

На правах рукописи

БЕЗРУКОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ
В БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета и кафедре химии и технологии материалов современной энергетики Северского государственного технологического института

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н.А. Колпакова
доктор технических наук, профессор А.С. Буйновский

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Марьянов Б.М.
кандидат химических наук, доцент Мамонтова И.П.


Ведущая организация: Омский государственный университет

Защита состоится «Я» декабря 2004 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан «У» ноября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., доцент

 Т.М. Гиндуллина

2005-4
21022

920 405

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Йод является жизненно необходимым микроэлементом, поскольку участвует в образовании гормонов щитовидной железы, отвечающих за обмен веществ в организме, предупреждает накопление радионуклидов йода. В условиях йодной недостаточности значительно возрастает вероятность неблагоприятного радиационного воздействия на щитовидную железу, увеличивается частота рака щитовидной железы. Дефицит йода обуславливает снижение интеллектуального потенциала всего населения, проживающего в зоне йодной недостаточности, способствует развитию заболеваний, в первую очередь щитовидной железы, кардиологических, иммунологических и других.

Для России проблема дефицита йода чрезвычайно актуальна, так как более 70% регионов имеют недостаток йода в воде и продуктах питания. К возникновению йодного дефицита приводит также постоянное действие ионизирующих излучений на работников предприятий ядерной энергетики и на население, проживающее в районах расположения атомно-энергетических установок, проведение ядерных испытаний, аварии, связанные с выбросом радионуклидов в биосферу.

Для проведения мероприятий по оценке степени йоддефицита в конкретном регионе и планирования диагностических, лечебных и профилактических мероприятий необходимо иметь простые, чувствительные и недорогие методы оценки содержания йода в биологических жидкостях и объектах окружающей среды.

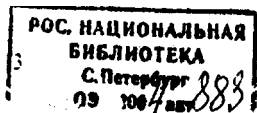
В связи с необходимостью проведения йодопрофилактики, а также для последующего мониторинга лиц, составляющих "группу риска" по развитию заболеваний и функциональных нарушений щитовидной железы возникает проблема иметь такую методику, которая обладала бы экспрессностью, отличалась простотой исполнения и аппаратного оформления.

Перечисленным требованиям, на наш взгляд, отвечают электрохимические методы с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), а также методы ионометрического анализа, которые имеют ряд достоинств: высокую чувствительность; сравнительно небольшую погрешность определения; простоту аппаратного оформления; возможность автоматизации метода измерения полезного сигнала.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) привлекают внимание аналитиков, благодаря совокупности таких характеристик, как быстрдействие, селективность, широкий диапазон определяемых концентраций, а также простоте в эксплуатации и невысокой стоимости.

Отмеченные выше достоинства, относительная "молодость" ионометрии, отсутствие методик анализа сложных по составу объектов (мочи) с помощью ИСЭ, обуславливает актуальность работ в данном направлении.

Исследования проводились по заказу администрации г. Северска. Центра Госсанэпиднадзора в рамках реализации целевых программ: "О профилактике йоддефицитных состояний" (постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации Онищенко Г.Г. от 02.05.97), "Безопасное материнство" (целевая программа, утвержденная Собранием народных представителей ЗАТО Северск) и в соответствии с \sqrt{д 2.20.00 и 2.04.02.



Целью работы является разработка экспрессной и недорогой методики потенциометрического определения йодид-ионов в биологической среде (моче).

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

- найти оптимальные условия проведения процесса пробоподготовки применительно к методу потенциометрического определения йодид-ионов в биологических пробах с использованием ионселективных электродов;
- изучить влияние различных факторов (рН, ионной силы, макро- и микрокомпонентного состава анализируемого раствора) на потенциал индикаторного электрода и результаты определения йодид-ионов;
- оценить метрологические характеристики методики и провести ее аттестацию;
- включиться в медицинское обследование для мониторинга йоддефицитных заболеваний и функциональных нарушений щитовидной железы персонала атомных производств и населения, проживающего на территории ЗАТО Северск (в первую очередь, детей и беременных женщин).

Научная новизна работы заключается в том, что:

- найдены оптимальные условия проведения экспресс-определения йодид-ионов в моче потенциометрическим методом с использованием ИСЭ;
- установлено, что непосредственное определение йодид-ионов в биологической среде потенциометрическим методом с помощью ИСЭ невозможно из-за образования на мембране электрода пленки из органических веществ, содержащихся в анализируемой пробе;
- впервые проведено комплексное изучение поведения органической пленки на образцах-имитаторах с помощью рентгеновской фотоэлектронной (РФО и ИК-спектроскопии, а также лазерной эллипсометрии) и установлено, что пленка представляет собой наносистему;
- предложен новый прием снятия пленки в ходе измерения, заключающийся в добавлении к анализируемой пробе органического растворителя (этанола), и в связи с этим показана возможность использования ИСЭ для проведения анализа и повышения точности измерений аналитического сигнала на нелинейном участке функции ИСЭ, вблизи предела обнаружения.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- разработана простая, экспрессная и доступная методика анализа мочи на содержание йодид-ионов;
- методика внедрена в лабораториях медико-санитарной части городов Северска, Томска и используется для анализа биологических жидкостей на содержание йода;
- разработан совместно с сотрудниками внедренческой научно-производственной фирмы "ЮМХ" (ТПУ) макет прибора для потенциометрического определения йодид-ионов в моче, позволяющий автоматизировать процесс обработки сигнала при анализе пробы;
- проведено мониторинговое обследование людей разных возрастных групп по йоддефицитным заболеваниям (ЙДЗ) (900 беременных женщин и около 300 школьников 8-11 лет).

На защиту выносятся:

- методика ионометрического анализа биологической среды (мочи);
- результаты исследований по изучению влияния состава анализируемой пробы на определение йодид-ионов потенциометрическим методом с использованием ИСЭ;
- химизм процессов, протекающих на поверхности мембраны ИСЭ.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых в работе расчетных и физико-химических методов исследований; использованием аттестованного оборудования, обеспечивающего достаточный уровень надежности результатов; комплексным применением взаимодополняющих измерительных методов; повторяемостью результатов и их совпадением с экспериментальными данными других авторов; большим количеством экспериментальных данных, на основе которых сделаны соответствующие выводы; согласованием результатов при измерении содержания йодид-ионов другими методами, а также публикациями в рецензируемых журналах; обсуждением основных результатов на научных семинарах; проведением государственной экспертизы методики.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований доложены на следующих Отраслевых и Международных семинарах и конференциях: IV и VI Межд. студенческая научная конференция "Полярное сияние. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право" (г. Санкт-Петербург, 2001, 2003 гг.), V и VI Межд. научная конференция студентов и молодых ученых "Экология Южной Сибири и сопредельных территорий" (г. Абакан, 2001, 2002 гг.), II и IV Всероссийская научн. конф. "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (г. Томск, 2002, 2003 гг.), Всероссийская научн. конф. "Медико-экологическая безопасность, реабилитация и социальная защита населения" (г. Лесной, 2003 г.), практический семинар "Прикладные основы экологии" (г. Томск, 2003 г.), Отраслевая научно-техн. конференция "Технология и автоматизация атомной энергетики" (г. Северск, 2003, 2004 гг.), Межд. научн.- практ. конф. "Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (г. Томск, 2004 г.), IX Межд. экологическая конф. "Экология России и сопредельных территорий", (г. Новосибирск, 2004 г.), VII конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (г. Новосибирск, 2004 г.).

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи и 12 тезисов докладов, получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 168 страницах и включает 34 рисунка, 41 таблицу, список литературы из 120 наименований, 32 страницы приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Аппаратура, применяемые реактивы и методика эксперимента. Потенциометрические измерения выполняли на цифровом иономере И130.2М, используя йодид-селективный твердоконтактный электрод с поликристаллической

мембраной (типа ЭК—230101, г. Москва или фирмы "Вольта", г. Санкт-Петербург) в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Для аналитического определения использовали государственные стандартные образцы состава водных растворов йодид-ионов с погрешностью не более 1,0 % отн. при $P = 0,95$ (ГСО 6088-91 - раствор йодид-ионов с концентрацией 1,0 мг/см³ (1000 мг/дм³)). В качестве органического растворителя использовали этиловый спирт по ГОСТ P51652-2000.

Определение массовой концентрации йодид-ионов проводили по методу двойных стандартных добавок. Метод основан на измерении изменения потенциала (E_1) индикаторного электрода после вносимых добавок стандартного раствора (E_2, E_3). Расчет концентрации йодид-ионов осуществляли, используя зависимость параметра $R = (E_3 - E_1)/(E_2 - E_1)$ с соотношением $C_x/\Delta C$ концентрацию C_x в анализируемой пробе рассчитывали по формуле $C_x = R \cdot \Delta C$, где ΔC – концентрация добавки.

Обязательным условием для определения концентрации йодид-ионов потенциометрическим методом является предварительная градуировка йодид-селективного электрода, заключающаяся в построении градуировочных характеристик, связывающих потенциал ИСЭ с концентрацией определяемого иона. Каждую точку графика получали как среднее арифметическое результатов не менее трех параллельных измерений.

Согласно паспортным данным градуировочная характеристика ИСЭ линейна в диапазоне концентраций 10^{-6} - 10^{-1} моль/дм³. Необходимое повышение чувствительности (до 10^{-7} моль/дм³) и точности метода может быть достигнуто соблюдением "культуры проведения анализа": поддержанием температуры анализируемого раствора путем термостатирования и постоянством ионной силы (рис. 1).

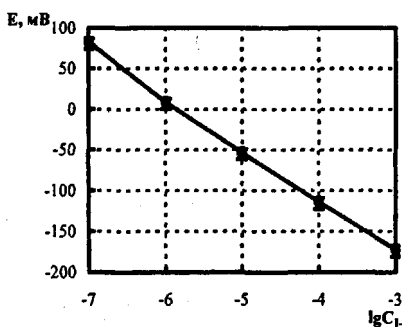


Рис. 1. Зависимость потенциала электрода от логарифма концентрации йодид-ионов в растворе

Как видно из рис. 1, зависимость имеет линейный вид в диапазоне концентраций 10^{-7} - 10^{-3} моль/дм³, угловой коэффициент близок к теоретическому и составляет 59 мВ на единицу логарифма концентрации, что является доказательством возможности определения йодид-ионов потенциометрическим методом с использованием ИСЭ в указанном диапазоне концентраций.

Нижний предел определяемых содержаний, рассчитанный по 3σ -критерию, составил 10^{-7} моль/дм³ (12,7 мкг/дм³).

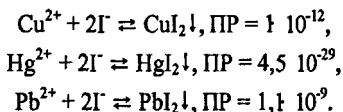
2 Влияние органических и неорганических составляющих матрицы пробы на результат потенциометрического определения йодид-ионов с помощью ионселективных электродов

При ионометрическом анализе реальных объектов, как правило, сталкиваются с проблемой взаимного влияния компонентов анализируемого раствора, когда функциональная зависимость потенциала индикаторного ИСЭ от концентрации определяемого компонента многокомпонентной смеси не может быть описана уравнением Нернста в его первоначальном варианте.

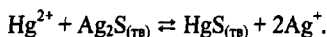
В частности, в моче содержание макро- и микроэлементов и органических веществ колеблется в широких пределах, и их наличие и содержание может оказывать значительное влияние как на результаты определения йодид-ионов, так и на характеристики ИСЭ.

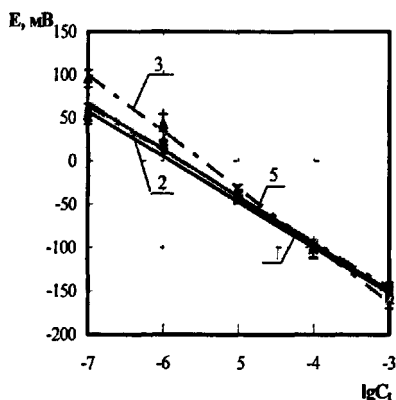
Основными макро-ионами, которые содержатся в моче, являются Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . В связи с тем, что влияние солевого фона на коэффициент активности ионов, определяемых в биохимических пробах, элиминируется фоновым электролитом, обеспечивающим постоянный коэффициент активности, присутствие ионов NO_3^- , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} не влияет на показания йодид-селективного электрода.

С другой стороны, присутствие в моче катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , содержащихся в незначительных количествах, может оказывать влияние на электродную функцию. Это вызвано тем, что ионы могут вступать в химическое взаимодействие с определяемым йодид-ионом, снижать его активность в результате образования ионных ассоциатов, комплексных или малорастворимых соединений, например:



Результаты исследований по влиянию ионов меди, свинца, ртути на потенциал ионселективного электрода (рис. 2) показали, что кроме ртути остальные исследуемые вещества не изменяют крутизну электродной характеристики и не снижают чувствительность электрода. Ионы же ртути, образуя менее растворимый сульфид, чем Ag_2S ($\text{ПП}_{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$, $\text{ПП}_{Ag_2S} = 6 \cdot 10^{-50}$), сорбирующийся на поверхности мембраны, влияют на показания ИСЭ





1 – фонный раствор, 2 – Cu^{2+} (35 мг/дм^3), 3 – Hg^{2+} (100 мкг/дм^3),
4 – Pb^{2+} (75 мкг/дм^3), 5 – в присутствии всех мешающих веществ

Рис. 2. Градуировочная характеристика ИСЭ

Для устранения мешающего влияния ртути предложено вводить добавку восстановителя (аскорбиновой кислоты). Аскорбиновая кислота блокирует реакции комплексообразования, смещая равновесие в сторону образования Hg_2S ($\text{IP}_{\text{Hg}_2\text{S}} = 10^{-47}$), что препятствует изменению аналитических характеристик электрода.

Оценку правильности определения содержания йодид-ионов в отсутствии и присутствии катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} проводили методом “введено-найдено” (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Результаты определения йодид-ионов ($n = 10, P = 0,95$)

Концентрация KI, моль/дм ³		Относительное стандартное отклонение, Sr	Погрешность, % отн.
Введено	Найдено		
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,96 \cdot 10^{-5}$	0,025	6,1
$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	0,070	7,0
$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	0,216	12,3

Таблица 2 – Результаты определения йодид-ионов в присутствии Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ($n = 10, P = 0,95$)

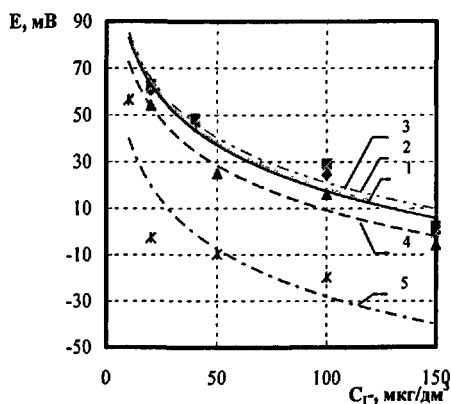
Концентрация KI, моль/дм ³		Относительное стандартное отклонение, Sr	Погрешность, % отн.
Введено	Найдено		
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$	0,024	6,3
$1,00 \cdot 10^{-6}$	$0,92 \cdot 10^{-6}$	0,213	10,0
$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$	0,247	14,4

Примечание Содержание Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} соответствовало 35, 75, 0,1 мг/дм³ соответственно

Из таблиц видно, что погрешность измерений в присутствии ионов меди, свинца, ртути несколько увеличивается, но ее величина не превышает 14,4 %.

Анализ литературных данных показывает, что большинство органических веществ (мочевина, мочева и молочная кислоты, белок и ряд других), входящих в состав биологических жидкостей, взаимодействуя с поверхностью мембраны электрода, могут изменять ее свойства, а также маскировать аналитический сигнал определяемого компонента.

Исследования по влиянию органических соединений на крутизну электродной характеристики (рис. 3) и точность измерения аналитического сигнала йодид-ионов проводились по следующей методике: готовились модельные растворы йодид-ионов в соответствующем органическом соединении (мочевине, мочева и молочной кислот, белка). Концентрация органических соединений не превышала той величины, которая содержится в реальной пробе.



1 – фоновый раствор; 2 – с мочевиной (22 г/дм³); 3 – с мочева кислотой (400 мг/дм³); 4 – с белком (30 мг/дм³); 5 – с молочной кислотой (50 мкг/дм³)

Рис. 3. Градуировочная характеристика ИСЭ

Из рис. 3 следует, что присутствие в растворе в таких количествах мочева кислот, мочевины и белка не изменяет крутизну электродной характеристики и не снижает чувствительность электрода. При добавке же в стандартный раствор молочной кислот чувствительность ИСЭ уменьшается; потенциал ИСЭ становится более низким, а результаты определения имеют завышенные значения.

Предполагается, что ухудшение работы электрода, нестабильность и хаотичный разброс значений потенциала связаны с пассивацией поверхности мембраны индикаторного электрода или образованием на ней пленки из органических веществ.

3 Исследование процессов, протекающих на поверхности йодид-селективного электрода

Физико-химические характеристики пленки. Поскольку анализ образующейся пленки непосредственно на поликристаллической мембране, в силу ряда объективных причин (трудности в ее изготовлении, высокой стоимости электродов и др.), осуществить практически невозможно, исследования проводились на

специально подготовленных образцах-имитаторах, которыми являлись монокристаллические кремниевые и медные пластины.

Основными методами исследования поверхности были выбраны: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ИК - спектроскопия, лазерная эллипсометрия.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование образцов 1 (Si - пластина, выдержанная в моче, определенное время) и отмечено, что в спектрах присутствуют достаточно интенсивные линии, характерные для углерода, азота, кислорода и натрия (рис. 4а). Анализ спектров более узкого спектрального региона (от 40 до 260 эВ) показал, что в этих образцах также присутствуют кремний, фосфор, сера и хлор (рис.4б).

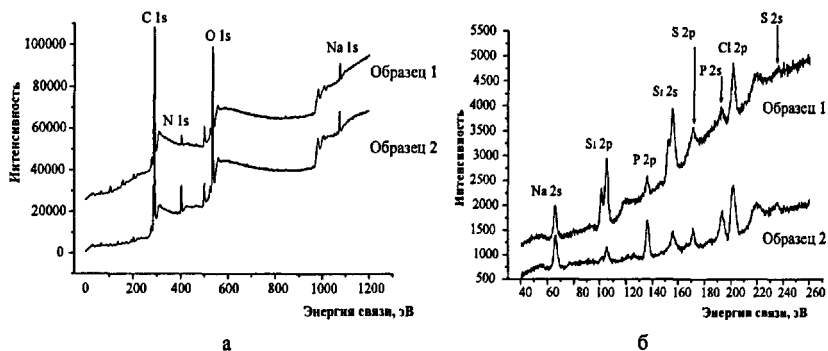
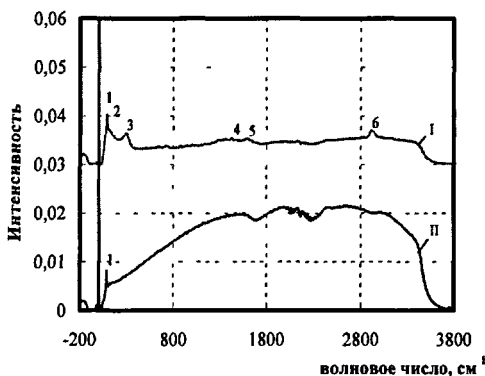


Рис. 4. Обзорные РФЭС-спектры изученных образцов

Все эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486,6$ эВ).



1 - хлор $-(-Cl-(C=O)-S-R)$, 2 - фосфор- $(RO)_3PO$, 3 - сера - $((RO)_3PS)$,
4, 5, 6 - азоторганические $(CO(NH_2)_2)$ соединения
I - образец, выдержанный в моче, II - образец, выдержанный в системе моча-спирт

Рис.5. Спектры комбинационного рассеяния медных пластин

Анализ спектров комбинационного рассеяния медных образцов, полученных диффузным отражением, которые регистрировались на приборе Ramap - 100/S фирмы "B R U K E R" (рис. 5) (кривая I) показал, что в этих образцах присутствуют хлор- (т. 1), фосфор- (2), сера- (3) и азоторганические соединения (4, 5 и 6).

Исходя из химического состава мочи, можно предположить, что в состав пленки могут входить компоненты; *мочевая* ($C_3H_4O_3N_2$) и *молочная* ($CH_3CH(OH)COOH$) кислоты, *мочевина* ($CO(NH_2)_2$), *аминокислоты* ($S_2(CH_2CH(NH_2)COOH)_2$ – цистин или ди- α -амино- β -тиопропионовая кислота и др.), *белок* ($RCH(NH_2)COOH$).

Кинетика образования пленки. Процесс формирования пленки протекает в две стадии:

1) транспортная стадия, на которой происходит перемещение молекул пленкообразующего раствора - ПОР (в данном случае молочной и мочевой кислот, аминокислот и белка) к поверхности подложки и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт между молекулами и функциональными группами молекул ПОР и подложки (рис. 6а);

2) непосредственное взаимодействие анализируемого раствора и подложки, которое может быть обусловлено различными силами - от ван-дер-ваальсовых до химических. В результате процесса дегидратации остаются соединения прочно связанные химическими или хемосорбционными силами с поверхностью мембраны (в нашем случае кремния) (рис. 6б).

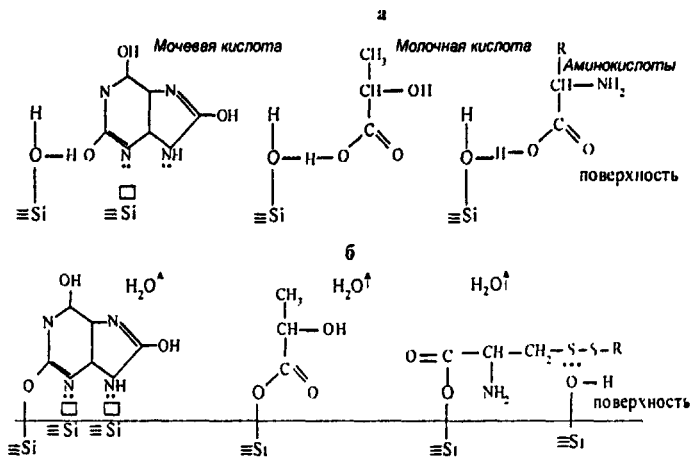


Рис.6. Схематическое изображение процессов, протекающих на поверхности подложки кремния

Анализ толщины образующейся пленки проводился методом лазерной эллипсометрии с помощью поляризационного гониометра (эллипсометра) марки ЛЭФ-3М, который показал, что она представляет собой наносистему ($n = 100$ нм). На рис.7 и в таблице 3 представлены результаты измерения толщины пленки от продолжительности выдержки кремниевой подложки в моче.

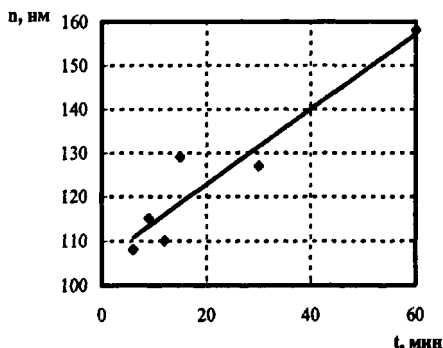


Рис. 7. Изменение толщины пленки от продолжительности выдержки

Таблица 3 - Изменение толщины пленки от продолжительности выдержки

Продолжительность t, мин	6	9	12	15	30	60
Толщина пленки n, нм	108	115	110	129	127	158

Из представленных результатов видно, что с увеличением продолжительности выдержки Si-подложки в моче толщина пленки возрастает от 108 до 158 нм. Это свидетельствует о том, что с течением времени на поверхности подложки протекают процессы, вызывающие рост пленки органических веществ.

Способы устранения пленки. Пленку с поверхности образца можно удалить либо химическим путем (с помощью сильных окислителей), либо механической или ультразвуковой обработкой. Поскольку данные методы приводят к разрушению поликристаллической мембраны, нарушению серебряного контакта электрода с мембраной и выходу из строя самого электрода, их использование в нашем случае невозможно.

Анализ литературных данных показывает, что для снижения адсорбционных процессов, протекающих на поверхности мембраны ИСЭ, можно использовать также органические растворители (метилловый, этиловый, n-пропиловый, изопропиловый спирты) и их смеси с водой. Нами доказано, что наиболее универсальным является этанол, поскольку он инертен по отношению к мембране ИСЭ, не снижает электродной характеристики, а также обладает способностью разрушать гидратную оболочку вокруг белков и аминокислот, тем самым, препятствуя образованию пленки на поверхности электрода.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование образцов-имитаторов 2 - Si - пластина, выдержанная в моче с добавкой этанола (рис. 4). Видно, что в присутствии этанола интенсивность линий для углерода, азота, хлора, фосфора, серы и азоторганических соединений сильно снижается, что свидетельствует о частичном растворении этой пленки. Аналогичные результаты наблюдаются при анализе спектров комбинационного рассеяния (рис. 5, кривая 2), а также при исследовании кинетики растворения пленки.

Для исследования кинетики растворения пленки кремниевые подложки выдерживались определенное время в системе спирт-моча (6-60 мин). Затем образцы высушивались, и измерялась толщина пленки. В табл. 4 и на рис. 8 представлена

зависимость изменения толщины образующейся на поверхности образца пленки от продолжительности выдержки образцов кремния в растворе.

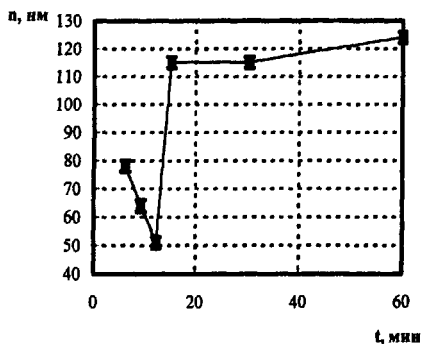


Рис.8. Изменение толщины пленки от продолжительности выдержки образцов в системе моча-спирт (1:3)

Таблица 4 - Изменение толщины пленки от продолжительности выдержки образцов

Продолжительность t, мин		6	9	12	15	30	60
Толщина пленки n, нм	в моче	108	115	110	129	127	158
	в системе моча-спирт	78	64	51	115	115	124

Как видно из полученных результатов, растворение пленки происходит в первые 12 мин, толщина пленки при этом уменьшается до 51 нм. При большей продолжительности выдержки образцов в системе спирт-моча пленка не только не растворяется, а, наоборот, снова образуется. Это связано, по-нашему мнению, с процессами старения, протекающими в анализируемом растворе, а также с количеством органического растворителя, вводимого в пробу.

При проведении определения йодид-ионов в водно-этанольных смесях на реальной мембране ИСЭ было установлено, что происходит некоторое снижение полезного сигнала (Е), однако наблюдается зависимость характеристики потенциала ИСЭ от концентрации йодид-ионов в широком диапазоне концентраций.

Таким образом, введение в реакционную смесь этилового спирта позволяет за время проведения анализа устранить образование органической пленки на поверхности образцов и задержать ее рост в течение 8-12 мин. Этот прием рекомендовано использовать в процессе пробоподготовки при потенциометрическом анализе с ИСЭ.

4 Методика потенциометрического определения йодид-ионов в моче

Проведенные исследования явились предпосылкой для разработки методики потенциометрического определения йодид-ионов в моче с использованием ИСЭ.

Методика анализа включает в себя операции пробоподготовки и непосредственного потенциометрического определения концентрации йодид-ионов. Подготовка проб мочи для анализа заключается в следующем: анализируемую пробу объемом $10,0 \div 20,0 \text{ см}^3$, отмеренную мерной пипеткой, помещают в чистый ста-

канчик объемом 25,0-50,0 см³ и добавляют 5,0/10,0 см³ чистого этилового спирта (96,4%). Массовая концентрация йодид-ионов в пробе рассчитывается по методу двойных стандартных добавок, описанному выше (п. 1).

На основе проведенных исследований получены точностные характеристики, позволяющие использовать данную методику для контроля биологических жидкостей (мочи) на содержание йодид-иона (таблицы 5 и 6).

Расчет основных метрологических характеристик методики проводился совместно с сотрудниками метрологической службы ТПУ.

Таблица 5 - Значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P=0,95$

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мкг/дм ³	Характеристика погрешности, ±δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma\left(\Delta\right), \%$	Характеристика части случайной составляющей погрешности, $\sigma_{сх}, \%$
Йодид-ион	От 60 до 300 включ.	42	20	10

Таблица 6 – Нормативы оперативного контроля

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мкг/дм ³	d, %	D, %	$\Delta=K_{внеш}, \%$ ($P=0,95$)	$K_{внутрилаб}, \%$ ($P=0,90$)
Йодид-ион	От 60 до 300 включ.	28	55	42	35

Как видно из данных таблицы 5, значение показателя сходимости составляет: $\sigma_{сх} = 10\%$, а показателя воспроизводимости $\sigma_{воспр} = 20\%$. Эти значения считаем приписанными методике.

Из таблицы 6 можно отметить, что значение норматива контроля сходимости d составило 28%, норматива воспроизводимости D - 55%.

По результатам оформлено свидетельство о метрологической аттестации методики анализа № 08-47/134, на которую получен патент РФ.

5 Оценка правильности определения йодид-ионов в моче

Для доказательства правильности результатов анализа и оценки показателя правильности, то есть характеристики систематической составляющей погрешности, нами применены методы: добавок и сравнения с результатами, полученными другими методами.

Для оценки характеристик погрешности с использованием метода добавок использовали образцы проб без добавки и проб с добавками аттестованных смесей йодид-ионов. Предварительно установлено, что в реальных пробах концентрация йодид-иона была много меньше добавки аттестованной смеси. Добавка аттестованной смеси вводилась в пробу до стадии пробоподготовки. Средние результаты анализа исследованных проб из трех параллельных определений представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты определения йодид-ионов методом добавок ($n=3, P=0,95$)

Проба без добавки, мкг/дм ³	Проба с добавкой, мкг/дм ³	Введенная добавка, мкг/дм ³	Погрешность, % отн.
66,6	119,0	40,0	9,1
64,3	114,0	40,0	17,8
135,0	162,0	80,0	24,1
107,0	234,0	140,0	11,0
107,0	307,0	200,0	20,5

Из таблицы 7 видно, что максимальная погрешность определения йодид-ионов по методу добавок составляет 24,1%.

В таблицах 8 и 9 представлены результаты сравнительного анализа определения йодид-ионов в моче методами потенциометрического титрования с серебряным электродом и кинетическим (церий-арсенидным) методом.

Таблица 8 – Результаты сравнительного анализа ($n=3, P=0,95$)

№ пробы	Концентрация йодид-ионов, мкг/дм ³		Расхождение между результатами, % отн.
	потенциометр. титрование	потенциометрия с ионоселективным электродом	
1	127,0	140,8	10,9
2	120,6	147,4	18,2
3	118,5	109,6	7,5
4	104,9	118,4	11,3
5	148,4	135,8	8,5
6	107,2	112,6	4,7
7	102,0	112,5	9,4
8	127,0	134,0	5,2
9	114,3	105,8	7,4
10	118,5	120,4	1,6

Как видно из таблицы 8, сравнительный анализ прямой потенциометрии и потенциометрического титрования показал, что расхождение между результатами одной и той же пробы удовлетворительны. Относительное расхождение между ними составило 18,2 %.

Результаты, полученные с помощью кинетического (церий-арсенидного) метода, имеют значительные расхождения (таблица 9), что связано, по нашему мнению, с условиями проведения процесса пробоподготовки при анализе йодид-ионов по данной методике и возможной их потерей при кипячении (~ 1 ч.) пробы. Относительное расхождение между результатами – 56,6%.

Таблица 9 – Результаты сравнительного анализа ($n=3$, $P=0,95$)

№ пробы	Концентрация йодид-ионов, мкг/дм ³		Расхождение между результатами, % отн.
	кинетический метод (г. Томск)	потенциометрия с ионоселективным электродом	
11	45,5	63,3	28,1
12	47,1	69,8	32,6
13	43,8	88,3	50,4
14	42,5	98,8	56,6
15	50,2	110,5	54,5
16	97,3	140,8	30,9
17	93,7	147,4	36,4
18	95,4	109,6	12,9
19	92,9	118,4	21,5
20	98,9	112,5	12,1
21	172,7	135,8	21,3

Поскольку сравнительный анализ двух методов (метода добавок и потенциометрического титрования) дал удовлетворительные результаты, это свидетельствует о возможности применения разработанной методики для определения йодид-ионов в моче потенциометрическим методом с использованием ИСЭ.

6 Практическое применение результатов исследований

Наиболее важным применением результатов исследований является мониторинговое обследование людей разных возрастных групп (около 300 школьников 8-11 лет и 900 беременных женщин) на содержание йодид-ионов в моче с помощью разработанной методики потенциометрического определения (рис.9).

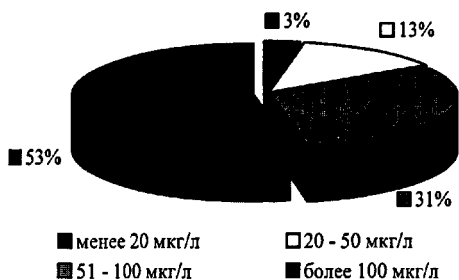


Рис. 9. Диаграмма экскреции йода в моче у обследованных школьников г. Северска

Из диаграммы видно, что среди школьников г. Северска 3% имеют выраженную йодную недостаточность, 13% - среднюю, 31% - умеренную и 53% имеют нормальное содержание йода в организме (в целом 16% детей, из числа обследованных, имеют йоддефицит).

При обследовании беременных было отмечено, что медиана йодурии составила 73,5 мкг/дм³ (легкая степень йоддефицита), а у 61,4% беременных - низкий уровень йодурии - менее 50 мкг/л (рис.10 а).

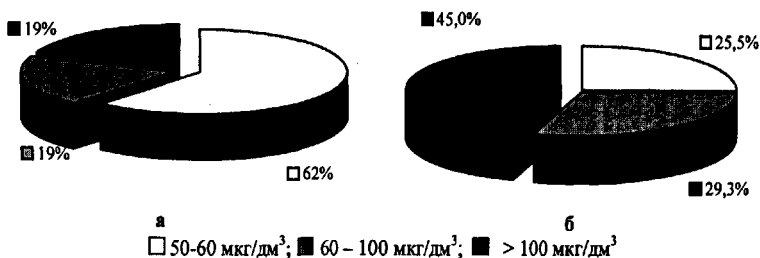


Рис. 10. Диапазон значений йодурии до йодопрофилактики (а) и на фоне йодопрофилактики (б)

Как показывают результаты исследований (рис. 10 б), профилактика йоддефицита восстанавливает сниженный уровень йодурии до нормы. Прием препаратов (в данном случае использовались препараты "Калия йодид-200", "Йодомарин") у 25,7% беременных восстановил уровень йодурии до нормы (более 100 мкг/дм³) и на 35,9% уменьшилось количество случаев с низким уровнем йодурии. Эти исследования показали, что разработанная методика может быть использована для диагностики и лечения больных, нуждающихся в корреляции содержания йода.

Во всех случаях анализ содержания йодид-ионов в моче до, после и во время приема препаратов проводился разработанным нами методом в биофизической лаборатории Центра Госсанэпиднадзора № 81 г. Северска.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанная методика имеет практическую значимость и может быть внедрена в медицинских учреждениях для проведения широкомасштабных скрининговых исследований.

Кроме того, совместно с сотрудниками внедренческой научно-производственной фирмы "ЮМХ" Томского политехнического университета нами разработан макет прибора потенциометрического определения йода в биологических жидкостях и объектах окружающей среды (рис. 11). Именно с помощью него были проведены мониторинговые исследования беременных женщин и детей на содержание йодид-ионов в моче.

Достоинства иономера:

- полная автоматизация процесса и тем самым уменьшение продолжительности единичного измерения;
- возможность работы в режиме рН-метра;
- встроенная функция калькулятора, позволяющая автоматически пересчитывать изменения потенциала с введенной добавкой, преобразуя полученное значение в готовый результат (концентрацию йодид-ионов);
- таймер, регулирующий продолжительность измерения;
- встроенный термостат и мешалка.



Рис. 11. Изображение макета разработанного иономера

Методика с использованием разработанного прибора может заменить дорогостоящее оборудование западных фирм не только при проведении скрининговых исследований по выявлению йоддефицитных заболеваний населения, но и для диагностики, лечения и проведения эффективной йодопрофилактики и коррекции йододефицита.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия и разработана методика экспресс-определения йодид-ионов в моче потенциометрическим методом с использованием ИСЭ. Установлен диапазон определяемых массовых концентраций йодид-иона в пробах мочи, который составил 60-300 мкг/дм³. Определены метрологические параметры: показатель сходимости - 10%; показатель воспроизводимости - 20%; контроль точности - 42%. Методика аттестована в Уральском НИИ метрологии и предназначена для использования в химических и испытательных лабораториях организаций, предприятий и служб.

2. Изучено влияния ряда факторов на определение йодид-ионов потенциометрическим методом. Показано, что присутствие в моче неорганических и органических соединений по-разному сказывается на работе электрода. Так ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , присутствующие в моче в незначительных количествах, не оказывают значимого влияния на результаты измерений. С целью устранения мешающего влияния на сульфидную функцию электрода ионов Hg^{2+} рекомендовано использовать добавку восстановителя (аскорбиновой кислоты). Присутствие в растворе органических соединений: мочевины, мочевой и молочной кислот, белка и ряда других, хотя, и не изменяет крутизну электродной функции и не снижает чувствительности ИСЭ, но не позволяет получить воспроизводимые результаты. Это связано с адсорбцией и образованием пленки органических веществ на поверхности мембраны.

3. Проведено комплексное изучение поведения органической пленки на образцах-имитаторах с помощью рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии, а также лазерной эллипсомерии. Показано, что

- пленка, образующаяся на поверхности мембраны электрода, представляет собой наносистему толщиной более 100 нм; с увеличением продолжительности выдержки ИСЭ в анализируемом растворе возможен рост пленки от 100 до 200 нм;

- в состав пленки входят как неорганические, так и органические соединения, содержащие, по данным РФЭС, азот-, фосфор-, хлор- и сераорганические соединения и ряд других, что может соответствовать соединениям (мочевая и молочная кислоты, мочевины, аминокислоты, белок), содержащимся в моче;

- введение в анализируемую пробу этанола в соотношении 1:3 позволяет задержать образование пленки на поверхности мембраны на период проведения анализа. Так за первые 10 мин толщина пленки на образцах-имитаторах уменьшается с 108 -115 до 51-78 нм. Этот прием удаления пленки и предотвращения её образования рекомендовано использовать в процессе пробоподготовки при потенциометрическом анализе с ИСЭ.

4. Проведены скрининговые исследования и показано, что методика из-за своей простоты и доступности в исполнении может быть использован не только для выявления заболеваний щитовидной железы у населения, но и для диагностики, эффективности лечения и коррекции содержания йода в организме человека.

5. Разработан макет прибора для потенциометрического определения йодид-ионов в биологических жидкостях и объектах окружающей среды (питьевые и минеральные воды). Прибор рекомендован для широкого использования в медицине, промышленности, экологии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Безрукова С.А., Буйновский А.С., Колпакова Н.А. Влияние молочной кислоты на результат определения йодид-ионов электрохимическими методами // Журн. аналит. химии - 2004. - Т. 59. - №9 - С.956-959.

2. Буйновский А.С., Безрукова С.А., Колпакова Н.А. Влияние биологически активных веществ на определение йодид-ионов потенциометрическим методом // Известия ТПУ. - 2004. - Т. 307. - №1. - С. 89-92.

3. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Безрукова С.А. и др. Способ определения йодид-ионов в моче // Патент РФ № 2228533, 2004 г.

4. Буйновский А.С., Безрукова С.А., Колпакова Н.А. Определение йодид-ионов методами прямой потенциометрии и дифференцированного потенциометрического титрования // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отрасл. научно-техн. конф., Северск: Изд. СГТИ, 2004. - С.54-58.

5. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Безрукова С.А. Применение ионometricкого метода для мониторинга йоддефицитных состояний. //Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Материалы Межд. научно-практич. конф., Томск: Изд. ТПУ, 2004. -С.44.

6. Безрукова С.А., Кокуева А.Е. Определение йодид-ионов в питьевой и минеральной водах методами прямой потенциометрии и дифференцированного потенциометрического титрования // Технология и автоматизация атомной энергетики: Материалы отрасл. научно-техн. конф., Северск: Изд. СГТИ, 2004. - С.27.

7. Безрукова С.А., Байгулова А.А. Исследование влияния молочной кислоты на результаты определения йодид-ионов электрохимическими методами // Технология и автоматизация атомной энергетики: Материалы отрасл. научно-техн. конф., Северск: Изд. СГТИ, 2004. - С. 26.

8. Безрукова С.А., Бренчугина М.В., Безрукова А.А. Возможности применения метода прямой потенциометрии для количественного определения йодид-ионов в биосистемах // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отрасл. научно-техн. конф., Северск: Изд. СГТИ, 2003. - С. 117-121.
9. Безрукова С.А., Бренчугина М.В. Возможность применения ионселективных электродов для количественного определения йодид-ионов в биосистемах // Технология и автоматизация атомной энергетики: Материалы отрасл. научно-техн. конф., Северск: Изд. СГТИ, 2003. - С. 166-168.
10. Безрукова С.А., Безрукова А.А. Оценка достоверности результатов потенциометрического определения йодид-ионов в моче с помощью ионселективных электродов // Технология и автоматизация атомной энергетики: Материалы отраслевой научно-технической конференции, Северск: Изд. СГТИ, 2003. - С. 164-166.
11. Безрукова А.А., Безрукова С.А. Исследование влияния различных факторов на потенциометрическое определение йодид-ионов в моче с помощью ионселективных электродов // Химия и химическая технология в XXI веке: Тез. докл. IV Всероссийск. научно-практической конф., Томск: Изд. ТПУ, 2003. - С. 68-69.
12. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Безрукова С.А. Экспресс-метод определения йодид-ионов в биообъектах // Полярное сияние-2003. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право: Тез. докл. научной конференции, Санкт-Петербург: МИФИ, 2003. - С. 123-125.
13. Безрукова С.А., Буйновский А.С., Колпакова Н.А. Определение йода в биологических жидкостях потенциометрическим методом // Медико-экологическая безопасность, реабилитация и социальная защита населения: Тез. докл. общеросс. научно-практич. конф., Лесной: 2003. - С.68-69.
14. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Безрукова С.А., Маслюк А.И. Потенциометрическое определение йодид-ионов в биологических материалах // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Тез. докл. II Всероссийской научн. конф., Томск: ТПУ. 2002. - С.25-27.
15. Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Безрукова С.А., Бренчугина М.В. Сравнительная характеристика методов определения йодид-ионов в биологических жидкостях // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: Тез. докл. VI Межд. научной конференции студентов и молодых ученых, Абакан: 2002. - С. 79.
16. Безрукова С.А., Поцяпун Н.П., Колпакова Н.А., Буйновский А.С. Определение йодид-ионов в моче с помощью ионселективного электрода // Полярное сияние-2001. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право: Тез. докл. межд. студенческой научн. конф., Санкт-Петербург: МИФИ. 2001. - С.117-122.
17. Безрукова С.А., Бренчугина М.В., Колпакова Н.А., Буйновский А.С. Ионметрический метод определения йодид-ионов в моче // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: Тез. докл. V межд. научной конференции студентов и молодых ученых, Абакан: Изд. ХГУ, 2001. - С. 129-130.

Подписано к печати 02.11.2004.
Формат 60х84/16. Бумага ксероксная.
Печать RISO. Тираж 75 экз. Заказ № *103*
Издательская лаборатория СГТИ.
Лицензия ИД № 00407 от 02.11.99.
636070, Северск, пр. Коммунистический, 65.

№22073

РНБ Русский фонд

2005-4

21022