

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

На правах рукописи

Федан Дмитрий

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
ИОДА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н, доцент Гавриленко Н.А.

Томск – 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Принципы иодометрии в твердофазно-экстракционной спектрофотометрии.....	8
1.1 Общая характеристика иодометрического метода.....	8
1.2 Иодометрия со спектрофотометрическим детектированием.....	15
1.3 Твердофазная экстракция иода и ее применение для определения различных веществ.....	20
Глава 2. Аппаратура, объекты исследования и методики эксперимента.....	31
2.1 Используемые вещества и реагенты.....	31
2.2 Аппаратура.....	32
2.3 Методики проведения экспериментов.....	33
2.3.1 Исследование экстракции иода полиметакрилатной матрицей.....	33
2.3.2 Исследование мешающего влияния посторонних ионов на определение аналитов.....	37
2.3.3 Подготовка объектов к анализу.....	38
2.3.4 Методы определения и расчет концентрации аналита.....	39
2.3.5 Метод оценки показателей качества разработанных методик..	45
2.3.6 Методики с известными значениями показателя точности.....	48
(методики сравнения).....	48
Глава 3 Твердофазная экстракция иода.....	53
3.1 Оптические характеристики иода в полиметакрилатной матрице....	53
3.2. Изотермы сорбции иода полиметакрилатной матрицей.....	57
Глава 4 Аналитическое применение твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей.....	62
4.1 Твердофазно-спектрофотометрическое определение различных форм иода.....	62
4.1.1 Подбор условий для твердофазно-спектрофотометрического определения форм иода.....	62
4.1.2 Апробация методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения иода, иодида и иодат ионов.....	72
4.2 Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение окислителей.....	73

4.2.1	Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения окислителей	74
4.2.2	Исследование мешающего влияния посторонних ионов при определении окислителей	78
4.2.3	Методики и их апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения окислителей	80
4.3.	Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение мышьяка	90
4.3.1	Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения мышьяка	92
4.3.2	Исследование влияния посторонних ионов на экстракцию иода при определении мышьяка.....	98
4.3.3	Методика и апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения суммарного содержания мышьяка с использованием ПММ	100
4.4	Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определения аскорбиновой кислоты с использованием ПММ	102
4.4.1	Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты	103
4.4.2	Исследование мешающего влияния посторонних ионов при иодометрическом твердофазно – спектрофотометрическом определении аскорбиновой кислоты	108
4.4.3	Методики и апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты с использованием ПММ.....	109
4.5	Сравнение термолинзовой спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии, в качестве методов фиксирования аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик	114
	Выводы	118
	Список используемой литературы	120

Введение

Актуальность работы. Иодиды, молекулярный иод и иодаты являются основными формами иода, которые присутствуют в питьевой и морской воде и применяются в обогащении продуктов и биологических активных добавок для устранения дефицита иода в питании. Молекулярный иод используют в качестве бактерицидного средства, он также является важным реагентом или продуктом во многих аналитических реакциях. Контроль за содержанием иода и его форм в аналитических объектах обуславливает необходимость совершенствования имеющихся и разработку новых методов его определения. Наиболее известным и простым методом определения иода является иодометрическое титрование, однако, метод не обладает достаточной чувствительностью. Одним из способов повышения чувствительности является концентрирование аналита твердофазной экстракцией с количественной оценкой содержания непосредственно на твердой фазе. Использование твердофазных методик в аналитической химии способствует соблюдению принципов зеленой аналитической химии (Green analytical chemistry), являющейся одним из важных направлений в аналитической химии. Кроме того, определение молекулярного иода традиционными методами затруднено вследствие его летучести, что приводит к потерям во время его определения. Нами предложено использовать полиметакрилатную матрицу для твердофазной экстракции иода, что позволяет с высокой точностью проводить непосредственное измерение оптических характеристик твердой фазы с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования.

Цель работы. Исследование твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей для создания новых методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Изучение твердофазной экстракции иода при его количественном извлечении из водных растворов полиметакрилатной матрицей.
2. Исследование окисления-восстановления иодидов и иодатов с образованием иода с его последующей твердофазной экстракцией полиметакрилатной матрицей;
3. Разработка методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода (иод, иодид-ионы, иодат-ионы), пероксида водорода, нитрит-ионов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты в почве, фармацевтических препаратах и пищевых продуктах.
4. Адаптация разработанных методик к термолинзовой спектроскопии как более чувствительному методу молекулярной абсорбционной спектроскопии.

Научная новизна. Впервые изучена твердофазная экстракция иода полиметакрилатной матрицей и показано, что гидрофобный молекулярный иод (I_2) извлекается полиметакрилатной матрицей с образованием молекулярного комплекса и последующим формированием трииодид-иона с максимумами поглощения 295 и 365 нм. Впервые определены условия использования полиметакрилатной матрицы для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена (IV), мышьяка (V) и аскорбиновой кислоты. Впервые предложено использование термолинзовой спектроскопии для повышения чувствительности методик определения иода после твердофазной экстракции полиметакрилатной матрицей.

Практическое значение работы. Разработаны новые методики иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и

аскорбиновой кислоты в различных объектах и определены их метрологические характеристики. Новизна методик подтверждена патентом РФ № 2682650 «Способ определения иодата с использованием полиметакрилатной матрицы».

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Результаты и закономерности твердофазной экстракции иода из водных растворов полиметакрилатной матрицей.

2. Закономерности и оптимальные условия окисления-восстановления иодидов и иодатов с образованием иода для его последующей экстракции полиметакрилатной матрицей

3. Методики и практические рекомендации по иодометрическому твердофазно-спектрофотометрическому определению различных форм иода, пероксида водорода, нитрит-ионов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты.

4. Использование высокочувствительного метода термолинзовой спектрометрии для иодометрического определения иода, иодатов, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты с использованием полиметакрилатной матрицы.

Личный вклад автора. В диссертационную работу вошли результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных автором. Автором проведен анализ литературных данных по теме диссертации и экспериментальные исследования экстракции иода полиметакрилатной матрицей, разработаны и апробированы иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты. Постановка задач и обобщение полученных результатов проведены совместно с научным руководителем.

Диссертант и его научный руководитель благодарят за ценные советы при постановке данного исследования и при обсуждении его результатов к.х.н., доцента Саранчину Н.В.

Апробация работы. Основное содержание работы изложено в 10 публикациях. Результаты исследований представлены в докладах на X Международной конференции по инструментальным методам анализа: Современные направления и применения (Греция, Ираклион, 2017), VI Международной научной конференции «Теоретическая и экспериментальная химия» (ЕХРО-2017) (Казахстан, Караганда, 2017), XIX и XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2018 и 2019).

Диссертационная работа выполнялась при поддержке Научного Фонда им. Д.И. Менделеева в 2015 г., № 115051270021 и в 2017 г., № 8.1.33.2017, научный руководитель кхн Н.А. Гавриленко (ТГУ), а также РФФИ в рамках «Конкурса научных проектов, выполняемых молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях Российской Федерации», проект № 17-303-50011, научный руководитель дхн М.А. Проскурнин (МГУ, г. Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ: 4 статьи, реферируемых в базе Scopus и Web of Science, в том числе 1 статья в журнале Q1 с импакт-фактором 5.399 (2019 г.), 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня и 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Результаты изложены на 133 страницах, включают 29 рисунков, 35 таблиц и список цитируемой литературы из 119 наименований.

Глава 1 Принципы иодометрии в твердофазно-экстракционной спектрофотометрии

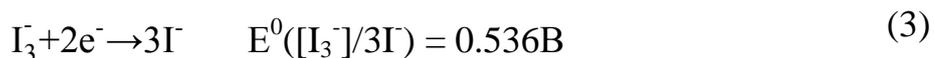
1.1 Общая характеристика иодометрического метода

Иод, его формы и соединения находят широкое применение в аналитической химии. Иод проявляет различные степени окисления, что обуславливает актуальность его использования во многих окислительно-восстановительных реакциях, используемых в аналитических целях. Для иодометрического метода анализа наибольший интерес представляют формы: молекулярный иод - I_2 , иодид - I^- , трииодид - I_3^- , иодат - IO_3^- . В основе большинства иодометрических методик лежит окислительно-восстановительная реакция (1):



При этом иодид-ионы являются сильным восстановителем, а свободный иод слабым окислителем. Стандартный редокс-потенциал системы составляет $E^0(I_2^- / 2I^-) = 0.535V$ в связи с этим многие реакции, используемые в иодометрии, обратимы и смещение равновесия возможно лишь при создании необходимых для этого условий.

Иод плохо растворим в воде. Для приготовления стандартных растворов его растворяют совместно с иодистым калием, в результате их взаимодействия в растворе образуется трииодный комплекс, что приводит к значительному увеличению растворимости иода в воде (2), не оказывая существенного влияния на величину стандартного электродного потенциала полуреакции (3):



Такое значение потенциала свидетельствует о низкой окислительной способности трииодид-иона, однако его достаточно для окисления

мышьяка(III), свинца(II), сурьмы(III), тиосульфатных и сернистых ионов, сероводорода и др.

Иодид-ион наоборот является сильным восстановителем, способен восстанавливать другие галогены, дихроматные, броматные, иодатные, а также перманганат-ионы, пероксид водорода и др. На основании полуреакции (3) иодометрические способы определения аналита делят на несколько типов [1]:

1. Иодиметрия – прямой метод, суть которого заключается в количественном окислении восстановителей стандартными растворами I_2 с последующим детектированием непрореагировавшего иода.
2. Иодометрия – косвенный метод, суть которого заключается в восстановлении избытка иодид-иона различными окислителями с образованием эквивалентного окислителя, количеством свободного иода с последующим его детектированием.

Самыми известными «классическими» аналитическими методами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях с участием иода являются - прямое и обратное иодометрическое титрование. Для определения сильных восстановителей часто используют прямое иодометрическое титрование, но в виду слабой окислительной способности трииодид-иона и ограниченного круга аналитов, прямой метод не так широко применяется на практике. К тому же большинство слабых восстановителей медленно реагируют с трииодидом, что ограничивает применение прямого титрования и для определения окислителей или слабых восстановителей наиболее применим косвенный метод – обратное титрование [2].

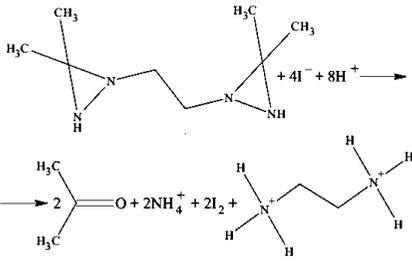
Об окончании реакции в прямом или косвенном иодометрическом титровании, при условии, что в растворе нет других соединений способных изменять и окрашивать раствор, судят по появлению желтой окраски характерной для трииодида, то есть в таком случае сам иод может выступать

в роли индикатора. Однако зачастую в иодометрическом титровании принято использовать селективный и чувствительный индикатор, например - крахмал, при взаимодействии с триодидом он образует темно-синее, интенсивно окрашенное соединение, это позволяет без труда проводить визуальное определение окончания реакции. На основании этого можно сделать вывод что, используя традиционные методы, к примеру, иодометрическое титрование, можно проводить определение широкого круга аналитов как окислителей, так и восстановителей. В таблице 1 приведены примеры возможности иодометрического титриметрического определения различных соединений.

Таблица 1 – Иодометрическое определение окислителей и восстановителей

Аналит	Реакция	Условия	Объекты	Литература
Восстановители				
Гидразин	$\text{NH}_2\text{-NH}_2 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+$	Титрование в среде NaHCO_3	Фармацевтические препараты	[1]
Фенилгидразин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{I} + 3\text{H}^+ + 3\text{I}^-$			
Семикарбозит	$\text{NH}_2\text{-NH-CO-NH}_2 + 2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{I}^-$			
Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка I_2	Лаки, краски обезжиривали, фармацевтические препараты	[3]
Фурацелин	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 + 2\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{N}_2 + \text{NaI} + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Щелочная среда	Фармацевтический препарат	
Формальдегид	$\text{HCOH} + \text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	Добавление к пробе NaOH и избытка I_2		
Цистеин	$2\text{C}_3\text{H}_5\text{SN}_2\text{COOH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_2(\text{COOH})_2 + 2\text{HI}$	Избыток I_2		
Сульфиты	$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Нейтральная среда	Продукты питания	[4]
Аскорбиновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{HI}$	Нейтральная среда	Цитрусовые, соки, фармацевтический препарат	[5]

Продолжение таблицы 1

Окислители				
<p>Тетрамезин ([N,N'-этилен- бис(3,3- диметилди- азиридин)])</p>		<p>Кислая среда; избыток иодид-ионов; добавление индикатора (крахмала)</p>	<p>Антидепрессантные таблетки</p>	<p>[6]</p>
<p>Пероксид водорода. ГОСТ Р 56991- 2016</p>	$\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{I}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<p>Реакция в кислой среде, титрование с использованием крахмала в качестве индикатор</p>	<p>Дезинфицирующие средства</p>	<p>[7]</p>
<p>Иодат-ион</p>	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	<p>Протекание реакции в темноте. Использование крахмала в качестве индикатора</p>	<p>Пищевая соль</p>	<p>[8]</p>
<p>Мышьяк</p>	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 3\text{I}^- \leftrightarrow \text{HAsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<p>Необходима нейтрализация выделившихся протонов, для смещения равновесия в сторону продуктов</p>	<p>Модельные растворы</p>	<p>[9]</p>

В работе [1] рассмотрены методики определения гидразина, фенилгидразина и семикарбозита в фармацевтических препаратах, основанные на иодометрическом титровании в среде гидрокарбоната натрия. Авторами [4] предложен титриметрический метод определения сульфитов, основанный на их окислении, титрованным раствором иода, до сульфатов в присутствии крахмала.

Кроме того, иодометрическое титрование находит применение и при анализе пищевых продуктов. Авторами [5] предлагается методика иодометрического определения аскорбиновой кислоты в цитрусовых фруктах. В ходе определения аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой и восстанавливает иод до иодид-ионов.

Титриметрический способ определения диазиридина (тетрамезина) предлагается авторами работы [6]. Определяемое вещество восстанавливается избытком иодида калия в кислой среде с выделением свободного иода и последующим образованием трииодидного комплекса, который оттитровывается тиосульфатом натрия.

Методика иодометрического титриметрического определения пероксида водорода описана в ГОСТ Р 56991 – 2016 [7]. В основе методики лежит окислительно-восстановительная реакция пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде, в ходе реакции выделяется свободный иод, который впоследствии оттитровывают тиосульфатом натрия с использованием крахмала в качестве индикатора.

Способ определения иодат-иона в пищевой соли описан в ГОСТ Р 51575 – 2000 [8]. Титриметрическая методика основана на взаимодействии иодата калия, содержащегося в пищевой соли в качестве иодирующей добавки, с иодидом в кислой среде. После смешения реагентов, реакцию смесь помещают в темноту для полного протекания реакции. Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия, титрование

завершают по исчезновению окраски индикатора, в роли которого выступает крахмал.

Методика прямого иодометрического определения мышьяка, основанная на взаимодействии иодида калия с мышьяком в форме $As(V)$ в кислой среде и выделением свободного иода, который впоследствии оттитровывается тиосульфатом натрия, представлена в работе [9].

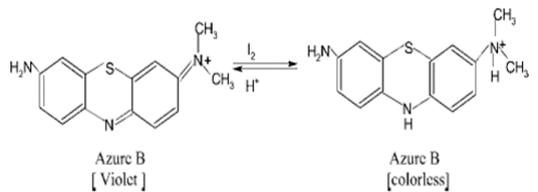
Использование в аналитической химии окислительно-восстановительных реакций с участием иода получило широкое распространение. По точности и простоте исполнения иодометрические методики часто не уступают другим методам. Однако существуют более точные, экспрессные и чувствительные, инструментальные методы определения концентрации окрашенных соединений. Одним из инструментальных методов, позволяющих фиксировать изменение окраски исследуемых растворов, на основании измерения разницы падающего на образец и проходящего сквозь него света, является спектрофотометрия. Фиксирование окончания реакции в титриметрических иодометрических методиках традиционно принято проводить по появлению или исчезновению окраски иод-крахмального комплекса. Авторы [10] установили, что коэффициент поглощения иодкрахмального комплекса к единице концентрации не является постоянным, что делает неэффективным использование данного комплекса при спектрофотометрическом детектировании аналитического сигнала. Существует довольно много веществ, образующих с иодом окрашенные соединения, пригодные для спектрофотометрического анализа, использование некоторых из них будет рассмотрено далее. Кроме того, растворы, содержащие иод, имеют желто-коричневую окраску и фиксировать момент окончания иодометрической реакции возможно по появлению или исчезновению окраски при помощи спектрофотометрии и без использования индикатора.

1.2 Иодометрия со спектрофотометрическим детектированием

Спектрофотометрические методы анализа в аналитической химии получили широкое распространение и в сравнении с титриметрическими являются значительно более точными, чувствительными и экспрессными. Спектрофотометрические методы находят широкое применение в проведении качественного и количественного анализа для определения как органических, так и неорганических веществ в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Методы спектрофотометрического детектирования иода можно разделить на две категории. К первой относятся методы, в основе которых лежит разрушение иодид-ионом окрашенных комплексных соединений. Ко второй можно отнести методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях, участником которых является иод, периодат или иодат, с последующим их детектированием в виде иода или ионных ассоциатов с различными селективными красителями. Один из самых известных методов определения малых количеств иода по его реакции с крахмалом описан в [11]. Известно множество иодометрических методов определения окислителей и восстановителей со спектрофотометрическим детектированием некоторые из них в качестве примера приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Спектрофотометрические методики определения окислителей и восстановителей

Аналит	Реакция	ДОС	ПО	Объекты	Литература
Иодид-ион	$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$ $\text{As}^{3+} + \text{I}_2 \rightarrow \text{As}^{5+} + 2\text{I}^-$	–	–	Продукты питания	[12]
Селен	$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Se}^0 + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ONHNH}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}(\text{N}^+\text{H}_2)$	–	0.003 мг/см ³	Природная вода косметические препараты, почва	[13]
	$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Se}^0 + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + 2\text{I}^-$	–	0.5 мг/см ³		[14]
Аскорбиновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{I}^- + 2\text{H}^+ + \text{I}_2$	0 – 50 мг/см ³	0.08 мг/см ³	Пищевые продукты, лекарственные препараты	[15]
	$3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{IO}_3^- \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.46 – 16.00 мкг/см ³	0.14 мкг/см ³		[16]
Тиоционат	$\text{SCN}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{HCN} + \text{I}^- + \text{H}^+$ $8\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-	0.15 мкг/см ³	Природные и сточные воды	[17]
Селен	$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Se}^0 + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	до 3.0 мкг/дм ³	0.2 мкг/дм ³	Косметические препараты	[18]
2-сульфанилэтансульфонат (SSES)	$\text{SSES} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{SSES}^-$	0.2 – 2 мкг/см ³	7·10 ⁻⁴ моль/дм ³	Фармацевтические препараты	[19]
Мышьак (III)	$2\text{AsO}_2^- + 2\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{AsO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$ 	0.2 – 10.0 мг/см ³	0.02 мг/см ³	Биологические жидкости	[20]

Метод Сенделла-Кольгоффа, описанный в работе [12], основан на окислительно-восстановительных реакциях $As(III)$ и $Ce(IV)$, которые позволяют проводить определение микроколичеств иода в биологических образцах. Определение иода проводится за счет каталитического действия мышьяка на процесс восстановления церия, при этом уменьшение интенсивности окраски раствора церия происходит пропорционально увеличению концентрации иода в анализируемом растворе. Изменение интенсивности окраски фиксируется спектрофотометрически при длине волны 405 нм.

Методы спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты описаны в работах [15, 16]. В первой работе описана проточно-инжекционная установка, в которой одна из двух полиэтиленовых мини-колонок наполнена твердым иодом, а вторая только силикагелем. Затем в систему вводят поток раствора, содержащего аскорбиновую кислоту, и сравнивают оптические плотности раствора при 267 нм на выходе из каждой колонки. В первой колонке протекает реакция аскорбиновой кислоты и иода с образованием дегидроаскорбиновой кислоты, которая не поглощает при 267 нм. По разнице оптической плотности судят о концентрации аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. В работе [12] описана методика, основанная на реакции иодида калия и аскорбиновой кислоты в кислой среде, где аскорбиновую кислоту детектируют в жидкой фазе спектрофотометрически при длине волны 250 нм. Обе методики успешно применяются для определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах, являются простыми, и не требуют процедуры извлечения.

Спектрофотометрические методики определения селена описаны в публикациях [13, 14]. Обе методики основаны на окислительно-восстановительной реакции селена (IV) с иодидом калия в кислой среде с выделением в процессе реакции свободного иода, его выделившееся

количество пропорционально изменению окраски окисляемого красителя, дополнительно вносимого в систему. В работе [13] описано использование в качестве красителя вариаминового голубого, который при взаимодействии с выделившимся иодом изменял окраску на фиолетовую и имеет максимум поглощения при 546 нм. В работе [14] в качестве красителя, окисляемого иодом предлагается использовать, лейко-малахитовый зеленого имеющий максимум поглощения при 615 нм. Данные методики экономически эффективны, просты в осуществлении и позволяют проводить определение селена в природной воде, косметических препаратах и почве. С пределами обнаружения 0.003 и 0.5 мг/см³ соответственно.

Методика косвенного определения тиоцианата описана в работе [17]. В основе методики лежит окисление тиоцианата иодатом в присутствии серной кислоты и дальнейшим фотометрированием непрореагировавшего окислителя после добавления избытка иодида калия и крахмала.

Авторы работы [18] предлагают простую, чувствительную спектрофотометрическую методику определения селена основанную на взаимодействии селена с иодидом калия в кислой среде, и последующим взаимодействием выделившегося иода с красителем-метиленовым голубым, интенсивность окраски которого фиксируют с помощью спектрофотометра.

В работе [19] предложена методика определения сульфанилэтансульфоната по его реакции с избытком иодида калия в кислой среде. К раствору, содержащему выделившийся иод, добавляли лейкокристаллический фиолетовый и измеряли оптическую плотность при 590 нм. Концентрация красителя уменьшалась пропорционально концентрации выделившегося иода. Данная методика была апробирована при анализе фармацевтических препаратов.

Простой и селективный спектрофотометрический метод определения мышьяка с использованием в качестве хромогенного реагента «Лазури В» был предложен авторами работы [20]. В основе данного метода лежит реакция взаимодействия между As(III) и иодат-ионом в кислой среде. Выделяющийся

иод взаимодействует с «Лазурным В», обесцвечивая его фиолетовую окраску, далее проводилось измерение светопоглощения растворов при длине волны 644 нм. Разработанная авторами методика имеет широкий диапазон определяемых содержаний, без необходимости предварительного концентрирования микроколичеств мышьяка.

Из представленных публикаций видно, что комбинирование иодометрических методов со спектрофотометрией находит широкое распространение в химическом анализе. В виду простоты проведения анализа, доступности используемых реагентов и оборудования, а также возможности определения большого количества как органических, так и неорганических веществ. Однако проведение иодометрического анализа в водной среде имеет существенный недостаток, а именно: низкая стабильность растворов (из-за легколетучих свойств иода) и в связи с различной растворимостью молекулярного иода в водных и органических растворителях, обуславливается актуальность использования окислительно-восстановительных реакций с его участием в экстракционных методах с проведением аналитической реакции в водной фазе и экстракцией выделившегося или непрореагировавшего иода в органическую с последующим детектированием.

Несомненными преимуществами жидкостной экстракции является возможность разделения и концентрирования извлекаемого вещества, за счет его переноса из водной в органическую фазу меньшего объема. Авторами работы [10] была изучена возможность спектрофотометрического определения иода после его жидкостной экстракции такими растворителями как толуол, гексан, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др. Из-за высокой растворимости иода в органических растворителях авторам удалось добиться значительного концентрирования, извлекаемого, из водной фазы, иода, что существенно повышает чувствительность его определения спектрофотометрическим методом в фазе органического растворителя. Однако жидкостная экстракция это длительный, многостадийный процесс, подразумевающий использование очищенных, дорогостоящих, токсичных,

органических растворителей, что не всегда оправдано. В последнее время, согласно с набирающими популярность принципами «Зеленой химии» [21 – 24] все большее распространение получают простые и эффективные методы, основанные на концентрировании интересующих компонентов на твердом носителе (сорбенте), они получили название твердофазные экстракционные методы (ТФЭ).

1.3 Твердофазная экстракция иода и ее применение для определения различных веществ

Основы и принципы твердофазной экстракции рассмотрены в публикациях [25 – 29]. В ТФЭ в качестве экстрагента / сорбента используются твердые зачастую инертные и экологически безопасные материалы. Метод аналогичен традиционной жидкостной экстракции за тем исключением, что вместо двух жидких несмешивающихся фаз, распределение извлекаемого вещества происходит между жидкой и твердой фазой. За счет специфического взаимодействия твердой фазы и аналита, различной природы и силы, происходит концентрирование, более селективное выделение и тонкая очистка извлекаемого вещества от примесей, содержащихся в растворе [30].

В настоящее время твердофазная экстракция приобретает все большую популярность, о чем свидетельствует высокая публикационная активность исследователей из разных стран мира по данной тематике. Наиболее популярные работы, опубликованные за последние 3 года [31 - 40], посвящены использованию методов твердофазной экстракции и экстракционного концентрирования в самых различных областях химического анализа. Обзор [41] посвящен использованию различных материалов в современных методах пробоподготовки, таких как микроэкстракция.

Выбор носителя (сорбента / экстрагента) для твердофазной экстракции. По причине того, что именно экстрагент определяет эффективность и селективность извлечения аналита из анализируемого образца, его выбор является одним из ключевых моментов в ТФЭ. Его

свойства и природа оказывают первостепенное значение для эффективного извлечения и удержания интересующих компонентов. Такие сорбенты / экстрагенты в большинстве случаев должны отвечать следующим требованиям [42 – 44]: механическая и химическая устойчивость, способность к селективному и количественному извлечению определяемого компонента, достаточная сорбционная емкость, отсутствие влияния природы материала на аналитический сигнал, экологичность, безопасность и доступность. Этим требованиям отвечают самые разнообразные, как органические, так и неорганические материалы. Наиболее распространенные твердофазные материалы представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Распространенные материалы, применяемые в твердофазной экстракции в качестве экстрагентов

Материал	Функциональные группы	Особенности	Литература
Кремнезем	Si(O _{0.5}) ₄ – силоксановые, Si(O _{0.5}) ₃ OH – силанольные, Si(O _{0.5}) ₂ (OH) ₂ - силандиольные	Не подвергаются набуханию, имеют высокую скорость массообмена, химически стойкие, механически прочные, в некоторых случаях гидролитически устойчивы	[45]
Силикагель	Si(O _{0.5}) ₃ OH – силанольные	Один из важнейших разновидностей кремнезема, представляет из себя сухой гель. Термостоек, механически прочен, поверхность силикагелей носит слабокислый характер	[46]
Пенополиуретан (ППУ)	Гидрофобные (углеводородные, ароматические), Гидрофильные (уретановая, амидная, мочевинная и т.д.)	Химически и механически прочен, высокоэффективен, сорбирует «растворяя» сорбат в порах (мембранах), устойчив к органическим растворителям, относительно низкая стоимость, является важным продуктом органического синтеза	[47]
Целлюлозная мембрана	Карбонильные, Карбоксильные, Гидроксильные	Дешевый природный источник, обладает гидрофильными свойствами, пористая структура, легко поддается модификации и применяется для получения различных матриц на ее основе с специфическими свойствами, недостатком является применение токсичных растворителей при модификации матрицы	[47]

Ионообменные волокнистые мембраны	Функциональные группы кислой и основной природы	Оптически прозрачные или полупрозрачные материалы, пространственно сшитые трехмерные структуры, устойчивы в сильноокислых, слабощелочных и нейтральных средах	[48]
Полистирол	Фенильные	Высококачественные свойства оптически прозрачных пленок, наличие в структуре ароматических ядер. Поверхность пленок может быть модифицирована, недостаток-многостадийность и длительность иммобилизации	[49]
Поливинилхлорид (PVC)	Винильные	Хорошие механические свойства, восприимчив к пластификаторам, недорогой, применяется при изготовлении сенсорных мембран, недостатком является поглощение воды из растворов, становясь при этом непрозрачным. Сенсор не стабилен при хранении, затруднен процесс иммобилизации аналита	[48]
Нафионовые мембраны	Сульфанонокислотные	Молекулярная структура схожа с тефлоном, хорошая механическая прочность, термическая стабильность в щелочной и в кислых средах	[51]

В последнее время проводятся исследования множества полимерных сорбентов, которые могли бы экстрагировать широкий круг полярных и неполярных органических молекул [52]. Было внедрено использование сшитых акриловых сополимеров, которые содержали в себе ионогенные функциональные группировки. Данные полимерные сорбенты обладают удовлетворительной механической прочностью, химической стабильностью и термической стойкостью.

Со стремительным развитием современных экспрессных и гибридных ТФЭ методов и возможностью автоматизации анализа появилась необходимость свести к минимуму количество стадий и сократить время проведения анализа. Зачастую при разработке новых методик применяются подходы, позволяющие проводить определение интересующих компонентов непосредственно на твердой фазе, исключая стадию элюирования. Такой подход позволяет по-новому применять гетерогенные системы в

аналитической химии, детектируя аналитический сигнал с сохранением аналита напрямую на твердом носителе, зачастую с возможностью длительного хранения, документирования и транспортировки, что открывает новые возможности и перспективы для развития и использования ТФЭ.

Основными преимуществами метода твердофазной экстракции являются:

- увеличение чувствительности и достижение низких пределов обнаружения в связи с возможностью концентрирования большого количества аналита в небольшом объеме твердофазного носителя;

- повышение избирательности анализа за счет возможности варьирования природы носителя, условий анализа для улучшения сорбции определяемого элемента и затруднения сорбции сопутствующих компонентов;

- одновременное определение нескольких аналитов в связи с возможностью учета кинетических особенностей процесса сорбции;

- повышение экономичности и экологической безопасности анализа за счет минимизации расхода реагентов и отходов, обратимого удерживания аналита и повторного использования твердофазного реагента, а также возможности отказа от использования токсичных растворителей, применяемых в экстракционной спектрофотометрии.

Измерение аналитического сигнала. Для прямых измерений аналитического сигнала на поверхности твердого тела наиболее часто используются спектрометрические методы [53]. Один из таких методов, позволяющих сочетать сорбционное концентрирование с последующим спектрофотометрическим детектированием в твердой фазе, получил название твердофазная спектрофотометрия [54 – 57] или оптосенсорика [58 – 63]. Впервые зависимость между светопоглощением ионообменника и концентрацией аналита в 1976 г отметили японские ученые [64]. Позже было выяснено, что зависимость оптических характеристик твердой фазы от концентрации определяемого вещества в исследуемом растворе наблюдается также для сорбентов различной природы, в том числе не обладающих

ионообменными свойствами мембран, пленок и пен. Использование спектрометрических методов, для детектирования аналитического сигнала совместно с твердофазной экстракцией, послужило причиной использования в качестве твердофазного экстрагента преимущественно полимерных материалов и ионообменных смол: целлюлозных и поливинилхлоридных мембран, кремнеземов, силикагелей, пенополиуретанов, акриловых сополимеров, стиролов и других материалов. Измерение аналитического сигнала для каждого из перечисленных материалов имеет свои особенности.

При использовании непрозрачных материалов наиболее часто применяются методы диффузного отражения. Для данного метода наиболее простой способ выражения аналитического сигнала – его представление в виде разности коэффициентов диффузного отражения носителей после пропускания контрольного и анализируемого растворов при оптимальной длине волны [62]. Также для оценки аналитического сигнала могут быть использованы цветометрические характеристики окрашенных сорбатов: светлота (L), координаты цвета (A, B), насыщенность (S), яркость (Y), цветовой тон (T) и др. [65 – 66]. Однако при отражательной спектроскопии поверхности исключительное значение имеет контрастность реакции – рекомендуется применять реагенты, у которых $\epsilon_{MR}/\epsilon_{HR} \geq 1000$. Уменьшение этого отношения приводит к значительному уменьшению коэффициента чувствительности в области низких концентраций. Очевидно, что реагентов, удовлетворяющих данному требованию не так уж много, что существенно ограничивает применимость метода [56]. Одним из факторов, затрудняющих измерение оптических характеристик некоторых прозрачных материалов таких как ионообменные смолы и гели, является наличие неоднородной поверхности, что вызывает сильное рассеяние пропускаемого света, а также собственное (фоновое) поглощение твердой фазой [55 – 56].

Оптическая плотность материалов, представляющих собой ионообменные смолы, в виде маленьких сфер, складывается из следующих составляющих (4)

$$A = A_A + A_R + A_S \quad (4)$$

A_A – поглощение анализируемого вещества

A_R – фоновое поглощение

A_S – поглощение раствора внедрения (раствор между шариками)

Твердофазные экстрагенты, обладающие высокой оптической прозрачностью и однородной, плоской поверхностью, позволяют без труда измерять аналитический сигнал в виде поглощения, с использованием спектрофотометрического оборудования. В данном случае фоновое поглощение зачастую незначительно и на оптическую плотность оказывает влияние лишь поглощение анализируемого вещества.

В последние годы многие традиционные аналитические методы, основанные на использовании молекулярно-абсорбционной спектрофотометрии, были адаптированы для колориметрии цифровых изображений. В данном подходе аналитический сигнал формируется на основании координат RGB, полученных при обработке цифровых изображений со смартфонов, фотоаппаратов, сканеров, веб-камер и т.д. [67 – 70]. Данные методики позволяют сократить расходы, используя миниатюрные и автоматизированные системы, и предлагают конкретные процедуры для экспрессного анализа. Несомненным преимуществом данного подхода является возможность использования практически любых материалов как прозрачных, так и непрозрачных в качестве экстрагента. Авторами [71] предложена методика использования смартфона для определения иода в биодизеле.

Термооптические методы измерения аналитического сигнала основаны на измерении показателей преломления до и после воздействия на образец электромагнитного излучения, под действием которого в точке воздействия возникает область с повышенной температурой, в следствие чего возникает

пространственное распределение показателя преломления (оптическая анизотропия) [72]. Измеряемая величина в термолинзовой спектроскопии прямо пропорциональна оптической плотности и коэффициенту поглощения, измеряемого образца (5) а, следовательно, и концентрации поглощающего вещества, содержащегося в нем [73 – 75].

$$\theta = 2.303EA = 2.303E_0P_eA \quad (5)$$

P_e – мощность излучения, формирующего термолинзу

A – оптическая плотность образца (среды),

E_0 – коэффициент усиления термолинзы для единицы мощности возбуждающего излучения (Вт^{-1})

Работы [76 – 80] посвящены использованию термолинзовой спектроскопии в качестве метода измерения аналитического сигнала в твердофазных аналитических методиках с использованием полиметакрилатной матрицы.

Иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методы определения. В литературных данных встречаются иодометрические методики определения различных веществ использующие твердофазную спектроскопию и различные материалы в качестве экстрагентов.

В работах [81, 82] авторами предлагаются методики иодометрического спектрофотометрического определения каптоприла $\text{ПО} = 0.9 \text{ мкмоль/дм}^3$ и тиосульфата $\text{ПО} = 0.04 \text{ мг/дм}^3$. Методика определения каптоприла основывается на его окислении избытком иода с последующим извлечением его непрореагировавшего избытка пенополиуретаном и спектрофотометрическим детектированием аналитического сигнала на поверхности сорбента при длине волны $\lambda=360 \text{ нм}$. Методика определения тиосульфата в водных растворах основана на его окислении иодом до тетратионата с последующим извлечением непрореагировавшего иода полиуретаном и детектированием аналитического сигнала при длине волны $\lambda=370 \text{ нм}$. Данные методики превосходят по чувствительности определения метод иодометрического

титрования, а также являются простыми в выполнении, экологически безопасными и не требуют дорогостоящего оборудования.

Авторами работы [83] предложена методика твердофазно-спектрофотометрического определения общего иода в образцах с органической матрицей. Авторы обосновывают актуальность данной методики необходимостью контроля за содержанием иодирующих добавок в пищевых продуктах, дополнительно обогащенных иодом. В основе методики лежит окисление иодида, используемого в качестве пищевой иодирующей добавки, пероксимоносульфатом калия (оксон). В процессе окисления выделяется свободный иод который предложено сорбировать дисками из пенополиуретана, пропуская через них анализируемый раствор. Далее измеряли аналитический сигнал в виде светопоглощения при 360 нм. Предел обнаружения иода данной методикой составил 0.03 мкг в аликвотной части пробы ($< 8 \text{ см}^3$). Также в работе описана подготовка проб, которая заключается в обработке анализируемого объекта, водно-метанольным раствором гидроксида тетраметиламмония и термостатирование в течении трех часов.

Способ иодометрического определения пероксида водорода, комбинированным спектроскопическим методом, описан в работе [84]. В основе методики окислительно-восстановительная реакция пероксида водорода с иодидом калия в присутствии Mo(VI) в качестве катализатора. Выделившийся в ходе реакции иод сорбировали, пропуская анализируемый раствор через пенополиуретановый диск. В качестве аналитического сигнала использовали светопоглощение полученных образцов при 360 нм. Авторами приведены результаты апробации методики при определении пероксида водорода в природных водах. Предел обнаружения данной методики равен 0.02 мг/дм^3 при объеме пробы 10 см^3 .

Методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения нитрит-иона [85] основана на его окислительно-восстановительной реакции с иодидом в среде хлороводородной кислоты.

Образовавшийся в ходе реакции иод сорбировали пенополиуретановыми дисками. После сорбции пенополиуретановые диски приобретали желто-коричневую окраску, интенсивность которой пропорциональна концентрации выделившегося иода. Авторы приводят значение предела обнаружения нитрита данной методикой, он составляет всего 0.006 мг/дм^3 при объеме анализируемой пробы 10 см^3 . Данная методика апробирована авторами при анализе природной воды из различных водоемов.

Недостатком методик, описанных в [83 – 85] можно считать непрозрачность материала, используемого в качестве экстрагента для выделившегося в ходе реакции иода, что приводит к затруднению измерения оптических характеристик получаемых образцов и необходимости использования метода гетерохроматической экстраполяции.

Иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения мышьяка (III) описана в [86]. Авторами предлагается использовать твердофазную экстракцию иода, являющегося участником окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе методики. Избыток иода, внесенный в анализируемый раствор, взаимодействует с мышьяком (III), окисляя его до мышьяка (V), а непрореагировавший избыток иода экстрагируется полимерной мембраной, пропитанной поливинилпирролидоном, который служит для комплексообразования и концентрирования избытка иода с последующим измерением спектров диффузного отражения. Автор приводит значение предела обнаружения для данной методики, он составляет 10 мкг/дм^3 . Методика была апробирована при анализе водопроводных и природных вод.

В работе [87] авторы описывают способ определения иода и иодата. Анализируемый раствор пропускают через мембранный диск полистирол – дивинилбензола, пропитанный поливинилпирролидоном, иод из раствора концентрируется на диске в виде желтого комплекса иод-поливинилпирролидон. Исследование процесса экстракции иода и образование комплекса иод-поливинилпирролидон авторы описывают в [88].

Концентрацию иода в анализируемом растворе определяли, измеряя аналитический сигнал полученного диска, методом спектрометрии диффузного отражения, сравнивая результат с градуировочной зависимостью. Методика позволяет проводить определение иода в диапазоне концентраций 0.1 – 5.0 ppm. Процедура определения занимает всего около 60 секунд. Позже эти же авторы в работах [89 – 90] предложили использование вышеописанной системы для определения биоцидов, используемых NASA и Российским космическим агентством, методом твердофазной экстракции в диапазоне, обычно обнаруживаемом в пробах воды с космического челнока и Международной космической станции (МКС).

Заключение

Анализ литературных данных показал, что иодометрическое определение лежит в основе множества различных методов анализа, а иод и его формы являются участниками многих аналитических реакций. Иодометрия является доступным методом и зачастую позволяет проводить определение широкого круга ионов, среди которых как окислители, так и восстановители, а в сочетании со спектрофотометрией данный метод позволяет проводить определение аналита с более высокой чувствительностью и экспрессностью, а также получать более точные, воспроизводимые результаты в сравнении с титриметрическими методами.

Высокая растворимость иода в органических растворителях позволяет использовать экстракцию для концентрирования и определения иода спектрофотометрически с еще большей чувствительностью, однако использование дорогостоящих, токсичных органических растворителей зачастую неоправданно. Намного более перспективным методом, для концентрирования и извлечения иода, представляется использование набирающего популярность метода твердофазной экстракции. Принципы которого зачастую согласуются с принципами зеленой химии (Green analytical chemistry). Основным преимуществом данного метода является то, что

твердофазная экстракция – более быстрый и воспроизводимый метод по сравнению с жидкостной экстракцией, обеспечивающий большую чистоту экстрактов, а также позволяющий избежать использования токсичных органических растворителей, и дающий возможность количественной оценки содержания аналита непосредственно на твердой фазе, исключая стадию элюирования. Среди многообразия материалов, используемых в ТФЭ, на наш взгляд, следует выделить прозрачные полимерные материалы и их композиты, позволяющие быстро, легко и количественно экстрагировать иод из водной среды и проводить оптические измерения аналитического сигнала, детектируя экстрагированный иод непосредственно в твердой фазе с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования. Одним из материалов, отвечающих всем необходимым требованиям для экстракции иода и его последующего спектрофотометрического детектирования, является полиметакрилат. Его оптические свойства хорошо сочетаются с технологичными свойствами, что способствует получению из него оптически прозрачных тонких пластин с высоким пропусканием. Ранее были разработаны и представлены методики для определения различных веществ, с использованием полиметакрилатной матрицы в качестве твердого, оптически прозрачного носителя с достаточно высокой способностью к извлечению из растворов, как аналитических реагентов, так и определяемых веществ без потери прозрачности матрицы [91 – 95].

Глава 2. Аппаратура, объекты исследования и методики эксперимента

2.1 Используемые вещества и реагенты

Все реактивы, используемые в работе, имели марку «хч», «чда» и использовались без дополнительной очистки. Для приготовления стандартного раствора иода концентрацией 0.025 моль/дм³ использовали стандарт титр. Содержимое ампулы количественно переносили в мерную колбу объемом 1 дм³ и разбавляли дистиллированной водой до метки. Исходные растворы иодида калия и иодата калия с концентрацией 1 мг/см³ готовили в соответствии с ГОСТ 4212-76 [96], растворением навесок 0.1308 г и 0.1223 г сухих солей соответственно в мерных колбах объемом 100 см³. Рабочие растворы иодида калия различных концентраций получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой в день эксперимента. Так же в работе использовали раствор иодида калия концентрацией 10 % готовили растворением 5 г препарата в мерной колбе объемом 50 см³.

Рабочий раствор аскорбиновой кислоты концентрации 1 г/дм³ готовили в день эксперимента растворением точной навески препарата 0.05 г в дистиллированной воде, в колбе объемом 50 см³. Рабочий раствор пероксида водорода готовили в день эксперимента, разбавлением аликвоты 0.025 см³ концентрированного раствора 36.5% в 1000 раз. Массовую долю раствора пероксида водорода устанавливали в соответствии с ГОСТ 177-88 [97] методом перманганатометрического титрования. Исходный раствор нитрит-иона концентрации 1 г/дм³ готовили в соответствии с ГОСТ 4212-76 [96] растворением навески 0.1500 г нитрита натрия дистиллированной водой в колбе объемом 100 см³. Рабочие растворы нитрит-иона необходимой концентрации, готовили в день эксперимента последовательным разбавлением аликвоты стандартного раствора. Рабочий раствор мышьяка концентрацией 10 мг/дм³ готовили в день эксперимента разбавлением раствора ГСО 7976-2001 дистиллированной водой в 10 раз. Для этого 1 см³ раствора ГСО разбавляли в

мерной колбе объемом 10 см³. Исходный раствор селена (IV) концентрацией 0.1 г/дм³ готовили разбавлением раствора ГСО 7340-96 Se (IV) концентрацией 1 г/дм³, в 10 раз. Для этого 1 см³ раствора ГСО разбавляли дистиллированной водой в колбе объемом 10 см³. Рабочий раствор селена (IV) концентрацией 0.01 г/дм³ готовили в день эксперимента, разбавлением аликвоты исходного раствора в 10 раз. Для создания рН использовали растворы кислот.

Для изучения влияния посторонних ионов на протекание окислительно-восстановительных реакций, в работе были использованы растворы ГСО с концентрацией 1 мг/см³: NO³⁻, NO²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, и раствор ГСО Cu²⁺ с концентрацией 10 г/дм³, а также растворы солей (1.0 г/дм³), приготовленные в соответствии с ГОСТ 4212-76 [96]: F⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Γ, BO₃³⁻, COO⁻, NH₄⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, Br⁻, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, SO₃²⁻, SO₄²⁻.

Синтез полиметакрилатной матрицы. Полиметакрилатная матрица (ПММ) – прозрачный, полимерный материал на основе полиметилметакрилата. Способность ПММ экстрагировать реагенты и определяемое вещество обусловлена наличием функциональных групп. Образцы полиметакрилата получали в лабораторных условиях радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров по методике [98] в виде прозрачных пластин толщиной 0.60 ± 0.05 мм. Полученные образцы впоследствии разрезали на матрицы размером 6.0×8.0 мм.

2.2 Аппаратура

Для измерения спектров поглощения и оптической плотности полиметакрилатных матриц и исследуемых растворов в работе был использован двухлучевой сканирующий спектрофотометр «Shimadzu UV-1800». В качестве образца сравнения использовали исходную пластину ПММ. Для измерения оптических характеристик ПММ при помощи спектрофотометра была разработана и изготовлена с помощью 3D печати пластиковая ячейка – адаптер, позволяющая неподвижно закреплять образцы ПММ в стандартном кюветном отделении спектрофотометра на пути

светового пучка. Спектры поглощения ПММ с экстрагированным иодом измеряли в диапазоне 280 - 700 нм, а оптическую плотность при длине волны 365 нм, соответствующей максимуму поглощения иода в полиметакрилатной матрице.

Для перемешивания анализируемых растворов и ПММ с анализируемыми растворами использовали мультитротатор Multi BioSan. Для контроля и измерения рН исследуемых растворов использовали иономер И-160 со стеклянным и хлорид-серебряным электродами и термокомпенсатором. Навески реагентов, для приготовления растворов и отбора проб, брали при помощи аналитических весов «Shimadzu AUX 120. Для проведения пробоподготовки исследуемых объектов была задействована муфельная печь ПДП-Lab. Также в работе применяли механические дозаторы пипеточного типа с переменным объемом в диапазонах (10-100) мкл, (100-1000) мкл, (1000-10 000) мкл и различная лабораторная посуда.

2.3 Методики проведения экспериментов

2.3.1 Исследование экстракции иода полиметакрилатной матрицей

Исследование экстракции иода полиметакрилатной матрицей из водного раствора. Экстракцию иода полиметакрилатной матрицей из водного раствора изучали в статических условиях. Для этого готовили по 50 см³ растворов с различным содержанием I₂, делили их на 2 части по 25 см³, потом в одну параллель вносили полиметакрилатные матрицы, перемешивали в течении 30 минут, и вынимали матрицы из растворов. Спектры поглощения исходных растворов и растворов после контакта с полиметакрилатной матрицей измеряли в кварцевой кювете в диапазоне длин волн 180-700 нм. Равновесные концентрации I₂ и I₃⁻ в растворе с низким содержанием иода рассчитывали с использованием коэффициентов молярного поглощения 728 (I₂) и 25000 (I₃⁻ для λ= 350 нм) л·моль⁻¹·см⁻¹ соответственно [88]. Для построения изотерм сорбции иода полиметакрилатной матрицей использовали

суммарное содержание I_2 и I_3^- или титриметрически определенное, с использованием тиосульфата натрия согласно п 2.4.4.

Величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле (6):

$$a = (C_0 - C_s) \cdot V / m \quad (6)$$

где C_0 и C_s – исходная и равновесная концентрации иода в растворе, М; V – объем раствора, л; m – масса полиметакрилатной матрицы, г.

Эффективность экстракционного извлечения оценивали по коэффициентам распределения (D , мл/г) и степеням извлечения (R , %) иода, а также изучали их зависимость от рН растворов иода.

Основные количественные характеристики экстракции рассчитывали по уравнениям:

$$D = \left[\left(\frac{R}{100 - R} \right) \right] \cdot \left(\frac{V}{m_{\text{пластины}}} \right), \quad (7)$$

$$R = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100, \quad (8)$$

где C_0 и C – концентрации раствора иода до и после экстракции, мг/дм³;

m – масса ПММ, г

V – объем пластины, см³.

Исследование экстракции иода полиметакрилатной матрицей после окисления иодид-ионов до иода нитрит-ионом в кислой среде. В раствор, содержащий иодид-ион, прибавляли 0.5 – 2.0 см³ хлороводородной кислоты 1 моль/дм³ и нитрита натрия, затем разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до объема 25 см³. Вносили в полученный раствор полиметакрилатную матрицу и перемешивали в течении 5 – 60 мин, после матрицу вынимали из раствора, просушивали между листами фильтровальной бумаги, измеряли спектры поглощения или оптическую плотность ПММ с экстрагированным иодом.

Исследование твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей после окисления иодид-ионов бромной водой с последующим

восстановлением выделившегося иодат-иона до свободного иода в кислой среде и присутствии избытка иодида. В раствор, содержащий иодид-ион, приливали определенное количество хлороводородной кислоты и бромной воды, выдерживали в течении одной минуты и приливали аликвоту сульфосалициловой кислоты и исходного раствора иодида калия, затем полученную смесь разбавляли дистиллированной водой до 25 см³, экстрагировали выделившийся иод полиметакрилатной матрицей, затем измеряли ее оптические характеристики при помощи спектрофотометра.

Исследование взаимодействия иодат-иона с иодидом в кислой среде и экстракция выделившегося иода. Раствор, содержащий иодат-ионы, вносили в пластиковую градуированную пробирку с завинчивающейся пробкой, приливали определенное количество хлороводородной кислоты и исходного раствора иодида калия, разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до объема 25 см³, экстрагировали выделившийся иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, затем измеряли ее оптические характеристики при помощи спектрофотометра.

Исследование взаимодействия окислителей с иодидом калия в кислой среде и экстракция выделившегося иода. Аликвоту раствора, содержащего один из исследуемых окислителей (пероксид водорода, нитрит-ион или селен) вносили в пластиковую градуированную пробирку с завинчивающейся пробкой, приливали определенное количество иодида калия и хлороводородной кислоты, визуально оценивали завершения окислительно-восстановительной реакции около 30 секунд, затем разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до 25 см³ и экстрагировали выделившийся иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, просушивали матрицу после контакта с исследуемым раствором, затем измеряли ее оптические характеристики.

Исследование взаимодействия мышьяка (III) и (V) с различными формами иода и последующей экстракцией непрореагировавшего или

выделившегося иода. Было исследовано два варианта взаимодействия мышьяка с формами иода.

Вариант 1. Аликвоту раствора, содержащего As(III), вносили в пластиковую градуированную пробирку с завинчивающейся пробкой, приливали определенное количество рабочего раствора иода, ожидали завершения окислительно-восстановительной реакции около 3 минут, затем разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до 25 см³ и экстрагировали непрореагировавший иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, просушивали матрицу после контакта с исследуемым раствором, затем измеряли ее оптические характеристики.

Вариант 2. Аликвоту раствора, содержащего As(III), вносили в пластиковую градуированную пробирку с завинчивающейся пробкой, вносили определенный объем пероксида водорода, для перевода всех возможных форм мышьяка (III) в растворе в пятивалентную форму, затем приливали определенное количество иодида калия и буферный раствор с рН = 6.8 для поддержания нейтральной среды, ожидали завершения окислительно-восстановительной реакции около 1 минуты и разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до 25 см³. Экстрагировали выделившийся иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, просушивали матрицу после контакта с исследуемым раствором, затем измеряли ее оптические характеристики.

Исследование взаимодействия аскорбиновой кислоты, с различными формами иода и последующей экстракцией непрореагировавшего или выделившегося иода. Было исследовано два варианта взаимодействия аскорбиновой кислоты с формами иода, оба основаны на ее восстановительной способности.

Вариант 1. Раствор, содержащий аскорбиновую кислоту, помещали в пластиковую градуированную пробирку, к нему приливали определенные алиquotы раствора иода и хлороводородной кислоты. Ожидали завершения окислительно-восстановительной реакции около 1 минуты и разбавляли

полученную смесь дистиллированной водой до 25 см³. Экстрагировали непрореагировавший иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, затем просушивали матрицу после контакта с исследуемым раствором и измеряли ее оптические характеристики.

Вариант 2. Раствор, содержащий аскорбиновую кислоту, помещали в пластиковую градуированную пробирку, к нему приливали определенные аликвоты раствора иодата калия, иодида калия и хлороводородной кислоты, ожидали завершения окислительно-восстановительной реакции около 1 минуты и разбавляли полученную смесь дистиллированной водой до 25 см³. Экстрагировали выделившийся иод полиметакрилатной матрицей в течении определенного времени, измеряли оптические характеристики полученной ПММ.

2.3.2 Исследование мешающего влияния посторонних ионов на определение аналитов

Для оценки мешающего влияния посторонних ионов на иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение аналитов в процессе разработки методик определения различных форм иода, пероксида водорода, нитрит-иона, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты, было исследовано влияние широкого круга ионов на отклонение аналитического сигнала. Посторонний ион вносили в соотношении 1:100, 1:10 или 1:1 по отношению к определяемому аналиту, при его постоянной концентрации. Отклонение аналитического сигнала оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{(A_i - A)}{A} \cdot 100(\%) \quad (9)$$

где A – изменение оптической плотности полиметакрилатной матрицы в отсутствии постороннего иона и определенной концентрации аналита;

A_i – изменение оптической плотности полиметакрилатной матрицы в присутствии постороннего иона.

2.3.3 Подготовка объектов к анализу

Апробация, разработанных методик определения иода, иодид-иона, иодат-иона, пероксида водорода, нитрит-иона, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты, проводилась на реальных объектах, указанных в таблице 4, пробоподготовка объектов к анализу проводилась в соответствии с приведенными в таблице данными и нормативными документами.

Таблица 4 – Исследуемые объекты и способы их пробоподготовки в соответствии с указанными нормативными документами

Определяемый компонент	Анализируемый объект	Подготовка объекта	
Иод	Препарат «Люголь»	Разбавление в 10 раз	
Иодид-ион	Фармацевтический препарат «Иодомарин»	Растворение 7 таблеток дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 см ³	
Иодат-ион	Пищевая соль «Белоснежка», «Зимушка - краса», «Соль - экстра»	50 г соли растворяли дистиллированной водой в мерной колбе 500 см ³	
Пероксид водорода	R.O.C.S. (ополаскиватель для полости рта)	Разбавление в 30 раз	
	Sanosil (дезинфицирующий раствор)	Разбавление в 100 раз	
	CLEAN HOME (отбеливатель для одежды)	Разбавление в 190 раз	
	Aosept Plus (дезинфицирующий раствор для линз)	Разбавление в 100 раз	
Нитрит-ион	Почва	Пробоподготовка по Н. И. Хлебникову [99]	Измельчение и просушивание пробы, водная вытяжка, добавка хлорида алюминия и гидроксида калия. Фильтрование
	Сыр	ГОСТ Р 51460-99 [100]	Измельчение пробы, водная вытяжка, прибавление сернокислого цинка и калия железосинеродистого. Фильтрование
	Речная и озерная вода	-	Не требуется
Селен	Ветеринарные препараты:	ГОСТ 19413-89	Кислотная

	Е-селен, Селемаг, Седемин – Se+	[101]	минерализация с использованием HNO_3 и HClO_4 , нагрев не более 120°C , разбавление, фильтрование
Мышьяк	Почва (универсальный почвогрунт)	ГОСТ 27753.2-88 [102]	Измельчение и просушивание пробы, водная вытяжка, фильтрование
	Мумие очищенное	ГОСТ 26929-94 [103]	Сухая минерализация, озоление пробы с добавлением оксида магния и магния азотнокислого, температура не более 320°C . Растворение золы, фильтрование
Аскорбиновая кислоты	Лимон	ГОСТ 24556-89 [104]	Измельчение пробы, добавка хлороводородной кислоты, (фильтрование для титриметрической методики)
	Сок «Добрый» апельсиновый. Нектар «Геди» морковный	ГОСТ 7047-55 [105]	Фильтрование для титриметрической методики

2.3.4 Методы определения и расчет концентрации аналита

Твердофазно-спектрофотометрическое определение концентрации вещества в анализируемых объектах находили путем построения градуировочного графика с использованием стандартных растворов, а также путем построения графика по методу добавок.

Построение градуировочной зависимости с использованием стандартных растворов. В пластиковые градуированные пробирки объемом 50 см^3 вносили аликвоты различных объемов рабочего раствора аналита и реагенты, необходимые для осуществления окислительно-восстановительной реакции, полученные растворы разбавляли дистиллированной водой до 25 см^3 . Далее осуществляли экстракцию выделившегося или непрореагировавшего иода полиметакрилатной матрицей и измерение оптической плотности или спектра поглощения как описано в разделе 2.3.1.

Содержание вещества в анализируемом растворе, найденное по градуировочной зависимости с использованием стандартных растворов, определяли по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta A_{365} - a}{b} \quad (10)$$

где a , b – коэффициенты в уравнении градуировочной зависимости представленной в виде $\Delta A_{365} = a + b \cdot C$

ΔA_{365} – аналитический сигнал в виде абсолютного изменения оптической плотности $\Delta A_{365} = A - A_0$, где A и A_0 – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы после контакта с анализируемым раствором в присутствии и отсутствие определяемого компонента соответственно.

Одним из способов определения концентрации аналита является *графический вариант градуировочного графика, построенного по методу добавок* [106], в основе которого лежит сравнение аналитического сигнала в виде оптической плотности анализируемого раствора и этого же раствора с заранее внесенной известной добавкой. В данной работе для определения концентрации некоторых аналитов, в анализируемых объектах со сложным составом, для исключения мультипликативных систематических погрешностей, связанных с влиянием посторонних компонентов, присутствующих в анализируемом объекте, использовали графический вариант градуировочного графика, построенного по методу добавок.

Для этого в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 см^3 вносили аликвоту исследуемого раствора, аликвоты различных объемов рабочего раствора аналита и реагенты, необходимых для осуществления окислительно-восстановительной реакции, полученные растворы разбавляли дистиллированной водой до 25 см^3 . Далее осуществляли экстракцию выделившегося или непрореагировавшего иода полиметакрилатной матрицей и измерение оптической плотности или спектра поглощения как описано в п 2.3.1.

Полученную зависимость, построенную в координатах изменения оптической плотности от концентрации аналита, экстраполировали к значению на оси абсцисс, где оптическая плотность будет равна нулю. Концентрацию вещества в анализируемом растворе определяли по формуле:

$$C_x = \frac{b}{a} \quad (11)$$

где a , b – коэффициенты в уравнении градуировочной зависимости представленной в виде $\Delta A_{365} = a + b \cdot C_d$; C_d – концентрация добавки аналита в анализируемый раствор.

В таблице 5 представлены формулы для расчета результатов анализа методом иодометрической твердофазно-спектрофотометрии с использованием полиметакрилатной матрицы.

Таблица 5 - Расчет результатов анализа объектов методом иодометрической твердофазно-спектрофотометрии с использованием полиметакрилатной матрицы

Анализируемый объект	Определяемый компонент	Формула для расчета результатов анализа
Препарат «Люголь»	Иод	Количество иода в мг на 1 г препарата вычисляли по формуле: $m(I_2) = \frac{C_x \cdot V \cdot V_k}{V_{al} \cdot m} \text{ (мг/г)},$ где C_x - массовая концентрация иода в анализируемом растворе, мг/дм ³ ; V_{al} – объем пробы анализируемого раствора, взятый для анализа, см ³ ; V – объем, до которого разбавлена проба анализируемого раствора, см ³ ; m - навеска препарата, взятой на анализ, г; V_k – объем колбы, взятой для растворения навески препарата, дм ³ .
Фармацевтический препарат «Иодомарин»	Иодид-ион	Массовую концентрацию X иодида, в мг/таблетка, вычисляли по формуле $X = \frac{C_x \cdot V \cdot V_k}{V_{al} \cdot n} \text{ (мг/таблетка)},$ где C_x - массовая концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм ³ ; V_{al} – объем фильтрата, взятый для анализа, см ³ ; V – объем, до которого разбавлена проба фильтрата, взятая на анализ, см ³ ; n – количество таблеток, взятых на анализ; V_k – объем раствора после пробоподготовки объекта, см ³ .
Пищевая соль	Иодат-ион	Количество иода в мкг на 1 г исследуемой соли вычисляли по формуле: $m(IO_3^-) = \frac{C_x \cdot V \cdot V_k \cdot 1000}{V_{al} \cdot m} \text{ (мкг/г)},$ где C_x - массовая концентрация иодата в анализируемом растворе, мг/дм ³ ; V_{al} – объем пробы анализируемого раствора, взятый для анализа, см ³ ; V – объем, до которого разбавлена проба анализируемого раствора, см ³ ; m - навеска соли, взятой на анализ, г; V_k – объем колбы, взятой для растворения навески соли, дм ³ ; 1000 - пересчет на мкг содержание иодат-иона в соли.
Ополаскиватель для полости рта	Пероксид водорода	Массовую долю X перекиси водорода, в %, вычисляли по формуле

Продолжение таблицы 5

Дезинфицирующий раствор		$X = \frac{n \cdot C_x \cdot V}{V_{al}} (\%)$ <p>где C_x - концентрация пероксида водорода в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, %; V_{al} – объем пробы анализируемого раствора, взятый для анализа, см³; V – объем до которого разбавлена проба анализируемого раствора, см³; n – коэффициент, учитывающий разбавление исследуемого образца.</p>
Отбеливатель для одежды		
Дезинфицирующий раствор для линз		
Овощи	Нитрит-ионы	<p>Массовую концентрацию X определяемого вещества, в мг/кг, вычисляли по формуле</p> $X = \frac{C_x \cdot V \cdot V_k \cdot 1000}{V_{al} \cdot m} \text{ (мг/кг)},$ <p>где C_x - массовая концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V_{al} – объем фильтрата, взятый для анализа, см³; V – объем, до которого разбавлена проба фильтрата, взятая на анализ, см³; m - навеска объекта, взятой на анализ, г; V_k – объем раствора после пробоподготовки объекта, дм³ 1000 - пересчет на кг.</p>
Сыр		
Мумие очищенное	Мышьяк	
Почва	Нитрит-ион, мышьяк	
Минеральная, речная и озерная вода	Селен, нитрит-ионы	<p>Массовую концентрацию X определяемого вещества, в мг/дм³, вычисляли по формуле</p> $X = \frac{C_x \cdot V}{n \cdot V_{al}} \text{ (мг/дм}^3\text{)},$ <p>где C_x - массовая концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V_{al} – объем сока, взятый для анализа, см³; V – объем, до которого разбавлена проба, взятая на анализ, см³; n – коэффициент, учитывающий концентрирование исследуемого образца</p>

Продолжение таблицы 5

<p>Ветеринарные препараты</p>	<p>Селен</p>	<p>Массовую концентрацию X селена, в мг/дм³, вычисляли по формуле</p> $X = \frac{C_x \cdot V \cdot V_k \cdot 1000}{V_{al} \cdot V_{преп}} \text{ (мг/дм}^3\text{)},$ <p>где C_x - массовая концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V_{al} – объем фильтрата, взятый для анализа, см³; V – объем, до которого разбавлена проба фильтрата, взятая на анализ, см³; $V_{преп}$ – объем ветеринарного препарата, взятый на анализ, см³; V_k – объем раствора после пробоподготовки объекта, см³.</p>
<p>Лимон</p>	<p>Аскорбиновая кислота</p>	<p>Массовую концентрацию X аскорбиновой кислоты, в мг/100 г, вычисляли по формуле</p> $X = \frac{C \cdot V \cdot V_k \cdot 100}{m} \text{ (мг/100 г)},$ <p>где C – концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V_{al} – объем фильтрата, взятый для анализа, см³; V – объем, до которого разбавлена проба фильтрата, взятая на анализ, см³; m - навеска лимона, взятая на анализ, г; V_k – объем раствора после пробоподготовки объекта, дм³; 100 - пересчет на 100 г</p>
<p>Соки и нектары</p>	<p>Аскорбиновая кислота</p>	<p>Массовую концентрацию X аскорбиновой кислоты, в мг/100 см³, вычисляли по формуле</p> $X = \frac{C_x \cdot V}{V_{al} \cdot 10} \text{ (мг/100 см}^3\text{)},$ <p>где C_x - массовая концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³; V_{al} – объем сока, взятый для анализа, см³; V – объем, до которого разбавлена проба, взятая на анализ, см³; 10 – коэффициент пересчета на 100 см³</p>

2.3.5 Метод оценки показателей качества разработанных методик

Для характеристик правильности разработанных методик использовали метод «введено-найдено» и сравнение результатов, полученных с использованием разработанной методики и методики сравнения с установленными характеристиками погрешности.

Для оценки показателей качества разработанных методик определения аскорбиновой кислоты и пероксида водорода применили методики с известными значениями показателя точности (методики сравнения) в соответствии с РМГ 61 – 2010 [107]. Были рассчитаны следующие величины:

1. Разность между результатами анализа исследуемого компонента в пробе, полученной по исследуемой методике x_1 и методике сравнения x_1^c по формуле:

$$\Theta_1 = x_1 - x_1^c, \quad (12)$$

где X_1, X_1^c – результаты анализа проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения соответственно

$$1 = 1 \dots L,$$

2. Далее рассчитывали СКО, характеризующее разброс результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения по формуле:

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (\theta_i - \theta)^2}{L-1}}, \quad (13)$$

где $\theta = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \theta_i$.

3. Для проверки значимости расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения, использовали t –критерию. Для этого рассчитывали значение

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S^{c2}}{L} + \frac{\Delta_M^2}{(1,96)^2}}}, \quad (14)$$

где Δ_M^2 – установленная характеристика погрешности результатов анализа, полученных при соблюдении требований и правил методики сравнения, и сравнивали полученное значение t с $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = L-1$ для доверительной вероятности $P = 0.95$.

Если $t \leq t_{\text{табл}}$, то расхождения результатов анализа незначимы, выполняемых по обеим методикам ($\Theta = 0$). Если $t > t_{\text{табл}}$, то делают вывод о значимости расхождения результатов анализа.

При незначимости Θ показатель правильности методики анализа для принятой вероятности $P = 0.95$ рассчитывали по формуле (20):

$$\Delta_c = 1.96 \sqrt{\frac{S_c^2}{L} + \frac{\Delta_M^2}{(1.96)^2}} = 1.96 \cdot \sigma_c \quad (15)$$

Оценка показателя точности методики анализа

Показатель точности методики анализа, а именно верхнюю Δ_B и нижнюю Δ_H границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0.95$, рассчитывали по формуле:

$$\Delta_B = |\Delta_H| = 1.96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1.96 \cdot \sigma(\Delta) \quad (16)$$

при незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки.

Для оценки показателей качества, разработанной методики определения мышьяка, применили метод добавок (РМГ 61-2010). Для оценки показателя прецизионности (относительного стандартного отклонения результатов анализа), разработанной методики, рассчитывали среднее арифметическое значение результата пробы без добавки \bar{X} и выборочную дисперсию S^2 результатов анализа содержания компонента находили по формулам:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (17)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (18)$$

где n – число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа.

СКО (S) рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{S^2} \quad (19)$$

Показатель прецизионности методики анализа оценивали в виде относительного СКО – S_r

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \% \quad (20)$$

В соответствии с РМГ 61-2010 были рассчитаны метрологические характеристики для оценки правильности разработанной методики определения аналита иодометрическим твердофазно-спектрофотометрическим способом с применением метода добавок.

1. Рассчитывали среднее значение результатов анализа пробы без добавки и с добавкой по формулам:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L X_i}{L} \quad (21)$$

$$X' = \frac{\sum_{i=1}^L X'_i}{L} \quad (22)$$

2. Рассчитывали среднее экспериментально найденное значение величины добавки (28):

$$\bar{X}_d = \frac{\sum_{i=1}^L (x'_i - x_i)}{L} \quad (23)$$

3. По формулам (29) и (30) рассчитывали СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа пробы с добавкой и без соответственно:

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (x_i - \bar{x})^2}{L-1}} \quad (24)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (x'_i - \bar{x}')^2}{L-1}} \quad (25)$$

4. Значение смещения определяли по формуле:

$$\theta = x_d - C_d \quad (26)$$

где C_d – величина добавки.

5. Для проверки значимости расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике с применением метода добавок, использовали t – критерий, который был рассчитан по формуле:

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}}}, \quad (27)$$

где $\Delta_{\text{доб}}^2$ – погрешность величины добавки.

Если $t_{\text{эксп.}} \leq t_{\text{табл.}}$, то расхождения результатов анализа незначимы ($\Theta = 0$). Если $t > t_{\text{табл.}}$, то делаем вывод о значимости расхождения результатов анализа.

При незначимости Θ показатель правильности методики анализа с принятой вероятностью $P = 0.95$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{с, в} = |\Delta_{с, н}| = \Delta_{с} = 1.96 \sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}} = 1.96 \cdot \sigma_{с} \quad (28)$$

Если условие $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{теор.}}$ выполняется, это свидетельствует о незначительных расхождениях в полученных результатах анализа.

Показатель точности методики, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0.95$ и при незначимости расхождений результатов Θ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{в} = 1.96 \cdot \sqrt{\sigma_{R}^2 + \sigma_{с}^2} = 1.96 \cdot \sigma(\Delta) \quad (29)$$

На основании рассчитанных метрологических характеристик таких как: относительное стандартное отклонение результатов анализа, показатель повторяемости и точности, значения t-критерия (Стьюдента) делали вывод о том, что процедура анализа, разработанной методики, считается удовлетворительной.

2.3.6 Методики с известными значениями показателя точности (методики сравнения)

Определение концентрации раствора иода

Для стандартизации рабочего раствора иода, а также для определения концентрации иода в анализируемом растворе использовали титриметрическую методику ГОСТ 4159-79, основанную на титровании раствора, содержащего иод, тиосульфатом натрия конец титрования

фиксируют по изменению окраски индикатора в качестве которого использовали раствор крахмала.

Определение концентрации иодат-иона методом титриметрии

В качестве методики сравнения результатов определения иодат-иона, разработанной методикой, была выбрана методика ГОСТ Р 51575-2000 [108], основанная на титровании тиосульфатом натрия иода, выделившегося в ходе окислительно-восстановительной реакции иодат-иона с иодидом в кислой среде. Для этого в коническую колбу вносили аликвоту анализируемого раствора, приливали 1 см³ раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм³, 5 см³ раствора иодида калия концентрацией 10%, полученную смесь перемешивали, герметично закрывали пробкой и помещали в темное место на 10 минут. По истечении указанного времени стенки колбы и пробку омывали водой и титровали полученный раствор тиосульфатом натрия концентрацией 0.005 моль/дм³ до соломенно-желтой окраски, добавляли раствор крахмала и титровали до исчезновения окраски индикатора. Концентрацию иодата калия в анализируемом растворе рассчитывали по формуле:

$$m(\text{IO}_3^-) = \frac{0.001 \cdot V \cdot 0.5 \cdot M \left(\frac{1}{6} \cdot (\text{IO}_3^-) \right) \cdot 10^6}{100 \cdot 50} \cdot \text{мкг/г}, \quad (30)$$

Или массовую долю иода по формуле:

$$m(\text{I}_2, \%) = \frac{(V - V_1) \cdot 0.0001058 \cdot K_{\text{п}} \cdot 100}{m}, \quad (31)$$

где V – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации эквивалента 0.005 моль/дм³, израсходованный на титрование рабочей пробы, см³; V_1 – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации эквивалента 0.005 моль/дм³, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³; 0.0001058 – количество иода, образовавшегося из иодата калия, соответствующее 1 см³ раствора серноватистокислого натрия; 100 – коэффициент пересчета, %; m – масса навески испытуемого образца, равная

10.000 г; K_p – коэффициент поправки раствора серноватисто-кислого натрия концентрации эквивалента моль/дм³.

Определение концентрации пероксида водорода методом титриметрии. Для количественного определения пероксида водорода использовали стандарт ГОСТ Р 56991-2016 [109], основанный на реакции иодида калия с пероксидом водорода в кислой среде (32) с последующим титрованием выделившегося иода тиосульфатом натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора (33). Для этого в коническую колбу, содержащую аликвоту анализируемого раствора, добавляли необходимое количество 10%-го раствора иодида калия и серной кислоты такой же концентрации, после добавления каждого компонента раствор перемешивали. Полученный раствор помещали в темное место на 5 минут, затем выделившийся иод оттитровывали раствором тиосульфата натрия концентрацией 0.1 моль/дм³ до соломенно-желтой окраски раствора, прибавляли 1 см³ раствора крахмала и продолжали титрование до исчезновения окраски индикатора.



Концентрацию пероксида водорода (%) вычисляют по формуле (34):

$$X = \frac{V \cdot 0.0017 \cdot 100}{m} \quad (34)$$

где V – объем раствора серноватисто-кислого натрия, израсходованный на титрование, см³; 0.0017 – масса пероксида водорода, соответствующая 1 см³ раствора сернокислого натрия; m – масса средства, взятая для анализа, г.

Допускаемые суммарные погрешности результата анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Допускаемые суммарные погрешности результата анализа при доверительной вероятности $P=0.95$

Массовая доля пероксида водорода, %	Допускаемая суммарная погрешность результата анализа, % абс.	Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений, % абс.
От 0.1 до 25.0 включ.	± 0.4	0.5

Определение нитрит-иона спектрофотометрическим методом с использованием реакции Грисса [110]. Метод основан на способности нитрит-ионов образовывать интенсивно окрашенные диазосоединения в процессе реакции с первичными ароматическими аминами. Для проверки правильности результатов, полученных разработанной методикой определения нитрит-ионов, было параллельно проведено определение нитрит-ионов, в исследуемых объектах с применением реактива Грисса. Для этого в мерные колбы объемом 25 см^3 вносили аликвоты исследуемого раствора, содержащего нитрит-ион, затем приливали 2.5 см^3 раствора реактива Грисса, состоящего из сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина, вносили 0.35 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты, разбавляли полученную смесь до объема 25 см^3 , перемешивали и выдерживали растворы в течение 15 минут. Затем при помощи спектрофотометра измеряли оптическую плотность растворов при длине волны $\lambda_{\text{max}}=530 \text{ нм}$. Концентрацию нитрит-иона в анализируемом растворе определяли, используя градуировочный график, построенный на основании оптических плотностей растворов эталонов, приготовленных в аналогичных условиях.

Определение аскорбиновой кислоты методом титриметрии

В качестве методики сравнения для определения аскорбиновой кислоты, в анализируемых объектах, была выбрана титриметрическая методика ГОСТ 7047-55 [104], основанная на титровании аскорбиновой кислоты 2,6-дихлофенолиндофенолятом натрия. Аликвоту отфильтрованного анализируемого раствора объемом 2 см^3 , вносили в коническую колбу и разбавляли дистиллированной водой до общего объема 15 см^3 , затем раствор

титровали 0.001 н раствором 2.6-дихлорфенолиндофенолята натрия. Концентрацию аскорбиновой кислоты вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot m} \quad (35)$$

где V_1 - объем раствора 2.6-дихлорфенолиндофенола, пошедшего на титрование; T – титр раствора 2.6-дихлорфенолиндофенолята натрия, г/см³; V_2 – объем раствора 2.6-дихлорфенолиндофенолята натрия, израсходованный на контрольное испытание, см³; V_3 – объем экстракта, полученный при экстрагировании витамина С из навески продукта, см³; V_4 – объем экстракта, используемый для титрования, см³; m – масса навески продукта, г.

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 3% от среднего арифметического значения при доверительной вероятности $P=0.95$.

Глава 3 Твердофазная экстракция иода

3.1 Оптические характеристики иода в полиметакрилатной матрице

В работе использовали раствор иода, приготовленный с использованием стандарт-титра, который содержит 10-20% KI и кислоту (HCl), и как следствие, I_2 , I^- и I_3^- присутствуют в растворе. Триiodид-ион в водном растворе иода в присутствии иодид-ионов образуется в результате реакции:



В таблице 7 приведены спектрофотометрические характеристики форм иода – I_2 , I^- и I_3^- , взятые из публикации [111].

Таблица 7 – Спектрофотометрические характеристики форм иода I_2 , I^- и I_3^-

Форма иода	λ_{max} , нм	ϵ , $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
I_2	460	728
I^-	226	12600
I_3^-	290. 350	38970. 25750

На рисунке 1 представлен спектр поглощения раствора иода концентрации $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/ dm^3 (после разбавления в 5 раз) до и после контакта с полиметакрилатной матрицей. На спектре наблюдается четыре максимума поглощения, которые указывают на наличие трех различных видов иода [88]. Наибольшее поглощение наблюдается при длине волны 226 нм, соответствующее поглощению иодидов (I^-), два промежуточных максимума поглощения (290 и 350 нм), соответствующие триiodиду I_3^- , и самое слабое поглощение (460 нм) показывает наличие I_2 . Как видно, максимумы поглощения, соответствующие I_3^- и I_2 , уменьшаются в спектрах поглощения раствора иода после контакта с полиметакрилатной матрицей, что может свидетельствовать об извлечении из раствора как I_2 , так и I_3^- . Однако, при этом поглощение иодидов в растворе после контакта возрастает по сравнению с раствором до контакта, что, вероятно, указывает на извлечение молекулярного иода (I_2) полиметакрилатной матрицей за счет его гидрофобности. При извлечении молекулярного иода, полиметакрилатной матрицей, равновесие (36) сдвигается влево, что сопровождается увеличением содержания иодидов в

растворе и их поглощением на спектре. Уменьшение поглощения триодид-ионов может быть связано как с их извлечением полиметакрилатной матрицей, так и смещением равновесия (36) влево.

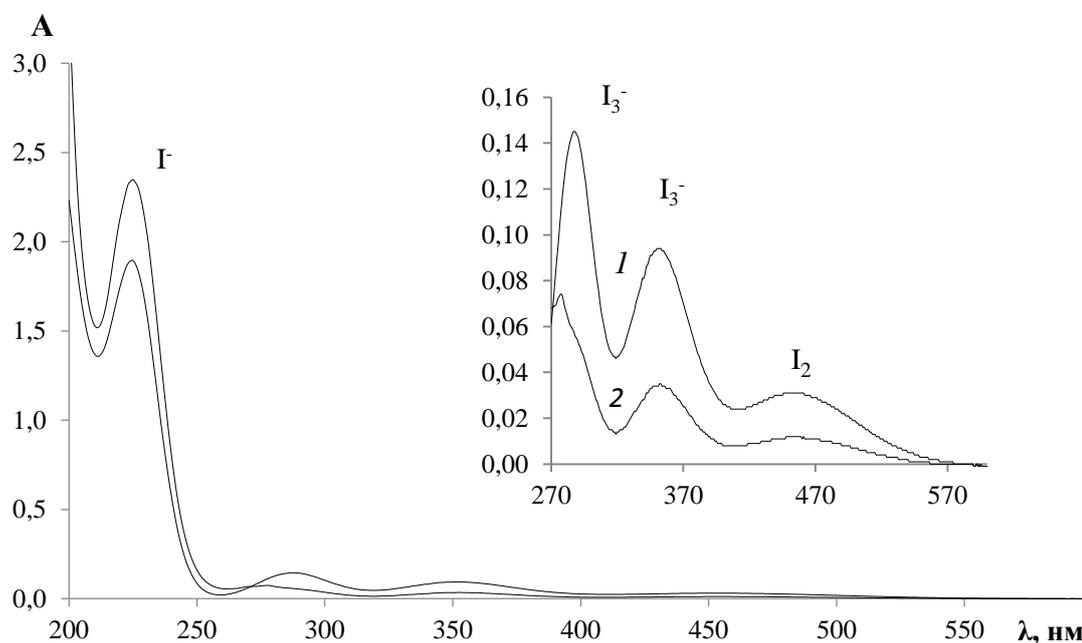


Рисунок 1 – Спектры поглощения раствора иода: 1 – до контакта, 2 - после контакта с полиметакрилатной матрицей

На рисунке 2 показаны спектры поглощения иода в полиметакрилатной матрице. Спектр поглощения полиметакрилатной матрицы после контакта с раствором иода имеет два максимума поглощения при длине волны 295 и 365 нм, соответствующие триодид-иону. Взаимодействие иода с полиметакрилатной матрицей сдвигает максимумы его полос поглощения с 290 и 350 нм до 295 и 365 нм, что позволяет предполагать образование молекулярного комплекса иода с полиметакрилатной матрицей с участием карбонильных кислородов сложноэфирных групп за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары кислорода с иодом, являющимся акцептором. Отсутствие полосы поглощения иода в полиметакрилатной матрице указывает, по-видимому, что взаимодействие иода с полиметакрилатной матрицей связано с превращением первоначально сформированного внешнего комплекса $\text{PMM} \cdots \text{I}_2$ во внутренний

комплекс $[PMM - I]^+I^-$ с последующей быстрой реакцией полученного внутреннего комплекса с иодом с образованием трийодид-ион [112], как показано ниже (37 – 38):

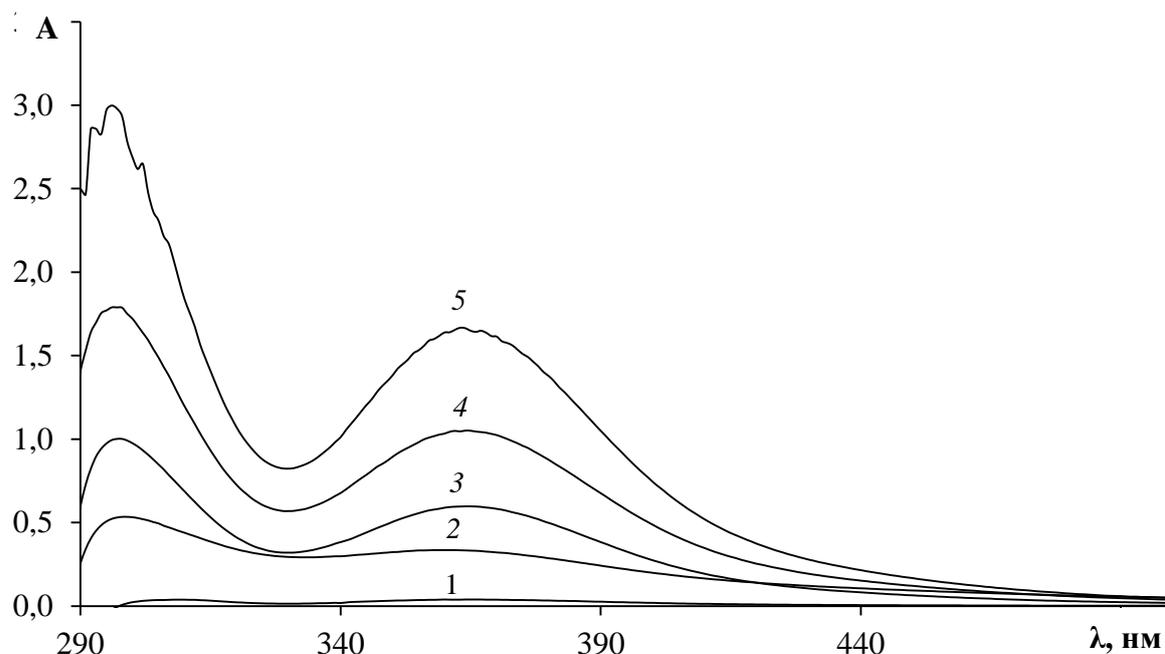
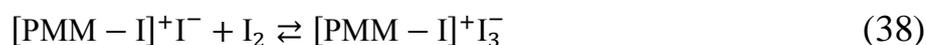
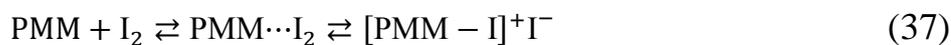


Рисунок 2 – Спектры поглощения иода в полиметакрилатной матрице после извлечения из растворов концентрации: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мг/дм³

Фактическое поглощение иода в полиметакрилатной матрице (A_I) после ее контакта с раствором иода определяется [24, 54] как

$$A_I = \varepsilon_I \cdot l_S \cdot a_I, \quad (39)$$

где ε_I – кажущийся молярный коэффициент поглощения иода в полиметакрилатной матрице, кг/(моль·см³); l_S – толщина поглощающего слоя (толщина полиметакрилатной матрицы), см; a_I – концентрация иода в полиметакрилатной матрице, моль/кг.

Концентрация иода в полиметакрилатной матрице выражается формулой (40)

$$a_I = \frac{C_0 \cdot V \cdot 1000}{(m + V/D)} \quad (40)$$

где C_0 – начальная концентрация иода в растворе, моль/дм³; V – объем раствора иода дм³, m – масса полиметакрилатной матрицы, г; D – коэффициент распределения иода, дм³/кг.

Коэффициент распределения и степень извлечения иода полиметакрилатной матрицей представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Количественные характеристики извлечения иода полиметакрилатной матрицей ($m = 0.05$ г, $V = 25$ см³)

C_{I_2} , моль/дм ³	pH	R, %	D, см ³ /г
$8 \cdot 10^{-5}$	2	78	1884
	5.5	74	1487

Как видно из данных, приведенных в таблице, иод хорошо извлекается полиметакрилатной матрицей из раствора и имеет достаточно высокий коэффициент распределения. Поэтому поглощение иода в полиметакрилатной матрице (A_I), исходя из предположения что $V \ll D$ и D , имеет высокое значение можно выразить формулой

$$A_I = \frac{\varepsilon_I \cdot l_s \cdot C_0 \cdot V \cdot 1000}{m} \quad (41)$$

Зависимость между поглощением иода в полиметакрилатной матрице на длине волны 365 нм (A_I) и концентрацией иода в растворе (C_0) показана на рисунке 3. Как видно, на вид зависимости оказывает влияние pH раствора иода. Зависимость между A_I и C_0 линейна в кислой среде и имеет вогнутый вид при pH 5.5. Это обусловлено тем, что при pH 5-7 молекулярный иод подвергается гидролитическому диспропорционированию с образованием НОИ [113]:



Иодид реагирует с непрогидролизованным I_2 с образованием трииодида, что приводит к уменьшению исходной концентрации молекулярного иода, при этом, чем меньше концентрация иода в растворе, тем больше уменьшение, что является причиной отсутствия линейной зависимости между A_I и C_0 при pH 5.5. Таким образом, твердофазную экстракцию иода, из анализируемого объекта, полиметакрилатной матрицей лучше проводить из кислых сред,

чтобы обеспечить линейность градуировочной зависимости при разработке иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик.

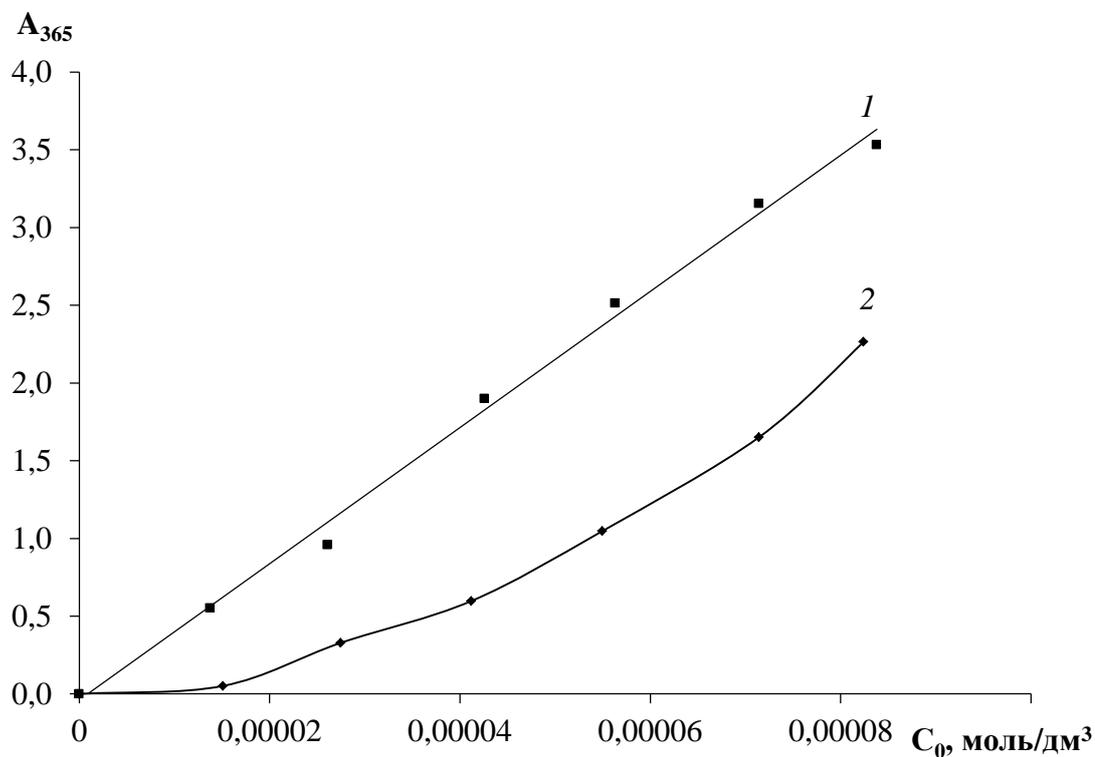


Рисунок 3 – Зависимость поглощения иода в полиметакрилатной матрице от концентрации иода в растворе: 1 – pH 1.2; 2 – pH 5.5

3.2. Изотермы сорбции иода полиметакрилатной матрицей

Для получения информации, о взаимодействии иода с полиметакрилатной матрицей, получены изотермы сорбции иода. По виду изотерм сорбции можно судить о характере взаимодействия иода с полиметакрилатной матрицей, их математическая обработка позволяет получить количественные характеристики сорбционного процесса.

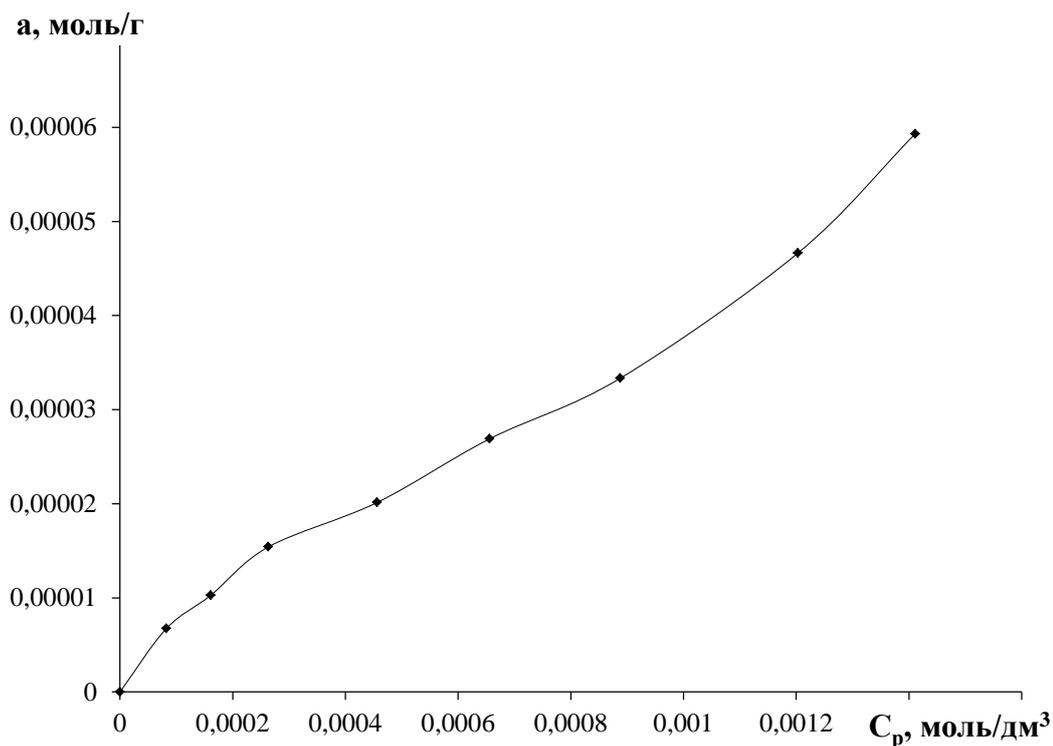


Рисунок 4 – Изотерма сорбции иода полиметакрилатной матрицей

Вид изотермы сорбции иода полиметакрилатной матрицей приведен на рисунке 4. Полученная изотерма сорбции иода может быть отнесена к изотерме L – типа по классификации Гильса [114]. По форме такого рода изотерм можно предположить, что они могут быть описаны уравнением Ленгмюра, Фрейндлиха или Дубинина-Радушкевича [115, 116]. Соответствующие линейные уравнения имеют вид:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \left(\frac{1}{a_m K} \right) \cdot \frac{1}{C_s} \quad (43)$$

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_s \quad (44)$$

$$\ln a = \ln a_\infty - \beta \varepsilon^2 \quad (45)$$

где a_m – предельная сорбция или сорбционная емкость сорбента моль/г; a – количество сорбированного вещества, моль/г; K – константа сорбционного равновесия; C_s – равновесная концентрация иода в растворе, моль/л; K_F , n ($1/n$) – коэффициенты, зависящие от природы сорбента и сорбата, характеризующие сорбционную способность и интенсивность соответственно; β – коэффициент

активности константы, относящейся к свободной сорбционной энергии переноса растворенного вещества из объема раствора к твердому сорбенту (моль²кДж²), ε – потенциал Поляни, рассчитанный по уравнению:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_s} \right) \quad (46)$$

где C_s – равновесная концентрация, растворенного вещества в растворе (моль/дм³); R – универсальная газовая постоянная (0.00831 кДж/(моль·К)); T – абсолютная температура (К).

Экспериментальные данные и параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции иода полиметакрилатной матрицей представлены в таблице 9 и 10, изотермы сорбции показаны на рисунке 5. Линеаризованные формы изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича оказались линейными во всем диапазоне концентраций. Однако анализ результатов свидетельствует, что модель Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича обеспечивает более эффективную корреляцию, чем модель Ленгмюра.

Таблица 9 – Экспериментальные данные сорбции иода полиметакрилатной матрицей и результаты их обработки

C, моль/ дм ³	C _s , моль/дм ³	a, моль/г	Уравнение					
			Ленгмюра		Фрейндлиха		Дубинина-Радушкевича	
			1/ C _s	1/a	lg C _s	lg a	ε ²	Ln a
0.00023	0.00008	0.000007	12143	148471	-4.08	-5.17	524	-11.91
0.00039	0.00016	0.000010	6207	97358	-3.79	-4.99	452	-11.49
0.00058	0.00026	0.000015	3796	64875	-3.58	-4.81	403	-11.08
0.00095	0.00046	0.000020	2192	49669	-3.34	-4.70	351	-10.81
0.00126	0.00066	0.000027	1524	37175	-3.18	-4.57	319	-10.52
0.00163	0.00089	0.000033	1127	30002	-3.05	-4.48	293	-10.31
0.00211	0.00120	0.000047	831	21440	-2.92	-4.33	268	-9.97
0.00264	0.001411	0.000059	709	16862	-2.85	-4.23	255	-9.73

Таблица 10 – Параметры изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции иода полиметакрилатной матрицей

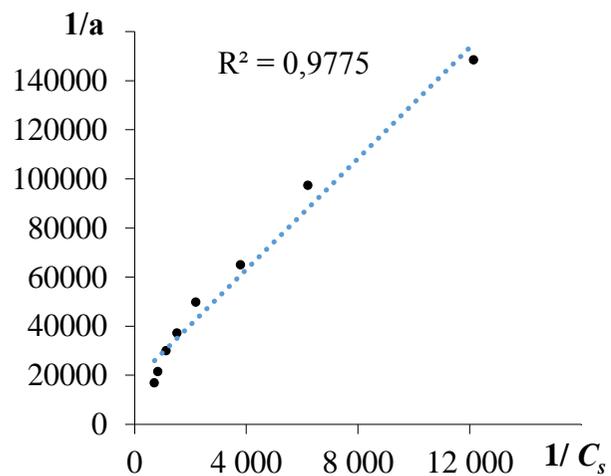
Изотерма	Параметры	Значение
Ленгмюра	R^2	0.9775
	a_{∞} , моль/г	$5.5 \cdot 10^{-5}$
	K , дм ³ /моль	1595
Фрейндлиха	R^2	0.9866
	1/n	0.7338
	K_F	0.0063
Дубинина-Радушкевича	R^2	0.9949
	a_{∞} , моль/г	0.00024
	β , моль ² ·кДж ²	-0.0069
	E , кДж/моль	8.5

Уравнение Фрейндлиха описывает сорбцию на неоднородных поверхностях. Изотерма Дубинина-Радушкевича является более общей, чем изотерма Ленгмюра, т.к. она не предполагает гомогенности поверхности и соответствует объемному заполнению микропор. Также следует отметить, что изотерма Дубинина-Радушкевича используется для определения природы (физическая или химическая) процесса сорбции. О характере сорбции можно судить по значению свободной энергии сорбции E , которую можно оценить по формуле:

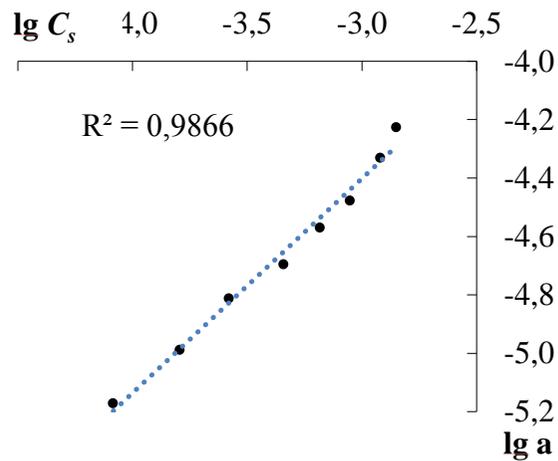
$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (47)$$

Согласно литературным данным [117], если значение свободной энергии лежит между 8 и 16 кДж/моль, то сорбция имеет химический характер. Рассчитанное значение свободной энергии сорбции E равно 8.5 кДж/моль, что свидетельствует о химической природе взаимодействия иода полиметакрилатной матрицей. Это подтверждает вывод в разделе 3.1. о том, что иод сорбируется полиметакрилатной матрицей за счет образования молекулярного комплекса.

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \left(\frac{1}{a_m K} \right) \cdot \frac{1}{C_s}$$



$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_s$$



$$\ln a = \ln a_\infty - \beta \varepsilon^2$$

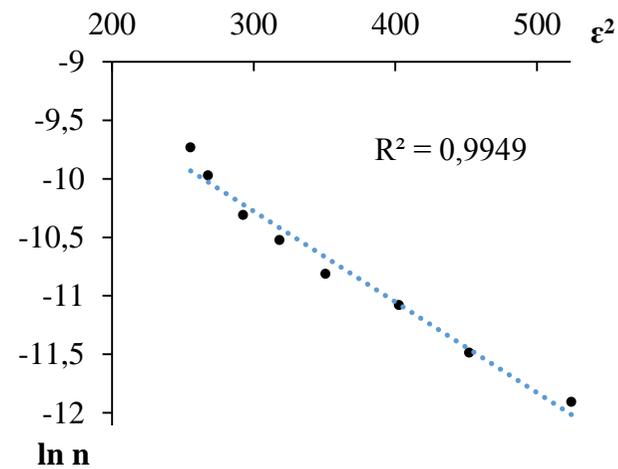


Рисунок 5 – Изотермы сорбции в координатах Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха

Глава 4 Аналитическое применение твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей

4.1 Твердофазно-спектрофотометрическое определение различных форм иода

4.1.1 Подбор условий для твердофазно-спектрофотометрического определения форм иода

Предложенный способ определения иода основан на прямой экстракции иода содержащегося в анализируемом растворе полиметакрилатной матрицей, как описано разделе 2.3.1. Влияние времени контакта ПММ с раствором иода в присутствии 0.1 моль/дм³ HCl на зависимость поглощения иода в матрице (A_{365}) от его концентрации в растворе представлено на рисунке 6. В таблице 11 приведены уравнения градуировочных зависимостей для определения иода, диапазон определяемых содержаний (ДОС) и предел обнаружения (ПО) при времени контакта фаз 2.5, 5 и 10 минут. ПО рассчитывали по формуле [118]:

$$\text{ПО} = \frac{A_{\min}}{b}, \quad (48)$$

где A_{\min} – минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором и равной 0.006; b – коэффициент чувствительности в уравнении градуировочной зависимости.

Время контакта фаз влияет на чувствительность определения иода и диапазон определяемых содержаний. Из результатов исследования видно, что с увеличением времени контакта до 10 минут, ПО снижается до 0.04 мг/дм³ и возрастает коэффициент чувствительности практически в два раза по сравнению с коэффициентом, полученным при времени контакта 2.5 минуты, однако при этом уменьшается диапазон линейности градуировочной зависимости. При снижении времени контакта до 2.5 минут наблюдается снижение коэффициента чувствительности без существенного увеличения диапазона линейности. На наш взгляд, использование время контакта в 5 минут наиболее оптимально, так как градуировочная зависимость имеет

достаточно высокий коэффициент чувствительности и широкий диапазон линейности. В качестве концентрации хлороводородной кислоты необходимой для построения градуировочной зависимости и твердофазно-спектрофотометрического определения иода была выбрана концентрация $\text{HCl } 0.1 \text{ моль/дм}^3$ при времени контакта ПММ с анализируемым раствором 5 минут, для экспрессности проведения анализа.

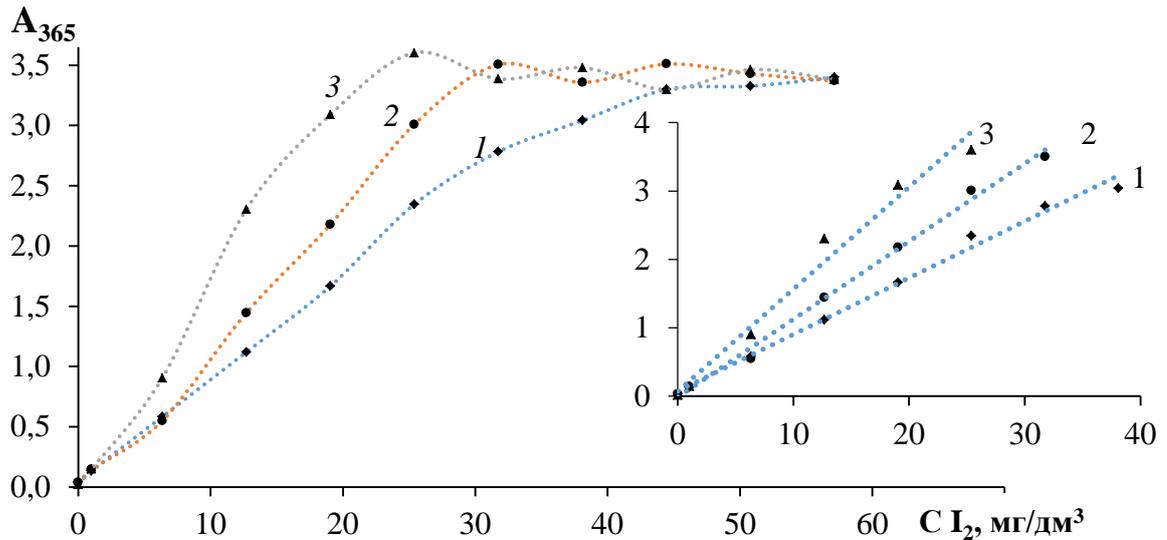


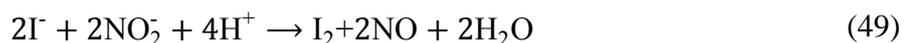
Рисунок 6 - Зависимость аналитического сигнала от времени контактирования:

Таблица 11 – Аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения иода с использованием полиметакрилатной матрицы

Время контактирования, мин	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/ дм ³
2.5	$\Delta A = 0.085 \cdot C_{I_2}$	0.975	1-35	0.07
5	$\Delta A = 0.113 \cdot C_{I_2}$	0.991	1-30	0.05
10	$\Delta A = 0.153 \cdot C_{I_2}$	0.983	1-25	0.04

Было предложено два варианта иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения иодид-иона.

Первый вариант основан на окислительно-восстановительной реакции взаимодействия иодид иона с избытком нитрита в среде хлороводородной кислоты. Образовавшийся в ходе реакции свободный иод экстрагировали полиметакрилатной матрицей как описано в разделе 2.3.1:



Экстракция иода сопровождается изменением окраски ПММ от желто-коричневой до бледно-желтой, пропорционально изменению концентрации иодид-иона в анализируемом растворе.

Оптимальные концентрации реагентов, участвующих в реакции, таких как нитрит-ионов и соляной кислоты, с помощью которой создавали кислую среду, а также времени контакта полиметакрилатной матрицы с анализируемым раствором, были подобраны с использованием метода полного факторного планирования эксперимента таблица 12.

Подбор условий осуществляли с использованием метода полного факторного планирования эксперимента таблица 13.

Таблица 12 – Области и интервалы варьирования факторов

Наименование	Кодовое обозначение факторов	Значения факторов в натуральном виде		
		X ₁ , см ³	X ₂ , см ³	X ₃ , мин
Объем HCl (1 М)	X ₁	-	-	-
Объем NO ₂ ⁻ (1 мг/см ³)	X ₂	-	-	-
Время контакта	X ₃	-	-	-
Основной уровень	0	5.5	5.5	20
Интервал варьирования	Δj	4.5	4.5	10
Верхний уровень	+I	10	10	30
Нижний уровень	-I	1	1	10

Таблица 13 – Матрица планирования ПФЭ типа 2^3 и результаты опытов

№	Кодированное значение факторов			Значение факторов в натуральном масштабе			Функции отклика A_{370}	
	X_1	X_2	X_3	$X_1, \text{см}^3$	$X_2, \text{см}^3$	$X_3, \text{мин}$	A_1	A_2
1	+I	+I	+I	10	10	30	0.165	0.1642
2	-I	+I	+I	1	10	30	0.2468	0.2383
3	+I	-I	+I	10	1	30	0.1669	0.1611
4	-I	-I	+I	1	1	30	0.5810	0.4350
5	+I	+I	-I	10	10	10	0.0443	0.0488
6	-I	+I	-I	1	10	10	0.1450	0.1380
7	+I	-I	-I	10	1	10	0.1007	0.0988
8	-I	-I	-I	1	1	10	0.1665	0.1624

Полученное уравнение регрессии в натуральном масштабе (таблица 14) позволило сделать вывод, что оптимальными условиями для твердофазной экстракции иода, полученного в результате взаимодействия иодидов с нитрит-ионами по реакции (49), являются: $C(\text{HCl}) = 0.02 \text{ M}$, $C(\text{NO}_2^-) = 20 \text{ мг/дм}^3$ и время контакта полиметакрилатной матрицы с раствором 30 минут.

Таблица 14 – Результаты расчетов коэффициентов регрессии и проверка адекватности модели

Коэффициентов регрессии ($Sb_i=0.042367$)			Уравнение регрессии	Проверка адекватности и	Уравнение регрессии в натуральном виде
b_{ij}	значения	значимость			
b_0	0.191	значим	$y=0.191-0.073 \cdot X_1-0.043 \cdot X_2+0.078 \cdot X_3$	$F_{\text{практ}}=11.52$ $F_{\text{теор}}=19.25$ $(F_{\text{теор}} > F_{\text{практ}})$ Модель адекватна	$y=1.075-0.146 \cdot X_1-0.086 \cdot X_2+0.008 \cdot X_3$ $(A_{370}=1.075-0.146 \cdot V_{\text{HCl}(1\text{M})}-0.086 \cdot V_{\text{NO}_2^-}(\text{мг/см}^3)+0.0078 \cdot t_{\text{конт}})$
b_1	-0.073	значим			
b_2	-0.043	значим			
b_3	0.078	значим			
b_{12}	-0.024	не значим			
b_{13}	-0.033	не значим			
b_{23}	0.030	не значим			
b_{123}	0.037	не значим			

На рисунке 7 представлена зависимость аналитического сигнала от исходной концентрации иодид-иона в анализируемом растворе и

сканированные образцы ПММ, полученные с использованием первого варианта иодометрического определения.

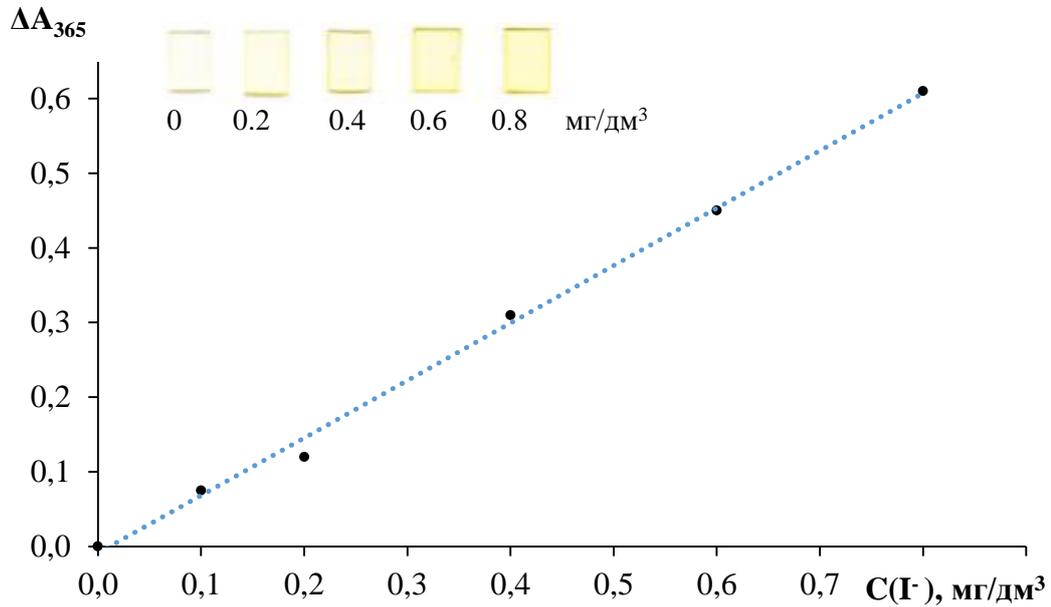
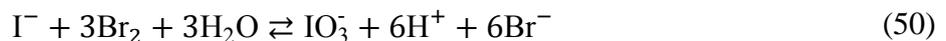
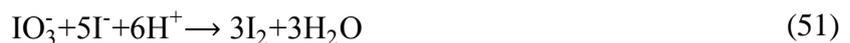


Рисунок 7 – Зависимость оптической плотности от исходной концентрации иодид-иона и сканированные образцы ПММ после экстракции выделившегося иода (вариант 1)

Во втором варианте для повышения чувствительности определения иодида было предложено проводить окисление иодид-ионом до иодатов, добавлением бромной воды. В ходе реакции образуются иодат-ионы, для удаления избытка брома добавляли раствор сульфосалициловой кислоты, которая связывает бром, образуя бромсульфосалициловую кислоту.



В полученный раствор вносили избыток иодида калия и хлороводородной кислоты для осуществления реакции взаимодействия иодат-иона с иодидом калия и выделения свободного иода по реакции



Было установлено, что наибольшая чувствительность определения иодида достигается с использованием второго варианта иодометрического определения при добавлении 1 см³ бромной воды, 1 см³ сульфосалициловой кислоты 1 %, концентрации хлороводородной кислоты $C(HCl) = 0.002$ моль/дм³ добавке иодида калия $C(KI) = 0.02\%$ при времени контакта фаз

$t_{\text{контакт.}} = 30$ минут. На рисунке 8 приведены зависимость аналитического сигнала от исходной концентрации иодид-иона в анализируемом растворе при его окислении бромной водой до иодата с последующим выделением свободного иода по реакции с избытком иодида в кислой среде и сканированные образцы ПММ после экстракции иода.

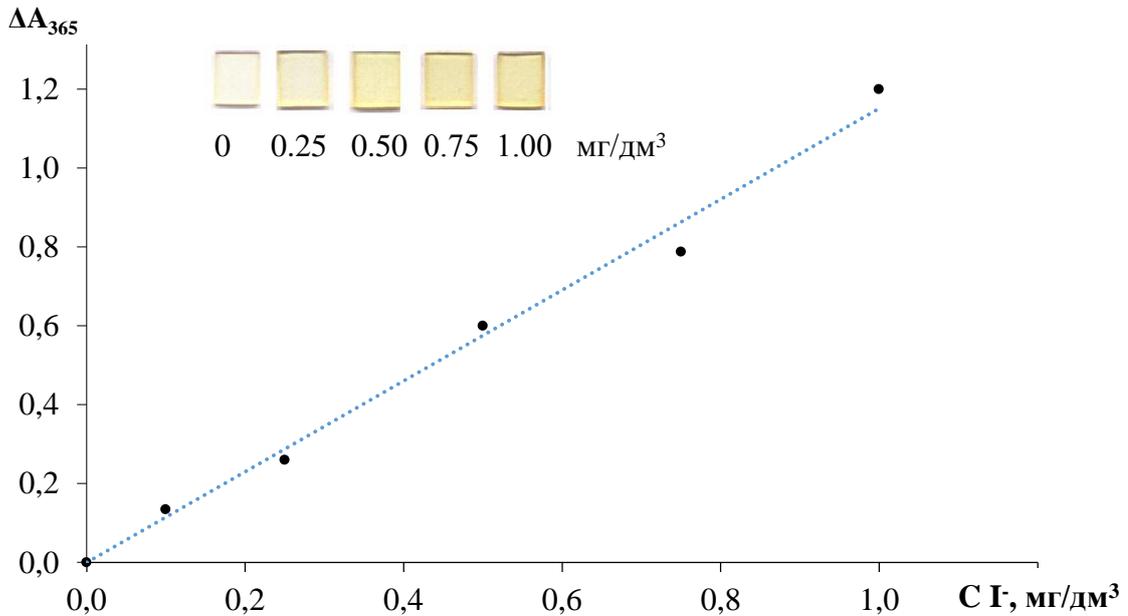


Рисунок 8 – Зависимость оптической плотности от исходной концентрации иодид-иона и сканированные образцы ПММ после экстракции выделившегося иода (вариант 2)

Был предложен способ *определения иодат-иона* в основе которого лежит реакция (51), упомянутая выше. В процессе ее протекания иодат ионы взаимодействуют с избытком иодид-иона в среде хлороводородной кислоты с образованием молекулярного иода в количестве эквивалентном исходной концентрации иодата в анализируемом растворе.

Во всех случаях образовавшийся иод экстрагировали полиметакрилатной матрицей. Извлечение иода сопровождается изменением окраски матрицы от бледно-желтой к желто-коричневой, причём окраска пластин сохраняется продолжительное время. Спектры поглощения ПММ, после экстракции выделившегося иода, имеют два максимума поглощения, соответствующие трииодид-иону при 290 и 365 нм и имеют аналогичный

вид. На рисунке 9 приведены спектры поглощения иода в полиметакрилатной матрице после контакта матрицы с раствором иодата различной концентрации в присутствии иодида.

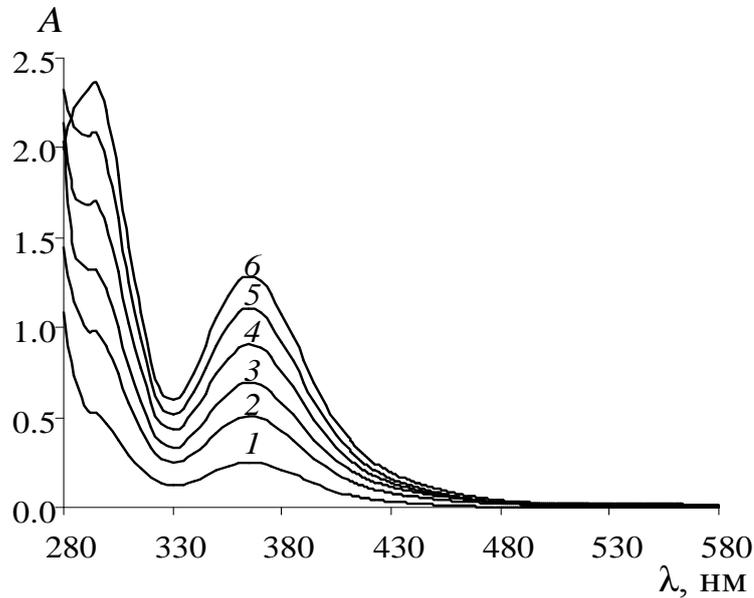


Рисунок 9 - Спектры поглощения иода в полиметакрилатной матрице после контакта матрицы с раствором иодата различной концентрации в присутствии иодида. Концентрация IO_3^- , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0 ($c_{\text{KI}} = 0.02\%$, $c_{\text{HCl}} = 0.03$ моль/ дм^3 , $t_{\text{конт}} = 5$ мин)

На рисунке 10 показана зависимость ΔA_{365} от исходной концентрации иодата в анализируемом растворе, а также сканированные образцы ПММ после контакта с анализируемыми растворами. В ходе предварительных испытаний было выяснено, что максимальных значений аналитический сигнал достигает при концентрации хлороводородной кислоты в анализируемом растворе $0.02 - 0.03$ моль/ дм^3 и концентрации иодида калия 0.02% масс и времени контакта ПММ с анализируемым раствором 5 минут.

В таблице 15 приведены основные аналитические характеристики градуировочных зависимостей, показанных на рисунках 8 и 10, ПО рассчитаны по $3S$ -критерию.

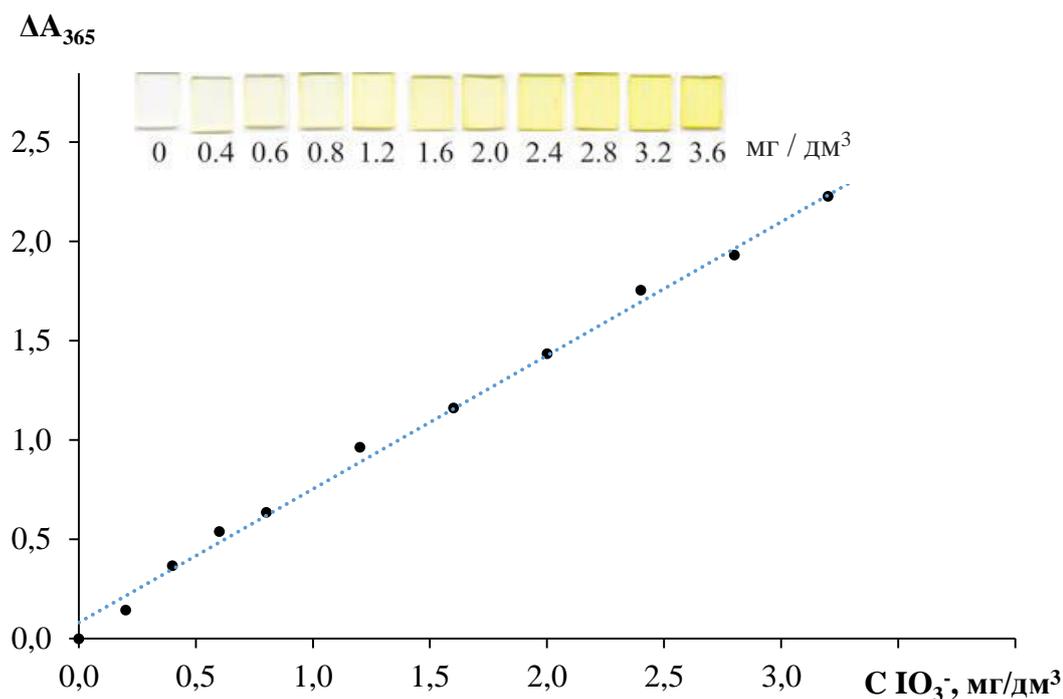


Рисунок 10 – Зависимость оптической плотности от исходной концентрации иодат-иона и сканированные образцы ПММ после экстракции выделившегося иода

Как видно, чувствительность определения иодидов, после их окисления до иодатов с использованием полиметакрилатной матрицы для твердофазной экстракции иода, повысилась приблизительно в 13 раз при одинаковом времени контакта полиметакрилатной матрицы с анализируемым раствором.

Таблица 15 – Параметры градуировочных зависимостей и аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения иодида и иодата с использованием полиметакрилатной матрицы

Аналит	Вариант определения	Время экстракции, мин	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
иодиды	Вариант 1	30	$\Delta A_{365} = 0.09 \cdot C_I^-$	0.998	0.1 – 3.0	0.06
	Вариант 2	15	$\Delta A_{365} = 0.67 \cdot C_I^-$	0.990	0.1 – 0.8	0.01
		30	$\Delta A_{365} = 1.16 \cdot C_I^-$	0.997	0.1 – 1.00	0.005
иодаты	-	5	$\Delta A_{365} = 0.71 \cdot C_{IO_3^-}$	0.996	0.25 – 3.60	0.03

Проверено мешающее влияние различных катионов и анионов на определение иодида и иодата в вышеописанных условиях. Для этого в анализируемые растворы вводили 0.5 мг/дм^3 иодида и иодата, разные концентрации мешающего иона и, как описано выше, определяли иодиды и иодаты. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента рассчитывали по формуле (9) в разделе 2.3.2. Выяснено, что определению иодида не мешают 100 кратные количества Na^+ , Cl^- , K^+ , Br^- , Cu(II) , SO_4^{2-} . Незначительное мешающее влияние оказывают NO_3^- , NO_2^- , F^- , Mg(II) , Ca(II) . В большей степени определению мешают металлы Co(II) , Zn(II) , Fe(III) , Al(III) , Mn(II) , Cr(III) , Fe(II) , Hg(II) , Ag(I) , мешающее влияние большинства которых устраняется введением ЭДТА в анализируемый раствор или же маскированием с использованием различных маскирующих агентов.

На основании проведенных исследований, предложены способы иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения иодид-иона и иодат-иона.

Методика определения иода. В градуированные центрифужные пробирки, вносили аликвоты анализируемого раствора, содержащие $1 - 30 \text{ мг/дм}^3$ иода, дополнительно приливали по 2.5 см^3 хлороводородной кислоты концентрацией 1 моль/дм^3 , полученную смесь разбавляли дистиллированной водой до общего объема 25 см^3 . Контакт ПММ с анализируемым раствором проводили в течении 5 минут при постоянном перемешивании на платформе мультиротатора. После ПММ вынимали из раствора, просушивали и измеряли оптическую плотность при 365 нм . Содержание иода определяли используя градуировочную зависимость, построенную в аналогичных условиях, в диапазоне определяемых содержаний от 1 до 30 мг/дм^3 .

Методика определения иодида после окисления до иода. Для определения иодида в градуированные центрифужные пробирки объемом 50 см^3 отбирали аликвоты, содержащие $0.1 - 3.0 \text{ мг}$ иодида, добавляли 5 см^3 хлороводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3 и 0.5 см^3 раствора

нитрита концентрации 1 мг/см^3 , разбавляли дистиллированной водой до объема 25 см^3 , затем в полученные растворы вносили полиметакрилатную матрицу, завинчивали пробирки крышками и перемешивали на мини ротаторе в течении 30 минут, после этого ПММ вынимали из растворов, подсушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли их поглощение при 365 нм. Содержание иодида определяли в соответствии с градуировочной зависимостью, построенной в аналогичных условиях, в пределах концентраций от 0.1 до 3.0 мг/дм^3 .

Методика определения иодида после окисления до иодата. В градуированные центрифужные пробирки объемом 50 см^3 отбирали аликвоты, содержащие 0.1-1.0 мг иодида, добавляли 0.5 см^3 хлороводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3 и 1.0 см^3 бромной воды, перемешивали и оставляли на одну минуту. После этого добавляли 1 см^3 1.0 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 0.5 см^3 раствора иодида калия концентрации 1.0 мг/см^3 , разбавляли дистиллированной водой до объема 25 см^3 . Затем в полученные растворы вносили полиметакрилатную матрицу, закрывали крышкой и перемешивали на мульти ротаторе в течении 14 или 30 минут. После ПММ вынимали из растворов, подсушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли их поглощение при 365 нм. Содержание иодида определяли, используя градуировочную зависимость, построенную в аналогичных условиях, в пределах концентраций от 0.1 до 1.0 мг/дм^3 .

Методика определения иодата. Для определения иодат-иона в градуированные центрифужные пробирки объемом 50 см^3 отбирали аликвоты, содержащие иодат-ионы, добавляли 1.0 см^3 хлороводородной кислоты концентрации 0.1 моль/дм^3 , 0.05 см^3 иодида калия концентрации $10\% \text{ мг/см}^3$ и разбавляли дистиллированной водой до объема 25 см^3 . Затем в полученные растворы вносили полиметакрилатные матрицы, завинчивали крышкой и помещали на платформу мульти ротатора, перемешивали в течении 5 минут, вынимали ПММ из раствора, просушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли поглощение при 365 нм. Содержание

иодата определяли, используя градуировочную зависимость, построенную в аналогичных условиях, в пределах концентраций 0.25 – 3.60 мг/дм³.

4.1.2 Апробация методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения иода, иодида и иодат ионов

Разработанные иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики определения различных форм иода были апробированы при анализе реальных объектов: противомикробный препарат «Люголь», фармацевтический препарат «Иодомарин 200» и различные марки пищевой иодированной соли.

Для оценки правильности определения иодид-иона, разработанной методикой, был использован метод добавок. Для оценки правильности определения иодат-иона разработанной иодометрической твердофазно-спектрофотометрической методикой в качестве методики сравнения была выбрана титриметрическая методика ГОСТ Р 51575-2000 [108], описанная в разделе 2.3.6. Результаты определения иода в препарате «Люголь», иодид-иона в фармацевтическом препарате «Иодомарин 200» и результаты определения иодат-иона в различных марках пищевой иодированной соли приведены в таблице 16. Из представленных результатов видно, что предлагаемые методики характеризуется удовлетворительными воспроизводимостью и правильностью.

Таблица 16 – Результаты определения форм иода (n=5, P=0.95)

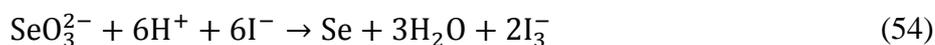
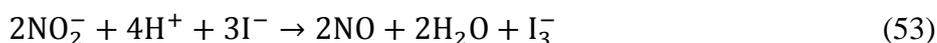
Образец	Указано на упаковке, мкг/г	Найдено, мкг/г		
		Иодат	В пересчете на иод	s _r
Противомикробный препарат «Люголь»	1% - ый глицериновый раствор (10 мг/г)	-	9.99±0.15	6.2
Фармацевтический препарат «Иодомарин 200»	1 таблетка содержит 0.262 мг KI (соответствует 0.2 мг I ⁻)	-	0.22±0.07 мг в таблетке	0.13
"Соль экстра" СТО 73502643-001-2012	11.25-40.0 (соответствует 15.51-55.1мкг/г иодата)	39.9±1.8	28.9±1.3	0.04
		40.7±2.3	29.5±1.9	0.02*

"Белоснежка" ГОСТ Р 51574-2000	40±15 (соответствует 55±21мкг/г иодата)	42.2±2.2	30.6±1.6	0.04
		40.5±2.1	29.4±1.5	0.02*
"Зимушка-краса" ГОСТ Р 51574-2000	40±15 (соответствует 55 ± 21мкг/г иодата)	57.7±0.9	41.9±0.7	0.02
		57.4±0.2	41.6±0.2	0.003*
Результаты определения иодата в пищевой соли ($n = 4-7, P = 0.95$) * – найдено методом титриметрии согласно ГОСТ Р 51575-2000				

4.2 Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение окислителей

В связи с тем, что иод, его формы и соединения являются участниками многих аналитических реакций, лежащих в основе различных иодометрических методик определения, как окислителей, так и восстановителей, были рассмотрены варианты определения окислителей, основанных на реакции взаимодействия окислителя с иодидом в кислой среде и выделением иода.

В результате протекания реакций иодида с пероксидом водорода (52), нитрит-ионом (53) и селеном (IV) (54) в кислой среде выделяется свободный иод в эквивалентных окислителю количествах. Выделившийся в результате реакции иод взаимодействует с избытком непрореагировавших иодидов с образованием трииодидного комплекса.



Извлечение выделившегося иода полиметакрилатной матрицей и измерение оптической плотности и спектров поглощения проводилось так же, как описано в разделе 2.3.1, и сопровождалось изменением окраски матрицы от бледно-желтой до желто-коричневой в зависимости от исходной концентрации окислителя в исследуемом растворе. В спектре поглощения иода в полиметакрилатной матрице (после реакций 52-54) наблюдается две полосы поглощения, аналогично спектрам полученным при экстракции иода

и показанных на рисунках 2 и 8, характерные для трийодидного комплекса с максимумами при длинах волн 290 и 365 нм. В качестве аналитического сигнала, как и в случае определения иода выбрано изменение ΔA_{365} .

С целью установления оптимальных условий определения пероксида водорода, селена и нитрита, изучали зависимость аналитического сигнала от концентрации реагирующих веществ в растворе, кислотности среды и времени контакта фаз.

4.2.1 Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения окислителей

Влияние исходной концентрации хлороводородной кислоты на аналитический сигнал. В связи с тем, что добавка кислоты в реакционную смесь оказывает существенное влияние на экстракцию иода полиметакрилатной матрицей, а также на протекание многих окислительно-восстановительных реакций, было изучено влияние исходной концентрации хлороводородной кислоты в анализируемом растворе на аналитический сигнал при определении окислителей: пероксид водорода, нитрит-ион, селен. Для этого готовили серии анализируемых растворов со следующими концентрациями аналита и иодида калия: $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.3 \cdot 10^{-4} \%$ и $C(\text{KI}) = 0.11\%$; $C(\text{NO}_2^-) = 0.05 \text{ мг/дм}^3$ и $C(\text{KI}) = 0.007\%$; $C(\text{SeO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ мг/дм}^3$ и $C(\text{KI}) = 0.5\%$. Различную концентрацию хлороводородной кислоты в каждой серии создавали варьированием аликвоты рабочего 0.1 моль/дм^3 раствора HCl . Результаты исследования влияния исходной концентрации хлороводородной кислоты на аналитический сигнал представлены в виде зависимостей аналитического сигнала от концентрации кислоты на рисунке 11. На данном рисунке видно, что для каждой зависимости есть область, в которой значение аналитического сигнала достигает максимального значения, затем его значение начинает снижаться. В качестве оптимальных концентраций хлороводородной кислоты были выбраны концентрации, соответствующие середине области максимального значения аналитического

сигнала. Для пероксида водорода кривая 1 – $C(\text{HCl}) = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, для нитрит-иона кривая 2 – $C(\text{HCl}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и для селена кривая 3 – $C(\text{HCl}) = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

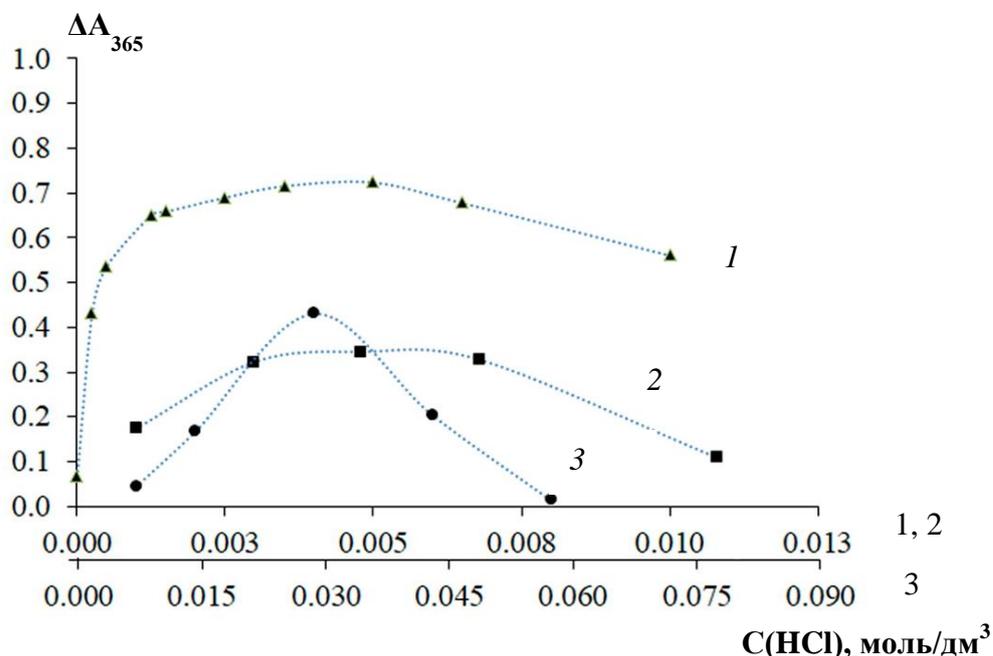


Рисунок 11 – Влияние концентрации хлороводородной кислоты в растворе на аналитический сигнал после контакта матрицы с раствором пероксида водорода (1), нитрита (2) и селена (3), в присутствии иодида. $C(\text{KI})$, %: 1 – 0.11, 2 – 0.007, 3 – 0.5; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.3 \cdot 10^{-4}$ %; $C(\text{NO}_2^-) = 0.05$ мг/ дм³; $C(\text{SeO}_3^{2-}) = 0.1$ мг/ дм³

Влияние исходной концентрации иодида калия на аналитический сигнал.

Необходимым этапом, при разработке методик определения пероксида водорода, нитрит-иона и селена, является исследование содержания иодида калия в растворе на аналитический сигнал, так как иодид калия является основным участником окислительно-восстановительных реакций, лежащих в основе разрабатываемых методик определения окислителей. Влияние его исходной концентрации в анализируемом растворе исследовали варьированием объема аликвоты 10 % -го рабочего раствора иодида калия, добавляемого к сериям растворов, содержащих различные концентрации определяемого окислителя и необходимое количество хлороводородной кислоты, процесс экстракции выделившегося иода полиметакрилатной матрицей описан в разделе 2.3.1. Результаты исследования влияния концентрации иодида калия на аналитический сигнал представлены на

рисунке 12 в виде зависимостей аналитического сигнала от исходной концентрации иодида в анализируемом растворе. Для каждой зависимости характерен рост аналитического сигнала с увеличением исходной концентрации иодида калия до определенного значения, затем значение сигнала выходит на «насыщение» и при дальнейшем увеличении концентрации иодида начинает увеличиваться и становится заметным поглощение образцов сравнения. В качестве оптимальных концентраций иодида калия были выбраны для пероксида водорода кривая 1 – 0.06%, для нитрита иона кривая 2 – 0.0075 и для селена кривая 3 – 0.48%.

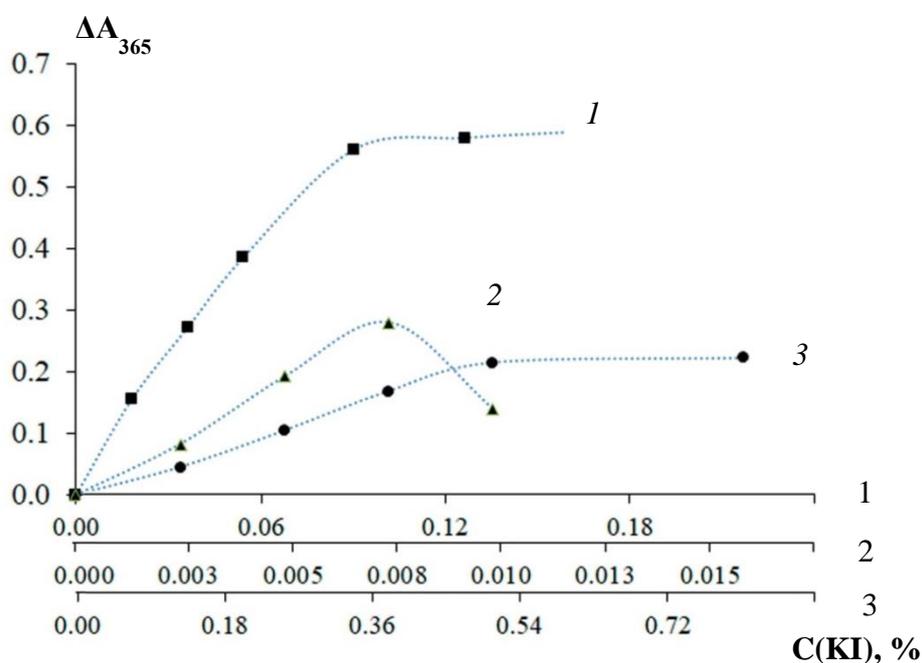


Рисунок 12 – Влияние концентрации иодида в растворе на аналитический сигнал после контакта полиметакрилатной матрицы с раствором пероксида водорода (1), нитрита (2) и селена (3) при концентрации хлороводородной кислоты 0.004, 0.005 и 0.04 М HCl

Следует отметить, что реакция окисления иодида селенистой кислотой, лежащая в основе методики определения селена (IV), протекает с заметной скоростью в сильноокислой среде и при достаточно большом содержании иодида калия, что в свою очередь приводит к высокому светопоглощению образца сравнения (все компоненты кроме селена) и при этом оптическая плотность растворов изменяется во времени. Для ее стабилизации через 3 мин после начала реакции селена с иодидом в раствор добавляли ацетат натрия, который нейтрализует кислоту в растворе, в связи с чем реакция

селена с иодидом замедляется. Кроме того, введение в систему ацетата натрия приводит к увеличению чувствительности определения селена.

На рисунке 13 и в таблице 17 приведены градуировочные зависимости и их параметры для определения пероксида водорода, нитрита и селена (IV), а также ДОС и ПО в выбранных условиях.

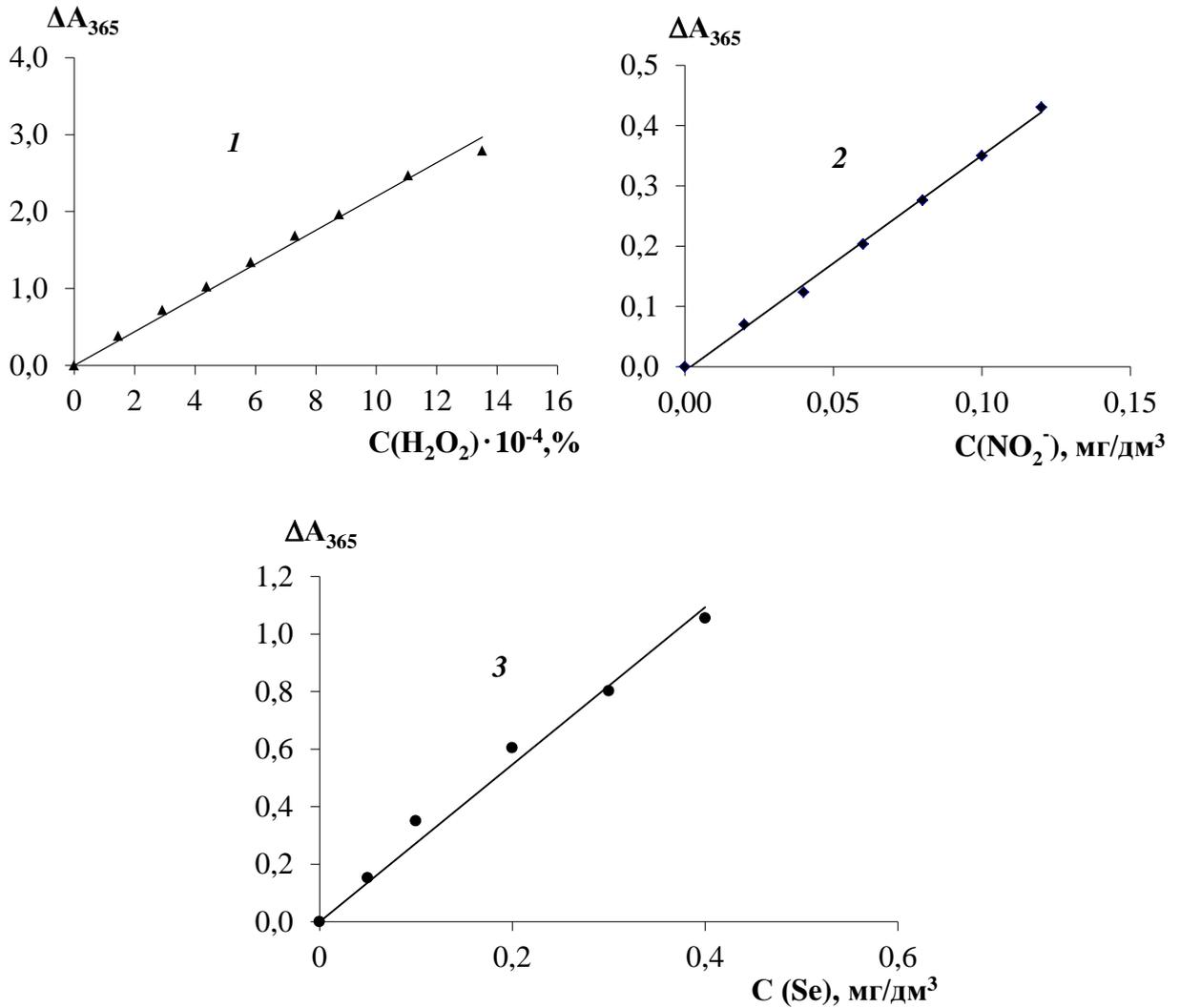


Рисунок 13 – Градуировочная зависимость для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения пероксида водорода (1), нитрит-ионов (2) и селена (3)

Таблица 17 - Параметры градуировочной зависимости и аналитические характеристики определения пероксида водорода, нитрита и селена(IV) с использованием полиметакрилатной матрицы

Аналит	$C_{НСI}$, моль/дм ³	C_{KI} , %	Время контакта, мин	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС	ПО
Пероксид водорода	$4 \cdot 10^{-3}$	0.06	5	$\Delta A = 2196 \cdot C_{H_2O_2}$	0.992	$(15-130) \cdot 10^{-5}\%$	$5 \cdot 10^{-5}\%$
Нитрит	$5 \cdot 10^{-3}$	0.075	10	$\Delta A = 3.64 \cdot C_{NO_2^-}$	0.997	0.01–0.12 мг/дм ³	0.005 мг/дм ³
Селен (IV)	$4 \cdot 10^{-2}$	0.48	20	$\Delta A = 2.73 \cdot C_{Se(IV)}$	0.993	0.05–0.40 мг/дм ³	0.03 мг/дм ³

4.2.2 Исследование мешающего влияния посторонних ионов при определении окислителей

Различные ионы способны вступать в окислительно-восстановительные реакции не только с иодидом калия, но и с выделившимся иодом в ходе реакции окислителя с иодидом калия. Следовательно, многие посторонние ионы будут оказывать существенное влияние на аналитический сигнал поэтому в работе исследовано влияние широкого круга ионов на определение пероксида водорода, нитрита и селена (IV). Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента, при постоянных концентрациях $H_2O_2 = 60 \cdot 10^{-5}\%$; $NO_2^- = 0.06$ мг/дм³; $SeO_3^{2-} = 0.2$ мг/дм³, рассчитывали по формуле (9) из раздела 2.3.2. Результаты исследования влияния посторонних ионов приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Влияние посторонних ионов на определение окислителей

Посторонний ион	H ₂ O ₂		NO ₂ ⁻		SeO ₃ ²⁻	
	H ₂ O ₂ : П	δ, %	NO ₂ ⁻ : П	δ, %	SeO ₃ ²⁻ : П	δ, %
NH ₄ ⁺	1:10	-30.7	1:10	-18	1:10	-22
Na ⁺	1:10	7.2	1:100	-24	1:100	-14
K ⁺	1:10	0.5	1: 100	-43	1: 100	-10
Ag ⁺	1:1	41.3	1:10	5	1:1	87
Hg ²⁺	1:10	58.9	1:10	9	1:1	75
Pb ²⁺	1:10	-26.4	1:100	-12	1:10	-17
Zn ²⁺	1:10	26.7	1: 100	8	1:100	12
Al ³⁺	1:10	47.0	1:10	13	1:10	17
Cr ⁶⁺	1:1	32,4	1:10	18	1:10	14
Cu ²⁺	1:10	46.7	1:10	9.3	1:1	102
Mg ²⁺	1:10	33.8	1:10	10	1:10	6
Ca ²⁺	-	-	1: 100	-1.5	1: 100	-6
Fe ³⁺	1:1	193	1:1	97	1:1	102
Cl ⁻	1:10	1.6	1:100	-17	1: 100	-9
Br ⁻	1:10	-30.8	1:10	-13	1:10	-21
SO ₄ ²⁻	1:10	4.2	1:10	-101	1:10	-17
SO ₃ ²⁻	1:10	-31.6	1:10	-20	1:10	-16
S ₂ O ₃ ²⁻	1:1	-18.3	1:10	-5	1:10	-11
PO ₄ ³⁻	1:10	12,3	1:100	12	1:100	7
NO ₃ ⁻	1:10	10.8	1:10	22	1:10	14
NO ₂ ⁻	1:10	98.8	1:10	-	1:10	56

Из результатов, показанных в таблице 18, видно, что определению пероксида водорода, нитрита и селена (IV) не мешают 100-кратные количества Ca²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, K⁺, Na⁺, PO₄³⁻, CH₃COO, Cl⁻, 10-кратные количества NO₃⁻, F⁻, Br⁻, NH₄⁺. В присутствии перечисленных выше ионов относительное отклонение аналитического сигнала при определении пероксида водорода, нитрита и селена (IV) не превышает ± 10%. Значительное влияние на определение предложенных окислителей оказывает

железо (III) в сопоставимых с определяемыми элементами количествах: в его присутствии относительное отклонение аналитического сигнала достигает – 50%. Мешающее действие железа (III) можно устранить введением в раствор фторид-ионов в соотношении железо (III) – маскирующий агент 1:20. При введении в анализируемый раствор фторид-ионов относительное отклонение аналитического сигнала не превышает – 3%. Медь (II) мешает только определению селена (IV), вероятно, из-за большого количества иодида и кислой среды. Установлено, что определению селена (IV) также мешают Hg^{2+} и Ag^+ , образующие с иодидами труднорастворимые соединения, а так же сульфид, поэтому требуется их предварительное отделение.

4.2.3 Методики и их апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения окислителей

На основании проведенных исследований были разработаны иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики определения пероксида водорода, нитрит-иона и селена.

Методика определения пероксида водорода

Разработанная иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения пероксида водорода была апробирована при анализе дезинфицирующих и отбеливающих средствах: ополаскиватель для полости рта, отбеливающий («R.O.C.S.»); отбеливающий пятновыводитель для детского белья («CLEAN HOME»); дезинфицирующее средство («Sanosil S003»); раствор для линз («Aosept Plus»). После предварительного разбавления препаратов, как указано в таблице 4, раздел 2.3.2. Аликвотную часть $0.3 - 0.4 \text{ см}^3$ пробы образца вводили в градуированную пробирку, добавляли 1 см^3 хлороводородной кислоты (0.1 моль/дм^3), 0.3 см^3 5%-го раствора иодида калия и разбавляли дистиллированной водой до объема 25 см^3 дистиллированной водой. В пробирки с растворами помещали полиметакрилатные матрицы и перемешивали в течение 5 минут. Затем пластинку вынимали и измеряли поглощение при 365 нм. По уравнению

градуировочной зависимости (таблица 17), построенной в аналогичных условиях, рассчитывали содержание пероксида водорода.

Определение пероксида водорода в препарате «Sanosil S003» проводили методом добавок, что связано с мешающим влиянием ионов серебра в выбранном объекте. Для этого выполняли процедуру, описанную выше, с тем отличием, что дополнительно готовили растворы реперных образцов с содержанием от 0.10 до 0.60 см³ рабочего раствора пероксида водорода и определяли его содержание в образце графическим способом метода добавок. На рисунке 14 представлена градуировочная зависимость, полученная по методу добавок для объекта «Sanosil».

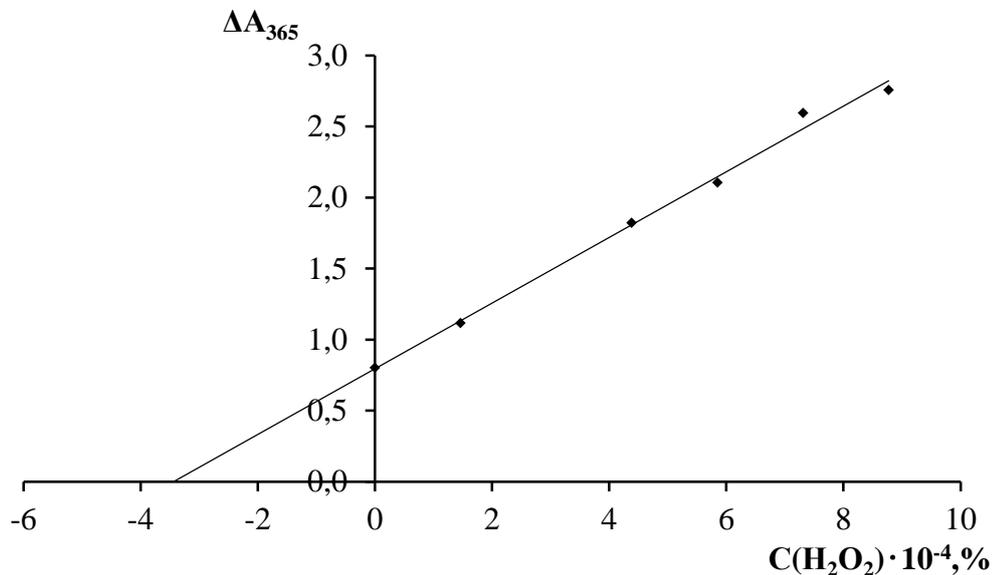


Рисунок 14 – Градуировочная зависимость по методу добавок для определения пероксида водорода в препарате "Sanosil S003"

В качестве метода сравнения для оценки правильности разработанной методики определения пероксида водорода была использована титриметрическая методика ГОСТ Р 56991-2016 [109], которая описана в разделе 2.3.6. Результаты определения пероксида водорода, разработанной методикой и методикой сравнения, массы пробы, взятые для анализа, а также оценка показателей качества: прецизионности в условиях повторяемости (σ_r), правильности (σ_c) и точности (σ) для разработанной методики согласно РМГ 61-2010 приведены в таблице 19. Как видно из представленных данных

результаты определения пероксида водорода удовлетворяют условию $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$ ($t_{\text{табл.}} = 4.3$ для $n = 3, P = 0.095$), из чего следует, что расхождения результатов, выполненных по обеим методикам, незначимы. Погрешность, выраженная в относительных единицах, не превышала 13 %.

Таблица 19 – Результаты определения пероксида водорода в объектах с помощью иодометрического титрования и иодометрической твердофазной спектрофотометрии (n = 3, P = 0.95)

Название объекта	Указанная концентрация H ₂ O ₂ , % на упаковке	Метод					θ	t _{расч}	Метрологические показатели		
		Титриметрическая методика			Твердофазная спектрофотометрия				σ _г , %	σ _с , %	σ, %
		Масса пробы объекта, г	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Концентрация H ₂ O ₂ , %	Масса пробы объекта, г	Концентрация H ₂ O ₂ , %					
R.O.C.S.	1	1.0265	6.3	1.05±0.02	0.3100	1.12±0.09	0.07	0.36	3.1	2.4	4
		1.0276	6.4								
		1.0280	6.4								
Sanosil	1.5	1.0111	9.3	1.60±0.05	0.1125	2.5±0.3	0.3	1.11	11	6.5	13
		1.0120	9.5								
		1.0121	9.5								
CLEAN HOME	5-15	0.1036	4.5	7.4±0.4	0.1396	7.9±0.5	0.5	1.59	2.6	3.9	4.7
		0.1038	4.6								
		0.1034	4.4								
Aosept Plus	3	0.5105	9.3	3.11±0.03	0.1047	3.24±0.20	0.13	0.52	2.6	1.8	3.1
		0.5140	9.4								
		0.5178	9.5								

Методика определения нитрит-иона

Разработанную методику апробировали при анализе овощей, почвы, сыра и природной воды на содержание в них нитритов.

Содержание нитрит-ионов определяли графическим способом по методу добавок для исключения систематических мультипликативных погрешностей, связанных с мешающим влиянием посторонних компонентов, присутствующих в анализируемом растворе. В градуированные пробирки вносили аликвоту анализируемого раствора, содержащего нитрит-ион, прибавляли 0.25 см^3 хлороводородной кислоты концентрации 0.5 моль/дм^3 и 1.85 см^3 0.1%-го раствора иодида калия, полученную смесь разбавляли дистиллированной водой до общего объема 25 см^3 . Дополнительно готовили серию градуировочных растворов в которые вводили 0.1, 0.2 и 0.3 см^3 рабочего раствора нитрита с концентрацией 10 мг/дм^3 , далее вводили аликвоты иодида калия и хлороводородной кислоты, как описано выше, осуществляли экстракцию выделившегося иода и измеряли аналитический сигнал. Экстракцию выделившегося иода и измерение аналитического сигнала проводили при времени контакта фаз 10 минут. Затем пластинку вынимали и измеряли поглощение при 365 нм.

В качестве примера на рисунке 15 приведена градуировочная зависимость для определения нитрита по методу добавок в почве с пробоподготовкой по Н.И. Хлебникову. В таблице 20 приведены результаты определения добавки нитрит-ионов в почве и овощах, свидетельствующие об их правильности.

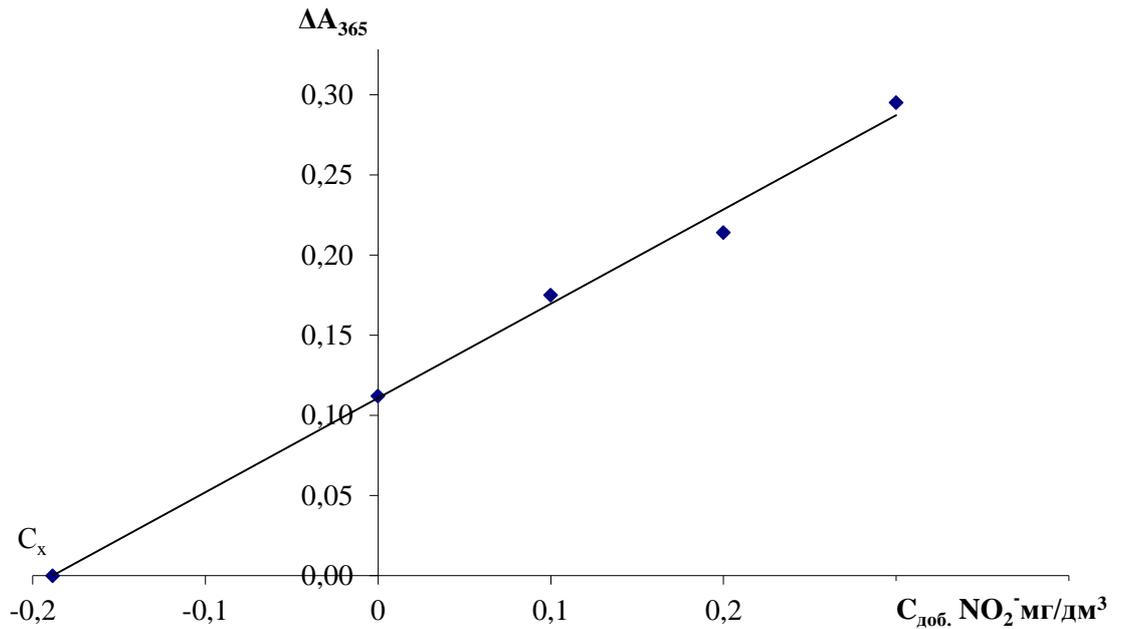


Рисунок 15 - Градуировочная зависимость по методу добавок для определения NO_2^- в почве

Проверку правильности определения нитритов в природной воде проводили с использованием метода сравнения. В качестве методики сравнения использовали спектрофотометрический метод определения содержания нитритов с использованием реактива Грисса, представленной в разделе 2.3.6. Сравнения средних значений результатов определения нитритов, полученных по предлагаемой методике и методике сравнения, с использованием критерия Стьюдента, показали статистически незначимую разницу в полученных результатах (таблица 21).

Таблица 20 – Результаты определения нитрит-иона в водной вытяжке почв и овощей с пробоподготовкой по Н.И. Хлебникову

Объект	Массовая концентрация нитритов								
	Фильтрат, мг/дм ³					Объект, мг/кг			
	Введено, мг/дм ³	Разбавление пробы	X±Δ	s _r , %	σ, %	Введено, мг/кг	X±Δ	s _r , %	σ, %
овощи	-	50	Не обнаружено	-	-	-	Не обнаружено	-	-
		25							
	10	50	9.8±0.3	2.4	-2.0	38	37±3	4	-2.6
		25	10.0±0.3	9.0	0				
почва	-	25	Не обнаружено	-	-	-	Не обнаружено	-	-
	4		4.4±0.6	11.0	10.0	40	41±13	13	2.5
сыр	-	-	-	-	-	-	0.12±0.05	27	
	-	-	-	-	-	0.5	0.59±0.12	17	18

8

Таблица 21 – Определение нитрита в природных водах г. Томска (n=3, P=0.95)

Объект	Метод				Критерий Фишера (F _{табл} =19.2)	Критерий Стьюдента (t _{табл} =2.78)
	Спектрофотометрический метод с использованием реактива Грисса		Иодометрическая твердофазная спектрофотометрия			
	Найдено, мг/дм ³	S _r , %	Найдено, мг/дм ³	S _r , %		
Озеро Мавлюкеевское	(3.02±0.18)	2.3	(3.6±1.6)	3.6	3.53	0.79
Река Томь	(3.11±0.70)	8.5	(2.7±0.4)	6.1	2.52	0.79

Методика определения селена (IV)

Иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения селена была апробирована при анализе ветеринарных препаратов и питьевой минеральной воды.

При определении селена в минеральной питьевой воде «Касмалинская» пробоподготовка не требовалась. Селен определяли в минеральной воде после концентрирования в 10 раз упариванием с предварительным введением в пробу добавки селена. Для анализа отбирали аликвотную часть 5–10 мл, которую вносили в градуированные пробирки, добавляли 1.0 см³ HCl концентрации 1 моль/дм³, 0.5 см³ 24%-го раствора иодида калия, по истечении 3 минут к смеси прибавляли 2.5 мл 25%-ного раствора CH₃COONa и разбавляли дистиллированной водой до общего объема 25 см³. В растворы помещали пластинку полиметакрилатной матрицы, перемешивали в течение 20 мин, затем пластинку вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли светопоглощение при 365 нм. Содержание селена в минеральной воде определяли по уравнению градуировочной зависимости (таблица 17), построенной в аналогичных условиях. Полученный результат определения селена (IV) минеральной воде, представленный в таблице 22, свидетельствует об удовлетворительных правильности и воспроизводимости.

Пробоподготовку селенсодержащих ветеринарных препаратов с содержанием в них селена в виде селенит-ионов «Е-селен», «Селемаг» и в органической форме «Седемин-Se+», проводили с использованием кислотной минерализации в соответствии с ГОСТ 19413 – 83 (таблица 4, раздел 2.3.3.).

Определение содержания селена в препаратах «Е-селен» и «Селемаг» проводили по градуировочной зависимости, построенной по методу добавок следующим образом. К минерализованной пробе препарата объемом 0.1 см³, внесенной в градуированные пробирки вместимостью 50 см³, добавляли аликвоты 0-0.35 см³ рабочего раствора стандартной добавки Se(IV) концентрации 10 мг/дм³, затем добавляли 1 см³ HCl концентрацией 1

моль/дм³ и 0.5 см³ 25%-ного раствора KI, доводили объем раствора до 25 см³ дистиллированной водой. В растворы опускали пластинки полиметакрилатной матрицы и проводили перемешивание в течение 20 минут, затем пластинку вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли светопоглощение при 365 нм.

В состав ветеринарного препарата «Седемин–Se+» входят ионы железа (III) в виде декстранового комплекса и органический иод. Так как в процессе пробоподготовки в результате термического воздействия в условиях агрессивной окислительной смеси разрушается органическая матрица образца, происходит разрушение декстранового комплекса железа и переход его в раствор в виде Fe(III), мешающих определению селена (IV). Мешающее влияние Fe(III) устраняли введением в раствор фторид-ионов в соотношении ионы железа–маскирующий агент 1:20, как описано в разделе 4.2.2. Для устранения мешающего влияния иода, содержащегося в препарате, определение селена проводили с использованием градуировочной зависимости, построенной по методу добавок, представленной на рисунке 16.

Процедуру определения проводили следующим образом. К минерализованной пробе препарата объемом 0.08 см³, внесенной в пластиковые градуированные пробирки вместимостью 50 дм³, добавляли 1.6 см³ раствора фторида натрия концентрацией 1 г/дм³ для устранения мешающего влияния Fe(III). Затем добавляли аликвоты 0-0.35 см³ рабочего раствора стандартной добавки ГСО Se(IV) концентрации 10 мг/дм³, 1 см³ HCl концентрацией 1 моль/дм³ и 0.5 см³ 25%-ного раствора KI, доводили объем раствора до 25 см³ дистиллированной водой. В растворы опускали ПММ и проводили перемешивание в течении 20 минут, затем пластинку вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли светопоглощение при 365 нм.

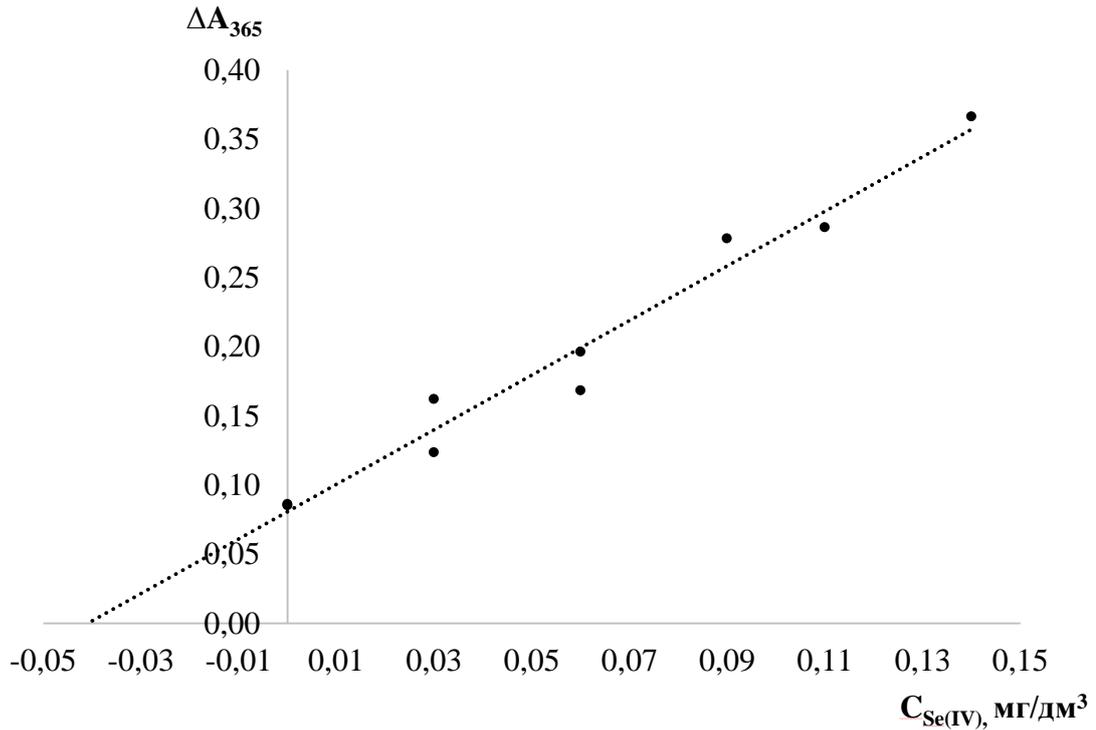


Рисунок 16 - Градуировочная зависимость по методу добавок для определения селена в препарате «Седемин–Se+»

Результаты определения селена в анализируемых ветеринарных препаратах приведены в таблице 22. Для препарата «Седемин–Se+» был использован метод добавок для проверки правильности полученного результата. Полученные значения концентраций селена попадают в интервал значений, указанных на упаковках препаратов и найденная добавка селена в препарате «Седемин–Se+» свидетельствует о правильности полученных результатов.

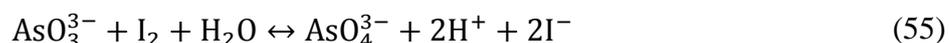
Таблица 22 – Результаты определения селена в реальных объектах (n=3, P=0.95)

Объект	Указано на упаковке, мг/см ³ (мг/дм ³)	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	s _r , %	
Минеральная вода «Касмалинская»	-	0.010	0.011±0.006	22	
Ветеринарные препараты	«Е-селен»	0.5 (500)	-	500 ±25	2
	«Селемаг»	2.2 (2200)	-	2100±400	18
	«Седемин-Se +»	0.19-0.24 (190-240)	-	198.3±1.5	0.3
			300	495±22	2

4.3. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение мышьяка

Было предложено два варианта иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения мышьяка.

Первый вариант основан на окислительно-восстановительной реакции (55) взаимодействия трехвалентного мышьяка с молекулярным иодом. И последующей экстракцией его непрореагировавшего избытка полиметакрилатной матрицей, как описано в разделе 2.3.1. В данной стехиометрической реакции, с увеличением концентрации мышьяка в растворе снижается избыточная концентрация свободного иода и возрастает концентрация иодид-иона, образующегося в системе.



Экстракция иода сопровождается изменением окраски ПММ от желто-коричневой до бледно-желтой, пропорционально увеличению концентрации мышьяка в анализируемом растворе. На рисунке 17 представлена зависимость аналитического сигнала от концентрации мышьяка и сканированные образцы ПММ, полученные с использованием первого варианта иодометрического определения.

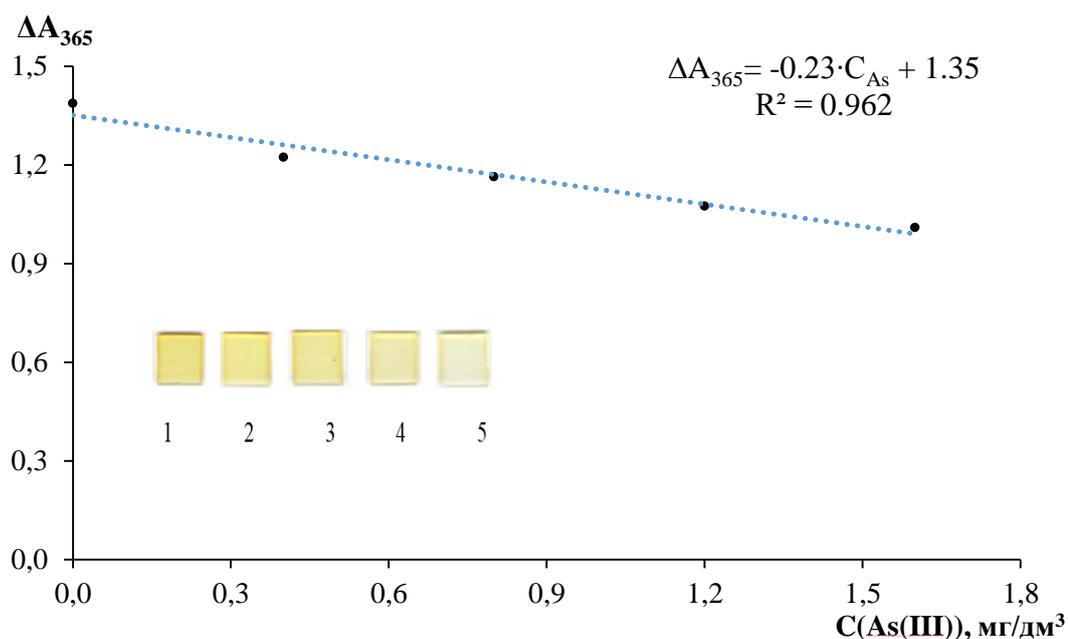
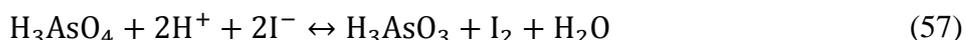


Рисунок 17 – Зависимость оптической плотности от концентрации мышьяка, и сканированные образцы ПММ после экстракции непрореагировавшего иода (вариант 1)

В ходе предварительных испытаний было выяснено, что наибольшая чувствительность определения мышьяка по методике №1 достигается при исходной концентрации иода 0.025 М и добавлением 1 см³ натрий-фосфатного буферного раствора с рН 6.8. При экстракции непрореагировавшего избытка иода полиметакрилатной матрицей равновесие реакции (55) начинает смещаться в сторону реагентов и ранее образовавшийся иодид, взаимодействуя с мышьяком (V), окисляется до свободного иода, что приводит к существенному снижению чувствительности определения.

Второй предлагаемый вариант определения мышьяка подразумевает предварительное окисление всех возможных форм мышьяка (III) до мышьяка (V) пероксидом водорода (56) и позволяет проводить суммарное определение концентрации мышьяка в анализируемом объекте. В его основе лежит окислительно-восстановительная реакция (57) [119], в ходе которой мышьяк (V) восстанавливается избытком иодид-иона с выделением свободного иода в количестве пропорциональном концентрации аналита в исследуемом растворе. Образующийся в ходе реакции (57) иод экстрагируется полиметакрилатной матрицей.



На рисунке 18 представлена зависимость аналитического сигнала от концентрации мышьяка и сканированные образцы ПММ, полученные с использованием второго варианта иодометрического определения. В этом варианте выделившийся иод экстрагируется полиметакрилатной матрицей, что в соответствии с принципом Ле-Шателье способствует смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции и значительному повышению чувствительности определения мышьяка в сравнении с первым вариантом иодометрического определения.

На основании выше сказанного было принято решение в данной работе для разработки иодометрической твердофазно-спектрофотометрической методики определения мышьяка применять второй вариант окислительно-восстановительной реакции, взаимодействие мышьяка (V) с иодидом.

С целью оптимизации условий протекания окислительно-восстановительной реакции и сорбции выделяющегося иода, был проведен ряд экспериментов по изучению влияния различных факторов на параметры градуировочной зависимости для определения мышьяка с использованием второго варианта. Было исследовано влияние концентрации реагентов, участвующих в реакции, времени контакта ПММ с анализируемым раствором и значения pH на аналитический сигнал.

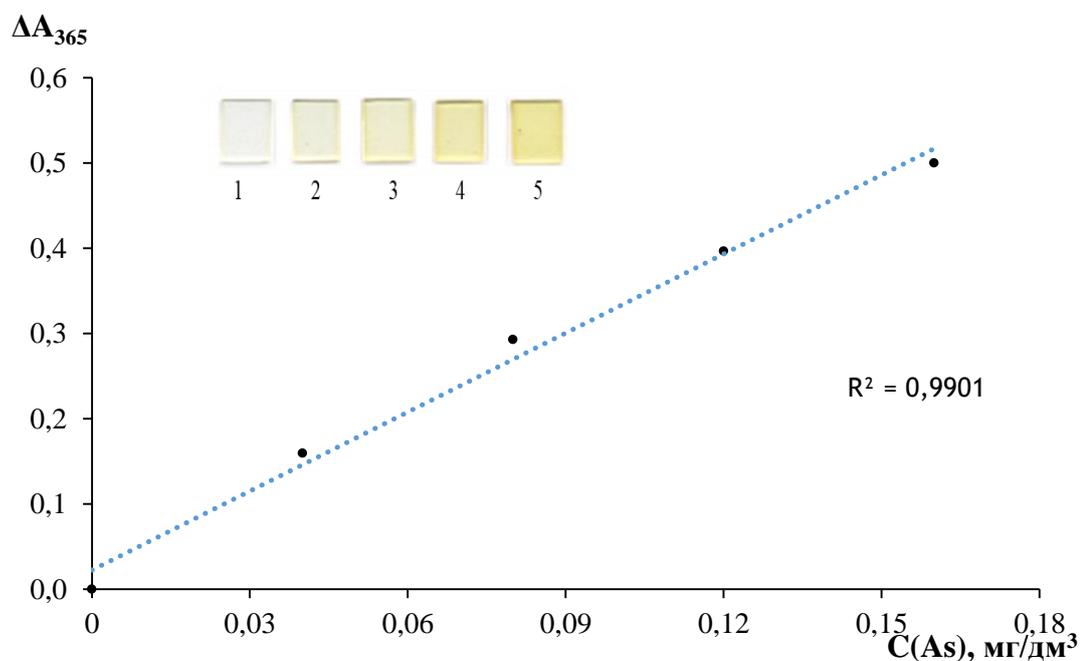


Рисунок 18 – Зависимость оптической плотности от концентрации мышьяка при экстракции выделившегося иода (вариант 2)

4.3.1 Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения мышьяка

Исследование влияния исходной концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе на аналитический сигнал. В данной работе в качестве реагента, используемого для окисления всех возможных форм As (III) в As (V), был выбран пероксид водорода. Влияние концентрации H₂O₂ на

аналитический сигнал исследовали варьированием его исходной концентрации в исследуемом растворе. На рисунке 19 представлены зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита при различных концентрациях пероксида водорода.

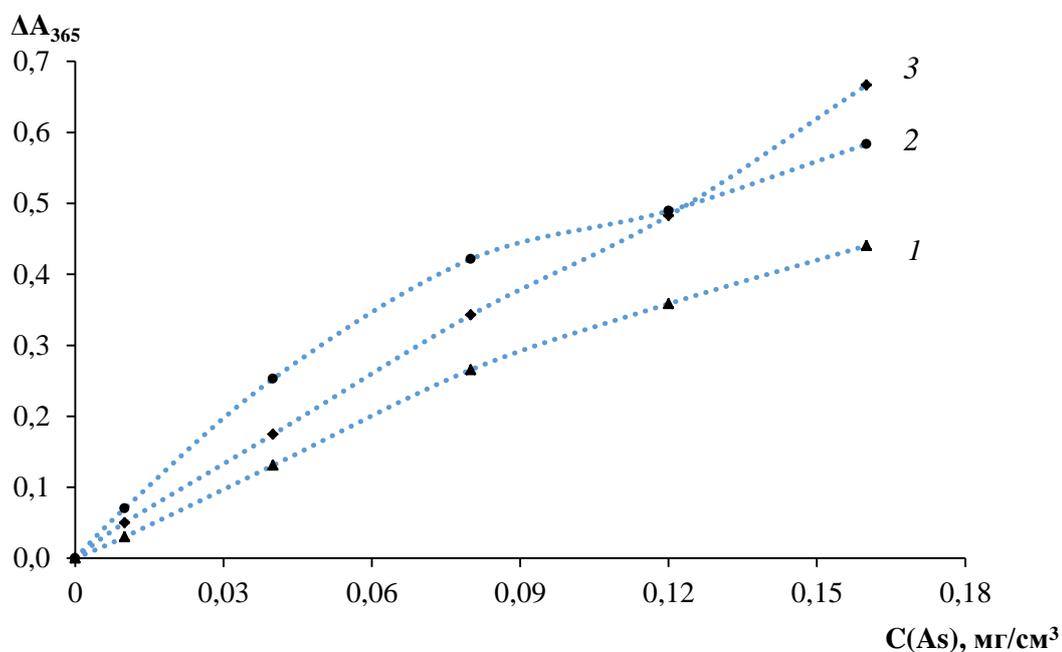


Рисунок 19 – Зависимости $\Delta A_{365}=f(As)$ при различных концентрациях пероксида водорода, %: 1 – 0.001; 2 – 0.01; 3 – 0.1 %

В таблице 23 приведены используемые концентрации пероксида водорода и им соответствующие параметры зависимостей, коэффициенты аппроксимации, при этом время контакта ПММ с раствором, содержащим мышьяк, составило пять минут.

Таблица 23 – Влияние пероксида водорода на зависимость аналитического сигнала от концентрации мышьяка

№	Концентрация H_2O_2 , %	Уравнение зависимости $\Delta A_{365}=f(As)$	R^2	Диапазон линейности, мг/дм ³
1	0.001	$\Delta A_{365} = 2.92 \cdot C_{As}$	0.98	0.01 – 0.16
2	0.01	$\Delta A_{365} = 4.14 \cdot C_{As}$	0.99	0.01 – 0.16
3	0.1	$\Delta A_{365} = 5.50 \cdot C_{As}$	0.97	0.01 – 0.08

Из данных, представленных на рисунке 19 и таблице 23, видно, что наиболее высокий коэффициент чувствительности имеет зависимость, полученная при концентрации пероксида водорода 0.1 %, так же при такой

концентрации пероксида реакция протекает бурно с выделением большого количества пузырьков кислорода, что может приводить к частичным потерям выделяющегося иода и снижению коэффициента корреляции. При наименьшей концентрации пероксида водорода 0.001 % наблюдается самый низкий коэффициент чувствительности, что может свидетельствовать о неполном окислении трехвалентной формы мышьяка при данном количестве окислителя. В связи с этим для дальнейших исследований была выбрана концентрация пероксида 0.01 %, как наиболее оптимальная. При такой концентрации зависимость имеет достаточно высокие значения чувствительности и коэффициента корреляции.

Исследование влияния исходной концентрации иодида калия в анализируемом растворе на аналитический сигнал. Влияние концентрации иодида калия на аналитический сигнал, исследовали варьированием аликвоты 10% -го рабочего раствора KI. Время контакта ПММ с раствором при этом составило – 5 минут. В ходе эксперимента было установлено, что исходная концентрация иодида калия в растворе значительно влияет на чувствительность определения мышьяка. В таблице 24 указаны концентрация иодида калия и соответствующие ей уравнение зависимости $\Delta A_{365} = f(As)$. На рисунке 20 представлена зависимость коэффициента чувствительности зависимости $\Delta A_{365} = f(As)$ при различных исходных концентрациях иодида калия, из которой видно, что наибольшего значения коэффициента чувствительности удалось достичь при концентрации иодида калия в растворе 0.08 %. При дальнейшем увеличении его концентрации наблюдалось постепенное повышение светопоглощения образцов холостого опыта и снижение коэффициентов чувствительности. Дальнейшие исследования проводились при концентрации иодида калия в растворе 0.08 %.

Таблица 24 – Влияние концентрации иодида калия на аналитический сигнал при определении мышьяка

№	Концентрация KI, %	Уравнение зависимости $\Delta A_{365}=f(As)$	R ²
1	0.01	$\Delta A_{365} = 2.50 \cdot C_{As}$	0.958
2	0.02	$\Delta A_{365} = 2.80 \cdot C_{As}$	0.980
3	0.04	$\Delta A_{365} = 2.90 \cdot C_{As}$	0.981
4	0.08	$\Delta A_{365} = 3.41 \cdot C_{As}$	0.991
5	0.12	$\Delta A_{365} = 2.50 \cdot C_{As}$	0.985
6	0.16	$\Delta A_{365} = 1.90 \cdot C_{As}$	0.983
7	0.24	$\Delta A_{365} = 1.90 \cdot C_{As}$	0.959
8	0.32	$\Delta A_{365} = 1.74 \cdot C_{As}$	0.971
9	0.40	$\Delta A_{365} = 1.80 \cdot C_{As}$	0.964

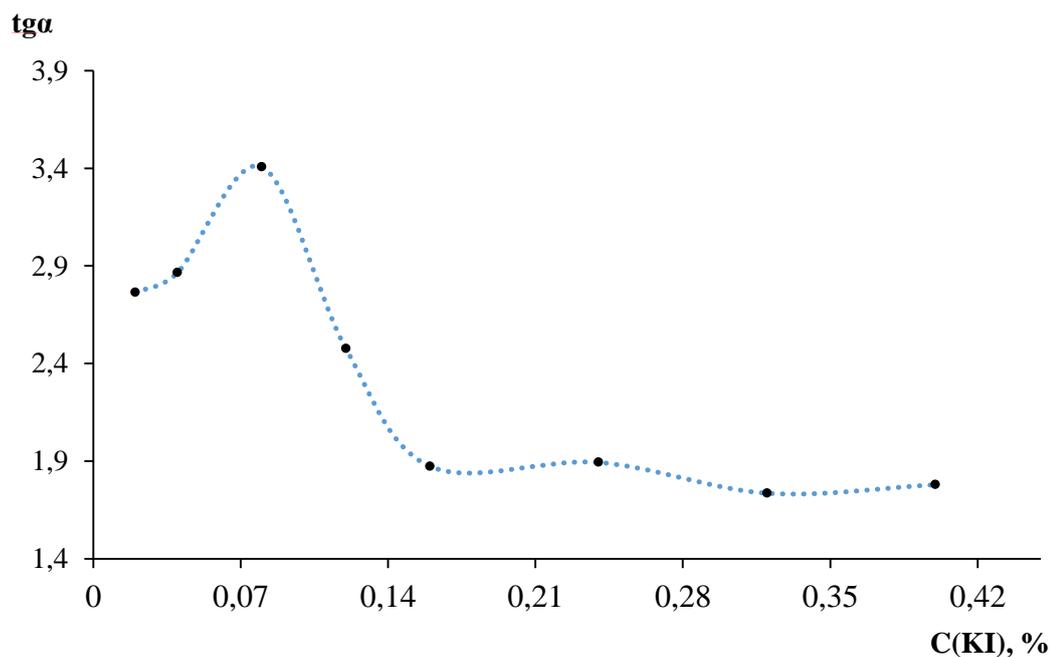
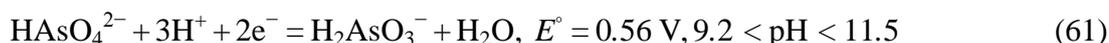
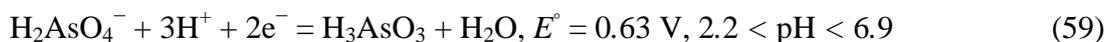
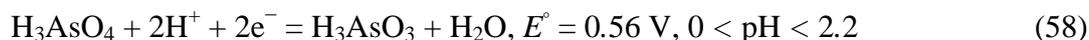


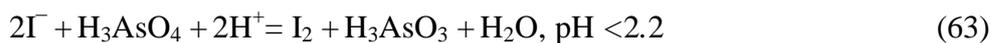
Рисунок 20 – Влияние исходной концентрации иодида калия на коэффициент чувствительности зависимости $\Delta A_{365}=f(As)$

Исследование влияния pH на экстракцию иода при определении мышьяка. Значительное влияние на протекание окислительно-восстановительной реакции при иодометрическом определении мышьяка оказывает pH анализируемого раствора [65]. В зависимости от показателя pH

значение потенциала окислительно-восстановительной пары As(V)/As(III) может быть различным (58 – 62):



При $\text{pH} > 9$ в системе происходит гидролиз иода, следовательно, проведение эксперимента в щелочной среде для иодометрического определения мышьяка не подходит. Далее представлены реакции (63 – 65) взаимодействия иодид-иона с мышьяком при различных pH :



Эти реакции могут идти как в прямом, так и в обратном направлении в зависимости от pH анализируемого раствора. Для смещения реакции в сторону образования продуктов необходимо повышать значение pH системы, т.к. при увеличении pH разница в стандартных и нормальных потенциалах тоже возрастает, увеличивая при этом константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

Для изучения влияния показателя pH на протекание окислительно-восстановительной реакции и последующую экстракцию иода полиметакрилатной матрицей, был проведен следующий эксперимент. Готовили серии анализируемых растворов: раствор сравнения, содержащий все реагенты необходимые для протекания реакции, кроме определяемого компонента и раствор с концентрацией мышьяка 0.4 мг/дм^3 . Для создания разных значений pH к анализируемым растворам добавляли различные аликвоты хлороводородной кислоты или гидроксида натрия. На рисунке 21 представлены зависимости изменения оптической плотности полиметакрилатной матрицы после контакта с анализируемыми растворами в

присутствии и отсутствии определяемого компонента от значения рН раствора. Наибольшая разница между значениями оптических плотностей, соответствующих контрольному с содержанием мышьяка 0.4 мг/дм^3 и холостому опытам, наблюдается в диапазоне рН 4.8 – 5.8. При снижении рН ниже 4.8 сорбция иода матрицей значительно возрастает, однако разница между холостым и контрольным опытом не заметна, в щелочной же среде из-за диспропорционирования иода окрашивание матриц не наблюдается.

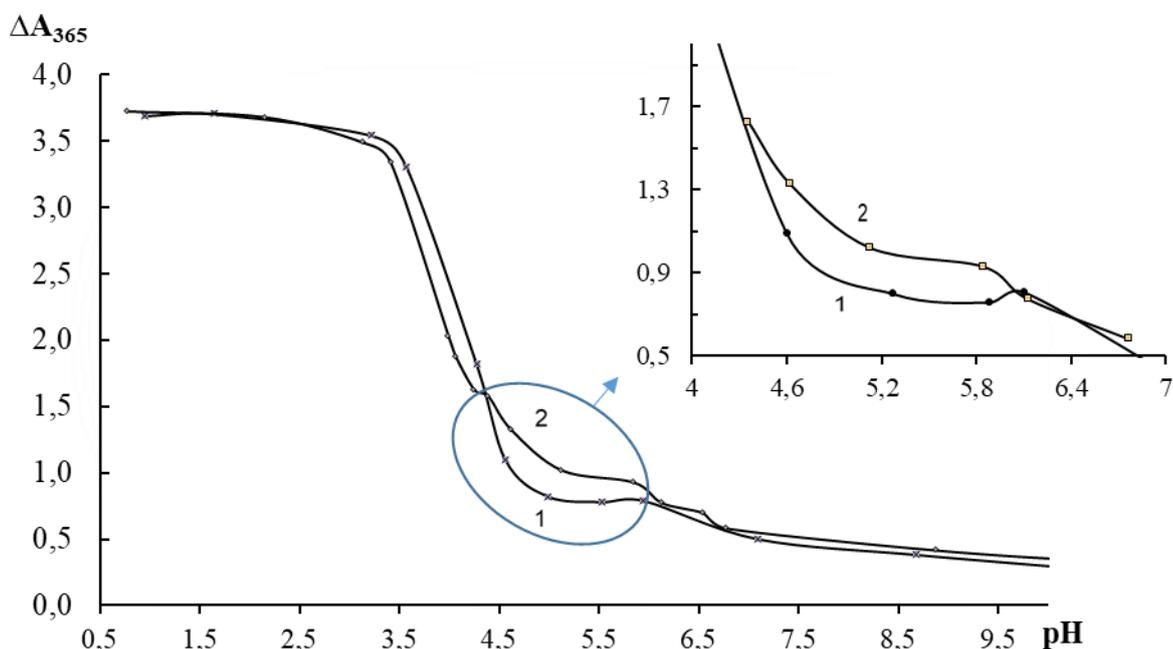


Рисунок 21 – Зависимость аналитического сигнала от рН при концентрациях мышьяка:
1 – 0; 2 – 0.1 мг/дм^3

На рисунке 22 показана зависимость разницы аналитического сигнала от рН для холостой пробы и контрольной пробы с содержанием мышьяка 0.4 мг/дм^3 . На основании полученных зависимостей (рисунки 21 и 22) был сделан вывод, что для данной методики оптимальный рабочий диапазон рН находится в интервале 4.8-5.8. При этом было замечено, что при контакте фаз, сама полиметакрилатная матрица оказывает ощутимое влияние на рН раствора, изменяя его в нейтральную сторону. В дальнейшем для поддержания необходимого значения рН при определении мышьяка вносили

добавку натрий-фосфатного буфера с $\text{pH} = 6$ для поддержания постоянного pH анализируемого раствора.

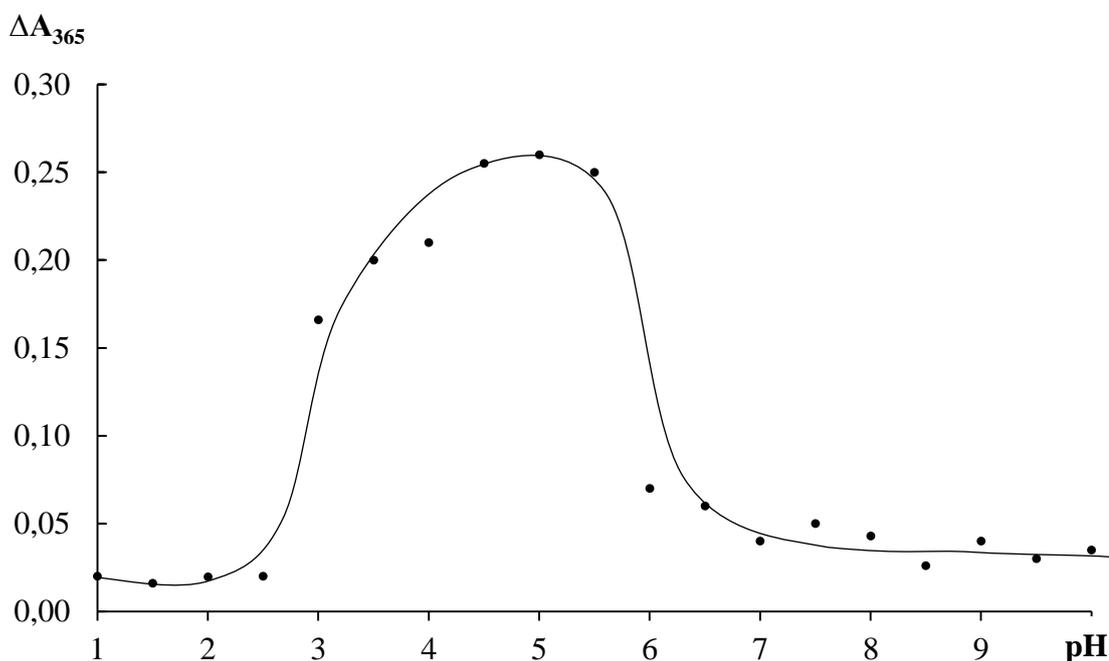


Рисунок 22 – Зависимость разницы аналитического сигнала для холостой пробы и пробы с содержанием мышьяка 0.1 мг/дм^3 от показателя pH

4.3.2 Исследование влияния посторонних ионов на экстракцию иода при определении мышьяка

Было исследовано влияние широкого круга ионов на определение мышьяка иодометрической твердофазно-спектрофотометрической методикой. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента и концентрации мышьяка 0.5 мг/дм^3 рассчитывали по формуле (9). Результаты влияния посторонних ионов на определение мышьяка, в соотношении 1:1 или 1:10 по отношению к определяемому компоненту, приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Влияние посторонних ионов на определение мышьяка

Вносимый/ сопутствующий ион	Соотношение мышьяка к постороннему иону	$\delta, \%$
NH_4^+	1:10	-7.0
Na^+	1:10	-6.5

K^+	1:10	-5.1
Ag^+	1:1	-11.0
Hg^{2+}	1:1	-17.2
Pb^{2+}	1:1	-12.1
Zn^{2+}	1:1	-26.0
Al^{3+}	1:1	-13.0
Cr^{6+}	1:10	-12.0
Cu^{2+}	1:10	17.0
Fe^{3+}	1:10 1:1	-121.5 -24.3
Mn^{2+}	1:10 1:1	-80.0 -17.4
Cd^{2+}	1:10	-5.1
Se^{4+}	1:1	-21.0
Co^{2+}	1:10	-22.4
F^-	1:10	-10.4
Cl^-	1:10	-11.0
Br^-	1:10	-3.0
SO_4^{2-}	1:1	-9.0
SO_3^{2-}	1:10	-11.3
PO_4^{3-}	1:10	-8.4
NO_3^-	1:10	-9.0
NO_2^-	1:1	-10.5

По данным из таблицы 25 видно, что как и при определении других ранее рассмотренных веществ существенное мешающее влияние оказывают железо, марганец, цинк, кобальт и другие. Для исключения мешающего влияния при анализе реальных объектов, необходимо маскировать мешающие ионы при их значительном содержании, либо для исключения суммарного влияния посторонних ионов и других мультипликативных систематических погрешностей возможно использование градуировочного графика, построенного по методу добавок.

4.3.3 Методика и апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения суммарного содержания мышьяка с использованием ПММ

Аликвоты раствора, содержащего мышьяк, помещали в пластиковые градуированные центрифужные пробирки объемом 15 см³ с завинчивающимися крышками. В каждую пробирку последовательно приливали аликвоты пероксида водорода, иодида калия и натрий-фосфатного буферного раствора для создания оптимальной концентрации реагентов в анализируемом растворе в соответствии с таблицей 26.

Таблица 26 – Оптимальное количество компонентов, необходимых для построения градуировочной зависимости при определении мышьяка

V (H ₂ O ₂), см ³	C (H ₂ O ₂), %	V (KH ₂ PO ₄ ·Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O), см ³	pH буферного раствора	V (KI), см ³	C (KI), %	∑V раствора, см ³
0.02	0.012	1	6	0.04	0.08	5

После добавления всех реагентов, смесь выдерживали в течении 1 – 2 минут для полного протекания реакции, затем разбавляли дистиллированной водой до общего объема 5 см³, вносили в раствор полиметакрилатную матрицу и помещали на платформу мини-ротатора для экстракции иода. После перемешивания в течении 5 минут ПММ вынимали из раствора, просушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли оптическую плотность при 365 нм. В качестве образца сравнения использовали неокрашенную немодифицированную ПММ. Уравнение градуировочной зависимости для определения мышьяка, построенной в данных условиях, имеет вид $\Delta A_{365} = 3.30 \cdot C_{As}$ ($R^2=0.99$) в диапазоне концентраций 0.1-1.0 мг/дм³ с пределом обнаружения, рассчитанным по 3s-критерию 0.05 мг/дм³ при объеме анализируемой пробы 5 см³.

Разработанная методика суммарного содержания мышьяка была апробирована при его определении в следующих реальных объектах: мумие очищенное – биологически активная добавка; почва – универсальный почвогрунт. После проведения пробоподготовки анализируемых объектов,

как описано в разделе 2.3.3. согласно таблице 4. Содержание мышьяка в анализируемых объектах определяли, используя градуировочную зависимость по методу добавок, показанную на рисунке 23 для исключения систематических погрешностей, связанных с мешающим влиянием присутствия различных ионов в анализируемом объекте.

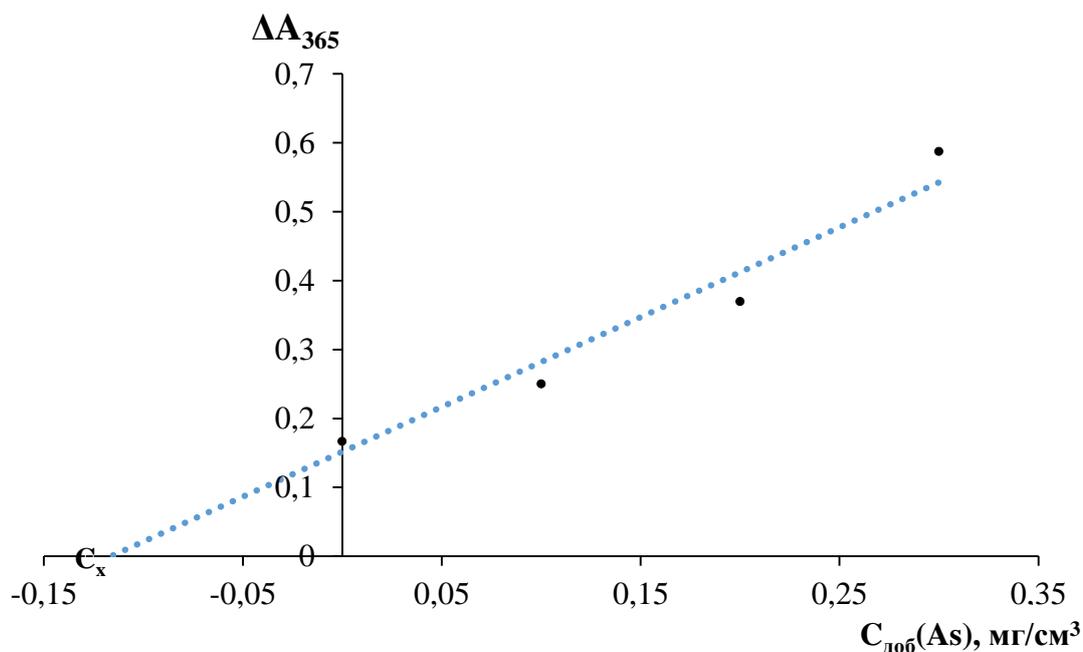


Рисунок 23 – Градуировочная зависимость для определения мышьяка в почве, построенная по методу добавок

Для проверки правильности результатов анализа использовали метод добавок путем внесения в анализируемый раствор контрольной добавки мышьяка. Результаты иодометрического определения мышьяка в почве и мумии приведены в таблице 27 и свидетельствуют об удовлетворительной правильности.

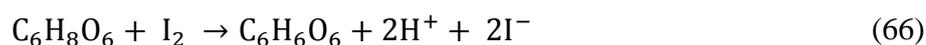
Таблица 27 - Результаты определения пероксида водорода в реальных объектах ($n=3$, $P=0.95$)

Название объекта	ПДК, мг/кг	Введенная добавка, мг/кг	Найдено, мг/кг	S_r , %
Почва (универсальный почвогрунт)	2	-	1.8 ± 0.8	19
		5	7 ± 3	18
Мумиё очищенное (биологически активная добавка к пище)	3	-	не определено	-
		1	0.8 ± 0.4	23

4.4 Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определения аскорбиновой кислоты с использованием ПММ

Было предложено два варианта иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты.

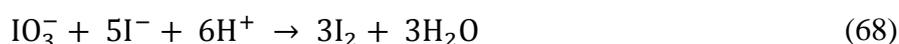
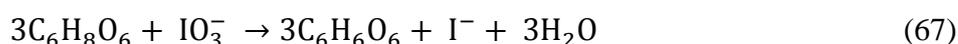
Первый вариант основан на реакции (66) восстановления молекулярного иода аскорбиновой кислотой до иодид-иона с последующей экстракцией непрореагировавшего избытка иода, как описано в разделе 2.4.



В данной стехиометрической реакции при увеличении концентрации аскорбиновой кислоты в растворе снижается избыточная концентрация свободного иода и возрастает концентрация иодид-иона, образующегося в ходе реакции при пропорционально уменьшающейся интенсивности окраски растворов.

Экстракция иода сопровождается изменением окраски ПММ от желто-коричневой до бледно-желтой. Интенсивность окраски меняется пропорционально концентрации аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. Спектры поглощения полученных матриц имеют аналогичный вид, показанный на рисунках 2 и 8 с двумя максимумами поглощения при 290 и 365 нм.

Второй вариант иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты основан на реакции восстановления избытка иодат-иона аскорбиновой кислотой (67), выделившийся иодид-ион, взаимодействуя с иодатом, образует молекулярный иод, согласно реакции (68), который далее экстрагируется полиметакрилатной матрицей в присутствии хлороводородной кислоты как описано в п. 2.4.1.



При увеличении концентрации аскорбиновой кислоты, в анализируемом растворе, пропорционально увеличивается концентрация

выделившегося иода, экстракция сопровождается изменением окраски от бледно-желтой до желто-коричневой в зависимости от исходной концентрации аскорбиновой кислоты. Спектры поглощения ПММ, полученных после контактов с анализируемым раствором, имеют вид аналогичный показанному на рисунках 2 и 8 (спектры иода в ПММ) – с двумя максимумами поглощения при 365 и 290 нм.

4.4.1 Подбор условий для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты

Первый вариант иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты. Для достижения максимальной чувствительности определения аскорбиновой кислоты, было исследовано влияние исходной концентрации иода, концентрации хлороводородной кислоты.

Исследование влияния исходной концентрации иода на аналитический сигнал. Была подобрана оптимальная концентрация иода, участвующего в реакции (66). На рисунке 24 показана зависимость оптической плотности от концентрации аскорбиновой кислоты при различной исходной концентрации иода в анализируемом растворе.

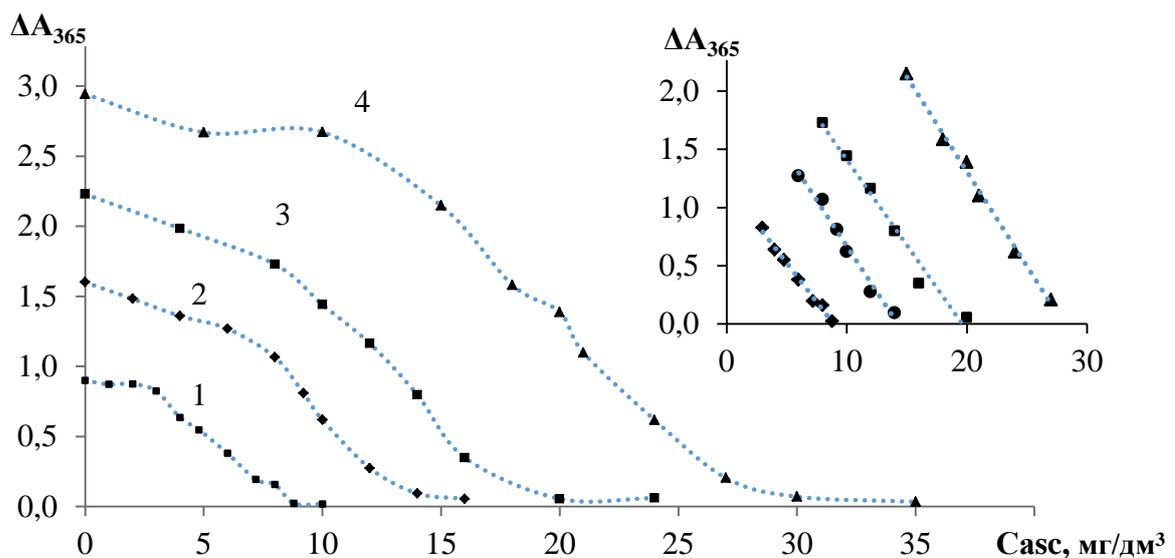


Рисунок 24 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации аскорбиновой кислоты при различной концентрации иода $\times 10^{-5}$ моль/дм³:
1 – 5, 2 – 7.5, 3 – 10. 4 – 15

Видно, что зависимости имеют S – образный характер с линейными участками. В таблице 28 приведены используемые концентрации иода и уравнения, описывающие линейные участки зависимостей.

Таблица 28 – Влияние концентрации I_2 на зависимость

$C(I_2) \cdot 10^{-5}$, моль/дм ³	Уравнение градуировочной зависимости	r	Диапазон линейности мг/дм ³
5.0	$A_{365}=1.2-0.13 \cdot C_{asc}$	0.991	3.0-9.0
7.5	$A_{365}=2.24-0.16 \cdot C_{asc}$	0.990	6.0-14.0
10.0	$A_{365}=3.1-0.17 \cdot C_{asc}$	0.994	8.0-16.0
15.0	$A_{365}=4.2-0.16 \cdot C_{asc}$	0.998	15.0-27.0

На основании полученных данных, в качестве оптимальной была выбрана концентрация иода $C_{I_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. При такой концентрации иода диапазон линейности зависимости $A_{365}=f(C_{asc})$ начинается с наименьшей концентрации аскорбиновой кислоты. Дальнейшее снижение концентрации иода не оправдано, поскольку это приведет к значительному уменьшению диапазона определяемых концентраций без существенного увеличения чувствительности определения аскорбиновой кислоты.

Исследование влияния исходной концентрации хлороводородной кислоты на аналитический сигнал. Ранее было показано, что экстракция иода полиметакрилатной матрицей интенсивнее протекает в кислых и слабокислых средах, поэтому было исследовано влияние исходной концентрации хлороводородной кислоты на аналитический сигнал при иодометрическом твердофазно-спектрофотометрическом определении аскорбиновой кислоты. На рисунке 25 представлены зависимости оптической плотности от концентрации аскорбиновой кислоты при различной исходной концентрации хлороводородной кислоты. В таблице 29 указаны концентрации хлороводородной кислоты и соответствующие им характеристики полученных зависимостей.

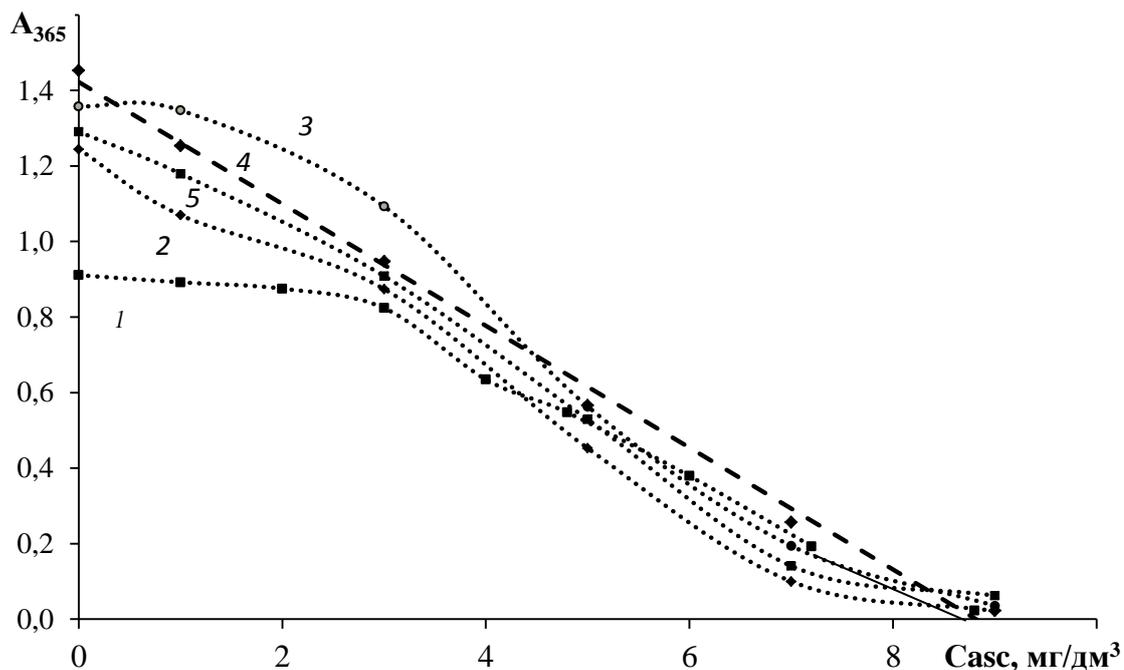


Рисунок 25 – Влияние концентрации HCl на зависимость $A_{365}=f(C_{asc})$, $C(HCl)$, моль/дм³:
1–0.001; 2–0.002; 3–0.004; 4–0.006; 5–0.008

Таблица 29 – Влияние концентрации HCl на зависимость $A_{365}=f(C_{asc})$

$C(HCl)$, моль/дм ³	Уравнение градуировочной зависимости	r	Диапазон линейности мг/дм ³
0.001	$A_{365}=1.2-0.13 \cdot C_{asc}$	0.991	1.0-9.0
0.002	$A_{365}=1.4-0.19 \cdot C_{asc}$	0.997	3.0-7.0
0.004	$A_{365}=1.7-0.22 \cdot C_{asc}$	0.989	3.0-7.0
0.006	$A_{365}=1.4-0.15 \cdot C_{asc}$	0.994	0.0-9.0
0.008	$A_{365}=1.4-0.16 \cdot C_{asc}$	0.987	0.0-7.0

Как видно, концентрация хлороводородной кислоты не оказывает существенного влияния на чувствительность зависимости $A_{365}=f(C_{asc})$, однако при концентрации $C_{HCl} = 0.006$ моль/дм³ наблюдается наиболее широкий диапазон линейности. На основе полученных данных в качестве оптимальных условий для определения аскорбиновой кислоты с использованием *первого варианта* иодометрического определения были выбраны концентрации $C_{I_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и $C_{HCl} = 0.006$ моль/дм³ при времени контакта фаз 5 минут и общем объеме анализируемого раствора 25 дм³.

Второй вариант иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты. Для достижения максимальной чувствительности определения аскорбиновой кислоты было исследовано влияние концентрации хлороводородной кислоты и иодида калия на аналитический сигнал. В ходе предварительных испытаний было выяснено, что концентрация иодата калия не оказывает существенного влияния на аналитический сигнал в отличие от концентрации хлороводородной кислоты, т.к. экстракция иода полиметакрилатной матрицей значительно интенсивнее протекает в кислых средах. Влияние концентрации хлороводородной кислоты на тангенс угла наклона ($\text{tg } \alpha$) зависимости $\Delta A_{365} = f(C_{\text{asc}})$ показана на рисунке 26, из которого видно, что наибольший угол наклона градуировочной зависимости наблюдается при концентрации хлороводородной кислоты $C_{\text{HCl}} = 0.0006$ моль/дм³.

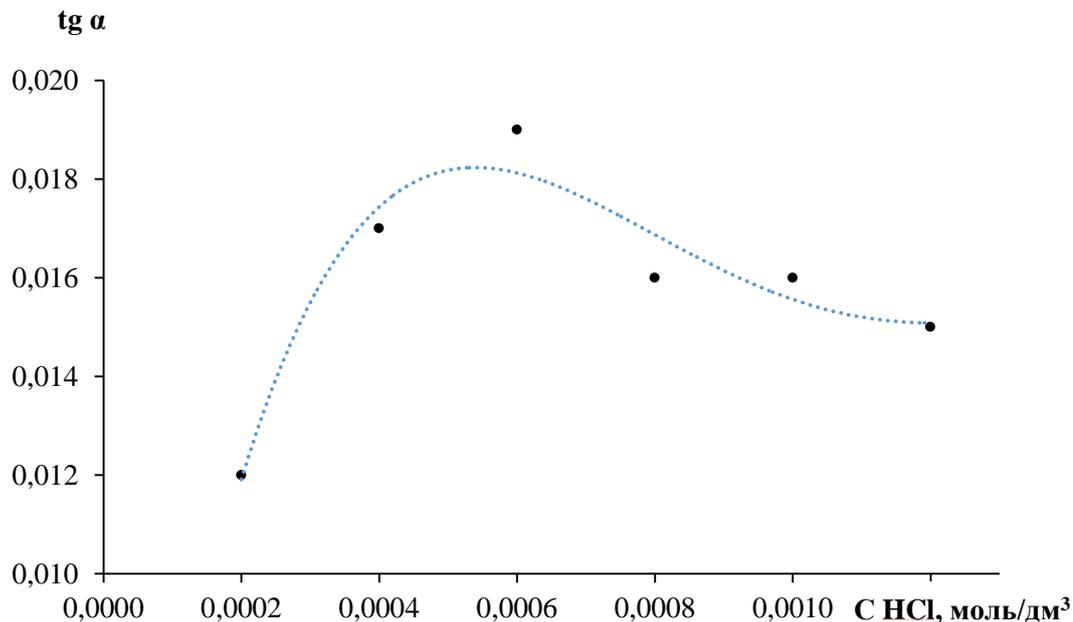


Рисунок 26 – Влияние концентрации HCl на коэффициент чувствительности зависимости $\Delta A_{365} = f(C_{\text{asc}})$

Также было исследовано влияние добавки иодида калия на аналитический сигнал. В таблице 30 приведены результаты исследования влияния концентрации иодида калия на уравнение зависимости $\Delta A_{365} = f(C_{\text{asc}})$. Как

видно из полученных данных, наиболее широкий диапазон линейности и наилучший коэффициент аппроксимации (R^2) наблюдается при концентрации иодида калия $C_{KI} = 6.4 \cdot 10^{-5} \%$. На рисунке 27 представлены зависимости аналитического сигнала от концентрации аскорбиновой кислоты в отсутствии и присутствии иодида калия.

Таблица 30 – Влияние концентрации KI на зависимости аналитического сигнала от содержания аскорбиновой кислоты

$C(KI), \%$	Уравнение зависимости	R^2	Диапазон линейности, мг/дм ³
0	$\Delta A_{365} = 0.017 \cdot C_{asc}$	0.998	10-70
$3.2 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{365} = 0.021 \cdot C_{asc}$	0.985	0-90
$4.8 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{365} = 0.017 \cdot C_{asc}$	0.991	
$6.4 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{365} = 0.022 \cdot C_{asc}$	0.997	
$8.0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{365} = 0.024 \cdot C_{asc}$	0.977	

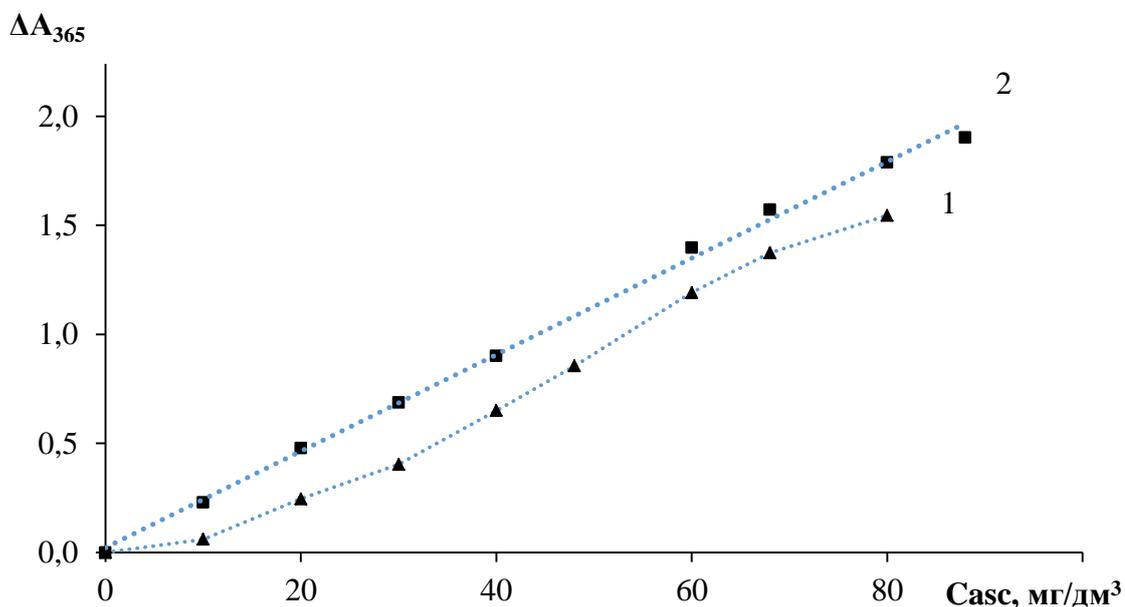


Рисунок 27 – Зависимости аналитического сигнала от концентрации аскорбиновой кислоты в отсутствии (1) и присутствии (2) иодида калия, $C(KI) = 6.4 \cdot 10^{-5} \%$

4.4.2 Исследование мешающего влияния посторонних ионов при иодометрическом твердофазно – спектрофотометрическом определении аскорбиновой кислоты

Было исследовано влияние широкого круга ионов на определение аскорбиновой кислоты с использованием обоих вариантов иодометрического – твердофазно-спектрофотометрического определения в вышеописанных условиях. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента и концентрациях аскорбиновой кислоты 4 мг/дм³ и 50 мг/дм³ для первого и второго варианта соответственно, рассчитывали по формуле (9). В таблице 31 приведены результаты исследования мешающего влияния посторонних ионов при определении аскорбиновой кислоты обоими способами.

Таблица 31 – Влияние посторонних ионов на определение аскорбиновой кислоты

Посторонний ион	Соотношение аскорбиновой кислоты к постороннему иону	δ , %
Вариант 1		
Fe (III)	1:1	-3.5
NO ₂ ⁻	1:1	-47.8
Cd (II)	1:1	-5.2
Pb (II)	1:1	-58.9
SO ₃ ²⁻	1:1	-2.0
Zn (II)	1:10	10.4
Al (III)	1:10	4.3
Ca (II)	1:10	-0.5
Cu (II)	1:10	22.4
Mg (II)	1:10	8.9
Cl ⁻	1:10	7.4
Br ⁻	1:10	5.8
F ⁻	1:10	-0.17
BO ₃ ³⁻	1:10	0.92
NH ₄ ⁺	1:10	4.3
NO ₃ ⁻	1:10	-11.7
Вариант 2		
Mg (II)	1:1	-8.9
NO ₃ ⁻	1:1	-46.9
Fe (III)	1:1	2.5
Ca (II)	1:1	-11.4
Pb (II)	1:1	-71.3
NO ₂ ⁻	1:10	-42.3

Ni(II)	1:10	-23.0
Cd (II)	1:10	-10.6
Al (III)	1:10	-28.5
Cu (II)	1:10	17.4
Zn (II)	1:10	-4.4
Na+	1:10	8.4
SO ₄ ²⁻	1:10	-9.8
PO ₄ ³⁻	1:10	17.3
Cl-	1:10	8.1
COO-	1:10	-11.7
SO ₃ ²⁻	1:10	-6.2
Br-	1:10	-7.1

Из представленной таблицы видно, что наибольшее мешающее влияние в методике №1, на определение аскорбиновой кислоты, оказывают NO₂⁻, Pb (II), Cu (II). Для методики №2 наибольшее влияние оказывают Pb (II), Ni(II), Cu (II), Mg (II), NO₂⁻, NO₃⁻.

На основании проведенных исследований предложено два способа иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты.

4.4.3 Методики и апробация иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты с использованием ПММ

Методика № 1

Аликвоты раствора, содержащего аскорбиновую кислоту 1 – 9 мг/дм³, помещали в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 см³ с завинчивающимися пробками. Затем в каждую пробирку приливали по 0.05 см³ молекулярного иода концентрацией 0.025 моль/дм³ и 1.5 см³ хлороводородной кислоты концентрацией 0.1 моль/дм³, оставляли полученные смеси на 1-2 минуты для завершения реакции, а затем разбавляли дистиллированной водой до общего объема 25 см³. Вносили в полученные растворы полиметакрилатную матрицу для экстракции иода согласно п 2.4.1, закрывали крышками, затем помещали на платформу миниротатора и перемешивали в течении 5 минут. Затем матрицы вынимали из растворов и просушивали между листами фильтровальной бумаги и

измеряли оптическую плотность окрашенных ПММ. Содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе определяли, используя градуировочную зависимость, построенную в аналогичных условиях в диапазоне концентраций 1.0 – 9.0 мг/дм³. Предел обнаружения, рассчитанный по 3-с критерию для данной методики, составил 0.8 мг/дм³.

Сканированные образцы ПММ и градуировочная зависимость для определения аскорбиновой кислоты, построенная при исходных концентрациях молекулярного иода $C(I_2) = 0.0005$ моль/дм³, концентрации хлороводородной кислоты $C(HCl) = 0.06$ моль/ дм³ и времени контакта фаз $t_{\text{контакт.}} = 5$ минут, показана на рисунке 28.

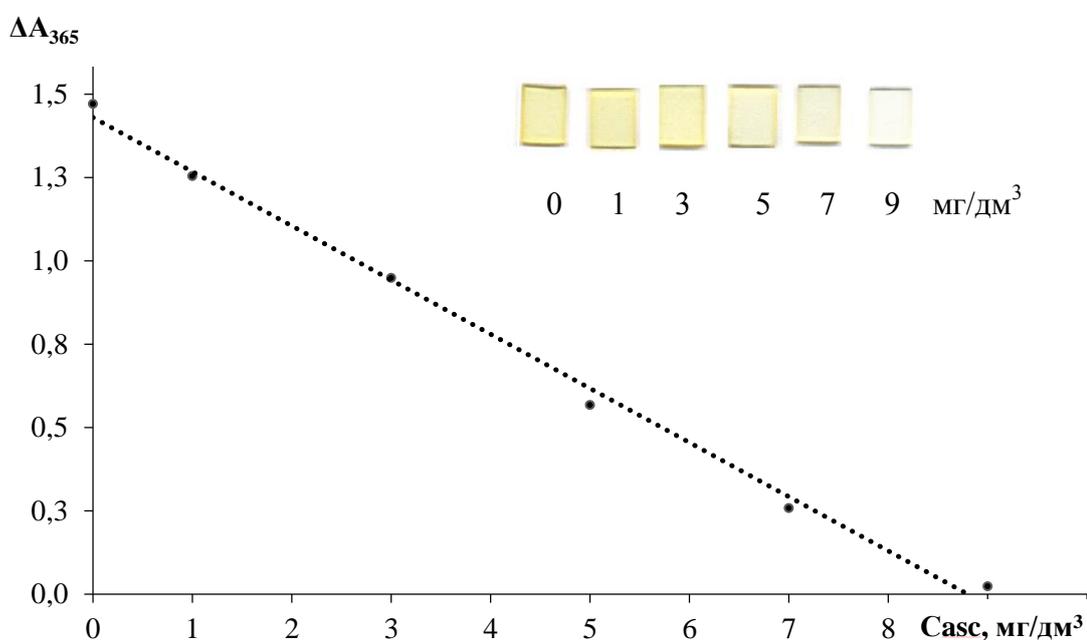


Рисунок 28 – Градуировочная зависимость для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты по методике №1

Методика № 2

Аликвоты раствора, содержащего аскорбиновую кислоту в диапазоне концентраций 10 – 90 мг/дм³, помещали в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 см³ с завинчивающимися крышками. В каждую пробирку последовательно приливали 0.15 см³ хлороводородной кислоты концентрацией 0.1 моль/дм³, 3 см³ иодата калия концентрацией 1 г/дм³ и 0.4 см³ раствора иодида калия концентрацией 1 г/дм³. После добавления всех

реагентов смесь выдерживали в течении 1 - 2 минут для полного протекания реакции, затем разбавляли дистиллированной водой до общего объема 25 см³, вносили в раствор полиметакрилатную матрицу и помещали на платформу мини-ротатора для экстракции иода согласно п 2.4.1. После перемешивания, в течении 5 минут, ПММ вынимали из раствора, просушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли оптическую плотность при 365 нм. Содержание аскорбиновой кислоты определяли, используя градуировочный график, показанный на рисунке 28, построенный при аналогичных условиях. На рисунке также приведены сканированные изображения ПММ после контакта с растворами аскорбиновой кислоты в различных концентрациях.

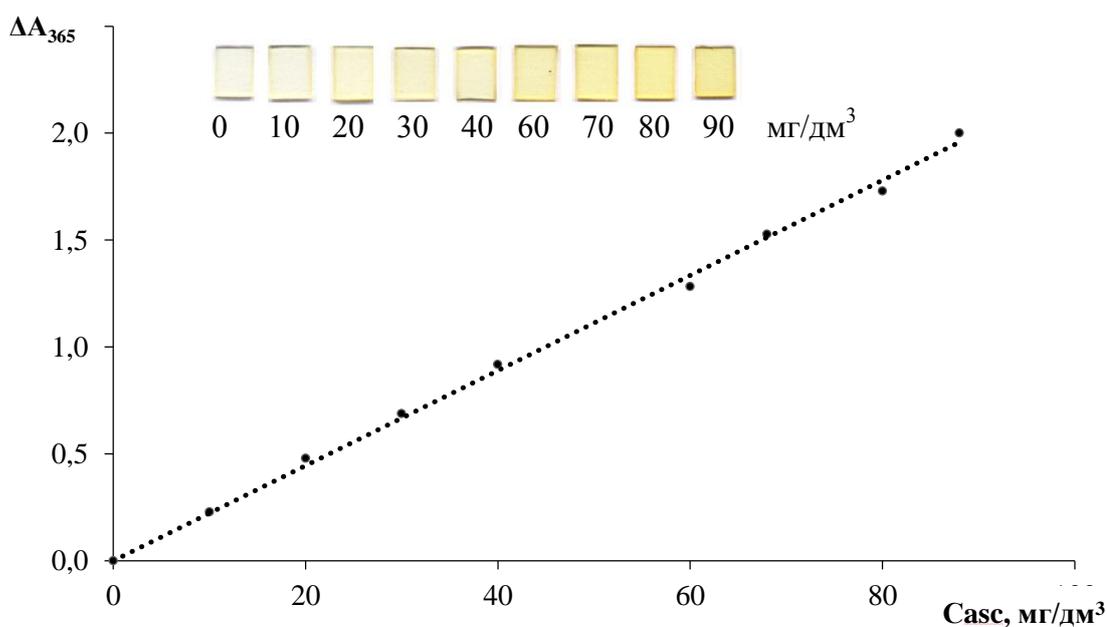


Рисунок 28 – Градуировочная зависимость для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты по методике №2

Основные аналитические характеристики: уравнения градуировочных зависимостей, диапазоны линейности, пределы обнаружения для методик 1 и 2 приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Сравнительная характеристика, разработанных методик для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения, аскорбиновой кислоты

	Уравнение градуировочной зависимости	r	Диапазон линейности, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
Методика 1	$A_{365} = 1.4 \cdot 0.15 \cdot C_{asc}$	0.994	1.0 – 9.0	0.8
Методика 2	$\Delta A_{365} = 0.022 \cdot C_{asc}$	0.990	10 – 90	8.5

Для апробации на реальных объектах (плоды лимона, сок «Добрый» – апельсин, нектар «Теди» – морковный) был выбран первый вариант иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты из-за более высокой чувствительности (табл. 31).

Для оценки правильности определения аскорбиновой кислоты, разработанной методикой 1, в качестве сравнения был использован титриметрический метод, описанный в п 2.4.4 с использованием 2,6-дихлофенолиндофенолята натрия в качестве титранта.

После проведения необходимых процедур пробоподготовки, как описано в п 2.4.3, было проведено определение аскорбиновой кислоты в выбранных реальных объектах с использованием разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрической методики и титриметрической методики выбранной в качестве методики сравнения. Результаты определения аскорбиновой кислоты в исследуемых объектах с использованием разработанной методики и методики сравнения, а также рассчитанные в соответствии с РМГ 61 – 2010 метрологические характеристики в виде показателей прецизионности (повторяемости), правильности и показатели точности приведены в таблице 33.

Из таблицы 33 можно видеть, что для результатов, полученных методикой № 1 соблюдается условие $t_{эксп.} < t_{теор.}$, следовательно, можно сделать вывод, что расхождения результатов полученных данной методикой и методикой сравнения незначимы.

Таблица 33 – Результаты определения аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах методом твердофазной спектрофотометрии с использованием титриметрии в качестве метода сравнения

Название объекта	Указанная концентрация, мг/100 см ³ на упаковке	Содержание аскорбиновой кислоты, мг/100 см ³		t- критерий $t_{\text{табл}}=4.3$	Метрологические характеристики, % (РМГ 61-2010)		
		Твердофазно – спектрофотометрический метод	Титриметрический метод		Повторяемость σ_r	Правильность σ_c	Точность σ
Лимон	-	(44±5) мг/100 г	(45±2) мг/100 г	0.7	3.4	2.8	4.4
Сок «Добрый» апельсин	20	23±3	21±1	2.7	5.2	3.6	6.4
Нектар «Теди» Морковный	30	34±3	34±1	0.4	4.2	3.6	5.5

4.5 Сравнение термолинзовой спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии, в качестве методов фиксирования аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик

Одна из задач данного исследования состояла в оценке возможности применения термолинзовой спектроскопии (ТЛС) в качестве метода регистрации аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик определения различных аналитов с использованием ПММ.

В рамках проекта РФФИ мол_нр № 17-303-50011 на кафедре аналитической химии Московского государственного университета, под руководством доктора химических наук, профессора Проскурнина М.А. была исследована возможность использования термолинзовой спектроскопии, в качестве более чувствительного метода регистрирования аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик определения иода, иодат-иона, пероксида водорода, нитрит-иона, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты.

Для измерений термолинзового сигнала полученных образцов и расчета на его основе аналитических характеристик, для всех разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик, методом ТЛС использовалась уникальная установка, работа которой основана на формировании термолинзы посредством периодического воздействия на образец индуцирующим лазером с одновременным измерением аналитического сигнала в точке создания термолинзы, посредством зондирующего лазера. В качестве индуцирующего лазера был использован стабильный источник излучения, а именно лазер с длиной волны излучения 532 нм (MGL-FN 532 500mw). Измерения проводились при относительно небольшой мощности индуцирующего лазера 140 мВт, образцы не изменялись при длительном периодическом воздействии индуцирующего лазера. При повышении мощности лазера до 350 мВт, ПММ с большим

количеством экстрагированного иода подвергались термической деструкции в точке воздействия излучения. Неподвижное закрепление образцов ПММ, на пути лазерных лучей осуществляли с помощью пластиковых адаптеров, изготовленных методом 3D печати.

Источник излучения термолинзовой установки имеет длину волны 532 нм, а максимум поглощения иода в ПММ наблюдается при 365 нм, однако сигналы практически всех измеряемых образцов соответствовали середине оптического диапазона для ТЛС $0.1 < \theta < 3$. При этом чувствительность полученных градуировочных зависимостей методом ТЛС сопоставима с чувствительностью градуировочных зависимостей, построенных на основании данных твердофазной спектрофотометрии. Основные аналитические характеристики для всех разработанных методик, полученные на основании данных спектрофотометрии и термолинзовой спектроскопии приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Основные аналитические характеристики всех градуировочных зависимостей, полученных на основании данных спектрофотометрии (СФ) и термолинзовой спектроскопии (ТЛС)

Аналит	Метод измерения аналитического сигнала	ДОС мг/дм ³	ПО мг/дм ³	r	Уравнение градуировочной зависимости
I ₂	СФ	1-3.17	0.054	0.986	$A_{365} = 0.113 \cdot C$
	ТЛС	1-3.17	0.08	0.998	$\theta = 0.356 \cdot C$
IO ₃ ⁻	СФ	0.8-7.2	0.03	0.996	$A_{365} = 0.71 \cdot C + 0.08$
	ТЛС	0.8-3.6	0.027	0.992	$\theta = 0.44 \cdot C - 0.02$
C ₆ H ₈ O ₆	СФ	1-9	0.80	0.978	$A_{365} = -1.4 \cdot C - 0.15$
	ТЛС	1-9	0.81	0.977	$\theta = -1.7 \cdot C + 1.42$
H ₂ O ₂	СФ	0.13-0.73	0.02	0.998	$A_{365} = 2.82 \cdot C + 0.04$
	ТЛС	0.13-0.73	0.013	0.982	$\theta = 2.62 \cdot C + 0.08$
As ⁵⁺	СФ	0.1–1.0	0.05	0.995	$A_{365} = 3.34 \cdot C + 0.06$
	ТЛС	0.1–1.0	0.07	0.975	$\theta = 4.71 \cdot C + 0.11$
NO ₂ ⁻	СФ	0.08-0.56	0.015	0.984	$A_{365} = 3.61 \cdot C + 0.10$
	ТЛС	0.08-0.8	0.008	0.986	$\theta = 2.80 \cdot C + 0.02$
Se ⁶⁺	СФ	0.04-0.2	0.06	0.978	$A_{365} = 2.80 \cdot C + 0.04$
	ТЛС	0.04-0.2	0.05	0.967	$\theta = 3.56 \cdot C - 0.008$

Так же провели сравнение коэффициентов чувствительности градуировочных зависимостей и пределов обнаружения, построенных на основании термолинзовой спектроскопии и твердофазной спектрофотометрии показано в таблице 35. Для сравнения методов использовали отношение коэффициента чувствительности базовой системы (градуировочная зависимость для определения иода), к коэффициенту чувствительности градуировочной зависимости аналита.

Таблица 35- Сравнение коэффициентов чувствительности и пределов обнаружения градуировочных зависимостей, построенных на основании данных ТЛС и СФ

Аналит	Спектрофотометрия				Термолинзовая спектроскопия			
	ПО	$\frac{ПО(I_2)}{ПО}$	S	$\frac{S(I_2)}{S}$	ПО	$\frac{ПО(I_2)}{ПО}$	S	$\frac{S(I_2)}{S}$
I ₂	0.054	1	1.13	1	0.08	1	1.20	1
IO ₃ ⁻	0.027	0.50	0.44	0.38	0.03	0.37	0.67	0.55
As ⁵⁺	0.077	1.40	4.34	3.84	0.07	0.98	4.71	3.92
NO ₂ ⁻	0.015	0.27	3.31	2.92	0.008	0.10	2.79	2.32
Se ⁴⁺	0.063	1.16	3.80	3.35	0.05	0.63	3.68	3.06
H ₂ O ₂	0.0024	0.04	2.81	2.48	0.013	0.16	2.62	2.18

Так же для сравнения чувствительностей двух методов для ПММ с различным содержанием иода была построена зависимость оптической плотности при 532 нм измеренная на спектрофотометре сару 4000 и термолинзового сигнала, полученного методом ТЛС при мощности индуцирующего лазера 65 мВт, показанная на рисунке 29 плохую линейность зависимости можно объяснить низкой прецизионностью спектрофотометрических измерений (при оптических плотностях в диапазоне 0.01-0.04).

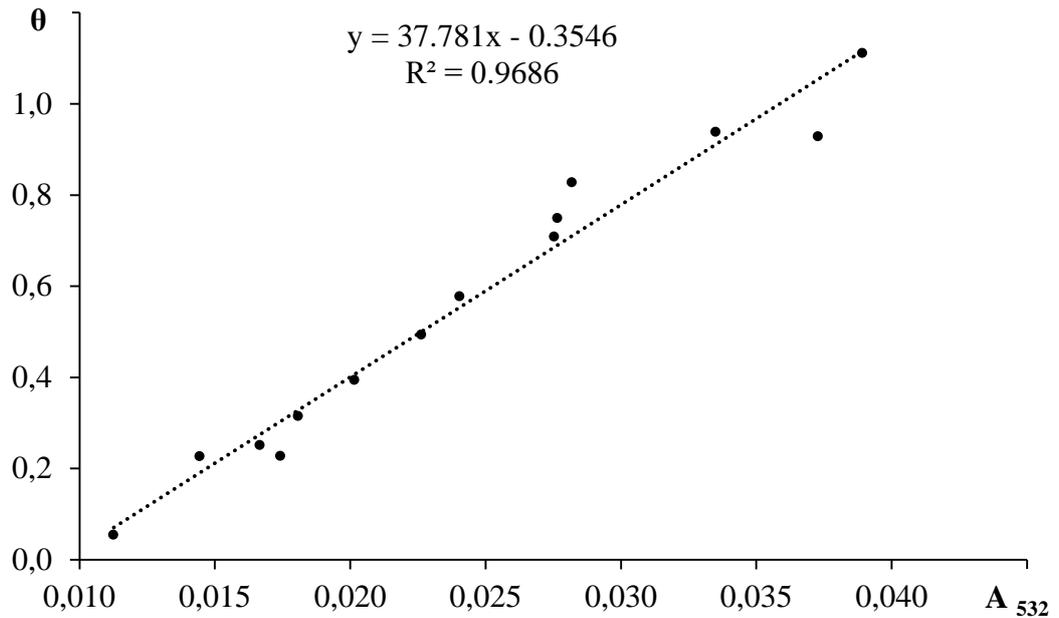


Рисунок 29– Отношение оптической плотности при 532 нм к линейному сигналу, полученному методом ТЛС

На основании данных представленных на рисунке, можно сделать вывод, что при сравнении методов для одной и той же длины волны, мощности индуцирующего лазера в 65 мВт, чувствительность ТЛС практически в 40 раз выше по сравнению с твердофазной спектрофотометрией, при повышении мощности индуцирующего лазера до 340 мВт возможно повышение чувствительности приблизительно еще в 6 раз. Из вышесказанного следует, что при использовании другого индуцирующего лазера к примеру Nd:ИАГ гармоника 3 355 нм, длина волны излучения которого будет близка максимуму поглощения иода в ПММ (365 нм), удастся значительно повысить чувствительность разработанных методик, что возможно приведет к снижению предела обнаружения аналитов более чем на 2 порядка.

Выводы

1. Исследована твердофазная экстракция молекулярного иода в полиметакрилатную матрицу из водного раствора за счет взаимодействия иода с карбонильным кислородом сложноэфирных звеньев полимера. В спектре поглощения полиметакрилатной матрицы после экстракции присутствуют полосы поглощения трийодид-иона при 290 и 365 нм.

2. Показана возможность количественного определения иода путем твердофазной экстракции из анализируемого объекта полиметакрилатной матрицей в диапазоне концентраций 1 – 30 мг/дм³ с пределом обнаружения 0.05 мг/дм³.

3. На основании результатов исследования реакций окисления-восстановления предложена методика твердофазно-спектрофотометрическая определения иодид-ионов. Чувствительность определения иодид-ионов повышается в 13-15 раз после их предварительного окисления до иодатов, предел обнаружения составляет 0.005 мг/дм³ с диапазоном определяемых содержаний 0.10 – 1.00 мг/дм³. Разработаны методики иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения IO_3^- , H_2O_2 , NO_2^- и Se(IV), которые позволяют определять 0.20 – 3.60 мг/дм³ IO_3^- , $(15-130) \cdot 10^{-5} \%$ H_2O_2 , 0.01–0.12 мг/дм³ NO_2^- и 0.05–0.40 мг/дм³ Se(IV) с пределами обнаружения 0.03 мг/дм³, $5 \cdot 10^{-5} \%$, 0.005 и 0.03 мг/дм³ соответственно. Разработана иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения мышьяка (III, V) с диапазоном определяемых содержаний 0.1 – 1.0 мг/дм³ и пределом обнаружения 0.05 мг/дм³. Разработана методика иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах с диапазоном определяемых содержаний 1.0 – 9.0 мг/дм³ при окислении иодом и 10 – 90 мг/дм³ при окислении иодатом с пределом обнаружения 0.8 мг/дм³ и 8.5 мг/дм³ соответственно.

4. Показана принципиальная возможность использования ПММ в термлиновой спектроскопии для иодометрического определения иода, иодатов, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты.

Список используемой литературы

1. Burgot, J-L. Ionic equilibria in analytical chemistry / Springer NewYork Dordrecht Heidelberg London. – 2012 – 763 с.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
3. Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия / Г А Мелентьева, Л. А. Антонова.: М - Медицина, 1985. – 480 с.
4. Петрухина О.М. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О.М Петрухина; под ред. О. М Петрухина М.; Химия, 1992 – 400 с.
5. Bekele D.A. Iodometric Determination of the Ascorbic Acid (Vitamin C) content of some Fruits consumed in Jimma Town Community in Ethiopia / D.A Bekele , G S Geleta // Research Journal of Chemical Sciences. – 2015. – Vol. 5 – № 1. – P. 60-63.
6. Belyak L. I. Iodometric assay of tetramezine content in tablets / L. I. Belyak, A. S. Verlyand, A. A. Prokopov // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2015. – V. 49, No. – P. 53–54.
7. ГОСТ Р 56991-2016 Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Метод определения перекиси водорода; введ. 2016-06-30. – М.: Стандартинформ. 2016. – 5с.
8. ГОСТ Р 51575-2000. Соль пищевая поваренная йодированная. Методы определения йода и тиосульфата натрия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 17 с.
9. Sharma, A. Estimation of arsenic in organic arsines and its complexes using potassium bromate and potassium iodate as oxidants / A. Sharma., G. Sharma., M. Naushad., D. Pathania. // J. Chil. Chem. Soc., 61, N2 (2016), P. 9.
10. Куленок М. И. Методы иодометрии спектрофотометрическим окончанием Труды комиссии по аналитической химии, – 1958. – Т. 8 – С. 211—216.

11. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов // А.К Бабко, Пилипенко А.Т. – М.: Химия, 1974. – 360 с.
12. Phillipm S. C Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices. / С. S Phillipm, P. K. Dasgupta // *Analytica Chimica* – 2011. – № 702 – P.16– 36
13. Revanasiddappa H. D. A Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Selenium / H. D. Revanasiddappa, T.N.A Kumar // *Analytical sciences*. – 2001. – Vol. 17 – P.1309-1312.
14. Revanasiddappa H. D. A new reagent system for the highly sensitive spectrophotometric determination of selenium / H. D. Revanasiddappa, B. P. Dayananda // *Central European Journal of Chemistry*. – 2006. – Vol. 4 – I.4. – Vol P. 592-603
15. Noroozifar M. Solid-phase iodine as an oxidant in flow injection analysis: determination of ascorbic acid in pharmaceuticals and foods by background correction / Noroozifar. M, Khorasani-Motlagh M. // *Talanta* – 2003. – Vol 61 – I.2. P.173-176
16. Salkic M. Determination of L-Ascorbic Acid in Pharmaceutical Preparations Using Direct Ultraviolet Spectrophotometry / M. Salkic [и др.] // *Original scientific paper* – 2009. – № 3 – Vol. 74, P. 263-268
17. Запорожец О.А. Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианата по иод-крахмальной реакции / О.А Запорожец, А.Ю. Трохименко // *Химия и технология воды*. – 2008. – Т. 30 – №5 – С 544-551
18. Preeti K. A simple and rapid method for determination of Se (IV) using methylene blue dye. / K. Preeti, A. Ganesh. // *Research Journal of Chemistry and Environment*. – 2017. – Vol. 21, № 9. – P. 38 – 43.
19. Szpikowska-Sroka B. A highly sensitive spectrophotometric determination of sodium 2-sulfanylethanesulfonate in pharmaceutical preparations. / B. Szpikowska-Sroka, A. Guz. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 70, №7. – P. 831 – 836. – DOI: 10.1134/S1061934815070163

20. Cherian, T. A New Spectrophotometric Method for the Determination of Arsenic in Environmental and Biological Samples / T. Cherian., B. Narayana. // *Analytical Letters*, 38:13, 2207-2216, DOI: 10.1080/00032710500260555.
21. Jalili V. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews / V. Jalili, A. Barkhordari, A. Ghiasvand. // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol. 152. – №104319. – DOI: 10.1016/j.microc.2019.104319.
22. Pallone J.A.L. Green analytical chemistry applied in food analysis: alternative techniques / J.A.L. Pallone, E.T.D. Carames, P.D. Alamar. // *Current Opinion in Food Science*. – 2018. – Vol. 22. – P. 115 – 121. - DOI: 10.1016/j.cofs.2018.01.009.
23. Armenta S. Green extraction techniques in green analytical chemistry. / S. Armenta, S. Garrigues, F.A. Esteve-Turrillas, M. Guardia. // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 116. – P. 248 – 253. – DOI: 10.1016/j.trac.2019.03.016.
24. Tobiszewski M. Handbook of Green Analytical Chemistry. / M. Tobiszewski, A. Mechlin'ska, J. Namies'nik. // John Wiley & Sons. – First Edition. - Miguel de la Guardia and Salvador Garrigues. P. 222 -224.
25. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 1177–1233.
26. Liska I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview // *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 3.
27. Poole C.F. Solid-phase extraction, *Encyclopedia of Separation Science*, 3, Academic Press, 2000, p. 1405.
28. Hennion M.C. Sample handling strategies for the analysis of non-volatile organic compounds from environmental water samples // *Trends Anal. Chem.* 10 (1991) 317.
29. Reyes-Garcés N. Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions / N. Reyes-Garcés, E. Gionfriddo, G. Augusto, and other. // *Anal. Chem.* – 2018. Vol. 90. – P. 302 – 360. – DOI:10.1021/acs.analchem.7b04502.

30. Matsuoka Shiro, Yoshimura Kazuhisa. Recent trends in solid phase spectrometry 2003-2009 A Review / Matsuoka Shiro, Yoshimura Kazuhisa. 2003–2009. // *Analytica Chimica* – 2010 – № 702 – P.1–18.
31. Karaoglu O. Efficient solid phase extraction of α -tocopherol and β -sitosterol from sunflower oil waste by improving the mesoporosity of the zeolitic adsorbent. / O. Karaoglu, G. Alpdogan, S.D. Zor, H. Bildirir, E. Ertas. // *Food Chemistry*. – 2020. – Vol. 311, 1. – № 125890. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125890.
32. Han Y. Newly designed molecularly imprinted 3-aminophenol-glyoxal-urea resin as hydrophilic solid-phase extraction sorbent for specific simultaneous determination of three plant growth regulators in green bell peppers. / Y. Han, Z. Wang, J. Jia, L. Bai, and oth. // *Food Chemistry*. – 2020. – Vol. 311. – № 125999. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125999.
33. Li G. A low-cost and high-efficiency carbazole-based porous organic polymer as a novel sorbent for solid-phase extraction of triazine herbicides in vegetables. / G. Li, X. Meng, J. Wang, Q. Wang, and oth. // *Food Chemistry*. – 2020. – Vol. 309. - № 125618. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125618.
34. Asadi S. Rapid and high-sensitivity determination of phenylarsine oxide in environmental samples by a new technique: Solid-phase microextraction followed by corona discharge ion mobility spectrometry. / S. Asadi, B. Maddah. // *Analytical Methods*. – 2019. – Vol. 11, 47. P. 5969-5975. – DOI: 10.1039/c9ay02152c.
35. Safarik I. Textile bound methyltrioctylammonium thiosalicylate ionic liquid for magnetic textile solid phase extraction of copper ions. / I. Safarik, J. Prochazkova, E. Baldikova, K. Pospiskova. - *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. Vol. 296. - №111910. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111910.
36. Li H. Solid-phase extraction using a molecularly imprinted polymer for the selective purification and preconcentration of norfloxacin from seawater. / H. Li, J. Chen, L. Tan, J. Wang. // *Analytical Letters*. – 2019. – Vol. 52, № 18. – P. 2896 – 2913. - DOI: 10.1080/00032719.2019.1628245.

37. Tokay F. Solid phase extraction and preconcentration of some metal ions using Schiff base immobilised silica gel followed by ICP-OES. / F. Tokay, S. Bagdat. // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 99, 19. – P. 1528 – 1539. - DOI: 10.1080/03067319.2019.1625341.
38. Wang T. Polyethyleneimine-modified hybrid silica sorbent for hydrophilic solid-phase extraction of thyreostats in animal tissues. / T. Wang. // *Journal of Chromatography A*. – 2018. Vol. 1581. – P. 16 – 24. – DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.006.
39. Poniedziałek K. Application of micro-solid-phase extraction for determination of released dental fillings components in artificial saliva solution. / K. Poniedziałek, K. Bielicka-Daszkiewicz. // *Analytica Chimica Acta*. – 2018. – Vol. 1041. – P. 146 – 155. – DOI: 10.1016/j.aca.2018.07.050.
40. Hashemi S.H. Application of Box-Behnken design in the optimization of a simple graphene oxide/zinc oxide nanocomposite-based pipette tip micro-solid phase extraction for the determination of Rhodamine B and Malachite green in seawater samples by spectrophotometry. / S.H. Hashemi, M. Kaykhaii, A.J. Keikha, A. Parkaz. // *Analytical Methods*. – 2018. – Vol. 10, №47. – P. 5707 – 5714. - DOI: 10.1039/c8ay02309c.
41. Maciel E.V.S. New materials in sample preparation: Recent advances and future trends. / E.V.S. Maciel, A.L. Toffoli, E.S. Neto, and other. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. – Vol. 119. – № 115633. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115633.
42. Костенко, Е. Е Твердофазная спектрофотометрия - эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах / Е. Е Костенко И. А. Штокало // *Журнал аналитической химии*. – 2004. – Т.59. – № 12 –С. 1276-1282.
43. Кузьмина, А.Г., Гавриленко М.А., Малышева Ж.В., Устименко И.И. Твердофазная экстракция токоферола ацетата на силикагель, модифицированный ацетилацетоном никеля // *Известия Томского Политехнического Университета*. – 2008. – Т. 312. – № 3.

44. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
45. Золотов, Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – №1. – С. 41-66.
46. Диденко, Т.А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами / Т.А. Диденко., О.А. Веревкина. //Омский научный вестник. – 2013. –№3.
47. Ensafi A.A., Amini M. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent // Sensors and Actuators B. 2010. V. 147. P. 61-66.
48. Сокольская, М.К. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов Сокольская М.К [и др.] // Фундаментальные исследования – 2017. – №10. – С.290-295.
49. Кузнецов, В. В., Шереметьев С. В. Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 3. – С.303-311.
50. Каттралл, Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000, – 144 с.
51. Осетрова, Н.В. Термостойкие мембраны для топливных элементов / Н.В. Осетрова., А.М. Скундин. // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С.3-16.
52. Байбурдов, Т.А. Использование полимерных сорбентов в технологии экологического мониторинга водных объектов / Т. А. Байбурдов, Е. И. Беризовская, В. В. Васин, А. В. Малинин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2015. – Т. 15, вып 1.
53. Rocha F. R. P., Raimundo I. M. Jr., Teixeira L. S. G. Direct Solid-Phase Optical Measurements in Flow Systems: A Review // Analytical Letters, (2011): 44:1-3, 528-559.

54. Yoshimura K., Waki H. Ion – exchanger phase absorptiometry for trace analysis // *Talanta*. – 1985. – V. 32. – P. 345-352.
55. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // *Журнал аналитической химии*. – 1988. – Т.43. – №9. – С.1547-1560.
56. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // *Журнал аналитической химии*. – 1995. – Т.50. – №5. – С.484-491.
57. Matsuoka Shiro, Yoshimura Kazuhisa. Recent trends in solid phase spectrometry: 2003–2009. A Review // *Analytica Chimica Acta* 664 (2010) 1–18.
58. Seiler K., Simon W. Theoretical aspects of bulk optode membranes // *Analytica Chimica Acta*, 266 (1992) 73-87.
59. Optical sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic applications / Editors R. Narayanaswamy, O. S. Wolfbeis / Springer. 2004. 421 p.
60. F. Baldini et al. Optical Chemical Sensors / eds. Baldini F. Springer, 2006 – P. 297–321.
61. Colette McDonagh, Conor S. Burke, Brian D. MacCraith. Optical chemical sensor // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – No. 2. – P. 400 – 422.
62. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000, – 144 с.
63. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры — М.: Техносфера, 2005, – 336 с.
64. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // *Журнал аналитической химии*. – 1988. – Т.43. – №9. – С.1547-1560.
65. Yoshimura K. Ion-exchanger colorimetry-I. Micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. / K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi. // *Talanta*. – 1976. – Vol. 23, № 6. – P. 449 – 454. – DOI: 10.1016/0039-9140(76)80126-9.

66. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т.50. – №5. – С.484-491.
67. Safarik I. Smartphone-based image analysis for evaluation of magnetic textile solid phase extraction of colored compounds / I. Safarik, E. Baldikova, J. Prochazkova, K. Pospiskova // Heliyon. – 2019. – Vol. 5, № 12. – P. 1 – 5. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02995
68. Zhang X. X. Sensitive paper-based analytical device for fast colorimetric detection of nitrite with smartphone / X. X. Zhang, Y. Z. Song, F. Fang, Z. Y. Wu. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2018. – P. 1 – 5. DOI: 10.1007/s00216-018-0965-2
69. Song Y.Z, Zhang XX, Ma B, Wu ZY, Zhang ZQ. Performance of electrokinetic stacking enhanced paper-based analytical device with smartphone for fast detection of fluorescent whitening agent. / Y.Z Song, X.X. Zhang, B. Ma, Z.Y. Wu, Z.Q. Zhang. // Analytica Chimica Acta. – 2017. Vol. 995, № 1. – P. 85 – 90. DOI: 10.1016/j.aca.2017.09.040.
70. Kong L. A novel smartphone-based CD-spectrometer for high sensitive and cost-effective colorimetric detection of ascorbic acid. / L. Kong, Y. Gan, T. Liang. Analytica Chimica Acta. – 2020. Vol.1093. – P.150 – 159. – DOI:10.1016/j.aca.2019.09.071.
71. Soares S. A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone / S. Soares, M.J.A. Lima, F.R.P. Rocha. // Microchemical Journal. – 2017. – Vol. 133. P. 195 – 199. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.029.
72. Проскурнин М. А. Успехи термолинзовой спектрометрии. / М. А. Проскурнин, Д. С. Волков, Т. А. Горькова, С. Н. Бендрышева, А. П. Смирнова, Д. А. Недосекин. // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 3. – С. 227. DOI: 10.7868/S0044450215030172
73. Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. New York: Wiley-Interscience. – 1996. – P. 584.

74. Проскурнин М.А., Кононец М.Ю. Современная аналитическая термооптическая спектроскопия // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 12. – С. 1235–1268.
75. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск: Российская академия наук, Сибирское отделение, Ин-т неорганической химии. – 1992. – С. 322.
76. Nedosekin D.A. Solid-Phase-Enhanced Photothermal Lensing with Mesoporous Polymethacrylate Matrices for Optical-Sensing Chemical Analysis / D.A. Nedosekin, N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, N.A. Gavrilenko, M.A. Proskurnin, I.V. Mikheev. // Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 67, 7. P. 709 – 717.
77. Nedosekin D.A. Sensitive solid-state optical sensible materials for photothermal determination of trace metals / D.A. Nedosekin, N.V. Saranchina, O.V. Mokhova, E.V. Ageeva, N.A. Gavrilenko, M.A. Proskurnin, G.M. Mokrousov. // European Physical Journal: Special Topics. – 2008. – Vol. 153. – P. 25 – 28.
78. Saranchina N.V. Potentials of Thermal Lens Spectroscopy for Polymethacrylate Optical Sensors. / N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, D.A. Nedosekin, N.A. Gavrilenko, M.A. Proskurnin. // Journal of Analytical Chemistry. – 2011. – Vol. 66, 6 P. 623 – 628.
79. Gavrilenko N. Acid-base properties of the pH indicators into polymethacrylate matrix/ N. Gavrilenko, N. Saranchina, A. Sukhanov, I. Mikheev, M. Proskurnin. // 9th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (IMA2015): 20-24 September 2015, Kalamata, Greece: book of abstracts / Technological Educational Institute of Peloponnese; National Technical University of Athens. — Greece: 2015. — P. 284.
80. Саранчина Н.В. Определение хрома(VI) с использованием 1,5-дифенилкарбазида, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.В.

Саранчина, И.В. Михеев, Н.А. Гавриленко, М.А. Проскурнин, М.А. Гавриленко. // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. № 4. – С 424 – 429.

81. Трохименко А.Ю. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение каптоприла в фармацевтических препаратах. / А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожец // Химия и химическая технология. – 2014. – № 57. – Выпуск 7– С. 37-40

82. Запорожец О.А. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение тиосульфата окислением его иодом до тетраиодионата. / О.А. Запорожец, А.Ю. Трохименко // Химия. – 2014. - № 50. – Выпуск 1– С. 55-57

83. Трохименко А.Ю. Твердофазно-спектрофотометрическое определение содержания общего иода в образцах с органической матрицей / А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожец // Журнал аналитической химии– 2014– Т– 69, – № 5– С. 456–461

84. Трохименко А. Ю. Иодометрическое определение пероксида водорода комбинированным спектрофотометрическим методом / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожец, О.М. Трохименко // укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 103–107.

85. Трохименко А. Ю. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение нитрита с использованием пенополиуретана как сорбента / А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожец // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, №5. – С. 419–427.

86. Bradley M.M. Colorimetric-solid phase extraction method for trace level determination of arsenite in water / M.M. Bradley, L.M. Siperko, M.D Porter. Talanta. – 2011. – Vol. 86, № 1. – P. 64 –70.

87. Arena M.P. Rapid, specific determination of iodine and iodide by combined solid-phase extraction/diffuse reflectance spectroscopy. / M.P. Arena, M.D. Porter, J.S. Fritz. // Analytical Chemistry. – 2002. – Vol. 74, №1. – P. 185 – 190.

88. Gazda D.B. Investigation of the iodine-poly(vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of biocidal iodine by colorimetric solid-phase

extraction. / D.B. Gazda, R.J. Lipert, J.S. Fritz, M.D. Porter. // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 510, № 2. – P. 241 – 247.

89. Gazda D.B. Rapid determination of biocide concentrations using Colorimetric Solid Phase Extraction (C-SPE): Results from microgravity testing. / D.B. Gazda, R.J. Lipert, J.S. Fritz, M.D. Porter and other. // *SAE Technical Papers*. – 2003. - 33rd International Conference on Environmental Systems. - Vancouver. – Canada. – 85859. - DOI: 10.4271/2003-01-2406.

90. Dias N.C. Principles and applications of colorimetric solid-phase extraction with negligible depletion. N.C. Dias, M.D. Porter, J.S. Fritz. // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. Vol. 558, № 1-2. – P. 230 – 236.

91. Gavrilenko N.A. Colorimetric sensor based on silver nanoparticle – Embedded polymethacrylate matrix. / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, M.A. Gavrilenko. // *Advanced Materials Research*. – 2014. Vol. 1040. – P.923 – 927. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.923.

92. Krylova E. Novel Colorimetric Sensor for Cupric Reducing Antioxidant Capacity (CUPRAC) Measurement. / E. Krylova, N. Gavrilenko, N. Saranchina, M. Gavrilenko. // *Procedia Engineering*. – Vol. 168. – P. 355 – 358. - DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.120.

93. Gavrilenko N.A. The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, M.A. Gavrilenko. // *Analitika i Kontrol*. – 2016. – Vol. 20. – P. 330 – 336. - DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.001

94. Gavrilenko N.A. Kinetic determination of thiocyanate by the reaction of bromate with crystal violet immobilized in a polymethacrylate matrix / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, D.A. Fedan, M.A. Gavrilenko. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol 73. – P. 894 – 899. DOI: 10.1134/S1061934818090034.

95. Muravyov S.V. Polymethacrylate sensors for rapid digital colorimetric analysis of toxicants in natural and anthropogenic objects. / S.V. Muravyov, N.A.

- Gavrilenko, N.V. Saranchina, P.F. Baranov. // IEEE Sensors Journal. – 2019. – Vol.19, №13. – P. 4765 – 4772. – DOI: 10.1109/JSEN.2019.2903314.
96. ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа – Введ. 1997-01-01. – М.: Стандартинформ, 2018. – 21 с.
97. ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия (с изменениями N 1, с Поправкой). – Взамен ГОСТ 177-77; введ.1989-07-01. – М.: Стандартинформ. 2008. – 11с.
98. Патент 2272274 Российская Федерация. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ. / Гавриленко Н.А, Мокроусов Г.М., заявитель и патентообладатель Томский государственный университет. – опубл. 18.08.2004.
99. ГОСТ 26671-85 (СТ СЭВ 4233-83) Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясо-растительные. Подготовка проб для лабораторных анализов
100. ГОСТ Р 51460-99. Сыр. Метод определения массовых долей нитратов и нитритов.
101. ГОСТ 19413-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена.
102. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15с.
103. ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – введ. 1996-01-01. – Москва: Стандартинформ, 1996. – 13с.
104. ГОСТ 24556-89. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С. – Москва: Издательство стандартов, 1990. – 11с.
105. ГОСТ 7047-55. ВИТАМИНЫ А, С, Д, В, В и Р. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов. – Москва: Издательство стандартов. 1994.– 50с.

106. Отто М. Современные методы аналитической химии. Москва: Техносфера, 2008 — 544с.
107. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартиформ, 2012. – 59с.
108. ГОСТ Р 51575-2000. Соль поваренная пищевая йодированная. Методы определения йода и тиосульфата натрия. – Москва: Издательство стандартов, 2000. – 15с.
109. ГОСТ Р 56991-2016 Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Метод определения перекиси водорода; введ. 2016-06-30. – М.: Стандартиформ. 2016. – 5с.
110. Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов/. Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина.: Под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, - 1990. – 400 с.
111. Pandeewaran M. Spectroscopic studies on the interaction of cilostazole with iodine and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone / M. Pandeewaran, E.H. El-Mossalamy, K.P. Elangoa, // Spectrochimica Acta. – 2011. – Vol. – P. 375 – 382.
112. Трохименко О.М. Состояние иода в кислых и нейтральных водных растворах и его влияние на сорбцию иода пенополиуретаном. / О.М. Трохименко, А.Ю. Трохименко, О.А. Запорожец. // Украинский химический журнал, 2014, Т. 80, № 5, С. 33-38.
113. Pandeewaran M. Spectroscopic studies on the interaction of cilostazole with iodine and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone / M. Pandeewaran, E.H. El-Mossalamy, K.P. Elangoa, // Spectrochimica Acta. – 2011. – Vol. – P. 375 – 382.

114. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер с англ./под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488с.
115. Колпакова Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования. Часть I. Уч. пособие / Н.А. Колпакова, Т.С. Минакова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 201с.
116. Saeed M. M. Adsorption Profile of Molecular Iodine and Iodine Number of Polyurethane Foam / M. M. Saeed, A. Munir, A. Ghaffar. // Separation Science and Technology. 2006. – Vol. 38 – P. 715 – 731.
117. Alberti G. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena / G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz // Coordination Chemistry Reviews. – 2012. – Vol. 256. – P. 28 – 45.
118. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин, 3-е изд., испр. И доп. – СПб.: Химия, 1972. – 408 с.
119. Farag, A. B. Iodometric microdetermination of arsenic and antimony in organic compounds by use of amplification reactions / A. B. Farag, M. S. El-Shahawi, E. M. El-Nemma // Fresenius J Anal Chem. – (1993) P.346 - 455.