

6. Singh S.P., Naithani R., Aggarwal R., Prakash O. A convenient synthesis of 4-(2-furyl)-2-substituted thiazoles utilising [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene // *Synth. Commun.* — 1998. — V. 28. — № 13. — P. 2371–2378.
7. Prakash O., Rani N., Goyal S. Hypervalent iodine in the synthesis of bridgehead heterocycles: novel and facile synthesis of 3-substituted-5,6-dihydroimidazo[2,1-b]thiazoles and 3-phenylthiazolo[3,2-a]benzimidazole from acetophenones using [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* — 1992. — № 6. — P. 707–709.
8. Мамаева Е.А., Бакибаев А.А. Неожиданная димеризация N-арилалкил-мочевин под действием фенил-идозотрифторацетата в метанольном растворе // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* — 2000. — Т. 43. — № 3. — С. 107–108.
9. Spyroudis S., Varvoglis A. Dehydrogenations with phenyliodine difluoroacetate // *Synthesis.* — 1975. — № 7. — P. 445–447.
10. Seveno A., Morel G., Foucaud A., Marchand E. Dimerisation des α -cyanoesters par le diacetate d'iodosobenzene // *Tetrahedron Lett.* — 1977. — № 38. — P. 3349–3352.
11. Narasaka K., Morikawa A., Saigo K., Mukaijama T. Efficient methods for oxidation of alcohols // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1977. — V. 50. — № 10. — P. 2773–2776.
12. Неницеску К.Д. Органическая химия / Под ред. академика М.И. Кабачника — М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. — Т. 1. — С. 815–824.
13. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. — М.: Высшая школа, 1979. — С. 259–260.
14. Михалева М.А. Пиразолопиримидины. Изучение конденсации окси- и аминопиразолов с бисмочевинами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1973. — 19 с.
15. Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. — Томск: Томский государственный педагогический университет, 1978. — С. 34–36.

УДК 543.25

ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.С. Буйновский*, Н.А. Колпакова**, С.А. Безрукова*

*Северский государственный технологический институт. E-mail: bas@ssti.ru

**Томский политехнический университет. E-mail: zvetoc@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния биологически активных веществ (мочевина, белок, молочная и мочевая кислоты) на результат определения йодид-ионов потенциометрическим методом. Мешающее влияние органических веществ устраняется добавкой к анализируемой пробе 30 % раствора этанола. Содержание йодид-ионов в пробе оценивали методом двойных стандартных добавок. Правильность методики доказана на модельных растворах.

В настоящее время электрохимическим методам определения йодид-ионов в различных природных и биологических объектах уделяется большое внимание. Определение содержания йодид-ионов в биологических жидкостях стало возможным благодаря внедрению в практику метода прямого потенциометрического анализа с применением ионоселективных электродов (ИСЭ) [1–3]. Достоинствами метода являются: малая трудоемкость и продолжительность измерения; небольшое количество исследуемой жидкости; возможность определения содержания основных компонентов и микропримесей в объектах различного состава.

Анализ биологических объектов представляет трудную задачу, поскольку они имеют сложный состав и отличаются разнообразием. Содержание микроэлементов (йодид-ионов) в них крайне низкое, в то время как содержание макроэлементов и органических веществ колеблется в широких пределах и их влияние сильно сказывается на результатах определения микроэлементов.

Для устранения мешающего воздействия некоторых веществ непосредственно на сам метод анализа необходимо знать химию среды и определяемого иона.

Цель данной работы — исследовать влияние биологически активных веществ на результаты определения йодид-ионов методом прямой потенциометрии с использованием ИСЭ.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовался отечественный твердоконтактный электрод с поликристаллической мембраной (фирма «Вольта», г. Санкт-Петербург), селективный к йодид-ионам. Мембрана представляет собой поликристаллы труднорастворимых в воде солей $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgI}$ ($IP_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-50}$). Присутствие сульфида серебра повышает прочностные характеристики мембраны и уменьшает ее растворимость [3]. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М1.3. ЭДС гальванической цепи измеряли с помощью

цифрового иономер И-130.2М. Время установления равновесного потенциала 3...5 мин. Йодид-ионы определяли в электрохимической ячейке типа $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}, 1\text{M} / \text{исследуемый раствор} / \text{Ag}_2\text{S} - \text{AgJ} / \text{Ag}$.

В анализе применяли растворы КЖ классификации ч.д.а. и государственные стандартные образцы (ГСО) с аттестованным значением концентрации йодид-ионов $1,0 \text{ мг/см}^3$. Растворы КЖ хранили в посуде из темного стекла не более 30 суток, поскольку на свету КЖ легко окисляется кислородом воздуха до элементарного йода. Все потенциометрические измерения проводили при температуре $20...25^\circ\text{C}$ в стеклянной ячейке емкостью 50 мл. Ионоселективный электрод перед работой вымачивали в течение 10...20 мин в водных растворах КЖ концентрацией $10^{-3}...10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ или в дистиллированной воде.

Результаты и их обсуждение

Основную трудность при работе с ИСЭ создают адсорбционные процессы, связанные с образованием труднорастворимой пленки органических ве-

ществ на поверхности мембраны, что приводит к нестабильности и невоспроизводимости значений потенциала электрода. Электрод становится изолированным от раствора плотной пленкой биологически активных веществ, которую можно удалить чисткой с помощью сильных окислителей, органических растворителей, либо механической или ультразвуковой обработкой [4].

В состав большинства биологических жидкостей входят: мочевины, мочева и молочная кислоты, белок, которые, взаимодействуя с поверхностью мембраны электрода, могут изменять ее свойства, а также маскировать аналитический сигнал определяемого компонента [2, 4].

Нами проведены исследования по влиянию органических соединений на крутизну электродной характеристики и точность измерения аналитического сигнала йодид-ионов. Для этого были приготовлены модельные растворы йодид-ионов с добавкой соответствующего органического соединения (мочевина, мочева и молочная кислоты, белок). Количество вводимого органического соединения

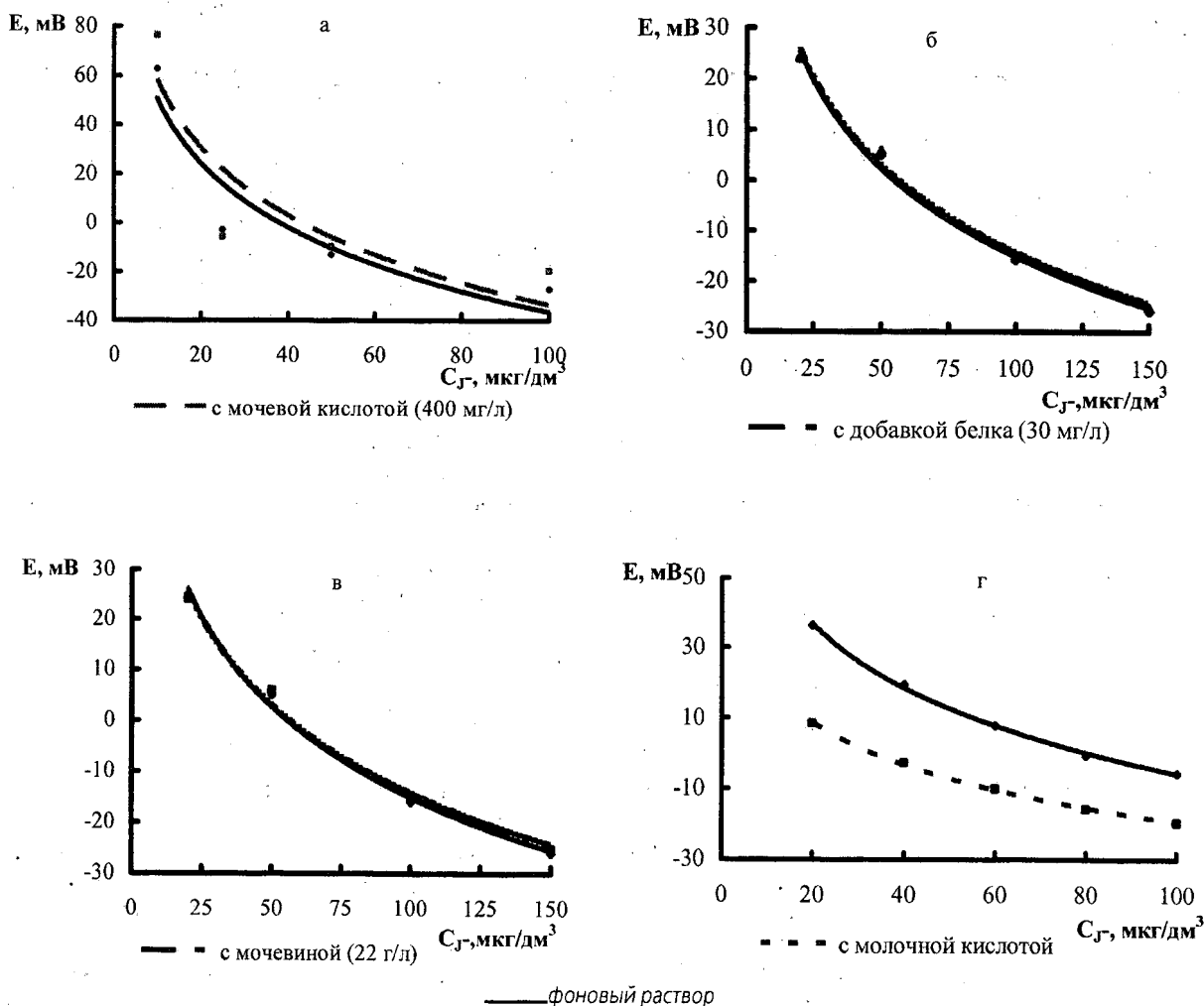


Рис. 1. Зависимость $E_{\text{ИСЭ}}$ от концентрации йодид-ионов в присутствии биологически активных веществ: а) мочевины (400 мг/л); б) белка (30 мг/л); в) мочевины (22 г/л); г) молочной кислоты

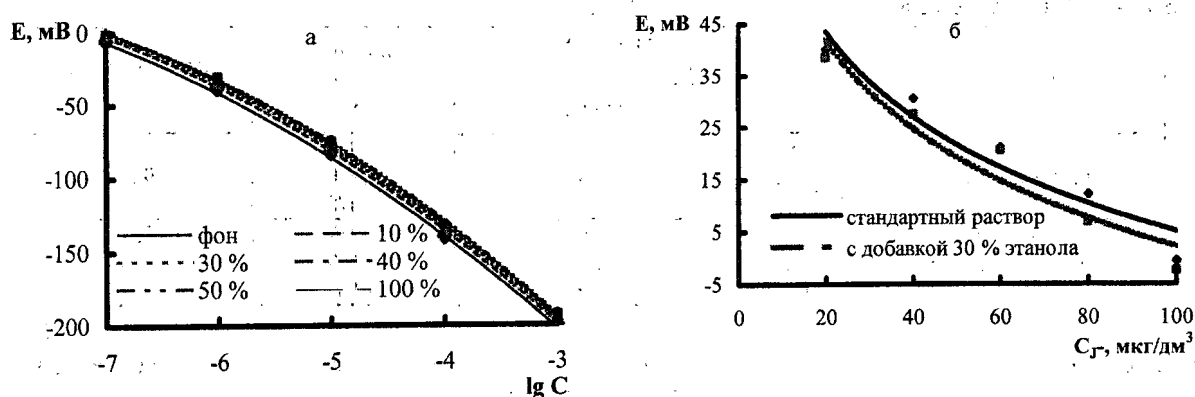


Рис. 2. Калибровочная характеристика ИСЭ в зависимости от концентрации этанола

соответствовало той величине, которая содержится в реальной пробе (урине) [5].

Зависимость потенциала ИСЭ от концентрации йодид-ионов в растворах с добавкой мочевины и молочной кислот, мочевины и белка представлены на рис. 1, а–г.

Из рис. 1 видно, что присутствие в растворе белка, мочевины и мочевины не изменяет крутизну электродной характеристики и не снижает чувствительность электрода.

При добавке в стандартный раствор молочной кислоты чувствительность ИСЭ уменьшается; калибровочная кривая смещается в область более отрицательных потенциалов. Аналитический сигнал в присутствии молочной кислоты имеет завышенное значение.

Также следует заметить, что при проведении серии экспериментов не было получено воспроизводимых результатов, поскольку поверхность мембраны индикаторного электрода пассивируется, а значения потенциала становятся нестабильными.

Поэтому все известные методы определения йодид-ионов в биологических жидкостях и природных объектах предполагают проводить предварительную обработку проб ("мокрая минерализация" различными окислителями, озонирование, фотохимическая обработка, озонение с добавками и др.) с целью удаления мешающих определению органических веществ [7].

Однако стадия предварительного отделения в любом случае делает методику анализа более сложной и продолжительной и, таким образом, сводит на нет одно из основных практических достоинств анализа с использованием ИСЭ – простоту и экспрессность.

Для снижения адсорбционных процессов на электроде предложено добавлять в анализируемый раствор органический растворитель. В этой связи нами исследована возможность использования ИСЭ в спиртовых средах для определения концентрации йодид-ионов.

Из литературных данных [6] известно, что метиловый, этиловый, *n*-пропиловый и изопропиловый спирты устраняют нежелательный адсорбционный эффект. При этом только метиловый и этиловый спирты не изменяют крутизну электродной характеристики. Из-за опасности работы с метиловым спиртом нами предложено использовать добавку этанола к анализируемому раствору.

В частности, при определении йодид-ионов с помощью ионоселективного электрода можно использовать спиртовые растворы с содержанием этанола от 10 до 90 об. % [6]. В этих пределах калибровочная характеристика ИСЭ практически не изменяется.

Нами проведены исследования по выбору оптимальной концентрации органического растворителя, вводимого в анализируемую пробу непосредственно перед анализом. Построена зависимость

Таблица 1. Результаты определения йодид-ионов в водных растворах ($n=5$, $P=0,95$)

C_j , мкг/дм³	X_{cp} , мкг/дм³	d	S	SO	S_r	Относительная погрешность, %
25	$20,8 \pm 1,2$	1,40	1,18	0,59	0,054	16,8
50	$49,4 \pm 3,4$	11,51	3,39	1,70	0,068	1,2
70	$74,7 \pm 1,8$	2,29	1,51	0,87	0,020	6,7
100	$101,6 \pm 8,1$	63,87	7,99	3,99	0,078	1,6
150	$147,3 \pm 6,4$	40,38	6,35	3,18	0,043	1,8
200	$198,4 \pm 5,2$	118,77	10,89	5,45	0,058	0,8

Примечание. X_{cp} – среднее значение концентрации йодид-ионов; d – дисперсия, S – среднее квадратическое отклонение; SO – стандартное отклонение; S_r – относительное стандартное отклонение; n – число параллельных измерений; P – доверительная вероятность

Таблица 2. Результаты определения йодид-ионов ($n=5$, $P=0,95$)

Среда	Концентрация йодид-ионов, мкг/дм ³		Стандартное отклонение, S_r	Погрешность, % отн.
	Введено	Найдено		
Стандартный раствор	25,0	21,8	0,054	5,5
	50,0	54,8	0,110	9,6
	100,0	101,6	0,078	7,9
С добавкой биологически активных веществ и этанола	25,0	26,4	0,061	5,6
	50,0	56,2	0,127	12,4
	100,0	116,5	0,169	16,5

потенциала индикаторного электрода от концентрации йодид-ионов в водных растворах при различной концентрации органического растворителя (рис. 2, а и 2, б).

Как следует из рис. 2, линейность калибровочной кривой и угловой коэффициент во всех водно-спиртовых смесях сохраняются также, как и в водном растворе во всем диапазоне концентраций.

Выбор оптимальной концентрации этилового спирта осуществляли эмпирически по достижению постоянной и воспроизводимой величины аналитического сигнала. Удовлетворительные результаты были получены при использовании 30 % раствора этанола. Проверку правильности определения йодид-ионов после введения C_2H_5OH проводили методом "введено-найденно".

Для оценки содержания йодид-ионов нами предлагается использовать метод двойных стандартных добавок, достоинством которого является то, что все измерения проводятся в присутствии всех компонентов пробы. Кроме того, он позволяет находить суммарную концентрацию йодид-ионов. В табл. 1 представлены результаты определения йодид-ионов в водных растворах с помощью данного метода.

Как видно из табл. 1, максимальная погрешность единичного измерения в водных растворах не превышает 17 %.

Результаты проверки правильности определения содержания йодид-ионов в присутствии биологически активных веществ представлены в табл. 2.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что в присутствии органических веществ погрешность измерения увеличивается, но в среднем не превышает 17 %.

Результаты проведенных исследований легли в основу разработки методики потенциометрического метода определения йодид-ионов в биологических жидкостях с использованием ИСЭ.

Предлагаемый метод прост в выполнении и по точности не уступает существующим методам определения йодид-ионов [3]. В отличие от кинетического и инверсионно-вольтамперометрического методов, где продолжительность анализа составляет от 2...3 до 3...4 ч с учетом пробоподготовки, он достаточно экспрессен (20...30 мин).

Выводы

Исследовано влияние мочевины, белка, молочной и мочевой кислот на результат определения йодид-ионов потенциометрическим методом. Мешающее влияние биологически активных веществ предложено устранять добавкой к анализируемой пробе 30 % раствора этанола. Для оценки содержания использован метод двойных стандартных добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Б.А., Примакова Л.Н., Рахманько Е.М. Ионметрическое определение йодид-ионов в моче // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т. 51. — № 10. — С. 1110–1112.
2. Камман К. Работа с ионселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 283 с.
3. Уильямс У. Дж. Определение анионов. — М.: Химия, 1982. — 624 с.
4. Екельчик И.В. Потенциометрическое определение форм окисления элементов с использованием метода добавок: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2003. — 20 с.
5. Тодоров Й. Клинические лабораторные исследования в педиатрии. — София: Медицина и физкультура, 1963. — 112 с.
6. Казарян Н.А., Быкова Л.Н., Чернова Н.С. Определение йодид-ионов в спиртовых средах с помощью йодид-селективных электродов // Журн. аналит. химии. — 1976. — Т. 31. — № 1. — С. 334–337.