

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Елипашева Елена Валерьевна,

кандидат химических наук, доцент

Нижний Новгород - 2025

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	8
1.1. Источники поступления хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов в объекты анализа, их физиологическое действие и предельно допустимые концентрации.....	8
1.2. Методики определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов в различных объектах.....	11
1.2.1. Определение хлоруксусных кислот.....	11
1.2.2. Определение тетрафторборат-ионов.....	27
1.3. Микроэкстракционное концентрирование как способ повышения чувствительности и избирательности ионохроматографического определения аналитов.....	37
2. Экспериментальная часть.....	40
2.1. Оборудование.....	40
2.2. Реактивы.....	41
2.3. Формы нахождения аналитов в водных растворах.....	43
2.4. Методика ионохроматографического определения с использованием хроматографа «LC-20 AD SP».....	45
2.5. Микроэкстракционное концентрирование аналитов.....	46
2.5.1. Методика микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот.....	46
2.5.2. Методика микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов.....	48
2.5.3. Методика проверки правильности определения тетрафторборат-ионов независимым методом.....	50
2.6. Оценка погрешности анализа.....	51

3. Результаты и их обсуждение.....	62
3.1. Выбор оптимальных условий хроматографического определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов.....	62
3.2. Результаты микроэкстракционного концентрирования.....	66
3.2.1. Основные параметры концентрирования хлоруксусных кислот.....	66
3.2.2. Определение хлоруксусных кислот в воде централизованных систем питьевого водоснабжения.....	75
3.2.3. Параметры микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов.....	77
3.2.4. Определение тетрафторборат-ионов в сточных водах.....	83
Выводы.....	88
Список сокращений	90
Литература	92

Введение

Актуальность. На сегодняшний день доля антропогенных загрязнений природной воды во много раз превышает объем естественных загрязняющих соединений. Контроль показателей качества питьевой воды осложнен многообразием форм химических веществ, обуславливающих её загрязнение, а также их низким содержанием. Мониторинг разнообразных водных объектов (в т.ч. сточных вод предприятий и лабораторий) ввиду их сложного состава, а также больших концентраций некоторых «матричных» веществ требует включения в методики анализа процессов концентрирования и выделения искомых компонентов.

Для определения ионных форм загрязняющих веществ наиболее применимым остается метод ионной хроматографии (ИХ) ввиду своей простоты, экспрессности и большого количества определяемых веществ. Возможность сочетания с жидкофазной микроэкстракцией является существенным преимуществом указанного метода, поскольку в рамках концепции т.н. «зеленой химии» именно внедрение микроэкстракционного концентрирования сегодня является одной из лидирующих тенденций. Очевидны преимущества такого подхода: уменьшение количества применяемых токсичных веществ, автоматизация и миниатюризация методов анализа с целью снижения объемов отходов реагентов.

Выбор определяемых веществ продиктован в большей степени 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).

Цель 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. Впервые 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).

Положения, выносимые на защиту, сформулированы в выводах.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на: 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), изложены в материалах Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018), 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*.

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

1. Литературный обзор

1.1. Источники поступления хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов в объекты анализа, их физиологическое действие и предельно допустимые концентрации

Основными источниками поступления галогенорганических соединений в окружающую среду являются предприятия органического синтеза, гидролизных, целлюлозно-бумажных, деревообрабатывающих, коксохимических, лакокрасочных, фармацевтических производств. Однако, главным источником поступления хлоруксусных кислот в питьевую воду является обеззараживание природной воды хлорсодержащими веществами. Во время данного процесса происходят реакции между указанными дезинфектантами и содержащимися в природной воде гумусовыми кислотами. По данным литературы [1], из органических веществ природного происхождения в воде может образовываться более 200 как летучих, так и полуметучих галогенсодержащих соединений. Наибольшее внимание уделяется тригалогенметанам. Второе место по частоте определения среди побочных продуктов дезинфекции занимают галогенуксусные кислоты.

Вероятность образования хлорорганических соединений в водопроводной воде особенно высока при использовании в качестве дезинфицирующего реагента гипохлорита натрия. При применении диоксида хлора существует вероятность образования ди- и трихлоруксусной кислот [1]. По характеру воздействия на организм галогенуксусные кислоты относятся к канцерогенам, оказывают общетоксическое воздействие, способны накапливаться в тканях [2].

Концентрация бора в земной коре оценивается менее чем 10 ppm, но в районах богатых бором его концентрация может превышать 100 ppm [3, 4]. Минералы, содержащие бор, встречаются практически повсеместно. Источниками этого элемента в подземных водах служат бороносные осадочные породы (борацит, бура, калиборит, улуксит, колеманит, ашарит), породы, сложенные известково-магнезиально-железистыми силикатами и алюмосиликатами, соленосные отложения, вулканические породы и глины, содержащие бор, сорбированный из морской воды, а также воды нефтяных месторождений, рапа соленых озер, термальные источники, особенно в районах вулканической активности. Возможно поступление соединений бора с различными промышленными сточными водами (преимущественно стекольного, металлургического, машиностроительного, текстильного, керамического, кожевенного производств). Локальное загрязнение почв возможно также при использовании борсодержащих удобрений и химикатов [5]. Многие минералы, содержащие бор, способны переходить в водные растворы [6].

Бор является жизненно необходимым микроэлементом для морского и пресноводного фитопланктона, а также наземных растений. Он необходим, прежде всего, для ассимиляции азота, для развития в корневых клубеньках азотофиксирующих бактерий, для формирования полисахаридных связей в клеточной стенке и для других процессов у высших растений [7, 8]. Исследования [9] подтверждают благотворное влияние этого элемента на рост костей и функции центральной нервной системы у человека. Также бор нормализует выработку гормонов и снижает риск развития артрита и некоторых видов рака.

Тетрафторбораты натрия, калия и аммония – компоненты электролитов при рафинировании и получении покрытий цветных металлов, флюсов для сварки и пайки, формовочных составов при литье Al и Mg и их сплавов, добавки к смазочно-охлаждающим жидкостям при обработке металлов давлением,

фторирующие агенты, гербициды. Тетрафторобораты лития и натрия – исходные вещества для получения тетрагидридоборатов, тетрафтороборат аммония – консервант для древесины, антипирен для полимеров. Тетрафторобораты тяжелых металлов (Fe, Zn, Hg и др.) – катализаторы реакций полимеризации, гидролиза, формилирования в органическом синтезе. Известно также использование аналогичных солей в химических лазерах [10, 11]. В природе тетрафторобораты практически не встречаются.

С 1 марта 2021 года в России действует обобщенный нормативный документ СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [12], где в числе прочих разделов присутствуют нормативы качества и безопасности воды. В документе приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в питьевой воде систем централизованного и нецентрализованного водоснабжения, воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, воде плавательных бассейнов, аквапарков. Так, содержание моно-, ди- и трихлоруксусной кислот в воде любого из перечисленных источников не должно превышать $6 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ мг/л соответственно. К качеству водопроводной воды идентичные требования предъявляет Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) [13]: $2 \cdot 10^{-2}$ мг/л для монохлоруксусной, $5 \cdot 10^{-2}$ мг/л для дихлоруксусной и $2 \cdot 10^{-1}$ мг/л для трихлоруксусной кислоты. Предельно допустимая концентрация бора (суммарно) установлена на уровне 0.5 мг/л [12], по рекомендациям ВОЗ – 0.3 мг/л [13]. Содержание тетрафтороборат-ионов как конкретной формы нахождения данного элемента не нормируется.

Контроль качества питьевой воды допускается проводить только по стандартизированным или аттестованным методикам. На сегодняшний день в России установлено большое количество национальных и межгосударственных

стандартов на определение показателей качества питьевой воды, в том числе на отбор проб [14], требования к разработке методик определения состава и свойств воды [15] и нормы погрешностей измерений [16].

1.2. Методики определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов в различных объектах

1.2.1. Определение хлоруксусных кислот

В таблице 1 приведен обзор методик определения хлоруксусных кислот в объектах окружающей среды, биологических жидкостях, технологических средах и продуктах питания (с 2008 года) с указанием пределов обнаружения примесей. В условиях анализа отражены основные его особенности.

Таблица 1. Методики определения хлоруксусных кислот

Метод	Объект анализа	Условия	Пределы обнаружения, мг/л	Литература
ВЭЖХ-УФ	Сточные воды	Применялась предварительная электромембранная экстракция галогенуксусных и ароматических уксусных кислот. Аналиты экстрагировали в фосфатный буферный раствор (рН 12), находящийся внутри мембраны. После экстракции анализ проводили с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием при длине волны 210 нм. $T_{\text{колонки}} 25^{\circ}\text{C}$; элюент – ацетонитрил: буферный раствор (20:80), рН 2.2	МХУК – $7.2 \cdot 10^{-7}$; ТФУК – $4.3 \cdot 10^{-6}$; ДХУК – $1.9 \cdot 10^{-5}$.	[17]
ЖХ-МС	Грунтовые и	Анализ образца проводится без	МХУК – $5 \cdot 10^{-5}$;	[18]

	поверхностные воды	дериватизации, скорость потока элюента 0.7 мл/мин (элюент А – вода/ацетонитрил, 85:15 об., содержащий 50 мМ КОН и 7 мМ Na₂CO₃; элюент В – деионизованная вода). Колонка Metrosep A Supp 7 (250 × 4.0 мм), T_{колонки} 45°C. Общее время анализа 27 минут.	ДХУК – $5 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $6 \cdot 10^{-5}$; МБУК – $4 \cdot 10^{-5}$; МЙУК – $2.6 \cdot 10^{-4}$; БХУК – $5 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $1.1 \cdot 10^{-4}$; ХЙУК – $6 \cdot 10^{-5}$; БЙУК – $3 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $2.2 \cdot 10^{-4}$; ХДБУК – $2 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $2.2 \cdot 10^{-4}$.	
ЖХ-МС	Вода питьевая, водопроводная	С целью удаления остаточного хлора применяется обработка образцов L-аскорбиновой кислотой. Колонка Waters ACQUITY UPLC ВЕН C8 (2.1 × 100 мм), скорость потока элюента 0.3 мл/мин (элюент А – ацетонитрил; элюент В – 0.1% (об.) уксусная кислота, pH 3.1). T_{колонки}	МХУК – $3.5 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $1.6 \cdot 10^{-4}$; ТХУК – $2.3 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $1.7 \cdot 10^{-4}$; ДБУК – $3.2 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $8.87 \cdot 10^{-3}$; БХУК – $1.6 \cdot 10^{-4}$; БДХУК – $9.9 \cdot 10^{-4}$;	[19]

		40°C. Общее время анализа 7.5 минут.	ХДБУК – $1.44 \cdot 10^{-4}$.	
УЭЖХ-УФ	Вода бассейнов	В работе применена твердофазная экстракция с использованием сорбента на основе диоксида кремния, модифицированного оксидом железа (III). После ультразвуковой десорбции в метанол 5 мкл экстракта вводится в хроматограф. Колонка Waters ACQUITY UPLC BEH C8 (2.1 × 150 мм), скорость потока элюента 0.2 мл/мин (А – 20% водный раствор метанола; В – 80% раствор NaH_2PO_4 , pH 2.0 – 2.2). Длина волны 210 и 220 нм (двухканальный детектор). Время анализа 10 минут.	МХУК – $7 \cdot 10^{-5}$; МБУК – $9.2 \cdot 10^{-5}$; ДХУК – $6.4 \cdot 10^{-5}$; БХУК – $1 \cdot 10^{-6}$; ДБУК – $8 \cdot 10^{-6}$; ТХУК – $1 \cdot 10^{-5}$.	[20]
Двумерная ИХ	Вода различного	В работе применена двумерная система из колонок разных типов:	МХУК – $3 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $5.8 \cdot 10^{-4}$;	[21]

	происхождения	первая – насадочная (IonPac AS19, 4 × 250 мм), вторая - капиллярная (IonPac AS26, 0.4 × 250 мм), которые связаны с кондуктометрическим детектором и мембранной системой подавления фоновой электропроводности. После первой колонки установлена «колонка-ловушка» (Dionex IonSwift MAC200 trap column, 0.75 × 80 мм) для переноса аналитов на капиллярную колонку. Перед детектором в системе находится устройство удаления карбонатов CRD 200. Элюент – КОН, градиентный режим элюирования, скорость потока - 1 мл/мин на первой колонке и 0.01 мл/мин на второй. Время анализа – 65 минут.	ДХУК – $3.4 \cdot 10^{-4}$; ДБУК – $6.4 \cdot 10^{-4}$; ТХУК – $4.6 \cdot 10^{-4}$.	
--	---------------	---	---	--

Двумерная ИХ	Вода различного происхождения	Используются две колонки – насадочная (IonPac AS24, 4 × 250 мм) и капиллярная (IonPac AS26, 0.4 × 250 мм) – с концентрирующей колонкой между ними (аналогично работе [19]). Элюирование – градиентное, с переменной концентрацией (КОН), скорость потока - 1 мл/мин на первой колонке и 0.012 мл/мин на второй. Время анализа 72 мин.	МХУК – $1.7 \cdot 10^{-3}$; МБУК – $7 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $7 \cdot 10^{-4}$; БХУК – $3 \cdot 10^{-4}$; ДБУК – $7 \cdot 10^{-4}$; ТХУК – $7 \cdot 10^{-4}$; БДХУК – $7 \cdot 10^{-4}$; ХДБУК – $1.7 \cdot 10^{-3}$; ТБУК – $1.7 \cdot 10^{-3}$.	[22]
ИХ-КД	Питьевая вода	Используется прямой ввод большого объема пробы (500 мкл), осуществляли предварительное осаждение ионов Cl^- и SO_4^{2-} , используя $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Ag_2O . Колонка IonPac AS14A (3 × 150 мм); элюент – NaOH, градиентный режим элюирования, скорость потока 0.5	МХУК – $3.7 \cdot 10^{-3}$; ДХУК – $3.6 \cdot 10^{-3}$; ТХУК – $3.54 \cdot 10^{-2}$.	[23]

		мл/мин. $T_{\text{колонки}}$ 30°C. Время анализа 40 мин.		
ИХ-МС	Вода бассейнов	Анализ осуществляется по стандартной методике Американской ассоциации общественного здравоохранения [24]. Колонка IonPac AS19, 2 × 250 мм. Элюент – КОН, градиентный режим элюирования, скорость потока 0.25 мл/мин.	ГУК – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л	[25]
Ион-парная ЖХ-МС	Вода различного происхождения	Применена предварительная твердофазная экстракция на картридже, заполненном сорбентом Lichrolut EN. Сконцентрированные аналиты извлекают промыванием картриджа 2 мл смеси 15 мМ дибутиламин : ацетонитрил (95:5). Колонка Waters PАН (3.0 × 250 мм). Градиентный режим элюирования: А	МХУК – $3 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $3.1 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $2.4 \cdot 10^{-4}$; ДБУК – $4 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $9 \cdot 10^{-5}$.	[26]

		– 5 мМ дибутиламин, водный раствор, рН=7, Б – ацетонитрил; скорость – 0.2-0.3 мл/мин.		
ВЭЖХ-КД	Водопроводная вода	Применяется предварительная твердофазная экстракция с использованием сорбента LiChrolut EN. Сконцентрированные аналиты извлекали раствором 10 мМ NaOH, полученные экстракты очищали от мешающих примесей на картриджах OneGuard (Dionex) в Ba ²⁺ , Ag ⁺ и H ⁺ - формах. Колонка Ion Pac Cryptand A1 (3 × 150 мм) с регулируемой обменной емкостью. Мембранная система подавления фоновой электропроводности (ASRS-Ultra, Dionex). Градиентный режим элюирования: до трех минут – 10 мМ NaOH, с третьей минуты – 10	МБУК – $8 \cdot 10^{-3}$; ТБУК – $2.1 \cdot 10^{-1}$.	[27]

		мМ LiOH. Время анализа 25 минут.		
ГХ-МС	Сыры (сырные продукты)	Исследуемые компоненты экстрагировали из сыра водой и после центрифугирования водную фазу отбирали для дериватизации аналитов и их одновременной экстракции (реагенты – диметилсульфат и гидросульфат тетрабутиламмония, органический модификатор – н-пентан), затем смесь помещали в автоматический пробоотборник для статического парофазного анализа. Колонка HP-5MS (30 × 250 мкм с толщиной пленки 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость – 1 мл/мин. Применено программирование температуры колонки.	Пределы обнаружения, мкг/кг: ТГМ – 0.05-0.50; ГУК – 0.15-0.85.	[28]
ГХ-МС	Консервирован	Разработаны методики определения	Пределы	[29]

	ные овощи	ТГМ и ГУК в твердой и жидкой фазах консервированных овощей (овощи и консервирующий раствор соответственно). Алгоритм аналитических процедур и применяемые реагенты аналогичны работе [28].	обнаружения: В овощах, мкг/кг: ТГМ – 0.19; ГУК – 0.45. В консервирующем растворе, мг/л: ТГМ – $5 \cdot 10^{-5}$; ГУК – $9 \cdot 10^{-5}$.	
ГХ-МС	Молоко и сухие молочные смеси	Образец подвергали депротеинированию (осаждение белков с помощью кислот), затем проводили дериватизацию и одновременную экстракцию определяемых компонентов аналогично работам [28, 29].	МХУК – $1.4 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $1.4 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; МЙУК – $5 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $3 \cdot 10^{-5}$; БХУК – $3 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $6 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $1 \cdot 10^{-4}$; ХДБУК – $1.5 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $5 \cdot 10^{-4}$.	[30]

ГХ-МС	Вода различного происхождения	Применяется дериватизация и последующая твердофазная микроэкстракция аналитов модифицированным силикагелем C18 (устройство в виде съемной иглы). Реагенты для дериватизации: N-этил-N'-(3-диметиламинопропил)-карбодиимид гидрохлорид и 2,2,2-трифторэтанол. Для извлечения сконцентрированных аналитов сорбент промывают метил-трет-бутиловым эфиром. Колонка DB-VRX capillary column (20 м × 0.18 мм × 1 мкм), газ-носитель – гелий. Применено программирование температуры колонки. Общее время анализа 27.5 мин.	МХУК – $6.9 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $3.6 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $5.5 \cdot 10^{-4}$; ТХУК – $1.2 \cdot 10^{-3}$; ДБУК – $7.4 \cdot 10^{-4}$.	[31]
ГХ-МС	Напитки, соки	Применяется дериватизация аналитов с одновременной	МХУК – $1.4 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $1.2 \cdot 10^{-4}$;	[32]

		экстракцией (аналогично работам [28 – 30]).	ДХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; МЙУК – $5 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $3 \cdot 10^{-5}$; БХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $6 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $1.1 \cdot 10^{-4}$; ХДБУК – $1.3 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $4.5 \cdot 10^{-4}$.	
ГХ-МС	Моча	Применяется дериватизация аналитов с одновременной экстракцией (аналогично работам [28 – 30, 32]).	МХУК – $1.1 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $9 \cdot 10^{-5}$; ДХУК – $1 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; БХУК – $1 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $4 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $8 \cdot 10^{-5}$; ХДБУК – $1 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $4 \cdot 10^{-4}$.	[33]
ГХ-МС	Вода различного	Применена капельная микроэкстракция (экстрагент – н-	МХУК – $1.2 \cdot 10^{-3}$; ДХУК – $1.9 \cdot 10^{-4}$;	[34]

	происхождения	октанол) с одновременной дериватизацией определяемых компонентов. В качестве дериватирующих реагентов рассмотрены н-октанол, пентафторбензилбромид и N,O-бис(триметилсилил)ацетамид. Трифторуксусный ангидрид используется в качестве катализатора. Колонка Rtx-5MS, 30 м × 0.25 мм с толщиной пленки 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Температура испарителя – 240°C. Применено программирование температуры колонки.	МБУК – $2.5 \cdot 10^{-4}$; ТХУК – $1 \cdot 10^{-4}$; БХУК – $2.2 \cdot 10^{-4}$; ДБУК – $2.2 \cdot 10^{-4}$.	
ГХ-МС	Вода различного происхождения	Разработана методика, включающая одновременную жидкостную микроэкстракцию и метилирование (дериватизацию) анализов.	МХУК – $1.3 \cdot 10^{-4}$; МБУК – $1.1 \cdot 10^{-4}$; ДХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $3 \cdot 10^{-5}$;	[35]

		Алгоритм аналитических процедур и применяемые реагенты аналогичны работам [26 – 28, 30, 31]. Колонка HP-5MS, 60 м × 0.25 мм с толщиной пленки 0.25 мкм.	БХУК – $2 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $5 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $1 \cdot 10^{-4}$; ДБХУК – $1.2 \cdot 10^{-4}$; ТБУК – $4 \cdot 10^{-4}$.	
ГХ-ЭЗД	Овощи	Применение ультразвукового воздействия на стадии экстракции и дериватизации девяти ГУК позволило сократить общее время анализа до 15 минут. После дериватизации (реагент – 10% раствор серной кислоты в этаноле) полученные эфиры выделяли жидкостной экстракцией н-гексаном и анализировали на газовом хроматографе с электронозахватным детектором. Колонка Factor Four Capillary Column (VF-5ms, 60 м × 0.25 мм, i.d. DF = 0.25).	Пределы обнаружения, мкг/кг: МХУК – 9.7; МБУК – 4.9; ДХУК – 0.5; ТХУК – 1.0; БХУК – 0.7; ДБУК – 0.5; БДХУК – 1.1; ХДБУК – 0.4; ТБУК – 0.5.	[36]

		Газ-носитель – гелий, скорость потока 1.6 мл/мин. Применено программирование температуры колонки.		
ГХ-МС	Вода различного происхождения	Предложены три способа дериватизации аналитов: 1) одновременная микроэкстракция (экстрагент – н-гексан) и дериватизация в водной фазе с диметилсульфатом и гидросульфатом тетрабутиламмония; 2) микроэкстракция метил-трет-бутиловым эфиром и последующая дериватизация 10%-ным раствором серной кислоты в метаноле; 3) дериватизация метанолом в подкисленной водной среде и последующая микроэкстракция	МХУК – $8 \cdot 10^{-5}$; МБУК – $6 \cdot 10^{-5}$; ДХУК – $1 \cdot 10^{-5}$; МЙУК – $2 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $1 \cdot 10^{-5}$; БХУК – $1 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $3 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $1.5 \cdot 10^{-4}$; ХЙУК – $3 \cdot 10^{-5}$; ХДБУК – $1.2 \cdot 10^{-4}$; БЙУК – $8 \cdot 10^{-5}$; ТБУК – $4 \cdot 10^{-4}$; ДЙУК – $4 \cdot 10^{-5}$.	[37]

		метил-трет-бутиловым эфиром. Колонка HP-5MS (30 × 250 мкм с толщиной пленки 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, скорость – 1 мл/мин. Применено программирование температуры колонки.		
Капиллярный электрофорез	Питьевая вода	Использован метод онлайн-обогащения, при котором происходит одновременное концентрирование в $2 \cdot 10^4$ раз. Для устранения влияния мешающих ионов применяется метод твердофазной очистки. Cl^- , Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CN^- , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SeCN^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , SCN^- , SO_4^{2-} , WO_4^{2-} – удаляются путем очистки на картридже OnGuard II $\text{Ba}^{2+}/\text{Ag}^+/\text{H}^+$.	ТБУК – $1.8 \cdot 10^{-5}$; БДХУК – $2.8 \cdot 10^{-5}$; ДБУК – $4.7 \cdot 10^{-5}$; МЙУК – $1.3 \cdot 10^{-5}$; МБУК – $3.1 \cdot 10^{-5}$; ХДБУК – $3.8 \cdot 10^{-5}$; ТХУК – $1.2 \cdot 10^{-4}$; БХУК – $8 \cdot 10^{-5}$; ДХУК – $5.1 \cdot 10^{-5}$; МХУК – $6.9 \cdot 10^{-5}$.	[38]

Анализ литературных данных показал, что наиболее распространенным методом определения хлоруксусных кислот является газовая хроматография [28 – 37] с предварительной дериватизацией и последующей или одновременной жидкофазной микроэкстракцией. Применение масс-спектрометрического детектора позволило снизить пределы обнаружения до $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ мг/л, электронно-захватного – до $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот с кондуктометрическим детектированием (ИХ-КД) с пределами обнаружения $3.6 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ мг/л описано в [23], где авторами применен ввод большого объема пробы, предварительное осаждение мешающих ионов и градиентное элюирование. Применение двумерной ионной хроматографии [21, 22] позволило понизить пределы обнаружения до $3 \cdot 10^{-4} - 1.7 \cdot 10^{-3}$ мг/л. В других приведенных в таблице работах для снижения пределов обнаружения хлоруксусных кислот при их определении методами жидкостной хроматографии применено твердофазное концентрирование [20, 26, 27], электромембранная экстракция [17] или предварительное удаление мешающих примесных компонентов [19].

1.2.2. Определение тетрафторборат-ионов

В таблице 2 приведен обзор существующих методик определения тетрафторборат-ионов. Основное место занимают спектрофотометрические и хроматографические методики.

Таблица 2. Методики определения тетрафторборат-ионов

Метод	Объект анализа	Условия	Предел обнаружения, мг/л	Литература
СФ	Минеральные воды	Применен перевод соединений бора в форму тетрафторборатного аниона в кислой среде под действием ультразвука и образование ионной пары с астрофлоксином. Проводится дисперсионная жидкостно–жидкостная микроэкстракция (Экстрагенты: амиловый спирт и тетрахлорметан; диспергатор – ацетонитрил). $\lambda = 553 \text{ нм}$	0.015	[39]

ИХ-КД	Модельные растворы	Описано ионохроматографическое определение тетрафторборат-ионов и суммарного содержания бора с помощью перевода борной кислоты в BF_4^-. Исследовано поведение различных гидролизных форм BF_4^- в растворе. Аналитическая колонка Dionex AS16, подавительная колонка Dionex ASRS(R) Ultra II. Элюент: 35 мМ NaOH.	0.2	[40]
СФ	Подземные воды нефтегазовых месторождений	Предложен экстракционно-фотометрический метод определения бора в форме тетрафторборат-иона. Определение основано на химическом превращении	0.024	[41]

		соединений бора в тетрафторборат при комнатной температуре в присутствии серной кислоты и фторида натрия. Фотометрический реагент – бриллиантовый зеленый, экстрагент – бензол. Длина волны $\lambda = 610$ нм.		
ИХ-КД	Ионные жидкости	Определяемая форма – тетрафторборат-ион. Использована монолитная колонка Chromolith Speed ROD RP-18e (4.6 × 50 мм). Элюент: 0.5 мМ ТБАОН + 0.31 мМ фталевой кислоты, скорость потока 6 мл/мин.	1.4	[42]

ВЭЖХ-КД	Ионные жидкости	Использована монолитная колонка Chromolith Speed ROD RP-18e (4.6 × 50 мм). Элюент: 0.1 мМ гидроксида тетрабутиламмония + 0.05 мМ лимонной кислоты + 3% ацетонитрила (pH 5.5), скорость потока 6 мл/мин.	0.42	[43]
ИХ-КД	Ионные жидкости	Использована колонка Shim-pack IC-A3 (150 × 4.6 мм). Элюент: 1.2 мМ бифталата калия, температура колонки 30 °С, скорость потока 1.0 мл/мин.	0.02 – 1.88	[44]
ИХ-КД	Ионные жидкости	Использована колонка Shim-pack IC-A3 (150 × 4.6 мм). Элюент: 1.25 мМ бифталата калия, температура колонки	0.02 – 0.58	[45]

		45 °С, скорость потока 1.5 мл/мин.		
ВЭЖХ-КД	Ионные жидкости	Использована колонка Diamonsil C18 (250 × 4.6 мм, размер пор 5 мкм). Элюент: 0.15 мМ ТБАОН + 0.099 мМ яблочной кислоты + 20 % (об.) ацетонитрила (рН 6.5), скорость потока 1 мл/мин. Температура колонки 25 °С.	0.36	[46]
ПИА	Растворы электролитических ванн	Применены мембранные BF_4^- -селективные трубчатые электроды. Градуировочный график сохраняет линейность в диапазоне концентраций $4 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$ М при рН 2.7 – 11.5.	0.01	[47]

СФ	Сточные воды	Предварительно тетрафторборат-ионы экстрагируют в виде ионной пары с бис[2-(5-хлор-2- пиридилазо)-5- диэтиламинофенолато] кобальтом (III) в хлорбензол. Оптическую плотность измеряют при длине волны 567 нм относительно холостого опыта.	0.009	[48]
ПИА	Растворы электролитических ванн	Проведено сравнительная оценка трех типов BF_4^- - селективных электродов без внутреннего раствора сравнения. Все рассмотренные электроды обладают линейностью градуировочной зависимости в диапазоне	0.2	[49]

		концентраций 10^{-5} – 10^{-1} М с крутизной 58 мВ/рС при рН 3.0 – 11.5.		
ВЭЖХ-КД	Ионные жидкости	Хроматографическая система содержит две колонки: анионообменную Phenosphere SAX и катионообменную Luna SCX, (размеры обеих 250×4.6 мм, размер пор 5 мкм), последовательно подключенные к кондуктометрическому детектору. Элюент: 5 мМ гидрофталата калия + 15 мМ фталевой кислоты + 45% об. ацетонитрила, рН 3.05. Скорость потока 1 мл/мин.	0.8	[50]

Ионометрия	Органические электролиты	В работе в качестве индикаторного электрода использовали нитрат-селективный электрод «Элит-021», предварительно выдержанный в течение суток в 0.1 М растворе KBF_4 . Применен метод градуировочного графика.	0.9	[51]
ИХ-КД	Ионные жидкости	Применена анионообменная колонка. Элюент: 1.6 мМ Na_2CO_3 + 3.9 мМ NaHCO_3 , скорость потока 0.6 мл/мин.	0.08	[52]
Потенциометрическое титрование	Модельные растворы	Применено кислотно-основное потенциометрическое титрование по заместителю H^+ (один из продуктов гидролиза BF_4^-)	Диапазон содержаний 0.01 – 0.1 М	[53]

Нужно отметить, что многие из рассмотренных методик применены для определения суммарного содержания бора в различных образцах с помощью предварительного перевода находящихся в пробах форм бора в тетрафторборат-ионы. Наиболее эффективный и быстрый способ перевода – реакция с фторидом натрия в сильноокислой среде под воздействием ультразвукового облучения – описан в работе [39]. Исследования по количественному переводу H_3BO_3 в BF_4^- проведены в работе [6]. Авторы статьи провели термодинамические расчеты, описывающие состояние равновесия в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--F}^-\text{--H}^+$ с учетом существования в растворе борсодержащих (H_3BO_3 , $\text{BF}(\text{OH})_3^-$, $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- и BF_4^-) и фторсодержащих (H_2F_2 , HF_2^- , HF , F^- , $\text{BF}(\text{OH})_3^-$, $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- и BF_4^-) форм веществ. Построены зависимости мольных долей борсодержащих компонентов в зависимости от pH среды для различных концентраций фторид-ионов (рисунок 1):

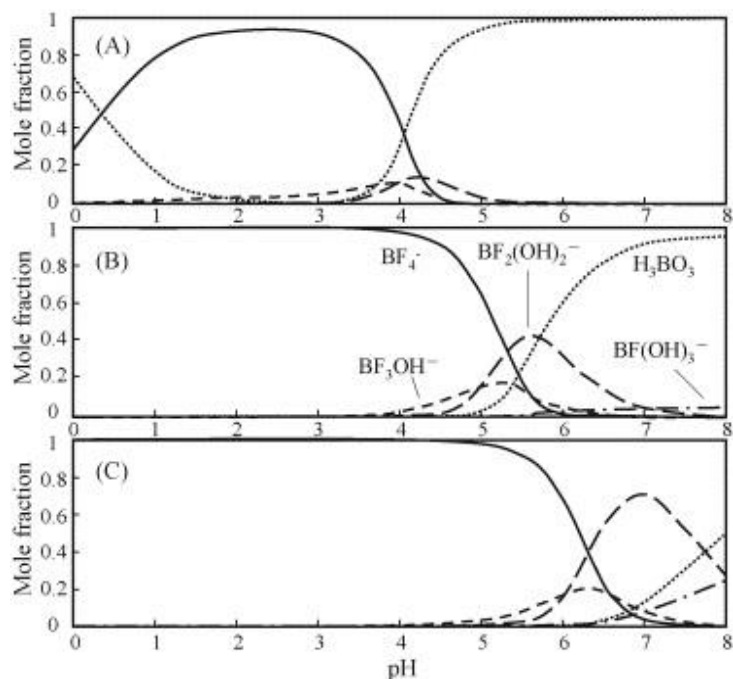


Рисунок 1. Влияние pH среды на мольную долю борсодержащих компонентов для различных концентраций фторид-ионов: (А) – 0.01 моль/л; (В)– 0.1 моль/л; (С) – 1.0 моль/л.

При концентрации свободных фторид-ионов 0.01 моль/л максимальная мольная доля тетрафторборат-ионов при pH 2 – 3 составляет 93.5%. При увеличении концентрации свободных фторид-ионов до 0.1 – 1 моль /л мольная доля BF_4^- увеличивается до 99% при pH 3.5 – 4.5. При pH > 7 тетрафторборат-ионы не образуются даже при концентрации свободных фторид-ионов 1 моль/л. Мольная доля BF_4^- превышает 99.9%, когда концентрация свободных фторид-ионов составляет 1.0 М или выше, что практически согласуется с расчетными данными. Несмотря на то, что тетрафторборат-ионы образуются только в кислой среде, они остаются в течение длительного времени стабильными и в щелочных условиях, что открывает возможности анализа полученных после перевода растворов с помощью ионной хроматографии. Однако в этом случае неизбежна повышенная нагрузка как на аналитическую колонку, так и на систему подавления фонового сигнала из-за больших концентраций фторид-ионов и анионов кислоты, используемой для снижения pH (чаще H_2SO_4), а также необходимости нейтрализации сильноокислой среды. Данные ограничения могли бы быть устранены микроэкстракционным концентрированием тетрафторборат-ионов. Помимо прочего, этот способ подготовки пробы применим при решении задач, связанных с селективным выделением и определением BF_4^- в присутствии других борсодержащих ионов. Сведений о подобных методиках в литературе нами не найдено.

1.3. Микроэкстракционное концентрирование как способ повышения чувствительности и избирательности ионохроматографического определения аналитов

Определение низких содержаний как токсичных веществ, так и биологически активных компонентов в водных средах методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием в большинстве случаев требует повышения чувствительности и селективности анализа, поскольку достигаемые пределы

обнаружения обычно составляют $n \cdot 10^{-2}$ мг/л [54]. Улучшение указанных параметров возможно за счет изменения состава подвижной и неподвижной фаз и подбора условий хроматографирования [55], либо при помощи предварительной подготовки пробы к анализу. Одним из таких способов пробоподготовки является жидкостная микроэкстракция [56]. Среди её преимуществ нужно отметить уменьшение расхода пробы и токсичных растворителей, сокращение длительности анализа, возможность объединения в одну стадию нескольких аналитических процедур, например, концентрирования целевых аналитов и отделения мешающих веществ. Применение данного способа пробоподготовки отвечает принципам концепции «зеленой химии», развитие которой становится все более приоритетной задачей [57 – 60]. Однако при использовании классической жидкостной микроэкстракции затрудняется анализ полученного экстракта методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором. В присутствии органических растворителей может изменяться объем ионообменных сорбентов в аналитической и подавляющей колонках. При его уменьшении происходит оседание упаковки, и образуются пустоты (т.н. мертвый объем), что сопровождается потерей эффективности. Набухание ионообменных смол приводит к увеличению сопротивления потоку подвижной фазы, что уменьшает скорость элюента и может привести к разрушению сорбента и корпуса самой колонки [61]. Со стороны кондуктометрического детектора возможна нестабильность базовой линии, поскольку электропроводность экстракта понижается с уменьшением его диэлектрической проницаемости [62], и будет резко отличаться от фона подвижной фазы. Для осуществления ионохроматографического анализа органических экстрактов сотрудниками кафедры аналитической химии ННГУ предложен [63] способ замены матрицы экстракта. Сущность его заключается в испарении экстрагента и растворении полученного остатка в небольшом объеме воды или элюента, который впоследствии вводится в дозирующее устройство ионного хроматографа. Такой подход обеспечивает практически 100%-ный переход примесей из органической фазы в водную и значительно ускоряет процесс

пробоподготовки. В рассмотренных нами обзорах, посвященных дисперсионной жидкостной микроэкстракции [56, 64 – 67] не упоминается о применении подобных техник для концентрирования рассматриваемых соединений из водных сред.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование

Жидкостный хроматограф LC-20 Prominence Shimadzu, состоящий из насоса LC-20ADsp, дегазатора DGU-20A3, инжектора для ручного ввода проб производства фирмы Rheodyne из инертного материала PEEK, кондуктометрического детектора CDD-10AVpr, системного контроллера CBM-20A Lite, термостата колонок CTO-20A. Система подавления фоновой электропроводности – колоночная. Система сбора и обработки данных для жидкостного хроматографа: компьютер с программным обеспечением LcSolution.

Спектрофотометр UVmini-1240 Shimadzu использовали для снятия спектров исследуемых растворов в УФ- и видимой областях спектра (190-1100 нм), экстракционно-фотометрического определения тетрафторборат-ионов; $l = 1$ см.

Весы лабораторные AUX 320 Shimadzu для взвешивания навесок при приготовлении растворов.

Ультразвуковая ванна ПСБ-Галс 133505 с мощностью генератора ультразвука 50 Вт и рабочей частотой 35 кГц для диспергирования экстрагента.

Кондуктометр Анион 4100 для контроля чистоты используемой деионированной воды.

Центрифуга СМ-6М со скоростью вращения ротора от 100 до 3500 об/мин для отделения экстракта (деэмульсификации).

Мерная посуда, ампулы для микроэкстракционного концентрирования емкостью 5 мл.

Микродозаторы HTL 20-200 мкл и DragonLAB TopPette Pipettor 2-20 мкл.

В таблице 3 представлены характеристики используемых сорбентов.

Таблица 3. Используемые сильноосновные аниониты с различными матрицами и обменной емкостью

Анионит (зернение, мкм)	Тип анионита	Матрица *	Обменная емкость, мг-экв/г
«Аниекс-N» (16 – 20)	Поверхностно-привитые	ПМА с химически привитыми функциональными группами	0.01
«ХИКС» (25 – 40)	Объемно-пористые	ПМА-основа с частицами аминированного латекса	0.02
«ОКА» (25 – 40)			0.1
«КАНК-Аст» (16 – 20)	Центрально-привитой (гелиевый)	СДБ	0.01

* ПМА – полиметакрилатная, СДБ – стиролдивинилбензольная матрицы.

2.2. Реактивы

Для приготовления аминокислотного элюента (1.0 мМ КОН и 1.0 мМ тирозина) использовали КОН и тирозин квалификации «х. ч.». Карбонатный элюент (1.0 мМ Na_2CO_3 + 4.0 мМ NaHCO_3) также готовили из реактивов квалификации «х. ч.».

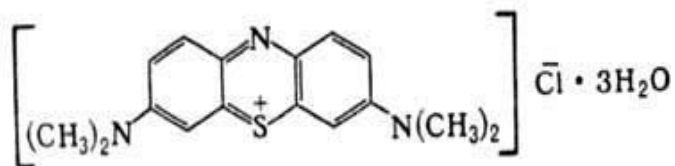
Из соответствующих натриевых или калиевых солей квалификации «х.ч.» готовили первичные стандартные растворы, содержащие 5 мг/мл аналитов: F^- , CH_3COO^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Из моно-, ди- и трихлоруксусных кислот квалификации «х.ч.» готовили первичные стандартные растворы $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$,

$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, CCl_3COO^- с концентрацией 5 мг/мл. Для приготовления первичного стандарта BF_4^- с концентрацией 1 мг/мл (в пересчете на содержание бора) была выбрана соответствующая аммониевая соль квалификации «х.ч.». Градуировочные растворы получали разбавлением первичных стандартов деионизированной водой непосредственно перед проведением эксперимента. Первичные растворы всех исследуемых аналитов хранили в полиэтиленовой таре не более месяца.

Для приготовления растворов применяли деионизированную воду ($\kappa \leq 2$ мкСм/см), содержание искомых аналитов в которой меньше пределов обнаружения (вычисляли, исходя из утроенного стандартного отклонения сигнала фона с учетом коэффициентов чувствительности [68]). Деионизированную воду с указанной удельной электропроводностью получали из дистиллированной воды по общепринятой методике [69] и хранили не более недели в канистрах из полиэтилена. Удельную электропроводность деионизированной воды измеряли при постоянной температуре $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ с погрешностью $\pm 1\%$, применяя кондуктометр Анион 4100.

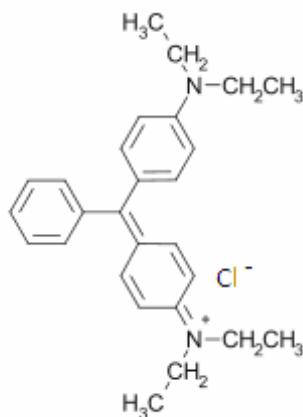
В качестве фотометрических реагентов применяли:

1) метиленовый голубой (МГ):



Использовали реактив классификации «ч.д.а.» Для приготовления раствора индикатора ($2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) навеску МГ (0.0093 г), тщательно перетертую в ступке, растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор хранили в условиях, исключающих попадание света, не более 2-х суток с момента приготовления.

2) Бриллиантовый зелёный (БЗ)



Раствор бриллиантового зелёного ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готовили растворением 0.0603 г в 25 мл дистиллированной воды. Раствор хранили в посуде из темного стекла не более 2-х суток с момента приготовления.

2.3. Формы нахождения аналитов в водных растворах

Моно-, ди- и трихлоруксусная кислоты являются одноосновными кислотами с константами диссоциации 2.86, 1.3 и 0.7 соответственно [70]. Диаграммы распределения их форм представлены на рисунке 2. В объектах анализа, которыми преимущественно являются образцы воды систем централизованного водоснабжения, эти аналиты присутствуют в форме моно-, ди- и трихлорацетат-ионов, что и обуславливает выбор ионной хроматографии как метода их определения. Однако, в случае использования микроэкстракции хлоруксусные кислоты необходимо перевести в молекулярную форму, снизив pH пробы исследуемой воды. В большинстве неводных растворителей, используемых в качестве экстрагентов, хлоруксусные кислоты не существуют в ионной форме. Это объясняется влиянием диэлектрической проницаемости растворителя – чем ниже её значение, тем ниже степень диссоциации растворенных в нем веществ [71].

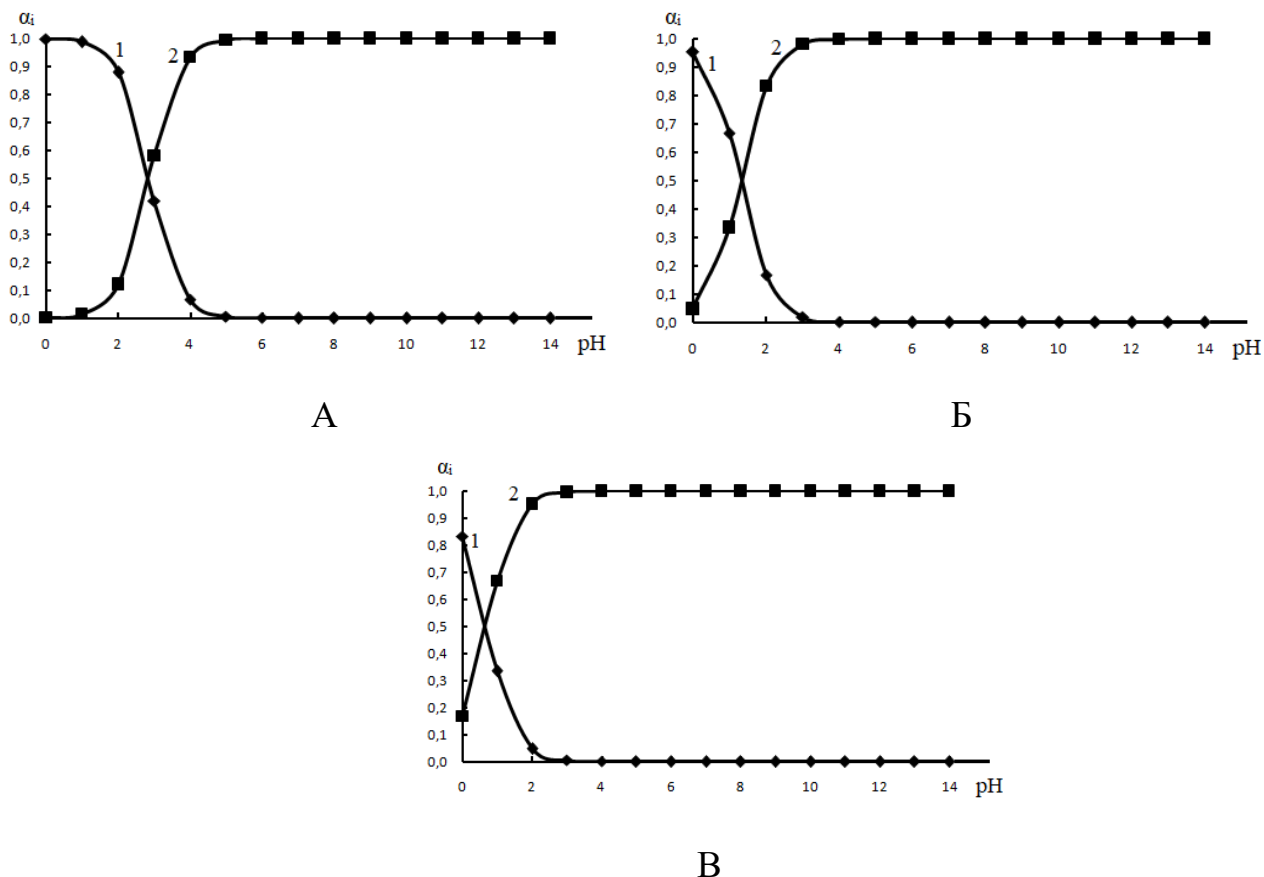
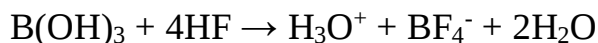


Рисунок 2. Диаграммы состояния хлоруксусных кислот в водных растворах. А – монохлоруксусная кислота, Б – дихлоруксусная кислота, В – трихлоруксусная кислота. 1 – молекулярная форма, 2 – депротонированный ион.

Борофтористоводородная (или тетрафторборная) кислота образуется в основном как продукт превращений с участием BF_3 . В реакции



3 моль фтороводородной кислоты вступают в реакцию с образованием промежуточного трифторида бора, а последний участвует в синтезе тетрафторборной кислоты [72].

Трехфтористый бор обладает высокой реакционной способностью, он легко взаимодействует с водой с образованием (в зависимости от условий реакции) различных продуктов гидролиза, вплоть до борной кислоты. Кроме указанных реакций, для трехфтористого бора характерны реакции присоединения. В

образующихся соединениях атом бора становится четырехвалентным за счет образования четвертой координационной связи и имеет устойчивую восьмиэлектронную оболочку.

Тетрафторборная кислота является довольно сильной кислотой. Для водных растворов ее значение pK_a составляет -0.44 [73]. При длительном хранении она неустойчива и гидролизуется до $Hb(OH)F_3$ и более гидролизованных продуктов. Соли ее — тетрафторобораты — большей частью хорошо растворимы в воде, поэтому нашли широкое применение для отделения и определения малых количеств бора [74].

2.4. Методика ионохроматографического определения с использованием хроматографа «LC-20 AD SP»

Метод ионохроматографического анализа воды основан на разделении анионов на ионообменной колонке и их регистрации с помощью кондуктометрического детектора.

При выполнении измерений в помещении лаборатории были соблюдены следующие условия:

- атмосферное давление $101.3 \text{ кПа} \pm 3 \text{ кПа}$;
- температура воздуха рабочего помещения $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $220 \pm 10 \text{ В}$;
- частота переменного тока $50 \pm 1 \text{ Гц}$.

Условия ионохроматографического анализа

Применяли двухколоночный вариант ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.

- разделяющая колонка 150×4 мм, аниониты КАНК-Аст; Anieks-N; ОКА; ХИКС»;
- подавляющая колонка 150×4 мм, катионит КУ-2×8 (50 мкм) в H^+ -форме;
- объем пробы (петлевой дозатор) – 50 мкл;
- температура термостата 32 °С (термостатируются колонки и кондуктометрическая ячейка)
- используемые элюенты:
 1.0 мМ КОН и 1.0 мМ тирозина, скорость подачи – 2 мл/мин (при определении хлоруксусных кислот)
 1.0 мМ Na_2CO_3 + 4.0 мМ $NaHCO_3$, скорость потока 3 мл/мин (при определении BF_4^-)

2.5. Микроэкстракционное концентрирование аналитов

2.5.1. Методика микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот

Микроэкстракционное концентрирование осуществляли в стеклянной центрифужной ампуле, имеющей объём 5 мл, для сбора микроэкстракта к ампуле сверху припаян капилляр, диаметром 2.50 ± 0.05 мм. С целью перевода аналитов в молекулярную форму добавляли к 4.1 мл анализируемой воды 250 мкл концентрированной серной кислоты (при рН менее 0.5 все три хлоруксусные кислоты существуют в молекулярной форме). Затем добавляли 1.8 г высаливателя – сульфата натрия. Полученный раствор переносили в центрифужную ампулу и добавляли экстрагент. Ампулу закрывали силиконовой заглушкой для уменьшения испарения экстрагента. Ввод экстрагента (400 мкл) в ампулу осуществляли с одновременным диспергированием либо механическим способом, либо

ультразвуковым облучением. После этого образовавшуюся эмульсию центрифугировали. Далее отбирали выделившийся экстракт и переносили в тефлоновую подложку, испаряли экстрагент в вытяжном шкафу при комнатной температуре (самопроизвольное испарение). К остатку в подложку добавляли 50 мкл элюента, перемешивали стеклянной палочкой и вводили полученный раствор в хроматограф. Таким образом, во время замены матрицы экстракта происходит дополнительное концентрирование и одновременный перевод определяемых веществ в аналитически активную ионную форму. На рисунке 3 схематично изображена последовательность действий при проведении микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот. Характеристики применяемых экстрагентов представлены в таблице 4.

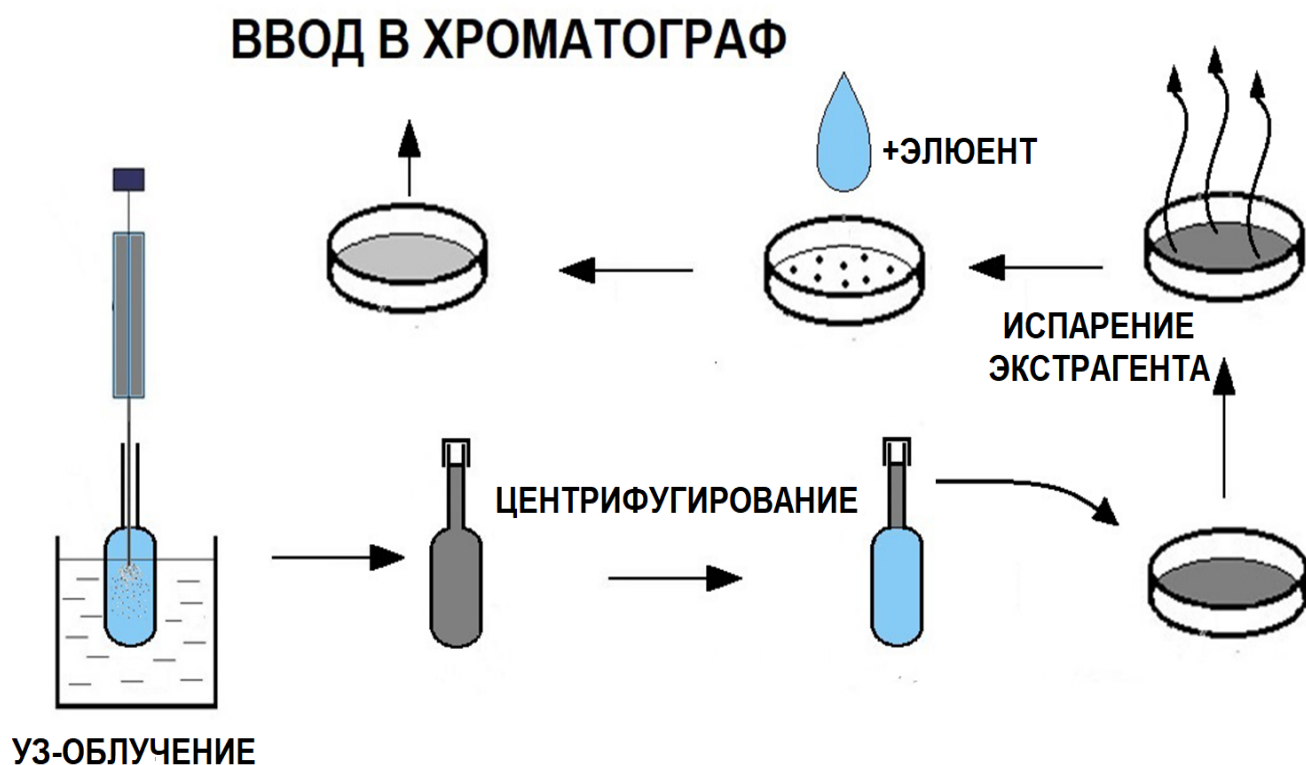


Рисунок 3. Схема микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот.

Таблица 4. Некоторые свойства применяемых экстрагентов для извлечения хлоруксусных кислот [75, 76]

Экстрагент	Растворимость в воде (при 20°C), г/100 г H ₂ O	Температура кипения, °C	Дипольный момент, D	Диэлектрическая проницаемость
Диэтиловый эфир, хч	6.5	35.6	1.15	4.3
Метил-трет-бутиловый эфир, хч	4.2	55.2	1.41	2.4

2.5.2. Методика микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов

Известно, что катионы четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) способны образовывать экстрагируемые из водных сред ионные пары с неорганическими анионами [77]. Растворимость подобных соединений типа $(\text{ЧАО}^+)(\text{BF}_4^-)$ гораздо выше в органических растворителях, чем в воде [78]. Поэтому представляется возможным осуществление жидкофазного микроэкстракционного концентрирования BF_4^- в виде ионной пары, которая образуется между анионом аналита и катионом ион-парного реагента за счет электростатического взаимодействия [79]. Для микроэкстракционного концентрирования применялась центрифужная ампула специальной конструкции объемом 4.5 мл. Нижняя часть ампулы выполнена в виде сужения длиной 10.00 ± 0.05 мм и внутренним диаметром 2.70 ± 0.05 мм. Такая конфигурация позволяет отбирать микроколичества экстрактов с матрицей, имеющей бóльшую плотность, чем у воды. Пробу анализируемой воды объемом 3.0 мл помещали в данную ампулу, добавляли раствор ион-парного реагента. Затем

помещали ампулу в ультразвуковую ванну и добавляли 500 мкл экстрагента с одновременным воздействием ультразвукового облучения. Полученную эмульсию разделяли центрифугированием. Выделившийся экстракт (400 мкл) подвергали замене органической матрицы на водную. Для этого его помещали в тefлоновую подложку и испаряли экстрагент под инфракрасной зеркальной лампой, затем к остатку добавляли 50 мкл элюента. Полученный раствор вводили в хроматограф. Схематично процесс микроэкстракционного концентрирования изображен на рисунке 4. Характеристики применяемых экстрагентов и ион-парных реагентов представлены в таблицах 5, 6.

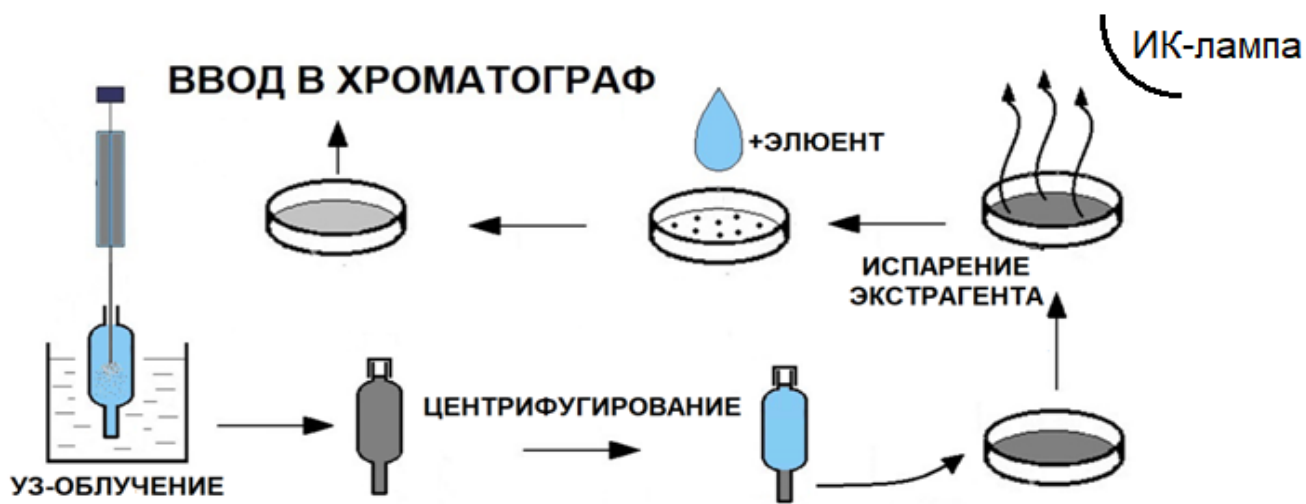


Рисунок 4. Схема микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов.

Таблица 5. Некоторые характеристики применяемых ион-парных реагентов для извлечения $(\text{ЧАО}^+)(\text{BF}_4^-)$

Экстрагент	Молярная масса, г/моль	Форма выпуска, производитель
Тетрабутиламмония гидроксид	259.47	40%-ный водный раствор, SigmaAldrich, Швейцария
Тетраэтиламмония гидроксид	147.26	25%-ный водный раствор, Acros Organics, Индия

Таблица 6. Некоторые свойства применяемых экстрагентов для извлечения $(\text{ЧАО}^+)(\text{BF}_4^-)$ [75, 76]

Экстрагент	Растворимость в воде (при 20°C), г/100 г H ₂ O	Температура кипения, °C	Дипольный момент, D	Диэлектрическая проницаемость
Тетрахлорметан	0.08	76.75	0	2.2
Дихлорметан	2.0	40.1	1.55	9.1
Хлороформ	1.0 (15°C)	61.15	1.15	4.8
1,2 – дихлорэтан	0.81	83.47	1.75	10.4

2.5.3. Методика проверки правильности определения тетрафторборат-ионов независимым методом

Для проверки правильности определения тетрафторборат-ионов были разработаны экстракционно-фотометрические методики с применением двух красителей – метиленовый голубой (МГ) и бриллиантовый зеленый (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 $\{\text{МГ}^+\}\{\text{BF}_4^-\}$ 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 $\{BZ^+\}\{BF_4^-\}$ 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. Выбор экстрагентов для извлечения окрашенных продуктов обусловлен разницей коэффициентов распределения соединений типа $\{R^+\}\{BF_4^-\}$ между водой и различными органическими растворителями [74].

2.6. Оценка погрешности

С целью выявления и оценки составляющих суммарной погрешности результатов измерений [80 – 86] можно предложить следующую физическую модель измерительного процесса.

1. Обеспечение стабильности параметров аналитического процесса (воспроизводимости объема мерной посуды и анализируемых проб, а также воспроизводимости аппаратурных параметров аналитической системы, например, для ионной хроматографии – скорости потока, температуры раствора, уровня шумов хроматографа и др.).
2. Оценка погрешностей пробоотбора и пробоподготовки.
3. Приготовление растворов реагентов.
4. Градуировка приборов.
5. Получение экспериментальных данных и последующая обработка.
6. Представление результатов анализа.

При расчете погрешности анализа опирались на ГОСТ Р 8.736-2011 [85].

Перечень применяемых устройств для измерения объемов жидкостей представлен в таблице 7.

Таблица 7. Перечень применяемых устройств для измерения объемов жидкостей

Измерительное устройство (класс точности)	Вместимость или объем дозы (относительная погрешность, %)
Мерные колбы (2), мл	1000 (0.06); 500 (0.06); 250 (0.08); 200 (0.1); 100 (0.1); 50 (0.1); 25 (0.12).
Пипетки (2), мл	25 (0.24); 20 (0.3); 10 (0.4); 5 (0.4); 1(1).
Микродозаторы HTL и DragonLAB TopPette Pipettor, мкл	2-20 (3.0-0.8); 20-200 (1.0-0.4).
Петлевой дозатор хроматографа «Shimadzu LC-20 AD SP», мкл	50 *
Шприцы полиэтиленовые, мл	2, 5, 10 *

* - погрешности величин объемов устанавливали экспериментально.

Основные технические характеристики и аппаратурные погрешности используемых приборов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Основные технические характеристики и аппаратурные погрешности используемых приборов

Название и марка прибора	Технические характеристики и аппаратурные Погрешности
Спектрофотометр UVmini-1240 Shimadzu	1. Диапазон измерений: λ от 190 до 1100 нм; коэф. пропускания от 1 до 100%. 2. Детектор: фотодиод, ширина щели 5 нм. 3. Скорость сканирования: 24 – 1400 нм/мин. 4. Погрешность по шкале длин волн: ± 1 нм. 5. Воспроизводимость по шкале длин волн: ± 0.3 нм.

	6. Фотометрический диапазон: от -0.3 до +3 А. 7. Фотометрическая точность: ± 0.003 А (при 0.5 А), ± 0.005 А (при 1.0 А). 8. Фотометрическая воспроизводимость: ± 0.002 А (при 1.0 А). 9. Уровень шума: 0.002 А (пиковый, «Peak to Peak»), 0.0005 А (среднеквадратичный).
Кондуктометр «Анион»	1. Пределы измерений: 0 - $3 \cdot 10^{-4} \dots 10$ См·м⁻¹ (в десяти поддиапазонах для частот 70 и 3500 Гц). 2. Относит. погрешн. измерений: $\pm 1\%$ (для 10) и $\pm 2\%$ (для $3 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹). 3. Постоянная для стандартной ячейки с графитовыми электродами: (1.0 ± 0.2) см⁻¹. 4. Температурная компенсация: $\pm 2^{\circ}\text{C}$.
"РН-метр-милливольметр универсальный рН-121"	1. Диапазоны измерений: рН – 1-14; 1-4; 4-9; 9-14. 2. Е, мВ – 100-1400; 100-400; 400-900; 900-1400. 3. Электродная система: стеклянные электроды (ЭСЛ-43-07 для рН 0-12, ЭСЛ-63-07 для рН 0-14; вспомогательные электроды ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М3 (дрейф потенциала за 8 ч. ≤ 0.5 мВ). 4. Абсолютная погрешн. в диап. 5 ед. рН: ± 0.05 рН (образцовые буф. р-ры 2-го разряда; $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$). 5. Нуль-индикатор: 0.5 мВ/дел.
Весы лабораторные Shimadzu AUX 320	1. Верхний предел взвешивания – 320г. 2. Нижний предел взвешивания: 10 мг. 3. Случ. составл. погрешности измерения одной и той же массы: 0.3 мг.

Аналитические характеристики кондуктометрического детектора хроматографа LC-20 AD SP Shimadzu приведены в таблице 9.

Таблица 9. Аналитические характеристики кондуктометрического детектора хроматографа LC-20 AD SP Shimadzu

Характеристика детектора	Значение
Объем термостатируемой проточной ячейки, мкл	0.25 (константа ячейки 25 см ⁻¹)
Уровень шумов (фон), не более	4·10 ⁻³ мкСм/см (285 мкСм/см)*
Дрейф базовой линии, не более	4.8·10 ⁻² мкСм·см ⁻¹ /час*

* с колоночной системой подавления фоновых сигнала

Погрешности ионохроматографического анализа

Погрешность приготовления элюента и стандартных водных растворов аналитов

Погрешность приготовления стандартных водных растворов аналитов и элюента при $P = 0.95$ и равномерном распределении погрешностей определяют как сумму погрешностей процедуры взвешивания (δ_M), чистоты реактивов (δ_C), измерения объема колбы (δV_K):

$$\delta = 1.1 \cdot \sqrt{(\delta_M)^2 + (\delta_C)^2 + (\delta V_K)^2}.$$

Примеры расчета погрешности приготовления элюентов

Приготовление элюента, содержащего 1.0 мМ КОН и 1.0 мМ тирозина

- Расчет δ_C . Использовали гидроксид калия и тирозин квалификации «х.ч.» (содержание основного вещества 99.8 %). $\delta_C = 0.2\%$.
- Расчет δV_K . Для приготовления исходного раствора применяли колбу на 1000 мл. $\delta V_K = 0.06\%$.

- Расчет δ_M . $\delta_M = \frac{\Delta m}{m}$; $\Delta m = 1.1 \cdot \sqrt{\Delta^2 \Sigma_{M_2} + \Delta^2 \varphi}$,

где Δm – погрешность взвешивания, m – масса навески, $\Delta \Sigma_{M_2}$ – погрешность массы гирь, используемых при измерении ($\pm 0.23 \%$), $\Delta \varphi$ – погрешность весов «Shimadzu AUX 230» (2 кл), используемых при взвешивании ($\pm 0.16 \%$).

$\Delta m = 0.31 \%$. δ_M (KOH) = 5.5 %, δ_M (тирозин) = 1.7 %.

Общая погрешность взвешивания навесок двух веществ:

$$\delta_M = 1.1 \cdot \sqrt{\Delta^2 m(KOH) + \Delta^2 m(C_9H_{11}NO_3)}, \quad \delta_M = 7 \%.$$

Общая погрешность приготовления элюента, содержащего 1.0 мМ KOH и 1.0 мМ тирозина: $\delta = 7.7 \%$.

Погрешность приготовления стандартных водных растворов аналитов

Примеры расчета погрешности приготовления стандартных водных растворов определяемых веществ

Приготовление стандартного раствора монохлоруксусной кислоты (5 мг/мл $CH_2ClCOOH$)

- Расчет $\delta_{\text{ч}}$. Использовали монохлоруксусную кислоту квалификации «х.ч.» (содержание основного вещества 99.8 %). $\delta_{\text{ч}} = 0.2\%$.
- Расчет δV_K . Для приготовления исходного раствора применяли колбу на 25 мл. $\delta V_K = 0.12 \%$.
- Расчет δ_M . $\delta_M = 0.4 \%$.

Общая погрешность приготовления стандартного 5 мг/мл раствора монохлоруксусной кислоты составила $\delta = 0.5 \%$. Погрешность приготовления стандартных водных растворов других определяемых веществ и их смесей рассчитывается аналогично и составляет 0.5 – 1.5 % в зависимости от концентрации и квалификации используемого вещества.

Оценка погрешности измерения объема петлевых дозаторов
хроматографа

В общем виде формула для расчета объема дозы (V_D):

$$V_D = \frac{(m + \eta_{\text{аэр.}} + V_D \cdot \rho_{\text{возд.}})}{\rho_{\text{воды}}},$$

где $m = (m_1 - m_0)$ – масса воды в петлевом дозаторе, г; m_0 – масса пустого дозатора (среднее из 5 измерений), г; m_1 – масса дозатора с водой, г; $\eta_{\text{аэр.}}$ – поправка на действие аэростатической силы; $\rho_{\text{возд.}}$ – плотность воздуха при температуре измерений и атмосферном давлении, г/см³; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды при температуре измерений, г/см³.

Представленное выше уравнение можно записать:

$$V_D = m \cdot \frac{(1 + \alpha + \beta)}{\rho_{\text{воды}}}, \quad (1)$$

где $\alpha = \frac{\eta_{\text{аэр.}}}{m}$; $\beta = \frac{V_D \cdot \rho_{\text{возд.}}}{m}$. Так как величина α определяется погрешностью при

взвешивании на воздухе, а β зависит от отношения плотности воздуха к плотности воды и эти величины малы, то погрешностями, которые они вносят, можно пренебречь.

Тогда формула (1) примет вид: $V_D = \frac{m}{\rho_{\text{воды}}}. \quad (2)$

При доверительной вероятности 0.95 и равномерном распределении составляющих погрешности погрешность измерения объема петлевого дозатора определяется по формуле (3):

$$\delta_{V_D} = 1.1 \cdot \sqrt{2 \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \delta_{\rho_{\text{воды}}}^2}, \quad (3)$$

где m – масса воды в петлевом дозаторе, г; Δm – погрешность измерения массы, г; $\delta_{\rho_{\text{воды}}}$ – погрешность, связанная с изменением плотности воды при изменении температуры окружающей среды.

Во время проведения измерений изменение плотности воды в диапазоне температур $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, приходящееся на 1°C , составляет $2.1 \cdot 10^{-4}$ г/см³. Поэтому величиной $\delta_{\rho_{\text{воды}}}$ можно пренебречь и справедливо уравнение (4):

$$\delta_{V_d} = 1.1 \cdot \sqrt{2 \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2}. \quad (4)$$

Расчет погрешности петлевого дозатора

В работе использовали дозаторы вместимостью 50 мкл.

1) $V = 50$ мкл. Масса пустого дозатора $m = 0.5340$ г. Масса дозатора с водой $m = 0.5840$ г.

$$\frac{\Delta m}{m} = 0.0031. \quad \delta V_d = 1.1 \sqrt{2 \cdot (0.0031)^2} = 0.0048 \text{ или } 0.48\%.$$

Оценка погрешности пробоподготовки в ионохроматографическом анализе

Погрешность пробоподготовки включает погрешность приготовления градуировочных растворов (δV_r) и отбора анализируемой воды (δV_{al}), погрешность добавки элюента при замене матрицы экстракта (микродозаторы регулируемой емкости, $\delta V_{\text{э}}$) и погрешность введения пробы анализируемого вещества в хроматографическую систему с помощью петлевого дозатора (δV_d). Таким образом, погрешность пробоподготовки $\delta_{\text{п}}$:

$$\delta_{\text{п}} = 1.1 \sqrt{\delta(V_r)^2 + \delta(V_{al})^2 + \delta(V_{\text{э}})^2 + \delta(V_d)^2}.$$

1) δV_d (50 мкл) = 0.48 %;

2) δV_{al} (1-5 мл) = 0.4-1.0 %;

3) $\delta V_{\text{э}}$ (2-20) = 0.8-3.0 %

$$\delta V_{\gamma} (20-200) = 0.4-1.0 \%$$

$$4) \delta V_{\Gamma} = 0.5 - 1.5 \%$$

$$\delta_{\Pi} = 4.3 \%$$

Общая погрешность ионохроматографического анализа при использовании
хроматографа «Shimadzu LC-20 AD SP»

Общая неисключенная систематическая погрешность анализа складывается из погрешности пробоподготовки анализируемой природной воды δ_{Π} , приготовления градуировочных растворов (смесей) δ_{Γ} и расчета площади хроматографических пиков δ_{ρ} .

Принято, что, если разрешение с предыдущим пиком R_s близко к единице, то погрешность за счет наложения пиков составляет 7 – 8%. В применяемых нами хроматографических системах величины R_s не превышают 1.7. Поэтому: $\delta_{\rho} \approx 7 - 8 \%$.

Таким образом, общая погрешность:

$$\delta (\text{ИХ}) = 1.1 \sqrt{\delta_{\Pi}^2 + \delta_{\rho}^2 + \delta_{\Gamma}^2} .$$

$\delta (\text{ИХ}) = 8 - 10 \%$ в зависимости от концентрации градуировочных растворов.

Поскольку отношение между неисключенной систематической погрешностью и средним квадратичным отклонением результата измерения меньше 0.8, то неисключенными систематическими погрешностями по сравнению со случайными можно пренебречь.

Для установления равноточности результатов, полученных двумя методами, использовали распределение Фишера (F-распределение). Для двух выборочных совокупностей с дисперсиями S_1^2 и S_2^2 и числом степеней свободы $f_1=n_1-1$, $f_2=n_2-1$ рассчитывали $F_{\text{эксп}} = S_2^2/S_1^2$ ($S_2 > S_1$). Сравнение $F_{\text{эксп}}$ с $F_{\text{табл}}$ показывает: если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо и результаты равноточны.

Для того чтобы выяснить, есть ли статистически значимая разница в результатах анализа, полученных разными методами, использовали t-распределение Стьюдента.

Рассчитывали среднее взвешенное двух дисперсий:

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Вычисляли разность результатов, полученных двумя методами.

$$|x_1 - x_2| = t_{P, f_{1,2}} \cdot S_{\text{взв}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где $t_{\text{табл}}$ – табличное значение коэффициента Стьюдента; $f_{1,2} = n_1 + n_2 - 2$.

Если разница в результатах определения концентрации аналитов не превышает максимальную погрешность этой разницы, то в разработанной методике анализа систематические погрешности статистически незначимы по сравнению со случайными.

Погрешности фотометрических измерений

Для фотометрического анализа, основанного на использовании градуировочных зависимостей типа « $\alpha = (a \pm \Delta a) \cdot C + (b \pm \Delta b)$ », погрешности обусловлены:

- приготовлением градуировочных растворов;
- измерениями оптической плотности в области малых концентраций вещества ($A \approx 0.1$);
- неточности при аппроксимации полученных данных уравнением линейной регрессии.

Расчет погрешностей приготовления градуировочных растворов на примере стандартных растворов тетрафторборат-ионов в области концентраций $5 \cdot 10^{-1}$ – 5 мг/л

- Погрешность, обусловленная чистотой реактива квалификации «х.ч.»: $\delta_q = 0.2\%$.
- Погрешности за счет неточности измерения объема колб (2– 25 мл) и объема аликвоты (25 мкл) при приготовлении стандартного раствора тетрафторборат-ионов:

$$\delta_K = 1.1 \cdot \sqrt{(\delta_{K25})^2 + (\delta_{ал25})^2} = 1.1\%$$

- Погрешность приготовления градуировочных растворов (объемы аликвот: 2.5 мкл; 5 мкл; 15 мкл; 25 мкл)

$$\delta_{\Gamma} = 1.1 \cdot \sqrt{(\delta_K)^2 + (\delta_{ал2.5})^2 + (\delta_{ал5})^2 + (\delta_{ал15})^2 + (\delta_{ал25})^2} = 4.8\%$$

- Погрешность процедуры взвешивания: $\delta_M = 0.2\%$.

Общая погрешность приготовления градуировочных растворов тетрафторборат-ионов:

$$\delta_{\Gamma P} = 1.1 \cdot \sqrt{(\delta_M)^2 + (\delta_q)^2 + (\delta_{\Gamma})^2} = 5.3\%$$

Погрешности измерения оптической плотности обусловлены, главным образом, диапазоном измерений аналитического сигнала, нестабильностью работы спектрофотометра и его настройкой, а также кюветной невоспроизводимостью. Последняя (как наиболее значимая особенно при низких значениях оптической плотности) связана, в основном, с невоспроизводимостью положения кювет в кюветодержателе.

Считается [87], что относительная погрешность определения концентрации, обусловленная диапазоном измерения оптической плотности (δ_A), составляет 2.0 – 2.5%, если $A = 0.15 – 1.0$.

Настройка спектрофотометра осуществлялась по известным рекомендациям. Погрешность за счет несовпадения оптических плотностей эталонных растворов с

табличными данными составляла не более 1%. Погрешность, связанная с кюветной невоспроизводимостью ($\delta_{\text{кюв}}$), изменяется от 2.5% для $A = 0.1$ до 0.5%, если $A = 1.0$.

Таким образом, погрешность измерения оптической плотности в области малых концентраций веществ ($A = 0.1$) составила:

$$\delta_{\text{изм}} = 1.1 \cdot \sqrt{(\delta_A)^2 + (\delta_{\text{гр}})^2 + (\delta_{\text{кюв}})^2} = 6.7\%$$

Оценка случайных погрешностей

Для оценки величины случайной погрешности использовали распределение Стьюдента. Рассчитывали стандартное отклонение S_x :

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Случайную погрешность анализа записывали в виде границ доверительного интервала Δx :

$$x = \bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S_x}{\sqrt{n}}$$

где $\bar{x}$ - среднее арифметическое значение определяемой величины; n - число параллельных измерений; $t_{P,f}$ - коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента); x_i - параллельные результаты измерений; f - число степеней свободы ($f = n-1$); P - доверительная вероятность ($P=0.95$).

3. Результаты и их обсуждение

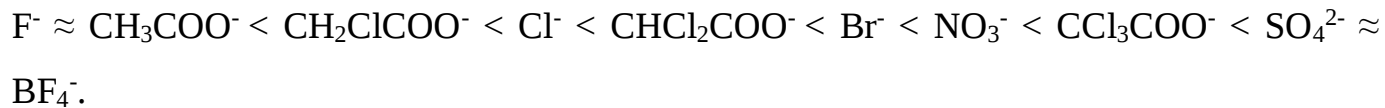
3.1. Выбор оптимальных условий хроматографического определения хлоруксусных кислот и тетрафторборат-ионов

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). Для анионитов Anieks-N, КАНК-Аст, ОКА, ХИКС построены сорбционные ряды, включающие в себя наиболее распространенные анионные загрязнения питьевой воды, в том числе исследуемые анионы. Порядок выхода анионов не зависел от типа применяемого элюента. В скобках приведено время хроматографического процесса (время окончания выхода наиболее сильноудерживаемого компонента рассматриваемой смеси), которое зависит от природы и состава подвижной фазы. Отмечено, что некоторое ускорение процесса хроматографирования наблюдается при использовании аминокислотного элюента.

Anieks-N (35 - 40 мин):



КАНК-Аст (27 - 30 мин):



ОКА (15 - 21 мин):



ХИКС (20 - 26 мин):



Из полученных данных можно сделать заключение о том, что крайне сложно выбрать универсальный вариант хроматографической системы, применимой для определения всех исследуемых аналитов.

Поскольку анионы хлоруксусных кислот обладают разной степенью удерживания, при их определении использовали малофоновый аминокислотный элюент на основе тирозина с оптимальной элюирующей способностью по отношению к ионам различной природы. Известно [88], что по сравнению со «стандартными» карбонатными элюентами, использование аминокислотного на основе тирозина приводит к лучшим хроматографическим характеристикам. Дело в том, что тирозин экранирует положительный заряд функциональных групп сорбентов, уменьшая время удерживания и размывание хроматографических зон ионов. Еще одно достоинство тирозина заключается в том, что вследствие его сорбции на подавляющей колонке детектирование осуществляется на фоне деионизованной воды. Среди исследуемых сорбентов для разделения анионов хлоруксусных кислот наиболее целесообразно использование центрально-привитого анионита «КАНК-Аст» (таблица 10).

Таблица 10. Параметры удерживания и разделения анионов хлоруксусных кислот и ряда других анионов на анионите КАНК-Аст с использованием аминокислотного элюента (1 мМ тирозина, pH 11)

Ион Параметр	F^-	CH_3COO^-	CH_2ClCOO^-	Cl^-	Br^-	$CHCl_2COO^-$	NO_3^-	SO_4^{2-}	CCl_3COO^-
τ_R , мин	1.9±0.1	1.9±0.1	2.3±0.1	4.1±0.2	5.0±0.2	5.9±0.3	12.3±0.6	18±1	24±1
k	1.6	1.6	1.9	3.4	4.1	4.9	10	15	20
α		1.0	1.2	1.7	1.2	1.2	2.1	1.5	1.4
R_s		0	1.0	1.2	1.0	1.1	1.7	1.2	1.1

Мешающее влияние при больших концентрациях могут оказывать ацетат- и хлорид-ионы, однако этот фактор компенсируется предварительным микроэкстракционным концентрированием, благодаря которому повышается эффективность и селективность определения. Параметры градуировочных зависимостей, диапазоны определяемых концентраций и пределы обнаружения анионов хлоруксусных кислот приведены в таблице 11.

Таблица 11. Диапазоны определяемых концентраций, параметры градуировочных зависимостей, пределы обнаружения анионов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, CCl_3COO^- на анионите КАНК-Аст ($n=5$; $P=0.95$)

Определяемый ион	Диапазон, мг/л	Параметры градуировочной зависимости ($a \pm \Delta a$)*	$C_{\min}^{**}$, мг/л
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	0.1 – 10	4040 ± 160	0.05
$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	0.2 – 20	2440 ± 110	0.07
CCl_3COO^-	0.5 – 50	2170 ± 90	0.25

* – уравнение градуировочного графика $S = (a \pm \Delta a) \cdot C$, где S – площадь пика, мВ·мин, C – концентрация, мг/л; коэффициенты корреляции в уравнении находятся в диапазоне 0.97–0.99.

** – пределы обнаружения рассчитаны по 3S-критерию.

Для определения тетрафторборат-ионов оптимальным вариантом будет использование анионита «ОКА» в сочетании с карбонатным элюентом состава 1.0 мМ Na_2CO_3 + 4.0 мМ NaHCO_3 , о чем свидетельствуют значения полученных времен удерживания и фактора разрешения для ряда анионов, приведенные в таблице 12. Известно [89], что тетрафторборат-ионы характеризуются сильным разрушающим влиянием на структуру воды, что приводит к ухудшению хроматографических характеристик – увеличивается время удерживания и размывание пика компонента.

Это, в свою очередь, ограничивает предельные возможности анализа. За счет более короткого диффузионного пути ионов по сравнению с сорбентами другой структуры время удерживания компонентов на данном анионообменнике и степень размывания пиков уменьшаются [63]. Параметры градуировочных зависимостей, диапазон определяемых концентраций и предел обнаружения тетрафторборат-ионов приведены в таблице 13.

Таблица 12. Параметры удерживания и разделения ряда анионов на сорбенте ОКА с использованием карбонатного элюента 1 мМ Na_2CO_3 + 4 мМ NaHCO_3

Ион параметр	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	BF_4^-
τ_R , мин	1.00 ± 0.06	1.40 ± 0.07	1.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1	4.1 ± 0.2	6.0 ± 0.3
k	1.5	2.1	2.7	2.8	5.8	8.6
α		1.4	1.4	1.1	2.1	1.5
R_s		0.3	0.3	0.06	1.0	1.5

Таблица 13. Диапазон определяемых концентраций, параметры градуировочных зависимостей, предел обнаружения тетрафторборат-ионов в воде ($n=5$; $P=0.95$)

Определяемый ион	Диапазон, мг/л	Параметры градуировочной зависимости ($a \pm \Delta a$)	$C_{\min}$, мг/л
BF_4^-	0.5 – 100	4011 ± 180	0.2

Принимая во внимание склонность тетрафторборат-иона к гидролизу, нами была исследована стабильность стандартного раствора, содержащего 1 мг/мл BF_4^- , при его хранении. Полученные результаты (рисунок 5) свидетельствуют о том, что при температуре $3 \pm 1^\circ\text{C}$ в полиэтиленовой таре раствор стабилен в течение месяца.

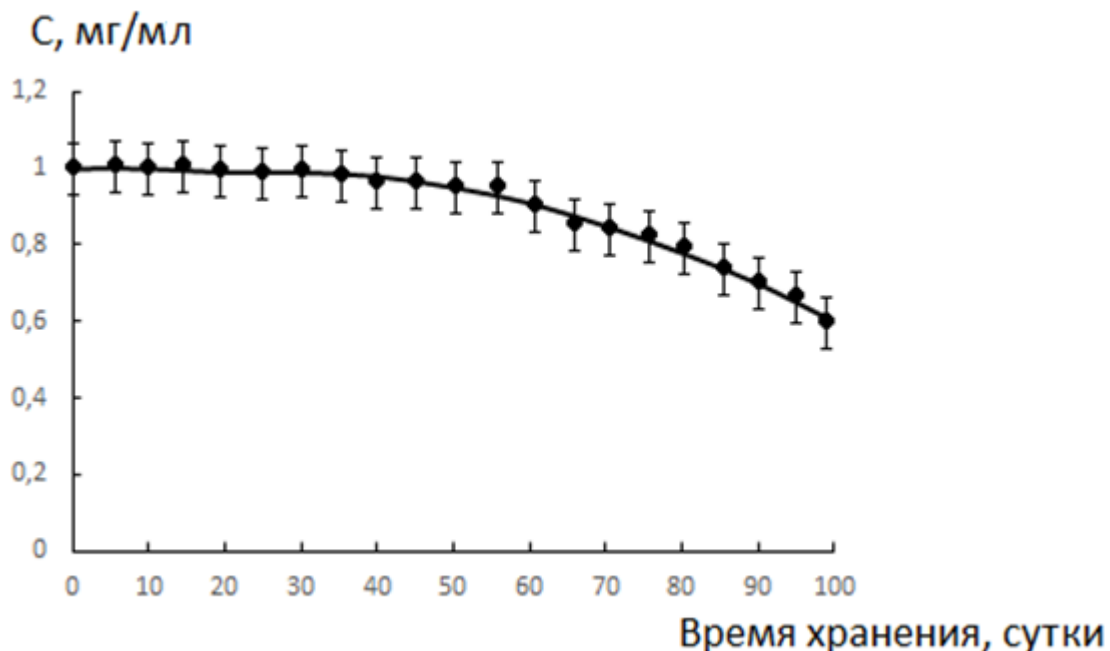


Рисунок 5. Зависимость концентрации стандартного раствора BF_4^- от времени хранения.

3.2. Результаты микроэкстракционного концентрирования

3.2.1. Основные параметры концентрирования хлоруксусных кислот

С целью повышения чувствительности ионохроматографического определения хлоруксусных кислот (моно-, ди-, и трихлоруксусная) в воде предложено предварительное эмульсионное микроэкстракционное концентрирование. В качестве экстрагентов рассматривались представители различных классов органических веществ (н-алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, хлорзамещенные углеводороды, сложные и простые эфиры), однако наибольшие коэффициенты концентрирования достигнуты с применением диэтилового и метил-трет-бутилового эфиров.

В работе применены ультразвуковой и механический способы диспергирования. Установлено, что в случае использования диэтилового эфира

после центрифугирования на стенках пробирки образуются устойчивые капли миллиметрового размера, не агрегирующие в течение 8–10 мин. Доля этой части экстракта составляла 20–30%. От метода диспергирования этот эффект не зависел. Следует добавить, что концентрирование осложняется весьма высокой летучестью диэтилового эфира, приводящей к невоспроизводимым результатам. Метил-трет-бутиловый эфир стабильно агрегировался в отдельную фазу. Поэтому в дальнейших исследованиях использовался именно он.

Сопоставление способов диспергирования проводили сравнением достигнутых значений степени извлечения R и коэффициентов концентрирования K исследованных аналитов, достигнутые с использованием ультразвукового и механического диспергирования. Результаты исследования влияния способа диспергирования экстрагента на эффективность концентрирования представлены в таблице 14.

Таблица 14. Влияние способа диспергирования экстрагента на степень извлечения R и коэффициенты концентрирования K аналитов

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

Как следует из представленных данных, значения степени извлечения и коэффициента концентрирования при механическом диспергировании в 2–3 раза меньше, чем при ультразвуковом воздействии. 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 [90]. При ультразвуковом диспергировании размер капель эмульгированного экстрагента составляет десятые доли микрона [56]. Такое увеличение поверхности массообмена приводит к достижению коэффициентов концентрирования близких к значениям коэффициента распределения при степени извлечения 80 – 100%, как показано в других работах [91 – 93].

Результаты исследования продолжительности ультразвукового облучения на эффективность концентрирования представлены на рисунке 6. Видно, что коэффициенты концентрирования хлоруксусных кислот достигают наибольшего значения через 2.5 мин. от начала облучения. Таким образом, для достижения межфазного равновесия при использовании ультразвукового облучения достаточно 2.5 мин.

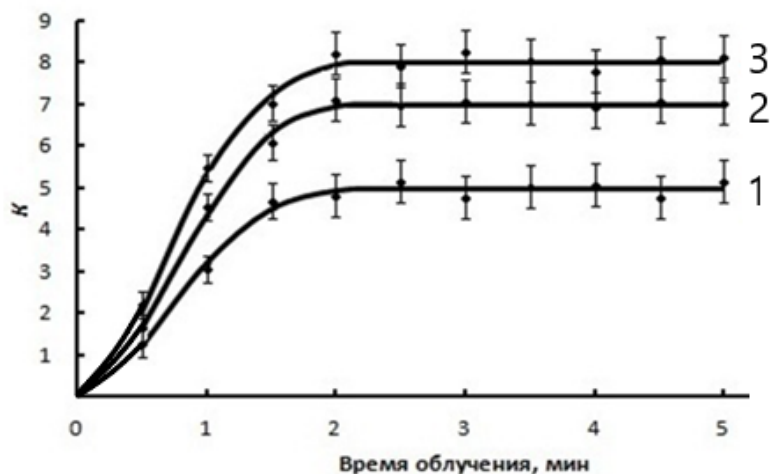


Рисунок 6. Зависимость коэффициентов концентрирования хлоруксусных кислот от времени ультразвукового облучения. 1 – CCl_3COOH , 2 – CHCl_2COOH , 3 – CH_2ClCOOH .

Влияние продолжительности центрифугирования на эффективность деэмульсификации представлено на рисунке 7. Видно, что статистически значимого изменения объема экстракта при центрифугировании более 10 мин не происходит. Таким образом, 10 минут были приняты как оптимальное время центрифугирования.

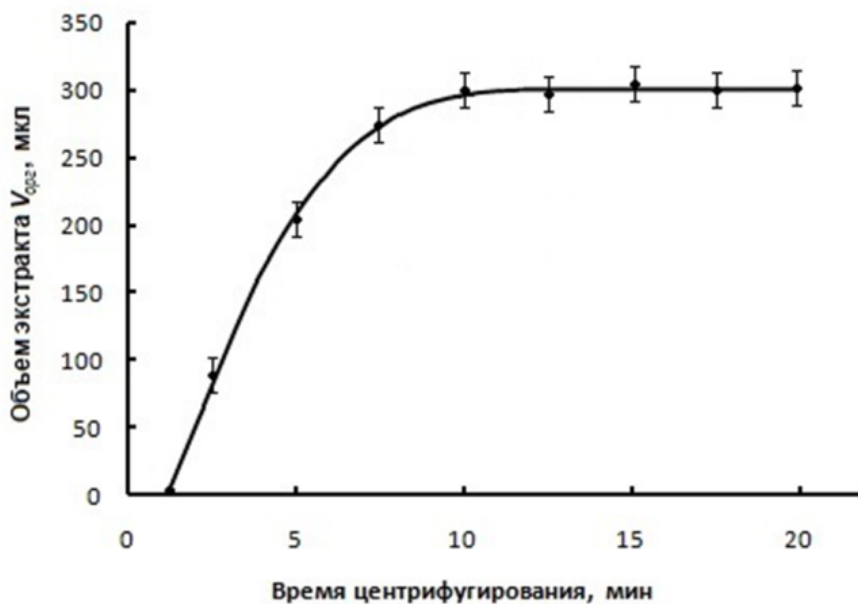


Рисунок 7. Зависимость объема выделенного экстракта от времени центрифугирования.

Объем метил-трет-бутилового эфира варьировали в интервале 200 – 400 мкл. Объем отбираемого экстракта составлял соответственно от 100 до 300 мкл. Уменьшение объема экстрагента связано с его частичным растворением в водной фазе и испарением во время ультразвукового диспергирования. Зависимость степени извлечения примесей R от объема экстракта $V_{орг}$ показана на рисунке 8.

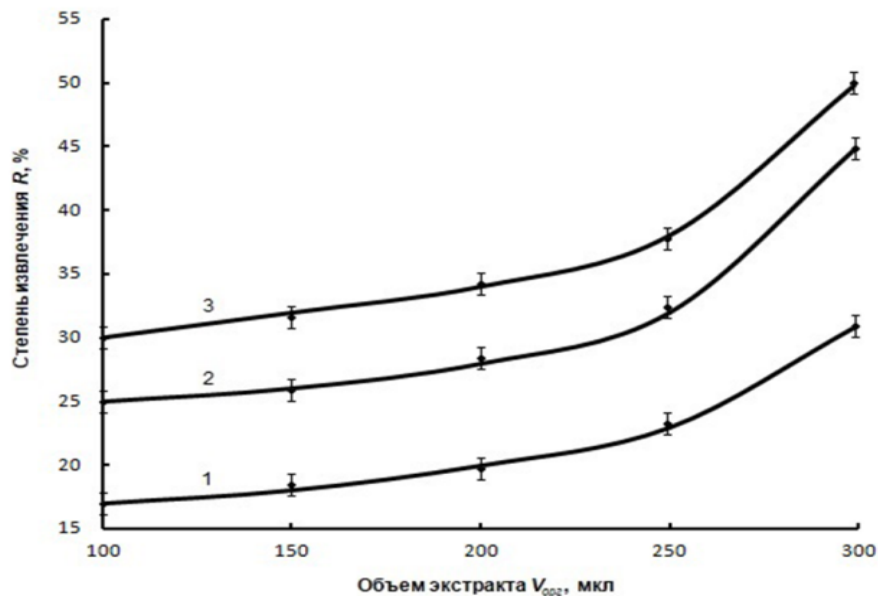


Рисунок 8. Влияние объема экстракта на степень извлечения R примесей ($P = 0.95$, $n = 5$). 1 – трихлоруксусная кислота, 2 – дихлоруксусная кислота, 3 – монохлоруксусная кислота.

Как следует из экспериментальных данных, при увеличении объема экстракта от 100 до 300 мкл происходит возрастание степени извлечения всех аналитов, что согласуется с теоретическими представлениями [94]. Для достижения максимальной степени извлечения в допустимом интервале объемов экстракта оптимальным является объем 300 мкл. Дальнейшее увеличение объема экстракта возможно, однако потребует изготовления ампул большего объема, подбора центрифуги с подходящими размерами посадочных гнезд и ротора или применения альтернативных способов деэмульсификации, таких как, например, экстракционное вымораживание [95] или флотация [96]. Кроме того, возрастет время замены матрицы экстракта – потребуется большее время для самопроизвольного испарения экстрагента, что увеличит продолжительность анализа в целом.

При замене матрицы экстракта во время испарения метил-трет-бутилового эфира возможны потери хлоруксусных кислот. Нами оценена полнота извлечения

аналитов из органической фазы при данном процессе. Сравнивали массу примеси в модельном растворе метил-трет-бутилового эфира (которая была задана весовым методом) и массу анализов, определенную хроматографически в растворе элюента после удаления эфира. Последнюю рассчитывали по формуле:

$$m = C_{\text{эксп}} \cdot V_n,$$

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

Результаты эксперимента (таблица 15) свидетельствуют об отсутствии статистически значимых потерь примесных компонентов на данном этапе анализа.

Таблица 15. Оценка возможных потерь примесей при замене матрицы экстракта ($P = 0.95$, $n = 5$)

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

Из-за уменьшения объема экстракта с 300 мкл до 50 мкл при замене матрицы необходимо введение интегрального коэффициента концентрирования $K_{\text{инт}}$:

$$K_{инт} = K \cdot \frac{V_{орг}}{V_{эл}},$$

где K – коэффициент микроэкстракционного концентрирования, $V_{орг}$ – объем органического экстракта, $V_{эл}$ – объем элюента, используемого на стадии замены матрицы экстракта.

Влияние высаливающей добавки на эффективность концентрирования хлоруксусных кислот с ультразвуковым диспергированием исследовали на искусственных смесях, приготовленных на основе деионированной воды. Как видно из рисунка 9, максимальные значения K для всех анализов получены при концентрации Na_2SO_4 35% масс. и более. Возрастание K обусловлено повышением ионной силы пробы при введении высаливающей добавки, что в дальнейшем усиливает переход анализов в органическую фазу. Кроме этого, применение высаливателя снижает растворимость экстрагента в воде и упрощает его выделение в отдельную фазу при центрифугировании.

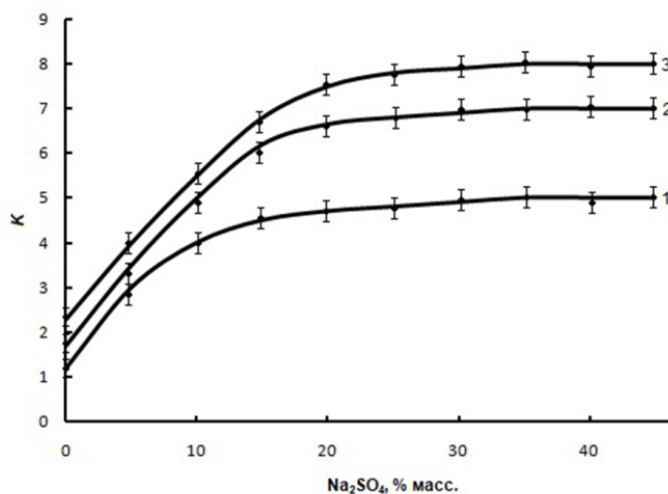


Рисунок 9. Зависимость коэффициентов концентрирования хлоруксусных кислот от содержания высаливателя. 1 – трихлоруксусная кислота, 2 – дихлоруксусная кислота, 3 – монохлоруксусная кислота.

В таблице 16 приведены достигнутые пределы обнаружения хлоруксусных кислот. Расчет предела прямого обнаружения в воде ($C_{мин}$) проводили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта путем анализа образца наиболее чистой воды. Число параллельных измерений составляло 12. Предел обнаружения с применением микроэкстракции $C_{мин, дисп}$ рассчитывали делением $C_{мин}$ на интегральный коэффициент концентрирования примеси:

$$C_{мин, дисп} = \frac{C_{мин}}{K_{инт}}.$$

Из приведенных данных видно, что достигнутые пределы обнаружения хлоруксусных кислот на один-три порядка ниже уровня ПДК, что дает возможность определения более низких концентраций указанных примесей в различных водных образцах.

Таблица 16. Степень извлечения, коэффициенты концентрирования и пределы обнаружения хлоруксусных кислот

Аналит	R, %	K	$K_{инт}$	$C_{мин} \cdot 10^2, \text{ мг/л}$	$C_{мин, дисп} \cdot 10^2, \text{ мг/л}$	ПДК	
						СанПиН [12], $C \cdot 10^2 \text{ мг/л}$	ВОЗ [13], $C \cdot 10^2 \text{ мг/л}$
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

На рисунке 10, Б показана хроматограмма экстракта, полученного при концентрировании образца водопроводной воды. При сравнении с хроматограммой прямого анализа данного образца (рисунок 10, А) очевидны преимущества

применения микроэкстракционного концентрирования – устранено мешающее влияние матричных компонентов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), повышена чувствительность определения исследуемых примесей.

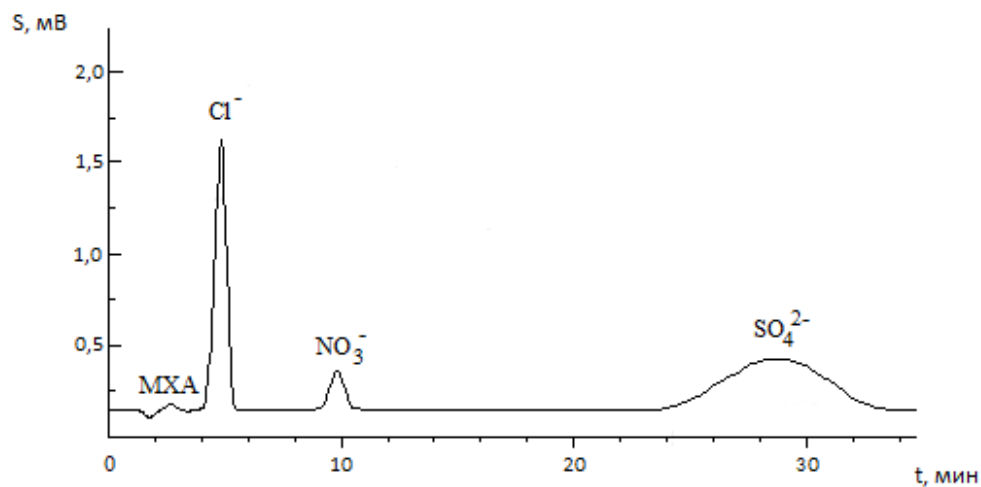


Рисунок 10 А. Хроматограмма образца воды систем централизованного водоснабжения.

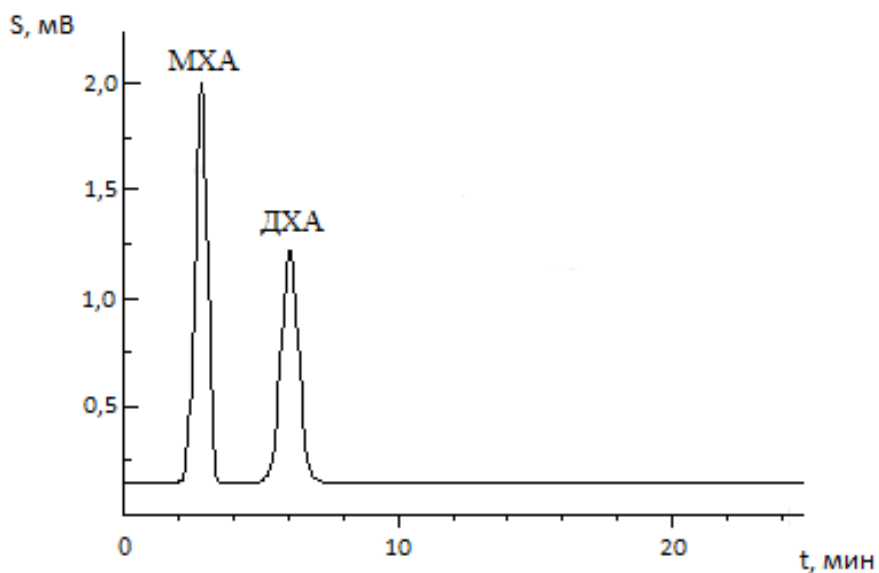


Рисунок 10 Б. Хроматограмма экстракта, полученного при концентрировании образца воды систем централизованного водоснабжения.

3.2.2. Определение хлоруксусных кислот в воде централизованных систем питьевого водоснабжения

Провели анализ питьевой воды централизованной системы питьевого водоснабжения различных районов Нижнего Новгорода, а также городов Бор и Балахна на содержание хлоруксусных кислот по описанным выше методикам. Результаты определения приведены в таблице 17.

Таблица 17. Результаты определения моно- и дихлоруксусной кислот в питьевой воде централизованного водоснабжения г. Нижнего Новгорода и некоторых населенных пунктов Нижегородской области (n=5; P=0.95)

Питьевая вода	Содержание*, мг/л	
	CH ₂ ClCOOH	CHCl ₂ COOH
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 $C_{мин}$ во всех образцах.

За исключением трихлоруксусной кислоты, аналиты были определены во всех отобранных образцах воды. Полученные результаты определения монохлоруксусной и дихлоруксусной кислот в питьевой воде централизованного водоснабжения г. Нижнего Новгорода, а также городов Балахна и Бор не превышают установленных в нормативных документах величин [12].

Правильность результатов определения аналитов оценили с помощью метода добавок (таблица 18).

Таблица 18. Подтверждение правильности анализа воды централизованной системы питьевого водоснабжения Нижегородского района г. Нижнего Новгорода на содержание (мг/л) моно- и дихлоруксусных кислот методом добавок (n=5, P=0.95)

Вода (Нижегородский район г. Нижнего Новгорода)	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.

3.2.3. Параметры микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов

Выбор экстрагента и ион-парного реагента. Нами были изучены возможности микроэкстракционного концентрирования тетрафторборат-ионов с использованием четвертичных аммониевых оснований – гидроксидов тетрабутиламмония и тетраэтиламмония в качестве ион-парных реагентов, а также экстрагентов различной полярности – хлороформ, 1,2-дихлорэтан, тетрахлорметан и дихлорметан. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19. Коэффициенты концентрирования и степени извлечения тетрафторборат-ионов, достигнутые с помощью ультразвукового микроэкстракционного концентрирования с использованием различных ЧАО и экстрагентов (n=5, P=0.95)

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)

Использование в качестве ион-парного реагента гидроксида тетрабутиламмония позволило достичь лучших параметров концентрирования. По-видимому, это объясняется большей длиной алкильной цепочки катиона тетрабутиламмония ТБА⁺ по сравнению с катионом тетраэтиламмония ТЭА⁺, из-за чего возрастает степень извлечения образующихся ионных пар из водной фазы [97].

Также можно отметить, что полученные параметры микроэкстракционного концентрирования зависят от полярности выбранного для экстракции растворителя. Поскольку и диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ_r , и его дипольный момент μ являются важными взаимодополняющими характеристиками, для оценки полярности экстрагента использован электростатический коэффициент EF [98], определяемый как произведение ϵ_r на μ . Таким образом, учитывается одновременное влияние обоих параметров. На рисунке 11 приведена зависимость коэффициента концентрирования тетрафторборат-ионов от электростатического коэффициента используемого экстрагента. Отмечено, что чем большим значением EF обладает растворитель, тем выше эффективность экстракции тетрафторбората в виде $\{(TBA^+)(BF_4^-)\}$.

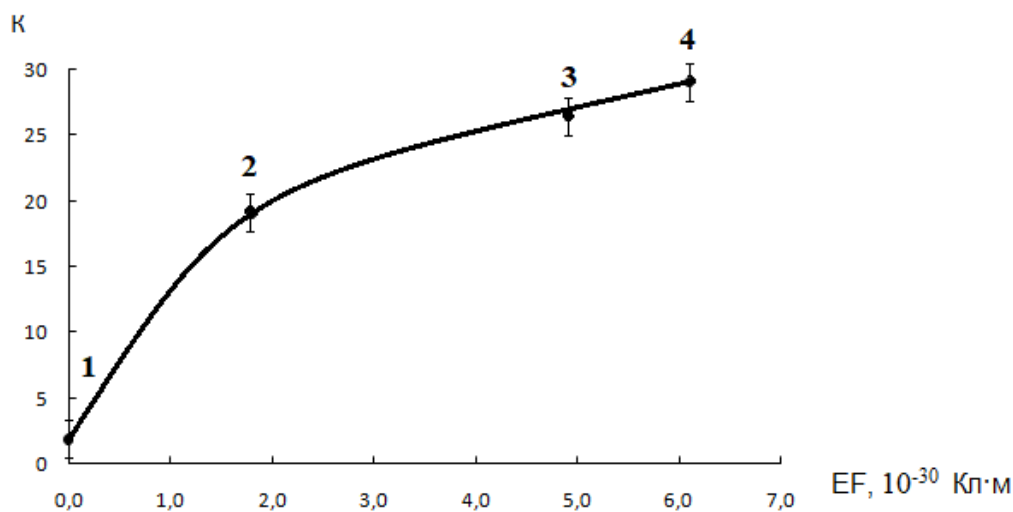


Рисунок 11. Зависимость коэффициента концентрирования тетрафторборат-ионов от электростатического коэффициента используемого экстрагента. Ион-парный реагент – гидроксид тетрабутиламмония, концентрация 5 мМ. 1 – тетрахлорметан, 2 – хлороформ, 3 – дихлорметан, 4 – 1,2-дихлорэтан. ($n=5$, $P=0.95$)

Влияние избытка ЧАО на величину коэффициента концентрирования показано на рисунке 12. Из приведенных данных видно, что минимальное содержание ЧАО должно составлять 5 ммоль/л (1.3 г/л) для содержаний аналита 0.01 – 1 мг/л. Поскольку в реальных объектах анализа концентрация определяемого вещества зачастую неизвестна (может быть известен лишь её порядок), стоит отметить, что присутствие большого количества ЧАО в пробе не ухудшает результатов концентрирования. Напротив, избыток ион-парного реагента необходим для смещения химического равновесия и гарантированного образования ионных пар.

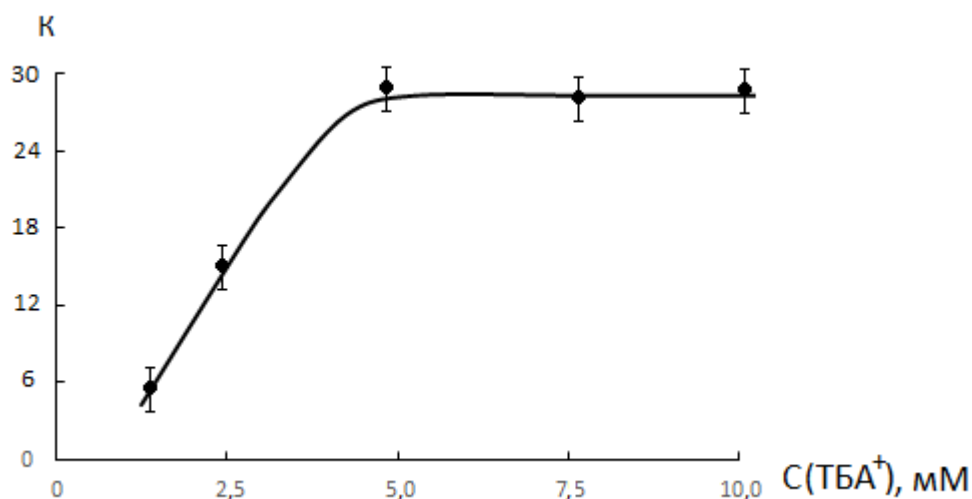


Рисунок 12. Влияние избытка гидроксида тетрабутиламмония на величину коэффициента концентрирования тетрафторборат-ионов. Экстрагент – 1,2-дихлорэтан, $C(\text{BF}_4^-) = 1 \text{ мг/л}$ ($n=5$, $P=0.95$)

В процессе концентрирования экстракт насыщается ион-парным реагентом [99], и его анионы в дальнейшем детектируются хроматографом. Для уменьшения влияния данного негативного фактора в качестве «анионной части» ион-парного реагента выбраны гидроксид-ионы. Последние нейтрализуются ионами водорода в подавительной колонке и присутствие избытка ЧАО в экстракте не мешает последующему ионохроматографическому определению тетрафторборат-ионов.

Известно [100], что тетрафторбораты некоторых металлов и комплексных катионов склонны к термическому разложению с выделением газообразного трифторида бора, что может привести к потерям искомой примеси на стадии замены матрицы экстракта. Поэтому нами была оценена полнота извлечения тетрафторборат-ионов из органического экстракта на данном этапе анализа. Проводили сравнение массы аналита в модельном растворе 1,2-дихлорэтана, которую задавали весовым методом, с массой, определенной хроматографически после замены матрицы этого раствора (аналогично способу, описанному для оценки потерь хлоруксусных кислот в п. 3.2.1). Модельный раствор готовили из 99%-ного тетрафторбората тетрабутиламмония производства Sigma-Aldrich. Результаты эксперимента (таблица 20) свидетельствуют об отсутствии статистически значимых потерь примесных компонентов на данном этапе анализа.

Таблица 20. Оценка возможных потерь тетрафторборат-ионов при замене матрицы экстракта ($P = 0.95$, $n = 5$)

Аналит	Масса определяемых веществ, $m \cdot 10^2$, мг	
	в 400 мкл исходного раствора (в 1,2-дихлорэтано)	после замены органической матрицы экстракта на водную
BF ₄ ⁻	1	1.1 ± 0.2
	5	4.9 ± 0.9
	10	11 ± 2

Достигнутые пределы обнаружения тетрафторборат-ионов приведены в таблице 21. Предел ионохроматографического определения $C_{\text{мин}}$ рассчитывали по 3S-критерию [68], предел обнаружения с применением микроэкстракционного концентрирования $C_{\text{мин}}'$ находили делением $C_{\text{мин}}$ на интегральный коэффициент концентрирования аналита.

Таблица 21. Основные параметры методики (ион-парный реагент: ТБАОН, концентрация 5 мМ; экстрагент: 1,2-дихлорэтан; n=5, P=0.95)

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

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 22.

Таблица 22. Оценка мешающего влияния сопутствующих анионов (ион-парный реагент: ТБАОН, концентрация 5 мМ; экстрагент: 1,2-дихлорэтан; n=5, P=0.95)

Концентрация BF_4^- , (мг/л) в модельных растворах	Мешающие компоненты (максимально допустимое молярное 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

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 22 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 13 А) и после (рисунок 13 Б) экстракции. В целом, экстрагируемость мешающих анионов (как и определяемого) зависит от устойчивости ионных пар, образованных ими с ЧАО в ходе экстракции, а также растворимости полученных соединений в различных средах. Этим объясняется разница в степенях извлечения мешающих компонентов (F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), а также отсутствие в экстракте некоторых анионов (NO_3^-). Карбонат- и гидрокарбонат-ионы определению не мешают, т.к. входят в состав элюента и не детектируются хроматографом.

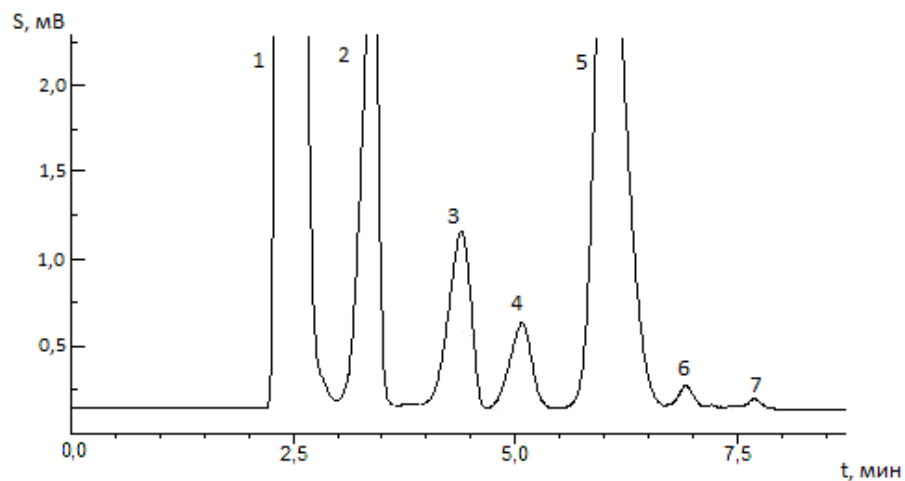


Рисунок 13 А. Хроматограмма модельного раствора. 1 – F^- (0.5 мг/л), 2 – Cl^- (1.0 мг/л), 3 – Br^- (1.0 мг/л), 4 – NO_3^- (1.0 мг/л), 5 – SO_4^{2-} (5.0 мг/л), 6 – BF_4^- (1.0 мг/л), 7 – ClO_4^- (0.5 мг/л)

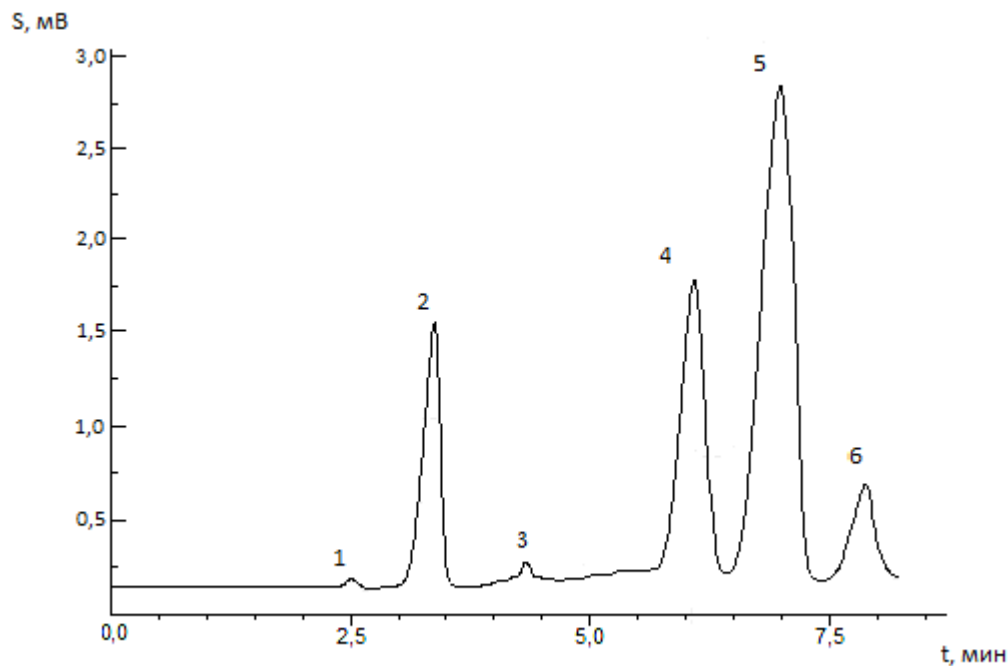


Рисунок 13 Б. Хроматограмма экстракта модельного раствора.

Экстрагент – 1,2-дихлорэтан, ион-парный реагент – ТБАОН.

1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – Br^- , 4 – SO_4^{2-} , 5 – BF_4^- , 6 – ClO_4^- .

3.2.4 Определение тетрафторборат-ионов в сточных водах

С применением предложенной методики были проанализированы 3 образца сточной воды на содержание BF_4^- . Образец 1 и 2 были отобраны из слива лаборатории электрохимических методов анализа, образец 3 – сточная вода гальванического производства. Все образцы предварительно были подвергнуты двукратной фильтрации – через бумажный обеззоленный фильтр «белая лента» с размером пор 5-8 мкм (ООО «Мелиор XXI», Россия), затем через шприцевой фильтр с размером пор 0.22 мкм (Hawach Scientific Co., Ltd, Китай) для удаления взвешенных частиц. Расчет концентраций BF_4^- проводили методом градуировочного

графика. Представленные в таблице 23 результаты подтверждают применимость предложенной методики для анализа проб сложного состава.

Таблица 23. Содержание некоторых компонентов сточных вод электрохимических производств (n=5, P=0.95)

Компонент	Содержание, мг/л		
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Железо*	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$	1.9 ± 0.4
Никель*	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
Медь*	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$(8.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-2}$
Хром*	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$(3.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-2}$
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	$(7.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(4.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-1}$

* - содержание установлено методом атомно-абсорбционного анализа.

Проверка правильности определения тетрафторборат-ионов

С целью проверки правильности хроматографического определения тетрафторборат-ионов применяли экстракционно-фотометрические методики, описанные в п. 2.5.3. От представленных в литературе они отличаются использованием более доступных и распространенных реагентов, быстротой проведения анализа, большей чувствительностью. Предварительно нами 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. Известно [101], что многие ионы образуют с катионами выбранных красителей устойчивые ионные ассоциаты, проявляя таким образом конкурирующее действие по отношению к тетрафторборату. Предел обнаружения $C_{\text{мин}}$ рассчитывали по 3S-критерию [68]. 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. В качестве «мешающих» были выбраны анионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , I^- , NO_3^- .

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 24, 25.

Таблица 24. Диапазон определяемых концентраций и параметры градуировочных зависимостей определения тетрафторборат-ионов ($n=5$; $P=0.95$)

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 $\{\text{BZ}^+\}\{\text{BF}_4^-\}$, экстрагент – толуол	0.01 – 1.0	1.10 ± 0.08	–	$5 \cdot 10^{-3}$
Образование $\{\text{MG}^+\}\{\text{BF}_4^-\}$, 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 25. Допустимое содержание сопутствующих ионов при фотометрическом определении тетрафторборат-ионов ($n=5$; $P=0.95$)

Сопутствующие ионы	С (В) / С (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 случае с бриллиантовым зеленым конкурирующее действие иодид-ионов, по-видимому, объясняется способностью красителя образовывать устойчивые ионные ассоциаты с иодсодержащими ионами, к примеру, полииодидами состава I_3^- [102]. Однако наличие подобных частиц в анализируемых объектах маловероятно, поскольку они образуются преимущественно в кислых средах при высокой концентрации иодид-ионов [103].

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 линейна в более широком диапазоне содержаний.

В таблице 26 приведены результаты проверки правильности разработанной ионохроматографической методики определения тетрафторборат-ионов независимым методом.

Таблица 26. Проверка правильности результатов анализа сравнением с результатами, полученными другим независимым методом (n=5, P=0.95)

Компонент	Определено хроматографическим способом, мг/л (разработанная методика)	Определено экстракционно- фотометрическим способом, мг/л
BF ₄ ⁻	$(4.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$
	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	$(7.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$(7.0 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$

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 искомых 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.

Список сокращений

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия;

АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия;

БДХУК – бромдихлоруксусная кислота;

БЗ – бриллиантовый зеленый;

БЙУК – бромйодуксусная кислота;

БХУК – бромхлоруксусная кислота;

ВОЗ – Всемирная Организация Здравоохранения;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ВЭЖХ-КД – высокоэффективная жидкостная хроматография с кондуктометрическим детектированием;

ВЭЖХ-УФ – высокоэффективная жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области спектра;

ГУК – галогенуксусные кислоты;

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием;

ГХ-ЭЗД – газовая хроматография с электроно-захватным детектированием;

ДБУК – дибромуксусная кислота;

ДЙУК – дийодуксусная кислота;

ДХА – дихлорацетат-ион;

ДХУК – дихлоруксусная кислота;

ЖХ-МС – жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием;

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

ИХ – ионная хроматография;

ИХ-КД – ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием;

ИХ-МС – ионная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием;

ЛГГ – линейность градуировочного графика;

МБУК – монобромуксусная кислота;

МГ – метиленовый голубой;

МЙУК – монойодуксусная кислота;

МХА – монохлорацетат-ион;

МХУК – монохлоруксусная кислота;

ПИА – проточно-инжекционный анализ;

СФ – спектрофотометрия;

ТБУК – трибромуксусная кислота;

ТГМ – тригалогенметаны;

ТФУК – трифенилуксусная кислота;

ТХУК – трихлоруксусная кислота;

УЭЖХ-УФ – ультраэффективная жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области спектра;

ХДБУК – хлордибромуксусная кислота;

ХЙУК – хлорйодуксусная кислота;

ХУК – хлоруксусные кислоты;

ЧАО – четвертичные аммониевые основания.

Литература

1. Krasner, S.W. The occurrence of a new generation of disinfection by-products / S. W. Krasner, H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, R. Chinn, M. J. Sclimenti, A. D. Thruston // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – V. 40, № 23. – P. 7175-7185.
2. Кириченко, В.Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, К.И. Пашкевич // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – Т. 46, № 4. – С. 18-27.
3. Woods, W.G. An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry / W.G. Woods // *Environ. Health Perspect.* – 1994. – V. 102. – P. 5-11.
4. Maryadele, J. O. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals: 14th edition / J. O. Maryadele, P. E. Heckelman, C. B. Koch, K. J. Roman. – Hoboken, NJ: Merck, John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 2564 p.
5. Гусева, Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т. В. Гусева, Я. П. Молчанова, Е. А. Заика, В. Н. Виниченко, Е. М. Аверочкин – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 148 с.
6. Mesmer, R.E., Palen K.M., Baes C.F. Fluoroborate equilibria in aqueous solutions / R. E. Mesmer, K. M. Palen, C. F. Baes // *Jr. Inorg. Chem.* – 1973. – V. 12, № 1. – P. 89-95.
7. Camacho-Cristobal, J. J., A. G. Fontes. Boron deficiency causes a drastic decrease in nitrate content and nitrate reductase activity, and increases the content of carbohydrates in leaves from tobacco plants / J. J. Camacho-Cristobal, A. G. Fontes // *Planta*. – 1999. – V. 209, № 4. – P. 528-536.
8. O'Neill, M. A. Requirement of borate cross-linking of cell wall rhamnogalacturonan II for Arabidopsis growth / M. A. O'Neill, S. Eberhard, P. Albersheim, A. G. Darvill // *Science*. – 2001. – V. 294. – P. 846-849.
9. Nielsen, F. H. Update on human health effects of boron / F. H. Nielsen // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 2014. – V. 28, № 4. – P. 383-387.

10. Топчиев, А. В. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии / А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 356 с.
11. Greenwood, N. N. The chemistry of boron / N. N. Greenwood, B. Thomas. – Oxford: Pergamon Press, 1973. – 326 p.
12. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовой и нормативно-технической информации - docs.cntd.ru. – 2024. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.
13. Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. [Электронный ресурс] // World Health Organization (WHO). – 2024. – Режим доступа: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241548151>.
14. ГОСТ Р 59024-2020 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 70 с.
15. ГОСТ 8.556-91 Методики определения состава и свойств проб воды. Общие требования к разработке. – М: Изд-во стандартов, 1992. – 12 с.
16. ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. – М: Изд-во стандартов, 2002. – 5 с.
17. Alhooshani, K. Electromembrane extraction and HPLC analysis of haloacetic acids and aromatic acetic acids in wastewater / K. Alhooshani, C. Basheer, J. Kaur, A. Gjelstad, K. E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, H. K. Lee // Talanta. – 2011. – V. 86. – P. 109-113.
18. Wu, S. Analysis of haloacetic acids, bromate, and dalapon in natural waters by ion chromatography–tandem mass spectrometry / S. Wu, T. Anumol, J. Gandhi, S. A. Snyder // J. Chromatogr. A. – 2017. – V. 1487. – P. 100-107.

19. Meng, L. Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry / L. Meng, S. Wu, F. Ma, A. Jia, J. Hu // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217. – P. 4873-4876.
20. Nsubuga, H. Determination of haloacetic acids in swimming pool waters by membrane-protected micro-solid phase extraction / H. Nsubuga, C. Basheer // *J. Chromatogr. A.* – 2013. – V. 1315. – P. 47-52.
21. Teh, H.B. Simultaneous determination of bromate, chlorite and haloacetic acids by two-dimensional matrix elimination ion chromatography with coupled conventional and capillary columns / H. B. Teh, S. F. Y. Li // *J. Chromatogr. A.* – 2015. – V. 1383. – P. 112-120.
22. Verrey, D. Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity / D. Verrey, M.-V. Louyer, O. Thomas, E. Baures // *Microchem. J.* – 2013. – V. 110. – P. 608-613.
23. Fu, H.-T. Determination of chloracetic acids in drinking water by ion chromatography using silver oxide as precipitant eliminating interference of chlorate in matrix / H.-T. Fu, L.-M. Zhao, M. Luo, H.-Y. Zhang // *Chinese J. Anal. Chem.* – 2008. – V. 36, № 10. – P. 1407-1410.
24. Clesceri, L. S. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: 20th edition* / L. S. Clesceri, A. D. Eaton, A. E. Greenberg. – Washington, D. C.: American Public Health Association, 1998. – 1325 p.
25. Righi, E. Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy / E. Righi, G. Fantuzzi, G. Predieri, G. Aggazzotti // *Microchem. J.* – 2014. – V. 113. – P. 23-29.
26. Prieto-Blanco, M.C. Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion-pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry / M. C. Prieto-Blanco, M. F. Alpendurada, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez, S. Machado, C. Goncalves // *Talanta.* – 2012. – V. 94. – P. 90-98.

27. Bruzzoniti, M.C. High performance ion chromatography of haloacetic acids on macrocyclic cryptand anion exchanger / M.C. Bruzzoniti, R. M. De Carlo, K. Horvath, D. Perrachon, A. Prella, R. Tofalvi, C. Sarzanini, P. Hajos // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1187. – P. 188-196.
28. Cardador, M.J. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acids in cheese by on-line static headspace gas chromatography–mass spectrometry / M.J. Cardador, J. Fernandez-Salguero, M. Gallego // *J. Chromatogr. A.* – 2015. – V. 1408. – P. 22-29.
29. Cardador, M.J. Static headspace–gas chromatography–mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables / M.J. Cardador, M. Gallego // *J. Chromatogr. A.* – 2016. – V. 1454. – P. 9-14.
30. Cardador, M.J. Origin of haloacetic acids in milk and dairy products / M.J. Cardador, M. Gallego // *Food Chem.* – 2016. – V. 196. – P. 750-756.
31. Casas Ferreira, A. M. In situ derivatization coupled to microextraction by packed sorbent and gas chromatography for the automated determination of haloacetic acids in chlorinated water / A. M. Casas Ferreira, M. E. Fernandez Laespada, J. L. Perez Pavon, B. Moreno Cordero // *J. Chromatogr. A.* – 2013. – V. 1318. – P. 35- 42.
32. Cardador, M.J. Haloacetic acids content of fruit juices and soft drinks / M.J. Cardador, M. Gallego // *Food Chem.* – 2015. – V. 173. – P. 685-693.
33. Cardador, M.J. Determination of haloacetic acids in human urine by headspace gas chromatography-mass spectrometry / M.J. Cardador, M. Gallego // *J. Chromatogr. B.* – 2010. – V. 878. – P. 1824-1830.
34. Saraji, M. Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography–mass spectrometry / M. Saraji, A.A.H. Bidgoli // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – P. 1059-1066.

35. Cardador, M.J. Simultaneous liquid–liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography / M.J. Cardador, A. Serrano, M. Gallego // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1209. – P. 61-69.
36. Alvarez Sanchez, B. Ultrasonic enhancement of leaching and in situ derivatization of haloacetic acids in vegetable foods prior to gas chromatography–electron capture detection / B. Alvarez Sanchez, F. Priego Capote, M. D. Luque de Castro // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1201. – P. 21-26.
37. Cardador, M.J. Eco-friendly microextraction method for the quantitative speciation of 13 haloacetic acids in water / M.J. Cardador, M. Gallego // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1340. – P. 15-23.
38. Zhang, H. Pressure-assisted electrokinetic injection for on-line enrichment in capillary electrophoresis–mass spectrometry: A sensitive method for measurement of ten haloacetic acids in drinking water / H. Zhang, J. Zhu, R. Aranda-Rodriguez, Y.-L. Feng // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 706. – P. 176-183.
39. Rusnakova, L. A dispersive liquid–liquid microextraction procedure for determination of boron in water after ultrasound-assisted conversion to tetrafluoroborate / L. Rusnakova, V. Andruch, I. S. Balogh, J. Skrlíková // *Talanta.* – 2011. – V. 85. – P. 541-545.
40. Katagiri, J. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography / J. Katagiri, T. Yoshioka, T. Mizoguchi // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – V. 570. – P. 65-72.
41. Reshetnyak, E. A. Extraction-photometric and visual-test determination of boron in underground local-water of oil and gas condensate fields / E.A. Reshetnyak, N. N. Nemets, E. A. Shugaj, O. S. Chernyshova // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2018. – V. 13, № 2. – P. 85-89.

42. Zhou, S. Fast determination of tetrafluoroborate by high-performance liquid chromatography using a monolithic column / S. Zhou, H. Yu, L. Yang, H. Ai // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1206. – P. 200-203.
43. Yang, L. Rapid and simultaneous determination of tetrafluoroborate, thiocyanate and hexafluorophosphate by high-performance liquid chromatography using a monolithic column and direct conductivity detection / L. Yang, H. Yu, Y. Wang // *Anal. Sci.* – 2010. – V. 26. – P. 861-866.
44. Li, S.-W. Simultaneous determination of trifluoromethanesulfonate, tetrafluoroborate and common inorganic anions by ion chromatography / S.-W. Li, H. Yu, X. Zhang // *Chinese J. Anal. Chem.* – 2010. – V. 38, № 11. – P. 1665-1669.
45. Zhou, S. Determination of tetrafluoroborate and common inorganic anions by ion chromatography with direct conductivity detection / S. Zhou, H. Yu, H.-J. Ai // *Chinese J. Anal. Chem.* – 2008. – V. 36, № 11. – P. 1521-1525.
46. Liu, Y. Determination of ionic liquid anions of trifluoroacetate, thiocyanate, tetrafluoroborate and trifluoromethanesulfonate by ion-pair chromatography with direct conductivity detection / Y. Liu, H. Yu, R. Zhang // *Chin. J. Chromatogr.* – 2012. – V. 30, № 4. – P. 384-390.
47. Araujo, A. N. Tubular detectors for flow-injection potentiometric determination of tetrafluoroborate in electroplating baths / A. N. Araújo, M. B. Etxebarria, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, R. Perez Olmos // *Anal. Chim. Acta.* – 1994. – V. 293, № 1-2. – P. 35-41.
48. Kasahara, I. Selective and sensitive spectrophotometric determination of tetrafluoroborate in waste water after ion-pair extraction using bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato]cobalt(III) as a counter ion / I. Kasahara, S. Hosokawa, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto // *Analyst.* – 1993. – V. 118, № 9. – P. 1205-1208.
49. Perez-Olmos, R. Construction and evaluation of tetrafluoroborate selective electrodes. Application to plating baths analysis / R. Perez-Olmos, B. Etxebarria, M.P. Ruiz, J. L.

- F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, M. N. M. P. Alcada // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1994. – V. 348, № 1. – P. 341-345.
50. Markowska, A. Simultaneous determination of ionic liquid cations and anions using ion chromatography with tandem ion exchange columns: a preliminary assessment / A. Markowska, P. Stepnowski // *Anal. Sci.* 2008. – V. 24, № 10. – P. 1359-1361.
51. Данилова, М. В. Определение фторид- и тетрафторборат-ионов в органических электролитах отработанных суперконденсаторов методом ионометрии / М.В. Данилова, А.В. Тележкина, С.В. Стаханова, А. А. Заровная, А. Ф. Жуков // *Успехи химии и хим. тех.* – 2023. – Т. 37, № 8. – С. 11-14.
52. Li, X. Determination of anions in ionic liquids by ion chromatography / X. Li, H. Duan, J. Pan, L. Wang // *Chinese J. Anal. Chem.* – 2006. – V. 34. – P. 192-194.
53. Халиуллин, Р. Ш., Леонтьева Е. В. Определение тетрафторборат-ионов в растворе потенциометрическим титрованием / Р. Ш. Халиуллин, Е. В. Леонтьева // *Вестник КемГУ.* – 2015. – Т.4, № 3. – С. 250-251.
54. Шпигун, О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О. А. Шпигун, Ю. А. Золотов. – М.: МГУ, 1990. – 199 с.
55. Схунмакерс, П. Оптимизация селективности в хроматографии / П. Схунмакерс. – М.: Мир, 1989. – 399 с.
56. Дмитриенко, С. Г. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических веществ. Обзор обзоров / С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри, В. В. Толмачева, М. В. Горбунова // *Журн. аналит. химии.* – 2020. – Т. 75, № 10. – С. 867-884.
57. Anastas, P. T. Green chemistry and the role of analytical methodology development / P. T. Anastas // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1999. – V. 29. – P. 167-175.
58. Koel, M. Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry / M. Koel, M. Kaljurand // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 1993-2002.
59. Armenta, S. Green Analytical Chemistry / S. Armenta, S. Garrigues, M. Guardia // *TrAC.* – 2008. – V. 27. – P. 497-511.

60. Marco, B. A. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review / B. A. Marco, B. S. Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, H. R. N. Salgado // Saudi Pharm. J. – 2019. – V. 27. – P. 1–8.
61. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1986. – 284 с.
62. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
63. Куликов, П. Н. Ионохроматографическое определение перхлоратов в питьевой воде с предварительным микроэкстракционным концентрированием / П.Н. Куликов, Е. В. Наянова, Е. В. Елипашева, Г. М. Сергеев // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 1. – С. 76-81.
64. Campillo, N. Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques / N. Campillo, P. Vinas, J. Sandrejova, V. Andruch // Applied Spectroscopy Reviews. – 2017. – V. 52, № 4. – P. 267-415.
65. Ojeda, C. B. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure: A Review / C. B. Ojeda, F. S. Rojas // Chromatographia. – 2009. – V. 69, № 11/12. – P. 1149-1159.
66. Ojeda, C. B. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure: Recent Applications / C. B. Ojeda, F. S. Rojas // Chromatographia. – 2011. – V. 74. – P. 651-679.
67. Sajid, M. Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects / M. Sajid // TrAC. – 2022. – V. 152. – P. 116636.
68. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
69. Гребенюк, В. Д. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 254 с.
70. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

71. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ: в 2 т.; Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
72. Brotherton, R. J. Boron Compounds / R. J. Brotherton, C. J. Weber, C. R. Guibert, J. L. Little // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – P. 237-255.
73. Судакова, Т. Н. Константы ионизации тетрафторборной кислоты в некоторых органических средах / Т. Н. Судакова, В. В. Краснощеков // Ж. неорг. хим. – 1978. – Т. 23, № 6. – С. 1506-1508.
74. Немодрук А. А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора / А. А. Немодрук, З. К. Каралова. – М.: Наука, 1964. – 285 с.
75. Кузнецов, М. А. Свойства органических соединений / М. А. Кузнецов, Л. М. Кузнецова, Р. Л. Плечко, А. А. Потехин, В. П. Семенов, Б. В. Столяров; под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 519 с.
76. Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ф. Д. Гарновский. – М.: Высшая школа, 1971. – 413 с.
77. Magnuson, M .L. Determination of perchlorate at trace levels in drinking water by ion-pair extraction with electrospray ionization mass spectrometry / M. L. Magnuson, E. T. Urbansky, C. A. Kelty // Anal. Chem. – 2000. – V. 72. – P. 25-29.
78. Органическая электрохимия: в 2 кн.; кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. Г. П. Гириной, В. А. Кокорекиной, А. С. Мендковича; под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М. Химия, 1988. – 469 с.
79. Phadungcharoen, N. Ion pair extraction coupled with digital image colorimetry as a rapid and green platform for pharmaceutical analysis: an example of chlorpromazine hydrochloride tablet assay / N. Phadungcharoen, N. Pengwanput, A. Nakapan, U. Sutitaphan, P. Thanomklom, N. Jongudomsombut, A. Chinsriwongkul, T. Rojanarata // Talanta. – 2020. – V. 219. – P. 121271.
80. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа.

- Методы обнаружения и оценки ошибок / А. К. Чарыков, Л. Н. Филимонов, И. А. Майоров. – Л.: Химия, 1984. – 68 с.
81. Каплан, Б. Я. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии / Б. Я. Каплан. – М.: Металлургия, 1989. – 200 с.
82. Катеман, Г. Контроль качества химического анализа / Г. Катеман, Ф. В. Пийперс; под ред. Ю. А. Карпова. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 448 с.
83. Буйташ, П. Обеспечение качества результатов химического анализа / П. Буйташ, Н. М. Кузьмин, Я. Лейстнер. – М.: Наука, 1993. – 165 с.
84. РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2024. – 60 с.
85. ГОСТ Р 8.736-2011 Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2019. – 26 с.
86. ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения – М.: Стандартинформ, 2019. – 15 с.
87. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
88. Сергеев, Г. М. Селективность анионного обмена. Исследование сорбентов с различными матрицами для разделения оксоанионов хлора и хлоруксусных кислот / Г. М. Сергеев, В. П. Сергеева, Е. В. Елипашева, Т. В. Максимова, П. Н. Куликов // Журн. прикладн. химии. – 2012. – Т. 85, № 3. – С. 375-382.
89. Эрдеи-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз; пер. с англ., с предисл., под ред. Н. С. Лидоренко и Ю. А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – 595 с.
90. Psillakis, E. Developments in liquid-phase microextraction / E. Psillakis, N. Kalogerakis // TrAC. – 2003. – V. 22, № 10. – P. 565-574.

91. Ozcan, S. Determination of selected polychlorinated biphenyls in water samples by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-mass-selective detection / S. Ozcan, A. Tor, M. E. Aydin // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – V. 647, № 2. – P. 182-188.
92. Ma, J. J. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples / J. J. Ma, X. Du, J. W. Zhang, J. C. Li, L. Z. Wang // *Talanta.* – 2009. – V. 80, № 2. – P. 980-984.
93. Крылов, В. А. Микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента / В. А. Крылов, В. В. Волкова, О. А. Савельева // *Аналитика и контроль.* – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 81-88.
94. Основы аналитической химии: в 2 кн.; Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш, И. Ф. Долманова, Е. Н. Дорохова, Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. И. Фадеева, О. А. Шпигун; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 361 с.
95. Бехтерев, В. Н. Закономерности поведения растворенных органических веществ в условиях экстракционного вымораживания / В. Н. Бехтерев // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – Т. 66, № 6. – С. 608-613.
96. Molaei, S. Dissolved carbon dioxide flotation: an effective way for phase separation in emulsification microextraction method / S. Molaei, A. Saleh, V. Ghoulipour, S. Seidi // *J. Chromatogr. A.* – 2015. – V. 1388. – P. 280-285.
97. Шмидт, В. С. О некоторых закономерностях, определяющих межфазное натяжение и расслаивание эмульсий в экстракционных системах / В. С. Шмидт, С. Д. Никитин // *Атомная энергия.* – 1986. – Т. 60, № 6. – С. 467-475.
98. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт; пер. с англ. А. А. Кирюшкина, под ред. В. С. Петросяна. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
99. Межов, Э. А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями

- / Э. А. Межов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 200 с.
100. Успехи химии фтора: т. 1-2; пер. с англ., под ред. А. П. Сергеева. – М.; Л.: Химия, 1964. – 576 с.
101. Sah, R. N. Boron determination – a review of analytical methods / R. N. Sah, P. H. Brown // Microchem. J. – 1997. – V. 56. – P. 285-304.
102. Раманаускас, Э. И. Определение иодид- и серосодержащих анионов с трифенилметановыми красителями / Э. И. Раманаускас, Л. В. Буникене, К. М. Григонене, З. П. Невераус-кене // Тр. по химии и хим. технологии. – 1973. – Т. 4, № 35. – С. 119-121.
103. Абросимов, В. К. Биологически активные вещества в растворах: Структура, термодинамика, реакционная способность / В. К. Абросимов, А. В. Агафонов, Р. В. Чумакова. – М.: Наука, 2001. – 401 с.