

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.552.054.1:543.545.2  
DOI: 10.26456/vtchem2023.2.9

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИД-ИОНОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

О.В. Сви́дерская<sup>1</sup>, М.А. Феофанова<sup>1</sup>, М.И. Скобин<sup>1</sup>, Е.Г. Кекина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

<sup>2</sup>ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, г. Москва

В данной работе проведены исследования на содержание бромид-ионов в минеральных питьевых водах: Нарзан, Новотерская и Ессентуки-4. Испытания проводили двумя методами: КЭФ (метод капиллярного электрофореза) и ИВА (метод инверсионной вольтамперометрии). Кроме того, проведено сравнение двух методов анализа, а также выявлены их преимущества и недостатки. В процессе работы подобраны оптимальные условия для определения бромид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии.

**Ключевые слова:** бромиды, питьевая вода, инверсионная вольтамперометрия, капиллярный электрофорез

Суточное потребление взрослым человеком питьевой воды составляет более 1 литра. Переизбыток определенных веществ в воде может приводить к хроническим заболеваниям и серьезным болезням. Чтобы вода была безопасной для организма, необходимо проводить лабораторный контроль уровня содержания токсичных элементов в потребляемой воде.

Качество питьевой воды – глобальная экологическая проблема современного человечества. Вода является одним из ключевых факторов здоровья человека. Практически все ее источники подвергаются антропогенному и техногенному воздействию разной интенсивности. Проблема качества питьевой воды актуальна как в глобальном масштабе, так и в рамках отдельно взятого региона или населенного пункта.

Бромид-ион, являющийся микрокомпонентом природных и поверхностных вод, можно отнести к гигиенически значимым неорганическим анионам, влияющих на состав побочных продуктов трансформации, образующихся при реагентной обработке воды сильными окислителями, в частности хлором или озоном. В процессе обеззараживания питьевой воды под действием окислителей существует вероятность перехода бромид-ионов в гипобромиты и броматы и последующего их взаимодействия с гумусовыми веществами с образованием броморганических соединений [1]. Бромсодержащие

вещества, в частности броморганические соединения, представляют серьезную опасность для здоровья людей, являясь токсичными и опасными, опасность также связана с их выраженными кумулятивными свойствами. Некоторые из них относятся ко 2-му классу опасности, в частности бромформ (ПДК 0,1 мг/л), дибромхлорметан (ПДК 0,03 мг/л) проявляют гепатоксичное действие, а такие, например, как бромдихлорметан (ПДК 0,03 мг/л), этилендибромид (ПДК 0,00005 мг/л), 1,2-дибром-3-хлорпропан (ПДК 0,001 мг/л), а также и сам бромат-ион (ПДК 0,01 мг/л) относятся к веществам 1-го класса опасности, обладающим канцерогенным эффектом [2, 3]. Токсичность бромид-ионов менее выражена, чем у указанных выше продуктов окисления, его гигиенический норматив находится на уровне 0,2 мг/л, тем не менее, содержание этого вещества в питьевой воде должно контролироваться, поскольку он является предшественником образования более токсичных и опасных броморганических продуктов трансформации.

Однако определение бромид-ионов с чувствительностью на уровне и ниже гигиенического норматива осложнено рядом факторов. Так, в случае ионохроматографического метода при анализе воды, содержащих значительное количество хлорид-ионов (концентрация 30-80 мг/л и выше), по сравнению с бромид-ионами возможны ошибки из-за недостаточного разделения пиков. Кроме того, время удерживания в разделительной колонке при использовании классического карбонат-бикарбонатного элюирования нитрат-ионов, также присутствующих в воде в существенных количествах, практически совпадает с временем удерживания бромид-ионов, что также делает невозможным использование ионохроматографического метода для определения бромидов без применения селективных разделительных колонок. Чувствительность широко применяемых спектрофотометрических методов, как правило, ограничена нижним пределом определения, не превышающим 0,5 мг/л, что не позволяет использовать эти методы для контроля бромидов в питьевой воде на уровне и ниже ПДК [4].

Для определения бромидов используют такие методы как спектрометрия, колориметрия, хроматография, капиллярный электрофорез, потенциометрия.

На сегодняшний день существуют межгосударственные аттестованные методики определения бромид-иона методом КЭФ. Основываясь на ГОСТ 34744-2021 «Определение бромид- и иодид- ионов методом капиллярного электрофореза» проведены исследования минеральных вод на содержания в них бромид-ионов [5].

Методика позволяет определить содержание бромид-ионов в количестве от 0,05 до 100 мг/дм<sup>3</sup> включительно. Сущность метода заключается в разделении компонентов вследствие различий в их электрофоретической подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в электролите под действием электрического поля, с

последующей регистрацией разницы оптического поглощения электролитом и компонентом в ультрафиолетовой области спектра и вычислением массовой концентрации бромид-ионов.

Определение галогенид-ионов методом вольтамперометрии вызывает интерес исследователей, так как вольтамперометрия, а в частности инверсионная вольтамерометрия является достаточно высокочувствительным и экспрессным методом, основанным на реакциях, проходящих на электроде или в приэлектродном пространстве.

Ранее ученые проводили анализ питьевой воды методом инверсионной вольтамперометрии, но аттестованных методик на сегодняшний день нет в нашей стране.

Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии основывается на двух основных стадиях:

1. Предварительное электронакопление элементов из анализируемого раствора на поверхности рабочего электрода путем поляризации рабочего электрода;
2. Регистрация тока растворения концентрата элемента с поверхности рабочего электрода при линейном изменении поляризующего напряжения.

Аналитическим сигналом является максимальное значение тока растворения концентрата элемента. Концентрация элемента автоматически рассчитывается методом стандартных добавок аттестованной смеси определяемого элемента [6].

Анализатор содержит три канала, предназначенных для измерений вольтамперометрическим методом и соответствующих трем электрохимическим ячейкам, что позволяет получать три результата анализа одновременно.

### **Экспериментальная часть**

При реализации методики на основе метода капиллярного электрофореза использовались следующие средства измерения и стандартные образцы: система капиллярного электрофореза «Капель-105», оснащенная кварцевым капилляром общей длиной от 60 до 70 см и внутренним диаметром от 50 до 75 мкм, спектрофотометрическим детектором, позволяющим проводить измерения при длинах волн от 190 до 380 нм, и компьютером с программным обеспечением для регистрации и обработки электрофореграмм.

Условия и параметры, которые были подобраны опытным путем, представлены в таблице 1.

Условия и параметры при определении бромид-иона методом капиллярного электрофореза

Параметр	Значение
Определяемый компонент	Бромид-ион
Температура, °С	20
Длина волны, нм	254
Ввод пробы	30 мбар, 10 с
Напряжение, кВ	Минус 17
Время, мин	5
Буферный раствор	25 ммоль/дм <sup>3</sup> сульфата натрия и 2 ммоль/дм <sup>3</sup> ЦТА-ОН (цетилтриметиламмония гидроксида)

После подбора оптимальных условий провели градуировку по трем точкам: массовая концентрация бромид-ионов 0,4, 2,0 и 10,0 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1).

Для проведения анализа методом инверсионной вольтамперометрии использовалось следующее оборудование, стандарты и реактивы:

1. Анализатор вольтамперометрический TA-Lab с тремя электрохимическими ячейками и встроенными УФ-лампами в комплекте с IBM-совместимым компьютером;
2. Индикаторный электрод – ртутно-плёночный;
3. Электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные;
4. Стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью 20-25 см<sup>3</sup>;
5. ГСО бромид-ионов 1 мг/см<sup>3</sup>; в качестве фонового электролита была выбрана концентрированная муравьиная кислота.

Изменение длительности электрохимического процесса восстановления ртути на поверхности электрода позволяет получить зависимость величины аналитического сигнала от толщины пленки. Расчетным путем установлено, что время электролиза 120, 240 и 480 с позволяет получить толщину пленки ртути в момент завершения электролиза 2,7; 5,5 и 10,9 нм. В процессе проведения измерений ртуть с поверхности электрода подвергается частичному электрохимическому растворению в анализируемом растворе и в серебряной подложке. Так, на электроде с пленкой ртути 2,7 нм через несколько измерений визуально ртуть становится незаметна. Поэтому в процессе анализа не допускается растворения пленки ртути с поверхности электрода. Для этого были подобраны соответствующие условия анализа.

Аналитический сигнал бромид-ионов регистрировали методом катодной инверсионной вольтамперометрии на фоне муравьиной

кислоты. Растворенный кислород, мешающий определению бромид-ионов, устраняли фотохимическим способом при облучении анализируемого раствора двумя ультрафиолетовыми лампами с длиной волны менее 253 нм, встроенными в анализатор TA-Lab.

Регистрацию вольтамперограмм проводили при условиях приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Условия и параметры проведения анализа методом катодной инверсионной вольтамперометрии

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние использованных устройств	
			УФ-лампа	Вибрация
Подготовка	нет	60	Вкл.	Вкл.
Растворение	0,150	10	Вкл.	Вкл.
Накопление	0,250	30	Вкл.	Вкл.
Успокоение	0,150	2	Выкл.	Выкл.
Постоянно-токовая развертка потенциала: от 0,150 до -0,400 В со скоростью 100 мВ/с				

Аналитический сигнал бромидов фиксировали на вольтамперограммах в виде пика в области потенциалов минус (0,2 ± 0,15) В. Все потенциалы задавали и измеряли относительно ХСЭ с раствором хлорида калия концентрации 1 М.

За величину аналитического сигнала принимали высоту пика, который рассчитывался с помощью программного обеспечения. Для получения достоверных результатов регистрировали от 3 до 5 вольтамперограмм, при этом не менее двух из полученных вольтамперограмм были удовлетворительными в условиях сходимости.

Содержание бромид-ионов в пробах минеральных вод определяли методом добавок. Добавку вносили из аттестованных смесей бромид-ионов концентрации 0,10; 1,0 и 10 мг/дм<sup>3</sup> и рассчитанной погрешностью их приготовления 0,0020; 0,014; 0,14 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Перед исследованием промывали электрохимические ячейки и электроды деионизированной водой. В процессе анализа методом ИВА использовали только воду особой чистоты. На первом этапе анализа измеряли аналитический сигнал на фоне муравьиной кислоты, затем в эту же ячейку добавляли пробу и регистрировали аналитический сигнал при условиях приведенных выше в таблице. Затем в эту же ячейку добавляли соответствующую добавку аттестованной смеси.

### Обсуждение результатов

В ходе построения графика наблюдалась миграция (сдвиг) пика бромид-иона, время выхода пика бромид-иона на 3,6 минуте (рис. 1). Вероятно, это связано с качеством деионизированной воды. При работе с данным методом необходимо использовать воду особой чистоты, с ее удельной электропроводности не более 0,1 мкСм/см.

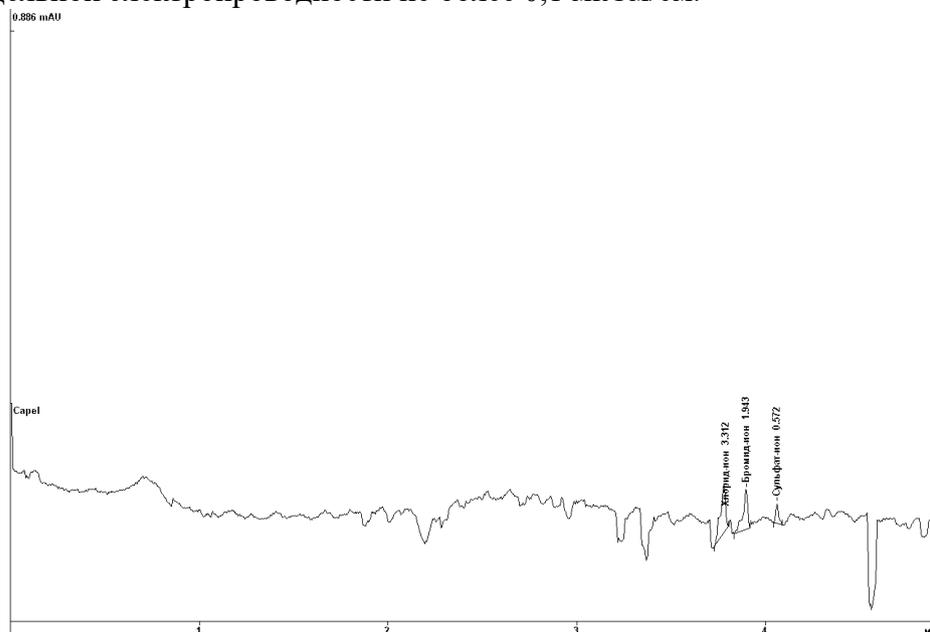


Рис. 1. Электрофореграмма градуировочного раствора бромид-иона с массовой концентрацией 2,0 мг/л

Далее проводилось исследование минеральных питьевых вод. Для того, чтобы провести измерение необходимо было опытным путем подобрать разбавление для каждой пробы воды, так как без разбавления происходило наложение на пик Br<sup>-</sup> пика гидрокарбонатов и хлоридов. Наложение пиков связано с большим содержанием мешающих компонентов в пробе (хлориды, гидрокарбонаты). В зависимости от содержания в минеральной воде Cl<sup>-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> подбиралось разведение проб, при котором чётко выходил пик Br<sup>-</sup> с последующим его интегрированием.

Минеральную воду «Ессентуки-4» вначале исследовали без разбавления, затем с разбавлением в 10, 25 и 50 раз. В процессе анализа мы установили коэффициент разбавления пробы, при котором четко выходил пик бромид-иона без наложения на него других мешающих ионов. Коэффициент разбавления пробы составил 50 (рис. 2).

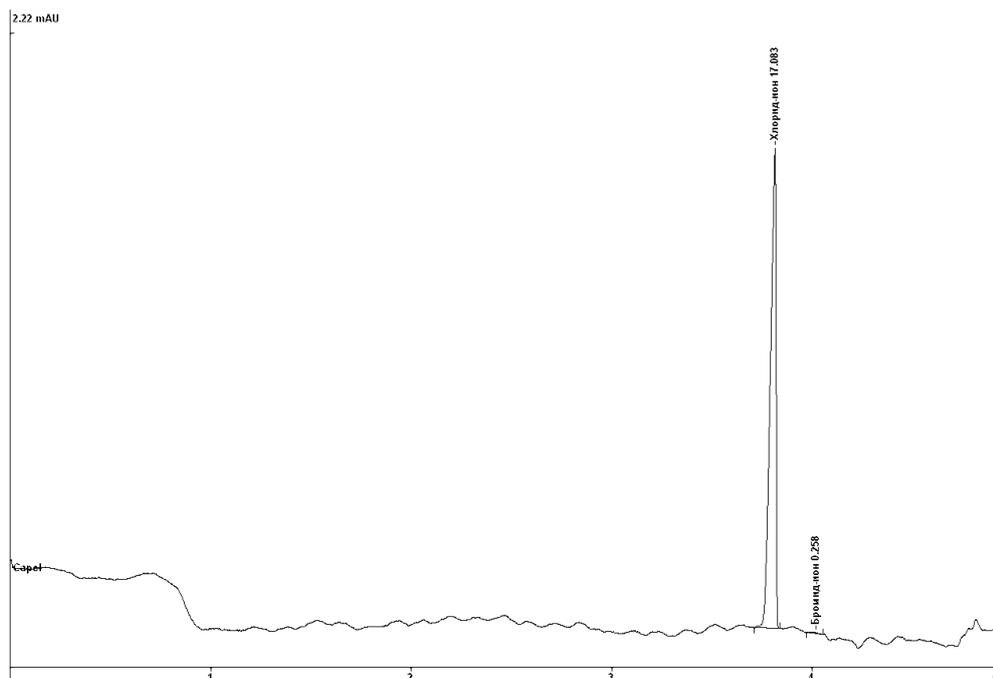


Рис. 2. Электрофореграмма минеральной воды Эссентуки-4

Для минеральной воды «Нарзан» также подбирался коэффициент разведения, как и для минеральной воды «Эссентуки-4». Оптимальным оказался коэффициент разведения 25. Идентификацию пика Br<sup>-</sup> подтвердили методом добавок. Вводя в разбавленную пробу 5.0 мг/л бромидов.

При анализе минеральной воды «Новотерская» без разбавления на электрофореграмме видно, что хлориды и гидрокарбонаты достаточно сильно перекрывают пик бромидов. Оптимальный коэффициент разведения пробы составил 50.

В результате исследования концентрация бромид-ионов в минеральных водах находилась в диапазоне от 12,9-54,4 мг/л. Для сравнения полученных результатов методом капиллярного электрофореза проведен анализ тех же образцов минеральных вод методом инверсионной вольтамперометрии.

Аналитический сигнал, полученный методом катодной инверсионной вольтамперометрии, бромид-ионов при их концентрации в растворе 0,010 мг/дм<sup>3</sup> удалось получить только при катодной развертке потенциала после предварительного накопления бромид-ионов (30 с или 60 с) при положительном потенциале. Для регистрации вольтамперограмм применяли постоянноточковую, дифференциальную импульсную, квадратно-волновую и ступенчатую развертку потенциала со скоростью 100 мВ/с. Наиболее высокий и воспроизводимый пик,

удобный для выделения, был получен при постоянноточковой развертке потенциала со скоростью 100 мВ/с.

Для получения воспроизводимого пика бромид-ионов кроме этапа «Накопление» перед регистрацией вольтамперограммы выполняли подготовительные этапы: «Подготовка», «Растворение», и «Успокоение». Для каждого из этапов были выбраны потенциал и время, позволяющие получать наиболее высокий и воспроизводимый аналитический сигнал бромид-ионов.

На этапе «Подготовка» происходит фотохимическая деструкция растворенного кислорода без последующей реакции окисления бромидов озоном. Окисление бромидов не происходит за счет особого устройства вольтамперометрического анализатора. Поэтому этап «Подготовка» проводили без подачи потенциала на индикаторный электрод. Установлено, что после УФ-облучения анализируемого раствора вид вольтамперограмм стабилизируется, пик бромидов хорошо воспроизводится.

Далее подбирали оптимальный коэффициент разбавления и количество аликвоты для каждой пробы минеральной воды а, также подбирали время накопления 30 с или 60 с в зависимости от концентрации бромид-ионов в пробе. В результате исследования тех же проб концентрация бромидов находилась в диапазоне от 11,6-51,2 мг/л (рис. 3).

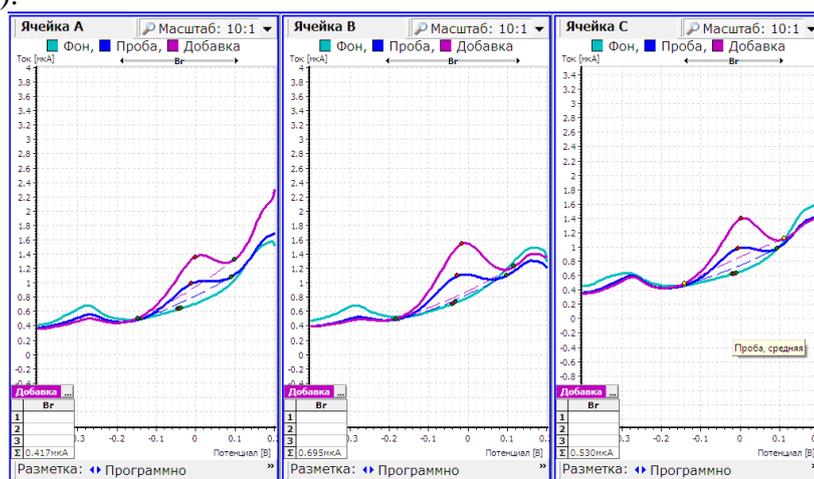


Рис. 3. Диаграммы ИВА для стандарта 0,04 мг/л бромид-иона

Для пробы минеральной воды «Ессентуки 4» оптимальный коэффициент разбавления 50, количество вводимой аликвоты 1 мл, время накопления 60 секунд.

При анализе пробы минеральной воды «Новотерская» оптимально подобранный коэффициент разбавления также составил 50, вводимый объем аликвоты 1 мл, время накопления 30 секунд.

Для анализа пробы минеральной воды «Нарзан» подобран коэффициент разбавления 50, время накопление 60 секунд, а аликвота 1 мл (рис. 5, 6).

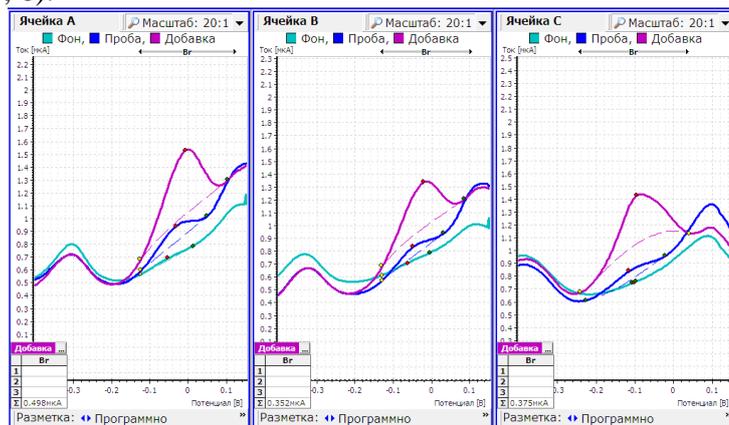


Рис. 4. Диаграммы ИВА для минеральной воды Нарзан с разбавлением в 50 раз

В результате проведенных анализов было надежно установлено содержание бромид-ионов (табл. 3).

Таблица 3.

Результаты определения бромид-ионов методом КЭФ и методом ИВА

Наименование образца	Содержание бромидов в минеральной воде методом КЭФ, мг/л	Содержание бромидов в минеральной воде методом ИВА, мг/л
Эссенгуки 4	12,9	11,6
Новотерская	54,4	51,2
Нарзан	26,3	25,0

В процессе работы с любыми аналитическими методами, и прежде всего электрохимическими, такими являются метод капиллярного электрофореза и метод инверсионной вольтамперометрии требуется вода особой чистоты с удельной электропроводностью не более 0,1 мкСм/см. Такую воду можно получить в лаборатории с помощью установки, например «ВОДОЛЕЙ-М», Surtorius и т.д. Для выполнения анализа методом капиллярного электрофореза требуется достаточно дорогостоящее оборудование (прибор Капель) и реактивы, которые входят в состав буферного раствора. И кроме того необходимо дополнительное время для подбора оптимального коэффициента разведения минеральных вод, так как мешающее воздействие для анализа дает большое содержание хлоридов и гидрокарбонатов в пробе минеральных вод.

Для определения бромид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии используется менее дорогостоящее оборудование и реактивы, затрачивается меньше времени на проведение анализа при

правильно подобранных условиях. При одном исследовании сразу мы получаем три параллельных измерения. Чем ниже минерализация пробы, тогда возможно проводить измерение пробы без разбавления, сократив время. Но, следует обратить внимание, что при вольтамперометрическом анализе требуется особая подготовка рабочих электродов и условия проведения анализа.

### **Выводы**

1. Были получены сопоставимые, надежные и воспроизводимые результаты анализа на бромид-ионы (приведено в табл. 3) для 3-х проб минеральных вод.

2. Установлено, что общим характерным мешающим воздействием на два метода являются хлорид-ионы, которые мешают при определении концентрации бромидов при анализе минеральных вод.

3. Были подобраны условия для проведения анализа минеральных вод с высокой минерализацией на содержание бромид-ионов методом ИВА.

### **Список литературы**

1. Малышева А.Г., Абрамов Е.Г., Растянкин Е.Г. // Вестн. РАМН. 2006. №4. С. 27-31.
2. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. // Гиг. и сан. 2004. №5. С. 27-29.
3. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. // Гиг. и сан. 2005. №2. С. 10-13.
4. Малышева А.Г., Абрамов Е.Г., Беззубов А.А. Проблемы контроля бромсодержащих веществ в питьевой воде. // Гиг. и сан. 2009. №3. С. 33-37.
5. ГОСТ 34744-2021 Вода питьевая. Определение бромид- и йодид-ионов методом капиллярного электрофореза. // Межгосударственный стандарт. РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг» (ООО «Люмэкс-маркетинг»).
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.Л. Физическая химия. // Д.Л. Семченко, А.Г. Стромберг: Учеб. для хим. спец. Вузов / Под ред. А.Г.Стромберга. 3-е изд., испр. и доп. М.: Высш.шк., 1999. 527 с.

#### *Об авторах:*

СВИДЕРСКАЯ Ольга Валерьевна – магистр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: ovsviderskaya@edu.tversu.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru

СКОБИН Михаил Игоревич – ассистент кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: [Skobin.MI@tversu.ru](mailto:Skobin.MI@tversu.ru)

КЕКИНА Елена Геннадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры гигиены ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава РФ (123995, г. Москва, ул. Баррикадная, д. 2/1); e-mail: [lentaegk@yandex.ru](mailto:lentaegk@yandex.ru)

## **QUANTITATIVE DETERMINATION OF BROMIDE IONS IN DRINKING WATER**

**O.V. Sviderskaya<sup>1</sup>, M.A. Feofanova<sup>1</sup>, M.I. Skobin<sup>1</sup>, H.G. Kekina<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Tver State University, Tver*

*<sup>2</sup>Russian Medical Academy of Continuous Professional Education, Moscow*

In this work, studies on the content of bromide ions in mineral drinking waters were conducted: Narzan, Novoterskaya and Essentuki-4. The tests were carried out using two methods: CEF (capillary electrophoresis method) and ELISA (inversion voltammetry method). In addition, two methods of analysis were compared and their advantages and disadvantages were identified. In the process of work, optimal conditions for the determination of bromide ions by the inversion voltammetry were selected.

**Keywords:** *bromides, drinking water, inversion voltammetry, capillary electrophoresis*

Дата поступления в редакцию: 2.05.2023.

Дата принятия в печать: 26.05.2023.