

На правах рукописи



Сироткин Роман Григорьевич

Микроэкстракционное концентрирование хлоруксусных кислот и
тетрафторборат-ионов из водных сред и их ионохроматографическое
определение

1.4.2. – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2025

Работа выполнена на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель: **Елипашева Елена Валерьевна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической и медицинской химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Кузнецова Ольга Владимировна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических исследований ФГБУН «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН» (Нижний Новгород)

Шафигулин Роман Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии и хроматографии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева» (Самара)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (Саранск)

Защита состоится 18 декабря 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пркт. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/files/2025/1573/diss-Sirotkin-1573.pdf>

Автореферат разослан «____» _____ 20__ г

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Созин А.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ионная хроматография является наиболее часто встречающимся методом прямого определения большинства примесных анионов в воде различного происхождения и состава. Однако не всегда чувствительности данного метода достаточно для достоверной идентификации низких содержаний токсичных веществ в присутствии макрокомпонентов. Важна разработка эффективных малозатратных методик микроэкстракционного концентрирования, являющихся универсальными (позволяют одновременно снизить предел обнаружения и повысить селективность анализа) для последующего ионохроматографического определения.

Выбор аналитов продиктован в большей мере объектами исследования. Широкое промышленное и хозяйственно-бытовое использование воды обуславливает актуальность контроля её состава по многим параметрам. Применение хлорсодержащих дезинфицирующих соединений на станциях водоочистки повышает вероятность образования хлорорганических производных в воде централизованных систем питьевого водоснабжения. Тетрафторборат-ионы входят в состав многих соединений, широко используемых в сельском хозяйстве (гербициды), а также в различных отраслях химической промышленности (ионные жидкости, неводные электролиты).

Цели и задачи работы. В соответствии с вышеизложенным цель диссертационного исследования состояла в разработке методик жидкофазного микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов для повышения чувствительности и селективности их ионохроматографического определения в водных растворах с различным матричным составом.

Для этого были решены следующие задачи:

1. Выбор оптимальных условий ионохроматографического определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов, исследование влияния природы подвижной и неподвижной фаз на эффективность разделения выбранных примесей.
2. Разработка и проведение микроэкстракционного концентрирования аналитов, оптимизация процесса извлечения с целью снижения пределов обнаружения примесей на 1-2 порядка ниже ПДК.
3. Сочетание микроэкстракционного концентрирования и последующего ионохроматографического анализа полученных проб с

кондуктометрическим детектированием примесей при помощи замены органической матрицы экстракта на водную.

4. Апробация разработанных методик при анализе реальных объектов (вода централизованных систем питьевого водоснабжения, сточная вода) и оценка правильности полученных результатов.

Научная новизна. Для повышения чувствительности ионохроматографического определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов впервые применено жидкофазное микроэкстракционное концентрирование с ультразвуковым эмульгированием экстрагента и заменой матрицы экстракта, что позволило проводить анализ методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

Впервые предложена методика ионохроматографического определения тетрафторборат-ионов с предварительным микроэкстракционным концентрированием, позволяющая селективно выделить данную форму бора среди других растворимых борсодержащих соединений в пробах воды различного происхождения. Установлены факторы, влияющие на эффективность экстракции с применением ион-парного реагента. Для оценки полярности применяемых экстрагентов предложено использование электростатического коэффициента.

Научно-практическая значимость.

Разработаны методики определения хлоруксусных кислот (с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ мг/л) и тетрафторборат-ионов (с пределом обнаружения $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л), включающие жидкофазное микроэкстракционное концентрирование аналитов с последующим ионохроматографическим анализом экстракта. Выявленные закономерности процессов микроэкстракции рассмотренных токсикантов могут быть применены в дальнейшем при ионохроматографическом определении аналогичных веществ.

Разработанные методики использованы для определения хлоруксусных кислот в воде централизованных систем питьевого водоснабжения г. Н.Новгорода и некоторых населенных пунктов Нижегородской области, а также при анализе сточных промышленных вод на содержание тетрафторборат-ионов. Характеристики методик позволяют проводить определение концентраций на уровне в 20-600 раз меньших, чем предельно допустимые.

Правильность ионохроматографического определения выбранных аналитов с использованием разработанных методик микроэкстракционного концентрирования подтверждена методом добавок (для хлоруксусных кислот), а также сравнением данных с результатами анализа проб

независимым методом (тетрафторборат-ионы). В работе автором использован современный комплекс хроматографического оборудования - многофункциональный жидкостной хроматограф «LC-20 AD SP», снабженный колоночной системой подавления фонового сигнала, вакуумным дегазатором элюента и кондуктометрическим детектором, обеспечивающим достоверность идентификации анионов и высокую чувствительность ионохроматографического анализа.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018), XXIII Нижегородской сессии молодых ученых: технические, естественные, математические науки (Н. Новгород, 2018), XXI – XXVI Всероссийских конференциях молодых ученых-химиков с международным участием (Н. Новгород, 2018 – 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в журнале *Analytical Methods in Environmental Chemistry*, тезисы 8 докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы: от постановки задач, подготовки и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления результатов. Все представленные в диссертации экспериментальные данные получены автором самостоятельно.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка применяемых сокращений и списка цитируемой литературы (103 наименований). Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, включая 13 рисунков и 26 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 2 «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.)», п. 8 «Методы маскирования, разделения и концентрирования», а также п. 12 «Анализ объектов окружающей среды» паспорта специальности 1.4.2 – Аналитическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор.

В данной главе на основе обзора отечественных и зарубежных публикаций рассмотрены следующие вопросы: основные источники происхождения рассматриваемых загрязнений; особенности применения способа микроэкстракционного концентрирования для снижения пределов обнаружения моно-, ди-, трихлорацетат- и тетрафторборат-ионов; нормативно-правовое регулирование вопросов контроля качества воды. Приведен подробный обзор существующих инструментальных методик определения аналитов.

Отмечено, что для воды различного происхождения имеют место сложности, связанные с недостаточной чувствительностью применяемых методик ионохроматографического анализа и влиянием матричных компонентов. В литературе автором не найдено данных о применении предварительного жидкофазного микроэкстракционного концентрирования в сочетании с классическим кондуктометрическим вариантом ионной хроматографии для устранения указанных проблем. Органическая матрица получаемого экстракта не позволяет проанализировать его на ионном хроматографе.

Таким образом, обозначена актуальность разработки методик микроэкстракционного концентрирования рассматриваемых примесей.

Глава II. Экспериментальная часть.

В этом разделе диссертации описаны объекты анализа, формы нахождения определяемых компонентов, характеристики хроматографической системы (параметры кондуктометрического детектора, состав элюента, аналитические колонки и т.д.) и другого оборудования. Приводится перечень применяемых реактивов и описание методик эксперимента. Выполнены расчеты погрешности ионохроматографических определений контролируемых примесей.

Объектом анализа при определении хлорацетат-ионов являлась питьевая вода (централизованное водоснабжение г. Нижнего Новгорода, а также г. Балахна и Бор). Кроме этого был проведен анализ сточной воды электрохимического производства на содержание тетрафторборат-ионов.

При выборе оптимальных хроматографических условий были рассмотрены различные системы с использованием четырех типов сорбентов, отличающихся структурой и способом сшивки, а также двух элюентов

различного состава и элюирующей способности (карбонатного и аминокислотного). В качестве анионообменников использовали полиметакрилатный поверхностно-привитой сорбент «Anieks-N», объемно-пористые «ХИКС» и «ОКА», а также стиролдивинилбензолный центрально-привитой анионит «КАНК-Аст» (элюенты: аминокислотный – 1 мМ раствор тирозина, pH = 11, скорость подачи 2 мл/мин; карбонатный – 1.0 мМ Na₂CO₃ + 4.0 мМ NaHCO₃, скорость подачи 3 мл/мин). Аналитические колонки 150×4 мм, подавляющая колонка («КУ-2×8») 150×4 мм. Концентрацию анионов (F⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₂ClCOO⁻, CHCl₂COO⁻, CCl₃COO⁻, BF₄⁻) в стандартных растворах изменяли от 0.5 до 50 мг/л. Объем пробы составлял 50 мкл (петля-дозатор).

Для приготовления растворов анионов и элюентов применяли деионизованную воду с удельной электропроводностью менее 2 мкСм·см⁻¹. Содержание искомых анионов в используемом растворителе меньше пределов их обнаружения (3σ-критерий). Применяемые реактивы имели квалификацию х.ч. или ос.ч.

Для анионов прямые пределы обнаружения анионов методом ионной хроматографии с аминокислотным элюентом и кондуктометрическим детектированием составляют 0.05 (CH₂ClCOO⁻), 0.07 (CHCl₂COO⁻), 0.25 (CCl₃COO⁻) и 0.2 (BF₄⁻) мг/л.

С целью повышения чувствительности ионохроматографического определения анионов хлоруксусных кислот в питьевой воде применяли способ жидкофазного эмульсионного микроэкстракционного концентрирования (с ультразвуковым диспергированием). Последовательность аналитических процедур при подготовке пробы к анализу приведена ниже:

1. Перевод хлоруксусных кислот в молекулярную форму добавлением к пробе объемом 4.1 мл 250 мкл концентрированной серной кислоты.
2. Добавление высаливателя (сульфат натрия).
3. Ввод экстрагента (метил-трет-бутиловый эфир, 400 мкл) с одновременным ультразвуковым воздействием.
4. Отбор экстракта (300 мкл) после центрифугирования.
5. Замена органической матрицы экстракта на водную (самопроизвольное испарение экстрагента); растворение сухого остатка в 50 мкл элюента.
6. Ввод в хроматограф.

Для повышения чувствительности ионохроматографического определения тетрафторборат-ионов применен способ жидкофазного микроэкстракционного концентрирования в виде ионной пары, заключающийся в следующем:

1. Добавление к пробе (3.0 мл) ион-парного реагента (гидроксид

- тетрабутиламмония), экстрагента (1,2-дихлорэтан, 500 мкл)
2. Перенос смеси в центрифужную ампулу, отбор экстракта после центрифугирования (400 мкл).
 3. Замена органической матрицы экстракта на водную (испарение экстрагента под ИКЗ-лампой при 60°C); растворение сухого остатка в 50 мкл элюента.
 4. Ввод в хроматограф.

Для проверки правильности определения тетрафторборат-ионов были разработаны экстракционно-фотометрические методики с применением двух красителей – метиленового голубого (МГ) и бриллиантового зеленого (БЗ). Поскольку каждый из них наиболее полно реагирует с тетрафторборат-ионами при разной кислотности среды (интервал значений pH 0.7 – 1.0 и 3.5 – 4.0 для метиленового голубого и бриллиантового зеленого соответственно), пробу предварительно подкисляли до необходимого значения pH серной кислотой. Затем, при использовании метиленового голубого добавляли 2 мл раствора красителя. После протекания реакции для извлечения продукта $\{MГ^+\}\{BF_4^-\}$ применяли двукратную экстракцию (две порции по 1.5 мл) 1,2-дихлорэтаном. После объединения экстракты фотометрировали в кювете с толщиной поглощающего слоя 0.3 см относительно раствора сравнения (экстракт водного раствора, содержащего все компоненты, кроме тетрафторбората аммония) при длине волны 750 нм. В случае с бриллиантовым зеленым добавляли 0.5 мл раствора красителя и извлекали окрашенный продукт $\{БЗ^+\}\{BF_4^-\}$ двумя порциями толуола объемом 2 мл. Экстракты объединяли и фотометрировали в кювете с толщиной поглощающего слоя 0.3 см относительно раствора сравнения при длине волны 610 нм.

Глава III. Результаты эксперимента и их обсуждение.

В третьей главе представлены данные по подбору условий ионохроматографического определения анионитов; обоснованы и подробно изучены условия проведения микроэкстракционного концентрирования; представлены результаты анализа объектов, подтверждена их правильность.

Ионохроматографическое определение анионитов

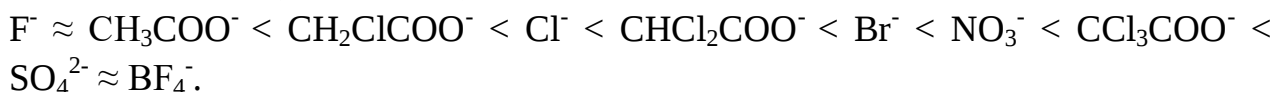
В принятых условиях эксперимента для анионитов Аниекс-N, КАНК-Аст, ОКА, ХИКС построены сорбционные ряды, включающие в себя наиболее распространенные анионные загрязнения питьевой воды, в том числе исследуемые анионы.

В скобках приведено время хроматографического процесса.

Anieks-N (35 - 40 мин):



КАНК-Аст (27 - 30 мин):



ОКА (15 - 21 мин):



ХИКС (20 - 26 мин):



Для разделения анионов хлоруксусных кислот целесообразно использование центрально-привитого анионита «Канк-Аст». Использование аминокислотного элюента в данном случае приводит к лучшим хроматографическим характеристикам, поскольку тирозин обладает способностью экранировать положительный заряд функциональных групп сорбентов, уменьшая время удерживания и размывание хроматографических зон ионов. Кроме того, снижается фоновый сигнал прибора, т.к. тирозин сорбируется системой подавления хроматографа. Мешающее влияние при больших концентрациях могут оказывать ацетат- и хлорид-ионы, однако этот фактор компенсируется предварительным микроэкстракционным концентрированием.

Для определения тетрафторборат-ионов оптимальным вариантом является использование анионита «ОКА» в сочетании с карбонатным элюентом состава 1.0 мМ Na_2CO_3 + 4.0 мМ NaHCO_3 . В этом случае анализ проб воды осуществляется в течение 15 минут, что является немаловажным преимуществом. По сравнению с сорбентами другой структуры «ОКА» характеризуется более коротким диффузионным путем ионов, что уменьшает время удерживания компонентов и степень размывания пиков.

Учитывая склонность тетрафторборат-иона к гидролизу, исследована стабильность растворов первичного стандарта. Установлено, что при низких температурах ($3 \pm 1^\circ\text{C}$) в полиэтиленовой емкости концентрация растворов не меняется в течение месяца.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование хлоруксусных кислот. Для наиболее эффективного концентрирования аналитов было изучено влияние следующих факторов:

1. Природа экстрагента.
2. Способ диспергирования (механическое или ультразвуковое).
3. Продолжительность ультразвукового воздействия, центрифугирования.

4. Содержание высаливателя.

Также проведена оценка возможных потерь аналитов при замене матрицы экстракта.

Экстрагент В качестве экстрагентов рассматривались представители различных классов органических веществ (н-алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, хлорзамещенные углеводороды, сложные и простые эфиры). Наибольшие коэффициенты концентрирования достигнуты с применением диэтилового и метил-трет-бутилового эфиров. Однако применение первого приводит к невоспроизводимым результатам из-за неполного агрегирования в отдельную фазу, и как следствие, колеблющемуся объему выделившегося экстракта. Оптимальным экстрагентом выбран метил-трет-бутиловый эфир.

Способ диспергирования. Сопоставление способов диспергирования проводили сравнением достигнутых значений степени извлечения R и коэффициентов концентрирования K исследованных аналитов, достигнутые с использованием ультразвукового и механического диспергирования (таблица 1).

Таблица 1. Влияние способа диспергирования экстрагента на степень извлечения R и коэффициенты концентрирования K аналитов ($P = 0.95$, $n = 5$)

Аналит	Механическое диспергирование		Ультразвуковое диспергирование	
	$R, \%$	K	$R, \%$	K
CH_2ClCOOH	23 ± 2	3.5 ± 0.4	50 ± 5	8.0 ± 0.9
CHCl_2COOH	13 ± 1	2.0 ± 0.3	45 ± 4	7.0 ± 0.8
CCl_3COOH	9.0 ± 0.9	2.1 ± 0.3	31 ± 3	5.0 ± 0.6

Очевидно, что при механическом диспергировании равновесное концентрирование не достигается. Наиболее вероятной причиной является большой размер частиц эмульгированного экстрагента и, соответственно, малая поверхность контакта органической и водной фаз и низкая скорость массообмена. Увеличение продолжительности или интенсивности механического диспергирования ускоряет переход примесей в экстрагент, но не приводит к значительному уменьшению толщины диффузионного слоя на границе раздела фаз. При ультразвуковом диспергировании размер капель эмульгированного экстрагента составляет десятые доли микрона. Такое увеличение поверхности массообмена приводит к достижению

коэффициентов концентрирования близких к значениям коэффициента распределения (при степени извлечения 80 – 100%).

Продолжительность ультразвукового воздействия и центрифугирования. Результаты исследования продолжительности ультразвукового облучения на эффективность концентрирования показаны на рисунке 1. Видно, что коэффициенты концентрирования хлоруксусных кислот достигают наибольшего значения через 2.5 минуты от начала облучения.

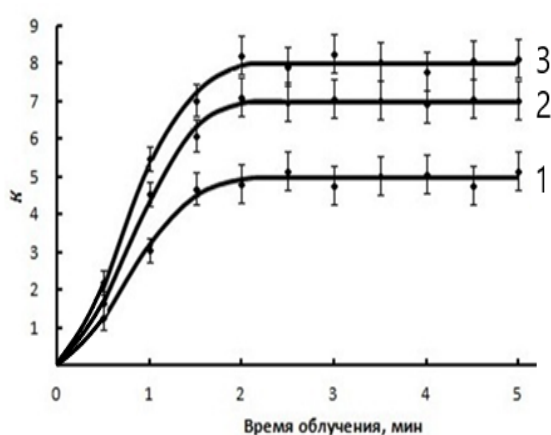


Рисунок 1. Зависимость коэффициентов концентрирования хлоруксусных кислот от времени ультразвукового облучения. 1 – CCl₃COOH, 2 – CHCl₂COOH, 3 – CH₂ClCOOH ($P = 0.95$, $n = 5$).

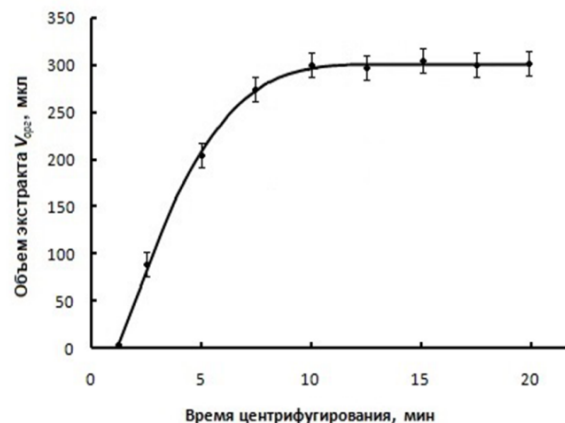


Рисунок 2. Зависимость объема выделенного экстракта от времени центрифугирования ($P = 0.95$, $n = 5$).

Влияние продолжительности центрифугирования на эффективность деэмульсификации представлено на рисунке 2. Видно, что статистически значимого изменения объема экстракта при центрифугировании более 10 мин не происходит.

Содержание высаливателя. Оптимальное содержание высаливающей добавки на эффективность концентрирования хлоруксусных кислот с ультразвуковым диспергированием исследовали на искусственных смесях, приготовленных на основе деионизованной воды. Как видно из рисунка 3, максимальные значения K для всех анализов получены при концентрации Na₂SO₄ 35% масс. и более.

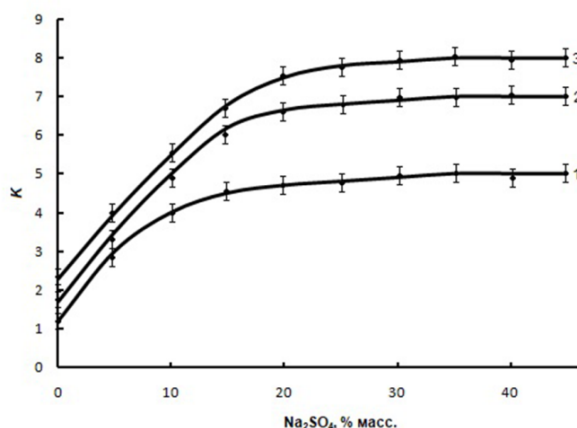


Рисунок 3. Зависимость коэффициентов концентрирования хлоруксусных кислот от содержания высаливателя. 1 – CCl_3COOH , 2 – CHCl_2COOH , 3 – CH_2ClCOOH ($P = 0.95$, $n = 5$).

Возможные потери аналитов при замене матрицы экстракта.

Обязательным этапом была оценка возможных потерь искомых аналитов при замене матрицы экстракта. Для этого сравнивали массу примеси в модельном растворе метил-трет-бутилового эфира (которая была задана весовым методом) и массу, определенную хроматографически в растворе элюента после удаления эфира. Последнюю рассчитывали по формуле:

$$m = C_{\text{эксп}} \cdot V_n,$$

где $C_{\text{эксп}}$ – концентрация хлоруксусных кислот в растворе элюента, V_n – объем петли-дозатора.

Результаты (таблица 2) свидетельствуют об отсутствии статистически значимых потерь примесных компонентов на данном этапе анализа.

Таблица 2. Оценка возможных потерь аналитов при замене матрицы экстракта ($P = 0.95$, $n = 3$)

Аналит	Масса определяемых веществ, $m \cdot 10^2$, мг	
	в 300 мкл исходного раствора (в МТБЭ)	после замены органической матрицы экстракта на водную
CH_2ClCOOH	3	3.1 ± 0.2
	15	16 ± 1
	21	22 ± 1
CHCl_2COOH	3	3.1 ± 0.3
	15	15 ± 1
	21	20 ± 1
CCl_3COOH	3	3.2 ± 0.3
	15	16 ± 2
	21	22 ± 3

Достигнутые пределы обнаружения хлоруксусных кислот (таблица 3) на один-три порядка ниже уровня ПДК, что позволяет анализировать образцы воды различного происхождения. Введение интегрального коэффициента концентрирования $K_{\text{инт}}$ необходимо в связи с уменьшением объема экстракта во время замены матрицы.

Таблица 3. Степень извлечения, коэффициенты концентрирования и пределы обнаружения хлоруксусных кислот ($P = 0.95$, $n = 5$)

Аналит	R , %	K	$K_{\text{инт}}$	$C_{\text{мин}} \times 10^2$, мг/л	$C_{\text{мин, дисп}} \times 10^2$, мг/л	ПДК	
						СанПиН, $C \cdot 10^2$ мг/л	ВОЗ, $C \cdot 10^2$ мг/л
CH_2ClCOOH	50 ± 5	8.0 ± 0.9	48 ± 5	5	0.1	6	2
CHCl_2COOH	45 ± 4	7.0 ± 0.8	35 ± 3	7	0.2	5	5
CCl_3COOH	31 ± 3	5.0 ± 0.6	30 ± 3	25	0.8	10	20

Рассмотренная методика апробирована при анализе питьевой воды централизованной системы питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода, а также городов Бор и Балахна (таблица 4). Правильность результатов определения аналитов оценили с помощью метода добавок (таблица 5).

Таблица 4. Результаты определения моно- и дихлоруксусной кислот в питьевой воде централизованных систем питьевого водоснабжения г. Нижнего Новгорода ($P = 0.95$, $n = 5$)

Питьевая вода	Содержание*, мг/л	
	CH_2ClCOOH	CHCl_2COOH
Нижегородский район	0.022 ± 0.004	0.016 ± 0.004
Московский район	0.023 ± 0.005	0.016 ± 0.004
Советский район	0.020 ± 0.004	<0.002
Автозаводский район	0.027 ± 0.005	0.013 ± 0.003
Приокский район	0.031 ± 0.006	0.050 ± 0.009
Ленинский район	0.038 ± 0.007	0.030 ± 0.006
Канавинский район	0.041 ± 0.007	<0.002
г. Балахна	0.053 ± 0.009	0.036 ± 0.005
г. Бор	0.044 ± 0.008	0.005 ± 0.001

* – содержание трихлоруксусной кислоты меньше $C_{\text{мин}}$ во всех образцах.

Таблица 5. Подтверждение правильности анализа воды централизованной системы питьевого водоснабжения Нижегородского района г. Нижнего Новгорода на содержание (мг/л) моно- и дихлоруксусных кислот методом добавок ($P = 0.95$, $n = 5$)

Аналит	Найдено, C_x	Добавлено, $C_{доб}$	Определена сумма, $C_{общ}$	Разность: $C_{раз} = C_{общ} - C_x$
$CH_2ClCOOH$	0.022 ± 0.004	0.020	0.038 ± 0.007	0.016 ± 0.004
		0.040	0.066 ± 0.011	0.044 ± 0.008
		0.060	0.080 ± 0.012	0.058 ± 0.011
$CHCl_2COOH$	0.016 ± 0.004	0.015	0.028 ± 0.005	0.012 ± 0.003
		0.030	0.043 ± 0.008	0.027 ± 0.005
		0.045	0.061 ± 0.011	0.045 ± 0.008

Результаты свидетельствуют об отсутствии значимой по сравнению со случайной систематической погрешности.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование тетрафторборат-ионов. В данном разделе работы рассмотрено влияние природы экстрагента (растворители различной полярности), а также ион-парного реагента и его содержания на эффективность концентрирования тетрафторборат-ионов.

Выбор экстрагента и ион-парного реагента. Параметры микроэкстракционного концентрирования соединений типа $\{R^+\}\{BF_4^-\}$, где R^+ – катион четвертичного аммониевого основания (ЧАО), зависят от полярности выбранного растворителя. Поскольку и диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ_r , и его дипольный момент μ являются важными взаимодополняющими характеристиками, для учета одновременного влияния обоих параметров предложено использование в качестве критерия полярности электростатического коэффициента EF , определяемого как произведение ϵ_r на μ . Отмечено, что чем большим значением EF обладает растворитель, тем выше эффективность экстракции (рисунок 4). Данные по выбору экстрагента и ион-парного реагента представлены в таблице 6.

Использование в качестве ион-парного реагента гидроксида тетрабутиламмония позволило достичь лучших параметров концентрирования. Минимальная концентрация его должна составлять 5 ммоль/л (1.3 г/л) для диапазона содержаний аналита 0.01-1 мг/л (рисунок 5). Поскольку в реальных объектах анализа концентрация определяемого вещества зачастую неизвестна (может быть известен лишь её порядок), стоит отметить, что присутствие большого количества ион-парного реагента в пробе

не ухудшает эффективности концентрирования и не влияет на правильность полученных результатов. Напротив, избыток ион-парного реагента необходим для смещения химического равновесия и гарантированного образования ионных пар.

Таблица 6. Коэффициенты концентрирования и степени извлечения тетрафторборат-ионов методом ультразвукового микроэкстракционного концентрирования с использованием различных четвертичных аммониевых оснований и экстрагентов ($P = 0.95$, $n = 5$)

ЧАО	К (R, %)			
	хлороформ	1,2-дихлорэтан	тетрахлорметан	дихлорметан
Тетраэтил-аммония гидроксид	1.3 ± 0.1 (2.2 ± 0.2)	3.1 ± 0.3 (5.3 ± 0.5)	0.8 ± 0.1 (1.4 ± 0.1)	2.4 ± 0.2 (4.1 ± 0.3)
Тетрабутил-аммония гидроксид	19 ± 2 (27 ± 3)	29 ± 3 (50 ± 5)	1.8 ± 0.2 (3.0 ± 0.3)	26 ± 3 (44 ± 4)

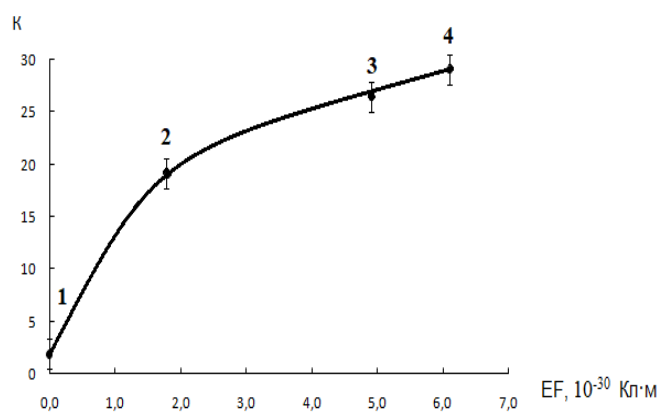


Рисунок 4. Зависимость коэффициента концентрирования тетрафторборат-ионов от электростатического коэффициента используемого экстрагента. Ион-парный реагент – гидроксид тетрабутиламмония, концентрация 5 мМ. 1 – тетрахлорметан, 2 – хлороформ, 3 – дихлорметан, 4 – 1,2-дихлорэтан. ($P = 0.95$, $n = 5$)

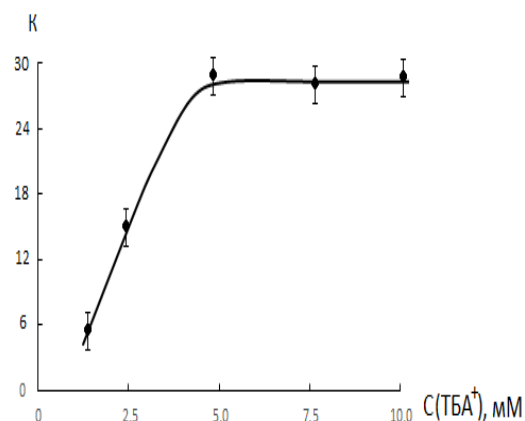


Рисунок 5. Влияние избытка гидроксида тетрабутиламмония на величину коэффициента концентрирования тетрафторборат-ионов. Экстрагент – 1,2-дихлорэтан, $C(\text{BF}_4^-) = 1$ мг/л ($P = 0.95$, $n = 5$)

Достигнутые пределы обнаружения тетрафторборат-ионов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Основные параметры методики (ион-парный реагент: тетрабутиламмония гидроксид, концентрация 5 мМ; экстрагент: 1,2-дихлорэтан; $P = 0.95$, $n = 5$)

Параметр	Значение
Уравнение градуировочной зависимости	$S = (4011 \pm 180) \cdot C$, где S – площадь пика BF_4^- , мВ·мин, C – концентрация BF_4^- , мг/л
Диапазон линейности градуировочного графика	0.5 - 100 мг/л
R , %	50 ± 5
K	29 ± 3
$C_{\text{мин}}$, мг/л	$2 \cdot 10^{-1}$ мг/л
$C_{\text{мин}}'$, мг/л	$7 \cdot 10^{-3}$ мг/л

Предел ионохроматографического определения $C_{\text{мин}}$ рассчитывали по $3S$ -критерию, предел обнаружения с применением микроэкстракционного концентрирования $C_{\text{мин}}'$ находили делением $C_{\text{мин}}$ на интегральный коэффициент концентрирования аналита.

Анализ модельных растворов и оценка мешающего влияния сопутствующих ионов. На эффективность экстракции и последующего ионохроматографического определения влияет также и состав пробы – многие анионы могут оказывать конкурирующее действие по отношению к тетрафторборату при образовании ионных пар с катионами ЧАО. Для оценки мешающего влияния сопутствующих анионов пробы были приготовлены и проанализированы с использованием методики микроэкстракционного концентрирования модельные растворы, имитирующие образцы воды различного происхождения. Результаты приведены в таблице 8. Установлено, что наибольшее мешающее влияние способны оказывать сульфат- и перхлорат-ионы. Данные анионы также образуют устойчивые ионные пары с катионом тетрабутиламмония.

При содержаниях сульфат- и перхлорат-ионов, превышающих указанное в таблице 8 соотношение, происходит их соэлюирование с BF_4^- , нарушается геометрия хроматографического пика определяемого компонента, затрудняется расчет его площади. Если концентрации мешающих ионов не превышают приведенных соотношений, разделение компонентов не

представляет сложности, что иллюстрируют хроматограммы модельной смеси воды до (рисунок 6) и после (рисунок 7) экстракции.

Таблица 8. Оценка мешающего влияния сопутствующих анионов (ион-парный реагент: тетрабутиламмония гидроксид, концентрация 5 мМ; экстрагент: 1,2-дихлорэтан; $P = 0.95$, $n = 5$)

Концентрация BF_4^- , (мг/л) в модельных растворах	Мешающие компоненты (максимально допустимое мольное соотношение)	Результаты определения BF_4^- , мг/л
1.0	F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- (1:10 ⁴) SO_4^{2-} , ClO_4^- (1:10 ²)	1.00 ± 0.17
0.2		0.20 ± 0.04
0.05		0.05 ± 0.01

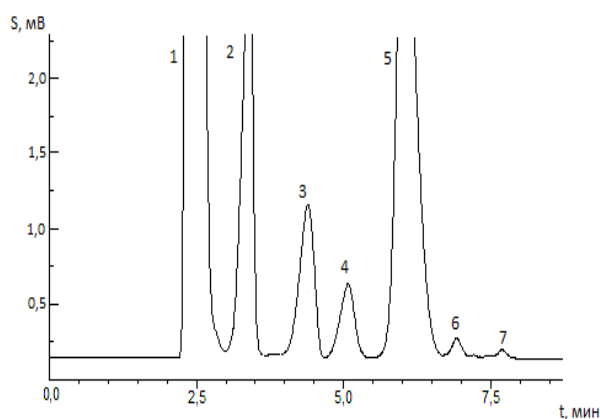


Рисунок 6. Хроматограмма модельного раствора. 1 – F^- (0.5 мг/л), 2 – Cl^- (1.0 мг/л), 3 – Br^- (1.0 мг/л), 4 – NO_3^- (1.0 мг/л), 5 – SO_4^{2-} (5.0 мг/л), 6 – BF_4^- (1.0 мг/л), 7 – ClO_4^- (0.5 мг/л)

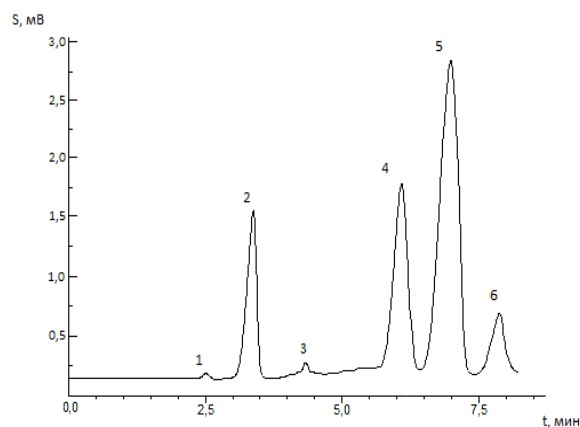


Рисунок 7. Хроматограмма экстракта модельного раствора. Экстрагент – 1,2-дихлорэтан, ион-парный реагент – ТБАОН. 1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – Br^- , 4 – SO_4^{2-} , 5 – BF_4^- , 6 – ClO_4^- .

Определение тетрафторборат-ионов в сточных водах. С применением предложенной методики были проанализированы 3 образца сточной воды электрохимического производства на содержание BF_4^- . Все образцы предварительно были подвергнуты двукратной фильтрации. Расчет концентраций BF_4^- проводили методом градуировочного графика. Представленные в таблице 9 результаты подтверждают применимость предложенной методики для анализа проб сложного состава.

Таблица 9. Содержание некоторых компонентов сточных вод электрохимических производств ($P = 0.95$, $n = 5$)

Компонент	Содержание, мг/л		
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Фторид-ионы	1.1 ± 0.1	$(9.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-1}$	11 ± 2
Хлорид-ионы	25 ± 3	32 ± 4	68 ± 7
Сульфат-ионы	5.0 ± 0.6	8.1 ± 0.9	36 ± 5
Тетрафторборат-ионы	$(7.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$

Проверка правильности определения тетрафторборат-ионов независимым методом. От представленных в литературе разработанные экстракционно-фотометрические методики определения тетрафторборат-ионов отличаются использованием более доступных и распространенных реагентов, быстротой проведения анализа, большей чувствительностью. Предварительно были оценены пределы обнаружения используемых для проверки правильности методик. Также, учитывая сложный состав анализируемой воды, оценили подверженность фотометрического определения BF_4^- мешающему влиянию других анионов. За допустимое содержание постороннего иона принимали его максимальную концентрацию, если погрешность определения не превышает 20% и 10% для диапазона содержаний 0.01 – 0.1 мг/л и 0.1 – 1 мг/л соответственно.

Нужно отметить, что экстракционно-фотометрические методики определения тетрафторборат-ионов по своим параметрам несколько уступают хроматографической – они обладают меньшими диапазонами линейности и более подвержены мешающему влиянию сопутствующих ионов, о чем свидетельствуют данные таблиц 10, 11.

Сравнивая разработанные экстракционно-фотометрические методики, пришли к выводу, что для проверки правильности ионохроматографического определения тетрафторборат-ионов наиболее пригодна методика с бриллиантовым зеленым. В этом случае фотометрическое определение менее подвержено мешающему влиянию посторонних ионов. Градуировочная зависимость в данном случае характеризуется постоянством уравнения для всего диапазона содержаний.

Таблица 10. Диапазон определяемых концентраций и параметры градуировочных зависимостей определения тетрафторборат-ионов ($P = 0.95$, $n = 5$)

Методика	Диапазон концентраций, мг/л	Параметры градуировочных зависимостей $A = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$		$C_{\text{мин}}$, мг/л
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
Образование $\{BZ^+\}\{BF_4^-\}$, экстрагент – толуол	0.01 – 1.0	1.10 ± 0.08	-	$5 \cdot 10^{-3}$
Образование $\{MG^+\}\{BF_4^-\}$, экстрагент – 1,2-дихлорэтан	0.01 – 0.05	2.4 ± 0.2	-	$3 \cdot 10^{-3}$
	0.05 – 1.0	0.36 ± 0.03	0.11 ± 0.01	

Таблица 11. Допустимое содержание сопутствующих ионов ($P = 0.95$, $n = 5$)

Сопутствующие ионы	$C(B) / C$ (сопутствующий ион)	
	Методика с БЗ	Методика с МГ
I	$1 / 1 \cdot 10^3$	$1 / 1 \cdot 10^2$
HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^-	$1 / 5 \cdot 10^3$	

В таблице 12 приведены результаты проверки правильности разработанной ионохроматографической методики определения тетрафторборат-ионов независимым методом.

Таблица 12. Проверка правильности результатов анализа сравнением с результатами, полученными другим независимым методом ($P = 0.95$, $n = 5$)

Компонент	Определено хроматографическим способом, мг/л (разработанная методика)	Определено экстракционно-фотометрическим способом, мг/л
BF_4^-	$(4.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$
	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$
	$(7.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$(7.0 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$

Данные иллюстрируют статистическую незначимость систематической погрешности по сравнению со случайной.

Выводы

1. Исследовано влияние природы подвижной и неподвижной фаз на эффективность разделения хлоруксусных кислот, тетрафторборат-ионов и матричных компонентов; выбраны оптимальные условия их ионохроматографического определения. Определены параметры удерживания аналитов в двухколоночном варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием на различных анионитах (Anieks-N, КАНК-Аст, ХИКС и ОКА) с аминокислотным (1 мМ тирозина, pH 11) и с карбонатными элюентами (12 мМ NaHCO_3 ; 1.0 мМ Na_2CO_3 и 4.0 мМ NaHCO_3 ; 1.8 мМ Na_2CO_3 и 1.7 мМ NaHCO_3). Установлено, что для разделения анионов хлоруксусных кислот наилучшие хроматографические характеристики наблюдаются при использовании аминокислотного элюента и аналитической колонки «КАНК-Аст». Показано, что для определения тетрафторборат-ионов оптимальным является использование аналитической колонки «ОКА» и карбонатного элюента состава 1.0 мМ Na_2CO_3 и 4.0 мМ NaHCO_3 .
2. Разработаны методики жидкофазного микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот с ультразвуковым диспергированием экстрагента. Установлено, что наилучшие результаты при определении хлоруксусных кислот получены с использованием метилтретбутилового эфира в качестве экстрагента (интегральные коэффициенты концентрирования $K_{\text{инт}}$ составили 30 для CCl_3COOH , 35 для CHCl_2COOH , 48 для CH_2ClCOOH при степенях извлечения $R = 31, 45$ и 50 % соответственно).
3. Впервые разработаны методики жидкофазного микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов. В качестве реагента для образования экстрагируемой ионной пары выбран тетрабутиламмония гидроксид (минимальное содержание ЧАО составляет 5 мМ (1.3 г/л) для диапазона концентраций аналита 0.01 – 1 мг/л). С использованием 1,2-дихлорэтана в качестве экстрагента интегральный коэффициент концентрирования составил 29 при степени извлечения тетрафторборат-ионов 50%.
4. Предложен способ замены органической матрицы экстрактов на водную, который позволил реализовать сочетание микроэкстракционного концентрирования с ионохроматографическим определением аналитов. Показано отсутствие потерь искоемых аналитов на данной стадии анализа.
5. Применение микроэкстракционного концентрирования и замена матрицы позволили уменьшить предел обнаружения по сравнению с прямым

ионохроматографическим определением для CH_2ClCOOH с 0.05 мг/л до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л, для CHCl_2COOH с 0.07 мг/л до $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л, для CCl_3COOH с 0.25 мг/л до $8 \cdot 10^{-3}$ мг/л, что в 20-60 раз меньше, чем концентрации, нормированные СанПиН и ВОЗ. Достигнутый предел обнаружения тетрафторборат-ионов составил $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л – на один-два порядка ниже, чем в других описанных в литературе ионохроматографических методиках.

6. С применением разработанных методик проведен анализ питьевой воды централизованных систем водоснабжения на территории Нижегородского региона на содержание хлоруксусных кислот. Превышения установленных норм ПДК не выявлено. Разработанная методика определения тетрафторборат-ионов апробирована при анализе сточных вод. Правильность определения аналитов подтверждена методом добавок, а также сравнением с результатами анализа проб независимым методом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Сироткин, Р.Г. Определение содержания бора в бутилированной питьевой воде различной минерализации / Р.Г. Сироткин, А.В. Князев, Е.В. Елипашева, А.Е. Маслова // Вестник Башкирского университета. – 2023. – Т. 28, № 4. – С. 317-322.
2. Sirotkin, R.G., Elipasheva E.V., Knyazev A.V., Bobrova V.A. Determination of tetrafluoroborate in wastewaters by ion chromatography after ion pair liquid-liquid dispersive microextraction / R.G. Sirotkin, E.V. Elipasheva, A.V. Knyazev, V.A. Bobrova // Anal. Methods Environ. Chem. J. – 2022. – V. 5, № 4. – P. 77-86.
3. Сироткин, Р.Г. Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот с предварительным микроэкстракционным концентрированием / Р.Г. Сироткин, В.А. Крылов, Е.В. Елипашева, Р.Е. Грубов, К.А. Лутошкина // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 1. – С. 31-39.
4. Сироткин, Р.Г. Ионохроматографическое определение тетрафторборат-ионов в сточных водах с ион-парным микроэкстракционным концентрированием / Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева, В.А. Боброва, А.Е. Маслова, М.Р. Бразаускайте // Тезисы докладов XXVI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г. – С. 320.
5. Маслова, А.Е. Спектрофотометрическое определение тетрафторборат-ионов в водных растворах с использованием реагента бриллиантового зеленого / А.Е. Маслова, В.А. Боброва, Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022 г. – С. 240.
6. Боброва, В.А. Оценка селективности ионохроматографического определения тетрафторборат-ионов с использованием сорбентов различной природы, карбонатных и аминокислотного элюентов / В.А. Боброва, Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева, С.В. Чупрова // Тезисы докладов XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021 г. – С. 175.
7. Сироткин, Р.Г. Повышение селективности ионохроматографического определения хлоруксусных кислот в водопроводной воде / Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева, В.А. Боброва, Ю.О. Баштанова // Тезисы докладов XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г. – С. 310.
8. Сироткин, Р.Г. Возможности применения эмульсионного микроэкстракционного концентрирования в сочетании с ионной хроматографией при определении хлоруксусных кислот / Р.Г. Сироткин, Е.В.

Елипашева, В.А. Крылов // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г. – С . 320.

9. Сироткин, Р.Г. Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот с предварительным эмульсионным микроэкстракционным концентрированием / Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева, В.А. Крылов // Тезисы докладов Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ», посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина. Москва, 2018 г. – С. 94-95.
10. Сироткин, Р.Г., Елипашева Е.В. Возможности ионохроматографического определения хлоруксусных кислот в водных растворах с использованием различных сорбентов, кондуктометрического и диодно-матричного детекторов / Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева // Тезисы докладов XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 15-17 мая 2018 г. – С . 308-309.
11. Сироткин, Р.Г. Возможности ионохроматографического определения моно-, ди- и трихлорацетат-ионов в питьевой воде / Р.Г. Сироткин, Е.В. Елипашева, В.А. Крылов // Тезисы докладов XXIII Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки). Нижний Новгород, 22-23 мая 2018 г. – С. 92-93.