, броматів, йодидів та йодатів у водах. Для контролю бромідів і броматів обрано розроблені нами фотометричні методики із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття: для бромідів – з реагентом феноловим червоним, для броматів – з реагентом фуксином основним, для контролю йодидів і йодатів – відомі хемілюмінесцентні методики із застосуванням газової екстракції та детектування по світінню люмінолу.

2. Обрані методики апробовано для аналізу вод різних типів – річкових, підземних, водопровідних, бутильованих різного хімічного складу.

3. Здійснено моніторинг артезіанських вод м. Києва, які походять з різних водоносних горизонтів, на вміст бромід-, бромат-, йодид- та йодат-іонів до та після озонування цих вод. Зроблено висновок про те, що води з підвищеним вмістом бромідів та йодидів не повинні підлягати озонуванню з метою дезінфекції, натомість для таких вод рекомендується обробка вуглекислим газом.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішене важливе завдання екологічної безпеки – запропоновано прості, надійні і високочутливі методики контролю бромід-, бромат- і йодид-, йодат-іонів, які забезпечують їх застосування в аналітичних лабораторіях завдяки поєднанню концентрування з твердофазним фотометричним або хемілюмінесцентним детектуванням, що дозволяє проводити скринінг вказаних компонентів на рівні ГДК і нижче. Це дозволяє ефективно використовувати запропоновані методики не тільки при моніторингу вод, але й при виборі технологій знезараження вод з підвищеним вмістом вказаних галогенвмісних аніонів.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що для детектування бромідів і броматів прості і високочутливі методики, придатні для контролю великих масивів проб, відсутні, а відомі високочутливі методики визначення йодидів і йодатів у водах з використанням газової екстракції галогену та хемілюмінесцентного детектування мають обмежене застосування через відсутність відповідних нормативних документів.

2. Вперше запропоновано просту і високочутливу методику визначення бромат-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні у вигляді іонного асоціату фуксину з аніонною ПАР на мембранному фільтрі з подальшим твердофазним спектрофотометричним детектуванням. Таке поєднання концентрування з твердофазною спектрофотометрією значно скорочує тривалість визначення і при цьому дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні концентрацій, нижчих ГДК.

3. З метою підвищення чутливості аналізу запропоновано просту, надійну і найчутливішу з фотометричних методику визначення бромід-іонів у водах з феноловим червоним, яка ґрунтується на бромованні реагенту з утворенням бромфенолового синього, концентруванні продукту на паперових фільтрах з подальшим твердофазно-спектрофотометричним визначенням.

4. Розроблено тест-методику для експрес-оцінки вмісту бромід-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні з використанням паперових фільтрів, імпрегнованих розчинами нітрату срібла та хлориду калію, що дозволяє оперативно, надійно та селективно оцінити вміст бромід-іонів при виборі безпечної технології підготовки води для питних цілей.

5. Розроблені твердофазно-спектрофотометричні та адаптовані хемілюмінесцентні методики визначення галогенід- та галогенат-іонів можуть бути використані в лабораторіях контролю якості води, їх чутливість та простота виконання дозволили провести моніторинг великого масиву артезіанських вод, фасованих вод різних виробників, природних вод Київської, Дніпропетровської, Херсонської, Одеської та Закарпатської областей на вміст бромід- і бромат-іонів, а також йодид- і йодат-іонів. На основі виконаних досліджень розроблено Державні стандарти України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019, які схвалено технічним комітетом ТК-147 та затверджено ДП УкрНДНЦ.

6. Показано, що особливої уваги при виборі джерел питного водопостачання, а також технологій знезараження води потребують води з підвищеним вмістом бромідів та йодидів, які не повинні підлягати озонуванню з метою їх дезінфекції, а вчасний контроль якості розробленими методиками дозволить визначати перспективні напрямки вдосконалення технологічних прийомів для поліпшення якості питної води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Krasner S.W. Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide / S.W. Krasner S.W, W.H. Glaze, H.S. Weinberg et al. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1993. – V. 85, № 1. – P. 73 – 81.
2. Toxicological reviews of bromate, in support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). – Washington, DC: U.S. EPA, 2001. – CAS # 15541-45-4.
3. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 26 с.
4. Уильямс У.Дж. Определение анионов / У.Дж. Уильямс. – М.: Химия, 1982. – 622 с.
5. Gong L.-X. Study on spectrophotometry determination of microamounts of bromate by oxidative decoloration of Bromophenol Blue / L.-X. Gong, S.-Y. Gao, Y. Gong // Journal of Xinjiang Normal University (Natural Sciences Edition). – 2011. – № 2. – P. 29 – 31.
6. Наянова Е. В. Фотометрическое редокс-определение бромат-ионов в питьевой воде / Е. В. Наянова, Е. В. Елипашева, Г. М. Сергеев // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70. – С. 151 – 155.
7. Зайцев В.М. Сорбція мікрокількостей бромат- та бромід-іонів на аніонітах АВ-17 та октадецилдиметил-γ-амінопропілкремнеземі / В.М. Зайцев, М.Ф. Зуй, Л.А. Сливчук та ін. // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 28 – 33.
8. Запорожець О.А. Спектрофотометричне визначення броматів N,N-діетиланіліном / О.А. Запорожець, О.С. Погребняк, М.М. Візір М.М // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 48 – 55.
9. МУК 4.1.2586-10. Методы контроля. Химические факторы. Определение бромат-ионов в питьевой воде спектрофотометрическим методом. Методические указания. – М.: Минздрав Российской Федерации, 2010. – 13 с.

10. Guoquan G. A fluorescence quenching method for the determination of bromate ion with 4,5-dibromophenylfluorone and cetyltrimethylammonium bromide / G. Guoquan, J. Li, Q. Yang et al. // *Anal. Lett.* – 1993. – V. 26, № 10. – P. 2277 – 2282.

11. Nowak M. Ultratrace determination of bromate in drinking water by means of microbore column ion chromatography and on-line coupling with inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Nowak, A. Senberk // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 159, № 1 – 2. – P. 193 – 204.

12. Ingrand V. Determination of bromate in drinking water: development of laboratory and field methods / V. Ingrand, J.L. Guinamant, A. Bruchet et al. // *Trends Anal. Chem: Ref. Ed.* – 2002. – V. 21. – P. 1 – 12.

13. Hautman D.P. Analysis of oxyhalide disinfection by-products and other anions of interest in drinking water by ion chromatography / D.P. Hautman, M. Bolyard // *J. Chromatogr.* – 1992. – V. 602, № 1 – 2. – P. 65 – 74.

14. Najm I.N. Effects of bromide and NOM on by-product formation / I.N. Najm, S.W. Krasner // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 1995. – V. 87, № 1. – P. 106 – 115.

15. Siddiqui M.S. Bromate ion formation: a critical review / M.S. Siddiqui, G.L. Amy, R.G. Rice // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 1995. – V. 87, № 10. – P. 58 – 70.

16. Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis: Method 317.0 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 2000. – 49 p.

17. Determination of bromate in drinking waters using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection: Method 302.0 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 2009. – 37 p.

18. Determination of bromate in drinking waters by ion chromatography inductively coupled plasma – mass spectrometry: Method 321.8 (US EPA). – Cincinnati: US EPA, 1997. – 25 p.

19. Gluodents T.J. Automated real-time determination of bromate in drinking water using ICP-MS and proposed EPA method 321.8 / T.J. Gluodents, J.A. Day, A. Vonderheheide et al. // *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy* (New Orleans, La, March 17–22, 2002). – New Orleans, 2002. – P. 199.
20. Romele L. Spectrophotometric determination of low levels of bromate in drinking water after reaction with fuchsin / L. Romele, M. Achilli // *Analyst*. – 1998. – V. 123. – P. 291 – 294.
21. Achilli M. Ion chromatographic determination of bromate in drinking water by post-column reaction with fuchsin / M. Achilli, L. Romele // *J. Chromatogr. A*. – 1999. – V. 847. – P. 271 – 277.
22. Breitruck K. Bromate determination in water and drinking water / K. Breitruck, K. Feige // *Food-Lab International*. 2012. – № 1. P. – 28 – 31.
23. Зуй О.В. Хемилюминесцентное определение следовых количеств броматов // *Химия и технология воды*. – 1998. – Т. 20, № 6. – С. 592 – 597.
24. ДСТУ 7148:2010. Якість води. Визначення масової концентрації бромат-іонів хемілюмінесцентним методом. – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 14 с.
25. Esteves da Silva J.C.G. Factorial analysis of a chemiluminescence system for bromate detection in water / J.C.G. Esteves da Silva, J.R.M. Dias, J.M.C.S. Magalhaes // *Anal. Chim. Acta*. – 2001. – V. 450. – P. 175 – 184.
26. Himata K. The use of electro dialysis to prepare aqueous bread extracts for bromate determination by chemiluminescence / K. Himata, C. Warner, D. Currie, Q. Graves, G. Diachenko // *J. AOAC*. – 2005. – V. 88. – P. 794 – 799.
27. Li Y.C. New amperometric sensor for the determination of bromate, iodate and hydrogen peroxide based on titania sol-gel matrix for immobilization of cobalt substituted Keggin-type cobalt tungstate anion by vapor deposition method / Y.C. Li, W.F. Bu, L.X. Wu, C.Q. Sun // *Sens. Actuators B. Chem.* – 2005. – V. 107. – P. 921 – 928.

28. Thangamuthu R. Silicomolybdate incorporated-glutaraldehyde-cross-linked poly-L-lysine film modified glassy carbon electrode as amperometric sensor for bromate determination / R. Thangamuthu, Y. C. Wu, S. M. Chen // *Electroanalysis*. – 2009. – V. 21. – P. 1655 – 1658.

29. Koscielna H. Voltammetric determination of the trace amounts of bromate in drinking water after preconcentration on hydrous gamma – Al_2O_3 . / H. Koscielna, M. Ren // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2004. – V. 2. – P. 491 – 499.

30. Wang J. Determination of micromolar bromate concentrations by adsorptive catalytic stripping voltammetry of the molybdenum-3-methoxy-4-hydroxymandelic acid complex / J. Wang, B. Serra, S. Y. Ly, J. M. Lu, J. M. Pingarron // *Talanta*. – 2001. – V. 54. – P. 147 – 151.

31. Perez R. D. Bromate determination by X-ray fluorescence (XRF) to identify pre-baking potassium bromate addition in bread / R. D. Perez, A. E. Leon // *Int. J. Food Prop.* – 2010. – V. 13. – P. 167 – 175.

32. Hatzistavros V. S. Bromate determination in water after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis / V. S. Hatzistavros, P. E. Koulouridakis, I. I. Aretaki, N. G. Kallithrakas-Kontos // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – P. 2827 – 2832.

33. Fukushi K. Determination of bromate in highly saline samples using CZE with on-line transient ITP / K. Fukushi, R. Yamazaki, T. J. Yamane // *Sep. Sci.* – 2009. – V. 32. – P. 457 – 461.

34. Mbuna J. Use of weak ion association in the separation of inorganic anions by capillary electrophoresis with specific application to simultaneous – trace determination of bromate and iodate in drinking water / J. Mbuna, F.N. Ngassapa, S. Motomizu // *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*. – 2008. – V. 22. – P. 1 – 9.

35. Gries T. Feasibility of using capillary zone electrophoresis with photometric detection for the trace level detection of bromate in drinking water / T. Gries, E. Sitorius, A. Giesecke, V. Schlegel V // *Food Addit. Contam. Part A*. – 2008. – V. 25. – P. 1318 – 1327.

36. Michalski R. Bromate determination: state of the art / R. Michalski, A. Łyko // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2013. – V. 43. – P. 100 – 122.
37. Huang W.J. Adsorption/reduction of bromate from drinking water using GAC: Effects on carbon characteristics and long-term pilot study / W.J. Huang, C.Y. Chen, M.Y. Peng // *Water SA.* – 2004. – V. 30. – P. 369 – 375.
38. Xu C. Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akageneite (β -FeOOH)-coated quartz sand (CACQS) / C. Xu, J. Shi, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, X. Wang // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – V. 187. – P. 63 – 68.
39. Hajizadeh S. Evaluation of selective composite cryogel for bromate removal from drinking water / S. Hajizadeh, H. Kirsebom, I.Y. Galaev, B. Mattiasson // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – P. 1752 – 1759.
40. Chitrakar R. Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite / R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu // *Applied Clay Science.* – 2011. – V. 51. – P. 375 – 379.
41. Гомеля М.Д. Вилучення розчинених у воді окисників за допомогою іонітів, модифікованих сульфітами / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, О.І. Іваненко, Т.В. Крисенко // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки* – 2016. – № 27. – С. 89 – 98.
42. Шляпунова Е.В. Ионохроматографический анализ питьевых вод на содержание бромат-ионов / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев, В.А. Крылов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2009. – Т. 75. – С. 13 – 17.
43. Шляпунова Е.В. Экологический мониторинг: анализ и идентификационные признаки природных питьевых вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.М. Лобачевского.* – 2010. – № 1. – С. 116 – 121.
44. Usami M. Monitoring of bromate ions in river water, sewage treatment water, and drinking water within Tama area, Tokyo / M. Usami, T. Suzuki, K. Yaguchi, K. Yasuda // *J. of Japan Society on Water Environment.* – 2004. – V. 27. – P. 541 – 546.

45. Butler R. Bromate analysis in groundwater and wastewater samples / R. Butler, L. Lytton, A.R. Godley, I.E. Tothilla, E. Cartmell // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2005. – V. 7. – P. 999 – 1006.

46. Khan M.R. Method for the fast determination of bromate, nitrate and nitrite by ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry and their monitoring in Saudi Arabian drinking water with chemometric data treatment / M.R. Khan, S.M. Wabaidur, Z.A. Alothman, R. Busquets, M. Naushad // *Talanta*. – 2016. – V. 152. – P. 513 – 520.

47. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 40 с.

48. Nollet L.M.L., De Gelder L.S.P. Handbook of water analysis, 3rd edn / L.M.L. Nollet, L.S.P. De Gelder. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, 2014. – 979 p.

49. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed. – United Book Press, Ind., Maryland, USA, 1998. – 541 p.

50. Davis J.R. Improved spectrophotometric method for the determination of low levels of bromide // *Anal.Chim.Acta*. – 1993. – V. 271. – P. 315 – 323.

51. Буникене Л.В. Спектрофотометрическое изучение некоторых трифенилметановых красителей как реагентов для определения микроколичеств иодидов и бромидов / Л.В. Буникене, Э.И. Раманаускас // *Журн. аналит. химии*. – 1968. – Т.23, № 9. – С. 1364 – 1369.

52. Пилипенко А.Т. Сравнительное изучение фотометрических методов определения бромид-ионов / А.Т. Пилипенко, Р.К. Гакал // *Укр. хим. журн.* – 1974. – Т. 40, № 4. – С. 418 – 420.

53. Danchana K. Spectrophotometric determination of bromide in water using the multisyringe flow injection analysis technique coupled to a gas-diffusion unit / K. Danchana, F. Maya, P. Wilairat, K. Uraisin, V. Cerda // *Anal. Methods*. – 2015. – V. 7. – P. 4202 – 4208.

54. Lu J. Visualizing bromide and iodide water tracer in soil profiles by spray methods / J. Lu, L. Wu // *J. Environ. Qual.* – 2003. – V. 32. – P. 363 – 367.
55. Amelin V.G. Test systems for the determination of halides // *Zh. Anal. Khim.* – 1998. – V. 53. – P. 762 – 767.
56. Брыкина Г.Д. Определение бромид-ионов методом твердофазной спектрофотометрии / Г.Д. Брыкина, Д.Ю. Марченко, О.А. Шпигун // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1993. – Т. 34, № 6. – С.590 – 594.
57. 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.
58. Pat. US 20140087476 A1, G01N 21/643. Optical sensor for bromide ion. Gu J., Foller P.C., Melby J. Publ. 27.03.2014.
59. Pilipenko A.T. Determination of iodide and bromide by chemiluminescence methods coupled with dynamic gas extraction / A.T. Pilipenko, A.V. Terletskaia, O.V. Zui // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1989. – V. 335. – P. 45 – 48.
60. Borges E.P. Determination of bromide ions in seawater using flow system with chemiluminescence detection / E.P. Borges, A.F. Lavorante, B.F. dos Reis // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 528. – P. 115 – 119.
61. US EPA. Potentiometric determination of bromide in aqueous samples with ion-selective electrode, Method 9211. – Washington, DC, 1996. – 8 p.
62. Дрозд А.В. Кулонометричне визначення концентрацій йодид- та бромід-іонів у воді високої мінералізації / А.В. Дрозд, В.М. Білик // *Вісник УжНУ. Серія Хімія.* – 2003. – Вип. 9. – С. 102 – 105.
63. Дрозд А.В. Определение бромидов и йодидов в растворах методом хронопотенциостатической кулонометрии на платиновом аноде / А.В. Дрозд, В.М. Белик // *Вестник ХНУ. Химия.* – 2003. – № 596, вып. 10 (33). – С. 85 – 89.
64. Rovio S. Determination of bromide and potassium in saline groundwaters by capillary electrophoresis without prior dilution / S. Rovio, M. Mantynen, H. Siren // *Appl. Geochem.* – 2004. – V. 19. – P. 1331 – 1337.

65. Charles L. Electrospray ion chromatography-tandem mass spectrometry of bromate at sub-ppb levels in water / L. Charles, D. Pepin, B. Casetta // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. P. – 2554 – 2558.
66. Tagami K. Concentration of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers / K. Tagami, S. Uchida // *Chemosphere.* – 2006. – V. 65. – P. 2358 – 2365.
67. 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.
68. Hayós P. Prediction of retention for halide anions and oxoanions in suppressed ion chromatography using multiple species eluent / P. Hayós, O. Horvath, V. Denke // *Anal. Chem.* – 1995. – V. 67. – P. 434 – 440.
69. WHO. Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd ed. Vol. 1. Recommendations. – World Health Organization, Geneva, 1993, – 188 p.
70. US EPA. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography, Method 300.0. – Washington, DC, 1989. – 28 p.
71. Brandao A.C.M. Matrix-elimination ion chromatography with post-column reaction detection for the determination of iodide in saline waters / A.C.M. Brandao, W.W. Buchberger, E.C.V. Butler, P.A. Fagan, P.R. Haddad // *J. Chromatogr. A.* – 1995. – V. 706. – P. 271 – 275.
72. Nagy L. Separation of inorganic anions in highly diluted solution by ion chromatographic method // *Proceedings of Chemist Conference in Eger, Hungary.* – 1996. – P. 83.
73. Singh R.P. Suppressed ion chromatographic analysis of anions in environmental waters containing high salt concentrations / R.P. Singh, N.M. Abbas, S.A. Smesko // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 733. – P. 73 – 91.
74. Hu W. Direct determination of bromide, nitrate, and iodide in saline matrixes using electrostatic ion chromatography with an electrolyte as eluent / W. Hu, P.R. Haddad, K. Hasebe, K. Tanaka, P. Tong, C. Khoo // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – P. 1617 – 1620.

75. Gros N. Ionic composition of seawaters and derived saline solutions determined by ion chromatography and its relation to other water quality parameters / N. Gros, M.F. Camoes, C. Oliveira, M.C.R. Silva // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1210. – P. 92 – 98.

76. Gros N. Ion chromatographic analyses of sea waters, brines and related samples // *Water.* – 2013. – V. 5. – P. 659 – 676.

77. Liu W. Determination of bromine and iodine speciation in drinking water using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry / W. Liu, H. Yang, B. Li, S. Xu // *Geostandards and Geoanalytical Research.* – 2011. – V. 35. – P. 69 – 74.

78. Pansar-Kallio M. Speciation of halogenides and oxyhalogens by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Pansar-Kallio, P.K.G. Manninen // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 360. – P. 161 – 166.

79. Brede C. State-of-the-art of selective detection and identification of I⁻, Br⁻, Cl⁻, and F⁻-containing compounds in gas chromatography and liquid chromatography / C. Brede, S. Pedersen-Bjergaard // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1050. – P. 45 – 62.

80. Neal M. Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparison of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales / M. Neal, C. Neal, H. Wickham, S. Harman // *Hydrol. Earth Syst. Sci.* – 2007. – V. 11. – P. 294 – 300.

81. Lefebvre E. Results of bromide and bromate monitoring at several water treatment plants / E. Lefebvre, P. Racaud, Th. Parpaillon, A. Deguin // *Ozone Science & Engineering.* – 1995. – V. 17. – P. 311 – 327.

82. Lawal W. Direct injection, simple and robust analysis of trace-level bromate and bromide in drinking water by IC with suppressed conductivity detection / W. Lawal, J. Gandhi, C.C. Zhang // *J. Chromatogr. Sci.* – 2010. – V. 48. – P. 537 – 543.

83. Елипашева Е.В. Ионный состав бутилированных минеральных вод кавказского региона: экологический мониторинг / Е.В. Елипашева,

Е.В. Наянова, Г.М. Сергеев, С.К. Игнатов // Вода: химия и экология. – 2013. – № 11. – С. 93 – 97.

84. Наянова Е.В. Экологический мониторинг анионных форм токсичных веществ в питьевой воде Нижегородского региона / Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев // Вода: химия и экология. – 2014. – № 10. – С. 3 – 7.

85. Шляпунова Е.В. Применение анионита “ANIEKS-N” для ионохроматографического анализа минеральных вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51. – С. 27 – 29.

86. Magazinovic R.S. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment / R.S. Magazinovic, B.C. Nicholson, D.E. Mulcahy, D.E. Davey // Chemosphere. – 2004. – V. 57. – P. 329 – 335.

87. Зуй О.В., Гончарук В.В. Гетерогенно-хемилюминесцентный анализ в определении нанограммовых количеств анионов / О.В. Зуй, В.В. Гончарук. – К.: Наукова думка, 2013. – 252 с.

88. Goloperov I.V. Solving the problems of safety in the production of iodized salt / I.V. Goloperov, E.A. Belova, A.N. Baklanov, L.V. Baklanova // ISJ Theoretical and Applied Science. – 2017. – № 04(48). – P. 70 – 75.

89. Bürgi H. The Toxicology of Iodate: A Review of the Literature / H. Bürgi, Th. Schaffner, J.P. Seiler // Thyroid. – 2001. – V. 11. – P. 449 – 456.

90. Cancho B. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes // Water Research. – 2000. – 34 (13). – P. 3380 – 3390.

91. Plewa M.J. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts / M.J. Plewa, S.D. Richardson, A.D. Thruston, Y.T. Woo, A.B. McKague // Environmental Science & Technology. – 2004. – 38 (18). – P. 4713 – 4722.

92. Goncharuk V.V. Principally new technology of preparing drinking water of sanitary-hygienic purpose / V.V. Goncharuk, A.V. Terletsкая, O.V. Zuy, G.N. Pshinko, M.N. Saprykina // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2018. – V. 40. – P. 11 – 15.

93. WHO/SDE/WSH. Iodine in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. – World Health Organization, 2003. – 5 p.

94. Hou X. Determination of chemical species of iodine in seawater by radiochemical neutron activation analysis combined with ion-exchange pre-separation / X. Hou, H. Dahlgard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, A. Aarkrog // *Anal. Chem.* – 1999. – V.71. – P. 2745 – 2750.

95. Kesari R. Simple and sensitive spectrophotometric method for the determination of iodine in environmental samples / R. Kesari, R. Rastogi, V.K. Gupta // *Chemia Analityczna*. – 1998. – V.43. – P. 201 – 207.

96. George M. Spectrophotometric determination of iodine species in table salt, pharmaceutical preparations and sea water / M. George, K.S. Nagaraja, N. Natesan Balasubramanian // *Eurasian J. Anal. Chem.* – 2011. – V. 6. – P. 129 – 139.

97. Дрозд А.В. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / А.В. Дрозд, Т.С. Тишакова // *Вісник Харківського національного ун-ту*. – 2010. – № 895. Хімія. Вип. 18(41). – С. 101 – 106.

98. Afkami A. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide / A. Afkami, T. Madrakian, A.R. Zarei // *Anal. Sci.* – 2001. – V. 17. – P. 1199 – 1202.

99. Zarei A.R. Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction // *Журн. аналит. химии*. – 2009. – Т. 64. – С. 920 – 925.

100. Ensafi A.A. Flow-injection simultaneous determination of iodate and periodate by spectrophotometric and spectrofluorometric detection / A.A. Ensafi, G.B. Dehaghi // *Anal. Sci.* – 2000. – V. 16. – P. 61 – 64.

101. Nakashima Y. Simultaneous determination of periodate (VII) and iodate (V) by capillary electrophoresis / Y. Nakashima, H. Shen, K. Kusuyama, S. Himeno // *Anal. Sci.* – 1999. – V. 15. – P. 725 – 728.

102. Yokota K. Simultaneous determination of iodide and iodate in seawater by transient isotachopheresis–capillary zone electrophoresis with artificial seawater as the background electrolyte / K. Yokota, K. Fukushi, S. Takeda, S.-I. Wakida // *Journal of Chromatography A.* – 2004. – V. 1035. – P. 145 – 150.

103. Yongnian Ni Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions / Yongnian Ni, Yong Wang // *Microchemical Journal.* – 2007. – V. 86. – P. 216 – 226.

104. Дрозд А.В. Определение йодат- и периодат-ионов методом потенциостатической кулонометрии на платиновом электроде / А.В. Дрозд, Т.С. Тишакова // *Вестник ХНУ. Химия.* – 2008. – № 820. – Выпуск 16 (39). – С. 98 – 103.

105. Kormosh Zholt. New potentiometric sensor for the determination of iodine species / Z. Kormosh, T. Savchuk // *Materials Science and Engineering: C.* – 2012. – V. 32, № 8. – P. 2286 – 2291.

106. Huang X. Electrochemical determination of nitrite and iodate by use of gold nanoparticles/poly(3-methylthiophene) composites coated glassy carbon electrode / X. Huang, Y. Li, Y. Chen, L. Wang // *Sensors and Actuators B.* – 2008. – V. 134. – P. 780 – 786.

107. Li M. LDH modified electrode for sensitive and facile determination of iodate / M. Li, F. Ni, Y. Wang, S. Xu, D. Zhang, L. Wang // *Applied Clay Science.* – 2009. – V. 46. – P. 396 – 400.

108. Salimi A. Amperometric detection of nitrite, iodate and periodate on glassy carbon electrode modified with thionin and multi-wall carbon nanotubes / A. Salimi, A. Noorbakhash, F. Salehi Karonian // *International Journal of Electrochemical Science.* – 2006. – V. 1. – P. 435 – 446.

109. Наянова Е.В. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. № 2. – С. 154 – 160.

110. Pena-Pereira F. Determination of iodate in waters by cuvetteless UV–vis micro-spectrophotometry after liquid-phase microextraction / F. Pena-Pereira, S. Senra-Ferreiro, I. Lavilla, C. Bendicho // Talanta. – 2010. – V. 81. – P. 625 – 629.

111. Zaruba S. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction procedure for iodine speciation in water samples / S. Zaruba, V. Bozová, A.B. Vishnikin, Ya.R. Bazel', J. Šandrejová, K. Gavazov, V. Andruch // Microchemical Journal. – 2017. – V. 132. – P. 59 – 68.

112. Ahrer W. Analysis of low-molecular-mass inorganic and organic anions by ion chromatography–atmospheric pressure ionization mass spectrometry / W. Ahrer, W. Buchberger // Journal of Chromatography A. – 1999. – V. 854. – P. 275 – 287.

113. Пирогов А.В. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии / А.В. Пирогов, А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун // Рос. хим. журн. – 2005. – Т. 49. – С. 31 – 40.

114. Yamanaka M. Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively-coupled plasma mass spectrometry / M. Yamanaka, T. Sakai, H. Kumagai, Y. Inoue // Journal of Chromatography A. – 1997. – V. 789. – P. 259 – 265.

115. Zhu B. Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection / B. Zhu, Z. Zhong, J. Yao // Journal of Chromatography A. – 2006. – V. 1118. – P. 106 – 110.

116. Takeda A. Determination of iodide, iodate and total iodine in natural water samples by HPLC with amperometric and spectrophotometric detection, and off-line UV irradiation / A. Takeda, H. Tsukada, Y. Takaku, N. Satta, M. Baba, T. Shibata, H. Hasegawa, Y. Unno, S. Hisamatsu // Anal. Sci. – 2016. – V. 32. – P. 839 – 845.

117. Reddy-Noone K. Liquid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry for the determination of bromate, iodate, bromide and iodide in high-chloride matrix / K. Reddy-Noone, A. Jain, K.K. Verma // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1148. – P. 145 – 151.

118. Gong T. Determination of iodide, iodate and organo-iodine in waters with a new total organic iodine measurement approach / T. Gong, X. Zhang // *Water Res.* 2013. – V. 47. – P. 6660 – 6669.

119. Abdolmohammad-Zadeh H. Determination of iodate in food, environmental, and biological samples after solid-phase extraction with Ni-Al-Zr ternary layered double hydroxide as a nanosorbent / H. Abdolmohammad-Zadeh, K. Tavarid, Z. Talleb // *Scientific World Journal*. – 2012. – Article ID 145482. – 8 p.

120. Ni Y. Application of chemometric methods to the simultaneous kinetic spectrophotometric determination of iodate and periodate based on consecutive reactions / Y. Ni, Y. Wang // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86. – P. 216 – 226.

121. Ensafi A.A. Sequential flow injection determination of iodate and periodate with spectrophotometric detection / A.A. Ensafi, M.A. Chamjangali // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2003. – V. 59. – P. 2897 – 2903.

122. Afkhami A. Simultaneous spectrophotometric determination of iodate and bromate in water samples by the method of mean centering of ratio kinetic profiles / A. Afkhami, T. Madrakian, M. Bahram // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – V. 123. – P. 250 – 255.

123. Zui O.V. Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces / O.V. Zui, A.V. Terletskaaya // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 351. – P. 212 – 215.

124. Зайцев В. М. Наукометричне дослідження публікацій за останні три десятиріччя з методів визначення різних форм йоду в об'єктах (огляд) / В. М. Зайцев, О. М. Трохименко // *Методы и объекты химического анализа*. – 2009. – Т. 4. – С. 4 – 11.

125. Błażewicz A. A review of spectrophotometric and chromatographic methods and sample preparation procedures for determination of iodine in miscellaneous matrices // In: Macro To Nano Spectroscopy, Dr. Jamal Uddin (Ed.). – 2012. – P. 371 – 398.

126. Shelor C.P. Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices / C.P. Shelor, P.K. Dasgupta // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 702. – P. 16 – 36.

127. Edmonds J. S. The determination of iodine species in environmental and biological samples (Technical report) / J. S. Edmonds, M. Morita // *Pure and Applied Chemistry.* – 1998. – V. 70. – P. 1567 – 1584.

128. Morgenstern P. Results of the 2000 drinking-water monitoring programme in the Netherlands / P. Morgenstern, J.D. te Biesebeek, L. Breebaart, R. Ritsema, J.F.M. Versteegh // *RIVM Report 703713015.* – 2001. – 24 p.

129. Snyder S.A. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters / S.A. Snyder, B.J. Vanderford, D.J. Rexing // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 4586 – 4593.

130. Zhou Y. Simultaneous determination of iodate, chlorite and bromate in bottled drinking water by ion chromatography / Y. Zhou, Z. Wang, Y. Xu, M. Ma // *Chinese Journal of Chromatography.* – 2007. – V. 25. – P. 430 – 434.

131. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН України 2.2.4-171-10. – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 2010. – 29 с. – (Нормативний документ Міністерства охорони здоров'я України).

132. Пилипенко А.Т. Определение иодидов в водах методом газовой экстракции иода с хемиллюминесцентным детектированием / А.Т. Пилипенко, А.В. Терлецкая, О.В. Зуй // *Химия и технология воды.* – 1988. – Т. 10, № 6. – С. 533 – 535.

133. Pilipenko A.T. Determination of iodide and bromide by chemiluminescence methods coupled with dynamic gas extraction / A.T. Pilipenko,

A.V. Terletsкая, O.V. Zui // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1989. – V. 335, № 1. – P. 45 – 48.

134. Gilfedder B.S. A thermo extraction-UV/VIS spectrophotometric method for total iodine quantification in soils and sediments / B.S. Gilfedder, F. Althoff, M. Petri, H. Biester // *Analyt. and Bioanalyt. Chem.* – 2007. – V. 389. – P. 2323 – 2329.

135. Schwehr K.A. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection / K.A. Schwehr, P.H. Santschi // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – V. 482. – P. 59 – 71.

136. Kamavidar A. Flow injection spectrophotometric determination of iodide in environmental samples / A. Kamavidar, R.M. Patel // *Microchim. Acta.* – 2002. – V. 140. – P. 119 – 124.

137. Shtewi F.Z. The use of kinetic methods for the determination of ultra-trace amount of iodide in water / F.Z. Shtewi, R.A. Mokhtar, A. Al-Zawik, S. Karshman // *Arabian Journal of Chemistry.* – 2009. – V. 2. – P. 19 – 24.

138. Bichsel Y. Determination of iodide and iodate by ion chromatography with postcolumn reaction and UV/visible detection / Y. Bichsel, U. Von-Gunten // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – P. 34 – 38.

139. Das P. Single drop microextraction or solid phase microextraction – gas chromatography – mass spectrometry for the determination of iodine in pharmaceuticals, iodized salt, milk powder and vegetables involving conversion into 4-iodo-N,N-dimethylaniline / P. Das, M. Gupta, A. Jain, K.K. Verma // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1023. – P. 33 – 39.

140. Liang L. Comparisons of disposable and conventional silver working electrode for the determination of iodide using high performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection / L. Liang, Y. Cai, S. Mou, J. Cheng // *Journal of Chromatography A.* – 2005. – V.1085. – P. 37 – 41.

141. Rong L. Determination of iodide and thiocyanate in seawater by liquid chromatography with poly(ethylene glycol) stationary phase / L. Rong, L.W. Lim, T. Takeuchi // *Chromatographia*. – 2005. – V. 61. – P. 371 – 374.

142. Chen Z.L. Speciation of iodate and iodide in seawater by non-suppressed ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry / Z.L. Chen, M. Megharaj, R. Naidu // *Talanta*. – 2007. – V. 72. – P. 1842 – 1846.

143. Bruggink C. Iodide analysis by anion-exchange chromatography and pulsed amperometric detection in surface water and adsorbable organic iodide / C. Bruggink, W.J.M. van Rossum, E. Spijkerman, E.S.E. van Beelen // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1144. – P. 170 – 174.

144. Yebra M.C. A simple indirect automatic method to determine total iodine in milk products by flame atomic absorption spectrometry / M.C. Yebra, M.H. Bollain // *Talanta*. – 2010. – V. 82. – P. 828 – 833.

145. Fernandez-Sanches L. Speciation analysis for iodine in milk by size-exclusion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-ICP MS) / L. Fernandez-Sanches, J. Szpunar // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – V. 14. – P. 1697 – 1702.

146. Anderson K.A. Speciation of iodide, iodine, and iodate in environmental matrixes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using in situ chemical manipulation / K.A. Anderson, P. J. Markowski // *Aoac. Int.* – 2000. – V. 83. – P. 225 – 230.

147. Kandhro G.A. Evaluation of the iodine concentration in serum and urine of hypothyroid males using an inexpensive and rapid method / G.A. Kandhro, T.G. Kazi, S.N. Kazi, H.I. Afridi, M.B. Arain, J.A. Baig, A.Q. Shah, N. Syed // *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* – 2009. – V. 10. – P. 67 – 75.

148. Varga I. Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 85. – P. 127 – 131.

149. Gurkan R. Determination of trace amounts of iodide by an inhibition kinetic spectrophotometric method / R. Gurkan, N. Bicer, M.H. Ozkan, M. Akcaу // Turk. J. Chem. – 2004. – V. 28. – P. 181 – 191.

150. Дрозд А.В. Спектрофотометрическое определение йодидов по продуктам галогенирования флуоресцеина с использованием электрохимического окисления / А.В. Дрозд, В.М. Лобойченко, Т.С. Тишакова // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66. – С. 135 – 138.

151. Drozd A.V. Spectrophotometric determination of trace amounts of iodide-ions in form of ionic associate with brilliant green using electrochemical oxidation / A.V. Drozd, T.S. Tishakova // Central European Journal of Chemistry. – 2011. – V. 9. – P. 432 – 436.

152. Трохименко О.М. Кинетическое определение иодида по реакции Кольтгофа-Сендела с использованием дифениламин-4-сульфоуксидной кислоты / О.М. Трохименко, В.Н. Зайцев // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59. – С. 551 – 554.

153. ДСТУ 4816:2007. Продукти харчові. Методи визначення вмісту загального йоду. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 24 с.

154. Александрова Т. П. Инверсионная вольтамперометрия бромид- и йодид-ионов на обновляемом серебряном электроде // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – С. 655 – 658.

155. Петренко О.Д. Ефективний і надійний контроль вмісту йоду в об'єктах навколишнього середовища – актуальне завдання сьогодення // Гігієна населених місць. – 2015. – № 65. – С. 200 – 203.

156. ДСТУ ISO 10304-3:2003 Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинної іонної хроматографії. Частина 3. Визначення хромату, йодиду, сульфату, тіоцианату і тіосульфату. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 18 с.

157. Arena M.P. Rapid, specific determination of iodine and iodide by combined solid-phase extraction / diffuse reflectance spectroscopy / M.P. Arena, M.D. Porter, J.S. Fritz // Anal. Chem. – 2002. – V. 74. – P. 185 – 190.

158. Трохименко А. Постадійне вилучення пінополіуретанами форм йоду, що співіснують у водних розчинах / А. Трохименко, О. Запорожець // Вісник Львівського ун-ту. Серія хімічна. – 2012. – Вип. 53. – С. 185 – 191.

159. Трохименко А.Ю. Пряма та непряма твердофазна спектрофотометрична йодометрія для визначення форм йоду, окисників та відновників / А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожець // Доповіді НАН України. – 2013. – № 2. – С. 125 – 132.

160. Копилевич В.А. Определение следовых количеств иодид-ионов в водах с использованием импульсной инверсионной хронопотенциометрии / В.А. Копилевич, И.В. Суровцев, В.М. Галимова, В.И. Максин, В.В. Манк // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39. – С. 513 – 521.

161. Шляпунова Е.В. Высококчувствительное редокс-фотометрическое определение ионов селенита и иодида в минеральных водах / Е.В. Шляпунова, В.П. Сергеева, В.М. Сергеев // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – С. 242 – 246.

162. Zaruba S. A novel vortex-assisted liquid-liquid microextraction approach using auxiliary solvent: Determination of iodide in mineral water samples / S. Zaruba, A.B. Vishnikin, V. Andruch // Talanta. – 2016. – V. 149. – P. 110 – 116.

163. Ryabukhina T.S. Spectrophotometric determination of the total iodine content in drinking and mineral waters using the microextraction preconcentration / T.S. Ryabukhina, Ya.R. Bazel // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2018. – V. 40, № 4. – P. 228 – 233.

164. Явич П.А. Методы аналитического определения йода. Исследования в области естественных наук / П.А. Явич, М.Б. Кахетелидзе, Л.И. Чурадзе // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://science.snauka.ru/2014/01/6585>. (Дата звернення: 28.09.2017). – 2014. – №1.

165. Ананьева В. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова / В. Ананьева, О. Трохименко, М. Хворов, О. Голуб // Вісник Київського національного ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. – 2007. – Вип. 45. – С. 10 – 12.

166. Dorman J. W. Analysis of iodide and iodate in Lake Mead, Nevada using a headspace derivatization gas chromatography–mass spectrometry / J.W. Dorman, S.M. Steinberg // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2010. – V. 161. – P. 229 – 236.

167. Huang Z. Sensitive monitoring of iodine species in sea water using capillary electrophoresis: vertical profiles of dissolved iodine in the Pacific Ocean / Z. Huang, K. Ito, I. Morita, K. Yokota, K. Fukushi, A.R. Timerbaev, S. Watanabeg, T. Hirokawa // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2005. – V. 7. – P. 804 – 808.

168. Дидигова Л.А. Содержание фтора и йода в водных объектах республики Ингушетия / Л.А. Дидигова, М.А. Ялхороева, А.И. Шадиева, Р.М. Маргазанова, А.М. Саламов // *Вестник ТГУ*. – 2014. – Т. 19. – С. 1675 – 1678.

169. Перистая Л.Ф. Химико-экологическая и гигиеническая оценка воды природного парка «Нежеголь» / Л.Ф. Перистая, И.В. Индина, В.А. Перистый, Ю.Н. Козырева // *Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия: Естественные науки*. – 2011. – Вып. 75, № 21(116). – С. 75 – 84.

170. Колотилина Н.К. Определение йодид-иона в минерализованной природной воде методом изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием / Н.К. Колотилина, А.М. Долгоносков // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – С. 610 – 615.

171. Goncharuk V.V. Determination of mass concentration of bromide, iodide and nitrate ions in water / V.V. Goncharuk, Yu. I. Maznaya, O.V. Zuy, M.V. Milyukin, A.V. Terletskaaya // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2018. – V. 40, № 1. – P. 51 – 56.

172. Бювети Києва. Якість артезіанської води. За ред. В.В. Гончарука. – Київ, Геопринт, 2003. – 110 с.

173. Kubelka P. Ein beitrage zur optic der farban strische (An Article on Optics of Paint Layers) / P. Kubelka, F. Munk // *Z. Tech. Phys.* – 1931. – Bd. 12. – S. 593 – 601.

174. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I / P. Kubelka // *J. Opt. Soc. Amer.* – 1948. – V. 38, № 5. – P. 448 – 454.

175. Данцер К. Аналитика. Систематический обзор / К. Данцер, Э. Тан, Д. Мольх. – М.: Химия, 1981. – 280 с.

176. Рунов В.К. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения / В.К. Рунов, В.В. Тропина // *Журн. аналит. химии.* – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 71 – 77.

177. Терлецкая А.В. Применение твердофазной фотометрии в анализе вод / А.В. Терлецкая, Т.А. Богословская // *Химия и технология воды.* – 1994. – Т. 16, № 4. – С. 388 – 396.

178. Maznaya Yu.I. Determination of bromate ions in waters by diffusion reflection spectroscopy / Yu.I. Maznaya, O.V. Zuy, T.A. Vasilchuk, V.V. Goncharuk // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 2014. – V. 36, № 4. – P. 174 – 179.

179. Ojeka E.O. Spectrophotometric determination of bromate in bread by the oxidation of dye / E.O. Ojeka, M.C. Obidiaku, C. Enukorah // *J. Appl. Sci. Environ. Management.* – 2006. – V. 10, № 3. – P. 43 – 46.

180. Зуй О.В. Определение бромид-ионов в водах методом RGB-цветометрии с применением флуоресцеина / О.В. Зуй, Ю.И. Мазная // *Методы и объекты химического анализа.* – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 121 – 124.

181. Oosting M. Spectrophotometric determination of bromide in aqueous solutions / M. Oosting, H.F.R. Reijnders // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1980. – V. 301. – P. 28 – 29.

182. Пилипенко А.Т. Безэкстракционное определение катионных ПАВ в водах методом твердофазной спектрофотометрии / А.Т. Пилипенко, А.В. Терлецкая, Т.А. Богословская // *Химия и технология воды.* – 1993. – Т. 15, № 2. – С. 113 – 120.

183. Пилипенко А.Т. Ионхроматографическое определение анионов в водах с использованием центрально- и поверхностно-модифицированных сорбентов / А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецкая // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, № 11. – С. 819 – 825.

184. Maznaya Yu.I. The use of Fuchsin Basic for determination of bromide-ions in waters by the method of reflection colorimetry / Yu.I. Maznaya, O.V. Zui // J. Water Chem. Technol. – 2016. – V. 38. – P. 102 – 105.

185. Lepore B.J. A Colorimetric Microwell Method for Determining Bromide Concentrations / B.J. Lepore, P. Barak // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2009. – V. 73. – P. 1130 – 1136.

186. Пилипенко А.Т. Хемилюминесцентное определение брома и бромидов в водах / А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецкая // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – С. 1408 – 1414.

187. Rosendorfova J. Spectrophotometric study of the interaction of some triphenylmethane dyes and 1-carbethoxypentadecyltrimethylammonium bromide / J. Rosendorfova, L. Cermakova // Talanta. – 1980. – V. 27. – P. 705 – 708.

188. Paria S. Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and non-ionic surfactants / S. Paria, C. Manohar, K.C. Khilar // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – V. 44. – P. 3091 – 3098.

189. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Яцик Б.П., Косоруков А.А. // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – С. 526 – 530.

190. Мазная Ю.И. Мониторинг питьевых вод на содержание бромид-, йодид-, бромат- и йодат-ионов / Ю.И. Мазная, О.В. Зуй, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 6. – С. 698 – 709.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Мазная Ю.И.** Определение бромат-ионов в водах спектроскопией диффузного отражения / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, Т.А. Васильчук, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 4. – С.322 – 332. DOI: 10.3103/S1063455X14040043 (Scopus).
2. Зуй О.В. Определение бромид-ионов в водах методом RGB-цветометрии с применением флуоресцеина / О.В. Зуй, **Ю.И. Мазная** // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 121 – 124. DOI: 10.17721/mosa.2014.121 – 124 (Scopus).
3. **Мазная Ю.И.** Применение фуксина основного для определения бромид-ионов в водах методом отражательной цветометрии / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 2. – С.183 – 190. DOI: 10.3103/S1063455X16020077 (Scopus).
4. Гончарук В.В. Определение массовой концентрации бромид-, йодид- и нитрат-ионов в воде / В.В. Гончарук, **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, М.В. Милюкин, А.В. Терлецкая // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 1. – С.103 – 115. DOI: 10.3103/S1063455X18010095 (Web of Science).
5. **Мазная Ю.И.** Мониторинг питьевых вод на содержание бромид-, йодид-, бромат- и йодат-ионов / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 6. – С.698 – 709. DOI: 10.3103/S1063455X18060115 (Web of Science)
6. Спосіб визначення бромід-іонів у водному середовищі методом спектроскопії дифузного відбиття: пат. 114455 Україна / Гончарук В.В., Зуй О.В., **Мазна Ю.І.**; №а201602672; заявл. 17.03.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Мазна Ю.І.** Проблеми визначення мікрокількостей бромат-іонів у водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй, Т.О. Васильчук // Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 28 – 29 листопада 2013 р.). – К.: ІКХХВ НАН України, 2013. – С. 51 – 53.

8. Зуй О.В. Визначення бромід-іонів у водах вимірюванням дифузного відбиття забарвлених концентратів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2014» (Київ, 9 – 12 червня 2014 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2014. – С. 56.

9. **Мазна Ю.І.** Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів методом RGB-кольорометрії / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20 – 22 травня 2015 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2015. – С. 127.

10. Зуй О.В. Контроль питних вод на вміст броматів та бромідів у світлі вимог нових нормативних документів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕТЕВК – 2015» (Україна, м. Іллічівськ, 8 – 12 червня 2015 р.). – К.: ДП «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут міського господарства», 2015. – С. 54 – 57.

11. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів у морській воді, опрісненій методом фракційної кристалізації / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2015» (Київ, 7 – 9 жовтня 2015 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2015. – С. 111.

12. **Maznaya Yulia.** Seawater desalination with special attention to bromide removal / **Yulia Maznaya**, Oleg Zuy // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Національний університет харчових

технологій Міністерства освіти і науки України, 18 – 19 листопада 2015 р.). – К.: НУХТ, 2015. – С. 14 – 15.

13. Зуй О.В. Контроль рівня бромідів у природних водах як ключ до вирішення проблеми утворення токсичних броматів при водопідготовці / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет Міністерства освіти і науки України, 21 квітня 2016 р.). – К.: НАУ, 2016. – С. 145.

14. **Мазна Ю.І.** Шляхи покращення фотометричних методик визначення бромід-іонів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Сімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 18 – 20 травня 2016 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2016. – С. 88.

15. **Мазна Ю.І.** Рефлектиметричне визначення бромід-іонів у водах з використанням реагенту фенолового червоного / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2016» (Київ, 18 – 22 жовтня 2016 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2016. – С. 23.

16. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття з використанням спеціального індикаторного паперу для перевірки безпечності питних вод / **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет Міністерства освіти і науки України, 20 квітня 2017 р.). – К.: НАУ, 2017. – С. 190.

17. **Мазна Ю.І.** Фотометричне визначення бромід-іонів в уранвмісних водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Вісімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17 – 19 травня 2017 р.). – К: КНУ імені Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2017. – С. 23.

18. **Мазна Ю.І.** Іонохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017» (Київ, 18 – 21 жовтня 2017 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2017. – С. 97.

19. **Мазна Ю.І.** Особливості визначення бромід-іонів у водах різних типів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry “Modern Trends 2018” (Київ, 17 – 20 жовтня 2018 р.). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2018. – С. 14.

ДОДАТОК Б

Товариство з обмеженою відповідальністю «Напої Плюс»

АКТ

впровадження науково-дослідної роботи

Тема: «Контроль і моніторинг бромід-, бромат-, йодид- та йодат-іонів у водах різних типів».

Результати роботи впроваджені в процес контролю бромід- та бромат-іонів у дослідних партіях питних вод. Межа виявлення вказаних компонентів становить 5 та 0,5 мкг/дм³ відповідно. Отримані результати аналізів сприяють удосконаленню технології підготовки питної води.

Методики визначення бромід- та бромат- іонів розроблені у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України аспірантом, провідним інженером Мазною Ю.І. та співставлені зі стандартними методиками. При цьому одержана хороша збіжність результатів.

У впровадженні брали участь: *Мереценко А.О., Білоус Ін.В.*



Директор ТОВ «Напої Плюс»

[Handwritten signature]

/Підпис/ ПІБ

Васильєв А.А.

Дата *1 0 3 2 0 1 8 р.*