

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЕРХЛОРАТ-ИОНОВ

П.Н. Куликов, Г.М. Сергеев, Е.В. Елипашева
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Химический факультет
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
GenMich@rambler.ru

Поступила в редакцию 28 ноября 2011 г.

Для повышения чувствительности методов контроля содержания токсичных перхлорат-ионов в питьевых и природных водах предложены способы микроэкстракционного концентрирования в каплю экстрагента и диспергирования последнего с использованием солей четвертичных аммониевых оснований. Установлены корреляционные зависимости степени извлечения (R , %) перхлората в области концентраций 0.2-2 мкг/мл от параметра растворимости Гильдебранда и величины поверхностного натяжения различных экстрагентов (тетрахлорметан, циклогексан, толуол, 1-октанол). Показано влияние диэлектрической проницаемости диспергатора (этанол, 2-пропанол, 1,4-диоксан, ацетон, ацетонитрил) на коэффициент концентрирования ($K_{эф}$) перхлорат-ионов. Оптимальным экстрагентом является циклогексан ($R = 20$ %; $K_{эф} = 1400$), диспергатором – ацетонитрил ($R = 32$ %, $K_{эф} = 64$).

Ключевые слова: перхлорат-ионы, микроэкстракционное концентрирование.

Куликов Павел Николаевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – ионная хроматография миграционных форм экотоксикантов в питьевых и природных водах.

Автор 4 статей.

Сергеев Геннадий Михайлович – д.х.н., профессор, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – вещественный анализ объектов окружающей среды инструментальными методами.

Автор около 200 публикаций.

Елипашева Е.В. – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – экологический мониторинг природных вод методом ионной хроматографии и экстракционной фотометрии.

Автор 24 статей.

Введение в проблему и постановка задачи

Вещественный анализ воды каждого типа имеет свои особенности. Питьевые воды источников водоснабжения после хлорирования содержат нормируемые компоненты в весьма небольших концентрациях: хлориты ($1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$), хлораты (менее $1 \cdot 10^{-2}$); перхлораты ($n \cdot (10^{-4}$ - $10^{-2})$ мг/л). Величины ПДК последних согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [1] и Агентства по охране окружающей среды США (EPA US) [2] составляют соответственно 5.0 и 0.01 мг/л. Перхлораты попадают в воду из гипохлорита натрия – часто применяемого дезинфектанта. Другим

источником поступления перхлората в окружающую среду является производство, хранение и испытание твердотопливных ускорителей ракет, использующих в качестве окислителя перхлорат аммония [3]. Из загрязненной почвы он переходит в поверхностные и подземные воды. В экологическом мониторинге необходим контроль за содержанием перхлорат-ионов до наступления критической ситуации (менее 0.5 ПДК, т.е. по международным стандартам $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л). Определение столь низких содержаний искомого токсиканта практически в любом методе анализа требует предварительного концентрирования, чаще всего способами твердофазной или жидкофазной экстракции. При этом повышается не только

чувствительность, но и избирательность анализа различных типов вод. Вместе с тем известно, что эффективность концентрирования с помощью традиционных приемов экстракции [4, 5] часто оказывается недостаточной. Коэффициент концентрирования равен отношению концентраций аналита в органической $C_{(o)}$ и водной $C_{(в),исх.}$ фазах ($K_{эф} = \frac{C_{(o)}}{C_{(в),исх.}}$); для равновесной системы коэффициент концентрирования связан с коэффициентом распределения микрокомпонента D , объемами анализируемого водного раствора $V_{(в)}$ и экстрагента $V_{(о)}$ соотношением [6]:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{V_{(о)}}{V_{(в)}}, \quad (1)$$

где величина D , отвечающая межфазовому равновесию, равна $\frac{C_{(о)}}{C_{(в)}}$. При этом степень извлечения ($R = \frac{C_{(о)} \cdot V_{(о)}}{C_{(о)} \cdot V_{(о)} + C_{(в)} \cdot V_{(в)}}$), показывающая, какая доля аналита содержится в концентрате, может не достигать больших значений, оставаясь неизменной в принятых условиях эксперимента:

$$R, \% = \frac{D}{D + \frac{V_{(в)}}{V_{(о)}}} \cdot 100. \quad (2)$$

Из уравнения (1) следует, что величина K приближается к значению D с уменьшением объема экстрагента. Поэтому в последнее время получил развитие способ жидкофазной микроэкстракции [7-10]. Однако сведения о применении этого способа для концентрирования перхлорат-ионов из водных сред с последующим использованием экстракта в классическом кондуктометрическом варианте ионной хроматографии в литературе отсутствуют. Известен лишь масс-спектрометрический анализ питьевых вод, осуществляемый с предварительной ион-парной экстракцией перхлората [11-12]. Применяемая в настоящее время твердофазная экстракция перхлоратов для их определения методом ионной хроматографии требует использования специальных картриджей, малодоступных реагентов и зарубежных коммерческих колонок [13-16]. Другой методологический подход заключается в реализации способа жидкофазного микроэкстракционного концентрирования с последующим вводом экстракта (1- 10 мкл) в поток элюента, содержащего в качестве модификатора ацетонитрил (10-20 об. %) или другой подходящий растворитель. Представляется возможным повышение чувствительности экстракционно-фотометрического метода определения перхлоратов [17-20] за счет использования «органического концентрата» в двухфазной системе

с окрашенным реагентом. В настоящей работе проводили микроэкстракционное концентрирование перхлорат-ионов из водных сред с использованием солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и различных органических растворителей.

Экспериментальная часть

Применяли перхлорат натрия (х.ч.). Для образования экстрагируемой ионной пары в качестве «катионного» реагента [21, 22] использовали хлоридные и бромидные соли тетраэтил (ТЭА)- и тетрабутиламмония (ТБА), а также хлориды цетилпиридиния (ЦТП) и алкилдиметилбензиламмония (АДБА) квалификации х.ч. и ч.д.а. Реагент, указанный последним, представляет собой водный раствор (50 % мас.) «кокосового масла» - хлоридной соли $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2RCl$ ($R = C_nH_{2n+1}$; $n = 8-16$). С учетом рекомендаций [23, 24] для жидкостной экстракции применяли экстрагенты различной полярности: тетрахлорметан, 1-октанол, циклогексан и толуол, растворимость которых в воде менее 0.1 % мас. Диспергаторами являлись: этанол и 2-пропанол; 1,4-диоксан; ацетон и ацетонитрил марок х.ч. и ч.д.а. После проведения микроэкстракционного концентрирования с применением красителя бриллиантового зеленого методом экстракционной фотометрии определяли остаточное равновесное содержание перхлорат-ионов в водной фазе. Исходные концентрации перхлората изменяли в пределах 0.2-2 мкг/мл.

Методика определения перхлорат-ионов

В стеклянные пробирки с мерными делениями и притертой пробкой отмеряли пипеткой 5 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с $pH = 6$; 10 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора бриллиантового зеленого (БЗ) и 5 мл стандартного (или анализируемого) водного раствора, содержащего перхлорат-ионы. Продукт фотометрической реакции – ионный ассоциат, образованный катионом BZ^+ и ClO_4^- , экстрагировали двумя порциями толуола по 2 мл каждая. Полученные экстракты объединяли и фотометрировали в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 640 нм по отношению к раствору сравнения, используя спектрофотометр СФ-46. Аналитические возможности методики: рабочий диапазон определяемых содержаний ClO_4^- -ионов составлял 0.05-1.0 мкг/мл; предел обнаружения, рассчитанный по 3σ -критерию [25-27], составил 0.03 мкг/мл; относительная погрешность определения ($\Delta r = \frac{\Delta C}{\bar{C}}$, где $\Delta \bar{C}$ – величина доверительного интервала, \bar{C} – среднее значение

концентрации) не превышала 10%. Правильность фотометрического контроля перхлората проверяли способом добавок. Для каждого из органических растворителей – микроэкстрагентов (характеризующихся различной растворимостью в воде и толуоле) изучалось влияние, которое они оказывают на параметры градуировочной функции при определении перхлорат-ионов (табл. 1). Наибольший угловой коэффициент отвечает «микродобавке» циклогексана (сопоставимой по количеству вещества с образующимся ионным ассоциатом), что объясняется, по-видимому, лучшей экстрагируемостью и большей величиной молярного коэффициента светопоглощения сольваторразделенной ионной пары (ассоциата) $\{(B3^+ S(ClO_4^-))\}$. Здесь S – молекулы циклогексана, для которого значения параметра растворимости Гильдебранда [28] и величины «Льюисовой кислотности» E_T [29, 30] минимальны по сравнению с другими растворителями, не являющимися донорами водородной связи (циклогексан < тетрахлорметан < толуол). На рис. 1 показана установка для проведения жидкофазного микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов в отдельную каплю экстрагента, а также для реализации способа диспергирования экстрагента (создание эмульсии) в объеме водной фазы.

Методика микроконцентрирования в каплю экстрагента

Иглой микрошприца МШ-1 прокалывали уплотнение из силиконовой резины виалы и иглу вводили в исследуемый раствор (5 мл), содержащий перхлорат и соль четвертичного

Таблица 1

Влияние микроэкстрагентов на величины угловых коэффициентов градуировочных функций при определении перхлорат-ионов ($n = 3; P = 0.95$)

Микроэкстрагент*	Угловые коэффициенты градуировочных функций $A = (a \pm \Delta a) \cdot C$, мкг/мл
Отсутствует	1.18 ± 0.06
Тетрахлорметан	1.46 ± 0.07
1-Октанол	1.51 ± 0.08
Циклогексан	2.2 ± 0.1

Примечание: * – в двухфазной системе толуол – водные растворы, содержащие перхлорат-ионы и катионы бриллиантового зеленого; объем микроэкстрагента соответствовал величинам для равновесных условий капельного концентрирования.

аммониевого основания (мольное отношение реагентов изменяли в пределах от 1:1 до 1:10). Затем движением штока шприца из кончика иглы выдавливали каплю экстрагента (1 мкл). Включали магнитную мешалку и в течение 30 мин (время установления равновесия) контактировали каплю с водным раствором; далее каплю «затягивали» в микрошприц. Оставшиеся объемы экстрагента составили: для 1-октанола, циклогексана, тетрахлорметана и толуола 1.0, 0.7, 0.6 и 0.3 мкл соответственно. После выполнения указанных процедур методом экстракционной фотометрии с реагентом бриллиантовым зеленым определяли остаточное содержание перхлорат-ионов в водном растворе. Выбор аналитического реагента обусловлен, главным образом, тем обстоятельством, что расчи-

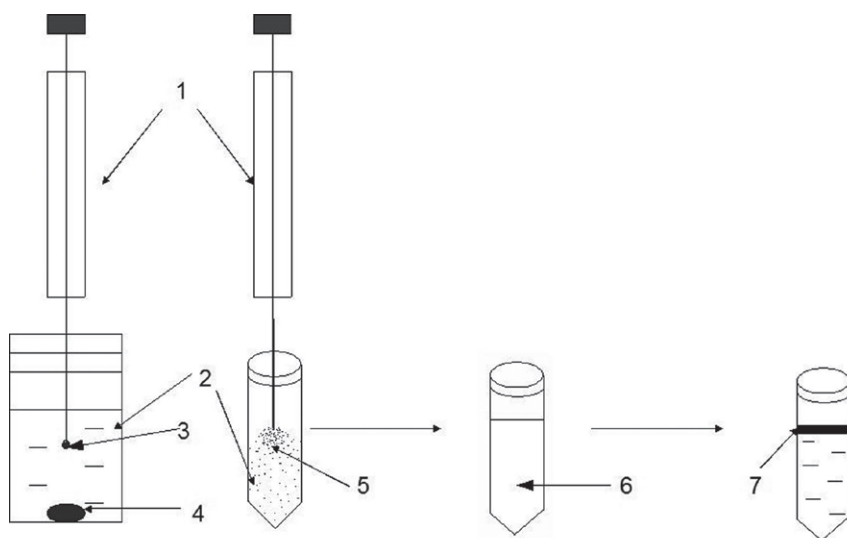


Рис. 1. Установка для жидкофазного концентрирования: А – микроэкстракция в каплю; Б – концентрирование с диспергированием экстрагента; 1 – микрошприц, 2 – анализируемый раствор, 3 – капля экстрагента, 4 – магнитная мешалка, 5 – диспергатор с растворенным в нем экстрагентом, 6 – образовавшаяся эмульсия, 7 – экстракт после центрифугирования

танная нами константа устойчивости продукта фотометрической реакции ионного ассоциата – на два порядка больше по сравнению с тем же параметром для ионной пары $\{(CH_3O^+)(ClO_4^-)\}$, используемой в микроэкстракционном концентрировании.

Концентрирование с диспергированием экстрагента

Для диспергирования готовили раствор экстрагента (0.25 и 0.50 мкл) в диспергаторе (0.25 и 0.50 мл). В пробирку помещали 5 мл исследуемого раствора (компоненты – перхлорат и соль ЧАО). Затем в пробирку вносили диспергатор с экстрагентом. Агрегация частиц эмульсии в отдельную фазу осуществлялась высокоскоростным центрифугированием (10000 об./мин) в течение 20 мин (оптимальная величина). Далее шприцем отбирали заданный объем водной фазы, которую анализировали на остаточное содержание перхлорат-ионов по указанной выше методике.

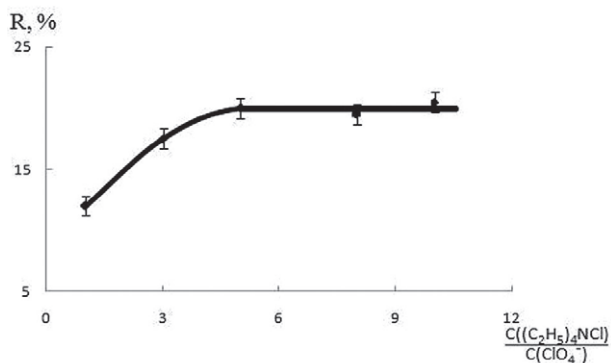


Рис. 2. Влияние молярного избытка хлорида тетраэтиламмония на величину степени извлечения перхлорат-ионов способом микроэкстракционного концентрирования в каплю циклогексана ($n = 3$)

Результаты эксперимента и их обсуждение

Нами изучены возможности способов микроэкстракционного концентрирования перхлората в каплю экстрагента и при диспергировании последнего. В табл. 2 приведены степени извлечения перхлорат-ионов методом капельной микроэкстракции с использованием солей ЧАО различной гидрофобности и экстрагентов, отличающихся параметром растворимости Гильдебранда, величинами поверхностного натяжения [31] и специфической «Льюисовой кислотности» E_T . Оптимальными «катионными центрами» экстрагируемой ионной пары $\{(CH_3O^+)(ClO_4^-)\}$ являются тетраэтиламмоний (экстрагент – циклогексан) и цетилпиридиний (тетрахлорметан, толуол, 1-октанол). На примере хлоридных и бромидных солей ТЭА и ТБА установлено, что бромид-ионы проявляют конкурирующую способность по отношению к перхлорату при образовании ионной пары, уменьшая степень ее извлечения. На рис. 2 показано влияние молярного избытка хлорида тетраэтиламмония на величину степени извлечения (R , %) перхлорат-ионов способом микроэкстракционного концентрирования в каплю циклогексана. При сверхэквивалентном содержании катиона ТЭА степень извлечения возрастает в 2 раза вследствие уменьшения поверхностного натяжения на границе фаз «циклогексан – водный раствор перхлората». Величина R в оптимальных условиях эксперимента составляет 20 % и практически не изменяется при варьировании концентрации перхлорат-ионов в диапазоне 0.2-2 мкг/мл. Максимальный коэффициент концентрирования (1400 ± 150) в каплю циклогексана достигнут при использовании хлорида тетраэтиламмония (молярное отношение к перхлорату 5:1) – табл. 3. Чтобы сравнить средние значения экспериментально полученных коэффициентов концентрирования ($K_{эф} = \frac{C_{(o)}}{C_{(в),исх.}}$) и равновесных значений (1) использовали t -распределение Стьюдента [25]:

Таблица 2

Степень извлечения перхлорат-ионов методом капельной микроэкстракции с использованием солей ЧАО и различных экстрагентов (молярное отношение реагентов 1:1) ($n = 3$; $P = 0.95$)

Соли ЧАО		Степень извлечения R, %			
Катион	Анион	Циклогексан	Тетрахлорметан	Толуол	1-Октанол
ТЭА ⁺	Cl ⁻	12 ± 1	6.2 ± 0.6	2.1 ± 0.2	3.0 ± 0.5
ТЭА ⁺	Br ⁻	8.0 ± 0.9	5.3 ± 0.5	2.0 ± 0.3	3.5 ± 0.3
ТБА ⁺	Cl ⁻	10 ± 1	5.5 ± 0.5	3.5 ± 0.4	4.7 ± 0.5
ТБА ⁺	Br ⁻	5.0 ± 0.6	3.3 ± 0.3	2.2 ± 0.2	2.5 ± 0.3
АДБА ⁺	Cl ⁻	- *	5.0 ± 0.4	4.0 ± 0.3	4.3 ± 0.4
ЦТП ⁺	Cl ⁻	- *	8.6 ± 0.7	5.5 ± 0.5	7.2 ± 0.6

Примечания: ТЭА⁺, ТБА⁺ и АДБА⁺ – катионы тетраэтил-, тетрабутил- и алкилдиметилбензиламмония; ЦТП⁺ – катион цетилпиридиния. * – затруднен «отбор» капли в микрошприц вследствие изменения ее формы за счет уменьшения поверхностного натяжения.

$$t_{p,f_{1,2}} = \frac{|\bar{K}_{эф} - \bar{K}|}{\sqrt{S_{взв}^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (3)$$

Обозначив Δ равенство (4)

$$\Delta = t_{p,f_{1,2}} \cdot \bar{S}_{взв} \cdot \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}, \quad (4)$$

пользуясь табличным значением $t_{p,f_{1,2}}$, можно сопоставить величины Δ и $|\bar{K}_{эф} - \bar{K}|$. Здесь Δ – максимальная погрешность разности, связанная со случайными погрешностями; $t_{p,f_{1,2}}$ – табличное значение критерия Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе степеней свободы $f_{1,2} = n_1 + n_2 - 2$; n_1 и n_2 – число измерений для расчета $\bar{K}_{эф}$ и \bar{K} ; $\bar{S}_{взв}$ – среднее взвешенное двух дисперсий:

$$\bar{S}_{взв} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2}},$$

где S_1 и S_2 – выборочные стандартные отклонения.

Установлено, что различие между величинами $\bar{K}_{эф}$ и \bar{K} не превышает максимальную погрешность этой разницы Δ при заданной величине $t_{p,f_{1,2}}$. То есть расхождение значений указанных величин статистически не значимо.

Такое же заключение можно сделать относительно величин степени извлечения R , рассчитанных по формуле $R, \% = \frac{C_{(o)} \cdot V_{(o)} \cdot 100}{C_{(o)} \cdot V_{(o)} + C_{(e)} \cdot V_{(e)}}$, и уравнению (2), приведенных в табл. 2-4.

Установлены корреляционные зависимости степени извлечения перхлорат-ионов от параметра растворимости Гильдебранда (рис. 3) и величины поверхностного натяжения (рис. 4) экстрагентов, используемых для микроэкстракции в каплю (соотношение концентраций ТЭА⁺ и ClO₄⁻ = 5:1).

В целом отмечено, что чем меньше параметр растворимости Гильдебранда и поверхностное натяжение экстрагентов, тем больше степень извлечения перхлорат-ионов. Степени извлечения и коэффициенты концентрирования перхлората с использованием хлорида тетраэтиламмония и различных диспергаторов способом микроэкстракции с диспергированием циклогек-

Таблица 3

Степень извлечения R и коэффициенты концентрирования $K_{эф}$ перхлорат-ионов с использованием хлорида тетраэтиламмония (мольное отношение реагентов 1:5) и различных экстрагентов способом микроэкстракции в каплю ($n = 3$; $P = 0.95$)

Экстрагент	$R, \%$	$K_{эф}$
Циклогексан	20 ± 2	1400 ± 150
Тетрахлорметан	7.2 ± 0.8	620 ± 60
Толуол	3.0 ± 0.4	430 ± 40
1-Октанол	5.1 ± 0.6	150 ± 10

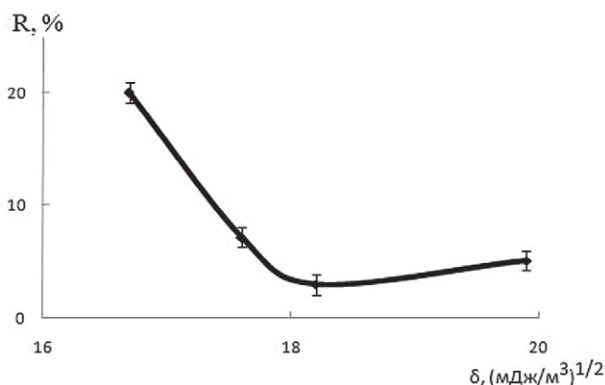


Рис. 3. Зависимость степени извлечения перхлорат-ионов методом капельной микроэкстракции от параметра растворимости Гильдебранда δ : 1 – циклогексан, 2 – тетрахлорметан, 3 – толуол, 4 – 1-октанол ($n = 3$)

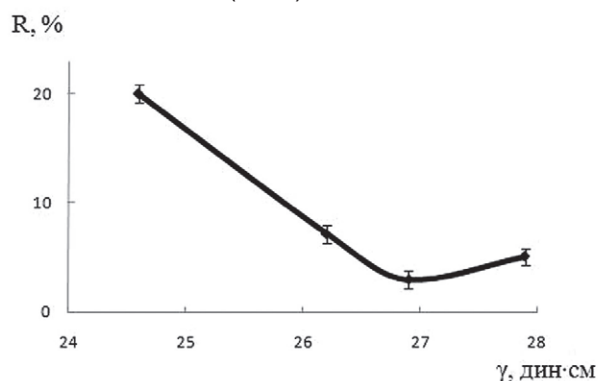


Рис. 4. Зависимость степени извлечения перхлорат-ионов методом капельной микроэкстракции от величины поверхностного натяжения экстрагентов γ : 1 – циклогексан, 2 – тетрахлорметан, 3 – 1-октанол, 4 – толуол ($n = 3$)

сана приведены в табл. 4. Оптимальным диспергатором является ацетонитрил, который характеризуется максимальным (среди приведенных в табл. 4) значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 35.9$) и минимальной величиной донорного числа ($DN = 14.1$) [28]. На рис. 5 показана зависимость коэффициента концентрирования

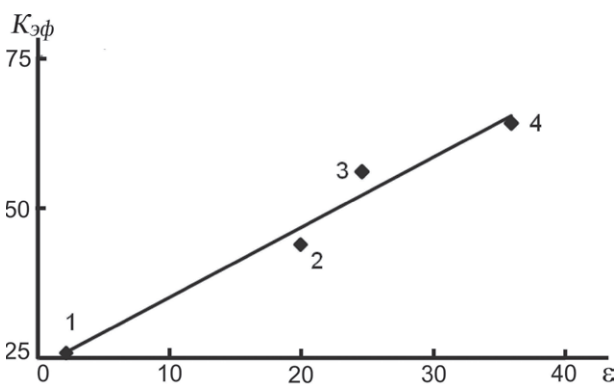


Рис. 5. Зависимость коэффициента концентрирования от величины диэлектрической проницаемости ϵ диспергатора. 1 – 1,4-диоксан, 2 – 2-пропанол, 3 – этанол, 4 – ацетонитрил. Объем диспергатора 0.5 мл ($n = 3$)

Таблица 4

Степень извлечения R и коэффициенты концентрирования $K_{зф}$ перхлорат-ионов с использованием хлорида тетраэтиламмония и различных диспергаторов способом микроэкстракции с диспергированием циклогексана* ($n = 3$; $P = 0.95$)

Диспергатор	Объем диспергатора, мл	R , %	$K_{зф}$
Этанол	0.5	28 ± 3	56 ± 5
	1.0	6 ± 1	12 ± 1
2-Пропанол	0.5	22 ± 2	44 ± 4
	1.0	6 ± 1	11 ± 1
Ацетонитрил	0.5	32 ± 3	64 ± 6
	1.0	13 ± 1	26 ± 3
Ацетон	0.5	2.0 ± 0.3	5.1 ± 0.8
1,4-Диоксан	0.5	12 ± 1	26 ± 2

Примечание: * – $C(\text{ClO}_4^-) = 2$ мкг/мл; объем циклогексана 25 мкл.

от величины диэлектрической проницаемости диспергаторов, неограниченно смешивающихся с водным раствором. Роль диспергатора заключается в создании мелкодисперсной эмульсии циклогексана во всем объеме водной фазы, содержащей экстрагируемую ионную пару $\{(TЭА^+)(\text{ClO}_4^-)\}$. Очевидна закономерность: чем меньше различие в полярности диспергатора и водного раствора – с одной стороны и меньше растворимость циклогексана ($\epsilon = 2.0$) в диспергаторе – с другой, тем большее число образуется небольших по размеру капель циклогексана. Следовательно, увеличивается площадь поверхности границы раздела фаз, что облегчает массоперенос экстрагируемого продукта.

Таким образом, на основании выполненных исследований сформулированы теоретически обоснованные и экспериментально подтвержденные рекомендации для микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов из водных сред. Предложены методики концентрирования в каплю экстрагента и с его диспергированием. Адаптирован к условиям микроэкстракции способ экстракционно-фотометрического контроля содержания перхлората с использованием красителя бриллиантового зеленого.

Выводы

Изучены возможности микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов из водных сред способами капельной экстракции и с диспергированием экстрагента.

Рассчитаны степени извлечения и коэффициенты концентрирования перхлорат-ионов с использованием солей четвертичных аммониевых оснований различной гидрофобности, некоторых экстрагентов (тетрахлорметан, циклогексан, толуол, 1-октанол) и диспергаторов (этанол, 2-пропанол, 1,4-диоксан, ацетон, ацетонитрил).

Установлены корреляционные зависимости степени извлечения перхлората от параметра растворимости Гильдебранда и величины

поверхностного натяжения экстрагентов (капельная микроэкстракция). Кроме этого, показано влияние диэлектрической проницаемости диспергатора на коэффициент концентрирования $K_{зф}$ перхлорат-ионов.

Среди изученных оптимальным экстрагентом является циклогексан ($K_{зф} = 1400 \pm 150$), диспергатором – ацетонитрил ($K_{зф} = 64 \pm 6$). Приведенные значения свидетельствуют о возможности существенного увеличения доступными средствами чувствительности различных способов контроля содержания токсичных перхлорат-ионов в природных и питьевых водах.

ЛИТЕРАТУРА

- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
- US EPA, perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization based on emerging information, review draft, document N. NCEA-1-503, US Environmental Protection Agency. Washington, DC. 1998.
- Urbansky E.T. Quantitation of perchlorate ion: practices and advances applied to the analysis of common matrices // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2000. V. 30, №4. P. 311-343.
- Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. М.: Химия, 1971. 272 с.
- Золотов Ю.А. Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
- Michael A. J., Frederick F. C. Solvent microextraction into a single drop // *Anal. Chem.* 1996. V. 68, № 13. P. 2236-2240.
- Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. Solvent microextraction: theory and practice. New Jersey: J. Wiley and Sons, 2009. 324 p.
- Капельное экстракционное концентрирование примесей хлорорганических и ароматических веществ четыреххлористым углеродом / В.А. Крылов и [др.] // *Ж. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 11. С. 1132-1136.

9. Определение ароматических и хлорорганических соединений в воде с применением дисперсионного микроэкстракционного концентрирования / В.А. Крылов и [др.] // Вестник ННГУ. 2010. № 3 (1). С. 100-106.
10. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 341-360.
11. Magnuson M.L., Urbansky E.T., Kelty C.A. Determination of perchlorate at trace levels in drinking water by ion-pair extraction with electrospray ionization mass spectrometry // Anal. Chem. 2000. V. 72, № 1. P. 25-29.
12. Martinelango P. K., Dasgupta P. K. Dicationic ion-pairing agents for the mass spectrometric determination of perchlorate // Anal. Chem. 2007. V. 79, № 18. P. 7198-7200.
13. Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection / L. Rong et al. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 567, № 1. P. 135-142.
14. Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography using macrocyclebased concentration and separation methods / J.D. Lamb et al. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1118, № 1. P. 100-105.
15. US Environmental Protection Agency Method 314.1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for analysis of trace levels (0.50 mg/L) of perchlorate in drinking water / H.P. Wagner et al. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1118, № 1. P. 85-93.
16. Barron L., Nesterenko P.N., Paull B. Rapid on-line preconcentration and suppressed micro-bore ion chromatography of part per trillion levels of perchlorate in rainwater samples // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 567, № 1. P. 127-134.
17. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 642 с.
18. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. М.: Наука, 1983. 200 с.
19. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
20. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Методы определения перхлоратов в лабораторных и полевых условиях // Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4, № 2. С. 108-119.
21. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями (ионные ассоциаты). Киев: Вища школа, 1978. 172 с.
22. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980. 264 с.
23. Справочник по экстракции / [Под ред. А.М. Розена]: в 3-х т. М.: Атомиздат, 1977. Т.2. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичными аммониевыми основаниями. 304 с.
24. Hsin-Chang C., Wen-Tsen, Wang-Hsien D. Determination of perchlorate in river by ion-pair hollow-fiber liquid-phase microextraction coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry // Talanta, 2009. V. 79, № 2. P. 442-445.
25. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.
26. Основы аналитической химии / [Под ред. Ю.Ю. Золотова]: в 2 кн. М.: Высшая школа, 2002. Кн. 1. 351 с.
27. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л.П. Экспериандова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 229-234.
28. Дринберг С.А. Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1986. 208 с.
29. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом Л.: Химия, 1990. 240 с.
30. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
31. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.

MICROEXTRACTION CONCENTRATION OF PERCHLORATE IONS

P.N. Kulikov, G.M. Sergeev, E.V. Elipasheva

*Department of Chemistry, Lobachevsky State University
Gagarin Avenue 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
GenMich@rambler.ru*

For increasing the sensitivity of the control of toxic perchlorate ions in drinking and natural waters the ways of microextraction concentration in a single drop of extractant and disperse the last of using salts of quaternary ammonium bases were suggested. The correlations the degree of extraction (R , %) perchlorate at concentrations of 0.2 - 2 mg/ml of the solubility parameter of Hildebrand and the surface tension of different extractants (carbon tetrachloride, cyclohexane, toluene, 1-octanol) were established. The effect of the dielectric constant dispersant (ethanol, 2-propanol, 1,4-dioxane, acetone, acetonitrile) on the concentration ratio ($K_{\text{эф}}$) of perchlorate ions has been shown. The optimal extractant is cyclohexane ($R = 20\%$; $K_{\text{эф}} = 1400$), dispersant – acetonitrile ($R = 32\%$, $K_{\text{эф}} = 64$).

Keywords: perchlorate-ions, microextraction concentration.