Методы определения перхлоратов в лабораторных и полевых условиях

С. В. Химченко, Л. П. Экспериандова

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
просп. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина;
e-mail: eksperiand@isc.kharkov.com, khimchenko@isc.kharkov.com

Поступила: 23 января 2009 / Принята к опубликованию: 05 ноября 2009

В обзоре критически рассмотрены химические и физико-химические методы определения перхлоратов, пригодные для их реализации в лабораторных и полевых условиях. Показаны возможности, преимущества и недостатки таких методов для анализа объектов окружающей среды, продуктов питания, питьевой воды, биологических жидкостей и живых организмов.

***Khimchenko S.V., Eksperiandova L.P. Methods of perchlorate determination in laboratory and field environment** – In the review it is critically considered the chemical and physical-chemical methods for perchlorates determination which can be used in laboratory and field conditions. Possibilities, advantages and deficiencies of the methods for the analysis of environment objects, foods, drinking water, biological liquids and living organisms are shown.*

Ключевые слова: *перхлораты, методы определения*
Keywords: *perchlorates, methods for determination*

Перхлораты являются основными компонентами твердого ракетного топлива и взрывчатых веществ. Попадая в почву и поверхностные воды, они накапливаются в растениях, а затем попадают в организм человека. Перхлораты вместо йода поглощаются щитовидной железой, что приводит к уменьшению продукции тироксина и трийодтиронина, снижению поступления этих гормонов в кровь и, как следствие, к тяжелым гормональным расстройствам [1].

Согласно регламенту Национальной академии наук США, содержание перхлоратов в организме человека не должно превышать 0,0007 мг/кг тела, а в питьевой воде – 24,5 мкг/л [2]. В СанПиН СССР [3] указано предельное содержание перхлората аммония в питьевой воде, равное 5 мг/л, что в пересчете на перхлорат-ионы составляет ≈ 4 мг/л.

В связи с опасностью перхлоратов для человеческого организма возникает необходимость их оперативного контроля в объектах окружающей среды, в частности, в поверхностных водах, почвах, продуктах питания.

Авторами [4] опубликован обзор, содержащий описание методов определения перхлоратов в лабораторных условиях, в котором особое внимание уделено капиллярному электрофорезу и ионной хроматографии.

В обзорной статье [5] рассмотрены лабораторные методы определения перхлоратов, разработанные, в основном, зарубежными исследователями. Настоящий обзор, помимо классических и традиционных инструментальных методов, упомянутых в [5], содержит работы по нейтронно-активационному, рентгеноспектральному методам и новейшие перспективные отечественные работы в области спектроскопии диффузного отражения, а также тест-анализа в полевых условиях. Кроме того, данный обзор содержит ссылки на оригинальные работы авторов, выполненные за последние 3 года.

Титриметрия и гравиметрия

Титриметрическим и гравиметрическим методами можно определять сравнительно большие содержания перхлоратов ($n \cdot 10^1$ мг).

Титриметрическое косвенное определение перхлоратов (в виде хлоридов) осуществляют двумя основными способами: прямым титрованием хлоридов после восстановления перхлоратов или обратным титрованием, оттитровывая избыток восстановителя после восстановления перхлоратов.

Для проведения прямого титрования, в соответствии с [6], пробу сначала прокаливают с хлористым аммонием в платиновом тигле. При этом перхлораты под действием платины как катализатора разлагаются до хлоридов, которые затем определяют титрованием при помощи нитрата серебра по методу Фольгарда [7, с. 893].

© С.В. Химченко, Л.П. Экспериандова

Описан метод обратного титриметрического определения перхлоратов, основанный на их восстановлении стандартным раствором титана (III), избыток которого титруют железо(III)-аммонийными квасцами [8]. Другой подобный способ основан на восстановлении перхлоратов сульфатом железа (II) в сильнокислой среде при нагревании. После проведения этой реакции раствор охлаждают и разбавляют, а непрореагировавшее железо (II) титруют перманганатом калия. [9].

Косвенный *кулонометрический метод* определения перхлоратов основан на их разложении и последующем кулонометрическом титровании образовавшихся хлоридов [10].

Для *гравиметрического* определения перхлоратов их переводят в малорастворимую форму осаждением специальными реагентами [6, 11]. Один из этих способов основан на осаждении перхлоратов хлоридом тетрафениларсония (ТФА) [12]. Полнота осаждения перхлоратов из раствора в виде осадка $Phen_4AsClO_4$ зависит от соотношения ТФА : ClO_4^-. Перхлорат осаждается на 98,8% при соотношении компонентов > 2:1 и < 5:1 из 0,006 М раствора перхлората в 0,8 М растворе HCl. Хлорат и бромид не мешают осаждению, если содержание этих ионов в пробе не превышает 0,4%. Осадок $Phen_4AsClO_4$ отфильтровывают, а затем высушивают до постоянной массы и взвешивают.

Для осаждения перхлоратов используют также раствор хлорид 2,4,6-трифенилпиридилия (ТФП) и нитрон [13]. ТФП образует в присутствии соляной кислоты осадки с иодидом, тиоцианатом, нитратом, перхлоратом, перманганатом, бихроматом, гексацианоферритом (II) и хлоридными комплексами цинка, свинца, кадмия, олова (II), платины (IV) и золота (III); осадки не образуются с фторидом, бромидом, иодатом, хлоратом, сульфатом, оксалатом и хлоридным комплексом железа (III). После реакции осадок отфильтровывают, а затем высушивают до постоянной массы и взвешивают. Для осаждения перхлоратов в присутствии 3000-кратного избытка хлоратов предложен хлорид тетрафенилфосфония [14].

Авторами [15] предложен гравиметрический метод определения перхлората (и периодата) с антипирином и его производными, при этом определению не мешают Cl^-, ClO_3^- и SO_4^{2-} ионы. При помощи этого способа можно определять 4–40 мг перхлората.

Можно отметить, что титриметрические и гравиметрические методы имеют следующие недостатки:

1)низкая избирательность реагентов по отношению к перхлорат-ионам (мешают крупные анионы в соизмеримых количествах: NO_3^-, SCN^-, ReO_4^-, IO_4^-, I^- и др.);

2) необходимость постоянно поддерживать соотношение реагентов, что является сложной задачей при исследовании проб с неизвестным содержанием перхлората, так как при содержании перхлората, выходящем за пределы допустимых соотношений, происходит неполное его осаждение, что приводит к получению неправильных результатов.

3) невозможность использования метода для контроля качества поверхностных и сточных вод, характеризующихся низкими содержаниями перхлоратов.

Спектрофотометрия и потенциометрия

Более чувствительными, чем титриметрия и гравиметрия, являются *спектрофотометрические* способы определения перхлоратов в виде их ионных ассоциатов (ИА) с катионными красителями [16–21]. ИА, как правило, предварительно извлекают соответствующим органическим растворителем и измеряют светопоглощение экстракта относительно экстракта холостого опыта, не содержащего перхлораты.

Известен экстракционно-спектрофотометрический метод определения перхлоратов с метиленовым голубым [17, с. 189], заключающийся в экстракции хлороформом ионного ассоциата перхлората с указанным красителем. Однако этот метод характеризуется невысокой избирательностью (мешают соизмеримые количества NO_3^-, I^-, I_2, IO_4^- и др.), а также большим значением светопоглощения раствора сравнения (холостой опыт), что отрицательно влияет на чувствительность определения.

Предложен проточно-инжекционный экстракционно-спектрофотометрический способ определения перхлоратов в хлорате калия, основанный на экстракции бензолом ИА с бриллиантовым зеленым после предварительного селективного разрушения хлората [18]. Предел обнаружения, достигнутый авторами, равен 36 нг/мл (объем пробы составляет всего лишь 250 мкл).

Авторами [19] описан экстракционно-спектрофотометрический способ определения перхлоратов (а также тиоцианатов и иодидов) в водных растворах на уровне 10^{-6}–10^{-5} М после экстракции ИА с нейтральным красным. Разработан экстракционно-спектрофотометрический способ определения перхлоратов в образцах воды экстракцией ИА с тионином при помощи метилизобутилкетона [20]. Предел обнаружения метода составляет 23 нг/мл в 25 мл раствора. Определению перхлоратов не мешают 250-кратные количества NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-},

ClO_3^-, CH_3COO^-, PO_4^{3-}, Na^+, 150-кратные количества Cu (II), Fe (II), Co (II), Ca^{2+}, Mg^{2+}, 100-кратные количества K^+, $C_2O_4^{2-}$, 50-кратные количества Pb (II), Hg (II) и 20-кратные количества I^-.

Описано применение халькогенпирилоцианиновых красителей (хлорида 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)тиапирилия) для спектрофотометрического определения перхлоратов после экстракции малополярными растворителями [21]. Диапазон определяемых концентраций составил 10–2000 мкг/л, время анализа 15–20 мин.

Основными достоинствами экстракционно-фотометрических методов является возможность определять малые содержания перхлоратов, довольно высокая точность, малая трудоемкость. К недостаткам можно отнести использование токсичных органических растворителей, относительно невысокую селективность, использование стационарного лабораторного оборудования.

Электрохимические методы определения перхлоратов включают два основных способа: потенциометрическое титрование [15] и ионометрию с использованием перхлорат-селективных электродов [22]. Метод потенциометрического титрования предложен для анализа смеси азотной и хлорной кислот [23]. Последовательное титрование проводят раствором гидроксида калия в среде метилэтилкетон-метанол (1:1) со стеклянным индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения. Потенциометрическое титрование хлоридом тетрафениларсония использовали авторы [24].

Ионоселективные электроды, изготовленные на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, являющихся жидкими ионообменниками, использовались для определения перхлорат-ионов в интервале концентраций 10^{-1}–10^{-4} моль/л при pH 4–11 [25, 26]. В качестве жидкого ионообменника можно также использовать комплекс Fe (III) с производными 1,10-фенантролина [25]. Автором [27] предложен твердый перхлорат-селективный электрод у которого электродная функция близка к нернстовской в диапазоне концентраций 10^{-1}–$10^{-3,5}$ моль/л. Однако необходимо отметить, что определению перхлорат-ионов этими методами мешают MnO_4^-, IO_4^-, ReO_4^-, SCN^-.

К основным преимуществам электрохимических методов, особенно ионометрии, можно отнести простоту, достаточно высокую точность и скорость анализа. Кроме того, ионоселективные электроды не оказывают влияния на исследуемый раствор и его можно в дальнейшем использовать для других целей. К ограничениям ионометрии следует отнести невозможность использования перхлорат-селективного электрода для анализа сточных вод производств неорганических материалов, в которых могут присутствовать крупные анионы, реагирующие с мембраной электрода.

Спектроскопия диффузного отражения и тест-методы

Спектроскопия диффузного отражения является довольно информативным и эффективным методом исследования при анализе окрашенных соединений, нанесенных на поверхность твердого носителя. Несмотря на это, указанные исследования в зарубежной литературе не упоминаются.

Авторами [28] предложен высокочувствительный способ определения содержания перхлората в воде, основанный на образовании ионного ассоциата перхлората с красителем кристаллическим фиолетовым, с последующим его экстракционным извлечением бензолом и концентрированием экстракта на нитроцеллюлозном мембранном фильтре. Содержания перхлората находили путем измерения диффузного отражения окрашенного фильтра с помощью спектроскопии диффузного отражения по градуировочному графику. Точность метода соответствует 9,1%, предел определения 0,5 мкг/л, время анализа 5–7 минут (при определении перхлората в грунтовой и поверхностной водах). Определению перхлората не мешают 1000-кратный избыток сульфатов или гидрокарбонатов, 500-кратный избыток хлоридов, 100-кратный избыток нитратов и 10-кратный избыток иодидов. Метод пригоден для анализа загрязненных питьевых, поверхностных и грунтовых вод, а также при контроле водоочистки.

Описанный способ можно реализовать в полевых условиях. Для этого сначала осуществляют с помощью шприца с насадкой-фильтроудерживателем концентрирование перхлората в виде ионного ассоциата на мембранном фильтре. Затем сравнивают полученную окраску с заранее приготовленной и специально загерметизированной стандартной шкалой. Такая шкала, которую получали в тех же условиях, но на основе дистиллированной воды с введением перхлоратов, пригодна к использованию в течение трех месяцев при хранении в темноте.

В работе [29] предложен способ определения перхлората в водных растворах методом спектроскопии диффузного отражения, который может быть использован в анализе питьевых, поверхностных и грунтовых вод, в контроле процессов водоочистки, в научных исследованиях. Способ основан на получении ионного ассоциата перхлората с катионным красителем родамином 6Ж, концентрированиии его на

специальном индикаторе и последующем определением перхлоратов при помощи спектрометра диффузного отражения типа PocketSpec. Как специальный индикатор использовали целлюлозный, бумажный или мембранный фильтр, нативный или модифицированный катионным поверхностно-активным веществом. Способ обеспечивает точность анализа 9,1% (нативный фильтр), предел определения в зависимости от типа фильтра составляет 0,02–0,05 мг/л перхлората (объем пробы 50 мл), время определения – 3–5 минут.

Другой вариант [30] описанного выше способа основан на предварительном концентрировании белого осадка ионного ассоциата перхлората с противоионом цетилтриметиламмония на бумажном фильтре, окрашенном в красный цвет раствором родамина 6Ж, с последующим измерением диффузного отражения белых пятен, образованных ассоциатом на окрашенной подложке. Содержание перхлората находили методом добавок. Для повышения чувствительности и селективности определения использована предварительная экстракция при помощи специальных патронов, содержащих модифицированный децилтриметиламмонием стиролдивинилбензольный пористый сорбент, и последующее элюирование перхлорат-ионов. Относительная погрешность определения при этом составляла не более 11%, предел определения 20 мкг/л (объем пробы 500 мл).

Как уже упоминалось, спектрофотометрические способы определения перхлоратов, в частности, их определение после экстракции метилизобутилкетоном ИА с красителем тионином [20], отличаются удовлетворительными чувствительностью и точностью, но невысокой селективностью. Авторами [31, 32] во избежание применения токсичного органического растворителя были изучены условия извлечения перхлоратов из воды при помощи сорбции его ИА с тионином на пенополиуретане (ППУ). Сорбционные свойства этого сорбента исследовались путем измерения диффузного отражения ИА перхлоратов с тионином, сорбированных на таблетках ППУ. Изучены возможности применения и получены метрологические характеристики методик экстракционно-фотометрического с использованием менее токсичного хлороформа (до 0,05 мг/л), а также сорбционно-спектроскопического (до 1,5 мг/л) и полуколичественного визуально-тестового с применением ППУ (до 2 мг/л) определения перхлоратов в природной воде. Авторами предложено использовать визуально-тестовую, а также сорбционно-спектроскопическую (с использованием миниатюрного спектрометра для диффузного отражения типа PocketSpec) методики при определении перхлоратов в полевых условиях.

В работе [33] описаны простые и быстрые способы повышения селективности визуально-тестового и сорбционно-спектроскопического определения перхлоратов в природной воде, путем сорбционного отделения мешающих примесей – гуминовых и фульвокислот (гуматов) и анионных ПАВ, составляющих конкуренцию перхлоратам в реакции образования их ИА с красителем. Для этого пробу воды перед определением перхлоратов пропускают через колонку, заполненную сорбентом, который избирательно извлекает гуматы (сорбент α-оксид алюминия) и анионные ПАВ (сорбент модифицированный силикагель С18).

На примере визуального тест-определения перхлорат-ионов в работе [34, 35] с целью оптимизации предложено строить колориметрическую шкалу сравнения на основе ряда Фибоначчи. Предположено, что такая шкала является естественной границей цветового зрительного восприятия. С привлечением вероятностного подхода к оценке работоспособности этой шкалы авторами было показано, что использование ряда Фибоначчи способствует существенному повышению точности тест-анализа. Особое внимание уделено фону, на котором рассматривается шкала; он должен соответствовать цвету, дополнительному цвету элементов шкалы.

Ионная хроматография и масс-спектрометрия

Еще более чувствительным для определения перхлоратов, чем спектрофотометрия является метод ионной хроматографии (IC) [36]. Часто для повышения чувствительности этот метод используется в сочетании с масс-спектрометрией (IC-MS), а также с тандемной масс-спектрометрией (IC-MS/MS).

В литературе описаны методы с применением IC для определения перхлоратов в объектах окружающей среды: дождевой, грунтовой, поверхностной и морской воде. Предложен быстрый метод предварительного on-line концентрирования перхлоратов на цельной колонке в виде картриджа с (N-додецил-N,N-диметиламмония)ундеканоатом из дождевой и питьевой воды с последующим определением указанной примеси с помощью IC [37]. Достигнутый авторами предел обнаружения составляет 56 нг/л. Твердофазная экстракция в картридже, наполненном анионообменником, применялась авторами [38] для концентрирования и IC-определения прехлоратов в грунтовой и поверхностной воде с пределами обнаружения 6,7 и 2,4 мкг/л соответственно. Одновременно авторы этой работы использовали твердо-

фазную экстракцию для удаления конкурирующих анионов Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- из природной воды.

Установлено, что морские водоросли *Laminaria* являются природными биоконцентраторами перхлоратов (иодидов) [39]. Изучено 11 видов этих водорослей; установлено, что содержание в них перхлоратов может колебаться в диапазоне от 0,077 до 3,2 мг на 1 кг сухих водорослей.

В связи с опасностью перхлоратов для организма человека даже в небольших концентрациях [1], в литературе описаны методы их определения в продуктах питания и питьевой воде [40–42], а также в биологических тканях и жидкостях [43–46]. Авторами [47] отмечено, что заметные количества перхлоратов образуются в результате фотохимических реакций в водных растворах хлоритов под воздействием искусственной или солнечной ультрафиолетовой радиации в течение 7 суток. Исходя из того, что в тех же условиях из водных растворов хлоридов перхлораты не образуются, в цитируемой работе был сделан вывод о механизме образования перхлоратов в результате фотохимических реакций.

Предложен высокочувствительный метод, использующий предварительную экстракцию ИА перхлоратов из питьевой воды и последующее их определение при помощи ІС с масс-спектрометрической регистрацией [42]. Предел обнаружения методики соответствует 100 нг/л.

В работе [43] описан метод определения перхлоратов (а также нитратов, тиоцианатов и иодидов) в амниотических жидкостях человека в диапазоне концентраций 0,057–0,71 мкг/л. Метод пригоден для рутинного анализа до 75 проб в день.

Авторами [45] предложен ІС метод определения перхлоратов в биологических объектах: патологических тканях, органах, молоке, крови и моче. Устранение влияния матрицы предлагается проводить методами препаративной хроматографии и/или альтернативными аналитическими методами с использованием предварительного концентрирования или масс-спектрометрического детектирования.

В работе [48] описан IC-MS метод определения следовых количеств перхлоратов в молоке. Предложен метод определения перхлоратов в продуктах питания с помощью сочетания ионного хроматографа ICS-2500 и масс-спектрометров API-2000 и API-3200 [44]. Предел обнаружения, достигнутый авторами, составил 0,5 нг/л для деионизованной воды. Из 350 исследованных проб продуктов питания лишь в четырех не были обнаружены перхлораты. Авторы [41] предлагают использовать быстрые, чувствительные и специфичные методики определения перхлоратов в продуктах питания. Методики включают также способы устранения влияющей матрицы с помощью экстракции, центрифугирования и твердофазной экстракции на графитизированном углероде.

Описаны методы снижения влияния матрицы при ІС-определении перхлоратов в воде и биологических средах. Для этого применяли концентрирование на колонке с криптандом С 1, чтобы достичь высокой селективности определения с помощью ионной хроматографии с детектором по проводимости в присутствии до 1000 мг/л Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- [49]. Влияние матрицы изучено также авторами [46] на примере определения перхлоратов в моче при помощи ІС с масс-спектрометрией. Влияние органических веществ матрицы устраняли облучением пробы ультрафиолетом, пропусканием ее через колонку сначала с катионообменником, а затем с основным оксидом алюминия. Предел обнаружения разработанной методики составил 0,08 мкг/л. В работе [50] рассмотрены методы пробоподготовки при определении перхлоратов в реальных образцах. Авторами предложено минимизировать влияние матрицы использованием аналитических колонок с различной селективностью или удалением компонентов матрицы ионным обменом или сорбцией, а также рассмотрены способы пробоподготовки образцов, содержащих ПАВ и неорганические ионы.

Таким образом, метод IC-MS при определении перхлоратов является очень чувствительным, однако довольно трудоемким, а необходимая для его использования аппаратура весьма сложна и дорога.

Другие методы определения перхлоратов

Известен *люминенсцентный* метод определения перхлоратов в хлорате калия [51], основанный на образовании ИА с 3,5-диамино-N-(аминоиминометил)-6-хлоропиразинкарбоксамидом с последующим измерением флуоресценции экстракта 4-метил-2-пентаноном при pH = 4. Мешающее действие NO_3^-, SCN^-, ClO_3^-, I^- устраняли выпариванием образца с HCl. Градуировочный график линеен в диапазоне 0–2,5 мкг/мл иона ClO_4^-.

В работе [29] предложен *хемилюминесцентный* способ определения перхлората в водных растворах. Способ основан на получении ионного ассоциата перхлората с родамином 6Ж, концентрировании на индикаторе (фильтре с размером пор 0,8–5,0 мкм) и определении методом хемилюминесценции при введении специальных реагентов ($CoCl_2$, H_2O_2, $NaHCO_3$). Реализация способа обеспечивает точность анализа 5,8% (модифицированный бумажный фильтр), предел определения 0,005–0,01мг/л, время определения – 3–5 минут.

В работе [30] для повышения чувствительности и селективности хемилюминесцентного определения перхлората использована предварительная экстракция при помощи патронов с модифицированным сорбентом. Это позволило снизить предел определения перхлоратов до 0,4 мкг/л.

Авторами [52] предложен косвенный *атомно-абсорбционный* метод определения перхлоратов, основанный на образовании их комплексов с Cu (I) и неокупроином и последующей экстракции этилацетатом. Поглощение меди измеряли при l = 324,7 нм; предел обнаружения 100 мкг/л.

Электрофорез. Электрофорез использовался для разделения смеси хлорида, гипохлорита, хлората и перхлората на ионообменной бумаге [11, с. 403]. Разделение происходит эффективно при использовании фосфатного буферного раствора и бумаги амберлит-WB-2. Время разделения 60 мин.

ИК-спектроскопия. Авторами [53] предложен метод определения следовых концентраций перхлората в хлорате калия. Хлорат калия предварительно разлагали кипячением с HCl, при этом хлорат восстанавливался до хлорида. Полученный раствор хлорида калия, содержащего перхлораты, упаривали досуха, а из сухого остатка изготавливали диск и определяли перхлораты на полосе поглощения 628 $см^{-1}$.

Нейтронно-активационный метод определения перхлоратов характеризуется наибольшей чувствительностью среди всех аналитических методов определения хлора [54]. При потоке нейтронов 10^{12} нейтрон/($см^2$ ·с) предел определения хлора в твердых образцах составляет ~10^{-7}–10^{-9}%, а в растворах ~10^{-7}–10^{-8} г/мл. Как и рентгенофлуоресцентный (РФА), нейтронно-активационный метод является неразрушающим, поэтому нашел широкое применение в контроле промышленных и природных объектов. Определение хлора чаще всего проводят по изотопу ^{38}Cl, который образуется в результате облучения нейтронами стабильного изотопа ^{37}Cl.

Рентгеноспектральные методы, в частности, РФА, будучи высокоселективными, при определении перхлоратов, основаны на измерении характеристического рентгеновского излучения атомов хлора. При прямом рентгенофлуоресцентном определении хлора для возбуждения его атомов необходимо излучение, длина волны которого немного меньше, чем длины волн, соответствующие краям поглощения *K*-полос для хлора [54]. Обычно измерения рентгеновской флуоресценции проводят на линиях ClK_α или ClK_β в вакууме, чтобы избежать поглощения и рассеяния длинноволнового излучения.

РФА оказался удобным и для косвенного определения перхлоратов в водных растворах благодаря его избирательности, точности и возможности автоматизации. При косвенном рентгенофлуоресцентном определении перхлоратов авторы [55] осаждали хлориды в виде AgCl, а затем измеряли флуоресценцию на линии аналитической линии серебра AgK_a. В работах [56, 57] предложен рентгенофлуоресцентный косвенный метод определения перхлоратов в воде после сорбционного (на активном угле) или экстракционного (с помощью хлороформа) извлечения их ИА с батофенантролинатом кобальта (II). РФА угольных сорбатов проводили с использованием тонкопленочных излучателей на основе поливинилового спирта (приготовление пленочных и квазитвердых излучателей подробно рассмотрено в работе [58] на примере РФА угольных сорбатов, содержащих оксинаты меди и никеля). Авторы [56, 57] измеряли интенсивность рентгеновской флуоресценции кобальта в пленках на линии CoK_α. Разработанная рентгенофлуоресцентная методика определения перхлоратов имеет предел определения 0,05 мг/л (сорбционный вариант) и 1 мг/л (экстракционный вариант).

Сравнительные характеристики методов определения перхлоратов, рассмотренных в данном обзоре, приведены в сводной таблице.

Выводы

Методы гравиметрии и титриметрии не пригодны для контроля содержания перхлоратов в природных объектах на уровне ПДК. Среди инструментальных методов определения перхлоратов наиболее чувствительными являются спектрофотометрия и ионная хроматография. Все традиционные спектрофотометрические способы определения перхлоратов используют экстракцию ИА перхлоратов с катионными красителями и последующее фотометрирование экстракта. Подавляющее большинство публикаций, особенно зарубежных, за последние несколько лет посвящены определению перхлоратов методами ионной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией. Однако важными проблемами для применения этих методов в анализе остаются влияние матрицы на результаты определений и высокая стоимость аппаратуры, в особенности, для оформления метода IC-MS. Перспективными для контроля природных объектов представляются тест-методы, основанные на сорбции ИА перхлоратов с красителем на пенополиуретане или другом подходящем сорбенте.

Литература

1. *Kirk A.B.* Environmental perchlorate: Why it matters // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 4–12.

Таблица. Методы определения перхлоратов

Метод определения	Условия проведения, реагенты	Диапазон опред. конц-ий, предел определения* или обнаружения**	s_r, %	Мешающие примеси	Объект анализа	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Титриметрия	Восстановление до Cl^- с NH_4Cl в присутствии Pt	*n* мг в пробе	< 1	Cl^-, ClO_3^-, BrO_3^-, Br^-, I^-	$KClO_4$	[4]
	Восстановление с Ti (III) и оттитровывание избытка восстановителя железо(III)-аммонийными квасцами	*n* мг в пробе	< 1	Cl^-, ClO_3^-, ClO^-	NH_4ClO_4 в твердом ракетном топливе	[6]
	Восстановление с $FeSO_4$ в H^+-среде и оттитровывание избытка Fe (II) $KMnO_4$	*n* мг в пробе	0,3	Cl^-, ClO_3^-, ClO^-	–	[7]
Гравиметрия	Осаждение хлоридом тетрафениларсония	*n* мг в пробе	–	ClO_3^- и Br^- не мешают осаждению, при содержании в пробе < 0,4%	–	[9]
	Осаждение хлоридом 2,4,6-трифенилпиридилия (ТФП) и нитроном	*n* мг в пробе	–	Мешают: I^-, SCN^-, NO_3^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$; не мешают: F, Br^-, IO_3^-, ClO_3^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	–	[10]
	Осаждение хлоридом тетрафенилфосфония	*n* мг в пробе	–	Не мешает 3000-кратный избыток ClO_3^-	$KClO_3$	[11]
	Осаждение антипирином	4–40 мг	1,35	Мешают: IO_4^-, ReO_4^-; не мешают: ClO_3^-, SO_4^{2-} и Cl^-	Водные растворы	[12]
Спектрофотометрия	Экстракция ИА с метиленовым голубым в $CHCl_3$	0,05 мг/л*	–	Соизмеримые избытки NO_3^-, I^-, I_2, IO_4^-	Водные растворы	[14]
	Экстракция ИА с бриллиантовым зеленым в C_6H_6	36 нг/мл в 250 мкл**	–	ClO_3^- (предварительно селективно разлагали)	$KClO_3$	[15]
	Экстракция ИА с нейтральным красным	10^{-6}–10^{-5}моль/л	–	I^-, SCN^-	Водные растворы	[16]

продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
	Экстракция ИА с тионином в метилизобутилкетон	23 нг/мл в 25 мл**	1,2–1,9	Не мешают: 250-кратные количества NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, ClO_3^-, CH_3COO^-, PO_4^{3-}, Na^+, 150-кратные количества Cu (II), Fe (II), Co (II), Ca^{2+}, Mg^{2+}, 100-кратные количества K^+, $C_2O_4^{2-}$, 50-кратные количества Pb (II), Hg (II) и 20-кратные количества I^-.	Поверхностная вода	[17]
	Экстракция ИА с халькогенпирилоцианиновыми красителями	10–2000 мкг/л	10	I^-, АПАВ	Поверхностная вода	[18]
Потенциометрия	Потенциометрическое титрование KOH в в среде метилэтилкетон-метанол (1:1)	–	~ 1	–	смеси азотной и хлорной кислот	[20]
	Потенциометрическое титрование хлоридом тетрафениларсония	–	0,16	MnO_4^-, IO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$	взрывчатые вещества и твердое ракетное топливо	[21]
Ионометрия	Электроды на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований	10^{-1}–10^{-5} моль/л	–	MnO_4^-, I^-, IO_4^-, ReO_4^-, SCN^-	водные растворы	[22, 23]
	Электроды на основе *п*-диаминов	10^{-1}–$10^{-3,5}$ моль/л	–	MnO_4^-, IO_4^-, ReO_4^-, SCN^-	водные растворы	[24]
Спектроскопия диффузного отражения	Экстракция бензолом ИА с кристаллическим фиолетовым и последующим концентрированием экстракта на нитроцеллюлозном мембранном фильтре	0,5–10 мкг/л, 0,5 мкг/л*	9	Не мешают: 1000-кратные количества SO_4^{2-} или HCO_3^-, 500-кратные количества Cl^-, 100-кратные количества NO_3^- и 10-кратные I^-	питьевые, поверхностные и грунтовые воды, контроль процессов водоочистки	[28]
	Концентрирование ИА с родамином 6Ж на целлюлозном, бумажном или мембранном) фильтре, нативном или модифицированном КПАВ	0,02–1,00 мг/л, 0,02–0,05 мг/л* в зависимости от типа фильтра	9	Гуматы, АПАВ, I^-, MnO_4^-, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$	питьевые, поверхностные и грунтовые воды, контроль процессов водоочистки	[29]

продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
	Концентрирование ИА с родамином 6Ж на целлюлозном, бумажном или мембранном) фильтре, нативном или модифицированном КПАВ (предварительное удаление мешающих примесей)	20–800 мкг/л 20 мкг/л*	11	Гуматы, АПАВ, I^-, MnO_4^-, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$	питьевые, поверхностные и подземные воды	[30]
	Сорбция ИА с тионином на ППУ (предварительное удаление гуматов и АПАВ)	1,50 мг/л*	10	Гуматы, АПАВ, I^-	природная и питьевая вода	[25–29]
Тест-метод	Сорбция ИА с тионином на ППУ (предварительное удаление гуматов и АПАВ)	2,0 мг/л**	20–30	Гуматы, АПАВ, I^-	природная и питьевая вода	[25–29]
IC	On-line концентрирование на цельной колонке в виде картриджа с (N-додецил-N,N-диметиламмония)ундекано-атом	56 нг/л**	≤ 3	–	дождевая и питьевая вода	[31]
	Твердофазная экстракция в картридже, наполненном анионообменником	6,7 мкг/л**(1) 2,4 мкг/л**(2)	–	Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-	(1) грунтовая вода (2) поверхн. вода	[32]
IC-MS	Экстракция ИА перхлоратов	100 нг/л**	–	–	питьевая вода	[36]
	Использование ClO_4^-, меченых изотопом ^{37}Cl	0,057–0,71 мкг/л	< 5,2	Орг. вещества матрицы	амниотические жидкости человека	[37]
	Использование ClO_4^-, меченых изотопами ^{37}Cl и ^{18}O	0,5 нг/л** (деионизованная вода)	~ 1	Орг. вещества матрицы	вода, продукты питания, вино, пиво	[38]
	Концентрирование на колонке с последующим элюированием раствором NaOH	0,05 мкг/л**	–	Липиды, протеины	биологические ткани и жидкости	[39]
	Использование изотопа Cl, обработкаУФ и катионообменниками для удаления орг. примесей	0,08 мкг/л**	–	Орг. вещества удаляли пропусканием через колонку с катионообменником и основным Al_2O_3	моча	[40]
	Использование меченых ClO_4^-	0,07 мкг/л**	3–6	Жиры, протеины, углеводы	молоко	[42]

продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
	Концентрирование на колонке с криптандом С 1 (повышение селективности)	Ниже 1 мкг/л**	–	Не мешает до 1000 мг/л Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-	вода и биологические среды	[43]
Люминесцентный	Экстракция 4-метил-2-пентаноном при pH = 4 ИА с 3,5-диамино-N-(аминоиминометил)-6-хлоропиразинкарбоксамидом	0,003 мас. %	–	NO_3^-, SCN^-, ClO_3^-, I^-	$KClO_3$	[45]
	Концентрирование ИА с родамином 6Ж, на фильтре в присутствии $CoCl_2$, H_2O_2, $NaHCO_3$.	0,005–0,20 мг/л 0,005–0,01 мг/л*	5,8	Гуматы, АПАВ, I^-, MnO_4^-, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$	питьевые, поверхностные и грунтовые воды, контроль процессов водоочистки	[29]
		0,4–4,0 мкг/л 0,4 мкг/л*	не более 15%	Гуматы, АПАВ, I^-, MnO_4^-, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$	питьевые, поверхностные и подземные воды	[30]
Атомно-абсорбционный	Экстракция этилацетатом комплексов с Cu (I) и неокупроином	100 мкг/л**	–	NO_3^-	Водные растворы	[46]
Нейтронно-активационный	По изотопу ^{38}Cl, образующегося при облучении нейтронами (поток нейтронов 10^{12} нейтрон / ($см^2 \cdot с$)) стабильного изотопа ^{37}Cl	~ 10^{-7}–10^{-9}% – тв. образцы ~ 10^{-7}–10^{-8} г/мл – растворы	–	–	твердые вещества и растворы	[48]
РФА	Сорбция ИА с батофенантролинатом кобальта на активном угле с приготовлением пленочных излучателей; измерения на линии CoK_α	0,07 мг/л*	6–10	Гуматы, АПАВ, I^-, и др. крупные анионы	Природная и питьевая вода	[50, 51]
	Экстракция ИА с батофенантролинатом кобальта на активном угле с приготовлением пленочных излучателей; измерения на линии CoK_α	~ 1мг/л*	6–10	Гуматы, АПАВ, I^-, и др. крупные анионы	Природная и питьевая вода	[50, 51]

Примечания: * – предел определения, равный 6s (s – стандартное отклонение) или концентрации, соответствующей относительному стандартному отклонению s_r = 0,3; ** – предел обнаружения, равный 3s или концентрации, соответствующей s_r = 0,5, а в тест-методах – соответствующий вероятности обнаружения 0,95); "–" – нет сведений.

2. *Tikkanen M.W.* Development of a drinking water regulation for perchlorate in California // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 20–25.
3. *СанПиН 4630-88.* Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР, 1988. – 67 с.
4. *Urbansky E.T.* Quantitation of perchlorate Ion: Practices and Advances Applied to the Analysis of Common Matrices // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2000. – 30, № 4. – P. 311–343.
5. *Гончарук В.В., Зуй О.В., Кущевская Н.Ф.* Методы определения перхлоратов // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 3. – С. 323–337.
6. *Шумахер И.* Перхлораты свойства, производство и применение / Пер. с англ. под ред. Л.С. Генина. – М.: Госхимиздат, 1963. – 275 с.
7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
8. *Burns E.A., Muraca R.F.* Volumetric Assay of Ammonium Perchlorate // Anal. Chem. – 1960. – 32, № 10. – P. 1316–1319.
9. *Aravamudan G., Krishnan V.* A new method for the titrimetric determination of perchlorate // Talanta. – 1966. – 13, № 3. – P. 519–522.
10. *Secor G.E., Ricci B.A., White L.M.* Microdetermination of perchlorate as chloride by oxygen flask combustion // Microchem. J. – 1968. – 13, № 2. – P. 273–278.
11. *Уильямс У.Дж.* Определение анионов: Справочник / Пер. с англ. С.У. Крейнгольда, Л.А. Деминой, В.Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
12. *Glover D.J., Rosen J.M.* Assay of Ammonium Perchlorate by Precipitation with Tetraphenylarsonium Chloride // Anal. Chem. – 1965. – 37, № 2. – P. 306–307.
13. *Chadwick T.C.* 2,4,6-Triphenylpyrylium chloride. New organic analytical reagent for the determination of certain anions // Anal. Chem. – 1973. – 45, № 6. – P. 985–986.
14. *Fuhrman D.L.* Determination of traces of perchlorate in chlorate solutions // Talanta. – 1969. – 16, № 1. – P. 121–124.
15. *Акимов В.К., Емельянова И.А., Бусев А.И.* Перхлораты и периодаты антипирина и его производных. Гравиметрическое и титриметрическое определение перхлорат-ионов // Журн. аналит. химии. – 1971. – 26, № 5 – С. 956–963.
16. *Burns D.T., Dunford M.D., Sutthivaiyakit P.* Spectrophotometric determination of perchlorate after extraction as protriptylinium perchlorate // Anal. Chim. Acta. – 1997. – 356. – P. 141–143.
17. Колориметрические методы определения неметаллов / Пер. с англ. под ред. А.И. Бусева. – М. : Из-во иностранной литературы, 1963. – 468 с.
18. *Burns D.T., Chimpalee N., Harriott M.* Flow-injection extraction-spectrophotometric determination of perchlorate with brilliant green // Anal. Chim. Acta. – 1989. – 217. – P. 177–181.
19. *Tsubouchi M.* Spectrophotometric determination of anions by solvent extraction with neutral red // Anal. Chim. Acta. – 1971. – 54. – P. 143–148.
20. *Пурреза Н., Заввар Мусави Х.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение следов перхлоратов на основе его ионных ассоциатов с тионином // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 9. – С. 921–923.
21. *Чернова Р.К., Ястребова Н.И., Иванова М.А.* Ионные ассоциаты халькогенпирилоцианиновых красителей с неорганическими анионами // Изв. Сарат. ун-та, Сер. Химия. Биология. Экология. – 2006. – 6, № 1–2. – С. 31–34.
22. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
23. *Денисова Н.И., Голубева А.А.* Определение хлорной и азотной кислот в смеси методом неводного титрования в среде метилэтилкетона // Журн. аналит. химии. – 1972. – 27, № 6. – С. 1221–1222.
24. *Baczuk R.J., Dubois R.J.* Potentiometric titration of perchlorate with tetraphenylarsonium chloride and a perchlorate ion specific electrode // Anal. Chem. – 1968. – 40, № 4. – P. 685–689.
25. Ионоселективные электроды. Пер. с англ. / Под ред. М.М. Шульца. – М.: Мир, 1972. – 432 с.
26. *Лакшиминараянайах Н.* Мембранные электроды / Пер. с англ. под ред. А.А. Белюстина. – Л.: Химия, 1979. – 360 с.
27. *Sharp M.* Some solid-state perchlorate selective electrodes // Anal. Chim. Acta. – 1972. – 61, № 1. – P. 99–114.
28. Пат. № 77592 Україна, G01N 21/78. Спосіб визначення перхлорату / В.В. Гончарук, Н.Ф. Кущевская, О.В. Зуй, С.О. Доленко, С.В.Кочетков. – № a200505958; Заявл. 17.06.2005; Опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р. – 10 с.
29. Пат. № 83434 Україна, G01N 21/47. Спосіб визначення перхлорату у водному середовищі (варіанти) / О.В. Зуй, Н.Ф. Кущевська, В.В. Гончарук – № a200613085; Заявл. 11.12.2006; Опубл. 10.07.2008, Бюл. № 13, 2008 р. – 10 с.
30. *Зуй О.В., Кущевская Н.Ф., Гончарук В.В.* Безэкстракционное определение малых количеств перхлората в водах // Химия и технология воды. – 2008. – 30, № 5. – С. 509–520.
31. *Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б.* Сорбционно-спектроскопический и тест-метод определения перхлорат-ионов с тионином на пенополиуретане // Журн. аналит. химии. – 2009. – 64, № 1. – С. 18–22.
32. Пат. № 84073 Україна, G01N 21/47. Спосіб спектрометричного визначення перхлорату / С.В. Химченко, Л.П. Експеріандова, А.Б. Бланк, В.В. Гончарук, Н.Ф. Кущевська, С.О. Доленко. – № 200613086; Заявл. 11.12.2006; Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17, 2008 р. – 3 с.
33. *Химченко С.В., Экспериандова Л.П.* Сорбционное отделение АПАВ и гуматов для повышения селективности тест-определения перхлоратов в природной воде // Вестн. Харьк. ун-та. Сер. Химия. – 2008. – 64, № 820, Вып. 16(39). – С. 103–107.
34. *Экспериандова Л.П., Химченко С.В.* Ряд фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – 3, № 1. – С. 113–116.
35. Пат. № 35895 Україна, G01N 30/00. Спосіб візуального кількісного визначення перхлоратів в природних водах / Л.П. Експеріандова, С.В. Химченко. – № 200805359; Заявл. 24.04.2008; Опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19, 2008 р. – 3 с.
36. *Фритц Дж., Гьерзе Д.Л., Поланд К.* Ионная хроматография / Пер. с англ. Ю.Н. Новикова. – М.: Мир, 1984. – 224 с.
37. *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 sample // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 127–134.
38. *Medina V.F., Larson S.L., Extine B., Bednar A.* Perchlorate Analysis Using Solid-Phase Extraction Cartridges // J. Chromatogr. Sci. – 2005. – 43, № 4. – P. 195–200.
39. *Martinelango P.K.,Tian K., Dasgupta P.K.* Perchlorate in seawater. Bioconcentration of iodide and perchlorate by various seaweed species // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 100–107.
40. *Stetson S.J., Wanty R.B., Helsel D.R., Kalkhoff S.J., Macalady D.L.* Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 108–113.
41. *Krynitsky A.J., Niemann R.A., Williams A.D., Hopper M.L.* Streamlined sample preparation procedure for determination of

perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 94–99.
42. *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. – 72, № 1. – P. 25–29.
43. *Blount B.C., Valentin-Blasini L.* Analysis of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide in human amniotic fluid using ion chromatography and electrospray tandem mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 87–93.
44. *El Aribi H., Le Blanc Y. J. C., Antonsen S., Sakuma T.* Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS) // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 39–47.
45. *Yu L., Cheng Q., Canas J., Valentin-Blasini L., Blount B.C., Anderson T.* Challenges in determining perchlorate in biological tissues and fluids: Implications for characterizing perchlorate exposure // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 66–72.
46. *Martinelango P.K., Gümüs G., Dasgupta P.K.* Matrix interference free determination of perchlorate in urine by ion association-ion chromatography-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 79–86.
47. *Kang N., Anderson T.A., Jackson W.A.* Photochemical formation of perchlorate from aqueous oxychlorine anions // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 48–56.
48. *Dyke J.V., Kirk A.B., Martinelango P.K., Dasgupta P.K.* Sample processing method for the determination of perchlorate in milk // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 73–78.
49. *Lin R., De Borba B., Srinivasan K., Woodruff A., Pohl C.* Matrix diversion methods for improved analysis of perchlorate by suppressed ion chromatography and conductivity detection // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 135–142.
50. *Slingsby R., Pohl C., Saini C.* Approaches to sample pretreatment in the determination of perchlorate in real world samples // Anal. Chim. Acta. – 2006. – 567. – P. 57–65.
51. *Burns D.T., Hanprasopwattana P.* The spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of perchlorate by extraction with amiloride hydrochloride // Anal. Chim. Acta. – 1980. – 118. – P. 185–189.
52. *Collinson W.J., Boltz D.F.* Indirect spectrophotometric and atomic absorption spectrometric methods for determination of perchlorate // Anal. Chem. – 1968. – 40, № 12. – P. 1896–1898.
53. *Briggs A.G., Hayes W.P., Howling P.A., Burns D.T.* Determination of perchlorate in samples of potassium chlorate. I Infrared spectroscopic method // Mikrochim. Acta. – 1970. – P. 888–891.
54. *Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А.* Хлор. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
55. *Rudolph J.S., Nadalin R.J.* Determination of Microgram Quantities of Chloride in High Purity Titanium by X-Ray Spectrochemical Analysis // Anal. Chem. – 1964. – 36, № 9. – P. 1815–1817.
56. *Химченко С.В., Экспериандова Л.П.* Рентгенофлуоресцентное косвенное определение перхлората в воде после сорбционного или экстракционного извлечения его тройного комплекса с металлом и последующего изготовления квазитвердого излучателя // Тез. докл. VI Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Краснодар. – 2008. – С. 125.
57. *Химченко С.В.* Определение перхлоратов в природной воде рентгенофлуоресцентным или визуально-тестовым методом после их сорбционного концентрирования // Тез. докл. VIII Украинской конф. по аналитической химии. – Одесса. – 2008. – С. 207.
58. *Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б.* Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение микроэлементов в воде с использованием квазитвердых излучателей // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 6. – С. 506–514.