

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 2. С. 201-207

УДК 543.054:54.062

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.006

Селективное определение массовой концентрации диоксида хлора в промышленных выбросах методом капиллярного электрофореза

И.Б. Максакова, Л.В. Елизеева, М.М. Безручко, *А.И. Крылов

*ВНИИМ им. Д.И. Менделеева,
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр. 19*

*Адрес для переписки: Крылов Анатолий Иванович, E-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию 23 марта 2019 г., после доработки – 23 апреля 2019 г.

Задача селективного определения диоксида хлора в газовых средах, включая выбросы целлюлозно-бумажных производств (ЦБП), актуальна и востребована. В статье представлен краткий обзор существующих методов и методик измерений диоксида хлора в жидких и газовых средах, выявлены проблемы контроля диоксида хлора в промышленных выбросах ЦБП, обусловленные влиянием сопутствующих веществ: молекулярный хлор, гидрохлорид, гидрохлорат и диоксид серы. В результате для достижения необходимой селективности определения диоксида хлора отработана процедура его предварительного окисления пероксидом водорода до хлорит-иона с последующим измерением его массовой концентрации методом капиллярного электрофореза. Оптимизированы условия пробоотбора, всех стадий пробоподготовки и выполнения измерений на приборе. На основе проведенных экспериментальных исследований разработана методика измерений диоксида хлора в промышленных выбросах в виде хлорит-иона в диапазоне от 0.025 до 0.3 мг/м³ при расширенной неопределенности 25 %. Вклады составляющих неопределенностей, оказывающих влияние на результат измерений, суммированы в бюджете неопределенности, подготовленном при метрологической аттестации методики измерений. Разработанная методика является более селективной и достоверной в сравнении с используемыми традиционными методами («мокрой химии») измерений диоксида хлора в промышленных выбросах.

Ключевые слова: диоксид хлора, хлорит-ион, капиллярный электрофорез, методики измерений, промышленные выбросы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 201-207

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.006

Selective determination of the chlorine dioxide mass concentration in industrial emissions by the capillary electrophoresis

**Irina B. Maksakova, Lydmila V. Eliseeva, Marina M. Bezruchko,
*Anatoliy I. Krylov**

*D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM),
Moskovskiy pr., 19, Saint-Petersburg, 190005, Russian Federation*

*Corresponding author: Anatoliy I. Krylov: akrylov@b10.vniim.ru

Submitted 23 March 2019, received in revised form 23 April 2019

The task of the selective determination of chlorine dioxide in gas environments, including the emissions from the pulp and paper mills, is relevant and in demand. Current article presents a brief review of the existing methods and procedures for measuring the chlorine dioxide in liquid and gas environments, and identifies the problems in controlling the chlorine dioxide in industrial emissions from the pulp and paper production due to the influence of the related substances: molecular chlorine, hydrochloride, hydrochlorate and sulfur dioxide. As a result, to achieve the required selectivity of the chlorine dioxide determination, the procedure for its preliminary oxidation with the hydrogen peroxide to the chlorite-ion was developed, followed by the

measuring of its mass concentration by the capillary electrophoresis. The conditions of sampling, all stages of sample preparation and measurements on the instrument were optimized. Based on the experimental studies, a method for measuring the chlorine dioxide in the industrial emissions in the form of chlorite ion in the range from 0.025 to 0.3 mg/m³ with an expanded uncertainty of 25 % has been developed. The contributions of the components of uncertainties affecting the measurement result were summarized in the budget of the uncertainties prepared during the metrological certification of the measurement procedure. The developed method is more selective and reliable in comparison to the traditional methods ("wet chemistry") used for the measuring of the chlorine dioxide in industrial emissions.

Key words: chlorine dioxide, chlorite-ion, capillary electrophoresis, measurement techniques, industrial emissions.

Введение

К настоящему времени диоксид хлора (ClO₂) стал широко использоваться в различных отраслях промышленности в качестве альтернативы хлору как дезинфицирующему и отбеливающему агенту. В связи с этим пристальное внимание к безопасности его использования уделяется и Всемирной организацией здравоохранения [1], и национальными контролирующими службами в разных странах, например, США (Occupational Safety & Health Administration) [2]. В первую очередь речь идет о контроле содержания диоксида хлора в водных средах именно в связи с его дезинфицирующими свойствами [3-8].

С учетом все более широкого использования диоксида хлора в качестве отбеливающего агента, например, в целлюлозно-бумажной промышленности, возникает необходимость контроля его содержания и в газовых средах. Об актуальности измерения ClO₂ в воздухе свидетельствуют также данные [9,10] о разработке полупроводниковых сенсоров для быстрой идентификации в воздухе хлора и диоксида хлора при их совместном присутствии. Имеющиеся методики определения диоксида хлора в воздухе, как правило, ориентированы на воздух рабочей зоны [11-17]. Основная проблема, связанная с контролем диоксида хлора в промышленных выбросах, обусловлена влиянием сопутствующих веществ на результат измерений. Так, например, существующие методики, которые могли бы быть использованы для определения диоксида хлора, используются и для определения хлора [11,12]. В большинстве случаев в аттестованных в РФ методиках реализованы титриметрические и фотометрические методы (см. например, [15]). Тем не менее, для измерения диоксида хлора в водных объектах в виде хлорит-иона, помимо фотометрических или титриметрических методов, используют и более селективные инструментальные методы, в частности, метод капиллярного электрофореза [7] и ионную хроматографию (см. обзор [3, 4]). Таким образом, развитие новых подходов к разработке методического обеспечения определения диоксида хлора в газовых средах сложного переменного состава остается актуальной и востребованной задачей.

Целью настоящего исследования была разработка селективной методики измерений массовой концентрации диоксида хлора в промышленных выбросах, предусматривающей оценку и устранение

влияния сопутствующих компонентов матрицы либо на стадии пробоотбора и пробоподготовки, либо на стадии конечного инструментального анализа.

Оборудование, материалы и методы

Основное оборудование и режимы измерений. Система капиллярного электрофореза (КЭ) «Капель 105» с фотометрическим детектором, Россия. Состав буфера: 9.0 ммоль/дм³ 3-НБК, 9.72 ммоль/дм³ ТРИС и 0.3 ммоль/дм³ ЦТАБ; капилляр: отношение эффективной длины капилляра к общей длине капилляра ($L_{эфф}/L_{общ} = 50/60$ см), внутренний диаметр 75 мкм; ввод пробы: 300 мбар·с; напряжение: - 20 кВ; детектирование: 266 нм, косвенное. Время миграции хлорит-иона – 3.4-3.5 минуты.

Градуировку системы капиллярного электрофореза проводили с использованием градуировочных растворов с массовой концентрацией хлорит-ионов 5.0, 2.5, 1.0, 0.5 и 0.1 мг/дм³, приготовленных методом последовательного разбавления исходного раствора хлорита натрия с массовой концентрацией хлорит-ионов 1.0 г/дм³ в деионизированной воде. Градуировочную характеристику (ГХ) устанавливали с использованием программного обеспечения прибора. ГХ в диапазоне концентраций от 0.1 мг/дм³ до 5.0 мг/дм³ представляет собой линейную зависимость, коэффициент корреляции $R^2 = 0.998$.

Реактивы и материалы. Поглотительные приборы Зайцева; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; вода деионизированная (дистиллированная, прошедшая доочистку через деионизатор «Водолей») по ГОСТ Р 52501; пероксид водорода, «х.ч.» по ГОСТ 177; гидроксид натрия, «х.ч.» по ГОСТ 4328; соляная кислота, «х.ч.» по ГОСТ 3118; 3-нитробензойная кислота, «ч.» по ТУ 6-09-19-73; трис-(оксиметил)аминометан (ТРИС), (99-100.5) %, фирмы «PANREAC», кат. номер 141940; цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) фирмы «Fluka», кат. номер 52369; натрия хлорит (80.7 %) , Sigma-Aldrich, кат. № 71388.

Результаты и их обсуждение

Поскольку основная цель работы заключалась в разработке методики измерений массовой концентрации диоксида хлора в промышленных газовых выбросах (для выбросов целлюлозно-бумажных предприятий – ЦБП), основные требования, предъявляемые к разрабатываемой методике, можно было сформулировать следующим образом:

- выбранный метод должен быть селективным по отношению к измеряемому параметру;
- выбранный способ отбора проб должен обеспечивать сохранность пробы от момента отбора до проведения измерений не менее чем одни сутки;
- относительная суммарная погрешность измерений диоксида хлора в промышленных выбросах должна соответствовать требованиям [18, 19] и не превышать 25 %;
- аналитическое оборудование используемого метода должно быть доступно потенциальным пользователям.

Известно [20], что диоксид хлора при 65 °С разлагается со взрывом, а на свету в присутствии влаги медленно разрушается с образованием HCl и HClO₃. Другими компонентами газовых выбросов ЦБП, которые могут влиять на результаты определения диоксида хлора, являются диоксид серы и молекулярный хлор. Таким образом, наряду с широким спектром сопутствующих органических соединений в качестве важнейших компонентов, наличие которых может оказывать влияние на измерение содержания диоксида хлора, можно выделить следующие: молекулярный хлор, гидрохлорид, гидрохлорат и диоксид серы.

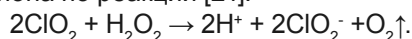
Для достижения требуемой селективности измерений диоксида хлора необходимо либо предотвратить попадание сопутствующих компонентов в анализируемую среду на стадии пробоотбора и пробоподготовки, либо обеспечить такие условия регистрации аналита, которые исключили бы влияние указанных компонентов на результаты измерений. На основании литературных данных в качестве наиболее селективных методов определения диоксида хлора можно выделить капиллярный электрофорез [7, 22, 23] и ионную хроматографию [3, 4]. Учитывая требование по доступности метода и ряда других преимуществ (малый объем пробы, расход реагентов, стоимость расходных материалов и т.д.), нами был взят за основу метод капиллярного электрофореза, предполагающий измерение хлорит-иона с косвенным детектированием при длине волны 266 нм.

Основными химическими реагентами для улавливания и стабилизации в растворе диоксида хлора являются (согласно [21]) раствор гидроксида калия и раствор пероксида водорода. При применении щелочи диоксид хлора взаимодействует с ней с образованием смеси хлорит- и хлорат-ионов по реакции:



Поэтому за результат измерения концентрации диоксида хлора должно быть принято суммарное содержание хлорит-ионов (ClO₂⁻) и хлорат-ионов (ClO₃⁻), что вносит дополнительный вклад в суммарную неопределенность, а также возможно неучтенное влияние других производных хлора в выбросах.

С разбавленным раствором пероксида водорода диоксид хлора взаимодействует с образованием хлорит-иона по реакции [21]:



Согласно этому уравнению, никаких дополнительных соединений не образуется, и данная

реакция может быть выбрана для решения задачи по селективности на этапе отбора проб. На электрофореграммах а, б, с (рис. 1) представлены: результат контроля чистоты поглотительного раствора; результат измерений диоксида хлора в модельной смеси «диоксид хлора/азот», отобранной в поглотительный раствор пероксида водорода и результат измерений хлорит-иона в градуировочном растворе.

Полноту протекания реакции подтверждали исходя из необратимости процесса и использования

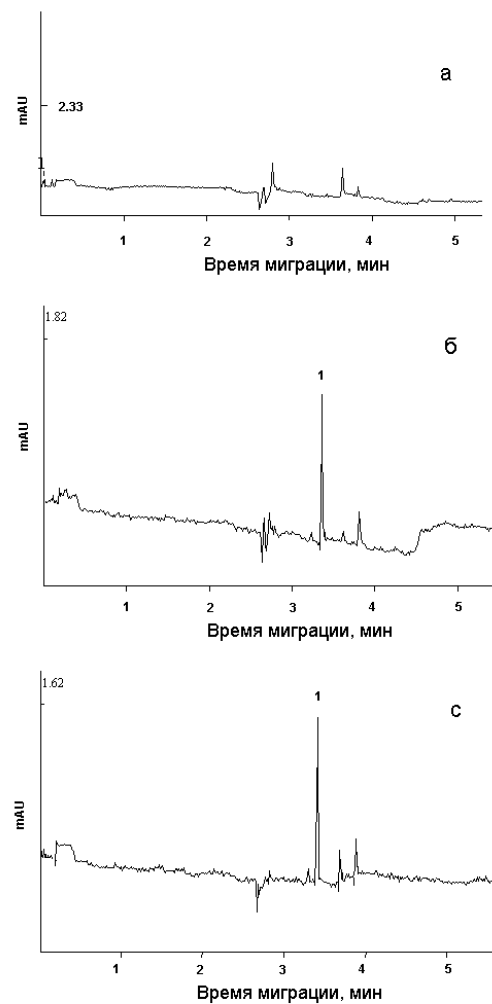


Рис. 1. Электрофореграммы: а – поглотительный раствор (0.3 % пероксида водорода); б – модельная смесь «диоксид хлора/азот» (массовая концентрация хлорит-иона 1.2 мг/дм³), отобранная в 0.3 % раствор пероксида водорода, 1 – хлорит-ион; с – стандартный раствор хлорита натрия (из соли) с массовой концентрацией хлорит-иона 1.0 мг/дм³ в растворе пероксида водорода 0.3 %, 1 – хлорит-ион.

Fig. 1. Electropherograms: а – absorption solution (0.3 % hydrogen peroxide); б – “chlorine dioxide/nitrogen” model mixture (mass concentration of chlorite-ion of 1.2 mg/dm³), selected in 0.3 % solution of hydrogen peroxide, 1 – chlorite-ion; с – standard solution of sodium chlorite (from salt) with the mass concentration of chlorite-ion of 1.0 mg/dm³ in the solution of 0.3 % hydrogen peroxide, 1 – chlorite-ion.

избытка окислителя – поглотительного раствора пероксида водорода. Возможные продукты реакций, образующиеся в процессе взаимодействия компонентов газовых сред, также проверяли методом капиллярного электрофореза. Согласно [21], побочные продукты могут образовывать в растворе гипохлорит, хлорит, хлорат, перхлорат. Экспериментально полученные результаты измерений подтвердили полноту протекания реакции и отсутствие побочных продуктов. Результаты измерений для двухкомпонентных смесей (хлора и диоксида хлора) хорошо согласуются (в пределах 10 %) с данными, полученными альтернативным фотометрическим методом [11]. Таким образом, в качестве оптимального поглотительного раствора выбран раствор пероксида водорода 0.3 %.

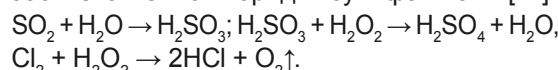
Исходную модельную смесь, содержащую диоксид хлора, получали по процедуре согласно [16, 17] по реакции взаимодействия хлорита натрия с соляной кислотой. Выделившийся диоксид хлора смешивали с воздухом/азотом в тедларовом (или тефлоновом) пакете объемом 100 дм³. Массовая концентрация ClO₂ в исходной смеси находилась в диапазоне от 35 до 70 мг/м³, относительное среднеквадратичное отклонение (**ОСКО**) результатов измерений – (10-15) %. Учитывая нестабильность газообразного диоксида хлора (при хранении газовой смеси диоксид хлора/воздух на свету в тефлоновом пакете наблюдалось падение концентрации диоксида хлора на 95 % за 4 часа, что было подтверждено электрофореграммами), эксперименты проводили на свежеприготовленных модельных смесях. Смеси готовили разбавлением исходной смеси, используя азот в качестве разбавителя.

Отбор проб проводили аспирацией газовых смесей через подготовленные поглотительные приборы, заполненные 0.3 % раствором пероксида водорода, с расходом 0.5 дм³/мин в течение 20 минут.

После отбора проб растворы из поглотительных приборов количественно переносили в вials вместимостью 20-25 см³, перемешивали и помещали в ультразвуковую ванну для дегазации и разрушения избытка пероксида водорода. Раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и получали аналитическую пробу (фильтрат), которую далее анализировали методом капиллярного электрофореза в условиях, аналогичных установлению градуировочной характеристики. Используя программное обеспечение системы КЭ, проводили идентификацию компонентов в аналитической пробе. После идентификации определяли массовую концентрацию хлорит-иона в аналитической пробе по ГХ. Одновременно проводили измерения «холостой» пробы, используя все реактивы и материалы.

Для установления мешающего влияния сопутствующих компонентов готовили смеси диоксида хлора с основными мешающими компонентами газовых выбросов ЦБП: хлор, диоксид серы. Указанные ком-

поненты по реакции с раствором пероксида водорода дают соответственно хлорид- и сульфат-ионы [21]:



В результате проведенных исследований установлено, что присутствие в газовых пробах хлора в сопоставимых с диоксидом хлора концентрациях не оказывает заметного влияния на результаты измерений диоксида хлора. В анализируемом растворе (после отбора) на электрофореграмме появляется дополнительный пик хлорид-иона, который не мешает интегрированию пика хлорит-иона.

В зависимости от соотношения концентраций диоксида серы и диоксида хлора (нами рассмотрены следующие отношения диоксида серы к диоксиду хлора 1 : 2, 1 : 10, 4 : 1) на электрофореграммах наблюдались разные соотношения площадей пиков сульфат, хлорид и хлорит-ионов. Как можно видеть из данных, представленных на рис. 2, в отобранной пробе помимо хлорит-иона зафиксированы значительные количества хлорид- и сульфат-ионов. При этом с ростом концентрации диоксида серы (с одновременным ростом сигнала сульфат-иона на электрофореграмме) наблюдалось существенное, практически до нуля, снижение концентрации хлорит-иона. Эти данные свидетельствуют о том, что в газовой фазе происходит взаимодействие диоксида хлора с диоксидом серы, вследствие чего на электрофореграмме существенно снижается пик хлорит-иона и появляется пик хлорид-иона.

Таким образом, можно сделать несколько выводов:

- хлор и диоксид серы (основные сопутствующие компоненты, присутствующие в выбросах ЦБП) при взаимодействии с пероксидом водорода в водном

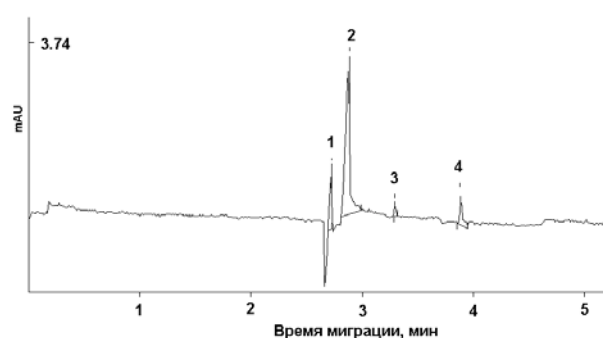


Рис. 2. Электрофореграмма газовой смеси «диоксид хлора/диоксид серы/азот», отобранной в поглотительный раствор 0.3 % пероксида водорода: 1 – хлорид-ион; 2 – сульфат-ион; 3 – хлорит-ион; 4 – неидентифицированная примесь в растворе 0.3 % пероксида водорода.

Fig. 2. Electropherogram of chlorine dioxide/sulfur dioxide/nitrogen gas mixture, selected in of 0.3% solution of hydrogen peroxide. 1 – chloride ion; 2 – sulfate ion; 3 – chlorite ion; 4 – unidentified impurity of 0.3% hydrogen peroxide.

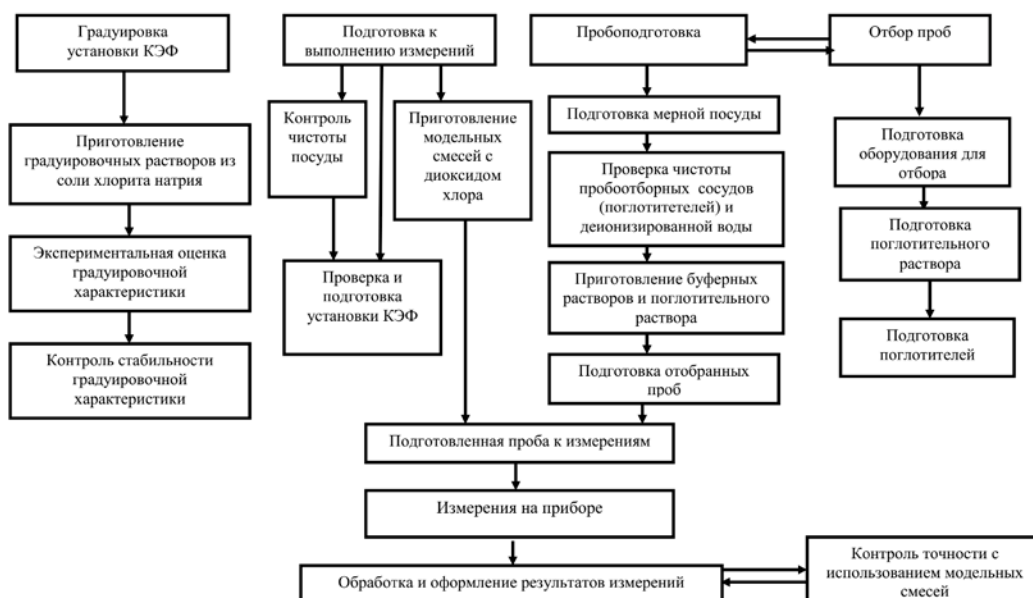


Рис. 3. Алгоритм методики измерений массовой концентрации диоксида хлора в промышленных выбросах.

Fig. 3. Algorithm for measuring the mass concentration of chlorine dioxide in industrial emissions.

растворе образуют, соответственно, хлорид- и сульфат-ионы;

- диоксид хлора и диоксид серы в газовой фазе вступают во взаимодействие, в результате которого уменьшается содержание хлорит-иона и возрастает содержание продукта реакции – хлорид-иона;
- хлор при сопоставимых содержаниях не мешает количественному определению диоксида хлора (в виде хлорит-иона) методом капиллярного электрофореза.

В результате исследований разработан алгоритм методики измерений массовой концентрации диоксида хлора в промышленных выбросах с использованием искусственно приготовленных модельных смесей, имитирующих газы выбросы. Алгоритм представлен на рис. 3. Разработанная в соответствии с алгоритмом методика анализа имеет диапазон измерений массовой концентрации диоксида хлора от 0.025 до 0.3 мг/м³ при расширенной

неопределенности 25 %. Бюджет неопределенности результата измерений диоксида хлора представлен в таблице. Методика внесена в Федеральный реестр под номером ФР.1.31.2013.15290.

В 2018 году методика была успешно опробована на одном из предприятий ЦБП. На рис. 4 представлена электрофореграмма отобранной пробы промышленных выбросов цеха ЦБП.

Выводы

Разработанная методика измерений диоксида хлора методом капиллярного электрофореза в промышленных выбросах, основанная на определении диоксида хлора в виде хлорит-иона, удовлетворяет всем установленным требованиям, являясь более селективной и достоверной в сравнении с используемыми традиционными методами («мокрой химии») измерений диоксида хлора в промышленных выбросах. При дополнительной доработке и наборе экспериментальных данных, методика может быть расширена на одновременное определение диоксида хлора и других газов, например хлора, диоксида серы, оксидов азота, в том числе и для других объектов: атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, в том числе и в статусе референтной.

ЛИТЕРАТУРА

1. [Электронный ресурс]: <http://www.who.int/ru/> / Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) (дата обращения: 01.02.2019).
2. [Электронный ресурс]: Occupational Safety & Health Administration, США https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_226500.html (дата обращения: 01.02.2019).
3. Петренко Н.Ф., Дервянко Т.О., Кизлова М.И. Аналитические методы определения в воде диоксида хло-

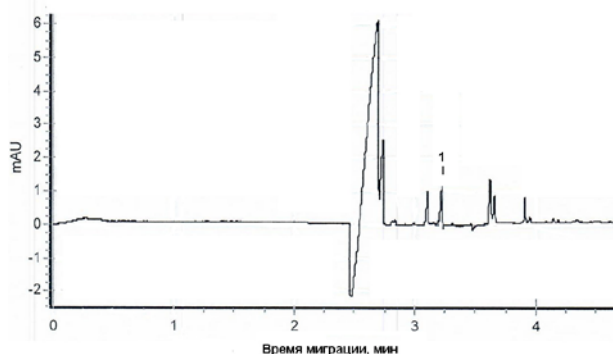


Рис. 4. Электрофореграмма отобранной и подготовленной пробы промышленных выбросов ЦБК: 1 – хлорит-ион.

Fig. 4. Electropherogram of the pulp and paper mills industrial emissions sample after the sample preparation: 1 – chlorite-ion.

Таблица

Основные составляющие бюджета неопределенности к методике измерений массовой концентрации диоксида хлора методом капиллярного электрофореза в промышленных выбросах

Table

Main components of the uncertainty budget to the measurement techniques of the mass concentration of chlorine dioxide by the capillary electrophoresis in industrial emissions

№ п/п	Источник неопределённости		Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость (вклад), %
1		Приготовление рабочего раствора с массовой концентрацией хлорит-ионов 1000 мг/дм ³ из соли хлорита натрия с учетом колебаний температуры окружающего воздуха (20 ± 5) °С и коэффициента объемного расширения воды 2.1·10 ⁻⁴ /°С, $u_{\text{раб}}$	В	0.2
2	$u_{C_{\text{ClO}_2}}$	Приготовление рабочего раствора № 2 с массовой концентрацией хлорит-ионов 100 мг/дм ³ из рабочего раствора 1000 мг/дм ³ с учетом колебаний температуры окружающего воздуха (20 ± 5) °С и коэффициента объемного расширения воды 2.1·10 ⁻⁴ /°С, $u_{\text{раб №2}}$	В	0.3
3		Приготовление серии из пяти градуировочных растворов, соответствующих массовой концентрации хлорит-ионов от 0.1 до 5 мг/дм ³ с учетом колебаний температуры окружающего воздуха (20 ± 5) °С и коэффициента объемного расширения воды 2.1·10 ⁻⁴ /°С, $u_{\text{град.р-р}}$	В	0.6
4		Экспериментальная оценка градуировочной характеристики, $u_{\text{гх}}$	В	8.0
5		Измерение объема поглотительного раствора (0.3 % H ₂ O ₂), $u_{\text{ан}}$	В	0.3
6	u_Q	Разбавление раствора аналитической пробы в случае превышения верхнего предела ГХ (для $k = 100$)	В	0.4
7	u_{V_0}	Измерение объема пробы выбросов для анализа, u_v	В	2.0
8		Приведение отобранного объема пробы выбросов к нормальным условиям, $u_{v,н.у.}$	В	0.23
9	u_{f_x}	Неустойчивость хлорит-иона в поглотительном растворе при хранении	В	5.0
10	$u_{\text{сход}}$	Сходимость результатов измерений	А	6.4
Относительная суммарная стандартная неопределённость, u_c				11.6
Относительная расширенная неопределённость, $U^o (k = 2)$				23.2
Принято, U^o :				25

Примечания: * – оценка (неопределённости) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений; оценка (неопределённости) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

ра, хлорит- и хлорат-анионов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. № 4(14). С. 95-102.

4. ГОСТ Р 56999-2016 Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Метод определения диоксида хлора в питьевой воде. М.: Стандартинформ, 2016. 10 с.

5. [Электронный ресурс]: <http://fcao.ru/metodiki-kkha.html> / Федеральная служба по надзору в сфере природопользования (дата обращения: 01.02.2019).

6. [Электронный ресурс]: <http://www.fundmetrology.ru/default.aspx> / Федеральный информационный фонд (дата обращения: 01.02.2019).

7. ФР.1.31.2013.14075, М 01-52-2012 Вода питьевая. Методика измерений массовой концентрации хлорат-, перхлорат- и хлорит-ионов методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». 4 с.

8. Review of analytical methods for the determination of chlorine dioxide / P. D. Tzanavaras [и др.] // Central European Journal of Chemistry. 2007. V. 5, № 1. P. 1-12.

9. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. Быстрая идентификация хлора и диоксида хлора в воздухе полупроводниковыми сенсорами // Ж. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 8. С. 871-875.

10. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 2. С. 1829-1832.

11. ФР.131.2013.14303. Методика измерений массовых концентраций хлора и двуокиси хлора в источниках загрязнения атмосферы целлюлозно-бумажного производства, разработанная ООО «ТЭЧ-Сервис». 3 с.

12. OSHA ID-126SGX: Chlorine and chlorine dioxide in workplace atmospheres.

13. Bjorkholm E., Hultman A., Rudling J. Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide in Workplace Air by Impinger Collection and Ion-Chromatographic Analysis // J. Chromatogr. 1988. V. 457. P. 409-414.

14. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 272 с.

15. ФР.1.31.2018.30877, МИ-242-10-15 «Методика измерений массовой концентрации диоксида хлора в газовых смесях диоксид хлора/азот фотометрическим методом». 4 с.

16. Chlorine Dioxide (GAS). Concise International Chemical Assessment Document 37. World Health Organization. Geneva. 2002. 28 p.

17. Chlorine Dioxide Synthesis and its Analysis by Chemical Methods / D. Chis [и др.] // J. Environ. Protection and Ecology. 2006. V. 7, № 1. P. 36-42.
18. [Электронный ресурс]: <https://www.rosminzdrav.ru>. / Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации № 1034н от 09.09.11 (дата обращения: 01.02.2019).
19. [Электронный ресурс]: <http://www.mnr.gov.ru> / Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации № 425 от 07.12.2012 (дата обращения: 01.02.2019).
20. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 5. / глав. ред. Зефирова Н.С.; М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. 783 с.
21. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. Учебное пособие для вузов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000. 480 с.
22. Теория и практика капиллярного электрофореза: под ред. Б.П. Лапина. М.: Интерлаб, 2004. С. 241.
23. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: ООО «Веда», 2006. 212 с.

REFERENCES

1. World Health Organization (WHO). Available at: <http://www.who.int/ru> (accessed 1 February 2019).
2. Occupational Safety & Health Administration, USA. Available at: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_226500.html (accessed 1 February 2019).
3. Petrenko N. F., Derevyanko T.A., Kizlova M. I. [Analytical methods of determination of chlorine dioxide, chlorite and chlorate anions in water]. *Aktual'nye problemy transportnoi meditsiny [Actual problems of transport medicine]*, 2008, vol. 4 (14), pp. 95-102 (In Russian).
4. GOST R 56999-2016 *Dezinfektologiya i dezinfektsionnaya deyatel'nost' . Khimicheskie dezinfitsiruushchie sredstva i antiseptiki. Metod opredeleniya dioksida khloro v pit'evoi vode [RF State Standard 56999-2016 Disinfectology and disinfection activities. Chemical disinfectants and antiseptics. Method for determination of chlorine dioxide in drinking water]*, Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10 p. (in Russian).
5. Federal Service for Supervision of Natural Resource Usage. Available at: <http://fcao.ru/metodiki-kkha.html> (accessed 1 February 2019).
6. Federal information fond. Available at: <http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>. (accessed 1 February 2019).
7. FR.1.31.2013.14075, M 01-52-2012 *Voda pit'evaia. Metodika izmerenii massovoi koncentratsii khlorat-, perklorat- i khlorit-ionov metodom kapillarnogo elektroforeza s ispol'zovaniem sistemy kapillarnogo elektroforeza «KAPEL» [Drinking water. The method of measuring the mass concentration of chlorate, perchlorate and chlorite ions by capillary electrophoresis using a system of capillary electrophoresis «KAPEL»]*, 2012. 4 p. (In Russian).
8. Paraskevas D. Tzanavaras, Demetrius G. Themelis, Fotini S. Kika. Review of analytical methods for the determination of chlorine dioxide. *Central European Journal of Chemistry*, 2007, vol. 5, no. 1, pp. 1-12.
9. Obvintseva L.A., Gubanova D.P. Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide in Air with Semiconductor Sensors. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, no. 8, pp. 871-875. DOI: 10.1023/B:JANC.0000037286.67992.15
10. Obvintseva L.A. [Detection of the Chemically Active Gas Impurities in the Atmosphere by Semiconductor Metal-oxide Sensors]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian Chemistry Journal]*, 2008, vol. LII, no. 2, pp.1829-1832.
11. FR.131.2013.14303, *Metodika izmerenij massovykh koncentratsii khloro i dvoikisi khloro v istochnikakh zagriazneniya atmosfery tselliulozno-bumazhnogo proizvodstva, razrabotannaia OOO "TECH-Servis" [The method of measurement of mass concentrations of chlorine and chlorine dioxide in the sources of atmospheric pollution of pulp and paper production, developed OOO "TECH-Servis"]*. 3 p. (In Russian).
12. OSHA ID-126SGX: Chlorine and chlorine dioxide in workplace atmospheres.
13. Bjorkholm E., Hultman A., Rudling J. Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide in Workplace Air by Impinger Collection and Ion-Chromatographic Analysis. *J. Chromatogr.*, 1988, vol.457, pp.409-414.
14. *Sbornik metodik po opredeleniiu koncentratsii zagriazniushchikh veshchestv v promyshlennykh vybrosakh [Collection of methods for determining the concentrations of pollutants in industrial emissions]*. 1987. Leningrad, Gidrometeoizdat. 272 p. (In Russian).
15. FR.1.31.2018.30877, MI-242-10-15 *"Metodika izmerenij massovoi koncentratsii dioksida khloro v gazovykh smesiakh dioksid khloro/azot fotometricheskim metodom" [Method of measurement of mass concentration of chlorine dioxide in gas mixtures chlorine dioxide/nitrogen by photometric method]*. 4 p. (In Russian).
16. *Chlorine Dioxide (GAS). Concise International Chemical Assessment Document 37*. World Health Organization. Geneva. 2002. 28 p.
17. Chis D., Bogatu C., Vlaicu I., Botau D., Irsoiu I. Chlorine Dioxide Synthesis and its Analysis by Chemical Methods. *J. Environ. Protection and Ecology*. 2006, vol. 7, no. 1, pp. 36-42.
18. <https://www.rosminzdrav.ru>. Order of the Ministry of health and social development of the Russian Federation № 1034н from 09.09.11. (In Russian).
19. <http://www.mnr.gov.ru> Order of the Ministry of natural resources and ecology of the Russian Federation № 425 from 07.12.2012. (In Russian).
20. *Khimicheskaya entsiklopediya [Chemistry Encyclopedia]*, vol. 5, 783 p. Moscow. Bol'shaia Rossiiskaia Enciklopediya, 1998. (In Russian).
21. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]*. Moscow. Chemistry. 2000. 480 p. (In Russian).
22. Lapin B.P. *Teoriya i praktika kapillarnogo elektroforeza [High-performance capillary electrophoresis theory and practice]* Moscow. InterLab Inc. 2004, 241 p. (In Russian).
23. Komarova N. V., Kamencev Ja. S. *Prakticheskoe rukovodstvo po ispol'zovaniiu sistem kapillarnogo elektroforeza «KAPEL» [Practical guide to the use of capillary electrophoresis systems «KAPEL»]*. St. Petersburg.: ООО «Веда», 2006. 212 p. (In Russian).