

раздел ХИМИЯ

УДК 543.422.3: 546.273-325

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.4.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В БУТИЛИРОВАННОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ РАЗЛИЧНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ**© Р. Г. Сироткин*, А. В. Князев, Е. В. Елипашева,
А. Е. Маслова***Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
Россия, Нижегородская обл., 603022 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.***Email: roman_sirotkin94@mail.ru*

В работе предложены методики экстракционно-фотометрического определения борной кислоты в образцах бутилированной питьевой воды. Предварительный перевод соединений бора в форму тетрафторборат-ионов осуществляли двумя способами: выдерживанием либо ультразвуковым облучением смеси. В качестве реагентов рассмотрены два красителя разных классов: метиленовый голубой и бриллиантовый зеленый, определены метрологические характеристики методик. Для исследования выбраны шесть образцов лечебной и лечебно-столовой минеральной воды различных марок («Бжни», «Эссентуки № 4», «Эссентуки № 17», «Заповедник здоровья № 17», «Кармадон», «Societe Minerale»). В условиях анализа реальных проб наиболее применима методика с использованием реагента бриллиантового зеленого и толуола в качестве экстрагента окрашенного продукта. По результатам оценок, определению не мешает большинство микро- и макрокомпонентов минеральных вод. Установлено, что во всех выбранных образцах содержание бора соответствует заявленному в сертификатах качества. Диапазон определяемых концентраций в пересчете на содержание бора в растворе составил 0.01–1 мг/л. Предел обнаружения – $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Ключевые слова: тетрафторборат-ионы, борная кислота, спектрофотометрия, бутилированная питьевая вода.

Введение

Бор является важнейшим биологически активным микроэлементом. Его недостаток в рационе человека может привести к нарушению макроминерального метаболизма (например, остеопорозу и неправильному формированию костей). С другой стороны, длительное потребление воды и пищевых продуктов с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям функций сердечно-сосудистой, нервной, пищевой и половой систем организма [1]. В связи с этим необходим строгий контроль содержания соединений данного микроэлемента в питьевой воде. В России предел средней суточной безопасной дозы бора для человека составляет 13 мг/сутки, а ПДК соединений бора в питьевой воде составляет 0.5 мг/л для бутилированной воды 1 категории и 0.3 мг/л для воды высшей категории [2], в питьевой воде централизованных систем питьевого водоснабжения – 0.5 мг/л [3].

В воде бор существует, прежде всего, в виде недиссоциированной борной кислоты и некоторых боратов. Всего в природе известно более 200 борсодержащих соединений, классифицированных по строению. При повышении концентрации борной кислоты выше 0.1 М первая константа ее диссоциации значительно увеличивается, что объясняется образованием более сильных полиборных кислот [4–5]. Вероятность одновременного присутствия в анализируемой воде бора в нескольких формах (в т.ч. аналитически неактивных) негативно отражается на точности определения суммарного содержания микроэлемента.

Говоря о спектрофотометрическом методе анализа, стоит отметить применение солей борофтористоводородной кислоты для отделения и определения малых количеств бора. Известно, что тетрафторборат-ионы способны образовывать экстрагируемые из водных растворов устойчивые ионные ассоциаты с окрашенными органическими основаниями. Их строение может быть представлено формулой $\{R^+\}\{BF_4^-\}$, где R – однозарядный катион красителя. Перевод бора в форму BF_4^- осуществляют добавлением избытка фторида натрия (или фтороводородной кислоты) в сильноокислой среде [5–6]. Для ускорения перевода авторами [7] применено ультразвуковое облучение.

В настоящей работе использовали метод перевода борной кислоты в тетрафторборат-ионы с выдерживанием реакционной смеси, а также с использованием ультразвука с последующим экстракционно-фотометрическим определением BF_4^- , где в качестве реагентов использовали красители различных классов: метиленовый голубой (МГ) или бриллиантовый зеленый (БЗ). Избыточную кислотность реакционной смеси при необходимости устраняли добавлением раствора гидроксида натрия, и стабилизировали pH буферным ацетатно-аммиачным раствором (с pH 3.8).

Методика проведения эксперимента

Первичный раствор тетрафторборат-ионов (1 мг/мл бора) готовили из тетрафторбората аммония квалификации «х.ч.». Насыщенный раствор фторида натрия (0.23 моль/л) готовили растворением навески NaF квалификации «х.ч.» массой 4.0 г в 100 мл воды, на следующий день раствор отфильтровали. 40%-ный раствор гидроксида натрия был приготовлен растворением соответствующей навески NaOH (квалификации «х.ч.»). Из-за большой концентрации раствор хранили в пластиковой посуде во избежание взаимодействия щелочи со стеклом. Для приготовления буферного ацетатно-аммиачного раствора (рН 3.8) использовали «ледяную» уксусную кислоту квалификации «х.ч.» и 25%-ный раствор аммиака квалификации «ч.д.а.». Растворы бриллиантового зеленого ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и метиленового голубого ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) готовили из соответствующих реактивов квалификации «ч.д.а.» и хранили в условиях, исключающих попадание света, не более двух суток с момента приготовления.

Фотометрическое определение тетрафторборат-ионов в водных растворах в видимой области спектра (600–750 нм) осуществляли на спектрофотометре UV mini-1240 фирмы Shimadzu. Перевод борной кислоты в тетрафторборат-ионы проводили, используя ультразвуковую ванну ПСБ-Галс 1335-05 с мощностью генератора излучения 50 Вт и рабочей частотой 35 кГц. В работе также использовали весы лабораторные «Shumadzu AUX 320», для контроля рН растворов применяли рН-метр Mettler Toledo F20-Standard. Растворы смешивали в пробирках со шлифом и притертыми пробками объемом 20 мл.

С целью перевода борной кислоты в тетрафторборат-ионы к растворам, содержащим различное количество H_3BO_3 , добавляли 2.5 мл насыщенного раствора фторида натрия и 1 мл концентрированной серной кислоты. Приготовленный таким образом раствор перемешивали в течение одной минуты и оставляли на 3 ч. Альтернативным вариантом является применение ультразвукового облучения – в этом случае подготовленную смесь помещали на 10 мин. в ультразвуковую ванну [7].

Следующим этапом было осуществление реакции с органическим красителем. Различные по строению красители – МГ и БЗ – наиболее полно реагируют с тетрафторборат-ионами при разной кислотности среды (интервал значений рН 0.7–1.0 и 3.5–4.0 соответственно), поэтому при использовании БЗ устраняли избыток серной кислоты в смеси после ультразвукового облучения добавлением 40% раствора гидроксида натрия до $pH \geq 3.5$, стабилизировали рН буферным ацетатно-аммиачным раствором с рН 3.8 и добавляли 0.5 мл раствора БЗ. В случае с МГ 2 мл раствора красителя добавляли непосредственно в смесь после ультразвукового воздействия. Таким образом, суммарный объем смеси после добавления красителя в обоих случаях составлял 10 мл. Для извлечения окрашенных продуктов применяли 1,2-дихлорэтан для $\{Mg^{+}\}\{BF_4^{-}\}$ и толуол для $\{Bz^{+}\}\{BF_4^{-}\}$. Данный выбор обусловлен разницей коэффициентов распределения соединений типа $\{R^{+}\}\{BF_4^{-}\}$ между водой и различными органическими растворителями [8]. С целью обеспечения полноты извлечения проводили двукратную экстракцию. Экстракты объединяли (4 мл органической фазы) и фотометрировали в кювете с толщиной поглощающего слоя 0.3 см относительно раствора сравнения (экстракт водного раствора, содержащего все компоненты, кроме тетрафторбората аммония).

Для проверки полноты превращения ионов борной кислоты в BF_4^{-} параллельно готовили растворы с разным содержанием бора из H_3BO_3 . Затем проводили реакцию с фторидом натрия в сильноокислой среде под действием ультразвука и определяли содержание тетрафторборат-ионов. Так как борат-ионы не образуют с катионами окрашенных органических оснований устойчивых экстрагируемых соединений, степень превращения оценивали по отношению концентраций бора в смеси после реакции и в исходном растворе:

$$\alpha = \frac{C^{(B)}_{BF_4^{-}}}{C^{(B)}_{H_3BO_3}}$$

Результаты и их обсуждение

Поскольку тетрафторборат-ионы склонны к гидролизу, необходимо учитывать стабильность раствора первичного стандарта BF_4^{-} при хранении. Скорость его разложения в водных растворах зависит в большей степени от кислотности среды и температуры [8]. Ранее нами были получены экспериментальные данные [9], свидетельствующие о стабильности раствора BF_4^{-} в полиэтиленовой таре при температуре 3 ± 1 °С в течение месяца. Зависимость оптической плотности органического экстракта (растворитель – 1,2-дихлорэтан) образующегося продукта $\{R^{+}\}\{BF_4^{-}\}$ от продолжительности выдерживания реакционной смеси при переводе соединений бора в тетрафторборат-ионы показана на *рис. 1*. Наиболее полный переход исследуемых веществ в аналитически активную форму происходит через 3 ч. При проведении данного эксперимента в качестве катионной части продукта $\{R^{+}\}\{BF_4^{-}\}$ использовали Mg^{+} . Ультразвуковое облучение реакционной смеси необходимо в большей мере для интенсификации перемешивания и локального нагрева [10].

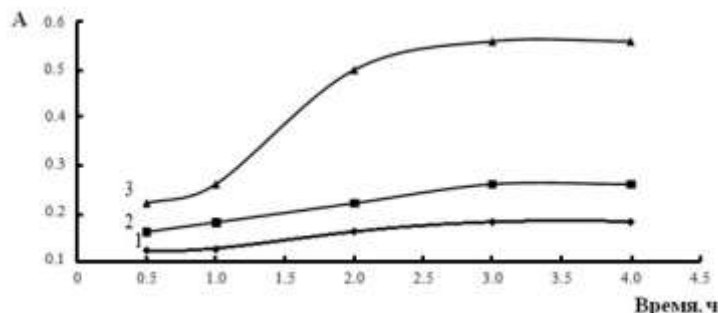


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстракта продукта $\{R^+\}\{BF_4^-\}$ от времени реакции между борной кислотой и фторид-ионами.
1 – $C(B) = 0.10$ мг/л; 2 – $C(B) = 0.50$ мг/л; 3 – $C(B) = 1.25$ мг/л ($n = 5$, $P = 0.95$).

Данные о результатах оценки степени превращения борат-ионов в тетрафторборат-ионы приведены в *табл. 1*. Сравнение суммарной концентрации бора, находящегося в разных формах в растворе до и после протекания реакции, показывает, что в указанных условиях в форму BF_4^- переходит от 95 до 97% борат-ионов. От способа перевода (с использованием ультразвукового облучения или без него) степень полноты этого процесса не зависела. Содержание бора в исходном растворе задано весовым методом. Концентрации тетрафторборат-ионов в описываемом опыте определялись по двум методикам (с применением как МГ, так и БЗ), однако существенного расхождения результатов для каждого отдельного значения не наблюдалось (сравниваемые результаты входят в доверительный интервал эксперимента). Поэтому в *табл. 1* приведены усредненные по двум методикам значения концентрации BF_4^- -ионов.

Таблица 1

Степень превращения борной кислоты в тетрафторборат-ионы ($n = 5$, $P = 0.95$)

Раствор H_3BO_3	Содержание (В), мг/л		Степень превращения, %
	После перевода в BF_4^- «классическим» способом	После перевода в BF_4^- с использованием ультразвука	
0.020	0.019 ± 0.002	0.019 ± 0.002	95
0.075	0.074 ± 0.009	0.072 ± 0.009	97
0.100	0.096 ± 0.011	0.098 ± 0.011	97
0.50	0.49 ± 0.05	0.47 ± 0.05	96

При построении градуировочной зависимости определения тетрафторборат-ионов использовали оптические плотности экстрактов ионных ассоциатов $\{R^+\}\{BF_4^-\}$, полученных после реакции перевода (*табл. 2*). Необходимо учитывать присутствие всех необходимых при подготовке пробы веществ, в том числе избытка фторид-ионов, серной кислоты, гидроксида натрия, компонентов ацетатно-аммиачного буферного раствора. Перечисленные соединения оказывают высаливающее действие при экстракции ионного ассоциата, что приводит к увеличению оптической плотности экстракта. Подтверждением тому служат данные градуировочной зависимости, построенной в отсутствие вспомогательных реактивов в водном растворе. Она описывается уравнением $A = (0.37 \pm 0.03) \cdot C$, следовательно, чувствительность определения с ее применением окажется втрое ниже. Предел обнаружения C_{\min} рассчитан по 3S-критерию [11].

Таблица 2

Диапазон определяемых концентраций и параметры градуировочных зависимостей определения тетрафторборат-ионов ($n=5$; $P=0.95$)

Методика	Диапазон концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей $A = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$		C_{\min} , мг/л
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Образование $\{B_3^+\}\{BF_4^-\}$, экстрагент – толуол	0.01–1.0	1.10 ± 0.08	-	$5 \cdot 10^{-3}$
Образование $\{Mg^+\}\{BF_4^-\}$, экстрагент – 1,2-дихлорэтан	0.01–0.05 0.05–1.5	2.4 ± 0.2 0.36 ± 0.03	- 0.11 ± 0.01	$3 \cdot 10^{-3}$

Учитывая сложный состав анализируемых проб, необходима оценка максимального допустимого содержания посторонних ионов. Их присутствие может искажать результаты анализа. Многие анионы способны образовывать с бриллиантовым зеленым устойчивые ионные ассоциаты [6], тем самым проявляя конкурирующие свойства по отношению к тетрафторборату. Наличие в пробах катионов металлов в больших концентрациях может привести к связыванию тетрафторборатов в малорастворимые соединения [12]. За допустимое содержание постороннего иона принимали его максимальную концентрацию, если погрешность определения не превышает 20% и 10% для диапазона содержаний 0.01–0.1 мг/л и 0.1–1 мг/л соответственно. В качестве «мешающих» выбирали те ионы, которые присутствуют в питьевых водах (макро- и микрокомпоненты): HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , I^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Полученные результаты приведены в *табл. 3*.

Таблица 3

Допустимое содержание сопутствующих ионов
($n = 5$; $P = 0.95$)

Сопутствующие ионы	C (B) / C (сопутствующий ион)	
	Методика с БЗ	Методика с МГ
I ⁻	1 / 1·10 ³	1 / 1·10 ²
HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	1 / 5·10 ³	

Как видно из приведенных в *табл. 2–3* данных, рассмотренные методики сопоставимы по чувствительности. Диапазоны определяемых концентраций также соизмеримы, однако способ с применением БЗ наиболее пригоден для количественной оценки содержания бора в различных образцах, в т.ч. в водах с высокой минерализацией. Градуировочная зависимость в данном случае не имеет излома, т.е. характеризуется постоянством уравнения для всего диапазона содержаний. Также она менее подвержена мешающему влиянию сопутствующих ионов, о чем свидетельствуют данные *табл. 3*. Лишь у иодид-ионов конкурирующее действие несколько выше, чем у других частиц. По-видимому, это объясняется способностью бриллиантового зеленого образовывать устойчивые ионные ассоциаты с иодсодержащими ионами, к примеру, полииодидами состава I₃⁻ [13]. Однако наличие подобных частиц в анализируемых объектах маловероятно, поскольку они образуются преимущественно в кислых средах при высокой концентрации иодид-ионов [14].

Разработанная методика с БЗ была апробирована при анализе борсодержащей лечебной и лечебно-столовой минеральной воды. Результаты приведены в *табл. 4*. Предварительно анализируемые объекты были разбавлены в 100 раз.

Таблица 4

Результаты определения борной кислоты в минеральной воде
($n = 5$; $P = 0.95$)

Минеральная вода	Содержание (мг/л) H ₃ BO ₃	
	Согласно сертификату качества	Определено по разработанной методике (с учетом разбавления)
«Бжни»	55–100	65 ± 10
«Эссенуки № 4»	30–60	42 ± 5
«Эссенуки № 17»	40–70	50 ± 6
«Заповедник здоровья № 17»	10–80	31 ± 4
«Кармадон»	80–200	112 ± 20
«Societe Minerale»	35–100	76 ± 10

Таблица 5

Подтверждение правильности результатов определения борной кислоты
(содержание, мг/л) в минеральной воде методом добавок ($n = 5$; $P = 0.95$)

Вода	Найдено, C _x	Добавлено, C _{доб}	Определена сумма, C _{общ}	Разность: C _{доб} = C _{общ} - C _x
«Эссенуки №17»	50 ± 6	50	107 ± 10	57 ± 7
		100	146 ± 20	96 ± 10
		200	260 ± 40	210 ± 30

Полученные результаты соответствуют интервалам содержаний борной кислоты, приведенным в сертификатах качества. Проверку правильности анализа проводили методом добавок (табл. 5). При подготовке пробы добавку вводили непосредственно в образец минеральной воды и затем разбавляли в 1000 раз. Приведенные с учетом разбавления результаты свидетельствуют об отсутствии значимой по сравнению со случайной систематической погрешности.

Заключение

Разработанные методики позволяют проводить определение бора в водных образцах независимо от формы его нахождения. При сопоставимых аналитических возможностях способ с использованием БЗ предпочтительнее при анализе проб сложного состава. Присутствие в данном случае в анализируемом растворе вспомогательных реактивов (фторида натрия, серной кислоты, гидроксида натрия, компонентов ацетатно-аммиачного буферного раствора) не осложняет анализа, а напротив, увеличивает степень извлечения продукта $\{R^+\}\{BF_4^-\}$ в органическую фазу за счет высаливающего действия. Методика с БЗ апробирована при анализе питьевой бутилированной воды высокой минерализации (лечебные и лечебно-столовые минеральные воды). Правильность методики подтверждена методом добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc. Food and Nutrition Board (FNB), Institute of Medicine (IOM). Washington, DC: The Nat. Acad. Press, 2002. 773 p. URL: <https://doi.org/10.17226/10026>
2. СанПиН 2.1.4.1116-02 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 17 с.
3. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 20.06.2023).
4. Kochkodan V., Darwish N. B., Hilal N. The Chemistry of Boron in Water // Boron separation process. 2015. P. 35–63. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2>
5. Kabay N., Bryjak M. Boron Removal from Seawater Using Reverse Osmosis Integrated Processes // Boron separation process. 2015. P. 219–235. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00009-5>
6. Sah R. N., Brown P. H. Boron determination – a review of analytical methods // Microchem. J. 1997. Vol. 56. P. 285–304. URL: <https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1428>
7. Rusnakova L., Andruch V., Balogh I. S., Škrliková J. A dispersive liquid-liquid microextraction procedure for determination of boron in water after ultrasound-assisted conversion to tetrafluoroborate // Talanta. 2011. Vol. 85. P. 541–545. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.030>
8. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. М: Наука, 1964. 285 с.
9. Sirotkin R. G., Elipasheva E. V., Knyazev A. V., Bobrova V. A. Determination of tetrafluoroborate in wastewaters by ion chromatography after ion pair liquid-liquid dispersive microextraction // Anal. Methods Environ. Chem. J. 2022. Vol. 5. No. 4. P. 77–86. URL: <https://doi.org/10.24200/amecj.v5.i04.214>
10. Bendicho C., De La Calle I., Pena F., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry // Trends Anal. Chem. 2012. Vol. 31. P. 50–60. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.018>
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
12. Успехи химии фтора / пер. с англ., под ред. А. П. Сергеева. Л. М.: Химия. 1964. Т. 1–2. 576 с.
13. Раманаускас Э. И., Буникене Л. В., Григонене К. М., Невераус-кене З. П. Определение иодид- и серосодержащих анионов с трифенилметановыми красителями // Тр. по химии и хим. технологии. 1973. Т. 4. №35. С. 119–121.
14. Абросимов В. К., Агафонов А. В., Чумакова Р. В. Биологически активные вещества в растворах: Структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 401 с.

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.4.3

**DETERMINATION OF BORON IN BOTTLED DRINKING WATER
OF VARIOUS MINERALIZATION**

© **R. G. Sirotkin***, **A. V. Knyazev**, **E. V. Elipasheva**,
A. E. Maslova

*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
23 Gagarin Pr., 603022 Niznij Novgorod, Russia.*

**Email: roman_sirotkin94@mail.ru*

The paper proposes a method for the photometric determination of boric acid in samples of bottled drinking water. Conversion of boron compounds into the form of tetrafluoroborate ions was carried out by keeping or ultrasonic irradiation. Two dyes of different classes (methylene blue and brilliant green) were considered as reagents. The metrological characteristics of both techniques were calculated. Six samples of therapeutic mineral water (“Bzhni”, “Essentuki No. 4”, “Essentuki No. 17”, “Zapovednik Zdorovya No. 17”, “Karmadon”, “Societe Minerale”) were selected for the study. The technique with the use of a brilliant green reagent and toluene as an extractant of the colored reaction product is most applicable in real conditions. Most of the micro- and macro-components of mineral waters did not interfere with evaluations. It was established that the boron content corresponds to the stated in the quality certificates in all selected samples. The concentration range was 0.01–1 mg/l in terms of boron. Limit of detection was $5 \cdot 10^{-3}$ mg/l.

Keywords: tetrafluoroborate ions, boric acid, spectrophotometric determination, bottled drinking water.

Received 15.11.2023.