

На правах рукописи



Федан Дмитрий

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОДА В
ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Томск – 2020

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель: к.х.н., доцент Гавриленко Наталия Айратовна

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», профессор кафедры композиционных материалов и физикохимии металлургических процессов (г. Красноярск).

Белоусов Михаил Валерьевич, доктор фармацевтических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский государственный медицинский университет», заведующий кафедрой фармацевтического анализа (г. Томск).

Защита диссертации состоится «10» декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного совета ДС.ТПУ.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050 Томск, проспект Ленина, 43а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2020

Ученый секретарь диссертационного совета

ДС.ТПУ.08



Дорожко Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Иоди́ды, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, определена цель работы и задачи, описана научная новизна и практическое значение работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и общая характеристика работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором представлено общее описание и особенности экстракционных методов, в частности твердофазной экстракции, как современного комбинированного метода, позволяющего проводить определение интересующих компонентов непосредственно на твердом носителе (экстрагенте) используя спектроскопические методы анализа, а также рассмотрены некоторые материалы, применяемые в качестве твердофазных экстрагентов и предъявляемые к ним требования, особенности измерения аналитического сигнала в твердой фазе. Рассмотрены иодометрические твердофазно-экстракционные методики определения различных аналитов. В заключении отмечено, что твердофазная экстракция со спектрофотометрическим детектированием аналитического сигнала имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционной жидкостной, а использование полиметакрилатной матрицы в качестве твердофазного сорбента/экстрагента значительно упрощает измерение аналитического сигнала за счет высокой прозрачности с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования.

Основные результаты работы представлены в главах 2, 3.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам и подходам, используемых в диссертационном исследовании, приводятся сведения об используемых в работе реактивах, материалах и аппаратуре.

Полиметакрилатную матрицу (ПММ) в виде прозрачной пластины толщиной (0.60 ± 0.04) мм получали радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров. Из исходной пластины вырезали пластины размером 6.0×8.0 мм массой около 0.05 г. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов реагентов и полиметакрилатной матрицы измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 1800 со стандартным кюветным отделением. Спектрофотометрические измерения ПММ проводили с помощью держателя, который спроектирован и изготовлен методом 3D печати, или кюветы толщиной 1 мм. Держатель позволяет неподвижно зафиксировать ПММ на пути светового пучка в кюветном отделении и проводить измерения

аналитического сигнала с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования. Схема экстракции иода полиметакрилатной матрицей и способ измерения представлены на рисунке 1.

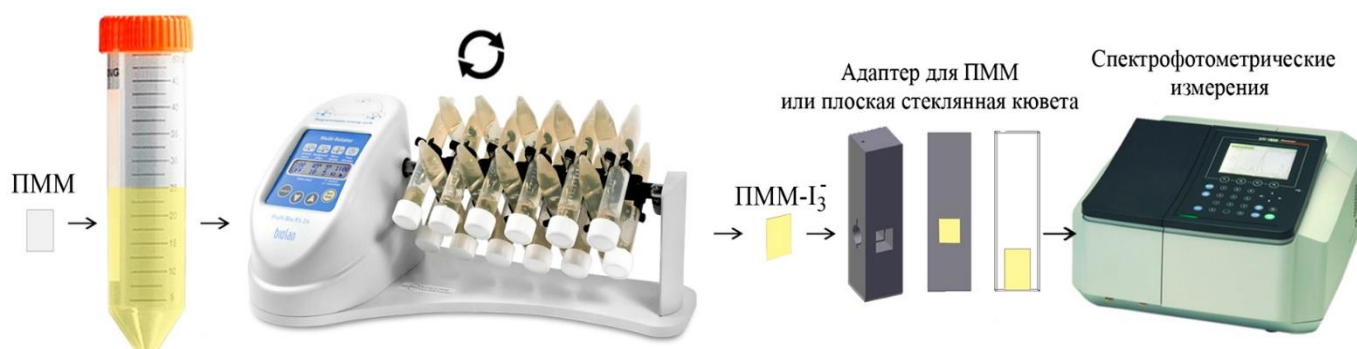


Рисунок 1 – Схематичное изображение процесса экстракции иода ПММ из раствора и измерение ее поглощения

В третьей главе приведены результаты исследования твердофазной экстракции иода полиметакрилатной матрицей и описания методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения различных форм иода, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты. Благодаря своей гидрофобности иод эффективно экстрагируется полиметакрилатной матрицей из растворов. Трииодид-ион в водном растворе иода в присутствии иодид-ионов присутствует в результате реакции:



На рисунке 2 представлен спектр поглощения раствора иода концентрации $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (после разбавления в 5 раз) до и после контакта с полиметакрилатной матрицей. На спектре наблюдают четыре максимума поглощения, которые указывают на наличие трех различных форм иода. Наибольшее поглощение наблюдают при длине волны 226 нм, соответствующее поглощению иодида (I^-), два промежуточных максимума поглощения (290 и 350 нм), соответствующие трииодиду I_3^- , и самое слабое поглощение (460 нм) показывает наличие молекулярного I_2 . Максимумы поглощения, соответствующие I_3^- и I_2 , уменьшаются в спектрах поглощения раствора иода после контакта с полиметакрилатной матрицей, что свидетельствует об извлечении из раствора I_2 и I_3^- .

Спектр поглощения полиметакрилатной матрицы после контакта с раствором иода имеет два максимума поглощения при длине волны 295 и 365 нм, соответствующие трииодид-иону (рисунок 3). Взаимодействие иода с полиметакрилатной матрицей сдвигает максимумы собственных полос поглощения с 290 и 350 нм до 295 и 365 нм, что предполагает координацию молекулярного иода за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары карбонильного кислорода сложноэфирных групп. Отсутствие полосы поглощения

иода в полиметакрилатной матрице подтверждает донорно-акцепторное взаимодействие иода с полиметакрилатной матрицей и переход первоначально сформированного внешнего комплекса $\text{PMM} \cdots \text{I}_2$ во внутренний комплекс $[\text{PMM} - \text{I}]^+ \text{I}^-$ с последующей быстрой реакцией полученного внутреннего комплекса с иодом и образованием трийодид-иона:

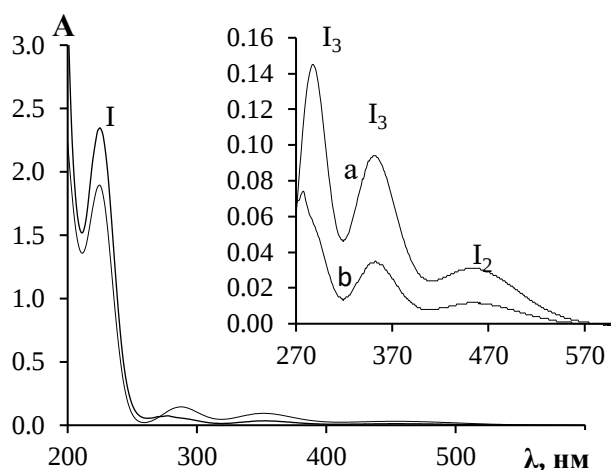
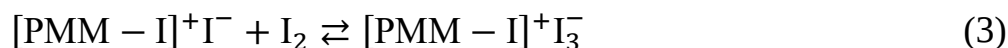
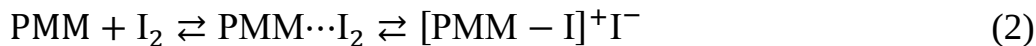


Рисунок 2 – Спектры поглощения раствора иода ($C_{\text{I}_2} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³): а – до контакта, б - после контакта с полиметакрилатной матрицей

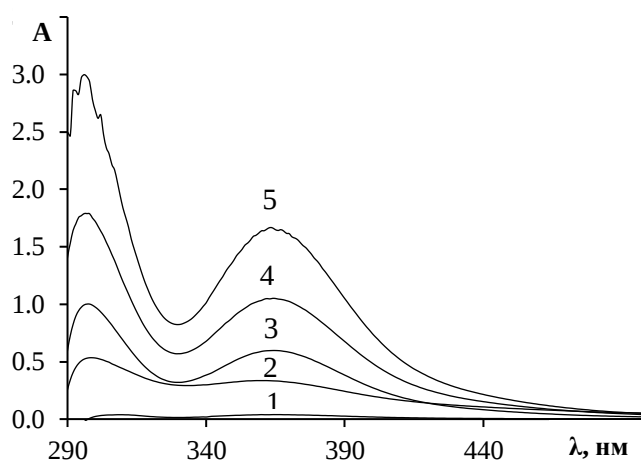


Рисунок 3 – Спектр поглощения иода в полиметакрилатной матрице после экстракции из растворов концентрации, мг/дм³: 1 – 0.0, 2 – 5.0, 3 – 10.0, 4 – 15.0, 5 – 20.0

Величина светопоглощения иода в полиметакрилатной матрице (A_I) после ее контакта с раствором иода определяли по формуле

$$A_I = \varepsilon_I \cdot l_S \cdot a_I, \quad (4)$$

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

Концентрация иода в полиметакрилатной матрице рассчитана по формуле

$$a_I = \frac{C_0 \cdot V \cdot 1000}{(m + V/D)}, \text{ моль/кг} \quad (5)$$

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 1. Как видно из данных, приведенных в таблице, иод эффективно экстрагируется полиметакрилатной матрицей из раствора с высоким коэффициентом распределения. Поэтому поглощение иода в полиметакрилатной матрице (A_I), исходя из предположения, что $V \ll D$ можно выразить формулой

$$A_I = \frac{\varepsilon_I \cdot l_s \cdot C_0 \cdot V \cdot 1000}{m} \quad (6)$$

Таблица 1 – 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

Зависимость между светопоглощением иода в полиметакрилатной матрице при длине волны 365 нм (A_I) и концентрацией иода в растворе (C_0) показана на рисунке 4. График обладает линейностью в кислой среде и имеет вогнутый вид при pH 5.5. Это обусловлено гидролитическим диспропорционированием молекулярного иода при pH 5-7 с образованием HOI:

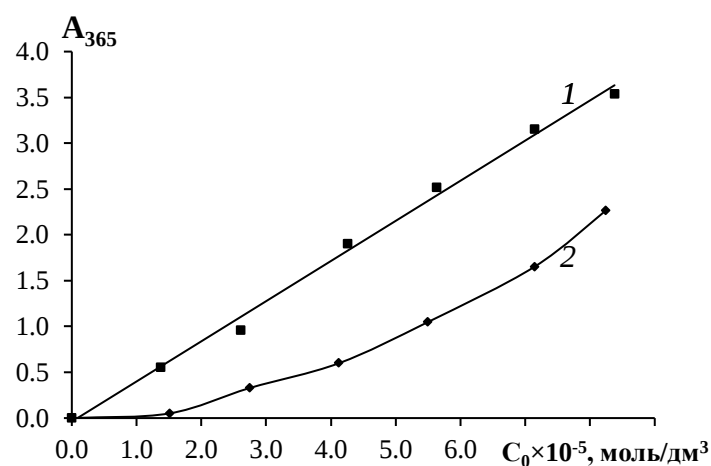


Рисунок 4 - Зависимость поглощения иода в полиметакрилатной матрице от концентрации иода в растворе: 1 - pH 1,2; 2 - pH 5,5

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 рекомендовано проводить из кислых сред для обеспечения линейности градуировочных зависимостей иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик.

Для получения информации о механизме взаимодействия иода с полиметакрилатной матрицей построены изотермы сорбции и проведена их математическая обработка с целью оценки количественных характеристик твердофазной экстракции. Вид изотермы сорбции соответствует изотерме L-типа по классификации Гильса и приведен на рисунке 5. В этом случае взаимодействие между адсорбированными молекулами незначительное и энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности. Аппроксимация изотермы уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича, и параметры сорбции иода полиметакрилатной матрицей представлены в таблице 2. Анализ результатов свидетельствует, что модель Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича обеспечивает более эффективную корреляцию по сравнению с моделью Ленгмюра при сохранении линейности линеаризованной зависимости во всем диапазоне концентрации.

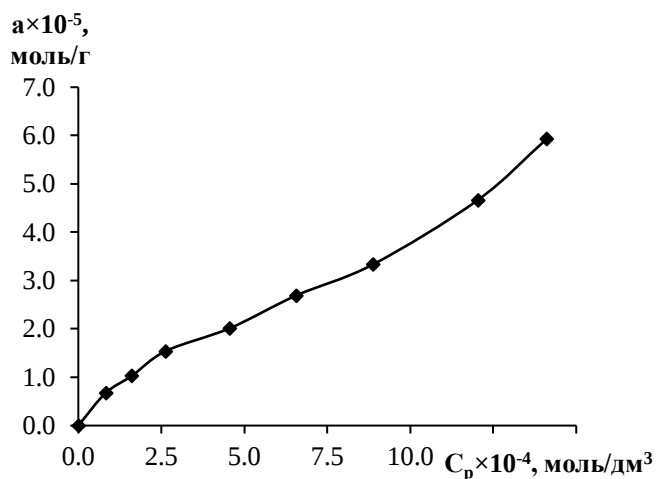


Рисунок 5 - Изотерма сорбции иода полиметакрилатной матрицей

Таблица 2 - Параметры изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича для сорбции иода полиметакрилатной матрицей

Изотерма	Параметры	Значение
Ленгмюра	R^2	0.9775
	a_{∞} , моль/г	$5.5 \cdot 10^{-5}$
	K , л/моль	1595
Фрейндлиха	R^2	0.9866
	$1/n$	0.7388
	K_F	0.0063
Дубинина-Радushкевича	R^2	0.9949
	a_{∞} , моль/г	0.00024
	β , моль ² ·кДж ²	-0.0069
	E , кДж/моль	8.5

Характер сорбции определен по значению свободной энергии сорбции $E=1/\sqrt{(-2\beta)}$. Согласно литературным данным, если величина свободной энергии лежит в диапазоне 8–16 кДж/моль, то сорбция имеет химический характер. Рассчитанное значение свободной энергии сорбции $E=8.5$ кДж/моль, что свидетельствует о химической природе взаимодействия иода с полиметакрилатной матрицей за счет образования молекулярного комплекса.

Разработка методик определения различных форм иода (иод, иодид-ионы, иодат-ионы)

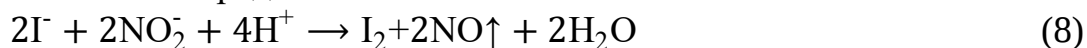
В таблице 3 приведены уравнения градуировочных зависимостей для твердофазно-спектрофотометрического определения иода с использованием полиметакрилатной матрицы при его экстракции из раствора в присутствии HCl 0.1 моль/дм³, диапазон определяемых содержаний (ДОС) и предел обнаружения (ПО) при времени экстракции 2.5, 5 и 10 минут.

Таблица 3 – Аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения иода с использованием полиметакрилатной матрицы

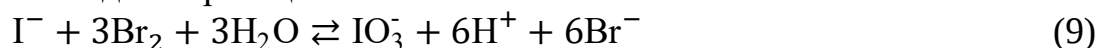
Время контакта, мин	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
2.5	$\Delta A = 0.085 \cdot C_{I_2}$	0.975	1-35	0.07
5	$\Delta A = 0.113 \cdot C_{I_2}$	0.991	1-30	0.05
10	$\Delta A = 0.153 \cdot C_{I_2}$	0.983	1-25	0.04

Для определения иодидов исследовано два варианта проведения реакций окисления-восстановления с образованием иода.

В основе первого варианта определения иодида лежит его реакция с нитрит-анионом в кислой среде:



Во втором варианте окисление иодидов до иодатов осуществляли добавлением бромной воды по реакции:



Затем иодат восстанавливали добавлением избытка иодидов в сильноокислой среде по реакции:



С образованием трийодид-ионов:



Для удаления избытка брома в реакции (9) добавляли сульфосалициловую кислоту с образованием бромсульфосалициловой кислоты. Иодат определяют после проведения реакции с иодидом (реакции 10, 11). Во всех случаях образовавшийся иод экстрагировали полиметакрилатной матрицей. Экстракция иода сопровождается изменением окраски матрицы от бледно-желтой к желто-коричневой, причём окраска пластин сохраняется продолжительное время. Спектры поглощения ПММ после экстракции имеют два максимума поглощения при 290 и 365 нм, соответствующие трийодид-иону. В качестве аналитического сигнала выбрано изменение оптической плотности ΔA_{365} . В таблице 4 представлены градуировочные зависимости, ДОС и ПО твердофазно-спектрофотометрического определения иодида и иодата. Чувствительность определения иодидов после их окисления до иодатов по реакции 9-11 и твердофазной экстракции с использованием полиметакрилатной матрицы повышена по сравнению с реакцией 8 в одинаковых условиях.

Таблица 4 – Параметры градуировочной зависимости и аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения иодида и иодата с использованием полиметакрилатной матрицы

Аналит	Вариант определения	Время, мин	Уравнение градуировочной зависимости	R ²	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
иодиды	реакция 4	30	$\Delta A_{365} = 0.09 \cdot C_{\text{I}^-}$	0.998	0.1 – 3.0	0.06
	реакции 5-7	15	$\Delta A_{365} = 0.67 \cdot C_{\text{I}^-}$	0.990	0.1 – 0.8	0.01
		30	$\Delta A_{365} = 1.16 \cdot C_{\text{I}^-}$	0.997	0.1 – 1.0	0.005
иодаты	реакции 6, 7	5	$\Delta A_{365} = 0.71 \cdot C_{\text{IO}_3^-}$	0.996	0.20 – 3.60	0.03

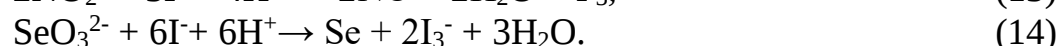
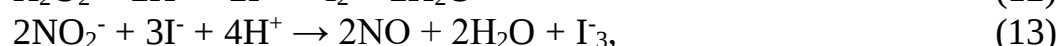
Разработанные твердофазно-спектрофотометрические методики апробированы для определения различных форм иода в противомикробном препарате «Люголь», фармацевтическом препарате «Иодомарин 200» и различных марках пищевой йодированной соли. Из представленных результатов в таблице 5 видно, что предлагаемые методики характеризуется удовлетворительными воспроизводимостью и правильностью.

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

Образец	Указано на упаковке, мкг/г	Найдено, мкг/г		
		Иодат	В пересчете на иод	s _г
Противомикробный препарат «Люголь»	1% - глицериновый раствор (10 мг/г)	-	(9.99±0.15) мг/г	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	11.3-40.0 (соответствует 15.5-55.1мкг/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				

Разработка методик иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения пероксида водорода, нитрит-ионов, селена(IV)

В результате протекания реакций иодид-анионов с пероксидом водорода (12), нитрит-анионом (13) и селенат-анионом (14) в кислой среде выделяется свободный иод в количестве, эквивалентном содержанию аналита в образцах. Затем иод взаимодействует с избытком иодидов с образованием трииодидного комплекса.



В качестве аналитического сигнала, как и в случае определения различных форм иода, выбрано изменение ΔA_{365} . С целью установления оптимальных условий определения H_2O_2 , NO_2^- , Se(IV) изучены зависимости аналитического сигнала от концентрации реагирующих веществ в растворе, кислотности среды и времени контакта фаз. На рисунке 7 представлена зависимость аналитического сигнала от концентрации HCl в анализируемых растворах. Кислотность среды оказывает сильное влияние на исследуемые редокс-реакции и величину аналитического сигнала, поскольку максимальных значений сигнал достигает при концентрациях кислоты $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в случае определения H_2O_2 , $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при определении NO_2^- и $4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ при определении Se(IV) . Концентрация иодида в растворе также существенно влияет на аналитический сигнал (рисунок 8), поскольку иодид-ион не только участвует в редокс-реакциях, но и связывает образующийся в результате реакций молекулярный иод в трииодидный комплекс. В случае окисления иодида

нитрит-анионом оптимальная концентрация иодида в растворе $7.5 \cdot 10^{-3} \%$, дальнейшее увеличение приводит к росту светопоглощения контрольного опыта (A_0) и снижению аналитического сигнала. При определении H_2O_2 и $Se(IV)$ аналитический сигнал растет с увеличением концентрации иодида и достигает максимального и практически постоянного значения при его содержании в растворе $\geq 0.06 \%$ и 0.48% соответственно.

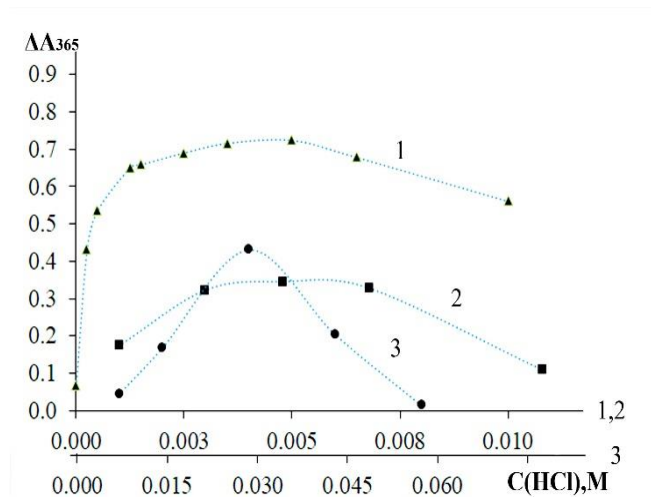


Рисунок 7 - Влияние концентрации HCl в растворе на аналитический сигнал после контакта матрицы с раствором H_2O_2 (1), NO_2^- (2) и $Se(IV)$ (3) в присутствии иодида. $C(KI), \%$: 1 - 0.11, 2 - $7.5 \cdot 10^{-3}$, 3 - 0.5; $C(H_2O_2) = 4.3 \cdot 10^{-4} \%$; $C(NO_2^-) = 0.05 \text{ мг/дм}^3$; $C(SeO_3^{2-}) = 0.1 \text{ мг/дм}^3$

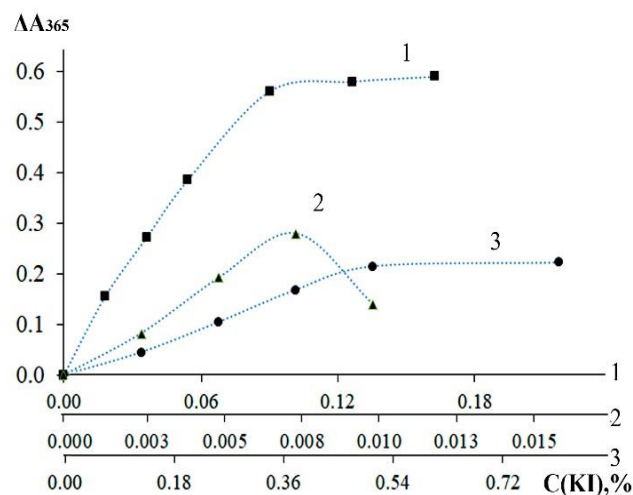


Рисунок 8 - Влияние концентрации иодида в растворе на аналитический сигнал после контакта полиметакрилатной матрицы с раствором H_2O_2 (1), NO_2^- (2) и $Se(IV)$ (3) при концентрации HCl 0.004, 0.005 и 0.04 моль/дм³ соответственно

Исследовано мешающее влияние ряда катионов и анионов на определение H_2O_2 , NO_2^- , $Se(IV)$. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего иона рассчитано по формуле $\delta (\%) = [(\Delta A_i - \Delta A) / \Delta A] \times 100$, где ΔA и ΔA_i — абсолютное изменение оптической плотности полиметакрилатной матрицы при 365 нм после контакта с анализируемым раствором в отсутствие и в присутствии постороннего иона соответственно. Определению H_2O_2 , NO_2^- , $Se(IV)$ не мешают 100-кратный избыток $Ca(II)$, $Co(II)$, $Mg(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , Cl^- , 10-кратный избыток NO_3^- , F^- , Br^- , NH_4^+ . В присутствии перечисленных выше ионов относительное отклонение аналитического сигнала не превышает 10 %. Значительное влияние ($\delta \approx 50\%$) оказывает $Fe(III)$ в сопоставимых с аналитом количествах, что устраняют введением в раствор избытка фторидов в присутствии которого $\delta \leq 3\%$. Также определению $Se(IV)$ мешают $Cu(II)$, $Hg(II)$ и $Ag(I)$, образующие с иодидами труднорастворимые соединения, что требует их предварительного отделения.

В таблице 6 приведены градуировочные зависимости и их параметры для определения пероксида водорода, нитрита и селена(IV), а также ДОС и ПО в выбранных условиях.

Таблица 6 - Параметры градуировочной зависимости и аналитические характеристики определения H_2O_2 , NO_2^- , Se(IV) с использованием полиметакрилатной матрицы

Аналит	C_{HCl} , моль/дм ³	C_{KI} , %	Время контакта, мин	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
H_2O_2 ,	$4 \cdot 10^{-3}$	0.06	5	$\Delta A = 2196 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	0.992	$(15-130) \cdot 10^{-5}\%$	$5 \cdot 10^{-5}\%$
NO_2^-	$5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	10	$\Delta A = 3.64 \cdot C_{\text{NO}_2^-}$	0.997	0.01–0.12	0.005
Se(IV)	$4 \cdot 10^{-2}$	0.48	20	$\Delta A = 2.73 \cdot C_{\text{Se(IV)}}$	0.993	0.05–0.40	0.03

Разработанные твердофазно-спектрофотометрические методики апробированы при определении H_2O_2 в дезинфицирующих и отбеливающих средствах, NO_2^- в природной воде, почве, овощах и сыре, Se(IV) в питьевой минеральной воде и ветеринарных препаратах. Содержание определяемых веществ рассчитывали, как по градуировочной зависимости, представленной в таблице 6, так и по градуировочной зависимости, построенной по методу добавок для исключения погрешностей, связанных с влиянием посторонних ионов, присутствующих в анализируемых объектах.

В таблице 7 представлены результаты определения H_2O_2 методами твердофазной спектрофотометрии и иодометрического титрования, а также оценки показателей качества: прецизионности (σ_r), правильности (σ_c) и точности (σ) для разработанной методики согласно РМГ 61-2010.

Таблица 7 - Результаты определения пероксида водорода в реальных объектах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Анализируемый объект	Указано на упаковке, %	Найдено, %		θ^*	$t_{\text{расч}}$	$\sigma_r, \%$	$\sigma_c, \%$	$\sigma, \%$
		Предлагаемой методикой	Иодометрическим методом					
“R.O.C.S.”	1	1.12 ± 0.09	1.05 ± 0.02	0.07	0.36	3	2.4	4
“Sanosil S003”	1.5	1.9 ± 0.5	1.60 ± 0.05	0.3	1.11	11	7	13
“CLEAN HOME”	5-15	7.9 ± 0.7	7.4 ± 0.4	0.5	1.59	2.6	4	5
“Aosept Plus”	3	3.24 ± 0.20	3.11 ± 0.03	0.13	0.52	2.6	1.8	3
* - разность между результатами анализа пероксида водорода в пробе, полученный по предлагаемой методике и методике сравнения								

Правильность определения NO_2^- в почве, овощах и сыре оценивали по методу добавок (таблица 8). Также проверку правильности определения NO_2^- в природной воде проводили сравнением со спектрофотометрическим методом определения содержания NO_2^- с использованием реактива Грисса. Сравнения средних значений результатов определения содержания NO_2^- , полученных по предлагаемой методике и методике сравнения показали статистически незначимую разницу в полученных результатах (таблица 9).

Таблица 8 – 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 _г , %	σ, %	Введено, мг/кг	X±Δ	S _г , %	σ, %
овощи	-	50	Не обнаружено	-	-	-	Не обнаружено	-	-
		25							
	10	50	9.8±0.3	2.4	-2.0	38	37±3	4	-
		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

Таблица 9 – 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 _г , %	Найдено, мг/дм ³	S _г , %		
Озеро Мавлюкеевское	(3.02±0.18)	2.3	(3.6±1.6)	3.6	3.53	0.79
Река Томь	(3.11±0.7)	8.5	(2.7±0.4)	6.1	2.52	0.79

Se(IV) в минеральной воде «Касмалинская» определяли без пробоподготовки после концентрирования в 10 раз упариванием с предварительным введением в пробу добавки. Пробоподготовку селенсодержащих ветеринарных препаратов проводили с использованием кислотной минерализации в соответствии с ГОСТ 19413 – 83. Результаты определения Se(IV) в минеральной воде и ветеринарных препаратах приведены в таблице 10.

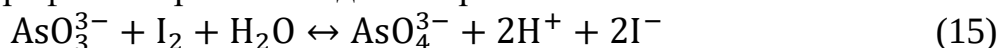
Таблица 10 – Результаты определения селена в реальных объектах (n=3, P=0.95)

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

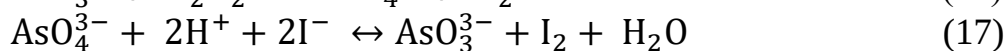
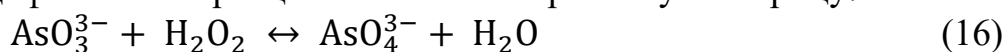
Полученные значения концентраций Se(IV) соответствуют интервалу значений и подтверждены методом добавок в минеральной воде и препарате «Седемин–Se+», что свидетельствует о правильности полученных результатов.

Разработка иодометрической твердофазно-спектрофотометрической методики определения As(III)

Реализовано два варианта иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения As(III). В основе первого лежит реакция взаимодействия As(III) с молекулярным иодом в кислой среде и последующей экстракцией непрореагировавшего избытка иода полиметакрилатной матрицей и его спектрофотометрическим детектированием



Второй вариант основан на предварительном окислении избытком пероксида водорода As(III) до As(V) и его последующей реакцией с KI с выделением иода и его твердофазной экстракцией в полиметакрилатную матрицу.



В первом варианте экстракция избытка непрореагировавшего иода частично смещает равновесие в сторону исходных реагентов, тем самым значительно снижая чувствительность определения. Во втором варианте экстракция выделившегося иода смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции, при этом чувствительность определения As(III) на порядок выше в сравнении с первым вариантом. На основании этого сделан вывод об эффективности применения второго варианта для иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения As(III).

Для установления оптимальных условий определения As(III) изучены зависимости аналитического сигнала от исходной концентрации KI и H₂O₂ в анализируемом растворе. Максимальные значения аналитического сигнала соответствует концентрации пероксида водорода C_{H₂O₂}=0.01 %, концентрации иодида калия C_{KI}=0.08 % и диапазону pH 4.8–5.8 при времени контакта матрицы с анализируемым раствором 5 мин. Уравнение градуировочной зависимости для определения As(III), в данных условиях имеет вид $\Delta A_{365} = 3.30 \cdot C_{\text{As}}$ (r=0.99) в диапазоне концентраций 0.1–1.0 мг/дм³ с ПО 0.05 мг/дм³ при объеме анализируемой пробы 5 см³.

Разработанная методика апробирована при определении мышьяка в почве и мумии. Для исключения систематических погрешностей, связанных с мешающим влиянием присутствия матричных ионов в анализируемом объекте, определение проводили с использованием градуировочной зависимости построенной по методу добавок. Результаты иодометрического определения As(III) в почве и мумии приведены в таблице 11 и свидетельствуют об удовлетворительной правильности.

Таблица 11 - Результаты определения H_2O_2 в реальных объектах ($n=3$, $P=0.95$)

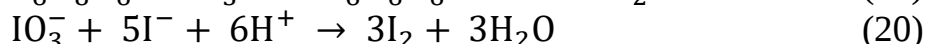
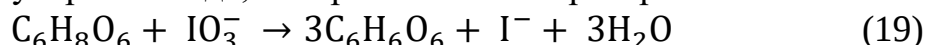
Объект	ПДК, мг/кг	Введенная добавка, мг/кг	Найдено, мг/кг	S_r , %
Почва (универсальный почвогрунт)	2	-	1.8 ± 0.8	19
		5	7 ± 3	18
Мумиё очищенное (биологически активная добавка к пище)	3	-	не определено	-
		1	0.8 ± 0.4	23

Разработка иодометрической твердофазно-спектрофотометрической методики определения аскорбиновой кислоты.

Предложено два варианта иодометрического определения аскорбиновой кислоты. В основе первого варианта лежит окислительно-восстановительная реакция взаимодействия аскорбиновой кислоты с иодом и последующей экстракции его непрореагировавшего избытка полиметакрилатной матрицей в кислой среде.



Второй вариант основан на реакции аскорбиновой кислоты с избытком иодата-иона, часть которого восстанавливают аскорбиновой кислотой до иодида. Выделившийся иодид вступает в реакцию с иодатом в кислой среде с появлением молекулярного иода, который затем экстрагировали полиметакрилатной матрицей.



Для установления оптимальных условий определения аскорбиновой кислоты изучены зависимости аналитического сигнала от исходных концентраций реагентов, участвующих в реакциях для обоих вариантов иодометрического определения. Максимальные значения аналитического сигнала достигнуты при концентрации иода $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и концентрации HCl $6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (вариант 1). В варианте 2 концентрация иодат-иона и HCl составляет 0.12 г/дм³ и $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ соответственно. Добавка иодида 0.016 мг/дм³ увеличивает аналитический сигнал и расширяет диапазон линейности градуировочной зависимости (таблица 12).

Таблица 12 - Параметры градуировочной зависимости и аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты с использованием полиметакрилатной матрицы

Методика	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
1	$\Delta A = 1.4 - 0.15 \cdot C_{asc}$	0.994	1.0 – 9.0	0.8
2	$\Delta A = 0.021 \cdot C_{asc}$	0.990	10 – 90	8.5

Для результатов иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты по первому варианту проведена оценка метрологических характеристик в соответствии с РМГ 61-2010 в сравнении с результатами, полученными титриметрическим методом по ГОСТ 24556-89, ГОСТ

7047-55, а именно показатели повторяемости (σ_r), правильности (σ_c), точности (σ) определения и расчетные значения t-критерия (таблица 13).

Таблица 13 – Результаты определения аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах
($n=3$, $P=0,95$, $t_{\text{табл}}=4.3$)

Объект	Указано на упаковке, мг/100 см ³	Содержание аскорбиновой кислоты, мг/100 см ³		t	Метрологические характеристики, %		
		Твердофазно – спектрофотометрический метод	Титриметрический метод		σ_r	σ_c	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»	30	34±3	34±1	0.4	4.2	3.6	5.5

Термолинзовая спектроскопия

Совместно с кафедрой аналитической химии Московского государственного университета под руководством доктора химических наук, профессора Проскурнина М.А. исследована возможность использования термолинзовой спектроскопии в качестве чувствительного метода регистрации аналитического сигнала для разработанных иодометрических твердофазно-спектрофотометрических методик определения иода, иодат-иона, пероксида водорода, нитрит-иона, селена(IV), мышьяка(III) и аскорбиновой кислоты.

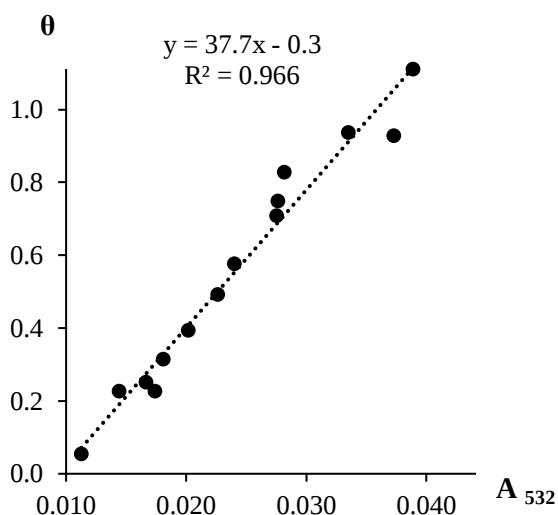


Рисунок 6 – Отношение оптической плотности при 532 нм к линейному сигналу, полученному методом ТЛС

Для измерений термолинзового сигнала и получения на его основе аналитических характеристик использованы образцы полиметакрилатной матрицы и разработанные иодометрические твердофазно-спектрофотометрические методики. Для сравнения чувствительностей ТЛС и ТФС для ПММ с различным содержанием иода построена зависимость оптической плотности при 532 нм измеренная на спектрофотометре Cary 4000 и термолинзового сигнала, полученного методом ТЛС при мощности индуцирующего лазера 65 мВт.

Совпадение градуировочных зависимостей показывает (рисунок 6), что разработанные методики на основе твердофазной экстракции молекулярного иода полиметакрилатной матрицей перспективно использовать в варианте ТЛС.

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 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 термолинзовой спектроскопии для иодометрического определения иода, иодатов, пероксида водорода, нитритов, селена, мышьяка и аскорбиновой кислоты.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикаций:

Статьи

1. Gavrilenko N. A., Saranchina N. V., Fedan D. A., Gavrilenko M. A. Solid phase colorimetric determination of iodine in food grade salt using polymethacrylate matrix // Food Chemistry. 2019. V. 280. p 15-19.
2. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое иодометрическое определение нитрита и селена(IV) с использованием полиметакрилатной матрицы // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 476-480.
3. Федан Д.А., Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А., Проскурнин М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение иодата в пищевой соли с использованием полиметакрилатной матрицы // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 1. С. 69-74.
4. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А., Твердофазно-спектрофотометрическое определение пероксида водорода в дезинфицирующих и

отбеливающих средствах с использованием полиметакрилатной матрицы // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 2. С. 258-264.

Патент

5. Патент № 2682650, Опубликовано: 20.03.2019 Бюл. № 8 Способ определения иодата с использованием полиметакрилатной матрицы. **Федан Д.А.**, Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Проскурнин М.А., Зепсен В.В., Бояркина Д.А.

Материалы конференций

6. Гавриленко Н.А., **Федан Д.А.**, Сербина К.А. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение селена с использованием полиметакрилатной матрицы// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 224 с.
7. Gavrilenko N.A., **Fedan D.A.**, Saranchina N.V., Sukhanov A.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric polymethacrylate sensors // Theoretical and experimental chemistry: abstracts of the VI-th International scientific conf. – Karaganda: Publ. House of KSU, 2017. P.69.
8. **Fedan D.A.**, Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Solid-phase spectrophotometric iodometric determination of various analytes using a polymethacrylate matrix // 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications. Heraklion, Greece, 2017. P. 194.
9. **Федан Д.А.**, Зепсен В.В., Бояркина Д.А., Гавриленко Н.А. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение мышьяка с использованием полиметакрилатной матрицы // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (г. Томск, 21–24 мая 2018 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 224 с.
10. **Федан Д.А.**, Пашкевич М.К., Гавриленко Н.А. Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение иодата в пищевой соли с использованием полиметакрилатной матрицы // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (г. Томск, 20–23 мая 2019 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 634 с.