

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Фам Кам Ньунг

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЙОДА, СЕЛЕНА И
НИКЕЛЯ НА ОРГАНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Слепченко Галина Борисовна

Томск – 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	10
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Современное состояние аналитического контроля Se, I и Ni.....	11
1.2 Определение селена, йода и никеля методами вольтамперометрии	15
1.3 Применение модифицированных электродов для.....	23
ВА-определения Se, I и Ni.....	23
1.4 Пробоподготовка объектов при вольтамперометрическом определении селена, йода и никеля в различных объектах.....	28
1.5 Формулировка задач исследования	34
На основании проведенного обзора литературных данных по современным физико-химическим методам определения и способам пробоподготовки при ВА определении йода, селена и никеля в различных объектах необходимо поставить цель и следующие задачи:	34
Глава 2. Аппаратура и методика проведения эксперимента	36
2.1 Приборы, электроды, ячейки	36
2.4 Объекты исследования	45
2.5 Методика проведения эксперимента	46
Глава 3. выбор условий вольтамперометрического определения йода, селена и никеля и изучение их электрохимического поведения на органо- модифицированных электродах.....	47
3.1 Выбор фоновго электролита и рабочего электрода для вольтамперометрического определения йода и селена.....	47
3.2 Совместное определение селена и йода методом вольтамперометрии	54
3.3 Оценка предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний йода и селена.....	58
3.4 Выбор рабочих условий вольтамперометрического определения никеля на органо-модифицированных электродах	60

3.5 Изучение электрохимического поведения йода, селена и никеля с использованием вращающегося дискового электрода и методом циклической вольтамперометрии.....	63
4.1 Изучение мешающего влияния неорганических примесей на аналитический сигнал йодид-ионов, селенит-ионов и ионов никеля.....	78
4.2 Изучение влияния различных факторов на различные стадии подготовки проб кормов для определения общего содержания йода	81
4.3 Выбор сорбентов для разделения форм йода и селена	85
4.4 Влияние физических воздействий при пробоподготовке кормов для определения содержания органического йода и селена	90
4.6 Оптимизация условий подготовки пробы при определении органической формы йода методом ВА	98
5.1 Вольтамперометрическое определение общего содержания йода в различных водах и кормах	101
5.2 Методика определения органических и неорганических форм йода в различных водах и кормах	103
5.3 Методика определения массовых концентраций селена и его органических и неорганических форм в воде и кормах.....	107
5.5 Методика определения массовых концентраций никеля в кормах ...	115
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	117
ВЫВОДЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Соединения йода, селена и никеля играют важную роль в процессах обмена веществ в организме человека и животных. Они входят в число незаменимых микроэлементов, содержащихся в воде, пищевых продуктах, кормах и кормовых добавках. Как недостаточное, так и бесконтрольное поступление этих элементов в организм человека из воды и пищевых продуктов может послужить причиной возникновения тяжелых заболеваний.

Среди многочисленных методов анализа для определения I, Se и Ni широко распространены электрохимические методы и, в первую очередь, такой его высокочувствительный вариант, как вольтамперометрия (ВА). На сегодняшний день требуется разработка новых нетоксичных электродов, не уступающих по чувствительности, воспроизводимости и другим эксплуатационным характеристикам традиционным ртутьсодержащим электродам. Используемые способы пробоподготовки пищевых продуктов, кормов и кормовых добавок для определения этих элементов методом ВА длительны, требуют применения агрессивных реагентов, не исключают потерь и загрязнения проб. Поэтому использование нетоксичных органо-модифицированных электродов и совершенствование методов пробоподготовки для ВА-анализа является важной и актуальной темой исследования.

Задачей исследования является разработка новых высокочувствительных методик, позволяющих определять с высокой точностью и селективностью, как вредные примеси, так и жизненно ценные вещества в интервалах определяемых содержаний $10^{-10} \div 10^{-8}$ моль/дм³ с небольшими временными и материальными затратами. Поставленные задачи решаются на основании закона РФ № 151-ФЗ "О качестве и безопасности пищевых продуктов" от 5 декабря 2005 г. и раздела "Разработка быстрых и надежных методов контроля" правительственной общероссийской программы "Основы

государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения на период до 2020 года", утвержденной постановлением Правительства от 25 октября 2010 г. № 1873-р.

Целью диссертационной работы является исследование вольтамперометрического поведения йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах и разработка методик их количественного определения в водах, пищевых продуктах и кормах методом ВА.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

- исследовать механизм и разработать методики модификации поверхности серебряного электрода тозилатными солями арилдиазония;
- выбрать условия и разработать вольтамперометрические способы получения аналитических сигналов йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах;
- рассчитать некоторые физико-химические параметры электродных реакций ($n, \alpha n$) селена, йода и никеля на органо-модифицированном электроде, имеющие аналитическое значение;
- разработать алгоритм и оптимизировать условия пробоподготовки для определения общего содержания селена, йода и их форм с учетом природы матрицы и различных воздействий (физических и химических) на систему;
- разработать и метрологически аттестовать методики количественного химического анализа вод, кормов и кормовых добавок на содержание йода и селена, их органических и неорганических форм методом вольтамперометрии.

Научная новизна:

- впервые показана способность йода, селена и никеля восстанавливаться на поверхности серебряных электродов,

модифицированных тозилатными солями арилдiazония в присутствии растворенного кислорода;

- впервые установлены условия вольтамперометрического определения йода и селена, при их совместном присутствии, на модифицированном электроде в 0,1 М растворе $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ содержащем растворенный кислород;

- впервые рассчитаны физико-химические параметры электродных реакций (n, αn) селена, йода и никеля на органо-модифицированном электроде;

- предложен возможный механизм электрохимических процессов, протекающих на поверхности органо-модифицированного электрода;

- предложен более эффективный способ разделения органических и неорганических форм йода и селена, разработан алгоритм подготовки проб вод и кормов, основанный на сорбенте «Энтерсорбент ЭСТ-1» для последующего определения йода и селена методом ВА.

Практическое значение:

- предложен новый органо-модифицированный электрод на основе тозилатных солей арилдiazония с аминогруппой для определения йода, селена и никеля с улучшенными метрологическими характеристиками с нижней границей определяемых содержаний йода $0,4 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, селена $4 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³; предел обнаружения для йода $1,8 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, для селена $8,3 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³;

- разработаны методики выполнения измерений (МВИ) йода, селена и никеля на электроде, модифицированном солью diaзония тозилатов с аминогруппой в качестве заместителя методом вольтамперометрии в дифференциально-импульсном режиме;

- разработаны, метрологически аттестованы и внесены в Государственный реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сферах распространения метрологического контроля и

надзора, методики контрольного химического анализа (КХА) вод на содержание йода и селена; кормов и кормовых добавок на содержание йода и его форм;

- разработанные методики внедрены в ряде аналитических лабораторий России, что подтверждается актами о внедрении.

Автор выносит на защиту следующие положения:

- новый способ модифицирования серебряного электрода тозилатными солями арилдиазония;
- рабочие условия вольтамперометрического определения йода, селена и никеля на органо-модифицированном электроде (ОМЭ);
- некоторые закономерности физико-химического поведения йода, селена и никеля на ОМЭ (электрод модифицирован солью диазония тозилата с аминогруппой);
- методики измерения вод, кормов и кормовых добавок на содержание йода, селена и никеля методом вольтамперометрии.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: III Российско-Германском семинаре (Томск, 2008); Университетской научно-практической конференции иностранных студентов, магистрантов и аспирантов ТПУ (Томск, 2009); V Российско-Германском семинаре (Томск, 2010г); Научно-практической конференции «Биологически активные вещества: Фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» (Новый Свет, Крым, Украина, 2011г); I-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011 г.); II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, Казахстан, 2012г.); VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012» (УФА, 2012 г.); IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012г).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в ведущих российских рецензируемых журналах, 14 докладов и тезисов в

сборниках всероссийских и международных конференций и симпозиумов, получен 1 патент на изобретение, оформлена 1 заявка на патент изобретения.

Личное участие автора состоит в проведении экспериментальной работы для решения поставленных задач, систематизации, анализе, обобщении и интерпретации полученных данных.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 160 страницах, иллюстрирована 66 рисунками и содержит 18 таблиц. Диссертация состоит из введения и пяти глав, включая литературный обзор. Список цитируемой литературы содержит 175 библиографических названия работ российских и зарубежных авторов.

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи исследования. **Первая глава** представляет собой обзор литературы по физико-химическим методам и способам пробоподготовки для ВА определения I, Se и Ni в различных объектах. На основании литературного обзора формируются задачи исследования. Во **второй главе** описана используемая аппаратура, типы электродов, объекты исследования, условия модифицирования электродов и методики проведения экспериментов. **Третья глава** посвящена выбору рабочих условий получения аналитических сигналов йода, селена и никеля. Предложен возможный механизм электродных процессов йода и селена на органно-модифицированном электроде. В **четвертой главе** проведены исследования по разработке способов пробоподготовки различных объектах для определения содержания I, Se, их органических и неорганических форм, и Ni методом ВА. **Пятая глава** посвящена методикам пробоподготовки и определения йода, селена и никеля в различных объектах методом ВА. Анализ полученных экспериментальных данных приведен в разделе **обсуждения результатов**. В **заключении** сделаны выводы. В приложении представлена матрица центрального ортогонального композиционного планирования эксперимента для выбора оптимальных условия определения общего содержания йода,

свидетельства о метрологической аттестации разработанных методик и акты о внедрении результатов работы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ВА–	Вольтамперометрия
АнИВ	Анодная инверсионная вольтамперометрия
КатИВ	Катодная инверсионная вольтамперометрия
ДИКатИВ	Дифференциально-импульсная катодная инверсионная вольтамперометрия
ДИВ	Дифференциально-импульсная инверсионная вольтамперометрия
КВКатИВ	Квадратно-волновая катодная инверсионная вольтамперометрия
АдИВ	Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия
ЦикВА	Циклическая вольтамперометрия
ГЭ –	Графитовый электрод
РГЭ–	Ртутно-графитовый электрод
РПЭ –	Ртутный пленочный электрод
ОМЭ –	Органо-модифицированный электрод
ОВ –	Органические вещества
ПАОВ –	Поверхностно активные органические вещества
ПО –	Предел обнаружения
УФО–	Ультрафиолетовое облучение
УЗ–	Ультразвуковое воздействие
МВ–	Микроволновое воздействие
АС –	Аттестованная смесь
ГСО–	Государственный стандартный образец
БАД –	Биологически активная добавка
E_n –	Потенциал накопления, В
E_p –	Потенциал пика, В
τ_n –	Время накопления, с
I –	Значение тока, мкА
C –	Концентрация, моль/дм ³ , мг/дм ³ , мг/кг
w –	Скорость изменения потенциала, мВ/с
ω –	скорость вращения электрода, об/мин;
n –	число электронов

Остальные обозначения пояснены в тексте.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Современное состояние аналитического контроля Se, I и Ni

Общие сведения об элементах

Йод – элемент VII группы главной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева. Конфигурация внешних электронов атома йода $5s^2 5p^5$. В соответствии с этим он проявляет в соединениях переменную валентность: - 1, +1, +3, +5, +7. Наиболее устойчивые формы: йодиды (-1), йод (0), гипойодит (+1), йодат (+5).

В природе йод существует обычно в виде неорганических форм (I , IO^3 , IO^4) или в форме радиоактивных изотопов (I^{125} , I^{131} , I^{132} и др.). Отмечается, что в органической форме йод (йодоформ, йодиол, йодказеин и т.д.) существует достаточно редко. Соединения йода фотоактивны, поэтому растворы их хранят в темноте. Также следует учитывать, что в процессе хранения продуктов, потери элемента могут достигать 50%.

Йод и его соединения применяют главным образом в медицине и в аналитической химии, а также в органическом синтезе и фотографии, в БАД и пищевой промышленности, которая разрабатывает пищевые продукты с добавками йода. Йод поступает в организм животных с водой, воздухом, кормами и минеральными добавками [1]. По данным всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), суточная потребность взрослого человека в йоде составляет 150 -300 мкг /сутки.

Пищевые продукты – это главные источники йода, на долю которых приходится около 90% его общего количества, поступающего в организм. Проблема йододефицита может быть решена путем обогащения соединениями йода основных продуктов питания: соли, напитков, хлебобулочных изделий, мясных продуктов, консервов, детского питания и др. [2].

Причиной ряда тяжелых заболеваний может служить не только недостаток, но и избыток йода в организме. Поэтому быстрое и надежное

определение содержания йода важно при анализе пищевых продуктов, экологических объектов и биологических жидкостей.

Селен (Se) – элемент VI группы главной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева. Для соединений селена характерны степени окисления: -2 , 0 , $+4$, $+6$. Например: H_2Se , Se , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 . Наиболее устойчивыми в водном растворе являются формы $\text{Se}(+4)$ и $\text{Se}(+6)$. При нагревании в присутствии ионов хлора, брома возможно улетучивание $\text{Se}(+4)$. Селен $(+6)$ фотохимически восстанавливается до $\text{Se}(+4)$ в нейтральных и слабощелочных средах. Распространены так же селеноорганические соединения (селенол, метилселен, диметилселен, селеноаминокислоты, селенсодержащие белки и т.д.). В организме селен содержится в белках, в эритроцитах, глобулинах и плазме крови, в серосодержащих аминокислотах (метионин, цистин, цистеин).

Поступление селена в организм человека осуществляется по пищевой цепи: из почвы в растения, далее в организм животных, а первые и вторые служат источниками селена для человека. До 90 % селена поступает в организм человека с пищевыми продуктами и около 10 % - с питьевой водой [3]. Недостаток селена и также его избыток приводит к ряду тяжелых заболеваний. Согласно современным знаниям о функциях селена в организме человека и животных, безопасным и физиологически оправданным можно считать уровень потребления 50 - 200 мкг/сут. [4], однако количество необходимого потребления человеком селена до сих пор является важной темой для обсуждения на многих научных диспутах.

Никель (Ni) – химический элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. На земной поверхности, в биосфере, никель - сравнительно слабый мигрант. Его относительно мало в поверхностных водах и живых организмах. В химическом отношении никель обладает средней активностью, сходен с железом и кобальтом, а также с медью и благородными металлами. В соединениях проявляет степени окисления: -1 , 0 , $+1$, $+2$ (наиболее характерна), $+3$, $+4$. Соединения никеля

труднолетучи, в водном растворе подвергаются гидролизу, вступают в реакции комплексообразования с лигандами, имеющими донорные азотсодержащие группы (аммиак, ЭДТА, диметилглиоксим, цианиды, роданиды и др.).

Никель в организме является необходимым микроэлементом. Он участвует в гормональной регуляции организма [5]. Среднее содержание его в растениях $5,0 \cdot 10^{-6} \%$, в воде $1,6 \cdot 10^{-4} \%$ [4]. В сутки в организм человека поступает с пищей в среднем 0,3–0,6 мг никеля, что, по мнению многих исследователей, покрывает суточную потребность в нем взрослого человека. Никель присутствует в промышленных сточных водах и его концентрация может составлять 0,01–274 мг/дм³ [6]. Он сорбируется органическим веществом, образуя труднорастворимые соединения и накапливаясь при этом в почве, откуда поступает в пищевые продукты и затем в организм человека. Согласно классификации Международного агентства исследований рака (IARC) металлический никель (пыль) и гипосульфит никеля являются канцерогенами и опасны в концентрациях 0,0004–0,4 и 0,0001–0,1 мг/м³, соответственно. ПДК для никеля в водоемах санитарно-бытового водопользования – 0,1 мг/дм³.

Физико-химические методы аналитического контроля селена, йода и никеля

В последние годы актуальным стало количественное определение селена, йода и никеля в различных объектах. В литературных источниках были описаны разные методы анализа одного и того же элемента даже в одном и том же продукте. Эти методы различаются по чувствительности, по стоимости, как самого анализа, так и оборудования. В результате, иногда трудно сопоставлять данные анализов, полученные разными исследователями. В связи с этим возрос интерес к быстрым и надежным методам определения селена, йода и никеля в различных объектах.

Основными методами контроля их в водах, биологических объектах и пищевых продуктах являются физические и физико-химические методы анализа. Обзор литературы по аналитическим возможностям физико-химических методов определения селена, йода и никель проведен на основании данных реферативного журнала «Химия», «Журнала аналитической химии», «Журнала Заводская лаборатория и Диагностика Материалов» и др., зарубежным периодическим изданиям «Chemical Abstracts», «Talanta», «Analytica Chimica Acta», «Analyst» и др. за последние 10 лет (310 публикаций). Распределение числа публикаций по физико-химическим методам определения селена, йода и никеля в сложных по составу объектах представлен на диаграмме рис. 1.1.

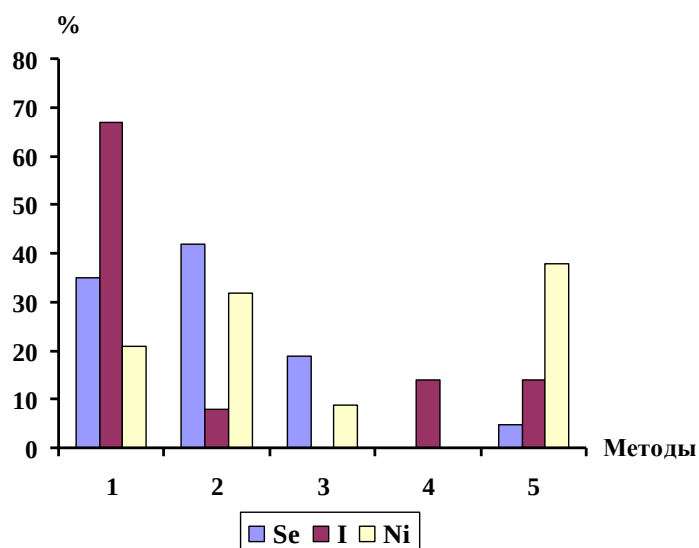


Рис. 1.1. Распределение числа публикаций по физико-химическим методам определения селена, йода и никеля в различных объектах
1– Электрохимические, 2 – Спектроскопические, 3 – Масс-спектрометрические, 4 – Хроматографические, 5 – Оптические

Как видно из диаграммы (рис. 1.1), наибольшее количество публикаций посвящено электрохимическим методам определения этих трех элементов. Спектроскопические и оптические методы определения селена, никеля и йода также освещаются в публикациях, хотя немного реже. Масс-

спектрометрические и хроматографические методы описаны только для одного или двух элементов.

В анализе объектов агропромышленного комплекса (АПК) находят применение методы, позволяющие снизить предел обнаружения (например: масс-спектрометрические, атомно-абсорбционная спектрометрия, вольтамперометрия и т.д.). Общие сведения о свойствах селена, йода и никеля, а также методах их определения и способах пробоподготовки для определения микроколичеств йода, селена и никеля представлены в обзорных статьях [6-10]. Несмотря на бесспорные преимущества этих инструментальных методов, в последнее время, наиболее эффективными методами определения микроколичеств селена, йода и никеля являются электрохимические, которые основаны на электрохимических процессах, протекающих в анализируемом растворе с прямым или косвенным участием определяемого элемента. К таким методам относятся: методы амперометрического, кулонометрического, потенциометрического титрования, потенциометрия и методы инверсионной вольтамперометрии. При сравнении диапазонов определяемых элементов видно [6-10], что метод вольтамперометрии дает возможность определить концентрации йода, селена и никеля в пределах часто встречаемого их присутствия в реальных объектах.

Преимуществами этих методов являются: высокая чувствительность и селективность, легкость автоматизации и возможность дистанционного управления. Они не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. Для определения селена, йода и никеля в различных объектах, таких как вода [11-17], биоматериалы [18-23], и пищевые продукты [24-29] чаще всего используют метод вольтамперометрии.

1.2. Определение селена, йода и никеля методами вольтамперометрии

Методы вольтамперометрии широко известны в аналитической практике, используются в анализе объектов окружающей среды и пищевых

продуктов. Метод инверсионной вольтамперометрии отличается высокой чувствительностью, что обеспечивает определение следов неорганических примесей на требуемом уровне.

Селен. Существующие методики ВА-определения селена применяются для определения общего содержания элемента и некоторых его форм [30] после предварительной пробоподготовки и перевода всех форм элементов в электроактивную форму $\text{Se}(+4)$. Для определения селена в различных объектах используют, в основном, два варианта метода ВА:

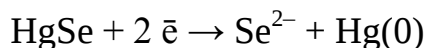
1. Анодную инверсионную вольтамперометрию (АНИВ), основанную на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде в виде $\text{Se}(0)$ в растворе фонового электролита в течение заданного времени электролиза при заданном потенциале накопления. Затем электрохимически растворяются с поверхности электрода при заданном режиме изменения потенциала в положительную сторону. АНИВ чаще всего применяется для определения массовой концентрации селена: в водах различных типов [40-42] и в безалкогольных газированных напитках с введением селена в качестве биологически-активной добавки [31, 32], в пищевых продуктах [33-39].

В качестве рабочих электродов в методе АНИВ используют: золото-графитовый (ЗГЭ) [31, 32] и ртутно-пленочный (РПЭ) [33] электроды.

2. Катодная инверсионная вольтамперометрия (КатИВ), основанная на электронакоплении элементов в форме малорастворимых соединений или адсорбированных комплексов. Известен способ химического накопления HgSe на ртутном электроде по реакции:



При электровосстановлении HgSe на соответствующем фоне регистрируется ток [43]:



КатИВ применяли для определения массовой концентрации селена в водах [44-52], пищевых продуктах и продовольственном сырье [53-56].

Чаще всего применяют КатИВ с разверткой потенциала в дифференциально-импульсном режиме (ДИКатИВ).

Для определения селена используют ртутно-графитовый (РГЭ) в режиме "in situ"[58], толсто пленочный модифицированный графитсодержащий (ТМГЭ) [59] и серебряный [60] электроды.

Для получения электроактивной формы Se (IV) и устранения органической составляющей матрицы проводят пробоподготовку. Вольтамперометрические способы определения селена в воде и пищевых продуктах представлены в таблице.1.1.

Таблица 1.1

Вольтамперометрическое определение селена в пищевых продуктах, в экологических объектах

Объект	Метод (ПО)	Измерения	Литература
БАД	АНИВ	ЗГЭ; фон: 0,005-0,3М HClO ₄ ; E _н = -0,4 В; τ _н = 30-120 с	61,62
Пищевые продукты и пищевые добавки	ДИКатИВ (10 ⁻⁹ М)	ВРКЭ; фон: аммиачно-буферный р-р с рН= 9,2; E _н = -1,05В; τ _н = 180с	63
	ВА	Электрод РГЭ Фон HCl с введением ионов ртути и меди	64
	ДИВ (n · 10 ⁻⁹ М)	ВРКЭ; фон: 1М HCl + Cu(II); E _н = -0,4В; τ _н = 60с	53
	ДИКатИВ (21 мкг/ дм ³)	ВРКЭ; фон: 0,1 М HCl, E _н = -0,2В; τ _н = 120с	65

	КВКатИВ, (0,02 мг/кг)	РГЭ "in situ"; фон: 0,6 М НСl; $E_n = -0,2В$; $\tau_n = 60-300с$		66,67
	ДИКатИВ	$E_n = -0,3 В$ Электрод – Hg-капля (НМДЕ) на серебряной обложке Фон 0,1М НСl + 1мг/дм ³ Cu(II)		68
Вода	КатВА	УФО Предел обнаружения 0,03 мкг/дм ³ ; $T_n = 240с$		69
	ВА	Фон 0,05 НСl Электрод ГЗЭ $E_n = 0,90В$	Фон НСl+Cu РПЭ 0,72В	70

Йод. Для определения йода в различных объектах используют разные методы вольтамперометрии, такие как катодная, анодная и адсорбционная ВА. Для определения йода используют ртутные электроды типа ртутно-пленочный и капающий ртутный электрод [65–69], металлические электроды (Ag-Э, Pt-Э, Au-Э) [71-73], углеродсодержащие электроды, такие как графитовый электрод (ГЭ), угольнопастовый (УПЭ) и стеклоуглеродный электроды (СУЭ) [74-77]. В качестве фоновых электролитов используют разные кислоты, такие как: H_2SO_4 , $HClO_4$, аскорбиновая кислота и ее соли. Измерения концентрации йодид-ионов проводится методом катодной инверсионной вольтамперометрии на фоне муравьиной кислоты [78]. Дезактивация растворенного кислорода и перевод йодат-ионов в йодид-ионы проводится фотохимическим способом [79]. Способ очень чувствителен и

селективен. Вольтамперометрические способы определения йода в воде и пищевых продуктах представлены в таблице.1.2.

Таблица 1.2

Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах

Объект	Метод	Измерения	Литература
Напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная	ИВА	Электрод: РПЭ Фоновой электролит: KNO_3 Диапазон определения: 0,005 – 1,5 мг/дм^3	80, 81
Вода	КатИВ	Электролит 0,55 моль/ дм^3 KCl Электрод: Hg-капля ПО: 0,013 мкг/дм^3	82
	ИВА	Электроды – Ag-Э Диапазон определения: $10^{-6} - 10^{-3}$ моль/ дм^3 Фон 2 моль/ дм^3 KNO_3 $E_n = -0,1, -0,2, -0,5 \text{ В}$; $T_n = 10 \text{ мин} - 12 \text{ сек}$	83
	КВИВ	Фоновой электролит боратный буфер + тритон Электрод: Hg-капля ПО: 0,01 мкг/дм^3	84

	АДИВ	Фоновой электролит $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³ кристаллический фиолетовый м\и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³ Г; рН=3; $E_3=0,65V$ Электрод: СУЭ ПО: 127 мкг/дм ³	85, 86
	ИВА	Фоновой электролит 0,1 моль/дм ³ KNO ₃ Электрод: РПЭ ПО: 80 мкг/дм ³ $E_3 = 0 V$	87
	КатИВА	Фоновой электролит 0,5 моль/дм ³ НСООН Электрод: РПЭ 0,0001-0,01 мг/дм ³ $E_3 = 0 V$	88, 89
Пищевые продукты и БАД	КВИВ	Фоновой электролит 0,05 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ Электрод: РПЭ	87
	КатИВ	Электроды –ГЭ, УСЭ, СУЭ $E_3=+750 - +800mB$, $T_3= 3мин$, Фон 0,1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ +4м моль/дм ³ КВг + $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³ ЦТАБ. $E_{п}= 0,35V$	88
		Электрод: РПЭ Фоновой электролит: KNO ₃ Диапазоны определения. 0,005 – 0,5 мг/дм ³	89

Никель. В аналитической химии никеля вольтамперометрия занимает значительное место. Метод позволяет обнаруживать содержание никеля на уровне $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-8}$ М [90] в сталях, чистых веществах, объектах окружающей среды, пищевых продуктах и т.д. Вольтамперометрическое определение никеля в последнее время характеризуется развитием как вариантов метода вольтамперометрии, так и расширением числа процессов, обуславливающих полезный сигнал, и типов используемых электродов (модифицированные угольнопастовые электроды, ртутные электроды типа «висячая капля», стеклоуглеродные (СУЭ) и различные графитовые) [91-93]. При вольтамперометрическом определении никеля часто используют аммиачный буферный раствор, реже нитрат калия, роданид калия в качестве фонового электролита. В фоновый электролит обычно добавляют диметилглиоксим (ДМГ) как комплексообразующий агент [94]. Высокая адсорбционная способность ДМГ на поверхности электрода позволила достичь весьма низких пределов обнаружения никеля при относительно коротком времени концентрирования.

Большое распространение получила адсорбционная катодная ВА комплексов никеля (с ДМГ, бипиридином, циклогександиодоксим и др.) [95, 96]. Адсорбированный на поверхности ртути комплекс восстанавливается, и катодный пик пропорционален концентрации никеля в растворе. Например, для определения никеля в пищевых продуктах и экологических объектах подготовленную пробу растворяют в боратном буфере, рН 8.5, добавляют аминокислоты, проводят адсорбционное накопление на стационарной капле ртути при потенциале $-0,7\text{В}$ в течение 1 мин, и фиксируют катодный пик восстановления комплекса Ni-ДМГ при $E = -0,85\text{ В}$, ПО 2 мкМ для дифференциально-импульсного режима изменения потенциала [97]. В таблице 1.3 приведены примеры определения никеля в ряде объектов методом ВА.

Таблица 1.3

Вольтамперометрическое определение никеля в пищевых продуктах,
биологических и экологических объектах

Объект	Метод (ПО)	Условия измерения	Литература
Природная вода	АдКатИВА $3 \cdot 10^{-11}$ моль/дм ³	Электрод: Cu-Э-Vi-пленка Фон: 0,1 моль/дм ³ аммиачный буфер + ДМГ $9,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм ³ , рН 6,8. $E_n = -0,95V$	97
Биологические материалы	АдКатИВА $9,5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³	Электрод: микроизготовленный пленочный электрод из висмут NH ₃ -буфер, рН 9, $E_n = -0,6V$	98
Вода	АдИВ $2,2 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³	Электрод РПЭ Аммиачный буфер+ 50мкМ циклогександиондиоксима $E_n = -0,90 V$	99
Пищевые добавки	ИВА 2мкмоль/дм ³	Электрод Hg-Э Фон: 0,02 моль/дм ³ боратный раствор рН 8,5 с аминокислоты $E_n = -0,85V$	100
Природные объекты	ИВА 0,1-1 мг/кг	0,1 моль/дм ³ ацетата и 0,1 моль/дм ³ перхлората аммония рН 9,5 – 10,5	101
Зерно и продукты его переработки	ИВА 0,1 мг/кг	Электрод РПЭ Фон: 0,1 моль/дм ³ аммиачный буфер + ДМГ, $E_n = -1,1 V$	96
БАД	ИВА	Электрод СУЭ Фон: ДМФА/ 0,2 моль/дм ³ LiCLO ₄	102

1.3 Применение модифицированных электродов для ВА-определения Se, I и Ni

В настоящее время в вольтамперометрии наблюдается тенденция вытеснения ртутных электродов другими, изготовленными из нетоксичных материалов, в том числе углеродсодержащих, серебряных и т.д., которые имеют ряд привлекательных свойств, предопределяющих их широкое применение при определении селенит- и йодид-ионов, и ионов никеля.

Использование электродов с модифицированной поверхностью в вольтамперометрическом анализе началось сравнительно недавно. Вначале основное внимание было сконцентрировано на способах приготовления таких электродов, их свойствах и механизмах переноса электрона. Позднее стали изучать и области их применения.

Модификация поверхностей электродов путем ковалентного связывания с некоторыми органическими функциональными группами приводит к увеличению селективности и чувствительности определения органических и неорганических веществ [103]. Модифицированные электроды, чаще всего, представляют собой электропроводящую подложку, на которой закреплены электроактивные соединения, такие как комплексы металлов с органическими лигандами, полимерные комплексы, ферменты и т.п. Наиболее широко используемые подложки – это платина, золото, углеродные материалы. В качестве модификаторов электродов служат металлы – золото, кадмий, медь, висмут, органические вещества, биологически активные соединения, полимеры, нанотрубки.

Электроды модифицируют разными способами. Многочисленные методики их приготовления можно разделить на следующие группы [104]:

- адсорбция (хемосорбция) реагента на поверхности электрода;
- химическое привязывание с фиксацией модификатора через различные группы с образованием ковалентных связей;
- включение в полимерную или неорганическую пленку;

- помещение в пасту из графитовых материалов различных веществ, в том числе и неорганических соединений;
- электрохимический синтез на поверхности металлокомплексного электрода или полимерного модификатора.

Основные методы модификации электродов разделяются на 2 направления: *in situ* и *ex situ*. Как правило, иммобилизацию водорастворимых компонентов на поверхности электрода проводят в режиме *in situ*, а малорастворимых – в режиме *ex situ* (рис. 1.2.).

При применении модификаторов на поверхности электрода можно фиксировать электрохимически активные группы. В то же время, находясь в растворе, молекулы модификатора или его части сохраняют свою природу, т.е. его химические и физико-химические свойства [103].

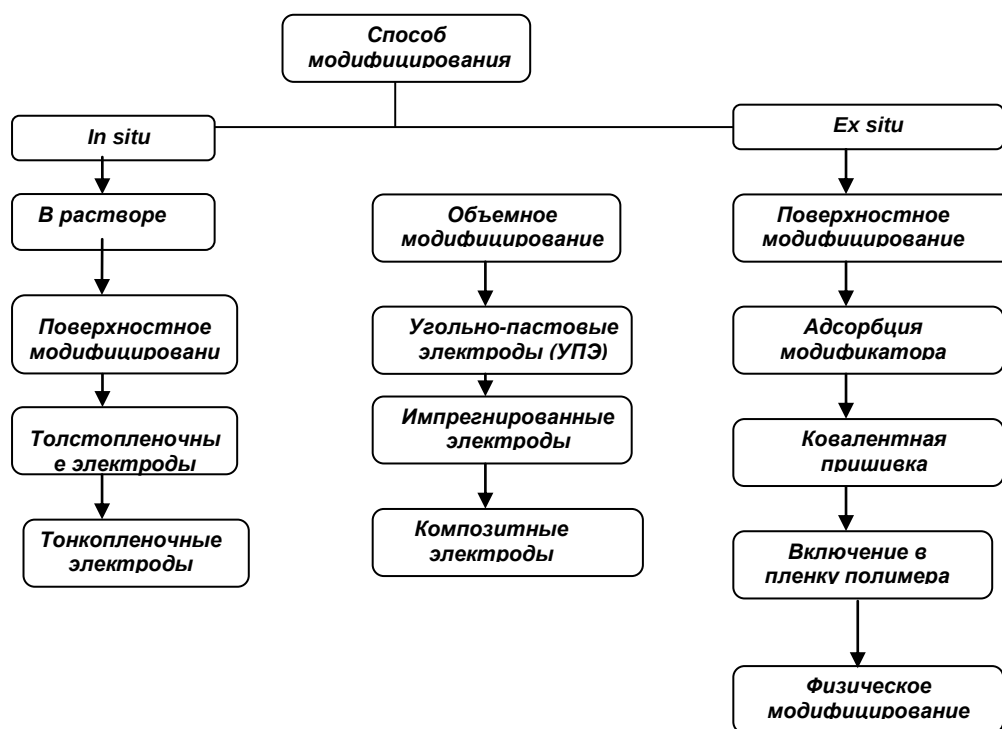
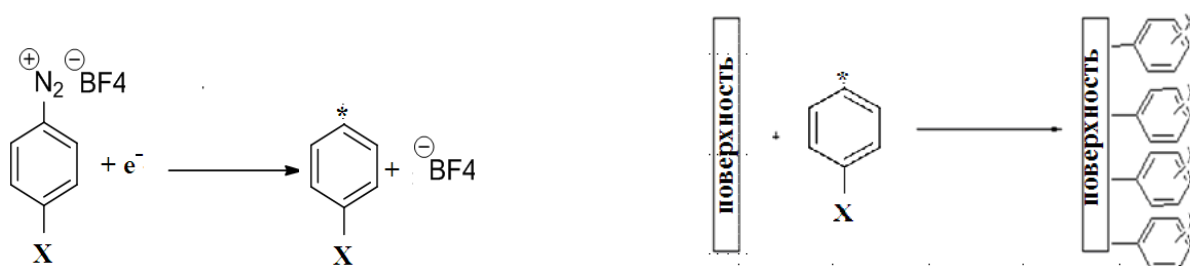


Рис.1.2. Способы модификации электродов [103]

Одним из перспективных органических агентов для поверхностной модификации электродов являются соли диазония, в том числе тетрафторбораты арилдиазония ArN_2BF_4 [105], которые в ходе электролиза

обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar^* с поверхностью электрода по схеме:



Где $\text{X} - \text{COOH}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$; $\text{Ar}^* - \text{XC}_6\text{H}_4^*$

Изучение поведения арилдиазоний тетрафторборатов в реакции электрохимической функционализации поверхности стеклоуглеродных, железных, никелевых и золотых электродов показало, что образующиеся органические слои, чрезвычайно прочно связаны с поверхностью и не разрушаются даже при долговременном ультразвуковом облучении в среде органических растворителей [106].

В работе [107] было обнаружено, что соли диазония при электрохимическом восстановлении способны образовывать ковалентные связи с металлами. Все соли диазония показали сходную активность при модификации поверхности железа в ходе электрохимического восстановления. Кроме железа, ковалентной модификации в ходе электрохимического восстановления диазониеских солей могут подвергаться другие металлы такие, как Co , Ni , Cu , Zn , Pt и Au [108-110]. Одним из последних достижений в области электрохимической модификации поверхности электродов является проведение процесса в воде [111]. Нами показана возможность определять йод, селен и никель, используя различные типы индикаторных электродов, модификаторов, различных способов их концентрации электрохимическими методами.

В табл. 1.4 приведены примеры применения модифицированных электродов для вольтамперометрического определения селена, йода и никеля в различных объектах.

Таблица 1.4

Вольтамперометрическое определение йода, селена и никеля на модифицированных электродах

Элемент	Объект	Метод	Индикаторный электрод	Модификатор	Условия	Литературы
I	Модельный раствор	ДИИВ	Au -Э	Поли (3-метилтиофена) (ПТМ)		112
	Вода, пищевые продукты, биологические жидкости	ИВА	Толсто пленочные углеродсодержащие электроды	наночастиц серебра	0,1 моль/дм ³ KNO ₃ и 0.01 моль/дм ³ аскорбионовая кислота (1-8) · 10 ⁻⁷ М	71
	Вода Пищевые продукты	ИВА	Электроды из ацетиленовой сажи,	многостеночные углеродные нанотрубки	0,4 моль/дм ³ раствора KН ₂ РO ₄ (рН 4,0) 8,0 · 10 ⁻⁷ моль/дм ³	113-115
	вода	ЦикВА	Стеклоуглеродные электроды покрытые полимерной пленкой; РПЭ	Полимерная пленка	Муравьиная кислота 1 · 10 ⁻⁹ моль/дм ³	115,116
Se	Модельный раствор	КатИВ	РПЭ	Cu	0,1 НСl 0,5-70 мкг/дм ³	117-119
	Пищевые продукты, продовольственное сырье, БАД	ИВА	ГЭ	Au, Cu, Ag	Фон 0,75 моль/дм ³ НСООН + УФО	119
	Модельный раствор	ИВА	СУЭ, Нg-пленка	Диаминобензидин и нафтион	Фон ЭДТА насыщенный	120

					раствор 0,48 мкг/ дм ³	
Ni	БАД	ИВА		Гексацианометаллаты	Аммиачный буфер	121
	Модельный раствор	ИВА	ГЭ	Нанотрубки, биологические материалы	0,1 моль/дм ³ + ДМГ	122
	Модельный раствор	ИВА	УПЭ	Дитизон		123
	Вода	АДИВА	Су-Э	Ві- пленка		124
	Модельный раствор	ЦикиВ	СУЭ	полиестесульфонат	0,1 моль/дм ³ ацетоннитрил + тетрабутиламмони я тетрафлороборат	125
	Этанол топлива	АДИВ	УПЭ	2-аминотиазол органо- силиса	Аммиачный буфер 0,1 моль/дм ³ +	126
	Модельный раствор	АДИВ	СУЭ	Ві- пленка	ДМГ	127

1.4 Пробоподготовка объектов при вольтамперометрическом определении селена, йода и никеля в различных объектах

В процессе количественного химического анализа различных объектов на содержание примесей элементов, как правило, стадии измерения аналитического сигнала предшествует процедура подготовки проб. Пробоподготовка является наиболее важной стадией аналитического исследования, на которую приходится большая часть времени, которая в большей степени может повлиять на систематическую ошибку и конечный результат. Цель пробоподготовки – привести пробу и определяемый элемент в физическую и химическую форму, пригодную для измерения аналитического сигнала с требуемыми метрологическими характеристиками [128].

Проблеме определения неорганических примесей в биообъектах и пищевых продуктах, в частности пробоподготовке, посвящена обширная литература [129-133]. Выбор способа подготовки проб зависит от состава и структуры анализируемого объекта (матрицы); от химических свойств анализа; от метода измерения сигнала; метрологических требований к качеству анализа (время, погрешности и др.); наличия приборов, их стоимости, стоимости анализа и даже от традиций, существующих в лаборатории.

Мешающее влияние органических веществ (ОВ) проявляется в пассивировании электродов при адсорбции ПАОВ. В результате аналитические сигналы маскируются или искажаются. Поэтому при ВА- анализе следов элементов необходимо перевести их в раствор, в котором должны отсутствовать следы мешающих ОВ. Для получения аналитического сигнала необходимо, чтобы определяемое вещество находилось в электроактивной форме. Чаще всего, объекты анализа представляют собой сложную многокомпонентную систему, в которой определяемый элемент может находиться в разнообразных химических формах, многие из них электрохимически неактивны [131- 133]. Таким образом, для проведения анализа методом ВА необходимо не только устранить мешающее влияние

органической матрицы, но и перевести определяемые примеси в раствор в форме, дающей аналитический сигнал в условиях, исключающих потери и загрязнения проб. Опираясь на литературные данные, отметим основные способы пробоподготовки пищевых продуктов (рис .1.3.):



Рис. 1.3. – Основные способы пробоподготовки пищевых продуктов для ВА измерения [134]

Применение химически модифицированных электродов в ВА анализе является примером эффективного решения проблемы совмещения концентрирования, разделения и измерения аналитического сигнала.

Получают развитие методы, в которых ВА сочетается с пробоподготовкой в условиях воздействия физических полей: соноэлектрохимия – УЗ воздействие на пробу предшествует ВА измерениям [135], высоковольтная ВА [130], электрохимическая обработка растворов в сочетании с ВА реализована в приборах ВА (г. Екатеринбург) [131], а фотохимическая обработка – в вольтамперометрических анализаторах ТА и СТА (г.Томск) [132, 133].

В табл.1.5 представлены условия анализа и пробоподготовки для определения йода и селена методом ВА только в пищевых продуктах.

Таблица 1.5.

Способы пробоподготовки для определения Se, I и Ni в различных объектах
методом ВА

Пробоподготовка		Объект	Метод (ПО)	Литература
Se				
Мокрое озоление	смесь HNO_3 + H_2O_2	Молоко, творог, мясо и т.д.	КВКатВА, (0,02 мг/кг)	89, 136
	смесь HNO_3 + HClO_4	Молоко	ДИКатВА (21мкг/ дм ³)	65, 137
	HNO_3 + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; тоже + H_2O_2	Рыба	ДИКатВА (1,0 мг/кг)	138
	смесь HCl + HNO_3	Морские продукты	ДИКатИВ (10 ⁻⁹ М)	44
С использованием УФ облучения		БАД	АниВ	69
		Морская вода	КатВА (0,03 мкг/дм ³)	139
		Вода	ВА	68
Минерализация		Пищевые продукты	ВА	117
Ионообмен на анионите АВ-17-8 и катионите КУ-2-8		Растения и пищевые добавки	ВА (0,005 мг/дм ³)	140
I				

Сухая минерализация	1см ³ КОН 10% + 1 см ³ 0,5 М КОН	Пищевые продукты	ИВА (10 мкг/кг)	26
		Вода, хлеб, соль поваренная	ИВА (0,005 мг/дм ³)	28,141
	10 см ³ 1М КОН + 1,0-5,0 см ³ Н ₂ O	пищевые продукты и БАД		27
С использованием УФ облучения	Вода			88, 89
	Моча	ИВА (0,0001 мг/дм ³)		
Без подготовки		Вода	КатИВА (0,013 мкг/дм ³)	83, 87, 142
Химический метод	IO ₃ ⁻ восстанавливают до I 0,0005 М аскорбиновой кислотой в 0,03 М HCl			74
	Восстановление гидразином			75, 86
Ni				
Минерализация		Вода	КатИВА (0,0005 мг/дм ³)	143
		напитки алкогольные	КатИВА (0,3 мг/дм ³)	144
		Жировые продукты	КатИВА (0,2 мг/кг)	145

	Волосы	КатИВА (0,5 мг/кг)	146
	Почва	КатИВА (2,0 мг/кг)	
	Зерно и продукты его переработки	КатИВА (0,1 мг/кг)	147
Минерализация с использованием УФ облучения	Вода	АдИВА (0,013 мкг/дм ³)	148
		АдИВА (1·10 ⁻⁹ М)	149

Как видно из табл. 1.5, классические методы полного разложения матрицы, несмотря на их длительность и трудоемкость, не утратили своего значения – их применяют для анализа сложных объектов и как тестовые, для сравнения. Интенсификация разложения проб для определения Se(+4) достигается путем применения МВ-воздействий, добавлением минерализующих добавок и повышением температуры.

Воздействие ультрафиолетового облучения (УФО) основано на разрушении растворенных органических веществ и металлокомплексов под действием квантов электромагнитной энергии. Достоинство этого метода пробоподготовки заключается в его универсальности к различным классам органических веществ. УФ воздействие применяют чаще всего для анализа вод и не только для разрушения ОБ, но и для перевода Se (+6) в электроактивную форму Se (+4) [65] .

Известно много работ, где для интенсификации пробоподготовки к ВА-анализу применяется УЗ обработка [150, 151]. Заметим, широко используемые в методах МС, ААС и др. экстракционные системы с различными реагентами и набирающая темпы ферментативная обработка применительно к анализу

пищевых продуктов также пока не находят своего применения для определения йода, селена и никеля в методе ВА.

Для определения йода в различных объектах методом ВА существует два пути пробоподготовки: окисление всех форм до иодат-ионов и определение суммарного содержания иодид- и иодат-ионов по аналитическому сигналу иодат-ионов; или восстановление всех форм йода до иодид-ионов с последующим их определением методом ВА. Таким образом, можно определить содержание органических форм йода в различных объектах путем перевода их в форму иодид- или иодат-ионов. Так как содержание органического йода равно разнице между суммарным содержанием валового йода и содержанием йодид- или йодат-ионов.

Однако определению йодорганических соединений в водах и в пищевых продуктах посвящено достаточно мало работ. Многие исследователи [28, 74, 88, 89] при определении йода в морских водах учитывали лишь его неорганические формы, считая, что органические формы вносят незначительный вклад в общее содержание йода.

В связи с тем, что в биологических объектах йод может находиться в различных формах, перед измерениями необходимо перевести его в электрохимически активную форму. УФО водных растворов позволяет восстановить соединения йода с положительной валентности до йодид-ионов [88, 89]. Введение окислителей в пробу при УФО растворов ускоряет процесс разрушения органических соединений. Поэтому в облучаемый раствор вносят пероксид водорода [21]. В работе [152] авторы показали, что нет необходимости полностью удалять органические вещества, а достаточно разрушить мешающие анализу комплексообразующие и поверхностно-активные вещества.

При анализе биологических проб с высоким содержанием йода используют две схемы: сплавление с гидроксидом натрия [26] и извлечение щелочными растворами [153]. Достоинствами первого подхода является полное выгорание органической матрицы, однако для этого требуется длительное

время (до 1 ч). При обработке пробы раствором NaOH обеспечивается перевод йода в йодид-ионы в течение 5-10 мин, но органическая матрица остается практически без изменений.

Для определения никеля в различных объектах обычно используют метод минерализации в стадии пробоподготовки. Этот процесс длится около трёх часов с использованием HNO_3 и H_2O_2 для жировых продуктов, биологических материалов и растений, для воды используют H_2SO_4 и H_2O_2 . Для того чтобы переводить никельсодержащие вещества в электроактивную форму $\text{Ni}(2+)$ и разрушить ОВ может применяться УФ облучение. УФ воздействие применяют чаще всего для анализа вод.

Анализ рассмотренных способов пробоподготовки показывает, что большинство из них трудоемки, длительны, требуют специально оборудованного места и высокой квалификации лаборанта, а также строгого соблюдения основных операций.

Таким образом, располагая одним из перспективных и универсальных методов контроля, методом ВА, необходимо разработать способы пробоподготовки для определения йода, селена и никеля в сложных объектах с учетом природы матрицы. Методики, разработанные на его основе, могут быть стандартизованы и внедрены в любой аналитической лаборатории.

1.5 Формулировка задач исследования

На основании проведенного обзора литературных данных по современным физико-химическим методам определения и способам пробоподготовки при ВА определении йода, селена и никеля в различных объектах необходимо поставить цель и следующие задачи:

- исследовать механизм и разработать методики модификации поверхности серебряного электрода тозилатными солями арилдиазония;
- выбрать условия и разработать вольтамперометрические способы получения аналитических сигналов йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах;

- рассчитать некоторые физико-химические параметры электродных реакций (p, αp) селена, йода и никеля на органо-модифицированном электроде, имеющие аналитическое значение;
- разработать алгоритм и оптимизировать условия пробоподготовки для определения общего содержания селена, йода и их форм с учетом природы матрицы и различных воздействий (физических и химических) на систему.
- разработать и метрологически аттестовать методики количественного химического анализа вод, кормов и кормовых добавок на содержание йода, селена и их органических и неорганических форм методом вольтамперометрии.

Глава 2. Аппаратура и методика проведения эксперимента

2.1 Приборы, электроды, ячейки

Вольтамперометрические измерения сопряжены с использованием высокочувствительных электрических приборов, регистрирующих силу тока, протекающего в электролитической ячейке, в зависимости от приложенного поляризующего напряжения.

В работе использовали комплекс аналитический вольтамперометрический СТА (ТУ 4215-001-20694097-98), содержащий три электрохимические ячейки, в комплекте с IBM – совместимым компьютером с установленным пакетом программ “СТА”. В анализаторе СТА реализованы различные режимы регистрации вольтамперограмм: постоянно-токовый, ступенчатый, накопительный, дифференциально-импульсный, квадратно-волновой, позволяющие выбрать оптимальные рабочие условия получения аналитических сигналов определяемых компонентов.

В работе была использована трехэлектродная электрохимическая ячейка со сменными кварцевыми стаканчиками.

В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода для определения йода, селена и никеля использовали хлорсеребряные электроды (ХСЭ) в растворе хлористого калия молярной концентрации 1,0 моль/дм³. электроды заполняли одномолярным раствором хлорида калия, закрывали пробкой отверстие и выдерживали не менее 2-х часов для установления равновесного значения потенциала при первом заполнении. Хранили электроды, погрузив в 1,0 моль/дм³ раствор хлорида калия.

В качестве индикаторных электродов использовали ртутно-пленочный, серебряный и графитовый электроды.

Серебряный электрод представляет собой серебряный фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 2,0 мм и длиной 9-10 мм, площадь поверхности которой составляет около 15,0 мм². Перед

работой электрод растирали фильтровальной бумагой и промывали бидистиллированной водой.

Ртутно-пленочный электрод представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой. Подготовку электрода к работе осуществляли нанесением на поверхность серебряной проволоки пленки ртути. Покрытие ртутью проводили путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2-3 с, после этого ртуть растирали фильтровальной бумагой для равномерного её распределения по поверхности серебряной проволоки.

Графитовый электрод изготовлен из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3-5 мм. Для подготовки графитового электрода к работе его шлифовали на бумажном фильтре.

Полученные электроды хранили в бидистиллированной воде.

Минерализацию проб проводили в программируемом комплексе для пробоподготовки "Темос-Экспресс" ТЭ-1 с диапазоном рабочих температур (25-650)°С с погрешностью $\pm 10^\circ\text{C}$. На стадии пробоподготовки для определения йода и селена в исследуемых объектах также использовали следующее оборудование: УЗ-ванна типа УЗВ-1/100-ТН (мощность $W=110\pm 22$ Вт; частота $F=20,35\text{--}23,65$ кГц), магнитная мешалка типа ММ, центрифуга ОПН-8, шаровая лабораторная мельница МЛ-1 для измельчения растительного сырья. Определение рН раствора проводили с использованием переносного рН-метра – милливольтметра рН-673. Погрешность при определении рН раствора не превышала $\pm 0,1$ рН.

2.2 Приготовление растворов, посуды

Метод вольтамперометрии предъявляет повышенные требования к чистоте применяемых реактивов, очистке воды, материалам электродов и посуде.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду по ГОСТ 6709-72, перегнанную в присутствии серной кислоты ($0,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты на $1,0 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды) и перманганата калия ($3,0 \text{ см}^3$ 3%-ного раствора на $1,0 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды). Основными растворами йода (1-), селена (4+) и никеля (2+) являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов I(1-), селена (4+) и никеля (2+) с аттестованными значениями массовой концентрации $1000,0 \text{ мг/дм}^3$. Рабочие растворы – аттестованные смеси (АС) получали последовательным разбавлением основного раствора соответствующими растворителями непосредственно перед экспериментом.

Раствор фонового электролита для определения йода, селена и никеля готовится непосредственно в процессе проведения измерений. Фоновые растворы готовили из реактивов марки ХЧ и ОС.Ч.

В качестве фоновых электролитов для определения йода использовали растворы $0,1 \text{ моль/дм}^3$ солей KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

В качестве фоновых электролитов для определения селена использовали растворы $0,7 \text{ моль/дм}^3$ HCl и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

В качестве фоновых электролитов для определения никеля использовали раствор $0,1 \text{ моль/дм}^3$ аммиачный буфер и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ боратный буфер.

Раствор азотнокислого калия молярной концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Навеску ($1,01 \pm 0,01$) г азотнокислого калия помещали в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, растворяли при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор гидразина сернокислого молярной концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Навеску ($13,0 \pm 0,01$) г гидразина сернокислого помещали в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, растворяли при перемешивании в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Раствор соляной кислоты концентрации 0,6 моль/дм³ – фоновый электролит при определении селена готовили одним из способов:

- В мерную колбу вместимостью 100 см³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, вносили 10,0 см³ раствора соляной кислоты концентрации 6 моль/дм³ и, после перемешивания, доводили объем до метки бидистиллированной водой.

- В кварцевый стаканчик вместимостью (20 – 25) см³, наливали 9 см³ бидистиллированной водой и 1,0 см³ соляной кислоты концентрации 6,0 моль/дм³.

Раствор диметилглиоксима концентрации 0,1 моль/дм³. Навеску (0,29 ± 0,01) г диметилглиоксима переносили в мерную колбу вместимостью 25 см³, растворяли в небольшом количестве этилового спирта, перемешивали и доводили объем до метки этиловым спиртом.

Хлоридно–аммиачный буферный раствор – фоновый электролит при определении никеля. Навеску аммония хлористого массой (1,06 ± 0,01) г, переносили в колбу вместимостью 200,0 см³, приливали бидистиллированной водой (приблизительно 1/3 объема колбы), перемешивали. К растворенной навеске приливали (2 – 2,5) см³ водного раствора аммиака и доводили объем в колбе до метки бидистиллированной водой, pH раствора (pH 9) контролировали по индикаторной бумаге.

Рабочие растворы диазониевых солей готовили растворением навески сухого порошка соли арилдиазоний тозилатов в бидистиллированной воде.

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки протирали фильтром с пищевой содой, промывали многократно дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.

Перед применением посуда промывалась содой, затем споласкивались дистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики перед экспериментом протирали сухой пищевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивали сначала водопроводной, затем бидистиллированной водой. Затем в каждый стаканчик

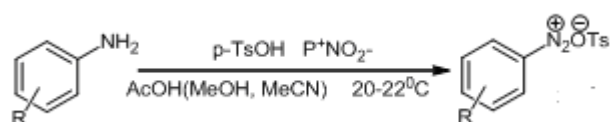
добавляли по 0,1-0,2 см³ концентрированной серной кислоты, стаканчики помещали в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» (при открытой крышке) при температуре 300-350⁰С. После полного прекращения выделения паров серной кислоты со стенок стаканчиков их прокаливали при температуре 350-380⁰С в течение 15 минут при закрытой крышке.

Подготовленные таким образом, стаканчики проверяли на чистоту. Для этого наливали в них фоновый электролит и снимали вольтамперограммы в режиме эксперимента. При отсутствии на вольтамперограмме пиков, стаканчики считали чистыми. Для проверки чистоты другой лабораторной посуды, используемой в опыте, в нее наливали фоновый раствор и переливали в чистый кварцевый стаканчик. Далее проводили электролиз и регистрировали вольтамперные кривые.

Для приготовления растворов использовали лабораторную мерную стеклянную посуду второго класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см³; цилиндры вместимостью 10,0; 25,0 см³. Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³ по ГОСТ 29227; дозаторы пипеточные различной емкости типа ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПФ-1-200 или П1.

2.3 Разработка методики модификации серебряного электрода солями диазония

Арилдиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$ получены коллективом сотрудников кафедры органической химии и органического синтеза Института физики высоких технологий ТПУ [154] по реакции:



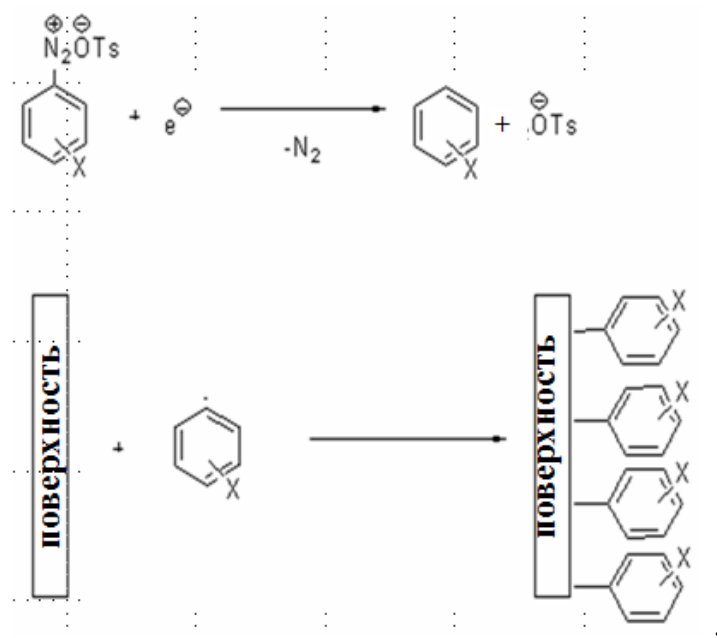
Где R – COOH, NH₂, NO₂

Они являются новым классом ароматических солей диазония, обладающие уникальной стабильностью и хорошей растворимостью в воде и

органических растворителях. Они так же используются в процессе модификации поверхности электродов, которые необходимы при вольтамперометрическом определении [155].

Поверхностную модификацию осуществляли двумя способами: путем помещения электрода в водные растворы диазониевых солей и электрохимическим нанесением модификатора на поверхность электрода.

При нанесении на поверхности AgЭ соли диазония с разными заместителями происходит спонтанное выделение азота и генерирование свободных радикалов Ar^* , ковалентно связывающихся с поверхностью серебряного электрода согласно схеме:



Нами было изучено влияние концентрации модификатора и времени контакта серебряного электрода с раствором диазониевой соли на аналитический сигнал йодид-ионов, селенит-ионов и ионов никеля. На рис. 2.1 были приведены результаты исследования влияния концентрации модификатора, соли диазониевой с аминогруппой заместителя, на аналитические сигналы йода, селена и никеля.

Электрохимическое нанесение модификатора на поверхность электрода проводили при $E_n = 0,0V$ в течение 3-60 с.

Установлено, что концентрация диазониевой соли $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ является оптимальной исходной концентрацией модификатора, дальнейшее ее увеличение приводит к снижению или не изменению аналитических сигналов йода, селена и никеля. Поэтому в дальнейшей работе нами использовалась концентрация модификатора $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$.

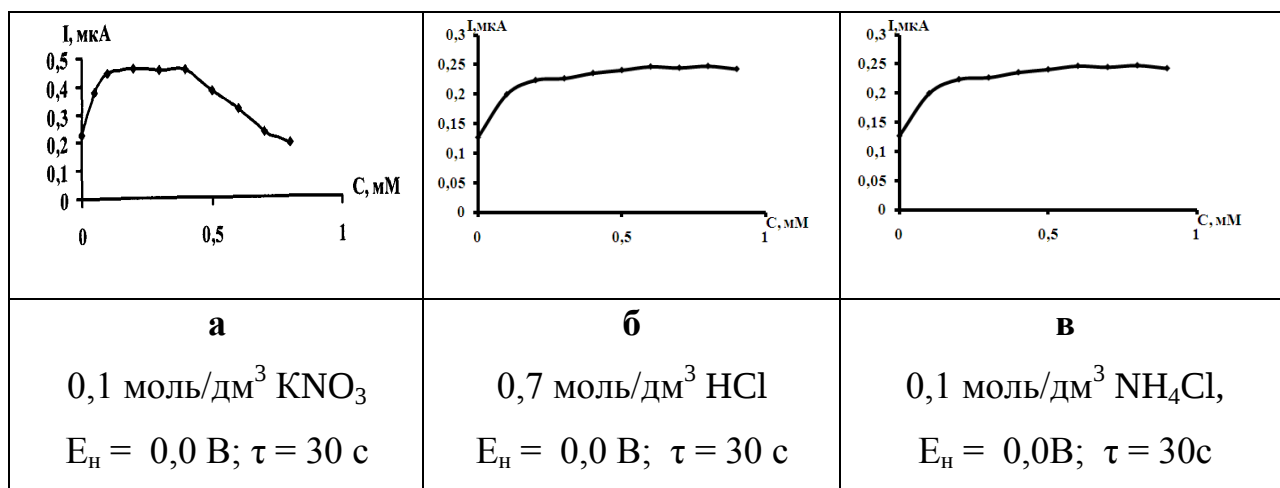


Рис. 2.1. Зависимость тока пика от концентрации модификатора ArN_2^+OTs (где $\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$), а – йод ; б селен; в –никель

Установлено, что время контакта подложки серебряного электрода с растворами диазониевой соли в пределах 3-10 с сравнительно мало влияет на величину аналитического сигнала I^- , Se^{4+} , Ni^{2+} , однако при увеличении времени контакта (до 300 с) наблюдается его снижение и вплоть до отсутствия аналитического сигнала йодид-иона на вольтамперограмме (Таблица 2.1).

Таблица 2.1

Влияние времени контакта раствора диазониевой соли $\text{N}_2\text{H}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$ на аналитический сигнал I(1-), Se(4+) и Ni (2+)

τ , с	I, мкА с					
	I		Se ⁴⁺		Ni ²⁺	
	C _I ⁻ = 0,02 мг/дм ³ 0,1 моль/дм ³ KNO ₃		C _{Se} ⁴⁺ = 0,02 мг/дм ³ 0,7 моль/дм ³ HCl		C _{Ni} ²⁺ = 0,02 мг/дм ³ 0,1 моль/дм ³ NH ₄ Cl	
	Нанесение Погружением	Электро- химическое нанесение	Нанесение Погружением	Электро- химическое нанесение	Нанесение Погружением	Электро- химическое нанесение
3	0,30±0,05	0,42±0,05	0,120±0,06	0,185±0,04	0,16±0,05	0,20±0,02
5	0,32±0,06	0,45±0,02	0,140±0,09	0,192±0,04	0,20±0,04	0,25±0,04
10	0,29±0,03	0,39±0,04	0,120±0,04	0,175±0,06	0,17±0,06	0,26±0,06
30	0,23±0,09	0,26±0,09	0,115±0,04	0,173±0,07	0,12±0,04	0,15±0,04
60	0,14±0,02	0,23±0,04	0,108±0,06	0,140±0,09	0,05±0,09	0,08±0,09
300	-	-	-	-	-	-

Данные эффекты можно объяснить образованием многослойных и менее прочных покрытий поверхности электрода органическими фрагментами при увеличении концентрации диазониевых солей и продолжительном контакте с электродами.

Установлено, что высота тока пика и диапазон линейности градуировочных графиков I, Se⁴⁺, Ni²⁺ больше при электрохимическом способе нанесения модификатора на серебряную подложку, чем при модификации электрода погружением (Таблица 2.1). Поэтому в дальнейшей работе мы ограничились электрохимическим способом модификации.

Так как мы выбрали электрохимический способ модификации электродов, то мы так же исследовали влияния потенциала накопления

модификатора на высоту пиков йода, селена и никеля (таблица 2.2). Потенциал накопления в процессе электрохимического нанесения соли диазония на поверхности электрода тоже влияет на высоту пика определяемого элемента.

Таблица 2.2

Влияние потенциала накопления диазониевой соли $\text{N}_2\text{H-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{TsO}^-$ на аналитические сигналы I(1-), Se(4+) и Ni (2+)

Потенциал, В	I, мкА с		
	I^- $\text{C}_{\text{I}^-} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$	Se^{4+} $\text{C}_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,7 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$	Ni^{2+} $\text{C}_{\text{Ni}^{2+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$
-0,7	-	-	$0,08 \pm 0,09$
-0,3	$0,14 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,06$
0	$0,32 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,05$
0,3	$0,23 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,06$
0,7	-	-	$0,05 \pm 0,09$

В результате проведенных исследований нами были выбраны рабочие условия модификации поверхности электродов: концентрация тозилатной соли арилдиазония ($0,1 \text{ м моль/дм}^3$), время накопления (3-5 с) и потенциал накопления $E_{\text{н}} = 0,0\text{В}$.

Нами проведено исследование влияния времени работы модифицированного электрода на аналитические сигналы I(1-), Se(4+) и Ni (2+).

Таблица 2.3

Влияние времени работы модифицированного электрода на аналитические сигналы I(1-), Se(4+) и Ni (2+)

Время работы модифицированного электрода, суток	I, мкА с		
	I^- $C_{I^-} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$	Se^{4+} $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,7 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$	Ni^{2+} $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$
0	$0,32 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,02$
1	$0,34 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,06$
2	$0,30 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,04$
3	$0,15 \pm 0,06$	$0,11 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,05$
4	$0,09 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,04$

Из полученных результатов исследования видно, что электроды сохраняют свою стабильность в работе в течение 1-2 суток и устойчивы при хранении в бидистиллированной воде. По истечении срока службы электродов необходима их повторная модификация. Для этого, как описано выше, с поверхности электрода снимают слой модификатора путем зачистки фильтровальной бумагой и наносят новый слой.

2.4 Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали:

- Комбикорма, предоставленные сотрудниками Сибирского НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии.
- Биологически активные добавки (БАД): «Селен-Актив», содержащей 840 мкг/г селексена (200мкг/г селена) и «Йод-Актив», содержащей 50 мкг йода (завод экопитания ОАО «Диод»).
- Пищевые продукты, приобретенные в торговой сети.

2.5 Методика проведения эксперимента

Кварцевый стаканчик с фоновым электролитом объемом 10,0 см³ помещали в электрохимическую ячейку вольтамперометрического анализатора. Затем в раствор погружали индикаторный, вспомогательный электроды и электрод сравнения, установленные в соответствующие разъемы электрохимической ячейки. Заменяли стаканчик с фоновым электролитом на стаканчик с подготовленной пробой и регистрировали вольтамперограмму анализируемой пробы, далее добавляли аликвоту стандартного раствора определяемого компонента и вновь регистрировали вольтамперограмму при тех же условиях. Расчет массовой концентрации элементов в пробе проводится автоматически по формуле

$$X_1 = \frac{I_1 \cdot C_d \cdot V_d \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}} \quad (2.1)$$

где: X_1 –массовая концентрация элемента в анализируемой пробе, мг/кг (мг/дм³);

C_d – концентрация АС, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм³;

V_d – объем добавки АС элемента, см³;

I_1 – величина максимального катодного тока элемента в анализируемой пробе, А;

I_2 – величина максимального катодного тока элемента в пробе с добавкой АС, А;

m – масса (объем) пробы, взятая для анализа, г (см³);

$V_{ал}$ – объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см³;

$V_{мин}$ – объем минерализата, полученного растворением золы после минерализации в известном объеме растворителя, см³.

Если для анализа берется вся проба, то $V_{мин}/V_{ал}$ равно 1.

Глава 3. Выбор условий вольтамперометрического определения йода, селена и никеля и изучение их электрохимического поведения на органо-модифицированных электродах

3.1 Выбор фонового электролита и рабочего электрода для вольтамперометрического определения йода и селена

Минеральные и органические вещества играют важную роль в различных обменных процессах организма. Для разработки вольтамперометрических методик анализа кормов и кормовых добавок на содержание йода и селена необходимо исследовать их электрохимическое поведение на электродах различных типов и выбрать рабочие условия их определения. В современной аналитической практике существует тенденция развития применения нетоксичных электродов, аналитики стараются избегать использования сжатых газов (азот, аргон и т.д.). Поэтому нами были проведены исследования с целью выбора рабочих условий для определения йода и селена в присутствии растворенного кислорода без использования ртути.

Йод. В последнее время обострилась проблема дефицита для человека незаменимых микроэлементов (в т.ч. йода), которая затронула не только развивающиеся, но и развитые страны мира. В России вышеупомянутая проблема достигла критического уровня и требует принятия срочных государственных мер. В связи с дефицитом йода в естественных пищевых продуктах и связанных с этим многих заболеваний, стало необходимо введение йода в наиболее потребляемые продукты [Общероссийские программы: «Обогащение пищевых продуктов микроэлементами»].

Это вызывает необходимость разработки методов контроля над содержанием йода. Работ по определению йода в кормах и кормовых добавках не так много, это, по-видимому, связано и с трудностями пробоподготовки, которая должна учитывать специфику ВА поведения йода. При анализе йодированных кормов на содержание йода, большое значение имеет

разложение пробы, перевод всех форм йода в йодид-ион для определения методом ВА. Для получения аналитического сигнала йода в методе ВА нами предложен ряд фонов и электродов.

В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 моль/дм³ растворы следующих солей: KNO₃, K₂S₂O₅, N₂H₄·H₂SO₄. Все соли, кроме KNO₃, восстановители и подобраны экспериментально. Градуировочная зависимость электроокисления йода в присутствии растворенного кислорода на различных фоновых электролитах: 0,1 моль/дм³ растворы N₂H₄·H₂SO₄, K₂S₂O₅ и KNO₃ представлена на рис.3.1.

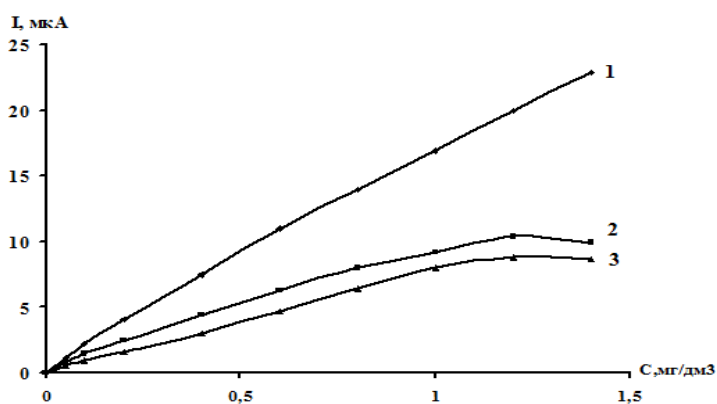


Рис.3.1 Градуировочная зависимость йодид-ионов на MAgЭ-NH₂

Условия: E_н = 0,0 В; τ = 30 с;

1- 0,1М N₂H₄ · H₂SO₄, 2- 0,1М K₂S₂O₅, 3- 0,1М KNO₃;

Как видно из рис.3.1 наибольшие значения аналитического сигнала йодид-ионов получены на фоне 0,1 моль/ дм³ N₂H₄ · H₂SO₄, меньшие – на фонах 0,1 моль/дм³ KNO₃ и 0,1 моль/дм³ K₂S₂O₅. Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием 0,1 моль/дм³ N₂H₄ · H₂SO₄.

Нами было изучено ВА-поведение йодид-ионов на серебряных электродах модифицированных арилдиазоний тозилатами ArN₂⁺OTs⁻ (где Ar: p-NH₂C₆H₄; p-HOOC₆H₄; p-NO₂C₆H₄). На рис.3.2 показаны зависимости тока пика от концентрации йодид-ионов на различных типах электродов.

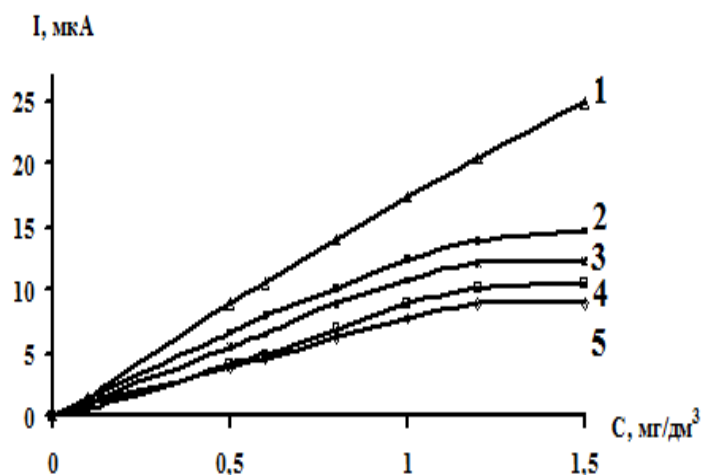


Рис.3.2 Градуировочная зависимость йодид-ионов на различных типах электродов

Условия: фон - 0,1 моль/дм³ N₂H₄ · H₂SO₄; E_н = 0,0 В; τ = 10 с

1- MAgЭ – NH₂, 2 - MAgЭ – NO₂, 3- AgЭ, 4- MAgЭ – COOH, 5- РПЭ

При сравнении градуировочных зависимостей аналитических сигналов йодид-ионов, полученных на электродах, модифицированных солями арилдиазоний тозилата с различными группами заместителей: карбокси – COOH, амино – NH₂ и нитро – NO₂, нанесенных на серебряную подложку (MAgЭ), видно, что наиболее высокой чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя. В дальнейшей работе, для определения йодид-ионов, нами использован фон 0,1М N₂H₄·H₂SO₄ и электрод, модифицированный солями диазония тозилата с аминогруппой в качестве заместителя, нанесенный на серебряную подложку (MAgЭ-NH₂).

На рис.3.3 приведены результаты исследования влияния концентрации фонового электролита на высоту пика при вольтамперометрическом определении йодид-ионов на MAgЭ-NH₂. Экспериментально установленная концентрация фонового электролита – 0,1 моль/дм³ (рис.3.3), является наилучшей концентрацией для получения аналитического сигнала йодид-ионов методом ВА.

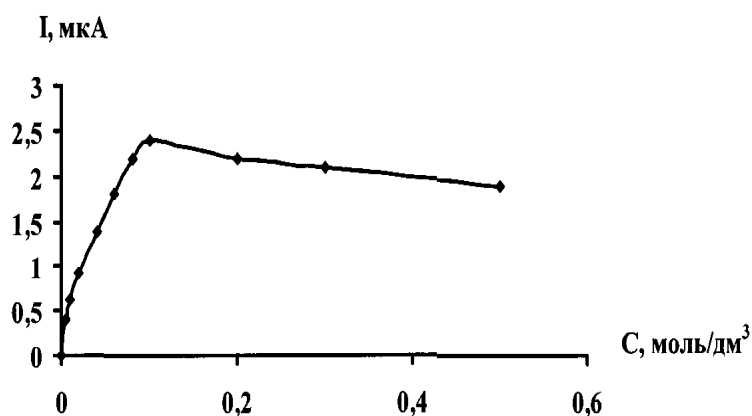


Рис. 3.3 Зависимость тока пика йодид-ионов от концентрации $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$;

Условия: $E_n = 0,0 \text{ В}$; $\tau = 10 \text{ с}$, $C_I^- = 0,01 \text{ мг/дм}^3$

На МАгЭ – NH_2 была исследована кинетика накопления йодид-ионов на ОМЭ. На рис.3.4 и рис.3.5 показаны зависимости тока пика йодид-ионов от потенциала накопления и времени накопления. Потенциал накопления должен быть таким, чтобы выделение определяемого элемента происходило максимально полно (потенциал предельного тока) и без мешающего влияния других ионов.

Рис. 3.4 Зависимость тока пика йодид-ионов от потенциала накопления Условия: $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\tau_n = 10 \text{ с}$; $C_I^- = 0,02 \text{ мг/дм}^3$	Рис.3.5 Зависимость тока пика йодид-ионов от времени накопления Условия: $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $E_n = 0,0 \text{ В}$; $C_I^- = 0,03 \text{ мг/дм}^3$
---	---

Из рис 3.4 видно, что область предельного тока йодид-иона находится в широком диапазоне потенциала накопления от -0,25 В до 0,2В. Нами выбран потенциал накопления $E_n=0,0V$, который находится в этом диапазоне.

Выбор времени накопления (τ_n) зависит от концентрации йода в растворе: чем она меньше, тем необходимо больше τ_n для получения хорошо измеряемого сигнала. При времени накопления до 30с зависимость $I = f(\tau_n)$ является прямолинейной, при времени накопления τ_n выше 30с высота пика не увеличивается, это связано либо с истощением анализируемого раствора либо с другими осложнениями (адсорбция, гидролиз и др.). Поэтому, нами выбрано время накопления $\tau_n = 30с$.

Из полученных условий на рис.3.6 представлена вольтамперограмма йодид-ионов на МАгЭ- NH₂.

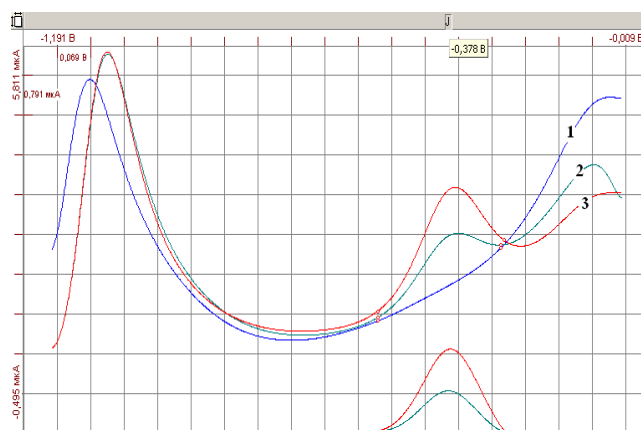


Рис. 3.6 Вольтамперограмма йодид-ионов на МАгЭ- NH₂

Условия: фон - 0,1 моль/дм³ N₂H₄ · H₂SO₄ ; $E_n = 0,0 V$; $\tau_n = 30 с$

1– фон; 2 – $C_{I^-} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $C_{I^-} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$

Таким образом, нами выбраны рабочие условия вольтамперометрического определения йодид-иона: фоновый электролит – 0,1моль/дм³ N₂H₄ · H₂SO₄, индикаторный электрод – МАгЭ – NH₂, время накопления – 30с, потенциал накопления – 0,0В.

Селен. Селен является необходимым элементом для жизнедеятельности человека и животных. Как недостаток, так и избыток его приводит к тяжелым заболеваниям. Селен обладает выраженными антиоксидантными свойствами,

стимулирует образование антител и тем самым повышает защиту организма от инфекций. При суточном потреблении более 350 мкг селен вызывает интоксикацию, при потреблении менее 70 мкг человек заболевает. Поэтому необходим контроль содержания селена, как в объектах окружающей среды, так и в пищевых продуктах, и биообъектах. Содержание селена в воде и пищевых продуктах регламентируется.

Среди современных методов определения микроколичеств селена все шире применяют метод ВА. В качестве фоновых электролитов мы использовали 0,7 моль/дм³ HCl и 0,1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄. После проведения исследования в присутствии растворенного кислорода аналитические сигналы селенит-ионов были зарегистрированы на фоне N₂H₄·H₂SO₄. Поэтому, для дальнейшей работы нами выбран 0.1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄ в качестве фонового электролита.

Для выбора рабочего электрода для вольтамперометрического определения селена на фоновом электролите 0.1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄ мы использовали различные электроды: РГЭ, AgЭ, МАгЭ – NH₂, МАгЭ – NO₂, МАгЭ – COOH. Градуировочный график зависимости тока электроокисления селена на различных электродах представлен на рис. 3.7.

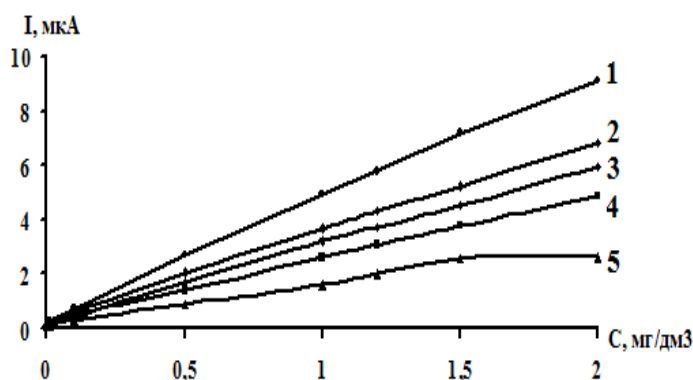


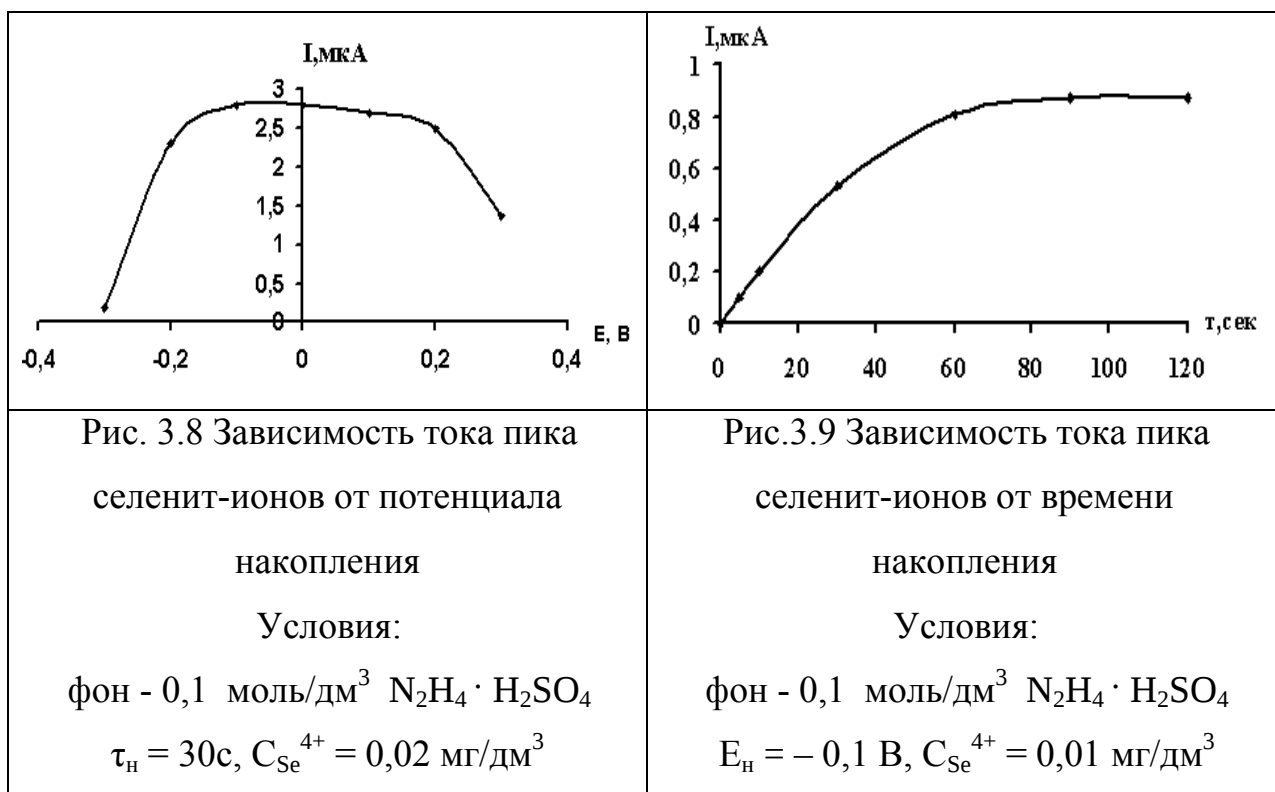
Рис.3.7 Градуировочная зависимость селенит-ионов в присутствии растворенного кислорода

Условия: фон - 0,1 моль/дм³ N₂H₄ · H₂SO₄ при E_н = 0,0 В; τ_н = 30 с

1- МАгЭ – NH₂, 2 –РГЭ, 3 - AgЭ, 4– МАгЭ – NO₂, 5- МАгЭ – COOH

При сравнении градуировочных зависимостей аналитических сигналов селенит-ионов, полученных на различных типах электродов, видно, что наибольшей чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой ($\text{MAg}\ddot{\text{O}} - \text{NH}_2$) в качестве заместителя, который и был выбран для дальнейшей работы.

На $\text{MAg}\ddot{\text{O}} - \text{NH}_2$ была исследована кинетика накопления селенит-ионов. На рис.3.8 и рис.3.9 показаны зависимости тока пика селенит-ионов от потенциала накопления и времени накопления. Электролитическое накопление проводили при потенциале предельного тока селена.



На графике $I=f(E_{\text{н}})$ (рис.3.8.) видно, что область предельного тока находится в диапазоне потенциала накопления от $-0,15 \text{ В}$ до $0,1 \text{ В}$. Нами выбран потенциал накопления селенит-ионов $E_{\text{н}} = -0,1 \text{ В}$, который находится в данном диапазоне. На рис.3.9 представлена зависимость $I=f(\tau_{\text{н}})$. При времени накопления от 60 с и выше наблюдается отклонение от линейности аналитического сигнала. По всей видимости, это происходило из-за увеличения влияния процессов адсорбции селенит-ионов на поверхности электрода. Это вызывает осложнение в процессе электролиза раствора. Поэтому, нами выбран

диапазон времени накопления $\tau_n = 30 - 60$ с, в зависимости от концентрации селена в растворе. На рис.3.10 показана вольтамперограмма селенит-ионов на $\text{MgAg}^{\ominus} - \text{NH}_2$.

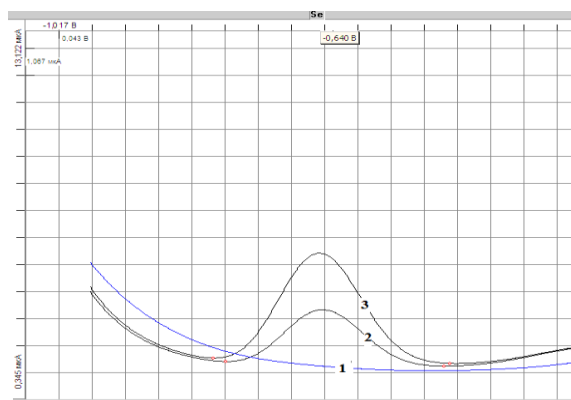


Рис. 3.10 Вольтамперограмма селенит-ионов на $\text{MgAg}^{\ominus} - \text{NH}_2$

Условия: фон - $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_n = 0,0 \text{ В}$; $\tau = 30 \text{ с}$

1 – фон; 2 – $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,04 \text{ мг/дм}^3$

Таким образом, нами выбраны рабочие условия для вольтамперометрического определения селенит-ионов: Фон – $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, потенциал накопления $E_n = -0,1 \text{ В}$, время накопления $\tau_n = 30 - 60 \text{ с}$.

3.2 Совместное определение селена и йода методом вольтамперометрии

В результате проведенных исследований по выбору рабочих условий (электрод и фоновый электролит, время и потенциал накопления) для измерения йодид-ионов и селенит-ионов, представленных в таб. 3.1, мы предположили, что при данных условиях, возможно их совместное определение.

Таблица 3.1

Рабочие условия вольтамперометрического определения йода и селена

Параметры измерений	Значения параметров	
	Йод	Селен
Используемая система	3-х электродная	
Электроды: • индикаторный • вспомогательный • сравнения	$MAgЭ-NH_2$ $XCЭ$ $XCЭ$	
Фоновый электролит	0,1 моль/дм ³ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	0,0	
Диапазон развертки потенциалов, В	0 ÷ -1,2	
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20 - 30	
Время накопления, с	10-30	30-60
Потенциал пика элемента, В	– (0,40 ± 0,05)	– (0,65 ± 0,05)

Нами проанализированы коэффициенты чувствительности модифицированных электродов $MAgЭ-NH_2$, $MAgЭ-NO_2$ и $MAgЭ-COOH$ при вольтамперометрическом определении селена и йода. Диаграмма зависимости коэффициента чувствительности от типов электродов представлена на рис.3.11.

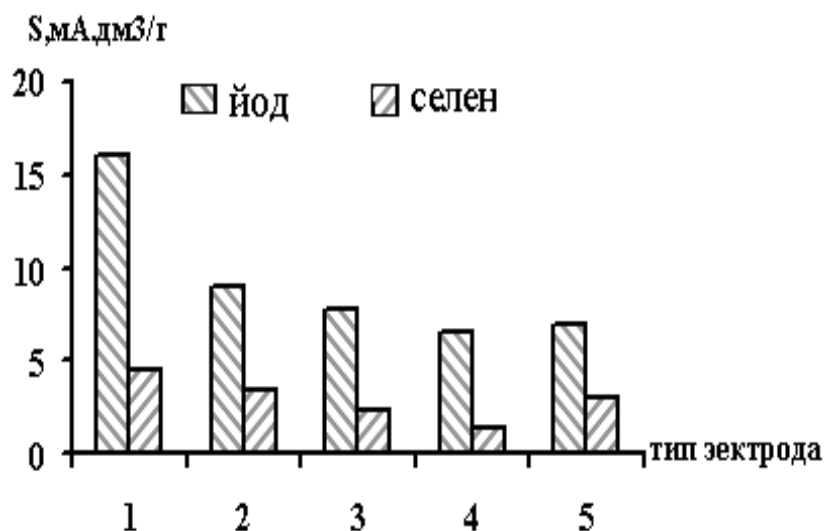


Рис. 3.11 Распределение коэффициента чувствительности (S) при ВА - определении йода и селена в зависимости от типа электрода.

Условия: фон - 0,1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄, E_н = 0,0 В; τ_н = 10 с,

C (I⁻) = 0,01 мг/дм³, C(Se⁴⁺) = 0,02 мг/ дм³

1- MAgЭ – NH₂ , 2 – РПЭ (2' – РГЭ), 3- AgЭ, 4- MAgЭ – NO₂ ,

5 - MAgЭ – COOH

Как показано на рис.3.11 аналитическая эффективность модификаторов уменьшает в ряду MAgЭ – NH₂ > MAgЭ – NO₂ > MAgЭ – COOH.

При сравнении коэффициентов чувствительности MAgЭ – NH₂ и электродов заявленных в ГОСТ Р [9, 69] в диапазонах концентраций: для йода от 0,003 до 1,2 мг/ дм³ и селена от 0,005 до 1,8 мг/ дм³ установлено, что коэффициент чувствительности для MAgЭ – NH₂ примерно в 1,8 раз выше коэффициента чувствительности РПЭ, применяемого для определения йодид-ионов и в 1,3 раза выше РГЭ, который используется для определения селенит-ионов.

Нами так же изучены условия одновременного определения йода и селена. На рис. 3.11 показано, что максимальной чувствительностью (S) как для йодид- так и для селенит-ионов обладает MAgЭ – NH₂, при этом чувствительность электрода MAgЭ – NH₂ при определении йода в три раза выше, чем при определении селена. Как видно из рис. 3.12 диапазон потенциалов накопления на MAgЭ – NH₂ для йодид-ионов находится в

пределах $(-0,15 \div 0,2)\text{В}$, для селенит-ионов $(-0,2 \div 0,2)\text{В}$. Для дальнейших исследований выбран рабочий потенциал накопления $E_n = (0,00 \pm 0,05)\text{В}$.

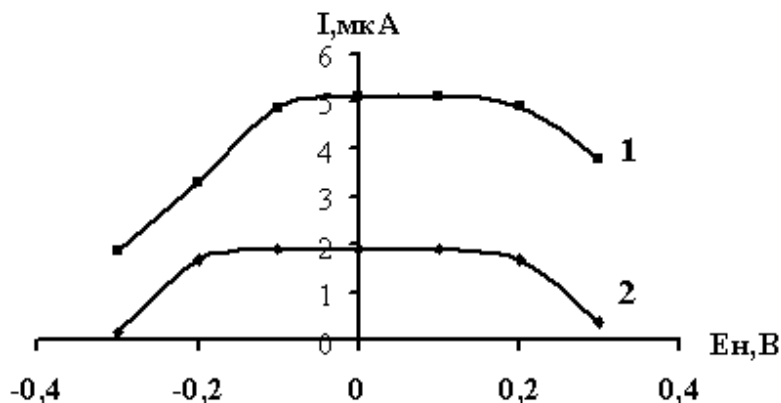


Рис. 3.12 Зависимость тока пика йодид-ионов (1) и селенит-ионов (2) от их потенциала накопления на $\text{MgAg} - \text{NH}_2$

Условия: фон - $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\tau = 30 \text{ с}$,

$C_{\text{I}^-} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$

На основании полученных результатов исследования разработан способ количественного определения йода и селена при их одновременном присутствии в пробе, включающий перевод из пробы в раствор всех форм йода в виде йодид-ионов, и форм селена в виде селенит-ионов. На рис. 3.13 показана вольтамперограмма совместного определения йодид- и селенит-ионов на $\text{MgAg} - \text{NH}_2$.

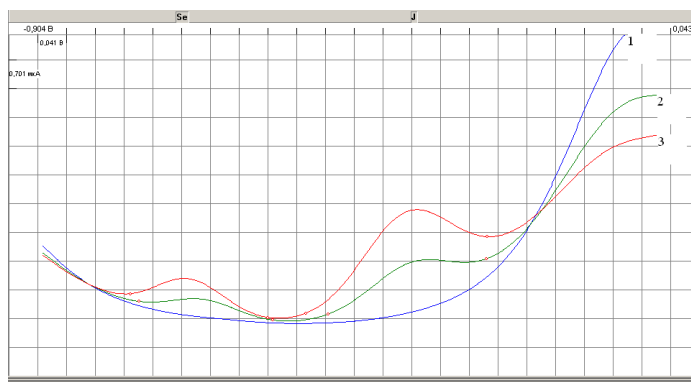


Рис. 3.13 Вольтамперограмма йодид- и селенит-ионов на $\text{MgAg} - \text{NH}_2$

Условия: $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_n = 0,0 \text{ В}$; $\tau = 30 \text{ с}$

1 – фон; 2 – $C_{\text{I}^-} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$;

3 – $C_{\text{I}^-} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{\text{Se}^{4+}} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$;

ВА-определение йода и селена на $\text{MAgЭ} - \text{NH}_2$ основано на совместном накоплении йодид- и селенит-ионов в течение 30-60 с при потенциале накопления $E_n = (0,00 \pm 0,05)$ В относительно хлоридсеребряных электродов на фоне 0,1 моль/дм³ раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (рН = 2-3) с последующей регистрацией катодных пиков в дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Концентрацию йодид- и селенит-ионов определяют по высоте пика в диапазоне потенциалов для йода $(- 0,40 \pm 0,05)$ В, для селена $(- 0,65 \pm 0,05)$ В методом добавок аттестованных смесей.

3.3 Оценка предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний йода и селена

Возможности аналитического метода в выбранных рабочих условиях для малых содержаний определяемого вещества характеризуются нижней границей определяемых содержаний (C_n) и пределом обнаружения ($C_{\min,p}$). $C_{\min,p}$ – наименьшая концентрация, при которой по данной методике можно обнаружить статистически значимое присутствие определяемого компонента в анализируемом веществе. C_n – то минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности [156], характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $s_r(c)_{\max}$ [157]. Несмотря на значительное число критериев предела обнаружения [158], для объективного сравнения возможностей одного метода с другим, авторы [157] рекомендуют использовать трехсигмовый критерий Кайзера (3σ).

Для оценки воспроизводимости результатов измерений строили кривые зависимости относительного стандартного отклонения (S_r) от определяемого по данной методике содержания данного компонента. Кривые $S_r=f(C_i)$ имели вид аналогичный рис.3.14. Принцип построения $S_r=f(C_i)$ сводился к получению и оценке S_r для всего интервала определяемых по данной методике содержаний элемента, на разных аналитических приборах, на основании рекомендаций

определения Sr , приведенных в работах [159, 160]. Результаты определения C_n и $C_{min,p}$ представлены в таблице 3.2.

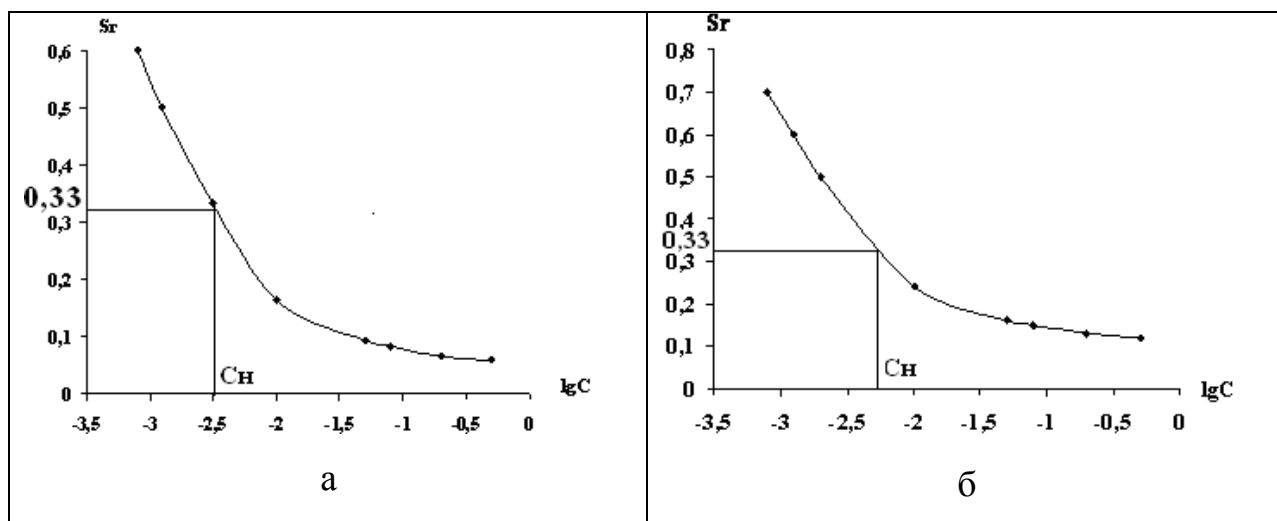


Рис. 3.14. Зависимость стандартного отклонения от определяемого содержания йодид-иона (а) и селенит-иона (б)

Условия: фон- 0,1 моль/дм³ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ на $MAg\bar{E}-NH_2$; $E_n=0,0$ В, $\tau_n=30$ с.

Таблица 3.2

Нижняя граница определяемых содержаний и пределы обнаружения йода и селена ($n = 9$, $p = 0,95$)

Элемент	C_n , мг/дм ³ ($Sr = 0,33$)	C_{min} , мг/дм ³ (3σ)	Электрод
<i>I</i>	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$MAg\bar{E}-NH_2$
<i>Se</i>	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$MAg\bar{E}-NH_2$

Таким образом, проведенные исследования позволяют с достаточной точностью определять количество йода, и селена с использованием модифицированного электрода.

3.4 Выбор рабочих условий вольтамперометрического определения никеля на органо-модифицированных электродах

Соединения никеля токсичны для животных и человека. В то же время никель является необходимым микроэлементом, он входит в состав ряда ферментов. Поэтому актуальным является контроль над содержанием не только никеля в целом, но и его наиболее токсичных форм (NiCl_2 , Ni(OH)_2 , Ni(OH)_3 , Ni_2O_3 , NiO и т.д.).

Нами было изучено вольтамперометрическое поведение никеля на серебряном и модифицированном электродах в разных электролитах: 0,1 моль/дм³ NH_4Cl , 0,1 моль/дм³ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 0,1 моль/дм³ NaNO_3 в присутствии диметилглиоксима (ДМГ) в качестве комплексного агента. Из проведенных результатов видно, что на фоне NaNO_3 аналитический пик никеля не наблюдали. Зависимость высоты пика Ni^{2+} на ОМЭ в присутствии растворенного кислорода на различных фоновых электролитах: NH_4Cl 0,1 моль/дм³ + 0,1 моль/дм³ ДМГ и 0,1 моль/дм³ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,2 мг/дм³ ДМГ представлены на рис 3.16.

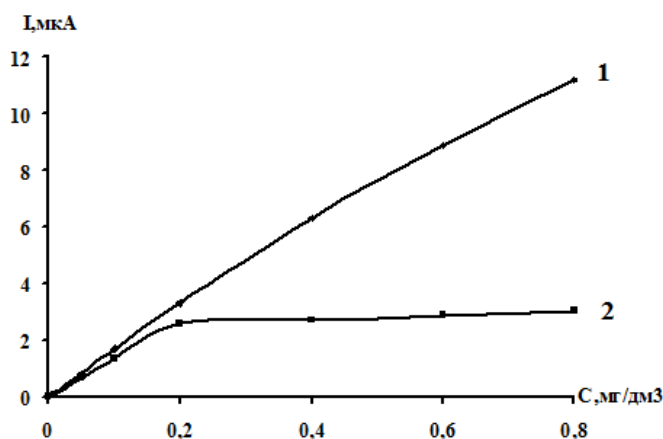


Рис.3.16 Зависимость высоты пика Ni^{2+} на ОМЭ в различных фоновых электролитах в присутствии растворенного кислорода

Условия: $E_n = -0,7\text{В}$; $\tau = 30\text{ с}$

1 – 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ;

2 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1 моль/дм³ + 0,2 мг/дм³ ДМГ

На рис. 3.16 видно, что на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ ДМГ}$ высота тока пика Ni^{2+} меньше чем на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМГ}$. Верхний предел диапазона определения на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ ДМГ}$ ниже, чем на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМГ}$. Таким образом, в дальнейшей работе мы используем раствор $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМГ}$ в качестве фонового электролита.

Нами проведены исследования вольтамперометрического поведения никеля на РПЭ, серебряном электроде и электродах, модифицированных солями арилдиазоний тозилата с различными группами заместителей: карбокси- (MAgЭ-COOH), амино- (MAgЭ-NH_2) и нитро- (MAgЭ-NO_2) нанесенных на серебряную подложку. При сравнении градуировочных зависимостей аналитических сигналов никеля, полученных на различных типах электродов видно, что максимальной чувствительностью обладает серебряный электрод (рис.3.17).

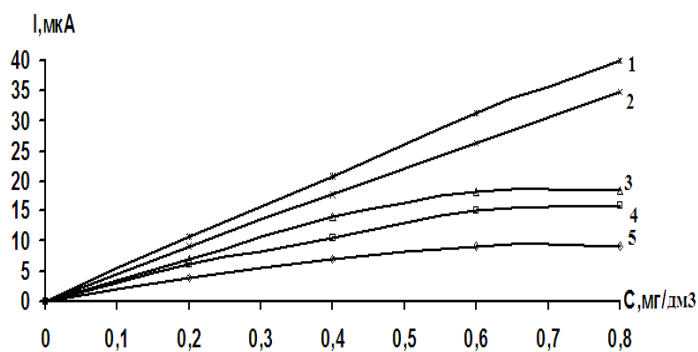


Рис.3.17 Градуировочная зависимость Ni^{2+}

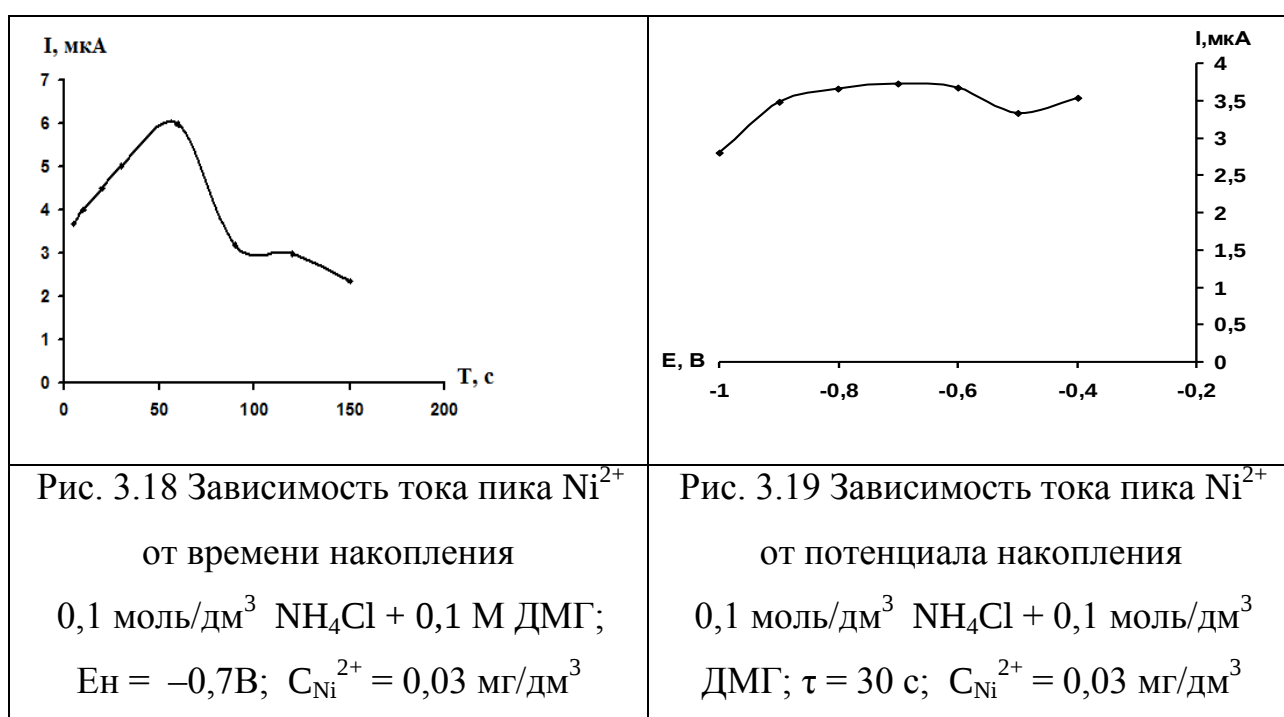
Условия: Фон - $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ДМГ}$, $E_n = -0,7\text{В}$;

$\tau_n = 30 \text{ с}$; $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$

1- AgЭ, 2 – MAgЭ – NH_2 , 3- MAgЭ – COOH , 4- MAgЭ – NO_2 , 5- РПЭ

На рис.3.17 видно, что наиболее чувствительными электродами являются AgЭ и MAgЭ – NH_2 . Разница значения тока между ними находится в пределах ошибки измерения. Однако, для экспресс-определения ряда элементов: йода, селена и никеля в качестве индикаторного электрода использовали MAgЭ – NH_2 .

На МАgЭ – NH₂ была исследована кинетика накопления Ni²⁺. На рис. 3.18 и рис. 3.19 показаны зависимости тока пика от времени накопления и потенциала накопления. Исследование влияния времени накопления никеля на рис.3.18 показало, что время накопления (τ_n) составляет 35 ÷ 50с. При τ_n меньше 35 с снижается чувствительность определения и увеличивается ошибка определения, а при τ_n больше 50с наблюдается отклонение от линейности аналитического сигнала. По всей видимости, это происходит из-за увеличения влияния процессов адсорбции, протекающих на электроде.



Оценка потенциала накопления (E_н), при котором происходит максимальное концентрирование никеля, показала, что рабочий диапазон для потенциала накопления составляет (-0,6 ÷ -0,9) В. Нами выбран потенциал накопления Ni²⁺ E_н = -0,7В, который находится в этом диапазоне, и время накопления для никеля τ_n = 35–50 с. Вольтамперограммы, полученные при регистрации аналитических сигналов никеля в этих условиях на МАgЭ–NH₂, представлены на рис. 3.20.

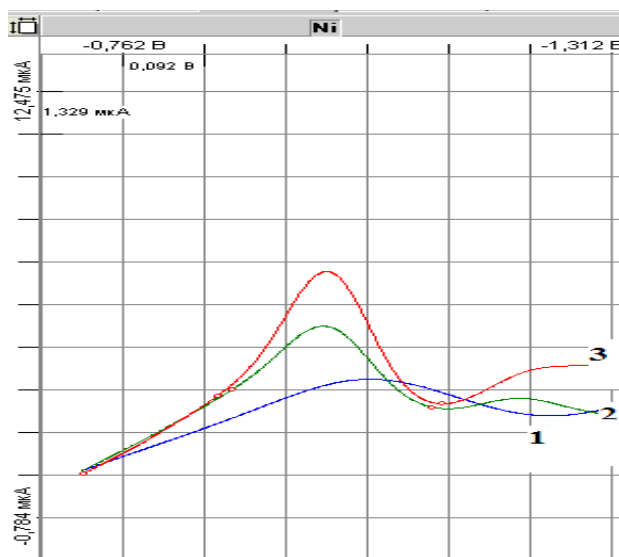


Рис.3.20 Вольтамперограмма никеля на МАгЭ – NH₂

Условия: 0,1 моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ; E_н = – 0,7 В; τ_н = 30 с
 1– фон; 2 – C_{Ni²⁺} = 0,03мг/дм³; 3 – C_{Ni²⁺} = 0,06мг/дм³

Как видно из рис. 3.20 при добавке к фоновому электролиту (график 1) 0,03 мг/дм³ Ni²⁺ на вольтамперограмме (график 2) наблюдается пик при E_п = (–1,00 ± 0,05)В, который от добавки 0,03 мг/дм³ Ni²⁺ увеличивается пропорционально (график 3). Таким образом, нами выбраны рабочие условия при вольтамперометрическом определении никеля: Фон – 0,1 моль/дм³ NH₄Cl, потенциал накопления E_н = –0,7В, время накопления τ_н = 35с.

3.5 Изучение электрохимического поведения йода, селена и никеля с использованием вращающегося дискового электрода и методом циклической вольтамперометрии

С целью изучения электрохимического поведения йода, селена и никеля и определения некоторых физико-химических констант, имеющих аналитическое значение, в работе изучена обратимость процессов окисления йода, селена и никеля на модифицированном серебряном электроде.

Нами было изучено влияние заместителя тозилатной соли арилдиазония на потенциал пика окисления-восстановления селена и йода. Результаты исследования приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Потенциал аналитического сигнала селена, йода и никеля на серебряных и модифицированных электродах

Элемент	Еп, В			
	AgЭ	MAgЭ		
		-COOH	-NO ₂	-NH ₂
Йод	-0,428±0,05	-0,392±0,11	-0,421±0,11	-0,400±0,05
Селен	-0,639±0,10	-0,640±0,12	-0,642±0,11	-0,648±0,05
Никель	-1,045±0,15	-1,086±0,11	-1,065±0,13	-1,076±0,13

Из таблицы 3.3 видно, что при нанесении модификатора на поверхность серебряного электрода потенциал аналитического сигнала селена, йода и никеля изменяется незначительно. В результате чего можно сделать вывод о неизменности кинетики процесса, модификатор выступает в роли катализатора переноса электронов.

В подобранных рабочих условиях ВА определения йода, селена и никеля на ОМЭ с помощью циклической вольтамперометрии [161], а так же с использованием вращающегося дискового электрода [162] было рассчитано число электронов, участвующих в электродном процессе.

Применение циклической вольтамперометрии дает информацию об обратимости электродного процесса [163]. Критериями обратимости процесса являются величины тангенсов углов наклона прямых, описывающих зависимости $E_{\max} = f(\lg W)$ и разность потенциалов перегибов поляризационных кривых [164]. Процесс считается обратимым, если тангенс угла наклона прямой в координатах $E-\lg W$ для покоящегося электрода меньше, чем в случае вращающегося электрода. При одной и той же скорости развертки напряжения потенциал максимума поляризационной кривой растворения с поверхности

вращающегося электрода не совпадает с потенциалом пика соответствующей кривой для покоящегося электрода.

Дополнительными критериями обратимого протекания электродного процесса может служить, не изменение высоты аналитического сигнала элемента при катодном и анодном реверсе потенциала. Разность потенциалов не должна превышает 20 мВ [165].

Воспользовавшись вышеизложенными критериями, изучена обратимость процесса окисления йода, селена и никеля на поверхности модифицированного серебряного вращающегося дискового электрода на фонах 0,1 моль/дм³ NH₄·H₂SO₄ и 0,1 моль/дм³ NH₄Cl с выбранным значением pH, при котором достигаются лучшие результаты количественного определения йода, селена и никеля методом инверсионной дифференциальной вольтамперометрии.

Накопление йода, селена и никеля осуществляли при перемешивании раствора азотом, используя выбранное значение E_н и τ_н; электрорастворение йода, селена и никеля проводили с поверхности покоящегося и вращающегося дискового электрода при линейном наложении анодного напряжения и постоянной скорости развертки потенциала.

Йодид-ионы

Изучение процесса электроокисления йода проводили на вращающемся дисковом и покоящемся MAgЭ-NH₂ электродах в растворе 0,1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄. Характер изменения потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала представлены на рисунках (зависимость E от lgW) (рис.3.21)

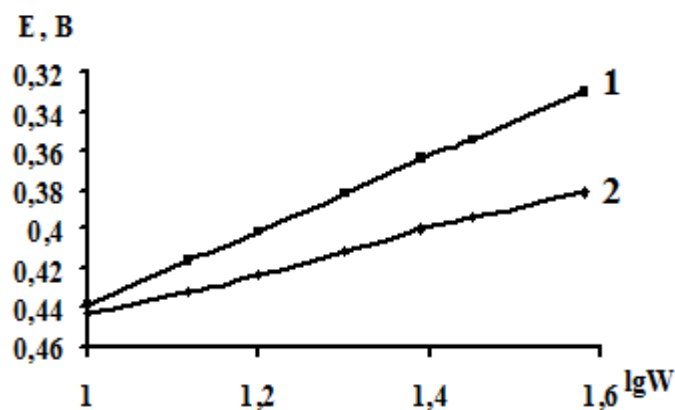


Рис. 3.21 Зависимость потенциала максимума тока электроокисления йодид-ионов на $\text{Mg}\Delta\text{-NH}_2$ и на вращающемся дисковом электроде от $\lg W$
 Условия: фон – $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$; $E_n = 0,0\text{В}$; $\tau = 10\text{с}$; $C = 0,02 \text{ мг/дм}^3$
 1 - вращающийся электрод, $\omega = 700 \text{ об/мин}$; 2- покоящийся электрод

Прямая 1 (рис. 3.21), выражающая зависимость потенциала пика электроокисления йодид-ионов от логарифма скорости развертки потенциала в случае вращающегося дискового электрода, не параллельна аналогичной прямой 2 (рис.3.21) для покоящегося электрода. Отношение тангенса угла наклона прямых 1 и 2 равно 1,79 (для обратимых процессов эта величина должна быть равна 2) [164]. Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что процесс электроокисления йодид-ионов на поверхности $\text{Mg}\Delta$ протекает обратимо, т.е. лимитирующей стадией является диффузия.

Подтверждением обратимого характера электроокисления йодид-ионов на $\text{Mg}\Delta\text{-NH}_2$ является вид циклической вольтамперограммы. Основным параметром обратимости процесса является разница потенциалов между катодным и анодным пиком, не превышающая 20 мВ [165]. На рис. 3.22 показана циклическая зависимость тока окисления йода от потенциала, где при катодной и анодной развертках мы наблюдаем четко выраженные пики $E_{\text{пк}} = -0,378\text{В}$ и $E_{\text{па}} = -0,360\text{В}$. Разница потенциалов $E_{\text{пк}} = -0,378\text{В}$ и $E_{\text{па}} = -0,360\text{В}$ не превышает 20 мВ, что говорит об обратимости данного процесса.

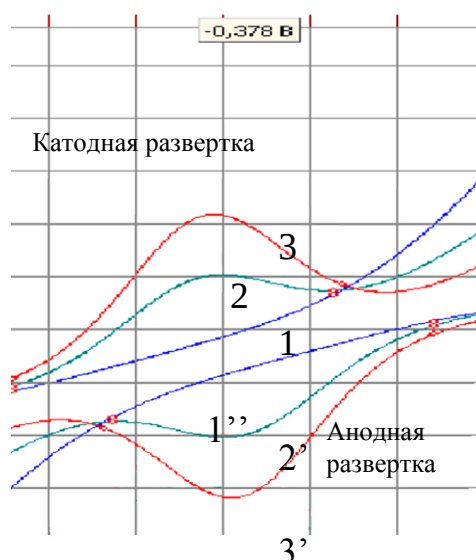


Рис. 3.22 Циклическая вольтамперограмма процесса окисления-восстановления йода на $\text{MAg}\text{Э} - \text{NH}_2$

Условия: фон - $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_{\text{н}} = 0,0 \text{ В}$; $\tau = 30 \text{ с}$

1, 1' – фон; 2, 2' – $\text{C}_{\text{I}^-} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$; 3, 3' – $\text{C}_{\text{I}^-} = 0,04 \text{ мг/дм}^3$

Применение вращающегося дискового электрода позволяет получить представление о механизме электродного процесса электроокисления, так как наклон прямой графика зависимости $I=f(w^{1/2})$ позволяет определить число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии [158].

Зависимость величины предельного тока от скорости вращения электрода представлена на рис. 3.23.

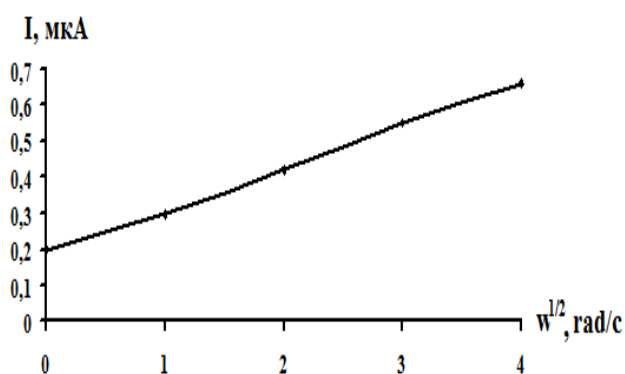


Рис. 3.23 Зависимость величины тока йода от скорости вращения электрода

Условия: фон - $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ M N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_{\text{н}} = 0,0 \text{ В}$; $\tau = 30 \text{ с}$, $\text{C} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$

Из рис. 3.23 видно, что тока пика пропорционально зависит от $\omega^{1/2}$. Поэтому число электронов, участвующих в электрохимической стадии рассчитано по уравнению Левича [158]

$$I_p = 0.627 n F A D^{1/2} \omega^{1/2} C \quad (3.1)$$

где: I – предельный диффузионный ток, А;

D – Коэффициент диффузии ионов деполяризатора;

S – Поверхность электрода, см^2 ;

n – Число электронов;

ω – Угловая скорость вращения диска, рад/с;

C – Концентрация, моль/ дм^3 .

Также, для сравнения, нами рассчитано число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии, по уравнению обратимой волны [162], которое представлено формулой (3.2).

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_{np} - I} \quad (3.2)$$

где E – потенциал пика;

$E_{1/2}$ – потенциал полупика;

n – число электронов;

I – текущий ток;

I_{np} – предельный ток

На рис.3.22. показаны полулогарифмические зависимости

$$\left(E = f \left(\ln \frac{I}{I_{np} - I} \right) \right) [162].$$

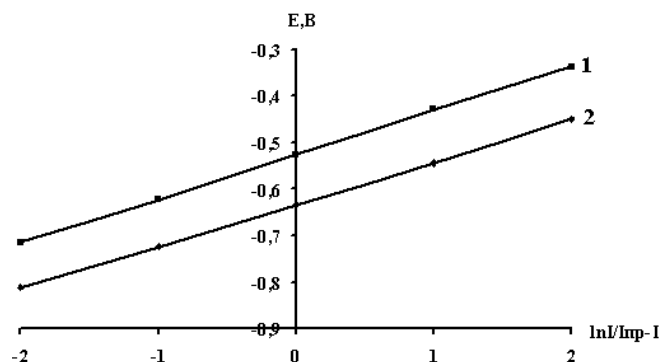


Рис.3.24. Полулогарифмические зависимости потенциала пика йода от

$\left(\ln \frac{I}{I_{lp} - I} \right)$ на $Ag\bar{E}-NH_2$ вращающем дискового электроде.

Условия: фон - 0,1 моль/дм³ $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$; $E_n = 0,0$ В; $\tau = 30$ с,

$$C_I^- = 0.02 \text{ мг/дм}^3$$

1- $w = 700$ об/мин; 2-без вращения

Наклон прямых 1 и 2 (рис.3.24.) позволяет определить число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии по формуле (3.2).

Число электронов, принимающих участие в электрохимической стадии процесса электроокисления йодид-ионов, рассчитанное по уравнению Левича (3.1) и по уравнению обратимой волны (3.2) составило $0,86 \pm 0,07$ и $0,92 \pm 0,05$ соответственно.

На основании проведенных исследований по изучению вольтамперометрического поведения йода нами предложен возможный механизм реакций протекающих на $MAg\bar{E} - NH_2$:

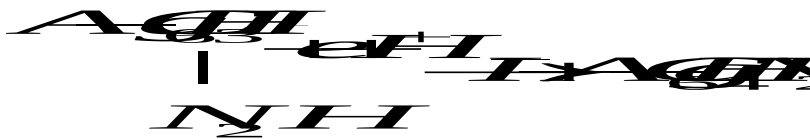
На первой стадии протекает модификация электрода с образованием ковалентной связи:



Электроконцентрирование йодид-ионов на поверхности модифицированного электрода:



Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:



Таким образом, электродный процесс электроокисления йодид-ионов на модифицированном серебряном электроде является практически обратимым, лимитируется стадией диффузии.

Селенит ионы и ионы никеля

Механизм электро- окисления и -восстановления Se^{4+} на фоне 0,1 моль/дм³ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ и Ni^{2+} на фоне 0,1 моль/дм³ NH_4Cl на $\text{MAg}\text{Э-NH}_2$ ранее не исследовался, поэтому их изучение представляет практический интерес.

Нами исследована обратимость электродного процесса электро- окисления и -восстановления Se^{4+} на $\text{MAg}\text{Э-NH}_2$ на фоне 0,1 моль/дм³ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ и Ni^{2+} на фоне 0,1 моль/дм³ NH_4Cl .

Характер изменения потенциала катодного пика Se^{4+} и Ni^{2+} от логарифма скорости изменения потенциала при электро- окислении и -восстановлении Se^{4+} на фоне 0,1 моль/дм³ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ и Ni^{2+} на фоне 0,1 моль/дм³ NH_4Cl представлены на рис. 3.25.

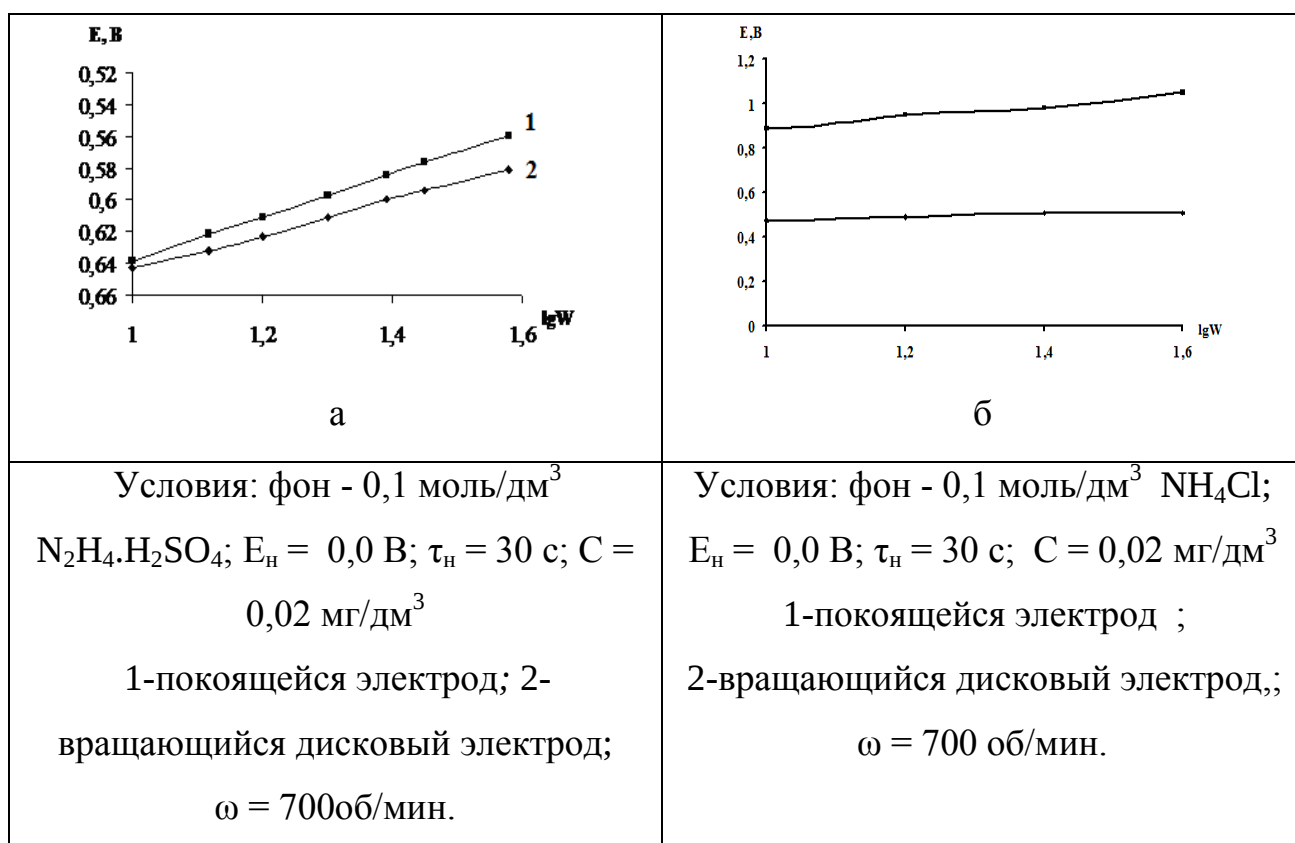


Рис. 3.25 Зависимость потенциала пика селена и никеля от lg W

а- селен; б - никель

Как видно из рис.3.25 прямая 1 (рис.3.25а для селена и рис.3.25б для никеля), выражающая зависимость потенциала пика электроокисления йодид-ионов от логарифма скорости развертки потенциала, в случае вращающегося дискового электрода параллельна аналогичной прямой 2 (рис.3.25а для селена и рис.3.25б для никеля) для покоящегося электрода. Отношение тангенсов углов наклона прямых 1 и 2 (рис.3.25.) в координатах $E=f(\lg W)$ составляет 1,21 для селена и 0,35 для никеля (для обратимых процессов эта величина должна быть равна 2) [164]. Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить, что процесс электроокисления йодид-ионов на поверхности MAgЭ-NH₂ протекает обратимо, т.е. лимитирующей стадией является диффузия.

Дополнительным критерием необратимого протекания процесса электро- окисления и -восстановления Se⁴⁺ и Ni²⁺ на MAgЭ-NH₂ может служить отсутствие зависимости тока от скорости вращения электрода (рис.3.26).

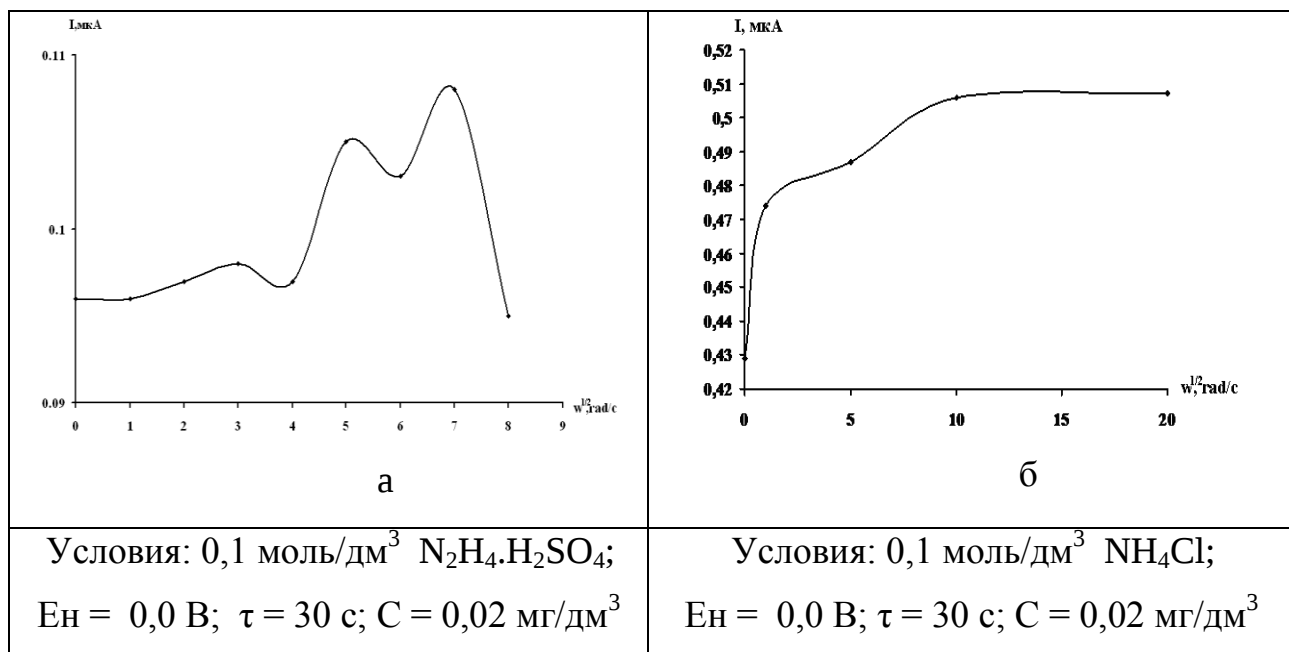


Рис. 3.26 Зависимость величины предельного тока электроокисления
селена и никеля от скорости вращения электрода
а- селен; б - никель

Из рис.3.26 видно, что ток пика селена и никеля не зависит от $w^{1/2}$. Это подтверждает, что электродный процесс селена и никеля необратимый. Подтверждением значительного отклонения процесса электро- окисления и -восстановления селенит-ионов и ионов никеля от обратимого является вид циклической вольтамперограммы, представленной на рис. 3.27.

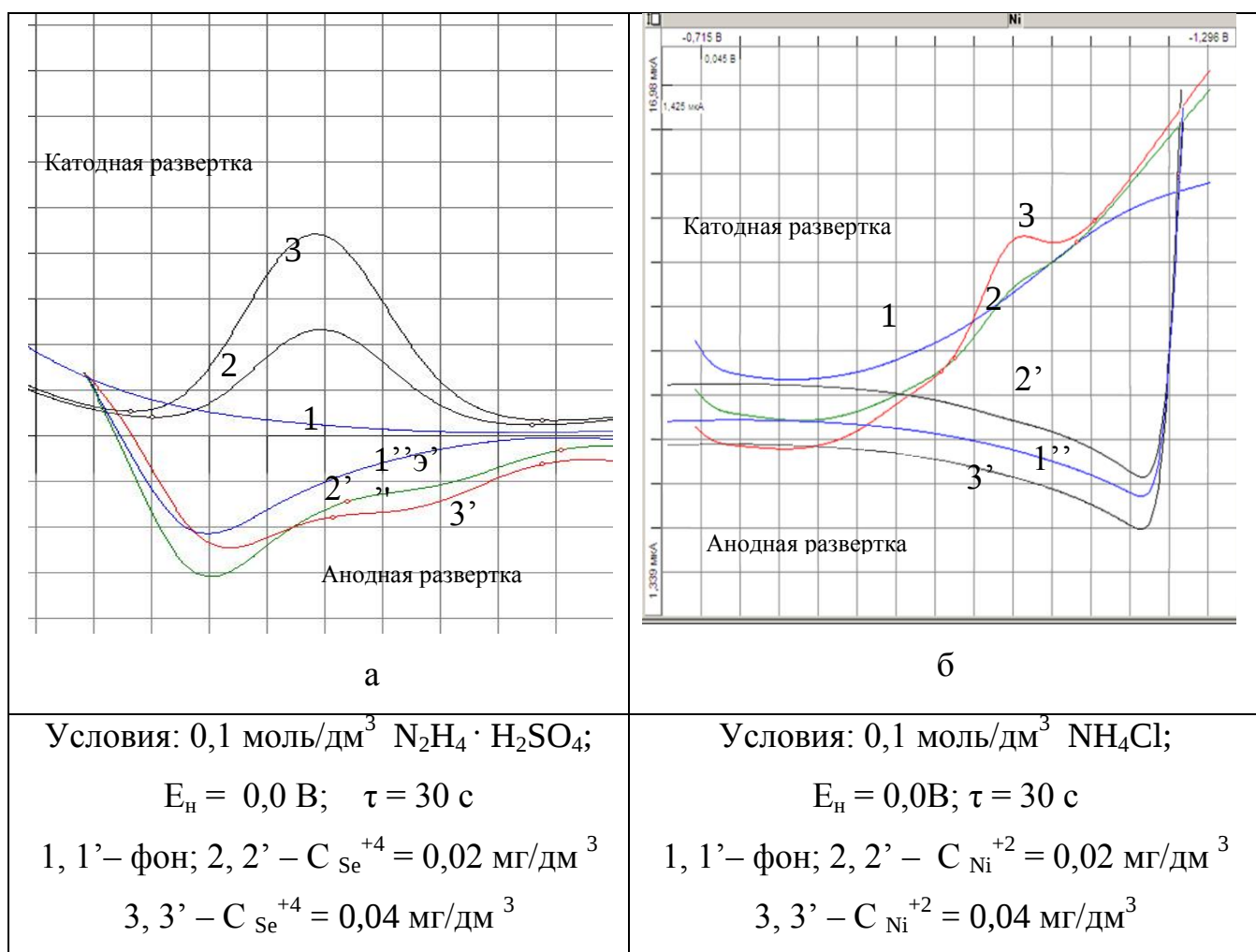


Рис. 3.27 Циклическая вольтамперограмма селена (а) и никеля (б)

на МАгЭ – NH₂

При катодной развертке потенциала наблюдается четко выраженный аналитический сигнал селена ($E_n = -0,65 \text{ В}$) и никеля ($E_n = -1,00 \text{ В}$). При анодной развертке потенциала пик окисления селенит-иона выражен очень слабо, отношение величины катодного тока к анодному составляет 1/6, разница между потенциалами анодного и катодного пика около 100 мВ. Для никеля при анодной развертке аналитический сигнал не обнаружен. Таким образом, процесс электро- окисления и -восстановления Se^{4+} и Ni^{2+} не является диффузионным, и может быть осложнен побочными реакциями.

Число электронов ($\alpha \cdot n$), которые участвуют в катодном процессе рассчитано по уравнению [161]:

$$\frac{dE}{dW} = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (3.3),$$

где E – потенциал пика;

W – скорость развертки, мВ/с;

α – коэффициент переноса;

n – число электронов.

Значение $(\alpha \cdot n)$ рассчитано с помощью зависимости потенциала пика от $\lg W$ (рис.3.25) и уравнения (3.3) в результате получили $\alpha n = 2,7$ для селена и $\alpha n = 0,8$ для никеля.

Для сравнения нами рассчитано число электронов $(\alpha \cdot n)$ по уравнению необратимой волны [165], которое представлено в виде:

$$\frac{E - E_2}{RT} = \frac{1}{\alpha n} \ln \frac{I}{I_{np}} \quad (3.4)$$

Для вычисления числа электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии электродного процесса электроокисления селена в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄, и никеля в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ NH₄Cl на MAgЭ-NH₂, построены полулогарифмические графики в координатах $E - \ln \frac{I}{I_{np} - I}$. (рис. 3.28)

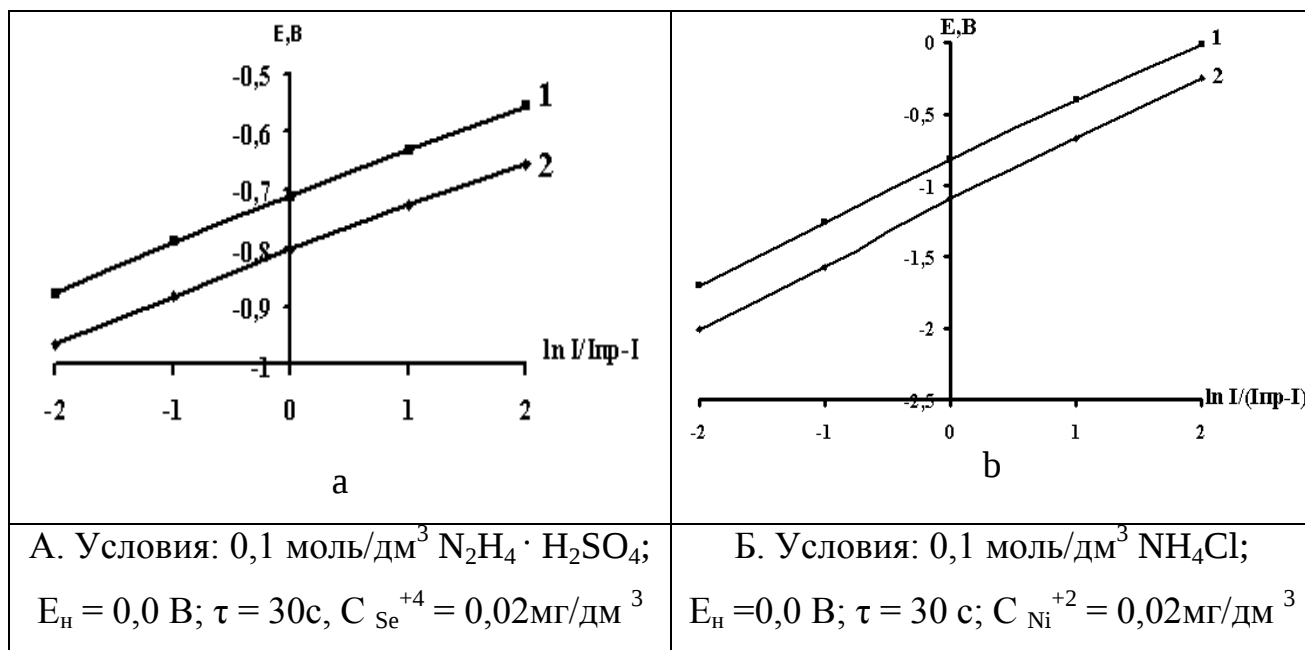


Рис 3.28 Полулогарифмические зависимости потенциала пика от $(\ln I / (I_{\text{пр}} - I))$ на МАгЭ – NH₂ вращающих дисковых электродах

а – селена; б – никеля

1- $\omega = 700$ об/мин; 2-без вращения

Наклон прямых 1 и 2 (рис.3.28а) позволяет определить число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии. Коэффициент переноса $\alpha n = 2,9$ рассчитывали по уравнению (3.4). Если принимаем что $\alpha = 0,5$, то число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии, рассчитанных по уравнению (3.3) и (3.4) равно 5,4 и 5,8 соответственно.

Результаты исследования дают основание предполагать, что электро-окисление и -восстановление селена на МАгЭ-NH₂ в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄ протекает с участием шести электронов. Таким образом, нами предложена вероятная схема электроокисления селена на МАгЭ-NH₂ в фоновом электролите 0,1 М N₂H₄·H₂SO₄.

Возможный механизм реакций для селенит-ионов выглядит следующим образом:

Электроконцентрирование селенит-ионов на поверхности модифицированного электрода:



~~Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:~~

Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:



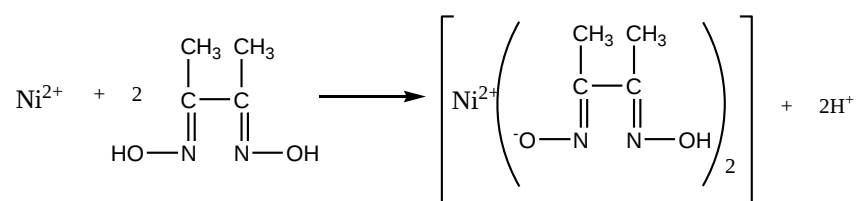
Таким образом, установлено, что электро- окисление и -восстановление Se^{4+} на $\text{MgAg}\text{-NH}_2$ протекает практически необратимо, т.е. замедленной стадией является стадия переноса электрона. Нами был предложен возможный механизм электродной реакции для селена, где участвуют шесть электронов.

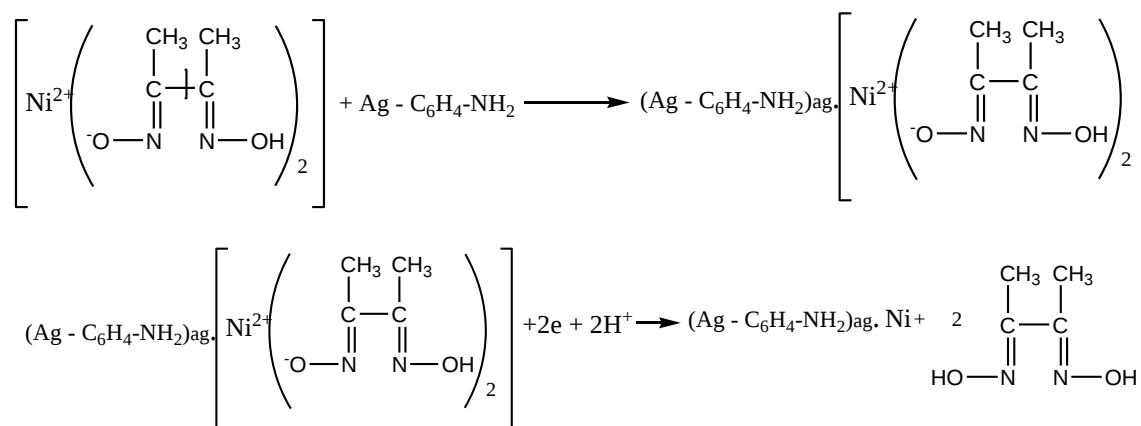
По уравнению 3.4 нами рассчитан коэффициент переноса электродной реакции для никеля, в результате чего получили значение $\alpha n = 0,9$. Если принять значение α равное 0,5, то число электронов, которые участвуют в электрохимической стадии равно 1,8, что удовлетворительно согласуется с данными, полученными по уравнению (3.3). Полученные результаты исследования дают основание предполагать, что электро- окисление и -восстановление никеля на $\text{MgAg}\text{-NH}_2$ в фоновом электролите 0,1 моль/дм³ NH_4Cl протекает с участием двух электронов. Таким образом, нами предложен вероятный механизм процесса электро- окисления и -восстановления никеля (или комплекс никель диметилглиоксимат) на $\text{MgAg}\text{-NH}_2$ в фоновом электролит е 0,1 М NH_4Cl с участием двух электронов.

На первой стадии протекает модификация электрода с образованием ковалентной связи:

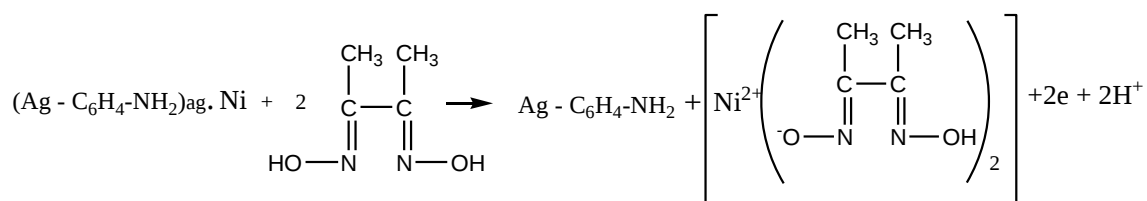


Электроконцентрирование ионов никеля на поверхности модифицированного электрода:





Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:



Таким образом, установлено, что электро- окисление и -восстановление Ni^{2+} на MAgЭ-NH_2 протекает практически необратимо, т.е. замедленной стадией является стадия переноса электрона. Нами было предложен возможный механизм электродной реакции для никеля, где участвуют два электрона.

Глава 4. Пробоподготовка для определения содержания йода, селена и никеля в водах, кормах и кормовых добавках

4.1 Изучение мешающего влияния неорганических примесей на аналитический сигнал йодид-ионов, селенит-ионов и ионов никеля

Йод. При определении массовых концентраций йода в исследуемых объектах все формы йода (без потерь йода элементарного) переводят в форму йодида. Однако, на аналитический сигнал йодид-иона могут оказывать влияние и другие элементы, находящиеся в анализируемых объектах. На рис.4.1 показано соотношение концентраций элементов на концентрацию йода в модельных растворах, содержащих ионы некоторых элементов.

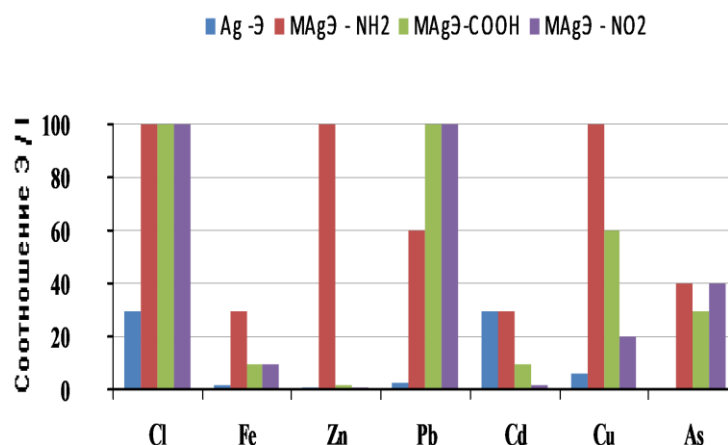


Рис 4.1 Соотношение концентраций мешающих элементов и концентрации йодид-ионов в модельном растворе на различных электродах

Условия: Фон: 0,1моль/дм³ N₂H₄·H₂SO₄; E_н= 0,0В; τ_н = 30с

Из рис. 4.1 видно, что с использованием модификатора можно уменьшить мешающие влияния другие элементов на аналитические сигналы йода. При применении MAgЭ-NH₂ аналитическому сигналу йода не мешает такие элементы как: Cl, Zn, Pb, Cu в присутствии избытка 100 раз. Fe, As и Pb мешают при соотношении с йодом 30/1, 40/1 и 60/1 соответственно.

Селен. В работе изучено влияние на аналитический сигнал селенит-иона различных элементов, которые являются электрохимически активными и могут содержаться в исследуемых объектах.

Из исследуемых неорганических элементов: As^{3+} , Fe^{3+} , Cl^- , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Br^- , Zn^{2+} . Как видно из диаграммы (рис. 4.2) только Zn^{2+} и Cd^{2+} оказали влияние на результат определение селена в их присутствии избытка в 20 раз, а остальные элементы оказывают влияние на сигнал селена лишь при избытке в 400 раз.

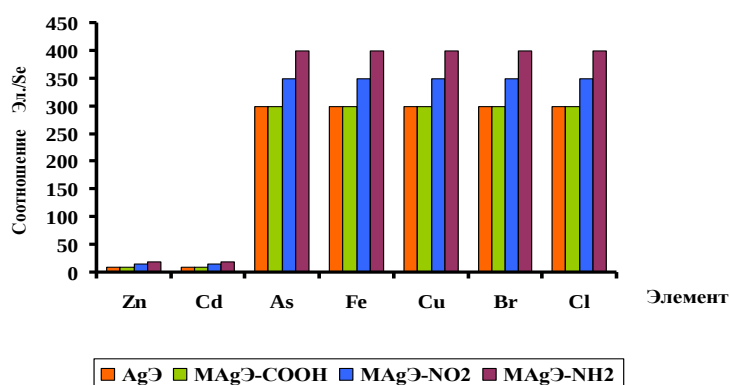


Рис. 4.2 Соотношение концентраций мешающих элементов на концентрацию селенит-ионов в модельном растворе на различных электродах

Условия: Фон: $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_n = 0,0\text{В}$; $\tau_n = 30\text{с}$;

Из рис. 4.2 видно, что разница между электродами не очень значительна. Пример избытка Zn в 10 раз и 20 раз при использовании AgЭ и MAgЭ-NH₂ соответственно. При применении модифицированного электрода с аминогруппой Zn и Cd мешают в присутствии избытка в 20 раз, а остальные элементы As, Fe, Cu, Br, Cl – при избытке в 400 раз. Далее нами были изучены взаимные влияния аналитических сигналов селена и йода при их совместном присутствии на электроде. Получены градуировочные зависимости тока пика йодид-ионов в присутствии селенит-ионов и наоборот. В ходе исследований установлено, что регистрация аналитических сигналов Se^{4+} в присутствии I^- допустима с погрешностью 15% в присутствии избытка йодид-ионов в 40 раз, а при определении йодид-ионов – избытка Se^{4+} в 200 раз. Определению йодид- и

селенит-ионов не мешают 100 кратный избыток следующих элементов: As, Cu, Fe, Br и Cl.

Никель. По аналогии изучения влияния элементов на аналитические сигналы йода и селена мы изучали мешающее влияние неорганических элементов на аналитические сигналы никеля. Результаты исследования показаны на рис. 4.3.

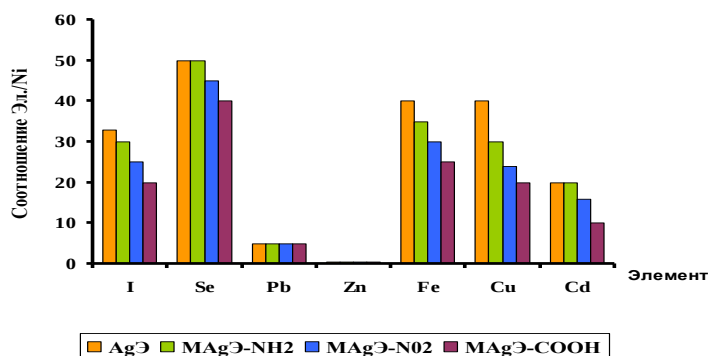


Рис. 4.3 Соотношение концентраций мешающих элементов на концентрацию ионов никеля в модельном растворе на различных электродах

Условия: Фон: 0,1моль/дм³ NH₄Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ; E_н = -0,7В; τ_н = 35с;

При изучении мешающего влияния других элементов на аналитический сигнал никеля видно, что модифицированные электроды не улучшают результаты. Это зависит от группы заместителя: они либо не изменяют результаты (пример для Se, Pb, Zn, Cd), либо ухудшают (пример для I, Fe, Cu). В том числе Zn и Pb сильно влияют на аналитический сигнал никеля, в присутствии избытка в 0,5 и 5 раз соответственно. Остальные элементы влияют на сигнал никеля в присутствии избытка от 20 до 50 раз при использовании AgЭ.

4.2 Изучение влияния различных факторов на различные стадии подготовки проб кормов для определения общего содержания йода

Пробоподготовка играет важную роль при проведении анализа различных проб кормов. Существующие методики пробоподготовки требуют сложного оборудования, большого количества времени, не исключают потери йода, так как при высоких температурах йодид-ионы могут окисляться до I_2 и возгоняться. Поэтому при ВА-анализе йодированных продуктов на содержание йода большое значение имеет подготовка пробы.

Общепринятое разложение пищевых продуктов в кислой среде не подходит для подготовки проб к определению йода вследствие улетучивания I_2 [166]. Метод пробоподготовки основанный на щелочном растворении образца с последующим его сплавлением при высокой температуре [167, 168] также имеет ряд недостатков: быстрое разрушение кварцевых кювет, относительно большие затраты времени.

Известно, что катионы четвертичного аммониевого основания (ЧАО) могут вступать в ионпарное взаимодействие с йодид-ионами, и таким образом извлекать из пробы йод. Такой прием использовали авторы работы [169] при определении йода методами масс-спектрометрии (МС) и НАА.

Применительно к ВА-анализу мы исследовали способ подготовки проб, основанный на извлечении йода из образцов кормов раствором ЧАО, который исключает стадию сплавления в процессе пробоподготовки.

Данный способ состоит из следующих стадий:

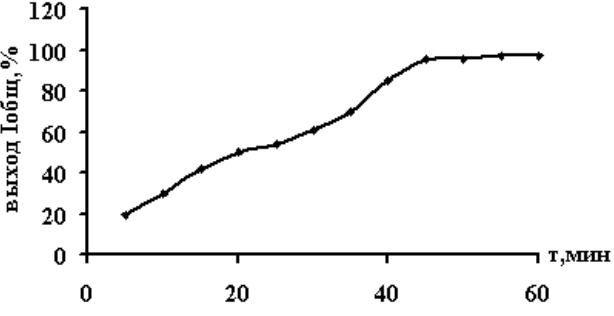
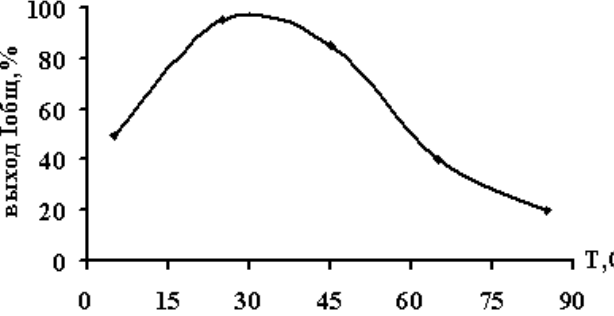
- Навески проб кормов 0,1-0,2г перемещают в пробирку. Затем смачивают бидистиллированной водой.
- Процесс извлечения: в пробирку проливают 2,5 мл 10% раствора ЧАО (использовали раствор тетрабутиламмоний гидрооксид); перемешивают, затем отстаивают в течение 60 мин при температуре 20-30°C.

- Процесс осаждения: для полного протекания процессов коагуляции и осаждения добавляют в пробирку один из растворов: сульфат цинка (ZnSO_4), гидразин серной кислоты ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) или трихлоруксусная кислота (ТХУ). Смесь отстаивают при температуре 20-30°C в течение 15 мин.

- Процесс центрифугирования и декантации: помещают пробирку в центрифугу и центрифугируют (10 мин. 6000 об/мин); сливают центрифугат в чистый кварцевый стаканчик. Пробы готовы к ВА-измерению.

Одной из стадий в процессе пробоподготовки является стадия извлечения. Поэтому нами изучены условия экстракции такие как: температура и время экстракции, а концентрацию ЧАО мы выбрали на основе работы Стукалова [153].

На рис. 4.4 и рис. 4.5 представлена зависимость выхода общего содержания йода от температуры и времени экстракции.

	
Рис. 4.4 Зависимость выхода общего йода от времени экстракции Условия экстракции: $C_{\text{ЧАО}} = 10\%$, pH7, $T=20-30^\circ\text{C}$	Рис. 4.5 Зависимость выхода общего йода от температуры экстракции Условия экстракции: $C_{\text{ЧАО}} = 10\%$, pH7, $\tau = 60$ мин.
Условия ВА - измерения: Фон: $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $E_{\text{H}} = 0,0\text{В}$; $\tau_{\text{H}} = 30\text{с}$; $C_{\text{I}^-} = 0,02 \text{ мг/дм}^3$	

Из рис.4.4 и рис.4.5 видно, что наилучшие условия для экстракции йодид-иона находятся в диапазоне от 45 до 60 минут и температуре от 20°C до 30°C.

В растворе кормов находится органическая матрица, которую надо убрать из пробы. Нами проведен выбор осадителя органической матрицы при пробоподготовке кормов для определения содержания общего йода при анализе различных объектов. На рис. 4.6 представлена зависимость выхода общего йода от различных осадителей.

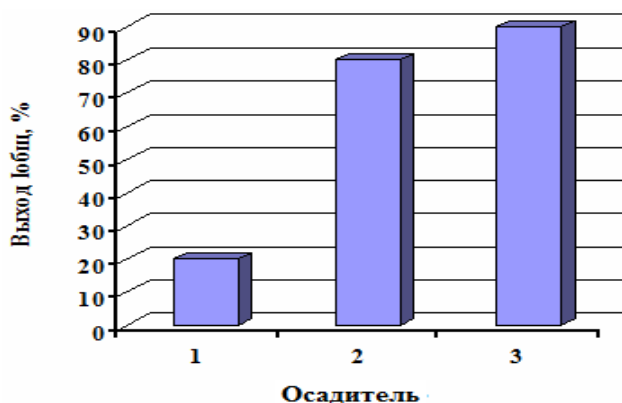
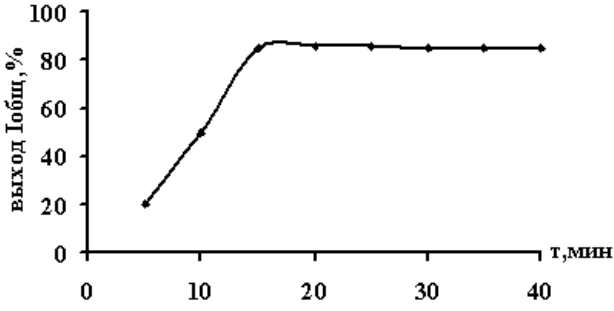
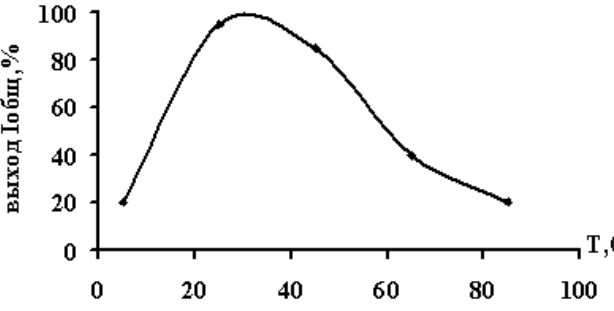


Рис. 4.6 Зависимость выхода общего йода от различных осадителей

1– $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 2 – ТХУ; 3 – ZnSO_4

Из рис. 4.6 видно, что в процессе осаждения $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ дает самый низкий выход общего содержания йода (до 20%). ZnSO_4 дает выход до 90%, а ТХУ чуть ниже 80%. Следовательно, в дальнейшей работе мы используем соли ZnSO_4 в качестве осадителя.

Далее нами изучено влияние температуры и времени осаждения на результат выхода общего йода. На рис. 4.7 и рис. 4.8 показана зависимость выхода общего йода от времени и температуры осаждения.

	
Рис. 4.7 Зависимость выхода общего йода от времени осаждения. Условия осаждения: $m_{\text{ZnSO}_4} = 0,1\text{г}$, $\text{pH}7$, $T=20\text{-}30^\circ\text{C}$	Рис. 4.8 Зависимость выхода общего йода от температуры осаждения. Условия осаждения: $m_{\text{ZnSO}_4} = 0,1\text{г}$, $\text{pH}7$, $\tau = 15\text{ мин.}$
Условия ВА- измерения: Фон: $0,1\text{моль/дм}^3 \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $C_{\text{I}^-} = 0,02\text{мг/дм}^3$	

Из рис. 4.7 и рис. 4.8 видно, что наилучшие условия для осаждения от 15 минут и при температуре от 20°C до 30°C .

Из литературных данных известно, что pH оказывает значительное влияние на каждой стадии анализа. Нами изучено влияние pH растворов в процессе экстракции и осаждения.

На рис. 4.9 показана зависимость выхода $I_{\text{общ}}$ от pH раствора в стадии экстракции, осаждения.

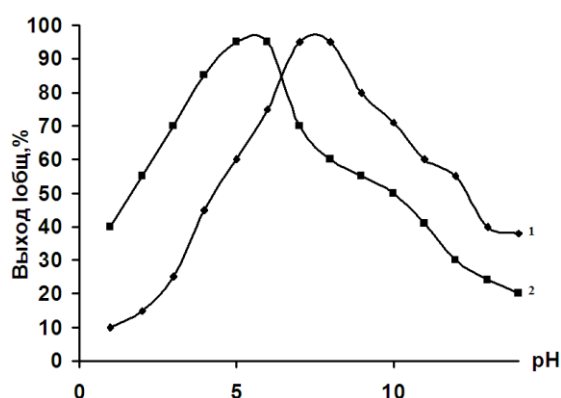


Рис. 4.9 Зависимость выхода общего йода от pH растворов на различных стадиях пробоподготовки кормов.

1 – стадия экстракции; 2– стадия осаждения

На рис.4.9. отчётливо видно, что для максимального выхода йодид-иона рН находится в диапазоне 7-8 и 6–7 для процессов экстракции и осаждения соответственно.

На основании проведенных исследований выбраны следующие условия пробоподготовки для вольтамперометрического определения общего содержания йода в кормах: время (45 минут для экстракции и 15 для осаждения), температура (20- 30°C) и рН в диапазоне 7-8 для экстракции и рН в диапазоне 6-7 для осаждения.

4.3 Выбор сорбентов для разделения форм йода и селена

Несмотря на контроль общего содержания йода и селена в кормах и кормовых добавках, определение их органической и неорганической форм тоже играет важную роль в анализе различных объектов. Нами предложен алгоритм пробоподготовки разделения форм йода и селена, где основной стадией является сорбция одной из форм йода и селена на поверхности сорбента.

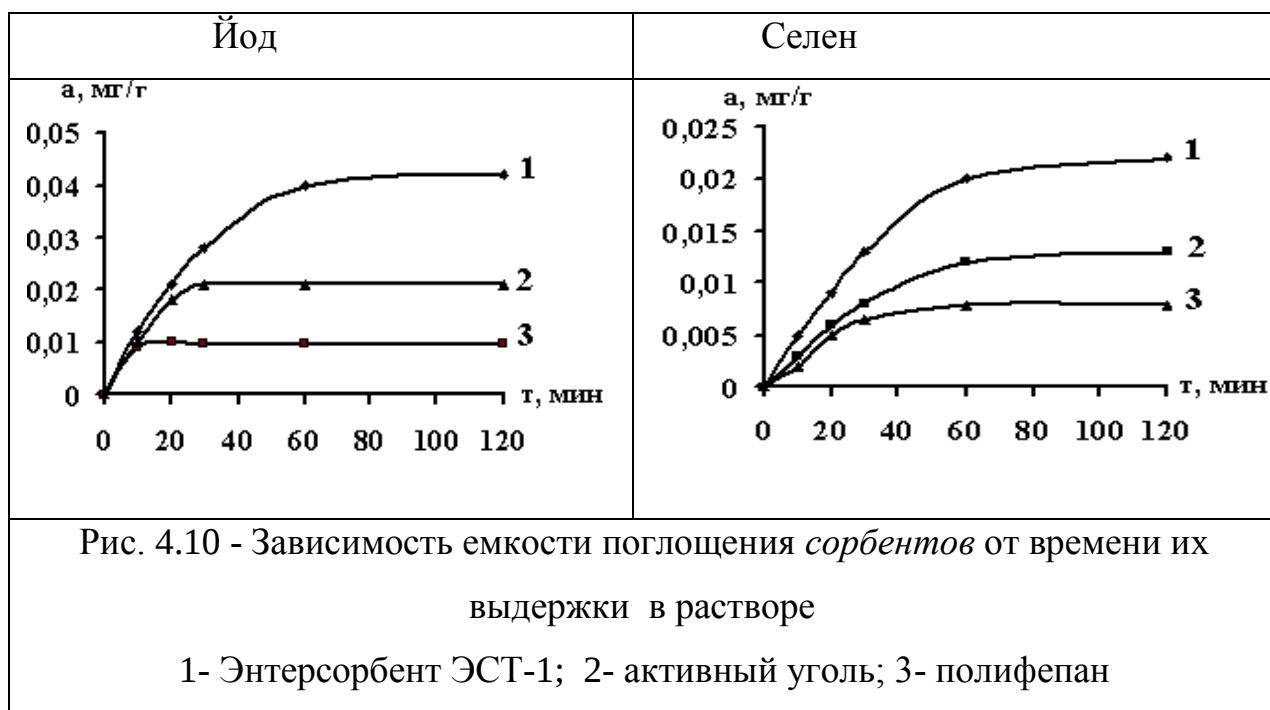
Нами проведены исследования по выбору сорбента для разделения органических и неорганических форм йода и селена.

В качестве источника неорганических форм йода использовали раствор йодида калия (ос. ч), органических – биологически активную добавку к пище «Йод-актив», 1 таблетка (0,25 г) которой содержит 100 мкг йода, в виде йодказеина. Для селена использовали раствор ГСО, в качестве источника неорганических форм селена, а источником органических форм являлся «Селен-актив», 1 таблетка (0,25г) которого содержит 50 мкг селена, в виде селексена.

Разделение органических и неорганических форм йода и селена в модельных растворах изучали на природных сорбентах «Полифепан» (ЗАО «Сайнтек», г. Санкт- Петербург), «Энтеросорбент ЭСТ-1» (ГНУ СибНИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии, г. Томск) и активированном угле в статическом режиме.

Рассчитаны емкость поглощения (a) и масса (m_c) сорбента. При расчёте

ёмкости поглощения сорбента, с учётом линейного диапазона ВА-измерения массовых концентраций йода и селена от 0,003 до 1,5 мг/дм³, и от 0,003 до 2,0 мг/дм³ соответственно. За исходную концентрацию как органических, так и неорганических форм выбрана концентрация 1,0 мг/ дм³. Масса сорбента ($m_c = 0,2$ г) подобрана исходя из литературных источников. Для того, что бы определить ёмкость поглощения сорбента в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,2г, заливали их 10 мл (V) воды и 1,0 мл и 2,0 раствора 10мг/дм³ исследуемого элемента йода и селена соответственно, и выдерживали от 2 минут до 2 часов (рис. 4.10).



Ёмкость поглощения рассчитывается по формуле (4.1) [170, 171]:

$$a = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{m \cdot 1000} \cdot V, \quad (4.1)$$

Где a – ёмкость поглощения, мг/кг

$C_{исх}$, $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрация (мг/мл);

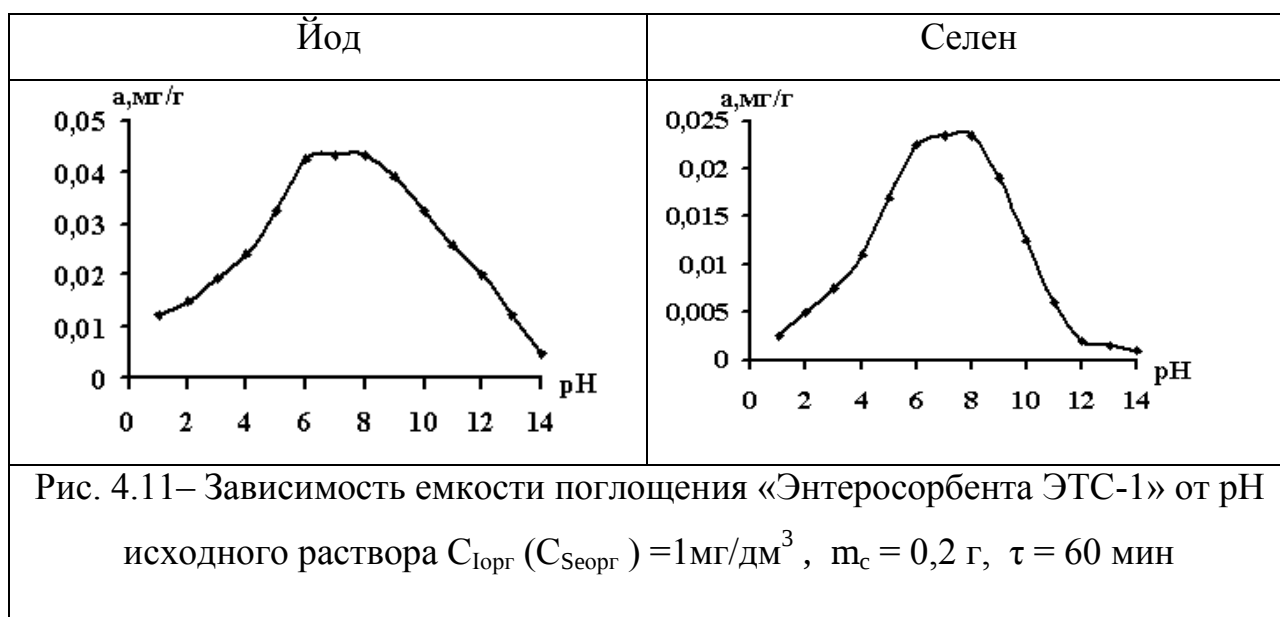
V – объем раствора (мл);

m – масса навески сорбента (г).

При сравнении емкости поглощения сорбентов для йода, установлено, что максимальной емкостью поглощения обладает «Энтеросорбент ЭСТ-1» ($\alpha_1 = 0,044\text{мг/г}$), для активированного угля данная величина составляет $\alpha_2 = 0,02\text{мг/г}$, и минимальной емкостью поглощения обладает сорбент «Полифепан» $\alpha_3 = 0,01\text{мг/г}$. Для селена мы получили следующие результаты: $\alpha_1 = 0,02\text{мг/г}$, $\alpha_2 = 0,012\text{мг/г}$ и $\alpha_3 = 0,009\text{мг/г}$. Т.е. как и для йода «Энтеросорбент ЭСТ-1» имеет самую высокую емкость поглощения. В дальнейшей работе мы использовали «Энтеросорбент ЭСТ-1» для разделения форм йода и селена.

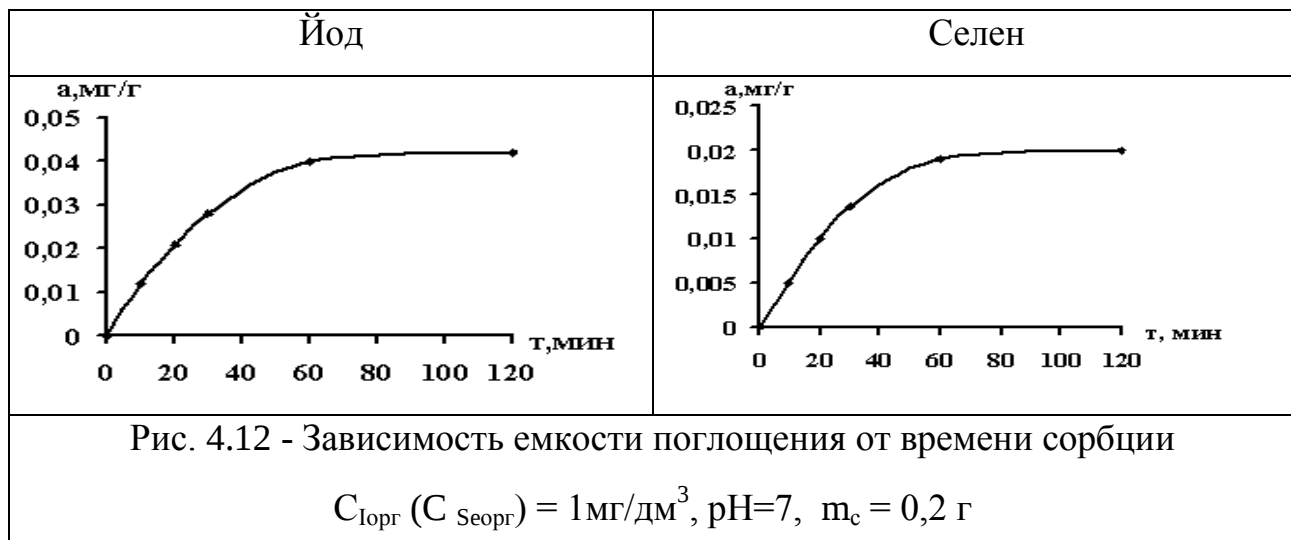
Нами проведены исследования по выбору рабочих условий (время сорбции (τ_c), pH исходного раствора) для разделения органических и неорганических форм йода проведены на «Энтеросорбенте ЭСТ-1». На рис. 4.11 представлены зависимости емкости поглощения органической формы йода и селена от pH исходного раствора.

При исследовании влияния pH раствора на процесс сорбции ионов брали серию пробирок с навесками сорбента по 0,2г, заливали их 10 мл воды и 1мл раствора 10мг/дм^3 йода и селена соответственно. Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы йода и селена. Для создания pH использовали раствор $0,1\text{ моль/дм}^3$ H_2SO_4 , раствор $2,5\text{ моль/дм}^3$ NaOH и контролировали pH с помощью индикаторной бумаги.



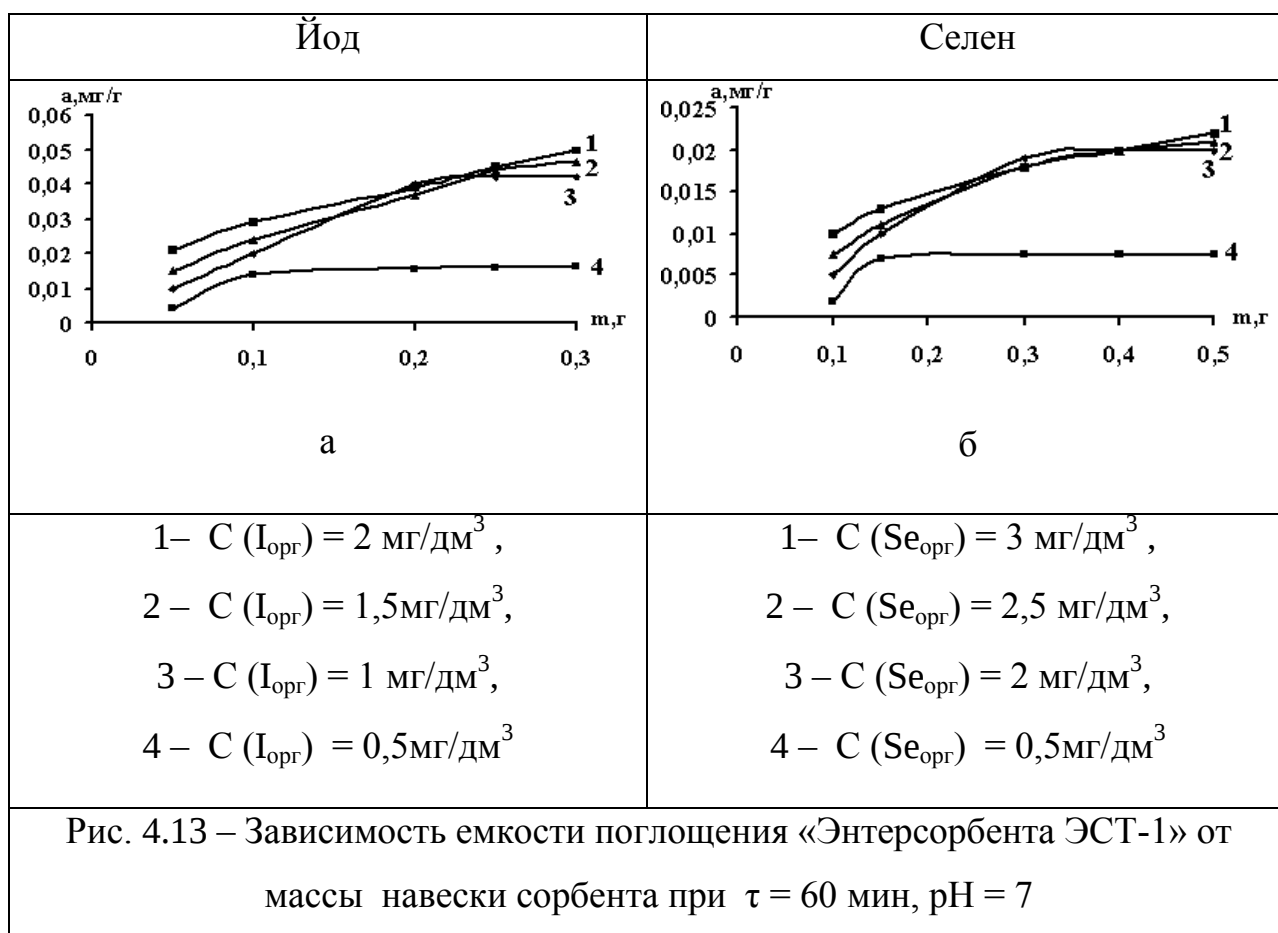
На рис. 4.11 показано, что максимальное значение емкости поглощения «Энтерсорбент ЭСТ-1» лежит в пределах pH 6-8. Исходя из данного факта, в дальнейшем, все работы проводились в данном диапазоне pH.

На рис. 4.12 показана зависимость емкости поглощения сорбента от времени экспозиции.



Как видно из рис. 4.12, емкость поглощения сорбента выходит на максимум, что свидетельствует о насыщении сорбента через 60 – 70 мин. экспозиции.

Для определения массы сорбента построена зависимость емкости поглощения сорбента от массы сорбента (рис. 4.13).



Как видно из рис. 4.13, для тех объектов, где содержание органических форм йода менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$ (график 4, рис. 4.13а), достаточно $0,1 \text{ г}$ «Энтеросорбента ЭСТ-1», а при содержании органических форм йода в исследуемых объектах более 1 мг/дм^3 (графики 1,2, рис.4.13а) необходимо увеличить массу сорбента до $0,3 \text{ г}$.

Из-за того, что емкость поглощения энтеросорбента для селена меньше чем для йода, масса навески сорбента для селена должна быть чуть больше. Для тех объектов, где содержание органических форм селена менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$ (график 4, рис. 4.13б), достаточно $0,15 \text{ г}$ «Энтеросорбента ЭСТ-1», а при содержании органических форм селена в исследуемых объектах более 2 мг/дм^3 (графики 1,2, рис. 4.13б) необходимо увеличить массу сорбента до $0,5 \text{ г}$.

4.4 Влияние физических воздействий при пробоподготовке кормов для определения содержания органического йода и селена

Йод. Известно, что классический метод пробоподготовки для определения содержания йода – это минерализация, которая переводит формы йода в форму йодида. Этот способ требует много времени (около 3 часов и больше). Нами показано, что можно разделить формы йода с использованием «Энтеросорбента ЭСТ-1». Во избежание минерализации пробы нами изучены влияния различных физических воздействий на этапе пробоподготовки при определении содержания органических форм йода. Исследовано влияние физических воздействий по следующей методике.

Навеску 0,1-0,2г сухой, измельченной смеси корма, обогащенного йодом калия и йод казеином, помещали в кварцевый стаканчик, добавили 10 см³ бидистиллированной воды. Затем добавили 0,2 г «Энтеросорбента ЭСТ-1», перемешивали на магнитной мешалке 5 минут, после этого настаивали 1 час при комнатной температуре. Полученную смесь фильтровали с помощью фильтровальной бумаги. Затем осадок перемещали в пробирку.

Далее осадок подвергали следующим воздействиям:

1. Заливали кипящей водой и отфильтровывали. Затем, полученный раствор охлаждали до комнатной температуры;
2. Замораживали в морозильной камере бытового холодильника при температуре –20С в течение (4-16) часов, затем 1 час при комнатной температуре. В пробирку заливали бидистиллированную воду и отфильтровывали;
3. В пробирку заливали 1 см³ 0.5 моль/дм³ KNO₃, 1 см³ KOH 2,5 моль/дм³ и 8 см³ бидистиллированную воду. Пробирку перемещали в УЗ-ванне (мощность: $W = 110 \pm 22$ Вт; частота: $F = 20,35 - 23,65$ кГц;) 1-10 минут и затем охлаждали до комнатной температуры;
4. В пробирку заливали 1 см³ 0.5 моль/дм³ KNO₃, 1 см³ KOH 2,5 моль/дм³ и 8 см³ бидистиллированную воду. На смесь воздействовали МВ-

излучением (2 раза при $W = 2$ Вт по 30с) и охлаждали до комнатной температуры;

5. В пробирку заливали 1 см³ 0,5 моль/дм³ KNO₃, 1 см³ KOH 2,5 моль/дм³ и 8 см³ бидистиллированную воду настаивали в течение (1 – 3) часов при комнатной температуре.

После того, полученные смеси центрифугировали на центрифуге ОПН-8 со скоростью 6000 об/мин. Надосадочную жидкость осторожно отделяли от осадка (декантацией). В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению. Если после добавления сернокислого гидразина выпадает осадок, то проводят повторное центрифугирование.

Результаты эксперимента представлены на диаграмме рис. 4.14.

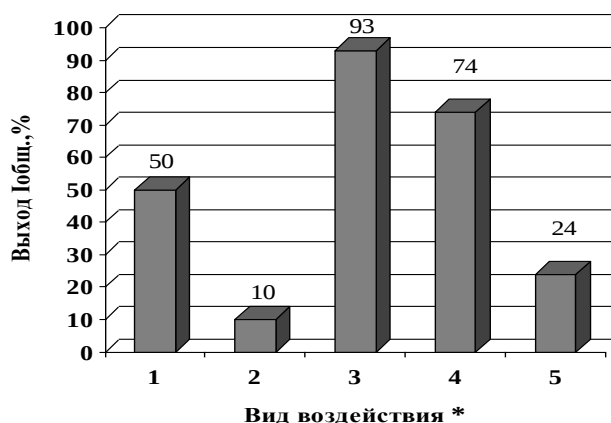


Рис. 4.14 Зависимость выхода органического йода от влияния физических воздействий в процессе пробоподготовки

* Расшифровку вариантов воздействий см. в тексте.

Из рис. 4.14 видно, что УЗ-воздействие увеличивает выход органического йода в кормах до 93%. Остальные физические воздействия дают меньше выход органического йода: МВ-воздействие – 74%, замораживание – 10%, комнатная температура – 24% и высокая температура (100°C) – 50%. Нами

было выбрано УЗ-воздействие для дальнейшей работы, так как оно дает самый высокий выход органического йода (93%) при анализе кормов и природных вод.

Селен. Классическим методом пробоподготовки для определения содержания селена в водах и кормах является мокрое озоление, которое переводит все формы селена в селенит. Этот метод требует много времени (около 3 часов). Нами показано, что можно разделить формы селена использованием «Энтеросорбента ЭСТ-1». Чтобы уменьшить время стадии пробоподготовки мы изучали влияние физических воздействий на этапе пробоподготовки при определении содержания органических форм селена. Исследовано влияние физических воздействий по следующей методике.

Навеску 1-2 мл воды, обогащенную селеном, помещали в кварцевый стаканчик, добавили 10 см³ бидистиллированной воды. Затем добавили туда 0,2г «Энтеросорбента ЭСТ-1», мешали на магнитной мешалке 5 минут, после чего настаивали 1 час при комнатной температуре. Затем полученные смеси фильтровали с помощью фильтровальной бумаги. Затем осадок перемещали в пробирку.

Далее осадок подвергали следующим воздействиям:

1. В пробирку заливали кипящую воду и отфильтровывали. Затем, полученный раствор охлаждали до комнатной температуры;

2. Пробирку замораживали в морозильной камере бытового холодильника при температуре –20С в течение (4-16) часов, затем оставили пробирку 1 час при комнатной температуре. В пробирку заливали 1 мл 9 моль/дм³ HNO₃ и 9 см³ бидистиллированной воды;

3. В пробирку заливали 1 см³ 9моль/дм³ HNO₃ и 9 см³ бидистиллированной воды. Пробирку перемещали в УЗ-ванну (мощность: W = 110±22 Вт; частота: F =20,35 – 23,65 кГц;) от 1-10 минут и затем охлаждали до комнатной температуры;

4. В пробирку заливали 1 см³ 9моль/дм³ HNO₃ и 9 см³ бидистиллированной воды. На смесь воздействовали МВ-излучением (2 раза при W = 2 Вт по 30с) и охлаждали до комнатной температуры;

5. В пробирку заливали 1 см³ 9моль/дм³ HNO₃ и 9 см³ бидистиллированной воды. Затем настаивали в течение 1–3 часов при комнатной температуре.

Затем, полученные смеси центрифугировали на центрифуге ОПН-8 со скоростью 6000об/мин. Надосадочную жидкость осторожно отделяли от осадка (декантацией). В полученный раствор (центрифугат) добавляли 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивали стеклянной палочкой и проверяли рН раствора индикаторной бумагой. Значение рН пробы должно быть 2–3. Проба готова к измерению. Результаты эксперимента представлены на диаграмме рис.4.15.

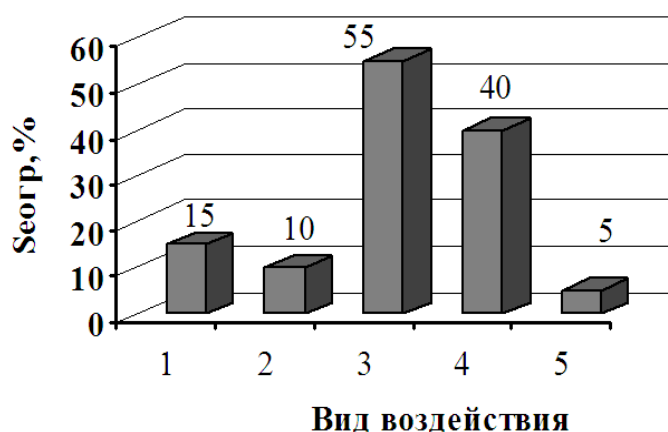


Рис. 4.15 Зависимость выхода органического селена от влияния физических воздействий в процессе пробоподготовки

* Расшифровку вариантов воздействий см. в тексте.

Из рис. 4.15 видно, что УЗ-воздействие дает самый высокий выход органического селена в кормах – 55%. Остальные физические воздействия дают меньший выход органического селена: МВ-воздействие – 40%, замораживание – 10%, комнатная температура – 5% и высокая температура (100°С) – 15%. Нами были выбрано УЗ-воздействие для дальнейшей работы, так как оно дает

самый высокий выход органического селена (55%) при анализе кормов и природных вод.

К сожалению, применение только УЗ-воздействия на систему приводит к 55% выхода органических форм селена. Поэтому для увеличения выхода органических форм селена, необходимы дополнительные исследования.

4.5 Выбор реагентов при УЗ-воздействии на пробы при определении содержания органического йода и селена

Йод. При УЗ-воздействии огромную роль играют следующие факторы: природа раствора, температура и продолжительность УЗ-воздействия, где природа раствора бывает трёх вариантов: щелочная, кислотная и нейтральная. Нами для проведения УЗ-воздействия были использованы различные реагенты такие как: вода, щелочь (KOH), кислоты (HCl, H₂SO₄, HNO₃), и KNO₃.

Методика пробоподготовки описана на стр. 89. После проведения фильтрации, осадок был подвергать следующим воздействию:

1. разбавление в 10 см³ воды;
2. разбавление в 10 см³ воды и 1 см³ концентрированной кислоты HCl;
3. разбавление в 10 см³ воды и 1 см³ концентрированной кислоты H₂SO₄;
4. разбавление в 10 см³ воды и 1 см³ концентрированной кислоты HNO₃;
5. разбавление в 10 см³ воды и 1 см³ 2,5 моль/дм³ KOH;
6. разбавление в 10 см³ воды и 1 см³ 2,5 моль/дм³ KOH + 1 см³ 0,5 моль/дм³ KNO₃;

Затем на полученные смеси воздействовали ультразвуком (мощность: $W = 110 \pm 22$ Вт; частота: $F = 20,35 - 23,65$ кГц;) в течение 4 минут, температура $T = 40^{\circ}\text{C}$ и затем охлаждали до комнатной температуры. После этого полученные смеси центрифугировали на центрифуге ОПН-8 со скоростью 6000 об/мин. Надосадочную жидкость осторожно отделяли от осадка (декантацией). В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого

гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению. Если после добавления сернокислого гидразина выпадает осадок, то проводят повторное центрифугирование. Результаты представлены на диаграмме рис. 4.16.

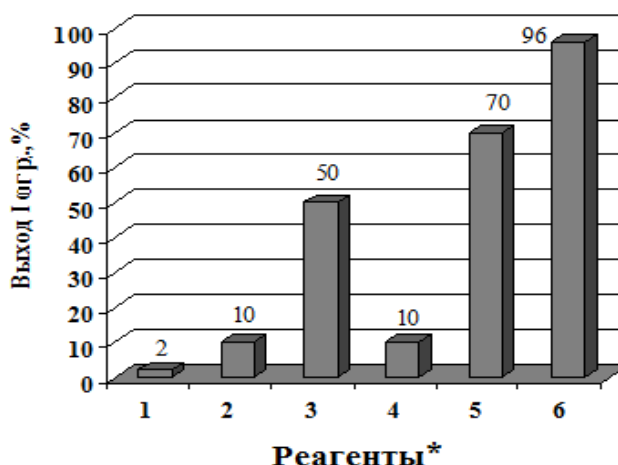


Рис. 4.16 Зависимость выхода органического йода от реагентов в процессе пробоподготовки

* Расшифровку вариантов реагентов см. в тексте

Из представленных зависимостей (рис. 4.16) видно, что минимальный выход I_{общ.} получен при использовании воды. Максимальный выход органического йода дает раствор, который состоит из смеси (1 см³ 2,5 моль/дм³ KOH + 1 см³ KNO₃ 0,5 моль/дм³) с pH 9. Это объясняется тем, что казеин отлично растворяется в водных растворах солей и щелочей. За счёт этого происходит разрыв связи C-I в молекулах йодсодержащих аминокислот. Вследствие чего, сложная органическая форма йода превращается в форму йодида. В результате выход йода достигает 96%. В дальнейшей работе мы выбрали смесь (1 см³ 2,5 моль/дм³ KOH + 1 см³ KNO₃ 0,5 моль/дм³) в процессе пробоподготовки для определения содержания йода в кормах и водах.

Селен. При УЗ-воздействии огромную роль играют следующие факторы: природа раствора, температура и продолжительность УЗ-воздействия. Природа раствора бывает три варианта: щелочная, кислотная и нейтральная

среды. Для приготовления раствора при умывании сорбента применяли воду, щелочь (KOH), кислоты (HCl, H₂SO₄, HNO₃), и KNO₃.

Методика пробоподготовки описана на стр. 91. После проведения фильтрации для осадка были подвергать следующим воздействиям:

1. разбавление в 10 мл воды;
2. разбавление в 10 мл воды и 1 мл концентрированной кислоты HCl;
3. разбавление в 10 мл воды и 1 мл концентрированной кислоты H₂SO₄;
4. разбавление в 10 мл воды и 1 мл концентрированной кислоты HNO₃;
5. разбавление в 10 мл воды и 1 мл KOH 2,5M;
6. разбавление в 10 мл воды и 1 мл KOH 2,5M + 1 мл KNO₃ 0,5 M;

Затем на полученные смеси воздействовали ультразвуком (мощность: $W = 110 \pm 22$ Вт; частота: $F = 20,35 - 23,65$ кГц;) в течение 4 минуты, температура $T = 40^\circ\text{C}$ и затем охлаждали до комнатной температуры. После этого полученные смеси центрифугировали на центрифуге ОПН-8 со скоростью 6000об/мин. Надосадочную жидкость осторожно отделяли от осадка (декантацией). В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2–3. Проба готова к измерению. Результаты представлены на диаграмме рис. 4.17.

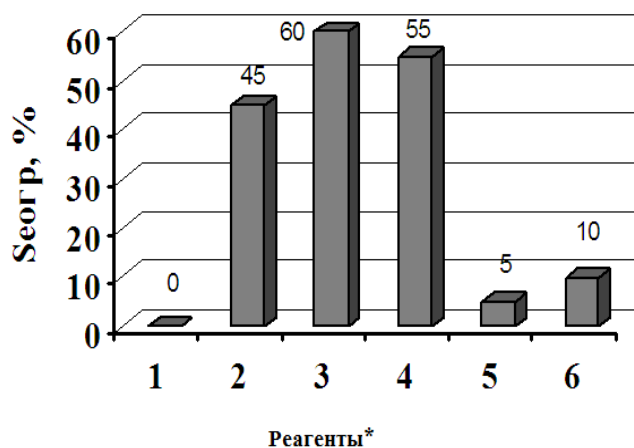


Рис. 4.17 Содержание органического селена от реагентов в процессе пробоподготовки

* Расшифровку вариантов реагентов см. в тексте

Из представленных зависимостей (рис. 4.17) видно, что минимальный выход $Se_{орг}$ получен при использовании воды. Максимальный выход органического селена дает раствор кислот с pH 3-4. Вследствие того, сложная органическая форма селена превращается в селенит. В результате выход селена достигает 60%. Для дальнейшей работы мы использовали кислотные растворы в процессе пробоподготовки для определения содержания селена в кормах и водах.

Из литературных данных (монография Чмиленко по УЗ) известно, что сочетание УЗ с оптимальным pH среды дает возможность значительно повысить выход определяемого элемента. Нами проведены исследования влияния на процесс десорбции сочетание pH среды и УЗ-воздействия с целью повышения выхода органической формы селена.

На рис. 4.18 показано влияние pH среды на результаты определения содержания органической формы селена. Для установления pH использованы кислоты: HCl, HNO₃ и H₂SO₄.

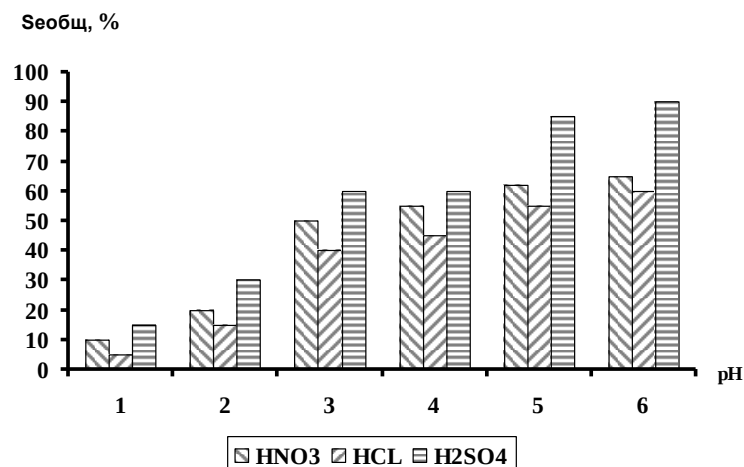


Рис. 4.18 Зависимость выхода общего селена от pH и типа кислот

Как видно из рис. 4.18, максимальный выход селена (около 90%) достигнут при pH 5-6. При этом, наилучший результат дает раствор H_2SO_4 . Поэтому, в дальнейшей работе для установления pH = 6, мы использовали раствор H_2SO_4 .

4.6 Оптимизация условий подготовки пробы при определении органической формы йода методом ВА

В настоящее время мощным средством повышения эффективности научных исследования при решении задач расчета, анализа, оптимизации и прогнозирования стал метод математического моделирования [172-174].

Поиск оптимальных условий пробоподготовки проведен нами с помощью факторного планирования эксперимента по [173] на примере определения органического йода в модельных растворах методом ВА. В качестве параметра оптимизации выбрано значение концентрации органического йода, содержащего в пробе (mg/dm^3). Варьируемыми факторами выбраны: масса навески сорбента (X_1), концентрация пероксида натрия (X_2), температура УЗ-ванны и время УЗ-обработки. Исследуемые факторы на основном и двух уровнях представлены в таблице 4.1.

Условия факторного планирования эксперимента

Характеристика	Z ₁ , °C	Z ₂ , мин	Z ₃ , г	Z ₄ , моль/дм ³
Основной уровень	50	5	0,2	2,5
Интервал варьирования	10	1	0,1	0,5
Верхний уровень	60	6	0,3	3
Нижний уровень	40	4	0,1	2

Обработку опытных данных для получения математической модели проводили методами классического регрессионного и корреляционного анализа. Активный эксперимент ставится по заранее составленному плану (планирование эксперимента), при этом предусматривалось одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволило сразу установить силу взаимодействия параметров и сократить общее число опытов. Известно, что в области основного уровня лежит экстремум функции отклика. Поэтому математическое описание процесса будем искать в виде многочлена второго порядка:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 \quad (4.1)$$

Оценим значимость коэффициентов по критерию Стьюдента. Табличное значение критерия Стьюдента для доверительной вероятности $P=0,95$ и числа степеней свобод $f = 4-1=3$: $t_{0,93,3} = 3,18$. После отброса незначимых коэффициентов мы получили следующую математическую модель процесса:

$$Y^* = 0,098 + 0,008X_1 + 0,098X_3 + 0,039X_4 + 0,017X_1X_2 + 0,008X_1X_3 + 0,039X_3X_4 \quad (4.11)$$

Заменим $X_i^* = X_i - \bar{X}_i$. Получим следующую регрессионную модель:

$$Y^* = 0,253 + 0,016X_1 + 0,103X_3 + 0,057X_4 + 0,039X_3X_4 - 0,089X_1^2 - 0,036X_3^2 - 0,031X_4^2 \quad (4.12)$$

Далее оценивали адекватность модели по критерию Фишера. Для этого необходимо определить дисперсию адекватности. Необходимо рассчитать значения Y^* по полученной модели для каждого опыта и сравнить их с экспериментальными данными. Табличное значение критерия Фишера для уровня значимости $(1-P) = 0,05$ и чисел степеней свобод:

~~$F_{табл.} = 8,6$~~ : $F_{табл.} = 8,6$. Если $F_{расч} < F_{табл.}$, то модель адекватна.

Из полученного уравнения видно, что влияние массы сорбента (фактор X_3), взаимное влияние температуры и времени УЗ-воздействия (фактор X_1X_2), а так же взаимное влияние температуры УЗ-воздействия и массы сорбента (фактор X_1X_3) имеют максимальное влияние на критерий оптимизации. Все остальные факторы оказывают наименьшее влияние. При положительных коэффициентах, с ростом факторов критерий оптимизации растет; при отрицательных коэффициентах, факторы снижаются, а критерий оптимизации повышается.

Глава 5. Разработка вольтамперометрических методик количественного определения йода, селена и никеля

5.1 Вольтамперометрическое определение общего содержания йода в различных водах и кормах

В качестве объектов анализа были исследованы различные типы вод такие как: водопроводная, питьевая, минеральная, природная (болотная, речная, морская и артезианская); корма и кормовые добавки.

Количественный химический анализ пробы воды и кормов при определении массовых концентраций йода, а также его органических и неорганических форм заключается в переводе всех форм йода путем соответствующей подготовки в электрохимически активную форму йодида (I^-) и последующем определении методом ВА.

Если известно, что представленные образцы питьевых и минеральных вод прошли предварительную технологическую очистку, а также что они обогащены неорганическими формами йода, то анализ можно проводить без подготовки проб следующим образом: в чистый кварцевый стаканчик объемом (20–25) см³ вносят пробу воды объемом 10 см³, добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть в пределах 2 - 3. Проба готова к измерению.

В других случаях необходимую подготовку можно проводить двумя способами:

1. Сплавление по ГОСТ Р.

2. Экстракция с использованием ЧАО. В чистый кварцевый стаканчик объемом (20–25) см³ вносят пробу (0,5 – 1 г), добавляют по 2,5 см³ раствора тетрабутиламмония 10 % и 8 мл бидистиллированной воды и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Оставляют раствор на 45 мин., перемешивают его периодически стеклянной палочкой.

Затем добавили 0,1г ZnSO_4 , тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставили раствор на 30 мин для осаждения белков. Далее смесь разделяют на центрифуге в течение 15 мин, 6000 об/мин.

В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению.

Общая схема пробоподготовки для определения общего содержания йода представлена на рис. 5.1.

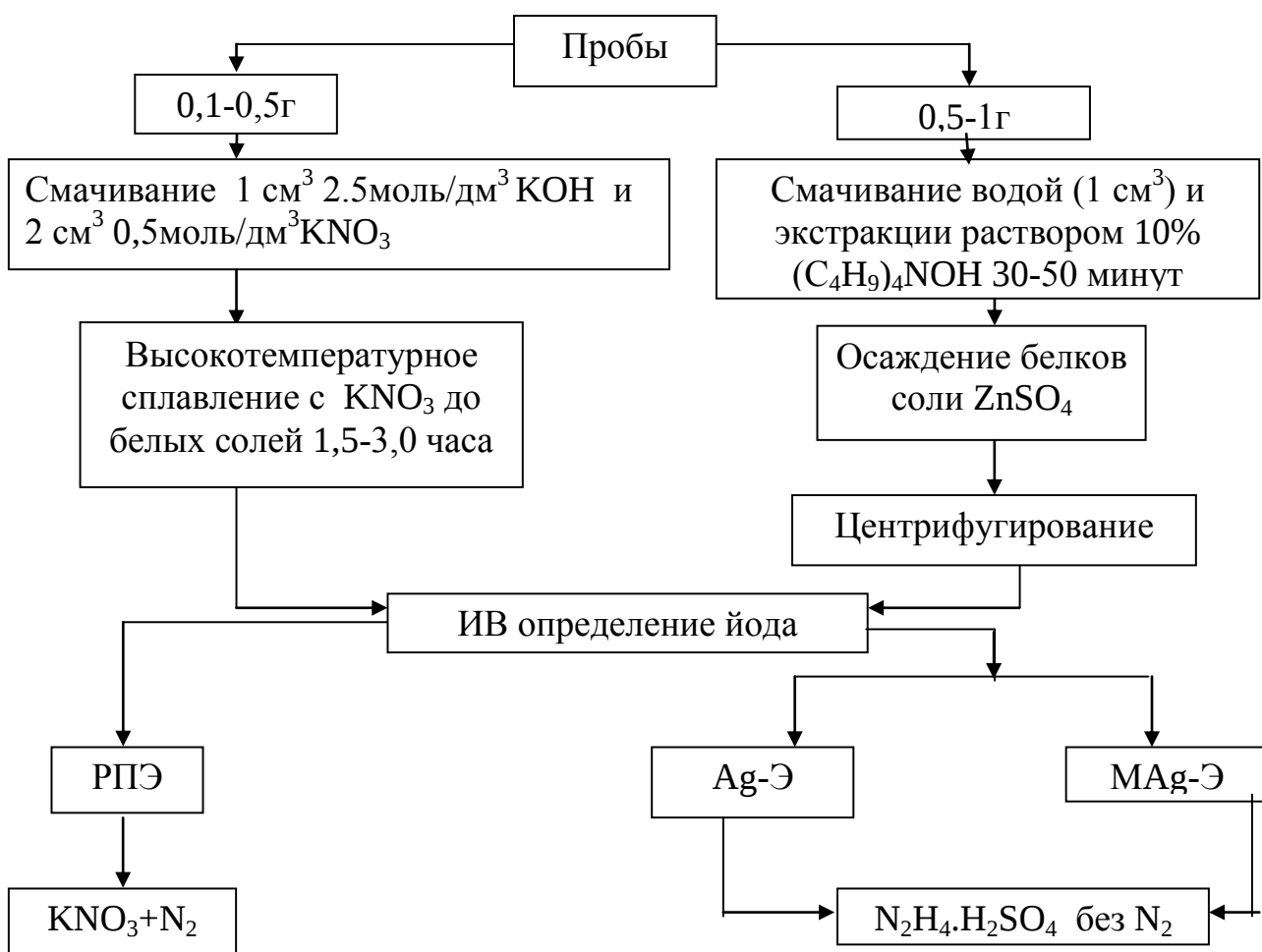


Рис. 5.1 Схема пробоподготовки для определения общего содержания йода в различных типах вод и кормов методом ВА

Проверка правильности данной методики проведена методом «введено-найдено». Результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Результаты проверки правильности разработанной методики ВА-определения
йодид-ионов методом «введено-найдено» ($P=0,95$, $n=3$)

Объект	Содержание йодид – ионов, мг/дм ³		
	Проба	Введено	Найдено
Вода речная	0,0035± 0,0007	0,01	0,0134 ± 0,0034
		0,02	0,024 ± 0,003
Вода питьевая	менее 0,003	0,1	0,110 ± 0,008
		0,2	0,18 ± 0,01
Вода минеральная	0,043± 0,003	0,6	0,65 ± 0,07
		1,2	1,23 ± 0,13
БАД «Гумитон», (0,2 г)	менее 0,03	0,100	0,097 ± 0,008
БАД «Гумитон», (0,4 г)	менее 0,03	0,100	0,099 ± 0,008
Мясная мука, (0,2 г)	менее 0,03	0,100	0,098 ± 0,009
Мясная мука, (0,4 г)	менее 0,03	0,100	0,098 ± 0,009

5.2 Методика определения органических и неорганических форм йода в различных водах и кормах

Разделение органических и неорганических форм йода проводят в статическом режиме на сорбенте «Энтеросорбент ЭСТ-1». Для этого в анализируемый раствор вводят навеску сорбента, при этом органические формы йода количественно сорбируются на сорбенте, а неорганические остаются в растворе. После фильтрования смеси, в фильтрате методом вольтамперометрии определяют концентрацию неорганических форм йода, а осадок подвергают дальнейшей обработке с целью выделения органических форм йода. Для этого сорбент подвергают ультразвуковой обработке в соляно-щелочном растворе и после центрифугирования в надосадочной жидкости определяют концентрацию органических форм йода. Схема

подготовки проб воды и корма для определения органических и неорганических форм йода приведена на рис. 5.2.

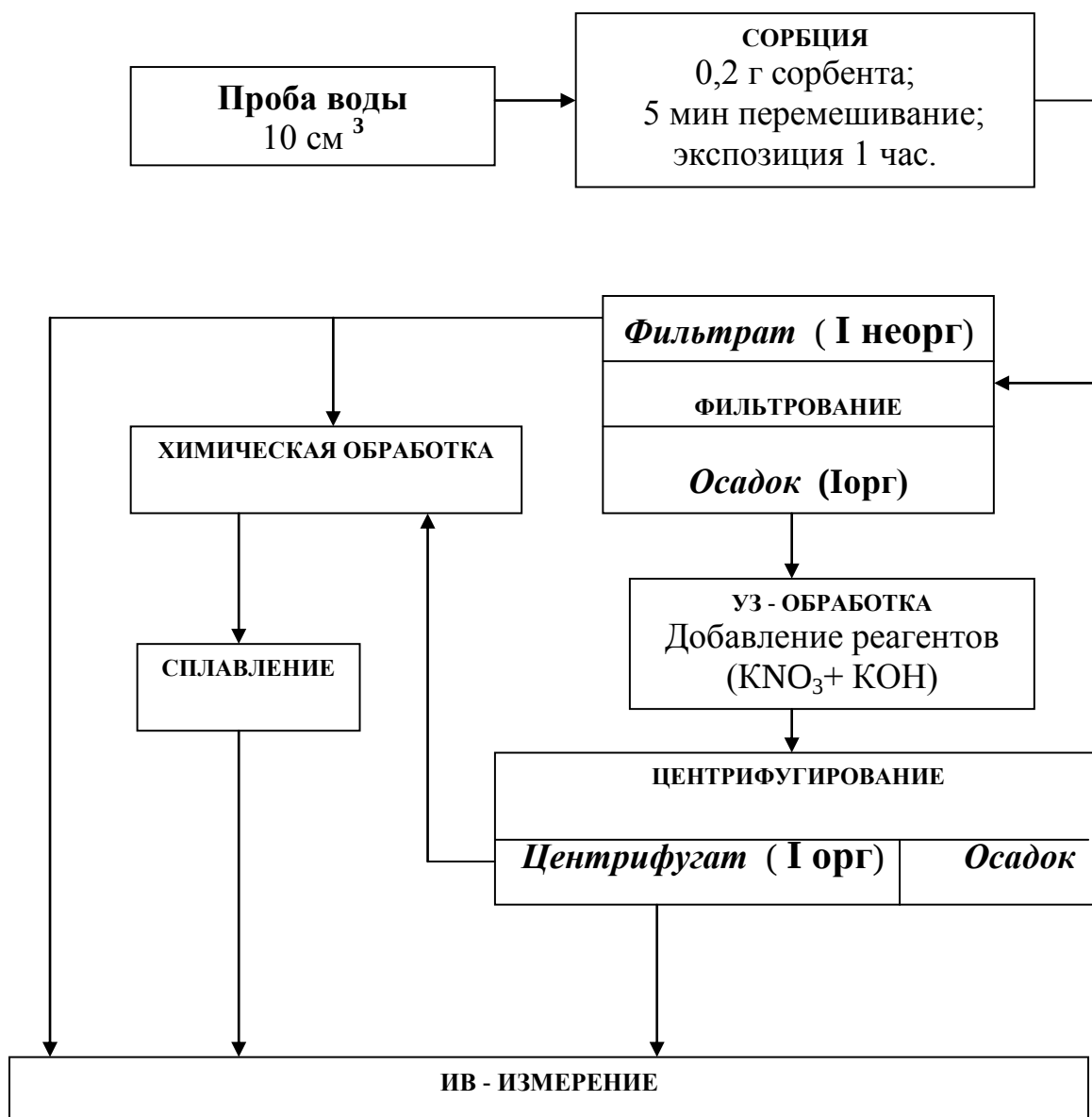


Рис. 5.2 Схема пробоподготовки для определения неорганических и органических форм йода в различных типах вод и кормов методом ВА

В чистый кварцевый стаканчик объемом (20–25) см³ вносят пробу (0,2–1) г добавляют 0,20 г сорбента, перемешивают на магнитной мешалке в течение 5 мин. Стаканчик с пробой оставляют на 1 час, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем полученную смесь фильтруют через фильтровальную бумагу.

Определение неорганических форм йода

Определение неорганических форм йода можно проводить по одному из ниже перечисленных способов. В фильтрат добавляют и 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть от 2 до 3. Проба готова к измерению.

Определение органических форм йода

Осадок с фильтрованной бумаги количественно переносят в пробирку (стаканчик), добавляют 8 см³ бидистиллированной воды, 1 см³ 0,5 моль/дм³ раствора KNO₃ и 1 см³ 2,5 моль/дм³ раствора KOH. После тщательного перемешивания пробирку со смесью закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую ванну. Ультразвуковую обработку проводят в течение 5 мин при мощности $W = (110 \pm 22)$ Вт, частоте $F = 20,35 - 23,65$ Гц и температуре 40 °С (пробирка должна закрыта). Охлажденную до комнатной температуры смесь разделяют на центрифуге в течение 15 мин, 6000 об/мин. Далее используют любой из нижеприведенных способов.

В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению.

Если содержание элемента в пробе выходит за верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерению пробы. Если содержание элемента выходит за нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций, допускается взятие большей навески анализируемой пробы или увеличение времени электронакопления при ВА измерениях (не более чем в 10 раз).

Проверка правильности данной методики проведена методом «введено-найденно» и сравнением с независимым методом [12].

Таблица 5.2

Результаты проверки правильности разработанной методики ВА-определения
йода сравнением с независимым методом ($P = 0,95$, $n = 3$)

Объект	Содержание, мг/дм ³			
	ГОСТ Р [12]	Предлагаемый способ		
		Иорг + Г ⁻	Иорг	Г ⁻
Вода речная	0,0035 ±0,0007	0,0033 ±0,0007	Менее 0,003	0,0032± 0,0006
Вода речная + 0,01 мг/дм ³ И орг + 0,01 мг/дм ³ Г ⁻	0,021 ±0,003	0,021 ±0,003	0,0094 ±0,0014	0,010 ±0,002
Вода питьевая	менее 0,003	менее 0,003	менее 0,003	менее 0,003
Вода питьевая + 0,1 мг/дм ³ И орг + 0,1 мг/дм ³ Г ⁻	0,198 ±0,023	0,195±0,025	0,095±0,016	0,095±0,015
Вода минеральная	0,043 ±0,005	0,041 ± 0,005	менее 0,003	0,042 ± 0,006
Вода минеральная + 0,6 мг/дм ³ И орг + 0,6 мг/дм ³ Г ⁻	1,24 ±0,17	1,22 ± 0,15	0,567 ± 0,095	0,59 ±0,089
Концентрат ПК*	0,19 ± 0,04	0, 19± 0,04	менее 0,003	0,19 ± 0,04
Концентрат ПК + 0,3 мг/кг Иорг + 0,5 мг/кг Г ⁻	0,97 ±0,19	0,95±0,21	0,29 ±0,06	0,69±0,14
Соя	0,09 ± 0,02	0,088 ± 0,018	0,49 ±0,01	0,039 ±0,008
Соя + 1,0 мг/кг Иорг +0,1 мг/кг Г ⁻	1,2 ±0,2	1,18±0,24	0,97 ±0,02	0,98 ± 0,02

* Концентрат ПК – концентрат полнорационного корма

Как видно из таблицы 5.2 результаты согласуются с данными полученными по ГОСТ Р [69].

Разработанный метод вольтамперометрического определения йода на серебряном электроде позволяет сократить количество используемых реактивов, исключить ртуть, проводить измерения без аэрирования электролита инертными газами (азот, аргон). На основании проведенных исследований разработана методика вольтамперометрического измерения йода и его неорганических и органических форм в кормах и кормовых добавках в виде йодид-ионов на серебряном электроде.

5.3 Методика определения массовых концентраций селена и его органических и неорганических форм в воде и кормах

Схема пробоподготовки для определения общего содержания селена представлена на рисунке 5.3.

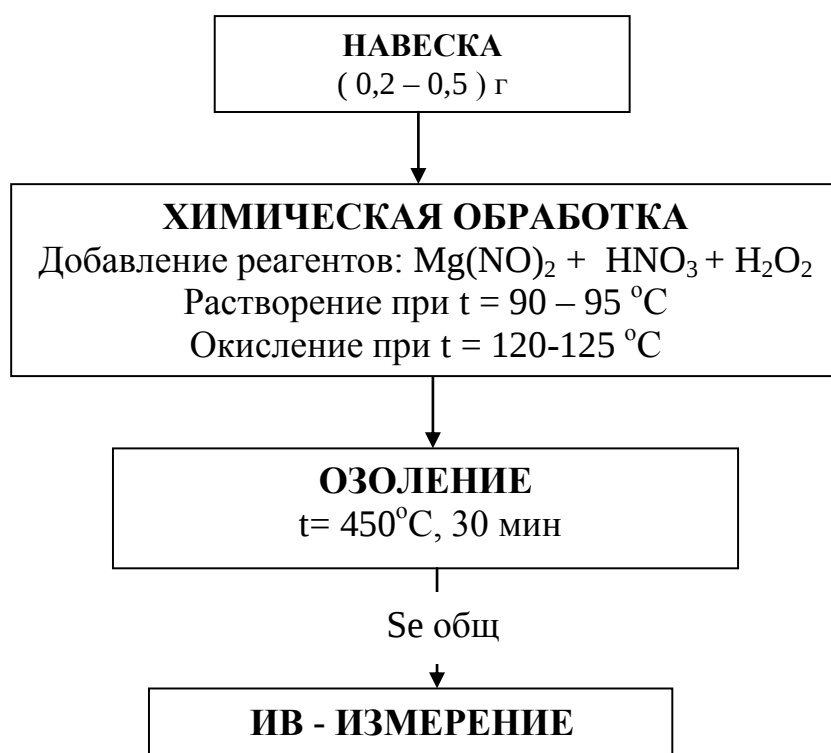


Рис. 5.3 Схема пробоподготовки для определения общего содержания селена в кормах и кормовых добавках методом ВА

В чистый кварцевый стаканчик объемом $(20-25)\text{см}^3$ помещают навеску гомогенизированного образца массой $(0,2-0,5)\text{г}$, смачивают бидистиллированной водой, добавляют $(2-3)\text{см}^3$ концентрированной перегнанной азотной кислоты, $0,5\text{ см}^3$ раствора магния азотнокислого концентрации $75,0\text{г/дм}^3$ и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Стаканчик помещают в комплекс пробоподготовки «Темос – Экспресс» и при температуре $(90-95)^\circ\text{C}$ выдерживают до полного растворения пробы.

Затем добавляют $0,5\text{см}^3$ перекиси водорода и $1,0\text{см}^3$ концентрированной азотной кислоты. Раствор упаривают при температуре $(120-125)^\circ\text{C}$ до влажных солей – данную процедуру повторяют 4-5 раз. Последний раз пробу упаривают до сухого остатка. Крышка у комплекса «Темос – Экспресс» должна быть открыта.

После этого температуру поднимают до $(450\pm 10)^\circ\text{C}$ и выдерживают пробу 30 мин при закрытой крышке комплекса «Темос – Экспресс». После прокаливании остаток в стаканчике не должен содержать черных включений, в противном случае, операцию обработки концентрированной азотной кислотой и пероксидом водорода повторяют.

Открывают крышку комплекса пробоподготовки «Темос – Экспресс», вынимают стаканчики с пробой, охлаждают при комнатной температуре.

Добавляют 10 см^3 дистиллированной воды, $0,02\text{г}$ сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть от 2 до 3, при необходимости pH доводят растворами H_2SO_4 или KOH . Проба готова к измерению.

Подготовка проб для определения неорганических и органических форм селена

Для разделения формы селена используют сорбент «Энтеросорбент ЭТА-1». В чистый кварцевый стаканчик объемом $(20-25)\text{см}^3$ помещают навеску тщательно гомогенизированного образца массой $(0,20-0,5)\text{г}$, взятые с точностью до $0,001\text{г}$, добавляют 10см^3 бидистиллированной воды и $0,20\text{г}$

сорбента, перемешивают на магнитной мешалке в течение 5 мин. Стаканчик с пробой оставляют на 1 час, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем полученную смесь фильтруют через фильтровальную бумагу.

Определение неорганических форм селена

Определение неорганических форм селена можно проводить по одному из приведенных способов.

1 способ. В фильтрат, полученный после разделения форм селена, добавляют 0,02г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть от 2 до 3. Проба готова к измерению.

2 способ. – мокрое озоление [МУ 08-47/247].

Определение органических форм селена

Осадок, полученный после разделения форм селена, смывают с фильтровальной бумаги в пробирку (стаканчик) бидистиллированной водой в количестве 8 см³ добавляют 2 см³ 1моль/дм³ раствора H₂SO₄.

После тщательного перемешивания пробирку со смесью закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую ванну. Ультразвуковую обработку проводят в течение 5 мин при мощности $W = (110 \pm 22)$ Вт, частоте $F = 20,35 - 23,65$ Гц и температуре 40⁰С (пробирка должна быть закрыта). Охлажденную до комнатной температуры смесь разделяют на центрифуге в течение 15 мин, 6000 об/мин.

В полученный раствор (центрифугат) добавляют 0,02 г сухой соли сернокислого гидразина, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и проверяют pH раствора индикаторной бумагой. Значение pH пробы должно быть 2 – 3. Проба готова к измерению.

Схема пробоподготовки для определения неорганических и органических форм селена представлена на рисунке 5.4.

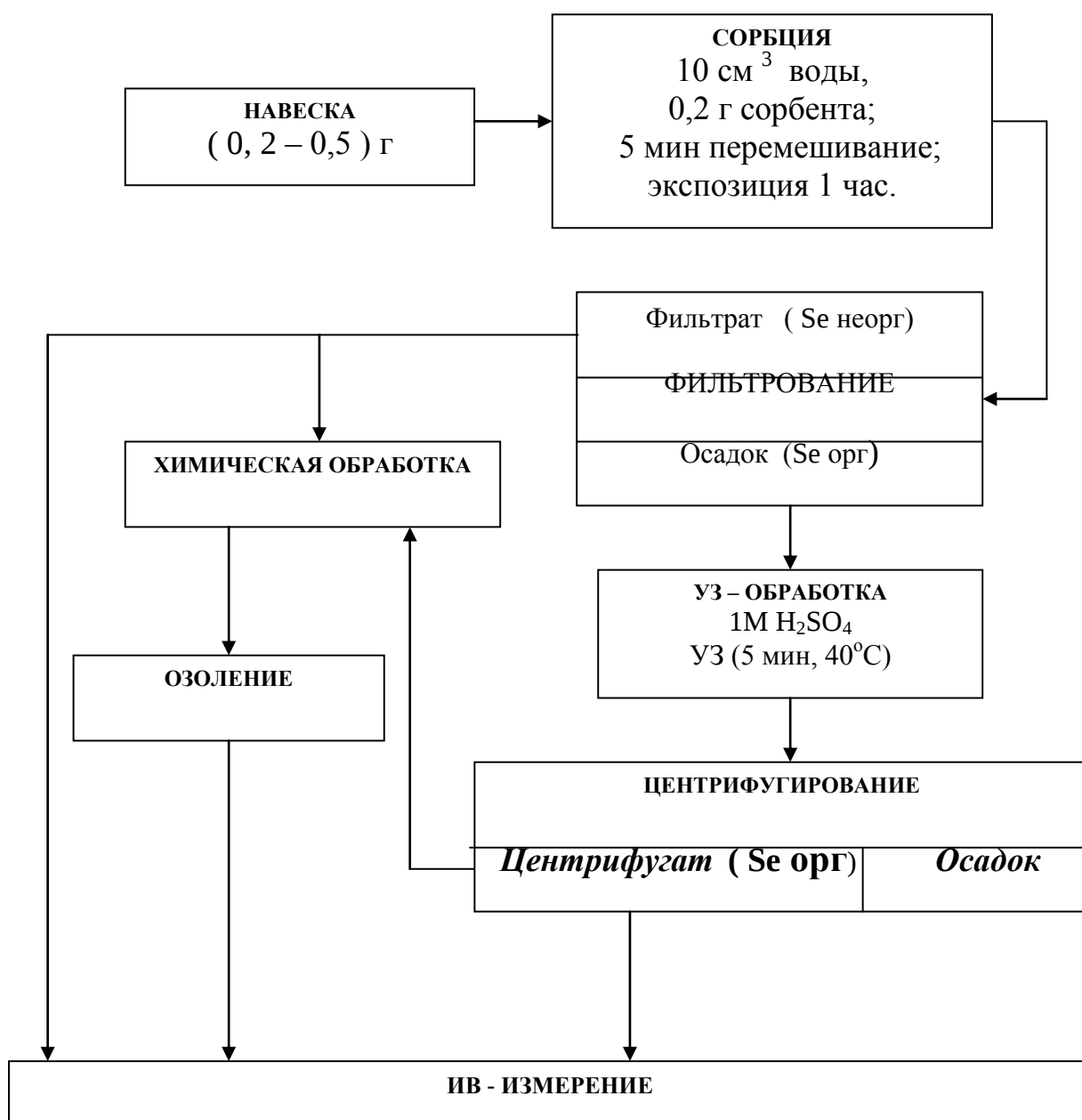


Рис. 5.4 Схема пробоподготовки для определения неорганических и органических форм селена в кормах и кормовых добавках методом ВА

На основании полученных результатов предложен алгоритм методики количественного химического анализа водопроводной, питьевой и минеральных вод для определения органических и неорганических форм селена (рис. 5.5).

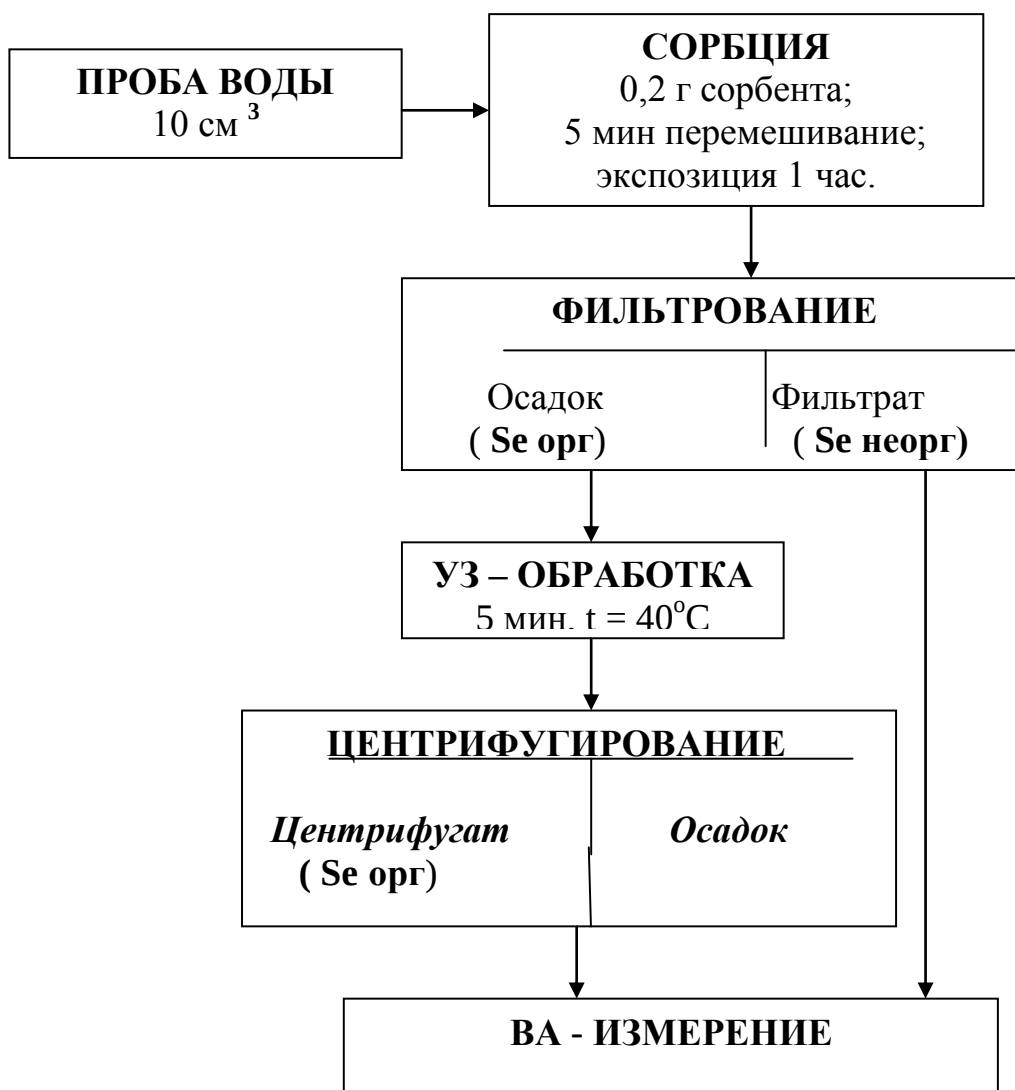


Рис. 5.5 Схема пробоподготовки для определения органических и неорганических форм селена в воде методом вольтамперометрии

Проверка правильности данной методики проведена методом «введено-найденно» и сравнением с ГОСТ Р [9]. Предел обнаружения составляет 0,003 мг/дм³, относительное стандартное отклонение (S_r) - не более 25% .

Таблица 5.3

Результаты проверки правильности содержания селенит- ионов, мг/дм³

(P = 0,95, n =3)

Объект	Содержание, мг/кг			
	Предлагаемый способ			ГОСТ Р [9]
	Se орг	Se неорг	Se общ	Se общ
Сенаж разнотравный	Менее 0,05	0,96 ± 0,08	0,98 ± 0,08	1,0 ± 0,07
Сенаж разнотравный + 0,50 мг/кг Se неорг. + 1,0 мг/кг Se орг.	1,05 ± 0,05	1,36 ± 0,11	2,4 ± 0,17	2,56 ± 0,18
Сенаж разнотравный + 1,0 мг/кг Se неорг. + 0,50 мг/кг Se орг.	0,51 ± 0,04	2,06 ± 0,10	2,56 ± 0,18	2,58 ± 0,18
Сено злаковых	Менее 0,05	0,64 ± 0,05	0,65 ± 0,05	0,68 ± 0,05
Сено злаковых + 0,50 мг/кг Se неорг. + 1,0 мг/кг Se орг.	1,03 ± 0,05	1,06 ± 0,05	2,07 ± 0,12	2,2 ± 0,1
Сено злаковых + 1,0 мг/кг Se неорг. + 0,50 мг/кг Se орг.	0,53 ± 0,04	1,60 ± 0,08	2,13 ± 0,13	2,1 ± 0,1
ПК*-5-2-163	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
ПК*-5-2-163 + 0,50 мг/кг Se неорг. + 1,0 мг/кг Se орг.	0,93 ± 0,08	0,49 ± 0,04	1,41 ± 0,08	1,48 ± 0,07
ПК*-5-2-163 + 1,0 мг/кг Se неорг. + 0,50 мг/кг Se орг.	0,49 ± 0,04	0,98 ± 0,08	1,49 ± 0,09	1,51 ± 0,09

Как видно из таблицы 5.3 результаты согласуются с данными полученными по ГОСТ Р [9].

Разработанная методика совместного вольтамперометрического определения йода и селена на ОМЭ электроде проста, безопасна с точки зрения «зеленой химии», не требует предварительной пробоподготовки, позволяет проводить измерения в присутствии растворенного кислорода, и может быть использована в любой химической лаборатории.

5.4 Методика определения массовых концентраций йода и селена в водах

На основании полученных результатов предложен алгоритм методики для определения йода и селена в водопроводной, питьевой, минеральных водах и растворах поваренной соли (рис. 5.6).

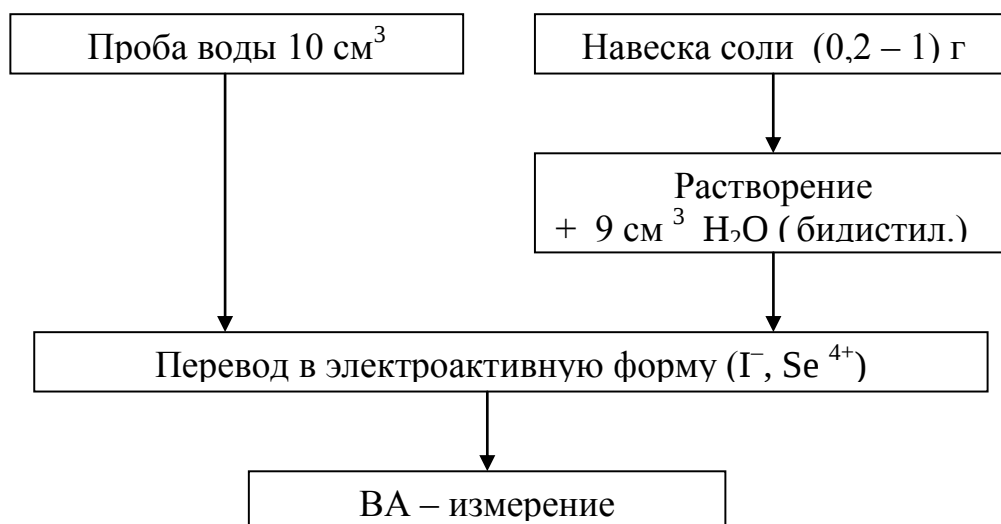


Рис. 5.6 Алгоритм ВА- определения йода и селена в различных типах вод

ВА-определение йода и селена на МАгЭ – NH₂ основано на совместном накопление йодид- и селенит-ионов в течение 30-60 с при потенциале электролиза $E_n = (0,00 \pm 0,05)$ В относительно хлоридсеребряного электрода на фоне 0,1 моль/дм³ раствора N₂H₄ · H₂SO₄ (pH = 2-3) с последующей регистрацией катодных пиков в дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Концентрацию йодид- и селенид-ионов определяли по высотам пиков в диапазоне потенциалов для йода ($-0,40 \pm 0,05$) В, для селена ($-0,65 \pm 0,05$) В методом добавок аттестованных смесей.

Проверка правильности предлагаемой методики проведена методом «введено-найдено» и сравнением с ГОСТ Р (таблица 5.4).

Таблица 5.4

Результаты проверки правильности содержания йодид - и селенит - ионов,
мг/дм³ (P = 0,95, n =3)

Объект	Содержание I / Se ⁴⁺		
	Введено	Найдено	
		По ГОСТ Р [9, 69]	Предлагаемый способ
Вода водопроводная	<u>0,01</u>	<u>0,0094± 0,0017</u>	<u>0,0101 ± 0,0015</u>
	0,02	0,019± 0,003	0,021 ± 0,003
	<u>0,02</u>	<u>0,019 ± 0,003</u>	<u>0,020 ± 0,003</u>
	0,01	0,0097 ± 0,0017	0,0103 ± 0,0017
Вода минеральная «Карачинская»	<u>0,01</u>	<u>0,0096 ± 0,0018</u>	<u>0,0105 ± 0,0018</u>
	0,02	0,019 ± 0,004	0,0198 ± 0,003
Питьевая вода «Ключевая вода»	<u>0,01</u>	<u>0,0098± 0,0019</u>	<u>0,0100 ± 0,0017</u>
	0,02	0,020 ± 0,004	0,020 ± 0,003
Морская вода	<u>0,02</u>	<u>0,0290± 0,0058</u>	<u>0,030 ± 0,005</u>
	0,03	0,030 ± 0,007	0,029 ± 0,006
1% раствор поваренной соли	<u>0,02</u>	<u>0,043± 0,009</u>	<u>0,045 ± 0,009</u>
	0,03	0,029 ± 0,006	0,031 ± 0,006

Как видно из таблицы 5.4 результаты согласуются с данными полученными по ГОСТ Р ссылки.

Разработанная методика совместного вольтамперометрического определения йода и селена на ОМЭ электроде проста, безопасна с точки зрения «зеленой химии», не требует предварительной пробоподготовки, позволяет проводить измерения в присутствии растворенного кислорода, и может быть использована в любой химической лаборатории.

5.5 Методика определения массовых концентраций никеля в кормах

На рис. 5.7 представлен способ пробоподготовки для определения содержания никеля в кормах и кормовых добавках. Метод сделан по МУ. 08-47/247.

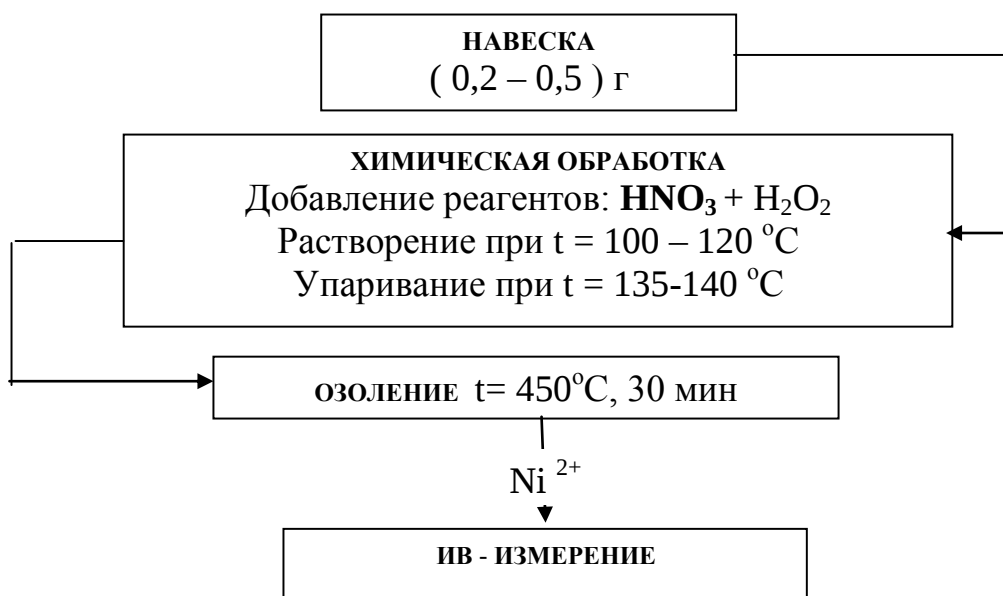


Рис 5.7. Общая схема пробоподготовки для определения содержания никеля в кормах и кормовых добавках

Таблица 5.4

Содержание никеля в различных объектах ($m = 0,2\text{г}$) ($P = 0,95$, $n = 3$)

Объект	Найдено никеля, мг/кг	
	Предлагаемый способ	МУ [158]
Сенаж разнотравный	$0,79 \pm 0,19$	$0,8 \pm 0,2$
Сенаж разнотравный + 0,5 мг/кг	$1,1 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,4$
Сено злаковых	$1,56 \pm 0,38$	$1,60 \pm 0,38$
Сено злаковых + 0,5 мг/кг	$1,9 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,5$
Зерно смесь	Менее 0,03	Менее 0,03
Зерно смесь + 0,5 мг/кг	$0,49 \pm 0,14$	$0,51 \pm 0,13$

Как видно из таблицы 5.4 результаты согласуются с данными полученными по МУ 08-47/247.

Отметить, что содержание никеля в полнорационных кормах находится на верхней границе, а для сои превышает значения временно максимально-допустимого уровня элемента в кормах для сельскохозяйственных животных. Данный факт еще раз свидетельствует о необходимости контроля вредных веществ в рационе животных.

Предложенный способ вольтамперометрического определения никеля на серебряном электроде прост и в отличие от МУ [158] позволяет исключить использование металлической ртути для формирования электрода, а также проводить измерения без азирования электролита инертными газами (азот, аргон) в диапазоне концентраций от 0,1 до 30 мг/кг с погрешностью методики – не более 28%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические методы анализа в последнее время интенсивно используются для определения разнообразных элементов в широком диапазоне концентраций. Благодаря простоте аппаратного оформления, возможности автоматизации и экспрессности, метод вольтамперометрии занял достойное место среди методов анализа, используемых в современных лабораториях, занимающихся контролем качества продукции. Возрастающий интерес к вольтамперометрическим методам связан с повышением чувствительности и увеличением диапазона определяемых концентраций благодаря использованию модифицированных электродов.

Метод вольтамперометрии широко используется для анализа вод, кормов и кормовых добавок.

Соединения йода, селена и никеля находятся в числах незаменимых микроэлементов, содержащихся в воде и пищевых продуктах. Как недостаточное, так и бесконтрольное поступление этих элементов в организм человека из воды или пищевых продуктов может послужить причиной возникновения тяжелых заболеваний.

Определение содержания йода, селена и никеля является актуальным при контроле качества различных типов вод и кормов, а также основанием для их производства в соответствие с АПК и иным аналогичным стандартам.

Вольтамперометрические методы анализа вполне отвечают современным требованиям к анализу разнообразных и сложных по составу систем: природных объектов, пищевых продуктов, лекарственных и фармацевтических препаратов. Они позволяют проводить серийные анализы с использованием современных компьютеризированных вольтамперометрических анализаторов с высокой экспрессностью, селективностью и, зачастую, без предварительной пробоподготовки с одновременным определением нескольких веществ из одной навески, что существенно упрощает анализ.

Количественное содержание анализируемого вещества в пробе получают, анализируя вольтамперограммы, измеряя высоту аналитического сигнала.

В качестве модификаторов на сегодняшний момент используются различные органические соединения. В литературе описано применение электродов, модифицированных различными органическими веществами, для определения йода, селена и никеля, но практическое применение таких электродов осложнено главным образом сложной технологией приготовления, либо невысокой селективностью, либо высокой стоимостью модификаторов.

Из литературных данных известно, что тетрафторбораты достаточно широко используются как модификаторы поверхности твердых электродов для определения различных классов органических веществ. Они в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода. Тем не менее, тетрафторбораты арилдiazония, как правило, обладают низкой растворимостью, что ограничивает возможности их использования для поверхностной модификации.

Арилдiazоний тозилаты – новый класс ароматических солей дiazония, обладающий уникальной стабильностью и хорошей растворимостью в воде и органических растворителях, что играет немаловажную роль в процессе модификации поверхности. Для дальнейшего исследования вод и кормов был использован новый тип органо-модифицированного электрода на основе тозилатных солей арилдiazония.

Поверхностная модификация осуществлялась путем нанесения модификатора на поверхность электрода электрохимически при потенциале - 0,0В.

При электрохимической модификации серебряного электрода в водные растворы дiazониевых солей с разными заместителями ($COOH$ – I, NH_2 – II, NO_2 – III) происходит спонтанное выделение азота и генерирование свободных радикалов $Ar^\cdot$, ковалентно связывающихся с поверхностью электродов.

Для выбора рабочей концентрации тозилатной соли арилдiazония, изучалось влияние концентрации модификатора и времени контакта электрода с раствором diaзониевой соли I – III на аналитический сигнал йода, селена и никеля. Концентрация тозилатной соли арилдiazония составляет 0,1 ммоль/дм³, дальнейшее увеличение приводит к снижению аналитического сигнала определяемого элемента. Время электролиза соли diaзония тозилата на серебряном электроде в пределах 5 – 10 с незначительно влияет на величину аналитического сигнала, однако при увеличении времени контакта (от 15 до 30 с) наблюдается его снижение. Данные эффекты при увеличении концентрации diaзониевых солей и продолжительном контакте с электродами можно объяснить образованием многослойных и менее проницаемых покрытий поверхности электрода органическими фрагментами, которые действуют как барьер для восстановления-окисления элементов.

Изучено влияние заместителей тозилатной соли арилдiazония на аналитический сигнал йода, селена и никеля. Модифицированные электроды $\text{MAg}\text{Э}-\text{COOH}$, $\text{MAg}\text{Э}-\text{NH}_2$, $\text{MAg}\text{Э}-\text{NO}_2$ были исследованы для вольтамперометрического определения йода, селена и никеля. В результате проведенных экспериментов выяснилось, что модифицированные электроды обладают более высокой чувствительностью сравнительно с исходным серебряным электродом при определении этих элементов. При этом аналитическая эффективность модификаторов возрастает в ряду $\text{MAg}\text{Э}-\text{NH}_2 < \text{MAg}\text{Э}-\text{NO}_2 < \text{MAg}\text{Э}-\text{COOH}$.

Рабочим фоновым электролитом для определения йода и селена на $\text{MAg}\text{Э}-\text{NH}_2$ служит 0,1М $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (рН 3÷4). Для определения никеля рабочим фоновым электролитом служит 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + ДМГ.

Область потенциалов поучаемых сигналов йода и селена на $\text{MAg}\text{Э}-\text{NH}_2$ на фоне 0,1 моль/дм³ $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ составляет $(-0,4 \pm 0,05)\text{В}$ и $(-0,65 \pm 0,05)\text{В}$ соответственно. На фоне 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + ДМГ, область потенциала сигналов никеля на $\text{MAg}\text{Э}-\text{NH}_2$ составляет $(-1,0 \pm 0,05)\text{В}$.

Величина тока пика йода и селена на $\text{MAg}\ddot{\text{O}}\text{-NH}_2$ достигла максимального значения в области потенциала электролиза $-0,25 \div 0,2\text{В}$ и $-0,15 \div 0,1\text{В}$ соответственно. При регистрации вольтамперограмм йода и селена на $\text{MAg}\ddot{\text{O}}\text{-NH}_2$ рабочей является скорость измерения потенциала 20 мВ/с . Исследование влияния времени электролиза показано, что для обоих элементов рабочее время предварительного электролиза (τ_n) составляет $30 \div 60\text{ с}$. При τ_n меньше 30 с снижается чувствительность определения и увеличивается ошибка определения, а при τ_n больше 60 с снижается экспрессность. Так же, при достаточно длительном времени накопления, наблюдалось отклонение от линейности градуировочных зависимостей величины тока от концентрации. По всей видимости, это происходило из-за увеличения влияния процессов адсорбции, протекающих на электроде.

С помощью зависимости S_T от усредненных концентраций (C_i) определяемого элемента для всего интервала его концентраций позволяет одновременно оценить предел обнаружения ($C_{\min}$) и нижние границы определяемых содержаний (C_n). Поучены нижние границы определяемых содержаний (C_n) для йода и селена равные $1,8 \cdot 10^{-4}\text{ мг/дм}^3$ и $8,3 \cdot 10^{-4}\text{ мг/дм}^3$ соответственно. А предел обнаружения ($C_{\min}$) для йода и селена равны $0,8 \cdot 10^{-4}\text{ мг/дм}^3$ и $4 \cdot 10^{-4}\text{ мг/дм}^3$ соответственно.

Для установления механизма электро- окисления и -восстановления йода, селена и никеля на $\text{MAg}\ddot{\text{O}}\text{-NH}_2$ было изучено их электрохимическое поведение с использованием вращающегося дискового электрода и метода циклической вольтамперометрии. Обратимость электродного процесса была исследована методом циклической вольтамперометрии. Для этого проводили съемку кривых «ток-потенциал» в ходе поляризации электрода сначала в одном, затем в обратном направлении при медленном линейном изменении потенциала. Симметричность катодного и анодного пиков ($I_k / I_a = 1$, $\Delta E = 30\text{мВ}$) указывает на обратимость электрохимического процесса и природу образовавшихся продуктов.

Исследования на МАgЭ-NH₂ показали, что при катодной развертке потенциала наблюдали четко выраженный аналитический сигнал йода, селена и никеля. При анодном реверсе потенциала пик окисления йода был выражен четко, а потенциалы восстановления селена и никеля были выражены очень слабо или вообще отсутствовали, отношение величины катодного тока к анодному для селена и никеля превышало соотношение 3:1, при этом разница между максимумами катодного и анодного пиков составляет более 30мВ. Это может свидетельствовать о том, что процесс окисления йода является диффузионным, а процесс восстановления селена и никеля является не только диффузионно-контролируемым, но может быть осложнен побочными процессами.

Для йода число электронов (n), участвующих в электродном процессе, считают по формуле Левича с помощью зависимости величин тока пиков йода от скорости вращения электрода ($I - \omega^{1/2}$). Число n также можно определить из полулогарифмических зависимостей $E - \ln\left(\frac{I}{I_{i\delta} - I}\right)$. Для селена и никеля, были проанализированы зависимости $E - \lg W$, из которых был определен эффективный коэффициент переноса αn . Значение αn также было оценено из полулогарифмических зависимостей $E - \ln\left(\frac{I}{I_{i\delta} - I}\right)$. Полученные результаты хорошо согласуются между собой.

Пробоподготовка – сложный многостадийный процесс, занимающий около 90% времени и вносящий около 60% от общей погрешности результатов анализа. Различные типы вод, кормов и кормовых добавок являются одними из самых сложных объектов для определения в них микроколичеств йода, селена и никеля. Прежде всего – это сложность химического состава: присутствие в основной массе таких компонентов как белки, жиры, углеводы, а в примесях – практически всех классов органических соединений, которые необходимо удалять перед определением следов элементов.

При анализе исследуемых объектов на содержание йода, селена и никеля методом ВА возникает ряд проблем: определяемое вещество должны быть растворено и находится в электрохимически активной форме в данном случае в форме Γ , Se^{4+} , Ni^{2+} ; сигналы элементов искажаются и маскируются в присутствии мешающих неорганических примесей; возможность потерь элементов (йод и селен) в результате улетучивания анализа сложных по составу объектов на содержание йода, селена и никеля методом ВА необходима пробоподготовка.

Как показывают литературные данные, основным способом пробоподготовки являются «жесткие» режимы обработки в различных вариантах минерализации, основной недостаток которых – длительность и использованием агрессивных сред.

На примере определения общего содержания йода в кормах предложена ускоренная пробоподготовка, исключая стадию минерализации, основанная на извлечении йода из образцов кормов раствором ЧАО. Подобраны условия получения сигнала Γ на $\text{MAG}\Theta\text{-NH}_2$ методом ВА на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. показано, что полное извлечении Γ достигается обработкой ЧАО (тетрабутиламмоний гидроксид) в течение от 45 минут, при температуре от 20°C до 30°C , pH 7-8, осаждением ZnSO_4 в течение от 15 минут, при температуре от 20°C до 30°C , pH 6-7. Вся процедура пробоподготовки занимает 1– 1,5 часа, при этом исключаются потери йода от улетучивания, используется минимум реактивов (тетрабутиламмоний гидроксид и ZnSO_4).

При использовании $\text{MAG}\Theta\text{-NH}_2$ в дифференциально-импульсном режиме (амплитуда импульса – 25 мВ) на фоне $0,1 \text{ М N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, при $E_n = 0,0\text{В}$ и развертке потенциала от $0,0 \text{ В}$ до $-1,2\text{В}$ кислород не влияет на сигнал Γ в диапазоне концентраций $0,003 - 1,5 \text{ мг/дм}^3$. В указанных условиях проведен анализ кормов с погрешностью определения не более 25%. По данной методике время анализа не превышает 2 часа, вся пробоподготовка сводится к растворению или разбавлению пробы.

Для определения форм йода и селена, нами предложен алгоритм пробоподготовки разделения форм йода и селена, где основной стадией является сорбция одной из форм йода и селена на поверхности сорбента. Нами проведены исследования по выбору сорбента для разделения органических и неорганических форм йода и селена. По полученным результатам показано, что сорбент «Энтеросорбент ЭСТ-1» поглощает на себя органические формы йода и селена, а неорганические формы остаются в растворе. Результаты опытов доказали возможность определения неорганические формы йода и селена в виде I^- и Se^{4+} – в фильтрате после отделения $Se_{орг}$ а йод без пробоподготовки. Подобраны условия разделения органических и неорганических форм йода и селена сорбентом «Энтеросорбент ЭСТ-1»: pH исходного раствора 6-8, время сорбции (τ_c) от 60 минут и выше. Нами рассчитана емкость поглощения сорбента, которая составила 0,04 мг/г и 0,02 мг/г соответственно для органических форм йода и селена. Зависимость емкости поглощения от массы сорбента имеет ярко выраженный максимум, который соответствует массе навески 0,22 г и 0,34 г для йода и селена соответственно.

Для ускорения процесса, нужно разложить органику до электроактивной формы при определении органических форм йода и селена методом ВА, предложена схема пробоподготовки с применением УЗ-интенсификации. Показано, что применение УЗ на стадии растворения пробы ускорило разложение всех видов продуктов, особенно продуктов растительного происхождения. Однако, УЗ-воздействие на водные экстракты вод и корм позволяет избегать от минерализации исследуемых объектов. Нами выбраны условия УЗ-воздействия: pH 7-8, температура $T=20-30^{\circ}C$ и его продолжительность $\tau =$ около 1,5 час.

При УЗ-воздействии время пробоподготовки с использованием значительно уменьшается до 2 часов по сравнению со стандартной пробоподготовкой от 3 часа. Пробы с последующим определением содержания

органических форм йода и селена методом ВА на $\text{MAg}\ddot{\text{A}}\text{-NH}_2$, на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ($E_{\text{н}} = 0,0\text{В}$; $\tau_{\text{н}} = 30\text{-}60 \text{ с}$; развертка 20мВ/с) получим:

- для концентраций $0,003 - 0,8 \text{ мг/дм}^3$ катодный пик I^- наблюдался при $E_{\text{п}} = -0,40 \text{ В}$;

- для концентраций $0,03 - 25 \text{ мг/кг}$ катодный пик Se^{4+} наблюдался при $E_{\text{п}} = -0,65 \text{ В}$.

Для разработки методик количественного анализа йода, селена и никеля в водах и кормах было исследовано мешающее влияние компонентов матрицы. Показано, что с использованием модификатора можно уменьшить мешающие влияния других элементов на аналитический сигнал йода. При применении $\text{MAg}\ddot{\text{A}}\text{-NH}_2$ аналитическому сигналу йода не мешают такие элементы: Cl , Zn , Pb , Cu в присутствии избытка 100 раз. Fe , As и Pb мешают при соотношении с йодом 30/1, 40/1 и 60/1 соответственно.

Из рис. 4.17 видно, что разница между электродами, которые используются для определения селена, не очень значительна. Избыток Zn в 10 раз и 20 раз мешает аналитическому сигналу селена при использовании $\text{Ag}\ddot{\text{A}}$ и $\text{MAg}\ddot{\text{A}}\text{-NH}_2$ соответственно. При применении модифицированного электрода с аминогруппой Zn и Cd мешают в присутствии избытка в 20 раз, а остальные элементы As , Fe , Cu , Br , Cl – при избытке в 400 раз.

Изучение мешающего влияния других элементов на аналитические сигналы никеля показало, что модифицированные электроды не улучшают результаты. Они либо не изменяют результаты (пример для Se , Pb , Zn , Cd), либо ухудшают (пример для I , Fe , Cu). В том числе Zn и Pb сильно влияют на аналитический сигнал никеля, в присутствии избытка в 0,5 и 5 раз соответственно. Остальные элементы влияют на сигнал никеля в присутствии избытка от 20 до 50 раз при использовании $\text{Ag}\ddot{\text{A}}$.

Поэтому разработка методики количественного определения йода и селена проводилась с использованием $\text{MAg}\ddot{\text{A}}\text{-NH}_2$, а для определения никеля использовали $\text{Ag}\ddot{\text{A}}$.

Поиск оптимальных условий пробоподготовки, основанный на

извлечении органических форм йода УЗ-воздействием (масса навески сорбента – 0,2 г; концентрация пероксид натрия – 2,5 моль/дм³, температура УЗ-ванны – 50°С и время УЗ-обработки – 5 мин) с последующим измерением сигнала Γ методом ВА на MAgЭ-NH_2 , проведен нами с помощью факторного планирования эксперимента. Получено уравнение регрессии, адекватно описывающее математическую модель процесса и построена трехмерная поверхность, отражающая экспериментальную зависимость отклика (концентрацию йода) от времени и температуры УЗ-воздействия. По предложенным методикам провели анализ органического содержания йода в модельных растворах и реальных объектах. Погрешность методики составляет не более 25%.

Показано, что использование в пробоподготовке стадии УЗ-воздействия на органический йод после предварительной сорбции пробы на «Энтеросорбенте ЭСТ- 1», решает ряд проблем:

- возможность определения электроактивных форм Γ и Se^{4+} в любой матрице после несложной предварительной обработки для перевода ее в раствор;
- сокращение времени пробоподготовки и анализа;
- уменьшение (устранение) мешающего влияния на ВА-сигнал йода и селена ОВ, неорганических примесей, избытка восстановителя;
- сокращения числа используемых реактивов;
- устранение других недостатков минерализации проб (высокотемпературный нагрев, возможные потери и т.д.).

Результаты анализа исследуемых объектов показывают, что предложенный способ пробоподготовки не выносит систематических погрешностей в определение йода и селена. При этом время пробоподготовки не превышает 2 часа, а весь анализ – 2,5 часа. Предложенный метод пробоподготовки экологически более безопасен, т.к. исключаются выделения паров, что всегда присутствует при минерализации.

Таким образом, впервые установлены условия количественного

определения йода, селена и никеля в водах и кормах в присутствии растворенного кислорода без использования ртути. Методика определения йода в водах и никеля в кормах вольтамперометрическим методом защищена патентом на изобретение РФ. Представленные методики экспрессны, не требуют применения дефицитных и дорогостоящих реактивов, отличаются достаточной селективностью и чувствительностью.

ВЫВОДЫ

1. С использованием нового класса тозилатных солей арилдиазония впервые предложены органо-модифицированные электроды для определения селена, йода и никеля, изучены различные факторы (время и способ контакта, концентрация тозилатных солей арилдиазония и др.), а также разработана методика модифицирования электрода для определения йода, селена и никеля.

2. Исследованы условия вольтамперометрического определения йода, селена и никеля на серебряном и модифицированном электродах с увеличением точности результатов анализа, сокращением времени анализа и уменьшением расхода пробы и химических реактивов.

3. Разработаны условия одновременного определения йодид- и селенит- ионов методом прямой катодной вольтамперометрии на фоновом электролите $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Это позволяет проводить измерения без использования инертного газа, сократить время проведения анализа, сократить расход пробы и реактивов.

4. Рассчитаны некоторые физико-химические параметры электродных реакций ($n, \alpha n$) селена, йода и никеля на ОМЭ.

5. Сделана оценка предела обнаружения и нижней границы определяемых содержаний йода и селена на ОМЭ. Значения ПО и С.

6. На основе сорбции (Энтеросорбент ЭСТ-1) найдены условия разделения неорганических и органических форм йода и селена. Предложен алгоритм определения органических и неорганических форм йода и селена в различных типах вод и кормов.

7. Показано, что применение дополнительных физических воздействий на стадии экстрагирования увеличивает выход органических форм йода и селена в водный экстракт до 95%.

8. Оценено мешающее влияние сопутствующих катионов на величину аналитических сигналов йода, селена и никеля. Установлены условия их мешающего влияния.

9. Разработан алгоритм и методика подготовки проб вод и кормов для определения йода, селена, их органических форм и никеля на ОМЭ электроде с относительной погрешностью не более 28%. Диапазоны определяемых массовых концентраций йода $0,003 - 1,5 \text{ мг/дм}^3$, селена $0,005 - 2,0 \text{ мг/дм}^3$ и никеля $0,005-0,8 \text{ мг/дм}^3$.

10. Метрологически аттестованы и внесены в Государственный реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сферах распространения метрологического контроля и надзора методики КХА: МУ 08-47/304 Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм, МУ 08-47/303 Корма и кормовой добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм, МУ 08-47/305 Вода водопроводная, питьевая и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена.

Список литературы

1. Савченков М.Ф., Селятицкая В.Г., Колесников С.И. и др. Йод и здоровье населения Сибири. – Новосибирск: Наука, 2002. – 287с.
2. "Основы государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения на период до 2020 года" утверждены .Распоряжением Правительства РФ от 25 октября 2010 г. № 1873-р.
3. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. –М.: Изд. РАМН, 2002. – 224с.
4. Кузубова Л.И. Токсиканты в пищевых продуктах: Аналит. обзор.– Новосибирск: ГПНТБ СО РАН АН СССР, 1990. –127 с.
5. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М. Наука, 1966. –203с.
6. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
7. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. –М.: Наука, 1971. –251с.
8. Брянская И.В., Лескова С.Ю. Методы определения содержания йода в пищевом сырье и продуктах питания. Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ. 2006. –32с.
9. Диметилгиоксим – реагент для вольтамперометрического определения никеля (II) и кобальта (II)/ Прохоровы Г.В., Осипова Е.А., Торочемникова И.И., Шпигун Л .К. // Вестн.МГУ. –Сер.2. –1991. –Вып.32. – №2. –С.107-118.
10. Зайцев Н.К. Применение адсорбционной вольтамперометрии в следовом контроле неорганических ионов (обзор) // Заводюлаборатория. – 1999. –Т.65, №1. –С.3-15.
11. Скурихин Н.М. Методы определения микроэлементов в пищевых продуктах // Методы анализа пищевых продуктов. (Проблемы аналитической

химии. (Т.VIII) // Ред.Ю.А.Клячко, С.М.Беленький. –М.: Наука, 1988. С.132-152.

12. ГОСТ Р 52315-2005. Напитки безалкогольные, вода минеральная и питьевая. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой доли селена. –М.:Изд-во стандартов, 2005. –23с.

13. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon / Bertolino Franco A., Torriero Angel A. J., Salinas Eloy, Olsina Roberto, Martinez Luis D., Raba Julio // *Anal. chim. acta.* – 2006. – Т. 572; № 1. – с. 32-38.

14. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Слепченко Г.Б. Определение селена и йода в воде и напитках методом инверсионной вольтамперометрии // Тез.докл.Всерос.конф. «Хим.анал.веществ и матер.». – Москва, 16-21 апр., 2000. – М.: Изд-во ГЕОХИ РАН, 2000. – С.28-29.

15. Брайнина Х.З., Чернышева Л.В. Определение концентрации йодид-ионов и йода в природных водах методом инверсионной вольтамерометрии твердых фаз // *Журн.фналит.химии*, 2003. –Т.53. –С.230-240.

16. Mieczyslaw K., Katazryna T. Application of lead film electrode for simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of Ni(II) and Co(II) as their nioxime complexes// *Analytica Chimica Acta*, 2006, №580 С.231-235.

17. Sophie Legeai, Stephanie Bois, Olivier Vittori. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry // *Jour. Of Electroanalytical Chemistry*, 2006. №591, С. 93-98.

18. Pawel Kapturski, Andrzej Bobrowski. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel // *Jour. Of Electroanalytical Chemistry*, 2008. №617, С. 1-6.

19. Determination of selenium in biological samples by slurry sampling-electrothermal vaporization-in situ fusion-isotope dilution-microwave-induced nitrogen plasma mass spectrometry/ Takafumi Kawano, Akifumi Nishide, Kentaro Okutsu, Hirotsugu Minami, Qiangbin Zhang, Sadanobu Inoue, Ikuo Atsuya)//

(Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 60, Issue 3, 31 March 2005, Pages 327-331

20. Determination of selenium in urine by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry using 4-nitro-o-phenylenediamine, 3,5-dibromo-o-phenylenediamine, and 4-trifluoromethyl-o-phenylenediamine as derivatizing reagents/ Suresh K. Aggarwal, Michael Kinter, David A. Herold// (Analytical Biochemistry, Volume 202, Issue 2, 1 May 1992, Pages 367-374

21. Контроль качества результатов при разработке вольтамперометрической методики анализа биообъектов / Пикула Н. П., Слепченко Г. Б., Черемпей Е. Г., Щукина Т. И. // 6 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006", Самара, 26-30 сент., 2006 : Тезисы докладов. – Самара, 2006. – с. 239.

22. Экспресс–методика определения содержания йода в моче методом катодной инверсионной вольтамперометрии/ Е.Е.Ивнова, Т.П.Томачева// / Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений: Материалы региональной научно-практической конференции, Томск , 8-10 октября 2003г. / Администрация Томской области; Томский политехнический университет. Кафедра технологии основного органического синтеза. — Томск, 2003. — С. 33-37.

23. Lin W., Lin K., Yiang., Hon Y. Одновременное определение никеля и кобальта в человеческих волосах с помощью адсорбционной вольтамперометрии с ртутным электродом типа «висячая капля» // Фэтьси хуфсюэ. – Anal. Chem. – 1986. V.14. – №4. – P.253-258.

24. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples // Emily A/ Hutton Bozidar Ogorevic, Samo B.Hocevar et al./ Analytica Chimica Acta, 2006, №557, P.57-63.

25. Determination of Selenium(IV) by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Copper-Modified Mercury-Film Electrode Modified with Copper/ N. K.

Zaitsev, E. A. Osipova, D. M. Fedulov, E. A. Eremenko, and A. G. Dedov// Journal of Analytical Chemistry, 2006, Vol. 61, No. 1, pp. 77–83.

26. Содержание и определение селена в пищевых продуктах / Антонова С. Г., Елесова Е. Е., Носкова Г. Н., Драчева Л. В. // Пищ. пром-сть. – 2009. – № 2. – с. 8-10, 71.

27. МУК 4.1.1187-03. Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах. – М.: Минздрав России, 2003

28. МУК 4.1.1481-03. Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом.– М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора.Минздрава России, 2003

29. МУ 08-47/112-2000 Методические указания. Методы выполнения измерений массовой концентрации йодид-ионов в йодированных продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная) (ТПУ, ВНПФ «ЮМХ») (ФР.1.31.2001.00214).

30. Effect of basic amino acids on nickel ion reduction at a mercury electrode/ / Banica Floriel-Gabriel, Guziejewski Dariusz, Skrypek Slawomira et al.// Electroanalysis. – 2009. T.21, №.15. –P. 1711-1718.

31. Дерябина В.И. Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТПУ, 2007. 160 с.

32. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии. // Завод. лабор. – 1999. – Т.65, №2. – С.3-6.

33. ГОСТ Р 52315 -2005. Напитки безалкогольные, вода минеральная и питьевая. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой доли селена.– М.: Изд-во стандартов, 2005. – 23 с.

34. Aydin H., Oruc O.. Anodic stripping voltammetric determination of total lead, copper and selenium in whole blood and blood serum. // Fresenius J Anal Chem. –1997. –V. 358. – P. 859-860.

35. Feeney R. Kounaves S.P. Voltametric measurement of arsenic in natural waters. // Talanta. –2002. V.58. – P. 23-31.

36. Stozhko N.Yu., Shalygina Zh.V., Malakhova N.A. Thick-film graphite-containing electrodes for determining selenium by stripping voltammetry // Journal of Analytical Chemistry. 2004. T. 59. № 4. С. 374-380.
37. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 25с.
38. Kopanica M., Novotny L. Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material // Anal. chim. acta. – 1998. – V.368, № 3. – P. 211-218.
39. Sun Yuh-Chang , Jerzy Mierzwa, Mo-Hsiung Yang. New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater.// Talanta. –1997. – V. 44. – P.1379 - 1387.
40. Huang H., Dasgupta P. K.. A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water./ Anal. Chim. Acta. – 1999. –V. 380. –P.27-37.
41. Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Ковалева С.В., Гладышев В.П. Способ инверсионного вольтамперометрического определения селена. Патент на изобретения. 2004г.
42. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Определение селена (IV) с использованием метода анодной инверсионной вольтамперометрии// Известия Томского политехнического университета. - №3. –Т.317. С.
43. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде// Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 5. С. 541-546.
44. Торопова В.Ф., Поляков Ю.Н., Наумова Е.А и др. Концентрирование и вольтамперометрическое определение селена и теллура с использованием окислительно-восстановительных и каталитических процессов на стационарном ртутном электроде. //Журн. аналит. химии. –1980.–Т.55, №2. – С.286.

45. Locatelli, G. Torsi. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. // *Microchemical Journal*. –2000. – V.65, №13. – P. 293-303
46. Elleouet C., Quentel F., Madec C.. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry. // *Wat Res.* – 1996. – V.30, № 4. –P. 909-914.
47. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М. и др. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии. // *Журн. аналит. химии*. –2003. –Т.58, № 2. –С.187-192.
48. Lange B., Berg C.M.G.. Determination of selenium by catalytic cathodic stripping voltammetry. // *Anal. Chim. Acta*. –2000. –V. 418. – P. 33-42.
49. Quentel F., Elleouet C.. Speciation analysis of selenium in seawater by cathodic stripping voltammetry. // *Electroanalysis*. – 1999. –V.11, №1. –P. 47-51.
50. Papoff P., Bocci F., Lanza F.. Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the hanging mercury drop electrode.// *Microchemical Journal*. – 1998. –V.59. – P.50-76.
51. Carvalho L. M. , Schwedt G., Henze G. et al. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system.// *Analyst*. –1999.–V. 124. – P.1803-1809.
52. Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В., Малахова Н.А. Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии. // *Журн. аналит. химии*. –2004. – Т.59, №4. –С. 421-428.
53. Locatelli C. Anodic and cathodic stripping voltammetry in the simultaneous determination of toxic metals in environmental samples.// *Electroanalysis*. – 1997. –V.9, №13. –P. 1014-1017.
54. Зайцев Н. К. Применение адсорбционной вольтамперометрии в следовом контроле неорганических ионов (обзор). // *Завод. лаборатория*. – 1999. –Т.65, №1. –С. 3 -15.

55. Inam R., Somer G.. A direct method for the determination of selenium and lead in cows milk by differential pulse stripping voltammetry.// Food Chemistry. –2000. –V. 69. –P. 345-350.

56. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде. // Журн. аналит. химии. – 2004. –Т59, № 5. – С. 541-546.

57. 123. Lambert D. F., Turoczy N.J.. Comparison of digestion methods for the determination of selenium in fish tissue by cathodic stripping voltammetry. // Anal. Chim. Acta. – 2000. –V. 408. – P. 97-102.

58. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М. и др. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии. // Журн. аналит. химии. –2003. –Т.58, № 2. –С.187-192.

59. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде. // Журн. аналит. химии. – 2004. –Т59, № 5. – С. 541-546.

60. Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В., Малахова Н.А. Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии. // Журн. аналит. химии. –2004. – Т.59, №4. –С. 421-428.

61. T. Ishiyama, T. Tanaka. Cathodic stripping voltammetry of selenium (IV) at a silver disk electrode.// Anal Chem. – 1996. – V.68, №21. – P. 3789-3792.

62. Выбор оптимальных условий определения микроконцентраций селена методом катодной вольтамперометрии. С.Г.Антонова, Г.Н.Носкова, Е.Е.Елесова, Н.А.Колпакова.. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №9.2010.Т76.

63. Дерябина, В. И. Вольтамперометрический контроль растительного сырья и БАД на содержание общего селена с использованием отгонки $\text{SeBr}[4]$ / Дерябина В. И., Захарова Э. А., Слепченко Г. Б. // Хранение и перераб. сельхозсырья. –2009. – № 8. – с. 47-49

64. Выбор оптимальных условий определения микроконцентраций селена методом катодной вольтамперометрии. С.Г.Антонова, Г.Н.Носкова, Е.Е.Елесова, Н.А.Колпакова.. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №9.2010.Т76.

65. Determination of Selenium(IV) by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Copper-Modified Mercury-Film Electrode Modified with Copper/ N. K. Zaitsev, E. A. Osipova, D. M. Fedulov, E. A. Eremenko, and A. G. Dedov// Journal of Analytical Chemistry, 2006, Vol. 61, No. 1, pp. 77–83.

66. Рубинская Т.Б. Восстановление селена (VI) до селена (VI) различными восстановителями. Тез. докл. Конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" – Новосибирск, 2004г. – С. 306

67. Содержание и определение селена в пищевых продуктах / Антонова С. Г., Елесова Е. Е., Носкова Г. Н., Драчева Л. В. // Пищ. пром-сть. – 2009. – № 2. – с. 8-10, 71.

68. Определение селена в водах методом инверсионной вольтамперометрии / Антонова С. Г., Елесова Е. Е., Колпакова Н. А., Носкова Г. Н. // Химическая технология. Т. 4 : Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07, Москва, 17-23 июня, 2007 и Региональной Центрально-Азиатской международной конференции по химической технологии, Ташкент, 6-8 июня, 2007 – с. 435.

69. Yang Hao-Yun, Sun I-Wen. Cathodic stripping voltammetric determination of selenium (IV) at a nafion coated mercury film electrode modified with 3,3'-diaminibenzidine// Electroanalysis. 2000. V.12. № 18. P. 1476-1480

70. Определение селена(4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью / Зайцев Н. К., Осипова Е. А., Федулов Д. М., Еременко Е. А., Дедов А. Г. // Ж. анал. химии. . – 2006. – Т. 61; № 1. – с. 85-91.

71. Copper-mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se(IV) / Sladkov Vladimir, David Francois, Fourest Blandine // Analyt. and Bioanalyt. Chem. - 2003. - 375, N 2. - С. 300-305.

72. Применение наночастиц серебра в вольтамперометрическом определении иодид-ионов/ Добрынина Т.Ю, Малахова Н.А, Брайнина Х.З// www.ags100.tpu.ru/files/1_0.doc

73. Обновление *in situ* рабочей поверхности твердых индикаторных электродов и их применение в электроанализе/ Л.И.Скворцина, Т.П.Александров, В.А.Тарасова, В.Н.Кирюшов, А.П.Замятин// Журн.анали.химии, 2005, Т60, №12, с.1284-1295.

74. Субмикронная регенерация рабочей поверхности индикаторных электродов. Регенерация металлических электродов./ Ю.Б.Клетених, Т.П.александрова// Журн.анали.химии, 1997. Т.52, №7, С.752 – 755.

75. Темердашев З.А., Перекотий В.В., Цюпко Т.Г. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия йода.. ЭКВАТК-2000:4-й междунар.конгр. «Вода: экол. И технол.» тез.докл. – Москва, 30 мая-2 июня. –М.:2000. –С.854.

76. Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Паленая Е.А., Темердашев З.А. Инверсионно - вольтамперометрическое определение йода в воде. Анализ объектов окружающей среды. // Тез.докл. 4-й всероос.конф. «ЭКОАНАЛИТИКА-2000» с междунар.участием. –Краснодар, 17-23 сент., 2000. –Краснодар, 2000. –С. 370.

77. Брайнина Х.З., Чернышева Л.В. Определение концентрации иодид-ионов и йода в природных водах методом инверсионной вольтамерометрии твердых фаз // Журн.фналит.химии, 2003. –Т.53. –С.230-240.

78. Электрохимические концентрирование йода и его определение методом катодной инверсионной вольтамперометрии/ Н.К.Зайцев, Е.А.Осинова, Д.М.Федулов // Журн.анали.химии. 2004.Т,59.№5.С.534 – 540.

79. Носкова Г.Н., Толмачева Т.П., Иванова Е.Е. Определение различных соединений йода в водах методом катодной инверсионной вольтамперометрии// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –Т.70 (2004). –№11. –С.9-13.

80. Носкова Г.Н., Соснин Э.А., Иванова Е.Е., и т.д. Использование эксиламп при определении содержания йода в моче// Оптика атмосферы и океана. –Т.17(2004). -№2-3. –С.237-239.

81. МУК 4.1.1187-03. Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах. – М.: Минздрав России, 2003

82. МУК 4.1.1481-03. Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом.– М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора.Минздрава России, 2003

83. МУ 08-47/112-2000 Методические указания. Методы выполнения измерений массовой концентрации иодид-ионов в йодированных продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная) (ТПУ, ВМПФ «ЮМХ») (ФР.1.31.2001.00214).

84. Lucia M., Campos A.M. New approach to evaluating dissolved iodine speciation in natural waters using cathodic stripping voltammetry and a storage study for preserving iodine species// Marine Chemistry, 1997. –V.57. –P.107-117.

85. Темердашев З.А., Перекотий В.В., Цюпко Т.Г. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия йода.. ЭКВАТК-2000:4-й междунар.конгр. «Вода: экол. И технол.» тез.докл. – Москва, 30 мая-2 июня. –М.:2000. –С.854.

86. Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Паленая Е.А., Темердашев З.А. Инверсионно - вольтамперометрическое определение йода в воде. Анализ объектов окружающей среды. // Тез.докл. 4-й всерос.конф. «ЭКОАНАЛИТИКА-2000» с междунар.участием. –Краснодар, 17-23 сент., 2000. –Краснодар, 2000. –С. 370.

87. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Слепченко Г.Б. Определение селена и йода в воде и напитках методом инверсионной вольтамперометрии// Тез.докл. всерос.конф. «Хим.анал.веществ и матер.» -Москва, 16-21 апр., 2000. –М.:Изд-во ГЕОХИ РАН, 2000. –С.28-29.

88. Parham H., Zargar B. simultaneous coulometric determination of iodine, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current

chronopotentiometry and square wave coltammety// *Analytica Chimica Acta*, 2002. –V. 464. –P.115-122.

89. Определение содержания йода в моче методом катодной инверсионной вольтамперометрии/ Иванова Е.Е., Носкова Г.Н., Толмачева Т.П., Чернов В.И.// Всероссийская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И.П.Алимарина, «Аналитика России», Москва, 27 сент. – 1 окт. 2004, тезисы докладов. –М.,2004 – с.246

90. Определение валентных форм йода в воде методом катодной инверсионной вольтамперометрии/ Г.Н. Носкова, Т.П.Толмачева, А.В.Заичко, А.И. Мержа// VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» -2004 Новосибирска, 11-16 окт., 2004. Т.2. Тезис докладов- Новосибирск, 2004 с-120

91. Sawamoto Hiromiti. Adsorption preconcentration for the trace analysis of nickel// *J. Electroanal. Chem.* – 1983. –V. 147. –N.1-2. –P.279-288

92. Thomsen R.N., Kryger L., Baldwin R.P. Voltammetric determination of traces of nickel (II) with a medium exchange flow system and a chemically modified carbon paste electrode containing dimethylglyoxime// *Anal. Chem.* – 1988. –V.60. – N.2. –P.151-155

93. Donat J.R., Bruland K.W. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in sea water by differential pulse cathodic tripping voltametry preceded by satorptive collection of cyclohexane-1, 2-dionedioxime complexe// *Anal. Chem.* – 1988. V.60.–N.3. –P.240-244

94. Voltamperometric dana on the biological active systems Cu(II), Pd(II) and Ni(II)-salicyclic aldehyde thiosemicarbazone/ Jitaru Maria et al.// *Stud. Univ. Babes-Bolyai. Chem.* – 2006. T.51.№.2. с.103 – 109.

95. Диметилглиоксим – реагент для вольтамперометрического определения никеля (II) и кобальта (II)/ Прохорова Г.В., Осипова Е.А. и т.д.// *Вестн. МГУ.* –Сер.2. –1991. –Выш. 32. –№2. –С.107-118

96. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples // Emily A. Hutton A et al. / *Analytica Chimica Acta* 557 (2006). P. 57 – 63.

97. МУ 08-47/247. Зерно и продукты его переработки, силос из зерновых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионная вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена.

98. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry // S.Legeai et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 591 (2006). P.93 – 98.

99. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples // Emily A. Hutton A et al. / *Analytica Chimica Acta* 557 (2006). P. 57 – 63.

100. The silver amalgam film electrode incatalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel/ Rapturski Pawel, Bobrowski Andrzej// *J. Electroanal.Chem.* – 2008. T.617. №.1. С.1 – 6.

101. Effect of basic amino acids on nickel ion reduction at a mercury electrode/ Banica Florinel-Gabriel et al.// *Lectroanalysis*. 2009. – T.21. №.15. – с.1711 – 1718.

102. Применение вольтамперометрии при определении никеля в природных объектах / Мустафаева А. Н., Винокурова С. А., Вадимов С. В. // Сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам, 2007. – Йошкар-Ола, 2007. – с. 63.

103. Voltamperometric data on the biological active systems Cu(II), Pd(II) and Ni(II)-salicyclic aldehyde thiosemicarbazone/ Jitaru Maria et al.// *Stud. Univ. Babes-Bolyai. Chem.* – 2006. T.51.№.2. с.103 – 109.

104. Будников Г.К., Г.А.Евтюгин, Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 416с.

105. Будников Г.К., Лабуда Я. Химически модифицированные электроды как амперометрические сенсоры в электроанализе // Успехи химии. – 1992. – Т. 61(8). – С. 1491–1514.
106. F.Berger et al//Electrochimica Acta. –2008. –V.53. –P.2852-2861/
107. Delamar M., Hitmi R. and other. Covalent modification of carbon surface by grating of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts// J.Am.Chem.Soc. –1992. –V.114. –P.5883-5884.
108. Adenier A., Bernard M.-C., Chehimi M.M. Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts // J. Am. Chem. Soc. – 2001. –V. 123. –P. 4541-4549.
109. Glassy Carbon Based Sensors/ S.B.Hall, X.Yang, D.L.Officer et al.// Synthetic Metals. – 2003. –V.137. –P.1429-1430.
110. Reagentless detection of alkaline phosphatase using electrochemically grafted films of aromatic diazonium salts/ Abd-Elgawad Radi, Josep Maria Montornes, Ciara K.O'sullivan// Journal of Electroanalytical Chemistry. –2006. – V.587. –P.140-147.
111. Electrochemical behaviour of nikel electrodes midified with nitrophenyl groups/ Marko Kullapere, Leonard Matisen, Agu Saar et al.// Electrochemistry Communications. – 2007. V.9 –P.2412-2417.
112. Santos L., Ghilane J., Martin P. Host-guest complexation: a convenient route for the electroreduction of diazonium salts in aqueous media and the formation of composite materials // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – 132. – 1690-1698.
113. Определение йода с использованием электрода из ацетиленовой сажи, модифицированного многостеночными углеродными нанотрубками / Deng Pei-Hong, Fei Jun-Jie, Kuang Yun-Fei // Chin. J. Appl. Chem. — 2009. — Т. 26; № 7. — с. 875-877.
114. Пат. 2237888 Россия, МПК{7} G 01 N 27/30, 27/48. Способ изготовления модифицированного электрода для одновременного инверсионно-вольтамперометрического определения следов тяжелых металлов и йодид-ионов / Носкова Г. Н., Толмачева Т. П., Иванова Е. Е., Заичко А. В., Чернов В.

И., Мержа А. Н. ; Томск. политехн. ун-т, ООО НПП "Томьаналит". — № 2003122369/28 ; Заявл. 17.07.2003 ; Оpubл. 10.10.2004.

115. Определение йода в пищевых продуктах методом ИВ с УФ-облучением / Иванова Е. Е., Носкова Г. Н., Толмачева Т. П., Заичко А. В. // Всероссийская научная конференция с международным участием "Электроаналитика-2005", Екатеринбург, 23-27 мая, 2005: Тезисы докладов. — Б. м., 2005. — с. 43.

116. Electrocatalytic oxidation and ion chromatography detection of $S[2]O[3]\{2-\}$, $SO[3]\{2-\}$, $I\{-\}$ and $SCN\{-\}$ at glassy carbon electrode with functionalized multi-wall carbon nanotubes film / Xu Ji-ming, Wang Yan-ping, Xian Yue-zhong, Jin Li-tong // Chem. Res. Chin. Univ. — 2004. — Т. 20; № 5. — с. 529-533.

117. Electrochemical determination of iodide on a vanadium oxide - polypropylene carbonate coated glassy carbon electrode / Tian Li, Liu Li, Chen Li, Lu Nan, Xu Hongding // Talanta. — 2005. — Т. 66; № 1. — с. 130-135

118. Determination of Selenium(IV) by Cathodic Stripping Voltammetry Using a Copper-Modified Mercury-Film Electrode Modified with Copper/ N. K. Zaitsev, E. A. Osipova, D. M. Fedulov, E. A. Eremenko, and A. G. Dedov// Journal of Analytical Chemistry, 2006, Vol. 61, No. 1, pp. 77–83.

119. Определение селена(4+) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью / Зайцев Н. К., Осипова Е. А., Федулов Д. М., Еременко Е. А., Дедов А. Г. // Ж. анал. химии. . — 2006. — Т. 61; № 1. — с. 85-91.

120. Определение селена в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии / Антонова С. Г., Елесова Е. Е., Колпакова Н. А., Носкова Г. Н. // Аналитика России : Материалы 2 Всероссийской конференции по аналитической химии с международным участием (к юбилею академика Ю. А. Золотова), Краснодар, 7-12 окт., 2007. — Краснодар, 2007. — с. 411.

121. Yang Hao-Yun, Sun I-Wen. Cathodic stripping voltammetric determination of selenium (IV) at a nafion coated mercury film electrode modified with 3,3'-diaminobenzidine // *Electroanalysis*. 2000. V.12. № 18. P. 1476-1480

122. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry//S. Legeai et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 591 (2006) 93–98.

123. Cyclic voltammetry and spectroelectrochemical study of nickel and cobalt diphenyltetraazaannulene complexes //Bruce D. Alexander a,*, Joe A. Crayston b, Trevor J. Dines a/*Journal of Electroanalytical Chemistry* 605 (2007) 109–117

124. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples// Emily A. Hutton a, Božidar Ogorevc , Samo B. Hočevár , Malcolm R. Smythb / *Analytica Chimica Acta* 557 (2006) 57–63

125. Structure, cyclic voltammetry and DNA-binding properties of the bis(pyridine)bis(sparfloxacinato)nickel(II) complex// Kalliopi C. Skyrianou a, Catherine P. Raptopoulou , Vassilis Psycharis , Dimitris P. Kessissoglou , George Psomas / *Polyhedron* 28 (2009) 3265–3271

126. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel//Paweł Kapturski, Andrzej Bobrowski/ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) 1–6

127. Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode// R. Orin'á'kova' a, M. Strec'kova' a, L. Trnkova' b,*, R. Rozik b, M. Ga'lova' a/ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 152–159

128. Synthesis, characterization and the electrocatalytic behaviour of nickel (II) tetraamino-phthalocyanine chemically linked to single walled carbon nanotubes// Tawanda Mugadza, Tebello Nyokong/ *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6049–6057

129. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. –СПб: Анатолия, 2002. -750с.

130. Кузьмин Н.М. Пробоподготовка при анализе объектов окружающей среды// Журн.аналит.химии. -1996. –Т.51. -№2. –С.202-219.
131. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. –М.: Химия, 1984. -432с.
132. Рейли К. металлические загрязнения пищевых продуктов. –М.: Агропромиздат, 1985. -184с.
133. Das A.K., Chakraborty R., Cervera M.L. et al. Metal speciation in solid matrices// Talanta. -1995. –V. 42. –P.1007-1030.
134. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Дерябина В.И. Пробоподготовка пищевых и биологических объектов при вольтамперометрическом определении неорганических примесей (обзор)// Завод лабор. -2004. –Т.70, -№.7. –С. 3-18.
135. Захарова Э.А. Вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов//Томск. 2008. 41с.
136. Peter Tomcik, Dusan Bustin. Voltammetric detectin of iodide by use of an interdigitated microelectrode array // Fresenius J. Anal. Chem., 2001 –V.371. – P. 562-564.
137. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М. и др. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии. // Журн. аналит. химии. –2003. –Т.58, № 2. –С.187-192.
138. A hydride generation atomic fluorescence spectrometric procedure for selenium determination after flow injection on-line co-precipitate preconcentration /Xiaodan Tang, Zhangrun Xu, Jianhua Wang// Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 60, Issue 12, December 2005, Pages 1580-1585
139. Ceramic Composite Electrode for the Determination of Selenium(IV) by Stripping Voltammetry / N. Yu. Stozhko, E. I. Morosanova, L. I. Kolyadina, and S. V. Fomina// Journal of Analytical Chemistry, 2006, Vol. 61, No. 2, pp. 158–165
140. Copper-mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se(IV) / Sladkov Vladimir, David Francois, Fourest Blandine // Analyt. and Bioanalyt. Chem. - 2003. - 375, N 2. - C. 300-305.

141. Вольтамперометрический контроль содержания селена и его форм в растениях и добавках с использованием экстракции и ионного обмена/ В.И.Дерябина, Л.Н. Скворцова, Э.А.Захарова, Г.Б.Слепченко// заводская лаборатория. Диагностика материалов. №11.2006.Т72. С. 7-19

142. ГОСТ Р 52689-2006. Продукты пищевые. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода. – М.: Стандартинформ, 2007.

143. Tian R.C., Nicolas E. Iodine speciation in the northwestern Mediterranean Sea: method and vertical profile// Marine Chemistry, 1995. –V.48. – P.151-156.

144. Synthesis, characterization and the electrocatalytic behaviour of nickel (II)tetraamino-phthalocyanine chemically linked to single walled carbon nanotubes// Tawanda Mugadza, Tebello Nyokong* / Electrochimica Acta 55 (2010) 6049–6057

145. Nickel(II) and copper(II) complexes of Schiff base ligands containing N4O2 and N4S2 donors with pyrrole terminal binding groups: Synthesis, characterization, X-ray structures, DFT and electrochemical studies// Ali Akbar Khandar a,† , Christine Cardin b, Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi a, John McGrady c, Marjan Abedi a, Seyed Amir Zarei a, Yu Gan b/ Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 4080–4087

146. Черемпей, Е. Г. Многоэлементный вольтамперометрический анализ почв / Черемпей Е. Г., Пичугина В. М., Филичкина О. Г. // 7 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2009", Йошкар-Ола, 21-27 июня, 2009 : Тезисы докладов. – Йошкар-Ола, 2009. – с. 228-229.

147. Применение вольтамперометрии при определении никеля в природных объектах / Мустафаева А. Н., Винокурова С. А., Вадимов С. В. // Сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам, 2007. – Йошкар-Ола, 2007. – с. 63.

148. On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system = / Economou Anastasios, Voulgaropoulos Anastasios // Talanta. – 2007. – Т. 71; № 2. – с. 758-765.

149. Контроль качества результатов при разработке вольтамперометрической методики анализа биообъектов / Пикула Н. П., Слепченко Г. Б., Черемпей Е. Г., Щукина Т. И. // 6 Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006"; Тезисы докладов. – Самара, 2006. – с. 239

150. Определение макро- и микроэлементов в биосубстратах / Черемпей Е. Г., Слепченко Г. Б., Дубова Н. М. // Всероссийская научная конференция с международным участием "Электроаналитика-2005", Екатеринбург, Тезисы докладов. – Б. м., 2005. – с. 138.

151. Holak W., Specchio J.J. Determination of selenium in food supplements by differential – pulse cathodic stripping voltammetry in presence of added copper// Analyst. -1994. –V.119. –P. 2179-2182.

152. Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н., Сидорова Л. П. и др. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки для спектрофотометрического определения мышьяка в пищевых продуктах. // Журн. аналит. химии. – 2001. –Т.56, №1. – С.18-22.

153. Овчаров А.Т., Акимов Б.В. Устройства для фотохимической пробоподготовки. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -1999. – Т.65. -№2. –С.11-13.

154. Стукалов Д. А. Применение "Зеленой" экстракции для определения иода в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии / Стукалов Д. А., Слепченко Г. Б., Захарова Э. А. // Всероссийская научная конференция с международным участием "Электроаналитика-2005", Екатеринбург, 23-27 мая, 2005 : Тезисы докладов. — Б. м., 2005. — с. 131.

155. V.D. Filimonov et al // OrgLetter. – 2008. –V.10. –P.3961-3964

156. Titretir S., Erdoğan G., Karagözler A.E. // Journal of Analytical Chemistry. 2006. Т. 61. № 6. С. 592.
157. Нейман Е.Я., Каплан Б.Я. Рекомендации по метрологической оценке результатов определений. // Ж. аналит. химия. – 1978. – Т. 33, № 3. – с. 607 – 609.
158. Бланк А.Б. О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения.// Ж. аналит. химия. – 1979. – Т. 34, № 1. – с. 5 – 9.
159. Каплин А. А., Кубрак В. А., Рубан А. И. Непараметрическая оценка предела обнаружения в методе инверсионной вольтамперометрии. // Ж. аналит. химии. – 1978. – 33, № 12. – С. 2298 – 2303.
160. Брайнина Х. З. Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
161. Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии.– М.: Мир, 1979. – Т. 1 – 480 с.
162. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.:Химия, 1972. – 192 с.
163. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1972. – 344 с.; Левич В.Г. // Ж. физич. Химия. – 1944. – № 18. – с. 335.
164. Практикум по электрохимии /под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
165. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
166. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высш.школа, 1983. – 400 с.
167. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. –М.: Химия, 1984. –432с.
168. МУ 08-47/112: Методы измерения массовой концентрации йодид-ионов в йодированных продуктах (напитки безалкогольные, воды питьевые и минеральные, хлеб, соль поваренная). – Томск: ВНПФ «ЮМХ», 2000. С.35;

169. Г.Б. Слепченко, В.М. Пичугина. Определение йода в йодированных пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии// Журнал Изв.вузов, 2002, №6, с.

170. Yves Gelinas, G.Venkatesh, Ramon M.Barnes.// Freseninas J.Anal.Chem (1998) 362: 483-488;

171. И.В. Шевелева, А.Н.Холомейдик, А.В.Войт, Л.А.Земнухова. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов//Химия растительного сырья 2009. №4. С.171-176;

172. Т.Е.Никифонова, В.А.Козлов, Е.А.Модина. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред// Химия растительного сырья 2010. №4. С.23-30

173. Базыкина, Н.И., Николаевский А.Н., Филиппенко Т. А. и др. Оптимизация условий экстрагирования природных антиоксидантов из растительного сырья. Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – Т. 36, № 2. – С. 46 - 49.

174. Кроткова Е.И. Планирование и организация эксперимента. Учебное пособие, Томск: Изд-во ТПУ, 2003, 92с.

175. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Матрица ЦОКП для четырех факторов.

№	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_1 \cdot X_2$	$X_1 \cdot X_3$	$X_1 X_4$	$X_2 X_3$	$X_2 X_4$	$X_3 X_4$	X_1^*	X_2^*	X_3^*	X_4^*	Y_j
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,184
2	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,196
3	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,229
4	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,172
5	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
6	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
7	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,171
8	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,176
9	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
10	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
11	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,206

12	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,208
13	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,237
14	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,000
15	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,223
16	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	0,2	0,2	0,2	0,2	0,236
17	+1,414	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,2	-0,8	-0,8	-0,8	0,239
18	-1,414	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,2	-0,8	-0,8	-0,8	0,208
19	0	+1,414	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,8	1,2	-0,8	-0,8	0,210
20	0	-1,414	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,8	1,2	-0,8	-0,8	0,180
21	0	0	+1,414	0	0	0	0	0	0	0	-0,8	-0,8	1,2	-0,8	0,185
22	0	0	-1,414	0	0	0	0	0	0	0	-0,8	-0,8	1,2	-0,8	0,000
23	0	0	0	+1,414	0	0	0	0	0	0	-0,8	-0,8	-0,8	1,2	0,000
24	0	0	0	-1,414	0	0	0	0	0	0	-0,8	-0,8	-0,8	1,2	0,000
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	0,208

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2459199

**СПОСОБ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Национальный исследовательский Томский политехнический
университет" (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2011112099

Приоритет изобретения **30 марта 2011 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **20 августа 2012 г.**

Срок действия патента истекает **30 марта 2031 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008¹ действителен до 03.04.2013)



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ

В.А.Власов

«25» января 2012 г

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08 – 47/303 – 01.00143.2012

**«КОРМА И КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЙОДА И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ»**

Разработана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ») (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30) и регламентирована в МУ 08-47/303 «Корма и кормовые добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм» (2012 г., 34 с.)

Методика аттестована в соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования методики измерений. В результате аттестации установлено, что методика измерений обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазоны измерений массовых концентраций йода и его форм, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta^1$, %
Йод общий			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	23
Св. 1,0 до 60 включ.	6	8	16
Йод неорганический			
От 0,03 до 0,1 включ.	10	14	28
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	10	20
От 1,0 до 60 включ.	5	6	12
Йод органический			
От 0,03 до 1,0 включ.	8	11	22
Св 1,0 до 25 включ.	5	8	16

¹ - Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$

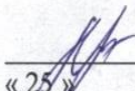
2. Диапазон измерений массовых концентраций йода и его форм, абсолютные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R , мг/кг
Йод		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,30 \cdot \bar{\bar{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ.	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,22 \cdot \bar{\bar{X}}$
Неорганические формы йода		
От 0,03 до 0,1 включ.	$0,28 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,39 \cdot \bar{\bar{X}}$
Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,28 \cdot \bar{\bar{X}}$
Св. 1,0 до 60 включ.	$0,14 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,17 \cdot \bar{\bar{X}}$
Органические формы йода		
От 0,03 до 1,0 включ.	$0,22 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,30 \cdot \bar{\bar{X}}$
Св. 1,0 до 25 включ.	$0,14 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,22 \cdot \bar{\bar{X}}$
$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений; $\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях.		

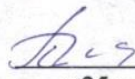
Дата выдачи свидетельства 25 января 2012 г

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог ТПУ

 Л.А.Хустенко
« 25 » января 2012 г.

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

 Н.П.Пикула
« 25 » января 2012 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008 действителен до 03.04.2013)



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НРИИ ТПУ

В.А.Власов

«26» января 2012 г

**СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08-47/304-01.00143.2012**

**«ВОДА ПИТЬЕВАЯ, МИНЕРАЛЬНАЯ И ПРИРОДНАЯ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЙОДА И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ»**

Разработана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ») (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30) и регламентирована в МУ 08-47/304 «Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм» (2012 г., 35 с.)

Методика аттестована в соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования методики измерений. В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазоны измерений массовых концентраций йода и его форм, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений определяемого компонента, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta^1$, %
Йод общий			
От 0,003 до 0,050 вкл.	11	15	30
Св. 0,050 до 1,50 вкл.	8	11	22
Йод неорганический			
От 0,003 до 0,050 вкл.	9	13	26
Св. 0,050 до 1,50 вкл.	7	11	22
Йод органический			
От 0,003 до 0,050 вкл.	11	15	30
Св. 0,050 до 0,80 вкл.	9	12	24

¹ - Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$

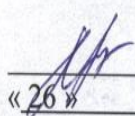
2. Диапазон измерений массовых концентраций йода и его форм, абсолютные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон определений мг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений, $m=2$); R , мг/дм ³	Предел повторяемости (сходимости), (для двух результатов параллельных определений, $n=2$) r , мг/дм ³
Йод общий		
От 0,003 до 0,050 вкл.	$0,42 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,30 \cdot \bar{X}$
Св. 0,050 до 1,50 вкл.	$0,30 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,22 \cdot \bar{X}$
Йод неорганический		
От 0,003 до 0,050 вкл.	$0,36 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,25 \cdot \bar{X}$
Св. 0,050 до 1,50 вкл.	$0,30 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,19 \cdot \bar{X}$
Йод органический		
От 0,003 до 0,050 вкл.	$0,42 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,30 \cdot \bar{X}$
Св. 0,050 до 0,80 вкл.	$0,33 \cdot \bar{\bar{X}}$	$0,25 \cdot \bar{X}$
$\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений $\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух разных лабораториях		

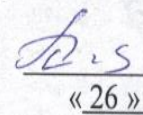
Дата выдачи свидетельства 26 января 2012 г

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог ТПУ

 Л.А.Хрустенко
« 26 » января 2012 г.

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

 Н.П.Пикула
« 26 » января 2012 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008, действителен до 03.04.2013)



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ

В.А.Власов

«30» января 2012 г

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08-47/305-01.00143.2012

«ВОДА ПИТЬЕВАЯ, ПРИРОДНАЯ И МИНЕРАЛЬНАЯ.
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ ЙОДА И СЕЛЕНА»

Разработана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ») (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30) и регламентирована в МУ 08-47/305 «Вода питьевая, природная и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена» (2012 г., 31 с.)

Методика аттестована в соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования методики измерений. В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазоны измерений массовых концентраций йода и селена, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон определений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроиз- водимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы, в которых на- ходится погрешность ме- тодики), δ^1 , %
Йод			
От 0,003 до 0,050 вкл.	9	13	26
Св. 0,050 до 1,50 вкл.	7	11	22
Селен			
От 0,003 до 0,050 вкл.	9	13	26
Св. 0,050 до 2,0 вкл.	8	11	22

¹ - Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$

2. Диапазон измерений массовых концентраций йода и селена, абсолютные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон определений мг/дм ³	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений, $m=2$); R , мг/дм ³	Предел повторяемости (сходимости), (для двух результатов параллельных определений, $n=2$) r , мг/дм ³
Йод		
От 0,003 до 0,050 вкл	$0,36 \cdot \bar{X}$	$0,25 \cdot \bar{X}$
Св. 0,050 до 1,5 вкл	$0,30 \cdot \bar{X}$	$0,19 \cdot \bar{X}$
Селен		
От 0,003 до 0,05 вкл	$0,36 \cdot \bar{X}$	$0,25 \cdot \bar{X}$
Св. 0,05 до 2,0 вкл	$0,30 \cdot \bar{X}$	$0,22 \cdot \bar{X}$
$\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений $\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в двух разных лабораториях		

Дата выдачи свидетельства 30 января 2012 г

СОГЛАСОВАНО
Главный метролог ТПУ

 Л.А.Хустенко
«30» января 2012 г.

Метролог аккредитованной
метрологической службы ТПУ

 Н.П.Пикула
«30» января 2012 г.

AKT

о внедрении результатов диссертационной работы Фам Кам Ньунг на тему: "Вольтамперометрическое поведение йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах», выполненную в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Актом подтверждается, что методики анализа:

- МУ 08-47/303, ФР.1.31.2012.11864. Корма и кормовые добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм.

- МУ 08-47/304, ФР.1.31.2012.11865. Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм

- МУ 08-47/305, ФР.1.31.2012.11866. Вода водопроводная, питьевая и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена

внедрены и используются в Кемеровской областной ветеринарной лаборатории. Методики отличаются простотой исполнения и экспрессностью (время анализа не более 1 часа), хорошей воспроизводимостью результатов, использования доступных и недорогих реактивов, экологичны за счет отсутствия металлической ртути.



Лес (Чернова Т. В., зав. ИЛ)
Лес (Васильева Е. В., зав. ИЛ)

12. 10. 2012

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
**СИБИРСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ТОРФА**
(ГНУ СибНИИСХиТ Россельхозакадемии)

634050, г. Томск, а/я1668
ул. Гагарина, 3
тел.: 8(382 2) 53-33-90, ф.: 53-50-93
E-mail: sibniit@mail.tomsknet.ru

_____ 2012 г. № _____

АКТ

г. Томск

10.10.2012г.

о внедрении результатов диссертационной работы Фам Кам Ньунг на тему:
"Вольтамперометрическое поведение йода, селена и никеля на органо-
модифицированных электродах», выполненную в Национальном
исследовательском Томском политехническом университете.

Актом подтверждается, что методики анализа:

- МУ 08-47/303, ФР.1.31.2012.11864. Корма и кормовые добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм.

- МУ 08-47/304, ФР.1.31.2012.11865. Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм

- МУ 08-47/305, ФР.1.31.2012.11866. Вода водопроводная, питьевая и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена

внедрены в практику лабораторно-аналитического центра ГНУ СибНИИСХиТ и обладают следующими преимуществами по сравнению с ГОСТ 28458-90, ГОСТ Р 53351-2009, МУ 08-47/247. ФР.1.31.2011.09196.

- способы пробоподготовки дают возможность определения неорганических и органических форм йода и селена другими методами анализа;

- в методиках используются доступные и недорогие реактивы;

- методики более экологичны и менее трудоемки (отсутствие ртути и азота);

- данные методики можно использовать в полевых условиях.

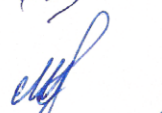
Зав. лабораторно-аналитическим центром
канд.хим.наук

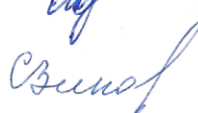
Зам. директора по науке
канд.биол.наук

И.о. директора



 — Дерябина В.И.

 Романова М.С.

 Зиновьева С.П.



ГБОУ СПО НСО «НХТК им. Д.И.Менделеева»
Испытательный центр по оценке качества
продукции и услуг

Россия, 630102, г.Новосибирск, ул.Садовая, 26,
тел./факс: (383)266-00-44, 266-50-12

Аттестат испытательного центра №
РОСС.RU.0001.21AB40, дата регистрации
24.12.2010. Действителен до 24.12.2015

e-mail: ic.nhtk@gmail.com

30.10.12

36/05-12

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы

Фам Кам Ньунг

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы «Вольтамперометрическое поведение йода, селена и никеля на органо-модифицированных электродах» нашли применение в практике исследований аккредитованного в системе ГОСТ Р Испытательного центра по оценке качества продукции и услуг ГБОУ СПО НСО «НХТК им. Д.И. Менделеева» (аттестат аккредитации №РОСС.RU.0001.21AB40, дата регистрации 24.12.2010 действителен до 24.12.2015г.)

Разработанные методики:

- МУ 08-47/303, ФР.1.31.2012.11864. Корма и кормовые добавки. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм.

- МУ 08-47/304, ФР.1.31.2012.11865. Вода питьевая, минеральная и природная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и его органических и неорганических форм;

- МУ 08-47/305, ФР.1.31.2012.11866. Вода водопроводная, питьевая и минеральная. Вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций йода и селена, обладают рядом преимуществ в сравнении с другими, рекомендуемыми к использованию методами.

1. Возможность определения из одной пробы органических и неорганических форм йода.

2. Возможность одновременного определения из одной пробы йода и селена при их совместном присутствии.

3 Методики отличаются простотой исполнения и экспрессностью (время анализа не более 1 часа), хорошей воспроизводимостью результатов, использования доступных и недорогих реактивов, экологичны за счет отсутствия металлической ртути.

Руководитель ИЦ по оценке качества

продукции и услуг, кандидат химических

наук, чл.-корр. Академии проблем качества



Н. В. Кудрина