

УДК 543.545

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРАТ-ИОНОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 2024 г. В. В. Сурсякова^{а,*}, Д. А. Шатаев^б, А. И. Рубайло^а

^аИнститут химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН”

Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^бСибирский федеральный университет,

просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*E-mail: viktorija_vs@list.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Методом капиллярного электрофореза исследовано разделение хлорид- и хлорат-ионов в случае значительного избытка хлорид-ионов в анализируемой пробе. Установлено, что при стандартных условиях разделения с применением хроматного фонового электролита для пика хлорат-ионов при $c(\text{ClO}_3^-) = 0.1$ мМ резко ухудшается отношение сигнал/шум, когда отношение концентраций $c(\text{Cl}^-)/c(\text{ClO}_3^-) > 100$. Рассмотрен ряд подходов для устранения этого явления. Наиболее эффективным оказался подход, заключающийся во введении в капилляр после пробы зоны раствора, содержащего ацетат-ионы, для создания условий для самоиндуцированного изотахофореза. Подобраны оптимальные параметры электрофоретического разделения хлорид- и хлорат-ионов при содержании хлорид-ионов в пробе 35 мМ. Предел обнаружения составил 0.01 мМ хлорат-ионов (0.03–0.06% в пересчете на массу сухих хлоридов калия, натрия или лития). Градуировочный график линеен в диапазоне 0.01–1 мМ ClO_3^- . Выбранные условия позволяют определять хлорат-ионы при молярном отношении хлорид- к хлорат-ионам 35–3500. Факторы эффективности концентрирования составили 10–70. Перхлорат-ионы не мешают определению хлорат-ионов при концентрации обоих ионов 0.1 мМ и ниже. Методика апробирована на примере анализа поваренной соли.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, хлорат-ионы, соли, самоиндуцированный изотахофорез, концентрирование, высокопроводящие образцы.

DOI: 10.31857/S0044450224070115, EDN: TNEFVO

Хлораты широко используются в качестве окислителей, красок, пиротехнических изделий, присутствуют в отбеливающих и чистящих средствах бытовой химии, могут образовываться в процессе хлорирования питьевой воды [1]. Их содержание в различных объектах необходимо контролировать, поскольку они ядовиты и могут негативно влиять на технологические процессы. Для определения хлорат-ионов применяют целый ряд методов. В несепарационных

методах – титриметрических [1, 2], спектрофотометрических [2–4], потенциометрических [2], методах атомной адсорбции [2] и др., как правило, предусматривается предварительная дериватизация для обеспечения необходимой чувствительности или селективности определения. Среди сепарационных методов, помимо ионной хроматографии [5, 6], особое место занимает капиллярный электрофорез [5, 7–9]. К его достоинствам можно отнести простоту, высокую

селективность, малый расход реагентов, низкую себестоимость единичного анализа, а также отсутствие необходимости применения специфических реагентов или катализаторов для проведения дериватизации. Ранее метод капиллярного электрофореза применяли для определения ClO_3^- -ионов только в низкосолевых матрицах, таких как питьевая вода [5, 10–12], отбеливающие растворы [5, 12], модельные смеси [13], смывы с поверхностей для определения следов взрывчатых веществ [14] и некоторые другие объекты. В то же время при производственном контроле существует необходимость определения хлорат-ионов при их небольшом содержании в хлоридах. В литературе отсутствуют примеры применения метода капиллярного электрофореза для этой цели, поэтому исследование возможности разделения хлорид- и хлорат-ионов в случае большого избытка хлорид-ионов методом капиллярного электрофореза является актуальным.

Цель данной работы – нахождение оптимальных условий определения низких концентраций хлорат-ионов в растворах хлоридов щелочных металлов методом капиллярного электрофореза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Для электрофоретического разделения применяли приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН – системы капиллярного электрофореза Agilent $^{3\text{D}}$ CE G1600 и Agilent 7100 (Agilent Technologies, Вальдбронн, Германия). Для обработки сигнала детектора, определения времен миграции, площадей пиков и отношений сигнал/шум применяли встроенное программное обеспечение HP ChemStation Rev.A.10.02 и OpenLab CDS ChemStation Edition C.01.08. Использовали немодифицированные кварцевые капилляры внутренним диаметром 50 мкм, общей/эффективной длиной 64.5/56 и 80.5/72 см. Температуру капилляра поддерживали равной 25 ± 0.04 °С. Детектирование осуществляли в УФ-области при 375 нм с опорной длиной волны 450 нм. Образцы в капилляр вводили гидродинамически. Новые капилляры промывали 15 мин 1 М раствором NaOH, дважды водой по 5 мин, затем 10 мин фоновым электролитом. В начале каждого дня капилляры промывали 0.1 М раствором NaOH в течение 10 мин, дважды водой по 5 мин, затем 10 мин фоновым электролитом. Между съемками капилляр

промывали фоновым электролитом в течение 3 мин. Для измерения pH использовали pH-метр-иономер Эксперт-001 (Москва, Россия) и pH-метр Radelkis (Будапешт, Венгрия) с предварительно откалиброванными комбинированными стеклянными электродами.

Реагенты. Использовали реактивы марки ч. д. а., х. ч. или ос. ч. Растворы готовили на деионизованной воде, полученной с помощью системы очистки воды Direct Q3 (Millipore, Франция), и фильтровали через фильтры с диаметром пор 0.2 мкм. В качестве фонового электролита использовали буферный раствор, содержащий 4.7 мМ K_2CrO_4 и 0.3 мМ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, с pH 7.3, если не указано другое. Растворы ацетатов щелочных металлов получали доведением pH растворов уксусной кислоты до значения 7.3 растворами KOH, LiOH или NaOH.

Поваренная соль. В работе анализировали следующие объекты: “Соль пищевая, выварочная. Сорт Экстра” (ООО “ТДС”, Москва, Россия) (содержание NaCl не менее 99.7%), а также “Соль пищевая, каменная, молотая” (ОАО “Тыретский солерудник”, Россия) (содержание NaCl не менее 98.4%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение в стандартных условиях. На первом этапе провели разделение смесей хлорат- и хлорид-ионов с фиксированной концентраций хлорат-ионов (0.1 мМ) и увеличивающейся концентрацией хлорид-ионов методом капиллярного электрофореза с использованием хроматного фонового электролита [11, 15, 16]. Из рис. 1 видно, что при $c(\text{Cl}^-)/c(\text{ClO}_3^-) > 100$ пик хлорат-ионов становится сильно размытым, резко ухудшается отношение сигнал/шум и, следовательно, повышается предел обнаружения хлорат-ионов. Пик на рис. 1, расположенный после пика хлорат-ионов, интенсивность которого растет при увеличении концентрации хлорид-ионов, является системным и соответствующее ему время миграции согласуется с теоретическим [16, 17]. Сильное размывание пика хлорат-ионов при высоком содержании хлорид-ионов в пробе можно упрощено объяснить следующим образом. В процессе электрофоретического разделения в капилляре в каждой точке концентрация ионов остается постоянной (в упрощенном виде постоянной остается регулирующая функция Кольрауша, которая является функцией концентраций и подвижностей всех ионов) [18]. В случае ввода

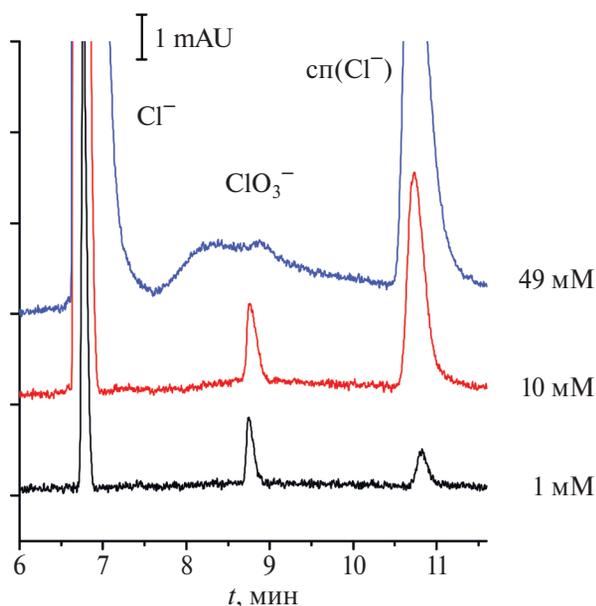


Рис. 1. Влияние концентрации хлорид-ионов в смеси с хлорат-ионами (0.1 мМ) на форму электрофоретического пика хлорат-ионов. сп(Cl⁻) – системный пик от присутствия в пробе хлорид-ионов (см. текст). Система капиллярного электрофореза Agilent ^{3D}CE G1600, капилляр 64.5/56 см, напряжение –15 кВ, давление 50 мбар, ввод пробы 50 мбар, 10 с.

в капилляр пробы с высокой концентрацией (49.1 мМ) при приложении напряжения зона пробы будет уширяться до тех пор, пока не выполнится условие постоянства концентрации (около 5 мМ, суммарная концентрация анионов фонового электролита). Это явление противоположно явлению стэкинга, когда вводят очень широкую зону пробы, содержащую аналиты в низкой концентрации, и при приложении напряжения зона пробы сужается в стремлении приблизиться к суммарной концентрации ионов фонового электролита [19].

Способы устранения излишнего размывания пика хлорат-ионов. Исследовали влияние условий разделения на отношение сигнал/шум пика 0.1 мМ хлорат-ионов в присутствии 49 мМ хлорид-ионов (почти 500-кратный избыток). В ряде случаев при затруднениях в идентификации пиков регистрировали электрофореграммы хлорат-ионов отдельно или в виде смеси 1 мМ ClO₃⁻ и 49 мМ Cl⁻. При плохом разделении пиков хлорид- и хлорат-ионов применяли гидродинамическое давление.

Попытались отделить хлорид-ионы от хлорат-ионов за счет электроосмотического потока и выяснить, как влияют условия разделения на отношение сигнал/шум. Пробу вводили с

обратного торца капилляра для уменьшения времени разделения, поскольку при этом происходит уменьшение общей скорости движения. Путем подбора скорости потока электролита за счет приложения гидродинамического давления удалось добиться того, что хлорат-ионы двигались по направлению от выходного конца к детектору, а хлорид-ионы, присутствующие в пробе, выносились из капилляра потоком электролита в выходную виалку с буферным электролитом и не достигали детектора. Однако данный подход не привел к увеличению отношения сигнал/шум для хлорат-ионов.

Одним из способов уменьшения размывания пика хлорат-ионов в присутствии избытка хлорид-ионов является добавление хлорид-ионов в фоновый электролит. Однако у этого способа есть существенный недостаток, заключающийся в уменьшении чувствительности косвенного детектирования, поскольку хлорид-ионы плохо поглощают свет в УФ-области по сравнению с хромат- и дихромат-ионами, входящими в состав исходного фонового электролита. Тем не менее повышение суммарной концентрации анионов фонового электролита может позволить увеличить время ввода пробы и, соответственно, отношение сигнал/шум для хлорат-ионов. Исследовали три состава фонового электролита с добавками 20, 49 и 200 мМ KCl. Установили, что, несмотря на добавку хлорид-ионов к фоновому электролиту, отношение сигнал/шум ниже в районе 190 нм и максимально по-прежнему при 375 нм с опорной длиной волны 450 нм, как для хроматного фонового электролита без добавок. Отношение сигнал/шум для пика хлорат-ионов в смеси 0.1 мМ ClO₃⁻ и 49 мМ Cl⁻ оказалось максимальным в случае хроматного фонового электролита с добавкой 49 мМ KCl и составило 6.1 при вводе пробы при 50 мбар в течение 110 с, что почти в три раза выше по сравнению с отношением сигнал/шум для хроматного фонового электролита без добавок при стандартных условиях разделения. При этом объем пробы, введенной в капилляр, в 11 раз превышал объем при стандартных условиях (50 мбар, 10 с). Это стало возможным благодаря тому, что суммарная концентрация анионов фонового электролита (54 мМ) была сравнима с концентрацией ионов пробы (49 мМ), в то время как для стандартных условий суммарная концентрация анионов фонового электролита (5 мМ) почти на порядок ниже концентрации ионов пробы (49 мМ), что не позволяет вводить большие по объему пробы с высоким солевым содержанием.

Однако дальнейшее увеличение времени ввода пробы оказалось неэффективным. Предел обнаружения хлорат-ионов – концентрация, при которой на электрофореграмме наблюдается пик с отношением сигнал/шум, равным 3, – в этих условиях составил 0.05 мМ.

Зона ацетат-ионов после пробы. Для проб с высоким содержанием солей часто используют сочетание самоиндуцированного изотахофореза (transient isotachopheresis) для концентрирования следовых количеств аналитов с последующим разделением образовавшихся зон методом капиллярного электрофореза [7, 19–22]. В изотахофорезе пробу вводят между двумя электролитами с подвижностями ионов, большими и меньшими (ведущий и замыкающий электролит), чем подвижности ионов пробы; для низких концентраций аналитов в этих условиях из-за различия электропроводностей зон происходит стэкинг. Для рассматриваемого нами случая хлорид-ионы в пробе могут выступать как ведущий электролит [20]. В качестве замыкающего электролита выбрали 5 мМ раствор ацетата натрия с рН 7.3 (получен добавлением гидроксида натрия к раствору уксусной кислоты до заданного значения рН). Такое значение рН близко к рН фонового электролита и не должно приводить к образованию дополнительных системных пиков из-за различия кислотности. Концентрацию ацетата натрия на начальном этапе выбрали равной сумме концентраций анионов фонового электролита. Электрофоретические подвижности хлорид-, хлорат- и ацетат-ионов в данных условиях имели следующие значения: $77.6, 64.5$ и $43.4 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Как видно из рис. 2, данный подход позволяет эффективно сузить зону хлорат-ионов, однако нужно подбирать ширину зоны ацетат-ионов для получения неискаженного пика хлорат-ионов. Зависимость от ширины зоны ацетат-ионов связана с тем, что хромат-ионы (фоновый электролит) имеют более высокую подвижность, чем ацетат-ионы, и при недостаточной ширине зоны ацетат-ионов хромат-ионы обгоняют ацетат-ионы и достигают границы между ацетат- и хлорат-ионами прежде, чем завершится стэкинг зоны хлорат-ионов. Хромат-ионы, в отличие от ацетат-ионов, имеют более высокую по сравнению с хлорат-ионами подвижность и не могут выступать как замыкающий электролит и вызывать стэкинг.

При использовании самоиндуцированного изотахофореза отношение сигнал/шум для пика хлорат-ионов увеличивается в 4–5 раз по сравнению с вводом пробы без зоны ацетат-ионов. Для

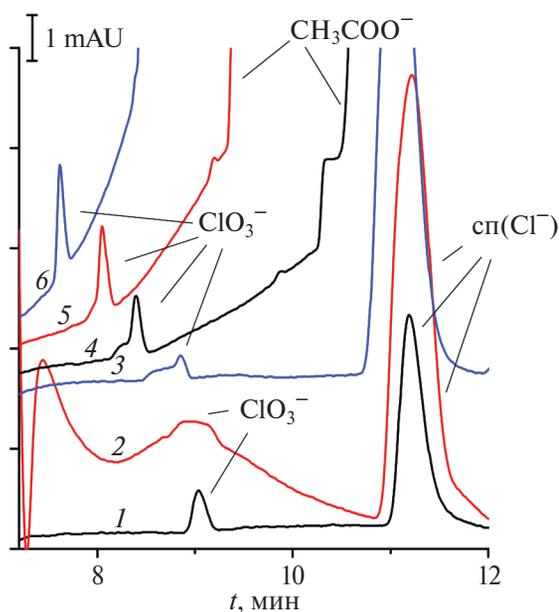


Рис. 2. Влияние зоны раствора 5 мМ ацетат-ионов с рН 7.3, введенной после пробы, на форму пика хлорат-ионов. Состав пробы: 1 – 10 мМ КСl, 0.1 мМ КСlO₃; 2–6 – 35 мМ КСl, 0.1 мМ КСlO₃. Ввод 5 мМ раствора ацетат-ионов при 50 мбар в течение, с: 3 – 40, 4 – 100, 5 – 150, 6 – 200. Система капиллярного электрофореза Agilent 7100. Остальные условия разделения см. в подписи к рис. 1.

количественной характеристики степени концентрирования обычно используют фактор эффективности концентрирования (SEF_h , stacking efficiency factor) [19]:

$$SEF_h = h_2/h_1 \cdot \Delta,$$

где h_2 – высота пика, полученного при концентрировании; h_1 – высота пика, полученного при обычных условиях ввода пробы (2 с); Δ – коэффициент разбавления. В данных условиях SEF_h составил 14 ± 1 .

Установлено, что добавка ацетат-ионов в пробу до концентрации 5 мМ эффект стэкинга не вызывает: форма пика хлорат-ионов не изменяется в присутствии в пробе ацетат-ионов (без ввода зоны ацетат-ионов после зоны пробы). Это, вероятно, связано с недостаточным временем ввода ацетат-ионов в капилляр. В этом случае оно равно времени ввода пробы, а для получения неискаженного пика время ввода зоны ацетат-иона должно быть в 20 раз больше (рис. 2, электрофореграмма б).

Важным параметром является частота сбора данных, влияющая на уровень шума и, соответственно, на предел обнаружения, обычно определяемый как концентрация, при которой

на электрофореграмме наблюдается пик с отношением сигнал/шум, равным 3. Задание частоты сбора данных в применяемом программном обеспечении для управления системой капиллярного электрофореза осуществляется путем указания пользователем ширины пика. Рекомендуется в качестве этого значения использовать ширину пика на половине высоты для самого узкого пика. Выбрали значение >0.05 мин для пика хлорат-ионов с концентрацией 0.1 мМ, программа для этого значения ширины пика задавала частоту сбора данных 5 Гц.

Для снижения предела обнаружения хлорат-ионов в случае их низкого содержания при прочих фиксированных условиях следует увеличить время ввода пробы. Однако при этом требуется увеличить и ширину зоны ацетат-ионов, иначе можно получить такие искаженные пики, как на рис. 2. Установили, что пик хлорат-ионов не виден на электрофореграмме при увеличении времени ввода пробы и зоны ацетат-ионов в два раза, поскольку, вероятно, он не успевает отделиться от зоны ацетат-ионов, которые не обладают хромофорными свойствами, в отличие от хромат-ионов. С целью дальнейшей оптимизации использовали более длинный капилляр с общей/эффективной длиной $80.5/72$ см. Для уменьшения времени миграции аналитов и устранения мешающего влияния системного пика от хлорид-иона (сп(Cl^-)) [16, 17] увеличили прикладываемое напряжение до -30 кВ и гидродинамическое давление до 100 мбар; системный пик от хлорид-ионов при этих условиях также выходит после пика хлорат-ионов и не мешает его определению. Таким образом удалось зарегистрировать пик хлорат-ионов при увеличенном в два раза времени ввода пробы. Дальнейшее увеличение длины капилляра нецелесообразно, поскольку используемое оборудование не позволяет применять напряжение >30 кВ и гидродинамическое давление >100 мбар, а при имеющихся условиях для капилляра с общей/эффективной длиной $112.5/104$ см время миграции хлорат-ионов по расчетам составит уже около 17 мин.

Исследовали влияние природы катиона в зоне ацетат-ионов и концентрации ацетат-ионов, а также продолжительности ввода пробы и зоны ацетат-ионов на форму пика хлорат-ионов. Для того чтобы можно было визуальнo по электрофореграммам определить, ухудшает или улучшает тот или иной фактор форму пика хлорат-ионов, в качестве начальных выбрали условия, при которых пик хлорат-ионов имеет частично

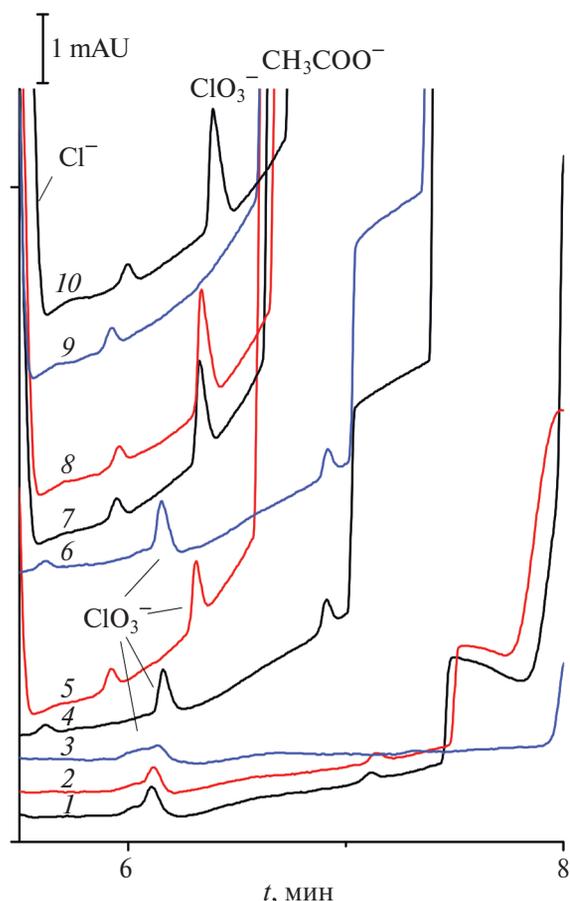


Рис. 3. Электрофореграммы смеси 35 мМ KCl и 0.1 мМ KClO_3 (1–8, 10) и 35 мМ KCl (9). Система капиллярного электрофореза Agilent 7100. Капилляр $80.5/72$ см, напряжение -30 кВ, давление 100 мбар. Ввод пробы при 100 мбар в течение, с: 1–5 – 5; 6, 7 – 10; 8, 9 – 15; 10 – 20. Дополнительно после пробы ввод зоны ацетата калия (1, 3–10) или лития (2) с pH 7.3 при 100 мбар, 60 с. Концентрация ацетата калия или лития, мМ: 1, 2 – 5; 3 – 2; 4, 6 – 10; 5, 7–10 – 20.

искаженную форму. В ряду щелочных металлов Li^+ имеет самую низкую подвижность, Na^+ – промежуточную, K^+ , Rb^+ и Cs^+ – наибольшие и близкие значения. Установили, что природа катиона (калий или литий) не влияет на форму пика хлорат-ионов (рис. 3, электрофореграммы 1 и 2).

Повышение концентрации ацетат-ионов при фиксированном времени ввода в капилляр зоны ацетат-ионов в целом приводит к получению более узких пиков хлорат-ионов (рис. 3), что, вероятно, связано с уширением зоны ацетат-ионов (с концентрацией выше концентрации фонового электролита) в процессе приложения напряжения для выполнения постоянства регулирующей функция Кольрауша. Однако при концентрации ацетат-ионов 30 мМ пик хлорат-ионов не отделяется до базовой линии от пика ацетат-ионов

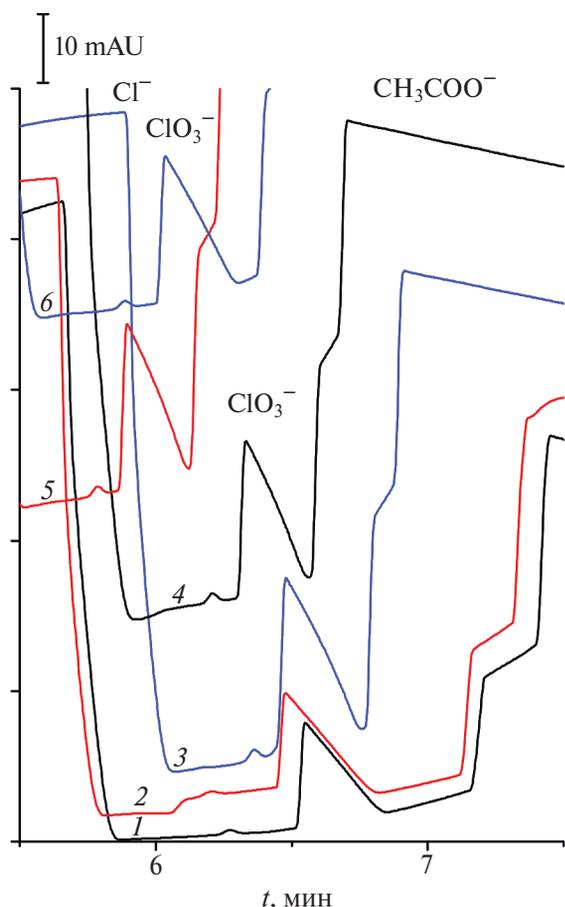


Рис. 4. Электрофореграммы смеси 35 мМ КСl и 1 мМ КСlO₃. Система капиллярного электрофореза Agilent 7100. Капилляр 80.5/72 см, напряжение –30 кВ, давление 100 мбар. Ввод пробы при гидродинамическом давлении 100 мбар в течение, с: 1 – 15; 2, 3 – 25; 4–6 – 20. Дополнительно после пробы ввод зоны ацетата калия с рН 7.3 при 100 мбар в течение, с: 1–4 – 60; 5 – 90; 6 – 80. Концентрация ацетата калия, мМ: 1, 2, 5, 6 – 20; 3, 4 – 30.

(рис. 4). Оптимальные условия для получения неискаженного пика хлорат-ионов, отделенного от пика ацетат-ионов до базовой линии, при максимально возможном времени ввода пробы для наименьшего предела обнаружения оказались следующими: ввод пробы при гидродинамическом давлении 100 мбар в течение 20 с, а затем ввод зоны 20 мМ ацетат-ионов при гидродинамическом давлении 100 мбар в течение 80 с. Фактор концентрирования SEF_n для этих условий в случае 0.1 мМ хлорат-ионов составил 29 ± 1 , для 1 мМ – 10.4 ± 0.8 .

Исследовали влияние типа катиона (литий, калий, натрий) в самой пробе, а также концентрации хлорид-ионов на форму, площадь и время миграции пика хлорат-ионов. Первый фактор исследовали на примере проб с содержанием

0.1 мМ хлората калия и 35 мМ хлоридов щелочных металлов, при этом влияния не обнаружили. Для исследования влияния второго фактора зарегистрировали электрофореграммы проб с концентрацией 10–40 мМ хлорид-ионов при фиксированном содержании хлорат-ионов (0.1 мМ). Установили, что при концентрациях хлорид-ионов 10 и 20 мМ пик хлорат-ионов не отделяется до базовой линии от зоны ацетат-ионов. Площадь пика хлорат-ионов при содержании хлорид-ионов в пробе 25–35 мМ в пределах погрешности одинакова, а для содержания 40 мМ она занижена и слева от пика наблюдается ступенька, аналогично пику хлорат-ионов на рис. 2 (электрофореграмма 5). С понижением концентрации хлорид-ионов время миграции пика хлорат-ионов уменьшается. Рекомендуется разбавлять пробы таким образом, чтобы концентрация хлорид-ионов в пробе была близка к 35 мМ.

Изучили мешающее влияние перхлорат-ионов на определение хлорат-ионов в оптимальных условиях разделения, поскольку эти ионы имеют близкие электрофоретические подвижности [11]. Как видно из рис. 5, пик перхлорат-ионов в концентрации 0.1 мМ делится до базовой линии с пиком хлорат-ионов с такой же концентрацией. Однако при повышении концентрации хлорат-ионов до 1 мМ рассматриваемые пики перестают делиться до базовой линии (рис. 5). Тем не менее максимум пика перхлорат-ионов в этом случае заметен и для устранения их мешающего влияния необходимо просто разбавить пробу.

Метрологические характеристики методики.

В оптимальных условиях оценили предел обнаружения хлорат-ионов в пробе с содержанием хлорид-ионов 35 мМ. Для этого определили отношения сигнал/шум для пиков, полученных от пробы, содержащей 0.1 мМ хлорат-ионов. Поскольку для симметричных пиков высота прямо пропорциональна концентрации, на основе полученного отношения сигнал/шум рассчитали концентрацию хлорат-ионов, при которой на электрофореграммах ожидается пик с отношением сигнал/шум, равным 3. Приготовили пробы, содержащие хлорат-ионы в рассчитанной концентрации (0.02 мМ) и в два раза меньшей, зарегистрировали электрофореграммы, измерили отношение сигнал/шум. Предел обнаружения оказался равным 0.01 мМ. В пересчете на массу сухих хлоридов калия, натрия или лития он составил 0.03–0.06%. Зарегистрировали электрофореграммы проб с варьируемой концентрацией хлорат-ионов в диапазоне 0.01–1.00 мМ

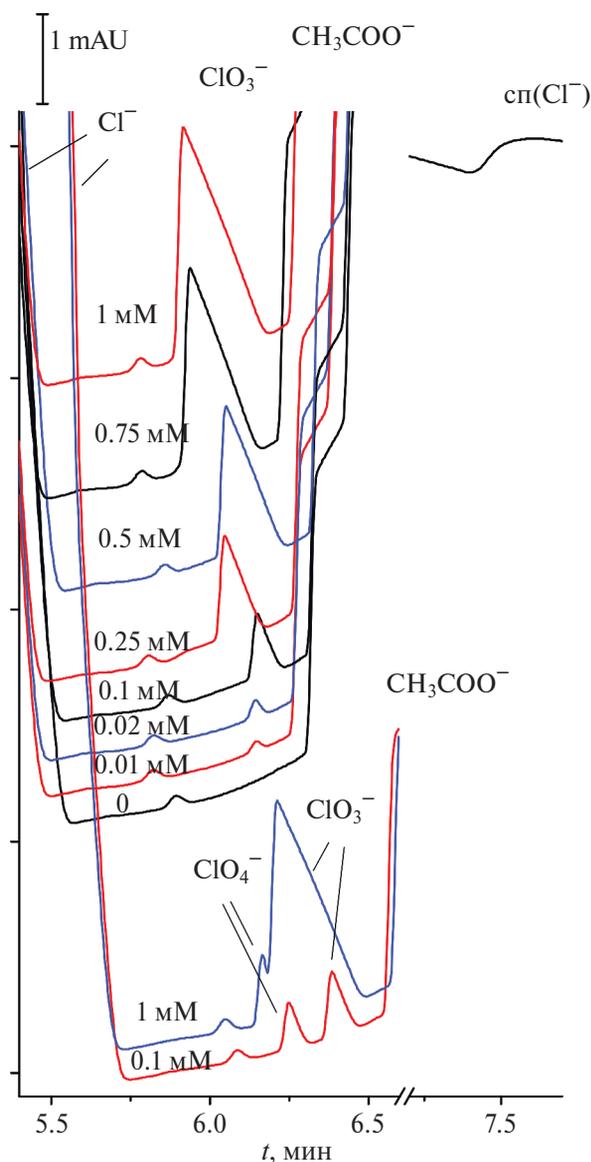


Рис. 5. Влияние присутствия 0.1 мМ перхлорат-ионов в пробе на разделение (снизу) и влияние концентрации хлорат-ионов на форму и площадь пиков (сверху). Состав пробы: 35 мМ КСl, 0–1 мМ КСlO₃, 0 или 0.1 мМ NaClO₄. Система капиллярного электрофореза Agilent 7100. Капилляр 80.5/72 см; напряжение –30 кВ; давление 100 мбар; ввод пробы 100 мбар, 20 с; ввод после пробы зоны 20 мМ раствора ацетат-ионов с рН 7.3 100 мбар, 80 с.

(0.8–85 мг/л) (рис. 5). Градуировочный график в этом диапазоне линеен с $R^2 > 0.999$. Относительное стандартное отклонение для площадей электрофоретических пиков не превышает 5%, за исключением концентраций хлорат-ионов 0.01 и 0.02 мМ (для которых оно составило 42 и 28%). Из-за дрейфа электроосмотического потока относительное стандартное отклонение времен миграции при фиксированной концентрации хлорат-ионов составляет 0.1–1.4%. Ввиду этого,

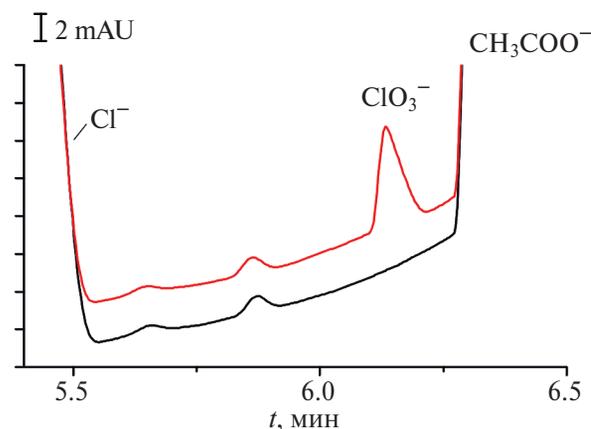


Рис. 6. Электрофореграммы раствора с содержанием 2.05 г/л поваренной соли (ООО “ТДС”, в расчете на 100% NaCl концентрация хлорид-ионов равна 35 мМ) и такого же раствора с добавкой 0.100 мМ КСlO₃. Условия разделения см. в подписи к рис. 5.

а также поскольку пик по мере увеличения концентрации приобретает треугольную форму с соответствующим смещением времени миграции, для идентификации пиков при анализе реальных образцов рекомендуется использовать метод добавок. Факторы концентрирования варьируются от 10 до 70, увеличиваясь с уменьшением концентрации хлорат-ионов.

Анализ растворов поваренной соли. Проанализировали на содержание хлорат-ионов реальные объекты – растворы поваренной соли (см. “Экспериментальную часть”), искомым аналит не обнаружили (рис. 6). Правильность результатов оценили методом введено–найдено. При введении в пробу 0.100 мМ хлорат-ионов для соли ООО “ТДС” найдено 0.090 ± 0.002 мМ ($n = 5$, $P = 0.95$, пробу готовили трижды), т.е. содержание занижено на 10%; для соли ОАО “Тыретский солерудник” найдено 0.100 ± 0.002 мМ. Занижение результата анализа может быть связано с наличием в реальном объекте веществ, реагирующих с хлорат-ионами.

* * *

Таким образом, подобраны оптимальные условия определения низких концентраций хлорат-ионов в растворах хлоридов щелочных металлов методом капиллярного электрофореза с применением фонового электролита, содержащего 4.7 мМ K₂CrO₄ и 0.3 мМ K₂Cr₂O₇, с рН 7.3: капилляр с общей/эффективной длиной 80.5/72 см и внутренним диаметром 50 мкм; напряжение –30 кВ; прикладываемое гидродинамическое давление 100 мбар; ввод пробы

100 мбар, 20 с; ввод после пробы зоны 20 мМ раствора ацетат-ионов с рН 7.3, 100 мбар, 80 с; содержание хлорид-ионов в пробе 35 мМ. В этих условиях предел обнаружения хлорат-ионов составил 0.01 мМ, в пересчете на массу сухих хлоридов калия, натрия или лития – 0.03–0.06%. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций хлорат-ионов 0.01–1 мМ, что позволяет определять их при содержании хлорид-ионов, превышающем концентрацию хлорат-ионов в 35–3500 раз. Методика применена для анализа растворов поваренной соли.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (проект FWES-2021-0012, номер регистрации 121031500209-6 в Единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сериков Ю.А., Серкова Н.В. Титриметрический метод определения хлорат-иона в природных водах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 10. С. 21.
2. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1983. 200 с.
3. Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П. Фотометрическое редокс-определение оксоформ галогенов с использованием метиленового голубого // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 161. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.2.006>
4. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. Растворимость и кинетика химических реакций озона в водных растворах хлорида натрия // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271. (Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. The solubility of ozone and kinetics of its chemical reactions in aqueous solutions of sodium chloride // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 12. P. 2045.) <https://doi.org/10.1134/S0036024408120133>
5. Biesaga M., Kwiatkowska M., Trojanowicz M. Separation of chlorine-containing anions by ion chromatography and capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1997. V. 777. P. 375. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00338-5)
6. Петренко Н.Ф., Деревянко Т.О., Кизлова М.И. Аналитические методы определения в воде диоксида хлора, хлорит- и хлорат-анионов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. Т. 14. № 4. С. 95.
7. Проблемы аналитической химии. Т. 18. Капиллярный электрофорез / Под ред. Карцовой Л.А. М.: Наука, 2014. 442 с.
8. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “КАПЕЛЬ”. СПб: ООО “Веда”, 2006. 212 с.
9. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. Волощука А.М. М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1996. 231 с.
10. Методика М 01-52-2012. Определение хлорат-, перхлорат- и хлорит- ионов в питьевых водах, в том числе расфасованных в емкости. СПб: Люм-экс, 2012. 2 с.
11. Сурсякова В.В., Рубайло А.И. Определение хлорат- и перхлорат-ионов в питьевой воде методом капиллярного электрофореза // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2018. Т. 11. № 3. С. 361. (Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. Determination of chlorate and perchlorate ions in drinking water using capillary electrophoresis // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2018. V. 11. № 3. P. 361.) <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0082>
12. Gaspar A., Pesti A., Szabo M., Kecskemeti A. Determination of chlorine species by capillary electrophoresis – mass spectrometry // Electrophoresis. 2019. V. 40. P. 2637. <https://doi.org/10.1002/elps.201900138>
13. Будников В.Н., Давыдов М.В., Спиридонов В.А., Будникова И.К. Определение неорганических анионов применительно к исследованию смесевых взрывчатых веществ, пиротехнических составов, продуктов их взрыва и сгорания методом капиллярного электрофореза // Теория и практика судебной экспертизы. 2010. Т. 20. № 4. С. 208.
14. Пирогов А.В., Юрьев А.В., Шпигун О.А. Применение ионенов в качестве модификаторов капилляра при одновременном определении азиды, хлората и перхлората методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 876. (Pirogov A.V., Yur'ev A.V., Shpigun O.A. Use of ionenes as capillary modifiers in the simultaneous determination of azide, chlorate, and perchlorate ions by capillary electrophoresis // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. № 8. P. 781.) <https://doi.org/10.1023/A:1025047913692>
15. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Гидродинамическое подавление электроосмотического потока в капиллярном

- электрофорезе с косвенным спектрофотометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 415. (*Kalyakin S.N., Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubailo A.I.* Hydrodynamic suppression of the electroosmotic flow in capillary electrophoresis with indirect spectrophotometric detection // *J. Anal. Chem.* 2009. V. 64. № 4. P. 398.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934809040145>
16. *Сурсыякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.* Системные пики и оптимизация условий разделения анионов методом капиллярного электрофореза с необращенным электроосмотическим потоком // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 871. (*Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I.* System peaks and optimization of anion separation in capillary electrophoresis with non-reversed electroosmotic flow // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. № 9. P. 783.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934812090080>
17. *Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I.* System peaks in capillary zone electrophoresis of anions with negative voltage polarity and counter-electroosmotic flow // *Electrophoresis.* 2011. V. 32. P. 210.
<https://doi.org/10.1002/elps.201000313>
18. *Hruška V., Gaš B.* Kohlrausch regulating function and other conservation laws in electrophoresis // *Electrophoresis.* 2007. V. 28. P. 3.
<https://doi.org/10.1002/elps.200600513>
19. *Карцова Л.А., Бессонова Е.А.* Методы концентрирования в капиллярном электрофорезе // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 340. (*Kartsova L.A., Bessonova E.A.* Preconcentration techniques in capillary electrophoresis // *J. Anal. Chem.* 2009. V. 64. № 4. P. 326.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934809040029>
20. *Timerbaev A.R., Hirokawa T.* Recent advances of transient isotachopheresis-capillary electrophoresis in the analysis of small ions from high-conductivity matrices // *Electrophoresis.* 2006. V. 27. P. 323.
<https://doi.org/10.1002/elps.200500320>
21. *Fukushi K., Tsujimoto J.-i., Hotta H., Okamura H., Inui H.* Determining fluoride in salts using capillary zone electrophoresis with transient isotachopheresis // *Salt Seawater Sci. Technol.* 2022. V. 2. P. 10.
https://doi.org/10.11457/ssst.2.0_10
22. *Fukushi K., Hotta H., Okamura H., Inui H.* Simultaneous determination of iodide and iodate in salts using capillary zone electrophoresis with transient isotachopheresis // *Salt Seawater Sci. Technol.* 2023. V. 3. P. 37.
https://doi.org/10.11457/ssst.3.0_37

 ORIGINAL ARTICLES

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR THE DETERMINATION OF LOW CONCENTRATIONS OF CHLORATE IONS IN ALKALI METAL CHLORIDE SOLUTIONS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

V. V. Sursyakova^{a, *}, D. A. Shataev^b, A. I. Rubaylo^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", 660036, Krasnoyarsk, Russia*

^b*Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk, Russia*

*E-mail: viktoria_vs@list.ru

Abstract. The separation of chloride and chlorate ions in the case of a significant excess of chloride ions in a sample is studied by capillary electrophoresis. It is found that under standard separation conditions using a chromate background electrolyte, the signal-to-noise ratio for the chlorate ion peak at $c(\text{ClO}_3^-) = 0.1 \text{ mM}$ sharply decreases at the concentration ratio $c(\text{Cl}^-)/c(\text{ClO}_3^-) > 100$. A number of approaches are considered to eliminate this phenomenon. The most effective approach was to introduce a solution containing acetate ions into the capillary after the sample zone to create conditions for transient isotachopheresis. Optimal parameters for the electrophoretic separation of chloride and chlorate ions are selected at a chloride ion content of 35 mM in the sample. The limit of detection is 0.01 mM chlorate ions (0.03–0.06% based on the mass of dry potassium, sodium, or lithium chlorides). The calibration curve is linear in the range of 0.01–1 mM ClO_3^- . The selected conditions allow the determination of chlorate ions at a molar ratio of chloride to chlorate ions of 35–3500. The stacking efficiency factors are 10–70. Perchlorate ions do not interfere with the determination of chlorate ions at the concentrations of both ions of 0.1 mM or lower. The procedure is tested by analysis of table salt.

Keywords: capillary electrophoresis, chlorate ions, salts, transient isotachopheresis, sample preconcentration, high-conductivity samples.