

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

ЧЕРНОВА С. П., ЛОХАНИНА С. Ю., ТРУБАЧЕВА Л. В.

Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Известно, что бор относится к высокоопасным микроэлементам и постоянное попадание его в организм человека отрицательно сказывается на работе желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы. Природные воды Удмуртской Республики могут содержать бор в количестве пяти предельно допустимых концентраций. В работе бор определяли фотометрическим методом с помощью азометина-АШ и флуориметрическим, основанным на взаимодействии борат-ионов с динатриевой солью хромотроповой кислоты. На модельных растворах изучено влияние ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} на определение бора фотометрическим методом и ионов Cu^{2+} , F^- и PO_4^{3-} - ионов – флуориметрическим. Созданы три образца для контроля, являющихся имитаторами состава природной воды. Дана сравнительная характеристика применения фотометрического и флуориметрического методов для определения бора в природных водах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бор, природные воды, фотометрический метод, флуориметрический метод, образец для контроля.

ВВЕДЕНИЕ

Качество воды, в том числе природной, определяется совокупностью содержащихся в ней растворенных неорганических и органических веществ, растворенных газов, коллоидных частиц и живых организмов. Состав природных вод формируется в результате их взаимодействия с горными породами, почвой, атмосферой, протекания физико-химических и химических процессов: протолитических, окислительно-восстановительных, комплексообразования, выщелачивания, карбонизации, ионного обмена и т.п.

В пресных природных водах содержание основных макроэлементов составляет 90 – 95 % от общего солесодержания (ионы щелочных металлов – Na^+ , K^+ , щелочноземельных – Ca^{2+} , Mg^{2+} ; хлорид-, сульфат- и гидрокарбонат-анионы) [1].

Элементы, содержание которых в воде составляет менее 1 мг/дм^3 , относятся к группе микроэлементов. Это молекулярные и ионные формы органических веществ, ионов металлов (Fe, Al, Sr, Ba, Zn, Mn, Cu) и неметаллов (N, P, Si, F, B) [2]. Многие микроэлементы являются токсикантами, а их соединения – суперэкоксикантами. К одним из них относятся и соединения бора.

По данным [3] бор принадлежит ко второму классу опасности (высокоопасный).

Источником поступления бора в природные воды являются бороносные осадочно-метаморфические породы (борацит, бура, калиборит, углексит, калманит, амарит). Возможно поступление бора и со сточными водами промышленных предприятий. Среднесуточная доза потребления бора для человека составляет $1 - 2 \text{ мг}$ [4], предельно допустимая концентрация (ПДК) бора в воде – 0.5 мг/дм^3 [5]. Наличие бора характерно для воды артезианских скважин, глубоких водоносных горизонтов.

Известно [6], что природные воды Удмуртской Республики могут содержать бор до 5 ПДК. Регулярное попадание в организм бора негативно влияет на углеводный обмен, на работу желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистую систему [7].

В настоящее время в лабораториях водоканалов России, Роспотребнадзора, независимых частных лабораториях распространены фотометрический и флуориметрический методы определения многих компонентов природных вод, в том числе и бора. Это связано с тем, что фотометрический метод анализа характеризуется сравнительной простотой оборудования, высокой чувствительностью и возможностью определения не только неорганических, но и большого количества органических веществ. Кроме того, фотометрический метод анализа может применяться в широком диапазоне концентраций.

В свою очередь флуориметрический метод, используемый для анализа разнообразных водных объектов, обладает высокой чувствительностью и селективностью.

Данные характеристики метода сочетаются с возможностью реализации их на относительно недорогом и компактном оборудовании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

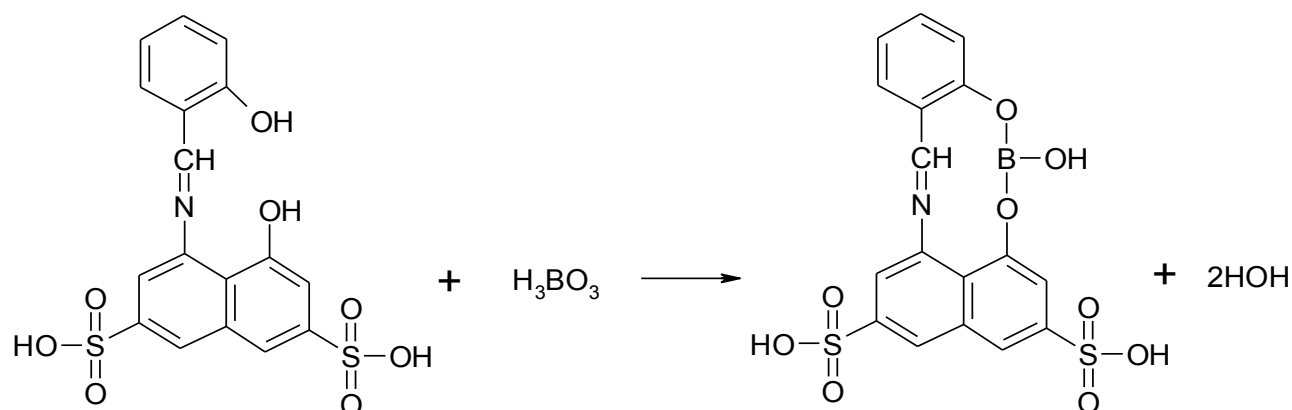
Фотометрический метод

Поскольку бор не обладает собственным хромофорным действием, для его фотометрического определения используют окрашенные реагенты. Неорганические реагенты применяют редко из-за их малой чувствительности и избирательности, тогда как органические соединения используются чрезвычайно широко во многих спектрофотометрических методиках определения бора. Наибольшее применение нашли α -окси- и α -аминоантрахиноны и их производные [8 – 11].

Высококочувствительные «цветные» реакции протекают с реагентами, в которых гидроксигруппа или аминогруппа находятся в положении 1, 4, 5 или 8. Они образуют с бором внутрикомплексные соединения, в которых бор связывается с кислородом гидроксила и с кислородом карбонильной группы. Такими реагентами являются азометины (N-замещенные имины с общей формулой $R^1R^2C = NR^3$) [12].

Определение содержания бора в воде фотометрическим методом проводилось нами согласно нормативному документу РД 52.24.319 – 2011 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации бора в водах фотометрическим методом с азометином – Аш» [13]. Диапазон действия методики 0.1 – 1.0 мг/дм³ в пересчете на бор. Измерения выполнялись на спектрофотометре UNICO 1200/1201 при длине волны 400 – 420 нм.

Реакцию образования комплексного соединения бора с азометином – Аш, можно представить следующим образом [14, стр. 73-76]:



В [13] указано, что мешающее влияние на определение бора фотометрическим методом оказывают жесткость (более 10 °Ж), ионы металлов, имеющих собственную окраску, высокая цветность.

Методика предусматривает определение массовой концентрации бора с использованием метода градуировочного графика. Для построения градуировочной зависимости и определения содержания бора использовались рабочие стандартные растворы борной кислоты. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводили не реже одного раза в квартал. Средствами контроля являлись свежеприготовленные образцы для градуировки. Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого образца для градуировки выполняется условие $|x - C| \leq 1.96 \cdot \sigma_{R_x}$, где x – результат контрольного измерения массовой концентрации бора в образце для градуировки; C – аттестованное значение массовой концентрации бора; σ_{R_x} – среднее квадратичное отклонение (СКО) внутрилабораторной прецизионности. Также проводился оперативный контроль погрешности результатов измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы [15].

Флуориметрический метод

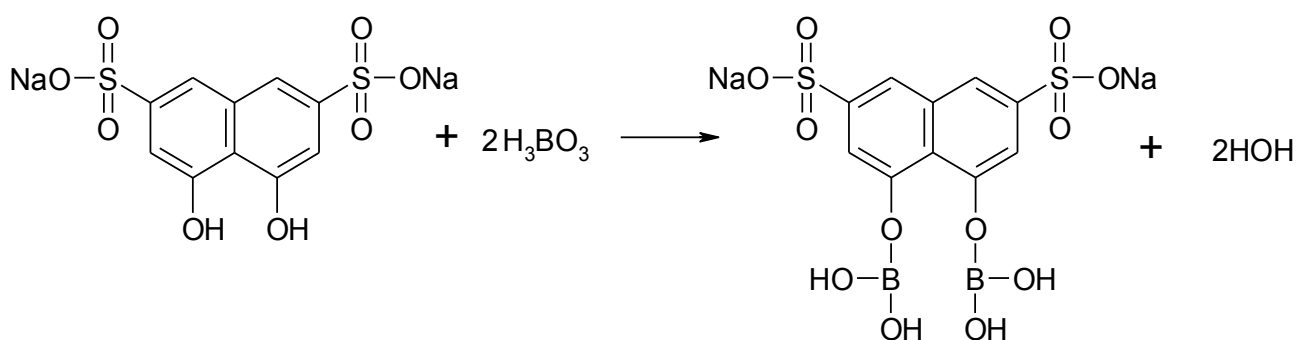
Флуоресценция является характеристическим свойством вещества, ее интенсивность зависит от природы и интенсивности возбуждающего излучения [16]. Некоторые органические реагенты образуют с бором при соответствующих условиях комплексные соединения, растворы которых при освещении их ультрафиолетовым светом, сильно флуоресцируют. К таким реагентам относятся бензоин, резацетофенон, ализариновый красный S, морин, флуоресцеин, хромотроповая кислота и др. [8, 17]. Интенсивность флуоресценции зависит от температуры, pH и находится под значительным влиянием процессов транспорта энергии и примесей, особенно неорганических ионов. Она может также зависеть от типа заместителя. Так электронодонорные заместители в молекуле реагента повышают интенсивность флуоресценции, а электроноакцепторные – понижают [18].

Достоинством флуориметрического метода является относительно высокая селективность и чувствительность определения, которая выше фотометрического, поскольку излучение вещества (молекул) определяют непосредственно.

Определение содержания бора в водных растворах проводили согласно нормативному документу ГОСТ 31949-2012 «Вода питьевая. Метод определения содержания бора» [19]. Диапазон действия методики от 0.05 до 5 мг/дм³ в пересчете на бор. Исследования выполнялись на флуориметре ЭКО-02.

Методика измерений [19] основана на взаимодействии борат-ионов с динатриевой солью хромотроповой кислоты с образованием флуоресцирующего комплекса, с последующим измерением интенсивности его флуоресценции.

Образование комплекса борат-ионов с анионом хромотроповой кислоты может быть представлено следующей схемой:



Присутствие ионов аммония, щелочных, щелочноземельных элементов, магния, меди, железа, фосфат- и фторид-ионов может оказывать мешающее влияние на определение бора.

Используемая методика предполагает проведение градуировки анализатора. При выборе светофильтров учитывали следующие условия:

- спектр пропускания первичного светофильтра должен максимально совпадать со спектром возбуждения анализируемого вещества;
- спектр пропускания вторичного светофильтра должен максимально совпадать со спектром флуоресценции анализируемого вещества;
- спектры пропускания первичных и вторичных светофильтров не должны перекрываться друг другом.

Градуировка анализатора осуществлялась измерением интенсивности флуоресценции контрольного раствора и холостой пробы.

Контроль погрешности измерений выполнен с использованием метода добавок.

При сравнении метрологических характеристик методик [13, 19] можно отметить, что нижняя граница диапазона действия флуориметрической методики (0.05 мг/дм^3) в два раза ниже, указанной в РД 52.24.389-2011 [13].

Для сравнения точности приведем значения погрешности (расширенной неопределенности) получаемых результатов (табл. 1).

Таблица 1

Значение погрешности (расширенной неопределенности) результатов измерений концентрации бора в соответствии с аттестованными методиками

Диапазон	РД 52.24.389-2011 [13]		ГОСТ 31949-2012 [19]
	абс. ед.	%, отн.	%, отн.
0.05 – 0.10	–	–	30
0.10 – 0.25	0.05	50 – 20	
0.25 – 1.00	0.08	32 – 8	20
1.0 – 5.0	–	–	

Образцы для контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора в природных и питьевых водах (ОК)

Образцы представляют собой дисперсные смеси неорганических солей, с различным содержанием бора. ОК измельчали с помощью мельницы лабораторной ИКА Tube Mill control до мелкодисперсного состояния. Степень измельчения пробы имеет большое значение для полноты ее вскрытия. Масса каждого образца составляла 400 – 500 г.

После измельчения пробы ее сокращали методом квартования [20]. Полученную в результате операции сокращения аналитическую пробу хранили в эксикаторе. Раствор ОК готовили растворением средней навески массой 1 г в 1 дм^3 дистиллированной воды.

Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных исследований изучено влияние ионов, обуславливающих жесткость воды (Ca^{2+} , Mg^{2+}), и ионов железа (III) на определение бора фотометрическим и флуориметрическим методами, ионов меди (II), фторид- и фосфат-ионов – флуориметрическим методом. Созданы модельные растворы, содержащие фиксированное количество определяемого компонента ($C_1 = 0.5 \text{ мг/дм}^3$ и $C_2 = 2.0 \text{ мг/дм}^3$) в различных соотношениях с мешающими ионами.

Исследование влияния мешающих ионов проводилось в диапазоне их концентраций от 0.5 ПДК до 5 ПДК, для ионов железа (III) – от 0.1 мг/дм³ до 15 мг/дм³.

Установлено, что ионы Fe³⁺ оказывают различное влияние на результаты определения бора по методикам РД 52.24.389-2011 и ГОСТ 31949-2012. При реализации фотометрического метода мешающие ионы взаимодействуют с кислородом гидроксильной группы азометина-Аш [3], вытесняя бор, поэтому результаты определения бора имеют заниженные значения. Результаты, полученные флуориметрическим методом, напротив завышены по сравнению с аттестованным значением концентрации бора модельных растворов. Это можно объяснить тем, что анион хромотроповой кислоты при взаимодействии с катионами Fe³⁺ образует соединение, способное флуоресцировать. Влияние ионов меди (II) и фосфат-ионов аналогично влиянию ионов железа (III).

Фторид-ионы, как и фосфаты, приводят к завышению результатов определения бора, так как бор связывается во фторидный комплекс, а свободный ион хромотроповой кислоты дает в растворе собственную флуоресценцию.

Полученные результаты определения концентраций бора и фотометрическим, и флуориметрическим методом не выходят за пределы погрешностей, установленных в соответствующих методиках измерений (РД 52.24.389-2011 [8] и ГОСТ 31949-2012 [19]).

При контроле за загрязнением природных вод при их экологическом мониторинге используются результаты количественного химического анализа. Поэтому требования к надежности и достоверности результатов достаточно велики. В связи с этим помощь в оценке точности результатов измерений могут оказать образцы для контроля.

На основании полученных результатов, в ходе выполнения работы создано три образца для контроля, являющихся имитаторами состава воды природной. Аттестованные значения содержания бора и другие метрологические характеристики образцов для контроля определяли согласно требованиям РД 50.2.058 [21]. Основными источниками неопределенности аттестованного значения образца являются: неоднородность, нестабильность, способ установления аттестованного значения.

Для оценивания однородности образца нами проанализировано число проб $N = 25$ при фиксированном числе измерений $J = 4$. В каждой из проб с помощью выбранных методик [13, 19] измерено значение аттестуемой характеристики содержания бора. Результаты оценены на грубые промахи с использованием критерия Манделя [22, 23].

Далее обработка результатов выполнялась в следующем порядке.

Вычисляли среднеарифметические значения \bar{x} всех NJ результатов

$$\bar{x} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J x_{nj} / (NJ), \quad (1)$$

где x_{nj} – j результат измерения в n -й пробе, и N средних результатов x_{nj} для каждой пробы

$$\bar{x}_n = \sum_{j=1}^J x_{nj} / J. \quad (2)$$

Рассчитывали сумму квадратов отклонений SS_e результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (x_{nj} - \bar{x}_n)^2 \quad (3)$$

и сумму квадратов отклонений SS_H средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_H = j \sum_{n=1}^N (\bar{x}_n - \bar{x})^2. \quad (4)$$

Вычисляли средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS_e} = SS_e / [N(J-1)] \quad (5)$$

и между пробами

$$\overline{SS_H} = SS_H / (N-1). \quad (6)$$

Стандартную неопределенность от неоднородности материала ОК оценивали по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{SS_H - \overline{SS_e}}{J} \cdot \frac{M_0}{M}}, \quad (7)$$

В табл. 2 представлены результаты определения характеристики неопределенности от неоднородности.

Таблица 2

Значения характеристики неопределенности от неоднородности образцов для контроля

№ ОК	Флуориметрический метод		Фотометрический метод	
	u_h , мг/дм ³	$U_{дон}$, мг/дм ³	u_h , мг/дм ³	$U_{дон}$, мг/дм ³
1	0.01	0.25	0.04	0.25
2	0.07	0.25	0.06	0.25
3	0.08	0.50	0.12	0.50

Полученные образцы являются однородными, т.к. выполняется условие $2u_h \leq U_{дон}$.

Для установления аттестованного значения ОК выбран вариант с использованием аттестованных методик измерения содержания бора в воде. Результаты, полученные в условиях промежуточной прецизионности, обрабатывали следующим образом.

Вычисляли:

– оценку стандартного отклонения повторяемости S_r

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{j=1}^p S_{rj}^2}, \quad (8)$$

где p – число уровней промежуточной прецизионности, S_{rj} – оценка стандартного отклонения повторяемости для каждого уровня.

– стандартное отклонение промежуточной прецизионности

$$S_{I(0)} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (y_1 - \bar{y})^2 - \frac{S_r^2}{n}}, \quad (9)$$

Сравнивали оценку стандартного отклонения повторяемости S_r со стандартным отклонением повторяемости σ_r по критерию хи-квадрат

$$\left(\frac{S_r}{\sigma_r} \right)^2 \leq \frac{\chi_{0,95}^2(\nu)}{\nu}, \quad (10)$$

где число степеней свободы $\nu = p(n-1)$, $\chi_{0,95}^2(\nu)$ – квантиль χ^2 -распределения с ν степенями свободы.

При выполнении неравенства повторяемость результатов для всех уровней промежуточной прецизионности удовлетворительная.

Если выполняется неравенство

$$\frac{S_{I(0)}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_{J(0)} - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}, \quad (11)$$

то стандартное отклонение $S_{I(0)}$ является приемлемым и результаты на всех уровнях можно использовать для оценивания аттестованного значения ОК и стандартной неопределенности от способа характеристики.

За аттестованное значение ОК (\hat{A} – значение аттестуемой характеристики ОК, установленное при его аттестации и приводимое в паспорте и других документах на ОК) принимают среднее арифметическое всех результатов измерений аттестуемой характеристики.

Стандартную неопределенность от способа установления аттестованного значения оценивали по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sigma_\theta^2 + \frac{S_{I(0)}^2}{p} + \frac{S_r^2}{p^2 n}}. \quad (12)$$

Для оценки неопределенности от нестабильности результаты набраны в течение 6 месяцев. Их обрабатывали с помощью метода размахов [24] и определяли стандартное отклонение S_a коэффициента a

$$S_a = \sqrt{\frac{S_D^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2}{n}}, \quad (13)$$

где S_D – стандартное отклонение разностей результатов.

Стандартную неопределенность от нестабильности в момент времени t оценивали по формуле $u_{stab} = s_a \cdot t$, число степеней свободы $\nu = n - 1$. Статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено.

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения оценивали по ее составляющим

$$u_c(\hat{A}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}. \quad (14)$$

Расширенную неопределенность аттестованного значения вычисляли по формуле

$$U_p(\hat{A}) = t_p(\nu_{c,eff}) u_c(\hat{A}), \quad (15)$$

где $t_p(\nu_{c,eff})$ – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы $\nu_{c,eff}$ при доверительной вероятности P .

Установленные значения приведены в табл. 3.

На рисунке (см. ниже) представлены значения метрологических характеристик, установленные фотометрическим и флуоресцентным методом, которые использовали для сравнения вкладов в характеристику расширенной неопределенности отдельных составляющих.

Химический состав образцов для контроля

Номер образца	Массовая концентрация В (по процедуре приготовления), мг/дм ³	Неорганические ионы	$\hat{A} \pm U_p(\hat{A})$, мг/дм ³	
			флуориметрический метод	фотометрический метод
1	0.50	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	0.54 ± 0.03	0.50 ± 0.19
2	1.00	Na ⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	0.96 ± 0.36	1.00 ± 0.32
3	2.00	Na ⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	1.98 ± 0.45	1.98 ± 0.64

При сравнении расчетных значений концентраций бора в созданных ОК, можно заключить, что в третьем образце для контроля ($0.185 \cdot 10^{-3}$ моль/л) точность флуориметрических определений должна быть наивысшей. Поскольку по данным [16] зависимость интенсивности излучения от концентрации вещества проходит через максимум: для низких значений от 0 до 10^{-3} моль/дм³ наблюдается линейная зависимость, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к тушению флуоресценции. Что касается состава матриц образцов, то матрица первого образца помимо сульфат-, нитрат-ионов, ионов натрия содержит катионы жесткости, а второго и третьего – хлорид-ионы.

Анализ приведенных диаграмм (рисунок) показывает, что метрологические характеристики образца с наименьшей концентрацией бора, установленные с помощью флуориметрического метода, имеют гораздо меньшие значения по сравнению с фотометрическим методом. Это обусловлено, как уже отмечалось ранее, относительно высокой селективностью метода.

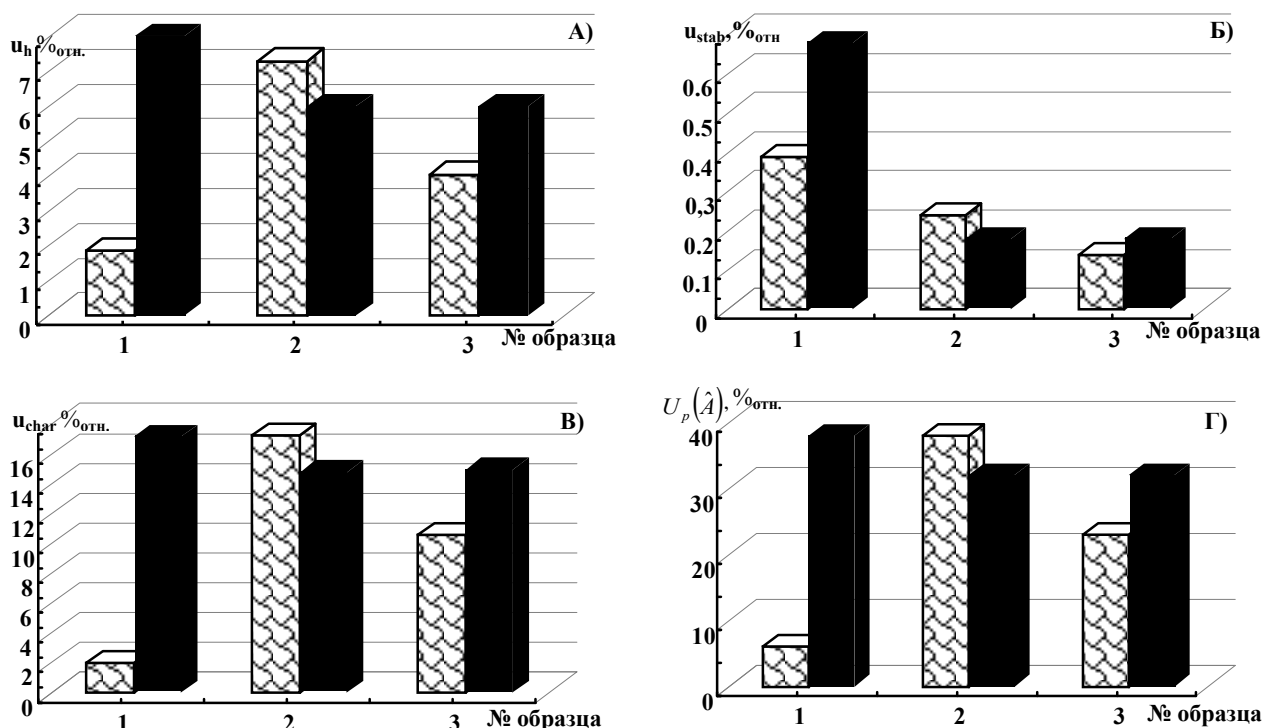


Рисунок. Метрологические характеристики ОК (в относительных %), установленные: – флуориметрическим методом, – фотометрическим методом; А) – неопределенность от неоднородности материала образца; Б) – неопределенность от нестабильности; В) – неопределенность от способа характеристики; Г) – расширенная стандартная неопределенность аттестованного значения

Для второго образца с концентрацией аттестуемого компонента 1 мг/дм^3 , отмечено, что метрологические характеристики, установленные в ходе реализации флуоресцентного метода, превышают аналогичные значения, полученные фотометрическим методом. Вероятно, это обусловлено влиянием матрицы (табл. 3). Согласно [17] галогены способны уменьшать интенсивность флуоресценции. Поэтому аттестованное значение концентрации бора в многокомпонентном образце для контроля, установленное с помощью флуориметрического метода анализа, занижено относительно значения, полученного в ходе фотометрического определения, а метрологические характеристики – завышены.

Сравнивая между собой метрологические характеристики третьего образца, установленные разными методами, можно сделать вывод, что аттестованные значения имеют одинаковые величины, а составляющие неопределенности – меньше для флуориметрических измерений.

Известно [16], что интенсивность флуоресценции увеличивается в интервале концентраций от 0 до 10^{-3} моль/дм³ (содержание бора в третьем образце $0.185 \cdot 10^{-3}$ моль/л), тогда как дальнейшее возрастание концентрации приводит к ее тушению.

Данный факт становится превалирующим для третьего образца, что и приводит к более высокой точности флуориметрического определения бора по сравнению с фотометрическим методом.

ВЫВОДЫ

При применении различных методов определения массовой концентрации бора для целей экологического мониторинга природных вод необходимо учитывать содержание бора, макро- и микроэлементный состав воды.

Для определения содержания бора при концентрациях ниже 1.00 мг/дм^3 предпочтительно использовать флуориметрический метод, т.к. точность результатов в этом случае выше, чем при определении бора с помощью азотина-Аш фотометрическим методом.

В случае определения бора в интервале концентраций ($1.00 - 2.00$) мг/дм^3 флуориметрическим методом и присутствия в составе природной воды высоких концентраций хлорид-ионов следует ожидать заниженных результатов по определению бора. Это связано со способностью галогенид-ионов уменьшать интенсивность флуоресценции.

При определении бора выше 2.00 мг/дм^3 применение фотометрического и флуориметрического методов приводит к одинаковым результатам измерений.

Однако, в случае флуориметрического метода, составляющие неопределенности содержания бора имеют меньшие значения, что обусловлено тушением люминесценции при более высоких концентрациях бора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куцева Н. К., Каргашова А. В., Чамаев А. В. Нормативы качества воды: взгляд аналитика // Методы оценки соответствия. 2012. № 3. С. 4-9.
2. Ивчатов А. Л., Малов В. И. Химия воды и микробиология. М.: Инфра-М, 2010. 218 с.
3. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования. М.: Стандартинформ, 2007. 7 с.
4. Методические рекомендации МР 2.3.1.1915-04 Рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 46 с.
5. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 103 с.

6. Исаев М. А., Головков И. Г., Юрк С. А. Родниковые и артезианские воды Ижевска. Ижевск: Секреты красоты и здоровья, 2014. 112 с.
7. Дубатовка А. И. Экологическая безопасность соединений бора в целлюлозной изоляции // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2018. № 2. С. 99-109.
8. Лозинская Е. Ф. Изучение реакций комплексообразования бора с реагентами группы бериллона III в связи с их использованием в экологическом анализе: дис. канд. хим. наук. М., 2002. 119 с.
9. ГОСТ СТ РК 1016-2000 Вода. Метод определения массовой концентрации бора. Казахстан, Астана, 2001. 7 с.
10. ИСО 9390-1990 Качество воды. Определение содержания бората. Спектрофотометрический метод с применением азометина-Н. ISO TS147/SC, 1990. 8 с.
11. Лозинская Е. Ф., Дедков Ю. М. Протолитические свойства некоторых реагентов азозамещенных АШ-кислоты // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62, № 8. С. 874-880.
12. Химическая энциклопедия. Шиффовы основания. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5246.html> (дата обращения: 12.03.2020).
13. РД 52.24.389-2011 Массовая концентрация бора в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с азометином-Аш. Ростов-на Дону, 2011. 13 с.
14. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
15. РМГ 76-2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 110 с.
16. Левшин Л. В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Часть 1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
17. Инструкция НСАМ 174-Х. Химические методы. Бор. Фотометрическое определение бора по реакции с АШ-резорцином в горных породах. М.: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, 1980. 15 с.
18. Химическая энциклопедия. Хромотроповая кислота. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5098.html> (дата обращения: 20.03.2020).
19. ГОСТ 31949-2012 Вода питьевая. Метод определения содержания бора. М.: Стандартинформ, 2013. 7 с.
20. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
21. РД 50.2.058. ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.
22. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2003. 30 с.
23. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. 29 с.
24. ГОСТ Р 50.2.031-2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: Стандартинформ, 2003. 15 с.

Features of the use of spectral methods for the determination of boron in natural waters

Chernova S. P., Lokhanina S. Yu., Trubacheva L. V.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Currently, the laboratories of Rospotrebnadzor, water utilities, and independent private laboratories use photometric and fluorimetric methods to determine many components of natural water, including boron. Boron is a highly dangerous trace element and its constant ingress into the human body negatively affects the work of various organs. In this work, boron was determined using a photometric method with azomethine-ASH and a fluorimetric method based on the interaction of borate ions with the disodium salt of chromotropic acid. The influence of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Fe^{3+} -ions on the determination of boron by photometric method and Cu^{2+} , F^- , and PO_4^{3-} -ions by fluorimetric method was studied using model solutions. It was found that Fe^{3+} -ions have different effects on the results of boron determination. When using the photometric method, the results are underestimated, while the results obtained by the fluorimetric method are overestimated in comparison with the certified value of the boron concentration of model solutions. The effect of copper (II)-ions and phosphate ions is similar to that of iron (III)-ions. Fluoride- and phosphate-ions contribute to overestimating the results of boron determination, since boron binds to the fluoride complex, and the free ion of chromotropic acid gives its own fluorescence in the solution. However, the obtained results of determination of boron concentrations by both photometric and fluorimetric methods do not exceed the limits of errors established in the corresponding measurement methods. Control samples can help to evaluate the accuracy of measurement results. In this regard, three samples were created-simulators of the composition of natural water. The boron content in the

samples varied from 0.50 to 2.00 mg/dm³. In addition, the matrix of the first sample contains hardness cations, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺ -ions, and the second and third – Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ -ions. The resulting samples are homogeneous. To establish the certified value of the sample, a variant was selected using certified methods for measuring the boron content in water. Metrological characteristics of the sample with the lowest concentration of boron obtained using the fluorimetric method have lower values compared to the photometric method. For the second sample (1.00 mg/dm³ of boron), the metrological characteristics established during the implementation of the fluorimetric method exceed similar values for the photometric method, which is probably due to the influence of the matrix. The third sample is characterized by the same certified values determined by the two methods, and the uncertainty components are less for fluorimetric measurements.

KEYWORDS: boron, natural water, photometric method, fluorimetric method, sample for control.

REFERENCES

1. Kuceva N. K., Kartashova A. V., Chamaev A. V. Normativy kachestva vody: vzglyad analitika [Water Quality Standards: Analyst View]. *Metody ocenki sootvetstviya* [Methods of conformity assessment], 2012, no. 3, pp. 4-9.
2. Ivchatov A. L., Malov V. I. *Himiya vody i mikrobiologiya* [Water chemistry and microbiology]. Moscow: Infra-M Publ., 2010. 218 p.
3. *GOST 12.1.007-76 Sistema standartov bezopasnosti truda. Vrednye veshchestva. Klassifikatsiya i obshchie trebovaniya* [Occupational safety standards system. Harmful substances. Classification and general requirements]. Moscow: Standartinform Publ., 2007. 7 p.
4. *Metodicheskie rekomendatsii MR 2.3.1.1915-04 Rekomenduemye urovni potrebleniya pishchevyyh i biologicheskii aktivnykh veshchestv* [Methodical recommendations MR 2.3.1.1915-04 Recommended levels of intake of food and biologically active substances]. Moscow: Federal'nyj centr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii Publ., 2004. 46 p.
5. *SanPiN 2.1.4.1074-01 Pit'evaya voda i vodosnabzhenie naseleennykh mest. Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody centralizovannykh sistem pit'evogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva. Sanitarno-epidemiologicheskie pravila i normativy* [Drinking water and water supply to populated areas. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Sanitary and epidemiological rules and regulations]. Moscow: FCG Minzdrava Rossii Publ., 2002. 103 p.
6. Isaev M. A., Golovkov I. G., Yurk S. A. *Rodnikovye i artezijskie vody Izhevsk* [Spring and artesian waters of Izhevsk]. Izhevsk: Sekrety krasoty i zdorov'ya Publ., 2014. 112 p.
7. Dubatovka A. I. *Ekologicheskaya bezopasnost' soedinenij bora v cellyuloznoj izolyatsii* [Environmental safety of boron compounds in cellulose insulation]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya* [Journal of Belarusian State University Ecology], 2018, no. 2, pp. 99-109.
8. Lozinskaya E. F. *Izuchenie reaktsij kompleksoobrazovaniya bora s reagentami grupy berillona III v svyazi s ih ispol'zovaniem v ekologicheskom analize: dis. kand. him. nauk* [The study of the reactions of complexation of boron with reagents of the beryllon III group in connection with their use in environmental analysis: Ph.D. thesis chem. sciences]. Moscow, 2002. 119 p.
9. *GOST ST RK 1016-2000 Voda. Metod opredeleniya massovoj koncentracii bora* [Water. Method for determination of mass concentration of boron]. Kazakhstan, Astana, 2001. 7 p.
10. *ISO 9390-1990 Kachestvo vody. Opredelenie soderzhaniya borata. Spektrofotometricheskij metod s primeneniem azometina-ASH* [Water quality. Determination of borate – Spectrometric method using azomethine-H]. ISO TS147/SC, 1990. 8 p.
11. Lozinskaya E. F., Dedkov Yu. M. Protolytic properties of some reagents: H-Acid Aso derivatives. *Journal of Analytical Chemistry*, 2007, vol. 62, no. 8, pp. 788-793. <https://doi.org/10.1134/S1061934807080163>
12. *Himicheskaya enciklopediya. Shiffovy osnovaniya* [Chemical Encyclopedia. Schiff bases]. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5246.html> (accessed March 12, 2020).
13. *RD 52.24.389-2011 Massovaya koncentratsiya bora v vodah. Metodika vypolneniya izmerenij fotometricheskim metodom s azometinom-ASH* [Mass concentration of boron in waters. Measurement procedure by the photometric method with azomethine-ASH]. Rostov-on-Don, 2011. 13 p.
14. Kalinina L. S., Motorina M. A., Nikitina N. I., Hachapuridze N. A. *Analiz kondensatsionnykh polimerov* [Analysis of condensation polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1984. 296 p.
15. *RMG 76-2014. GSI. Vnutrennij kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo himicheskogo analiza* [Internal quality control of the results of quantitative chemical analysis]. Moscow: Standartinform Publ., 2014. 110 p.
16. Levshin L. V. *Opticheskie metody issledovaniya molekulyarnyykh sistem. Ch. I. Molekulyarnaya spektroskopiya* [Optical methods for the study of molecular systems. Part 1. Molecular spectroscopy]. Moscow: MGU Publ., 1994. 320 p.

17. *Instruktsiya NSAM 174-Kh. Khimicheskie metody. Bor. Fotometrcheskoe opredelenie bora po reaktsii s ASh-rezortsinom v gornykh porodakh* [NSAM instruction 174-X. Chemical methods. Bor. Photometric determination of boron by reaction with ASh-resorcinol in rocks]. Moscow: Vserossiyskiy NII mineral'nogo syr'ya, Publ. 1980. 15 p.
18. *Himicheskaya enciklopediya. Hromotropovaya kislota* [Chemical Encyclopedia. Chromotropic acid]. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5098.html> (accessed March 12, 2020).
19. *GOST 31949-2012 Voda pit'evaya. Metod opredeleniya sodержaniya bora* [Drinking water. Method for determination of boron content]. Moscow: Standartinform Publ., 2013. 7 p.
20. Karpov Yu. A., Savostin A. P. *Metody probootbora i probopodgotovki* [Sampling and sample preparation methods]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2003. 243 p.
21. RD 50.2.058. GSI. *Otsenivanie neopredelennostey attestovannykh znacheniy standartnykh obraztsov* [Estimation of uncertainties of certified values of reference materials]. Moscow: Standartinform Publ., 2008. 28 p.
22. RMG 61-2003. GSI. *Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody ocenki* [Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Evaluation Methods]. Moscow: Standartinform Publ., 2003. 30 p.
23. *GOST R ISO 5725-4-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniy. Chast' 4. Osnovnye metody opredeleniya pravil'nosti standartnogo metoda izmereniy* [Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic methods for determining the accuracy of the standard measurement method]. Moscow: Izd-vo standartov Publ., 2002. 29 p.
24. *GOST R 50.2.031-2003 GSI. Standartnye obrazcy sostava i svoystv veshchestv i materialov. Metodika ocenivaniya harakteristiki stabil'nosti* [Standard samples of the composition and properties of substances and materials. Methodology for assessing stability characteristics]. Moscow: Standartinform Publ., 2003. 15 p.

Чернова Светлана Павловна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии, УдГУ, тел. (3412)916-437, e-mail: cher_cveta@mail.ru

Лоханина Светлана Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии, УдГУ, тел. (3412)917-386, e-mail: swetlei@mail.ru

Трубачева Лариса Викторовна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой фундаментальной и прикладной химии, УдГУ, тел. (3412)916-447, e-mail: trub12@mail.ru