

Абрамов Е.Г., Малышева А.Г.

Ионохроматографическое амперометрическое определение йодидов, нитритов и двухвалентного железа в воде

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Федерального медико-биологического агентства, 119991, Москва

Введение. Большинство утверждённых в нашей стране ионохроматографических методик для оценки качества и химической безопасности воды на содержание нормируемых анионов и катионов разработаны с использованием кондуктометрии. Однако количественное определение в питьевой воде и других водных объектах микроконцентраций катионов и анионов на фоне макроконцентраций других компонентов из-за их мешающего влияния с кондуктометрическим детектированием не представляется возможным.

Материал и методы. Использованы водопроводная вода СВАО г. Москвы, ионный хроматограф «Стайер» с амперометрическим и кондуктометрическим детекторами и разделяющими колонками: при определении йодида – Phenomenex Star-Ion A-300 100/4.6, нитрита – Shodex IC SI-52 4E 250/4,6, железа двухвалентного – Shodex IC YS-50 150/4,6.

Результаты. Приведены хроматограммы водопроводной воды с разными содержаниями определяемых ионов с использованием ионохроматографического анализа с амперометрическим и кондуктометрическим детектированием. Показана невозможность определения целевых компонентов стандартным методом с кондуктометрическим детектированием. Содержание сопутствующих ионов (хлоридов, нитратов, сульфатов), превышающее концентрации нитрита и йодида в десятки тысяч раз, не мешало определению.

Заключение. Предложено высококачественное ионохроматографическое амперометрическое определение прямым вводом обладающих восстановительными свойствами йодид- и нитрит-ионов и железа двухвалентного в воде и других водных объектах, позволяющее устранить мешающее влияние макроконцентраций сопутствующих компонентов.

К л ю ч е в ы е с л о в а : амперометрия; хроматография; йодиды; нитриты; железо; вода

Для цитирования: Абрамов Е.Г., Малышева А.Г. Ионохроматографическое амперометрическое определение йодидов, нитритов и двухвалентного железа в воде. *Гигиена и санитария*. 2020; 99 (11): 1288–1293. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-11-1288-1293>

Для корреспонденции: Малышева Алла Георгиевна, доктор биол. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаб. эколого-гигиенической оценки и прогнозирования токсичности веществ ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» ФМБА России, 119992, Москва. E-mail: AMalysheva@cspmrz.ru

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Участие авторов: Абрамов Е.Г. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, статистическая обработка, написание текста; Малышева А.Г. – концепция и дизайн исследования, статистическая обработка, написание текста, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила 11.06.2020

Принята к печати 05.11.2020

Опубликована 22.12.2020

Evgeny G. Abramov, Alla G. Malysheva

Ionic chromatographic determination of iodides, nitrites and bivalent iron in water with amperometric detector

Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks of the Federal Medical Biological Agency, Moscow, 119121, Russian Federation

Introduction. The majority of ionic chromatographic methods approved in our country for assessing the quality and chemical safety of water for the content of controlled anions and cations are developed using conductometry. However, quantitative determination of micro concentrations of cations and anions in drinking water and other water bodies against the background of macro concentrations of other components due to their interfering influence by the method of conductometric ion-chromatographic analysis is not possible.

Material and methods. The tap water in Northern East Administrative district of Moscow was used. The “Stayer” ion chromatograph with amperometric and conductometric detectors and separating columns was used. The column Phenomenex Star Ion A-300 100/4.6 was used for the determination of iodide. The column Shodex IC SI-52 4E 250/4, 6 was used for the determination of nitrite. The column Shodex IC YS-50 150/4.6 was used for the determination of bivalent iron.

Results. Chromatograms of ion chromatographic analysis with amperometric and conductometric detections of tap water with different contents of target ions are presented. It is shown that it is impossible to determine the target components using the standard method with conductometric detection. The content of accompanying ions (chlorides, nitrates, and sulfates), exceeding the concentration of nitrite and iodide by tens of thousands of times, was not prevented by the determination.

Discussion. The high efficiency of the proposed method for determining iodides, nitrites, and bivalent iron is provided due to their anode discharge in the electrochemical cell of the detector. Interfering components (chloride, nitrate, phosphate, and sulfate) neither participate in the anodic oxidation process and nor generate an electrical signal; that allows determining micro concentration of nitrite and iodide ions and bivalent iron in virtually any aqueous system containing an excess of chlorides, nitrates, sulfates.

Conclusion. Authors proposed a highly sensitive ion - chromatographic amperometric determination of iodide, nitrite ions and bivalent iron in water and other water bodies. It allows eliminating the interfering influence of macro concentrations of accompanying components. The determination is performed by direct insertion of the sample into the chromatographic system.

Keywords: amperometry; chromatography; iodides; nitrites; iron; water

For citation: Abramov E.G., Malysheva A.G. Ionic chromatographic determination of iodides, nitrites and bivalent iron in water with amperometric detector. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 99 (11): 1288-1293. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-11-1288-1293> (In Russ.)

For correspondence: Alla G. Malysheva, MD, Ph.D., DSci., Professor, Leading Researcher, Laboratory for Environmental and Hygienic Assessment and Prediction of Substance Toxicity, Center for strategic planning and management of biomedical health risks, Moscow, 119991, Russian Federation. E-mail: AMalysheva@cspmpz.ru

Acknowledgment. The study had no funding.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interests.

Contribution: Abramov E.G. – research concept and design, the collection and processing of the material, statistical processing, writing a text; Malysheva A.G. – research concept and design, statistical processing, writing a text, editing, approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Received: June 06, 2020

Accepted: November 05, 2020

Published: December 22, 2020

Введение

Применение амперометрического детектирования в ионохроматографическом анализе позволило разработать высокочувствительный ионохроматографический амперометрический метод определения обладающих восстановительными свойствами йодид- и нитрит-ионов и железа двухвалентного в воде и других водных объектах и минимизировать или устранить мешающее влияние макроконцентраций других компонентов.

Йодид является эссенциальным элементом, рекомендованное содержание которого в питьевой воде составляет 0,03–0,06 мг/дм³¹, а её йодирование является одним из возможных способов борьбы с йододифицитом в мире [1–3]. Физиологически значимое содержание йодида в воде оценивается на уровне 10–125 мкг/дм³¹. Нитрит – нормируемый анион, ПДК в питьевой воде которого составляет 3,3 мг/дм³ (по NO₂⁻), содержание в бутилированной воде первой категории – 0,5 мг/дм³ (по NO₂⁻), в воде высшей категории – 0,005 мг/дм³ (по NO₂⁻)².

В воде рыбохозяйственного назначения нитрит – токсичный компонент, ПДК которого составляет 0,08 мг/дм³ (по NO₂⁻)³. Продукты его метаболизма представляют опасность для биологических организмов [4].

ПДК железа в питьевой воде составляет 0,3 мг/дм³ по общему содержанию, лимитирующим является органолептический показатель вредности⁴. В воде рыбохозяйственных водоёмов ПДК железа составляет 0,1 мг/дм³³. Отметим, что определение валентной формы присутствующего в воде железа не имеет существенного токсикологического и гигиенического значения. В то же время в некоторых случаях при анализе, например, колодезной и скважинной воды было установлено, что содержание двухвалентного бикарбонатного железа достигало 7 мг/дм³, что в несколько раз превышало ПДК. Выбор технологических параметров очистки такой воды от железа может зависеть от соотношения валентных форм, так как обработка воды при снабжении дачных и коттеджных посёлков включает стадии окисления (коагуляции)

и фильтрации. Контроль двухвалентной формы (наряду с контролем содержания бикарбоната, влияющего на устойчивость бикарбонатного комплекса Fe²⁺) в таких случаях требуется. Однако в нашей стране методическое обеспечение инструментального количественного анализа железа двухвалентного в воде отсутствует.

Традиционный алгоритм проведения ионохроматографического анализа катионного и анионного состава питьевой воды основан на кондуктометрическом определении. Так, большинство утверждённых в нашей стране ионохроматографических методик измерений для оценки качества и химической безопасности питьевой воды на содержание анионов и катионов разработаны с использованием именно кондуктометрии^{5,6,7,8}. В этих методиках нижним пределом обнаружения компонентов являются концентрации не ниже 0,1 (0,1; 0,2; 0,5) мг/дм³, а рабочим диапазоном измерений концентрации – 0,1 (0,2) – 20 мг/дм³ и 0,5 – 50 мг/дм³.

Такие диапазоны с учётом разбавления пригодны для контроля на уровне гигиенических нормативов большинства питьевых вод. Научно-исследовательские работы, как правило, также проводятся с использованием кондуктометрических измерений [5].

В то же время при оценке качества и химической безопасности питьевой воды нередко оказывается необходимым количественное определение катионного и анионного состава микрокомпонентов на фоне больших концентраций других компонентов не только в питьевой воде, но и в воде других водных объектов. Это относится к бутилированной воде высшей категории, минеральной воде, подземной воде, а также воде солевых озёр, океанической и морской воде, когда избыток сопутствующих макрокомпонентов может превышать на несколько порядков концентрации определяемых ионов и мешать их определению.

В этом случае ионохроматографическое кондуктометрическое разделение затруднено, а при условии близких времён удерживания ионов практически невозможно. К таким про-

¹ СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.; 2002: 10

² СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.; 2002: 7

³ Приложение к приказу Минсельхоза России № 552. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе, нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.; 2016.

⁴ СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М.; 2002: 6

⁵ Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в пробах питьевой, минеральной, столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии. Свидетельство № 19-09 ФР.1.31.2008.01724. М.; 2008.

⁶ Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция и стронция в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии. Свидетельство № 18-08 ФР.1.31.2008.01738. М.; 2008.

⁷ ГОСТ 31867-2012. Вода питьевая. Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза. М.; 2015.

⁸ ПНД Ф 14.2:4.176-2000. Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, бромидов, йодидов) в природных питьевых водах методом ионной хроматографии. М.; 2000.

блемным парам анионов относятся хлорид и нитрит, а также сульфат и йодид.

Известно, что для большинства используемых в настоящее время анионных разделяющих колонок пик нитрита выходит на хроматограмме после пика хлорида и перед пиком бромидов или нитрата, а пик йодида выходит после пика сульфата. В случае больших концентраций макрокомпонента при целевом анализе микрокомпонента (нитрита или йодида) необходимо значительное разбавление пробы, которое ограничено чувствительностью детектора. При содержании в воде хлоридов и сульфатов более 50 мг/дм³ и концентрациях целевого компонента менее 0,1 мг/дм³ прямое ионохроматографическое кондуктометрическое определение нитритов невозможно, а йодидов – затруднено [5] или также невозможно.

В литературе известны варианты, помимо ионной хроматографии, относительно успешного решения задачи определения нитритов [6–10], также известны варианты аналитических решений определения железа двухвалентного [11, 12] или йодида [13–15]. Однако пределы обнаружения целевых компонентов не являются достаточными даже при использовании наиболее современных методов физико-химического анализа, например масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [16, 17]. Приводимый в ряде работ [8, 9] предел обнаружения нитрита на уровне ~ 45 мкг/дм³ (по NO₂⁻) также не может рассматриваться как удачный, так как не обеспечивает, в частности контроль нитрита в бутилированной воде высшей категории на уровне 5 мкг/дм³ (по NO₂⁻). Эти методики не безупречны также и в методическом отношении, поскольку их сложно перевести из эксклюзивного состояния в область широкого практического использования [18]. Кроме того, большинство методов не являются методами прямого ввода [8, 9, 19, 20], поскольку их выполнение возможно только при условии проведения дополнительных реagentных или инструментальных манипуляций.

Всё это явилось основанием для разработки высокочувствительного ионохроматографического амперометрического метода определения сверхнизких (микрограммовых) концентраций компонентов со свойствами восстановителей (нитритов, йодидов и двухвалентного железа) в воде и других водных объектах в присутствии мешающих макроконцентраций других компонентов с возможностью последующего представления этого метода в виде методического обеспечения для практического использования при мониторинге качества и химической безопасности питьевой воды и других водных объектов.

Материал и методы

В качестве матрицы использована водопроводная вода СВАО г. Москвы, имеющая следующий состав по основным неорганическим компонентам: катионы: Na⁺ = 6–8; K⁺ = 3–3,5; Mg²⁺ = 6–8; Ca²⁺ = 25–30 мг/дм³; анионы: F⁻ = 0,15–0,18; Cl⁻ = 10–15; NO₃⁻ = 4–5; Br⁻ ≤ 0,02; PO₄³⁻ ≤ 0,5; SO₄²⁻ = 15–20 мг/дм³. В процессе проведения исследований в водопроводную воду вносили рассчитанные количества определяемых компонентов: йодида, нитрита, железа II. Перед введением железа II воду предварительно подкисляли уксусной кислотой до значений pH = 2,5.

Как объект исследований на содержание нитрита использована водопроводная вода ЦАО г. Москвы (состав: Na⁺ = 17–18; K⁺ = 3,0–3,5; Mg²⁺ = 15–17; Ca²⁺ = 70–75 мг/дм³; анионы: Cl⁻ = 25–27; SO₄²⁻ = 39–40 мг/дм³);

Использован ионный хроматограф «Стайер» с амперометрическим и кондуктометрическим детекторами.

При определении йодида использована разделяющая колонка Phenomenex Star-Ion A-300 100/4.6 USA; время удерживания I⁻ – 9,5 мин; элюент – 3,6 мМоль/дм³ Na₂CO₃; скорость потока – 1 см³/мин; детектирование амперометрическое с капиллярным подавлением фона, U_{анодное} = +1,35 V;

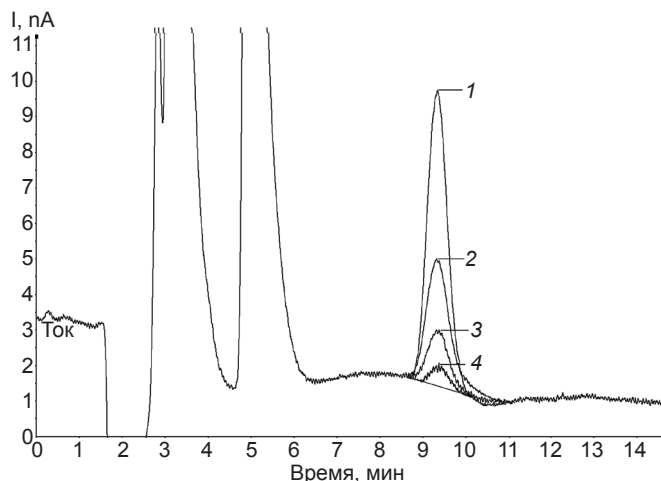


Рис. 1. Хроматограммы водопроводной воды с разными концентрациями йодид-ионов: 1 – 127 мкг/дм³; 2 – 64 мкг/дм³; 3 – 16 мкг/дм³; 4 – 5 мкг/дм³.

температура колонки 30 °С; объём петли дозатора 50 мкл; давление 4,4 МПа.

При определении нитрита использована разделяющая колонка Shodex IC SI-52 4E 250/4,6 Japan; время удерживания NO₂⁻ – 10,5 мин; элюент: 3,6 мМоль/дм³ Na₂CO₃ + 3,4 мМоль/дм³ NaHCO₃; скорость потока – 0,8 см³/мин; детектирование амперометрическое с капиллярным подавлением фона; U_{анодное} = +0,9 V; температура колонки 45 °С; объём петли дозатора 50 мкл; давление 9,5 МПа.

При определении железа двухвалентного использована разделяющая колонка Shodex IC YS-50 150/4,6 Japan; время удерживания Fe²⁺ – 5,5 мин; элюент – 5 мМоль/дм³ HNO₃ + 2,5 мМоль/дм³ H₂C₂O₄; скорость потока – 1 см³/мин; детектирование амперометрическое без подавления фона; U_{анодное} = +0,9 V; температура колонки 30 °С; объём петли дозатора 50 мкл; давление 5,5 МПа.

Результаты

На рис. 1–4 приведены результаты анализа в водопроводной воде определяемых ионов с разными концентрациями.

На рис. 5 и 6 показана эффективность амперометрического детектирования при определении йодид-ионов (рис. 5) и нитрит-ионов и двухвалентного железа (рис. 6), характеризующаяся низкими пределами обнаружения на уровне 1–5 мкг/дм³ и линейной зависимостью площади пика от концентрации.

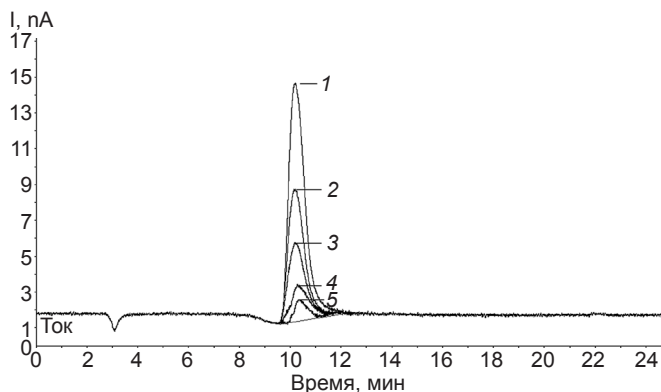


Рис. 2. Хроматограммы водопроводной воды с разными концентрациями нитрит-ионов: 1 – 44 мкг/дм³; 2 – 22 мкг/дм³; 3 – 11 мкг/дм³; 4 – 5,5 мкг/дм³; 5 – 2,7 мкг/дм³.

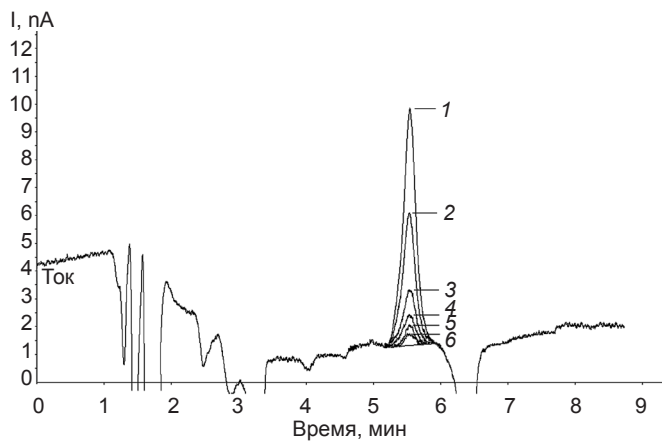


Рис. 3. Хроматограммы водопроводной воды с разными концентрациями Fe^{2+} : 1 – 40 мкг/дм³; 2 – 20 мкг/дм³; 3 – 10 мкг/дм³; 4 – 5,5 мкг/дм³; 5 – $\text{C} = 2,7$ мкг/дм³; 6 – 1,4 мкг/дм³.

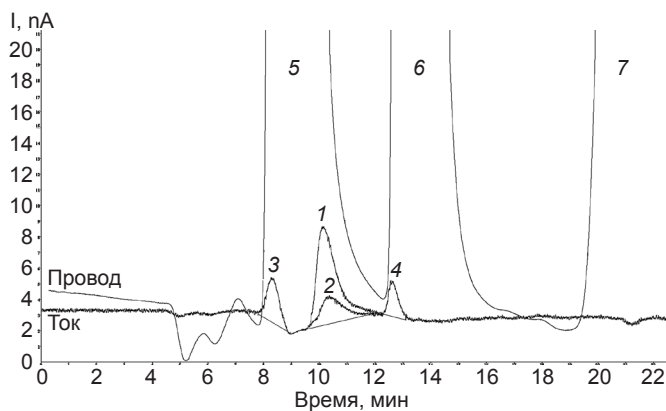


Рис. 4. Хроматограммы водопроводной воды с разным содержанием нитрит-ионов: 1 – 10 мкг/дм³; 2 – 2,5 мкг/дм³; 3, 4 – амперметрические пики подавленных сигналов хлорид- и нитрат-ионов (соотношение $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-] = 1:10\,000$ и $1:40\,000$); 5, 6, 7 – кондуктометрические пики хлоридов, нитратов, сульфатов, маскирующие пик нитрита.

Метрологическая оценка сходимости метода определения йодида, нитрита, железа II по 5 измерениям для каждой выбранной концентрации (не менее 4 значений) показала, что относительное среднее квадратичное отклонение δ при определении йодида не превышало 0,7% при коэффициенте линейности $\kappa = 0,25$; при определении Fe^{2+} $\delta = 0,9\%$, $\kappa = 0,35$; при определении нитрита $\delta = 1,7\%$, $\kappa = 0,3$.

Обсуждение

Эффективность предложенного метода определения йодидов, нитритов и двухвалентного железа обусловлена тем, что поступающие последовательно в электрохимическую ячейку мешающие ионохроматографическому определению сопутствующие компоненты, например фторид, хлорид, нитрат, бромид, фосфат, сульфат, не участвуют в процессе анодного окисления в отличие от ионов йодида или нитрита, окисляющихся на аноде по схемам реакций: 1) $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, IO^- , IO_3^- ; 2) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$, что способствует возникновению сильного электрического сигнала, обрабатываемого компьютером, и соответственно обеспечивает высокую чувствительность метода при определении веществ-восстановителей. Если сравнить хроматограммы на рис. 1 и 2, то их отличие в том, что в первом случае фиксируется ослабленный,

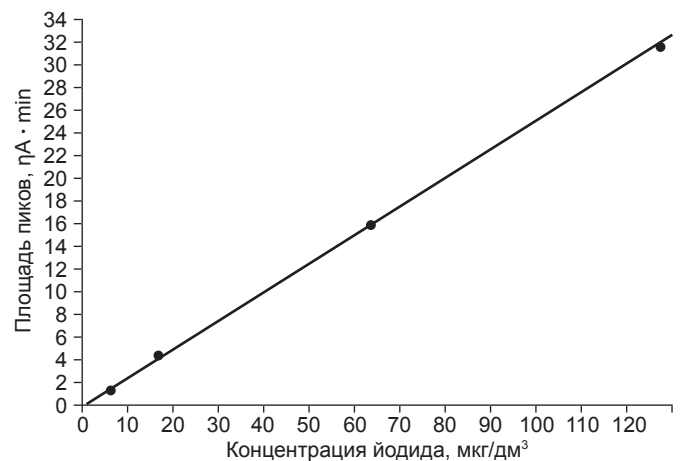


Рис. 5. Зависимость площадей пиков от концентрации йодид-ионов в воде.

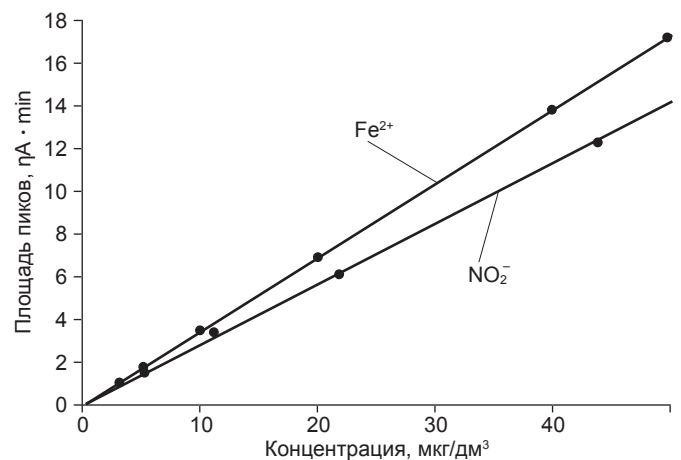


Рис. 6. Зависимости площадей пиков от концентрации нитрит-ионов и двухвалентного железа в воде.

но в то же время достаточно существенный сигнал сульфата, выходящего перед йодидом, который не мешает определению. На рис. 2, иллюстрирующем анализ нитрит-ионов, сигналы от других анионов отсутствуют совсем при условии определения нитрита в аналогичной матрице. Эффект достигается за счёт увеличения концентрации серной кислоты в узле капиллярного подавления (до 5–7 раз по сравнению с паспортными рекомендациями). Это полностью маскирует флуктуации по изменению электропроводности от остальных анионов, но не влияет на процессы анодного окисления, что позволяет определять нитрит-ион на уровне микроконцентраций практически в любых водных системах, содержащих избытки хлоридов, характерные для водных объектов.

На рис. 4 показано, что в условиях избытка хлорида по отношению к нитриту, равного в этом эксперименте $[\text{Cl}^-] / [\text{NO}_2^-] = 10\,000\text{--}40\,000$ раз, стандартное определение микроконцентраций нитрита невозможно, поскольку кондуктометрическое детектирование базируется на обратно пропорциональной зависимости площадей пиков от величин химических эквивалентов анионов (из-за близких величин удельных эквивалентных электропроводностей их кислот), если их концентрации выражены в мг/дм³ [21]. Действительно, при близких величинах химических эквивалентов Cl^- (35,5) и NO_2^- (46) и десятикратном избытке хлорида кон-

дуктометрические площади пиков этих анионов будут (теоретически, а на практике и хуже) соотноситься ~ 7700:1. При близких временах удерживания этих анионов пик нитрита для такой системы не фиксируется кондуктометрическим детектированием.

В то же время применение амперометрического детектирования (при условии анодного разряда иона фактически на предельном токе) позволяет проводить определение. Так, можно продемонстрировать возможность анализа нитритов на примере анализа морской воды. При разбавлении морской воды в 50 раз (до ~ 400 мг/дм³ по хлориду) и получении хроматографического сигнала на уровне 2,5–5 мкг/дм³ возможен контроль нитрита в морской воде при концентрациях 0,1–0,2 мг/дм³ (рис. 4).

Применение амперометрического детектирования в ионохроматографическом анализе позволило получить результаты содержания нитритов в питьевой водопроводной воде с концентрацией хлоридов на уровне 25 мг/дм³. Вода поступает с Рублёвской станции водоподготовки, использующей озонирование для обеззараживания. Измеренное авторами содержание нитритов в этой воде изменялось в течение дня от 0,025 до 0,18 мг/дм³. Варьирование полученных концентраций нитритов можно объяснить побочным окислением азота при получении озono-воздушной смеси в озонаторах станции и последующим растворением оксидов в воде при барботаже озono-воздушной смеси [22].

Исследование кинетики окисления йодида в водопроводной воде СВАО позволило оценить время остаточного окисляющего эффекта водопроводной воды, подвергшейся обеззараживанию хлором (гипохлоритом) на станции водоподготовки [22, 23]. Так, при внесении в воду йодида снижение его концентрации от 125 до 10 мкг/дм³ происходило в

течение 2,5 ч. Окисляющие свойства (остаточный хлор) вода сохраняет до трёх дней при хранении в открытой ёмкости.

Сигналы при катионном анализе, поступающие от неразряжающихся катионов, также слабо выражены и являются как положительными, так и отрицательными на фоне элюирующего раствора для катионного ряда: Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺. Пик железа выходит после пика калия перед отрицательным пиком магния.

Определена возможность анализа крови на содержание двухвалентного железа. Так, разведение пробы крови в 20 000 раз позволило получить амперометрический пик на ионной хроматограмме, соответствующий содержанию железа II ~ 24 мкг/дм³.

Заключение

Применение амперометрического детектирования в ионохроматографическом анализе позволило разработать высокочувствительный ионохроматографический амперометрический метод определения обладающих восстановительными свойствами йодид- и нитрит-ионов и железа двухвалентного в воде и других водных объектах и минимизировать или устранить мешающее влияние макроконцентраций других компонентов. Образцы проб воды не требуют пробоподготовки за исключением разбавления и вводятся в хроматографическую колонку прямым вводом. Использование разработанного методического приёма может быть перспективным при исследованиях водных объектов, содержащих цианиды, роданиды (анионный анализ), первичные, вторичные и третичные амины (катионный анализ), в том числе аминсодержащие ПАВы, в молекулу которых входят радикалы, обладающие восстановительными свойствами.

Литература

(п.п. 1, 2, 10, 15, 17, 18, 20, 22 см. References)

3. Трошина Е.А., Платонова Н.М., Панфилова Е.А., Панфилов К.О. Аналитический обзор результатов мониторинга основных эпидемиологических характеристик йоддефицитных заболеваний у населения Российской Федерации за период 2009 – 2015 гг. *Проблемы эндокринологии*. 2018; 64(1): 21–37. <https://doi.org/10.14341/probl201864121-37>
4. Титов Ю.В. Изучение метаболизма нитритов и нитратов, поступающих с питьевой водой и пищей в организм человека и лабораторных животных. (Великобритания). *Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал*. 1990; (4): 753.
5. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. Определение йодид-иона в минерализованной природной воде методом изократической ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009; 9(5): 610–5.
6. Юсенко Е.В., Польшцева Е.А. Определение нитрит- и нитрат-ионов в моче методом ионной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием. *Фундаментальные исследования*. 2013; (6-2): 332–6.
7. Каминская О.В., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Совместное вольтамперометрическое определение нитритов и нитратов в водах. *Журнал аналитической химии*. 2004; 59(11): 1206–12.
8. Дикунец М.А., Элефтьеров А.И., Шпигун О.А. Определение нитрит-иона методом ионной хроматографии с каталитическим детектированием. *Журнал аналитической химии*. 2003; 58(7): 721.
9. Дикунец М.А., Шпигун О.А., Элефтьеров А.И. Каталитическое детектирование нитрит-иона в ионной хроматографии. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2001; 42(6): 414–7.
11. Новопольцева В.М., Осипов А.К. Способ фотометрического определения железа (II) в растворах чистых солей и искусственных смесей. Патент РФ № 2349914С1; 2009.
12. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Способ определения железа (II). Патент РФ № 2374639С1; 2009.
13. Титов В.Ю. Определение тиоцианата, йодида, нитратов и нитритов в биопробах с помощью электрокинетического капиллярного хроматографа. (Дания). *Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал*. 2000; (2): 263.
14. Вилья А., Пруст Р., Штейнбах А. Определение следовых концентраций бромат-ионов в воде. *Аналитика*. 2012; (4): 50–5.
16. Вторушина Э.А. Определение хлора, брома и йода в водных объектах и образцах с органической матрицей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с применением газовой генерации: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск.; 2010.
19. Сергеев Г.М., Шляпунова Е.В. Редокс-экстракционно-фотометрическое определение иодид-ионов в минеральных водах. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007; 73(6): 15–8.
21. Никольский Б.П., ред. *Справочник химика в 6 томах. Том 3. М.-Ленинград*; 1964.
23. Умбаров И.А., Тураев Х.Х., Аликулов Р.В., Чориев О.Э., Эшмуродов Х.Э. Кинетика окисления йодид-ионов в присутствии различных окислителей из подземных солёных вод. *Universum: технические науки*. 2018; (3): 41–4.

References

1. Hailu S., Wubshet M., Woldie H., Tariku A. Iodide deficiency and associated factors among school children: a cross-sectional study in Ethiopia. *Arch. Public Health*. 2016; 74: 46. <https://doi.org/10.1186/s13690-016-0158-4>
2. Delange F. Iodine deficiency in Europe and its consequences: an update. *Eur. J. Nucl. Med. Imaging*. 2002; 29(Suppl. 2): S404–16. <https://doi.org/10.1007/s00259-002-0812-7>
3. Troshina E.A., Platonova N.M., Panfilova E.A., Panfilov K.O. The analytical review of monitoring of the basic epidemiological characteristics of iodine deficiency disorders among the population of the Russian Federation for the period 2009–2015. *Problemy endokrinologii*. 2018; 64(1): 21–37. <https://doi.org/10.14341/probl201864121-37> (in Russian)
4. Titov Yu.V. Study of the metabolism of nitrites and nitrates coming from drinking water and food in the human body and laboratory animals. (Britain). *Ekologicheskaya bezopasnost' v APK. Referativnyy zhurnal*. 1990; (4): 753. (in Russian)
5. Kolotilina N.K., Dolgonosov A.M. Determination of iodide in natural mineralized water by isocratic ion chromatography with conductivity detection. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2009; 9(5): 610–5. (in Russian)

6. Yusenko E.V., Polyntseva E.A. Determination of nitrite and nitrate ions in urine by ion chromatography. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013; (6-2): 332–6. (in Russian)
7. Kaminskaya O.V., Zakharova E.A., Slepchenko G.B. Simultaneous voltammetric determination of nitrites and nitrates in waters. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2004; 59(11): 1206–12. (in Russian)
8. Dikunets M.A., Elefterov A.I., Shpigun O.A. Determination of the nitrite ion by ion chromatography with catalytic detection. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2003; 58(7): 721. (in Russian)
9. Dikunets M.A., Shpigun O.A., Elefterov A.I. Catalytic detection of nitrite-ion in ion chromatography. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya*. 2001; 42(6): 414–7. (in Russian)
10. Schwedt G., Rossner B. Ion-chromatographic trace analysis of amperometrically detectable anions in water. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1987; 327(5-6): 499–502.
11. Novopol'tseva V.M., Osipov A.K. Method for photometric determination of iron (II) in solutions of pure salts and artificial mixtures. Patent RF № 2349914C1; 2009. (in Russian)
12. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K. Method for determining iron (II). Patent RF № 2374639C1; 2009. (in Russian)
13. Titov V.Yu. Determination of thiocyanate, iodide, nitrates and nitrites in bioassays using an electrokinetic capillary chromatograph. (Denmark). *Ekologicheskaya bezopasnost' v APK. Referativnyy zhurnal*. 2000; (2): 263. (in Russian)
14. Wille A., Proost R., Steinbach A. Trace-level determination of bromate in water. *Analytika*. 2012; (4): 50–5.
15. Takeda A., Tsukada Y., Shibata T., Hasegawa H., Unno Y., Hisamatsu S., et al. Determination of iodide, iodate, and total iodine in natural water samples by HPLC with amperometric and spectrophotometric detection, and off-line UF Irradiation. *Anal. Sci.* 2016; 32(8): 839–45. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.839>
16. Vtorushina E.A. *Determination of chlorine, bromine and iodine in water bodies and samples with organic matrix by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma using gas generation*: Diss. Novosibirsk; 2010. (in Russian)
17. Astolfi M.L., Marconi E., Protano C., Vitali M., Schiavi E., Mastromarino P., et al. Optimization and validation of a fast digestion method for the determination of major and trace elements in breast milk by ICP-MS. *Anal. Chim. Acta*. 2018; 1040: 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.07.037>
18. Kopilevich V.A., Surovtsev I.V., Galimova V.M., Maksin V.I., Surovtsev I.V., Mank V.V. Determination of trace amounts of iodide-ions in water using pulse inverse chronopotentiometry. *J. Water Chem. Technol.* 2017; 39(5): 289–93. <https://doi.org/10.3103/S1063455X1705006X>
19. Sergeev G.M., Shlyapunova E.V. Redox-extraction-photometric determination of iodide ions in mineral water. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007; 73(6): 15–8. (in Russian)
20. Ugo P., Moretto L.M., Silvestrini M., Pereira F.C. Nanoelectrode ensembles for the direct voltammetric determination of trace iodide in water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2010; 90(9): 747–59.
21. Nikol'skiy B.P., ed. *Handbook of the chemist in 6 volumes. Volume 3 [Spravochnik khimika v 6 tomakh. Tom 3]*. Moscow-Leningrad; 1964. (in Russian)
22. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.N., Collette T.M., Schenck K.M., et al. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramines, and chlorine. *Water Air Soil Pollut.* 2000; 123(1-4): 95–102. <https://doi.org/10.1023/A:1005265509813>
23. Umbarov I.A., Turaev Kh.Kh., Alikulov R.V., Choriev O.E., Eshmurudov Kh.E. Kinetics of iodide ions oxidation in the presence of different oxidants from underground salty water. *Universum: tekhnicheskie nauki*. 2018; (3): 41–4. (in Russian)