

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

П.Н. Куликов, Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Химический факультет
Российская Федерация, 603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
GenMich@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10 октября 2013 г.,
после исправлений – 25 февраля 2014 г.

ЦЕЛЬ СТАТЬИ. Разработка методики избирательного ионохроматографического определения низких содержаний перхлорат-ионов в питьевой воде различного солевого состава с предварительным микроэкстракционным концентрированием и кондуктометрическим детектированием на базе отечественного оборудования и распространенных реактивов.

МЕТОДОЛОГИЯ. Уменьшение влияния матричных компонентов питьевой воды на величину аналитического сигнала достигнуто за счет использования селективного ион-парного реагента – хлорида тетраэтиламмония при предварительной пробоподготовке, которая заключается в микроэкстракционном концентрировании перхлорат-ионов. Предлагаемый методологический подход к решению поставленной задачи не требует затратного способа масс-спектрометрического детектирования, применения высокоэффективных коммерческих колонок и специальных картриджей.

НАУЧНАЯ ЦЕЛЬ. Исследование анионитов различной природы, в том числе объемно-пористого анионообменника «ОКА-1». Для этого ионита за счет более короткого диффузионного пути перхлората уменьшается его время удерживания до 12-13 мин. Реализация способа жидкофазного микроэкстракционного концентрирования перхлоратов с последующим вводом концентрата в поток аминокислотного элюента.

РЕЗУЛЬТАТЫ. Предел обнаружения (3 σ -критерий) перхлорат-ионов равен $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Диапазон определяемых концентраций перхлоратов $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ мг/л. Относительная погрешность не превышает 20 %. Содержание матричных ионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- до 5 г/л не мешает определению перхлората. Рекомендуемая методика апробирована при определении перхлорат-ионов в образцах питьевой воды различных водоисточников и дезинфицирующих растворах гипохлорита кальция.

ВЫВОДЫ. Микроэкстракционное концентрирование перхлорат-ионов из водных сред способом капельной экстракции позволяет повысить избирательность определения низких концентраций перхлоратов методом ионной хроматографии в режиме изократического элюирования с кондуктометрическим детектированием. Представляется возможным контролировать простым и доступным способом содержание перхлоратов в воде различного солевого состава от «фоновых» значений до наступления критической ситуации.

Ключевые слова: перхлораты, ионохроматографическое определение, 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 питьевой и природной воде.

Автор 7 статей.

Наянова Елена Владимировна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов – ионная хроматография и фотометрия оксоанионов хлора в питьевой воде.

Автор 5 статей.

Елипашева Елена Валерьевна - к.х.н., ст. преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов - экологический мониторинг природной и питьевой воды методами ионной хроматографии и фотометрии.

Автор 32 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.

Введение в проблему и постановка задачи

В питьевой воде различных водных источников концентрация токсичных перхлорат-ионов находится на уровне $n(10^{-5}-1)$ мг/л [1]. Значения ПДК для перхлоратов согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 [2] и Агенства по охране окружающей среды США (EPA US) [3] составляют соответственно 5.0 и 0.01 мг/л. Перхлораты содержатся в гипохлорите натрия (или кальция) – часто применяемом дезинфектанте питьевой воды [4]. Другим источником поступления этого токсиканта в окружающую среду являются отбеливающие и чистящие средства бытовой химии, а также ядохимикаты, используемые в сельском хозяйстве [5, 6]. Из загрязненной почвы перхлораты переходят в поверхностную и подземную воду.

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 перхлоратов, как правило, требует предварительного концентрирования. В последнее время наряду с традиционными приемами твердофазной или жидкостной экстракции получил развитие способ жидкофазной микроэкстракции [7, 8].

Вместе с тем, 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 питьевой воды, осуществляемый с предварительной ион-парной экстракцией перхлоратов [9, 10]. Применяемая в настоящее время твердофазная экстракция перхлорат-ионов для их определения методом ионной хроматографии требует использования специальных картриджей, малодоступных реагентов и зарубежных коммерческих колонок [5, 11-13]. В обзорной публикации [14] приводится достаточно большое количество ссылок (около 20) на работы, посвященные ионохроматографическому определению перхлоратов с приме-

нением различных колонок, элюентов и способов детектирования.

Другой методологический подход заключается в реализации способа жидкофазного микроэкстракционного концентрирования перхлоратов с последующим вводом концентрата (1-10 мкл) в поток элюента. Ранее [15] нами изучены возможности микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов с использованием солей четвертичных аммониевых оснований различной гидрофобности и экстрагентов, отличающихся параметром растворимости Гильдебранда, величинами поверхностного натяжения и специфической «Льюисовой кислотности» E_r . Максимальный коэффициент концентрирования (1400 ± 150) в каплю циклогексана (оптимальный экстрагент) достигнут при использовании хлорида тетраэтиламмония (молярное отношение к перхлорату 5 : 1). Степень извлечения ClO_4^- -ионов составляет (20 ± 2) % и сохраняется неизменной при варьировании концентрации перхлоратов.

Цель настоящей работы - разработка методики ионохроматографического определения низких содержаний перхлорат-ионов в питьевой воде с предварительным микроэкстракционным концентрированием. При этом основной задачей являлось повышение избирательности определения низких содержаний перхлорат-ионов в питьевой воде различного солевого состава методом ионной хроматографии с предварительным микроэкстракционным концентрированием и кондуктометрическим детектированием, что значительно снижает стоимость анализов и их зависимость от дефицитных расходных материалов.

Экспериментальная часть

Применяли жидкостный ионный хроматограф «Цвет-3006», снабженный кондуктометрической ячейкой, со стандартным набором аппаратных функций. Использовали двухколоночный вариант ионной хроматографии: аналитическая (разделяющая) колонка (50×3 мм) содержала объемно-пористый полиметакрилатный сильноосновный анионит «ОКА-1» с частицами (25-40 мкм) аминированного латекса обменной емкостью 0.1 мг-экв/г. Подавляющая колонка (200×6 мм) заполнена сильно-

кислотным катионитом зернением 50 мкм «КУ-2×8» в H⁺-форме. В качестве элюента применяли 1 мМ щелочной раствор (pH = 11) аминокислоты тирозина; скорость потока 3 мл/мин.

Последовательность аналитических процедур при подготовке пробы к анализу заключалась в следующем:

1. Предварительное концентрирование способом дистилляции. Для этого испаряли 100 мл анализируемой воды или образца с добавкой одного из стандартных растворов NaClO₄ и получали 5 мл концентрата;

2. Проведение микроэкстракционного капельного концентрирования (техника эксперимента изложена в работе [15]):

$TЭА^+Cl^- + ClO_4^- \rightleftharpoons (TЭА^+ClO_4^-) + Cl^-$,
где ТЭАСI – хлорид тетраэтиламмония; экстрагент – циклогексан ($V_{(o)} = 1$ мкл); $V_{(в)} = 5$ мл;

3. Замена органической матрицы экстракта, помещенного в углубление тефлоновой подложки, на водную. С этой целью испаряли экстрагент под ИК-лампой, затем добавляли к сухому остатку 20 мкл элюента;

4. Ввод полученного раствора (10 мкл) в дозирующее устройство хроматографа «Цвет-3006». В принятых условиях эксперимента аппаратурные характеристики хроматографа «Цвет-3006» при определении перхлорат-ионов следующие: чувствительность самопишущего потенциометра $E_n = 4 \cdot 10^{-2}$ мВ·см⁻¹; скорость перемещения диаграммной ленты $u = 0.3$ см·мин⁻¹; чувствительность кондуктометрической ячейки $R_c = 343$ мВ·мл·мг⁻¹; полезный сигнал, равный удвоенному сигналу шума, $E_{мин} = 2 \cdot 10^{-3}$ мВ; 1 см² площади хроматографического сигнала отвечал 8 мВ·с (множитель шкалы прибора 16).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Известно, что перхлорат-ион имеет большую поляризуемость, относится к структуроразрушающим гидратную оболочку ионам [16] и, как следствие, характеризуется высокой плотностью заряда, что приводит к существенному увеличению времени его удерживания, размыванию хроматографического сигнала и ухудшению предельных возможностей ионохроматографического анализа. Поэтому среди нескольких исследованных анионитов различной природы (поверхно-привитые «АНИЕКС-Н», центрально-привитые «КАНК-АсТ» и другие) был выбран объемно-пористый анионообменник «ОКА-1», для которого за счет более короткого диффузионного пути аналита уменьшается его время удерживания (12-13 мин по сравнению с 30 мин и более для других испытанных сорбентов) [17].

При использовании аминокислотных элюентов в двухколоночной ионной хроматографии [18] кондуктометрическое детектирование осуществляют на фоне деионированной воды, поскольку

образующиеся при прохождении через подавляющую колонку катионы аминокислоты необратимо сорбируются на катионите в H⁺-форме, что снижает предел обнаружения аналита.

Тирозин является моноаминомоно(окси)карбонной ароматической аминокислотой и может существовать в водных растворах в четырех формах [19]. Рассчитанные нами мольные доли (α) *i*-формы диссоциации или протонизации аминокислоты H₂L[±] при pH = 11 следующие: $\alpha(HL^-) = 78\%$; $\alpha(L^{2-}) = 13\%$; $\alpha(H_2L^+) = 9\%$; $\alpha(H_3L^+) \sim 0\%$;

Этот «малофоновый» элюент заданной концентрации и определенным соотношением однозарядных (HL⁻) и двухзарядных (L²⁻) элюирующих ионов характеризуется наилучшей (среди исследованных аминокислотных элюентов) вытеснительной способностью по отношению к ClO₄⁻-ионам (рисунок). Уравнение градуировочной зависимости для расчета содержания перхлоратов в концентрате пробы, вводимой в хроматограф: $S, мВ \cdot с = (4.5 \pm 0.4) \cdot C$, где C - концентрация перхлорат-ионов, мкг / 10 мкл. Коэффициент линейной корреляции градуировочной функции - 0.99.

Принимая во внимание термостабильность перхлората [13], способ дистилляции позволяет получить оптимальный объем образца для проведения микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов. После замены органической матрицы на водную, в последней, за счет избытка ион-парного реагента (ТЭАСI) по отношению к перхлорату, присутствуют хлорид-ионы. Хроматографическое разделение хлорида и перхлорат-ионов не вызывает затруднений, поскольку фактор разрешения хроматографических сигналов (R_s) указанной пары ионов равен трем (при минимально необходимом значении $R_s = 1$).

Правильность рекомендуемой методики проверяли сравнением результатов, полученных методом абсолютной градуировки и способом добавок. Заданную добавку раствора искомого аналита вводили в анализируемую воду и выполняли с ней все аналитические операции, предусмотренные методикой. Систематическая погрешность была незначительной, поскольку разность результатов ана-

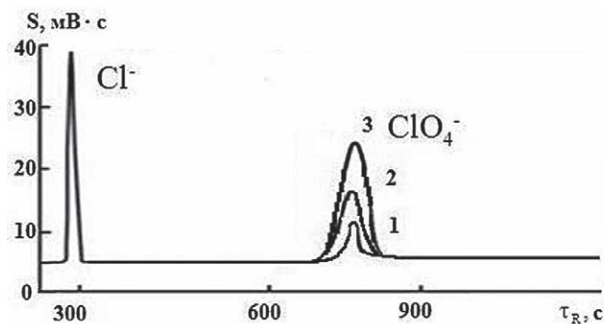


Рис. Хроматограмма образца воды централизованного водоснабжения (способ добавок). S - площадь хроматографического пика, мВ·с. Концентрация добавки, мкг / 10 мкл: 1 - без добавки (концентрат пробы); 2 - 5; 3 - 10

Таблица 1

Результаты определения ClO_4^- -ионов (средние значения, мг/л) в питьевой воде и растворах дезинфектанта (гипохлорита кальция) методами ионной хроматографии (ИХ) и экстракционной фотометрии (ЭФ) ($n = 6$, $P = 0.95$)

Номера проб*	Содержание ClO_4^- -ионов, мг/л	
	ИХ	ЭФ
1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1
2	0.40 ± 0.08	0.35 ± 0.07
3	$(8.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$	$(9.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$
4	$(7.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$	$(8.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$
5	2.1 ± 0.2	1.9 ± 0.2
6	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2

Примечание: * 1, 2 – родники (промышленные зоны и сельскохозяйственные территории); 3, 4 - вода централизованных систем питьевого водоснабжения (Н. Новгород); 5, 6 - растворы гипохлорита кальция (2 % активного хлора).

лиза пробы с добавкой и без неё входила в доверительный интервал этой разности.

Содержание перхлорат-ионов в некоторых образцах питьевой воды и в растворах дезинфектанта - гипохлорита кальция, определенное методами ионной хроматографии и экстракционной фотометрии [20] приведено в табл. 1. Относительная погрешность для концентраций ClO_4^- -ионов на уровне $(2-200) \cdot 10^{-3}$ мг/л не превышает 20 %. Предел обнаружения перхлорат-ионов при использовании методики микроэкстракционного концентрирования составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л (3s-критерий).

Предложенный нами ранее экстракционно-фотометрический способ определения перхлоратов [20] характеризуется большей по сравнению с полученной в данной работе величиной предела обнаружения ($2 \cdot 10^{-3}$ мг/л) и имеет ограничения, связанные с мешающим влиянием сопутствующих ионов. Последнее обстоятельство является мало значимым при реализации способа микроэкстракционного концентрирования и последующего ионохроматографического определения, поскольку

элюируемыми ионами пробы являются лишь хлорид- и перхлорат-ионы. Экспериментально установлено, что другие оксоанионы хлора не образуют устойчивых ионных ассоциатов с катионом тетраэтиламмония и поэтому не экстрагируются циклогексаном.

Полученные результаты не уступают зарубежным методикам масс-спектрометрического или ионохроматографического определения перхлоратов (табл. 2). Преимущество рекомендуемого способа заключается в повышении избирательности ионохроматографического анализа питьевых вод высокой минерализации (до 5 г/л); не требуется затратного масс-спектрометрического детектирования, применения высокоэффективных коммерческих колонок и специальных картриджей.

Таким образом, для снижения предела обнаружения перхлоратов как высокотоксичных загрязнителей питьевой воды рекомендована малозатратная методика микроэкстракционного концентрирования перхлорат-ионов с последующим ионохроматографическим определением, использующая доступное оборудование и реактивы. Представляется возможным контролировать содержание перхлоратов в воде от «фоновых» значений ($n \cdot 10^{-3}$ мг/л) до наступления критической ситуации – $n(10^{-2}-10^{-1})$ мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Snyder S.A., Vanderford B.J., Rexing D.J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate and perchlorate in natural and bottled waters // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, № 12. P. 4586-4593.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованного водоснабжения. Контроль качества. М: Минздрав России, 2002. 103 с.
3. 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.
4. Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply // J. Water Supply Res. Technol. AQUA. 2009. V. 58, № 2. P.107-115.

Таблица 2

Способы концентрирования и пределы обнаружения перхлорат-ионов методами ионной хроматографии и масс-спектрометрии

Способ концентрирования	Метод определения	Предел обнаружения, мг/л
Твердофазная экстракция (конц. колонка, модифиц. краун-эфиром или ЧАО)	Ионная хроматография (КД)	$2 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$ [5, 11-13]
Жидкостная микроэкстракция (метилхлоридом, метилизобутилкетон, н-октанолом)	Масс-спектрометрия	$3 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-4}$ [9, 10]
Рекомендуемая нами методика: ионная пара: ($\text{TЭА}^+\text{ClO}_4^-$), микроэкстракция циклогексаном	Ионная хроматография (КД)	$5 \cdot 10^{-4}$

Примечания: КД - кондуктометрическое детектирование, ЧАО - четвертичное аммониевое основание, TЭА^+ - катион тетраэтиламмония.

5. Barron L., Nesterenko P.N., Paull B. Rapid on-line pre-concentration 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.
6. Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection / H.P. Wagner [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1155, № 1. P. 15-21.
7. Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. Solvent microextraction: theory and practice. New Jersey: J. Wiley and Sons. 2009. 324 p.
8. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов [и др.] // *Журн. аналит. химии*, 2011. Т. 66, № 4. С. 341-360.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. US Environmental Protection Agency Method 314.1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for analysis of trace levels (0,50 mkg/L) of perchlorate in drinking water / H.P. Wagner [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1118, № 1. P. 85-93.
14. Гончарук В.В., Зуй О.В., Куцевская Н.Ф. Методы определения перхлоратов // *Химия и технология воды*. 2009. Т. 31, № 3. С. 323-337.
15. Куликов П.Н., Сергеев Г.М., Елипашева Е.В. Микроэкстракционное концентрирование перхлорат-ионов // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 1. С. 84-90.
16. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
17. Селективность анионного обмена. Исследование сорбентов с различными матрицами для разделения оксоанионов хлора и хлоруксусных кислот / Г.М. Сергеев [и др.] // *Журн. прикладн. химии*. 2012. Т. 85, № 3. С. 375-382.
18. Шлигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 199 с.
19. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. V. 1. Amino Acids. New York—London. Plenum Press, 1974. 469 p.
20. Экстракционно-фотометрическое определение низких содержаний перхлорат-ионов в питьевых водах / Е.В. Елипашева [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68, № 7. С. 653-657.

ION CHROMATOGRAPHY DETERMINATION OF PERCHLORATE IN DRINKING WATER WITH A PRELIMINARY MICROEXTRACTION CONCENTRATION

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

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

PURPOSE OF THE ARTICLE. Ion chromatography method with microextraction preconcentration and conductometric detection basis of domestic equipment and common reagents for determination of perchlorate ions low concentrations in different water samples was developed.

METHODOLOGY. Reducing the influence of drinking water matrix components on the analytical signal was achieved by microextraction preconcentration perchlorate-ions using selective ion-pair reagent - tetraethylammonium chloride. The proposed methodological approach does not require a costly mass-spectrometric method, application of high-performance commercial columns and special cartridges.

SCIENTIFIC PURPOSE. Different nature sorbents, including volume-porous anionite «Oka-1» were studied. Decreasing perchlorate-ions retention time to 12-13 minutes was estimated using «Oka-1» sorbent. The method of liquid-phase microextraction perchlorates concentration was developed. Concentrate was injected into the flow of amino acid eluent.

RESULTS. The detection limit (3s- criterion) was $5 \cdot 10^{-4}$ mg/l. Perchlorate-ions were determined in the concentrations range of was $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ mg/l. Relative error was not exceed 20%. The content of matrix ions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- up to 5 g/l was not interfere perchlorate-ions determination. Recommended method had been successfully tested in the determination of perchlorate-ions in different water samples and calcium hypochlorite disinfecting solutions.

CONCLUSIONS. Microextraction concentration of perchlorate ions from aqueous solvents using drip extraction method can improve the selectivity determination of perchlorate-ions low concentrations by ion chromatography in isocratic elution with conductometric detection. Recommended simple and accessible method allows to determine perchlorate-ions in different water samples.

Keywords: perchlorates, ion chromatography, determination, microextraction concentration.

REFERENCES

1. Snyder S.A., Vanderford B.J., Rexing D.J. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate and perchlorate in natural and bottled waters. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, no. 12, pp. 4586-4593.
2. SanPiN 2.1.4.1074-01. Pit'evaia voda. Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovannogo vodosnabzheniia. Kontrol' kachestva. [SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality in centralized water supply. Quality control]. Moscow, Ministry Of Health Of Russia, 2002. 103 p. (in Russian).
3. 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.
4. Asami M., Kosaka K., Kunikane S. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply. *Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA*, 2009, vol. 58, no. 2, pp. 107-115.
5. 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. *Analytical Chimica. Acta*, 2006, vol. 567, no. 1, pp. 127-134.
6. Wagner H.P., Pepich B.V., Pohl C., Later D., Srinivasan K., Lin R., DeBorba B., Munch D.J. Selective method for the analysis of perchlorate in drinking waters at nanogram per liter levels, using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1155, no. 1, pp. 15-21.
7. Kokosa J.M., Przyjazny A., Jeannot M.A. Solvent microextraction: theory and practice. New Jersey: J. Wiley and Sons, 2009. 324 p.
8. Krylov V.A., Krylov A.V., Mosiagin P.V., Matkivskaia Iu.O. [Liquid-phase micro extraction concentration of impurities]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 331-350.
9. 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. *Analytical Chemistry*, 2000, vol. 72, no.1, pp. 25-29.
10. Martinelango P. K., Dasgupta P. K. Dicationic ion-pairing agents for the mass spectrometric determination of perchlorate. *Analytical Chemistry*, 2007, vol. 79, no. 18, pp. 7198-7200.
11. Rong L., Brian De B., Kannan S., Andy W, Chris P. Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection. *Analytical Chimica. Acta*, 2006, vol. 567, no. 1, pp. 135-142.
12. Lamb J.D., Simpson D., Jensen B.D., Gardner J.S., Peterson Q.P. Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography using macrocyclebased concentration and separation methods. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1118, no. 1, pp. 100-105.
13. Wagner H.P., Pepich B.V., Pohl C., Later D., Joyce R., Srinivasan K., Thomas D., Woodruff A., DeBorba B., Munch D.J. US Environmental Protection Agency Method 314.1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for analysis of trace levels (0,50 mkg/L) of perchlorate in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1118, no. 1, pp. 85-93.
14. Goncharuk V.V., Zui O.V., Kushchevskaia N.F. [Methods for the determination of perchlorate]. *Khimiia i Tekhnologiya Vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 2009, vol. 31, no. 3, pp. 323-337 (in Russian).
15. Kulikov P.N., Sergeev G.M., Elipasheva E.V. [Microextraction concentration of perchlorate ions]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2012, vol.16, no. 1, pp. 84-90 (in Russian).
16. Rabinovich V.A. *Termodinamicheskaiia aktivnost' ionov v rastvorakh elektrolitov* [The thermodynamic activity of ions in electrolyte solutions]. Chemistry, 1985. 176 p. (in Russian).
17. Sergeev G.M., Sergeeva V.P., Elipasheva E.V., Maksimova T.V., Kulikov P.N. [Selectivity of anion exchange. A study of sorbents with different matrices for separating oxoanions chorine and chloroacetic acid]. *Zhurn. prikladn. Khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, nol. 3, pp. 375-382 (in Russian).
18. Shpigun O.A., Zolotov Iu.A. *Ionnaia khromatografiia i ee primenenie v analize vod* [Ion chromatography and its application in the analysis of water]. Moscow, Moscow State University, 1990, 199 p. (in Russian).
19. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. V. 1. Amino Acids. New York–London, Plenum Press, 1974. 469 p.
20. Elipasheva E.V., Kamysheva A.S, Kulikov P.N., Sergeev G.M. [Extraction-photometric determination of low concentrations of perchlorate - ions in drinking water]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 7, pp. 590-594.