

УДК 543.544.42

ПИКОВАЯ КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

В. Н. Алесковская и В. Б. Алесковский

Дана сравнительная оценка основных методов количественной хроматографии. Изложены теория и методика пиковой хроматографии — нового варианта осадочной хроматографии, разработанные авторами, приведены примеры определения катионов и анионов в отдельности и в смеси, как в очень разбавленных, так и в крайне концентрированных растворах.

Библиография — 38 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	343
II. Количественное хроматографирование по размеру зон	343
III. Метод пиковой хроматографии на бумаге	347

I. ВВЕДЕНИЕ

Краткий очерк развития осадочной хроматографии, начиная с работ первооткрывателей — Е. Н. Гапона и Т. Б. Гапон^{1,2}, а также изложение теории и многих интересных методик осадочно-хроматографических определений можно найти в монографии Ольшановой, Копыловой, Морозовой³, более же поздние сведения — в обзоре⁴. Что касается распределительной хроматографии, то ее возможности показаны в сборнике докладов⁵.

Как известно, при определенных, хорошо воспроизводимых условиях, зоны на осадочных хроматограммах образуются благодаря химическим реакциям. Неоднократно указывалось на прямолинейную зависимость размеров зон на осадочных хроматограммах от количества хроматографируемого вещества⁷⁻¹⁴. Это выгодно отличает осадочную хроматографию от распределительной и сорбционной, делает в принципе более простыми и надежными количественные определения, основанные на ее применении, позволяет производить их путем измерения размера зон. Наиболее удобен для этого метод бумажной осадочной хроматографии, в особенности один его вариант, позволяющий получать зоны на осадочных бумажных хроматограммах в виде пиков¹⁵. Однако предшествующие исследования были направлены на изучение хроматограмм другого вида^{7,16-18}. Оптимальные же условия образования пиковых хроматограмм не были исследованы и даже причина образования зон в виде пиков не обсуждалась. Вообще метод пиковой хроматографии оставался малоизвестным. В то время как в вышеупомянутом сборнике⁵ внимание сосредоточено на количественном хроматографировании, которое производят при помощи физико-химических методов, в данном обзоре речь идет о прямом определении количеств веществ по размеру их хроматографических зон, а именно, по высоте пиков⁶.

II. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕ ПО РАЗМЕРУ ЗОН

Результаты многочисленных исследований⁴ не оставляют сомнения в том, что для количественного определения по размерам зон колоночная сорбционная и распределительная хроматография мало пригодны.

Это обуславливается прежде всего неопределенностью зон на сорбционных и распределительных хроматограммах как в стехиометрическом, так и в геометрическом отношениях. Содержание анализируемых веществ в зонах, размеры и форма последних сложным образом зависят от состава и концентрации исследуемых растворов, состава и удельной поверхности сорбента или смеси носитель — неподвижный растворитель, а также от динамики процесса, осложняемой диффузией в веществе сорбента или пористого носителя. В то же время хроматографирование на бумаге, а также в тонком слое позволяет проводить количественный анализ непосредственно по хроматограммам, например, путем сканирования их зон на денситометре или, в случае использования радиоактивных индикаторов, при помощи приборов для измерения радиоактивности. Однако пока нельзя «поручиться за воспроизводимость и точность результатов»⁵. И это понятно потому, что состав стехиометрически неопределенных зон зависит от условий хроматографирования, даже от порядка выполнения и продолжительности процедур. Подобная неопределенность радикально устраняется переходом к осадочной хроматографии на бумаге. Действительно, зоны, образуемые осадками, имеют вполне определенный стехиометрический состав и, если хроматографирование производят на бумаге, — постоянную малую толщину. Остается обеспечить лишь стандартную ширину зоны, чтобы можно было по ее высоте производить точные измерения количества вещества, находящегося в осадке. Это достигается тем, что для хроматографирования применяют полоски постоянной ширины, или, что целесообразнее, получают зоны в виде пика с постоянным узким основанием¹⁵.

Кокк и Алесковский^{19, 20} из подобных же соображений применяли для количественных определений тонкие нити, отрезки которых служили своеобразными фитилями-колонокками, продемонстрировав при этом предельную чувствительность метода колоночной количественной хроматографии.

Как известно, специальная хроматографическая бумага имеет постоянную для каждого ее сорта плотность. Нанеся на такую бумагу равномерный неподвижный слой осадителя, можно не сомневаться в успехе количественного хроматографирования на ней веществ, дающих с этим осадителем труднорастворимые осадки.

Неподвижность слоя осадителя как одно из главных условий количественного хроматографирования обеспечивается импрегнированием бумаги труднорастворимыми осадителями. Пропитка бумаги растворимыми осадителями нецелесообразна, так как они частично вымываются при хроматографировании и воспроизводимость определения становится очень ненадежной. Имея это в виду, в работе^{22–24}, в отличие от первых опытов^{15, 20, 21}, в которых получали пики на бумаге, пропитанной растворимыми реактивами — осадителями, применили для пиковой хроматографии бумагу, импрегнированную труднорастворимыми осадителями. Именно это небольшое усовершенствование, обеспечило надежную воспроизводимость пиков, позволило сделать пиковую хроматографию строго количественным методом.

Равномерное распределение осадителя в массе бумаги достигается при определенных условиях импрегнирования, устанавливаемых опытным путем. Хорошая равномерность распределения осадка в колонке с инертным носителем показана^{25, 26} путем измерения радиоактивности вдоль слоя носителя на опыте с осаждением на безводной окиси алюминия иодистого серебра, содержащего радиоактивный изотоп иода. Очевидно, на бумаге условия равномерного распределения и закрепления осадка не хуже чем в колонке, что подтверждается превосходной

воспроизводимостью количественных определений, проводимых на бумаге, импрегнированной труднорастворимыми осадителями. Предполагают²⁵, что слой осадка образуется заряженными коллоидными частицами, которые удерживаются на поверхности носителя силами электростатического притяжения. Учитывают также возможную рекристаллизацию, приводящую к укрупнению первичных кристаллов.

Следует отметить, что именно величина частиц осадка, в конечном счете, определяет точные размеры зон. Поэтому в процессе хроматографирования необходимо соблюдать условия, при которых воспроизводятся одни и те же размеры кристалликов осадка, образующего зону.

Чтобы привести в контакт с импрегнатом-осадителем все количество анализируемых ионов, наносимых на хроматографическую бумагу, первичные хроматограммы тем или иным способом³ промывают раствором, не содержащим анализируемых ионов. С этой целью, например, дают бумаге, с нанесенной на нее пробой, впитывать воду или водный раствор глицерина, который и промывает первичную хроматограмму.

Существенным условием получения хороших результатов количественного хроматографирования на бумаге является достаточно большое различие в растворимости импрегната и осадков хроматографируемых элементов. Разумеется, импрегнат должен быть наиболее растворимым осадком. При этом условии из рассмотрения динамики сорбции выводят⁴ «дискретное распределение осадков в промытых хроматограммах в виде индивидуальных зон, практически без примесей других компонентов», что ранее наблюдали многие исследователи.

Растворимость осадков, образующих зоны, может повышаться при изменении кислотности хроматографируемого раствора или повышении концентрации в нем комплексообразователей. Отсюда следует условие регулирования на оптимальном уровне рН и, вообще, содержания в анализируемом растворе веществ, влияющих на растворимость осадков, образующих хроматографические зоны.

Отметим также важное условие количественного хроматографирования: образование осадков анализируемых ионов должно протекать достаточно быстро, а именно быстрее, чем происходит впитывание в бумагу растворителя при промывании хроматограммы²⁷.

Наблюдающиеся при хроматографировании разных ионов различие в степени использования осадителя, например, сульфида цинка при хроматографировании ионов серебра и меди, объясняют различием в скорости соответствующих реакций замещения. «Последняя тем выше, чем больше разница в произведениях растворимости между исходными и конечными продуктами»²⁸.

Кулаев^{16, 29} отмечает, что размеры зоны того или иного осадка находятся в прямой зависимости от следующих факторов: 1) величины произведения растворимости малорастворимого осадка; 2) концентрации исходного раствора; 3) объема капли исследуемого раствора, а также «определяются характером образовавшегося осадка (формирование кристаллических осадков заканчивается на более узком участке)». Исследователь подчеркивает, что «При прочих равных условиях, ширина зоны... зависит исключительно от величины произведения растворимости малорастворимого соединения». Он объясняет это зависимость скорости движения фронта осадка от величины произведения растворимости. Не соглашаясь с этим, Лурье⁴ считает, что ширина зоны определяется различием скоростей реакций компонентов раствора с осадителями, которые тем выше, чем больше разница в произведениях растворимости между импрегнатом и осадком, образующим зону на бумажной хроматограмме.

По-видимому, этот спорный вопрос может быть решен при более глубоком рассмотрении механизма осадочной хроматографии.

Настоящие осадочные хроматограммы на бумаге получают в ряде случаев в капельном анализе^{30, 31}. Например, на бумаге, импрегнированной рубеоноводородной кислотой, открывают от 0,05 до 0,25 мкг меди в присутствии большого избытка кобальта и никеля. Эти элементы образуют на бумаге отдельные, окрашенные в разные цвета, круглые и кольцевые зоны. По Файглю³¹, непроклеенная бумага представляет собой систему спрессованных волокон. Разделение анализируемой смеси веществ происходит в капиллярах бумаги благодаря диффузии и адсорбции. Осадок, выпадающий между волокон бумаги, имеет мелкозернистое строение. Двигаясь с раствором, он покрывает поверхность волокон и закупоривает капилляры. При этом небольшое количество осадка распределяется по сравнительно большой поверхности бумаги, что делает капельные реакции на бумаге более чувствительными, чем на гладких пластинках или в пробирках. Благодаря малой величине зерна и большой поверхности, осадки, образованные в капиллярах бумаги, растворяются легче, чем осадки, полученные в пробирках.

Для увеличения чувствительности бумагу в капельном анализе обрабатывают желатиной. Главное отличие хроматографии на бумаге от капельного анализа заключается в технике нанесения пробы и в дальнейшей обработке хроматограммы.

Кулаев^{16-18, 29} в одной из своих работ¹⁶ дает такую методику.

Фильтровальную бумагу пропитывают 1—4%-ными растворами силиката, гидрофосфата, арсенита натрия, ферроцианида или хромата калия. Дают стечь излишку раствора, высушивают на воздухе в вертикальном положении. Пробы анализируемых растворов наносят капилляром с резиновым баллончиком или микробюреткой (объем капли 0,025 мл) на листок бумаги размером 65×65 мм, капая на бумагу с высоты «не больше 5 мм от поверхности бумаги». На бумаге образуется круглое пятно. Такую первичную хроматограмму промывают, нанося одну за другой 5—6 капель воды, после впитывания предыдущей капли. Бесцветные зоны проявляют опрыскиванием сухой, промытой хроматограммы из пульверизатора проявителями, малыми порциями в несколько приемов.

При хроматографировании смеси двух или нескольких элементов, зона наименее растворимого из них находится в центре в виде круглого пятна, более растворимые осадки окаймляют центральную зону в виде концентрических колец, располагающихся в порядке увеличения растворимости. В опытах Кулаева импрегнированная бумага содержала эквивалентное или большее в 2—3 раза количество осадителя по отношению к исследуемым ионам: ртути, железа, висмута, хрома, алюминия, кадмия, свинца, серебра, меди, цинка, марганца, кобальта, никеля, бария, стронция и некоторых других. Ширину зоны измеряли с точностью до 0,1 мм. В пиковой хроматографии применяется внешне похожая, но в принципе иная методика.

Впервые этот метод количественного хроматографирования предложен¹⁵ для определения меди и никеля на бумаге, пропитанной соответственно 0,1%-ным водным раствором диэтилдитиокарбамината натрия или 0,1%-ным спиртовым раствором рубеоноводородной кислоты и 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима или рубеоноводородной кислоты. На полоску бумаги, пропитанную соответствующим ионом-осадителем, наносили каплю раствора соли меди или никеля известной концентрации калиброванным капилляром, объемом 1,5 мкл. Конец полоски, ниже нанесенной капли, погружали в 14%-ный водный раствор глицерина в стакане, покрытом стеклянным колпаком. Растворитель,

впитываясь в бумагу, захватывал непрореагировавшие количества определяемого иона и перемещал их вверх, образуя зону в виде пика.

Было отмечено, что высота пика линейно зависит от концентрации определяемого иона и от количества иона-осадителя на бумаге. Для повышения чувствительности определений, исходя из опыта определения методом капельного анализа, было предложено обрабатывать бумагу после нанесения на нее иона-осадителя, 0,013—0,05%-ным раствором желатины. Это не очень сильно замедляет движение растворителя, окраска же пятен получается более интенсивной, а пятна более четкими.

Позднее Кокк и Алесковский разработали²¹ метод определения до $5 \cdot 10^{-2}\%$ меди в микронавесках (0,50—1,00 мг) селенида кадмия на хроматографической бумаге марки «Б» плотностью 85 г/м², пропитанной диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Относительная ошибка определения не превышала 17%. Ионы кадмия мешают определению, поэтому их удаляли из селенида кадмия.

Субмикрограммовые количества меди в микронавесках селенида кадмия (0,5—1,0 мг) те же авторы определяли¹⁹ на хлопчатобумажных, вискозных нитях или нитях из натурального шелка.

Определение на нитях, вероятно, наиболее целесообразный вариант количественного хроматографирования элементов. Действительно, если при хроматографировании на бумаге постоянна только толщина зоны, то при определении на нити стандартизованы и толщина и ширина зоны, равные диаметру нити, причем при измерении длины зоны под микроскопом, очевидно, можно брать чрезвычайно тонкие нити, т. е. доводить чувствительность определения до физически возможного предела. Так, в вышеописанных опытах¹⁹ удалось определять до $5 \cdot 10^{-4}$ мкг меди. Однако хроматографирование на бумаге проще и удобнее для визуальных определений, поэтому пиковая хроматография на бумаге имеет больше шансов на широкое применение.

III. МЕТОД ПИКОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Возможности пиковой хроматографии как метода количественного анализа и физико-химического исследования выявлены в наших работах^{22–24, 27, 32–34}.

1. Методика хроматографирования

Согласно предложенной^{23, 27, 32} методике листы хроматографической бумаги плотностью 90 г/см² разрезают на полоски 6×15 см. Каждую полоску протягивают через пропитывающий раствор нужной концентрации. Для получения на волокнах бумаги осадка, ее таким же способом обрабатывают раствором, содержащим приблизительно полутора- или двухкратный избыток иона-осадителя по отношению к содержанию осаждаемого иона в пропитывающем растворе.

Импрегнированную бумагу высушивают, если нужно проводить определение с повышенной чувствительностью пропитывают раствором желатины, после чего еще раз высушивают.

Для получения бумаги, содержащей стехиометрическое количество иона-осадителя, в нее вводят сначала ион-осадитель, а потом обменный ион (бумага «О»).

При импрегнировании бумаги в другой последовательности, а именно: сначала обменным ионом, а потом ионом-осадителем, т. е. ионом разноименным с анализируемым ионом, получают бумагу, которая благодаря сорбции содержит избыточное количество иона-осадителя (бумага «Р»).

На импрегнированной бумаге проводят графитовым карандашом 2 линии: линию погружения бумаги в растворитель на расстоянии 0,5 см и линию старта на расстоянии 2—2,5 см от края бумаги.

На линии старта помечают карандашом 4—5 точек на расстоянии 1,0—1,5 см друг от друга. На места, помеченные точками, наносят растворы анализируемых ионов прикасаясь к бумаге калиброванным стеклянным капилляром емкостью 0,001—0,002 мл, оттянутым на конус с отшлифованным, гладким концом.

Полоску бумаги с нанесенными на нее пробами анализируемого раствора подсушивают на воздухе и получают, таким образом, первичную хроматограмму, которую затем промывают в стакане емкостью 500 мл с 50 мл 12%-ного водного раствора глицерина или воды, куда опускают хроматограмму до линии погружения. Хроматограмму укрепляют в стакане вертикально при помощи стеклянной пластинки и чашки Петри, которой покрывают стакан так, чтобы полоска не касалась стенок и дна стакана. Продвигаясь по бумаге, растворитель захватывает непрореагировавшие количества определяемого иона и перемещает их вверх. Оставшийся на месте осадок образует в конце процедуры след в виде правильного пика. На проявление хроматограммы затрачивается 30—40 мин. Проявленную хроматограмму подсушивают на воздухе 10—15 мин. высоту пиков измеряют циркулем и линейкой. Воспроизводимость определений хорошая, поэтому на практике, пользуясь готовой методикой, можно ограничиваться 1—2 измерениями.

В некоторых случаях получают хроматограммы, на которых проявляются не вполне сформировавшиеся зоны, не пики, а только их начальный участок. Тогда вершину пика находят экстраполяцией, путем продолжения наметившихся сторон пика до их пересечения.

2. Условия образования пиковых хроматограмм

Общие условия хроматографирования рассмотрены в работе²⁷.

а. Первичная хроматограмма

Принимается, что бумага равномерно импрегнирована труднорастворимым мелкокристаллическим осадителем определяемых ионов. Объем пробы, наносимый на бумагу, толщина и плотность последней, согласно вышеописанной методике, постоянны.

Первая порция осадка, которая выпадает сразу же при начале впитывания бумагой пробы из капилляра, образует цилиндрическую колонку с растущим диаметром d (см рис. 1), через боковую поверхность которой фильтруется раствор, не содержащий хроматографируемых ионов, например A_a^- .

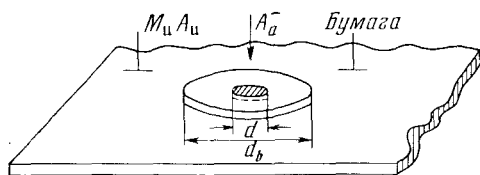


Рис. 1. Образование зоны на первичной хроматограмме

Часть последних входит в осадок в результате обменной реакции с импрегнатом, а часть сорбируется этим осадком.

Таким образом, хроматографируемые ионы удерживаются в объеме цилиндра диаметром d , как в своеобразной хроматографической колонке, образованной свежим осадком $M_u A_a$, тончайшим слоем, распределенным по поверхности волокон бумаги и, благодаря этому, чрезвычайно реакционноспособным. При увеличении в пробах содержания хроматографируемого иона диаметр этой

колонки растет до тех пор, пока не сравняется по величине с диаметром водяного пятна d_a . Сначала, пока сверхэквивалентное (по отношению к содержанию импрегната) количество анализируемого иона удерживается только за счет сорбции, величина которой, так же как количество осадка анализируемого иона, линейно возрастает с увеличением объема «колонки», общее количество анализируемого иона a является функцией объема колонки и, следовательно, квадрата ее диаметра. Отсюда

$$d = D \sqrt{a} \quad (1)$$

где D — коэффициент. Но, по мере приближения величины d к d_b , процесс накопления в пятне определяемого иона осложняется. Когда все количество импрегната в пределах пятна оказывается связанным в осадок, например $M_a A_a \cdot n M_a A_a$ (где $n \cdot M_a A_a$ определяет сверхэквивалентное сорбированное количество анализируемого иона), то в бумаге, в тех же пределах пятна, с увеличением a накапливается все больше и больше несвязанного соединения анализируемого иона $M_a A_a$. Благодаря этому зависимость диаметра пятна от количества хроматографируемого иона осложняется. Наконец, на последней стадии этого процесса по понятным причинам наблюдается постоянство размера зон:

$$d = d_b = \text{пост.} \quad (2)$$

Очевидно, что в диапазоне значений a , в котором оправдывается зависимость (1), можно по размеру диаметра пятна определять величину сорбции ионов их осадками, т. е. количественно изучать процесс осаждения.

Это количественное описание сорбции ионов их осадками, образующими зоны на первичных осадочных бумажных хроматограммах, развито в работе²⁷, исходя из следующих наблюдений. При хроматографировании малых количеств ионов, несколько превышающих по величине чувствительность их определения, диаметр зон этих ионов на первичных хроматограммах всегда получается меньше диаметра водяного пятна, наносимого на бумагу тем же капилляром, каким наносили раствор, содержащий данные ионы.

Так, в опытах с капилляром, объем которого был равен 2 мкл, диаметр водяного пятна был равен 0,70 см. Диаметр же пятна иодистого серебра при содержании в пробе 0,5 мкг иода был равен только 0,50 см, диэтилдитиокарбамината меди при том же содержании меди в растворе — 0,55 см, а при содержании 0,01 мкг — всего 0,1 см. При последовательном увеличении содержания хроматографируемого иона в пробе диаметр зоны на первичной хроматограмме возрастал почти в точности так, как и ожидалось исходя из предположения о сорбции хроматографируемого иона его осадком. Отклонение данной зависимости от прямой линии при малых значениях a объясняется сорбцией хроматографируемого иона осадком, который образуется в результате обменного взаимодействия хроматографируемого раствора с осадком, импрегнирующим бумагу, а не за счет сорбции иона бумагой²⁷.

б. Вторичная хроматограмма, образование пиков

Как уже отмечалось выше, вторичная хроматограмма получается в результате промывания первичной хроматограммы растворителем, например водным раствором глицерина или просто водой, которое происходит в процессе впитывания одной из этих жидкостей в бумагу. Зона пятна осадка какого-нибудь хроматографируемого иона на первичной хроматограмме может содержать или не содержать избыток осадителя.

Исходя из этого авторы³² рассматривают два случая:

$$\text{I. } a \leq uS; \quad \text{II. } a > uS$$

где u — титр бумаги, мг-экв/см², S — площадь пятна осадка, см².

В первом случае все количество анализируемого иона в пределах пятна связано в осадке $M_u A_a$ или $M_a A_u$, во втором — в тех же пределах связана только часть анализируемого иона (за счет осаждения и сорбции на осадке), а часть находится в виде исходного растворимого соединения $M_a A_a$ и его ионов. В последнем случае при промывании хроматограммы избыточное (сверх стехиометрического) количество анализируемого иона вымывается из круглой зоны и уносится жидкостью,двигающейся в капиллярах бумаги, и по пути встречается с новыми порциями импрегната $M_u A_u$. При этом происходит осаждение новых порций анализируемого иона, но уже вне пятна, полученного при впитывании пробы в бумагу.

Неравенство $a \leq uS$ относится к случаю, изученному Кулаевым^{16-18, 29} и другими исследователями, неравенство $a > uS$ — условие пиковой хроматографии. В первом случае размеры зон на хроматограммах зависят главным образом от растворимости осадков и диффузии ионов и только благодаря этому от концентрации последних. Во втором случае диффузия ионов имеет второстепенное значение. На первый план выступает конвекция, т. е. перенос ионов потоком раствора.

В зависимости от величины разности:

$$a - uS = \Delta \text{ мг-экв} \quad (6)$$

на бумаге, по пути движения воды образуется более или менее длинный след анализируемого иона, имеющий при благоприятных условиях вид правильного пика.

Несложным построением можно показать, что образование пика предопределяется круглой формой пятна и равномерным переносом анализируемых ионов вдоль полоски бумаги потоком впитываемого раствора (рис. 2). Количество анализируемого иона, поднимаемое водой из различных участков круглого пятна, уменьшается от его центра к периферии пропорционально длине хорд, параллельных направлению потока воды. Специальными опытами установлено²⁷, что путем впитывания растворителя в первичную хроматограмму правильные пики можно получить только из круглых зон (пятен), и притом только при движении фронта растворителя строго параллельно краю полоски бумаги, опущенной в растворитель.

3. Основные закономерности пиковой хроматографии

Выше было отмечено, что высота пика увеличивается с увеличением разности $\Delta = a - uS$, очевидно, она уменьшается с увеличением титра бу-

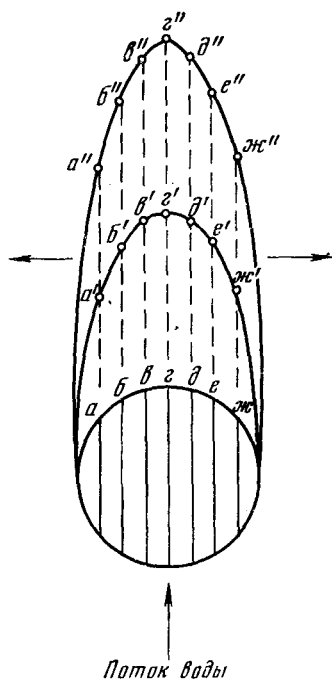


Рис. 2. Образование пика. Положение точек $a, б, в, г, д, е, ж$ отвечает условию $a \leq uS$; положение точек $a', б', в', г', д', е', ж'$ и $a'', б'', в'', г'', д'', е'', ж''$ отвечает меньшему и большему избытку анализируемого иона по сравнению с uS

маги u . Эту зависимость можно выразить формулой (7):

$$h = \frac{k_1 \Delta}{u} = \frac{k_1(a - uS)}{u} \quad (7)$$

Данное уравнение выводят²⁷, исходя из того, что пик представляет собой треугольник с высотой h , к основанию которого присоединена половина круга диаметром d , равным диаметру круглой зоны на первичной хроматограмме.

Титр бумаги приблизительно определяется делением величины a на площадь этого треугольника:

$$u \simeq \frac{2a}{dh} \text{ мг-экв/см}^2 \quad (8)$$

При постоянном объеме пробы и одном и том же титре бумаги произведение uS в первом приближении есть величина постоянная и высота пика находится в линейной зависимости от количества иона в пробе:

$$h = \frac{k_1 a}{u} - k_1 S = k_2 a - B \quad (9)$$

Отсюда

$$a = \frac{h + B}{k_2} \quad (10)$$

В качестве примера выполнения линейной зависимости можно сослаться на работы, где приведены данные хроматографирования ионов иода на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра²²⁻²⁴, а также серебра на бумаге «О», импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца^{27, 32}. По тем же данным для постоянных значений a построены графики зависимости $h = f(u)$, на которых, как и следовало ожидать, получены семейства гипербол. В работе²⁷ предложен следующий расчет процентного содержания P иона-осадителя в растворе, которым необходимо импрегнировать бумагу для хроматографирования заданного количества a мг-экв иона. Этот расчет основан на допущении, что полоска бумаги при импрегнировании прочно удерживает V миллилитров пропитывающего раствора и все количество G грамм, находящегося в этом объеме иона-осадителя остается на бумаге после ее импрегнирования. Тогда для разбавленных растворов

$$\frac{G \cdot 100}{V} = P, \%$$

отсюда

$$G = \frac{P \cdot V}{100}$$

и титр бумаги $u = \frac{G \cdot 10^3}{\text{экв. вес } S_6} \text{ мг экв/см}^2$, где S_6 — площадь полоски бумаги данных размеров, выраженная в см^2 . Подставляя в эту формулу значения G , получают

$$u = \frac{PV \cdot 10^3}{\text{экв. вес} \cdot S_6 \cdot 100} = \frac{10PV}{\text{экв. вес} \cdot S_6} \quad (11)$$

Теперь при помощи формулы (8) связывают процентную концентрацию пропитывающего раствора с заданным количеством анализируемого

нона и принятой высотой пика

$$u \approx \frac{2a}{dh} \approx \frac{10PV}{\text{экв. вес} \cdot S_6}, \text{ отсюда}$$

$$P = \frac{2a \text{ экв. вес} \cdot S_6}{10 \cdot Vdh} = \frac{0,2 \text{ экв. вес} \cdot S_6}{Vdh} \quad (12)$$

Все величины в формуле (12) заданы, известны или легко определяются на опыте.

Правильность формул (8) и (11) была проверена^{27, 35} прямым химико-аналитическим определением титра бумаги.

Установив титр бумаги, хроматографировали на ней известные количества иодида, бромиды и роданида. По данным хроматографирования рассчитывали титр бумаги по формуле (8), а также по данным измерения объема впитывающего раствора V и площади полосы бумаги S_6 — по формуле (11).

Значения титра бумаги, рассчитанные по формуле (11), оказались достаточно близки к данным химического определения и соответствуют точности измерений. Что касается значений, вычисленных по приближенной формуле (8), то и они достаточно хорошо согласуются с этими данными.

Для роданида эти значения более близки к значениям титра, установленным по данным химического анализа, чем для иодида и бромида. Причина этого различия, как показало определение состава осадков, образующих пики галогенидов, состоит в том, что по мере увеличения титра бумаги и количества галогенида атомное отношение иодида к серебру и бромида к серебру стремится к величине 1,5 (что, вероятно, связано с образованием комплекса типа $K_2Ag_2I_3$); для роданида аналогичное отклонение, напротив, уменьшается от 1,0 до 0,7. Таким образом, действительный эквивалент галогенидов был не равен принятому. Отсюда был сделан вывод, что в формулу (8) следует ввести поправочный коэффициент, равный атомному отношению количеств иона осадителя, например, M_u^+ , и хроматографируемого иона —:

$$u \approx \frac{2a}{dh} \left(\frac{M_u^+}{A_a^-} \right) \approx \frac{2a}{dh} \cdot n \quad (8a)$$

Значения титра бумаги, вычисленные по формуле (8a), несколько ближе соответствующим значениям титра бумаги, найденным по данным химического анализа.

Следует обратить внимание на обнаруживающуюся таким образом возможность, зная титр бумаги определять по хроматографическим данным (d , h , a) состав осадков, образующих пики — это быстрый способ определения состава комплексов, находящихся в твердом состоянии.

4. Чувствительность определений

Минимальное количество хроматографируемого элемента находится при наименьшей еще хорошо воспроизводимой высоте пика h_0 ; по данным²⁷ $h_0 = d$, где d — диаметр пятна — первичной круглой зоны. Следовательно, чувствительность определения методом пиков приблизительно равна чувствительности соответствующих капельных реакций. Как известно, хорошая воспроизводимость определений наблюдается при количествах примерно на порядок превышающих чувствительность определения данным методом, поэтому рекомендуется²⁷ проводить определения

при таких условиях, когда минимальная высота пика равна, по крайней мере, 10-ти диаметрам пятна.

На чувствительность определения методом пиков влияют различные факторы, но главное влияние оказывают те из них, от которых зависит растворимость осадка, образующего пик. Сюда относятся: значение pH раствора, концентрация в нем комплексообразователей, ионная сила раствора, температура, объем впитываемого в бумагу раствора и другие факторы.

Очевидно, прежде всего следует принять в расчет объем раствора, впитываемого бумагой, так как от его величины зависит сколько растворится импрегната и сколько образуется осадка анализируемого иона.

При впитывании раствора, проявляющего первичную осадочную хроматограмму, в полоску бумаги шириной L на высоту H соединение анализируемого иона $M_u A_a$, например AgI , может образовать пик только в том случае, если его количество достаточно велико, чтобы, не переходя целиком в раствор, насытить объем $V = H \cdot L \cdot \delta \text{ см}^3$, где δ — толщина бумаги.

Если в 1 мл насыщенного раствора $M_u A_a$ содержится a_p мг-экв анализируемого иона, то в полоске бумаги в растворенном состоянии находится $V \cdot a_p$ мг-экв анализируемого иона. Следовательно, когда в пробе содержится a мг-экв анализируемого иона, на образование осадка идет меньшее количество

$$a - V \cdot a_p = a^* \text{ мг-экв} \quad (13)$$

Высота пика соответствующим образом уменьшается, т. е. растворение осадка снижает чувствительность определения. Пусть a^* равно $u_0 S$ — минимальному количеству осадка анализируемого иона, которое может быть обнаружено на бумаге. Подставляя это значение в уравнение (13), получают $a - V \cdot a_p = u_0 S$. Отсюда приходят к выражению для a_0 — чувствительности хроматографического определения:

$$a_0 = V a_p + u_0 S \quad (14)$$

В простейших случаях, например, при определении ионов-галогенидов и роданида на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, можно принять, что

$$a_p = [A_a^-] \frac{z \cdot \text{ионов}}{l}$$

Из уравнения реакции $M_u A_a \rightleftharpoons M_u^+ + A_a^-$ получают $PR_{ан.} = [M_u^+] \cdot [A_a^-]$, отсюда $[A_a^-] = \frac{PR_{ан.}}{[M_u^+]}$. Но $[M_u^+]$ — растворимость импрегната, причем для дан-

ных случаев $[M_u^+] \approx \sqrt{PR_{имп.}}$. Таким образом, $[A_a^-] = \frac{PR_{ан.}}{\sqrt{PR_{имп.}}}$. Подставляя

найденную величину $a_p = [A_a^-]$ в уравнение (14) получают: $a_0 = \frac{V PR_{ан.}}{\sqrt{PR_{имп.}}} + u_0 S$. Возвращаясь к уравнению (13), можно заметить, что при $a = V \cdot a_p$ величина a^* равна 0, т. е. определение становится невозможным, когда $a = \frac{V \cdot PR_{ан.}}{\sqrt{PR_{имп.}}}$ или вообще

$$a_{пр} = \frac{V \cdot PR_{ан.}}{P_{имп.}} \quad (15)$$

где $a_{\text{пр}}$ — предельное, еще неопределяемое количество анализируемого иона в пробе, постоянное для одних и тех же условий для каждого иона при данном импрегнате, а $P_{\text{имп.}}$ — растворимость импрегната.

Таким образом, чувствительность определения, при прочих равных условиях, тем выше, чем меньше произведение растворимости осадка анализируемого иона и чем больше растворимость импрегната.

Рассчитанные по формуле (15) величины $a_{\text{пр.}}$ для роданида, бромиды и иодида, которые получаются для бумаги, импрегнированной хлоридом, и бумаги, импрегнированной закисью серебра, приведены в ²⁷.

Из уравнения (14) видно, что величина чувствительности определения ионов задается их предельным количеством $a_{\text{пр.}}$ и превышает его на величину произведения $u_0 S$ (последнее для малорастворимых соединений анализируемого иона на много порядков больше $a_{\text{пр.}}$, но для более растворимых приближается к ней). Отсюда понятно, почему чувствительность определения роданида, бромиды и иодида повышается в порядке уменьшения величины $a_{\text{пр.}}$, причем чувствительности определения роданида и бромиды очень близки. Судя по данным ²⁷, чувствительность определения на бумаге, импрегнированной Ag_2O , должна быть выше, чем на бумаге, импрегнированной AgCl . Так как растворимость Ag_2O больше, чем AgCl *, то это согласуется с вышеприведенным теоретическим выводом, согласно которому чувствительность определения при прочих равных условиях тем выше, чем больше растворимость импрегната. И на самом деле опыт ²²⁻²⁴ показал, что чувствительность определения галогенидов и роданида на бумаге, импрегнированной Ag_2O , выше, чем на бумаге, содержащей хлорид серебра.

5. Диапазоны определения ионов

Из уравнения (7) видно, что регулируя величину титра u можно задать в каких-то пределах большую или меньшую высоту пика. Следовательно, для каждого интервала значений a можно подобрать такую величину титра u , при которой высота пиков h не будет выходить из заданных пределов, например, самый большой пик будет помещаться на полоске хроматографической бумаги длиной 15 см. В связи с этим предложено ²⁷ разделить большую область встречающихся на практике изменений абсолютных количеств любого анализируемого иона на диапазоны, начиная от первого диапазона, охватывающего один порядок количеств, например, от 10^{-6} до 10^{-5} мг-экв и, кончая, допустим, четвертым диапазоном, от 10^{-3} до 10^{-2} мг-экв в пробе. Это позволяет определить количество иона в каждом диапазоне при наиболее благоприятных условиях, имея всегда бумагу с оптимальным титром импрегната-осадителя.

Из приведенных данных видно, что увеличивая титр бумаги, можно понижать высоту пиков, приводя ее к значению, укладывающемуся и для малых, и для больших концентраций анализируемых ионов на хроматограммах одного и того же размера. При этом лучшие результаты по ширине диапазона и чувствительности определений наблюдались при определенных значениях титра бумаги, например, для серебра и меди при $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $3,3 \cdot 10^{-5}$ мг-экв/см² соответственно.

Сделав такие наблюдения для микроконцентраций хроматографируемых ионов, нетрудно было перейти к определению методом пиков ионов при больших концентрациях. В работе ²⁷, в частности, выполнено хроматографирование концентрированных растворов иодида и бромиды калия вплоть до насыщенных растворов, причем в пробах находилось до 500—800 мкг галогенида.

* Растворимость AgCl — $1,2 \cdot 10^{-5}$, Ag_2O — $1,9 \cdot 10^{-4}$ мг-экв/мл.

6. Хроматофирование смеси ионов

Эксперимент, поставленный в работе²⁷, показал, что когда в пробе раствора находится смесь ионов, образующих осадок с ионом-осадителем импрегнирующего осадка, то на бумаге сначала образуется пик самого труднорастворимого осадка, над ним следующий по растворимости, потом еще более растворимый и т. д.

В связи с этим было высказано предположение, что для однотипных осадков оправдывается равенство $a_1 + a_2 = uS_1 + uS_2$ или, вообще, $\Sigma a = u\Sigma S$, где a_1 и a_2 — количество двух разных ионов в пробе, u — титр бумаги, а S_1 и S_2 — площади соответствующих зон.

Из рис. 3 видно, что

$$S_2 \simeq \frac{1}{2} h_2 \cdot d - \frac{1}{2} h_1 \cdot d = \frac{1}{2} d (h_2 - h_1), \text{ отсюда}$$

$$a_2 \simeq \frac{ud}{2} (h_2 - h_1), \text{ обозначив } \frac{ud}{2} = m, \text{ получают}$$

$$a_2 = m (h_2 - h_1) \quad (16)$$

т. е. количество осадка более растворимого иона пропорционально разности высот пиков более и менее растворимых ионов.

Аналогичным образом, можно показать, что количество иона a_{n+1} , находящегося в смеси с n ионами, образующимися с данным импрегнатом более труднорастворимые осадки, пропорционально разности высот пиков:

$$a_{n+1} = l \cdot \Delta h \quad (17)$$

Опытные данные²⁷ свидетельствуют о том, что эта зависимость реализуется только для бумаги с оптимальным титром по отношению к иону, образующему наиболее растворимый осадок.

Исходя из вышеприведенных соображений в цитируемой работе выполнены анализы ряда смесей анионов и катионов. Так, на бумаге, импрегнированной закисью серебра, было произведено хроматографическое разделение и определение смеси микроколичеств и сравнительно больших количеств галогенидов.

По осадочным хроматограммам можно производить не только количественный, но и качественный анализ. Разрезая составные пики на части, можно выделять каждый ион в отдельности и, таким образом, определять, например, содержание хлорида и бромидов в иодистом калии, а также выделять эти примеси. Анализ смеси катионов серебра, меди, свинца и кадмия подтвердил эффективность нового метода количественного определения.

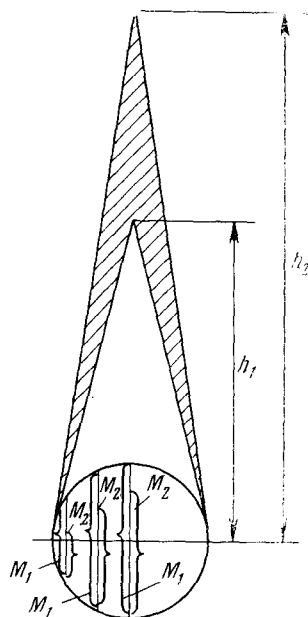


Рис. 3. Пик двух осадков, образованных двумя разными ионами M_1 и M_2 с одним и тем же импрегнатом при растворимости осадка M_1 меньшей растворимости M_2

* * *

В ряде недавних работ^{22-24, 27, 32} исследованы условия образования зон на бумажных осадочных хроматограммах, имеющих вид пиков, что позволило разработать количественный метод определения ионов — пи-

ковую бумажную хроматографию. Отличие этого метода от существующих хроматографических методов состоит в том, что пиковая хроматография основывается на точных измерениях длины, а также на стехиометрических закономерностях в той же мере, как и классические методы количественного анализа. От последних же он отличается всеми преимуществами хроматографических методов, и прежде всего простотой и быстротой выполнения определений.

Пиковая хроматография представляет собой экспресс-метод, удобный для применения в заводских лабораториях и в полевых условиях, например при гидрохимических поисках месторождений ценных элементов. Метод пригоден для определения анионов и катионов для анализа как разбавленных, так и самых концентрированных (без разбавления), близких к насыщению растворов. Методом пиковой хроматографии ионы определяются в отдельности и в смеси друг с другом, а также в присутствии многих посторонних веществ. На анализ 40—50 проб затрачивается около часа. Для определения берется 1—2 $\mu\text{кл}$ раствора, таким образом для анализа достаточно капли раствора объемом 0,01 мл . Чувствительность определений равна чувствительности соответствующих капельных реакций, например для иодида 0,2 $\mu\text{кг}$ или $1,6 \cdot 10^{-6}$ мг-экв и для меди 0,02 $\mu\text{кг}$ или $6,3 \cdot 10^{-7}$ мг-экв . Относительная ошибка определений в пределах одного диапазона (порядка) концентраций составляет 2—10%, например для ионов иода — 2—7%.

Важно отметить, что поскольку для хроматографирования берутся пробы объемом 1—2 $\mu\text{кл}$, данный метод по существу является микрометодом. Точность определений (пока 1,5—11%) может быть увеличена калибровкой капилляра (или применением микрошприцов или микропипеток) и определением высоты пика с точностью, по крайней мере, до 0,1 мм . По-видимому, определение данным методом микроколичеств целесообразно сочетать с каким-нибудь методом концентрирования элементов, например с методом тонущих частиц^{36, 37}, переходя при этом от 1 л анализируемого раствора к 0,1 мл . Это позволит расширить диапазон определения микроконцентраций на 3—4 порядка.

К достоинствам метода относится возможность количественного определения ионов по не вполне сформировавшимся пикам, отсутствующее острие которых точно намечается пересечением сторон.

Хроматографирование методом пиков позволяет проводить качественное и количественное определения сразу целой группы близких по свойствам ионов в их смесях (например: хлорида, бромиды и иодида). Возможно также разделение элементов путем разрезания сложного пика на составляющие зоны отдельных элементов.

Экспериментальные данные, полученные при определении анионов и катионов, подтвердили выведенные зависимости высоты пика от количества анализируемого иона и титра бумаги, а также формулы для расчета титра бумаги. Установлено, что отклонение от прямой начального участка линейной зависимости $h=f(a)$ объясняется сорбцией анализируемого иона его осадком, образующимся в обменной реакции с импрегнатом, особенно заметной при малых количествах анализируемого иона. Найденная простая зависимость диаметра зоны — круглого пятна на первичной хроматограмме — от количества иона в пробе, наносимой на импрегнируемую бумагу, очевидно, может быть использована для изучения сорбции ионов их осадком, образуемым в результате реакции обмена с импрегнатом. Обнаружение того явления, что маленькое пятнышко осадка, образованного в толще полоски бумаги, работает как миниатюрная хроматографическая колонка, возможно, станет началом исследования сорбционных свойств многих осадков. В связи с этим следует ска-

зять, что при определении ионов роданида и галогенидов на бумаге, импрегнированной закисью или хлоридом серебра, наблюдалась четкая зависимость высоты пика осадков этих ионов от концентрации пропитывающего бумагу раствора азотнокислого серебра и, в конечном счете, от титра бумаги.

В опытах же определения серебра, меди и некоторых других катионов на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминами металлов, эти же зависимости проявлялись без осложнений только на бумаге «О», которая получалась описанным выше способом. Это позволило вывести правило обработки бумаги для избирательного хроматографирования методом пиков: импрегнирование бумаги следует начинать с иона-осадителя, а заканчивать нанесением на нее иона того же знака, что и анализируемый ион.

Данное правило подтверждается опытами хроматографирования свинца и кадмия в отдельности или в смеси с серебром и медью на бумаге «Р», т. е. на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминами свинца, «не по правилу». Несмотря на то, что ни свинец, ни кадмий не должны проявляться на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминами свинца, образование их пиков все же наблюдалось на этой бумаге, но не на бумаге «О», импрегнированной стехиометрическим диэтилдитиокарбаминами свинца. Это можно объяснить только явлениями сорбции и соосаждения, происходящими на бумаге «Р». Очевидно, на хроматографической бумаге подобного типа можно проводить количественные наблюдения процесса соосаждения.

Следует отметить, что исходя из простых соображений удалось установить связь между чувствительностью определения и растворимостью осадков на простейшем примере обменного взаимодействия однозарядного анализируемого иона с импрегнирующим бумагу более растворимым осадком однозарядного иона-осадителя. Из выведенной формулы видно, что чем больше растворимость импрегната и меньше растворимость осадка, образуемого на бумаге анализируемым ионом, тем меньшее количество анализируемого иона теряется при растворении в воде, пропитывающей бумагу и тем большее его количество идет на образование пика. Отсюда понятно, почему при хроматографировании ряда ионов на бумаге данного титра, содержащей один и тот же импрегнат, чувствительность определения ионов возрастает в порядке уменьшения величин ПР.

Таким образом, известные предположения о том, что размеры зоны на осадочных хроматограммах обуславливаются зависимостью скорости движения фронта осадка^{16, 38} или скорости осаждения^{14, 28} от величин произведения растворимости, очевидно, теряют силу. Правда, к подобному выводу можно придти и более прямым путем, заметив, что размеры зон вообще не могут зависеть от скорости протекания тех или иных процессов, потому, что, в принципе, они достигают истинного значения при достижении равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ДАН, **60**, 41 (1948).
2. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Колл. ж., **14**, 323 (1952).
3. К. М. Ольшанова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Осадочная хроматография, Изд. АН СССР, М., 1963.
4. А. А. Лурье, Усп. химии, **37**, 104 (1968).
5. Э. Шеллард, Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое, «Мир», М., 1971.
6. В. Б. Алесковский, В. Н. Алесковская, Научн. тр. ЛТИ им. Ленсовета, вып. XV, стр. 3—70, Ленинград, 1972.

7. H. Flood, Disc. Faraday Soc., **7**, 190 (1949).
8. M. Milone, G. Cetine, F. Ricca, Annali di chim., **43**, 652 (1953); C. A., 5720 (1954).
9. M. Muto, Nippon Kagaku Zasshi, **85**, All, 147 (1964); C. A., **61**, 15326a (1964).
10. W. Kielczewski, M. Schneider, Chem. analytyczna, **11**, 111 (1966).
11. Н. Ганчев, К. Коев, Тр. Высш. ин-та народностопанство, Варна, **37**, N 4, 25—30 (1965).
12. Н. Ганчев, Я. Тодорова, Там же, стр. 35 — 38.
13. Ц. Тодорова, Т. Жечева, Зав. лаб., **32**, 417 (1966).
14. К. Коев, Ж. анал. химии, **9**, 1053 (1964).
15. Е. С. Бойчинова, В. Б. Алесковский, Тр. Ленинградского технол. ин-та им. Ленсовета, **48**, 94 (1958).
16. Ф. Н. Кулаев, Ж. анал. химии, **14**, 278 (1959).
17. Д. А. Вяхирев, Ф. Н. Кулаев, Тр. комиссии по анал. химии, вып. 6 (9), М., Изд-во АН СССР, 527 (1955).
18. Ф. Н. Кулаев, Изв. вузов, Химия и хим. технол. **7**, 904 (1964).
19. Х. Ю. Кокк, В. Б. Алесковский, Изв. вузов, Химия и хим. технол. **7**, 19 (1964).
20. Х. Ю. Кокк, Кандид. диссерт., Ленингр. технол. ин-т, им. Ленсовета, 1968.
21. Х. Ю. Кокк, В. Б. Алесковский, Изв. вузов, Химия и химич. технол. **7**, 564 (1964).
22. В. Н. Алесковская, В. Б. Алесковский, Кр. сообщ. н.-т. конф. ЛТИ им. Ленсовета, стр. 45, 1968.
23. В. Н. Алесковская, В. Б. Алесковский, Ж. аналит. химии, **24**, 1216 (1969).
24. В. Н. Алесковская, Сб. трудов ЛИТЛП им. Кирова, **10**, 84 (1969).
25. А. А. Лурье, Автореферат. канд. диссерт. Тимирязевская сельскохозяйственная академия, М., 1963.
26. А. А. Лурье, Ж. аналит. химии, **21**, 929, 1966.
27. В. Н. Алесковская, Канд. диссерт. Ленингр. текст. и легкой пром. ин. им. С. М. Кирова, 1969.
28. А. А. Лурье, ЖФХ, **41**, 25 (1967).
29. Ф. Н. Кулаев, Ж. аналит. химии, **13**, 172 (1958).
30. Н. А. Тананаев, Капельный метод, Госхимиздат, М., 1954.
31. Ф. Файгль, Капельный анализ, ОНТИ, М., 1937.
32. В. Н. Алесковская, В. Б. Алесковский, Ж. аналит. химии, **25**, 243 (1970).
33. В. Н. Алесковская, В. Б. Алесковский, кратк. сообщ. н.-т. конф. ЛТИ им. Ленсовета, **1969**, 58.
34. В. Н. Алесковская, Там же, **1969**, 59.
35. И. П. Калинин, В. Б. Алесковский, Химия и хим. технол. **6**, 553 (1963).
36. В. Б. Алесковский и др. Концентрирование и определение микроэлементов Ленингр. технол. институт им. Ленсовета, Л., 1957.
37. В. Б. Алесковский и др. Концентрирование и определение микроэлементов, Госхимиздат, Л., 1958.
38. Ф. Н. Кулаев, Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, 450.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета