



УДК 541.542

## Реализация идей М.М.Сенявина в области вещественного анализа природных объектов методом ионной хроматографии

Долгоносов А.М., Колотилина Н.К., Прудковский А.Г.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 27.07.2017 г.

Идеи проф. М.М.Сенявина на заре развития отечественной ионной хроматографии касались проблем унификации хроматографического анализа: управление ходом анализа должно производиться не обычным интуитивным путем, снижающим объективность анализа, а на основе результатов математического моделирования процессов ионообменного разделения. При этом сам метод должен быть достаточно информативен, чтобы был возможен выбор стратегии проведения анализа. Руководствуясь идеями Сенявина, авторы статьи провели комплекс исследований в области теории и практики ионной хроматографии, включающие в себя: высокоселективные и чувствительные способы определения микрокомпонентов, способы одновременного определения анионов и катионов, а также компьютерную программу, основанную на математическом моделировании ионной хроматографии высокого уровня. Продемонстрирована возможность применения новых способов для осуществления вещественного анализа сложных природных объектов. В частности, подробно рассмотрен пример определения различных форм серы и других ионов в конденсатах фумарольных газов.

**Ключевые слова:** ионная хроматография, вещественный анализ, математическое моделирование, природные воды, фумарольные газы.

## Realization of M.M.Senjavin's ideas in the field of speciation analysis of natural objects by ion chromatography method

Dolgonosov A.M., Kolotilina N.K., Prudkovsky A.G.

*V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow*

Professor M.M.Senjavin's ideas at the sunrise of development of domestic ion chromatography concerned to unification problem of chromatographic analysis: managing the analysis running must be not intuitive, which decrees analysis objectivity, but based on results of mathematical modeling of ion-exchange processes. In additionally, the method must be informative enough to choice a strategy of analysis running. Thus, the ion chromatography basic method needs to get more high degree of separation, sensitivity and selectivity of determination. Taking into account Senjavin's ideas, authors of the present paper have carried out a complex of investigations in the field of theory and practice of ion chromatography. They contain following developments: high-selective and sensitive techniques for micro-components determination, based on ion-exchange reactions, which allow us to selective manage the conductivity of analytes either multiply increasing the degree of dissociation or on the contrary precipitating or decreasing the degree of dissociation; techniques of simultaneous determination of anions and cations, based both on bipolarity of separation stationary phases and an idea of manageable on-column transformation of co-ions to counter-ions with using chelating or redox reagents; a computer program based on high-level mathematical modeling of ion chromatography. The program IONCHROM allows us to solve tasks on plotting a theoretical chromatogram for given parameters of chromatograph and mixture, choosing optimal conditions for separation of given mixture and the problem of chemical analysis: identification and quantitative determination of sample's components.

The opportunity of application of the new methods for speciation analysis of complex natural objects, e.g. insipid and high mineral waters, potable waters, geological objects, is demonstrated. Particularly, an example of sulfur forms and other ions determination in fumarole's gas condensates is described in detail.

**Keywords:** ion chromatography, speciation analysis, mathematical modeling, natural waters, fumarole's gases.

## Введение

Метод ионной хроматографии (ИХ) предназначен для определения качественного и количественного состава ионных смесей в виде водных растворов электролитов [1]. Идентификация иона производится с учетом степени окисления элементов. Минимальное определяемое количество аналита с помощью стандартного оборудования имеет порядок десятков пикограммов. Класс определяемых компонентов ограничен только их способностью образовывать ионные формы в водных растворах. Это – минеральные, органические катионы и катионные комплексы, минеральные, органические анионы и анионные комплексы. Метод ИХ широко применяется в анализе ионного состава растворов в природных и техногенных объектах (сточных и технологических водах), в химической, электронной и пищевой промышленности, в энергетике, при производстве питьевой воды, в медицине, научных исследованиях [2].

Наибольшее применение имеет анионная хроматография – высокоинформативный и лучший в своем роде метод анализа анионного состава различных объектов и метод вещественного (speciation) анализа.

М.М.Сенявин хорошо понимал исключительную роль ионной хроматографии для вещественного анализа природных объектов; он первым указал на перспективность математического моделирования процессов ионообменного разделения для совершенствования анализа. Идеи М.М.Сенявина касались проблем повышения объективности хроматографического анализа: чтобы управление ходом анализа производилось не обычным интуитивным путем, или экстенсивным методом проб и ошибок, а на основе результатов математического эксперимента [3].

Современные ионные хроматографы стали стандартным оборудованием для химических лабораторий широкого профиля. На рис. 1 приведен общий вид ионного хроматографа фирмы Аквилон (Москва, РФ) [4].

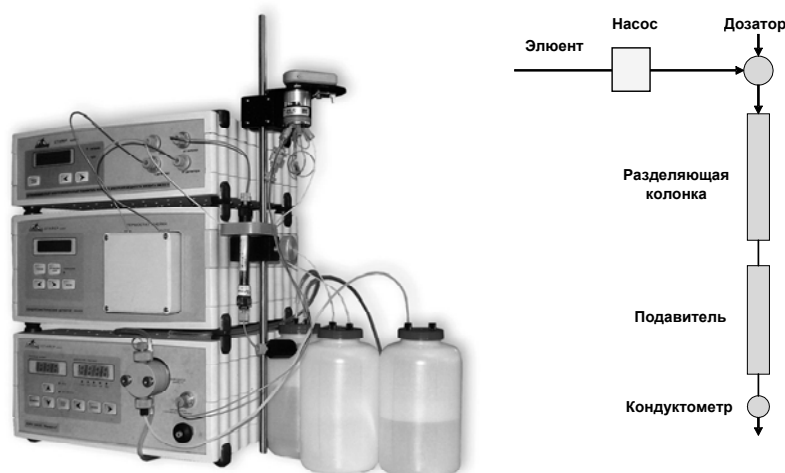


Рис. 1. Ионный хроматограф «Стайер» (Аквилон, РФ) и схема ионной хроматографии с химическим подавлением (справа).

В последних разработках ведущей в области ИХ фирмы Dionex производится «безреагентный» параллельный катионный и анионный анализ на линиях с катионо-

обменником и анионообменником, где используются щелочные и кислотные элюенты, полученные электрохимически из водных растворов солей [5]. В такой схеме исходные соли возвращаются в электрохимический генератор элюента после процедуры химического подавления – преобразования элюента в низкопроводящее соединение в специальном устройстве – подавителе, расположенном между разделяющей колонкой и кондуктометрическим детектором. Расходуется в процессах электролиза только дистиллированная вода — на побочное производство газов: водорода и кислорода. На рис. 2 демонстрируется пример использования системы «безреагентной ионной хроматографии», реализованной в хроматографах ICS-3000 (Dionex), для определения полного ионного состава пробы.

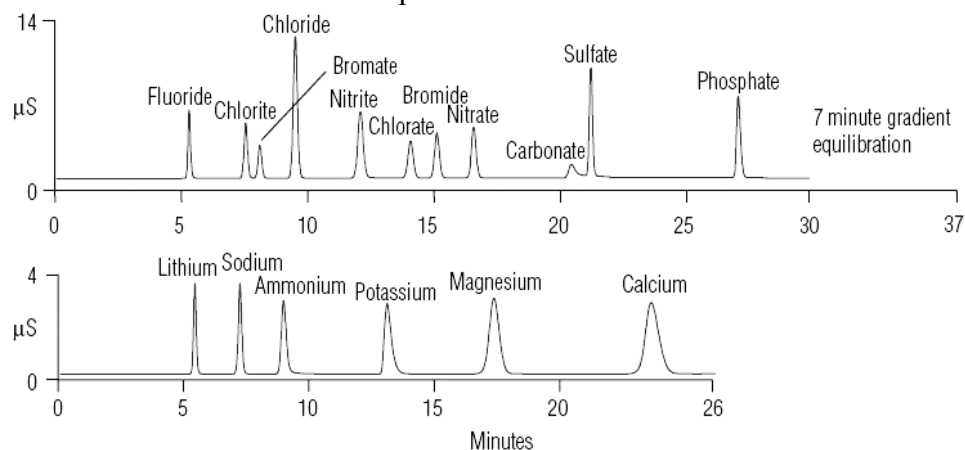


Рис. 2. Пример параллельного катионного и анионного анализа пробы с помощью системы «безреагентной ионной хроматографии». Используется две линии разделения: анионная со щелочным элюентом и градиентным режимом (верхняя хроматограмма) и катионная с виннокислым элюентом (изократический режим).

Одновременно с техническими усовершенствованиями для метода ИХ разрабатываются компьютерные программы, основанные на применении большого экспериментального массива данных в рамках известных теоретических закономерностей. Такие программы используются для выбора оптимальных условий разделения заданных смесей и обработки результатов экспериментов [6].

В Лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН на протяжении трех десятков лет проводились исследования в области теории, математического моделирования и оптимизации ионной хроматографии [7-13] предложен ряд оригинальных разработок для развития метода ИХ, касающихся создания новых сорбентов [14-17], колонок [18,19], схем, способов [20-27] и методологии анализа сложных объектов [28-30]. Большая часть исследований описана и систематизирована в нескольких монографиях [31-33].

Целью настоящей статьи является демонстрация примеров применения новых разработок в области ионохроматографического анализа природных объектов, реализующих идеи М.М.Сенявина в этой области.

### Описание разработок, расширяющих возможности метода ИХ

В описанных ниже способах наряду с хроматографическими колонками, прилагаемыми к приборам, применяются колонки с неподвижными фазами КанК, избретенными и приготовленными в Лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН [8,15-17].

Способ М1: Определение слабопроводящих анионов. На выходе из подавителя элюат имеет нейтральную или слабокислую реакцию (рН 5.5-7). В этих условиях диссоциация многих слабых кислот неполная, что приводит к снижению их кондуктометрического сигнала. Такие очень слабые кислоты, как сероводородная, борная, кремниевая и т.п., при рН<7 вообще не имеют ионных форм, и поэтому не определяются в рамках обычных ионохроматографических методик. Выход из такой ситуации дает идея о ионообменной реакции замены ионов водорода на ионы щелочных металлов, приводящей к локальному росту рН в слое катионообменника и соответствующей диссоциации [25]. Осуществить эту идею можно путем размещения между подавителем в водородной форме и кондуктометром катионообменника в форме ионов калия (или другого щелочного металла). В этих целях может использоваться специальная, *проявительная* колонка, устанавливаемая после обычного подавителя. Дальнейшее кондуктометрическое детектирование слабых кислот, прошедших проявительную колонку, характеризуется на 1-2 порядка более высокой чувствительностью, а диапазон линейности их сигнала сопоставим с тем же для сильных кислот.

Более удобным решением является обработка небольшого хвостового участка подавительной колонки солью калия, проводимая во время ее регенерации после противоточной промывки кислотой. На рис.3 показано разделение смеси слабоудерживаемых анионов моноосновных карбоновых кислот, фтора и бората на стандартной двухколоночной системе ионного хроматографа, содержащей разделяющую колонку, заполненную сорбентом КанК-АСт (ГЕОХИ РАН) зернением 14 мкм, емкостью 10 мкэкв/см<sup>3</sup>. Использовался щелочной элюент: 3 мМ NaOH. Подавительная колонка заполнена сильнокислотным катионитом КУ-2х8, зернением 150 мкм в Н<sup>+</sup> - форме, а выходной участок подавительной колонки насыщен ионами калия.

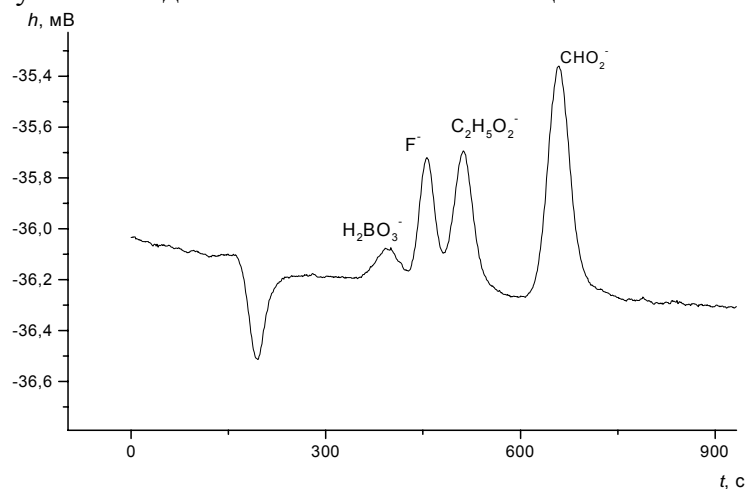


Рис. 3. Разделение модельной смеси четырех анионов с концентрациями (мг/дм<sup>3</sup>): бората – 0.2, фторида – 0.04, ацетата – 0.2, формиата – 0.2.

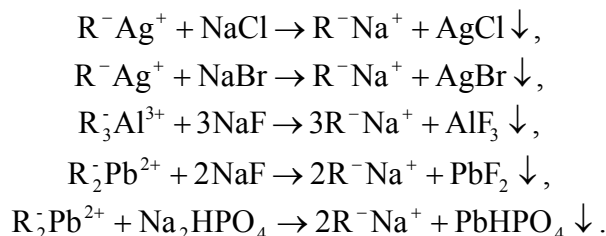
Двухколоночная хроматографическая схема с кондуктометрическим детектированием: разделяющая колонка 120x5 мм, КанК-АСт (14 мкм); подавитель 200x6 мм, КУ-2 (150 мкм) в смешанной Н<sup>+</sup>/К<sup>+</sup> форме. Элюент: 3 мМ NaOH, расход 1.9 см<sup>3</sup>/мин [25].

Способ М2: Селективное поглощение ионов в процессе анализа. Универсальность кондуктометрического детектирования отнюдь не исключает возможности создания в рамках ионной хроматографии высокоселективных методов.

Мешающее влияние одних компонентов на определение других можно устранить в процессе ионохроматографического анализа с помощью способа, который заключается в проведении послеколоночных реакций, осуществляемых непосредственно перед детектированием [17,24]. В результате этого увеличивается разрешаю-

шая способность метода, повышается достоверность идентификации компонентов смеси и расширяется класс анализируемых объектов.

Для избирательного поглощения анионов пробы использовали следующие реакции ионообменного осаждения ( $R^-$  - обозначение катионообменника подавительной колонки):



Известные анионы поглощались из элюата в виде осадков в зонах колонки с катионитом в форме перечисленных металлов. Такая колонка либо устанавливалась после подавителя, либо являлась участком подавительной колонки (ПК). Количество и дисперсность осадков настолько незначительны, что они удалялись вместе с элюатом сразу после образования. Как показал опыт, побочные реакции между ионами элюента и ионной формой катионита не оказывали влияния на уровень и форму кондуктометрического сигнала. Таким образом, идентификация удаленных компонентов производится не только по времени удерживания, но и по факту участия в реакциях поглощения, перечисленных выше. Методика анализа предполагала два этапа: 1) стандартное определение анионного состава (базовым вариантом с использованием ПК в чистой H-форме) и обработка солями металлов подавительной колонки, на стадии отмывки; 2) определение анионного состава с избирательным поглощением анионов в ПК, обработанной солями металлов. Полученные хроматограммы вычитали для определения поглощаемых компонентов. Вторая хроматограмма содержала информацию по скрытым в стандартном определении компонентам.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие предлагаемый метод, выполненные на современном ионном хроматографе 883 Basic IC plus фирмы METROHM [34].

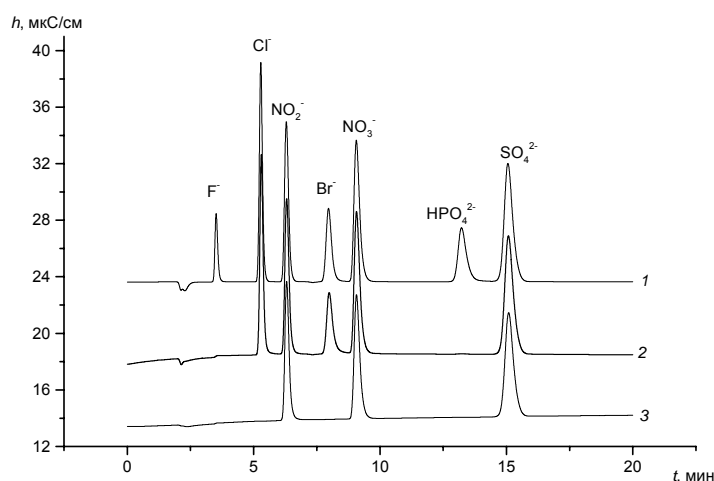
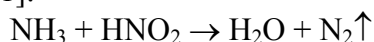


Рис. 4. Иллюстрация работы метода поглощающих колонок на примере анализа стандартной смеси неорганических анионов с концентрациями ( $mg/dm^3$ ) фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20. 1 - базовая хроматограмма; 2 - хроматограмма после обработки ПК ионами  $Pb^{2+}$ ; 3 - хроматограмма после обработки ПК ионами  $Ag^+$  и  $Pb^{2+}$ . Хроматограф 883 Basic IC plus фирмы METROHM, разделяющая колонка Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0, узел с тремя миниатюрными подавительными колонками MSM. Скорость элюирования -  $0.7 cm^3/min$ , объем пробы - 20 мкл.

На рис. 4 показан результат применения метода поглощающих колонок для стандартной смеси 7 анионов. Хроматограмма 1 соответствует базовому варианту анионной хроматографии с ПК, не содержащей ионов металлов. Кривая 2 получена для той же смеси в тех же условиях, но с ПК, содержащей наряду с ионами водорода примесь ионов  $Pb^{2+}$ ; кривая 3 получена для системы хроматографа с ПК, содержащей ионы  $Ag^+$  и  $Pb^{2+}$ . Из сравнения хроматограмм можно сделать вывод о полном удалении поглощаемых ионов и сохранении чувствительности для остальных ионов, что очень удобно при анализе.

Высокоселективные способы М3-М5 основываются на биполярности разделяющих сорбентов и на проведении селективных реакций, преобразующих исследуемые катионы либо в непроводящие соединения, либо в анионы.

Способ М3: Одновременное определение аммония и слабо удерживаемых анионов. Способ использует селективную реакцию между аммиаком и азотистой кислотой с образованием молекул азота и воды, которая осуществляется на подавительном сорбенте в  $H^+$ -форме [21]:



Элюент подбирается таким образом, чтобы удерживание аммония на катионообменном слое разделяющего сорбента КанК-БП (ГЕОХИ РАН) и на натриевой форме подавительного сорбента КУ-2 было слабым, но достаточным для отделения пика аммония от водного пика; элюент содержит ионы гидроксила для перевода основного количества аммония в молекулы аммиака, и нитрит-ионы - для проведения указанной выше реакции. Таким образом, подавительная колонка служит в этой методике послекOLONочным реактором, настроенным на ионы аммония. Попутно, поскольку система анионообменная, можно определять слабоудерживаемые анионы (рис. 5).

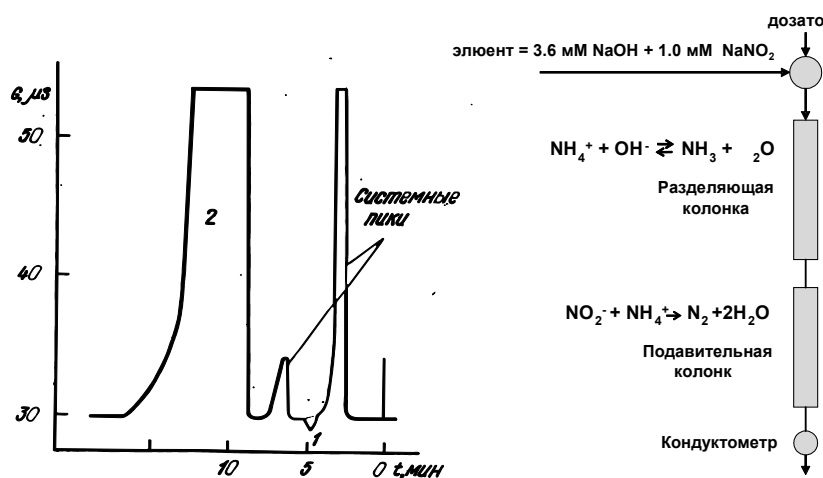


Рис. 5. Определение ионов аммония в смеси, содержащей 100-кратный избыток ионов  $Na^+$  (5 мМ) и  $K^+$  (5 мМ). Схема хроматографической системы (справа) и хроматограмма эксперимента (слева).

Пики на хроматограмме: 1 – 0.1 мМ  $NH_4^+$ ; 2 – 10.1 мМ  $Cl^-$ . Хроматограф ХПИ-1, разд. колонка 120x5 мм, КанК-БП, емкость 0.2 экв/см<sup>3</sup>, 14 мкм; подав. колонка 120x5 мм, КУ-2 в Н-форме, 50 мкм; элюент: 1.0 мМ  $NaNO_2$  + 3.6 мМ  $NaOH$  + 0.03%  $CH_2O$ ; расход 0.9 мл/мин; объем пробы 300 мкл [21].

Для экспрессного рутинного определения аммония используется ионообменное отделение анионов пробы. В этом случае время анализа можно сократить до 2-3 мин, селективность анализа по отношению к другим катионам около 100, предел обнаружения по аммонiu около 0.1 мг/дм<sup>3</sup>.

Два других способа одновременного определения катионов и анионов преследуют цель существенно повысить селективность и чувствительность определения

ионов переходных металлов. Их можно определить как способы анионной хроматографии, использующие регулируемое наколочное (*in situ*) превращение анализируемых катионов в анионы.

Принципы, заложенные в способы:

1. деление ионов по знаку заряда: остановка катионов и элюирование анионов,
2. дозирование реакционно-способного агента с целью количественного превращения катионов металлов в анионные формы,
3. элюирование получающихся анионов после исходных анионов пробы.

Необходимые свойства системы:

- разделяющий сорбент должен быть биполярным, высокоэффективным по разделению анионов,
- вводимые реагенты в условиях, поддерживаемых в разделяющей системе, должны либо образовывать прочные анионные комплексы, либо окислять ионы металлов до их оксоанионов,
- элюент должен быть способен к высокоэффективному разделению анионов и не приводить к быстрому гидролизу металлов.

Способ М4: Регулируемое *in situ* образование анионных комплексов металлов.

Рассмотрим первый вариант. Целью предлагаемого метода является высокоселективный анализ *анионного* и *катионного* состава водных растворов при *однократном* вводе пробы с помощью *анионообменной* системы ионной хроматографии с химическим подавлением *без пробоподготовки* и за приемлемое время (около 20 мин).

Способ описан в работах [8,20]. Для образования комплексов использована этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA). EDTA образует прочные двухзарядные анионные комплексы типа MEDTA с переходными металлами (M), такими как Pb, Cd, Zn, Cu и др. При введении в систему избыточного количества EDTA происходит количественное превращение предварительно остановленных в начальном слое разделяющей колонки катионов металлов в анионные комплексы.

Для элюирования полученных анионов, как и сопутствующих анионов в анализируемом растворе, используется карбонатный элюент, отличающийся от обычного присутствием ионов аммония, затрудняющих гидролиз металлов (рис. 6). Так, возможно реализовать разделение модельной смеси, содержащей 10 компонентов: 7 анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) и 3 переходных металла ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), в следующих условиях: хроматограф Цвет-3006, разд. колонка 100×4 мм, КанК-АСт (ГЕОХИ РАН); подавительная колонка 120×5 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 3.5 мМ  $Na_2CO_3$  + 1.5 мМ  $NH_4HCO_3$ ; расход 2 см<sup>3</sup>/мин; реагент: 5 мМ  $Na_2EDTA$ ; объем дозирующей петли 30 мкл.

В экспериментах, проведенных на ионном хроматографе 883 Basic IC plus фирмы METRONM, роль такого устройства выполняла специально подготовленная предколонка (Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0). Обработку предколонки с целью придания ей катионообменных свойств проводили в *offline* режиме путем пропускания раствора нано-катионита с размером частиц 100 нм. В модельных экспериментах использовали стандартный раствор заданного состава по 7 анионам и 4 катионам (мг/дм<sup>3</sup>): 2 -  $F^-$ , 17.7 -  $Cl^-$ , 15 -  $NO_2^-$ , 15 -  $Br^-$ , 20 -  $NO_3^-$ , 25 -  $HPO_4^{2-}$ , 50 -  $SO_4^{2-}$ , 10 -  $Ca^{2+}$ , 5 -  $Mg^{2+}$ , 10 -  $Zn^{2+}$ , 10 -  $Cu^{2+}$ . Состав элюента: 1 мМ  $NaHCO_3$  и 3.2 мМ  $Na_2CO_3$ , скорость потока 0.7 см<sup>3</sup>/мин. Раствор хелатообразующего лиганда: 4 мМ двуназатриевой соли ЭДТА (хч) в воде. На получающемся едином поле хроматограммы сначала выходили все анионы, а затем катионы. Полное время анализа составляло 21 мин (рис.7).

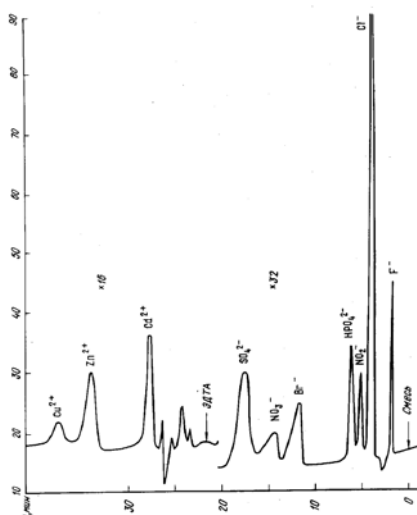


Рис. 6. Разделение модельной смеси, содержащей 10 компонентов: 7 анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) и 3 переходных металла ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ).

Хроматограф ЦВЕТ-3006, разд. колонка 100x4 мм, КанК-АСТ; подав. колонка 120x5 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 3.5 мМ  $Na_2CO_3$  + 1.5 мМ  $NH_4HCO_3$ ; расход 2 см<sup>3</sup>/мин; реагент: 5 мМ  $Na_2EDTA$ ; объем дозирующей петли 30 мкл [8].

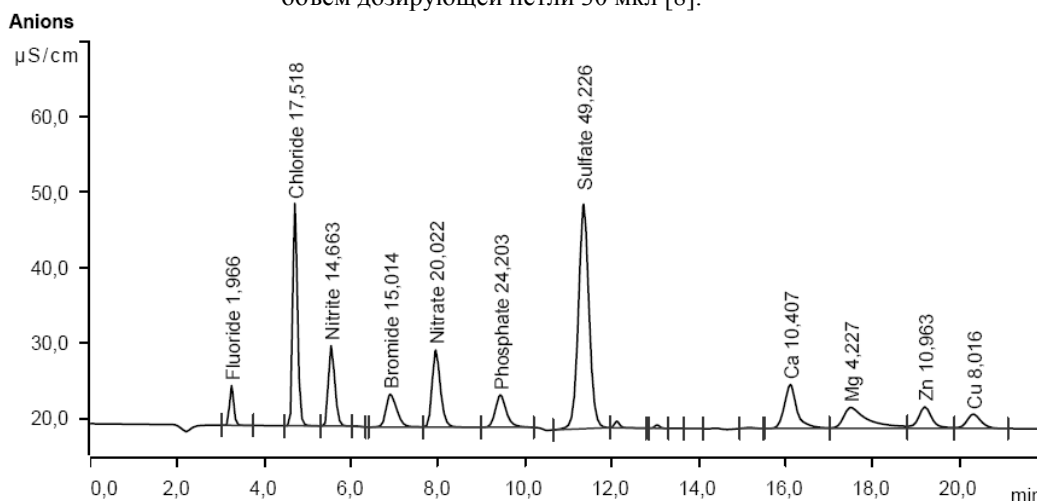
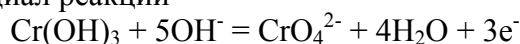


Рис. 7. Хроматограмма одновременного высокоселективного определения анионов и катионов, полученная на системе Metrohm 883 Basic IC plus для стандартного раствора, содержащего 11 определяемых компонентов.

Способ М5: Регулируемое in situ окисление катионов металлов до их оксоанионов. Второй вариант базируется на реакции окисления [22,23]. В качестве реагента может быть использован пероксид водорода, имеющий в щелочной среде окислительный потенциал равный -0.88 В, что в ряде случаев достаточно для окисления ионов переходных металлов до их оксоанионов. Например, окислительно-восстановительный потенциал реакции



равен 0.13 В и, следовательно, допускает использование пероксида водорода для окисления Cr(III) до Cr(VI) в среде щелочного элюента. При дозировании 20-40%-й перекиси водорода в поток элюента происходит количественное превращение предварительно остановленных в начале колонки катионов хрома в хромат-ионы. Для элюирования используется приблизительно двукратной силы карбонатный элюент с небольшой добавкой слабого окислителя, нейтрализующего восстановительный по-



тенциал разделяющей системы, содержащей металлические элементы. В качестве такой добавки удобно использовать иодат-ион.

Часто встречающаяся сложная аналитическая задача отдельного определения форм хрома при их совместном присутствии, с помощью предложенного метода имеет простое решение. Анализируемый образец, содержащий обе формы хрома, вводится без изменений в поток описанного выше элюента. Система ионного хроматографа содержит разделяющую колонку с биполярным сорбентом КанК-АСт (ГЕОХИ РАН) и подавительную колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. При этом катионы хрома задерживаются начальным слоем разделяющего сорбента, а анионы, в том числе и хромат-ионы, участвуют в хроматографическом разделении и их пики фиксируются на хроматограмме. После выхода всех анионов и установления базовой линии в систему дозируется реагент-окислитель, количественно переводящий первоначально остановленные катионы хрома в хромат-ионы, пик которых, хорошо отделяясь от пиков анионов окислителя, фиксируется с соответствующим временем удерживания, отсчитываемым от момента ввода реагента (рис.8).

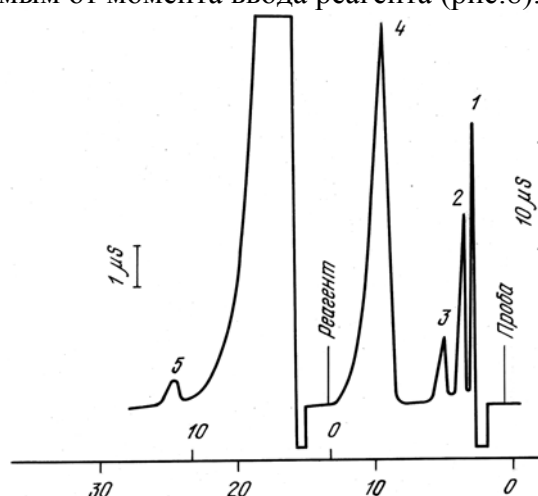


Рис. 8. Одновременное определение ионов хрома в различной степени окисления и неорганических анионов.

1 - Cl<sup>-</sup>; 2 - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 3 - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 4 - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (50 мг/дм<sup>3</sup>); 5 - Cr<sup>3+</sup> (0.5 мг/дм<sup>3</sup>).

Хроматограф ХПИ-1, разд. колонка 100x3 мм, КанК-АСт; подав. колонка 120x5 мм, КУ-2 в Н-форме; элюент: 5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.2 мМ KIO<sub>3</sub>; расход 0.9 см<sup>3</sup>/мин; реагент: 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; объем доз.петли 30 мкл [23](Долгоносов А.М., 1995).

Описанный метод имеет удовлетворительные показатели по чувствительности и селективности определения форм хрома в различных водных растворах. Одновременное определение ионов хрома в различной степени окисления и неорганических анионов. (Cl<sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; Cr<sup>3+</sup>) возможно реализовать в условиях, приведенных в подписи к рис. 8.

Способ М6: Метод математического моделирования ИХ. Проблемы повышения правильности метода ионной хроматографии рассматривались в работах [26,27], где на примерах анализа сложных природных и археологических объектов показано их решение с применением теоретических знаний и математических моделей в виде компьютерных программ. Основные разработки моделей и теоретических подходов к описанию методов высокоэффективной хроматографии даны в книгах [31-33].

В работах [7-14] рассмотрены принципы и возможности математического описания, базирующегося на достижениях теории динамики сорбции, адаптированного к особенностям ионной хроматографии (ИХ). В результате компьютерного моделирования с применением современного алгоритмического языка DELPHI разра-

ботана программа *IonChrom*<sup>®</sup> [11]. С ее помощью были рассмотрены прямая, оптимизационная и обратная задачи многоколоночной ИХ с изократическим и градиентным элюированием [11-14].

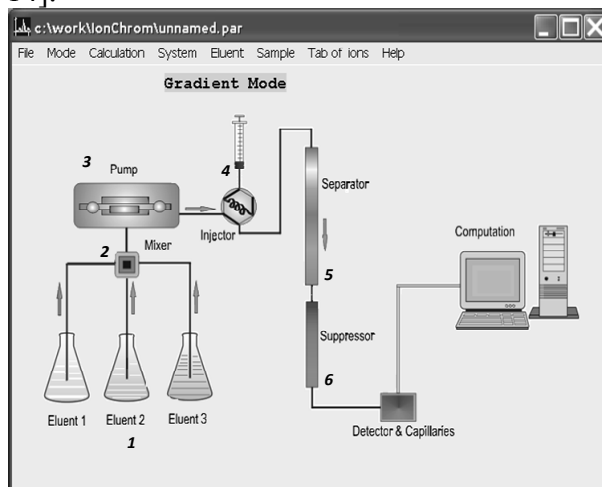


Рис. 9. Схема ионного хроматографа, взятая для моделирования

Представленная на рис. 9 схема ионного хроматографа, взятая для моделирования, содержит следующие элементы:

1. Емкости с элюентом: элюент 1 – растворители, элюент 2 – набор кислот, элюент 3 – набор оснований;
2. Смеситель потоков для получения нужного состава подвижной фазы;
3. Насос высокого давления;
4. Устройство для дозирования пробы;
5. Разделяющая колонка;
6. Подаватель;
7. Кондуктометрический детектор и соединительные трубки;
8. Компьютерный расчет и обработка данных.

Программа IONCHROM обладает достаточной универсальностью, чтобы моделировать ионную хроматографию и решать задачи выбора условий и прогноза результатов разделения на ионных хроматографах разных марок [12].

### Применение способов М1-М6 в анализе природных объектов

С помощью способа М1 стало возможным прямое определение бора на уровне ПДК в питьевой воде (рис. 10) и даже в морской воде при соответствующем разбавлении [25].

Присутствие анионов сильных кислот не мешает определению бора. Время удерживания основного компонента всех природных и питьевых вод – хлорида – составляет примерно 25 мин, что позволяет провести анализ подряд трех образцов маломинерализованных вод на содержание в них борат-иона до выхода мешающих пиков. Сульфат- и нитрат-ионы удерживаются настолько прочно, что отвечающие им хроматографические пики сильно размыты и не мешают ходу анализа.

Способ М2 позволяет определять микрокомпоненты, закрытые пиками макрокомпонентов, как в питьевых водах, так и в сильно минерализованных. На рис. 11 рассмотрен пример определения йодат- и фторид-ионов в смеси – задача, важная при анализе минеральной воды, так как оба компонента имеют большое физиологическое значение. Однако эти анионы всегда имеют одинаковые времена удерживания — в различных условиях ионной хроматографии и для разных разделяющих коло-

нок. Для определения этих микрокомпонентов в минеральных водах удобно применить метод поглощающих колонок.

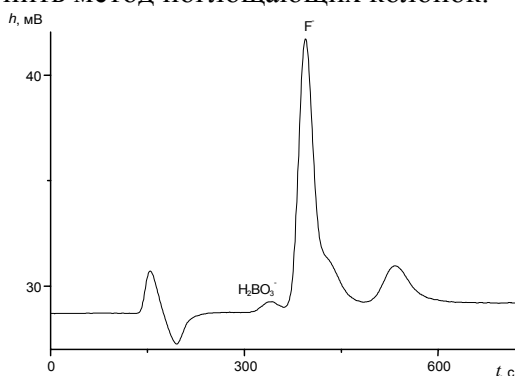


Рис. 10. Хроматограмма определения бора на уровне  $0.1 \text{ мг/дм}^3$  в питьевой воде. Хроматограф Цвет 3006. Трехколоночная схема: разделяющая колонка  $120 \times 5 \text{ мм}$  с КанК АСт, подавительная колонка  $120 \times 5 \text{ мм}$  с катионитом Dowex  $50 \times 5 \text{ мм}$  в водородной форме, проявительная колонка  $100 \times 3 \text{ мм}$  с катионитом СПС-SAC(8). Элюент  $2.5 \text{ мМ NaOH}$ , скорость потока  $1.9 \text{ см}^3/\text{мин}$ , объем дозирующей петли  $300 \text{ мкл}$ .

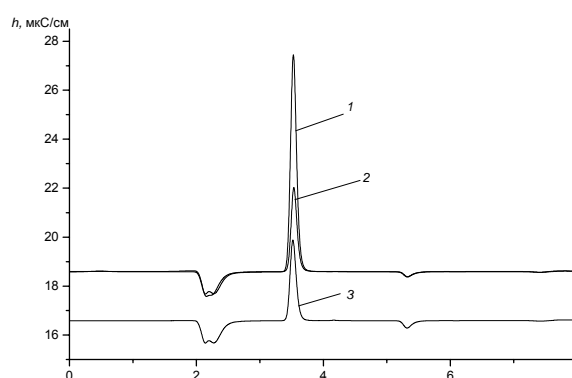


Рис. 11. Определение йодат- ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ) и фторид- ( $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ F}^-$ ) ионов. 1 - суммарный пик на первом этапе методики; 2 - пик непоглощаемого йодат-иона на втором этапе методики; 3 - пик стандартного раствора с концентрацией йодата  $10 \text{ мг/дм}^3$ , полученный в независимом эксперименте.

Хроматограф 883 Basic IC plus фирмы METROHM, разделяющая колонка Metrosep A Supp 5 –  $150/4.0$  с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0, узел с тремя миниатюрными подавительными колонками MSM. Скорость элюирования –  $0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ , объем пробы –  $20 \text{ мкл}$ .

В модельном эксперименте с пробой, содержащей  $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ F}^-$  и  $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ IO}_3^-$ , на первом этапе методики находили площадь суммарного пика (кривая 1), а на втором этапе после поглощения фторида ПК с ионами алюминия - площадь пика непоглощаемого йодата (кривая 2). Для проверки полноты определения приведена кривая 3 - результат определения стандарта йодат-иона ( $10$ ) базовым способом. В реальных водах содержание йодат-иона обычно на 2-3 порядка ниже, что делает его определение еще более чувствительным к наличию мешающих компонентов.

Большую трудность представляет определение в сильно минерализованных водах примесных нитритов на фоне больших концентраций хлоридов. Анализировали модельный раствор, содержащий  $10 \text{ мг/дм}^3$  нитрита и  $1.8 \text{ г/дм}^3$  хлорида (рис. 12). Как видно из рисунка, внутри большого пика хлорида, удаленного описанным способом, расположен пик, имеющий время удерживания, форму и интенсивность, отвечающие пику нитрита, полученному из индивидуального раствора с концентрацией. Коэффициент селективности пары хлорид/нитрит около 200, что ранее достигалось только в режиме off-line пробоподготовки.

Способ М4, разработанный для одновременного высокоселективного определения анионов и катионов оказался очень удобным для экспрессного анализа природных, питьевых и минеральных вод. Ниже дан пример такого анализа (рис. 13). Природная питьевая вода «Липецкий бювет» по результатам анализа, проведенного в течение 21 мин, содержит ( $\text{мг/дм}^3$ ): фторид – 0.086, хлорид – 10.5, бромид – 0.253, нитрат – 6.35, сульфат – 7.18, ионы кальция – 27.4, магния – 5.70; ионы цинка и меди, нитрита и фосфата отсутствуют (менее  $0.05\text{-}0.1 \text{ мг/дм}^3$ ).

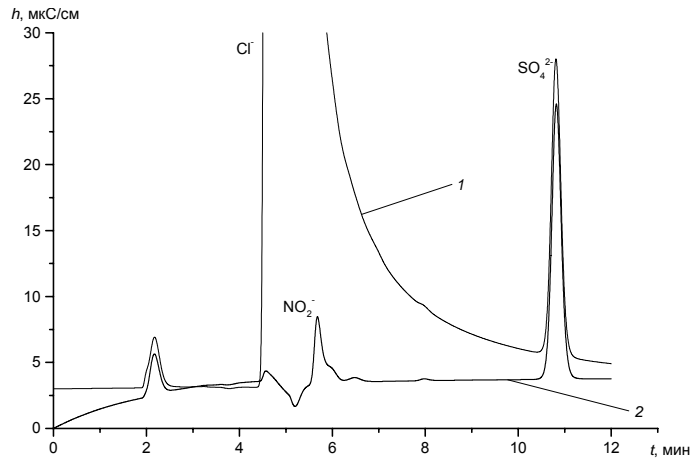


Рис. 12. Определение микрокомпонента нитрит-иона ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ) на фоне 180-кратного избытка хлорид-иона ( $1.8 \text{ г/дм}^3$ ). 1 - базовая хроматограмма; 2 - хроматограмма после обработки ПК ионами  $\text{Ag}^+$ .

Хроматограф 883 Basic IC plus фирмы METROHM, разделяющая колонка Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0, узел с тремя подавительными колонками MSM. Скорость элюирования –  $0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ , объем пробы – 20 мкл.

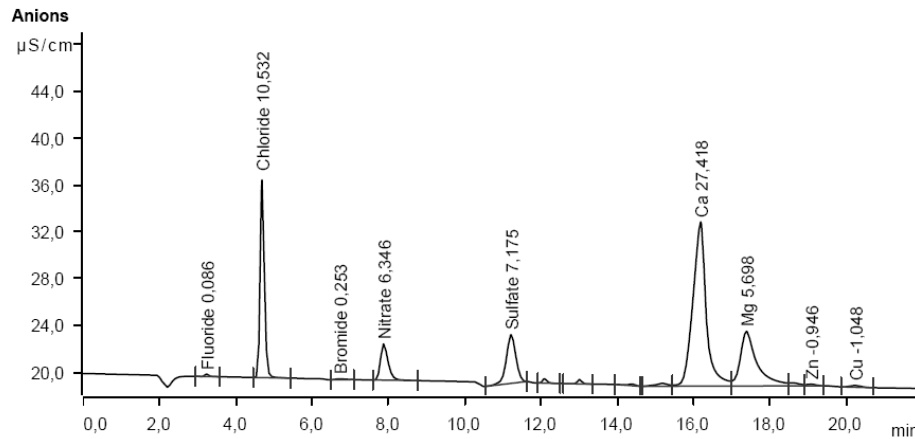


Рис. 13. Анализ питьевой воды «Липецкий бювет».

Хроматограф 883 Basic IC plus фирмы METROHM, разделяющая колонка Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 с предколонкой Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0, узел с тремя подавительными колонками MSM. Скорость элюирования –  $0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ , объем пробы – 20 мкл.

Реализация рассмотренного принципа позволяет добиться высокой чувствительности и селективности при определении ионов переходных металлов, например при анализе морской воды [8].

Способы М1, М3 и М6 были применены к анализу сложного геологического объекта – фумарольных газов в виде конденсатов и щелочных концентратов [26,27]. Образцы для анализа и первичная информация об объекте были предоставлены сотрудником Института экспериментальной минералогии РАН М.Е. Зеленским. Вулканические (фумарольные) газы образуются при отделении летучих компонентов от магмы. Основным компонентом газов является водяной пар (90-99%). Помимо воды в состав газов входят кислые компоненты –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , в меньшем количестве присутствуют  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ , инертные газы, углеводороды, аммиак, летучие соединения ряда металлов. Отбирали пробы конденсата газа и пробы, полученные путем поглощения вулканических газов 4М раствором гидроксида калия. Перечень компонентов, подлежащих определению:

1. возможные ионные формы серы: сульфид-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-анионы;

2. галогениды: фторид-, хлорид-, бромид-ионы;
3. ион аммония.

В качестве базовой методики анализа выбран способ определения большинства среднеудерживаемых анионов — двухколоночная хроматографическая система с кондуктометрическим детектором (рис.1). Измерения проводили на хроматографе «Цвет-3006» (ДОКБА, РФ).

По отношению к базовой методике приведенная выше смесь компонентов была квалифицирована как содержащая полиморфный элемент (серу) и два недетектируемых в данных условиях компонента (сульфид-ион и ион аммония). Очевидно, что для определения последних потребовались дополнительные методики.

Программа IONCHROM настраивалась на проведение расчетных экспериментов по хроматографическому анализу объекта базовым способом. После введения в программу соответствующих исходных данных, адекватность моделирования проверялась при сравнении теоретической и экспериментальной хроматограмм разделения базовой смеси семи среднеудерживаемых анионов (рис. 14).

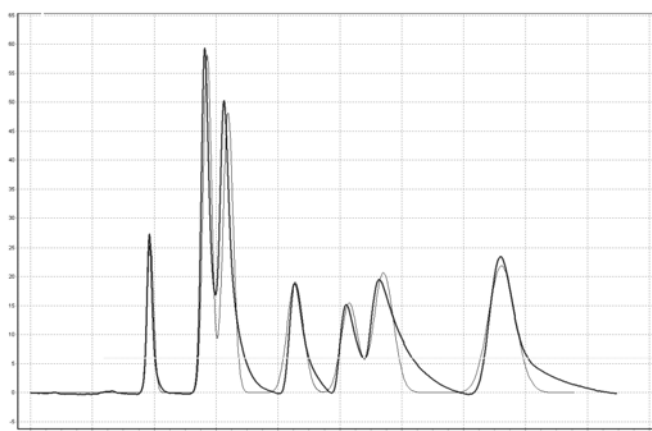


Рис. 14. Хроматограммы разделения модельной смеси семи анионов с концентрациями (мг/дм<sup>3</sup>) фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20: 1 – экспериментальная.; 2 – теоретическая.

Абсцисса – ось времени 0-20 мин. Двухколоночная схема: разделяющая колонка 120×5 мм с КанК-АСт зернением 14 мкм, емкостью 0.01 мэкв/см<sup>3</sup>; подавительная колонка 100×10 мм с СПС-SAC зернением 50 мкм в H-форме. Состав элюента: 2.5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3.0 мМ NaHCO<sub>3</sub>, расход 1.7 см<sup>3</sup>/мин.

Объем пробы - 30 мкл.

Сравнение значений времен удерживания анионов модельной смеси семи анионов, сульфита и тиосульфата при проведении разделения базовым способом позволило уточнить характер объекта анализа, который, помимо прочего, мог содержать два трудноразделяемых аниона (бромид и сульфит) и сильноудерживаемый тиосульфат-ион с временем удерживания около часа (Табл. 1).

Таблица 1. Времена удерживания некоторых анионов в условиях стандартного эксперимента.

Анион	Время удерживания, с
Br <sup>-</sup>	583±7
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	582±7
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	≈ 3600

После полного описания особенностей объекта как смеси ионов, где присутствуют недетектируемые, полиморфные компоненты, пара трудноразделяемых

анионов и один сильноудерживаемый компонент, был составлен план экспериментов (в том числе, численных) по решению поставленной аналитической задачи:

1. определение анионов фторида, хлорида и сульфата базовым способом;
2. выбор численным методом условий разделения анионов бромида и сульфита;
3. идентификация компонентов конденсата фумарольных газов в новых условиях элюирования;
4. выбор численным методом условий определения тиосульфата;
5. определение тиосульфата в пробе;
6. определение сульфида в конденсате фумарольных газов с помощью методики для слабодиссоциирующих кислот;
7. определение иона аммония с помощью высокоселективной методики.

Результаты эксперимента по определению в пробе основных анионов представлены на рис. 15.

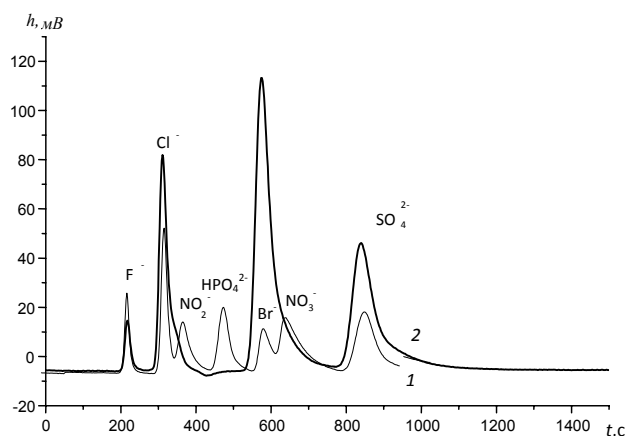


Рис. 15. Хроматограммы модельной смеси 7 анионов (1) с концентрациями компонентов ( $\text{мг/дм}^3$ ): фторид - 2, хлорид - 10, нитрит - 15, фосфат - 25, бромид - 15, нитрат - 20, сульфат - 20; пробы, разбавленной в 100 раз (2).

Были идентифицированы и количественно определены присутствующие в образце фторид-, хлорид-, и сульфат- анионы. Четвертый пик хроматограммы на рис. 15 по времени удерживания может соответствовать как бромид-, так и сульфит- иону. Исходя из геохимической природы образца, скорее всего, данный компонент являлся сульфит-ионом, однако существует вероятность совместного присутствия бромида и сульфита.

С помощью программы IONCHROM были найдены условия разделения этих компонентов, для чего проведен численный эксперимент, в результате которого была получена теоретическая хроматограмма смеси, содержащей трудноразделяемую пару анионов (базовая методика), и динамическая карта хроматографической системы (ДКХС). ДКХС дает наглядное представление обо всех возможных вариантах разделения заданной смеси ионов на заданной хроматографической системе, что позволяет быстро скорректировать состав элюента и найти условия разделения рассматриваемой пары анионов. Этим условиям отвечают области диаграммы, где полосы, соответствующие сульфиту (4) и бромиду (5) не перекрываются.

Вертикаль I на рис. 16 проведена в соответствии с составом стандартного элюента: 2.5 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3.0 мМ  $\text{NaHCO}_3$ . Вертикаль II была проведена в ближайшей области разрешения полос бромид- и сульфит- анионов. Точка пересечения вертикали с осью абсцисс определила новый состав элюента: 3.2 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3.3 мМ  $\text{NaHCO}_3$ .

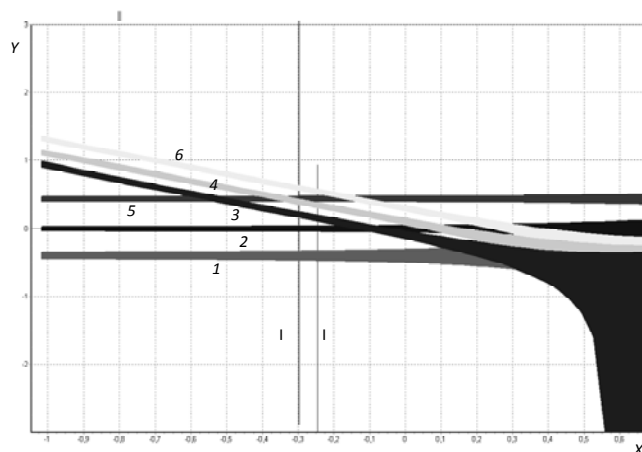


Рис. 16. Динамическая карта хроматографической системы.

Логарифмические координаты:  $Y$  – селективность,  $X$  – сила элюента. Соответствие полос ДКХС разделяемым анионам: 1-фторид, 2- хлорид, 3- фосфат, 4- сульфит, 5- бромид, 6- сульфат. Вертикаль  $I$  – исходные условия разделения: элюент: 2.5 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3.0 мМ  $\text{NaHCO}_3$  (полосы сульфита и бромид перебиваются). Вертикаль  $II$  – проведена в области разрешения полос. Новый элюент – 3.2 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3.3 мМ  $\text{NaHCO}_3$ .

В полученных новых условиях были проведены эксперименты – численный и натуральный – разделению модельной смесей анионов, где совместно присутствуют  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{Br}^-$ . На рис. 17 сопоставлены теоретическая и экспериментальная хроматограммы.

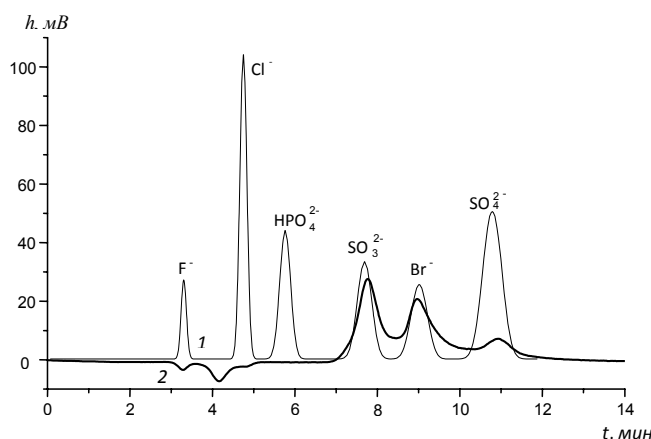


Рис. 17. Хроматограмма 1 – расчетная, разделение смеси анионов с концентрациями ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ): фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфит - 20, бромид - 15, сульфат – 20. Хроматограмма 2 – экспериментальная, разделение смеси анионов с концентрациями ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ): сульфит - 20, бромид - 15, сульфат - 3.

Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСТ; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в  $\text{H}^+$  - форме. Состав элюента– 3.2 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3.3 мМ  $\text{NaHCO}_3$ , скорость подачи 1.7  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Объем пробы - 30 мкл.

Далее провели эксперимент по идентификации бромид и сульфита в конденсате фумарольных газов. В результате исследования установили, что в образце содержится сульфит-ион и отсутствует бромид-ион (рис. 18).

Для нахождения условий определения сильно удерживаемого тиосульфат-иона снова использовали численный метод М6. С помощью ДКХС были найдены состав элюента, при котором время удерживания тиосульфата сокращается до 14 минут. Была рассчитана теоретическая хроматограмма разделения смеси анионов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) в новых условиях. В тех же условиях был проведен

эксперимент по определению тиосульфат-иона в реальной пробе. Сравнение теоретической и экспериментальной хроматограмм представлено на рис. 19.

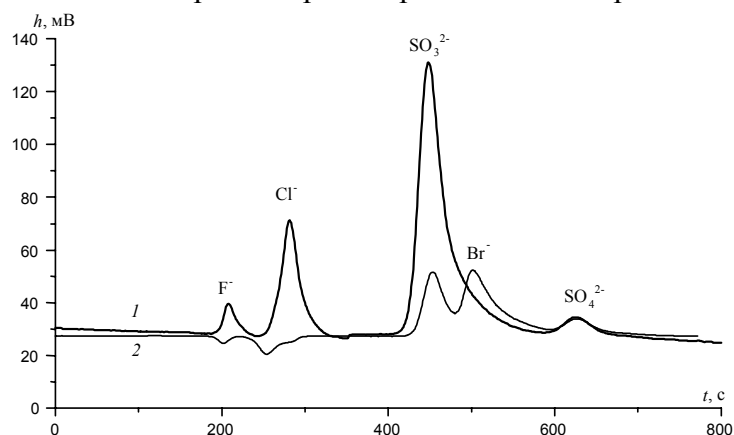


Рис. 18. Хроматограммы: 1 – исследуемого образца конденсата фумарольных газов, разведенного в 100 раз; 2 – стандартного раствора, содержащего 20 мг/дм<sup>3</sup> бромид-иона и 15 мг/дм<sup>3</sup> сульфит-иона.

Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в Н-форме. Состав элюента 3.2 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 3.3 мМ NaHCO<sub>3</sub>, скорость потока 1.7 см<sup>3</sup>/мин. Объем пробы 30 мкл.

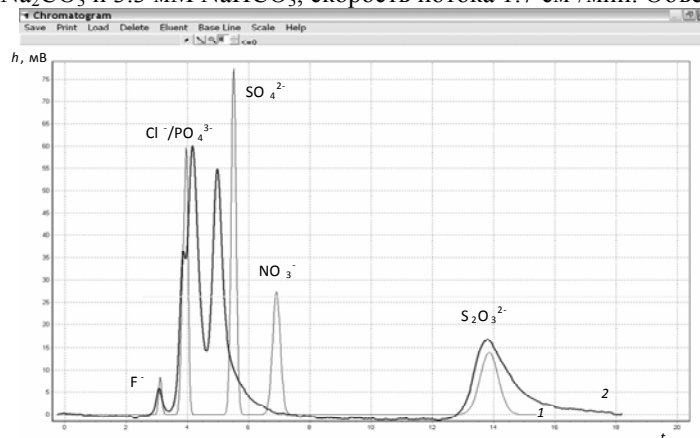


Рис. 19. Расчетная (1) и экспериментальная (2) хроматограммы для условий определения тиосульфата.

Абсцисса – ось времени 0–20 мин. Расчет проведен для смеси анионов с концентрациями (мг/дм<sup>3</sup>): фторид - 2, хлорид - 10, фосфат - 25, сульфат - 20, тиосульфат - 20. Эксперимент проведен для пробы, разбавленной в 100 раз. Разделяющая колонка 120×5 мм, КанК-АСт; подавительная колонка 100×10 мм, СПС-SAC в Н<sup>+</sup>-форме. Элюент – 13.42 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 3.84 мМ NaHCO<sub>3</sub>, скорость элюирования 1.6 см<sup>3</sup>/мин. Объем пробы 30 мкл.

Сульфид-ион и ион аммония не детектируются в рамках выбранного базового способа анализа. Для определения сульфид-иона использовали способ М1, согласно которому после подавителя в водородной форме располагалась проявительная колонка с катионитом в калиевой форме. В результате образующаяся в подавителе слабодиссоциирующая сероводородная кислота преобразовалась в хорошо проводящую калийную соль и чувствительность определения резко возрастала. На рис. 20 представлены результаты определения сульфид-иона в образце.

Для определения содержания в пробах аммония был использован способ М3. В качестве послеклоночного реактора используется подавитель в водородной форме, а нитрит-ион включен в состав щелочного элюента. Перед вводом в инжектор хроматографа использовалось ионообменное отделение анионов пробы. Ион аммония определяли в виде отрицательного пика на фоне хорошо проводящего элюента.



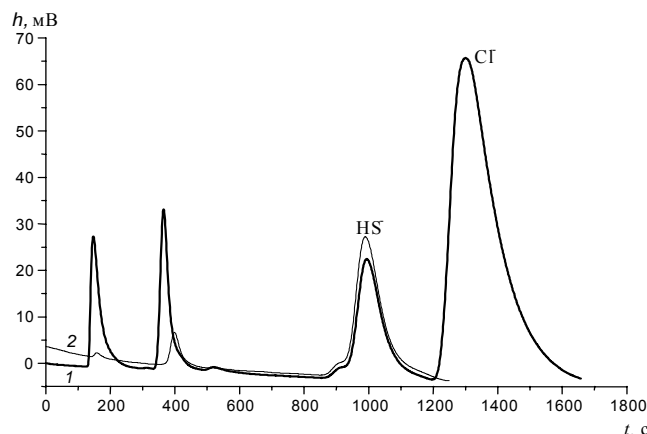


Рис. 20. Хроматограммы: 1 - образца, разведенного в 110 раз; 2 - модельного раствора сульфида натрия с концентрацией  $9.6 \text{ мг/дм}^3$  по сере.

Пики компонентов с временами удерживания до 600 с не идентифицировались. Разделяющая колонка  $120 \times 5 \text{ мм}$ , КанК-АСт, подавительная колонка  $120 \times 5 \text{ мм}$ , СПС-SAC-8 в  $\text{H}^+$ -форме, проявительная колонка  $100 \times 3 \text{ мм}$ , СПС-SAC-8 в  $\text{K}^+$ -форме. Элюент  $3 \text{ мМ NaOH}$ , расход  $1.9 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Объем пробы  $30 \text{ мкл}$ .

Результаты определения иона аммония в образце описанным способом представлены на рис. 21.

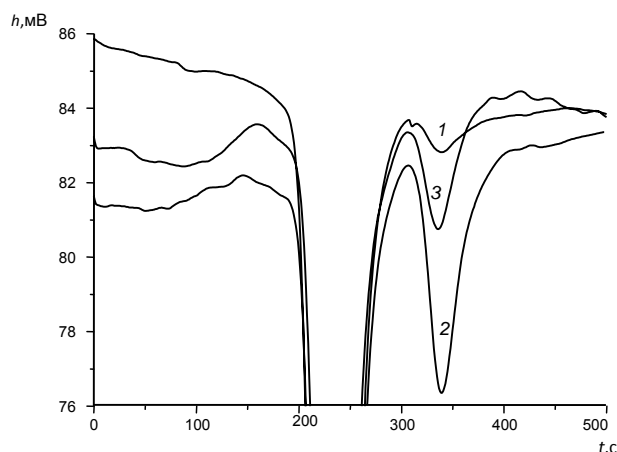


Рис. 21. Хроматограммы: 1 и 2 - модельных растворов иона аммония с концентрациями  $1.8$  и  $10 \text{ мг/дм}^3$ , соответственно; 3 - анализируемого образца, разбавленного в 10 раз.

Разделяющая колонка:  $100 \times 4 \text{ мм}$ , КанК-БП; подавительная колонка  $100 \times 8 \text{ мм}$ , СПС-SAC-8 в  $\text{H}^+$ -форме. Элюент:  $4.8 \text{ мМ NaOH}$  и  $1.1 \text{ мМ NaNO}_2$ , скорость потока  $1.2 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Объем пробы  $30 \text{ мкл}$ .

Результаты решения поставленной аналитической задачи представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения анионов в конденсате фумарольных газов

Ионы, $\text{г/дм}^3$						
$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{NH}_4^+$
$0.10 \pm 0.01$	$1.70 \pm 0.05$	$10.5 \pm 0.5$	$0.90 \pm 0.04$	$2.2 \pm 0.2$	$7.0 \pm 0.5$	$0.004 \pm 0.001$

## Заключение

В работе представлены некоторые результаты исследований Лаборатории сорбционных методов в области теории и практики ИХ, заключающиеся в создании

ряда новых способов, обозначенных М1-М6, для чувствительного и высокоселективного определения ионного состава и проведения вещественного анализа сложных природных объектов.

Описанный систематический ход ионохроматографического анализа конденсата фумарольных газов продемонстрировал эффективность используемой методологии анализа многокомпонентных растворов электролитов. Априорная характеристика объекта и постановка аналитической задачи позволили составить план исследований. Численный эксперимент на базе математической модели ИХ и соответствующей программы стал важной частью процедуры анализа. Использование программного средства IONCHROM позволило решить проблемы идентификации сложной смеси ионов, повысить правильность анализа, сведя к минимуму количество рутинного эксперимента.

### Список литературы

1. Small H., Stevens T.S., Bauman W.C. // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. pp. 1801.
2. Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W. // *Journal of Chromatography A.* 2008. Vol. 1184. pp. 456-473.
3. Сенявин М.М., Веницианов Е.В., Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42. № 1. С. 82-88.
4. Каталог фирмы Аквилон [http://www.prochrom.ru/ru/?idp=products\\_cat&cat=14&idprod=StayerIon](http://www.prochrom.ru/ru/?idp=products_cat&cat=14&idprod=StayerIon) Проверено 27.07.2017.
5. Каталог фирмы Dionex <http://www.dionex.com/en-us/index.html>. Проверено 27.07.2017.
6. Madden J.E., Shaw M.J., Dicinowski G.W., Avdalovic N. et al. // *Analytical Chemistry.* 2002. Vol. 74. pp. 6023-6030.
7. Долгоносов А.М., Ипполитова О.Д. // *Журн. аналит. химии.* 1993. Т. 48. № 2. С. 1361-1372
8. Dolgonosov A.M. // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 671. pp. 33-41.
9. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54. № 2. С. 118.-122/
10. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К., Руденко Б.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2001. Т. 1. Вып. 4. С. 572.-578/
11. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 12. С. 1276.-1283/
12. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К. // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 11. С. 1162-1171
13. Прудковский А.Г. // *Доклады АН.* 2013. Т. 453. № 4. С. 373.
14. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. // *Доклады АН.* 2013. Т. 449. № 3. С. 295-299.
15. Долгоносов А.М. // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 8. С. 1989-1991.
16. А.С. 1161513 СССР, МКИЗ С08J8/36, 212/14, ВОИН20/30. Способ получения сорбента для ионной хроматографии/А.М. Долгоносов (СССР). №3627298/23-05; Заявл. 28.07.83; Оpubл. 15.06.85. Бюл. №22.
17. Долгоносов А.М., Лазейкина М.А. // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 11. С. 2048-2052.
18. Долгоносов А.М., Колотилина Н.К., Ядыков М.С., Бурмистров А.А. // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 5. С. 490-496
19. Патент РФ №2499628. А.М. Долгоносов, Н.К. Колотилина, М.С. Ядыков. Способ приготовления высокоэффективных колонок для ионной хроматографии./ Б.И. №33 от 27.11.13.
20. Dolgonosov A.M. // *React. Polym.* 1992. Vol. 17. pp. 95-99.
21. Dolgonosov A.M., Krachak A.N. // *J. Chromatogr. A.* 1993. Vol. 670. pp. 351-353.
22. Dolgonosov A.M., // *Abstr. International Ion Chromatography Symposium 1993.* Hyatt Regency Inner Harbor. Baltimore. Maryland. USA. 12-15 Sept. 1993. pp. 93.
23. Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 2. С. 153-155.
24. Калякина О.П., Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 10. С. 1064-1066.
25. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 8. С. 832-836.
26. Колотилина Н.К., Полицева Е.А., Долгоносов А.М., Зеленский М.Е. и др. // *Сорб-*

ционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 6. С.936-945.

27. Колотилина Н.К., Полинцева Е.А., Долгоносов А.М., Зеленский М.Е. // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 9. С. 906.

28. Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии*. 1991. Т. 46. № 2. С.253-264.

29. Колотилина Н.К., Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. // *Зав. лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 6. С. 5-9.

30. Колотилина Н.К., Полинцева Е.А., Долгоносов А.М. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. вып. 6. С.755-765.

31. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. *Ионный обмен и ионная хроматография*. М. Наука. 1993. 222 с.

32. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. *Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования*. ГЕОХИ РАН. Воронежский ГАСУ. Воронеж. 2013. 400 с.

33. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г. *Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование*. СПб. Лань. 2015. 468 с.

34. <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/ic-columns/>;  
<http://www.metrohm.com/de/unternehmen/news/14018-suppression-in-ionenchromatographie/>. Проверено 27.07.2017.

## References

- Small H., Stevens T.S., Bauman W.C., *Anal. Chem.*, 1975, Vol. 47, pp. 1801.
- Haddad P.R., Nesterenko P.N., Buchberger W., *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol. 1184, pp. 456-473.
- Senyavin M.M., Venitsianov E.V., Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 1987, Vol. 42, No 1, pp. 82-88. (Rus).
- Akvilon Catalogue. [http://www.prochrom.ru/ru/?idp=products\\_cat&cat=14&idprod=StayerIon](http://www.prochrom.ru/ru/?idp=products_cat&cat=14&idprod=StayerIon). Proved 27.07.2017.
- Dionex Catalogue. <http://www.dionex.com/en-us/index.html>. Proved 27.07.2017.
- Madden J.E., Shaw M.J., Dicoski G.W., Avdalovic N. et al., *Analytical Chemistry*, 2002, Vol. 74, pp. 6023-6030.
- Dolgonosov A.M., Ippolitova O.D., *J. Anal. Chem.*, 1993, Vol. 48, No 2, pp. 1361-1372.
- Dolgonosov A.M., *J. Chromatogr. A*, 1994, Vol. 671, pp. 33-41.
- Prudkovsky A.G., Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 1999, Vol. 54, pp. 104.
- Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G., Kolotilina N.K., Rudenko B.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 4, pp. 572-578. (Rus.)
- Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G., *J. Anal. Chem.*, 2002, Vol. 57, pp. 1089.
- Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G., Kolotilina N.K., *J. Anal. Chem.*, 2007, Vol. 62, pp. 1046.
- Prudkovsky A.G., *Doklady Mathematics*, 2013, Vol. 88, No 3, pp. 700.
- Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G., *Doklady Chem.*, 2013, Vol. 449, Part 1, pp. 89-93.
- Dolgonosov A.M., *Rus.J.Phys.Chem.*, 1984, Vol. 58, No 8, pp. 1989-1991. (Rus).
- Pat. Cert. 1161513 USSR, / Dolgonosov A.M. (USSR).15.06.85. Bull.№22.
- Dolgonosov A.M., Lazeikina M.A., *J. Anal. Chem.*, 1988, Vol. 43, No 11, pp. 2048-2052. (Rus.)
- Dolgonosov A.M., Kolotilina N.K. et al., *J. Anal. Chem.*, 2013, Vol. 68, No 5, pp. 444-449/
- Patent RF №2499628. / Dolgonosov A.M., Kolotilina N.K., Yadykov M.S./ 27.11.13. Bul. №33.
- Dolgonosov A.M., *React.Polym.*, 1992, Vol. 17, pp. 95-99.
- Dolgonosov A.M., Krachak A.N., *J. Chromatogr. A*, 1993, Vol. 670, pp. 351-353.
- Dolgonosov A.M., *Abstr. International Ion Chromatography Symposium 1993*, Hyatt Regency Inner Harbor, Baltimore, Maryland, USA, 12-15 Sept.1993. P.93.
- Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 1995, Vol. 50, No 2, pp. 153-155. (Rus.)
- Kaljagina O.P., Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 2003, Vol. 58, No 10, pp. 951-953/
- Kolotilina N.K., Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 2005, Vol. 60, No 8, pp. 738-742.

26. Kolotilina N.K., Polyntseva E.A., Dolgonosov A.M. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 6, pp.936-945. (Rus.)
27. Kolotilina N.K., Polyntseva E.A., Dolgonosov A.M., Zelensky M.E., *J. Anal. Chem.*, 2008, Vol. 63, pp. 827-831.
28. Dolgonosov A.M., *J. Anal. Chem.*, 1991, Vol. 46, No 2, pp .253-264. (Rus.)
29. Kolotilina N.K., Prudkovsky A.G., Dolgonosov A.M., *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, 2008, Vol. 74, No 6, pp. 5-9 (Rus.)
30. Kolotilina N.K., Polyntseva E.A., Dolgonosov A.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No.6, pp. 755-765. (Rus)
31. Dolgonosov A.M., Senjavin M.M., Voloshchik I.N. Ionnyi obmen i ionnaya khromatografiya (Ion Exchange and Ion Chromatography). M., Nauka, 1993, 222 p.(Rus)
32. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovtsev I.S., Prudkovsky A.G. Kolonochnaya analiticheskaya khromatografiya kak ob'ekt matematicheskogo modelirovaniya (Column Analytical Chromatography as Object of Mathematical Modeling) GEOKHI RAS – VGA-SU, Voronezh, 2013, 400 p. (Rus)
33. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Prudkovsky A.G. Kolonochnaya analiticheskaya khromatografiya: praktika, teoriya, modelirovaniye (Column Analytical Chromatography: Practice, Theory, Modeling) SPb., Lan', 2015, 468 p.(Rus)
34. <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/ic-columns/>;  
<http://www.metrohm.com/de/unternehmen/news/14018-suppression-in-ionenchromatographie/>. Proved 27.07.2017.

**Долгоносов Анатолий Михайлович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, профессор кафедры химии, Университет «Дубна», Москва

**Колотилина Надежда Константиновна** - научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

**Прудковский Андрей Гаральдович** - д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

**Dolgonosov Anatoly M.** – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific associate, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Prof. of Chemistry Chair, University «Dubna», Moscow, e-mail; [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)

**Kolotilina Nadezhda K.** – Scientific associate, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow

**Prudkovsky Andrey G.** – Dr.Sci (Phys., Math.) Leading scientific associate, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow