

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-254-264>



УДК 543.621

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Определение хлорсодержащих соединений
в дезинфицирующих средствах
с использованием ионообменной хроматографии**

Е.А. Лапина¹, С.А. Зверев^{1,✉}, С.В. Андреев¹, К.А. Сахаров²

¹Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Москва, 117246 Россия

²Школа материаловедения и инженерии, Наньянский технологический университет, Сингапур, 639798 Сингапур

✉ Автор для переписки, e-mail: niid.chemlab@gmail.com

Аннотация

Цели. Разработать методику определения гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов при их совместном присутствии в дезинфицирующих средствах. Определить пределы обнаружения и пределы количественного определения ионов ClO^- , Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- . Провести расчеты валидационных параметров разработанной методики, а также оценить ее пригодность для анализа дезинфицирующих средств.

Методы. Ионообменная хроматография с системой кондуктометрического детектирования в изократическом режиме элюирования.

Результаты. Новая методика хроматографического определения хлорсодержащих ионов позволяет количественно оценить содержание гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов при их одновременном нахождении в модельном растворе и в дезинфицирующих средствах. Изократический режим элюирования 7.5 мМ NaOH при скорости движения потока 0.4 мл/мин позволяет с высокой чувствительностью определять ионы, содержащие атом хлора. Разработанная методика не требует использования дорогостоящего оборудования, необходимого для сверхчувствительного анализа исследуемых соединений.

Выводы. Впервые предложена методика определения гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов при совместном присутствии. Ожидается, что разработанная методика позволит проводить рутинный контроль содержания этих компонентов в дезинфицирующих средствах при их практическом использовании, что приведет к повышению эффективности применения дезинфектантов на их основе и снижению возможных токсикологических рисков.

Ключевые слова: гипохлорит-ионы, хлорид-ионы, хлорит-ионы, хлорат-ионы, перхлорат-ионы, ионообменная хроматография, дезинфицирующие средства

Для цитирования: Лапина Е.А., Зверев С.А., Андреев С.В., Сахаров К.А. Определение хлорсодержащих соединений в дезинфицирующих средствах с использованием ионообменной хроматографии. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(3):254–264. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-254-264>

RESEARCH ARTICLE

Determination of chlorine-containing compounds in disinfectants using ion-exchange chromatography

Eugenia A. Lapina¹, Sergey A. Zverev^{1,✉}, Sergey V. Andreev¹, Konstantin A. Sakharov²

¹F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Research Institute of Disinfectology, Rospotrebnadzor, Moscow, 117246 Russia

²School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 639798 Republic of Singapore

✉ Corresponding author, e-mail: niid.chemlab@gmail.com

Abstract

Objectives. To develop a method for the determination of hypochlorite, chloride, chlorite, chlorate, and perchlorate ions in solution; to determine the limits of detection and quantitation for ClO^- , Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , and ClO_4^- ions; to evaluate the applicability of the developed method and its suitability for disinfectant analysis.

Methods. Ionic chromatography using a conductometric detection system in isocratic elution mode.

Results. The method developed for chromatographic determination of chlorine-containing ions can be used to quantify the content of hypochlorite, chloride, chlorite, chlorate, and perchlorate ions. In isocratic elution mode at 7.5 mM NaOH and a flow rate of 0.4 mL/min, the content of chlorine-containing ions can be determined with high sensitivity. The presented method does not require the use of expensive equipment for the ultrasensitive analysis of the studied compounds.

Conclusions. A novel method for the simultaneous determination of hypochlorite, chloride, chlorite, chlorate, and perchlorate ions in case of their combined presence is proposed. The technique can be used to carry out routine control of the content of these disinfectant components during use, increasing their effectiveness at the same time as managing associated toxicological risks.

Keywords: hypochlorite ion, chloride ion, chlorite ion, chlorate ion, perchlorate ion, ionic chromatography, disinfectants

For citation: Lapina E.A., Zverev S.A., Andreev S.V., Sakharov K.A. Determination of chlorine-containing compounds in disinfectants using ion-exchange chromatography. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(3):254–264 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-254-264>

ВВЕДЕНИЕ

Одну из ключевых ролей в обеспечении здравоохранения населения играет профилактика инфекционных заболеваний. Основой неспецифической профилактики является проведение дезинфектологических мероприятий с использованием соответствующих средств. На сегодняшний день многие продукты питания в ходе подготовки товаров к реализации подвергаются тщательной дезинфектологической обработке [1–3]. В этом случае, зачастую применяются хлорсодержащие дезинфицирующие средства. Поскольку хлор в чистом виде ввиду высокой токсичности не подходит для этих целей, в практической деятельности используются различные хлорсодержащие соединения, например, гипохлорит натрия [2, 4–7]. Промышленное получение гипохлорита натрия основано на электролитической диссоциации водного раствора хлорида натрия, в ходе которой также могут образовываться побочные продукты – хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионы [3, 8]. Более того, в водной среде такие ионы могут переходить в разные формы, находясь в химическом равновесии [9].

Хлорсодержащие анионы могут представлять особую опасность для здоровья человека [3, 10], например, перхлорат-ионы оказывают негативное действие на выработку гормона щитовидной железы, влияющей на работу головного мозга. Агентство по охране окружающей среды США установило предельно допустимую концентрацию таких веществ на уровне 15 мкг/л, а максимальный предел загрязнения не должен превышать 2 мкг/л [11]. Всемирная организация здравоохранения ведет особый контроль за содержанием

хлорат-ионов в питьевой воде, значение которого не должно превышать 0.7 мг/л [12]. Поскольку при производстве продуктов питания часто используют дезинфицирующие средства на основе хлорсодержащих соединений, то их остаточные количества находят в молочной продукции, овощах и питьевой воде [1, 2, 10, 13–16].

Классическими методами определения хлорсодержащих соединений в различных объектах являются йодометрическое и потенциометрическое титрование, колориметрические и флуориметрические методы, капиллярный электрофорез и др. [4, 6, 12, 17–19]. Современные подходы основаны на применении сверхчувствительных к хлорсодержащим ионам датчиков с элементами платинового и палладиевого ряда в тандеме с спектрофотометрией, а также на методах высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективной системой детектирования [5, 7, 11, 20, 21]. К преимуществам таких методов относятся высокая чувствительность и низкий предел обнаружения исследуемых соединений, но в то же время, эти методы являются дорогостоящими.

Применение ионообменной хроматографии в анализе хлорсодержащих соединений известно с конца XX века [22]. Первые исследования с хроматографическим разделением хлорат- и хлорит-ионов проводили в условиях низких значений pH, однако такое решение приводило к деградации остальных соединений в анализируемом растворе. Позднее, при определении количества хлорсодержащих ионов в питьевой воде и других неорганических объектах стали использовать слабощелочные или слабокислотные-элюэнты, добиваясь лучшего разделения исследуемых

соединений [16, 23]. Современные методы анализа также основаны на использовании подобного класса элюентов [24, 25], например, в зависимости от типа исполнения аналитической колонки для анализа хлорсодержащих ионов используют элюенты на основе ортофталевой кислоты и ацетонитрила, карбоната и бикарбоната натрия (также по отдельности) и щелочные элюенты на основе гидроксида натрия или калия в различных концентрациях. Для усовершенствования существующих методов ионообменной хроматографии вместо классического кондуктометрического детектирования используются системы масс-селективного детектирования высокого разрешения, что позволяет увеличить чувствительность анализа и подавить влияние высоких концентраций побочных ионов [26–28].

Анализ литературных данных показывает, что исследования, посвященные изучению количественной оценки хлорсодержащих ионов, не содержат общей картины анализа всех подобных ионов одновременно. Большинство исследований в этой области направлено на изучение наиболее опасных для здоровья человека хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов [24, 28]. В то же время сложность хроматографического анализа заключается в содержании большого количества «мешающих» ионов, например, Cl^- , хроматографические пики которых ввиду высокой концентрации перекрывают сигналы других соединений [13].

Таким образом, данное исследование посвящено разработке методики определения гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов при их совместном присутствии в растворе с использованием ионообменной хроматографии с кондуктометрической системой детектирования. Усовершенствованный подход дает возможность проводить контроль качества выпускаемых дезинфицирующих средств и других объектов, не требуя применения дорогостоящего оборудования. Разработанная методика позволит определять исследуемые соединения даже в следовом количестве, снижая возможные токсикологические риски.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы

В рамках выполнения исследования были использованы хлорит натрия (80%), хлорат калия (99%), перхлорат калия (99.9%) и раствор гипохлорита натрия с содержанием основного вещества 10%, производства *Sigma-Aldrich* (США); гидроксид натрия (99.3%) производства *VWR* (США). Перманганат калия, соляная кислота, иод, тиосульфат натрия, бромид калия, карбонат натрия,

гидрокарбонат натрия и калий бифталат, использованные в работе, были квалификации ч.д.а. или выше и использовались без дополнительной очистки.

Образцы дезинфицирующих средств

Для оценки пригодности разработанной методики были исследованы три коммерчески доступных образца дезинфицирующих средств – анолитов. С целью проведения независимого эксперимента информация о производителе и составе компонентов в исследуемых средствах была удалена с тарной упаковки и передана на испытания.

Оборудование

В работе использовалось следующее оборудование: ультразвуковая ванна «Elmasonic S 70 H» (*Elma*, Германия), центрифуга «EBA 280» (*Hettich*, Германия), система очистки воды «Millipore Direct Q3» (*Millipore*, США), весы марки «Adventure AR-2140» с дискретностью 0.0001 г (*Ohaus*, Швейцария), дозаторы переменного объема (*Sartorius*, Германия).

Приготовление растворов

Для приготовления растворов элюентов и растворов исследуемых соединений, использовали дегазированную деионизованную воду. Дегазацию осуществляли при помощи ультразвуковой ванны с частотой ультразвука 37 кГц в течение 15–20 мин при температуре 50 °С. Приготовление растворов элюентов проводили путем взвешивания необходимого количества вещества с точностью до четвертого десятичного знака и разбавлением его в подготовленной воде. Приготовление растворов хлорсодержащих соединений, используемых для построения калибровочных кривых, проводили путем разбавления исходного раствора соединений. Исходный раствор готовился путем взвешивания необходимого количества вещества с точностью до четвертого десятичного знака и разбавления в подготовленной воде.

Синтез гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия синтезировали путем постепенного добавления кристаллического перманганата калия (0.025 моль) к концентрированной соляной кислоте (0.20 моль; 4 М) при нагревании. Выделяющийся в результате реакции газообразный хлор (0.063 моль) вводили в раствор гидроксида натрия (0.13 моль; 45 мас. %) до окончания выделения газа. Полученный раствор фильтровали, охлаждали до 15 °С и центрифугировали (5000 об/мин). Образующийся осадок

декантировали и высушивали под вакуумом в течение суток в темном месте. Содержание гипохлорита натрия в продукте, подтвержденное методом йодометрического титрования, составило 39.8 мас. %.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия

ИК-спектры кристаллогидрата гипохлорита натрия, хлората калия и хлорида натрия регистрировались на ИК-Фурье спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» (Люмэкс, Россия) с использованием светоделителя КВг в спектральном диапазоне 500–2000 см⁻¹.

Параметры хроматографа

Хроматографический анализ выполнен на приборе «Стайер-М» (Аквилон, Россия) с использованием аналитической колонки Shodex IC SI-90 4E 4.0 × 250 мм, размер частиц РЕЕК 9 мкм (Shodex, США) с кондуктометрической системой детектирования. Объем вводимой пробы образцов составлял 20 мкл, температура термостата колонки 35 °С, шкала проводимости детектора 40 мА.

Обработка данных

Управление жидкостным хроматографом «Стайер-М» и обработку хроматографических данных осуществляли с использованием программы MultiChrom (Амперсэнд, Россия) на персональном компьютере. Оформление хроматограмм анализируемых соединений проводилось в программе OriginPro 2016 (OriginLab, США). Оформление ИК-спектров соединений проводилось в программе Omnic 9.2 (Thermo Fisher Scientific, США). Расчет и обработка данных валидационных расчетов проводилась в программе Microsoft Excel 2016 (Microsoft, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматографическое разделение хлорсодержащих ионов в изократическом режиме описано в литературе с использованием различных видов элюентов. На начальном этапе, при подборе условий разделения хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов, были использованы элюенты на основе Na₂CO₃–NaHCO₃ с концентрациями в соотношениях 1.7–1.8 мМ, 0.8–0.9 мМ и 2.5–0.4 мМ соответственно¹. В первом случае, при варьировании скорости потока от 0.3 до 1.0 мл/мин удалось обнаружить

¹ Анализ проведен с использованием электродиализного подавителя карбонат и бикарбонат ионов. / The analysis was carried out using an electro dialysis suppressor of carbonate and bicarbonate ions.

присутствие только ионов Cl⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻. При снижении концентрации используемых элюентов в два раза и изменении их пропорциональных соотношений между собой также наблюдались хроматографические сигналы хлорид-, хлорит- и хлорат-ионов. Увеличение концентраций карбоната и гидрокарбоната натрия до 2.5 и 0.4 мМ соответственно также не привело к обнаружению хроматографического сигнала перхлорат-иона.

Далее были предприняты попытки хроматографического определения исследуемых ионов с использованием элюента на основе фталевокислого калия (C₈H₅O₄K). При проведении анализа в диапазоне скорости элюента от 0.3 до 1.0 мл/мин с использованием 0.5 мМ фталевокислого калия обнаружить ионы хлора не удалось, однако увеличение концентрации вещества в элюенте до 7.0 мМ привело к нахождению в исследуемых растворах только хлорид- и хлорит-ионов.

При хроматографическом определении хлорсодержащих ионов в изократическом режиме часто описывается применение элюента на основе гидроксида натрия. При анализе тех же растворов хлорсодержащих ионов с использованием в качестве элюента 20.0 мМ NaOH со скоростью движения потока 0.7 мл/мин удалось обнаружить сигналы хлорид-, хлорат- и перхлорат-ионов. Варьирование скорости потока элюента в этом случае не приводило к обнаружению хлорит-иона, хроматографический пик которого, по-видимому, перекрывался сигналом хлорид-иона. Снижение концентрации щелочного элюента в два раза до 10.0 мМ гидроксида натрия при скорости потока 0.3 мл/мин приводило к обнаружению в растворе только хлорид- и хлорат-ионов, однако для такого содержания вещества в элюенте увеличение скорости потока приводило также и к нахождению перхлорат ионов. Щелочной элюент на основе 7.5 мМ NaOH при скорости потока 1.0 мл/мин позволяет обнаружить хлорид-, хлорат- и перхлорат-ионы. Однако при снижении скорости движения этого элюента до 0.7 мл/мин удалось обнаружить в исследуемых растворах все исследуемые на данном этапе хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионы (рис. 1). В тоже время стоит отметить, что большее снижение скорости потока увеличивает время проведения одного хроматографического эксперимента.

Таким образом, для определения количественной оценки Cl⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻ ионов оптимальным является применение в качестве элюента 7.5 мМ NaOH при скорости потока 0.7 мл/мин.

Как обсуждалось ранее, применение коммерческих образцов гипохлорита натрия для оценки содержания гипохлорит-ионов затруднительно ввиду высокого содержания хлорид-ионов.

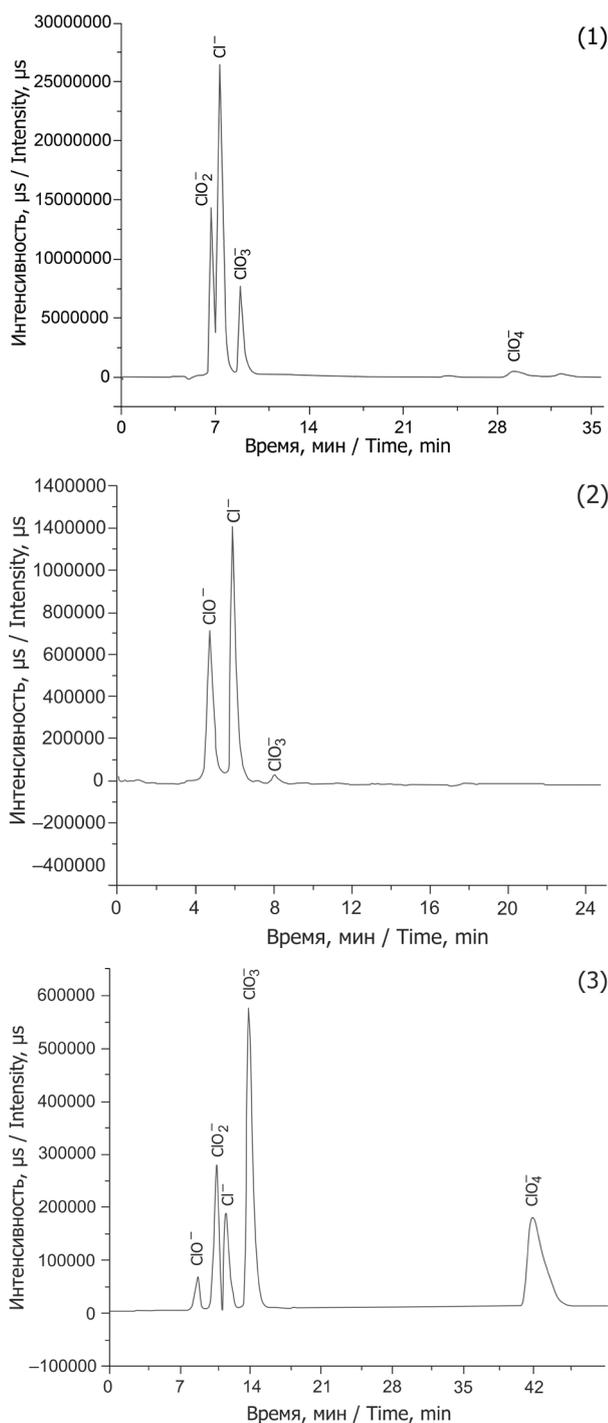


Рис. 1. Хроматограммы хлорсодержащих соединений, полученные с помощью ионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием в различных условиях: (1) элюент 7.5 mM NaOH, скорость потока 1.0 мл/мин; (2) элюент 7.5 mM NaOH, скорость потока 0.7 мл/мин (синтезированный образец NaClO); (3) элюент 7.5 mM NaOH, скорость потока 0.4 мл/мин.

Fig. 1. Chromatograms of chlorine-containing compounds obtained by ion-exchange chromatography with conductometric detection under various conditions: (1) eluent 7.5 mM NaOH, flow rate 1.0 mL/min; (2) eluent 7.5 mM NaOH, flow rate 0.7 mL/min (synthesized NaClO sample); (3) eluent 7.5 mM NaOH, flow rate 0.4 mL/min.

Для решения этой проблемы нами был синтезирован образец гипохлорита натрия с более высоким содержанием основного вещества по предложенному ранее способу [29]. Используемый метод основан на поглощении газообразного хлора, выделяющегося в результате взаимодействия кристаллического перманганата калия с концентрированной соляной кислотой при нагревании, раствором гидроксида натрия. После полного выделения газа полученный раствор фильтровали от возможных осажденных примесей, охлаждали и центрифугировали. Образующийся после центрифугирования осадок декантировали от основного раствора, высушивали в условиях вакуума в темном месте. Анализ полученного вещества проводили с помощью ионообменной хроматографии в ранее разработанных условиях хроматографического определения хлорсодержащих ионов (рис. 1). На хроматограмме видно, что помимо нового сигнала, который был отнесен к гипохлорит-иону, в качестве побочных продуктов в полученном веществе содержится хлорид-ион, а также примесные количества хлорат-иона. По данным ионообменной хроматографии содержание хлорида натрия составило $1.21\% \pm 0.07\%$, хлората натрия $0.015\% \pm 0.001\%$. Поскольку по данным ИК-спектроскопии в образцах полученного кристаллогидрата гипохлорита натрия не было обнаружено других хлорсодержащих ионов (рис. 2), содержание гипохлорит-ионов определили методом йодометрического титрования: в среднем содержание гипохлорита натрия в кристаллогидрате составило $39.8\% \pm 0.3\%$.

Анализ хроматографического определения полученного гипохлорит иона в совокупности с хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионами проводили в ранее подобранных условиях с использованием в качестве элюента 7.5 mM NaOH. При варьировании скорости потока было обнаружено, что достичь оптимального разделения всех ионов возможно уже при скорости движения элюента на уровне 0.4 мл/мин (рис. 1). Время анализа в этом случае составило 50 мин. Уменьшение скорости потока элюента приводило к увеличению времени анализа, не влияя на разрешающую способность определения хлорсодержащих ионов.

Для оценки применимости разработанной методики также были проведены расчеты валидационных параметров в соответствии с рекомендациями, предъявляемыми к аналитическим методикам [30]. Точность измерений оценивалась с помощью метода добавок для каждого соединения. Полученные значения степени извлечения всех ионов в диапазоне 99–101% позволяют сделать вывод об отсутствии систематических ошибок измерений. Калибровочные кривые

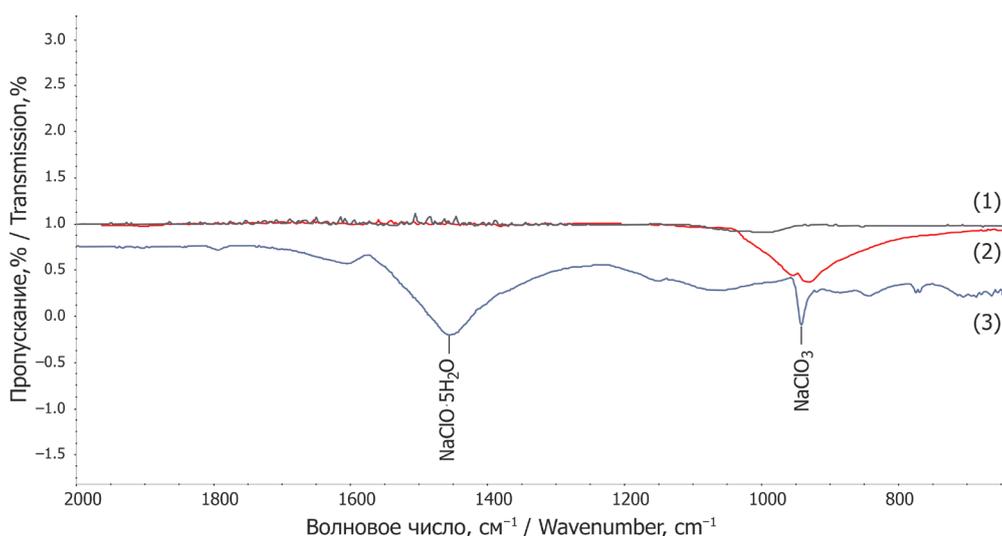


Рис. 2. ИК-спектры образцов хлорида натрия (1), хлората калия (2), гипохлорита натрия (3).
 Fig. 2. IR spectra of sodium chloride (1), potassium chlorate (2), and sodium hypochlorite (3).

для исследуемых хлорсодержащих ионов (гипохлорит-ион 0.50–3.00 мг/л; хлорид-ион 0.249–2.50 мг/л; хлорит-ион 0.373–2.61 мг/л; хлорат-ион 0.498–2.52 мг/л; перхлорат-ион 0.498–2.49 мг/л) являются линейными (рис. 3) во всех случаях с коэффициентом корреляции выше 0.9990 (таблица). Расчет значений предела обнаружения и

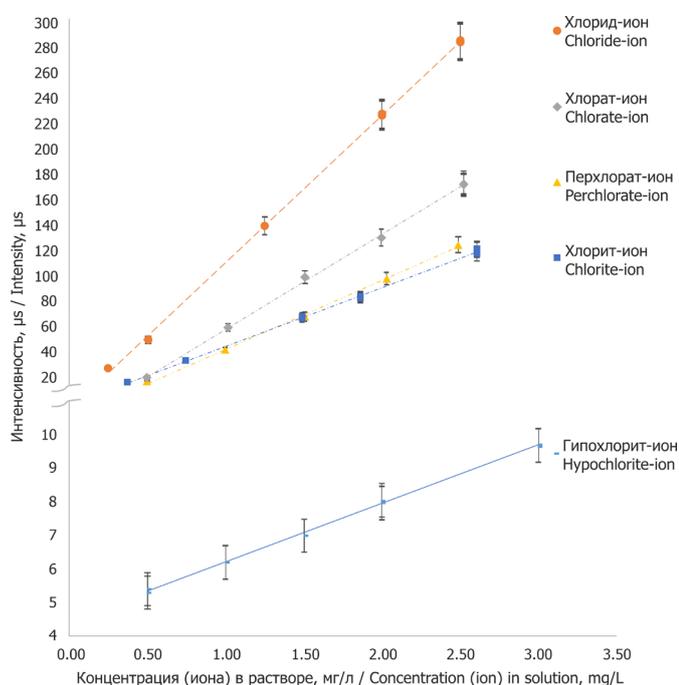


Рис. 3. Графическое изображение калибровочных кривых хлорсодержащих соединений в виде ионов (гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионы).
 Fig. 3. Graphical representation of the calibration curves of hypochlorite, chloride, chlorite, chlorate, and perchlorate ions.

предела количественного определения был произведен с использованием отношения сигнал/шум. Ввиду высокой интенсивности хроматографического сигнала хлорид-иона, предел обнаружения и предел количественного определения равны 0.87 мкг/л и 2.63 мкг/л соответственно, что значительно меньше по сравнению с другими ионами. Так, например, значение LOD (предел обнаружения) и LOQ (предел количественного определения) для гипохлорит-иона находятся на уровне 47.8 мкг/л и 145 мкг/л соответственно, что дополнительно характеризует разработанную методику как селективную и чувствительную. Более подробные результаты расчетов валидационных параметров для исследуемых хлорсодержащих ионов приведены в таблице.

Оценка пригодности разработанной методики была проведена на трех коммерчески доступных образцах дезинфицирующих средств – анолитов разных производителей. Для проведения «слепого» независимого эксперимента исследуемые образцы анолитов были зашифрованы под кодами «Анолит-1», «Анолит-2» и «Анолит-3». По результатам проведенных испытаний было обнаружено, что в образцах «Анолит-1» и «Анолит-3» содержатся только хлорид-ионы 0.571 ± 0.027 и 0.730 ± 0.035 мас. % соответственно. В образце «Анолит-2» были обнаружены гипохлорит-, хлорид- и хлорит-ионы с концентрацией 0.0382 ± 0.0019 , 0.0738 ± 0.0035 и 0.0181 ± 0.0008 мас. % соответственно (рис. 4). При сравнении полученных результатов с данными, указанными производителями, было выявлено, что суммарная концентрация хлорсодержащих ионов во всех исследованных образцах превышает значения, указанные в инструкциях по применению изготовителем,

Таблица. Результаты расчетов параметров валидации ($n = 5$; $P = 0.95$)Table. Results of calculation validation parameters ($n = 5$; $P = 0.95$)

Параметр Parameter		Ионы Ions				
		ClO ⁻	Cl ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
Повторяемость времени удерживания Retention time repeatability	СКО, % RSD, %	0.66	0.28	0.23	0.15	0.029
Повторяемость значения площади Area repeatability	СКО, % RSD, %	0.58	0.55	0.77	1.28	0.86
Число теоретических тарелок Theoretical plates		3123	3850	3695	2290	3296
Разрешение Resolution		1.52	1.58	1.78	2.19	2.26
Асимметрия пика Peak asymmetry		1.50	1.04	1.23	1.21	1.47
Линейность Linearity	Коэффициент корреляции Correlation coefficient	0.9991	0.9994	0.9992	0.9992	0.9990
	Коэффициент чувствительности Sensitivity factor	1.7450	116.15	46.282	74.780	54.421
	Смещение по оси Axial displacement	4.4765	-4.7886	-1.1377	-16.154	-11.805
Точность Accuracy	Степень извлечения по методу добавок, % Recovery, %	99.4	100.3	99.8	100.1	99.1
	СКО, % RSD, %	2.48	1.24	0.62	0.97	0.87
Предел обнаружения, мкг/л ($S/N = 3.3/1$) Limit of detection (LOD), $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		47.8	0.867	7.11	18.0	52.9
Предел количественного определения, мкг/л ($S/N = 10/1$) Limit of quantitation (LOQ), $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		145	2.63	21.5	54.9	160

Примечание: СКО – среднее квадратичное отклонение, S/N – соотношение сигнал/шум.Note: RSD – relative standard deviation, S/N – signal-to-noise ratio.

что дополнительно указывает на необходимость особо тщательно проводить контроль качества и порядок применения аналитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках разработки методики определения гипохлорит-, хлорид-, хлорит-, хлорат- и перхлорат-ионов при их одновременном присутствии в растворе были подобраны оптимальные условия их хроматографического разделения с помощью ионообменной хроматографии с кондуктометрическим

детектированием. Наилучшее разделение компонентов смеси было получено при использовании в качестве элюента 7.5 мМ раствора NaOH со скоростью движения потока 0.4 мл/мин с использованием анионной колонки Shodex IC SI-90 4E. Расчеты валидационных параметров показывают, что в условиях разработанной методики возможно количественное определение всех перечисленных хлорсодержащих ионов в исследуемых диапазонах концентраций. Проведенные вычисления также подтверждают высокую чувствительность и высокую степень извлечения каждого исследуемого хлорсодержащего соединения.

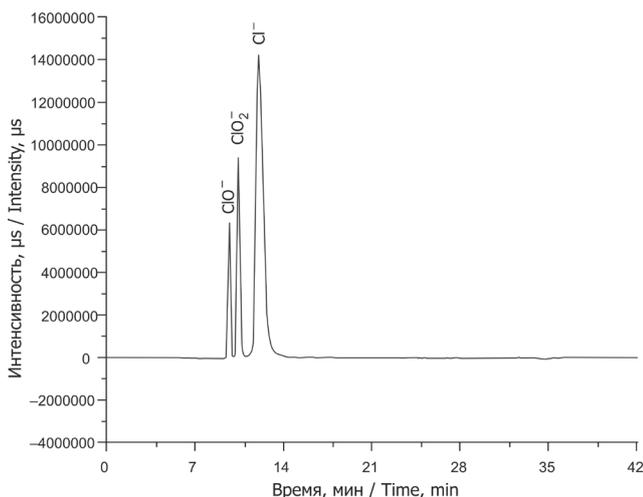


Рис. 4. Хроматограмма образца дезинфицирующего средства под кодом «Анолит-2».

Fig. 4. Chromatogram of the Anolit-2 disinfectant.

Результаты проведенных исследований позволяют предположить, что разработанная методика может быть использована не только для анализа дезинфицирующих средств, но и при подготовке воды на источниках централизованного и нецентрализованного водоснабжения, а также для определения остаточных количеств хлорсодержащих ионов в сточных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. McCarthy W.P., O'Callaghan T.F., Danahar M., Gleeson D., O'Connor C., Fenelon M.A., *et al.* Chlorate and Other Oxychlorine Contaminants Within the Dairy Supply Chain. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2018;17(6):1561–1575. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12393>
2. Dannehl D., Schuch I., Gao Y., Cordiner S., Schmidt U. Effects of hypochlorite as a disinfectant for hydroponic systems on accumulations of chlorate and phytochemical compounds in tomatoes. *Eur. Food Res. Technol.* 2016;242(3):345–353. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2544-5>
3. Stanford B.D., Pisarenko A.N., Snyder S.A., Gordon G. Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities. *J. Am. Water Works Assoc.* 2011;103(6):71–83. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2011.tb11474.x>
4. Wang Z.X., Jin X., Gao Y.F., Kong F.Y., Wang W.J., Wang W. Fluorometric and colorimetric determination of hypochlorite using carbon nanodots doped with boron and nitrogen. *Microchim. Acta.* 2019;186(6):Article number 328. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3443-4>

Вклад авторов

Е.А. Лапина – выполнение эксперимента, проведение хроматографических исследований, обработка экспериментальных данных, подготовка иллюстраций;

С.А. Зверев – анализ литературных источников по теме исследования, разработка концепции исследования, написание статьи;

С.В. Андреев – консультация по вопросам проведения исследования, редактирование статьи;

К.А. Сахаров – интерпретация данных ИК-спектроскопии, редактирование статьи.

Authors' contributions

E.A. Lapina – conducting the experiments, performance of chromatography research, analysis of the experimental data, and preparing illustrations;

S.A. Zverev – analysis of literary sources, developing the scientific concept, and writing the text of the article;

S.V. Andreev – offering consultations on research, editing the text of the article;

K.A. Sakharov – IR spectrum analysis, editing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

5. Lu L., Zhang J., Yang X. Simple and selective colorimetric detection of hypochlorite based on anti-aggregation of gold nanoparticles. *Sensors Actuators B: Chem.* 2013;184:189–195. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.073>

6. Girenko D.V., Gyrenko A.A., Nikolenko N.V. Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions. *Int. J. Anal. Chem.* 2019;2019. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>

7. Xie L., Zheng R., Hu H., Li L. Determination of hypochlorite and bisulfite in water by bifunctional colorimetric sensor based on octupolar conjugated merocyanine dyes. *Microchem. J.* 2022;172(PA):106931. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106931>

8. Hammar L., Wranglén G. Cathodic and anodic efficiency losses in chlorate electrolysis. *Electrochim. Acta.* 1964;9(1):1–16. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)80001-3)

9. Levanov A.V., Isaikina O.Y. Mechanism and Kinetic Model of Chlorate and Perchlorate Formation during Ozonation of Aqueous Chloride Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(32):14278–14287. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02770>

10. Alfredo K., Stanford B., Roberson J.A., Eaton A. Chlorate challenges for water systems. *J. Am. Water Works Assoc.* 2015;107(4):E187–196. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0036>
11. Li X.A., Zhou D.M., Xu J.J., Chen H.Y. Determination of chloride, chlorate and perchlorate by PDMS microchip electrophoresis with indirect amperometric detection. *Talanta.* 2008;75(1):157–162. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.10.054>
12. Biesaga M., Kwiatkowska M., Trojanowicz M. Separation of chlorine-containing anions by ion chromatography and capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* 1997;777(2):375–381. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00338-5)
13. Sanz Rodriguez E., Lam S., Smith G.G., Haddad P.R., Paull B. Ultra-trace determination of oxyhalides in ozonated aquacultural marine waters by direct injection ion chromatography coupled with triple-quadrupole mass spectrometry. *Heliyon.* 2021;7(4):e06885. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06885>
14. Ma L., Wen S., Yuan J., Zhang D., Lu Y., Zhang Y., et al. Detection of chlorite, chlorate and perchlorate in ozonated saline. *Exp. Ther. Med.* 2020;20(3):2569–2576. <https://doi.org/10.3892/etm.2020.9005>
15. Rao B., Estrada N., McGee S., Mangold J., Gu B., Jackson W.A. Perchlorate production by photodecomposition of aqueous chlorine solutions. *Environ. Sci. Technol.* 2012;46(21):11635–11643. <https://doi.org/10.1021/es3015277>
16. Dietrich A.M., Ledder T.D., Gallagher D.L., Grabeel M.N., Hoehn R.C. Determination of Chlorite and Chlorate in Chlorinated and Chloraminated Drinking Water by Flow Injection Analysis and Ion Chromatography. *Anal. Chem.* 1992;64(5):496–502. <https://doi.org/10.1021/ac00029a009>
17. Yuan Y., Wang D., Long W., Deng F., Yu S., Tian J., et al. Ratiometric fluorescent detection of hypochlorite in aqueous solution and living cells using an ionic probe with aggregation-induced emission feature. *Sensors Actuators B: Chem.* 2021;330:129324. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129324>
18. Zaporozhets O.A., Pogrebnyak O.S., Vizir N.N. Spectrophotometric determination of hypochlorite by N,N-diethylaniline. *J. Water Chem. Technol.* 2011;33(1):31–36. <https://doi.org/10.3103/s1063455x11010061>
19. Asakai T. Perchlorate ion standard solution: multipath titrimetric approach using three different stoichiometric reactions—Towards the establishment of SI traceable chemical standards. *Metrologia.* 2020;57(3):035005. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab79bf>
20. Watanabe T., Idehara T., Yoshimura Y., Nakazawa H. Simultaneous determination of chlorine dioxide and hypochlorite in water by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 1998;796(2):397–400. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01009-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01009-1)
21. Mavroudakos L., Mavrakis E., Kouvarakis A., Pergantis S.A. Determination of chlorate, perchlorate and bromate anions in water samples by microbore reversed-phase liquid chromatography coupled to sonic-spray ionization mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017;31(11):911–918. <https://doi.org/10.1002/rcm.7866>
22. Themelis D.G., Delmer W.W., Gordon G. Determination of low concentrations of chlorite and chlorate ions by using a flow-injection system. *Analytica Chimica Acta.* 1989;225:437–441. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84634-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84634-6)
23. Stahl R. Ion chromatographic determination of chloride, chlorate, and perchlorate in sulfuric acid solutions. *Chromatographia.* 1993;37(5–6):300–302. <https://doi.org/10.1007/bf02278638>
24. Gilchrist E.S., Healy D.A., Morris V.N., Glennon J.D. A review of oxyhalide disinfection by-products determination in water by ion chromatography and ion chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2016;942:12–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.09.006>
25. Bebesheko G.I., Karpov Y.A. Current methods of determination of chlorine in inorganic substances (Overview). *Inorg. Mater.* 2012;48(15):1341–1348. <https://doi.org/10.1134/S002016851214004x>
26. Young T.R., Cheng S., Li W., Dodd M.C. Rapid, high-sensitivity analysis of oxyhalides by non-suppressed ion chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry: Application to ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , and BrO_3^- quantification during sunlight/chlorine advanced oxidation. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2020;6:2580–2596. <https://doi.org/10.1039/D0EW00429D>
27. Gallidabino M.D., Irlam R.C., Salt M.C., O'Donnell M., Beardah M.S., Barron L.P. Targeted and non-targeted forensic profiling of black powder substitutes and gunshot residue using gradient ion chromatography – high resolution mass spectrometry (IC-HRMS). *Anal. Chim. Acta.* 2019;1072:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.048>
28. Pisarenko A.N., Stanford B.D., Quiñones O., Pacey G.E., Gordon G., Snyder S.A. Rapid analysis of perchlorate, chlorate and bromate ions in concentrated sodium hypochlorite solutions. *Anal. Chim. Acta.* 2010;659(1–2):216–223. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.061>
29. Okada T., Asawa T., Sugiyama Y., Iwai T., Kirihara M., Kimura Y. Sodium hypochlorite pentahydrate ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) crystals; An effective re-oxidant for TEMPO oxidation. *Tetrahedron.* 2016;72(22):2818–2827. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.03.064>
30. Reviewer Guidance. *Validation of Chromatographic Methods.* Washington: Center for Drug Evaluation and Research (CDER); 1994. Vol. 2. 33 p.

Об авторах:

Лапина Евгения Андреевна, инженер отдела химических исследований, Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, д. 18). E-mail: zhenya_lapina@mail.ru. ResearcherID AEE-8223-2022, <https://orcid.org/0000-0002-7430-4694>

Зверев Сергей Александрович, младший научный сотрудник отдела химических исследований, Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, д. 18). E-mail: zverev.94@yandex.ru. ResearcherID C-1526-2019, <https://orcid.org/0000-0002-3232-9332>

Андреев Сергей Викторович, к.х.н., и.о. заместителя директора Института дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (117246, Россия, Москва, Научный проезд, д. 18). E-mail: svandreev.niid@gmail.com. Scopus Author ID 57192710116, ResearcherID R-9798-2016, SPIN-код РИНЦ 2039-3703, <https://orcid.org/0000-0003-2405-9931>

Сахаров Константин Андреевич, к.х.н., научный сотрудник, Наньянский Технологический Университет (639798, Сингапур, Nanyang Avenue, 50). E-mail: konstantin.a.sakharov@gmail.com. Scopus Author ID 6602616498, ResearcherID A-7428-2016, SPIN-код РИНЦ 5531-3619, <https://orcid.org/0000-0002-3247-5743>

About the authors:

Eugenia A. Lapina, Engineer, Chemical Department, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Research Institute of Disinfectology, Rospotrebnadzor (18, Nauchnyi pr., Moscow, 117246, Russia). E-mail: zhenya_lapina@mail.ru. ResearcherID AEE-8223-2022, <https://orcid.org/0000-0002-7430-4694>

Sergei A. Zverev, Junior Researcher, Chemical Department, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Research Institute of Disinfectology, Rospotrebnadzor (18, Nauchnyi pr., Moscow, 117246, Russia). E-mail: zverev.94@yandex.ru. ResearcherID C-1526-2019, <https://orcid.org/0000-0002-3232-9332>

Sergei V. Andreev, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Director, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Research Institute of Disinfectology, Rospotrebnadzor (18, Nauchnyi pr., Moscow, 117246, Russia). E-mail: svandreev.niid@gmail.com. Scopus Author ID 57192710116, ResearcherID R-9798-2016, RSCI SPIN-code 2039-3703, <https://orcid.org/0000-0003-2405-9931>

Konstantin A. Sakharov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University (NTU) (50, Nanyang Avenue, Singapore, 639798, Republic of Singapore). E-mail: konstantin.a.sakharov@gmail.com. Scopus Author ID 6602616498, ResearcherID A-7428-2016, RSCI SPIN-code 5531-3619, <https://orcid.org/0000-0002-3247-5743>

*Поступила: 15.07.2022; получена после доработки: 28.10.2022; принята к опубликованию: 12.05.2023.
The article was submitted: July 15, 2022; approved after reviewing: October 28, 2022; accepted for publication: May 12, 2023.*