

На правах рукописи



Фам Кам Ньюнг

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

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на кафедре физической и аналитической химии

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Слепченко Галина Борисовна

Официальные оппоненты: **Майстренко Валерий Николаевич**
доктор химических наук, профессор
Башкирский государственный университет,
кафедра аналитической химии, зав.
кафедрой

Шелковников Владимир Витальевич
кандидат химических наук, доцент
Национальный исследовательский Томский
государственный университет, кафедра
аналитической химии, доцент

Ведущая организация Московский государственный университет
тонких химических технологий имени
М.В.Ломоносова

Защита состоится 19 декабря 2012г. в 14ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан « » ноября 2012г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.269.04 кандидат химических наук, доцент  Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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 органомодифицированных 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} – 10^{-8} М 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. N 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, селена (их органических и неорганических форм) и никеля методом вольтамперометрии.

Научная новизна:

- впервые показана способность йода, селена и никеля восстанавливаться на поверхности серебряных электродов, модифицированных тозилатными солями арилдиазония 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 ($n, \alpha n$) 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 арилдиазония для определения йода, селена и никеля с улучшенными метрологическими характеристиками – нижней границей определения содержания селена – $8,3 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, йода – $1,8 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³;
- разработаны методики выполнения измерений (МВИ) общего содержания йода, селена и никеля на электроде, модифицированном тозилатными солями арилдиазония в различных объектах 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 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 органо-модифицированном электроде;
- способы пробоподготовки определения общего содержания селена, йода и их форм в водах, кормах и кормовых добавках к ВА анализу;
- методики МВИ 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-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, (Караганда, Казахстан, 2012г.); VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012» , УФА, 2012г; IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012г).

Публикации. По результатам работы опубликовано 2 статьи в ведущих российских рецензируемых журналах, материалы и тезисы 14 докладов на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах, получен 1 патент на изобретение.

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 таблицы. Диссертация состоит из введения и пяти глав, включая литературный обзор. Список цитируемой литературы содержит 175 библиографических названий работ российских и зарубежных авторов.

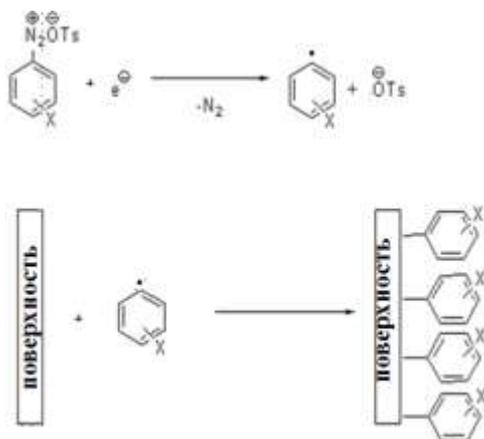
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой обзор литературы по физико-химическим методам определения и способам пробоподготовки при вольтамперометрическом (ВА) определении I, Se и Ni в различных объектах. На основании литературного обзора сформированы задачи исследования.

Вторая глава содержит описание используемой аппаратуры, методики приготовления растворов, типов электродов, объектов исследования, методики модифицирования серебряного электрода тозилатами солями арилдиазония и методики проведения эксперимента.

Выбор условий модифицирования поверхности твердых электродов

Арилдиазоний тозилаты – новый класс ароматических солей диазония, обладающий уникальной стабильностью и хорошей растворимостью в воде и органических растворителях, что играет немаловажную роль в процессе модификации поверхности. При нанесении на поверхность серебряного электрода (AgЭ) соли диазония с разными заместителями, происходит спонтанное выделение азота и генерирование свободных радикалов Ar^* , ковалентно связывающихся с поверхностью серебряного электрода согласно схеме:



Где X – COOH, NH₂, NO₂; Ar* – XC₆H₄*

Научный интерес представляет использование этих соединений с различными заместителями в качестве модификаторов твердых электродов для определения йода, селена и никеля.

Нами изучено влияние концентрации модификатора и времени накопления раствора диазониевой соли на поверхности электрода на аналитические сигналы йодид-ионов, селенит-ионов и ионов никеля. Установлены условия для модификации электродов: концентрация диазониевой соли – 0,1 мМ, время контакта подложки серебряного электрода с растворами диазониевой соли в пределах 3-10 с. Электрохимическое нанесение модификатора на поверхность электрода проводили при потенциале $E_0 = 0,0\text{В}$. Нами предложен новый способ модифицирования серебряного электрода тозилатными солями арилдиазония новый способ

Третья глава посвящена выбору рабочих условий получения аналитического сигнала йода, селена и никеля (Таблица.1).

Таблица 1

Рабочие условия вольтамперометрического определения йода, селена и никеля

Параметры и условия измерений	Значение		
	Йод	Селен	Никель
Система измерений	Рабочий электрод – $\text{MAg}\ddot{\text{E}} - \text{NH}_2$, 3-х электродная система		
Фоновый электролит	0,1 М $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$		0,1 М NH_4Cl + 0,03 см ³ 0,1 М ДМГ*
Поляризующее напряжение для электронакопления, В	0,0		– 0,7
Диапазон развертки потенциалов, В	от 0,0 до – 1,2		от – 0,7 до – 1,3
Потенциал пика элемента, В	– (0,40 ± 0,05)	– (0,64 ± 0,05)	– (1,0 ± 0,05)
Скорость изменения потенциала, мВ/с	20 - 30		30-40
Время накопления, с	10-30		20-30

*ДМГ- диметилглиоксим

При сравнении градуировочных зависимостей аналитических сигналов йода, селена и никеля на различных электродах обнаружили, что максимальной чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя (MAgЭ – NH₂).

Совместное определение селенит- и йодид-ионов методом вольтамперометрии. В результате проведенных исследований по выбору рабочих условий для измерения йодид-ионов и селенит-ионов (таблица 1) нами сделан вывод, что при полученных условиях, возможно их совместное определение. На рис.1 представлена вольтамперограмма совместного определения йодид- и селенит-ионов.

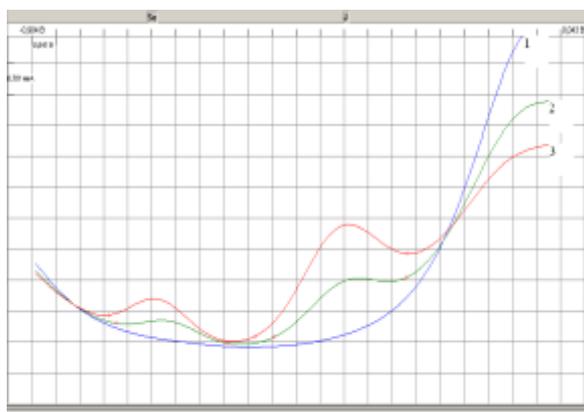


Рис.1. Вольтамперограмма йодид- и селенит-ионов на MAgЭ – NH₂

Условия: фон – 0,1 М N₂H₄·H₂SO₄,
E_н = 0,0 В; τ_н = 30 с

1– фон;

2– C_{I⁻} = 0,01 мг/дм³ и C_{Se⁴⁺} = 0,02 мг/дм³;

3– C_{I⁻} = 0,01 мг/дм³ и C_{Se⁴⁺} = 0,02 мг/дм³;

По результатам проведенных исследований нами установлены нижние границы определяемых содержаний и предел обнаружения для йода и селена в модельных растворах (таблица 2).

Таблица 2

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

Элемент	C _н , мг/дм ³ (Sr = 0,33)	C _{min} , мг/дм ³ (3σ)
I	1,8·10 ⁻⁴	0,8·10 ⁻⁴
Se	8,3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность с достаточной точностью определять содержание йода и селена с использованием модифицированного электрода.

Проведено изучение обратимости электро- окисления и восстановления йода, селена и никеля на модифицированном электроде солям диазония тозилатов на серебряной подложке. Показано, что электро- окисление и восстановление йода на модифицированном электроде солям диазония тозилатов на серебряной подложке протекает практически обратимо с участием 1-ого электрона, электровосстановление селена и никеля протекает необратимо с участием 6-ти и 2-х электронов соответственно.

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

На первой стадии протекает модификация электрода с образованием ковалентной связи:



Механизм реакций электро- окисления и -восстановления йода протекающих на $MAg\bar{E} - NH_2$.

Электроконцентрирование йодид-ионов на поверхности модифицированного электрода:



Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:



Механизм реакций электро- окисления и -восстановления селена протекающих на $MAg\bar{E} - NH_2$.

Электроконцентрирование селенит-ионов на поверхности модифицированного электрода:

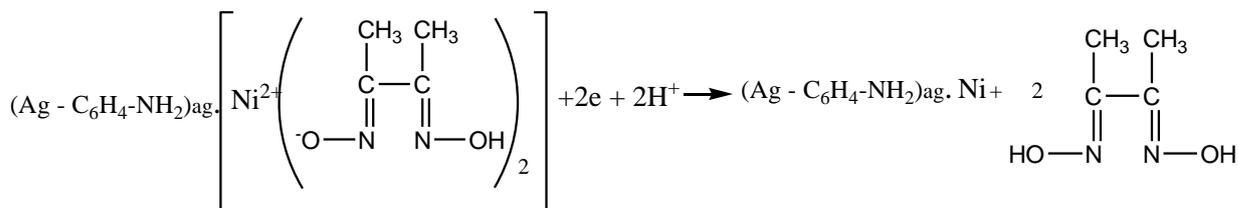
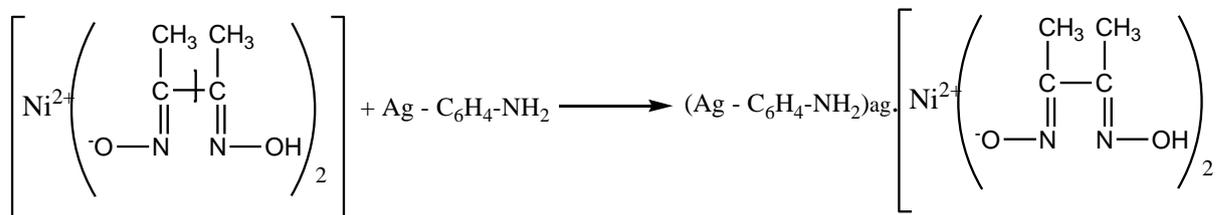
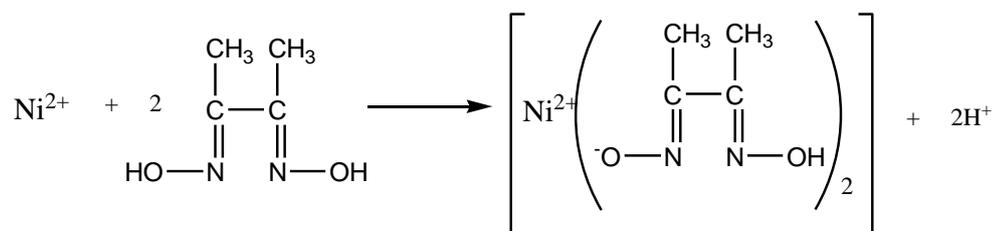


Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:

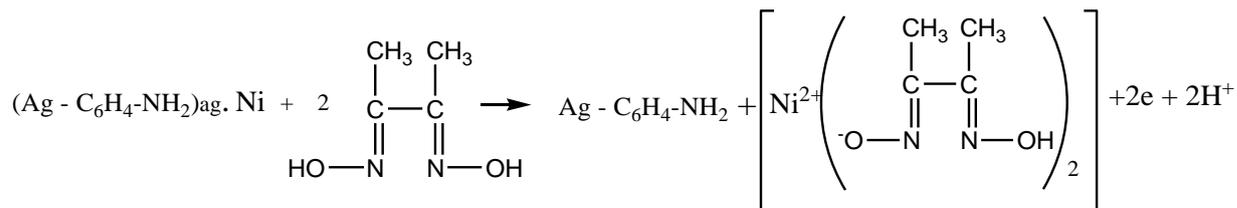


Механизм реакций электро- окисления и -восстановления никеля протекающих на МАгЭ – NH₂.

Электроконцентрирование ионов никеля на поверхности модифицированного электрода:



Электрорастворение осадка с поверхности модифицированного электрода:



Таким образом, нами предложены некоторые закономерности физико-химического поведения йода, селена и никеля и их возможный механизм реакций протекающих на $M\text{Ag}\ddot{\text{E}} - \text{NH}_2$.

- В четвертой главе описаны исследования по разработке способов пробоподготовки для определения общего содержания I, Se и Ni методом ВА в кормах и кормовых добавках. В данной работе исследован способ подготовки проб, основанный на извлечении йода из образцов кормов раствором ЧАО, который исключает стадию сплавления в процессе пробоподготовки. Для полного протекания процессов коагуляции и осаждения добавляют 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). При сравнении выхода общего йода от типов осадителей, нами выбрана соль ZnSO_4 в качестве осадителя. Нами подобраны условия пробоподготовки для определения общего йода в кормах и кормовых добавках: экстрагент – четвертичное аммониевое основание (ЧАО), осадитель – соль ZnSO_4 , время экстракции – 45 минут, время осаждения – 15 минут, температура экстракции и осаждения – $20 \div 30^\circ\text{C}$, pH раствора – $7 \div 8$.

В качестве источника неорганических форм йода использовали раствор йодида калия (ос. ч), органического – 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 неорганической формы селена, а источником органической формы селена 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. Нами рассчитаны емкости поглощения сорбентов (Таблица 3).

Емкость поглощения различных сорбентов, мг/кг

Название Элемент	Энтеросорбент ЭСТ-1	Активированный уголь	Полифепан
Йод	0,04	0,02	0,012
Селен	0,02	0,012	0,009

На основании полученных результатов установлено, что максимальной емкостью поглощения обладает «Энтеросорбент ЭСТ-1» и минимальной емкостью поглощения обладает сорбент «Полифепан». Поэтому в дальнейшей работе мы использовали «Энтеросорбент ЭСТ-1» для разделения форм йода и селена.

Сорбент поглощает органические формы йода и селена. Раствор, полученный после фильтрования, содержит неорганические формы йода и селена. Осадки, содержащие органические формы йода и селена подвергали УЗ-воздействию в растворе 0,5 М KNO_3 + 2,5 М KOH (рН 9) для йода и в растворе 0,1 М H_2SO_4 (рН 6) для селена.

В ходе исследований определяли мешающее влияние некоторых элементов на аналитические сигналы йодида, селенита и иона никеля, присутствие которых возможно в водах, кормах, кормовых добавках. По результатам исследований установлено, что определению йодид- и селенит- ионов не мешает 100-кратный избыток следующих элементов: As^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Br^- и Cl^- . При избытке Zn и Pb в 0,5 и 5 раз соответственно, аналитический сигнал никеля становится заметно слабее вплоть до исчезновения. Остальные элементы влияют на сигнал никеля при избытке в 20 – 50 раз.

Поиск оптимальных условий пробоподготовки проведен нами с помощью факторного планирования эксперимента на примере определения органического йода в воде методом ВА. В качестве параметра оптимизации выбрано значение концентрации органического йода, содержащего в пробе (мг/дм^3). Варьируемыми факторами выбраны: масса навески сорбента (X_1),

концентрация пероксида натрия (X_2), температура УЗ-ванны и время УЗ-обработки. В качестве функции отклика Y^* выбрана концентрация йода, полученная после экстракции в виде Γ . Исследуемые факторы на основном и двух уровнях представлены в таблице 4.

Таблица 3

Условия факторного планирования эксперимента

Характеристика	$Z_1, ^\circ\text{C}$	$Z_2, \text{мин}$	$Z_3, \text{Г}$	$Z_4, \text{моль/дм}^3$
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

Для поиска оптимума функции отклика применяли метод крутого восхождения и исследование поверхности отклика в районе экстремума проводили, используя центральное ортогональное композиционное планирование. После проверки значимости коэффициентов по критерию Стьюдента и адекватности модели по критерию Фишера, получено уравнение регрессии, адекватно описывающее поведение исследуемой системы: $Y^* = 0,253 + 0,016X_1 + 0,103X_3 + 0,057X_4 + 0,039X_3X_4 - 0,089X_1^2 - 0,036X_3^2 - 0,031X_4^2$

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. Если коэффициенты положительные, то с ростом факторов критерий оптимизации растет. Если коэффициенты отрицательные, то факторы снижаются, а критерий оптимизации повышается.

Пятая глава посвящена разработке методики пробоподготовки и измерения йода, селена и никеля в различных объектах методом ВА. На рис.2.

представлена общая схема исследования при ВА- определении общего содержания йода в кормах, которая основана на извлечении йода из образцов кормов раствором ЧАО.

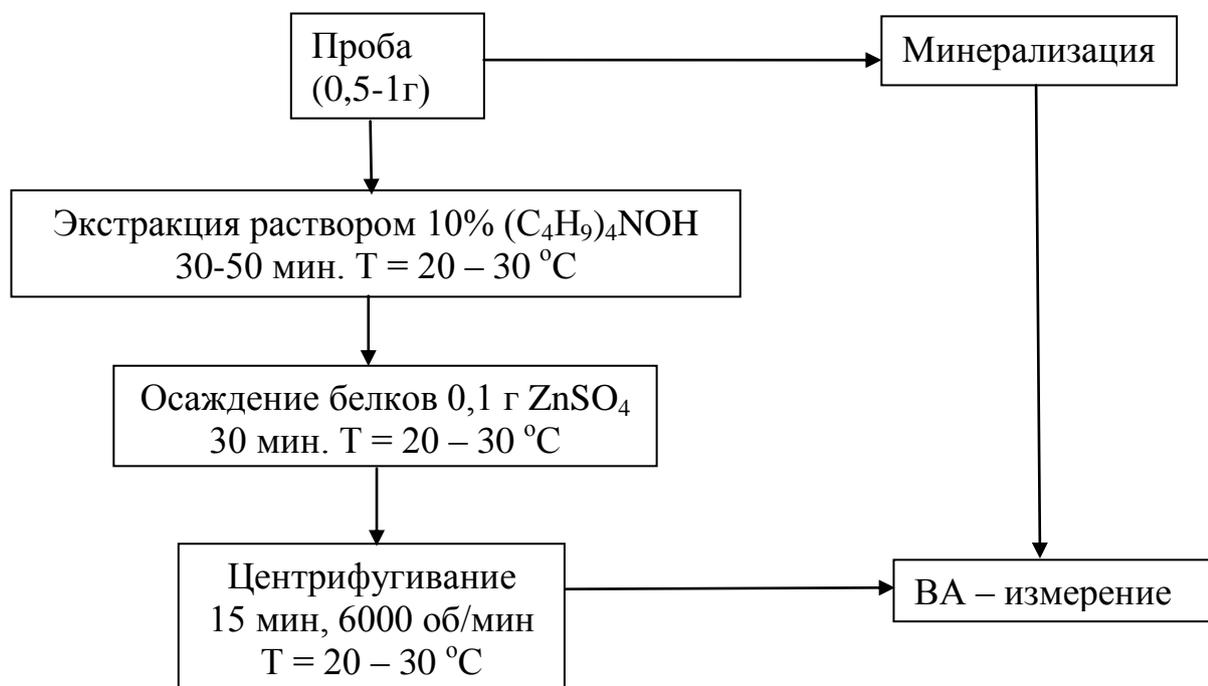


Рис. 2. Общая схема исследования при ВА- определении общего содержания йода в кормах.

Проверка правильности данной методики проведена методом «введено-найденно». Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

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

Объект, (масса)	Содержание йодид – ионов, мг/кг		
	Проба	Введено	Найдено
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

Разделение органических и неорганических форм йода и селена проводит в статическом режиме на сорбенте «Энтеросорбент ЭСТ-1». Для

этого в анализируемый раствор вводят навеску сорбента, при этом органические формы йода и селена 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 и селена. Для этого сорбент подвергают ультразвуковой обработке в соляном (для селена) или щелочном растворе (для йода) и после центрифугирования в надосадочной жидкости определяют концентрацию органических форм йода и селена. Схема подготовки проб воды и корма для определения органических и неорганических форм йода и селена, приведена на рис.3.

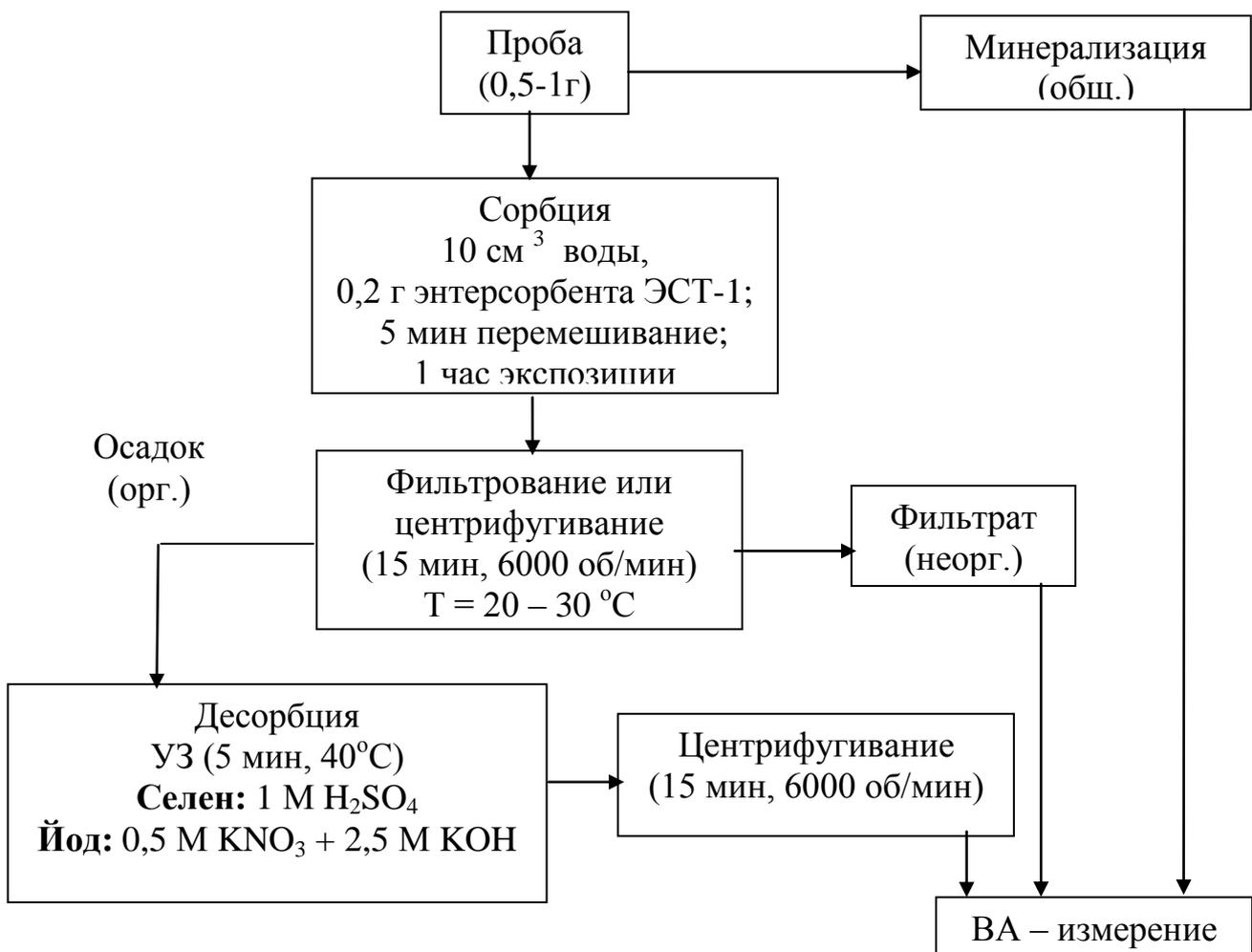


Рис.3. Общая схема пробоподготовки при ВА- определении форм йода и селена в водах и кормах.

Проверка правильности данной методики проведена методом «введено-найденно» и сравнением с независимым методом (ГОСТ Р 52689-2006 и ГОСТ Р 52315-2005).

Таблица 6

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

Объект	Содержание, мг/кг			
	Предлагаемый способ			ГОСТ
	Орг. формы	Неорг. формы	Общ. содержание	Общ. Содержание
	Se			
Сенаж разнотравный	Менее 0,05	0,96 ± 0,08	1,0 ± 0,07	0,98 ± 0,08
Сенаж разнотравный + 0,50 мг/кг Se неорг + 1,0 мг/кг Se орг	1,05 ± 0,05	1,36 ± 0,11	2,56 ± 0,18	2,4 ± 0,17
I				
Концентрат ПК*	Менее 0,05	0,17 ± 0,04	0,19 ± 0,04	0,18 ± 0,04
Концентрат ПК + 0,3 мг/кг I _{орг} + 0,5 мг/кг I ⁻	0,29 ± 0,06	0,69 ± 0,14	0,97 ± 0,19	0,95 ± 0,21

Для определения никеля использовали минерализацию при пробоподготовке, результаты показаны в таблице 7.

Таблица 7

Результаты проверки правильности содержания никеля, мг/кг

(P = 0,95, n = 3)

Объект	Найдено никеля, мг/кг	
	Предлагаемый способ	МУ 08-47/247
Сенаж разнотравный	0,8 ± 0,2	0,79 ± 0,19
Сенаж разнотравный + 0,5 мг/кг	1,5 ± 0,4	1,1 ± 0,3
Сено злаковых	1,60 ± 0,38	1,56 ± 0,38
Сено злаковых + 0,5 мг/кг	2,1 ± 0,5	1,9 ± 0,5
Зерно смесь	Менее 0,03	Менее 0,03
Зерно смесь + 0,5 мг/кг	0,51 ± 0,13	0,49 ± 0,14
Отруби пшеничные	0,22 ± 0,06	0,21 ± 0,06
Отруби пшеничные + 0,5 мг/кг	0,72 ± 0,19	0,7 ± 0,2
Соя	3,90 ± 0,94	3,80 ± 0,95
Соя + 0,5 мг/кг	4,4 ± 1,1	4,1 ± 1,1
ПК*-5-2-163	3,1 ± 0,8	2,9 ± 0,8
ПК*-5-2-163 + 0,5 мг/кг	3,5 ± 0,8	3,4 ± 0,9

Разработанные методы вольтамперометрического определения йода, селена и никеля на MAgЭ-NH_2 позволяет сократить количество используемых реактивов, исключить ртуть, проводить измерения без азирования электролита инертными газами (азот, аргон). В результате проведенных исследований были разработаны методики анализа вод, кормов и кормовых добавок на содержание йода, селена и никеля, метрологически аттестованы и внесены в Государственный реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сферах распространения метрологического контроля и надзора методики КХА: корма и кормовой добавки на содержание йода и его органических и неорганических форм, содержание селена и его органических и неорганических форм; вода водопроводная, питьевая и минеральная на совместное содержание йода и селена; вода питьевая, минеральная и природная на содержание йода и его органических и неорганических форм.

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 0,1M $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. 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, нижней границей определения содержания селена – $8,3 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, йода – $1,8 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³;

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. Разработаны алгоритм и методика подготовки проб вод и кормов для определения йода, селена и их органических форм и никеля на ОМЭ электроде с относительной погрешностью не более 28 %. Диапазоны определяемых массовых концентраций йода 0,003 – 1,5 мг/дм³, селена 0,005 – 2,0 мг/дм³ и никеля 0,005-0,8 мг/дм³.

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».

Основное содержание работы диссертации опубликовано в работах:

1. **Филимонов В.Д., Постников П.С., Трусова М.Е., Фам Кам Ньунг.** Стабильные арилдиазоний тозилаты - новый эффективный реагент для модификации поверхности наночастиц // КарлсТом 2008: Высокорастворимые системы: массперенос, реакции и процессы: Материалы III Российско-Германского семинара - Томск, 26-29 октября 2008. - Томск: Изд.ТПУ, 2008. - С. 221-223.
2. **Фам Кам Ньунг, Трусова М.Е., Постников П.С.** Новые методы диазотирования ароматических аминов и получения галоидаренов // Сборник докладов II Всероссийской научно-практической конференции «Научная

инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» – Томск, 21-22 мая 2009г.–Томск: ТПУ,2009. –С. 159-160.

3. **Фам Кам Ньунг.** Ароматические diaзониевые соли. Общая характеристика и их применение //Сборник научных работ иностранных студентов и аспирантов российских вузов. Томск: ТПУ,2008 –с. 241-242.

4. **Слепченко Г.Б., Мартынюк О.А, Постников П.С., Трусова М.Е., Фам Кам Ньунг, Филимонов В.Д.** Новые возможности вольтамперометрического определения фармацевтических препаратов на органо-модифицированных электродах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. –Т.75. – № 12. –С.10-14.

5. **Слепченко Г.Б., Мартынюк О.А., Фам Кам Ньунг.** Электроанализ вод на содержание некоторых классов органических веществ // КарлсТом 2010 – Современные проблемы очистки воды. Наночастицы в водных объектах: Материалы V Российско-Германского семинара. – г.Томск, 20-22 сентября 2010. –Томск, 2010. – С.23-25.

6. **Дерябина В.А., Фам Кам Ньунг, Слепченко Г.Б.** Особенности вольтамперометрического определения йодид-ионов на серебряном электроде. // Материалы XLIX международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» – Новосибирск, Изд-во Новосиб. ун-та. 2011. С. 219.

7. **Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь, Юдина Н.Д.** Экспресс-определение йода в биологически активных добавках методом вольтамперометрии // Тезисы Научно-практической конференции «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» Новый Свет, Украина, 2011. С. 55.

8. **Слепченко Г.Б., Дерябина В.И., Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь, Кириллова М.Е.** Инверсионная вольтамперометрия йода на органо-модифицированных электродах // Материалы I-ой Международной Российско-

Казахстанской конференции по химии и химической технологии. Томск, 2011. С. 506-509.

9. Способ количественного определения йода методом инверсионной вольтамперометрии: патент 2459199 Российская Федерация. № 2011112099; заявл.30.03.2011; опубл.20.08.2012,– 6с.

10. **Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь.** Выбор индикаторных электродов для вольтамперометрического определения йода // Сборник работ Университетской научно-практической конференции иностранных студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в ТПУ «Коммуникация иностранных студентов, магистрантов и аспирантов, в учебно-профессиональной и научной сферах». Томск, 18-22 апреля, 2011г. С. 382-383.

11. **Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь, Лычева Т.В., Кириллова М.Е.** Определение йода в кормах и кормовых добавках методом вольтамперометрии. //Достижения науки и техники АПК.– 2011, № 11, С.42- 44.

12. **Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Фам Кам Ньунг, Максимчук И.О., Малиновская Л.А.** Новый способ пробоподготовки в электроанализе экологических объектов при определении форм селена // Материалы II- ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Караганда, Изд-во КарГУ, 2012. С. 111- 113.

13. **Слепченко Г.Б., Дерябина В.И., Хо Ши Линь, Фам Кам Ньунг, Максимчук. И.О.** Исследование вольтамперометрического поведения железа на органно-модифицированных электродах // Материалы II- ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Караганда, Изд-во Изд-во КарГУ , 2012. С. 164-166.

14. **Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь, Гаврилова М.А.** Некоторые аспекты практического применения солей арилдиазоний тозилатов в качестве модификаторов для вольтамперометрии //

Материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012». – УФА: РИЦ БашГУ, 2012. – С. 84.

15. **Хо Ши Линь, Фам Кам Ньунг, Слепченко Г.Б., Дерябина В.И.** Совместное вольтамперометрическое определение железа и меди на органномодифицированных электродах // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА – 2012». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2012 – С. 132.

16. **Фам Кам Ньунг** Новый способ определения селена вольтамперометрическим методом // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник докладов V Всероссийской научно-практической конференции. С.372-373.

17. **Дерябина В.И., Фам Кам Ньунг, Чайкина Н.И., Щукина Т.И., Малиновская Л.А.** Возможности электроанализа кормов и кормовых добавок // Тезисы докладов IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2012. Красноярск. С.97