

УДК 541.183

© 1991 г.

А. М. ДОЛГОНОСОВ

## ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКОГО ХОДА АНАЛИЗА МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионную хроматографию (ИХ) широко используют как метод анализа смесей ионов. Частные методики анализа различных растворов обычно требуют существенной доработки при переходе от одной задачи к другой. При этом поиск новых условий определения во многом случаен, слабо используется накопленный опыт и, как следствие, не полностью реализуются возможности метода ИХ. Между тем на пути к автоматизации анализа смесей ионов необходимо наиболее полно формализовать процесс создания методики, используя знания в области организации и теории процесса ИХ, сведения о сорбентах. Такая методика должна представлять собой логически обусловленную рациональную систему действия исследователя или управляющей ЭВМ, что иначе можно назвать систематическим ходом хроматографического анализа смесей ионов.

**Классификация смесей ионов в хроматографическом анализе.** Информация, получаемая в результате хроматографического опыта, имеет две составляющие: искомую — информацию о составе неизвестной смеси и сопутствующую — информацию о хроматографической системе. Следовательно сведения о составе неизвестной смеси могут быть получены вычитанием из результатов эксперимента соответствующей информации о хроматографической системе (в частности, правильность выводов о составе смеси связана не только с ошибками, содержащимися в полной экспериментальной информации, но и с правильностью определения и использования данных об аналитической системе). О первой составляющей результатов анализа — информации о качественном и количественном составе смеси — до опыта известно крайне мало: ведь она и является целью исследования. Напротив, та часть информации о приборе, которая является сопутствующей в результатах анализа, заведомо может быть сколь угодно полной. Действительно, объективные данные об аналитической системе могут быть получены независимо от опытов, где рассматриваются неизвестные смеси. Например, при проведении опытов по хроматографическому разделению известных (модельных) смесей единственно новой информацией в результате разделения будут сведения о разделяющей системе. Меняя состав и концентрацию модельных смесей, в принципе, можно получить любую необходимую для анализа неизвестных смесей информацию о приборе. Указанная процедура является определенным тестированием аналитической системы, когда находят ее отклики на известные возмущения в виде модельных смесей. Прибор в таком случае описывается известной моделью «черного ящика». Очевидно, что получающиеся при тестировании прибора корреляции по-

зволяют классифицировать смеси в соответствии со свойствами аналитической системы.

Выходная кривая хроматографического разделения смеси (хроматограмма) позволяет судить, к какому классу следует отнести рассматриваемую смесь. Особенности хроматограммы (сильное различие в высотах соседних пиков, слишком малая высота пика, слишком сильное или очень слабое различие в удерживании соседних компонентов, многозначность отклика прибора на присутствие в пробе некоторых веществ) и причины, их порождающие, позволяют сформулировать основные критерии классификации смесей.

В ионной хроматографии такими критериями являются: соотношение и порядок концентрации компонентов смеси, константы ионного обмена и константы диссоциации компонентов. В общем случае сюда могут входить также константы комплексообразования и других реакций между компонентами смеси, элюентом и сорбентом. Если представить себе фазовое пространство, где на осях отложены указанные критерии, то каждая точка такого пространства будет обозначать различные смеси ионов, причем область традиционного применения ИХ будет ограничена замкнутой поверхностью, где критерии принимают крайние (аномальные) для ИХ значения.

Назовем элементарными смеси, имеющие аномальное значение одного и только одного из указанных критериев. Охарактеризуем их.

1. *Микропримесная смесь.* Применяемый метод анализа в своем базовом варианте имеет пределы обнаружения различных веществ, равные таким концентрациям, ниже которых определение этих веществ в рамках базового варианта метода невозможно. Поэтому смесь, в которой в числе прочих компонентов требуется определить компонент с концентрацией ниже предела обнаружения, отнесена к смесям и по характерному признаку — содержанию микропримеси — названа микропримесной.

2. *Микрокомпонентная смесь.* Селективность определения компонента базовым вариантом анализа может быть недостаточной для анализа смеси, где отношение концентраций сопутствующего и определяемого компонентов превышает предел по селективности. В такой смеси определяемый компонент является микрокомпонентом, а сопутствующий — макрокомпонентом, что обусловило название смеси.

3. *Трудноразделимая смесь.* Два равнозарядных иона такой смеси имеют близкие константы обмена на ионы элюента (т. е. константа обмена одного из рассматриваемых ионов на другой на данном сорбенте близки к 1). Эффективности базового варианта метода анализа не хватает для разделения указанных компонентов смеси.

4. *Составная смесь.* Два иона такой смеси имеют настолько сильно различающиеся константы обмена, что становится невозможным их одновременное определение в рамках базового варианта метода. Такая смесь как бы искусственно составлена из разнородных (с точки зрения хроматографии) компонентов.

5. *Слабопроводящая смесь.* Базовый вариант ИХ для детектирования использует универсальное свойство ионов — электропроводность, измеряющуюся в нейтральной среде. В таких условиях не все вещества, имеющие ионные формы, диссоциированы. Диссоциация по первой ступени этих веществ характеризуется  $pK \geq 7$  и недостаточна для их определения в рамках базового варианта метода ИХ. Смесь, содержащая в числе определяемых слабопроводящее в указанном выше смысле вещество, названа слабопроводящей.

Таблица 1

## Элементарные смеси ионов в ИХ

Названия смеси	Характеристический критерий	Значение критерия	Символ. смеси
Микропримесная	Концентрация (порядок величины)	Ниже предела обнаружения	
Микрокомпонентная	Концентрация (отношение для соседних компонентов)	Более предела селективности	$\mu$
Трудноразделимая	Константа обмена (отношение)	Обычно 0,8—1,2	$\delta$
Составная	Константа обмена (отношение)	Более 15—20	$\sigma$
Слабопроводящая	Константа диссоциации ( $pK$ )	$pK \geq 7$	$\lambda$
Полиморфная	1-я и высшая константы диссоциации	$pK$ 3—11	$\zeta$

Таблица 2

## Базовые смеси ионов в ИХ

Название смеси (характеристика)	Эффективность колонки (число ТТ)	Селективность (константа обмена)	Символ смеси
Базовая 11 (простая смесь слабоудерж. ионов)	$\leq 1000$	$< 1$	B11
Базовая 12 (простая смесь среднеудерж. ионов)	$\leq 1000$	1—20	B12
Базовая 13 (простая смесь сильноудерж. ионов)	$\leq 1000$	$> 20$	B13
Базовая 21 (смесь слабоудерж. ионов)	$> 1000$	$< 1$	B21
Базовая 22 (смесь среднеудерж. ионов)	$> 1000$	1—20	B22
Базовая 23 (смесь сильноудерж. ионов)	$> 1000$	$> 20$	B23

6. *Полиморфная смесь.* Некоторые вещества в условиях базового варианта метода ИХ имеют несколько ионных форм. Это обусловлено тем, что в соответствующий диапазон рН попадают значения  $pK$  второй или высших ступеней диссоциации. Хроматографическое поведение таких веществ сильно зависит от рН среды в зоне их обмена, что усложняет анализ и может привести к ложной идентификации компонента. Смесь, содержащая в числе определяемых полиморфное в указанном выше смысле вещество, названа полиморфной.

Названные типы элементарных смесей перечислены в табл. 1, где для удобства предложены их обозначения.

Смеси, в отличие от элементарных не имеющие критериев с аномальным значением, названы **базовыми**. Базовые смеси расположены внутри рассмотренной области пространства критериев и удобны для анализа с помощью базового варианта метода ИХ. По удержанию и по эффективности пиков класс базовых смесей можно разбить на шесть групп, которые перечислены в табл. 2 с указанием соответствующих обозначений. К сожалению, более подробную классификацию базовых смесей по эффективности системы в общей статье обосновать сложно.

Реальные растворы могут представлять собой **сложные** смеси — различные сочетания элементарных и базовых смесей. Поэтому ход анализа

сложных смесей должен состоять из нескольких операций, соответствующих анализу базовых и элементарных смесей.

Пользуясь обозначениями базовых и элементарных смесей, любую сложную смесь можно записать в виде соответствующего шифра. Причем, как правило, более или менее подробную запись шифра сложной смеси можно сделать еще до анализа. Следует иметь в виду «принцип отбрасывания необоснованных качеств смеси», т. е. в шифре объекта указываются лишь те элементарные смеси, которые соответствуют известным его качествам. Пусть, например, в анализируемой смеси среднеудерживаемых анионов важно определение микрокомпонентов и компонентов, близких по селективности и неизвестных по заряду.

Состав шифр такого образца. Базовая смесь: В22 (см. табл. 2). Элементарные смеси  $\mu$ ,  $\delta$  и  $\xi$  (см. табл. 1). Итак, предварительный шифр образца В22  $\mu\delta\xi$ . По мере получения экспериментальной информации шифр сложной смеси может быть уточнен.

Исходя из представления о хроматографической системе как о «черном ящике», отметим, что для определения **различных** элементарных смесей требуется использовать **разные** «черные ящики». Ограниченность рассмотрения прибора в виде «черного ящика» отчетливо проявляется на границе его рабочего диапазона, где разным по сути возмущениям системы соответствует один и тот же отклик (с потерей информации о составе смеси). В рамках такого описания невозможен поиск пути решения соответствующей аналитической задачи.

Та же ситуация, но рассмотренная «изнутри», с точки зрения подхода, базирующегося на знании структуры аналитической системы и протекающих в ней процессов, может быть предсказана в ряду других решений рассматриваемой аналитической задачи. Такие решения соответствуют разным наборам значений «внутренних» параметров прибора и, в отличие от модели «черного ящика», не нуждаются в дополнительных предположениях.

Для анализа же базовых смесей в принципе достаточно использование модели «черного ящика», однако проведение интерполяций и экстраполяций для решения конкретных аналитических задач более обосновано с позиций второго подхода, базирующегося на знании теории процесса.

**Линейная теория хроматографического разделения ионов.** В работе [1] разработан теоретический подход, позволяющий связать параметры хроматограммы с фундаментальными характеристиками ионов, сорбентов и элюента, такими как константы ионного обмена, коэффициенты эквивалентной электропроводности ионов, параметры структуры зерен разделяющего сорбента и другие характеристики разделяющих и подавляющих сорбентов, природа и концентрации компонентов элюента, размеры колонок и скорость элюента. В работе [2] показано, что с помощью разработанной теории возможен априорный расчет хроматографической системы под задачу анализа базовой смеси среднеудерживаемых компонентов и выбор рациональных условий разделения смеси. Принципы оптимизации хроматографического анализа смесей ионов рассмотрены в работе [3], где дана графическая интерпретация теории [1], позволяющая проводить оптимизацию наглядно и эффективно. В любом из указанных случаев разработанный математический аппарат направлен на расчет параметров базы метода ИХ: сорбентов, колонок и элюента для базового способа ионной хроматографии — двухколоночного варианта [4], и, следовательно, на анализ базовых смесей. Таким образом, теория

позволяет каждой базовой смеси ионов поставить в соответствие параметры сорбентов (емкость, параметры структуры зерен), количественный и качественный состав элюентов. В случае анализа базовых смесей сильноудерживаемых ионов возникают нелинейные эффекты, которые не могут быть описаны линейной теорией, но тем не менее удовлетворительно объясняемые с позиций модели «нелинейной динамики» [5]. Здесь также существует соответствие базовых смесей и внутренних параметров аналитической системы. В случае анализа базовых смесей слабоудерживаемых ионов в подавительной колонке могут возникать ион-экслюзионные эффекты [4], которые в рамках базового способа можно сделать несущественными, используя, например, короткие подаватели. Поэтому анализ таких смесей может быть описан в рамках линейной теории.

На базе теоретического подхода [1] и его графической интерпретации [3] разработан расчетный способ анализа элементарных смесей — метод обращения селективности [6] (R), который использует прогнозируемые расчетом интервалы значений концентрационного параметра элюента, соответствующие полному разделению смеси разнозарядных ионов, причем порядок элюирования ионов различен для разных интервалов. Метод позволяет в случае разнозарядных элементарных смесей повышать селективность определения при анализе микрокомпонентных смесей, переводить в одну область условий анализ составных смесей и анализировать полиморфные смеси — сложные объекты, чисто эмпирическое исследование которых малоэффективно. Способ обращения селективности не является единственным дополнительным к базовому способом, предназначенным для анализа элементарных смесей. Рассмотрим другие способы организации процесса ИХ.

**Способы организации хроматографического анализа смесей ионов.** Аналитическая система ионного хроматографа включает: колонки разделяющие, подавительные, поглощающие, накопительные и другие, насос высокого давления, дозатор, переключающие краны, детекторы. Схема соединения указанных элементов и принцип работы схемы составляют способ организации хроматографического анализа смесей ионов.

Основным (базовым) способом организации анализа в ИХ является, как уже было сказано, двухколоночная схема. Поле возможностей способа во введенном выше фазовом пространстве критериев ионных смесей обозначает область базовых смесей (рис. 1).

На рис. 1 рассмотрена трехмерная система координат, где на одной из осей отложены значения  $\Delta \lg K_{ij} \equiv \lg(K_{ij}/K_{i'j})$  для пар ионов  $i, i'$ . Значениям  $|\Delta \lg K_{ij}| \leq \epsilon < 0,2$  соответствуют трудноразделимые смеси ( $\delta$ ), а  $|\Delta \lg K_{ij}| \geq S \geq 1,3$  соответствуют составные смеси ( $\sigma$ ). На другой оси системы координат в положительном направлении отложены значения  $\Delta \lg c_i$  для пар ионов  $i, i'$ . Значениям  $|\Delta \lg c_i| > \text{ПС}$  (предел по селективности) соответствуют микрокомпонентные смеси ( $\mu$ ). По этой же оси, но в отрицательном направлении отложены значения  $-\lg c_i$ . Значениям  $-\lg c_i > \text{ПО}$  (предел обнаружения) соответствуют микропримесные смеси ( $\lambda$ ). На третьей оси системы координат отложены значения  $pK$  диссоциации ионов или соответствующих кислот. Значениям 1-й константы диссоциации  $pK \geq 7$  соответствуют слабопроводящие смеси ( $\lambda$ ), а значениям 2-й и высших констант в интервале  $3 \leq pK \leq 11$  (который может быть расширен при использовании более концентрированных элюентов) соответствуют полиморфные смеси ( $\xi$ ). Тело на графике, образованное указанными границами, представляет собой параллелепипед — область

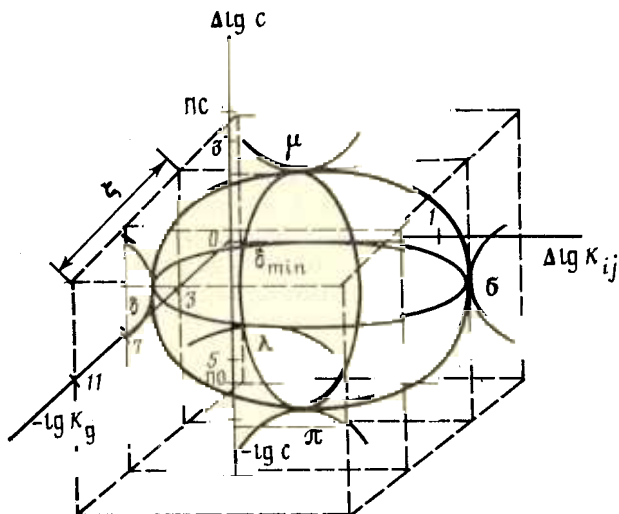


Рис. 1. Изображение в пространстве критериев (концентрация  $c_i$ , константа обмена  $K_{ij}$ , константа диссоциации  $K_d$ ) области базовых смесей (эллипсоид) и граничащих с ней областей элементарных смесей

базовых смесей, хотя правильнее было бы говорить о вписанном в него эллипсоиде, исключаяющем трудные для анализа привершинные области. Область пространства, внешняя по отношению к эллипсоиду, является областью сложных смесей, где элементарным смесям соответствуют цилиндрические области, построенные на главных эллипсах как на основаниях, с осями, параллельными координатными осями.

На анализ отдельных элементарных смесей направлены следующие способы.

1. Метод вычитания мешающего сигнала с использованием поглощающих колонок [7] и дополнительных детекторов [8] ( $D$ ) может быть применен для анализа микрокомпонентных, трудноразделимых и слабопроводящих смесей, а также в частных случаях анализа других элементарных смесей. Схема и принцип использования подавительных колонок приведены на рис. 2. Принцип работы поглощающих колонок заключается в переводе некоторых компонентов смеси ионов, прошедших подавитель, в малодиссоциирующие соединения путем ионообменной реакции. Например, колонка с сульфокатионообменником в Ag-форме поглощает хлорид, бромид и иодид, колонка с сульфокатионообменником в Hg-форме, кроме указанных, поглощает нитрит-ион, а с катионообменником в Al-форме — фторид- и фосфат-ионы. Та же схема, но с колонками (вместо поглощающих), переводящими слабопроводящие компоненты смеси в хорошо проводящие, может быть использована для определения анионов карбоновых кислот или катионов аммониевых оснований [9]. Наконец, для определения компонентов, переводящихся подавителем в недиссоциирующие формы, целесообразно использовать дополнительные детекторы: кондуктометрические (одноколоночная схема [4]), спектрофотометрические, электрохимические и другие, устанавливаемые перед подавителем.

2. Способы деления потока с накоплением компонентов смеси (C, S, M). К ним относятся: концентрирование смеси ионов на накопительной

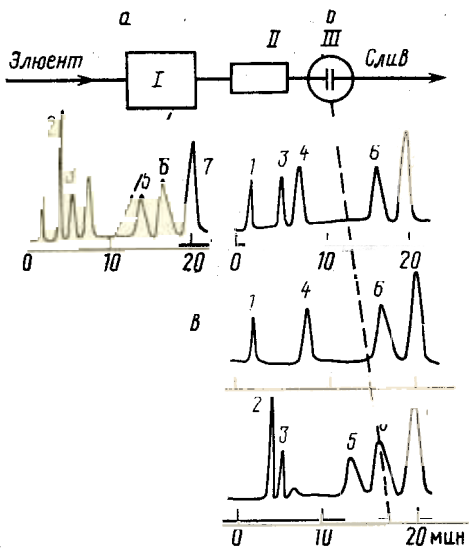


Рис. 2

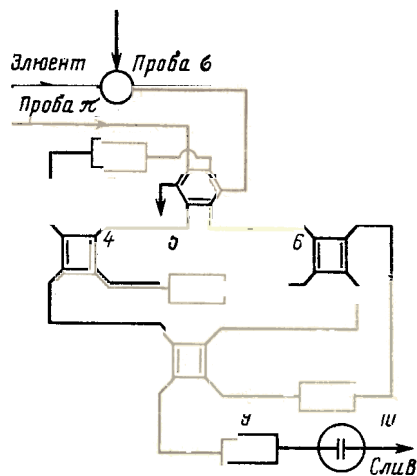


Рис. 3

Рис. 2. Способ вычитания кондуктометрического сигнала с использованием поглощающих колонок

I — двухколоночная (базовая) схема ионного хроматографа; II — поглощающая колонка; III — кондуктометрическая ячейка; а — разделение модельной смеси базовой схемой: 1 —  $F^-$ , 2 —  $Cl^-$ , 3 —  $NO_2^-$ , 4 —  $HPO_4^{2-}$ , 5 —  $Br^-$ , 6 —  $NO_3^-$ , 7 —  $SO_4^{2-}$ ; Элюент 2,4 мМ  $Na_2CO_3/3,0$  мМ  $NaHCO_3$ ; б — поглощающая колонка (II) с катионообменником в Ag-форме; в — II с катионообменником в Hg-форме; П с катионообменником в Al-форме

Рис. 3. Способы С и S

1 — дозатор; 2 — шестиходовой кран; 3 — разделяющая колонка с сорбентом очень низкой емкости; 4, 6, 7 — четырехходовые краны; 5 — разделяющая колонка с сорбентом средней емкости; 8 — разделяющая колонка с сорбентом сравнительно высокой емкости; 9 — подавительная колонка, 10 — кондуктометрическая ячейка

колонке (С) для анализа микропримесных смесей; способ деления потока для анализа составных смесей (S) и способ многомерной хроматографии [10] (М) для анализа микрокомпонентных смесей. Первые два способа могут использовать одну и ту же схему (рис. 3), содержащую три последовательно соединенных через краны-переключатели колонки, причем в 1-й колонке находится сорбент очень низкой емкости (порядка 0,1 мкМ/мл) для разделения сильноудерживаемых компонентов (константа обмена  $10^2$ ), во 2-й — сорбент для разделения среднеудерживаемых компонентов (емкость 10 мкМ/мл, константы обмена  $10^0-10^1$ ), в 3-й колонке — сорбент для слабоудерживаемых компонентов (емкость  $10^2$  мкМ/мл, константы обмена 0,1). В такой схеме для накопления используется предыдущая, а для разделения накопленной смеси — последующая колонка.

Способ многомерной хроматографии (рис. 4) позволяет «вырезать» участки хроматограммы, содержащие пики микрокомпонентов, определяемых на фоне макрокомпонентов, и более подробно их «рассматривать» при повторном разделении накопленных на вспомогательной колонке компонентов, соответствующих «вырезанному» участку хроматограммы.

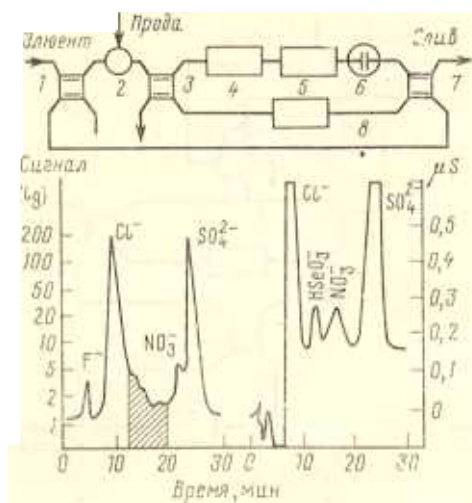


Рис. 4

Рис. 4. Способ многомерной хроматографии М

1, 3, 7 — четырехходовые краны; 2 — дозатор; 4 — разделяющая колонка; 5 — подавительная колонка; 6 — кондуктометрическая ячейка; 8 — накопительная колонка

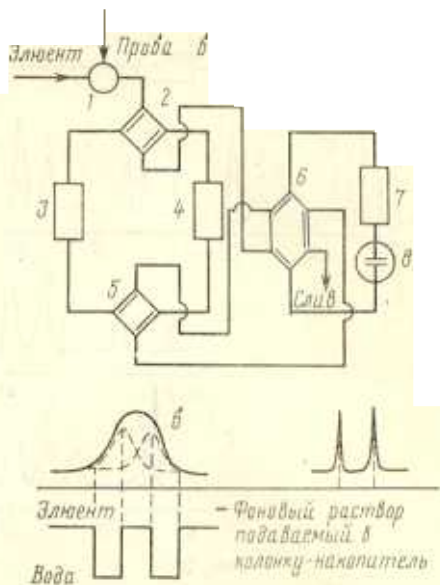


Рис. 5

Рис. 5. Способ циркуляционной хроматографии Z

1 — дозатор; 2, 5 — четырехходовые краны; 3, 4 — разделяющие колонки; 6 — шести ходовой кран; 7 — подавительная колонка; 8 — кондуктометрическая ячейка

3. Метод циркуляционной ИХ (Z) целесообразно использовать для анализа трудноразделимых смесей. Схема, построенная на основе одно- или двухколоночного варианта ИХ, может использовать управляемый по сигналу детектора выпариватель, преобразующий элюат одного цикла в раствор, дозируемый в следующий цикл разделения [11].

Более удобная в реализации схема управляемой циркуляционной системы приведена на рис. 5. Здесь используют две одинаковые разделяющие колонки, работающие поочередно в режимах разделения и накопления компонентов смеси. Указанные способы циркуляционной ИХ в идеальном случае отсутствия пустых объемов в элементах схем позволяют увеличить степени разделения компонентов пропорционально количеству циклов разделения. Схема на рис. 5 может быть использована также для осуществления многомерной хроматографии (см. выше), т. е. для анализа микрокомпонентных смесей.

4. Способы, использующие выбор элюентов (E, G) для анализа слабопроводящих и составных смесей. К таким способам относится и рассмотренный ранее метод обращения селективности, который, в частности, необходим для анализа полиморфных смесей.

Параметрами, контролируемыми в способе E, важными для элюентов в анализе слабопроводящих смесей являются pH и максимальное различие в способности к детектированию (включая нейтрализацию в подавителе) [12].

Для анализа составных смесей применяют градиентное элюирование (G), где наиболее важными параметрами компонентов элюентов явля-



## Матрица приоритетности способов организации анализа методом ионной хроматографии

Элементарная смесь	D	C	S	M	Z	E	G	R
Микропримесная, $\lambda$	2	3				1		
Микрокомпонентная, $\mu$	2			3				1
Трудноразделимая, $\delta$	2				3			1
Составная, $\sigma$			2				3	1
Слабопроводящая, $\lambda$	2					1		
Полиморфная, $\zeta$	2							1

Примечание. Названия способов организации анализа даны в тексте; цифры в таблице обозначают очередность использования способа в анализе соответствующей элементарной смеси.

ются константы ионного обмена, их концентрации, производные концентраций и остаточная после подавления электропроводность, которая в опыте не должна сильно отклонять фоновую линию от горизонтали [13].

### Матрица приоритетности способов в анализе элементарных смесей.

На основании рассмотренных связей между элементарными смесями и способами их анализа можно составить таблицу очередности в использовании способов организации хроматографического анализа смесей ионов для анализа элементарных смесей (табл. 3). При составлении матрицы приоритетности руководствовались следующими правилами.

1. Выбор оптимальной базовой смеси. При определении базовой составляющей сложной смеси неправильный ее выбор приведет к увеличению числа элементарных смесей, необходимых для описания сложной смеси. Первое правило можно сформулировать так: базовую смесь выбирают таким образом, чтобы количество элементарных смесей, необходимых для описания сложной смеси, было минимально возможным. Например, во многих случаях сочетание  $V1x$  и  $\delta$  (или  $\mu$ ) можно заменить на  $V2x$ ; или, если в анализируемую смесь входит составная с одним компонентом из группы менее удерживаемых, который является искомым, то сочетание  $Vy1$  (или  $Vy2$ ) и  $\sigma$  целесообразно заменить на  $Vy2$  (или соответственно  $Vy3$ ).

2. Ряд трудоемкости способов организации анализа. Основываясь на оценке сложности схемы и принципа осуществления того или иного способа, известных в литературе примерах их применения, нам представляется следующий ряд возрастания трудоемкости выполнения способов: R, E, D, C, S, M, G, Z. Очевидно, что при прочих равных условиях в первую очередь следует использовать более простой способ из приведенных в табл. 3 для анализа одной и той же смеси. Это второе правило приоритетности в анализе элементарных смесей.

3. Еще одно очевидное правило: если один и тот же способ может быть использован в анализе нескольких элементарных смесей, входящих в состав сложной смеси, то в записи решения аналитической задачи этот способ указывают одним символом и его использование предпочтительнее, чем более частных способов, выполняющих те же функции, но по отдельности.

**Формула анализа сложной смеси ионов методом ИХ.** Анализ сложной смеси можно описать уравнением, исходя из следующих соображений. Целью описания аналитической системы с позиций «черного ящика» явилась классификация смесей ионов по их характеристике на хроматографической кривой. В итоге любая смесь ионов в ИХ может быть представ-

лена соответствующим шифром. С другой стороны, целью описания аналитической системы на основе знания ее структуры и протекающих в ней процессов явились поиск и конкретизация структуры системы и параметров ее элементов для анализа базовых и элементарных смесей ионов. Оба описания характеризуют разные представления одних и тех же аналитических задач, что и приводит к уравнению

$$[\text{Шифр смеси}] = \left[ \begin{array}{l} \text{Способы анализа элементарных смесей} \\ \text{Параметры режима и элементов системы} \end{array} \right]. \quad (1)$$

Матрица приоритетности, очевидно, является следствием уравнения (1).

Связи между элементарными смесями и способами организации анализа можно выразить и в операционном виде. Приведем наиболее важные соотношения эквивалентности

$$\begin{aligned} C\pi &= \mu \\ M\mu &= B \\ Z\delta &= B \\ C\sigma &= B \\ DE\lambda &= B \\ R\zeta &= B \end{aligned} \quad (2)$$

где символы способов являются операторами, а B обозначает область режимов базового варианта метода ИХ. Знак « $\equiv$ » в соотношениях (2) служит для обозначения отношения «как правило», или «почти всегда» эквивалентно. Например, при концентрировании микропримесной смеси как правило получают микрокомпонентную смесь, хотя в случае маломинерализованных вод это не всегда верно; для прямого или косвенного определения слабопроводящих компонентов (см. пятое соотношение) необходимо осуществить выбор детектора (D) и соответствующего по уровню фонового сигнала элюента (E).

В результате рассмотрения соотношений (1) и (2) можно формально записать систематический ход хроматографического анализа смесей ионов — в виде формулы анализа

$$\text{Вух} | e | \rightarrow \text{Ву}'x' | e' = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{C_i}{i} + \frac{\sum_{i=1}^{n_2} \frac{C_i}{i} + \frac{\sum_{i=1}^{n_3} \frac{C_i}{i}}{n_2+1}}{n_1+1} \quad (3)$$

где Вух — базовая смесь, (e) — элементарная смесь,  $C_i$  — способы организации анализа. В правой части равенства (3) для удобства записи введены арифметические знаки, не обозначающие арифметические действия: знаменатель дроби представляет собой номер этапа анализа. Этапы разделены знаками «+». Нумерация этапов не сквозная: ее проводят внутри блоков неизменной информации. Определим блок неизменной информации как набор способов организации анализа, после использования которого шифр анализируемой смеси изменяется (уточняется). В левой части уравнения (3) оптимизирована базовая смесь.

Для наглядности представления систематического хода анализа построим диаграмму, где разным блокам неизменной информации (БНИ)

соответствуют горизонтальные линии на разных уровнях; точки на этих линиях соответствуют способам организации анализа рассматриваемого БНИ. Последовательность выполнения способов задается слева направо (рис. 6). На диаграмме каждая горизонталь (т. е. БНИ) обозначена слева шифром соответствующей сложной смеси.

Рассмотрим пример составления формулы анализа. Дан образец питьевой воды. Требуется определить анионный состав, в том числе содержание токсичных компонентов (ионогенных).

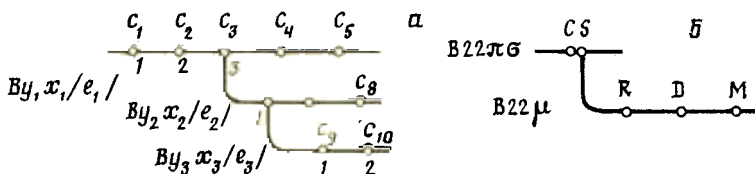


Рис. 6. Диаграммы систематического хода анализа  
 а — общий случай;  $C_1$ — $C_{10}$  — способы организации процесса;  
 диаграмма, соответствующая формуле (4)

Обычно анионный состав питьевых вод соответствует области среднеудерживаемых компонентов. Предельно допустимые концентрации токсичных компонентов (ПДК) обычно находятся на уровне пределов их обнаружения или ниже. Кроме того, желательно определить не только среднеудерживаемые токсичные компоненты, но и слабо- и сильноудерживаемые. Поэтому предварительный шифр смеси  $B12\pi\sigma$ . Однако согласно соотношениям (2), после возможной операции концентрирования микропримесной смеси вполне вероятно возникновение микрокомпонентной смеси, что по первому правилу приоритетности приведет к повышению ранга базовой смеси:  $y=2$ . Итак, предварительный шифр смеси:  $B22\pi\sigma$ . Согласно табл. 3 и правилу 3, имея ввиду близость по характеру и схеме способов  $C$  и  $S$ , БНИ содержит способы  $C$  и  $S$ , которые могут быть выполнены одновременно на первом этапе. Проведенный таким образом анализ был бы полным, если бы не обнаружилось, что эффективность примененного для  $B22$  сорбента не достаточно для получения необходимой селективности определения токсичного компонента. Новый БНИ задается шифром:  $B22\mu$  и содержит способы  $R$ ,  $D$  и  $M$ . Расчетным путем ( $R$ ) определяют параметры сорбента, разделяющей колонки и элюента, необходимые для определения микрокомпонентов. Если эти условия не выполнимы на имеющемся хроматографе, то следует использовать способ  $D$ . Здесь наиболее прост и эффективен для анализа  $\mu$  метод вычитания с использованием поглощающих колонок, однако не исключено применение селективных детекторов. Наконец, при недостаточной эффективности рассмотренных способов следует использовать метод многомерной хроматографии, имеющий намного более широкие возможности в анализе микрокомпонентных смесей. На этом анализ питьевой воды может быть завершен.

Формула анализа в рассмотренном примере

$$B12\pi\sigma \rightarrow B22\pi\sigma = \frac{C, S}{4} + \frac{R/1+D/2+M/3}{2} \quad (4)$$

Формуле (4) соответствует диаграмма на рис. 6, б.

## ВЫВОДЫ

Найдены физико-химические критерии и по ним проведена классификация смесей ионов как объектов хроматографического анализа. Образованы классы «элементарных» и «базовых» смесей. Каждому типу элементарных смесей поставлен в соответствие ряд способов организации процесса ионной хроматографии, в том числе расчетный способ обращения селективности. Каждому типу базовых смесей поставлена в соответствие «база» метода ионной хроматографии: характеристики сорбента и элюента. Сложную смесь представляют в виде сочетания базовых и элементарных смесей, затем по матрице приоритетности способов организации процесса выбирают соответствующие сорбенты и способы. Разработаны правила составления формулы анализа сложных растворов методом ионной хроматографии.

### Список литературы

1. Сенявин М. М., Веницианов Е. В., Долгоносов А. М. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 1. С. 82.
2. Долгоносов А. М., Веницианов Е. В. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 6. С. 1073.
3. Долгоносов А. М. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 2. С. 324.
4. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М.: Мир, 1989. 221 с.
5. Долгоносов А. М., Лазейкина М. А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 6. С. 1382.
6. Долгоносов А. М. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 11. С. 2054.
7. Долгоносов А. М., Лазейкина М. А. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 2048.
8. Weiss J. Handbuch der Ionenchromatographie. VCH, D-6940, Weinheim (FRG). 1985. 288 S.
9. Vouyoucos S. A. // Anal. Chem. 1977. V. 49. № 4. P. 401.
10. Hoover Th. B., Yager G. D. // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 2. P. 221.
11. Долгоносов А. М. А. с. 1564530 СССР // Б. И. 1990. № 18.
12. Sawicki E., Mulik J. D., Wittginstein J. // Ion Chromatogr. Anal. Environ. Pollutants: Ann. Arbor Scient. Publish., Ann. Arbor, 1978. Book II.
13. Rocklin R. D., Pohl C. A., Schibler J. A. // J. Chromatogr. 1987. V. 411. P. 107.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
13.11.89

## PRINCIPLES OF DESIGNING A SYSTEMATIC SCHEME OF ION CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

A. M. DOLGONOSOV

V. I. Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, USSR Academy of Sciences, Moscow

Physicochemical criteria were found and used for classification of ion mixtures as analytes in chromatographic analysis. Classes of «elementary» and «base» mixtures were formed. Each type of elementary mixtures is corresponded to a set of methods for organizing an ion chromatographic process including a calculation method of selectivity inversion. Each type of base mixtures is corresponded to a «base» of ion chromatography: sorbent and eluent characteristics. A complex mixture is represented as a combination of base and elementary mixtures. Then corresponding sorbents and procedures are chosen on the basis of a priority matrix for the methods of process organization. Some rules were developed for designing a scheme of complex solution analysis by ion chromatography.