Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение йода и трийодметана (йодоформа) в воде

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2223—4.1.2225—07

издание аккредитованы

ББК 51.23+51.21
О60

О60 **Определение** йода и трийодметана (йодоформа) в воде: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—28 с.

1. Подготовлены ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН: д.б.н., проф. А. Г. Малышева, д.м.н., проф. Р. И. Михайлова, д.б.н. Л. Ф. Кирьянова, к.х.н. А. А. Беззубов, к.б.н. Е. М. Севостьянова, Д. Б. Каменецкая.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 29.03.07).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 18 июня 2007 г.

4. Введены в действие с 18 сентября 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Предисловие....4
Спектрофотометрическое определение йода (по йодид-иону) в воде: МУК 4.1.2223—07....6
Хемилюминесцентное определение йода (по йодид-иону) в воде: МУК 4.1.2224—07....13
Хромато-масс-спектрометрическое определение трийодметана (йодоформа) в воде: МУК 4.1.2225—07....20

Предисловие

Российская Федерация является биогеохимическим регионом, дефицитным по йоду. В поверхностных водоисточниках, которые служат источниками водоснабжения для крупных городов, а также в большинстве подземных источников, йод содержится в концентрации не более 0,01 мг/дм^3. В более высоких концентрациях от 0,01 до 25,00 мг/дм^3 и выше йод обнаруживался в подземных скважинах в районах нефтяных и газовых месторождений.

Недостаточное потребление йода создает серьезную угрозу здоровью около 100 млн россиян и требует проведения мероприятий по массовой и групповой профилактике йододефицита. Учитывая актуальность проблем с дефицитом биогенных элементов, Главный государственный санитарный врач МЗ РФ в своем постановлении от 11.07.00 № 5 «О коррекции качества питьевой воды по содержанию биогенных элементов» рекомендовал принять меры по восполнению дефицита биогенных элементов за счет организации производства и продажи населению расфасованной воды с оптимальным их содержанием.

В соответствии с ГН 2.1.5.1315—01 установлена предельно допустимая концентрация йода в питьевой воде, равная 0,125 мг/дм^3. Вместе с тем, при оценке качества и безопасности питьевой воды необходимо ориентироваться не только на максимально допустимые концентрации компонентов, но и на минимально необходимые уровни их содержания. Согласно СанПиН 2.1.4.1116—02 содержание йодидов для расфасованных вод высшей категории составляет 0,04—0,06 мг/дм^3.

Для оценки качества питьевой воды, подаваемой потребителю, необходимы методы химико-аналитического контроля, обеспечивающие анализ воды в соответствии с требованиями гигиенических нормативов. В настоящее время для оценки содержания йода в воде разработан ряд методов, в частности титриметрический, фотометрический, полярографический, хроматографический. Однако эти методы либо не обладают достаточной чувствительностью, либо необходимый предел обнаружения йодид-иона удается достигнуть за счет длительной и многостадийной пробоподготовки, часто с применением дорогостоящего оборудования. Вместе с тем, существующие методы рассчитаны на проведение анализа исключительно в стационарных условиях лабораторий. Отсюда вытекает необходимость в разработке методов, позволяющих значительно повысить чувствительность обнаружения йодид-иона, одновременно обеспечивая сокращение этапа пробоподготовки и возможность

проведения анализа на различных технологических стадиях производства расфасованных питьевых вод.

Особое внимание также следует уделить присутствию йода в подземных водах в районах нефтяных и газовых месторождений, в концентрациях, значительно превышающих его ПДК для питьевой воды, а также в минеральных добавках для кондиционирования качества питьевой воды по йоду, в которых возможно образование йодорганических соединений, оказывающих влияние на органолептические свойства воды.

Основываясь на многочисленных хромато-масс-спектрометрических исследованиях по оценке качества различных видов вод, к наиболее гигиенически значимым, исходя из уровней содержания, частоты обнаружения и влияния на органолептические свойства воды, относится трийодметан (йодоформ). Для его контроля необходимы высокочувствительные, селективные методы, способные идентифицировать трийодметан на фоне сопутствующих компонентов.

В сборнике приведены два аналитических метода контроля йода (по йодид-иону) в питьевой воде – спектрофотометрический и хемилюминесцентный, а также хромато-масс-спектрометрический метод контроля наиболее гигиенически значимого йодсодержащего органического соединения – трийодметана (йодоформа).

Сборник методических указаний предназначен для использования лабораториями учреждений Роспотребнадзора, производственными лабораториями предприятий, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды, при осуществлении аналитического контроля качества питьевой и минеральной воды, воды, расфасованной в емкости, и воды водоисточников.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений» и СанПиН 2.1.4.1116—02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества».

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению секцией по физико-химическим исследованиям объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 июня 2007 г.
Дата введения: 18 сентября 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Спектрофотометрическое определение йода (по йодид-иону) в воде

Методические указания МУК 4.1.2223—07

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ питьевой воды централизованных систем питьевого водоснабжения, питьевой воды, расфасованной в емкости, природной воды поверхностных и артезианских источников для определения в них содержания йода (по йодид-иону) в диапазоне концентраций 0,02—0,20 мг/дм^3.

2. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы

Йод – химический элемент VII группы периодической системы элементов, относится к галогенидам. В природе встречается только один стабильный изотоп I^{127}. Степень окисления –1,+1,+3,+5,+7. Молекула двухатомна I_2.

Йод – кристаллическое вещество с резким запахом. Плотность – 4,93 г/см^3, температура плавления 113,7 °С, температура кипения 182,8 °С. Растворяется в хлороформе, сероуглероде, спирте, четыреххлористом углероде, эфире, в воде плохо растворим (0,28 г/дм^3 при 20 °С). В воде может присутствовать в различных формах. Для него характерно как электроположительное, так и электроотрицательное состояние. В микроконцентрациях наиболее стабильными являются соединения йода в форме йодидов.

В воде йод частично гидролизуется:

$I_2 + H_2O = HI + HIO$ (константа гидролиза $5 \cdot 10^{-13}$ при 20 °С).

По реакционной способности йод уступает другим галогенидам: фтору, хлору и брому. С ними он способен давать межгалоидные соединения: IF_5, ICl_3 и IBr_3. В воде со щелочной средой или в присутствии карбонатов образует йодиды (Me^1I) и йодаты (Me^1IO_3). Йод легко вытесняется из солей даже при действии слабых окислителей, сильные окислители (Cl_2, гипохлориты) окисляют йод в воде до иодноватой кислоты HIO_3.

Йод реагирует и с органическими веществами, образуя йодорганические соединения (йодалкилы, йодарилы и др.). В частности, хорошо известна йодоформная реакция йода с веществами, содержащими ацетильную группу CH_3CO- (уксусный альдегид, ацетон, метилалкилкетоны), а также с веществами, способными окисляться или гидролизоваться до ацетильной группы (этанол, этилацетат и др.). В результате этой реакции образуется йодоформ (трийодметан). В качестве промежуточного продукта образуется дийодметан.

Йодиды одно- и двухвалентных металлов – соли. Все они, кроме AgI, Cu_2I_2 и Hg_2I_2, хорошо растворимы в воде. Многие йодиды растворимы в полярных органических растворителях (спирты, эфиры, кетоны). Большинство йодидов, в частности йодиды калия и натрия, на свету желтеют из-за окисления кислородом воздуха с выделением свободного йода.

Йодистые калий и натрий применяются в медицине и ветеринарии, а также используются как микроудобрения.

Йодиды обладают раздражающими свойствами. Йодиды калия и натрия менее токсичны, чем соответствующие иодаты. В производственных условиях их действие обычно сочетается с влиянием йода.

Предельно допустимая концентрация йода в питьевой воде – 0,125 мг/дм^3, класс опасности 2, норматив качества расфасованных вод по содержанию йодидов в питьевой воде высшей категории составляет 0,04—0,06 мг/дм^3.

3. Погрешность измерений

Метод обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 23 % ($\delta_{отн}$) при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентрации йода (по йодид-иону) в воде основано на окислении йодидов азотисто-кислым натрием до свободного йода в кислой среде, экстракции его из воды гексаном или октаном и последующим спектрофотометрированием окрашенных растворов при 540 нм. Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы

0,02 мг/дм^3, для достижения которого используют метод добавок, основанный на внесении фоновой концентрации йодид-иона. Степень извлечения йода при экстракции – 93,5—97,0 %.

Определению не мешают другие галогенсодержащие соединения.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

5.1. Средства измерений

Спектрофотометр любой марки	
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Воронки делительные, вместимостью 1 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 500, 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные, вместимостью 0,2 и 1,0 см^3	ГОСТ 29169—91
Пробирки градуированные, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74
Кюветы кварцевые с длиной оптического слоя 5 см	

5.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор ДЭ-25	ТУ 64-1-2718—78
Штатив	
Орбитальный шейкер OS-10 с платформой универсальной UP-12	

5.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калий йодистый, хч	ГОСТ 4232—74
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий азотисто-кислый, хч	ГОСТ 4197—74
Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Октан, хч	ТУ 6-09-3778—74

Можно использовать другие средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных выше.

6. Требования безопасности

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

При выполнении измерений с использованием спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

Организацию обучения персонала безопасности труда проводят в соответствии с ГОСТ 12.0.004—90.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и оформлению результатов анализа допускаются лица со специальным химическим образованием, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на спектрофотометре, освоившие методику и уложившиеся в норматив оперативного контроля погрешности.

8. Условия выполнения измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений осуществляют следующие работы: приготовление растворов, подготовку измерительной аппаратуры, установление градуировочной характеристики и отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

Рабочий раствор йодида калия (с = 0,1 мг/см^3 по йодид-иону). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 вносят 0,1308 г калия йодистого, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок годности 1 месяц в холодильнике.

Раствор серной кислоты 65 %-й. К 50 см^3 дистиллированной воды осторожно приливают 50 см^3 концентрированной серной кислоты.

Насыщенный раствор азотисто-кислого натрия. В 100 см^3 дистиллированной воды при нагревании на водяной бане растворяют 85 г азотисто-кислого натрия.

9.2. Подготовка спектрофотометра

Прибор готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают по градуировочным растворам. Для этого готовят пять серий растворов, каждая из которых состоит из холостой пробы и шести растворов с концентрациями 0,02—0,20 мг/дм^3 по йодид-иону.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей в мерных колбах вместимостью 500 см^3. Объем колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций йода (по йодид-иону) в воде

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора йодида калия (c = 0,1 мг/см^3), см^3	0,0	0,1	0,25	0,35	0,5	0,75	1,0
Концентрация йодид-иона в растворе, мг/дм^3	0,0	0,02	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2

Для установления градуировочной характеристики используют свежеприготовленные градуировочные растворы.

Для повышения чувствительности определения применяют метод добавок, с этой целью перед началом анализа в холостую пробу (раствор № 1) и градуировочные растворы вносят фоновую концентрацию йодид-иона (0,2 мг/дм^3) в объеме 1 см^3 раствора йодида калия.

Каждый градуировочный раствор и холостую пробу (раствор № 1) переливают в колбу объемом 1 дм^3, прибавляют 5 см^3 раствора серной кислоты, 3—4 капли насыщенного раствора натрия азотисто-кислого и 20 см^3 гексана. Смесь перемешивают в течение 5 мин на шейкере и переливают в делительную воронку. Для разделения слоев оставляют стоять на 10 мин. После разделения слоев водный (нижний) – отбрасывают, а верхний слой с гексаном сливают в пробирки с притертыми пробками для анализа.

Оптическую плотность анализируемого градуировочного раствора и холостой пробы измеряют при длине волны 540 нм по отношению к гексану в кюветах длиной оптического слоя 5 см. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности всех проб должно быть одинаковым.

Градуировочную характеристику устанавливают по средним значениям (пяти серий) оптических плотностей градуировочных растворов и холостой пробы. При этом на оси абсцисс откладывают значения кон-

центраций йодида-иона в градуировочных растворах (C) в мг/дм^3, на оси ординат – разность между значениями оптических плотностей градуировочных растворов и холостой пробы (D).

Градуировочный коэффициент K_i, соответствующий концентрации каждого градуировочного раствора, рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{D_i}, \text{ где}$$

C_i – концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3;

D_i – оптическая плотность, определяемая как разность между значениями оптических плотностей градуировочного раствора и холостой пробы (раствор № 1).

Рабочий градуировочный коэффициент K рассчитывают как среднеарифметическое значение единичных градуировочных коэффициентов:

$$K = \frac{\sum K_i}{5}$$

Числовое значение рабочего градуировочного коэффициента округляют до трехзначных цифр.

9.4. Отбор и хранение проб

Пробы воды объемом 0,5 дм^3 отбирают в емкость из темного стекла в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 51593—2000. Пробы хранят в холодильнике. Анализ проводят в день отбора проб.

10. Выполнение измерений

Анализируют одновременно с холостой пробой (по п. 9.3) 500 см^3 образца комнатной температуры (20 ± 5) °С. Содержание йодид-иона в анализируемой воде (мг/дм^3) определяют по градуировочной характеристике.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию йодид-ионов в воде C (мг/дм^3) определяют по формуле:

$$C = K\,(D - D_0), \text{ где}$$

K – рабочий градуировочный коэффициент;

$(D - D_0)$ – разность между оптическими плотностями анализируемой (D) и холостой (D_0) проб.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций йодид-ионов оформляют протоколом в виде: $C \pm 0{,}23C$ (мг/дм^3) с указанием даты проведения анали-

за, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

13. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерения концентраций йодид-ионов в воде проводят на градуировочных растворах в соответствии с п.п. 9.3 и 11.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений йодид-ионов в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni} \right), \text{ где}$$

n – количество измерений концентраций йодид-ионов в воде;

C_{ni} – результат измерения концентрации йодид-ионов в i-й градуировочной серии, мг/дм^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации йодид-ионов в градуировочном растворе по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_{ni} - \overline{C}_{ni} \right)^2}{n-1}},$$

а доверительный интервал:

$$\Delta C_{ni} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Погрешность определения содержания рассчитывают:

$$\delta = \frac{\overline{\Delta C_i}}{C_{ni}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 23$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны д.б.н., проф. А. Г.Малышевой, Д. Б. Каменецкой, д.б.н. Л. Ф. Кирьяновой, к.б.н. Е. М. Севостьяновой.