

УДК 543.3

КРИТЕРИЙ ВЫБОРА НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2019 г. А. М. Долгоносов*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19*

**E-mail: amdolgo@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 06.09.2018 г.

Принята к публикации 06.09.2018 г.

На основе теоретического анализа зависимости удельной эффективности от емкости выведен удобный критерий для характеристики хроматографических неподвижных фаз, способных обеспечить эффективный и экспрессный анализ заданного класса смесей. Критерий неявно содержит информацию о внутреннем строении зерна колоночной загрузки. Вывод выражения для критерия сопровождается теоретическим обоснованием интервала для размера рабочей области зерна колоночной загрузки, обладающей емкостью и представляющей собой область внутренней диффузии. Показано, что соотношения носят универсальный характер независимо от типа хроматографического процесса. Новая характеристика качества колоночной загрузки может быть названа ее коэффициентом производительности, показывающим отношение реальной к максимальной производительности хроматографической системы с заданной селективностью. Приведены примеры определения критерия качества неподвижной фазы для ионной хроматографии.

Ключевые слова: хроматография, кинетика, неподвижная фаза, критерий качества колоночной загрузки.

DOI: 10.1134/S0044450219040042

При разработке колоночных загрузок встает вопрос о преимуществах новых образцов по сравнению с уже имеющимися. В публикациях по аналитической хроматографии для оценки предлагаемых неподвижных фаз (НФ) всегда приводятся хроматограммы, вид которых обычно считается достаточной характеристикой их совершенства. Так, в работах исследователей из МГУ [1, 2] сообщается о получении ими НФ для ионной хроматографии, обладающих преимуществами перед некоторыми аналогами. В доказательство приводятся хроматограммы одинаковых смесей, полученные при использовании сравниваемых НФ, что при отсутствии количественных критериев не является убедительным. В лучшем случае для сравнения НФ приводятся величины их удельной эффективности (число теоретических тарелок на единицу длины колоночного слоя). Действительно, классическая литература по теории хроматографии выработала ряд критериев разделения смесей компонентов [3], из которых в качестве критериев эффективности НФ предложены два: отношение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), к диаметру зерен колоночной загрузки и удельная эффективность (величина, обратная ВЭТТ). Чем

ниже первый критерий и выше второй — тем выше качество НФ.

Измеренная в диаметрах зерен ВЭТТ характеризует совершенство внутреннего строения зерен и правильность выбора гидродинамического режима в слое колоночной загрузки, однако этот параметр прямо не указывает на скорость процесса разделения. Удельная эффективность также не в полной мере позволяет охарактеризовать качество НФ, так как не учитывает два обстоятельства: требование экспрессности анализа и оптимальность внутреннего строения частиц колоночной загрузки. Действительно, часто эффективность и длительность хроматографического процесса пропорциональны и, стремясь снизить продолжительность анализа, мы, как правило, теряем в эффективности разделения. Более полезным оказывается отношение числа теоретических тарелок, приходящихся на колонку, к длительности полного разделения заданной смеси — продолжительности анализа. Это отношение имеет смысл коэффициента скорости сорбционного массообмена, аналогичного кинетической характеристике химической реакции. Если теперь сопоставить колоночные загрузки с равными указанными характеристиками, но отличающиеся зернением, то при прочих равных

условиях качество более крупной загрузки выше — ведь для нее естественно было бы ожидать более медленных скоростей. Из таких соображений следует отношение, которое можно использовать как критерий качества колоночной загрузки:

$$\frac{N}{N_a} \frac{t_{an,a}}{t_{an}} \left(\frac{d}{d_a} \right)^\gamma, \quad 0 < \gamma \leq 2, \quad (1)$$

где индексом a отмечены параметры эталонной НФ, N , t_{an} , d — соответственно эффективность колонки по последнему пику, продолжительность анализа заданной смеси и диаметр частиц (зернение) НФ. Две первые характеристики легко определяются из хроматограммы, полученной для изократического режима, а зернение является паспортной характеристикой колоночной загрузки. Показатель степени у диаметра частиц — положительная величина, не превышающая 2 — степени для чисто диффузионного процесса.

Подчеркнем, что критерий (1) позволяет сравнивать только химически однородные НФ, имеющие одинаковую селективность, задаваемую коэффициентами селективности (или константами ионного обмена), равными отношению исправленных факторов удерживания аналитов. Селективность определяется главным образом природой функциональных групп и в гораздо меньшей степени строением зерна или природой полимерной матрицы, поэтому в первом приближении однородными можно считать, например, высокоосновные анионообменники. Таким образом, под химически однородными фазами здесь подразумеваются сорбенты с близкими по природе функциональными группами, которые имеют примерно одни и те же константы обмена для рассматриваемого класса веществ.

Целью настоящего сообщения является теоретический вывод и обоснование критерия способности НФ к экспрессному и эффективному хроматографическому разделению.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В статье использовали следующие обозначения:

Равновесные характеристики сорбции компонента — фактор удерживания k , константа селективности K (константа Генри для газовой хроматографии, ГХ), емкость a_0 , показатель стехиометрии сорбции p ($p \equiv 1$ для ГХ, $p \geq 1$ для жидкостной хроматографии, ЖХ, средне- и сильноудерживаемых компонентов).

Параметры подвижной фазы (ПФ) — скорость v , концентрация c_0 .

Параметры колонки и НФ — длина колонки L и порозность колоночной загрузки ϵ , размер об-

ласти внутренней диффузии r , диаметр зерен колоночной загрузки d (отметим, что в высокоэффективной хроматографии $2r < d$).

Кинетические коэффициенты компонента в процессах продольной диффузии D_m , внутренней диффузии D_s и внешнелдиффузионного массопереноса $\beta \propto v^{0.5} d^{-1.5}$.

Хроматографические характеристики — время удерживания $t \equiv (k+1)L/v$, эффективность $N \equiv L/h$, ВЭТТ h .

Выражения для оптимальных характеристик неподвижной фазы. Формула (1) с $\gamma = 2$ может быть выведена строго при рассмотрении условий для получения оптимальной по емкости НФ. Этот вывод приведен ниже.

В монографиях [4, 5] в разделах, посвященных описанию сорбционной кинетики, показано, что эффективность хроматографического разделения растет пропорционально емкости в области малых значений и стабилизируется при больших значениях емкости. Так как рост емкости приводит к росту продолжительности анализа, а снижение эффективности приводит к ухудшению хроматографического разделения, то интуитивно ясно, что оптимальная точка лежит между указанными областями.

Перейдем к количественным соотношениям, выразив ВЭТТ в виде функции емкости для последних пиков хроматограммы, определяющих общую продолжительность анализа:

$$h = h_1 + h_2 = h_1 + J/a_0^p, \quad (2)$$

где члены и коэффициенты уравнения

$$h_1 = 2D_m/v + 2v/\beta; \quad h_2 = \frac{2vr^2}{15D_s\epsilon k}, \quad (3)$$

$$J = \frac{2vr^2c_0^p}{15D_sK} \text{ (для ЖХ)}; \quad J = \frac{2vr^2}{15D_sK} \text{ (для ГХ)}. \quad (4)$$

Ввиду отличия свободной (физической) адсорбции в ГХ от конкурентной сорбции в ЖХ выражения (4) для внутридиффузионных характеристик этих процессов различаются.

Из графика зависимости (2), построенного в координатах $1/h - a_0^p$ (рис. 1), видно, что при достаточно больших значениях емкости величина ВЭТТ от емкости почти не зависит и имеет минимальное значение, равное h_1 . График имеет две асимптоты — для малых и больших значений аргумента. Левая ветвь соответствует низкой эффективности разделения, а правая — длительным экспериментам. Оптимальная точка, соответствующая быстрому и эффективному разделению, лежит между ними. При движении влево от точки J/h_1 обратная величина ВЭТТ (т.е. удель-

ная эффективность) быстро падает и для малых значений абсциссы пропорциональна емкости (точнее, ее степени a_0^p) с коэффициентом, определяемым внутренней диффузией.

Итак, пределом при уменьшении емкости без существенного снижения эффективности является величина

$$a_e = \left(\frac{J}{h_1}\right)^{1/p}, \quad (5)$$

которая может рассматриваться как оптимальная емкость для НФ в аналитической хроматографии. Определенная в выражении (5) величина настроена на некоторый интервал значений фактора удерживания компонентов разделяемой смеси, выход которых определяет продолжительность анализа. Эту мысль подтверждает эмпирическое правило выбора НФ большой емкости для слабоудерживаемых веществ ($K < 1$) по сравнению с емкостью для среднеудерживаемых ($K \sim 1$), которая, в свою очередь, намного превышает емкость сорбентов, предназначенных для хроматографии сильноудерживаемых веществ ($K \gg 1$).

Равенство $a_0 = a_e$ эквивалентно равенству

$$h_1 = h_2 = h/2. \quad (6)$$

Получается, что минимальное значение ВЭТТ равно двум $\min(h_1)$. Гидродинамическая составляющая ВЭТТ, h_1 , является функцией скорости ПФ и не зависит от емкости. Решение уравнения $dh_1/dv = 0$ имеет вид:

$$v_{\text{opt}} = \sqrt{2\beta D_m}, \quad h_{1\text{min}} = 3\sqrt{2 D_m/\beta} \propto d. \quad (7)$$

Зависимость β от скорости ($\beta \propto v^{0.5} d^{-1.5}$) формул (7) неявно задает связи оптимальной скорости ПФ и минимальной ВЭТТ с зернением колонной загрузки.

Подстановка формул (7) в уравнение (6) дает:

$$\frac{h}{v} = \frac{2h_{1\text{min}}}{v_{\text{opt}}} = \frac{3}{\beta} = Ad^2, \quad (8)$$

$$\frac{h}{v} = \frac{2h_2}{v_{\text{opt}}} = \frac{4r^2}{15D_s \epsilon k}. \quad (9)$$

Коэффициент A в уравнении (8) не связан с параметрами НФ и характеризует только ПФ в оптимальных гидродинамических условиях. Значение A можно оценить из идеальной модели хроматографии, в которой гидродинамический член ВЭТТ равен диаметру зерна загрузки [см. формулу (7)]. Это предельно малая величина для ВЭТТ, следующая из понятия теоретической тарелки. Она указывает на наиболее эффективный гидродинамический режим, который недостижим на практике из-за тепловых потоков, вихрей и дру-

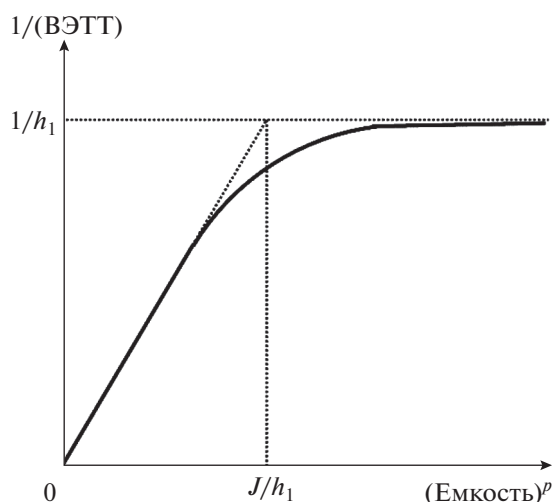


Рис. 1. Зависимость удельной эффективности от емкости разделяющего сорбента в координатах $1/h - a_0^p$.

гих побочных процессов в колонке [6]. Подставив значение $h_{1\text{min}} = d$ в формулы (7), (8), найдем: $(A^{-1})_{\text{max}} = 6D_m$. Для дальнейших оценок достаточно полагать $A^{-1} \sim D_m$.

Равенства (7)–(9) совместно задают величину фактора удерживания последнего пика k_n , определяющего продолжительность анализа:

$$k_n = \frac{4\beta r^2}{45\epsilon D_s} = \frac{4}{15\epsilon A D_s} \left(\frac{r}{d}\right)^2 = \frac{2r^2 v_{\text{opt}}^2}{45\epsilon D_m D_s}. \quad (10)$$

Согласно формуле (10), продолжительность анализа, пропорциональная фактору удерживания k_n , полностью задается параметрами колонной загрузки и коэффициентами диффузии:

$$t_{\text{an}} \propto k_n + 1 \sim \frac{D_m}{\epsilon D_s} \left(\frac{r}{d}\right)^2.$$

Отношение t/N как функция k имеет вид $b_{-1}k^{-1} + b_0 + b_1k$. Решая уравнение $\partial(t/N)/\partial k = 0$, найдем точку на хроматограмме $k_{\text{opt}} = \sqrt{k_n}$, которой соответствует минимальная величина t/N . Из сказанного выше следует, что участок хроматограммы с наилучшим отношением t/N соответствует интервалу $(\sqrt{k_n}, k_n)$.

Интервал размеров пленки неподвижной фазы или привитой области для зерна загрузки. Согласно выводу о минимальном размере привитой области зерна или толщины пленки НФ как характеристике оптимальной по емкости НФ:

$$r_{\min} = \frac{4.7}{v_{\text{opt}}} \sqrt{\varepsilon D_m D_s} \sim \frac{5}{v} \sqrt{\varepsilon D_m D_s}. \quad (11)$$

В последнем соотношении учитывается, что реальная скорость ПФ всегда имеет порядок (и, как правило, не меньше) оптимальной скорости. Действительно, на практике в ГХ с капиллярными колонками (где $\varepsilon \approx 1$) скорость газа-носителя имеет порядок 10 см/с, коэффициенты диффузии: $D_m \sim 10^{-1}$ см²/с, $D_s \sim 10^{-6}$ см²/с, — т.е. в соответствии с формулой (11) минимальная толщина слоя НФ должна быть порядка 1 мкм. В ЖХ с набивными колонками (где $\varepsilon \approx 0.3$) скорость ПФ в 100 раз меньше (порядка 0.1 см/с), но и значения коэффициентов диффузии другие: $D_m \sim 10^{-5}$ см²/с, $D_s \sim 10^{-7}$ см²/с, поэтому в соответствии с формулой (11) минимальная толщина привитой области зерна должна быть порядка 0.3 мкм. Нарушение этого условия в случае обращенной фазы, например, октадецилсиликагеля с толщиной алкилированного слоя всего 4–5 нм — кажущееся, так как поверхность применяемого силикагеля имеет макропоры размером ~ 0.1 – 0.5 мкм, которые и определяют толщину области внутренней диффузии.

Выражения для ВЭГТ ($h \equiv L/N$) и фактора удерживания ($t \equiv (k+1)L/v$) дают тождество: $\frac{N}{t} \frac{h}{v} (k+1) \equiv 1 \cong \frac{N}{t} \frac{h}{v} k$ ($k \gg 1$). Ввиду очевидного неравенства “продолжительность анализа больше, чем время удерживания наиболее удерживаемого компонента”, $t_{\text{ан}} > t$, согласно формуле (9) получим:

$$\frac{N}{t_{\text{ан}}} r^2 < \frac{N}{t} r^2 = \frac{15}{4} D_s, \quad (12)$$

откуда для привитой области зерна загрузки следует еще одно условие:

$$r < r_{\max} \approx 2\sqrt{D_s t_{\text{ан}}/N}. \quad (13)$$

Подставляя, для примера, $t_{\text{ан}}/N \sim 1$ с, $D_s \sim 10^{-6}$ см²/с для ГХ и $D_s \sim 10^{-7}$ см²/с для ЖХ, найдем $r_{\max} \sim 10$ мкм для ГХ и $r_{\max} \sim 3$ мкм для ЖХ.

Критерий качества колоночной загрузки. Объединим формулы (11) и (13) неравенством $r_{\min} < r_{\max}$: $\frac{5}{v_{\text{opt}}} \sqrt{D_m D_s} < 2\sqrt{D_s t_{\text{ан}}/N} \rightarrow \frac{N}{t_{\text{ан}}} d^2 < \frac{0.16}{D_m} (v_{\text{opt}} d)^2 = A^{-1}$, где согласно формулам (7), (8) сделана подстановка: $v_{\text{opt}} d = \sqrt{6 D_m/A}$. Из приведенных вычислений при учете того, что $A^{-1} \sim D_m$, можно составить безразмерную величину

$$\rho \equiv \frac{N}{D_m t_{\text{ан}}} d^2 < (A D_m)^{-1} \sim 1. \quad (14)$$

Получили характеристику НФ по эффективности и производительности, смысл которой передает название “коэффициент производительности сорбента” (КПС). Свойства новой характеристики НФ следуют из формулы (14): чем больше величина КПС, тем больше произведение эффективности на производительность анализа за время продольной диффузии на масштабе размера зерна загрузки. Величина КПС по смыслу обратно пропорциональна ВЭГТ, измеренной в диаметрах зерен загрузки, однако форма (14) не требует задания параметров колонки.

Существует неопределенность величины продолжительности анализа, так как хроматографист волен удалить из смеси (или добавить) наиболее удерживаемые компоненты. Наилучший результат по КПС соответствует, согласно выражению (14), такому случаю, когда у последнего компонента фактор удерживания равен $k_{\text{опт}}$. Во избежание указанной неопределенности имеет смысл рассматривать отношение КПС для одинаковых по селективности фаз, полученные для одинаковых смесей. Отношение КПС дает выражение критерия для сравнения качества НФ:

$$Q = \frac{N}{N_a} \frac{t_{\text{ан},a}}{t_{\text{ан}}} \left(\frac{d}{d_a} \right)^2 \frac{D_{m,a}}{D_m}. \quad (15)$$

Из выражения (15), в частности, следует формула (1) с показателем $\gamma = 2$, если отношение коэффициентов диффузии в подвижных фазах обеих систем равно 1.

Гораздо более сложные выражения получатся для критерия в случае градиентных режимов, так как и эффективность разделения, и продолжительность анализа принимают вид сложных функционалов зависимости состава элюента от времени [7, 8]. Во избежание неоправданной математизации статьи здесь случай градиента не рассматривается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применим формулу (15) для сравнительной оценки некоторых НФ, предложенных для ионной хроматографии. Разбавленные растворы, применяемые в качестве элюентов в ионной хроматографии, не приводят к значимому различию в коэффициентах диффузии, так что последней дробью в формуле (15) можно пренебречь. Кроме того, пользуясь хроматограммой, удобно применять эквивалентную форму, не содержащую число теоретических тарелок:

$$Q = \frac{t}{t_a} \frac{\tau_a^2 d^2}{\tau^2 d_a^2}, \quad (16)$$

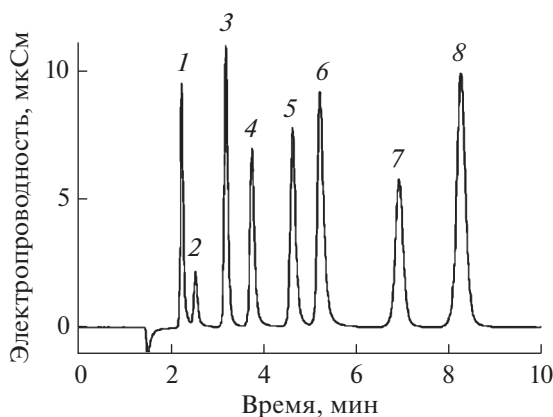


Рис. 2. Хроматограмма смеси анионов: 1 – F^- , 2 – $HCOO^-$, 3 – Cl^- , 4 – NO_2^- , 5 – Br^- , 6 – NO_3^- , 7 – PO_4^{3-} , 8 – SO_4^{2-} . Условия разделения: предколонка/колонка ($30 \times 3/150 \times 3$ мм) Dionex IonPac AG-14a/AS-14a (5 мкм); подавитель ASRS-ULTRA2-mm; элюент 8.0 мМ Na_2CO_3 , 1.0 мМ $NaHCO_3$; расход 0.5 мл/мин.

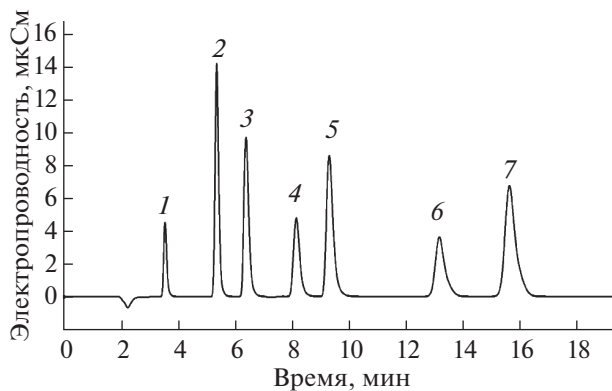


Рис. 3. Хроматограмма смеси 7 анионов: 1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – Br^- , 5 – NO_3^- , 6 – HPO_4^{2-} , 7 – SO_4^{2-} . Условия разделения: колонка (150×4 мм) Metrosep A Supp 5; предколонка Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0 (5 мкм); узел с подавительными колонками MSM; элюент 3.7 мМ Na_2CO_3 , 0.5 мМ $NaHCO_3$; расход 0.7 мл/мин.

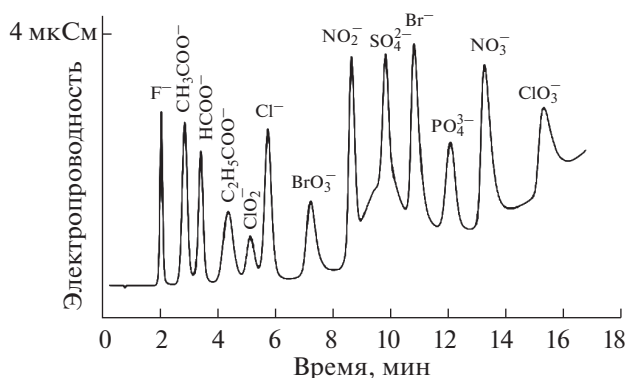


Рис. 4. Хроматограмма смеси анионов. Условия разделения: колонка (150×4 мм) G2M3 (4 мкм); подавитель ASRS-ULTRA4-mm; элюент: 6 мМ KOH (0–5 мин), 6–25 мМ KOH (5–12 мин), 25–60 мМ KOH (12–17 мин); расход 1.5 мл/мин.

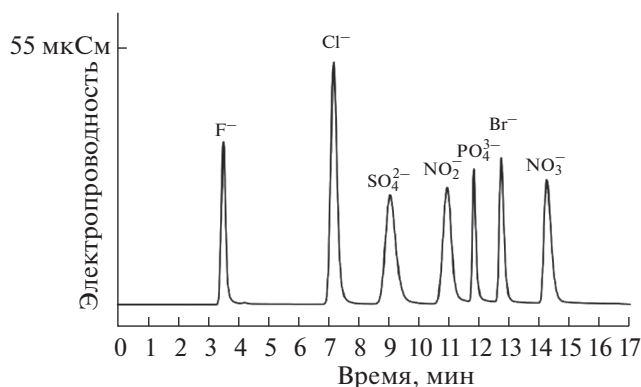


Рис. 5. Хроматограмма стандартного раствора неорганических анионов. Условия разделения: колонка (250×4 мм) GM4 (4 мкм); подавитель ASRS-ULTRA4-mm; элюент: 20 мМ KOH (0–8 мин), 20 мМ–80 мМ KOH (8–10 мин); расход 1.0 мл/мин.

где τ, τ_a – полуширина пика рассматриваемого компонента для тестируемой и эталонной загрузки.

В качестве эталонной выберем НФ фирмы Dionex AS-14a (рис. 2) [9], с которой будем сравнивать НФ фирмы Metrohm Metrosep A (рис. 3) [10], сорбенты МГУ G2M3 (рис. 4), GM4 (рис. 5) [11] и разработанный нами сорбент, известный как центрально-привитой ионит КанК-АСт (рис. 6) [12].

Все НФ представляют собой высокоосновные анионообменники, не сильно различающиеся по селективности к неорганическим анионам. Выше отмечено, что отношение t/N имеет минимум в

среднем участке хроматограммы, который стремятся поддерживать [8] при создании градиентного режима, т.е. сохранять величину k_{opt} путем наращивания элюирующей силы. Для оценки критерия достаточно было бы рассмотреть небольшую стандартную часть хроматограммы, например, замыкающуюся пиком хлорида, присутствующего практически во всех пробах анионной хроматографии.

В табл. 1 представлены характеристики различных систем, для которых на рис. 2–6 приведены хроматограммы. В частности, для фаз Dionex, Metrohm и КанК приведены параметры для двух точек: пика хлорида и последнего пика (сульфата), которые приводят к близким значениям кри-

Таблица 1. Расчет критерия качества неподвижной фазы для сравнения различных систем ионной хроматографии

Характеристики пика хлорида/сульфата, параметры НФ	Dionex IonPac AS-14a	Metrosep A Supp 5	G2M3	GM4	КанК-АСт
Время удерживания, мин	3.2/8.5	5.3/16	6	7.5	6 /22
Полуширина пика, мин	0.1/0.25	0.25/0.7	0.3	0.3	0.5/1.6
Эффективность	5500	2700	2200	3500	800/1100
Зернение НФ, мкм	5	5	4	4	14
Критерий качества Q по формуле (16)*	1	0.25 ± 0.01	0.14	0.17	0.55 ± 0.04

* Интервалы приведены для случаев расчета критерия по двум компонентам.

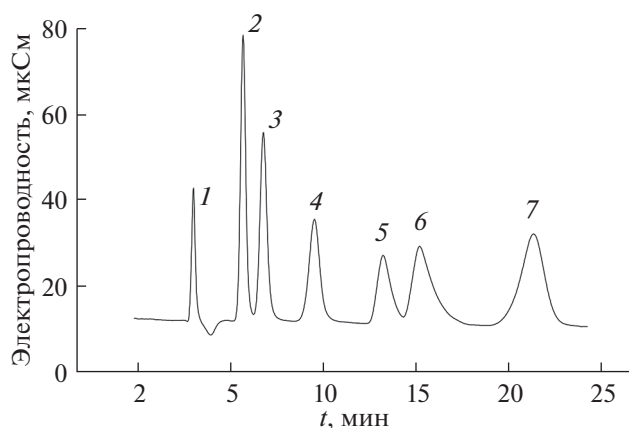


Рис. 6. Хроматограмма стандартного раствора неорганических анионов: 1 – F^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – HPO_4^{2-} , 5 – Br^- , 6 – NO_3^- , 7 – SO_4^{2-} . Условия разделения: колонка (100 × 6 мм) КанК-АСт (14 мкм); подавительная колонка (200 × 6 мм); элюент 2.4 мМ Na_2CO_3 , 3.0 мМ $NaHCO_3$; расход 1.8 мл/мин.

терия. В этом смысле выбор в разных случаях единого пика хлорида, полученного в изократических условиях, оправдан.

Как следует из табл. 1, можно составить следующий ряд по качеству НФ: AS-14a > КанК-АСт > > Metrosep A > GM4 > G2M3. Значение КПС НФ ≈ 0.1 лучшей из фаз (AS-14a) указывает на возможность приготовления более качественной колоночной загрузки, которая позволит сократить продолжительность анализа в несколько раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00382а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1470. P. 97.
2. *Uzhel A.S., Zatirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1482. P. 57.
3. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. под ред. Даванкова В.А. М.: Мир, 1989. 399 с. (*Schoenmakers P.O.* Optimization of Chromatographic Selectivity. Amsterdam: Elsevier, 1986. 345 p.)
4. *Долгоносков А.М.* Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: КРАСАНД, 2012. 256 с.
5. *Долгоносков А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г.* Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование. СПб: Лань, 2015. 468 с.
6. *Giddings J.C.* Dynamics of Chromatography. New York: Marcel Dekker, 1965. Ch.2.
7. *Долгоносков А.М., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К.* Прямая и обратная задачи моделирования градиентной ионной хроматографии // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 11. С. 1162. (*Dolgonosov A.M., Prudkovskii A.G., Kolotilina N.K.* Direct and inverse problems in the simulation of gradient ion chromatography // *J. Analyt. Chem.* 2007. V. 62. № 11. P. 1046.)
8. *Baeza-Baeza J.J., Ortiz-Bolsico C., Torres-Lapasió J.R., García-Álvarez-Coque M.C.* Approaches to model the retention and peak profile in linear gradient reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1284. P. 28.
9. IonPac AG14A Guard Column and AS14A Analytical Column. Product Manual, DIONEX Corp. 2002. P. 16. <http://www.thermofisher.com/order/catalog/product/056899> (28.02.2018).
10. Metrohm IC column catalog. P. 65. <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/ic-columns/> (28.02.2018).
11. *Ужель А.С.* Новые анионообменники с ковалентно-привитыми гиперразветвленными функциональными слоями для безреагентной ионной хроматографии. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2017. 132 с.
12. *Dolgonosov A.M.* Centrally localized ion exchangers as separating sorbents for ion chromatography: Theory and application // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 671. P. 33.