



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13572

### Определение иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги, модифицированной нанокомпозитами на основе циннамата серебра

Татьяна Сергеевна Колесникова<sup>1✉</sup>, Марина Олеговна Горбунова<sup>2</sup>,  
Игорь Ефимович Уфлянд<sup>1</sup>, Владимир Анатольевич Жинжило<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, tkol@sfedu.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Ростовский государственный медицинский университет, Ростов-на-Дону, Россия

**Аннотация.** Решение широкого круга задач химического анализа часто требует применения сорбционных процессов и экстракции в качестве методов разделения, концентрирования, идентификации и количественного определения анализаторов. Это обстоятельство приводит к непрекращающемуся поиску новых удобных в использовании сорбентов с улучшенными свойствами. В качестве них могут быть применены самые разные вещества, в том числе металлополимерные нанокомпозиты, которые в последнее время все чаще вызывают интерес у исследователей в связи с сочетанием исключительных физико-химических свойств наночастиц металлов с механическими, пленкообразующими и другими полезными свойствами полимеров. Среди большого многообразия металлополимерных нанокомпозитов выгодно выделяются материалы на основе наночастиц серебра. В данной работе описано получение серебросодержащих нанокомпозитов термоловизом ранее синтезированного циннамата серебра, а также их применение для изготовления реактивной индикаторной бумаги (РИБ), чувствительной к иоду. Состав, структура и свойства полученных материалов изучены методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Подобраны оптимальные условия модификации целлюлозного носителя нанокомпозитами в лабораторных условиях, обеспечивающие высокую чувствительность РИБ к иоду, равномерное и воспроизводимое распределение реагента. Разработана новая газоэкстракционная цветометрическая методика определения иодид-ионов в диапазоне 0.03–1.6 мг/л (предел обнаружения 0.01 мг/л), позволяющая определять иодиды в таких многокомпонентных объектах как пищевые продукты, фармацевтические препараты и различные водные объекты с минимизированной пробоподготовкой. Использование железа (III) в качестве окислителя и прием динамической газовой экстракции обеспечивают высокую селективность и хорошие аналитические характеристики предлагаемой методики. Кроме того, данная методика позволяет проводить определение микроколичеств иодидов на фоне высокого содержания хлоридов и бромидов, в том числе в окрашенных и мутных растворах, что особенно важно в случае анализа галогенидов. Безусловно, выгодное отличие разработанной методики от других заключается в ее экономичности и экспрессности.

**Ключевые слова:** циннамат серебра, серебросодержащие нанокомпозиты, реактивная индикаторная бумага, иодиды, динамическая газовая экстракция

**Благодарности:** работа выполнена благодаря финансовой поддержке РНФ проект № 22-13-00260

**Для цитирования:** Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. Определение иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги, модифицированной нанокомпозитами на основе циннамата серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 879-893. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13572>

Original article

### Determination of iodide ions using reactive indicator paper modified with silver cinnamate-based nanocomposites

Tatyana S. Kolesnikova<sup>1✉</sup>, Marina O. Gorbunova<sup>2</sup>, Igor E. Ufland<sup>1</sup>, Vladimir A. Zhinzhilo<sup>1</sup>

© Колесникова Т. С., Горбунова М. О., Уфлянд И. Е., Жинжило В. А., 2025



<sup>1</sup>South Federal University, Rostov-on-don, Russian Federation, tkol@sfedu.ru<sup>✉</sup>

<sup>2</sup>Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

**Abstract.** Solving a wide range of chemical analysis problems often requires the use of sorption and extraction processes as methods for separating, concentrating, identifying, and quantifying analytes. This circumstance leads to an ongoing search for new, easy-to-use sorbents with improved properties. A wide variety of substances can be used as such sorbents, including metal-polymer nanocomposites, which have recently attracted increasing interest from researchers due to their combination of the exceptional physicochemical properties of metal nanoparticles with the mechanical, film-forming, and other beneficial properties of polymers. Among the wide variety of metal-polymer nanocomposites, materials based on silver nanoparticles stand out. This paper describes the preparation of silver-containing nanocomposites by thermolysis of previously synthesized silver cinnamate, as well as their use in the manufacture of reactive indicator paper (RIP) sensitive to iodine. The composition, structure, and properties of the obtained materials were studied using IR spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Optimal conditions for modifying the cellulose carrier with nanocomposites in laboratory conditions were selected, ensuring high sensitivity of the RIP to iodine, as well as uniform and reproducible reagent distribution. A new gas extraction colorimetric method for determining iodide ions in the range of 0.03–1.6 mg/L (detection limit 0.01 mg/L) was developed. This method enables the determination of iodides in multi-component samples such as food products, pharmaceuticals, and various water bodies with minimal sample preparation. The use of iron (III) as an oxidizing agent and dynamic gas extraction ensures high selectivity and good analytical characteristics of the proposed method. Furthermore, this method enables the determination of trace amounts of iodides in the presence of high chloride and bromide levels, in colored and turbid solutions, which is particularly important when analyzing halides. Certainly, the advantage of this method over others lies in its cost-effectiveness and rapidity.

**Keywords:** silver cinnamate, silver-containing nanocomposites, reactive indicator paper, iodides, dynamic gas extraction.

**Acknowledgments:** the work was carried out thanks to the financial support of the Russian Science Foundation project No 22-13-00260

**For citation:** Kolesnikova T.S., Gorbunova M.O., Uflyand I.E., Zhinzhilo V.A. Determination of iodide ions using reactive indicator paper modified with silver cinnamate-based nanocomposites. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 879-893. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13572>

## Введение

Сорбционные процессы и экстракция широко используются при решении различных технологических и экологических задач, а также являются важной частью аналитической химии, обеспечивая разделение, концентрирование, идентификацию и количественное определение компонентов образца [1-3]. В качестве сорбентов могут быть применены различные вещества, в том числе металлополимерные нанокомпозиты, которые в последнее время все чаще вызывают интерес у исследователей в связи с сочетанием исключительных физико-химических свойств наночастиц металлов (НЧ) с механическими, пленкообразующими и другими полезными свойствами полимеров. Среди большого многообразия металлополимерных нанокомпозитов выгодно выделяются материалы на основе

наночастиц серебра (НЧ Ag), которые характеризуются химической стабильностью, плазмонной, антибактериальной и катализитической активностью, хорошей тепло- и электропроводностью [4-7], а также широко используются в химическом анализе [8-12].

Иод играет важнейшую роль в метаболизме человека. Его различные формы обеспечивают нормальное функционирование щитовидной железы – ключевого эндокринного органа, вырабатывающего и накапливающего иодсодержащие (тиреоидные) гормоны ( $T_3$  и  $T_4$ ). Установлено, что синтез  $T_3$  и  $T_4$  происходит посредством захвата иодид-ионов клетками щитовидной железы (тироцитами) с их последующей реакцией с L-тиронином [13,14]. Поддержание концентрации  $T_3$  и  $T_4$  на определенном постоянном уровне обуславливает отсутствие нарушений в



работе многих систем органов. Избыточный синтез иодсодержащих гормонов является причиной гипертиреоза (тиреотоксикоза), симптомами которого выступают непереносимость жары, потеря веса, диарея, увеличение размера щитовидной железы. Наоборот, дефицит тиреоидных гормонов может привести к вялости, депрессии и увеличению массы тела [15,16]. Недостатка иода в организме можно легко избежать, обеспечив оптимальное поступление его в организм вместе с пищей, водой и БАДами. Учитывая вышесказанное, очевидна важность контроля уровня иода, в том числе в виде различных форм.

Методы количественного определения иода и иодидов постоянно совершенствуются [17-19]. На сегодняшний день все большее распространение получают тест-методы анализа – простые приемы идентификации и определения веществ на месте отбора проб [20]. Как правило, они не требуют трудоемкой пробоподготовки, наличия громоздкого и сложного лабораторного оборудования и, как следствие, привлечения высококвалифицированного персонала. Авторами [21-23] продемонстрирована возможность использования тест-методов для проведения визуального полуколичественного и количественного определения вещества с регистрацией аналитического сигнала методом молекулярной спектроскопии. В большинстве случаев, тест-методы предполагают использование твердофазного аналитического реагента. Обычно он состоит из чувствительного к анализу компонента, который нанесен на подходящий носитель. Возможность концентрирования продукта реакции на таком носителе существенно улучшает метрологические характеристики разработанных методик. В работах [24-28] подробно описаны получение и применение различных индикаторных форм. Стоит отметить, что среди них широко представлены реактивные индикаторные бумаги с

ковалентно- и адсорбционно-иммобилизованными реагентами.

Целью настоящей работы являлась разработка методики определения иодид-ионов с использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ), модифицированной нанокомпозитами на основе циннамата серебра.

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** Иодид калия (KI, х.ч.), серная кислота ( $H_2SO_4$ , х.ч.), азотная кислота ( $HNO_3$ , х.ч.), соляная кислота ( $HCl$ , х.ч.), хлорид железа (III) ( $FeCl_3$ , х.ч.), нитрат серебра ( $AgNO_3$ , х.ч.), (E)-3-фенилпропеновая кислота ( $HC_9H_7O_2$ , х.ч.) и гидроксид натрия ( $NaOH$ ) использовались без дополнительной очистки. Рабочие растворы веществ готовили путем растворения их точных навесок или разбавления аликвот в дистиллированной воде. Исходный раствор KI стандартизировали методом аргентометрического титрования. Серебросодержащий нанокомпозит синтезировали по методике, описанной ниже. Всю стеклянную посуду, использованную в работе, предварительно промывали «царской водкой» (соотношение  $HCl/HNO_3$  3:1), а затем тщательно ополаскивали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

**Оборудование.** Элементный анализ был выполнен на автоматическом анализаторе CHNOS vario EL (Elementar Analysestechnik GmbH, Langenselbald, Германия). Серебро определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Х-Арт М» (Комита, Санкт-Петербург, Россия). ИК-спектры с преобразованием Фурье (FTIR) получали на спектрометрах Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR (Perkin Elmer, Waltham, MA, США) и Nicolet 380 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США) с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных Softspectra (Shelton, CT, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на ди-



фрактометрах ДРОН-УМ-2 (ООО «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия), «Philips PW 1050» (Philips Analytical X-Ray B.V., Almelo, The Netherlands), Phywe XR 4.0 (PHYWE Systeme GmbH & Co. KG, Göttingen, Germany) и ARL™ X'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) с CuKa-излучением ( $\lambda_{\text{Cu}}=1.54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta=5\text{--}90^\circ$  при скорости сканирования  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Морфологию синтезированных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss CrossBeam 340 (Carl Zeiss, Jena, Германия) с источником электронной эмиссии Шоттки с ускоряющим напряжением 3 кВ. Детектирование вторичных электронов проводили с помощью детектора Everhart-Thornley при изменении кратности увеличения от 1.92 до 50000 раз. СЭМ изображения образцов получали с использованием сигнала вторичных электронов при напряжении ускоряющего пучка  $\leq 1.5 \text{ кВ}$ , рабочем расстоянии 5 мм и давлении в камере микроскопа  $9.5 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$  (вакуум в системе от  $8.7 \cdot 10^{-5}$  до  $3.75 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ ). Энергию первичного электронного пучка выбирали для получения информации непосредственно о морфологии получаемых порошков. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на микроанализаторе Oxford X-max 80 (Oxford Instruments, США) с энергией электронного зонда  $\leq 10 \text{ кэВ}$ , что позволяет получать информацию об элементном составе при наименьшем влиянии сигнала от подложки. Дистиллированную воду получали с помощью системы очистки воды Millipore Simplicity (Merk Millipore). Точную массу веществ определяли на аналитических весах 2-го класса ВЛР-20 (Госметр, Россия) с погрешностью  $\pm 0.0001 \text{ г}$ .

**Синтез циннамата серебра.** Циннамат серебра синтезировали в помещении с рассеянным светом. 0.4 г NaOH (0.01 моль) растворили в  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и добавили 1.4817 г  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$  (0.01 моль) при нагревании ( $50^\circ\text{C}$ ) и постоянном перемешивании до полного растворения. В отдельном стакане растворили 1.6987 г  $\text{AgNO}_3$  (0.01 моль) в  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Полученный раствор нитрата серебра количественно перенесли в капельную воронку и медленно добавили к раствору циннамата натрия при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Образовавшийся продукт (желтоватый объемный осадок) оставили на 12 часов без доступа света. По истечении указанного времени осадок отфильтровали через пористую стеклянную пластинку, высушили сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем при  $70^\circ\text{C}$  в течение 12 часов, предохраняя от прямого света. Получили 2.4627 г желтого кристаллического порошка, что в пересчете на безводный циннамат серебра составляет 96.56% от теоретического выхода. Элементный анализ, найдено, %: C – 42.35; H – 2.74; Ag – 42.35. В расчете для  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ , %: C – 43.11; H – 2.69; Ag – 42.31.

**Термолиз циннамата серебра.** Термолиз циннамата серебра проводили в кварцевой пробирке с внешним диаметром 2.0 см, длиной 10.5 см, которую поместили в кварцевую трубку с внутренним диаметром 4.0 см и длиной 35.0 см, запаянную с одного конца. Кварцевую трубку закрыли резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой и установили в нагревательном приборе так, чтобы нагревание осуществлялось в нижней части, полностью охватывающей пробирку с термолизуемым веществом: газообразные продукты должны были беспрепятственно покидать зону термолиза, важно было полностью исключить возможность их конденсации на целевом продукте и, связанное с этим, его загрязнение. До

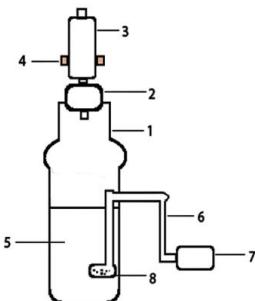


Рис. 1. Установка для проведения динамической газовой экстракции: 1 – реакционный стеклянный сосуд для анализируемого раствора; 2 – резиновая пробка; 3 – держатель тест-полосок; 4 – полоска РИБ; 5 – реакционная смесь; 6 – полимерный шланг; 7 – воздушный микрокомпрессор; 8 – стеклянныи барботер

Fig. 1. Dynamic gas extraction unit: 1 – reaction glass vessel for the analyzed solution; 2 – rubber stopper; 3 – test strip holder; 4 – RIP strip; 5 – reaction mixture; 6 – polymer hose; 7 – air microcompressor; 8 – glass bubbler

начала термолиза кварцевую трубку через пробку соединили с U – образной трубкой, заполненной силиконовым маслом. В данном случае это служило своеобразным гидрозатвором. Собранный таким образом прибор вакуумировали в течение 15-20 минут до остаточного давления 5-6 мм рт. ст. После этого трубку через гидрозатвор заполнили аргоном, нагрели содержимое пробирки со скоростью 5°C в минуту до 400°C. Выдержали устройство при этой температуре один час и вновь вакуумировали систему. В результате из реакционной зоны были удалены жидкие и газообразные продукты термолиза. Затем нагрев отключили и оставили прибор до достижения комнатной температуры в динамическом вакуме. Остывший прибор разобрали и извлекли пробирку с продуктом термолиза.

Изготовление реактивной индикаторной бумаги. Продукт термолиза цинкнамата серебра обрабатывали ультразвуком мощностью 800 Вт, частотой колебаний 16 кГц в водной фазе при температуре 65°C. В качестве стабилизатора диспергированных наночастиц серебра использовали 1.5% раствор поливинилпироролидона. Образующаяся дисперсная система была устойчива в течение нескольких недель.

Для изготовления РИБ использовали адсорбционное закрепление НЧ Ag на бумагах различного типа. Модификацию осуществляли двумя способами: накапыванием и погружением. Операцию повторяли до достижения необходимого содержания НЧ Ag (0.62 мг/г). Сушку образцов производили на воздухе и в сушильном шкафу при температуре 80°C в горизонтальном и вертикальном положении. Полученные РИБ имели темно-серый цвет с серебристым оттенком, который после взаимодействия с иодом менялся на бежевый. При хранении в темной закрытой склянке РИБ устойчива в течение как минимум трех месяцев. Перед использованием бумагу разрезали на полоски для единичного определения. Однородность распределения наночастиц на бумаге оценивали с помощью спектроскопии диффузного отражения и значений цветовых координат (RGB) поверхности РИБ, которые получали путем обработки сканированных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0.

Построение градуировочных графиков. Стандартные растворы с концентрациями иодид-ионов 0.00; 0.03; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.8; 1.6 мг/дм<sup>3</sup> помещали в реакционный стеклянный сосуд (рис. 1), затем приливали концентрированную серную кислоту (2 см<sup>3</sup>) и раствор хлорида

железа (III) (0.2 моль/дм<sup>3</sup>, 10.00 мл). Горлышко сосуда плотно закрывали резиновой пробкой, в которую вставлен держатель тест-полосок с полоской РИБ, включали микрокомпрессор и проводили газовую экстракцию образовавшегося иода потоком воздуха в течение 20 мин.

После бумажные полоски извлекали из устройства, сканировали на белом фоне с помощью Canon CanoScan LiDE 210 (Canon, Токио, Япония) и обрабатывали изображения в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0 путем усреднения значений соответствующих цветовых координат системы RGB в пределах круглой реакционной зоны. Строили градуировочные зависимости для определения иодид-ионов.

**Определение иодидов в реальных объектах.** Анализируемые объекты жидкой консистенции анализировали без предварительной пробоподготовки. Объекты

твердой консистенции измельчали и растирали в ступке, точную навеску помещали в реакционный сосуд, приливали 100.0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, реагенты и проводили определение как при построении градуировочных графиков.

### Обсуждение результатов

Циннамат серебра был охарактеризован методами ИК-спектроскопии (рис.2) и рентгенофазового анализа. Полоса низкой интенсивности в области 3419 см<sup>-1</sup> свидетельствует о колебаниях гидроксогруппы. Поскольку, с достаточно большой долей уверенности можно предположить, что данное соединение не имеет кристаллизационной воды, то соответствующий пик в ИК-спектре скорее всего относится к воде, физически сорбированной на поверхности вещества. Полоса средней интенсивности в области 1639 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к колебаниям –C = C– связей в ароматических системах (бензольное кольцо). Полосы высокой и

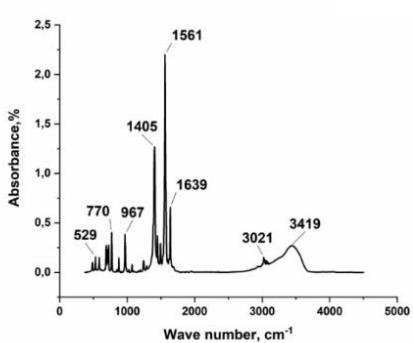


Рис. 2. ИК-спектр циннамата серебра

Fig. 2. IR spectrum of silver cinnamate

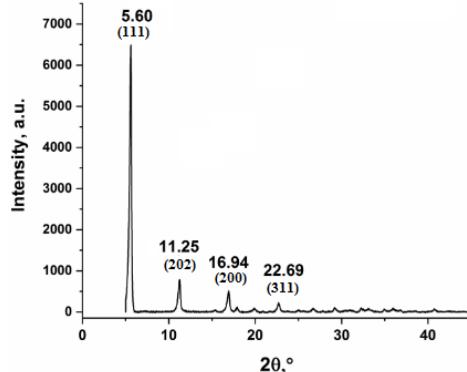


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца циннамата серебра

Fig. 3. Powder X-ray diffractogram of a sample of silver cinnamate

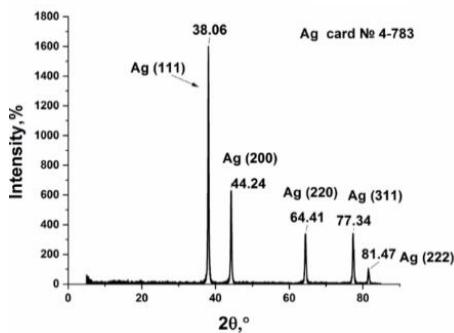


Рис. 4. Дифрактограмма продукта термолиза циннамата серебра

Fig. 4. Diffractogram of the thermolysis product of silver cinnamate

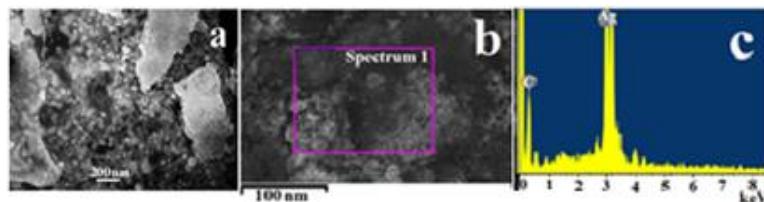


Рис. 5. СЭМ изображение продукта термолиза циннамата серебра в самогенерируемой атмосфере (а) и данные ЭДА (б,с).

Fig. 5. SEM image of the thermolysis product of silver cinnamate in a self-generated atmosphere (a) and EDA data (b,c).

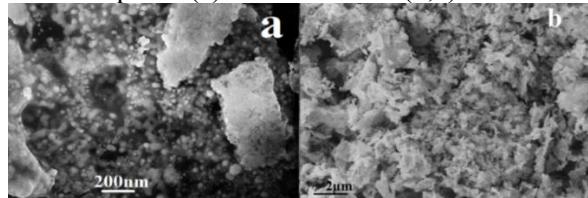


Рис. 6. СЭМ изображение продукта термолиза циннамата серебра до (а) и после (б) обработки иодом

Fig. 6. SEM image of the thermolysis product of silver cinnamate before (a) and after (b) treatment with iodine

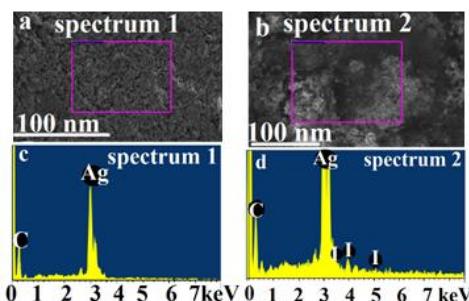


Рис. 7. Топография проведения элементного анализа методом ЭДА и данные ЭДА (продукт термолиза циннамата серебра до (а,с) и после (б,д) обработки иодом)

Fig. 7. Topography of EDA elemental analysis and EDA data (silver cinnamate thermolysis product before (a,c) and after (b,d) iodine treatment)

средней интенсивности при 1561 и 1405  $\text{cm}^{-1}$  относятся соответственно к симметричным и ассиметричным колебаниям карбоксильных групп. Все эти выводы хорошо согласуются с ожидаемой структурой синтезированной соли.

На рисунке 3 приведен спектр, полученный методом РФА. На представленной дифрактограмме видно несколько четко определяемых пиков при  $2\theta=5.6$ , 11.25, 16.94, 22.69, из чего можно заключить, что продукт обладает высокой фазовой чистотой.

Продукт термолиза циннамата серебра был проанализирован методом РФА (рис.4). По данным порошковой дифрактограммы в продуктах термолиза содержится серебро, идентифицированное по

характерным признакам – величине угла  $2\theta=38.06(111)$ , 44.24 (200), 64.41 (220), 77.34 (311) и 81.47 (222), что согласуется с картой № 4-783 и совпадает со стандартом ICSD № 98-018-0878 [30]. Кроме этого, продукт термолиза включает незначительное количество углеродсодержащего материала, преимущественно аморфного. Морфология продукта термолиза циннамата серебра была изучена с применением СЭМ (рис. 5а).

На приведенном изображении видны частицы сферической или близкой к ней формы размерами от 19.3 до 57.4 нм. Данные ЭДА позволяют утверждать, что продукт достаточно однороден и содержит в основном частицы серебра с небольшим

Таблица 1. Элементный анализ продукта термолиза циннамата серебра до и после его обработки иодом по данным ЭДА.

Table 1. Elemental analysis of the thermolysis product of silver cinnamate before and after its treatment with iodine according to EDA data.

| Элемент | До обработки иодом | После обработки иодом |
|---------|--------------------|-----------------------|
|         | Массовая доля, %   | Массовая доля, %      |
| C       | 9.36               | 7.85                  |
| Ag      | 90.64              | 59.98                 |
| I       | -                  | 9.16                  |
|         | 100                | 99.99                 |

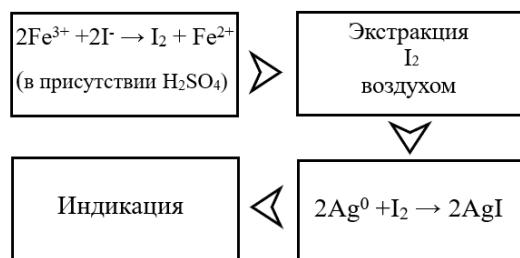


Рис.8. Схема количественного определения иодидов методом динамической газовой экстракции

Fig. 8. Scheme of quantitative determination of iodides by dynamic gas extraction

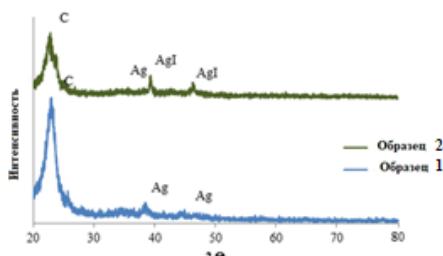


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма реакционной зоны тест-полоски до (образец 1) и после (образец 2) взаимодействия с иодом

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the reaction zone of the test strip before (sample 1) and after (sample 2) interaction with iodine

количеством углеродного материала (рис. 6а).

С целью изучения возможности применения продукта термолиза в качестве реагента для количественного определения иода исследовали взаимодействие НЧ Ag с раствором иода в водной среде. Морфология полученного продукта была изучена методом СЭМ (рис. 6).

На представленном изображении заметно изменение морфологической картины. До обработки иодом частицы серебра визуализируются как объекты сферической или близкой к ней формы (рис. 7а,с), в то время как по окончании реакции поверхность представлена рыхло-

расположенными структурами вытянутой формы, у которых продольный размер значительно превосходит поперечный и напоминает кристаллы призматической формы. Изменения морфологии сопровождаются существенным изменением химического состава на поверхности исследуемого объекта. До обработки иодом (рис 8а,с) согласно данным ЭДА регистрируются только частицы серебра в углеродном материале, в то время как после обработки – в образце зафиксирован иодид серебра (рис 8б,д).

Соотношения массовых долей серебра и иода далеки от соответствующих соотношений в иодиде серебра (табл.1). Это



Таблица 2. Типы бумаг и их характеристики  
Table 2. Types of papers and their characteristics.

| Обозначение | Тип бумаги | Производитель   | Характеристики  |
|-------------|------------|---|---|
| A           | 595        | Whatman (Cytiva,<br>Little Chalfont,<br>Buckinghamshire,<br>United Kingdom) | Плотность 68 г/м <sup>2</sup> , толщина 0.15<br>мм, диаметр пор 4-7 мкм . |
| B           | 597        |   | Плотность 85 г/м <sup>2</sup> , толщина 0.18<br>мм, диаметр пор 4-7 мкм   |
| C           | 598-A      |   | Плотность 75 г/м <sup>2</sup> , толщина 0.19<br>мм, диаметр пор 5-7 мкм   |
| D           | FN 18      | Filtrak (Spezialpapierfabrik Niederschlag,<br>Deutschland)                  | Плотность 280 г/м <sup>2</sup> , толщина 0.40<br>мм, диаметр пор 7-11 мкм |

Таблица 3. Образцы РИБ.  
Table 3. RIB samples.

| № образца | Тип бумаги | Способ импрегнации | Способ сушки | Концентрация (мкг/см <sup>3</sup> )/аликвота (см <sup>3</sup> ) раствора Ag НЧ | Кратность обработки | Содержание наночастиц, мг/г |
|-----------|------------|--------------------|--------------|--|---------------------|-----------------------------|
| 1         | A          | накапывание        | г            | 45.95/0.13   | 1                   | 0.012                       |
| 2         | B          | накапывание        | г            |  | 1                   | 0.012                       |
| 3         | C          | накапывание        | г            |  | 1                   | 0.012                       |
| 4         | D          | накапывание        | г            |  | 1                   | 0.012                       |
| 5         | A          | накапывание        | г            |  | 2                   | 0.024                       |
| 6         | A          | накапывание        | г            |  | 3                   | 0.024                       |
| 7         | A          | погружение         | г            | 45.95/1.5  | 1                   | 0.207                       |
| 8         | A          | погружение         | в            |  | 1                   | 0.207                       |
| 9         | A          | погружение         | г            |  | 2                   | 0.414                       |
| 10        | A          | погружение         | г            |  | 3                   | 0.621                       |
| 11        | A          | погружение         | г            |  | 4                   | 0.828                       |

означает, что реакция в гетерогенной фазе происходила преимущественно на поверхности частиц серебра.

В анализируемых объектах довольно часто наряду с иодидами присутствуют хлориды и бромиды. Для повышения селективности нами использован мягкий окислитель и прием динамической газовой экстракции [10].

Принцип разработанной методики количественного определения иодидов заключается в их окислении до молекулярного иода хлоридом железа (III) и последующим динамическом извлечении иода из раствора потоком воздуха с одновременным детектированием на поверхности РИБ. Схематично данный подход представлен на рисунке 8. Реакция иода с

НЧ Ag приводит к их окислению и изменению цвета реакционной зоны на тест-полоске. Образование иодида серебра на поверхности РИБ было подтверждено методом РФА (рис. 9).

Динамическая газовая экстракция позволяет пространственно отделить иод от мешающих ионов, а бумага, модифицированная НЧ Ag, обеспечивает его обнаружение. Реакция иода с НЧ Ag приводит к их окислению и изменению цвета реакционной зоны на тест-полоске. Образование иодида серебра на поверхности РИБ было подтверждено методом РФА (рис. 10).

Экспериментально подтверждены оптимальные условия определения, обеспечивающие количественный перевод иодид-ионов в молекулярный иод и полное

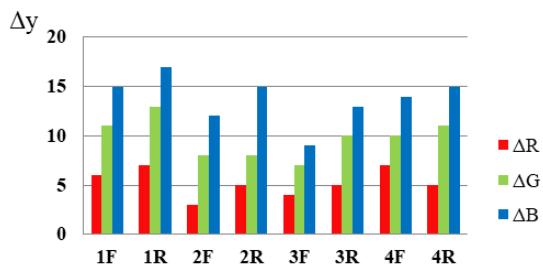


Рис. 10. Сравнение типов бумаги для изготовления РИБ однократным накапыванием  
 Fig. 10. Comparison of paper types for making RIP with a single drip

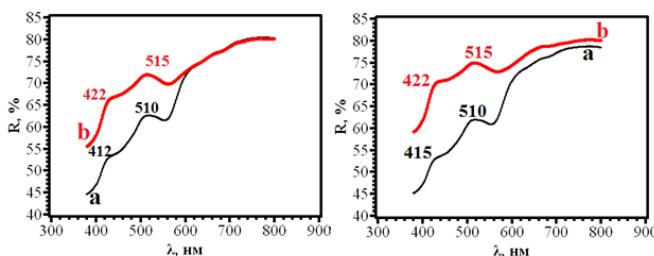


Рис. 11. Спектры диффузного отражения образцов 1F и 1R до (а) и после (б) взаимодействия с иодом  
 Fig. 11. Diffusion reflection spectra of samples 1F and 1R before (a) and after (b) interaction with iodine

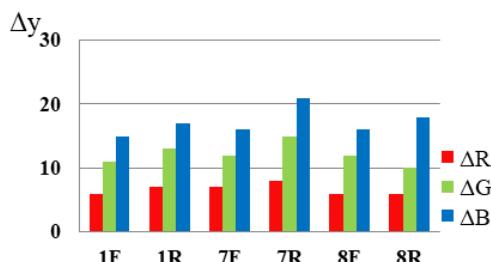


Рис. 12. Сравнение способов изготовления РИБ на примере бумаги типа А  
 Fig. 12. Comparison of RIP manufacturing methods using the example of type A paper

его извлечение из анализируемого раствора [10]. Хлорид железа (III) селективно окисляет иодиды, а значит является наиболее подходящим реагентом для данного метода. Скорость воздушного потока составляла 2.8-3.0  $\text{дм}^3/\text{мин}$ . Время анализа – 20 минут. Рабочая кислотность ( $\text{pH } 0\text{-}1$ ) достигалась путем добавления концентрированной серной кислоты.

Для оптимизации процесса изготовления РИБ в качестве основных критериев были выбраны чувствительность к иоду и воспроизводимость характеристик модифицированных бумаг для одного образца и для разных образцов из одной партии изготовленных бумаг. Чувствительность

оценивали по спектрам диффузного отражения и разнице цветовых координат ( $\Delta y$ ) реакционной зоны тест-полосок до ( $y_0$ ) и после ( $y(\Gamma)$ ) взаимодействия с иодом, полученным в реакционной системе из раствора иодида калия с концентрацией 0.1  $\text{мг}/\text{дм}^3$ : ( $\Delta y = y(\Gamma) - y_0$ ).

Нами было экспериментально изучено влияние типа бумаги (табл. 2), способа нанесения наночастиц и условий сушки модифицированных бумаг. Кроме того, была исследована зависимость чувствительности методики от количества  $\text{HgAg}$ , сорбированных на полоске (табл. 3).

На рисунке 10 представлена диаграмма для различных образцов РИБ, полученных однократным накапыванием



(образцы 1-4), из которой следует, что максимальные значения  $\Delta u$  наблюдаются: для бумаги типа А. Образцы исследовались с двух сторон: со стороны нанесения НЧ Ag (маркировка F) и обратной стороны (маркировка R). Сравнение величин  $\Delta u$  для обеих сторон бумаги данного типа позволяет сделать вывод о соизмеримости их чувствительности. Этот вывод наглядно подтверждается спектрами диффузного отражения (рис. 11).

Можно предположить, что плотность бумаги типа А позволяет НЧ Ag глубоко проникать в нее и практически одинаково адсорбироваться каждой из сторон. Аналогичные результаты получены для бумаги типа А, из которых РИБ готовили методом погружения.

Из диаграммы на рисунке 12 видно, что  $\Delta u$  имеет максимальное значение для образца 7. Таким образом более чувствительную РИБ можно получить, модифицируя бумагу типа А погружением.

Сушку образцов бумаги проводили при различных температурах. Установлено, что при увеличении температуры до 80°C визуальных изменений на поверхности бумаги не наблюдается, а время сушки значительно сокращается.

Сушку проводили в горизонтальном и вертикальном положении образцов. Визуальный анализ поверхности образцов бумаги показал, что сушка в горизонтальном положении приводит к более равномерному распределению НЧ Ag на поверхности бумаги.

Таким образом, показано, что максимальную чувствительность к иоду демонстрирует РИБ, изготовленная модификацией бумаги типа А методом погружения с последующей горизонтальной сушкой. Сканирование изготовленных тест-полосок рекомендуется проводить с обратной стороны.

Известно [31-34], что на интенсивность окраски и спектральные характеристики образцов РИБ оказывает существенное влияние количество нанесенных наночастиц. Содержание НЧ Ag на

образцах РИБ повышали путем многократного повторения процедуры накапывания (образцы 5 и 6) и погружения (образцы 9-11). С увеличением содержания НЧ Ag наблюдается возрастание интенсивности серо-серебристой окраски РИБ. Переход к бежевому цвету после контакта с иодом становится более контрастным при содержании 0.62 мг/г. Дальнейшее увеличение содержания практически не приводит к увеличению чувствительности. При этом обратная сторона РИБ является по-прежнему немного более чувствительной как для образцов, полученных накапыванием, так и для образцов, полученных погружением. Следовательно, в дальнейшем рассматривалась только сторона R (рис.13). По-прежнему наибольшую чувствительность к иоду проявляют РИБ, полученные погружением. Дальнейшие исследования проводились с образцом 10.

Диапазон определяемых концентраций устанавливали экспериментально с использованием серии стандартных растворов иодида калия. Изменение окраски реакционной зоны тест-полосок после проведения анализа в выбранных условиях наблюдалось в диапазоне от 0.03 до 1.6 мг/дм<sup>3</sup> (таблица 4). Для описания окраски использовался простой и доступный метод колориметрии. С использованием технологий сканирования и программного обеспечения для обработки изображений получены цветовые координаты в системе RGB. В таблице 4 представлены средние координаты 5 параллельных измерений.

Для выбора наиболее чувствительного аналитического сигнала исследовались зависимости R-, G-, B-координат от концентрации иодид-ионов. Они представляют собой экспоненциальные уравнения вида  $y = y_0 + A(1 - \exp(-c(X)/t))$ . В таблице 5 представлены их параметры регрессии ( $y_0$ ,  $A$  и  $t$ ).

Учитывая, что величина  $A/t$  является критерием выбора оптимальной цветовой координаты [11], для цветометрического

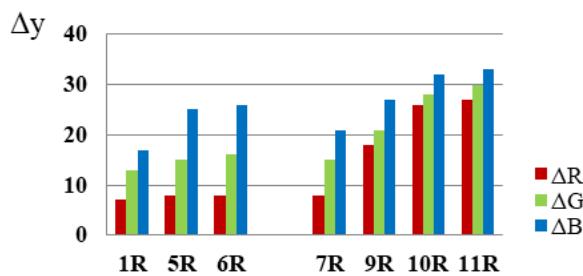


Рис. 13. Влияние содержания НЧ Ag на чувствительность тест-полоски к иоду  
 Fig. 13. The effect of the Ag NP content on the sensitivity of the test strip to iodine

Таблица 4. Цветовые координаты реакционной зоны для стандартной серии.

Table 4. Color coordinates of the reaction zone for the standard batch.

| $C(I)$ , мг/л | 0.0 | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 1.6 |
|---------------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
|               |     |      |      |     |     |     |     |     |
| R             | 111 | 124  | 130  | 141 | 156 | 174 | 196 | 206 |
| G             | 102 | 110  | 116  | 130 | 144 | 161 | 179 | 185 |
| B             | 95  | 104  | 111  | 125 | 146 | 156 | 164 | 169 |

Таблица 5. Коэффициенты экспоненциальных уравнений координат цвета.

Table 5. Coefficients of exponential equations of color coordinates.

|       | Красная координата (R) | Зелёная координата (G) | Синяя координата (B) |
|-------|------------------------|------------------------|----------------------|
| $y_0$ | 115±2                  | 103±2                  | 94±2                 |
| A     | 90±4                   | 81±2                   | 72±3                 |
| t     | 0.34±0.03              | 0.29±0.02              | 0.17±0.02            |
| A/t   | 265                    | 279                    | 424                  |
| $R^2$ | 0.9900                 | 0.9947                 | 0.9917               |

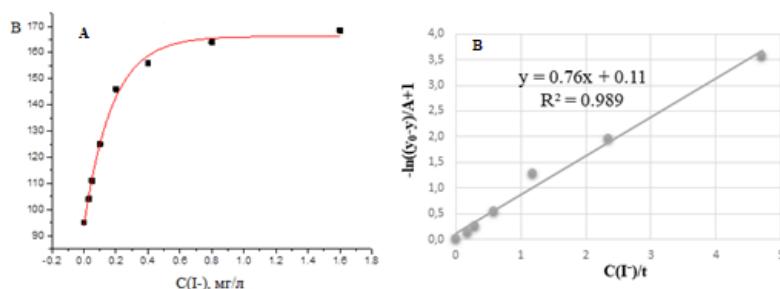


Рис. 14. Градуировочный график: экспоненциальная (А) и линейная (В) зависимости  
 Fig. 14. Calibration graph: exponential (A) and linear (B) dependencies

определения иодидов по предлагаемой методике в качестве аналитического сигнала следует выбрать синюю координату B. Вид градуировочного графика представлен на рисунке 14. Для удобства экспоненциальная зависимость переведена в линейный вид:  $-\ln((y_0-y)/(A+1)) = c(I^-)/t$ , она описывается уравнением  $y = 0.76x$

$+0.11 (R^2 = 0.989)$ , где  $y = -\ln((y_0-y)/(A+1))$ ,  $x = c(I^-)/t$ .

Для апробации методики были выбраны три разных объекта со сложной многокомпонентной матрицей: морская вода (Черное море, г. Адлер, Россия), фармацевтический препарат «Компливит Актив» (ОАО «Фармстандарт-



Таблица 6. Определение иодидов в пробах морской воды, пищевых продуктах и лекарственных препаратах ( $n=3$ ;  $P=0.95$ ;  $F_{\text{теор}}=19.2$ ;  $t=4.3$ )

Table 6. Determination of iodides in seawater samples, food products and medicines ( $n=3$ ;  $P=0.95$ ;  $F_{\text{theor}}=19.2$ ;  $t=4.3$ )

| Объект                                   | Добавка $I^-$ , мг/л | Найдено               |           |                      |           | $F_{\text{эксп}}$ | Мера правильности (%) |  |  |
|--|----------------------|-----------------------|-----------|----------------------|-----------|-------------------|-----------------------|--|--|
|  |                      | Предложенная методика |           | Контрольный метод    |           |                   |                       |  |  |
|  |                      | $\bar{X} \pm \delta$  | $S_r$ (%) | $\bar{X} \pm \delta$ | $S_r$ (%) |                   |                       |  |  |
| Морская вода, мг/л                       | -                    | $0.045 \pm 0.004$     | 3.6       | $0.043 \pm 0.003$    | 2.8       | 1.8               | 104.7                 |  |  |
|  | 0.03                 | $0.071 \pm 0.005$     | 2.8       | $0.073 \pm 0.007$    | 3.8       | 2.0               | 97.2                  |  |  |
| Кальмар, мг/кг                           | -                    | $2.74 \pm 0.17$       | 2.5       | $2.88 \pm 0.19$      | 2.6       | 1.3               | 95.1                  |  |  |
| Компливит Актив жевательный (KI), мг/таб | -                    | $0.051 \pm 0.005$     | 3.9       | $0.049 \pm 0.004$    | 3.3       | 1.6               | 104.1                 |  |  |

Таблица 7. Сравнение разработанной методики определения с другими методами определения иодидов

Table 7. Comparison of the developed determination technique with other methods for the determination of iodides

| Метод  | ПО, $\mu\text{M}$ | ДОК, $\mu\text{M}$ | Ссылка           |
|--|-------------------|--------------------|------------------|
| Амперометрия   | 4                 | 4-32               | [36]             |
| Потенциометрия   | 2.5               | 2.5-1000           | [37]             |
| Спектрофотометрия                                      | 0.3               | -                  | [38]             |
| Цветометрическая методика с использованием ТНП серебра | 0.08              | 0.24-2.4           | [9]              |
| Разработанная методика                                 | 0.08              | 0.24-12.6          | Настоящая работа |

УфаВИТА, Россия), содержащий 0.05 KI mg в таблетке в присутствии красителя и пищевой продукт (Кальмар натуральный ГОСТ ТМ SPIRO). Для проверки достоверности результатов анализа в качестве контрольного метода использовали потенциометрическое титрование [35] и метод «введено-найдено». В таблице 6 представлены полученные результаты.

Меру правильности рассчитывали как относительное стандартное отклонение от результатов контрольного метода. Полученные значения не превышают 5%, что свидетельствует о хорошей сходимости результатов контрольного и разработанного методов. Правильность разработанной методики также подтверждена воспроизведением добавки. Из представленных в таблице данных также следует, что разработанная методика не уступает

по метрологическим характеристикам контрольному и описанным ранее [10] методам.

### Заключение

Разработана РИБ с адсорбционно закрепленными НЧ Ag, полученными термолизом циннамата серебра. С её использованием предложена методика определения иодидов в сложных многокомпонентных объектах, демонстрирующая хорошие аналитические характеристики и сходимость с контрольным методом. Высокая чувствительность и селективность обеспечиваются за счет сочетания РИБ и динамической газовой экстракции. Методика позволяет проводить определение микроколичеств иодидов на фоне высокого содержания хлоридов и бромидов, в



том числе в окрашенных и мутных растворах. По метрологическим характеристикам она не уступает разработанным ранее (табл. 7). В отличие от других, разработанная методика более экономична, экспрессна и позволяет проводить анализ с минимальной предварительной подготовкой образца, что существенно упрощает определение

### Список литературы/References

1. Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004; 77(1): 79-82.
2. Lupeiko T.G., Bayan E.M., Gorbunova M.O. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004; 77(1): 83-87.
3. Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2001; 74(10): 1698-1701.
4. Fang C, Dharmarajan R, Megharaj M, Naidu R. *Trends Anal Chem*. 2017; 86: 143-154.
5. Lim M-C, Kim Y-R. *J Microbiol Biotechnol*. 2016; 26: 1505-1516.
6. Nie G, Li G, Wang L, Zhang X. *Polym Chem*. 2016; 7: 753-769.
7. Abalde-Cela S, Carregal-Romero S, Paulo Coelho J, Guerrero-Martínez A. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016; 233: 255-270.
8. Gorbunova M.O.; Garshina M.S.; Kulyaginova M.S.; Apyari, V.V.; Furletov A.A.; Garshev A.V.; Dmitrienko S.G.; Zolotov Y.A. *Anal. Methods*. 2020; 12: 587-594.
9. Gorbunova M.O.; Baulina A.A.; Kulyaginova M.S.; Apyari V.V.; Furletov A.A., Garshev A.V.; Dmitrienko S.G. *Microchem J*. 2019; 145: 729-736.
10. Gorbunova M.O.; Baulina A.A. Kulyaginova M.S.; Apyari V.V.; Furletov A.A.; Volkov P.A., Bochenkov V.E.; Starukhin A.S.; Dmitrienko S.G. *Microchim Acta*. 2019; 186: 188.
11. Apyari V.V.; Gorbunova M.O.; Shevchenko A.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev A.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. *Talanta*. 2018; 176: 406-411.
12. Gorbunova M.O., Shevchenko A.V., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Garshev, A.V., Dmitrienko S.G. *Sens. Actuators B*. 2018; 256: 699-705.
13. Delange F., Camus M.; Ermans A.M. *J Clin. Endocrinol. Metab.* 1972; 34: 891-895.
14. Abrams G.M., Larsen P.R. *J. Clin. Invest.* 1973; 52: 2522-2531.
15. Serdar M. A., Ispir E., Ozgurtas T., Gulbahar O., Ciraci Z., Pasaoglu H., Kurt I. *Turk. J. Biochem*. 2015; 40: 88-91.
16. Bothra S., Kumar R., Pati R. K., Kuwar A., Choi H.-J., Sahoo S.K. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2015; 149: 122-126.
17. Gorbunova M.O., Bayan E.M. *Talanta*. 2019; 199: 513-521.
18. Gorbunova M.O., Bayan E.M., Shevchenko A.V., Kulyaginova M.S. *Analitika i Kontrol*. 2017; 21(3): 274-280. (In Russ.)
19. Gorbunova M.O., Zhixareva I.N. *Zhurnal analiticheskoy ximii*. 2003; 58(7): 741. (In Russ.)
20. Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. *Ximicheskie Test-metody` analiza*. M. Editorial URSS. 2002. 304 p.
21. Gorbunova M.O., Zhikhareva I.N. *Water: chemistry and ecology*. 2010; 2: 33-37.
22. Gorbunova M.O., Abakumova Yu.V. *Water: chemistry and ecology*. 2012; 3: 95-99.
23. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. *Water: chemistry and ecology*. 2014; 12: 76-80.
24. Gorbunova M.O., Kononova A.Yu., Vtulkina V.E. *Water: chemistry and ecology*. 2014; 3: 84-88.
25. Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Reshetnyak E.A., Smolenskaya T.S., Lomakina O.Yu. *Analytics and control*. 2014; 18(3): 328-337.
26. Anisimovich P.V., Temerdashev Z.A., Pochinok T.B., Reshetnyak E.A. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15(2): 223-233. (In Russ.)
27. Gorbunova M.O., Bayan E.M., Voitsikhovskaya E.V. *Analyt. Chem.* 2010; 65(11): 1198-1202.
28. Ostrovskaya V.M., Sereda V.V., Prokopenko O.A., Buryak A.K., Sergeev S.M., Stolyarov I.P. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2013; 5: 49-52.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



- 29.Jenkins, R. Chemical Analysis: Introduction to X-ray Powder Diffractometry / R. Jenkins, R.L. Snyder. Wiley: Weinheim, Germany, 1996.
- 30.Martínez-Castañón, G.; Niño-Martínez, N.; Loyola-Rodríguez, J.; Patiño-Marín, N.; Martínez-Mendoza, J.; Ruiz, F. *Mater. Lett.* 2009; 63: 1266-1268.
- 31.Apyari V.V., Furletov A.A., Garshev A.V., Volkov P.A., Gorbunova M.O., Shevchenko A.V. *Moscow Univ Chem Bull.* 2017; 72: 167-173.
- 32.Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Gorbunova M.O., Zhinzhilo V.A., Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. *Materials.* 2022; 15: 8376.
- 33.Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. *Talanta.* 2020; 219: 121254.
- 34.Uflyand I.E., Gorbunova M.O., Zhinzhilo V.A., Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I. *J Compos Sci.* 2022; 6: 384.
- 35.Kremling K. Determinations of the major constituents // Methods of Seawater Analysis / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. Third, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1999.
- 36.De Souza F.C., Vegas C.G., Da Silva D.A.I., Ribeiro M.S., Cabral M.F., De Melo M.A., Mattos R.M.T., Faria R.B., D'Elia E. *J. Electroanal. Chem.* 2016; 783: 49-55.
- 37.Machado A., Mesquita R.B.R., Oliveira S., Bordalo A.A. *Talanta.* 2017; 167: 688-694.
- 38.Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C. *Sens. Actuat. B.* 2017; 242: 940-948.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Т.С. Колесникова** – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

**М.О. Горбунова** – к. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии Ростовского государственного медицинского университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

**И.Е. Уфлянд** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

**В.А. Жинжило** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

**T.S. Kolesnikova** – senior lecturer at the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

**M.O. Gorbunova** – Ph.D. Sc., Associate Professor, Head of the Department of Chemistry, Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, Russia

**I.E. Uflyand** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

**V.A. Zhinzhilo** – Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

*Статья поступила в редакцию 28.03.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.*

*The article was submitted 28.03.2025; approved after reviewing 05.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.*