

Г.Н. Носкова¹, Э.А. Соснин², Е.Е. Иванова¹, А.Н. Мержа¹, В.Ф. Тарасенко²

Использование эксиламп при определении содержания йода в моче

¹ Томский политехнический университет

² Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Показано, что ХеВг-эксилампа (В–Х-переход, $\lambda = 283$ нм) позволяет проводить разрушение урины и йод-органических соединений. Эксилампа на молекулах КгСl* (В–Х-переход, $\lambda = 222$ нм) наряду с разрушением органических веществ деактивирует растворенный кислород и переводит IO_3^- в I^- . Содержание I^- в подготовленной пробе определено методом катодной инверсионной вольтамперометрии с добавками муравьиной кислоты.

Концентрация йода в моче достаточно точно отражает величину его потребления с пищей и может служить критерием оценки содержания йода в организме для выявления йоддефицитных заболеваний на ранней стадии [1].

В литературе описаны разнообразные способы измерения массовой концентрации йода [2–6]. Для определения йода в моче применяют фотометрический персульфатный метод и церий-арсенистый метод с предварительным влажным озолением образцов мочи [1]. Использование хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии ограничено из-за высокой стоимости оборудования.

Широкое распространение в аналитических лабораториях нашел метод инверсионной вольтамперометрии благодаря простоте, доступности, экспрессности и возможности автоматизации процесса измерений. Чувствительность инверсионной вольтамперометрии позволяет проводить измерение концентрации йода в разбавленных пробах мочи. Однако при анализе разбавленной даже в 100 раз мочи не удается выделить аналитический сигнал иодид-ионов без предварительной обработки пробы, так как присутствие в моче органических составных элементов приводит к появлению на вольтамперограммах острых адсорбционных пиков, маскирующих аналитический сигнал йода. Полного разложения органических веществ можно достигнуть озолением пробы. Однако у этого способа подготовки проб есть ряд недостатков: возможность улетучивания йода или загрязнения пробы используемыми реактивами, а также длительность процесса подготовки — до 5 ч.

Для интенсификации разрушения органических соединений в пробе можно использовать ультрафиолетовое облучение. Воздействие на пробу ультрафиолетового излучения основано на разрушении растворенных органических веществ и металлокомплексов под действием квантов электро-

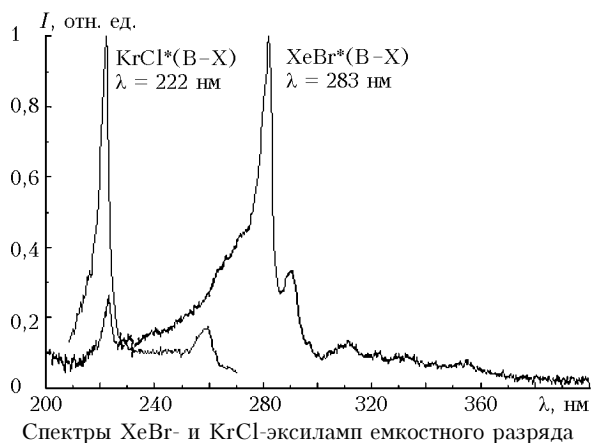
магнитной энергии. Достоинство этого метода пробоподготовки заключается в его применимости к различным классам органических веществ. В связи с тем что йод в моче может находиться в различных формах, перед измерением содержания йода их необходимо перевести в электрохимически активную форму. Ультрафиолетовое облучение водных растворов позволяет восстановить соединения йода с положительной валентностью до иодид-ионов [7].

В последнее время происходят интенсивное развитие источников спонтанного излучения УФ-диапазона, в которых используется излучение эксимерных и эксиплексных молекул-димеров и галогенидов инертных газов (эксиламп) [10, 12], и поиск их приложений [11, 14, 15]. Предприняты также первые попытки использовать новые источники излучения для интенсификации процесса пробоподготовки [11–13].

Целью данной работы был выбор оптимальных условий ультрафиолетового облучения (УФО) проб мочи для определения общего содержания йода в моче методом катодной инверсионной вольтамперометрии. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали отпаянные эксилампы емкостного разряда на рабочих молекулах КгСl*($\lambda \sim 222$ нм) и ХеВг*($\lambda \sim 283$ нм), разработанные в лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН [10]. Эксилампы обеспечивали $\Delta\lambda = 5 \div 10$ нм, плотность мощности излучения до 18 мВт/см^2 при частоте импульсов излучения $f = 200$ кГц и длительности импульса излучения около 1 мкс. Спектры излучения эксиламп приведены на рисунке.

Видно, что спектр ультрафиолетового излучения отличается от спектров, традиционно используемых для УФО в пробоподготовке ртутных ламп низкого и среднего давления [16], т.е. более 70% световой энергии излучается ими на В–Х-переходах

относительно узкой полосы излучения, которая зависит от типа рабочей молекулы. Благодаря этому появляется возможность создания источников излучения в ближней, дальней и вакуумной областях спектра, излучающих в заданном диапазоне длин волн.



Спектры ХеВг- и КгСл-эксиламп емкостного разряда

Поскольку фотохимические системы различным образом взаимодействуют с излучением на различных длинах волн, то выбором рабочей молекулы мы можем влиять на скорость фотохимической реакции и на то, какие фотопродукты в результате образуются [9, 15]. Это в том числе обуславливает актуальность исследований по взаимодействию излучения эксиламп с растворами, взятыми для пробоподготовки, дает надежду на уменьшение количества реагентов, используемых для пробоподготовки и на увеличение экспрессности используемых методик.

Измерения содержания иодид-ионов в подготовленных пробах мочи проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск) с тремя трехэлектродными электрохимическими ячейками. Индикаторный ртутно-пленочный электрод (РПЭ) готовили путем электролитического осаждения ртути на серебряную проволоку диаметром 1,1 мм и длиной 8–9 мм, запрессованную в полимерный стержень, из насыщенного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при постоянном токе 1,5 мА в течение 600 с. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный электрод; электродом для сравнения — хлоридсеребряный электрод (в 1 М КСl). Перемешивание анализируемых растворов осуществляли путем вибрации индикаторного электрода. Все используемые реактивы были марки ос.ч. и не подвергались дополнительной очистке. Все растворы готовили на бидистиллированной воде, дополнительно перегнанной с серной кислотой и перманганатом калия.

Электроосаждение иодидов на поверхность РПЭ проводили в виде малорастворимого соединения со ртутью Hg_2I_2 при потенциале минус 0,05 В, при котором происходит электрорастворение металлической ртути [8]. Далее проводили растворение осадка при постоянно-токовой или дифференциально-импульсной форме развертки поляризирующего напряжения от минус 0,05 до минус 0,95 В со скоростью 100 мВ/с. При этом на вольтамперограмме

регистрировали катодный пик при потенциале минус $(0,35 \pm 0,05)$ В, который служил аналитическим сигналом иодид-ионов. Содержание иодид-ионов в пробе определяли по методу добавок.

Мешающее влияние растворенного кислорода традиционно устраняют путем барботаж азота через анализируемый раствор. Использование в качестве фоновго электролита 0,2–0,5 моль/дм³ раствора муравьиной кислоты позволяет проводить дезактивацию растворенного кислорода за счет протекания фотохимической реакции при УФ-облучении анализируемого раствора. Время облучения и соответственно степень устранения мешающего влияния кислорода для ламп различны. При облучении раствора ХеВг-лампой в течение 20 мин (при выбранном оптимальном режиме перемешивания облучаемого раствора) происходит подавление волны кислорода, регистрируемой на вольтамперной кривой, лишь на 70–80%. Дальнейшее увеличение времени облучения не приводит к изменению вида вольтамперограмм. После облучения КгСл-лампой в течение 5 мин волна кислорода на вольтамперограммах не регистрируется. Это позволяет заменить барботаж анализируемого раствора инертным газом на облучение КгСл-лампой при определении содержания иодид-ионов.

Для устранения мешающего влияния органической матрицы пробы мочу разбавляли бидистиллированной водой и облучали эксилампой до получения воспроизводимого аналитического сигнала иодид-ионов при полярографировании полученного раствора. Чтобы ускорить процесс разрушения органических веществ, в разбавленные пробы мочи перед облучением добавляли различный объем муравьиной кислоты и перекиси водорода, для усиления окислительной способности перекиси водорода — 1 М раствора нитрата калия. Одновременно проводили облучение трех кварцевых стаканчиков с анализируемым раствором, помещая эксилампу сбоку от стаканчиков, на расстоянии 0,5–2 см. Увеличение расстояния между лампой и стаканчиками приводит к существенному увеличению времени облучения. После облучения в стаканчики добавляли по 0,2 мл концентрированной муравьиной кислоты. Полученные растворы облучали КгСл-лампой или барботировали азотом в течение 5 мин, после чего проводили регистрацию аналитического сигнала иодид-ионов.

Эффективность условий облучения проб мочи оценивали по возможности получения аналитического сигнала (АС), обеспечивающего количественную оценку содержания общего йода в моче. Правильность оценки проверяли методом добавок и путем сравнения с результатами, полученными при анализе минерализованной пробы. Время облучения 10 мл разбавленной пробы мочи с добавлением оптимального объема окислителей, необходимое для разрушения органических веществ и получения воспроизводимого пика иодид-ионов, приведено в таблице. Представленные результаты относятся к тем случаям, когда погрешность определения введенной добавки иодид-ионов не превышала 50% и разброс между результатами, полученными при анализе облученной пробы и минерализованной, также не превышал 50%.

Влияние ультрафиолетового облучения на степень разрушения органических веществ и получение воспроизводимого пика иодид-ионов

Концентрация	Добавка	Время УФО, мин	
		KrCl-лампа	ХеВг-лампа
1:100 (0,1 мл мочи на 10 мл воды)	Без добавок	180	Не удается зарегистрировать АС
	0,2 мл H ₂ O ₂ 30%	120	Не разрушается H ₂ O ₂
1:200 (0,05 мл мочи на 10 мл воды)	Без добавок	120	Не удается зарегистрировать АС
	0,2 мл H ₂ O ₂ 30%	60	Не разрушается H ₂ O ₂
	0,5 мл HCOOH конц.	60	Не удается зарегистрировать АС
	0,1 мл H ₂ O ₂ 30% + + 0,05 мл 1 М KNO ₃	40	120
0,03 мл мочи на 10 мл воды	Без добавок	90	Не удается зарегистрировать АС
	0,5 мл HCOOH конц.	60	АС невоспроизводим
	0,1 мл H ₂ O ₂ 30% + 0,05 мл 1 М KNO ₃	20	20

Из приведенных в таблице данных видно, что для подготовки проб мочи можно использовать обе лампы. Минимальное время облучения KrCl-лампой проб мочи составляет 20 мин, что совпадает с минимальным временем облучения ХеВг-лампой. Однако использовать ХеВг-лампы для фотоокисления органических веществ при определении йода в моче можно при условии введения добавок окислителей в облучаемый раствор, интенсивном перемешивании облучаемого раствора и расстоянии между лампой и стаканчиком с раствором не более 0,5 см. При расстоянии между лампой и стаканчиком около 0,5 см необходимое время УФО составляет 20 мин, около 1 см – 60 мин, около 1,5 см – 150 мин. При увеличении расстояния до 2 см аналитического сигнала в облученном растворе получить не удалось.

Применение KrCl-лампы имеет два преимущества: возможность разрушения органических веществ без добавок окислителей и устранение мешающего влияния кислорода фотохимическим способом при регистрации АС йода.

Проведенные исследования показывают, что использование эксилламп позволяет снизить время определения содержания йода в моче до 30 мин. Применение KrCl-лампы допускает сделать анализ более простым и дешевым. На наш взгляд, использование KrCl-лампы в устройствах по подготовке проб воды, биологических объектов и некоторых пищевых продуктов для определения тяжелых металлов, йода, ртути, селена достаточно перспективно и исследования необходимо продолжать.

1. Дедов И.И., Свириденко Н.Ю., Герасимов Г.А., Петеркова В.А., Мищенко Б.П., Арбузова М.И. и др. Оценка йодной недостаточности в отдельных регионах России // Проблемы эндокринологии. 2000. № 6. С. 3–5.

2. Золотарева Л.В. Амперометрическое определение различных соединений йода при их совместном присутствии // Ж. анал. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1095–1098.
3. Методы определения общего содержания и подвижной фазы йода и брома в горных породах и природных водах для целей геохимических поисков. Методические указания / Всесоюзный научно-исследовательский институт методики и технологии разведки (ВИТР). ОНТИ ВИТР. СПб., 1993. С. 31.
4. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Прямая вольтамперометрия галогенид-ионов на твердых обновляемых электродах // Ж. анал. химии. 1998. Т. 53. № 7. С. 744–748.
5. Parham H., Zargar B. Simultaneous coulometric determination of iodide, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current chronopotentiometry and square wave voltammetry // Anal. chim. acta. 2002. V. 464. P. 115–122.
6. Захаров В.А., Чокина Н.Ю. Амперометрическое податометрическое определение иодид-иона в присутствии хлоридов и бромидов // Ж. анал. химии. 1984. Т. 39. № 7. С. 1266–1268.
7. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярграфический анализ. М.: Хим. литература, 1959. 403 с.
8. Ломаев М.В., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В., Ерофеев М.В. Эксилламп – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. Вып. 2. С. 201–217.
9. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Котылова Т.Н., Майер Г.В., Соснин Э.А., Липатов Е.А., Тарасенко В.Ф. Фотопревращения фенолов в водных растворах при различном возбуждении // Химия высок. энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 307–310.
10. Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Лисенко А.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Исследование эксплуатационных характеристик эксилламп емкостного разряда // Оптик. ж. 2002. Т. 69. № 7. С. 77–80.
11. Sosnin E.A., Batalova V.N., Slepchenko G.B., Tarasenko V.F. Excilamps application in the chemical

- sample pre-treatment process // Proc. SPIE. 2002. V. 4747. P. 352–357.
12. Sosnin E.A., Batalova V.N., Buyanova E.Yu., Tarasenko V.F. Comparative study of interference elimination in heavy metals control by ASV method // Proc. Int. Conf. PHYSCON 2003, Aug. 20–22, St.-Peterburg, Russia. P. 350–352.
 13. Batalova V.N., Bylatskaya O.A., Sosnin E.A. Biological objects pretreatment optimization using XeBr-excilamps for mercury concentration control by ASVA method // Digest of the VI International Conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers», Tomsk (15.09.03–19.09.03). 2003. F-18. P. 88.
 14. Sosnin E.A., Lavrent'eva L.V., Yusupov M.R., Mas-
terova Y.V., Tarasenko V.F. Inactivation of *Escherichia coli* using capacitive discharge excilamps // Proc. 2nd International Workshop on Biological Effects of Electromagnetic Fields. Rhodes, Greece (October 7–11). 2002. P. 953–957.
 15. Соколова Т.В., Соснин Э.А. Исследование фотохимических свойств гуминовых кислот в различных средах // Современные проблемы физики и технологии: Сб. работ молодых ученых. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 156–158.
 16. Golimowski J., Golimowska K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples // Anal. chim. acta. 1996. V. 325. P. 111–133.

G.N. Noskova, E.A. Sosnin, E.E. Ivanova, A.N. Merzha, V.F. Tarasenko. Application of excilamps to determination of iodine contents in urine.

XeBr-excilamp (B–X transition, $\lambda = 283$ nm) was shown to provide urine and 'organo'-iodine decomposition. In addition to organic matter decomposition, the excilamp based on KrCl* molecules (B–X transition, $\lambda = 222$ nm) deactivates dissolved oxygen and converts IO_3^- to I^- . The contents of I^- in prepared sample was determined by cathode stripping voltammetry with formic acid admixture.