

УДК 543.3:543.544

**Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии****А. В. Пирогов, А. Д. Смоленков, О.А. Шпигун**

*АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ПИРОГОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ВЭЖХ, ионная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография, капиллярный электрофорез.*

*АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ СМОЛЕНКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник аналитического центра Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: хроматографические методы анализа, анализ объектов окружающей среды.*

*ОЛЕГ АЛЕКСЕЕВИЧ ШПИГУН — профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: ВЭЖХ, ионная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография, капиллярный электрофорез.*

*119992 Москва, ГСП-2, Ленинские горы, Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. (095)939-13-82, факс (095)939-46-75, E-mail Shpigun@analyt.chem.msu.ru*

**Введение**

Ионная хроматография (ИХ) как высокоэффективный метод определения анионов предложена в 1975 году [1]. Возможность одновременного определения нескольких компонентов в одной пробе с минимальной границей определяемых содержаний на уровне  $10^{-7}\%$ , широкий диапазон систем детектирования, простота, надежность и относительная дешевизна анализа обусловили внедрение ИХ в аналитическую практику [2, 3]. В настоящее время ионную хроматографию успешно используют для определения не только неорганических катионов и анионов, но и достаточно сложных органических молекул, в том числе и способных к диссоциации в узком диапазоне рН [4].

Определение микроколичеств (на уровне менее 1 мкг/л) методом ИХ все больше привлекает внимание исследователей. Прежде всего это связано с требованиями к качеству используемой воды в энергетике и электронике. Плохое качество работы устройств очистки приводит к нежелательной коррозии турбин. Контролируемые параметры в водах энергетических систем следующие: содержание анионов минеральных и простейших алифатических кислот, ионов щелочных и щелочноземельных металлов, гидразина. Еще более жесткие требования предъявляются к чистоте технологических вод в производстве полупроводников. Здесь необходимо контролировать содержание ионных примесей, к которым помимо перечисленных выше, относятся переходные металлы, кремний и бор на уровне 0,025—0,5 мкг/л. Еще одна группа объектов исследования с низким содержанием определяемых ионов — образцы шельфовых льдов Антарктики или снегов горных хребтов, а также природные воды высокогорных озер. Результаты их изучения позволяют реконструировать картину климатических изменений на Земле в историческом формате, а также получать данные по антропогенному загрязнению планеты.

Для решения этой задачи необходимо снижение предела обнаружения метода. Значительные усилия были направлены на повышение чувствительности

метода ионной хроматографии. Как правило, для детектирования в ионной хроматографии используют кондуктометрический детектор. Он является достаточно универсальным, позволяя детектировать (в варианте с подавлением фоновой электропроводности) практически любые ионогенные соединения с  $pK^a < 7$ . Существенный прогресс в этой области достигнут благодаря созданию условий для детектирования компонентов на фоне чистой деионизованной воды и снижению шума базовой линии вследствие появления новых аппаратных решений.

Гибридные методы, сочетающие в одном аналитическом цикле ИХ и спектральные методы, например индуктивно-связанная плазма с масс-спектрометрическим разделением и детектированием ионов (ИСП-МС), дают возможность реализовать на практике высокую чувствительность и уникальную селективность.

Цель данного обзора — обобщить основные подходы к определению ионогенных соединений в образцах, содержащих микроколичества компонентов, таких как высокочистые воды, применяемые в полупроводниковой промышленности и энергетике, природные воды, снег и льды с низким содержанием загрязнителей.

**Ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием**

Выделяют два различных варианта в ИХ с кондуктометрическим детектированием: ионная хроматография без подавления и ионная хроматография с подавлением фоновой электропроводности. Второй подход обеспечивает более высокую чувствительность определения, он практически вытеснил одноклоночный вариант в рутинных анализах. Далее будет рассмотрен только этот вариант ИХ с кондуктометрическим детектированием.

**Новые варианты систем подавления фоновой электропроводности.** Систему подавления устанавливают между разделяющей колонкой и детектором. Она по сути является послеклоночным реактором, кото-

рый не только превращает подвижную фазу в слабопроводящее соединение, но и увеличивает проводимость в зоне определяемого компонента, вследствие чего соотношение сигнал/шум становится более благоприятным.

При определении анионов в качестве элюентов используют растворы гидроксидов щелочных металлов, карбонатный и боратный буферные растворы. Растворы щелочей имеют значительное преимущество по пределам обнаружения, позволяя проводить детектирование на фоне деионизованной воды, обладающей очень низкой фоновой электропроводностью. Однако ранее предпочтение отдавали карбонатному буферному раствору, поскольку возникали затруднения при элюировании сульфат- и фосфат-ионов более слабыми элюирующими ионами, такими как борат или гидроксид. Кроме того, при использовании растворов щелочей в качестве элюентов возникает проблема их получения в чистом виде (поглощение воды и кислых газов из воздуха). Изменение процентного содержания карбоната в щелочи приводит к ухудшению воспроизводимости удерживания анионов, а также к повышению фоновой сигнала.

Для снижения пределов обнаружения при использовании карбонатного буферного раствора предложено [5] частично (до 90%) удалять растворенную угольную кислоту из подвижной фазы путем дегазации элюента, что обеспечивает определение анионов минеральных кислот с пределами обнаружения 0,3–2,8 мкг/л [6].

Наиболее чистые растворы щелочей получают с помощью устройства для электрохимической генерации, производимого фирмой Дайонекс (Dionex, США). В данных устройствах используют в качестве источника элюента чистую деионизованную воду [7, 8]. При электролизе воды на аноде образуются ионы гидроксония, поступающие в картридж, заполненный катионообменником в  $\text{Na}^+$ - (или  $\text{K}^+$ )-форме, они вытесняют ионы натрия (калия) в фазу раствора, куда поступают и гидроксид-ионы, образующиеся на катоде. Такая схема позволяет проводить детектирование на фоне действительно деионизованной воды без примесей угольной кислоты. Применение систем электрохимической генерации элюента, установка улавливающих анионообменных колонок для удаления следов анионов из исходной воды, выбор современных подавляющих устройств [9, 10], обеспечивающих более эффективное подавление и низкий шум базовой линии, являются необходимыми рекомендациями для достижения низких пределов обнаружения в ИХ с подавлением фоновой электропроводности.

Использование щелочей в качестве элюентов обусловило создание целого поколения новых сорбентов, селективность которых дает возможность проводить определение ионов минеральных кислот в изократическом режиме [11–15]. Проведение градиентного элюирования с чистыми растворами щелочей также не представляет проблем, поскольку полностью отсутствует водный пик и дрейф базовой линии, негативно сказывающийся на соотношении сигнал/шум. Для определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов созданы колонки, позволяющие одновременно определять обе группы катионов при использовании для элюирования серной или метансульфоно-

вой кислоты в изократическом режиме. Ранее необходимо было добавлять комплексообразующие добавки в элюент, повышая предел обнаружения.

Для определения анионов созданы системы с генерацией серной и метансульфоновой кислот [7]. При определении микроколичеств катионов рекомендовано дополнительно устанавливать колонку с катионообменником в  $\text{H}^+$ -форме перед устройством ввода пробы для улавливания следов катионов из элюента. Другим обязательным условием является проведение реакции подавления для детектирования на фоне воды, что ведет к снижению фоновой электропроводности и шуму базовой линии.

**Ввод большого объема пробы.** Другой подход для снижения предела обнаружения — ввод в хроматограф значительных объемов пробы (более 100 мкл). Преимущества такого приема — простота аппаратного оформления и большой диапазон линейности (по сравнению с использованием концентрирующей колонки). К недостатками можно отнести появление в начале хроматограммы большого отрицательного пика, соответствующего вводу пробы и мешающего определению слабоудерживаемых компонентов. Кроме того, в результате взаимного элюирования компонентов при их достаточно высоких концентрациях возможно ухудшение разделения компонентов за счет потери эффективности вследствие размывания зон ионов.

В работе [16] приведены условия, способствующие успешному применению техники прямого ввода пробы. Главное — это выбор колонки со значительным удерживанием первого компонента. При наличии очень слабо удерживаемых компонентов (фторида, ацетата), их количественное определение может быть затруднено из-за мешающего влияния пика ввода пробы. Показано [17], что при объеме пробы от 10 мкл до 1,3 мл, эффективность разделения неорганических анионов не ухудшается, а предел обнаружения пропорционально понижается. При вводе большого объема пробы желательнее использовать насос со специальным контролем снижения пульсаций подачи подвижной фазы, эффективную систему подавления фоновой электропроводности, необходимы термостатирование разделяющей колонки и ячейки детектора, а также программная обработка хроматограмм для снижения уровня флуктуаций базовой линии. В этих условиях авторами работы [17] получены пределы обнаружения для анионов на уровне концентраций десятых долей мкг/л ( $V_{\text{пробы}} 750$  мкл), а для катионов — на уровне сотых мкг/л ( $V_{\text{пробы}} 1300$  мкл). При определении катионов показано, что применение устройства генерации чистой щелочи позволяет снизить пределы обнаружения на порядок (табл. 1).

**Концентрирование в режиме *on line*.** Альтернативой петлевому вводу больших объемов является выполнение концентрирования в режиме *on line* (табл. 1, 2). Это позволяет вводить десятки миллилитров пробы в хроматограф. За счет больших объемов пробы достигается низкий предел обнаружения [18–20], так как сигнал пропорционален количеству компонента, введенного в хроматограф.

Наиболее традиционный и широко используемый подход включает применение колонки-концентратора,

Таблица 1

Условия определения анионов методом ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности

Колонка	Концентратор	Элюент	Объем пробы, мкл	Объект	Предел обнаружения компонентов, мкг/л	Литература
Петлевое дозирование проб						
IonPac AS4A	—	1,8 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,7 мМ NaHCO <sub>3</sub>	500	Снег/лед	Cl <sup>-</sup> (0,5), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (5), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (5)	[21]
IonPac AS5A	—	Градиент NaOH	5000	Лед	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,3), Cl <sup>-</sup> (0,5), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1,5), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1)	[22]
Separon HEMA S	—	2 мМ гидрофталата калия	1000	То же	Cl <sup>-</sup> (18), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (37), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (38)	[23]
Separon HEMA S	—	То же	140	— " —	Cl <sup>-</sup> (7), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (25), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (10)	[24]
IonPac AS9-HC	—	12,5 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	300	— " —	Cl <sup>-</sup> (0,3), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,6), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1)	[25]
IonPac AS14	—	2 мМ Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 10 мМ Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	200 250	Снег/лед	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (3), Cl <sup>-</sup> (0,7) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (5), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2)	[19]
IonPac AS10	—	85 мМ KOH	900	Деионизованная вода	F <sup>-</sup> (0,04), CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (0,27), HCOO <sup>-</sup> (0,3), Cl <sup>-</sup> (0,13), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,13), C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,35)	[16]
IonPac AS11	—	Градиент KOH	750			
IonPac AS9-HC	—	9 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	То же	F <sup>-</sup> (0,3), Cl <sup>-</sup> (0,6), NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0,9 по N), Br <sup>-</sup> (2,8), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,4 по N), HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1,4 по P), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (1,2)	[6]
IonPac AS15	—	Градиент KOH*	1000	— " —	F <sup>-</sup> (0,01), CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (0,0056), HCOO <sup>-</sup> (0,019), Cl <sup>-</sup> (0,057), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,023), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,037), HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,079)	[17]
С предварительным концентрированием						
IonPac AS9-SC	TAC-2	2 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0,75 мМ NaHCO <sub>3</sub>	20000	Высокочистая вода после электродиализа	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,01—0,03)	[26, 27]
IonPac AS11	TAC-LP1	Градиент NaOH	50000	Деионизованная вода	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> диапазон измерений 0,025—0,1	[28]
Sarasep AN1	Anion Concentrator column	1,8 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,7 мМ NaHCO <sub>3</sub>	4000	То же	Br <sup>-</sup> (0,019), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,056), HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,069), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,04)	[29]
IonPac AS10-SC	TAC-2	80 мМ NaOH	10000	Высокочистая вода после электродиализа	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (50)	[27]
IonPac ICE-Borate	IonPac TBC-1	2,5 мМ МСК- 93 мМ маннитола	250000	Деионизованная вода	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0,025 по В)	[30]
IonPac AS14	TAC-1	Градиент Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	5000	Снег/лед	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1), Cl <sup>-</sup> (0,2), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,3), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,4)	[19]
Star-Ion A300	Metrosep A PCC 1 HC	3,75 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 3,6 мМ NaHCO <sub>3</sub>	10000	Деионизованная вода	F <sup>-</sup> (0,008), Cl <sup>-</sup> (0,5), NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0,04), Br <sup>-</sup> (0,05), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,06), HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,14), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,03)	[20]

\* Электрохимическая генерация элюента

Условия определения катионов методом ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности

Колонка	Концентратор	Элюент	Объем пробы, мкл	Объект	Предел обнаружения компонентов, мкг/л	Литература
Петлевое дозирование проб						
IonPac Fast Cation I and II	—	19 мМ НСl/ 0,3 мМ гидрохлорида 2,3-диаминопропионовой кислоты	500	Снег/лед	Na <sup>+</sup> (0,1), K <sup>+</sup> (0,12), Mg <sup>2+</sup> (0,1), Ca <sup>2+</sup> (0,08)	[21]
IonPac CS10	—	50 мМ НСl/ 5,1 мМ гидрохлорида 2,3-диаминопропионовой кислоты	500	Лед	Na <sup>+</sup> (0,23), K <sup>+</sup> (0,39), Mg <sup>2+</sup> (0,24), Ca <sup>2+</sup> (0,4)	[22]
IonPac CS12A	—	11 мМ Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300	Деионизованная вода	Li <sup>+</sup> (0,007), Na <sup>+</sup> (0,02), NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (0,021), K <sup>+</sup> (0,042), Mg <sup>2+</sup> (0,031), Ca <sup>2+</sup> (0,052)	[16]
Universal Cation	—	2,5 мМ метансульфоновой кислоты (МСК)	800	Лед	Na <sup>+</sup> (0,46), K <sup>+</sup> (1,17), Mg <sup>2+</sup> (0,5), Ca <sup>2+</sup> (1,2)	[25]
IonPac CS12A	—	11 мМ Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250	Снег/лед	Na <sup>+</sup> (0,23), K <sup>+</sup> (0,39), Mg <sup>2+</sup> (0,486), Ca <sup>2+</sup> (0,4)	[19]
То же	—	То же	200	Озерная вода	Li <sup>+</sup> (0,009)	[31]
С предварительным концентрированием						
IonPac CS12	IonPac CG12	6,5 мМ МСК	2000	Снег	Na <sup>+</sup> (0,1), K <sup>+</sup> (0,2), Mg <sup>2+</sup> (0,1), Ca <sup>2+</sup> (0,2)	[18]
IonPac CS16	IonPac CG16	20 мМ МСК (электрохимическая генерация)	10000	Воды электростанций	Na <sup>+</sup> (0,0032)	[32]

предназначенной для сорбции микроколичеств определяемых компонентов из большого объема образца. Первоначально колонка-концентратор приводится в равновесие с элюентом. На следующей стадии (концентрирования) потоки переключают и точно измеренный объем пробы прокачивают через концентратор вручную или с помощью насоса. При этом все интересные исследователя компоненты пробы должны количественно удерживаться. Затем в результате переключения потоков, сконцентрированные компоненты пробы десорбируются небольшим объемом элюента и происходит их разделение и детектирование. Колонка-концентратор вновь приходит в равновесие с раствором элюента. Для выполнения анализа стадии сорбции—десорбции должны протекать количественно и воспроизводимо.

Преимущества такого подхода — высокие коэффициенты концентрирования, специфичность, достигаемая правильным выбором сорбента, отсутствие возможности привнесения загрязнения (что может происходить при использовании других методов концентрирования), простота и удобство реализации. Несомненным преимуществом использования сорбционно-концентрирования является также возможность полной автоматизации процесса.

Известно достаточно много вариантов сорбционно-концентрирования. В простейшем случае [15] схема включает один шестиходовой кран высокого давления,

функционирующий в любой хроматографической системе для ввода пробы с использованием дозирующей петли. Колонку-концентратор устанавливают вместо петли, определенный объем пробы пропускают через колонку с помощью шприца или дополнительного насоса, матрица пробы при этом сбрасывается в слив. Поворот крана приводит к поступлению элюента в концентратор, при этом направление движения элюента противоположно направлению прокачивания пробы, что обеспечивает меньшее размывание зон компонентов (особенно если для сорбции используются сорбенты более крупного зёрнения, чем это принято для разделения в ВЭЖХ). Сорбированные компоненты элюируются в разделяющую колонку, кран возвращают в исходное положение. Во время проведения анализа пробы можно концентрировать очередную пробу на колонке-концентраторе.

В более сложной схеме — два четырех- или шестиходовых крана. Хотя при анализе проб с разными концентрационными диапазонами можно просто менять концентрирующую колонку на петлю-дозатор, в интегрированных модулях реализуется схема, включающая два последовательно соединенных шестиходовых крана (рис. 1а). Краны I и II соединены таким образом, что можно проводить дозирование либо с использованием петли-дозатора, либо в режиме концентрирования компонентов. На приведенном рисунке оба крана находятся в положении ввода пробы,

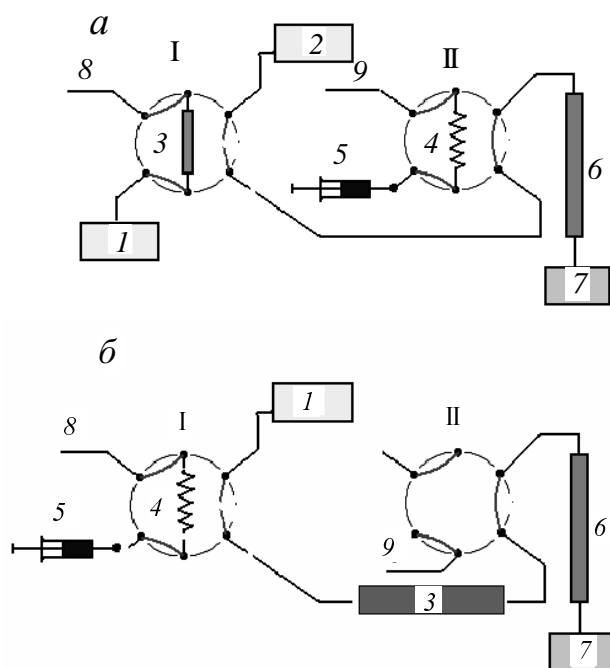


Рис. 1. Схемы концентрирования пробы с использованием двух шестиходовых кранов:

*a* — при дозировании либо с использованием петли-дозатора, либо в режиме концентрирования компонентов; *б* — при ручном дозировании проб небольшого объема с применением аналитического насоса для прокачивания проб через концентратор; I, II — шестиходовые краны; 1 — аналитический насос; 2 — насос для концентрирования пробы; 3 — концентрирующая колонка; 4 — петля-дозатор; 5 — порт ручного дозирования; 6 — разделяющая колонка; 7 — детектор; 8, 9 — слив пробы

поворот соответствующего крана в положение инъекции приводит соответственно к поступлению в разделяющую систему либо фиксированного объема анализируемого раствора, либо концентрата.

Предложена схема (рис.1б), функционирующая при необходимости ввода в концентратор сравнительно небольших объемов пробы (2—5 мл). Два шестиходовых крана устанавливаются последовательно. В кран I вмонтирована петля для дозирования необходимого объема, кран II служит для переключения потоков на слив либо в разделяющую колонку, между кранами устанавливается концентратор 3. Ввод пробы, осуществляемый вручную через петлевой дозатор большого объема, не представляет труда, в отличие от необходимости прокачивания пробы вручную через концентрирующие колонки, поскольку последние могут обладать высоким противодавлением, особенно при заполнении их сорбентами малого зерна. Другое достоинство данной схемы — это использование только одного насоса. После поворота крана I проба, вымываемая потоком элюента, поступает в концентрирующую колонку. Поворот крана II осуществляется в момент, когда не только вся проба пройдет через концентрирующую колонку, но

и элюент полностью заполнит мертвый объем концентратора. При этом происходит уравнивание колонки концентратора с подвижной фазой системы. Понятно, что попадание элюента вплоть до переключения потока в разделяющую колонку *б* не должно приводить к потере анализируемых ионов. В результате уравнивания концентратора пик ввода пробы, обуславливающий отличие состава пробы от состава элюента, значительно уменьшается. Помимо второго крана могут использоваться специальные устройства, например SCAN 1000 sample processor, выпускаемый компанией Олтех (Alltech Associates, США) [29].

Уменьшение пика ввода пробы может быть достигнуто за счет замены матрицы пробы на элюент в концентрирующей колонке. Для этого необходимо обеспечить подачу элюента в концентратор еще до переключения потока из концентрирующей колонки в разделяющую. В другом варианте при вводе значительных объемов пробы с использованием одного насоса предполагается наличие (кроме двух шестиходовых) еще одного крана низкого давления 2, устанавливаемого перед насосом (рис. 2а) [33]. Этот кран служит для выбора подачи в насос либо элюента, либо пробы. Анализ протекает в три стадии. Первая стадия (рис. 2б) включает подачу образца на концентрирующую колонку 5. Далее кран низкого давления переводят в положение подачи элюента и колонку промывают подвижной фазой до удаления матрицы из колонки (рис. 2в). Затем оба крана одновременно поворачивают, что изменяет направление движения элюента и обеспечивает поступление в разделяющую колонку 7 (рис. 2г).

Существуют и полностью автоматизированные

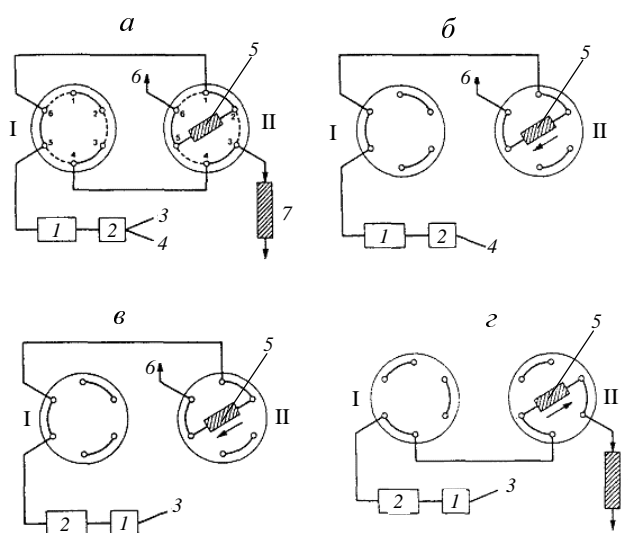


Рис. 2. Схема ввода больших объемов пробы с использованием одного насоса, двух шестиходовых кранов и крана низкого давления переключения потоков, устанавливаемого перед насосом:

I, II — шестиходовые краны; 1 — аналитический насос; 2 — кран низкого давления для переключения потоков; 3 — ввод элюента; 4 — ввод пробы; 5 — концентрирующая колонка; 6 — слив; 7 — разделяющая колонка

комплексы, позволяющие проводить непрерывный мониторинг качества деионизованной воды, когда точки отбора проб соединены с хроматографической системой трубками необходимого сечения. Частота отбора проб, количество пробы и порядок определяется с помощью ПК. Калибровка хроматографа также полностью автоматизирована. Необходимые градуировочные растворы готовят соответствующим разведением концентрированного стандартного раствора в специальном модуле под управлением ПК и подают в хроматограф по выделенной линии.

**Сорбенты для концентрирования.** Для концентрирования анионов, катионов щелочных и щелочноземельных металлов применяют, как правило, неселективные ионообменники. Обычно это те же сорбенты, которые используют в разделяющей колонке, так как выполняются следующие условия: концентрирующий сорбент не должен обладать коэффициентом емкости большим, чем у разделяющего сорбента. Малый размер зерен обеспечивает большую эффективность разделения. Колонка для концентрирования имеет меньшие размеры (3–5 см) и ее роль часто может выполнять предколонка, поставляемая производителями хроматографического оборудования для защиты верхнего слоя основной разделяющей колонки от загрязнения и разрушения вследствие гидравлического удара.

Однако в ряде случаев можно применять и селективные сорбенты. Показано, что для концентрирования переходных металлов предпочтительней использовать хелатообразующие сорбенты [33, 34]. Наиболее популярными являются сорбенты с привитыми группами иминодиуксусной кислоты [35–37].

Для удерживания борной кислоты в условиях ион-эксклюзионного разделения предложена колонка ТВС-1 (35×3 мм), заполненная сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитыми гидроксильными группами [30].

#### Ионная хроматография с амперометрическим детектированием

В отличие от кондуктометрического способа детектирования другие способы — амперометрический, спектрофотометрический и люминесцентный (традиционные для ВЭЖХ) находят ограниченное применение в ионной хроматографии вообще и в анализе высококистых вод в частности. Амперометрическое детектирование используют для определения нитрита, иодида, арсенита, цианида, сульфида, тиоционата, сульфита и тиосульфата. Как правило, определение этих ионов на достаточно низких уровнях содержания актуально при экологических исследованиях в присутствии значительных количеств макрокомпонентов. Такие объекты не входят в предмет данной статьи, а заинтересованного читателя отошлем к обзору [38].

Среди катионов объектами исследования с применением амперометрического детектирования могут быть только органические соединения.

К компонентам, которые необходимо определять в высокочистых водах, относятся гидразин и его органические производные. Предложен способ определения гидразина, метилгидразина и несимметричного диметилгидразина с пределами обнаружения 0,2, 0,5 и 1 мкг/л соответственно [39]. Объем вводимой пробы составляет 0,24 мл. Разделение проводят на сульфокатионообменнике на основе силикагеля. Для детектирования применяют стеклоглеродный электрод при потенциале окисления 1,2 В.

Сопоставимый результат — предел обнаружения для гидразина 0,64 мкг/л ( $V_{\text{пробы}} = 100$  мкл) получен при кондуктометрическом детектировании [40].

Разделение проводят в ион-эксклюзионном варианте, используя слабоосновный анионообменник в ОН-форме и дистиллированную воду в качестве неподвижной и подвижной фаз соответственно. Однако метод ИХ с кондуктометрическим детектированием осложнен необходимостью проведения ряда послеклоночных реакций. Для снижения предела обнаружения  $N_2H_5OH$  превращают в серную кислоту на двух последовательно соединенных ионообменных колонках. На первой (анионообменнике в сульфатной форме) получают сульфат, а затем (на катионообменнике в  $H^+$ -форме) катион гидразиния заменяют на ион гидроксония. При этом предел обнаружения снижается примерно в 30 раз.

#### Ионная хроматография со спектрофотометрическим детектированием

Подавление фоновой электропроводности неприемлемо для ряда аналитов. С уменьшением силы кислоты падает ее диссоциация и чувствительность кондуктометра. При  $pK^a > 7$  кислоты практически невозможно детектировать кондуктометрическим детектором. Кроме того, ионы переходных металлов в подавляющей системе образуют нерастворимые гидроксиды.

Для определения таких компонентов предлагается использовать послеклоночную реакцию образования окрашенных продуктов и последующее СФ-детектирование в видимой области спектра.

Типичным примером ИХ с послеклоночной реакцией является определение силиката. Предложена схема одновременного определения силикат-иона и анионов минеральных кислот в деионизованной воде (рис. 3) [41]. Используют две хроматографические системы, объединенные общим жидкостным трактом ввода пробы. Для разделения минеральных кислот в системе I применяют карбонат-гидрокарбонатный элюент и кондуктометрическое детектирование. В случае силиката в системе II для разделения используют более слабый боратный элюент, затем проводят послеклоночную реакцию с молибдатом натрия и детектируют спектрофотометрически при 410 нм. Для снижения предела обнаружения в обоих случаях используют технику предварительного *on line* концентрирования, устанавливая концентрирующие колонки I и 2 на место петель в кранах-дозаторах соответственно систем I и II. С помощью насоса для дозирования пробы она последовательно поступает сначала на концентратор I, затем по магистрали, соединяющей выход крана-дозатора системы I и вход крана-дозатора системы II, на концентратор 2 и далее в слив.

В ходе последовательного прохождения пробы через концентрирующие колонки происходит разделение компонентов пробы между системами I и II. На концентраторе I удерживаются анионы минеральных кислот. Силикат на этой колонке не удерживается из-за ее низкой емкости и низкого сродства, поскольку она кондиционирована с карбонатным элюентом, применяемым в системе для разделения анионов ми-

Таблица 3

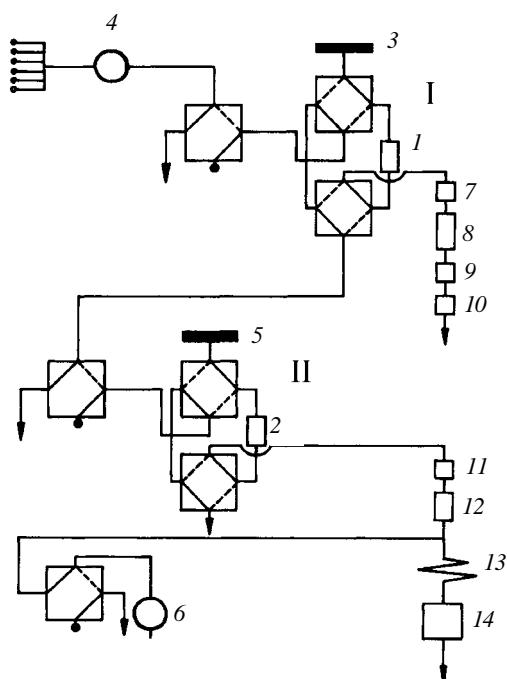


Рис. 3. Схема одновременного определения анионов минеральных кислот (I) и силикат-иона (II):

1, 2 — концентрирующие колонки; 3 — насос для подачи карбонатного элюента; 4 — устройство для подачи пробы; 5 — насос для подачи боратного элюента; 6 — устройство для подачи послеколоночного реагента; 7, 11 — предколонки с IonPac AG4A; 8, 12 — разделяющие колонки с IonPac AS4A; 9 — устройство для подавления фоновой электропроводности; 10 — кондуктометр; 13 — послеколоночный реактор; 14 — спектрофотометр

неральных кислот. Далее он поступает на концентратор 2, где количественно сорбируется на концентрирующей колонке с большей емкостью IonPac AG5 в боратной форме. Объем пробы составляет 23 мл, минимальная определяемая концентрация компонентов — около 1 мкг/л.

Для определения Cu(II) и Co(II) предложен метод, включающий хемилюминесцентное детектирование [42]. Следы металлов катализируют возникновение хемилюминесценции в реакции между пероксидом водорода и уранином. Предел обнаружения составляет 7,5 и 0,01 мкг/л для Cu(II) и Co (II) соответственно при объеме пробы 100 мкл.

Ионохроматографическое определение переходных элементов обычно проводят с послеколоночной реакцией образования комплексов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР). В этом случае типичны пределы обнаружения в диапазоне 10—60 мкг/л для Cu, Ni, Zn, Fe (II), Fe (III), Co, Mn и Cd [43]. Однако по пределам обнаружения ионная хроматография проигрывает спектральным методам (табл. 3). Применение техники предварительного концентрирования с вводом достаточно большого объема пробы (180 мл) позволяет достичь предела обнаружения около 0,01 мкг/л для железа, меди, никеля, цинка, кобальта и марганца [44]. Таким образом, данный подход обеспечивает пределы обнаружения более низкие, чем атомно-абсорбционная спектрометрия с электротер-

Предел обнаружения элементов спектральными методами, (мкг/л)

Элемент	ИСП*	ИСП-МС**	ААС-ЭтА***
Al	5	0,05	0,1
Sb	40	0,005	
As	30	0,01	0,1
Ba	0,5	0,001	0,1
Be	0,1	0,001	0,001
Bi	10	0,001	0,1
B	3	0,07	10
Br	800/250	0,05	
Cd	2	0,005	0,001
Ca	0,1	0,5	0,01
Ce	100	0,001	
Cr	5	0,005	0,1
Cl	250/80	160	
Co	3	0,001	0,1
Cu	0,3	0,005	
Ge	100	0,05	0,1
Au	25	0,005	0,1
I	100/10	0,005	
In	100	0,001	0,01
Fe	1	0,1	1
La	6	0,005	
Pb	7	0,001	0,1
Li	3	0,005	0,1
Mg	0,5	0,05	0,001
Mn	0,4	0,005	0,01
Hg	20	0,001	1
Mo	1	0,005	0,1
Ni	7	0,005	0,1
Pd	70	0,005	
Pt	30	0,005	1
K	80	0,5	1
P	20	6	0,1
Se	50	0,05	0,1
Si	5	8	0,001
Ag	5	0,005	0,01
Na	6	0,05	
Sr	0,2	0,001	0,1
S	50	50	
Te	20	0,005	
Tl	50	0,001	1
Sn	7	0,005	10
Ti	3	0,05	1
W	20	0,005	
U	400	0,001	
V	2	0,005	0,1
Zn	1	0,005	0,001
Zr	5	0,005	

\* Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной регистрацией сигнала. \*\* Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрической регистрацией сигнала. \*\*\* Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

мической атомизацией (ААС-ЭтА) (табл. 3), при этом ИХ позволяет проводить одновременное определение компонентов из одной пробы.

### Гибридные методы

Как указано выше, ИХ и спектральные методы — прямые конкуренты при определении ионов металлов. Тем не менее, комбинирование этих двух независимых методов, когда спектрометры используют в

Условия анализа вод методом ионной хроматографии со спектроскопическим детектированием

Колонка	Элюент	Объем пробы, мкл	Объект	Предел обнаружения компонентов, мкг/л	Литература
ИХ с масс-спектрометрией и электроспрей интерфейсом (ESI-MS), подавление фоновой электропроводности					
Waters IC- Pak Anion HR (130×2 мм)	5 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Водопроводная вода	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,5)	[45]
IonPac AS9-HC (250×2 мм)	9 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	То же	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,5)	[46]
IonPac AS16 (250×2 мм)	Градиент NaOH	5000*	— «—	9 галогензамещенных производных уксусной кислоты (0,2—1,0)	[46]
Waters IC- Pak Anion HR Column (130×2 мм)	5 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	— «—	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,5)	[47]
LiChrospher RP-C18 (250×4 мм)	Тетраэтиламмоний, уксусная кислота, ацетонитрил, градиентное элюирование	50**	Природная и водопроводная воды	9 галогензамещенных производных уксусной кислоты (0,2—1,6)	[48]
ИХ с масс-спектрометрией и индуктивно-связанной плазмой в качестве интерфейса (ICP-MS)					
Синтезирована в лаборатории (120×4 мм)	75 мМ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	585	Водопроводная вода	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,06)	[47]
IonPac AS16 (250×4 мм)	Градиент NaOH	1000	Природная вода	Se(IV) (0,0025), Se(VI) (0,0016), SeCN (0,0026)	[49]
Waters IC- Pak Anion HC	20 мМ KNO <sub>3</sub> / NaOH	250	Питьевая вода	As(III), As(V), Cr(VI) (0,5)	[50]
Hamilton PRP X-100 (150×4 мм)	2 мМ фталевой кислоты	100	Модельные растворы	Sb(V) (0,51), Sb(III) (3,11), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SbO (0,59)	[51]
Синтезирована в лаборатории (100×2 мм)	20 мМ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	885	Минеральная вода	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,065)	[52]
ИХ с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной регистрацией сигнала (ICP-AES)					
HPIC AS4A (250×4 мм)	1,8 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,7 мМ NaHCO <sub>3</sub>	50	Модельные растворы	As(III) (70), As(V) (170), Se(IV) (0,65)	[53]
IonPac AS11 (250×4 мм)	10 мМ NaOH	250	Морская вода	селено-DL-метионин (320 по Se), селенит (450 по Se), селено-DL-цистеин (620 по Se), селенат (540 по Se)	[54]
Hamilton PRP X-100 (125×4 мм)	0,4 мМ бензойной/ 1 мМ <i>n</i> -гидроксibenзойной кислот	100	Модельные растворы	As(III) (17), As(V) (640), Se(IV) (230), диметиларсенинит (110)	[55]
ИХ с атомно-абсорбционной регистрацией сигнала (AAS)					
Hamilton PRP X-100 (250×4,1 мм)	Фосфатный буферный раствор, pH 6	100	Природная вода	Арсенит, арсенат, диметиларсенит, метиларсенат, арсенобетанин, арсенохолин (10—30)	[56]
IonPac AS10 (250×2 мм)	NaOH	50	Модельные растворы	селено-DL-метионин (1,4 по Se), селенит (1,1 по Se), селено-DL-цистеин (1,0 по Se), селенат (1,6 по Se)	[57]
ИХ с атомно-флуоресцентной регистрацией сигнала (AFS)					
HPIC AS7 (250×4 мм)	Градиент ацетатный буферный раствор - азотная кислота	100	Морская вода	12 As-содержащих соединений (0,04—0,22)	[58]
IonPac AS16 (250×4 мм)	Градиент NaOH	1000	Природная вода	Se(IV) (0,026), Se(VI) (0,033), SeCN (0,034)	[59]

\* Предварительное *on line* концентрирование проб. \*\* *Off line* ТФЭ, коэффициент концентрирования 166.



качестве детектирующих устройств, позволяет объединить достоинства индивидуальных методов, получить более мощный аналитический инструмент и найти новые области применения такому гибриднему методу.

В настоящее время известны сочетания ИХ со всеми вариантами атомной спектрометрии: с атомно-абсорбционным, атомно-флуоресцентным, атомно-эмиссионным детектированием (в основном с ИСП-АЭС), а также с масс-спектрометрическим детектированием. Масс-спектрометрическое детектирование ионов характеризуется двумя интерфейсами: индуктивно-связанной плазмой с масс-спектрометрией (ИСП-МС) и ионизацией при атмосферном давлении (API), подразделяемой в свою очередь на химическую ионизацию (APCI) и электроспрей-ионизацию (ESI).

Данные гибридные методы обеспечивают возможность чувствительного детектирования традиционных для спектральных методов веществ — ионов переходных и тяжелых металлов, токсичных неметаллов (мышьяк, селен, сурьма) с очень низкими пределами обнаружения (табл. 3). В свою очередь предварительное хроматографическое разделение не только способствует устранению матричных и связанных с перекрытием спектральных линий помех, но и позволяет проводить детектирование различных форм элементов с высокой чувствительностью и значительным концентрационным динамическим диапазоном (до 5 порядков). В результате гибридные методы становятся незаменимыми при определении токсичных форм мышьяка, селена, оксоанионов галогенов, галогенпроизводных карбоновых кислот. Некоторые примеры из опубликованных работ приведены в табл. 4, более подробные обзоры, посвященные применению сочетания хроматографических методов со спектральными вариантами детектирования, можно найти в работах [60, 61].

В гибридных методах не требуется полного разделения пиков. Спектральные методы являются элемент-селективными, и проблемы, связанные с сравнительно малой разрешающей способностью ионообменных колонок при определении  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  в присутствии основных ионов минеральных кислот, могут быть успешно решены. Сочетание ИХ-API-МС представляет собой еще более селективный подход, поскольку более мягкая ионизация позволяет не разрушать ионы до элементов, и проводить масс-селективное детектирование ионов по массам. Данный способ детектирования может быть использован для идентификации строения органических ионов.

Однако потенциал гибридных методов реализуется не полностью, поскольку достигнутые пределы обнаружения гибридных методов выше индивидуальных пределов соответствующих методов и наблюдается значительный разброс по пределам обнаружения между данными различных исследователей. Это, по-видимому, связано как с объективными причинами — разбавление проб в хроматографической системе, размывание пиков в системе интерфейса, так и с субъективными — неверный выбор условий хроматографического разделения, неудачная конструкция интерфейса. Самый простой пример — это влияние скорости подачи элюента на предел обнаружения. Чем меньше продолжительность пребывания элюента в кювете спектрометра, тем выше предел обнаружения,

в то же время лишь часть исследователей использовала для разделения микроколоночную хроматографию.

Разработка методических основ сочетания ИХ со спектральными методами, особенно такими чувствительными как ИСП-МС, является актуальной задачей, а появление приборов ИХ-ИСП-МС и ИХ-API-МС — дело недалекого будущего. Ионная хроматография дает возможность проводить предварительное *on line* концентрирование, что в перспективе может дополнительно использоваться для снижения пределов обнаружения гибридных методов. Необходимость определения все меньших концентраций компонентов — это одна из постоянных задач, возникающая вследствие ужесточения требований в энергетике и экологии.

### Заключение

Современные требования к анализу высокочистых вод заключаются в определении компонентов на уровне концентраций ниже мкг/л. Значительные успехи достигнуты в развитии метода ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности. Современные устройства подавления, применение электрогенерации чистых растворов щелочей и кислот непосредственно в замкнутой системе обеспечило снижение пределов обнаружения ионов до уровня десятков нг/л. Другое направление, которое, по-видимому, еще находится только в начале своего развития — создание гибридных методов на основе сочетания ИХ с ИСП и ААС. Перспективы этого направления связаны с возможностью достижения низких пределов обнаружения и большей селективностью. Однако проблемы возникают из-за высокой стоимости оборудования и создания удобных схем сочетания методов разделения и детектирования. Вероятно магистральным направлением в дальнейшем повышении чувствительности метода ионной хроматографии будет предварительное концентрирование. Сорбционное *on line* концентрирование является в этом отношении наиболее приемлемым подходом. Оно легко автоматизируется, эффективно на стадии сорбции-десорбции, воспроизводимо и чувствительно благодаря высоким коэффициентам концентрирования и переносу всего концентрата в хроматографическую систему.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Small H., Stevens T.S., Bauman W.C. Anal. Chem., 1975, v. 47, № 10, p. 1801.
2. Шнузун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография. М.: Изд-во МГУ, 1990, 198 с.
3. Haddad P.R., Jackson P.E. Ion Chromatography. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1990, 771p.
4. Нестеренко П.Н., Пирогов А.В., Шнузун О.А. Завод. лаб. Диагностика материалов, 2003, т. 69, № 3, с. 10.
5. Saari-Nordhaus R., Anderson J.M. J. Chromatogr. A, 2002, v. 956, p. 15.
6. Douglas D.R., Saari-Nordhaus R., Despres P., Anderson J.M. Ibid., 2002, v. 956, p. 47.
7. Liu Y., Avdalovic N., Pohl C. e. a. Am. Lab., 1998, November, p. 48C.
8. Liu Y., Kaiser E., Avdalovic N. Microchem. J., 1999, v. 62, p. 164.
9. Haddad P.R., Jackson P.E., Shaw M.J. J. Chromatogr. A, 2003, v. 1000, p. 725.
10. Eluent Suppressors for Ion Chromatography. Product Information Bulletin. Dionex, Sunnyvale, CA, 2001.

11. Pohl C., Stillian J., Jackson P. J. *Chromatogr. A*, 1997, v. 789, p. 29.
12. Kaiser E., Rohrer J., Jensen D. *Ibid.*, 2001, v. 920, p. 127.
13. Jackson P., Weigert C., Pohl C., Saini C. *Ibid.*, 2000, v. 884, p. 175.
14. Jackson P., Gokhale S., Streib T. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 888, p. 151.
15. Roberts K.M., Gjerde D.T., Fritz J.S. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1691.
16. Kaiser E., Rivello J., Rey M. e. a. *J. Chromatogr. A*, 1996, v. 739, p. 71.
17. Lu Z., Liu Y., Barreto V. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 956, p. 129.
18. Doscher A., Schwikowski M., Gaggele H.W. *J. Chromatogr.*, 1995, v. 706, p. 249.
19. Curran M. A. J., Palmer A. S. *J. Chromatogr. A*, 2001, v. 919, p. 107.
20. Kapinus E.N., Revelsky I.A., Ulogov V.O., Lyalikov Yu.A. *J. Chromatogr. B*, 2004, v. 800, p. 321.
21. Buck C.F., Mayewski P.A., Spencer M.J. e. a. *J. Chromatogr.*, 1992, v. 594, p. 225.
22. Legrand M., De Angelis M., Maupetit F. *Ibid.*, 1993, v. 640, p. 251.
23. Ivask J., Pentchuk J. *J. Chromatogr. A*, 1997, v. 770, p. 125.
24. Ivask J., Pentchuk J. *Ibid.*, 1999, v. 844, p. 419.
25. Jauhianinen T., Moore J., Peramaki P. e. a. *Anal. Chim. Acta*, 1999, v. 389, p. 21.
26. Nguyen V.D. Fresenius J. *Anal. Chem.*, 1996, v. 354, p. 738.
27. Nguyen V.D., Neumeister H., Subklew G. *Ibid.*, 1999, v. 363, p. 783.
28. Vanatta L.E. *J. Chromatogr. A*, 1996, v. 739, p. 199.
29. Montgomery R.M., Saari-Nordhaus R., Nair L.M., Anderson J.M. *J. Chromatogr.*, 1998, v. 804, p. 55.
30. Vanatta L.E., Coleman D.E., Slingsby R.W. *Ibid.*, 1999, v. 850, p. 107.
31. Nickus U., Thies H. *Ibid.*, 2001, v. 920, p. 201.
32. De Borba B.M., Laikhtman M., Rohrer J.S. *Ibid.*, 2003, v. 995, p. 143.
33. Haddad P.R., Doble Ph., Macka M. *J. Chromatogr. A*, 1999, v. 856, p. 145.
34. Paul B., Haddad P.R. *Trends in Anal. Chem.*, 1999, v. 18, p. 107.
35. Motellier S., Pitsch H. *J. Chromatogr. A*, 1996, v. 739, p. 119.
36. Jones P., Nesterenko P. *Ibid.*, 1997, v. 789, p. 413.
37. Fritz J.S., Freeze R.C., Thornton M.J., Gjerde D.T. *Ibid.*, 1996, v. 739, p. 57.
38. Buchberger W.W., Haddad P.R. *Ibid.*, 1997, v. 789, p. 67.
39. Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V. e. a. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2005, (в печати).
40. Mori M., Tanaka K., Xu Q. e. a. *J. Chromatogr. A*, 2004, v. 1039, p. 135.
41. Poits M.E., Gavin E.J., Angers L.O., Johnson E.L. *LC-GC Magazine*, 1986, v. 4, p. 912.
42. Lu C., Lin J.M., Huie C.W., Yamada C.W. *Anal. Sci.*, 2003, v. 19, p. 557.
43. Bruno P., Caselli M., de Gennaro G. e. a. *J. Chromatogr. A*, 2000, v. 888, p. 145.
44. Wiess J. *Ion chromatography*. Weinheim—New York—Basel—Cambridge—Tokyo: VCH, 1995, p. 384.
45. Ahrer W., Buchberger W. *Ibid.*, 1999, v. 854, p. 275.
46. Roehl R., Slingsby R., Avdalovic N., Jackson P.E. *Ibid.*, 2002, v. 956, p. 245.
47. Seubert A., Schminke G., Nowak M. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 884, p. 191.
48. Loos R., Barcelo D. *Ibid.*, 2001, v. 938, p. 45.
49. Wallschlager D., Roehl R. *J. Analyt. At. Spectr.*, 2001, v. 16, p. 922.
50. Pansar-Kallio M., Manninen P.K.G. *J. Chromatogr. A*, 1997, v. 779, p. 139.
51. Ulrich N. Fresenius J. *Anal. Chem.*, 1998, v. 360, p. 797.
52. Seubert A., Nowak M. *Anal. Chim. Acta*, 1998, v. 359, p. 193.
53. Furuta N., Shinofuji T. Fresenius J. *Anal. Chem.*, 1996, v. 350, p. 457.
54. Harwood J.J., Su W. *J. Chromatogr. A*, 1997, v. 788, p. 105.
55. Schlegel D., Mattusch J., Dittrich K. *Ibid.*, 1994, v. 683, p. 261.
56. Martin I., Lopez-Gonzalez M.A., Gomez M. e. a. *J. Chromatogr. B*, 1995, v. 666, p. 101.
57. Johansson M., Bordin G., Rodriguez A.R. *Analyst*, 2000, v. 125, p. 273.
58. Simon S., Tran H., Pannier F., Potin-Gautier M. *J. Chromatogr. A*, 2004, v. 1024, p. 105.
59. Wallschlager D., Blooml N.S. *J. Analyt. At. Spectr.*, 2001, v. 16, p. 1322.
60. Ellis L.A., Roberts D.J. *J. Chromatogr. A*, 1997, v. 774, p. 3.
61. Seubert A. *Trends in Anal. Chem.*, 2001, v. 20, p. 274.