

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. Турысова

Сахипов Ермек Нариманович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации «Оценка йодной обеспеченности почв г. Алматы»
Направление подготовки 7M07110 – Химические процессы и производство
химических материалов технология неорганических
веществ

Научный руководитель

д.б.н. профессор

 Еликбаев Б.К.

" 20 " 06 2022 г.

Рецензент

Кандидат химических наук

 Кайынбаева Р.А.

" 20 " 06 2022 г.

Нормоконтроль

Магистр технических наук

 Далбанбай А.

" 10 " 06. 2022 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой «Химические
процессы и промышленная
экология»,

к.т.н., ассоциированный профессор

 Кубекова Ш.Н.

" 22 " 06 2022 г.



Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. Турысова
Кафедра Химические процессы и промышленная экология

7M07110 – Химические процессы и производство химических
материалов технология неорганических веществ



ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Сахипову Ермеку Наримановичу
(Ф.И.О. обучающегося)

Тема: Оценка йодной обеспеченности почв г. Алматы
(тема магистерской диссертации)

Утверждена приказом Ректора Университета № 2021 – М от " 03 " 11, 2022 г.

Срок сдачи законченной диссертации "20" июня 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Валидация методики определение йода в почве
- б) Отбор проб почвы
- в) Пробоподготовка почвы для анализа
- г) Определение концентрации иодид ионов следующими методами: Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, Капиллярный электрофорез, Высокоэффективная жидкостная хроматография

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Рисунок 1 – Взаимодействие йода в системе почва–растение–атмосфера.

Рисунок 2 - Градуировочный график зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов в диапазоне 0-100 мкг/дм³

Рисунок 3 - Градуировочный график зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов в диапазоне 0-20 мкг/дм³

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Задание 1: Сбор и анализ литературных данных по теме работы	Май 2021	
Задание 2: Составление литературного обзора	Июнь 2021	
Задание 3: Отбор проб почвы	Сентябрь 2021	
Задание 4: Пробоподготовка почвы для анализа	Октябрь 2021	
Задание 5: Определение концентрации иодид ионов	Ноябрь 2021	
Задание 4: Оформление основной части магистерской диссертации	Январь - Май 2022	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Нормоконтролер	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	А. Далбанбай магистр техн. наук	10.06.2022	

Научный
руководитель



д.б.н., профессор, Еликбаев
Б.К.

Задание принял к исполнению
обучающийся
Сахипов Е.Н.



Дата

" 03 " Ноября 20 2022 г.

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изучению и оценки йодной обеспеченности г. Алматы, куда входит изучение валового содержания йода в почве, а также выбор оптимального инструментального метода для дальнейших исследований по йодообеспеченности природных объектов. Приводятся результаты анализа ИСП МС, ВЭЖХ и КЭФ для серии образцов почвы. Серия включает пять образцов почвы извлеченных на разных площадках г. Алматы. Валовое количество йода, обнаруженное во всех исследованных точках, трудно отнести к аномальному.

Оценка полученных результатов валового содержания йода с точки зрения экологии по градации, предложенной Ковальским (5 мг/кг – недостаточное, 5–40 – нормальное, больше 40 мг/кг – избыточное) показала, что городские почвы обеднены йодом. Ситуация с йодом в почвах города не очень благоприятная, но сильного беспокойства пока не вызывает. Использование метода ИСП-МС позволит получать достоверные результаты, которые не зависят от ограничений других методов.

Результаты исследований были представлены в виде таблиц и графиков.

Диссертационная работа выполнена в КазНИТУ им. К.И. Сатпаева.

Магистерская диссертация состоит из 55 страниц, 9 таблиц, 8 рисунков и 137 литературных источников.

АНДАТПА

Жұмыс арналды Алматы қаласының йодпен қамтамасыз етілуін зерттеу және бағалау, оған топырақтағы йодтың жалпы құрамын зерделеу, сондай-ақ табиғи объектілерді йодпен қамтамасыз ету бойынша одан әрі зерттеу үшін оңтайлы аспаптық әдісті таңдау кіреді. Топырақ үлгілерінің сериялары үшін ISP- MS, HPLC және КЭФ талдау нәтижелері келтірілген. Серияға Алматы қаласының түрлі алаңдарында алынған топырақтың бес үлгісі кіреді. Барлық зерттелген нүктелерде табылған йодтың жалпы мөлшерін аномалияға жатқызу қиын.

Ковальский ұсынған градация бойынша экология тұрғысынан йодтың жалпы құрамының алынған нәтижелерін бағалау (5 мг/кг – жеткіліксіз, 5-40 – қалыпты, 40 мг/кг – артық) қала топырақтарының йодпен азайғанын көрсетті. Қала топырағындағы йодпен жағдай өте қолайлы емес, бірақ әлі де қатты алаңдаушылық туғызбайды. ИСП-МС әдісін пайдалану басқа әдістердің шектеулеріне тәуелді емес сенімді нәтижелер алуға мүмкіндік береді.

Зерттеу нәтижелері кестелер мен графиктер түрінде ұсынылды.

Диссертациялық жұмыс Қ. И. Сатпаев атындағы ҚазҰТЗУ-да орындалды.

Магистрлік диссертация 55 беттерден, 9 кестелерден, 8 суреттерден және 137 әдеби көздерден тұрады.

ABSTRACT

The work is devoted to the development of the research is devoted to investigation and assessment of iodine availability in Almaty. A research includes the study of the total iodine content in the soil, as well as the choice of the optimal instrumental method for further research on the iodine availability of natural objects. The results of ICP - MS, HPLC and CE analyses for a series of soil samples are given. The series includes five soil samples extracted from different sites in Almaty. Total amount of iodine detected in all investigated samples from different sites of Almaty is difficult to be attributed to anomalous.

Assessment of the obtained results of total iodine content in terms of ecology according to the gradation proposed Kowalski by (5 mg/kg - insufficient, 5-40 - normal, more than 40 mg/kg - excessive) showed that urban soils are deficient in iodine. The situation with iodine in the soils of the city is not very favorable, but does not cause much concern so far. The use of ICP-MS method will allow to obtain reliable results, which do not depend on the limitations of other methods. .

The research results were presented in the form of tables and graphs.

The dissertation work was carried out at KazNRTU named after K.I. Satpayev.

The master's thesis consists of 55 pages, 9 tables, 8 figures and 137 literary sources.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
1	Литературный обзор	10
1.1	Роль йода и его значимость для окружающей среды	10
1.2	Динамика йода в почве и методы исследования его содержания	11
1.2.1	Биогеохимические изменения йода	11
1.2.2	Методы исследования общей концентрации йода в почвах	14
1.2.2.1	Спектрофотометрический анализ	14
1.2.2.2	Нейтронно-активационный анализ (НАА).	16
1.2.2.3	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)	17
1.2.2.4	Электрохимические методы	27
1.2.2.5	Газовая хроматография	27
1.2.2.6	Высокоэффективная жидкостная хроматография	27
1.2.2.7	Капиллярный электрофорез	28
1.2.2.8	Опико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).	28
2	Экспериментальная часть	29
2.1	Валидация методики выполнения измерений массовой концентрации иодид-ионов в 1 % водном растворе тетраметиламмония методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)	29
2.1.1	Средства измерения, реактивы, технические средства	30
2.1.2	Условия выполнения измерений	30
2.1.3	Метод измерения	30
2.1.4	Подготовка к выполнению измерений	31
2.1.4.1	Подготовка прибора к проведению измерений	31
2.1.4.2	Градуирование спектрометра	32
2.1.4.2.1	Построение градуировочного графика	32
2.1.5	Валидационные характеристики метода	36
2.2	Определение содержания общего йода в почвах г. Алматы	37
2.2.1	Материалы и методы	38
2.2.1.1	Отбор образцов почвы	38
2.2.1.2	Пробоподготовка почвы для анализа	39
2.2.2	Методы исследования	40
2.2.2.1	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной	40
2.2.2.2	Система капиллярного электрофореза	41
2.2.2.3	Высокоэффективная жидкостная хроматография.	41
3	Результаты и обсуждение	42
	Заключение	44
	Список сокращений	45
	Список использованной литературы	46

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая роль йода в жизнедеятельности живой природы predetermined особый интерес к его изучению в объектах окружающей среды (почвах, водах и растениях) [130].

Установлено, что дефицит йода в организме человека вызывает ряд серьезных заболеваний, таких как эндемический зоб и сахарный диабет, а избыток – йододерму [131, 132].

Йод является одним из важнейших питательных микроэлементов для здоровья человека: недостаточное потребление может иметь множественный эффект на развитие и рост организма, затрагивающие примерно 1,9 млрд. человек во всем мире. В литературе уделяется особое внимание анализу йода в окружающей среде и биологических пробах, а также затрагивающего разделение и классификацию йода в почве.

Ряд научных исследований, которые были проведены в течение многих лет показали, что оптимальное содержание йода в почвах оказывает положительное влияние на рост и развитие растений, улучшая углеводный, азотный, энергетический и водный обмены, ферментативную активность и окислительно-восстановительные процессы [133].

Недостаток йода, также, как и его избыток отрицательно влияют на жизнедеятельность организмов. На основании вышесказанного исследование содержания йода в природных объектах, прежде всего в почвах, представляет значительный интерес. Ведь почвы, с одной стороны, являются основным концентратом различных химических элементов, с другой – начальным источником их перемещения в сопредельные среды (воздух и воду), а также регулятором процесса миграции химических элементов. Йод относится к числу элементов, активно мигрирующих в воздушной и водной средах.

Способность измерять общую концентрации йода в почвах, значительно развилась благодаря методам спектрофотометрического анализа, индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS). Анализ методом индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрии предлагается в качестве наилучшего метода определения содержания йода в ряде проб, взятых из окружающей среды и почв, благодаря довольно простой пробоподготовке и чувствительности инструментального метода. Поэтому проблема изучения содержания йода в почвах г. Алматы актуальна.

Целью данной работы является изучение и оценка йодной обеспеченности г. Алматы, куда входит изучение валового содержания йода в почве, а также выбор оптимального инструментального метода для дальнейших исследований по йодообеспеченности природных объектов.

Основные задачи исследования: методики определение йода в почве, отбор проб почвы, пробоподготовка почвы для анализа, определение концентрации иодид ионов следующими методами: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, капиллярный электрофорез,

высокоэффективная жидкостная хроматография. Оценить йодообеспеченность почвы г. Алматы.

Научная новизна: впервые проведено исследование по изучению и оценке содержания йода в почве г. Алматы. Так же впервые в СНГ, для определения йода использовались инструментальные методы, которые мы применили в нашей работе.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что определение йода в природных объектах существующими многочисленными методами до сих пор остается сложной и трудоемкой задачей, так как йод является летучим соединением, легко вступает в окислительно-восстановительные реакции с компонентами матрицы, обладает поливалентностью и, в случае с почвой, низкой концентрацией. Данная работа показывает в каком направлении следует проводить изучение и оценку содержания йода в почвах Казахстана и в частности г. Алматы

Практическое значение работы заключается в том, что были проведены следующие мероприятия: валидация методики определения йода в почве, отбор проб почвы, пробоподготовка почвы для анализа, определение концентрации иодид ионов следующими методами: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография. Полученные результаты позволяют оценить йодообеспеченность почвы г. Алматы.

Апробация работы.

Основные положения и результаты исследовательской работы представлялись и обсуждались Сахипов Е.Н., Еликбаев Б.К. Выбор метода определения содержания общего йода в почве//ТРУДЫ САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ "САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2021" - Алматы 2021.-Т. 2 - С. 396-400.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Роль йода и его значимость для окружающей среды

Йод является одним из важнейших питательных микроэлементов для здоровья человека в силу его участие в производстве гормонов щитовидной железы; тироксина (Т4) и трийодотиронин (Т3), которые регулируют множественные биохимические процессы, в том числе обмен веществ [1,2]. Рекомендуемая суточная доза йода составляет 120, 150 и 250 мг для детей, взрослых и беременных/кормящих женщин, соответственно [3]. Недостаточное потребление йода может иметь многочисленные последствия для развития и роста млекопитающих, все они известны как нарушения йодной недостаточности, приводимых к йоддефицитным заболеваниям (ЙДЗ) [4]. Приблизительно 1,9 млрд. человек подвергаются риску развития ЙДЗ, не смотря на глобальные усилия по увеличению потребления йода в рационе питания за последнее десятилетие [5]. Серьезные последствия йододефицита (ЙД) возникают во время внутриутробного развития. Тяжелый ЙД во время беременности и младенчества увеличивает риск мертворождения, нарушения когнитивного развития, а также неврологический и микседематозный кретинизм [3,6–8]. Йодная недостаточность часто определяется из-за отека щитовидной железы, заболевания, известное как зоб [4,8]. Кроме того, чрезмерное прием больше 300 мг в день, также может вызвать гипер/гипо-тиреоидизм, эутиреоидный зоб или аутоиммунитет щитовидной железы [6,9].

На сегодняшний день пищевые добавки с использованием йодированной соли доказали свою эффективность в качестве эффективного метода понижения глобального распространения ЙДЗ. Однако этот подход связан с рядом проблем, включая неадекватный мониторинг концентрации йода в соли, кроме того, приблизительно около одной трети домашних хозяйств, не имеют доступа к надлежащим образом йодированной соли [10,11]. Согласованные усилия Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) по сокращению потребления соли для борьбы с хроническими заболеваниями; такими как высокое кровяное давление и другие сердечные осложнения, может также снизить эффективность этой профилактики [12–14]. Применение биодобавки йода в качестве альтернативной стратегии борьбы с ЙД. Йод, содержащийся в пищевых продуктах, является легко биодоступным (до 99%) [15,16].

Хотя в ряде исследований изучалось потребление йода посевами, но пробелы в знаниях до сих пор существуют, в частности они связаны с влиянием свойств почв (содержанием органических веществ, окислением Fe/Al, pH почвы) на растворимость йода и классификацию и механизмы поглощения йода растениями.

Дальнейшая информация о том, как йод взаимодействует с почвами

позволит нам лучше понять распределение дефицита йода в пространстве и, следовательно, совершенствовать активные стратегии борьбы с ЙДЗ.

1.2 Динамика йода в почве и методы исследования его содержания

В этом разделе литературного обзора рассматривается геодинамика изотопов йода, наряду с аналитическими методами по определению содержания йода в почвах, включая вопросы пробоподготовки.

1.2.1 Биогеохимические изменения йода

Биогеохимический цикл содержания йода в почве контролируется характеристиками почвы, влияющими на удержание против вымывания, например, рН, концентрации органических веществ и оксидов металлов; и факторы, связанные с поступлением внешнего йода, такими как близость почв к побережью. Частично из-за вопросов, связанных с аналитическим обнаружением различных видов йода, пониманием почвенных реакции йода и механизмами поглощения йода растениями, которые попрежнему остаются малоизученными [21,22]. Средняя концентрация йода в земной коре составляет 0,25 - 0,45 мг/кг, тогда как средняя концентрация в почве значительно выше и составляет 5,1 мг/кг [17,23,24].

Концентрация йода в почве в меньшей степени зависит от исходных источников основного материала, чем от влажного и сухого распределения летучих соединений йода, поставляемых океанами. Биологические и фотохимические реакции являются источником как неорганического, так и органически связанного йода, испаряемого из морской воды летучие органические соединения включают йодметан, дийодметан, хлорйодметан, иодэтан и йодпропан [26-29]. Выбрасываемый в атмосферу летучий йод подвергается фотолизу, образованию аэрозолей и в конце концов откладывается на суше. Почвы в непосредственной близости от океанов, как правило, обогащаются йодом при выпадении осадков [30]. Однако концентрация йода в почве в значительной степени определяется почвенными характеристиками, влияющими на удержание и виды йода. Рисунок 1 подчеркивает сложность взаимодействия почв.

Важный фактор, который влияет на биогеохимическую динамику йода и циркуляцию в естественной среде являются рН и Eh (редокс- потенциал). В литературе обратная связь между почвенным йодом и рН часто обнаруживается благодаря низким уровням рН, которые повышают анионообменную емкость многих рН - зависимых зарядов почв [31] и десорбцию почвенного йода в раствор, когда Eh (редокс- потенциал) падает ниже 150 мВ [32]. Под влиянием окружающей среды химическое состояние неорганического йода, как правило контролируется рН и Eh [33].

рН играет важную роль на начальную адсорбцию йодата в почве, в то время как почвенные органические вещества оказывают влияние на зависящую от времени сорбцию. Показательно, что редокс-потенциал имеет

положительную корреляцию с общим содержанием йода в семи городских поверхностных почв, собранных из префектур Фукусимы, Япония [31]. Однако, эта тенденция не была найденных в почвенных более глубоких слоях, что указывает на существования более сложные взаимодействия и что множественные свойства почв влияют на йодную геодинамику [34].

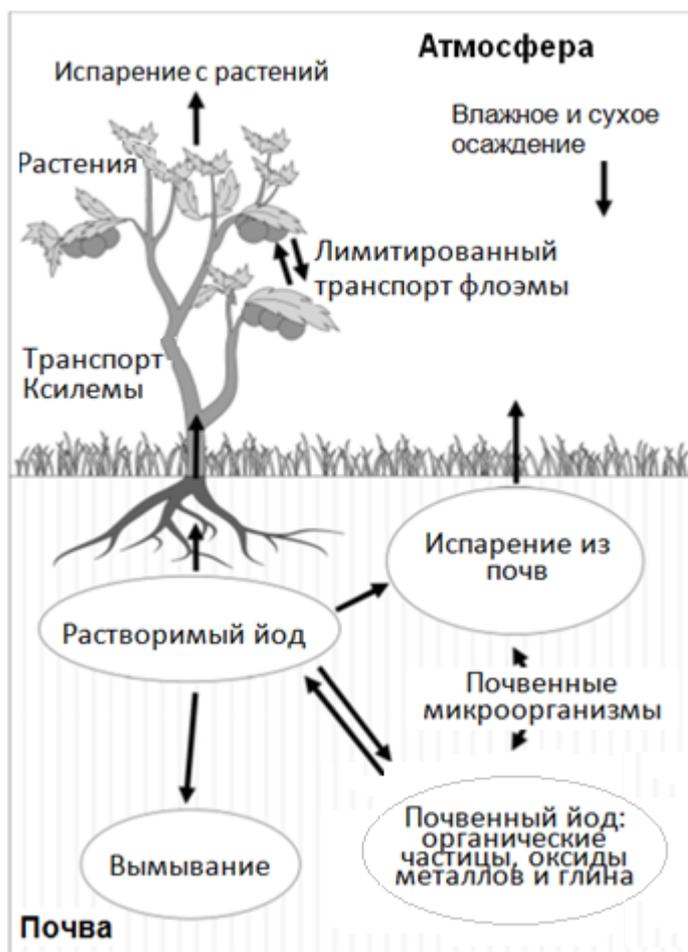


Рисунок 1 – Взаимодействие йода в системе почва–растение–атмосфера

Почвенный гумус и Fe/Al / Mn водные оксиды влияют на видообразование йода и его фиксацию в недоступные формы в почвах [31-33]. В большинстве почв большая часть йода связана с органическими веществами и почвы с высоким содержанием органических веществ имеют более высокие концентрации йода [35-37]. Основная идея, заключенная в сообщениях в научной литературе касается того, что органические частицы часто естественно разрушаются биотическими и абиотическими процессами в почве, ведущими к образованию гуминовых веществ (ГВ), которые состоят из действующих фракций: гуминовые кислоты (ГК), фульво кислоты (ФК) и гумин [38]. Как ГК, так и ФК это поликарбоновые кислоты с замещенными гидроксильными функциональными группами (COOH и OH). Гуминовая кислота имеет предполагаемый молекулярно-массовый диапазон 10 000-100 000 г/моль и растворяется только при нейтральных -щелочных условиях. Фульвокислоты растворимы в кислотных и щелочных условиях, имеет

молекулярный вес в диапазоне 1000-10 000 г/моль и имеет более высокую реакционную способность, с плотно распределенными карбоксильными и гидроксильными группами [39]. Существует предположение, что из-за меньшей молекулярной массы ФК, более вероятно, взаимодействуют с неорганическими частицами в почве. В случае оксианионов такие как йодид (I^-) и йодат (IO_3^-), конечно реакция с ФК, может сдерживаться отталкиванием отрицательного заряда между неорганическим анионом и диссоциированной группой COO^- [40]. Согласно новой концепции в которой органическое вещество - это «континуум постепенно разлагающихся органических соединения в сторону меньших молекулярных размеров» [41]. Важно отметить, что такая терминология, как гуминовые вещества и их вспомогательные группы, такие как ГК и ФК, широко используются в статьях, посвященных геохимии йода [18,21,42-44]. Более надежное понимание динамики йода в почве может быть получено, если вместо изучения гипотетических взаимодействий между йодсодержащими экстрактами "гуминовых веществ", будущие исследования были бы посвящены оценке взаимодействий между органическим веществом и йодом посредством исследования всего органического вещества почвы или почвенного раствора, а не только тем, что извлекается щелочью [41]. Есть утверждение, что когда йод попадает в почву, он может реагировать как минимум тремя способами: (1) метилирование неорганического йода микробами, (2) йодирование фенольных фрагментов и (3) йодирование аминов, в дополнение к адсорбции неорганического йода оксидами, такими как оксиды Fe, являющимися важной начальной реакцией [43, 34].

Растворимый йод существует преимущественно в виде йодата, иодида и органического йода: пропорции этих веществ обусловлены характеристиками почвы и вероятно, временем контакта [17-19]. Есть веские доказательства того, что когда йодид и йодат добавляются в почву, они быстро превращаются в йодорганические соединения в течение нескольких минут-дней и дней-недель, соответственно [34,36,37,42,45]. В кислых почвах неорганический йодат может быть восстановлен до элементарного йода и йодида; в почвах с $pH > 6$, органическое вещество имеет большее влияние на сорбцию йода по сравнению с оксидами Fe/Al [46,47]. Наводнения влияют на состав и распределение йода через изменения окислительно-восстановительных условий почвы. В затопленных бескислородных почвах йодид доминирует в неорганическом виде, однако, в окислительных условиях йодат более вероятно, находится в стабильном неорганическом виде [19,48]. На поверхности суши йод становится очень подвижен в окружающей среде; йод присутствует в системе почва-растение, может быть повторно улетучиться в атмосферу. Йод, улетучившийся из растений, первично высвобождается в виде йодистого метила, но выбросы в период роста и развития (вегетация) растений составляют только 0,1% к стабильной концентрации йода в окружающей атмосфере [49]. Современное понимание взаимодействия между почвой - йодом- растениями требует более глубокого

анализа относительно механизмов усвоения, скорости переноса, а также влияние свойств почвы на концентрацию в растениях.

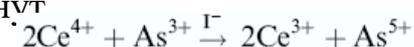
Радионуклиды йода ^{131}I ($t_{1/2} = 8,02$ дня) и ^{129}I ($t_{1/2} = 15,7 \times 10^7$ лет), производятся при ядерном синтезе, испытании оружия, переработка ядерного топлива, ядерные инциденты и в результате медицинских исследовательских исследованиях. Радиоактивный йод может подвергаться биологическому накоплению, благодаря своей мобильности и волатильности, путем осаждения на растительные культуры, потреблении пищи, питья и вдыхании. Короткоживущие изотопы (например, ^{131}I , $t_{1/2} = 8$ дней) перемещаются быстро и попадают в пищевую цепь благодаря их взаимодействию с почвой и растительной средой, поэтому важно, чтобы скорость реакции и транспортные механизмы изучены и понятны. В результате Чернобыльской аварии, по оценкам, было выброшено $1,7 \times 10^9$ ГБк ^{131}I [50], это привело к недостаточной функции щитовидной железы и развитию опухолей у детей в Украине, Беларуси и России [34,51-53].

Успешное выявление концентраций йода и состава, присутствующих в почве имеет решающее значение для понимания ее геохимического взаимодействия. Предыдущие исследования были посвящены анализу процесса идентификации частиц йода в различной окружающей среде и биологических объектах, например, воды, отложений, растительных культурах, тканях, молоке, сыворотки крови и мочи [17,54-56]

1.2.2 Методы исследования общей концентрации йода в почвах

1.2.2.1 Спектрофотометрический анализ

Реакция Санделл-Колтофф (S-K) является недорогим методом для количественного определения общего йода в ряде образцов, включая сыворотку, мочу, молоко, продукты питания, растения и почвы [57-64]. Реакция, показанная ниже, включает в себя восстановление церия Ce^{4+} (желтого цвета) арсенитом (As^{3+}) до Ce^{3+} (бесцветный) в присутствии йодида в качестве катализатора. Без йодидного катализатора эта реакция в среде разбавленной серной кислоты анимает 2-4 дня при комнатной температуре, однако, с йодидным катализатором происходит обесцвечивание в течение нескольких минут



Скорость исчезновения желтого цвета Ce^{4+} при 405 - 420 нм используется для определения концентрации йода [56]. Этот кинетический колориметрический метод является относительно простым методом для анализа общего йода, для которого определили критические параметры, контролируемые процедуру, в том числе: 1) окислительное действие кислот, которое преобразует органические и неорганические соединения йода в йодат, 2) превращение йодата до йода в присутствии As^{3+} в разбавленной серной кислоте, и 3) спектрофотометрическое измерение йодидов, основанное на каталитическом эффекте и изменении цвета по

сравнению с холостым образцом [20]. В ограниченном числе исследований использовалась S-K реакция для определения концентраций йода в почве, но в большинстве исследований, о которых сообщалось, изучался биологический материал. Частично это связано с количеством помех, которые могут привести к значительной аналитической ошибке. Санделл и Колтхофф определили, что осмий и рутений действуют в качестве катализаторов в снижении Ce^{4+} , как и марганец и перманганат в присутствии бромидов. Цианид и серебро способны ингибировать реакцию S-K путем комплексообразования с $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ или образуя комплексы с йодом, которые непосредственно влияют на скорость реакции. Фторид, ртутные соли, нитриты, аскорбиновая кислота, и черное железо также способны ингибировать эту реакцию [65,66].

Применение метода S-K для определения концентрации йода в твердых пробах редко встречается в опубликованных отчетах, в основном из-за низкой чувствительности метода.

Уайтхед исследовал концентрации йода на 132 поверхностях почвы (0-15 см) по всей Великобритании. Почвы были подготовлены, добыты и проанализированы с использованием метода S-K, йод был подсчитан в пределах обнаружения 0,5 мг/кг [67]. База данных глобальных концентраций почвенного йода, указывают на то, что больше 40% образцов почв имели концентрацию йода менее 2,5 мг/кг [24]. Таким образом, предел обнаружения 0,5 мг/кг подчеркивает ограничение в способности метода S-K точно измерять йод в следовых количествах в почвах. Йод извлекали из почвенных и геологических проб с использованием метода предварительного пирогидролита для подготовки образцов к проведению анализа методом S-K. Ловушка для пирогидролита в виде раствора была проанализирована и концентрация йода в растворе была рассчитана, предел обнаружения составил 0,1 мг/л [59]. По сравнению с более сложными инструментами, такие как ИСП-МС, где пределы обнаружения обычно представлены как часть на миллиард (мкг/кг), т.е. такой предел обнаружения, указывает на аналитическое ограничение метода S-K для анализа йода в почвах. Тем не менее, метод S-K применяется в недорогих тест-системах для быстрого анализа концентрации йода в солях, помогает в оценке йодирования соли. Комплекты для экспресс-тестирования являются базовыми и способны обнаруживать йод в диапазоне 10-90 мг/кг, они успешно использовались в ситуации, когда современные приборы недоступны из-за недостатка ресурсов или недостатка например, электроэнергии и газа аргона для надежной работы аналитических средств [68]. В проекте "Биомаркеры питательных веществ в целях развития" (БПВЦР) в отношении йода было предложено, чтобы результаты биомониторинга, для определения йода в моче и пищевых композициях определялись методом ИСП-МС, так как йод обычно присутствует в диапазоне 1 ppb, 1 часть на миллиард (мкг/кг) и считается не

обнаруживаемой при использовании менее сложных аналитических методах [9,69].

1.2.2.2 Нейтронно-активационный анализ (НАА)

При нейтронно-активационном анализе концентрация элементов в образце определяется на основе высвобождения гамма-излучения, из радионуклидов, образующихся при облучении образца нейтронами. Тип нейтронов, используемых для облучения образца, определяет, какие радионуклиды высвобождаются. Например, тепловые нейтроны индуцируют реакцию $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$. $t_{1/2} = 25$ минут; или же применение быстрых нейтронов индуцирует реакцию $^{127}\text{I}(n, 2n)^{126}\text{I}$, $t_{1/2} = 13$ дней [7]. Варианты по существующим методикам включают неразрушающий анализ материала и радиохимический НАА, последний включает предварительный процесс химического разделения, предшествующий анализу. Используется радиохимический НАА для определения концентраций йода в почве ввиду комплексной интерференции других элементов; таким образом проба должна пройти химическое разделение для удаления элементов, элементов, вносящих интерференцию и для концентрирования радиоизотопов, представляющих интерес. Процедура отделения йода, включает экстракцию растворителями и метод разделения для повышения точности и чувствительности анализа, также использовали экстракцию растворителями, перед облучением и очисткой йодной фракции для анализа. В процессе экстрагирования йод теряется на 5-20%, что указывает на трудности, связанные с извлечением йода из почв. К числу других недостатков относятся сложность процедуры, длительные периоды облучения и охлаждения, а также постоблучение, проблемы с обработкой. Метод анализа сжиганием, который удерживал испаряющийся йод в двух приемных растворах со средним химическим выходом 92%, метод был значительно улучшен по сравнению с предыдущим, с использованием растворителей. Этот метод, который, как правило, сосредоточен на анализе ^{127}I с использованием тепловых нейтронов для создания ^{128}I с периодом полураспада 25 мин. После облучения очищение не проводилось. Поэтому необходимо провести немедленный анализ пробы, с тем чтобы сократить время обработки облученных проб; был достигнут предел обнаружения в 0,1 мг/кг. Чувствительность представляет собой проблему в тех случаях, когда пробы окружающей среды подвергающиеся анализу и прошедшие пробоподготовку, высвобождают радиоактивность из сосуществующих элементов, таких, как Mn, Na, K, Cl и Al и вызывают помехи в фоновом спектре и интерференцию при определении пиков йода [72,73]. Преимуществом НАА является возможность одновременного измерения нескольких изотопов в образце, однако, это может привести к дальнейшей интерференции, увеличивая вероятность возникновения ошибки в результатах.

1.2.2.3 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой определяет концентрация аналита в растворе на основе отношения массы к заряде (m/z). Образцы вводятся в виде аэрозоля в ионизирующую аргоновую плазму, которая преобразует аналиты в однозарядные ионы. Образовавшееся ионное облако направляется через вакуумный блок в масс-анализатор и на детектор - типичный электронный умножитель [86]. В большинстве приборов ИСП-МС используется один квадрупольный масс-спектрометр, способный выделять одно значение m/z за один раз, и обычно используют некоторые средства для удаления многоатомных частиц перед ионным детектором. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой способна определять концентрацию йода в образцах почвы после экстракции в раствор. Экстракция йода является критическим шагом для анализа методом ИСП-МС, и в настоящее время произошли значительные изменения в методах экстракции, Таблица 1.

Таблица 1 – Пробоподготовка, экстракция и метод измерения для количественного определения общего йода.

Образец	Аналит	Подготовка образца	Процесс извлечения	Инструменты	Наблюдения	Ссылка
Геологические эталонные материалы	¹²⁷ I	Образцы сушили в течении 4 ч при 80° С и хранили при комнатной температуре	Пробы были смешаны в смеси (Na ₂ CO ₃ и ZnO) и нагреты при 650° С в течении 40 мин в муфельной печи и затем растворены в горячей воде	TJA Solutions (USA); PQ ExCell	Раствор аммиака эффективно устранил эффекты памяти йода во время анализа. The limits of detection (LOD) - предел обнаружения 30 мкг / л ⁻¹	87
Почва, отложения и биологические образцы	¹²⁷ I	Образцы сушили в течении 4 ч при 80° С и хранили при комнатной температуре	Пробы были взвешены в 10 - мл автоклавном реакторе из нержавеющей стали, футерованном политетрафторэтиленом. Добавлен 10% (v/v) раствор	TJA Solutions (USA); PQ ExCell	Этот метод не подходит для Полного извлечения йода из минеральные структуры. LOD (Предел обнаружения) был равен 0,003 мкг л ⁻¹ .	88

			аммиака (% (v/v) выражает концентрацию в процентах объема/на объем) и подогрет при температуре 185 С в течение 18 часов		Теллур-126 был используется как внутренний стандарт	
Геологические эталонные материалы	¹²⁷ I	Пробы были получены в порошковой форме	Общий I и Вг был извлечен с использованием метода пирогидролита, описанного Schnetger and Muramatsu 89 Небольшой модификации был подвергнут в ловушечном растворе, содержащем ТМАХ тетраметиламмония гидроксид (0,5%) и Na ₂ SO ₃ (0,005 %)	Yokogawa Analytical Systems (Japan); Agilent 7500a	Все растворы были измерены в Общей матрице 0,5% (ТМАГ). Эффекты памяти были значительно снижены промывкой ТМАГ(0,5%). Цезий (10 мкг л ⁻¹) был добавлен в ловушечный раствор в качестве внутреннего стандарта . Предел обнаружения 0,13 мкг кг ⁻¹ , в почвенном материале	90
Глина	¹²⁷ I	Образцы измельчали в Агатовой ступке и затем растерт в измельчителе при отсутствии O ₂	(i) Экстракция в течении ночи азотной кислотой при температуре 90° С в закрытом сосуде из перфторалкокси - полимера (ПФА). (ii) Метод с аммиаком	Thermo Scientific; X Series II ICPMS.	Йод не был связан с органическим веществом, а скорее с карбонатными минералами. Чтобы стабилизировать сигнал и минимизировать эффекты памяти, образцы и стандарты помещались в 0,25% ТМАГ	91
Почвы	¹²⁷	Почвы были	Образец, в	PerkinEl	Пробы ¹²⁷ I	92

	I^{129} I	высушены на воздухе и просеяны до размеров < 2 мм	кварцевой трубке был разогрет до 1000 С при в течении 15 мин в атмосфере кислорода, и пары йода был собран в колонку с активированным углем (АУК). Затем АУК нагревалась до 500 С, а йод был возвращен в колонку меньшего размера. Йод извлекался из АУК 20 мл 24% NaOH, была отобрана аликвота I^{127} I для анализа. Бензол, HNO ₃ и NaNO ₂ были добавлены к оставшемуся раствору для экстракции йода в качестве I ₂ , а затем обратный экстракт в качестве I ⁻ в 1 мл TMAГ, содержащий 0,02 М (NH ₄) ₂ SO ₃ и был проанализирован на содержание I^{129} I	mer Scieх (Canada); ELAN DRCe ICP-MS	были растворены в 1% TMAГ и рении (10 кг/л) использовались в качестве внутреннего стандарта. Для I^{129} I 0,5 мкг мл ⁻¹ . раствора Rh был добавлен в раствор TMAГ / (NH ₄) ₂ SO ₃ до обратной экстракции. Предел обнаружения для I^{129} I был составил 0,0152 мкг L ⁻¹ в 1 мг. мл ⁻¹ I^{127} I матрице с соотношением изотопов 1,5 x 10 ⁻⁸ . Интерференция $^{129}\text{Xe}^+$ была устранена использование м O ₂ как реакционного газа . Интерференция $^{127}\text{H}_2^+$ была уменьшена следовыми количествами H ₂ и H ₂ O в реакционном газе	
Австралийские почвы	I^{127} I	Почвы были просеяны и измельчены в порошок	Образец в кварцевой трубке, был смешан с V ₂ O ₅ , разогрет до 1100 °С в течение 15 мин. в атмосфере влажного кислорода ,пары йода собраны в приемном	Yokogawa (Japan); PMS-2000	Йод имел положительную корреляцию с органическим углеродом. Йод был полностью выделен из пробы при температуре 1000 °С. Предел обнаружения	93

			растворе, содержащем 7 мл H ₂ O, 0,4 мл TМАГ и 0,1 мл 5000 мг кг ⁻¹ Na ₂ SO ₃		составлял 5 мкг L ⁻¹ . В качестве внутреннего стандарта использовался цезий-133	
Почвы	¹²⁷ I/ ¹²⁹ I	Никакой пробоподготовки не требовалось для образцов почвы	Почва нагревалась до 1000 °С в течение 20 минут, после чего кислород был введен со скоростью течения 80 мл мин ⁻¹ . Выпаренный йод переносился в квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой снабженный гексапольной ячейкой столкновения (ICP-CC-QMS) для он-лайн измерения ¹²⁹ I и ¹²⁷ I и ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I	Platform ICP, Micromass Ltd. (Manchester, UK); ICP-CC-QMS	Кислород и гелий были введены в гексапольную ячейку в качестве газов для столкновений, чтобы оптимизировать интенсивности ионов ¹²⁷ I ⁺ и улучшения предела обнаружения для ¹²⁹ I. Предел обнаружения для ¹²⁹ I составил 0,03 мкг кг ⁻¹ в почвенном материале	52
Эталонные материалы почв	¹²⁷ I	Почвы были измельчены в порошок	Образцы взвешивались в сосуд Savillex и 5 мл 10% TМАГ было добавлено в почву. Сосуд нагревался до 80° С в течение 6 ч	Perkin-Elmer Sciex; Elan DRC II	Процедура способна успешно анализировать йод в почве. Предел обнаружения составил 27 мкг L ⁻¹	94
Геологические и органические материалы	¹²⁷ I	Почвы были измельчены в порошок	Образец в кварцевой трубке, был смешан с V ₂ O ₅ , разогрет до 1100 °С в течение 15 мин. в атмосфере влажного кислорода ,пары	Yokogawa (Tokyo, Japan); PMS-2000	Раствор TМАГ (1%) был интегрирован в образец, стандартный и промывочный растворы для лучшей воспроизводим	95

			йода собраны в приемном растворе, содержащем 7 мл H ₂ O, 0,4 мл ТМАГ и 0,1 мл 5000 мг кг ⁻¹ Na ₂ SO ₃		ости. Предел обнаружения составлял 0,2 мкг L ⁻¹ . Цезий-133 использовался в качестве внутреннего стандарта	
Почвы	¹²⁷ I/ ¹²⁹ I	Почвы были измельчены в порошок	Образец в кварцевой трубке, был смешан с V ₂ O ₅ , разогрет до 1000 °С в течение 30 мин. в атмосфере влажного кислорода ,выпаренный йод был собран в принимающий раствор, содержащий 10 мл 1% ТМАГ и 0,1 % Na ₂ SO ₃ . Аликвота была взята для анализа ¹²⁷ I. Оставшийся раствор был очищен и экстрагирован обратной экстракцией с использованием тетрахлорида углерода, 5% NaNO ₂ , 0.3 mL of 20% HNO ₃ и Na ₂ SO ₃ и сконцентрирован для анализа на ¹²⁹ I	Agilent Technologies Inc. (Santa Clara); Agilent 8800 (ICP-QQQ)	Интерференция ¹²⁹ Xe ⁺ подавлялась с помощью O ₂ в качестве реакционного газа, а также применением (а negative voltage gap) в ИСП-QQQ (с тройным квадруполем) между ячейкой и квадруполем означало, что интенсивность ¹²⁷ I была незначительной	96
Почвы	¹²⁷ I/ ¹²⁹ I	Почвы были измельчены в порошок	Йод был извлечен с использованием модифицированного метода, описанного Ohno, и др. ⁹⁷	Agilent Technologies Inc. (Santa Clara); Agilent 7700х, с октопольной	Интерференция ¹²⁹ Xe ⁺ была подавлена введением O ₂ в качестве газа столкновения . Предел обнаружения	97

				реакционной системой (ICPORS-QMS)	для ^{129}I составил $0,0015 \mu\text{г L}^{-1}$, это было значительно улучшено благодаря использованию реакционного газа. Цезий-133 был добавлен в образцы и стандарты в качестве внутреннего стандарта	
Стандартные эталонные материалы : камень, почва, молоко, листья, ткани	^{127}I	Почвы были измельчены в порошок	Образец в кварцевой трубке, был смешан с V_2O_5 , разогрет до 1100°C в течение 15 мин. в атмосфере влажного кислорода, пары йода собраны в приемном растворе, содержащем Na_2SO_3 (50 мг л^{-1})	Yokogawa (Tokyo, Japan); PMS-2000	Метод успешно извлек йод из стандартных эталонных материалов. Предел составил $0,02 \mu\text{г л}^{-1}$	89
Почвы и вода	^{127}I	Почвы были высушены при 40°C , просеяны до размеров $<2 \text{ мм}$ и измельчены до размеров $<125 \text{ мкм}$ с использованием агатовой шаровой мельницы	Образцы были взвешены в бутылку из ПТФЭ, 5 мл 5% ТМАГ было добавлено, и затем образец был помещен для нагрева при 70°C на 3 ч и затем его взбалтывали через $1,5 \text{ ч}$. Деионизованная вода была добавлена и образец был центрифугирован	Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA); Thermo-Electron PQ ExCell ICP-MS	Точность и прецизионность метода была оценена с использованием 17 почвенных и осадочных эталонных материалов, экстракция обеспечила хорошее соответствие между сертифицированными данными. Рений	98

			и супернатант был извлечен		в 1% ТМАГ был использован в качестве внутреннего стандарта	
Почвы и вода	¹²⁷ I	Почвы были высушены при 40 ° С, просеяны до размеров <2 мм и измельчены до размеров <125 мм	Общий I был извлечен с помощью метода, описанного Уоттсом и Митчелл. ⁹⁸ Растворимый I был экстрагирован холодной водой ; 12,5 мл деионизированной воды и 1,25 г почвы встряхивали в течение 15 мин, центрифугировали и при 2500 об/мин в течение 10 мин и адаптирован в матрице 1% ТМАГ для анализа	Agilent (Hemel Hempstead, UK); Agilent 7500 ICP-MS	Определения йода были завершены в стандартном режиме и рений в 1% ТМАГ использовался в качестве внутреннего стандарта	99
Почвы, вода и продукты питания	¹²⁷ I	Почвы были высушены на воздухе, просеяны до размеров <2 мм. Образцы затем измельчались до размеров <40μм в агатовой шаровой мельнице	I был извлечен с помощью метода, описанного Уоттсом ⁹⁸ и Митчелл. ⁹⁹ и др.	Agilent (Hemel Hempstead, UK); Agilent 7500 ICP-MS	Определения йода были завершены в безгазовом режиме улучшенным временем промывания по сравнению с режимом Уоттса и Митчелла ⁹⁸ благодаря использованию петли ASXpress (съёмная пробоотборная петля) (СЕТАС), которая	100

					вводила 500 $\mu\text{л}$ образца. Предел обнаружения составил 0,25 $\mu\text{г л}^{-1}$	
Почвы	^{127}I	Почвы были высушены на воздухе и затем измельчены в порошок	Образцы помещались в полипропиленовую центрифужную пробирку, 5 мл раствора 5% ТМАГ было добавлено и раствор нагревали при 70 °С в течение 3 ч. Смесь центрифугировали и супернатант был экстрагирован	Seiko Instruments Inc. (Chiba); Seiko Model SPQ-8000A	Между каждым образцом, распылитель и распылительная камера промывали раствором, содержащем воду, примерно 0,1 моль л^{-1} HNO_3 и 2,5% ТМАГ. Индий-113 использовался в качестве внутреннего стандарта. Предел обнаружения составлял 0,012 $\mu\text{г L}^{-1}$	100
Почвы	^{127}I	Почву высушивали на воздухе, измельчали, и просеивали <2 мм. Почва далее измельчалась до <32 $\mu\text{м}$ в агатовой шаровой мельнице для анализа	I был извлечен с помощью метода, описанного Уоттсом ⁹⁸ и Митчелл. ⁹⁹ и др.	Agilent 7500сх	Работы проводились в безгазовом режиме, теллур использовался в качестве внутреннего стандарта. Все стандарты и образцы были измерены в финальной матрице из 0,5% ТМАГ	101

За последние 20 лет произошли значительные изменения в протоколах почвенно-йодной экстракции для последующего ИСП-МС анализа. Первоначальные процессы экстракции основывались на методах, разработанных для нейтронно-активационного анализа с использованием процедуры пирогидролитической экстракции [87–89,93,95]. Йодат и йодорганические соединения сильно сорбируются в почвах, следовательно,

метод экстракции, способный мобилизовать коллоидные молекулярно-органические формы йода необходим, кроме того, он также должен минимизировать адсорбционную силу неорганического йода. Обработка кислотой не может быть использована, поскольку йод улетучивается из раствора как I_2 после восстановления из йодата [55,95,102]. Несколько методов обработки щелочами были разработаны с участием NH_4OH , KOH и $NaOH$, однако использование 5% гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ) значительно улучшил пропускную способность образца и аналитическую точность ИСП-МС при определении концентрации йода в почве [9,20,88,95,98–101,103]. Щелочные условия (с. рН 12) ТМАГ предотвращает улетучивание йода из раствора, ионизирует гуминовые и фульвокислоты, делая их гидрофильными и десорбирует неорганические формы I (I^- , IO_3^-) адсорбированные оксидами, частично за счет конкуренции гидроксильных ионов [100]. Аналитическая чувствительность, также была улучшена включением ТМАГ в промывочные и внутренние стандартные растворы; это приводит к уменьшению эффектов памяти и снижает предел обнаружения для йода [95,98,100,104].

Энергия первой ионизации йода йода относительно высока (10,45 эВ), что приводит к низкой эффективности ионизации в аргоновой плазме. Тем не менее, возможно измерение йода при концентрациях ниже 1 мкг/л благодаря отсутствию изобарических помех, дважды заряженных ионов или оксидов при m/z 127 [100,105,106].

Внутренние стандарты анализируются одновременно для коррекции дрейф сигнала и выбираются на основе их сходства с интересующим элементом и отсутствия в типичных образцах. Однако, из-за высокой энергии первой ионизации йода выбор подходящего внутреннего стандарта может быть затруднен. Были опробованы ряд внутренних стандартов для йода, например, цезий ($m/z = 133$) часто встречается в литературе и ранее использовался для почвенных растворов [85,89,93,95,108,109]. Щелочной металл, Cs имеет совсем другие химические свойства по сравнению с йодом. Исследовали стабильность Cs и I в диапазоне концентраций ТМАГ, 0-1,25%, было замечено, что в то время, как количество йода оставалось стабильным, количество Cs уменьшалось с увеличением концентрации ТМАГ. Для того чтобы использовать Cs в качестве внутреннего стандарта, необходимо поддерживать одинаковые концентрации ТМАГ в образцах и стандартах. В последующих работах использовалась концентрация 0,5% ТМАГ для подготовки образца и внутренних стандартов, подготовленных для получения постоянных расчёт ионов Cs [110,111] Для извлечения йода из почвы, смешивали внутренний стандарт 10 мкг/л Re с образцом в 1% ТМАГ. Точность и прецизионность метода экстракции были оценены с использованием 17 почвенных и сертифицированных эталонных материалов; было достигнуто хорошее соответствие между сертифицированными материалами и аналитическими результатами [98]. Индий (m/z $\frac{1}{4}$ 113) использовался в качестве внутреннего стандарта в гораздо меньшей степени,

в предыдущих исследованиях использовался In приготовленный в 2,5% растворе ТМАГ [35,100]. Первая энергия ионизации для Cs, In, Re составляют 3,89; 5,79 и 7,83 эВ, соответственно. Энергия первой ионизации йода значительно выше - 10,45 эВ. Использование теллура ($m/z = 126$) в качестве внутреннего стандарта также довольно часто встречается [88,112-114]. Теллур имеет сходную массу и энергию первой ионизации (9,01 эВ) с йодом.

Исследования показали, что Те имеет аналогичный сигнал при воздействии на него плазмы, и он остается в растворе в щелочном ТМАГ [113,114].

Квадрупольные масс-спектрометры широко используются благодаря их чувствительности, динамическому диапазону, надежности и относительно низкой стоимости. Однако существуют ограничения, связанные с конкретными рассеянными элементами и анализом соотношения изотопов, особенно в тех случаях, когда элементы или изотопы имеют непропорционально высокие природные концентрации. Достижение высокого уровня точности является сложной задачей для ^{129}I , частично из-за наличия примесей ксенона в газовой плазме аргона (интерференция $^{129}\text{Xe}^+$) в ячейке и возможное появление $^{127}\text{In}_2^+$ из образцов [52,92,96,97,115,116] Эйден и др. первоначально исследовали влияние использования кислорода в качестве реакционного газа для устранения ряда помех, включая: Y^+ , Zr^+ и Xe^+ , что позволило добиться значительного улучшения чувствительности для представляющих интерес элементов и изотопов [117]. Используя смесь кислорода и гелия в качестве реакционного газа и газа-носителя в коллизионной ячейке, таким образом уменьшая $^{129}\text{Xe}^+$, и достигая предела обнаружения 0,03 мкг/кг для ^{129}I в почвенном материале [52]. Эта работа получила дальнейшее развитие с добавлением холодильника между камерой пробоподготовки и ИСП-МС [116]. Охлаждающее устройство смогло эффективно обогатить концентрацию испарившегося йода перед анализом, достигая предела обнаружения 0,0004 мкг/кг. Последние достижения в области ИСП-МС и развитие тройной квадрупольной ИСП-МС (QQQ-ICP MS) еще больше улучшили аналитические возможности, с пределом обнаружения до 0,07 нг/л. Дополнительный квадрупольный фильтр, установленный перед коллизионной реакционной ячейкой масс-спектрометра позволяет частицам с целевой массой аналита m/z войти в ячейку (например, $m/z = 129$) [118]. Полиатомные помехи, такие как $^{127}\text{In}_2^+$, $^{97}\text{MoO}_2$ и $^{113}\text{CdO}^+$, затем удаляются из ячейки, и только ^{129}I при $m/z 129$ затем поступает на аналитический квадруполь, что очень важно, без образования новых частиц m/z^{129} в ячейке [96]

Резкий рост числа публикаций с применением ИСП-МС для анализа данных совпадает с увеличением использования ТМАГ в качестве экстрагента для почвы и других матриц – Таблица 1.

Использование реакции Санделла-Кольтхоффа для определения йода в почвенных экстрактах сильно ограничено из-за недостаточной чувствительности, достигаемой этим методом, и высоким уровнем

неопределенности результатов из-за ряда помех, которые могут присутствовать.

Применение НАА не так распространено, как ИСП-МС, причины этого заключаются: 1) отсутствие ядерных исследовательских реакторов, необходимых для обеспечения потока нейтронов, 2) относительно высокой стоимости, 3) сложности и трудоемкости процедур разделения йода, применяемых для НАА, 4) значительным прогрессом в методах экстракции и совершенствованию приборов ИСП-МС.

1.2.2.4 Электрохимические методы

Эту группу представляют несколько методов: вольтамперометрические, полярографические, амперометрические, ионоселективный. Мы остановимся на некоторых из них [119,120]. Первый основан на переводе всех форм иода в электрохимическую активную форму иодида с последующим определением иодид-ионов с помощью инверсионной вольтамперометрии. Иодид-ионы накапливаются на поверхности ртутного электрода в виде малорастворимого соединения с ртутью с последующим катодным его восстановлением при $pH = 2$ в среде инертного газа. Метод доступен, достаточно чувствителен. Однако, использование высокотоксичной ртути приводит в настоящее время к полному отказу от него.

Ионоселективный метод использует иодидселективные электроды, мембраны которых состоят из малорастворимой соли иодида серебра в смеси с сульфидом серебра. Метод доступен, в основном используется при оценке качества природных и пищевых вод. Эти методы для анализа иода в биологических материалах требуют сложной пробоподготовки.

1.2.2.5 Газовая хроматография

Методом газожидкостной хроматографии определяют иод в пищевых продуктах, в воде [121,122]. Для анализа пробу требуется озолить и провести дериватизацию. Метод достаточно чувствителен, используется для объектов с малым содержанием иода. Однако, сложная пробоподготовка приводит к плохой воспроизводимости метода.

1.2.2.6 Высокоэффективная жидкостная хроматография

При использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии необходима предварительная тщательная подготовка проб, удаление из них жиров, белков, минеральных примесей и т.п. Детектирование проводится с применением электрохимического либо ультрафиолетового детектора. Высокая чувствительность и селективность метода позволяет его использование в широком диапазоне поставленных задач. Тем не менее, удаление жиров, белков, минеральных примесей приводит к высокой трудоемкости метода. [123,124,125].

1.2.2.7 Капиллярный электрофорез

Капиллярный электрофорез использует полые капилляры из плавленого кварца, что дает возможность вводить в них высокомолекулярные соединения без какого-либо вреда для них, связанного с забиванием просвета капилляра или загрязнением внутренней поверхности. Кроме того, в капиллярном электрофорезе возможно использование т.н. непрямого детектирования. Данный метод заключается во введении в электролит соединения, поглощающего ультрафиолет, при этом аналиты, не имеющие собственного поглощения, разбавляют электролит и дают отрицательные пики с площадью, пропорциональной концентрации. Такой способ детектирования часто используется при анализе анионов и катионов [126].

1.2.2.8 Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES)

Современный метод для количественного определения элементов. Для анализа иода в биологических материалах и пищевых продуктах используется редко [127]. В силу недостаточного предела обнаружения, обусловленного высокой энергией возбуждения галогенов и, следовательно, низкой интенсивностью сигнала детектора прибора.

В результате литературного поиска был выбран метод ИСП-МСД (индуктивно связанная плазма с масс-селективным детектором) с соответствующей пробоподготовкой вследствие того, что он является современным, стабильным методом, с высокой избирательностью и чувствительностью, что позволяет количественно определять следовые количества веществ, не требует многостадийной трудоемкой пробоподготовки. Сущность этого метода и пробоподготовки к нему заключается в следующем: соединения иода экстрагируются из биологических и природных объектов сильным щелочным реагентом $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (тетраметиламмония гидроксид, ТМАГ) при повышенной температуре $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$. После удаления нерастворенных компонентов центрифугированием и фильтрованием полученный раствор вводится в прибор, где распыляется и ионизируется в индуктивно связанной аргоновой плазме. Ионы извлекаются из плазмы с помощью системы отбирающего и отделяющего конусов (сAMPLер и скиммер), попадают в масс-спектрометрический анализатор, где происходит отделение ионов с определенным отношением массы к заряду и детектирование интенсивности ионного потока.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Валидация методики выполнения измерений массовой концентрации иодид-ионов в 1 % водном растворе тетраметиламмония методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

В соответствии с современными требованиями к физико-химическим методам анализа, необходимо использование валидированных аналитических методов. Валидация аналитического метода проводится, как при внедрении новой методики анализа, так и при изменении условий анализа искомого компонента. Практической ценностью валидации является то, что в процессе разработки новых методик можно своевременно выявить их недостатки и на ранних стадиях существенно улучшить ее. Практика валидационных экспериментов дает понимание сути методики и осознание необходимости строгого соблюдения ее параметров. В результате, при последующей эксплуатации валидированной методики значительно снижается вероятность ошибок.

Целью данного исследования является валидация методики выполнения измерений массовой концентрации иодид-ионов в 1% водном растворе тетраметиламмония методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Выбор метода анализа водного раствора иодид-ионов в 1 % водном растворе тетраметиламмония обуславливается возможностями масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, обладающий рядом преимуществ:

- отсутствие пробоподготовки;
- отсутствие влияния матрицы (тетраметиламмония).

Для проведения процедуры контроля точности и правильности измерений использовали стандартный образец иодид-ионов ГСО 9426-2009.

2.1.1 Средства измерения, реактивы, технические средства

При выполнении измерений применяли следующие средства измерений и другие технические средства:

Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7500 «ICP-MS») с радиочастотным электромагнитным генератором для возбуждения индуктивно связанной аргоновой плазмы, оборудованный устройством для контроля скоростей потока аргона, устройством ввода пробы, устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов. Спектрометр способен сканировать диапазон массовых чисел от 5 m_r/z (AMU) до 240 m_r/z (AMU) с разрешением не менее 1 m_r/z ширины пика при 5 % высоте пика (m_r - относительная масса атомных единиц; z - номер заряда).

Весы аналитические специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 65 г с пределом допускаемой погрешности не более $\pm 0,1$ мг по ГОСТ 24104-2001.

Колбы мерные вместимостью 1-25-2, 1-50-2, 2-200-2 1-го класса точности по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные вместимостью 1-1-2-1, 1-2-2-5, класс точности II по ГОСТ 29227-91. Допускается использование поршневых пипеток (дозаторы).

Государственный стандартный образец ГСО 9426-2009 состава раствора иодид-ионов с массовой концентрацией $1,00$ г/дм³. Относительная погрешность аттестованного значения ГСО при доверительной вероятности 0,95 1,0 %.

Тетраметиламмоний гидроксид, 25% водн. р-р., Alfa Aesar

Вода, класса 1 по ИСО 3696:1987 для приготовления всех образцов и растворения.

Кислота азотная по ГОСТ 11125-84 особой чистоты или по ГОСТ 4461-77, очищенная методом перегонки.

Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157-79.

Допускается применять другие средства измерений, оборудование и реактивы с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

2.1.2 Условия выполнения измерений

При проведении измерений должны выполняться следующие условия:

- температура окружающей среды $20 \pm 5^\circ$ С;
- атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (от 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.);
- давление аргона в баллоне 1,0–1,5 МПа;
- напряжение питания сети $220 \pm 10\%$ (В);
- частота питающей сети 50 ± 1 Гц;
- освещенность - не менее 0,8 КЕО

2.1.3 Метод измерения

Метод основан на измерении интенсивности аналитического сигнала определяемых элементов, возникающего при распылении жидкой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую электромагнитным полем.

Анализируемая проба в виде аэрозоля подается в плазму, осушается, диссоциирует и атомизируется. Образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние и ионизируются. Ионы различных элементов проходят последовательную систему электронных линз, где происходит частичное отсеивание ионов элементов, мешающих анализу. После, ионы попадают в квадрупольную камеру, где, посредством электромагнитного поля, происходит финальная фильтрация ионов. Затем детектор, позволяющий детектировать отношение массы к заряду, фиксирует

количество импульсов в секунду, полученных после прохождения ионом диодного умножителя. Т.к. заряд всех ионов, дошедших до детектора равен $1+$, детектор разделяет значения сигналов по массам.

Измеряя интенсивности аналитического сигнала и сравнивая их с интенсивностями аналитического сигнала, полученных при измерении градуировочных растворов, определяют концентрацию элемента в исследуемом растворе.

2.1.4 Подготовка к выполнению измерений

Перед использованием вся посуда должна быть тщательно промыта разбавленной азотной кислотой (например, $w(\text{HNO}_3) = 5 - 10\%$), а затем промыта несколько раз бидистиллированной или деионизованной водой.

Допускается использование поршневых пипеток (дозаторы), и также возможна подготовка калибровочных растворов малых объемов. Также допускается использование разбавления. Каждая партия наконечников пипеток и используемые пластиковые сосуды должны быть протестированы на загрязнение.

1 % водный раствор ТМАГ готовили растворением точной навески в воде.

2.1.4.1 Подготовка прибора к проведению измерений

Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации прибора. Параметры инструментального анализа в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры инструментального анализа

	Параметры Agilent 7500a	Режим анализа/ непрерывный ввод
1	Плазма Мощность генератора Скорость потока плазмообразующего газа Скорость потока воды Температура воды Температура распылительной камеры	1500Вт 15,0 л/мин 2,0 л/мин 16 °С 2 °С
2	Масс-спектрометр Разрешение Степень разряжения в камере анализатора	0,7 масс $1-2,5 \cdot 10^{-4}$ Па
3	Подача пробы Скорость потока газа-носителя Скорость потока вспомогательного газа Скорость перистальтического насоса	0,3 л/мин 0,9 л/мин 0,1 об/сек
4	Измерение Глубина отбора пробы Время измерения на точке Число повторений	переменная: 4-20 мм 100 мс 3

2.1.4.2 Градуирование спектрометра

Таблица приготовления градуировочных растворов иодид-ионов приведена в таблице 3.

Для ежедневной работы достаточно одного холостого раствора и один или два калибровочных раствора, при этом необходимо проверить правильность калибровочной кривой с сертифицированным элементным образцом, стандартным образцом или соответствующим внутренним контрольным образцом.

Построение градуировочной характеристики проводят в соответствии с «Руководством пользователя» программным обеспечением выбранного для работы спектрометра.

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов иодид-ионов

№	Концентрация град. раствора	№ раствора из которого готовили град. р-р	Объем аликвоты, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Объем добавленного ТМАГ, см ³
1	Основной раствор, 100 мг/дм ³	ГСО	5	50	-
2	Рабочий раствор, 500 мкг/дм ³	№ 1	1	200	0
3	2,0 мкг/дм ³	№ 10	0,5	25	1
4	4,0 мкг/дм ³	№ 10	1	25	1
5	10 мкг/дм ³	№2	1	50	2
6	20 мкг/дм ³	№2	1	25	1
7	40 мкг/дм ³	№2	2	25	1
8	50 мкг/дм ³	№2	2,5	25	1
9	80 мкг/дм ³	№2	4	25	1
10	100 мкг/дм ³	№2	5	25	1
11	Холостой, H ₂ O	-	-	25	1

2.1.4.2.1 Построение градуировочного графика

Необходима проверка того, что фоновые уровни определяемого элемента являются незначительными относительно результатов анализа. Для этого готовят холостой градуировочный раствор, отмеряют пипеткой 0,5 см³ азотной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 см³, и доводят до метки водой.

Для выяснения линейности градуировочной зависимости было проведено 9 серий замеров градуировочных растворов. Данные по полученным интенсивностям приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов

Серии C _I - мкг/дм ³	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HNO ₃	16862	27842	47725	20782					
H ₂ O	17649	14381	20395	16609	10023				
0	30183	26973	25947	25529	20754	20151	20228	20216	20058
2	34848	34368	33494	34214	35640	36314	37069	36794	35130
4	51639	53263	52493	53080	52897	53353	50955	53347	52371
10	95500	95348	95686	97321	103102	101128	102367	102136	102260
20	175266	180197	179198	177544	180383	181573	178383	188486	185317
40	326647	339671	327571	329914	329727	330323	335927	337267	333215
50	414283	420896	406120	418487	401719	403085	407066	420213	404500
80	641149	650369	645116	651235	641648	649555	648144	640758	653477
100	796788	788195	799052	793898	787307	796295	798315	793435	795837

Для средних значений интенсивностей из 9 серий построен градуировочный график, приведенный на рисунке 2.

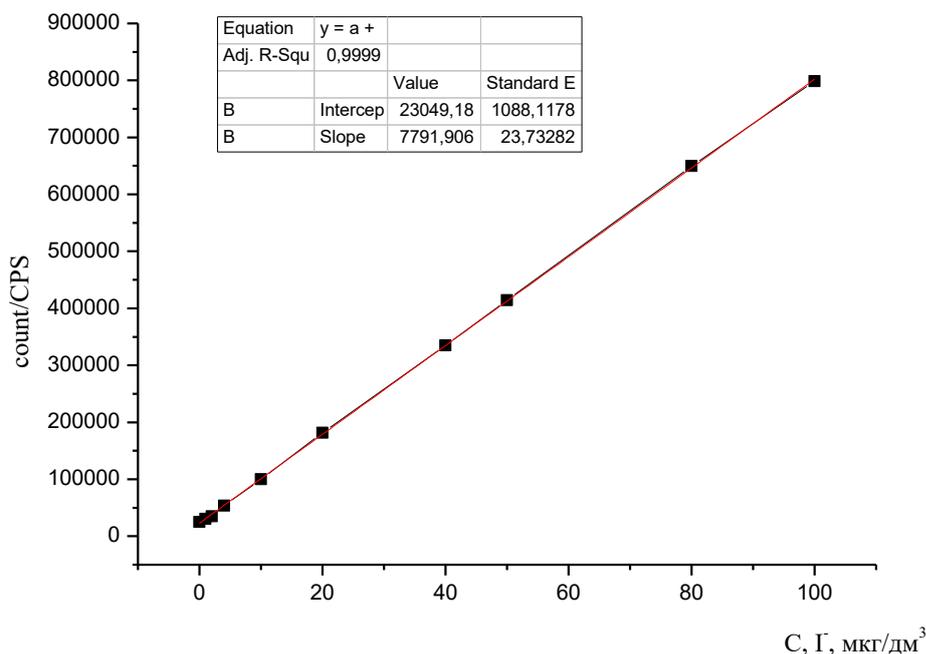


Рисунок 2 - Градуировочный график зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов в диапазоне 0-100 мкг/дм³

Согласно [128] *Линейность* методики устанавливается на основании результатов испытаний, которые пропорциональны концентрации анализируемого вещества в образце в пределах аналитической методики. Линейность результатов может быть представлена графически в виде зависимости аналитических сигналов от концентрации вещества (не менее 5).

Для подтверждения линейности аналитической методики используются следующие параметры: коэффициент регрессии, угол наклона линии регрессии и остаточная сумма площадей.

Критерий приемлемости: методика считается линейной, если коэффициент корреляции между рядом полученных значений будет не ниже 0,995.

Как видно из рисунка 1 коэффициент корреляции $R = 0,999$, что свидетельствует о хорошей линейности методики.

Для более точного рассмотрения хода градуировочной зависимости при малых концентрациях иодид-ионов был построен градуировочный график для диапазона 0-20 мкг/дм³, рисунок 3.

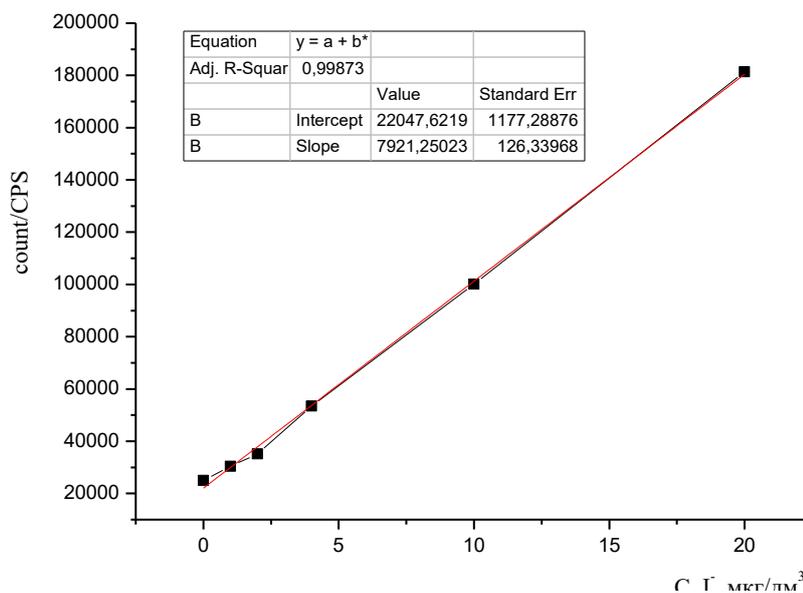


Рисунок 3 - Градуировочный график зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов в диапазоне 0-20 мкг/дм³

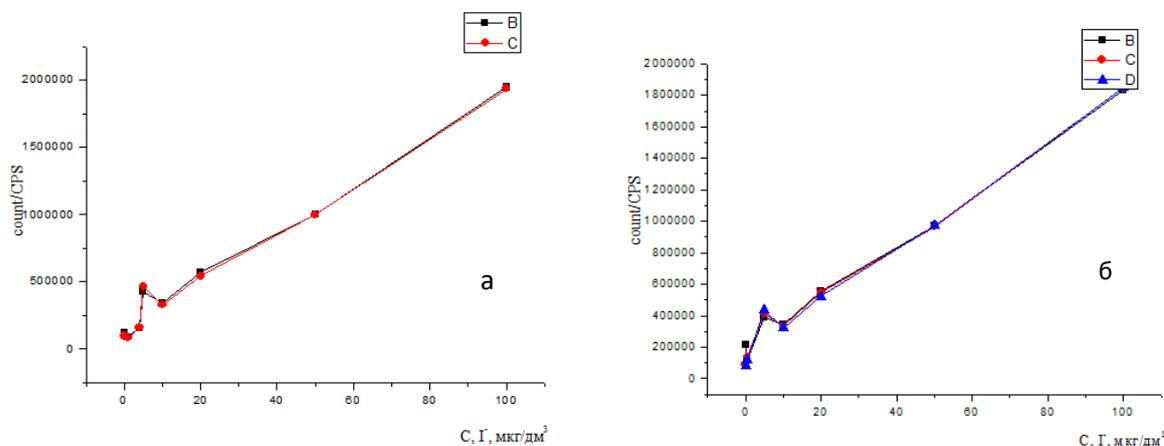
Из рисунка 3 следует, что коэффициент корреляции $R = 0,9987$, что также свидетельствует о хорошей линейности методики.

Как видно из таблицы 2, для построения градуировочного графика были использованы следующие растворы с концентрацией иодид-ионов, мкг/дм³: 2; 4; 10; 20; 50; 80 и 100.

Когда для построения градуировочной зависимости была добавлена концентрация 5,0 мкг/дм³ и разными операторами в разное время на растворах, приготовленных в разное время, сняты зависимости интенсивности от концентрации, то оказалось, что интенсивность аналитического сигнала при этой концентрации несколько больше, чем должна быть согласно линейности графика. Данные, полученные для этого случая, представлены в таблице 5 и на рисунке 4.

Таблица 5 - Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов, когда в качестве одного из градуировочных растворов используется концентрация иодид-ионов, равная 5 мкг/дм³

Первый оператор			Второй оператор			
С _г , мкг/дм ³	серии		С _г , мкг/дм ³	серии		
0	117031	95526	0	214396	88473	80240
1	89133	82329	0,4	120601	136300	119811
4	155780	161125	5	386288	412624	437611
5	428872	466373	10	343506	334969	323173
10	338105	327583	20	554553	547712	523192
20	569762	542074	50	968423	965003	971309
50	1003260	999679	100	1834819	1843907	1846265
100	1947402	1936684				



а) первый оператор; б) второй оператор

Рисунок 4 – Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации иодид-ионов, когда в качестве одного из градуировочных растворов используется массовая концентрация иодид-ионов, равная 5 мкг/дм³:

Нетипичное увеличение интенсивности аналитического сигнала массовой концентрации иодид-ионов при 5 мкг/дм³ в 1 % водном растворе ТМАГ требует дополнительного изучения, которое не входит в рамки данной работы.

Как видно из полученных зависимостей, возможно определение иодид-ионов в 1 % водном растворе ТМАГ в диапазоне 10-100 мкг/дм³.

При более низких концентрациях будет большая ошибка определения из-за резкого увеличения интенсивности аналитического сигнала в районе массовой концентрации иодид-ионов 5,0 мкг/дм³.

Также в ходе проведения экспериментальных измерений растворов иодид-ионов было обнаружено, что для концентраций в диапазоне 2-20 мкг/дм³ интенсивность аналитического сигнала падает в течение 3-4 дней.

Поэтому эти градуировочные растворы должны быть всегда свежеприготовленными.

Предел обнаружения (ПО) находили по уравнению:

$$ПО = \frac{3,3 \times S}{b}$$

где S – стандартное отклонение сигнала;

b – тангенс угла наклона градуировочной прямой.

Значение тангенса угла наклона градуировочной прямой вычисляли из графика 2, из которого видно, что прямая описывается уравнением прямой:

$$Y = a + bx = 23049 + 7792 \cdot x$$

Стандартное отклонение сигнала равно:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X_m)^2}{L-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L 65970108}{8}} = 3070.0$$

Предел определения равен:

$$ПО = \frac{3,3 \times S}{b} = \frac{3,3 \times 3070}{7792} = 1,3 \text{ мкг/дм}^3$$

Предел количественного определения определяли по формуле:

$$ПКО = \frac{10 \times S}{b} = \frac{10 \times 3070}{7792} = 3,9 \text{ мкг/дм}^3.$$

Было проведено определение линейности метода, которое представлено на рисунке 2. Из рисунка видно, что линейность даже на малых концентрациях является очень хорошей, а коэффициент корреляции составляет 0,9999, в идеальном случае она должна соответствовать 1.

2.1.5 Валидационные характеристики метода

Также были определены валидационные характеристики метода, такие как значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности, точности и расширенной неопределенности, приведенные в таблице 6 [129].

Таблица 6 – Показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности, погрешности и расширенной неопределенности результатов измерений МВИ для каждого образца для оценивания, OO_m (при доверительной вероятности $P = 0,95$)

OO_m	Массовая концентрация Г-ионов элементов, мг/дм ³	Показатель повторяемости, S_{rm} , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, S_{Rm} , %	Показатель правильности, Δ_{cm} , %	Погрешность, Δ_m , %	$U(\hat{\theta})_{L,m}$, отн. %
OO ₁	10,0	1,01	2,35	4,19	6,22	6,35
OO ₂	20,0	0,81	2,48	4,27	6,47	6,61
OO ₃	50,0	0,37	1,84	4,06	5,42	5,53
OO ₄	100,0	0,13	0,51	3,2	3,35	3,42

Были определены относительные значения нормативов оперативного контроля в процентах для каждого образца для оценивания, OO_m , таблица 7.

Таблица 7 – Нормативы оперативного контроля результатов измерений МВИ для каждого образца для оценивания, OO_m

Массовая концентрация I^- -ионов, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, отн. % ($P = 0,95$)		
	повторяемость, г, ($n = 2$)	внутрилабораторная прецизионность, $R_{лм}$, (m = 2)	точность, K_d
10,0	2,8	6,5	6,2
20,0	2,2	6,9	6,5
50,0	1,0	5,1	5,4
100,0	0,4	1,4	3,4

Основные показатели валидации метода приведены ниже, они являются более чем удовлетворительными для аналитических методов:

- 1) Линейный диапазон методики от 10 до 100 мкг/дм³
- 2) Коэффициент корреляции $R = 0.999$.
- 3) Предел обнаружения – 1,3 мкг/дм³
- 4) Предел количественного определения – 3,9 мкг/дм³
- 5) Показатели внутрилабораторной прецизионности, точность и неопределенность приведены в таблица 6 и 7.

2.2 Определение содержания общего йода в почвах г. Алматы

Приводятся результаты анализа ИСП МС, ВЭЖХ и КЭФ для серии образцов почвы. Серия включает пять образцов почвы извлеченных на разных площадках г. Алматы. Валовое количество йода, обнаруженное во всех исследованных точках, трудно отнести к аномальному. Оценка полученных результатов валового содержания йода с точки зрения экологии по градации, предложенной Ковальским (5 мг/кг – недостаточное, 5–40 – нормальное, >40 мг/кг – избыточное) [131] показала, что городские почвы обеднены йодом. Ситуация с йодом в почвах города не очень благоприятная, но сильного беспокойства пока не вызывает. Использование метода ИСП-МС позволит получать достоверные результаты, которые не зависят от ограничений других методов.

Почвы, йод, метод анализа, Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), Капиллярный электрофорез (КЭФ), пробоподготовка, тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ).

Биологическая роль йода в жизнедеятельности живой природы предопределил особый интерес к его изучению в объектах окружающей среды (почвах, водах и растениях) [130].

Установлено, что дефицит йода в организме человека вызывает ряд серьезных заболеваний, таких как эндемический зоб и сахарный диабет, а избыток – йододерму [131, 132].

Ряд научных исследований, которые были проведены в течение многих лет показали, что оптимальное содержание йода в почвах оказывает положительное влияние на рост и развитие растений, улучшая углеводный, азотный, энергетический и водный обмены, ферментативную активность и окислительно-восстановительные процессы [133].

Недостаток йода, также, как и его избыток отрицательно влияют на жизнедеятельность организмов. На основании вышесказанного исследование содержания йода в природных объектах, прежде всего в почвах, представляет значительный интерес. Ведь почвы, с одной стороны, являются основным концентратом различных химических элементов, с другой – начальным источником их перемещения в сопредельные среды (воздух и воду), а также регулятором процесса миграции химических элементов. Йод относится к числу элементов, активно мигрирующих в воздушной и водной средах. Поэтому проблема изучения содержания йода в почвах г. Алматы актуальна.

Цель работы – изучение валового содержания йода в почве, а также выбор оптимального инструментального метода для дальнейших исследований по йодообеспеченности природных объектов.

2.2.1 Материалы и методы

2.2.1.1 Отбор образцов почвы

Объектами исследований служили верхние горизонты тёмно-каштановых почв Алматы [134], сформированные на мощных толщах лессовидных суглинков предгорных наклонных равнин. С помощью почвенного бура произведена выемка образцов почвы гумусового горизонта с пяти площадок, по две пробы на выбранной площадке, отбирался почвенный горизонт на глубину от 0 см до 40 см, общей массой один килограмм, координаты указаны в таблице 8. [135]

Таблица 8 – Координаты площадок для отбора проб в г. Алматы

№	Название образца	Точка отбора образца	Координаты
1	Восток	микрорайон Алатау	43.362003° 77.146067°
2	Запад	микрорайон Калкаман	43.210064° 76.7326°
3	Центр	сквер выше Площади Астана	43.253523° 76.943753°
4	Север	роща Баума, в районе остановки Руставели	43.299624° 76.950753°
5	Юг	парк Южный	43.215698° 76.904581°

2.2.1.2 Пробоподготовка почвы для анализа

Методом квартования было отобрано по одному грамму почвы каждого образца, рисунок 5. Затем образец перенесли в полипропиленовую пробирку, добавили 3 мл 25% $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ((тетраметиламмония гидроксид, ТМАГ) Tetramethylammonium hydroxide, 25% w/w aq. soln. Alfa Aesar), долили 2 мл деионизированной воды, перемешали и поставили в термостат с температурой 90 ± 3 °C на 3 часа. После остывания прилили еще 9 мл, перемешали. Раствор отцентрифугировали, отобрали 5 мл аликвоты. Отфильтровали раствор через фильтр-насадку на шприц с размером пор 0,2 мкм. Полученный раствор передали на анализ [136], рисунки 6, 7.



Рисунок 5 – Почва с пяти площадок г. Алматы

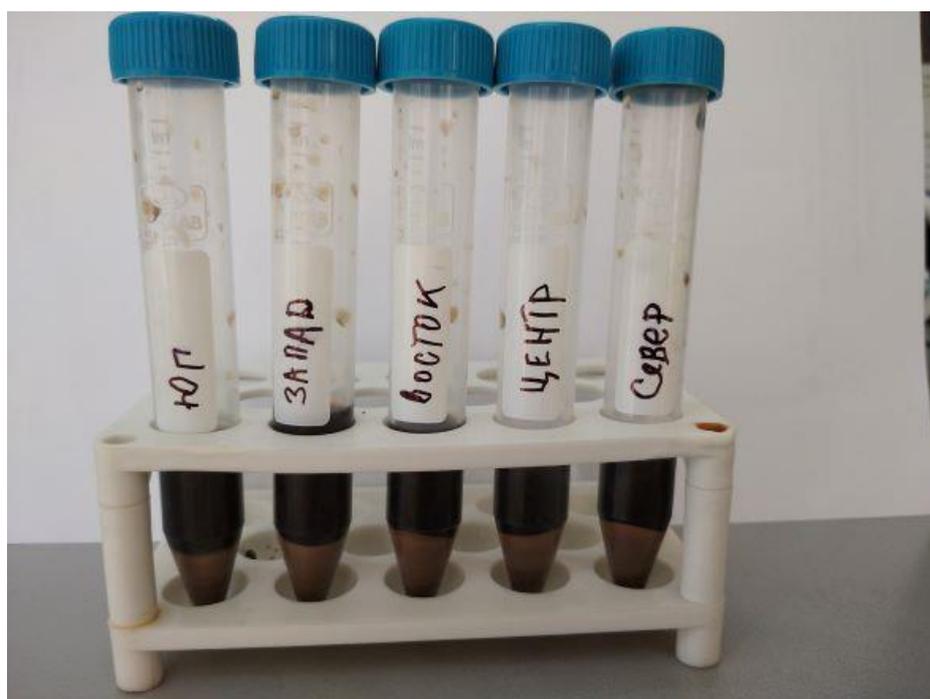


Рисунок 6 – Раствор после центрифугирования

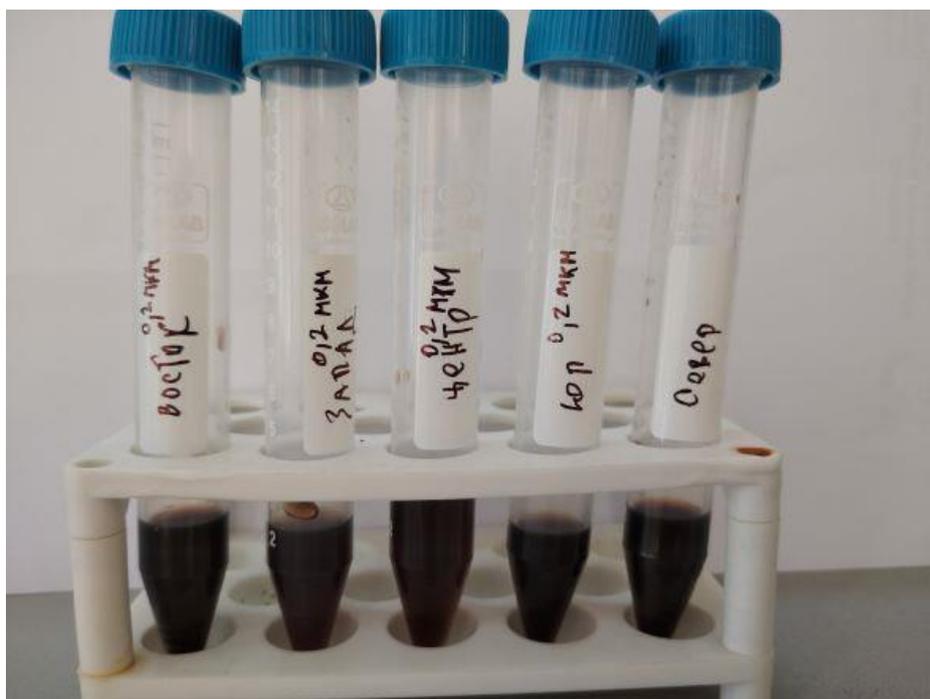


Рисунок 7 – Раствор отфильтрованный через фильтр-насадку с размером пор 0,2 мкм.

2.2.2 Методы исследования

2.2.2.1 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой - Agilent 7500 «ICP-MS» с радиочастотным электромагнитным генератором для возбуждения индуктивно связанной аргоновой плазмы, оборудованный устройством для контроля скоростей потока аргона, устройством ввода пробы, устройством для обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов. Спектрометр способен сканировать диапазон массовых чисел от 5 m_r/z (AMU) до 240 m_r/z (AMU) с разрешением не менее 1 m_r/z ширины пика при 5 % высоте пика (m_r - относительная масса атомных единиц; z - номер заряда). Измерение проводили на массовом числе соответствующему иодиду – 127 m_r/z (AMU). Параметры инструментального анализа: Плазма – Мощность генератора 1500Вт; Скорость потока плазмообразующего газа 15,0 л/мин; Скорость потока воды 2,0 л/мин; Температура воды 16 °С; Температура распылительной камеры 2 °С. Масс-спектрометр – Разрешение 0,7 масс; Степень разряжения в камере анализатора

1-2,5·10⁻⁴ Па. Подача пробы – Скорость потока газа-носителя 0,3 л/мин; Скорость потока вспомогательного газа 0,9 л/мин; Скорость перистальтического насоса 0,1 об/сек. Измерение – Глубина отбора пробы, переменная: 4-20 мм; Время измерения на точке 100 мс; Число повторений 3.

2.2.2.2 Система капиллярного электрофореза

Исследования иодид ионов проводили на приборе капиллярного электрофореза (КЭФ) Agilent 1600 с использованием диодно-матричного детектора Анализ иодид - ионов проводили при следующих параметрах: капилляр диаметром 50,0 мкм; длиной 56,0 см; буферный раствор рН 9,3; температура кассеты 25 °С; предварительная подготовка капилляра включала промывку 3 мин 0,1 н NaOH; затем 3 мин буферным раствором рН 9,3 при давлении 900 мбар; проба вводилась пневматически (50 мбар, 10 с); полярность отрицательная, напряжение - 30 кВ; детектирование проводили по полосе поглощения 226 нм.

2.2.2.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Хроматографический анализ иодид ионов выполнялся на жидкостном хроматографе Waters 1525/2487. Анализ иодид ионов в проводили при следующих условиях: колонка Dionex IonPac AS16, 4x250 мм; режим изократического элюирования; подвижная фаза – NaOH с концентрацией 0,035 моль/л; скорость потока – 1,0 мл/мин; температура термостата колонки – 25 °С, объем инъекции – 5,0 мкл; детектор – ультрафиолетовый; длина волны – 226 нм; время анализа – 10 мин. Растворы фильтровали через мембранный фильтр 0,2 мкм непосредственно перед анализом.

Для калибровки средств измерения использовали стандартный образец иодид-ионов ГСО 9426-2009. Все измерения проводили в трех повторах.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным источником поступления йода на континенты является океан, откуда галоген поступает в атмосферу, далее попадает в почву и растения. Значимость аэрогенного йода верна для территорий, приуроченных к морским побережьям или расположенных в непосредственной близости от них. Для внутриконтинентальных регионов, таких как юг Казахстана, йод атмосферы существенную роль и балансе галогена играть не может. По-видимому, круговорот элемента здесь осуществляется преимущественно за счет тех запасов, которые содержатся в почве и почвообразующей породе.

Провели анализ наших образцов вышеописанными инструментальными методами и полученные результаты валового содержания йода в почве свели в таблицу 9.

Таблица 9 – Результаты определения йода в образцах почвы в г. Алматы методами ИСП-МС, КЭФ, ВЭЖХ

№ п/п	Название образца	ИСП-МС	КЭФ	ВЭЖХ
		Содержание йода, мг/кг	Содержание йода, мг/кг	Содержание йода, мг/кг
1	Восток	3,066	4,046	1,26
2	Запад	4,648	4,9	1,54
3	Центр	3,654	3,01	1,26
4	Север	4,074	2,422	1,26
5	Юг	2,562	1,778	0,98

Для удобства обсуждения полученных результатов и установления зависимости, выразим их в графической форме в виде диаграммы и гистограммы, рисунок 8.

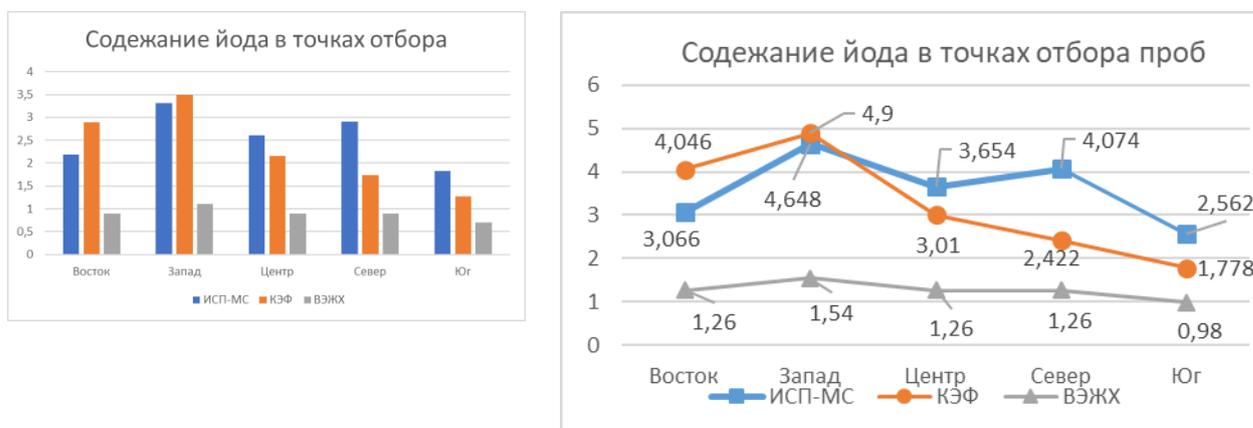


Рисунок 8 – Результаты определения йода в образцах почвы в г. Алматы методами ИСП-МС, КЭФ, ВЭЖХ

На рисунке мы видим изменение концентрации общего йода в зависимости от места отбора проб и метода исследования. Заметно очень сильное отличие концентрационной кривой полученной ВЭЖХ от ломанных полученных другими методами. По-видимому на полученный результат существенное влияние оказали органические вещества матрицы перешедшие в аналит в процессе экстракции. Т.е. эффекты матрицы мешают разделению целевого компонента, а именно иодиду. Из этого можно сделать предположение о целесообразности использования данного метода в дальнейших исследованиях. Тем не менее профиль данной линии совпадает с профилем кривой полученной методом ИСП-МС.

Рассмотрим концентрационную зависимость на гистограмме построенной на данных от капиллярного электрофореза. По ней видно, что содержание йода в точках Восток, Запад, Центр, Юг не намного отличаются от результатов полученных по этим же точкам от ИСП-МС, что не скажешь про точку Север, ее концентрация ниже на 1,65 мг/кг от сравниваемой. Возможно, на результат повлияли содержащиеся в матрице ионы других галогенов, а именно хлора. Аналиты, не имеющие собственного поглощения, разбавляют электролит и дают отрицательные пики с площадью, пропорциональной концентрации, что вероятно и снизило концентрацию искомого компонента [126]. По литературным данным он является ограничением при определении иодид иона.

Таким образом для дальнейшего использования больше всего для наших задач подходит метод ИСП-МС. Используя полученные результаты этим методом можно говорить о содержании йода в почвенных пробах г. Алматы.

Валовое количество йода, обнаруженное во всех исследованных точках, трудно отнести к аномальному. Содержание галогена на уровне 2–3 мг/кг было обнаружено в ряде зональных почв юга Западной Сибири: дерново-подзолистых, серых лесных, и каштановых [137], и оно было ниже оптимального (5–40 мг/кг [131]).

Оценка полученных результатов валового содержания йода с точки зрения экологии по градации, предложенной Ковальским (5 мг/кг – недостаточное, 5–40 – нормальное, >40 мг/кг – избыточное) [131] показала, что городские почвы обеднены йодом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценка полноты решения поставленных задач. Экспериментальные задачи выполнены в полном объеме:

- 1) Проведена валидация методики определения йода в почве;
- 2) Проведен отбор проб почвы, пробоподготовка почвы для анализа, определение концентрации иодид ионов следующими методами: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, капиллярный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография. Полученные результаты позволяют оценить йодообеспеченность почвы г. Алматы.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию полученных результатов. Полученные результаты могут быть использованы:

- 1) Для изучения и оценки йодообеспеченности почв;
- 2) Для расширения научных знаний по изучению концентрации валового йода в объектах окружающей среды посредством научных публикаций и презентаций докладов на республиканских и международных конференциях.

Оценка научного уровня выполненного исследования в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа по изучению и оценке йодообеспеченности почв г. Алматы проведена на высоком научно-теоретическом уровне, в основу ее легли сведения, известные из научно-технической литературы. Показано, что впервые проведено исследование по изучению и оценке содержания йода в почве г. Алматы. Так же впервые в СНГ, для определения йода использовались инструментальные методы, которые мы применили в нашей работе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Сокращение	Полное наименование
ЙДЗ	йоддефицитным заболеваниям
ЙД	йододефицита
мг	миллиграмм
pH	водородный показатель
Eh	редокс- потенциал
ГВ	гуминовых веществ
ГК	гуминовые кислоты
ФК	фульво - кислоты
г/моль	грамм на моль
¹²⁷ I	изотоп йода 127
¹²⁹	изотоп йода 129
I ⁻	йодид
IO ₃ ⁻	йодат
ГБк	гигабеккерель
S-K	реакция Санделл-Колтофф
мг/кг	миллиграмм на килограмм
мкг/кг	микрограмм на килограмм
1 ppb	одна часть на миллиард
NAA	Нейтронно-активационный анализ
ИСП-МС	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ISP MS	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
m/z	отношения массы к заряде
TMAГ	тетраметиламмония гидроксид, (CH ₃) ₄ NOH
эВ	электрон вольт

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yang H., Liu W., Li B., Zhang H., Liu X., Chen . Iodine dynamics in soils // *Geostand. Geoanal. Res.*-2007.- V. 31- P. 345–351.
- 2 Zimmermann M. B. Andersson M. *Curr. Opin. Endocrinol.* Update on iodine status worldwide // *Diabetes Obes.*- 2012. – V.19. - № 5. –P. 382–387.
- 3 WHO, UNICEF and ICCIDD. - World Health Organization Press: Geneva, Switzerland, 2007. – 45 p.
- 4 Zimmermann M. B. Iodine requirements and the risks and benefits of correcting iodine deficiency in populations. // *J. Trace Elem. Med. Biol.* - 2008-V. 22. –P. 81–92.
- 5 Zimmermann M. B., Gizak M., Abbott K., Andersson M. , Lazarus J. H. Iodine deficiency in pregnant women in Europe. // *Lancet Diabetes Endocrinol.* - 2015.- 3. - №9. – P. 672–674.
- 6 Andersson M., Karumbunathan V. , Zimmermann M. B., *Global Iodine Status in 2011 and Trends over the Past decade.* // *J. Nutr.*- 2012.- V. 142. – P. 744–750.
- 7 Bath S. C., Rayman M. P. A review of the iodine status of UK pregnant women and its implications for the offspring. // *Environ. Geochem. Health.* – 2015. – V. 37. - №. 4. – P. 619–629.
- 8 Bevis. L. E. M. Iodine soil dynamics and methods of measurement: A review // *Springer Sci. Rev.*- 2015- V. 3 – P. 77–96.
- 9 Watts M., Joy E., Young S., Broadley M., Chilimba A., Gibson R., Siyame E., Kalimbira A., Chilima B. , Ander E. Iodine source apportionment in the Malawian diet. // *Sci. Rep.*- 2015. – V. 5. – P. 15251.
- 10 Andersson M., de Benoist B. , Rogers L., *Best Pract. Res., Clin. Epidemiology of iodine deficiency: Salt iodisation and iodine status.* // *Endocrinol. Metab.*- 2010, V.24 - №1. – P. 1–11.
- 11 Winger R. J., König J. , House D. A. Technological issues associated with iodine fortification of foods. // *Trends Food Sci. Technol.* – 2008. – V. 19. - № 2 . 94–101.
- 12 Mackowiak C. L., Grossl P. R. Iodate and iodide effects on iodine uptake and partitioning in rice (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture. // *Plant Soil.* – 1999- V. 212. P.133–141.
- 13 Zhang L. J., Chen Z. W., Wang J. Y., Bao J. M.. // *Zhejiang Journal of Preventive Medicine.*- 2000.- V. 12. – P. 32–34.
- 14 W. H. Organization, *Reducing salt intake in populations.* - Paris, France . - 2007.
- 15 Lawson P. G., Daum D., Czauderna R., Meuser H. , Hartling J. W. Soil versus foliar iodine fertilization as a biofortification strategy for field-grown vegetables. // *Front. Plant Sci.* - 2015. V. 6. - 450 p.
- 16 Tonacchera M., Dimida A., Servi M. De, Frigeri M., Ferrarini E., De Marco G, Grasso L., Agretti P., Piaggi P. Aghini-Lombardi F. Iodine Fortification

of Vegetables Improves Human Iodine Nutrition: In Vivo Evidence for a New Model of Iodine Prophylaxis // *J. Clin. Endocrinol. Metab.*- 2013. – Vol. 98 – P. E694–E697.

17 Hou X., Hansen V., Aldahan A., Possnert G., Lind O. C. Lujanienė G. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples // *Anal. Chim. Acta.* - 2009 – V. 632. –P. 181–196.

18 Yamada H., Hisamori I. , Yonebayashi K. Identification of organically bound iodine in soil humic substances by size exclusion chromatography / inductively coupled plasma mass spectrometry (SEC / ICP-MS) // *Soil Sci. Plant Nutr.* - 2002. – V. 48. № 3.- P. 379–385.

19 Shimamoto Y. S., Itai T. Takahashi Y. Soil column experiments for iodate and iodide using K-edge XANES and HPLC-ICP-MS // *J. Geochem. Explor.* – 2010. – V. 107- №2. P. 117–123.

20 Whitehead D. C. Studies on iodine in British soil. // *J. Soil Sci.*- 1973- V. 24, P. 260–270.

21 Chang H.-S., Xu C., Schwehr K. A., Zhang S., Kaplan D. I., Seaman J. C., Yeager C. , Santschi P. H. Importance of Organo-Iodine and Iodate In Iodine-127,129 Speciation, Mobility and Microbial Activity in Groundwater at DOE Sites// *J. Environ. Chem. Eng.*- 2014- V. 2.- P. 1321–1330.

22 Gonzali S., Kiferle C., Perata P., Curr. Iodine Fortification Study of Some Common African Vegetables // *Opin. Biotechnol.* – 2017. – V. 44 – P. 16–26.

23 Fuge R. Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health. // *Environ. Geochem. Health*- 1988.- V. 10 – P. 51–61.

24 Johnson C. C, British Geological Survey Commissioned Report CR/03/004N/ - 2003. 38 p.

25 Fuge R. , Johnson C. C. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. // *Appl. Geochem.* - 2015. – V. 63. – P. 282–302.

26 Moore R. M. , Zariou O. C. Photochemical production of methyl iodide in seawater // *J. Geophys. Res.: Atmos.* – 1994 – V. 99- PP. 16415–16420.

27 Rasmussen R., Khalil M., Gunawardena R. , Hoyt S. Atmospheric methyl iodide. // *J. Geophys. Res.: Oceans*-1982.- V. 87. – P. 3086–3090.

28 Jones C. E. , Carpenter L. J. Solar Photolysis of CH₂I₂, CH₂ICl, and CH₂I₂Br in Water, Saltwater, and Seawater//*Environ. Sci. Technol.*- 2005- V. 39- P. 6130–6137.

29 Carpenter L. J., MacDonald S. M., Shaw M. D., Kumar R., Saunders R. W., Parthipan R. Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine // *J. Wilson and J. M. C. Plane, Nat. Geosci.* – 2013. –V. 6 – P. 108–111.

30 Fuge R. Geochemistry of iodine in relation to iodine deficiency diseases. //

Geol. Soc. London Spec. Publ. - 1996 – V. 113 – P. 201–211.

- 31 Xu C., Zhang S., Sugiyama Y., Ohte N., Ho, Y.-F. Fujitake N., Kaplan D. I., Yeager C. M., Schwehr K. , Santschi P. H. Role of natural organic matter on iodine and ^{239,240}Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. // *J. Environ. Radioact.*- 2016.- V. 153. – P. 156–166.
- 32 Ashworth D. J. *Comprehensive Handbook of Iodine* || Transfers of Iodine in the Soil–Plant–Air System / in *Comprehensive Handbook of Iodine*, ed. G. N. Burrow and R. Watson. - San Diego: Academic Press, 2009 - P. 107–118.
- 33 Ootaka S., Schwehr K. A., Kaplan D. I., Roberts K. A., Zhang S., Xu C., Li H.-P, Ho Y.-F., Brinkmeyer R., Yeager C. M. , P. H. Santschi Factors controlling 508 mobility of I-127 and I-129 species in an acidic groundwater plume at the Savannah. // *Sci. Total Environ.*- 2011.- V. 409- P. 3857–3865.
- 34 Shetaya W., Young S., Watts M., Ander E. , Bailey E. Iodine dynamics in soils// *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 2012. – V. 77 – P. 457–473.
- 35 Yamada H., Kiriya T., Onagawa Y., Hisamori I., Miyazaki C. , Yonebayashi K. Speciation of iodine in soils Soil . // *Sci. Plant Nutr.* – 1999. – Vol. 45- P. 563–568.
- 36 Shimamoto Y. S., Takahashi Y. , Terada Y. Formation of Organic Iodine Supplied as Iodide in a Soil-Water System in Chiba,. Japan. // *Environ. Sci. Technol.* - 2011. – Vol. 45 – P. 2086–2092.
- 37 Yamaguchi N., Nakano M., Takamatsu R., Tanida H. Inorganic iodine 564 incorporation into soil organic matter: evidence from iodine K-edge X-ray absorption 565 near-edge structure.// *J. Environ. Radioact.*, 2010 – V. 101 – P. 451–457.
- 38 Hayes M. H., MacCarthy B. P, Malcolm R. L. Humic substances II. In search of structure 1989. - John Wiley & Sons Ltd – 285 p.
- 39 Pettit R. E.. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health.- CTI Research, 2004-15p.
- 40 Warner J. A., Casey W. H. , Dahlgren R. A.. Interaction Kinetics of I₂(aq) with Substituted Phenols and Humic Substances. // *Environ. Sci. Technol.* - 2000. – V. 34 – P. 3180–3185.
- 41 Lehmann J., Kleber M. The contentious nature of soil organic matter . // *Nature* . – 2015. – V. 528. P. 60-68.
- 42 Bowley H. E., Young S. D., Ander E. L., Crout M. J., Watts M. J. , Bailey E. H. Iodine binding to humic acid. // *Chemosphere.* - 2016. – Vol. 157 – P. 208–214.
- 43 Schlegel M. L., Reiller P., Mercier-Bion F., Barr'e N., Moulin V. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta* - 2006. – V. 70. – P. 5536–5551.
- 44 Xu C., Chen H., Sugiyama Y., Zhang S., Li H.-P, Ho Y.-F., Chuang C.-y. Schwehr K. A., Kaplan D. I., Yeager C., Roberts K. A., Hatcher P. G. , Santschi P. H. ovel Molecular-Level Evidence of Iodine Binding to Natural Organic Matter

from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Science of the Total Environment*, // *Sci. Total Environ.* -2013. – Vol. 449 – P. 244–252.

45. Schwehr K. A, Santschi P. H., Kaplan D. I., Yeager C. M. , Brinkmeyer R., organo-iodine formation in soils and aquifer sediments at ambient concentrations. // *Environ. Sci. Technol.* - 2009. – V. 43 P. 7258–7264.

46 Yoshida S., Muramatsu Y. , Uchida S.. Studies on the sorption of I⁻ (iodide) and IO₃⁻ (iodate) onto Andosols//*Water, Air, Soil Pollut.* - 1992- V. 63- P. 321–329.

47 Whitehead D. C. The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties // *J. Sci. Food Agric.* - 1973 . – Vol. 24 – P. 547–556.

48 Yuita K. Dynamics of iodine, bromine, and chlorine in soil: II. Chemical forms of iodine in soil solutions. // *Soil Sci. Plant Nutr.* - 1992. – Vol. 38. – P. 281–287.

49 Amiro B. D, Johnston F. L. Volatilization of iodine from vegetation // *Atmos. Environ.*, 1967, 1989.– V.23. -№ 3. – P. 533–538.

50 Buzulukov Y. P., Dobrynin Y. L. Doses to the Soviet population and early health effects studies// in *The Chernobyl papers* – 1993. - V. 1.

51 Fuhrmann M., Bajt S. a. , Schoonen M. A. A. Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and 125I tracer sorption experiments // *Appl. Geochem.* - 1998 – V. 13. – P. 127–141.

52 Izmer A. V., Boulyga S. F , Becker J. S. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2003. – V. 18 – P. 1339–1345.

53 Straume T., Marchetti A. A., Anspaugh L. R, Khrouch V. T., Gavrilin Y. I., Shinkarev S. M., Drozdovitch V. V., Ulanovsky A. V., Korneev S. V., Brekeshew M. K., Leonov E. SVoight., G., Panchenko S. V. , Minenko V. F.// *Health Phys.*- 1996- V. 71. – P. 733–740.

54 A. Moreda-Pineiro, V. Romaris-Hortas and P. Bermejo Barrera. A review on iodine speciation for environmental, biological and nutrition fields. // *J. Anal. At. Spectrom.*- 2011.- V. 26 – P. 2107–2152.

55 Oliveira A. A., Trevizan L. C. , Nobrega J. A. Review: iodine determination by inductively coupled plasma spectrometry. // *Appl. Spectrosc. Rev.*- 2010. - V. 45. – P. 447–473.

56 Shelor C. P., Dasgupta P.K. Fenton digestion of milk for iodinalysis // *Anal. Chim. Acta* . - 2011. – V. 702. –P. 16–36.

57 Ohashi T., Yamaki M., Pandav C. S., Karmarkar M. G , Irie M. Simple microplate method for determination of urinary iodine // *Clin. Chem.* - 2000. – V. 46 – P. 529–536.

58 Hussain H. , Mohamud W. N. W. A cost-effective modified micromethod for measuring urine iodine. // *Trop. Biomed.* - 2006. – V. 23 . – P. 109–115.

59 Rae J. , Malik S. The determination of iodine in geo- chemical samples: The use of pyrohydrolytic decomposition. // *Chemosphere* . - 1996 . – V. 33 . – P. 2121–2128.

60 Pino S., Fang S.-L. , Braverman L. Ammonium persulfate: A new and safe method for measuring urinary iodine by ammonium persulfate oxidation // *Exp. Clin. Endocrinol.Diabetes.* - 1998 . – V. 106. – P. S22–S27.

61 P. Fischer, M. L'abbe and A. Giroux, J.–Assoc. Colorimetric determination of total iodine in foods by iodide-catalyzed reduction of Ce. // *Off. Anal. Chem.*- 1985. –V. 69. – P. 687–689.

62 P. Fischer and M. R. L'Abb'e, // *J Assoc. Off. Anal. Chem.*. - 1981. – V. 64. – P. 71–74.

63 Bellanger J., Tressol J. , Piel H., A semi-automated method for the determination of iodine in plants.. // *Ann. Rech. Vet.* - 1979. – V. 10. - P 113–118.

64 Ke P., Thibert R., Walton R. Soules D.K. Catalytic determination of iodine in serum at nanogram levels using the As(III)/Ce(IV) reaction. // *Microchim. Acta.* - 1973 . – V. 61. – P. 569–581.

65 Sandell E. B. , Kolthoff I. M. Micro Determination of Iodine by a Catalytic Method // *Microchim. Acta.* - 1937. – V. 1. – P. 9–25.

66 May W., Wu D., Eastman C., Bourdoux P. , Maberly G. Evaluation of automated urinary iodine methods: problems of interfering substances identified.// *Clin. Chem.* - 1990. – V. 36. – P. 865–869.

67 Whitehead D. Iodine in the UK Environment with particular reference to agriculture. // *J. Appl. Ecol.* - 1979. – P. 269–279.

68 WHO, Urinary iodine concentrations for determining iodine status in populations, WHO/NMH/NHD/EPG, Geneva, 2013.

69 Rohner F., Zimmermann M., Jooste P., Pandav C., Caldwell K., Raiten D. J Raghavan R. Biomarkers of nutrition for development--iodine review. // *J. Nutr.* - 2014. - V. 144. - № 8. – P. 1322S–1342S.

70 Soukal L.. A comparison of three activation analysis methods for iodine determination in foodstuffs // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2001. – V. 249. – P. 61–65.

71 Muramatsu Y., Ohmomo Y., Christoffers D. Neutron activation analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental samples. // *J.Radioanal. Nucl. Chem.* - 1984. – V. 83. – P. 353–361.

72 Muramatsu Y., Yoshida, S. J. // *Radioanal. Nucl. Chem.*- 1993.- V. 169. – P. 73–80.

73 Hou X., Chai C., Qian Q., Li C. , Wang K. Determination of bromine and iodine in biological and environmental materials using epithermal neutron activation analysis Fresenius. // *J.Anal. Chem.* - 1997 . – V. 357. – P. 1106–1110.

74 Aumann D., Faleschini H. , Friedmann L. Determination of iodine-129 and iodine-127 at natural levels by neutron activation analysis. // *Radiochim. Acta.* - 1981. – V. 29. – P. 209–216.

75 Aumann D., Buheitel F., Hauschild J., Robens E. , Wershofen H. Chemical and nuclear interferences in neutron activation of ^{129}I and ^{127}I in

environmental samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1987. – V. 109. – P. 261–273.

76 Englund E., Aldahan A., Possnert G. A routine preparation method for AMS measurement of ^{129}I in solid material. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* . – 2007. – V. 259. - № 1. - P. 365–369.

77 Marchetti A. A., Gu F., Robl R. , Straume T.. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* . - 1997. – V. 123. – P. 352–355.

78 Michel R., Handl J., Ernst T., Botsch W., Szidat S., Schmidt A., Jakob D., Beltz D., Romantschuk L. D., H. A. Synal, C. Schnabel and J. M. L'opez-Gutiérrez. Iodine-129 in soils from Northern Ukraine and the retrospective dosimetry of the iodine-131 exposure after the Chernobyl accident. // *Sci. Total Environ.*- 2005. – V. 340. – P. 35–55.

79 Muramatsu Y., Matsuzaki H., Toyama C. , Ohno T. Analysis of ^{129}I in the soils of Fukushima Prefecture: preliminary reconstruction of ^{131}I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP)//*J. Environ. Radioact.*- 2015. – V. 139. –P. 344–350.

80 Muramatsu Y., Takada Y., Matsuzaki H. , Yoshida S. AMS analysis of ^{129}I

in soils samples collected from background areas far from nuclear facilities. // *Quat. Geochronol.*- 2008. – V. 3. – P. 291–297.

81 Schmidt A., Schnabel C., Handl J., Jakob D., Michel R., Synal H. A., Lopez J. On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography.//M. , Suter M., *Sci. Total Environ.* – 1998. – V. 223. – P. 131–156.

82 Suzuki T., Banba S., Kitamura T., Kabuto S., Isogai K. , Amano H. **Nuclear Instruments and Methods in Physics.** // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* -2007.- V. 259. –P. 370–373.

83 Gómez-Guzmán J. M., Enamorado-B'aez S. M., Pinto Gómez A. R. , Abril-Hernández J. M. // *Int. J. Mass Spectrom.*- 2011. V. 303.-P. 103–108.

84 Matsuzaki H., Muramatsu Y., Kato K., Yasumoto M. , Nakano. Development of ^{129}I -AMS system at MALT and measurements of ^{129}I concentrations in several Japanese soils.//*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*- 2007. – V. 259. – P. 721–726.

85 Sahoo S. K., Muramatsu Y., Yoshida S., Matsuzaki H., Ruhm W. Determination of ^{129}I and ^{127}I Concentration in Soil Samples from the Chernobyl 30-km Zone by AMS and ICP-MS// *J. Radiat. Res.* - 2009. – V. 50- P. 325–332.

86 Elmer P. Technical Note for ICP-Mass spectrometry, The 30-Minute Guide to ICP-MS, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, 2001.

87 Bing L., Hongliao H., Shiyun S., Xinrong M., Hongli W. , Caifen L. Simultaneous determination of iodine, bromine, selenium and arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*// *J. Anal. At. Spectrom.*- 2002. –V. 17. – P. 371–376.

88 Bing L., Xinrong M., Lirong H. , Y. Hongxia. Pressurised extraction using dilute ammonia: a simple method for determination of iodine in soil, sediment and biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*. Geostand. Geoanal. Res. - 2004. – V. 28. – P. 317–323.

89 B. Schnetger and Y. Muramatsu. Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement. // *Analyst*. - 1996. V. 121. – P. 1627–1631.

90 Chai J. Y., Muramatsu Y. Determination of bromine and iodine in twenty three geochemical reference material by ICP-MS. // *Geostand. Geoanal. Res.* - 2007. – V. 31. P. 143–150.

91 Claret F., Lerouge C., Laurieux T., Bizi M., Conte T., Ghestem J. P., Wille G., Sato T., Gaucher E. C., Giffautand E. Tournassat C. Natural iodine in a clay formation: Implications for iodine fate in geological disposals// *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 2010. – V. 74. – P. 16–29.

92 Fujiwara H., Kawabata K., Suzuki J., O. Shikino. Determination of ¹²⁹I in soil samples by DRC-ICP-MS// *J. Anal. At. Spectrom.* - 2011. – V. 26. – P. 2528–2533.

93 Gerzabek M. H., Muramatsu Y., Strebl F. , Yoshida S. Iodine and bromine contents of some Austrian soils and relations to soil characteristics. // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* - 1999. – V. 162. – P. 415–419.

94 Mani D., Rao T. G., Balaram V., Dayal A. M., Kumar B. Rapid Determination Of Iodine In Soils Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. // *Curr. Sci.* - 2007. - V 93. – P. 1219–1221.

95 Muramatsu Y. , Wedepohl H. K. The distribution of iodine in the earth's crust. // *Chem. Geol.* - 1998. – V. 147. – P. 201–216.

96 Ohno T., Muramatsu Y., Shikamori Y., Toyama C., Okabe N. , Matsuzaki H., J. Determination of ultratrace ¹²⁹I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS. // *Anal. At. Spectrom.* - 2013. – V. 28. – P. 1283–1287.

97 Ohno T., Muramatsu Y., Toyama C., Nakano K., Kakuta and S. Matsuzaki H., determination of ultratrace ¹²⁹I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples // *Anal. Sci.* - 2013/ - V. 29. – P. 271–274.

98 Watts M. , Mitchell C. *Environ. Geochem.* A pilot study on iodine in soils of Greater Kabul and Nangarhar provinces of Afghanistan. // *Health.* -2009. – V. 31. –P. 503–509.

99 Watts M., O'reilly J., Maricelli A., Coleman A., Ander E. , Ward N. A snapshot of environmental iodine and selenium in La Pampa and San Juan provinces of Argentina // *J. Geochem. Explor.* – 2010. – V. 107. – P. 87–93.

100 Yamada H., Kiriya T. , Yonebayashi K. Determination of Total Iodine in Soils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. // *Soil Sci. Plant Nutr.* - 1996. – V. 42. – P. 859–866.

101 Zia M. H., Watts M. J., Niaz A., Middleton D. R. S., Kim A. W. Health risk assessment of potentially harmful elements and dietary minerals from vegetables irrigated with untreated wastewater, Pakistan. // *Environ. Geochem. Health.*- 2016. P. 1–22.

102 Watts M. J., Iodine soil dynamics and methods of measurement// PhD thesis, University of Surrey, 2001.

103 Hong C., Weng H., Jilani G., Yan A., Liu H. , Xue Z. Evaluation of iodide and iodate for adsorption–desorption process. // *Biol. Trace Elem. Res.* - 2012. – V. 146. – P. 262–271.

104 Takaku Y., Shimamura T., Masuda K. , Igarashi Y. Iodine Determination in Natural and Tap water using inductively coupled plasma mass spectroscopy. // *Anal.Sci.*- 1995. – V. 11. –P. 823–827.

105 Allain P., Mauras Y., Doug'e C., Jaunault L., Delaporte T., Beaugrand C., Determination of Iodine and Bromine in Plasma and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. // *Analyst.* - 1990. – V. 115. – P. 813–815.

106 Mesko M. F., Costa V. C., Picoloto R. S, Bizzi C. A., Mello P. A. Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: challenges and trends of sample preparation

// *J. Anal. At. Spectrom.* - 2016. – V. 31. – P. 1243–1261.

107 C. F. Brown, K. N. Geiszler and T. S. Vickerman, *Anal. Chem.*, 2005, 77, 7062–7066.

108 Tsukada H., Takeda A., Hasegawa H., Ueda S., Iyogi T. Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*. - 2005.- V. 263- P. 773–778.

109 Kodama S., Takahashi Y., Okumura K, Uruga T.. Speciation of iodine in solid environmental 415 samples by iodine K-edge XANES: Application to soils and ferromanganese oxides. // *Sci. Total Environ.* - 2006. – V. 363. – P. 275–284.

110 Tagami K. , Uchida S. Determination of Iodide, Iodate and Total Iodine in Natural Water Samples. // *At. Spectrosc.* - 2005. – V. 26. – P. 209.

111 Tagami K., Uchida S., I. Hirai, H. Tsukada and H. Takeda.// *Anal. Chim. Acta.*- 2006. – V. 570.- P. 88–92.

112 Yuita K., Kihou N., Yabusaki S., Takahashi Y., Saitoh T., Tsumura A. , Ichihashi H. The established analytical method for total Br and I contents in soil// *Soil Sci. Plant Nutr.*- 2005.- V. 51. –P. 1011–1021.

113 Zheng J., Takata H., Tagami K., Aono T., Fujita K. , Uchida S.apid determination of total iodine in Japanese coastal seawater using SF-ICP-MS. // *Microchem. J.* – 2012. – V. 100. – P. 42–47.

114 Baumann H., Fresenius. Rapid and sensitive determination of iodine in fresh milk and milk powder by inductively coupled plasma — mass spectrometry (ICP-MS)// *J. Anal. Chem.* - 1990. – V. 338. –P. 809–812.

115 Becker J. S. Ultratrace and Isotope Analysis of Long-Lived Radionuclides by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry Using a Direct Injection High Efficiency Nebulizer//J. Anal. At. Spectrom.. – 2002. – V. 17. – P. 1172–1185.

116 Izmer A. V., Boulyga S. F., Zoriy M. V , Becker J. S. Improvement of the detection limit for determination of ¹²⁹I in sediments by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer with collision cell // J.Anal. At. Spectrom. – 2004 . –V. 19. – P. 1278–1280.

117. Eiden G. C, Barinaga C. J. , Koppenaal D. W. Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry// RapidCommun. Mass Spectrom. – 1997. – V. 11. – P. 37–42.

118 Shikamori Y., Nakano N., Sugiyama S. , Kakuta S.. Agilent Technologies Application note, 2012.- 13 p.

119 Захарова Э.А., Слепченко Г.Б., Колпакова Е.Ю. Электрохимические методы для контроля содержания йода в напитках // Вопросы питания. – 2001. – № 3. – С. 32-36.

120 Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Дедов А.Г. Электрохимическое концентрирование иодида при его определении методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Журнал анал. химии. – 2004. Вып. 5. – С. 30-35.

121 Безрукова С.А., Потенциометрическое определение йодид-ионов в биологической средес и спользованием ионселективных электродов. Дис. канд. хим. наук. Томск, 2004. - 165 с.

122 Liu Xiang-Nong, Yu Bi-Yu, Ji Sheng-Quan. Gas Chromatographic Determination of Inorganic Iodine in Salt // Chin. J. Spectrosc. Lab. – 2000. – V. 17.- № 6. – P. 635-636.

123 Sanjeev M., Vandana S., Archana J., Krishna V.K. Determination of Iodide by Derivatization to 4-iodo-N, N-dimethylaniline and Gas Chromatography Mass Spectrometry // Analyst. – 2000. – V. 125.- № 3. – P. 459-464.

124 Kumar S.D. Determination of Iodate and Sulphate in Iodized Common Salt by Ion Chromatography with Conductivity Detection // Talanta. – 2000. – V. 53. - №. 4. – P. 701-705.

125 Bichsel Yves, Urs V.G. Determination of Iodide and Iodate by Ion Chromatography with Postcolumn Reaction and UV Visible Detection // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71. -№. 1. – P. 34-38.

126 Гиносян А. В., Оганесян А.С. Сравнительный анализ методов определения йода в биологических жидкостях // Медицинская наука Армении НАН РА – 2017 – Т. LVII, № 1.

127 Zmijewska W., Semkow T. Determination of iodine in biological materials by neutron activation analysis // Journal of Radioanalytical Chemistry. – 1978. – V. 46, № 1. – P. 73-80.

128 Писарев В.В. Валидация аналитических методов: практическое применение. //Электронная версия на сайте : <http://www.pisarev.ru>

129 РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 62 с.

130 Конарбаева Г.А., Смоленцев Б.А.. Содержание и распределение йода в профиле стратозема Кулундинской степи // Агрохимия.- 2011. - № 11. - С. 64-70.

131 Ковальский В.В. Биологическая роль йода // Биологическая роль йода. Научн. тр. ВАСХНИЛ. М.: Колос, 1972.- С. 3–32.

132 Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. Микроэлементозы человека. - М.: Медицина, 1991.- 495 с.

133 Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. - Л.: Наука, 1987. - 261 с.

134 Почвы Казахской ССР (Алматинская область). — Алма-Ата, 1962. — Вып. 4. — 423 с.

135 ГОСТ 17.4.3.01-2017 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб»

136 EN 15111:2007 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of iodine by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry).

137 Конарбаева Г.А. Галогены в почвах юга Западной Сибири. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. - 200 с.