

Утверждаю  
Главный государственный  
санитарный врач  
Российской Федерации,  
Первый заместитель  
Министра здравоохранения  
Российской Федерации  
Г.Г.ОНИЩЕНКО  
4 января 2002 года

Дата введения -  
1 марта 2002 года

#### **4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ВОДЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ МУК 4.1.1090-02**

1. Разработаны д.б.н. А.Г. Малышевой, к.б.н. Н.П. Зиновьевой, к.т.н. Л.Ф. Кирьяновой, к.б.н. Е.М. Севостьяновой, Д.Б. Каменецкой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН), к.м.н. В.Е. Крутилиным, Л.С. Туркиной, Н.В. Быстрыковой (центр госсанэпиднадзора в Смоленской области), Е.А. Костюченковой, к.м.н. А.В. Авчинниковым (Государственная медицинская академия, г. Смоленск).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации - Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г.Г. Онищенко 4 января 2002 г.

3. Введены впервые.

#### **1. Область применения**

Методические указания по контролю йода в воде предназначены для центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля йода в водных объектах

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.

(питьевой, поверхностных, артезианских, расфасованных минеральных и др.) и оценки соответствия уровня его содержания гигиеническому нормативу.

## **2. Общие положения**

Йод широко распространен в природе. В незначительных количествах он находится повсюду: в морской воде, земной коре, растительных и животных организмах. Соединения йода содержатся в некоторых сточных водах химической и фармацевтической промышленности. В природных водах йод содержится преимущественно в виде йодидов. Йод относится к важнейшим биогенным элементам, необходимым для нормального функционирования организма человека, однако в повышенных концентрациях он представляет опасность для здоровья. В природных водах и в процессе водоподготовки содержание йода может колебаться в пределах от 0,005 до 1 мг/куб. дм. В связи с этим особую актуальность приобретает контроль йода в воде на уровне гигиенического норматива.

Существующая фотометрическая методика определения [1] из-за недостаточной чувствительности не позволяет контролировать содержание йода в воде на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК 0,125 мг/куб. дм). Существенным недостатком йодометрической методики [2] является отсутствие метрологической аттестации.

Настоящие Методические указания дают возможность устанавливать количественный титриметрический анализ водных объектов для определения в них содержания йода в диапазоне концентраций 0,01 - 1 мг/куб. дм. Метод метрологически аттестован и обеспечивает определение йода с пределом обнаружения 0,08 ПДК.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов Р 8.563-96, 17.0.0.02-79.

Методические указания одобрены и рекомендованы секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

## **3. Физико-химические свойства, токсикологическая**

### **характеристика и гигиенические нормативы**

I2

Молекулярная масса - 253,84.

Йод - твердое кристаллическое вещество с резким запахом. Температура плавления - 113,7 °С, температура кипения - 182,8 °С, плотность - 4,93 г/куб. см. Растворяется в хлороформе, сероуглероде, спирте, эфире, четыреххлористом углероде. В воде малорастворим (0,028 г на 100 г при 20 °С).

Йод обладает раздражающим действием. Предельно допустимая концентрация в воде (ПДК) - 0,125 мг/куб. дм.

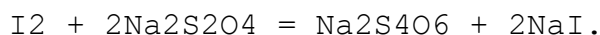
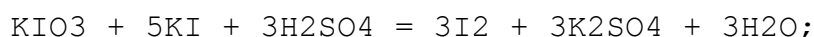
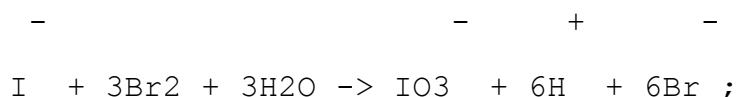
Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.

#### 4. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей +/- 30%, при доверительной вероятности 0,95.

#### 5. Метод измерений

Измерение концентрации йода основано на окислении йодидов до йодатов в кислой среде бромной водой с восстановлением последних до свободного йода по формуле:



Количественное определение проводят йодометрическим титрованием. Нижний предел измерения йода в анализируемой пробе 10 мкг. Определению не мешают другие галогены.

#### 6. Средства измерений, вспомогательные устройства,

##### материалы, реактивы

##### 6.1. Средства измерений

Весы лабораторные ВЛА-200г-М 2-го

класса точности с погрешностью 0,02 г

ГОСТ 24108-88Е

Меры массы Г-2 - 2106 2 кл

ГОСТ 7328-82Е

Пипетки градуированные вместимостью

1, 2, 5, 10 куб. см

ГОСТ 29227-91

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.

Колбы мерные, 1000 куб. см, 100 куб. см	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 100, 1000 куб. см	ГОСТ 1770-74
Микробюретка вместимостью 5 куб. см	ГОСТ 20292-84
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215-73Е

## 6.2. Вспомогательные устройства

Воронки делительные, ВД-3-2000	ГОСТ 9613-75
Чашки фарфоровые N 2, 3	ГОСТ 9147-73
Колбы плоскодонные вместимостью 25, 50 куб. см	ТУ 92-891.029-91
Стаканы термостойкие вместимостью 1000 куб. см	ГОСТ 25336-82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336-82
Электродпечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 500 °С	ТУ 79-337-77
Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150 °С	ТУ 16-531-639-78
Электроплитка бытовая или горелка газовая	ГОСТ 14919
Баня водяная, песочная	ТУ 64-1-2850
Палочки стеклянные оплавленные	ГОСТ 25330

## 6.3. Материалы

Фильтры беззольные "синяя лента" диаметром 5 или 7 см	ТУ 6-09-1678-86
Тальк	ГОСТ 19729-74

## 6.4. Реактивы



Йод	ГСО N 6088-91
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72
Спирт этиловый ректификат	ГОСТ 5962-67
Калий йодистый, х.ч.	ГОСТ 4232-74
Калий углекислый (поташ)	ГОСТ 4221 -76
Фенолфталеин	ГОСТ 5850-72
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-72
Кислота хлороводородная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Крахмал	ГОСТ 10163-76
Тиосульфат натрия	ГОСТ 27068-86
Бром	ГОСТ 4109-64
Метиловый красный	ТУ 6-09-5169-84
Муравьиная кислота	ГОСТ 5848-73
Метиловый оранжевый	ТУ 6-09-5171-84
Хлороформ, х.ч.	ТУ 6-09-4263-76

Возможно использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных выше.

## **7. Требования безопасности**

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

7.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79.

## **8. Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже техника-химика и имеющих навыки работы с титрованием.

## 9. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений согласно ГОСТу 15150-69 соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха ( $20 \pm 5$  °C); атмосферном давлении (630 - 800 мм рт. ст.) и влажности воздуха не более 80% при 25 °C.

В комнате, где ведется определение йода, не должно быть никаких йодсодержащих препаратов.

Все применяемые реактивы и дистиллированная вода должны быть очищены от йода.

## 10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, отбор проб.

### 10.1. Приготовление растворов

Все растворы готовятся на безйодной дистиллированной воде.

Дистиллированная вода. Перегоняется в присутствии  $K_2CO_3$ .

Спирт-ректификат. Перегоняется в присутствии  $K_2CO_3$ .

Серная кислота, 5%-ный раствор. 30 куб. см концентрированной  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) приливают осторожно к дистиллированной воде (400 - 500 куб. см) в литровой колбе, по охлаждении доводят дистиллированной водой до 1 куб. дм.

Бромная вода насыщенная. К 100 куб. см дистиллированной воды прибавляют приблизительно 5 г жидкого брома и сильно встряхивают, изредка приоткрывая пробку. Пользуются свежеприготовленной.

Серноватисто-кислый натрий, 0,1 Н раствор. Готовят из фиксанала. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 куб. см и разбавить бидистиллированной водой.

Йодистый калий. Проверяется на йод добавлением 5%  $H_2SO_4$  (2 - 3 капли) и крахмала. Пожелтевший препарат выдерживается на воздухе до побеления.

Тальк. Обрабатывается концентрированной хлороводородной кислотой в соотношении 1:3, промывается, высушивается и прокаливается.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор. 1 г фенолфталеина помещают в мерную колбу

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.

вместимостью 100 куб. см и доводят до метки 96% спиртом.

Крахмал, 1%-ный раствор. Смешивают 1 г растворимого крахмала с 10 куб. см дистиллированной воды и приливают к 90 куб. см кипящей дистиллированной воды. Раствор консервируют небольшим количеством хлороформа (1 - 2 капли).

Метиловый красный, 1%-ный спиртовой раствор. 1 г метилового красного помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см и доводят до метки 96%-ным спиртом.

Метиловый оранжевый, 1%-ный спиртовой раствор. 1 г метилового оранжевого помещают в мерную колбу вместимостью 100 куб. см и доводят до метки 96% спиртом.

Водный раствор  $K_2CO_3$  готовят из расчета 1 кг на 810 куб. см воды. Раствор встряхивают в течение 5 минут в делительной воронке с 10 куб. см спирта и разделяют. Обработку раствора спиртом повторяют несколько раз. Для измерений используют нижний слой.

## **10.2. Отбор проб**

Пробы воды объемом 0,5 - 6 куб. дм отбирают в емкость из темного стекла в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000. Пробы хранят при охлаждении до 2 - 5 °С. Анализ - в день отбора проб.

## **11. Выполнение измерений**

### **11.1. Концентрирование пробы и экстракция йодида из воды**

При анализе 1 л пробы определяют содержание йодидов, начиная с 0,01 мг/куб. дм. Пробы с более низким содержанием йодидов предварительно концентрируют упариванием. Для определения отбирают такой объем пробы, чтобы содержание в нем йода было в пределах 0,01 - 1 мг. В термостойкий стакан помещают пробу исследуемой воды, прибавляют 10 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и раствор  $K_2CO_3$  до ярко-красного окрашивания, не исчезающего при помешивании. Пробу выпаривают на электрической или газовой плите до объема 300 - 400 куб. см (при объеме пробы менее 0,5 куб. дм выпаривание производить в фарфоровой чашке N 3 на водяной бане). Затем пробу переносят в фарфоровую чашку N 3, упаривают до сухого осадка на водяной бане, просушивают в сушильном шкафу и прокаливают в электропечи при температуре до 450 °С. Во избежание потери йода нужно следить, чтобы температура электропечи была не выше 500 °С. Прокаливание продолжают до полного обугливания органического вещества, не добиваясь его окончательного сгорания (остаток может быть серым). Прокаленный остаток увлажняют водой, приготовленной в соответствии с п. 10.1 (3 - 4 капли), и растирают стеклянной палочкой до однородной массы. Если остаток жесткий, прибавляют по каплям  $K_2CO_3$  и растирают до получения мягкой массы. Потом прибавляют 8 - 10 куб. см спирта, приготовленного в соответствии с п. 10.1, тщательно размешивают и декантируют экстракт в другую чашку меньшего размера (N 2). Если остаток мучнистый и не отстаивается, прибавляют концентрированный раствор  $K_2CO_3$  при помешивании стеклянной палочкой до тех пор, пока осадок полностью не свернется.

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.



Экстрагирование повторяют с новой порцией спирта (8 - 10 куб. см). После этого к остатку прибавляют 2 - 3 капли концентрированного раствора  $K_2CO_3$ , высушивают на водяной бане, потом в сушильном шкафу и опять прокаливают в электропечи, увлажняют водой и снова дважды экстрагируют. Спиртовые экстракты объединяют. Таким образом экстрагирование йода из сухого остатка производится в 2 приема после прокаливания с предварительным прибавлением  $K_2CO_3$ . Общий объем экстракта составляет примерно 40 куб. см.

Полученный экстракт выпаривают на водяной бане, прибавив 2 капли концентрированного раствора  $K_2CO_3$ . После этого чашку просушивают в сушильном шкафу и прокаливают в электропечи. Так как в экстракте минеральных веществ мало, в этих условиях происходит быстрое и полное сгорание всего органического вещества. После охлаждения чашки добавляют 3 - 4 капли дистиллированной воды и опять экстрагируют небольшими порциями спирта (10 куб. см). Экстракт осторожно выпаривают на водяной не сильно нагретой бане с таким расчетом, чтобы спирт в чашке не закипел.

Внимание: Сухой остаток в чашке должен быть бесцветным, в противном случае его смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 1 - 2 капли раствора  $K_2CO_3$ , сушат и прокаливают снова, но уже не подвергая экстрагированию спиртом.

## **11.2. Перевод йодида калия в йодат и выделение свободного йода**

Бесцветный остаток растворяют в 1 - 1,5 куб. см дистиллированной воды и фильтруют через воронку в коническую колбу емкостью около 25 куб. см. Объем фильтрата вместе с промывными водами должен составлять около 4 куб. см. К фильтрату добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого, осторожно титруют 5% раствором серной кислоты и добавляют еще 2 куб. см титранта. Затем порциями по 20 - 25 капель приливают бромную воду до окрашивания раствора в желтый цвет, обусловленного избытком бромной воды, и ставят на заранее сильно разогретую песочную баню (примерно 100 °C). Для равномерного кипения к раствору прибавляют на кончике ножа щепотку талька. После того как раствор закипит, продолжают кипячение ровно 5 минут. Охлаждают колбу с раствором под краном с холодной водой до температуры 25 °C. Для восстановления брома в колбу добавляют 2 - 3 капли муравьиной кислоты и осторожно взбалтывают, содержимое испытывают на бром по запаху через 2 минуты. Добавляют каплю раствора метилового красного. Обесцвечивание индикатора свидетельствует о присутствии брома, в таком случае добавляют 1 каплю муравьиной кислоты. Если бледно-розовое окрашивание раствора не исчезает, прибавляют несколько крупинок йодистого калия, 2 капли 1%-ного раствора крахмала и спустя 5 минут титруют 0,001 N раствором тиосульфата до слабо-розового окрашивания.

## **12. Вычисление результатов измерений**

Концентрацию йода в воде (мкг/куб. дм) определяют по формуле:

$$C = 1/6 \times V \times T \times g \text{ мкг/куб. дм,}$$

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – [www.alppp.ru](http://www.alppp.ru). Постоянно действующий третейский суд.

где:

V - объем 0,001 Н раствора тиосульфата натрия, куб. см;

T - титр 0,001 Н раствора йодата, выраженный мкг, равный 127;

1/6 - количество йода из KIO<sub>3</sub> при титровании (см. уравнение реакции);

g - объем исследуемой пробы, куб. дм.

Для пробы объемом 1 куб. дм концентрацию йода вычисляют по формуле:

$$C = V \times 21,15 \text{ мкг/куб. дм.}$$

При объеме пробы 3 куб. дм -  $C = V \times 7,05 \text{ мкг/куб. дм.}$

За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, выполняемое до первого десятичного знака. Вычисляют среднее значение концентрации йода в воде:

$$C = 0,5 \sum_{i=1}^2 C_i .$$

Рассчитывают относительную разницу результатов двух параллельных измерений одной пробы:

$$|C_1 - C_2| \leq 0,01 \times d \times C,$$

где d - оперативный контроль сходимости, 22%.

### 13. Оформление результатов измерений

Средние значения результатов измерения концентраций веществ в 2 параллельных пробах воды оформляют протоколом по форме:

## Протокол N

### количественного химического анализа

Дата проведения анализа \_\_\_\_\_

Место отбора пробы \_\_\_\_\_

Название лаборатории \_\_\_\_\_

Юридический адрес организации \_\_\_\_\_

### Результаты химического анализа

Шифр или номер пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мкг/куб. дм	Погрешность измерения, %
----------------------	------------------------	---------------------------	--------------------------

Руководитель лаборатории:

Исполнитель:

### 14. Контроль погрешности измерений

14.1. Контроль сходимости. Выполняют по п. 12. При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

14.2. Оперативный контроль погрешности. Проводится при смене реактивов. Образцами для контроля являются реальные пробы питьевой и поверхностной воды, к которым делаются добавки йода в виде растворов. Отбирают 2 пробы воды и к одной из них делают добавку таким образом, чтобы содержание определяемого вещества увеличилось по сравнению с исходным на 50 – 150%. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат

1

анализа исходной рабочей пробы Сисх. и с добавкой С .

Результаты анализа исходной рабочей пробы Сисх. и с добавкой  
1  
С получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает  
1 аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной  
партии реактивов и т.д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$1$$

$$|C - C_{\text{сисх.}} - C| < K_g,$$

где:

C - добавка вещества, мкг/куб. дм;

K<sub>g</sub> - норматив оперативного контроля погрешности, мг/куб. дм.

При внешнем контроле (P = 0,95) принимают:

$$K_g = \sqrt{\frac{\Delta C^2}{2} + \frac{\Delta C_{\text{сисх.}}^2}{2}},$$

1

где ΔC<sub>сисх.</sub> и ΔC - характеристики погрешности  
измерений для исходной пробы и пробы с добавкой соответственно,  
мкг/куб. дм.

Их вычисляют по формуле:

$$\Delta C_{\text{сисх.}} = 0,01 \times \sigma_{\text{отн.}} \times C_{\text{сисх.}};$$

$$1 \qquad 1$$

$$\Delta C = 0,01 \times \sigma_{\text{отн.}} \times C.$$

1

При внутрилабораторном контроле (P = 0,90) принимают: K<sub>g</sub> =  
Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей



0,84 Кг.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

### Список литературы

1. Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения: Сборник методических указаний. МУК 4.1.737-99 - 4.1.754-99.
2. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. Ч. 1. М., 1977. С. 424.
3. ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ "Методики выполнения измерений".
4. ГОСТ 17.0.0.02-79 "Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения".
5. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01.