

= **ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ**

УДК 543.5

**МЕТОД АНАЛИЗА РАСТВОРОВ, ОСНОВАННЫЙ НА ПРИНЦИПЕ
ТВЕРДОФАЗНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ**

© 2003 г. А. М. Долгоносов

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

Поступила в редакцию 13.11.2002 г., после доработки 29.01.2003 г.

Приведены результаты исследований по разработке метода ионного анализа, основанного на принципах внутридиффузионного ионообменного разделения определяемой смеси и последующего детектирования ионов с использованием явления макроскопического поля в многокомпонентном ионном обмене. Получены потенциограммы с разделенными пиками, соответствующими введенным катионам щелочных металлов. Оценены аналитические характеристики разрабатываемого варианта метода.

В кинетике многокомпонентного ионного обмена (МИО) возможно нарушение монотонности установления равновесия для некоторых из компонентов при постоянных граничных (внешних) условиях. Впервые такой эффект был предсказан теоретически в 1987 г. [1]. Дальнейшее развитие теории МИО и первые прямые эксперименты по обнаружению эффекта даны в работах [2–4]. В этих работах проанализированы условия получения эффекта немонотонности кинетики МИО и указана возможная причина: возникновение в зерне ионообменника макроскопического электрического поля, своим воздействием нарушающего монотонность внутридиффузионной кинетики наиболее подвижного из противоионов. За возникновение поля ответственны два противоположных потока компонентов с разной подвижностью, и поэтому вся система содержит не менее трех противоионов. В этом взаимоотношении компонентов – главное отличие кинетики МИО от обычно рассматриваемой кинетики ионного обмена. Один из важных выводов математического моделирования кинетики МИО состоит в предсказании условий проявления эффекта: необходимо, чтобы в трехкомпонентной системе направление движения наименее подвижного иона совпадало с направлением движения еще какого-либо компонента, для которого в таком случае монотонность перехода к равновесию нарушается. Дальнейшие работы в этой области посвящены проверке вывода о макроскопическом (т.е. измеримом практически) электрическом поле, а также детектированию и использованию электрических эффектов, вызываемых этим полем [5–8].

Принцип обнаружения электрических эффектов МИО заключается в детектировании слабых электрических полей путем усиления эффекта за

счет обратимого процесса лавинного проскока коионов внутрь ионообменника, происходящего при кратковременной нейтрализации доннановского барьера на межфазной границе. В наших работах [5–9] была приведена схема установки для исследования электрических эффектов МИО, содержащей ионообменную мембрану, разделяющую три проточные камеры, и измерительную цепь дифференциального потенциометра. Проанализированы условия наблюдения ряда эффектов. Экспериментально обнаружены такие эффекты, как срыв основного состояния системы при введении микрокомпонента, автоколебания потенциала мембраны, чувствительный селективный отклик системы на вводимый микрокомпонент и реакцию системы в виде серии пиков на потенциограмме при введении смеси ионов. Одним из важных результатов указанных исследований явился вывод о возможности использования явления макроскопического поля в МИО для детектирования ионов внутри ионообменника. Если учесть, что подвижности ионов в ионообменнике зависят от их сорбируемости, то есть различаются намного сильнее, чем в растворе, то перспективность использования рассматриваемых эффектов в анализе ионных смесей становится очевидной.

Целью настоящей работы является разработка принципов нового метода ионного анализа и изучение возможностей его реализации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Явление макроскопического электрического поля как вывод теории кинетики МИО. Численные расчеты по предложенной в работах [3, 4] макроскопической модели кинетики МИО, проведенные для трехкомпонентной системы, дали для

временной зависимости производной потенциала по времени пик типа гауссовой кривой с максимумом, находящимся (по времени, τ_{\max}) вблизи максимума на кинетической кривой, с полушириной $\Delta\tau$, намного меньшей τ_{\max} . Разность между равновесным Φ_0 и средним текущим Φ значениями электрического потенциала в ионообменнике для области вблизи максимума на кинетической кривой компонента i , то есть при $da_i/dt \approx 0$, задается формулой [5, 6]:

$$\frac{kT(a_{0i})}{e z_i} \approx -\frac{kT}{e z_i} \Delta_i$$

где e – элементарный заряд, z_i – заряд иона i в единицах e ; T – температура, k – постоянная Больцмана, a_i и a_{0i} – текущая и равновесная концентрации иона в ионообменнике; Δ_i – относительное превышение максимума пика над равновесным содержанием иона – характеристика немонотонности кинетической кривой.

Из выражения (1) следует важный вывод:

в условиях, приводящих к максимуму на кинетической кривой, разность потенциалов претерпевает скачок, пропорциональный кинетическому эффекту.

Изменив задачу так, чтобы рассмотреть квазистационарный случай кинетики микрокомпонента в ионообменной мембране, омываемой с двух сторон растворами макрокомпонентов постоянной концентрации, найдем, что при движении более подвижного микрокомпонента ($i = x$) в виде компактного (например, гауссового) распределения вглубь мембраны со стороны малоподвижного, наиболее сильно удерживаемого макрокомпонента (А), происходит концентрирование микрокомпонента. Объяснение такого эффекта состоит в том, что заднему фронту микрокомпонента всегда соответствует меньший коэффициент распределения, чем переднему, так как в области переднего фронта доля сильноудерживаемого макрокомпонента всегда меньше; но при меньшем коэффициенте распределения скорость движения фронта иона выше, что и приводит к сжатию зоны микрокомпонента.

В то же время, попадая в область смешения зон макрокомпонентов, микрокомпонент x ослабляет поле, компенсирующее разность подвижностей макрокомпонентов. Величина изменения поля, согласно закону Нернста–Планка, пропорциональна диффузионному потоку микрокомпонента, который, в свою очередь, пропорционален градиенту концентрации, поэтому при концентрировании микрокомпонента x его вклад в напряженность поля внутри мембраны усиливается, при этом суммарная напряженность поля диффузионной природы падает. Далее, проходя по зоне быстро-

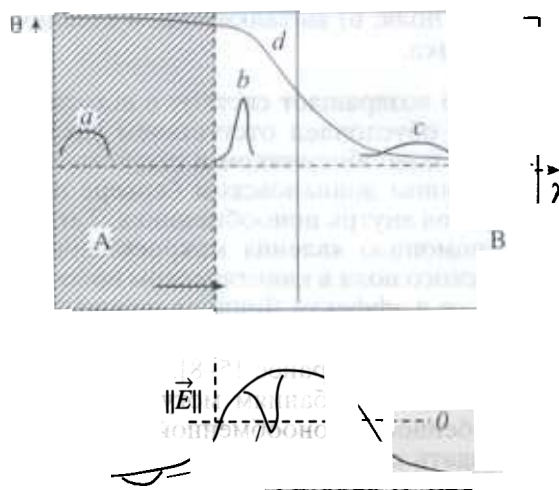


Рис. 1. Картина ионных фронтов внутри мембраны. А и В – зоны соответствующих макрокомпонентов, d – распределение макрокомпонента А в координатах “степень заполнения емкости, θ (принято, что исходную форму образует компонент В) – координата по толщине, λ ”; a, b, c – разные фазы движения фронта микрокомпонента, поле направлено по стрелке, вдоль направления движения микрокомпонента; 1 – обозначает абсолютное значение стационарного поля внутри мембраны, 2 – возмущение поля, вносимое микрокомпонентом, 0 – уровень доннановского барьера со стороны раствора А.

го макрокомпонента (В), микрокомпонент x рассеивается и вымывается, не влияя на поле внутри мембраны (рис. 1). Если на рассмотренную систему наложить внешнее электрическое поле (уровень 0) так, чтобы доннановский барьер, препятствующий проникновению в мембрану коионов, был скомпенсирован с какой-либо из сторон (заштрихованная область), то начнется прорыв в мембрану коионов.

Хорошо известно [9], что при проникновении в ионообменник коионов (например, анионов при катионном обмене), в связи со свободным их распределением в организованном противоионами электрическом поле напряженность последнего резко снижается. Однако попаданию коионов внутрь ионообменника препятствует эффект Доннана, связанный с возникновением пограничного электростатического барьера той же полярности, что и коионы.

Описанные два эффекта, приложенные к одной системе, могут сопровождаться следующими последовательными процессами: 1) нейтрализацией доннановского барьера в процессе МИО; 2) прорывом коионов внутрь ионообменника; 3) нейтрализацией коионами внутреннего электрического поля; 4) перераспределением противоионов в отсутствие внутреннего поля; 5) восстановлением доннановского барьера при исчезновении

внутреннего поля; б) выталкиванием коионов из ионообменника.

Процесс б возвращает систему в исходное состояние. Он обусловлен отсутствием удерживания коионов ионообменником и отсутствием при восстановленном доннановском барьере поступления коионов внутрь ионообменника. Таким образом, с помощью явления макроскопического электрического поля в кинетическом ионообменном процессе и эффекта Доннана можно организовать автоколебательный процесс, что и было продемонстрировано ранее [5–8]. Следует отметить, что к автоколебаниям могут приводить и другие особенности ионообменной системы [10], однако создать соответствующие условия достаточно сложно. В любом случае автоколебательный режим приводит к множественности сигналов, соответствующих одному введенному компоненту, что мешает реализации разрабатываемого аналитического метода. Необходимо найти и создать более тонкие условия, в которых реакция системы на присутствие микрокомпонента выражалась бы в виде единичного пика, характеристики которого (прежде всего – время выхода) были бы индивидуальны для вводимого иона.

Основная задача экспериментального исследования. Исследуемая система может находиться в двух качественно различных состояниях: первое, когда в ионообменнике коионов нет, назовем, следуя терминологии ионного обмена, *эквивалентным*, второе, когда присутствие коионов в ионообменнике значительно, назовем *сверхэквивалентным*. Пограничная область между эквивалентным и сверхэквивалентным состояниями составляет *переходную область*, причем к ней следует отнести только те состояния, из которых происходит самостоятельный переход системы в эквивалентное состояние.

Параметрами, управляющими состоянием системы, могут служить как концентрации макрокомпонентов, так и внешнее электрическое поле. С помощью управляющих параметров система должна поддерживаться в основном – *эквивалентном* – состоянии, которому соответствует потенциал ϕ_E , близкий к потенциалу состояния переходной области ϕ_T . Различие между этими потенциалами $|\phi_E - \phi_T|$ должно быть меньше разности потенциалов (1), возникающей в нестационарном процессе МИО. В работах [11, 12] были сформулированы три задачи экспериментального исследования явления макроскопического электрического поля в МИО, первые две из которых были рассмотрены там же.

Технически наиболее сложной является третья задача исследования – создать условия для *точного возврата системы в исходное основное состояние*. Именно решение третьей задачи является необходимым условием для создания ново-

го метода анализа ионных смесей, так как обеспечивает воспроизводимость определения.

Указанная цель достигалась созданием экспериментальной установки и выбором определенных химических, гидродинамических и электрических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка. Эксперименты проводили на установке, схема которой дана на рис. 2а. Ее главным элементом является ионообменная мембрана 1, разделяющая три гидравлически не связанные проточные камеры: две вспомогательные с растворами А и В и аналитическую с раствором С. Камеры с растворами С и В разделены силиконовой перегородкой толщиной 2 мм. Поле в мембране задавали и измеряли с помощью двух электродов: внешнего 2 (стенка аналитической камеры) и внутреннего 3. Корпус 4 выполнен из изолятора. Аналитическая камера соединена со шприцевым дозатором 5.

Электроды были изготовлены из благородных металлов (платиновая проволока и палладиевая трубка). Их связывали последовательно через конденсатор с высокоомным входом вольтметра, подключенного с помощью аналого-цифрового преобразователя к персональному компьютеру IBM PC 486 с необходимым программным обеспечением [13]. С помощью цифро-аналогового преобразователя задаваемое компьютером постоянное напряжение подавалось на электроды ячейки через резистор, номинал которого имел порядок сопротивления мембраны. Камера с раствором А была образована мембраной катионообменной марки Nafion – полого волокна длиной 20 мм, с внешним диаметром 0.5 мм, толщиной стенки 0.07 мм. Аналитическая камера имела форму цилиндра диаметром 2 мм, длиной 10 мм. Объем вертикальной камеры с раствором В составлял ~1 мл.

Химические параметры. Полная обменная емкость сульфокатионообменной мембраны составляла около 1 мэкв/г. В аналитическую камеру подавали дистиллированную воду (С); в начальный момент в поток воды кратковременно дозировали растворы микрокомпонентов: ионов Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Rb^+ с концентрацией от 1 нМ до 10 мкМ; во вспомогательную камеру 3 подавали 0.25–0.75 мМ раствор H_3PO_4 (В); в камеру 2, представляющую собой канал внутри трубчатой мембраны, подавали 5–10 мМ раствор (А) хлорида тетраметиламмония (ТМА). Все реактивы, использовавшиеся для приготовления растворов, имели квалификацию х.ч. или ос.ч., дистиллированная вода (электропроводность 0.1–0.2 мкС, общий углерод 50–80 мкг/л) получена из водопроводной воды путем ионообменной деионизации и после-

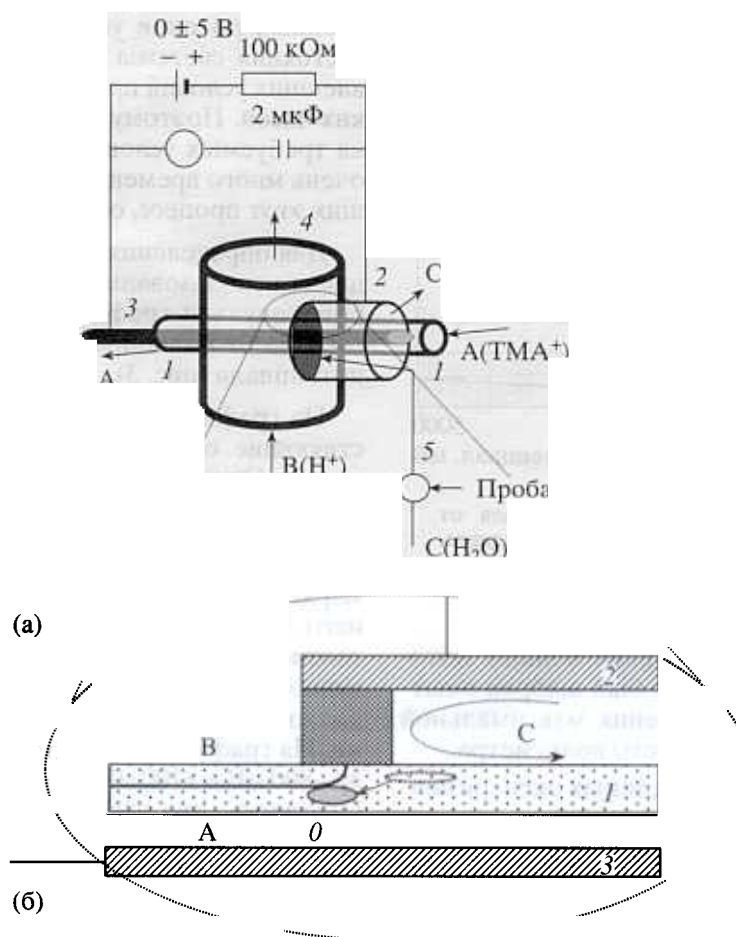


Рис. 2. Схема установки (а) и ее важнейшего узла в разрезе (б), где дана схема ионных фронтов и потоков. Обозначения: 1 – мембрана, 2 – внешний электрод (стенка аналитической камеры), 3 – внутренний электрод, 4 – корпус, 5 – шприцевой дозатор.

дующей двойной дистилляции; перед применением вода подвергалась вакуумированию. Корпус ячейки, вся посуда для растворов В, С и для анализируемых растворов изготовлены из полиэтилена и фторопласта.

Гидродинамические и электрические параметры. Растворы пропускали через камеры с постоянной (без пульсаций) объемной скоростью 0.2–0.5 мл/мин, что практически исключало влияние внешнедиффузионной стадии кинетики. Для получения чистых ионных зон вблизи чувствительной области (точка *O*) раствор А пропускали в направлении по стрелке. Такое движение (на рис. 2б справа налево) не допускает смешивания компонентов А и В вплоть до области *O*. Компонент С представляет собой малую добавку и не влияет на состав раствора А, однако устанавливающееся между ними локальное ионообменное равновесие и направление потока раствора А позволяет исполь-

зовать коэффициент распределения для управления скоростью движения фронта компонента С.

Перед проведением измерений система длительное время (не менее часа) выдерживалась в установленном режиме, который поддерживался и при проведении опытов. В начале каждого опыта в поток С с помощью дозатора 5, расположенного непосредственно перед аналитической камерой, шприцем вводили 1–10 мкл пробы.

Во избежание загрязнения мембраны ионами электродов в установке использовали платиновый и палладиевый электроды. Кроме них электрическая цепь установки содержала: конденсатор 2 мкФ, резистор 100 кОм, источник питания: 0 ± 5 В (шаг и точность 1 мВ) и высокоомный вольтметр с входным сопротивлением ~ 2 МОм. Резистор с номиналом порядка сопротивления мембраны применялся для уравнивания цепи по току. Конденсатор пропускал к измерительному прибору только переменный ток, возникавший в про-

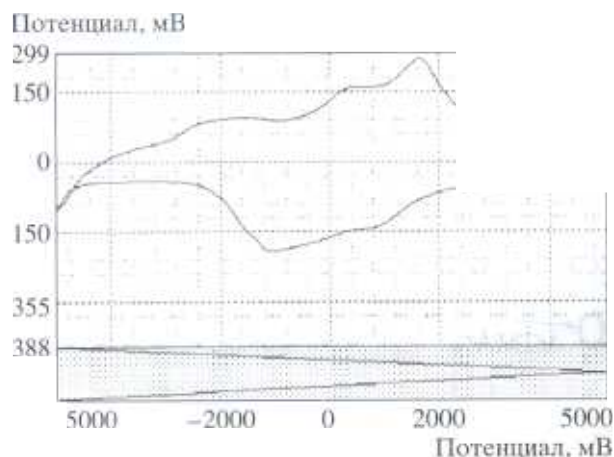


Рис. 3. Зависимость измеряемого потенциала от внешнего при пилообразной развертке последнего. Скорость развертки 50 мВ/с.

цессе взаимодействия нескольких ионных потоков в мембране. Его номинал был выбран опытным путем с целью обеспечения максимальной чувствительности высокоомного вольтметра.

Внешний потенциал в описанных экспериментах составлял -720 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подготовка системы к анализу. Экспериментальная установка во многом аналогична описанной ранее [11, 12], однако ее преимущество состоит в большей определенности границ ионных потоков. Следствием этого является существенно возросшая воспроизводимость результатов экспериментов. На рис. 2б показано сечение фрагмента ячейки. В продольном сечении мембраны изображены граница раздела областей макрокомпонентов и вероятный путь фронта микрокомпонента. Очевидно, что длина этого пути главным образом определяется толщиной перегородки (2 мм), разделяющей потоки В и С, которая в десятки раз превышает толщину мембраны (0.07 мм). Положение границы раздела зон макрокомпонентов — конечного пункта движения микрокомпонента — зависит от соотношения концентраций макрокомпонентов и от внешнего поля. Эти параметры подбирали опытным путем до достижения двух эффектов: повышенной чувствительности системы, при которой возникали спонтанные пики и осцилляции, и обратимой реакции системы на ввод микрокомпонента. Более грубым влиянием на состояние системы обладало соотношение концентраций и природа макрокомпонентов, а внешнее электрическое поле позволяло тонко регулировать чувствительность и реакцию системы. Следует отметить, что ввиду малости диффу-

зионных потоков установление каждого нового состояния системы под влиянием изменившихся внешних условий происходило в течение нескольких часов. Поэтому итерационный процесс поиска требуемых условий плохо сходился и занимал очень много времени. Один из приемов, ускоряющих этот процесс, описан ниже.

Для определения требуемого внешнего потенциала использовали режим развертки, при котором получали график зависимости измеряемого сигнала от пилообразно варьированного внешнего потенциала (рис. 3).

На графике наблюдали экстремумы, соответствующие областям стыковки нескольких процессов. Основными процессами в исследуемой системе являются диффузионный процесс и лавинный прорыв коионов в мембрану. Последний резко снижает сопротивление мембраны, т.е. измеряемый потенциал. Поэтому при выборе внешнего потенциала ориентировались на абсциссы, соответствующие максимуму на верхней ветви и минимуму на нижней. Причем нужная точка должна лежать правее минимума и левее максимума. На графике такие области расположены между -800 мВ и $+100$ мВ, и между $+900$ мВ и $+1600$ мВ. Оказалось, что удобной для определения слабоудерживаемых ионов была точка -730 ± 10 мВ; выбор точки $+50 \pm 10$ мВ позволил сократить время разделения примерно вдвое, однако состояние системы постепенно дрейфовало вправо, что в конечном счете приводило к потере чувствительности и автоколебаниям. Работа в интервале 900 – 1600 мВ не дала положительных результатов: при относительно высокой чувствительности системы к внешним воздействиям, тем не менее, введение микрокомпонентов не приводило к сколь угодно значимым откликам.

Снижение времени удерживания при росте внешнего потенциала можно объяснить влиянием внешнего поля на распределение микрокомпонента между фазой ионообменника и раствором А: чем сильнее распределение смещено в сторону раствора, тем быстрее происходит элюирование иона и тем слабее отклик системы на его появление в чувствительной зоне.

Итак, оптимальной оказалась точка -730 ± 10 мВ.

Неожиданным препятствием при настройке системы стало определение диапазона количества вводимого микрокомпонента. Оно должно быть меньше количества, приводящего к длительному смещению состояния системы из переходной области. Эта величина, кроме того, должна быть достаточной для заметного возмущения (на уровне нескольких мВ) измеряемого потенциала. Оказалось, что границы диапазона вводимых

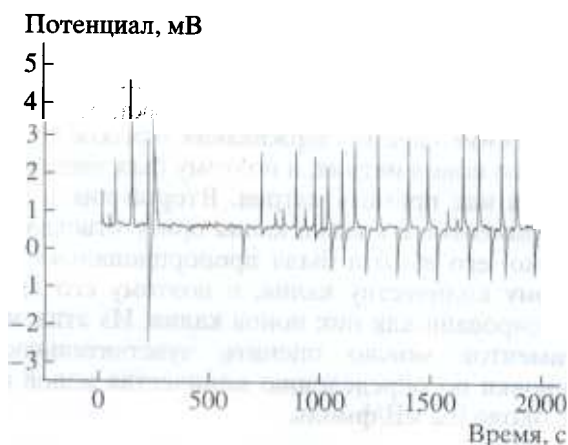


Рис. 4. Автоколебательный процесс.

количество микрокомпонентов лежат в области 10^{-15} – 10^{-12} моль. Вероятно, нижняя граница сильно зависит от чистоты применяемых растворов. Верхняя же граница связана, в первую очередь, с обменной емкостью мембраны: например, в хроматографии количество введенной пробы не должно превышать нескольких процентов от емкости сорбента. В нашем случае емкость рабочей зоны мембраны имеет порядок 10^{-7} моль, и изменение макросостояния системы происходит уже при введении микрокомпонента в количестве тысячной доли процента емкости. В этом повинен автоколебательный процесс (рис. 4).

Напомним, как нам представляется его механизм [5, 6]. При достаточно большом количестве

введенного микрокомпонента становится возможным образование параллельной поверхности раздела зон макрокомпонентов периодической, двухволновой структуры зоны микрокомпонента. Так, при достижении фронтом ионов микрокомпонента границы раздела зон ионов ТМА и водорода происходит быстрое вытеснение ионов ТМА из области соприкосновения в сторону аналитической камеры. По мере удаления от границы раздела зон скорость вытеснения ионов ТМА падает, так как условия для проявления этого кинетического эффекта исчезают. Как уже отмечалось, исчезновению эффекта способствует и проскок в мембрану коионов. Фронт вытесненных ионов ТМА останавливается внутри зоны ионов микрокомпонента и таким образом делит ее на две части. После восстановления основного потенциала восстанавливается под его влиянием и более высокая скорость перемещения медленных катионов. Когда фронт ионов микрокомпонента вновь достигает границы раздела зон, картина повторяется. Микрокомпонент здесь играет роль “медиатора” процесса автоколебаний: картина его распределения внутри мембраны транспонируется на временную диаграмму, усиливаясь многократно. Колебательный процесс прекращается, когда количество ионов микрокомпонента в его очередной зоне оказывается недостаточным для создания потенциала, компенсирующего доннановский барьер.

Возможен и другой механизм возникновения осцилляций, когда “медиатором” служит коион. Такой процесс может происходить при доннановском потенциале почти полностью скомпенсиро-

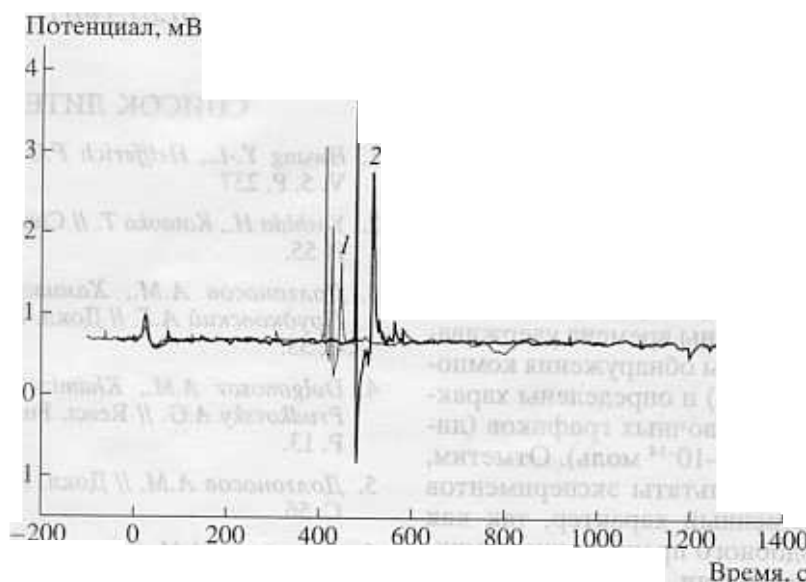


Рис. 5. График с наложенными индивидуальными хроматограммами ионов калия (линии разной толщины). Пики калия: 1 – введено 4×10^{-15} моль KCl, 2 – введено 8×10^{-15} моль KCl.

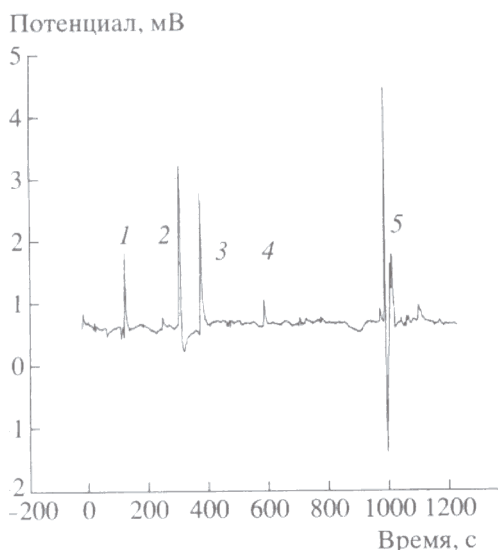


Рис. 6. Хроматограмма смеси ионов щелочных металлов. Пики: 1 – Li^+ 1.6×10^{-14} моль, 2 – Na^+ 1×10^{-14} моль, 3 – K^+ 4×10^{-15} моль, 4 – Rb^+ 1×10^{-14} моль, 5 – системный пик.

ванном: слабые флуктуации в такой системе усиливаются проскоком коионов, сопровождающимся “откатной волной” (при вымывании их из мембраны), которая является причиной нового нарушения доннановского барьера.

При таком сложном характере поведения и высокой чувствительности системы к различным факторам очень важно было обеспечить постоянную, равномерную, без пульсаций подачу растворов со скоростями (0.2–0.5 мл/мин), приводящими к достаточно интенсивному внешнедиффузионному массообмену вблизи мембраны. Для этого применялись перистальтические насосы с большими (по 50 мл воздушного объема) демпфирующими емкостями.

Эксперименты с модельными растворами. Введение в дозатор индивидуальных растворов щелочных металлов приводит к хроматограммам, подобным показанной на рис. 5, а введение их смесей приводит к хроматограммам, содержащим ряд пиков (рис. 6). При проведении таких экспериментов были оценены времена удерживания (порядка 10^2 с), пределы обнаружения компонентов (порядка 10^{-15} моль) и определены характер и параметры градуировочных графиков (линейность в диапазоне 10^{-15} – 10^{-14} моль). Отметим, что на данном этапе результаты экспериментов носили полуколичественный характер, так как многие атрибуты подобного прецизионного микроанализа еще отсутствовали.

На рис. 5 представлены совмещенные на одном поле графика результаты двух эксперимен-

тов с вводимым в поток С ионом калия. Вводили 1×10^{-9} М раствор КСl микрошприцем на 10 мкл. В первом опыте объем пробы составлял 4 мкл, а во втором – 8 мкл. Получали по два пика, первый из которых имел время удерживания, близкое к удерживанию ионов натрия, и поэтому был идентифицирован как примесь натрия. Второй пик в ряде экспериментов с ионами калия присутствовал постоянно, его высота была пропорциональна введенному количеству калия, и поэтому его идентифицировали как пик ионов калия. Из этих экспериментов можно оценить чувствительность установки по определению количества ионов калия: около 0.2 мВ/фмоль.

Результат, показанный на рис. 6, представляет собой в большей степени иллюстративный материал, нежели аналитический, так как воспроизводимость анализа смесей ионов описываемым способом еще очень низка.

Характеризуя разрабатываемый метод в целом, следует отметить его очень высокие чувствительность и эффективность, достаточные селективность разделения и универсальность определения. К отрицательным моментам можно отнести необходимость очень тонкой и длительной настройки режима определения, склонность системы к самовозбуждению, нарушение вследствие этого параметров режима, приводящее к нестабильности времен удерживания и чувствительности определения. Как показывает опыт, большинство из указанных проблем является временными, устраняемыми за счет совершенствования аппаратуры и химической базы метода.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-03-33011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237
2. Yoshida H., Kataoka T. // Chem. Engin. J. 1988. V. 39. P. 55.
3. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
4. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovsky A.G. // React. Funct. Polym. 1995. V. 28. P. 13.
5. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 1. С. 56.
6. Dolgonosov A.M. // React. Funct. Polym. 1997. V. 34. P. 47.
7. Долгоносов А.М., Авгуль Т.В. Теория и практика сорбционных процессов. 1997. Вып. 22. С. 4.

8. Dolgonosov A.M. // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 41. P. 185.
9. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
10. Тихонов Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 3. С. 441.
11. Долгоносов А.М. // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 1. С. 6.
12. Долгоносов А.М., Воронов А.А., Коротков А.С., Крачак А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 4. С. 562.
13. Коротков А.С., Ягов В.В., Зуев Б.К. // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 4. С. 406.

Method for the Analysis of Solutions Based on the Principle of Solid-Phase Separation and Determination of Ions

A. M. Dolgonosov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 117975 Russia*

Results of investigations on the development of a method of ion analysis are reported. The method is based on the principle of the internal-diffusion ion-exchange separation of a test mixture followed by the detection of ions using the macroscopic field phenomenon in multicomponent ion exchange. The potentiograms obtained exhibit well-resolved peaks that correspond to the injected alkali metal cations. The performance characteristics of the proposed method are estimated.