

Новые направления в капиллярном изотахофорезе

О.В.Ошуркова, А.И.Горшков

*Институт эволюционной физиологии и биологии им. И.М.Сеченова Российской академии наук
194223 Санкт-Петербург, просп. Мориса Тореза, 44, факс (812)552–3012*

*Физико-технический институт им. А.И.Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, факс (812)247–1017*

Кратко рассмотрены современные представления об электропереносе в растворах электролитов и о капиллярном изотахофорезе – одном из микрометодов анализа, основанных на различной подвижности ионов в растворах электролитов. Проведена классификация метода изотахофореза по расположению растворов и направлениям движения границ. Описано применение кулонофоретического метода для анализа растворов, измерения количества протекшего электричества и измерения внутреннего сечения капилляров. Дано описание электромиграционного способа кристаллизации в капиллярах и изотахофоретического метода определения электропереноса растворителя в растворах электролитов.

Библиография – 96 ссылок.

Оглавление

I. Введение	774
II. Современные представления об электропереносе в растворах электролитов	775
III. Модификации метода изотахофореза	777
IV. Классический капиллярный изотахофорез	778
V. Кулонофоретический метод	780
VI. Стационарные концентрационные границы в изотахофорезе	783
VII. Электrokристаллизация с помощью изотахофореза	784
VIII. Изотахофоретический метод определения электромиграционного переноса растворителя в растворах электролитов	784
IX. Заключение	785

I. Введение

Явления, связанные с движением ионов в растворах электролитов, были открыты в середине XIX в. Тогда обнаружилось,^{1–3} что частицы перемещаются в растворе электролита, если к нему приложено постоянное электрическое поле, причем катионы и анионы одного электролита в растворе движутся в электрическом поле с различными скоростями.⁴ Поэтому были введены понятия подвижности и чисел переноса ионов в растворе. Позже было отмечено образование в постоянном электрическом поле границы между двумя растворами электролитов с общим ионом.⁵ Граница растворов, имеющих общий анион, перемещается к катоду, а общий катион – к аноду. Кольрауш и Уэзем в своих классических работах^{6,7} сформулировали условия устойчивости. Они показали, что стабильная во времени граница между растворами может образоваться только тогда, когда подвижность необщего иона электролита, находящегося впереди границы в направлении ее движения под действием электрического

поля, больше подвижности необщего иона электролита, находящегося позади границы. Кольрауш установил также, что концентрация раствора позади границы в стационарном состоянии в данных условиях есть величина постоянная, определяемая концентрацией раствора впереди границы. Он теоретически вывел так называемое регулирующее соотношение, одна из форм которого позднее получила его имя

$$\frac{c_1 z_1}{c_2 z_2} = \frac{u_{k1}}{u_{k1} + u_{a2}} \frac{u_{k2} + u_{a2}}{u_{k2}} = \frac{t_{k1}}{t_{k2}}. \quad (1)$$

Здесь c_1 и c_2 – концентрации двух растворов с общим анионом, имеющих стационарную границу, индексы 1 и 2 означают, что величина относится соответственно к переднему или заднему растворам; u_k и u_a – подвижности, т.е. скорости в единичном электрическом поле, катионов и анионов соответственно; z_1 и z_2 – заряды катионов, t_k – числа переноса катионов. Соотношение Кольрауша (1) записано для границы двух растворов с различными катионами и общим анионом.

Электродный раствор (католит или анолит), находящийся впереди границы, называется лидерным раствором (лидером), а находящийся позади границы – терминаторным раствором (терминатором). Концентрация терминаторного раствора в процессе подстройки (достижения стационарного состояния) изменяется, чтобы спустя некоторое время, определяемое величиной электрического поля и разностью подвижностей ($u_{k1} - u_{k2}$), сравняться с величиной, требуемой регулирующим соотношением. Эта подстройка составляет важное свойство таких границ.

О.В.Ошуркова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института эволюционной физиологии и биологии им. И.М.Сеченова РАН. Исследования принципиальных основ изотахофореза и его нетрадиционных направлений.

А.И.Горшков. Научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН. Изучение электропереноса в растворах электролитов, разработка новых направлений изотахофореза.

Дата поступления 26 февраля 1993 г.

Образование границ между двумя растворами используют для определения чисел переноса и подвижностей ионов. В работах^{8–10} теоретически оценена ширина границы. В конце 1920-х годов были предприняты первые попытки использовать ионные границы для разделения некоторых химических элементов.¹¹ Большой интерес к электромиграционным методам вновь возник в 60-х годах в связи с использованием капилляров и разработкой инструментальных методов регистрации границ в них. Такова краткая история возникновения *изотахофореза*, как это явление называют в настоящее время. Данный термин означает движение необщих ионов по обе стороны границы с одинаковой скоростью (равноскоростное движение).¹²

Следует отметить, что при изучении явления изотахофореза в основном работали с разбавленными растворами, и без внимания остались некоторые принципиальные вопросы электропереноса в растворах электролитов. До 60-х годов в электрохимии преобладали упрощенные представления о движении частиц в растворах электролитов. Считалось, что по крайней мере в растворах сильных электролитов ионы жестко связаны с ближайшими молекулами воды и перемещаются под действием поля вместе с ними.¹³ Это привело к ошибочному мнению, что вода в растворе электролита присутствует в двух состояниях – «свободном» и «связанном». Так называемую свободную воду выбирали в качестве системы отсчета при измерении подвижностей и соответствующих чисел переноса ионов. Отсюда появились широко распространенные понятия «кажущихся» и «истинных» чисел переноса, соответствующих «кажущимся» и «истинным» подвижностям и т.д. Неверные представления о кинетических явлениях в растворах электролитов привели к целому ряду ошибок, которые вошли в известную монографию по кинетическим явлениям в растворах электролитов¹⁴ и в практические руководства по электрохимии.¹⁵

II. Современные представления об электропереносе в растворах электролитов

Исходным понятием в явлениях электропереноса является подвижность иона. Именно иона, так как предполагается, что рассматриваемый электролит в водном растворе диссоциирует только на ионы известного состава. По современным представлениям это утверждение справедливо только для небольшого числа сильных электролитов в водном растворе в области малых и средних концентраций. Что же касается большинства ионогенных веществ, то нельзя считать, что известны все ионы, на которые они диссоциируют в водном растворе в широкой области концентраций. Поэтому в общем случае вводят понятие подвижности ионного компонента. Это усредненная подвижность всех ионных форм, в которые входит рассматриваемый ионный компонент.¹⁶ Например, в водном растворе хлористого кадмия ионный компонент кадмий входит в катионы Cd^{2+} , CdCl^+ и анионы CdCl_2^- , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , но при средних концентрациях он переносится в электрическом поле к катоду. Экспериментально измеряемой величиной является число переноса именно ионного компонента. Оно равно числу грамм-эквивалентов этого компонента, перенесенных в направлении катода (или анода) при прохождении через раствор одного фарадея ($0.96 \cdot 10^5$ Кл) электричества. Ясно, что отождествление иона и ионного компонента может привести к существенным ошибкам в интерпретации результатов опытов по электропереносу.¹⁶ К сожалению, во многих монографиях и учебных пособиях не делается необходимого различия между ионом и ионным компонентом.

Подвижность предполагает наличие системы отсчета при измерении скорости движения ионного компонента в заданном электрическом поле. Системы отсчета могут быть различными, в том числе неподвижными и движущимися.

Неподвижной является лабораторная система, связанная с измерительным прибором. Движущиеся системы могут быть связаны с любыми перемещающимися в растворе под действием поля частицами, например, с частицами растворителя. Система отсчета может двигаться со скоростью, усредненной по всем движущимся частицам, составляющим раствор (среднемассовой, среднемольярной и т.д.).¹⁷ Другой характеристикой электропереноса являются числа переноса, выражающиеся через подвижности ионных компонентов (J). Их, согласно правилам IUPAC,¹⁸ следует относить к ионным компонентам и определять в той же системе координат, в которой измерены входящие в них подвижности. Следует отметить, что большинство отечественных учебных пособий по электрохимии до самого последнего времени не требовали введения системы отсчета при определении подвижностей и чисел переноса (исключением являются два учебника^{19, 20}). Эти вопросы детально рассмотрены в статье²¹.

Принципиальным является вопрос: какие числа переноса и в какой системе координат измеряются соответствующими экспериментальными методами?

Начнем рассмотрение с метода изотопной границы,²² так как он позволил экспериментально продемонстрировать различие систем отсчета при измерении подвижностей и чисел переноса. Суть метода состоит в следующем. В электролитической ячейке создают условия, препятствующие конвективному перемешиванию растворов. В ячейке формируется граница двух растворов с одинаковой концентрацией электролита, но разной концентрацией изотопа одного из элементов вещества электролита и растворителя. Положение изотопной границы электролита и растворителя фиксируется относительно измерительной трубки. Через ячейку пропускают определенное количество электричества, после чего отбирают ряд проб, в которых определяют изотопную концентрацию ионного компонента и растворителя. По этим данным находят положение изотопных границ растворителя и ионного компонента после пропускания тока, или, другими словами, определяют перемещение ионного компонента и растворителя в результате пропускания определенного количества электричества.

Метод изотопной границы был реализован с использованием специально разработанного прибора.²³ Чтобы исключить конвективное перемешивание, рабочую часть заполняют мелкодисперсным кварцевым песком с размером зерен 20–40 мкм. Введение байпасной трубки с краном предотвращает возможность гидродинамического перетекания (и тем самым смещения границ) не за счет электромиграции. Электроосмотическое течение ($V_{\text{осм}}$) и обусловленное им смещение границ вычисляют путем предварительного измерения потенциала течения (ΔV) при перепаде давления (ΔP) по термодинамическому соотношению

$$\frac{V_{\text{осм}}}{I} = \frac{\Delta V}{\Delta P},$$

где I – сила электрического тока, пропускаемого во время опыта.

Для получения устойчивых по потенциалу течения результатов предпринимают специальные меры. Изотопную границу растворителя (воды) создают добавлением во второй раствор воды, обогащенной дейтерием. При этом концентрация дейтерия не превышает нескольких атомных процентов, что позволяет относить измеренные характеристики электропереноса к водным растворам обычного изотопного состава. Содержание дейтерия в воде определяют высокочувствительным температурно-флотационным методом по температуре безразличного равновесия кварцевого микро-поплавка.²⁴ Изотопный анализ ионных компонентов проводят масс-спектрометрически. Изотопные границы воды и лития в растворе хлорида лития при пропускании тока силой 50 мА в течение 5 ч перемещаются в трубке к

катоду, не изменяя своей первоначальной формы. Изотопная граница воды отстаёт от изотопной границы лития. Особо отметим, что смещение границ, обусловленное электроосмотическим течением всего раствора, близко по величине к электромиграционному смещению даже при довольно высокой концентрации раствора 2 М. Неучёт электроосмоса был, по-видимому, основной причиной большого разброса экспериментальных результатов в предшествующих работах, посвящённых изучению электромиграции в растворах.²⁵

Таким образом, было экспериментально подтверждено, что вода в исследуемом растворе хлорида лития переносится при пропускании тока в направлении к катоду, и наглядно продемонстрировано различие лабораторной системы координат и системы «растворитель в целом» при измерении подвижностей и чисел переноса. Этот результат качественно согласуется с представлениями, согласно которым частота обмена молекул воды, ближайших к иону сильного электролита, с остальной водой близка к частоте обмена молекул воды в воде.²⁶ Одновременно можно сделать вывод об отсутствии оснований для деления молекул растворителя на связанные и не связанные с ионом электролита и для выбора несвязанного растворителя за систему отсчёта при измерениях подвижностей и чисел переноса. Естественно, что все указанные эффекты заметно проявляются лишь при средних и высоких концентрациях растворов электролитов. При стремлении концентрации раствора к нулю различия систем отсчёта пропадают.

Рассмотрим с точки зрения современных представлений, в каких координатных системах определяют подвижности и числа переноса при измерениях классическими методами.

Метод Гитторфа – первый известный метод измерения чисел переноса – состоит в следующем. Измеряют изменение количества грамм-эквивалентов ионогенного вещества, для которого и определяют числа переноса ионных компонентов, в приэлектродном пространстве электролитической ячейки после пропускания определённого количества электричества. Для этого ячейка снабжается краном, позволяющим после электролиза отобрать часть приэлектродного раствора и определить в нём концентрацию вещества. Большинство авторов, исходя из упомянутых выше ошибочных представлений о связанной с ионами воде, считали, что метод Гитторфа даёт кажущиеся числа переноса. Это объясняли наличием неучтённого количества воды, перенесённой в электродный объём, где определяется разность концентраций до и после электролиза.^{13, 15} Однако метод Гитторфа имеет одну незамеченную многими авторами экспериментальную особенность. Дело в том, что в процессе электролиза изменяется количество раствора в отделяемой для анализа части. Поэтому в этой части раствора определяют количество не только вещества, но и растворителя. Поскольку объём соответствующей части установки известен, известно и количество растворителя в ней до начала электролиза. Важнейший элемент расчёта по методу Гитторфа – приведение количества вещества после электролиза к тому количеству воды, которое было в отделяемом объёме до пропускания тока. Без такого приведения ошибка при обработке результатов пренебрежимо мала только для разбавленных растворов. В работе²⁷ показано, что такая процедура расчёта позволяет получать числа переноса в системе координат, связанной с растворителем в целом, без определения скорости перемещения самого растворителя. Рассмотрение проведено в общем виде, без привлечения каких-либо модельных представлений об электропереносе в растворах электролитов.

Существуют методы определения чисел переноса по измерению э.д.с. концентрационных и гальванических цепей, находящихся во внешнем гравитационном поле. Точность определения чисел переноса этими методами значительно ниже, чем остальными классическими методами.²⁸

В основе *метода изотахофореза* лежит непосредственное измерение скорости движения ионных компонентов (в простейшем случае ионов). В прошлом метод был известен под различными названиями: ионная миграция, анализ по ионным подвижностям, метод движущейся границы. При его осуществлении создается стационарная граница между двумя растворами электролитов с одним общим ионом. Теория метода наиболее полно изложена в работе²⁹. Исходя из общих положений термодинамики необратимых процессов, авторы показали, что изотахофоретический метод позволяет получать числа переноса строго в системе координат «растворитель в целом». Для этого используют ячейку с замкнутым объемом у одного из электродов, электродный процесс на котором точно известен, что позволяет считать все изменения объемов выделяющихся и растворяющихся веществ. Вносится также поправка на изменения объема при диффузионном перемешивании на границе насыщенного раствора у электрода – рабочий раствор в основном объеме. В теоретической работе³⁰ рассмотрены гидродинамические процессы в районе изотахофоретической границы. Получено общее выражение для потоков всех компонентов растворов по обе стороны границы, приведенное без вывода в работе²⁹:

$$\rho_i(v_i - w) = \text{const},$$

где ρ_i – концентрация компонента i , г/см³; v_i и w – соответственно скорость движения компонента и границы в лабораторной системе координат, см/с. Напомним, что компонент i может характеризоваться индексами 1 или 2 в зависимости от принадлежности величины к лидерному или терминаторному растворам соответственно. Для растворителя (воды)

$$\rho_{01}(v_{01} - w) = \rho_{02}(v_{02} - w).$$

Отсюда непосредственно следует, что при пропускании постоянного электрического тока в лидерном и терминаторном растворах электролитов должно происходить электромиграционное компонентное перемещение растворителя, так как концентрации воды в обоих растворах в общем случае не равны ($\rho_{01} \neq \rho_{02}$). Из этого же соотношения следует и наличие электромиграционного переноса воды в каждом из отдельно взятых растворов 1 и 2 при тех электрических полях, которые имеются в них, если они образуют изотахофоретическую границу. Попытки измерить электромиграционный перенос растворителя предпринимались достаточно давно, однако разброс экспериментальных данных был так велик,²⁵ что эти работы можно рассматривать лишь как свидетельство наличия самого эффекта. Современный метод измерения электромиграционного переноса растворителя в растворах электролитов, основанный на регулирующем соотношении изотахофореза, с привлечением некоторых результатов метода изотопной границы, будет рассмотрен ниже.

Одним из вариантов изотахофоретического метода является *метод совместного наблюдения* за движением ионов и раствора.³¹ Он не требует точного знания электрохимического процесса на электроде и поэтому расширяет возможности обычного изотахофоретического метода. Метод совместного наблюдения при некоторых условиях также позволяет определять числа переноса относительно растворителя.³² Это подтверждается совпадением результатов измерения чисел переноса этим методом и методом Гитторфа.²⁸

Регулирующее соотношение (1) лежит в основе всех представлений об изотахофорезе. В принципе границу между двумя растворами электролитов с общим ионом можно создать при любых концентрациях этих растворов, но если через границу пропускать постоянный электрический ток, то она будет стабильной во времени только тогда, когда концентрации растворов удовлетворяют регулирующему соотношению. В противном случае концентрация терминатора будет непрерывно и самопроизвольно изменяться до тех

пор, пока не достигнет величины, определяемой регулирующим соотношением. Регулирующее соотношение можно записать в следующих формах:³³

$$\frac{c_1 z_1}{c_2 z_2} = \frac{t_1}{t_2} \quad (\text{форма Кольрауша}), \quad (2)$$

$$\frac{c_1^0 z_1}{c_2^0 z_2} = \frac{t_1^0}{t_2^0} \quad (\text{форма Хартли}). \quad (3)$$

Здесь c_1 и c_2 – концентрации растворов в моль/л, c_1^0 и c_2^0 – концентрации тех же растворов в моль/кг воды.

Числа переноса, входящие в уравнения (2) и (3), принципиально отличаются друг от друга, так как они измерены в различных системах координат: в первом случае в лабораторной при отсутствии течения растворов как единого целого, т.е. в общей для двух растворов системе координат, а во втором – относительно растворителя своего раствора, т.е. в различных для двух растворов координатных системах, так как скорости растворителя в лидерном и терминаторном растворах различны. Следует обратить внимание на несоответствие правых частей выражений (1) и (2) при совпадении левых. Дело в том, что во времена Кольрауша считалось, что единственный известный тогда метод Гитторфа, дает числа переноса в лабораторной системе координат, пригодные для регулирующего соотношения. При этом, как теперь ясно, вносилась небольшая ошибка, так как тогда экспериментировали с достаточно разбавленными растворами. В работе³³ впервые было получено выражение, связывающее обе формы регулирующего соотношения

$$\frac{t_1^0}{t_2^0} = \frac{\rho_{02} t_1}{\rho_{01} t_2}. \quad (4)$$

Отметим, что различия обеих форм регулирующего соотношения, как и различия систем отсчета для измерения чисел переноса, пропадают при стремлении концентраций растворов к нулю. Соотношения (2)–(4) были использованы при разработке способа определения электромиграционного переноса растворителя (воды) в растворах электролитов в широкой области концентраций.

III. Модификации метода изотахофореза

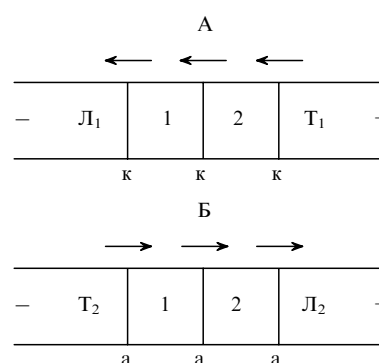
До сих пор, говоря об изотахофорезе, мы рассматривали лишь два раствора с общим ионом. Эти растворы, помещенные в электролитическую ячейку, где затруднено их перемешивание, при пропускании электрического тока образуют через некоторое время движущуюся стационарную изотахофоретическую границу. Оказывается, что при соблюдении некоторых условий в электролитической ячейке может существовать не одна, а одновременно несколько границ. В зависимости от типа этих границ, направления их движения в электрическом поле и расположения растворов в колонке (электролитической ячейке) можно выделить различные виды изотахофореза.³⁴

1. Классический изотахофорез

Классический изотахофорез естественно подразделяется на катионный и анионный. В катионном оба электролита имеют общий анион и соответственно граница растворов с различными катионами перемещается к катоду. В анионном изотахофорезе электролиты имеют общий катион и граница перемещается в электрическом поле к аноду. Стационарные концентрации лидерного и терминаторного растворов описываются регулирующим соотношением. Однако терминаторный раствор в этой паре сам может являться лидером для третьего раствора, если подвижность необщего ионного компонента этого третьего раствора меньше подвижности

необщего ионного компонента данного терминатора. Для третьего раствора бывший терминатор становится лидером. Концентрация третьего раствора также определяется регулирующим соотношением, в которое входят числа переноса необщих ионных компонентов второго и третьего растворов. Таким образом, при катионном изотахофорезе в электролитической ячейке можно получить целый ряд растворов, или зон, границы между которыми стационарны и при выполнении регулирующего соотношения движутся к катоду с одинаковой скоростью. Аналогично и при анионном изотахофорезе тоже можно получить ряд зон чистых растворов, но с общим катионом, которые движутся в электрическом поле к аноду со своей постоянной скоростью. Расположение растворов и направления движения границ при катионном (А) и анионном (Б) изотахофорезе представлены на схеме 1, где изображена электролитическая ячейка с растворами. На схеме знаки плюс и минус указывают полярность приложенного напряжения, цифрами 1 и 2 обозначены зоны чистых растворов, Л – лидер, Т – терминатор. Вертикальные линии означают границы растворов, стрелки показывают направление движения границ, буквы «к» и «а» соответствует катионной и анионной границам.

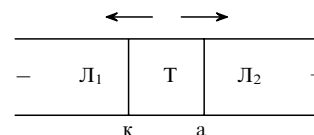
Схема 1



2. Электросинтез по ионным границам

Возможности изотахофореза значительно расширяются при использовании в электролитической ячейке одновременно катионной и анионной границ. Электросинтезом является процесс образования и движения под действием электрического поля одновременно двух расходящихся (катионной и анионной) изотахофоретических границ. Расположение растворов и направление движения границ под действием поля представлены на схеме 2.

Схема 2



Характерно, что один менее электропроводный раствор можно синтезировать из двух более электропроводных. В процессе электросинтеза из двух лидерных растворов Л1 и Л2 образуется третий, имеющий общий катион с одним лидером и общий анион с другим. Количество синтезируемого терминатора непрерывно увеличивается. Явление электросинтеза часто присутствует в аналитическом капиллярном изотахофорезе и кулонофорезе (см. ниже). Процесс электросинтеза был впервые предсказан в работе Кольрауша.⁶ Электросинтез по ионным границам не имеет ничего общего с известным синтезом вещества на электродах. Он позволяет получать разнообразные растворы электролитов как неорганической, так и органической природы. К сожалению, способ не получил технологического оформления и не используется в preparative и тем более промышленной практике.

3. Кулонометрирование по ионным границам (кулонофоретический метод, кулонофорез)

В отличие от электросинтеза, в кулонофорезе катионная и анионная изотактофоретические границы движутся под действием электрического поля навстречу друг другу, как показано на схеме 3.

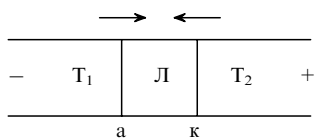


Схема 3

В этом случае лидерный раствор располагается между двумя терминаторами, он имеет общий катион с одним из терминаторов и общий анион с другим. В процессе электролиза количество лидерного раствора непрерывно уменьшается, вплоть до его полного исчезновения.

Кулонофоретический метод как новый метод микроанализа в капиллярах, в основе которого лежит закон Фарадея, был предложен в 1974 г.^{35, 36} Ниже будут рассмотрены описанные модификации изотактофореза (кроме электросинтеза) в варианте их осуществления в капиллярах, т.е. в виде капиллярного изотактофореза, наиболее широко распространенного в практике.

IV. Классический капиллярный изотактофорез

Для реализации изотактофоретических процессов необходимо обеспечить условия, при которых исключалось бы конвективное перемешивание растворов в колонке, и иметь инструментальные способы регистрации границ. Границы между цветными и бесцветными растворами при некоторых концентрациях могут регистрироваться визуально, однако при этом область применения изотактофореза окажется ничтожно малой. Условия, при которых в электролитической колонке исключается конвективное перемешивание, рассмотрены в работе.³⁷ На структуру границы двух растворов влияет тепловой эффект. Выделение тепла происходит в колонке равномерно по всему объему, а отвод осуществляется через поверхность, поэтому в поперечном сечении колонки возникает перепад температуры от центра к поверхности. Поскольку подвижность ионов зависит от температуры, на скорость их поступательного движения накладывается конвективный перемешивающий поток. Вторым фактором, вызывающим размывание границы, является гидродинамическое и электроосмотическое течение растворов в колонке. Все эти факторы можно описать как чисто диффузионное перемешивание, введя величину, эквивалентную коэффициенту диффузии ($D_{\text{экв}}$). Имеется выражение, которое позволяет оценить эту величину в колонках круглого сечения.³⁷ Даже при напряженности электрического поля 20–50 В/см величина $D_{\text{экв}}$ мало отличается от молекулярного коэффициента диффузии, если колонка представляет собой цилиндрический капилляр с внутренним диаметром 0.2–0.5 мм. При этом даже в условиях гидродинамического противотока ширина большинства границ составляет около 0.2 мм, а перепад температур между центром и периферией — около 1°C. Противоток — это гидродинамическое течение обоих растворов навстречу движению границы. Если скорость противотока равна скорости перемещения границы в электрическом поле, то граница неподвижна относительно стенок разделительной колонки.

Применение капиллярных колонок позволяет исключить необходимость соблюдения условия гравитационной стабильности границы. Это значит, что в электролитической ячейке граница остается стабильной независимо от того, находится более плотный раствор ниже или выше границы.

При использовании колонок большого диаметра перемешивание растворов, обусловленное гидродинамическим течением, действием гравитационных сил и нагреванием за счет теплового эффекта исключается заполнением колонки агаровым гелем или мелкодисперсными частицами (песок, стеклянная вата). Использование геля возможно лишь в некоторых случаях, так как он не застывает при высоких концентрациях растворов, разрушается в растворах кислот и щелочей, чувствителен к нагреванию и не позволяет использовать гидродинамический противоток.

Выбор геометрических параметров колонки и режима ее работы (величина электрического тока, температура, противоток) осуществляют с учетом предполагаемого способа регистрации ионных границ. Оптимальными способами регистрации границ являются те, в которых используются общие свойства растворов. К их числу относятся термометрический, наблюдение дифракционной картины при освещении капилляра узким пучком света, измерение электропроводности растворов, измерение электрического поля в растворах. Краткий обзор этих и некоторых специфических методов регистрации границ в изотактофорезе представлен в работе.³⁸ Там же предложен еще один универсальный метод регистрации границ, основанный на детектировании ИК-излучения от поверхности колонки с помощью тепловизора. Для колонок-капилляров с внутренним диаметром 0.1–0.8 мм в зависимости от поставленной задачи наиболее удобно пользоваться, с одной стороны, термометрическим методом, методами измерения электропроводности и электрического поля, а с другой стороны, методами наблюдения дифракционной картины и термовизуальным. Такое сочетание капиллярной электролитической ячейки с инструментальными способами регистрации границ растворов электролитов в них и есть *капиллярный изотактофорез*. Он был предложен в 1962 г. в нашей стране.^{39, 40} Позже работы по капиллярному изотактофорезу появились и за рубежом.⁴¹

Капиллярный изотактофорез позволяет решать все задачи анализа с использованием микроколичеств веществ и микрообъемов растворов. В настоящее время существуют два варианта приборного оформления метода капиллярного изотактофореза. Первый вариант, в основном развиваемый за рубежом, предполагает использование капилляров с внутренним диаметром до 0.8 мм и регистрацию границ точечным детектором по температуре, электропроводности и напряженности электрического поля, часто с дополнительной регистрацией по поглощению УФ-излучения. Такой детектор позволяет фиксировать положение всех границ только последовательно. Обычно при этом регистрируют границы, движущиеся мимо неподвижного детектора, хотя иногда перемещают и детектор (например, термометрический) относительно капилляра. Во втором варианте используют протяженные детекторы, способные регистрировать все границы одновременно. Таковы детекторы, основанные на наблюдении дифракционной картины от щели с острыми краями, получаемой при освещении капилляра узким пучком света. При этом капилляр работает как цилиндрическая линза и зоны растворов с различными показателями преломления выглядят на экране как прямоугольники разной ширины, внутри которых имеются интерференционные полосы, сближающиеся к центру[†] (рис. 1). Чувствительность метода обеспечивает регистрацию границ при разности показателей преломления образующих ее растворов 0.001–0.002.⁴² Описан протяженный детектор, основанный на измерении электропроводности растворов,⁴³ который представляет собой горизонтальный участок колонки прямоугольного сечения (1×0.4 мм) длиной 9 см с нанесенными 256 электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 340 мкм. Предложен также протяженный детектор, в кото-

[†] Эти полосы видны только на оригинале и теряются при фотографировании.

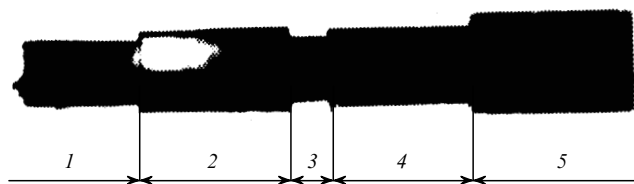


Рис. 1. Фотография дифракционной картины от капилляра после разделения смеси, содержащей растворы KCNS , K_2CO_3 , K_2TeO_3 (ток силой 0.5 мА пропускали в течение 2 ч).

1 – терминатор (4 М раствор KCl), 2 – зона раствора KCNS , 3 – зона раствора K_2CO_3 , 4 – зона раствора K_2TeO_3 , 5 – лидер (0.07 М раствор KOH)

ром используется поглощение УФ-излучения.⁴⁴ К классу протяженных относится и детектор, в котором границы регистрируются с помощью тепловизора.³⁸

Проведем качественное сравнение описанных типов протяженных детекторов. Дифракционный детектор позволяет относительно просто регистрировать все границы в цилиндрическом прозрачном капилляре на участке любой разумной длины. Имеются приборы, в которых длина такого участка достигает 240 мм.⁴⁵ Этот метод регистрации не вызывает изменения естественной ширины границ. В работе⁴³ детектор был использован в колонке с большой площадью поперечного сечения, и поэтому ширина границы составила около 3 мм. Дифракционный метод лучше использовать для растворов высоких концентраций, хотя в случае высокомолекулярных соединений указанная выше чувствительность (разность показателей преломления 0.001–0.002) достигается при концентрациях около 0.01 М. Протяженный детектор по электропроводности лучше работает в области разбавленных растворов. Так, в работе⁴³ были использованы растворы с концентрацией около 0.01 М. Тепловизионный метод обладает, естественно, большей чувствительностью в области более разбавленных растворов. Промышленные приборы, в которых используется этот метод регистрации, пока не разработаны.

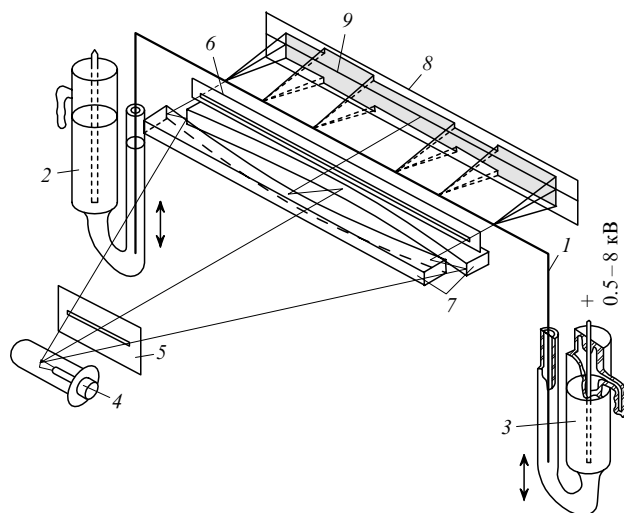


Рис. 2. Принципиальная схема оптической части одного канала прибора для капиллярного изотаксифореза ИС-5501.

1 – капилляр с разделенными на зоны растворами электролитов; 2, 3 – электродные сосуды с лидером и терминатором (сосуды могут подниматься и опускаться для создания гидродинамического противотока); 4 – источник освещения; 5 – входная диафрагма; 6 – выходная диафрагма; 7 – экран; 8 – экран; 9 – изображение капилляра с разделенными растворами

Очевидно, наиболее перспективными являются универсальные протяженные детекторы, эффективные в широкой области концентраций – примерно от 0.001 М до насыщенных растворов. Такие детекторы существенно облегчают работу, так как позволяют наблюдать сам процесс разделения смеси на зоны чистых растворов и непосредственно убедиться в его завершении, когда длины зон перестают изменяться во времени. Последнее невозможно осуществить при движении зоны мимо точечного детектора, и о завершении процесса разделения в этом случае приходится судить только по косвенным данным.

Капиллярный изотаксифорез с использованием рассмотренных выше способов детектирования границ зон представляет собой современный ультрамикрометод качественного и количественного анализа ионогенных веществ в растворах электролитов. Приборная база капиллярного изотаксифореза в нашей стране включает: одноканальный прибор АИП-1,³⁷ шестиканальный АИП-2,⁴⁶ четырехканальный ИС-5501,⁴⁵ одноканальный ИТФК-2-001.⁴⁷ Схема электролитической колонки и оптической части одного канала прибора ИС-5501 представлена на рис. 2.

1. Качественный анализ

Недавно предложен метод качественного анализа с помощью капиллярного изотаксифореза, названный методом добавок к стандартным смесям.⁴⁸ Суть его состоит в следующем. Сначала проводят предварительное исследование, в котором изучается порядок движения ионных компонентов к электроду. Для этого выбирают ряд растворимых в воде (или другом ионогенном растворителе) соединений с общим анионом и другой ряд – с общим катионом. Посредством катионного капиллярного изотаксифореза разделяют растворы на зоны с одним общим анионом и изучают последовательность движения зон к катоду. Эта процедура включает добавление к исходному чистому раствору второго раствора с общим катионом, разделение смеси на зоны, достижение стационарного состояния и фотографирование дифракционной картины. После этого проводят повторное разделение смеси с измененным содержанием одного из компонентов.

Сравнивая полученные фотографии, легко установить порядок следования этих двух зон с общим анионом. Далее добавляют третий чистый раствор с тем же общим анионом, смесь вновь разделяют на зоны и т.д. Так можно установить порядок следования какого угодно числа зон с некоторым общим анионом. Например, в растворах форматов за зоной аммония следуют зоны натрия, бария, кальция, лития, магния, кобальта, цинка, кадмия, уксусной кислоты.⁴⁹ Одновременно подбирают условия, при которых порядок следования зон сохраняется, т.е. выбирают силу тока, концентрацию лидерного раствора, концентрацию и pH терминатора.

Аналогичным способом изучают порядок следования зон в растворах с другими общими анионами и общими катионами. Примеры разделения многокомпонентных растворов, содержащих катионные и анионные компоненты неорганических, органических и амфотерных соединений, приведены в работах.^{50–54} Отметим, что в них осуществлено разделение смесей, содержащих ионы редкоземельных элементов и аминокислоты, которые трудно разделяются обычными методами. Число компонентов в разделяемых смесях иногда доходило до 20. Как уже указывалось, регистрация границ зон по дифракционной картине возможна, когда разность показателей преломления растворов зон составляет не менее 0.001. Для низкомолекулярных соединений подобная разность достигается при использовании в качестве лидера раствора с концентрацией около 0.5 М. Для высокомолекулярных соединений нижний предел концентрации лидера может быть понижен на один, а иногда и на два порядка.

Качественный анализ смеси состоит в следующем. Стандартный раствор с известным набором ионных компонентов и примерно одинаковыми концентрациями в выбранных условиях разделяют посредством капиллярного изотакхофореза на зоны чистых растворов. Производят фотографирование полученных зон. После этого из капилляра удаляют часть лидерного или терминаторного раствора и вводят тот же объем исследуемого раствора. Через колонку вновь пропускают электрический ток. Проводят разделение, добиваясь достижения стационарного состояния, и фотографируют зоны. При этом компоненты исследуемого раствора подстраиваются в соответствующие им зоны и увеличивают их длину. Увеличение длины какой-либо зоны по сравнению с исходной свидетельствует о присутствии соответствующего компонента в исследуемом образце.

Чувствительность описанного способа качественного анализа определяется шириной границ между зонами. Эта ширина составляет около 0.2 мм. Длина зоны при заданном количестве вещества в ней определяется концентрацией и площадью поперечного сечения колонки. Если исходная длина столба исследуемой смеси, набранной в капилляр, составляет 50 см при концентрации лидерного раствора 0.5 М, то для того, чтобы длина зоны после подстройки достигла 0.2 мм (ширины границы), концентрация компонента в растворе должна быть не менее 10^{-4} М. Верхний предел концентрации в принципе не ограничен.

Анализ осуществляется наиболее легко, когда концентрации компонентов в исследуемом растворе отличаются не более чем на два порядка при длине столба раствора около 10 см. В иных случаях требуется предварительное проведение некоторых специальных процедур, позволяющих удалить из капилляра избыток компонента, присутствующего в подавляющем количестве. Отметим, что рассмотренный метод качественного анализа требует применения универсального протяженного детектора, одновременно регистрирующего все границы, например, дифракционного детектора или тепловизора.

2. Количественный анализ

В основе количественного анализа с помощью капиллярного изотакхофореза⁴⁰ лежит регулирующее соотношение. Именно поэтому рассмотрению его различных форм выше было уделено такое внимание. Метод количественного анализа мог бы быть абсолютным, если бы предварительно были известны с необходимой точностью числа переноса ионных компонентов лидера и терминатора (или, что эквивалентно, концентрация терминатора, подстроившегося к лидеру) в широком диапазоне концентраций растворов. К сожалению, таких экспериментальных данных чрезвычайно мало,^{28, 55–57} поэтому метод применяется как относительный и требует сравнения со стандартом. Для этого измеряют длину зоны определяемого компонента (или пропорциональную ей величину – скорость движения зоны мимо детектора) в стандартной и исследуемой смесях в одинаковых условиях. Методики количественного анализа разбавленных и концентрированных растворов подробно описаны в многочисленных оригинальных статьях и монографиях^{58–69} и мы не будем их здесь касаться. Заметим лишь, что анализу подвергались промышленные продукты различных производств, природные воды и рассолы, аминокислоты, а также некоторые природные соединения.

Отмечены интересные особенности процесса изотакхофоретического разделения двухкомпонентной смеси.⁷⁰ Оказывается, ее разделение после подстройки не сопровождается изменением общего объема раствора. Поэтому, измеряя в процессе разделения длины зон чистых растворов электролитов и неразделенной смеси, можно, не дожидаясь окончания разделения, определить время полного разделения и содержание компонентов.

Таким образом, пригодность капиллярного изотакхофореза как для качественного, так и для количественного анализа превращает его в самостоятельный инструмент лабораторной диагностики ионогенных веществ в растворах электролитов.

3. Препаративные возможности капиллярного изотакхофореза

Характерной особенностью капиллярного изотакхофореза является использование ультрамалых количеств веществ и фактически стопроцентное разделение смесей на зоны чистых растворов. Это открывает возможности применения его в качестве препаративного метода. Речь идет о выделении раствора необходимого вещества из смеси растворов электролитов и его пространственном отделении для использования при решении специфических задач, в которых необходимы чистые вещества в малых количествах. Капиллярный изотакхофорез использовали, например, для отделения солей лития от солей натрия.⁷¹ Зону чистого раствора хлорида лития вырезали вместе с частью капилляра для последующего изотопного анализа с помощью масс-спектрометра.

К препаративным возможностям метода относится также концентрирование и разбавление растворов посредством подстройки по регулирующему соотношению. Частным случаем подобного концентрирования является кристаллизация с помощью изотакхофореза.

Капиллярный изотакхофорез позволяет производить обогащение смеси компонентов, имеющихся в малой концентрации. Обогащение происходит в результате длительного вытягивания элемента из большого объема в капиллярную колонку. Этот препаративный прием был использован для определения малых количеств хлорида калия в водном растворе хлорида лития.⁷²

Препаративным применением капиллярного изотакхофореза можно назвать и перевод ионного вещества из одного растворителя в другой.⁷³ В основе этого приема лежит свойство стационарной изотакхофоретической границы пропускать лишь общий ион и растворитель.

Таким образом, капиллярный изотакхофорез может применяться для препаративных целей. Однако наиболее перспективным в препаративном изотакхофорезе станет, по-видимому, использование колонок большого диаметра.

V. Кулонофоретический метод

1. Теоретические основы

Изотакхофорез выше классифицирован по расположению лидерного и терминаторного растворов в колонке. Одним из его разновидностей является кулонофоретический метод (кулонометрирование растворов электролитов по ионным границам). Характерной особенностью метода является наличие в электролитической ячейке катионной и анионной изотакхофоретических границ, движущихся навстречу друг другу (см. схему 3). В теории изотакхофореза^{29, 74, 75} используют формулу скорости движения стационарной границы двух растворов с общим ионным компонентом. Она может включать характеристики как лидерного, так и терминаторного растворов. Так, скорость движения катионной границы v_k лидерного раствора L_1

$$v_k = \frac{I t_k}{z c_q S}.$$

Здесь (дополнительно к прежним обозначениям): I – величина электрического тока, А; S – внутреннее сечение электролитической ячейки, дм^2 ; c_q – концентрация зарядов одного знака в

единице объема лидерного раствора, Кл/л. Напомним, что t_k – число переноса необщего катионного компонента в лабораторной системе координат. Аналогичное соотношение описывает и скорость движения второй, анионной границы этого лидера со вторым терминатором T_2

$$v_a = \frac{I t_a}{z c_q S}.$$

В него входит число переноса анионного компонента этого лидера в той же лабораторной системе координат. Преобразуем линейную скорость движения границ в объемную ($v_k S$ и $v_a S$) и сложим два последних выражения

$$S(v_k + v_a) = \frac{I(t_k + t_a)}{z c_q}.$$

Здесь $S(v_k + v_a)$ – объем, пройденный двумя (катионной и анионной) границами в единицу времени. Введем еще одну величину – время от начала электролиза до момента встречи границ t , и умножим на него обе части последнего равенства. Так как $S(v_k + v_a)t = V$ есть объем лидерного раствора до начала электролиза (как отмечалось, в процессе пропускания тока этот объем непрерывно уменьшается и становится нулевым в момент встречи границ) и $t_k + t_a = 1$, то

$$V c_q z = V F c z = I t, \quad (5)$$

где F – число Фарадея.

Выражение (5) лежит в основе кулонометрирования растворов по ионным границам. Рассмотрим его подробнее. Оно связывает концентрацию исследуемого лидерного раствора с количеством протекшего электричества и объемом раствора, взятого для анализа. Соотношением (5) можно пользоваться для определения одной из трех упомянутых величин при двух известных. Наибольший интерес представляет нахождение концентрации раствора по количеству протекшего электричества и объему, пройденному двумя границами. Эта процедура и названа нами кулонофоретическим методом анализа раствора или кулонометрированием по ионным изотактофоретическим границам. Более подробно данный метод анализа рассмотрен ниже. Вторая возможность, предоставляемая соотношением (5), состоит в определении количества протекшего в цепи электричества по концентрации раствора и его объему. Такое определение лежит в основе предложенного авторами нового метода измерения количества электричества путем наблюдения за движением границ (см. ниже). Определение объема, пройденного границами, при известных концентрации раствора и количестве протекшего электричества лежит в основе метода нахождения внутреннего сечения капилляра и контроля его постоянства по длине.

Отметим характерные особенности кулонофоретического метода. В его основе лежит закон Фарадея. Однако данный метод принципиально отличается от метода анализа веществ по их выделению на электроде и метода кулонометрического титрования, также связанного с реакцией на электроде. В кулонофоретическом методе сопоставляют непосредственное движение ионов с количеством протекшего электричества, границы же исследуемого лидерного раствора с двумя терминаторами создают фактически для того, чтобы сделать возможным наблюдение за движением ионов. Каждая граница работает в определенном смысле как электрод со 100%-ным выходом по току,⁷⁶ через нее проходит только общий ионный компонент и растворитель. Скорость движения необщего ионного компонента – это скорость движения самой границы. Кулонофоретический метод не зависит от природы используемых электродов, характера электродных реакций и их выхода по току. В этом его принципиальное отличие от методов электроосаждения и кулонометрического титрования.

2. Анализ растворов электролитов

Выше рассмотрены теоретические аспекты кулонофоретического метода. Перейдем теперь к описанию его аналитического применения. Метод может применяться для решения трех различных задач: определения концентрации чистого раствора электролита; анализа смеси растворов электролитов после ее предварительного разделения посредством капиллярного изотактофореза на зоны чистых растворов; анализа двухкомпонентной смеси без ее полного разделения на чистые растворы.

Анализ чистого раствора. Для определения концентрации исследуемого раствора в соответствии с формулой (5) должен быть известен объем раствора, взятый для анализа. Для этого в капиллярную нить П-образной формы набирают столбик ртути длиной 20–30 см и по его концам делают узкие, шириной 0.1 мм метки цветным лаком. Для исследуемого раствора электролита по правилам изотактофореза производят подбор терминаторных растворов электролитов, одного по катионам, другого по анионам, причем их концентрации выбирают близкими к концентрации исследуемого раствора. Точная величина не имеет значения, так как концентрация терминаторов в районе границ автоматически подстраивается к концентрации исследуемого раствора при пропускании тока в соответствии с регулирующим соотношением. Целесообразнее, чтобы концентрации терминаторов были ниже равновесных, тогда быстрее происходит их подстройка. Практически эти концентрации не должны отличаться от равновесной более чем в 10 раз.

Наполнение капилляра растворами производят с помощью водоструйного насоса следующим образом. Сначала весь капилляр заполняют дистиллированной водой, затем на конце его образуют маленький, длиной около 1 мм, пузырек воздуха и следом за ним вводят один из терминаторных растворов – до первой метки. Пузырек служит индикатором перемещения растворов. Затем конец капилляра опускают в исследуемый раствор и набирают последний в капилляр до тех пор, пока индикаторный пузырек не переместится до второй метки. Далее конец капилляра опускают во второй терминаторный раствор и набирают его до выхода пузырька из капилляра. В результате в средней части капилляра между метками оказывается исследуемый раствор, а по сторонам его – терминаторные. Капилляр опускают концами в электролитические сосуды объемом около 5 см³, заполненные соответственно теми растворами, которые находятся в одном и другом концах капилляра. Одновременно начинают пропускать через ячейку постоянный стабилизированный электрический ток и запускают секундомер, отсчитывающий время от начала электролиза до момента встречи границ.

Между исследуемым раствором и терминаторами в капилляре образуются катионная и анионная границы, которые движутся навстречу друг другу. Наблюдение за границами осуществляют, например, с помощью дифракции. В момент встречи границ секундомер останавливают и определяют время от начала электролиза до момента исчезновения исследуемого раствора. Концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле (5). Для регистрации границ растворов пригоден также любой другой универсальный протяженный детектор, например тепловизор. В некоторых случаях момент встречи границ можно регистрировать просто визуально.

Кулонофоретическим методом определяли концентрации растворов различных электролитов: кислот, щелочей, простых солей и комплексных соединений с низкой константой нестойкости. Этим методом можно определять концентрации кислоты и щелочи с помощью только одного терминаторного раствора, формирующего и катионную, и анионную границы, а также проводить определение соли с помощью другой соли.³⁶

Анализ смесей растворов электролитов. Анализ смесей проводят после предварительного разделения их на зоны чистых растворов посредством изотахофореза. Методика анализа такова. Как и в предыдущем случае, сначала с помощью ргуги определяют объем маркированного участка капилляра. Потом по правилам изотахофореза выбирают лидерный и терминаторный растворы. Колонку-капилляр заполняют растворами так, чтобы исследуемая смесь находилась в капилляре между лидером и терминатором. После этого смесь разделяют на чистые растворы в условиях гидродинамического противотока. Разделение заканчивают, когда количество зон становится равным количеству определяемых компонентов и длины зон не изменяются со временем. Далее лидерный раствор заменяют новым, заранее приготовленным вторым терминатором, чтобы образовалась граница, движущаяся по растворам навстречу зонам.

Если исходная смесь разделена по катионам, то лидерный раствор является католитом и его заменяют на другой раствор, который служит терминатором для общего аниона всех зон. И наоборот, если разделение было проведено по анионам, то лидерный раствор является анолитом и его заменяют на другой раствор – терминатор для общего катиона зон. Для замены лидерного раствора на второй терминаторный выключают электрический ток, электродный сосуд с лидерным раствором опускают вниз и вместо него подводят электродный сосуд с приготовленным новым терминаторным раствором. Эта процедура должна продолжаться максимально быстро (около 3 с), чтобы избежать вытекания раствора, перемешивания и т.п. После этого снова включают электрический ток, и у торца капилляра образуется граница, движущаяся по лидеру навстречу зонам.

Когда эта граница встретится с границей первой зоны, запускают первый секундомер и измеряют время до встречи данной границы с границей второй зоны. В этот момент первый секундомер останавливают и запускают второй. Время, отсчитанное первым секундомером, является исходной величиной для определения концентрации раствора в первой зоне. Аналогично измеряют время прохождения границей второй зоны, останавливая секундомер при встрече этой дополнительной границы с началом третьей зоны. Одновременно вновь запускают первый секундомер, с которого предварительно считывают время прохождения дополнительной границей первой зоны. Таким образом определяют время прохождения всех зон, а следовательно, и концентрации растворов в этих зонах.⁷⁷ Если анализируют твердое вещество и все компоненты определяют кулонометрическим методом, то знать объем раствора, набираемого в капилляр, не требуется.

Анализ при неполном разделении смеси. В практике могут встретиться такие ситуации, когда двухкомпонентную смесь нельзя разделить на зоны чистых растворов изотахофорезом. Это бывает, например, если в анализируемую смесь входит лидерный раствор, для которого невозможно подобрать другой лидер с большей подвижностью необщего ионного компонента. Оказывается, однако, что концентрации компонентов такой смеси также можно определять кулонометрированием по ионным границам, но для этого необходимо применять стандартные образцы и проводить частичное предварительное разделение анализируемой смеси.⁷⁸

Оценим погрешность рассматриваемого кулонометрического метода определения концентрации растворов. В нее вносят вклад погрешности определения объема капилляра между метками, измерения объема раствора при наполнении капилляра, определения времени прохождения границ по исследуемому раствору, измерения силы тока и погрешности секундомеров. Основной вклад в погрешность метода дает измерение объема участка капилляра между метками (~0.5%), а также измерение объема раствора, набранного в капилляр (также ~0.5%). Относительная погрешность реги-

страции времени прохождения дополнительной границы по зоне равна отношению ширины границы к исходной длине зоны. При длине зоны около 10 см и ширине границы 0.2 мм она достигает 0.2%. Таким образом, суммарная погрешность кулонометрического метода при длине зоны 10 см составляет не более 1%.

Чувствительность метода определяется возможностями выбранного способа регистрации границ. Так, при использовании дифракционной картины концентрации растворов должны быть не ниже 0.1 М, при меньших концентрациях необходимо предварительное обогащение.

Кулонометрическим методом к настоящему времени проанализированы следующие химические соединения: HCl, KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, CoCl₂, SmCl₃, NaNO₃, NH₄NO₃, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄, KCNS, K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆. Многие из них входили в состав промышленных продуктов (флюсов, сплавов, рассолов, расплавов, электролитов), природных вод, минерального сырья.^{36, 77, 79}

Отметим характерные особенности кулонометрирования растворов по ионным границам. Метод пригоден для любых ионогенных растворов неорганических и органических веществ, он позволяет анализировать катионную и анионную составляющие растворов электролитов. Это ультрамикрометод, обладающий достаточной точностью, чувствительностью и экспрессностью. Данный метод является абсолютным, не требующим применения стандартных образцов (за исключением случаев анализа смеси с неполным разделением и с неполной диссоциацией ионогенных веществ). При анализе многокомпонентной смеси, когда все компоненты определяют кулонометрическим методом, нет необходимости знать навески исходной смеси.⁷⁷ На практике реализовать этот метод достаточно просто: могут применяться серийные приборы для капиллярного изотахофореза с регистрацией границ по дифракционной картине; колонки-капилляры легко изготовить в лабораторных условиях; капилляры не обязательно должны иметь постоянное внутреннее сечение по длине; допускается многократное использование одной и той же колонки-капилляра. Наконец, характерной для всех изотахофоретических методов особенностью, обусловленной подстройкой концентрации терминатора, является возможность применения растворов-терминаторов лишь с приблизительно установленной концентрацией.

Кулонометрический метод обладает некоторыми уникальными возможностями. Он позволяет проводить анализ данного раствора с помощью любого терминатора из огромного числа возможных, и наоборот, определять многие растворы, используя лишь один терминаторный раствор электролита.⁸⁰ Могут быть использованы также растворы терминаторов, содержащие смешанные растворители. Инертные добавки в терминаторных растворах не влияют на проведение анализов. Кулонометрический метод, пожалуй, единственный, который позволяет определять концентрации растворов чистых кислот, щелочей и солей с помощью раствора только одной соли.⁸⁰ Метод позволяет также переводить ионогенное вещество из одного растворителя в другой сразу по двум границам.⁷³

Однако описываемый метод, обладающий важными достоинствами, к сожалению, не нашел пока достаточно широкого применения, соответствующего его возможностям. Вероятно, это связано с малым распространением способа регистрации границ по дифракционной картине.

3. Определение количества электричества

Количество протекшего через цепь электричества является одной из основных величин, используемых в электрохимических исследованиях. Поэтому новый способ его измерения, предложенный в работе⁸¹, заслуживает внимания. В основу

способа положено известное явление – перенос электричества ионами в объеме раствора электролита. За движением ионов наблюдают, создавая изотаксофоретические границы растворов, которые легко регистрируются в опыте. Напомним, что соотношение (5) связывает количество протекшего электричества с количеством зарядов одного знака в единице объема раствора и объемом, пройденным обоими границами (катионной и анионной) при пропускании данного количества электричества через капилляр.

Способ измерения количества электричества зависит от выбранного электролита.

1. Пусть взят раствор сильного электролита, для которого величина c_q известна, а степень диссоциации равна единице. Тогда $c_q = czF$, где c – концентрация раствора (М). В этом случае способ измерения количества протекшего электричества по формуле (5) является абсолютным.

2. Пусть взят раствор электролита, для которого величина c_q заранее не известна. Тогда предлагаемый способ является относительным и требует предварительной калибровки, т.е. определения c_q в выбранном растворе взятой концентрации измерением другим способом количества электричества Q и пути, пройденного обоими (катионной и анионной) границами ($l_k + l_a$) за время измерения. Ясно, что такая калибровка является одновременно независимым способом определения степени диссоциации электролита при выбранных условиях. Эти данные представляли бы интерес для изучения растворов электролитов, особенно в свете предпринимавших в последнее время попыток рассматривать некоторые сильные электролиты в растворах как неполностью диссоциированные.⁸²

Экспериментальное оформление рассматриваемого метода измерения количества электричества в основном совпадает с кулонофоретическим методом определения концентрации однокомпонентного раствора, описанным выше. Отличие состоит в том, что в данном случае обязательно требуется колонка-капилляр с постоянной площадью внутреннего сечения по длине. Это позволяет определять количество протекшего электричества за любой промежуток времени. Непосредственно измеряемой величиной является ($l_k + l_a$). Максимальное количество электричества, измеряемое в отдельном опыте, определяется длиной зоны лидерного раствора, набранного в капилляр. Зависимость количества протекшего электричества от пути, пройденного катионной и анионной границами, является, как видно из формулы (5), линейной, что следует отнести к достоинствам метода. Диапазон измерения количества электричества зависит от концентрации выбранного раствора, площади поперечного сечения капилляра и длины столба раствора, набранного в капилляр. Его можно легко варьировать. Оптимальный диапазон – 0.15–3 Кл, абсолютная чувствительность – 4 мКл, точность определения при длине столба 200 мм – 0.1%. Отметим, что рассматриваемый метод требует использования источников тока высокого напряжения (1–10 кВ).

4. Определение внутреннего сечения капилляра и контроль его постоянства по длине

В последнее время разного рода капилляры широко применяют в физико-химической практике при капиллярном изотаксофорезе, в капиллярной хроматографии высокого давления, в ионной хроматографии и капиллярном электрофорезе.^{37, 83–85} Часто возникает необходимость измерения внутреннего сечения прозрачных стеклянных или кварцевых капилляров и контроля его постоянства по длине. Традиционно для этого используют ртутный метод, однако он обладает очевидными недостатками: трудоемок, плохо поддается автоматизации и требует определенных мер безопасности. Рассмотренный выше кулонофоретический метод

анализа может послужить основой и для оригинального способа измерения внутреннего сечения прозрачных капилляров и контроля его постоянства по длине.⁸⁶ В горизонтальную часть капилляра, сечение которого требуется определить, набирают между двумя терминаторами столбик лидерного раствора определенной длины. Пропуская стабилизированный по величине постоянный электрический ток, с помощью противотока добиваются неподвижности одной из границ относительно стенок капилляра. При этом измеряют расстояние Δl , на которое перемещается вторая граница за время Δt . Среднее значение внутреннего сечения капилляра на отрезке Δl находят по формуле

$$S_{\text{ср}} = \frac{I \Delta t}{F c z \Delta l},$$

где z – заряд необщего иона лидера, образующего перемещающуюся границу. Если построить график зависимости величины $I \Delta t / F$, т.е. количества электричества, прошедшего через колонку, от $c z \Delta l$, то тангенс угла наклона касательной к полученной кривой даст значение внутреннего сечения колонки в месте, соответствующем точке касания. Линейность указанной зависимости свидетельствует о постоянстве внутреннего сечения капилляра по длине. Предполагается использование в качестве лидера полностью диссоциирующего раствора сильного электролита. Точность определения внутреннего сечения этим методом при ширине границ 0.2 мм составляет 2% на отрезке длиной 1 см.

Метод пригоден и для определения свободного сечения колонки, выполненной в виде прозрачной трубки диаметром до 10 мм с наполнителем (размер частиц 20–50 мкм). При этом лидерный раствор должен быть цветным, а терминаторные – бесцветными, или наоборот. Наблюдать положение границ в различные моменты времени в этом случае можно визуально. Из-за большей ширины границы точность определения свободного сечения трубки с наполнителем составляет около 5% на отрезке длиной 10 см.

Рассматриваемый электрохимический способ позволяет измерять и контролировать постоянство внутреннего сечения прозрачных капилляров диаметром от 0.05 до 0.8 мм без их разрушения. Этот диапазон определяется возможностью наблюдать стационарные изотаксофоретические границы в капиллярах независимо от соотношения плотностей применяемых растворов. Метод позволяет определять также свободное сечение колонок диаметром до 10 мм с мелкодисперсным наполнителем.

VI. Стационарные концентрационные границы в изотаксофорезе

Особым видом границ в изотаксофорезе являются концентрационные границы. В результате пропускания постоянного электрического тока через ячейку, в которой находятся два раствора электролита с различной концентрацией одного и того же вещества, может быть достигнуто стабильное во времени распределение концентраций этого вещества в промежуточной области. Граница растворов перемещается к одному из электродов с постоянной скоростью. Условия достижения стационарного распределения концентраций или, проще говоря, образования стационарной концентрационной границы, были сформулированы Стефановским:⁸⁷ 1) устойчивая граница может существовать только в растворах электролитов, характеризующихся нелинейной зависимостью чисел переноса ионных компонентов от концентрации, 2) если граница образована так, что $\partial c / \partial x > 0$ (направление оси x совпадает с направлением движения катионного компонента в электрическом поле), то она будет стабильной для растворов электролитов, у которых $\partial^2 t / \partial c^2 < 0$, 3) если граница образована так, что $\partial c / \partial x < 0$, то

она будет стабильной, если $\partial^2 t / \partial c^2 > 0$ (здесь t – число переноса, c – концентрация раствора электролита). В работе⁸⁸, где этот вопрос рассмотрен более строго, было показано, что приведенные выше условия стабильности концентрационных границ справедливы только в том случае, если под t понимать числа переноса необщих ионных компонентов в лабораторной системе координат, а не относительно растворителя, как это подразумевалось в работе⁸⁷.

Сформулированные выше критерии устойчивости концентрационных границ были использованы для проверки правильности полученных разными авторами зависимостей чисел переноса от концентрации раствора электролита и для предсказания вида таких зависимостей, если они еще не найдены. Для этого колонку-капилляр заполняли двумя растворами разной концентрации и пропускали через нее постоянный электрический ток в условиях гидродинамического противотока. За перемещением концентрационной границы наблюдали по дифракционной картине. Если при выбранном направлении тока концентрационная граница через некоторое время становилась стабильной, опыт заканчивали. Если граница оставалась нестабильной, опыт повторяли, изменив направление электрического тока на противоположное. Так находили направление тока, при котором концентрационная граница стабильна во времени.

На основании полученных результатов из условий (1)–(3) устанавливали характер искомой зависимости, т.е. определяли, имеет эта зависимость выпуклую или вогнутую форму относительно оси концентраций в выбранном интервале. Нестабильность границы при любом направлении тока означала, что зависимость числа переноса от концентрации имеет в выбранном диапазоне линейный характер. Описанным методом был установлен характер зависимостей чисел переноса катионных и анионных компонентов от концентрации в водных растворах HCl, H₂SO₄, LiCl, NaCl, KCl, NH₄Cl, BaCl₂, CuCl₂, NiCl₂, Li₂SO₄, LiNO₃, NaNO₃, NaAc, KAc, K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇, LiOH, NaOH, KOH.^{89,90} Правильность определения формы зависимостей (выпуклые, вогнутые) подтверждена классическими методами. В то же время были частично опровергнуты выводы о формах зависимостей, которые получали методом, основанном на неверных теоретических представлениях о движении ионов в растворах электролитов. В растворах хлоридов калия и аммония обнаружены некоторые диапазоны концентраций, при которых концентрационные границы не образуются ни при каком направлении тока, что свидетельствует о линейной зависимости чисел переноса от концентрации.

Таким образом, прибор для капиллярного изотахофореза с регистрацией границ по дифракционной картине без всяких переделок может быть использован для экспериментов с концентрационными границами. Особенно сложные концентрационные границы, рассмотренные, например, в работе⁹¹, требуют всестороннего и систематического изучения.

VII. Электрокристаллизация с помощью изотахофореза

Выше была подробно рассмотрена одна из важнейших особенностей изотахофореза – возможность подстройки, т.е. изменения концентраций всех растворов, следующих за лидерным, если они отличаются от стационарных. Оказалось, что эту особенность можно положить в основу нового электрохимического способа кристаллизации ионогенных веществ в капилляре.⁹² Суть способа состоит в следующем. Непосредственно в литературе или путем экстраполяции литературных данных находят числа переноса какого-либо ионного компонента насыщенного раствора при комнатной температуре. На основании накопленных данных выбирают лидерный раствор, имеющий один общий ион с кристалли-

зуемым раствором, в котором подвижность необщего ионного компонента больше подвижности необщего ионного компонента кристаллизующего раствора. По регулируемому соотношению (3) находят концентрацию этого лидерного раствора, которая в результате подстройки будет определять в следующем за ним кристаллизующем растворе концентрацию насыщенного раствора. Затем увеличивают рассчитанную таким образом концентрацию лидера на 20–30% в зависимости от природы и свойств кристаллизующего раствора. Это необходимо по ряду причин, в том числе из-за возможной неточности справочных данных, склонности кристаллизующего раствора к пересыщению в связи с малым количеством центров кристаллизации, наличия большого латентного периода задержки начала кристаллизации при малом пересыщении. Кристаллизацию осуществляют в капилляре, используя обычный прибор для капиллярного изотахофореза. По дифракционной картине наблюдают за процессом подстройки кристаллизующего раствора. Пропускание тока приводит к выпадению кристаллов, что проявляется в потемнении дифракционной картины. В работе⁹² описана кристаллизация водного раствора хлорида калия с исходной концентрацией 1 М при использовании раствора соляной кислоты с концентрацией 10 М в качестве лидера и раствора хлорида кобальта с концентрацией 1.5 М в качестве терминатора. В результате пропускания постоянного электрического тока силой 3 мА в течение 3 ч в зоне хлорида калия образовывались мелкие, размером около 0.1 мм, кристаллы. По мере движения зоны раствора хлорида калия под действием электрического поля к катоду в том же направлении перемещались и кристаллы.

Рассматриваемый способ позволяет проводить кристаллизацию в мягких условиях, плавно изменяя пересыщение. Это изменение можно сделать еще более плавным, если в процессе опыта изменять концентрацию лидерного раствора. Метод универсален, он позволяет кристаллизовать любые ионогенные вещества неорганической, органической и биоорганической природы. К этому следует добавить преимущества самого капиллярного изотахофореза – возможность предварительной очистки самого раствора и кристаллизации нескольких зон одновременно, возможность использовать микрограммовые количества веществ и микролитровые объемы растворов.

Все сказанное делает предлагаемый способ перспективным, особенно для исследования самого процесса кристаллизации и для практического получения малых количеств кристаллов особо редких и дорогостоящих ионогенных веществ.

VIII. Изотахофоретический метод определения электромиграционного переноса растворителя в растворах электролитов

Две формы регулирующего соотношения и уравнения связи между ними (2)–(4) были использованы для разработки относительного метода измерения электромиграционного переноса растворителя в растворах электролитов.^{93,94}

В растворах электролитов может происходить электромиграционный перенос растворителя, представляющий собой компонентное (не гидродинамическое) перемещение растворителя к катоду или аноду, связанное с его взаимодействием с ионами. Этот процесс, происходящий при протекании постоянного электрического тока через растворы электролитов, является объектом изучения с начала 1930-х годов, однако до настоящего времени разброс экспериментальных результатов был велик. Это заставляло рассматривать их только как качественные, свидетельствующие лишь о наличии самого эффекта.

Предложенный метод позволяет, по-видимому, решить эту проблему. Подбирают такой электролит, который обра-

зует водные растворы в широкой области концентраций, причем должны быть известны числа переноса катионного (или анионного) компонента этих растворов относительно растворителя. Пусть концентрация этого раствора c_1 , а число переноса относительно растворителя при данной концентрации $t_1^0(c_1)$. Затем выбирают другой, исследуемый электролит, в растворах которого необходимо определить электромиграционную подвижность растворителя (воды). Допустим для определенности, что в исследуемом растворе электролита, являющемся терминатором, числа переноса катионного компонента меньше и между ним и первым раствором может образоваться стационарная изотаксофоретическая граница. Для растворов исследуемого электролита в некоторой области концентраций должны быть также известны или специально измерены числа переноса катионного компонента относительно растворителя $t_2^0(c)$. На основании этих данных составляют зависимость

$$\frac{t_2^0}{c_2^0 z_2} = f(\lg c) . \quad (6)$$

Согласно регулирующему соотношению (2), между первым и вторым растворами с концентрациями c_1^0 и c_2^0 соответственно (в моль/кг воды) возникает стационарная изотаксофоретическая граница. Поэтому, подсчитав величину $t_1^0/c_1^0 z_1$ для выбранной концентрации c_1 лидерного раствора, по графику зависимости (6) находят концентрацию терминатора раствора c_2 , образующего с ним стационарную изотаксофоретическую границу. Затем для этой концентрации по справочным данным находят число переноса катионного компонента относительно растворителя $t_2^0(c_2)$. Далее по соотношению (4) вычисляют

$$t_2(c_2) = t_1(c_1) \frac{t_2^0(c_2) \rho_2^0}{t_1^0(c_1) \rho_1^0} , \quad (7)$$

т.е. число переноса того же катионного компонента исследуемого раствора при концентрации c_2 , но в лабораторной системе координат при неподвижном растворе. По этим данным вычисляют электромиграционную подвижность воды u_0 (скорость в единичном электрическом поле)

$$u_0 = \frac{\kappa \cdot 10^3}{czF} (t_2 - t_2^0) ,$$

где κ – удельная электропроводность исследуемого раствора при концентрации c_2 .

В выражение (7) входит одна неизвестная величина – $t_1(c_1)$, т.е. число переноса катионного компонента в первом (лидерном) растворе концентрации c_1 в лабораторной системе координат, которое должно быть измерено независимо.

Выше описана процедура определения электромиграционной подвижности растворителя в выбранном растворе концентрации c_2 . Аналогичным образом выбирают вторую, третью, четвертую и т.д. концентрации исходного раствора и получают соответственно вторую, третью, четвертую и т.д. концентрации исследуемого раствора, т.е. находят концентрационную зависимость. Для каждой концентрации обоих растворов должны быть известны числа переноса катионного компонента относительно растворителя. Неизвестными остаются числа переноса в первом растворе при выбранных концентрациях в лабораторной системе координат, т.е. их концентрационная зависимость в некотором интервале, или, что то же самое, количественная характеристика электромиграционного переноса воды при тех же концентрациях. Подобная процедура расчетов может быть применена ко всем растворам электролитов, в которых необходимо определить электромиграционный перенос воды. При использовании исходных водных растворов хлорида калия с концентрациями 1 и 3 М методом изотопной границы было

обнаружено отсутствие электромиграционного переноса воды. Это означает, что в формуле (7) $t_1(c_1)/t_1^0(c_1) = 1$.

Предложенный способ позволяет рассчитать электромиграционную подвижность воды в растворах любых электролитов в широкой области концентраций. При расчетах используются данные о числах переноса относительно растворителя и факт отсутствия переноса растворителя в растворах хлорида калия при всех концентрациях. В работе⁹⁴ приведены характеристики электромиграционного переноса воды в растворах ряда галогенидов щелочных металлов, хлоридов щелочноземельных металлов, цинка, кобальта, меди и кадмия, а также ряда водородсодержащих веществ, таких как соляная кислота, хлорид аммония и гидроксид калия в широкой области концентраций. Внутренняя согласованность рассматриваемого метода была подтверждена результатами измерения методом изотопной границы характеристик электропереноса воды в водных растворах хлорида лития с концентрациями 1 и 2 М и хлорида рубидия с концентрациями 1 и 3 М и сравнением результатов этих измерений с расчетными.

Характерные особенности рассматриваемого метода нахождения электромиграционной подвижности растворителя (воды) следующие.

1. Лежащее в основе метода регулирующее соотношение изотаксофореза базируется на законе сохранения вещества, поэтому оно применимо без ограничений по видам и концентрациям растворов.

2. При обосновании метода не использованы никакие модельные представления и никакие механизмы движения частиц в растворах.

3. Метод с равным успехом может быть применен для определения электромиграционной подвижности любого неводного растворителя.

4. Метод позволяет, пользуясь небольшим количеством экспериментальных данных, получить характеристики электропереноса растворителя во всех водных растворах электролитов, для которых обычными экспериментальными методами измерены числа переноса относительно растворителя.

IX. Заключение

Прогресс в развитии новых направлений капиллярного изотаксофореза непосредственно связан с утверждением современных представлений о кинетических явлениях в растворах электролитов и о процессах, протекающих вблизи изотаксофоретической границы. Среди рассмотренных направлений есть имеющие чисто научное значение и прикладные. Так, метод определения электромиграционного переноса растворителя важен для создания физической картины прохождения электрического тока через растворы электролитов. Аналитический капиллярный изотаксофорез уже получил достаточно широкое распространение и дополнен здесь только качественным анализом. Кулонофоретический метод анализа составляет отдельное аналитическое электрохимическое направление. На его основе разработаны способы измерения количества протекшего электричества, определения внутреннего сечения капилляра, контроля постоянства сечения капилляра по длине, определения свободного сечения трубки с наполнителем. Фундаментальное для изотаксофореза свойство – подстройка концентраций всех растворов, следующих за лидерным, положено в основу оригинального метода электрокристаллизации ионогенного вещества при пропускании электрического тока. В отличие от электрокристаллизации, протекающей при выделении вещества на электродах, здесь происходит кристаллизация в растворе при встрече противоположно направленных потоков катионов и анионов. Электросинтез растворов электролитов по ионным границам, как одна из модификаций изотаксофореза, принцип которой был указан еще Кольрау-

шем, существенно расширяет возможности капиллярного изотахофореза в качестве препаративного метода.

Все рассмотренные модификации изотахофореза характеризуются высокой разрешающей способностью, достаточной чувствительностью и точностью, применимостью в широком интервале концентраций (от разбавленных до насыщенных растворов) удовлетворительными временными параметрами. Описанные методы позволяют использовать микрограммовые количества веществ и микролитровые объемы растворов и работать с водными и неводными растворами электролитов.

Все перечисленное выше возможно исключительно благодаря наличию универсального дифракционного метода регистрации границ электролитов в капиллярах. Особенно привлекает экологическая чистота всех рассмотренных процессов, чему в последнее время уделяется большое внимание.⁹⁵ Сказанное позволяет считать, что капиллярный изотахофорез и его модификации являются перспективным комплексом аналитических и препаративных методов.⁹⁶

Литература

1. G.Wiedemann. *Pogg. Ann.*, **99**, 197 (1856)
2. G.Wiedemann. *Pogg. Ann.*, **104**, 166 (1858)
3. H.Buff. *Ann. Chem. Pharm.*, **105**, 168 (1858)
4. W.Hittorf. *Ann. Phys.*, **89**, 177 (1853)
5. O.Lodge. *Brit. Ass. Adv. Sci. Rep.*, **56**, 389 (1886)
6. F.Kohlrausch. *Ann. Phys. und Chem. (Leipzig)*, **62**, 209 (1897)
7. W.C.D.Whethem. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A*, **184**, 337 (1893)
8. D.A.Mak Innes, E.R.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2246 (1923)
9. D.A.Mak Innes, T.B.Brighton. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 994 (1925)
10. H.P.Cady, L.G.Longworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1656 (1929)
11. J.Kendall, W.J.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2619 (1926)
12. H.Naglund. *Science Tools*, **17**, 1 (1970)
13. В.В.Скорчеллетти. *Теоретическая электрохимия*. Химия, Ленинград, 1970
14. Т.Э.Груз. *Явления переноса в водных растворах*. Мир, Москва, 1976
15. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий. *Практические работы по физической химии*. Химия, Ленинград, 1967
16. M.Spiro. *J. Chem. Educ.*, **33**, 464 (1956)
17. Дж.Ньюмен. *Электрохимические системы*. Мир, Москва, 1977
18. *Nomenclature for Transp. Phenomena in Electrolyte Systems. Electrochim. Acta*, **27**, 631 (1982)
19. Л.И.Антропов. *Теоретическая электрохимия*. Высшая школа, Москва, 1984
20. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. *Электрохимия*. Высшая школа, Москва, 1987
21. А.И.Горшков, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **26**, 144 (1990)
22. А. с. 737823 СССР; *Бюл. изобрет.*, **20**, 150 (1984)
23. А. с. 1087864 СССР; *Бюл. изобрет.*, **15**, 150 (1984)
24. А.И.Шатенштейн, Е.А.Яковлева, Е.Н.Звягинцева. *Изотопный анализ воды*. Изд-во АН СССР, Москва, 1957
25. А.М.Сухотин, А.Ф.Казанкина. *Электрохимия*, **6**, 1323 (1970)
26. О.Я.Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1957
27. А.И.Горшков, О.В.Ошуркова. *О системе отсчета при измерении чисел переноса методом Гитторфа*. Москва, 1986. Деп. в ВИНТИ, № 3077-B88 (1988)
28. Е.А.Каймаков, Н.Л.Варшавская. *Успехи химии*, **35**, 201 (1966)
29. P.Milios, J.Newman. *J. Phys. Chem.*, **75**, 298 (1969)
30. С.И.Розов, А.И.Горшков. *Электрохимия*, **15**, 990 (1979)
31. Е.А.Каймаков, В.Б.Фикс. *Приборы и техника эксперимента*, **6**, 95 (1957)
32. А.И.Горшков. *Об одном виде изотахофоретических измерений – методе совместного наблюдения за движением ионов и раствора*. Москва, 1993; деп. в ВИНТИ (в печати)
33. А.И.Горшков. *Журн. физ. химии*, **59**, 626 (1985)
34. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Модификации изотахофореза. Электросинтез растворов электролитов*. Москва, 1990; деп. в ВИНТИ, № 2665-B91, (1991)
35. А. с. 410302 СССР; *Бюл. изобрет.*, **1**, 140 (1974)
36. О.В.Ошуркова, И.А.Иванова. *Докл. АН СССР*, **227**, 1371 (1976)
37. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Журн. техн. физ.*, **36**, 942 (1966)
38. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Электрохимия*, **26**, 532 (1990)
39. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Докл. АН СССР*, **175**, 1110 (1962)
40. А. с. 150294, СССР; *Бюл. изобрет.*, **4**, 118 (1965)
41. J.P.Martin, F.R.S., F.M.Everaerts. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **316**, 493 (1970)
42. Б.П.Константинов, Н.С.Лядов, О.В.Ошуркова. *Журн. техн. физики*, **38**, 2117 (1968)
43. W.Tormann, D.Arn, E.Schumacher. *Electrophoresis*, **5**, 323 (1984)
44. T.Hirokawa, K.Nakahara, J.Kiso. *J. Chromatogr.*, **463**, 39 (1989)
45. П.И.Беслер, И.А.Иванова, О.В.Ошуркова. *Журн. аналит. химии*, **36**, 593 (1981)
46. О.В.Ошуркова. В кн. *Проблемы современной физики*. Наука, Ленинград, 1974. С.46
47. *Химия и жизнь*, **9**, 109 (1989)
48. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Укр. хим. журн.*, **57**, 187 (1992)
49. И.А.Кожуркина, Н.С.Лядов, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **7**, 1371 (1971)
50. О.В.Ошуркова, И.А.Иванова, Н.В.Чеботарева. *Электрохимия*, **8**, 1703 (1972)
51. Б.П.Константинов, Н.С.Лядов, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **6**, 584 (1970)
52. Б.П.Константинов, Н.С.Лядов, О.В.Ошуркова. *Журн. прикл. химии*, **45**, 963 (1972)
53. О.В.Ошуркова, Н.С.Лядов, И.А.Кожуркина. *Журн. прикл. химии*, **46**, 776 (1973)
54. О.В.Ошуркова, Н.В.Чеботарева, Н.С.Лядов. *Электрохимия*, **11**, 1365 (1975)
55. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова, Н.В.Чеботарева. *Журн. прикл. химии*, **43**, 544 (1970)
56. О.В.Ошуркова, И.А.Кожуркина, Н.В.Чеботарева. *Журн. прикл. химии*, **46**, 1518 (1973)
57. О.В.Ошуркова. *Параметры регулирующего соотношения изотахофореза и их экспериментальное определение*. Москва, 1987; деп. в ВИНТИ № 3093-B88 (1987)
58. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1648 (1967)
59. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Агрохимия*, **9**, 99 (1967)
60. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Докл. АН СССР*, **175**, 113 (1967)
61. В.Я.Ключкин, Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Завод лаб.*, **33**, 556 (1967)
62. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова, В.Я.Ключкин. *Журн. прикл. химии*, **40**, 1265 (1967)
63. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова, И.З.Старобина. *Журн. прикл. химии*, **40**, 1260 (1967)
64. О.В.Ошуркова, С.Н.Холмогоров, Л.А.Ржевина. *Журн. аналит. химии*, **30**, 1276 (1975)
65. М.Ф.Воденникова, О.В.Ошуркова, В.П.Самусик. *Завод лаб.*, **44**, 11 (1978)
66. О.В.Ошуркова, С.Н.Холмогоров, И.А.Иванова. *Завод лаб.*, **42**, 388 (1976)
67. F.M.Everaerts, J.L.Beckers, Th.P.E.M.Verheggen. *Isotachophoresis. Theory, Instrumentation and Applications*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1976
68. Ю.С.Парилов. В кн. *Физико-химические параметры минералообразования на полиметаллических месторождениях Казахстана*. Изд-во Наука КазССР, Алма-Ата, 1984. С.41
69. О.В.Ошуркова, Ю.С.Парилов. В кн. *XII Международный Менделеевский съезд. Секция аналит. химии. (Тез. докл.)*. Баку, 1981. С.299
70. О.В.Ошуркова. *Журн. физ. химии*, **59**, 539 (1987)
71. А.Н.Наумов, О.В.Ошуркова, Г.Я.Рыскин. *Тр. по химии и хим. технологии*. Горьковский хим.-технол. ин-т, **3**, 24 (1969)
72. Б.П.Константинов, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **3**, 1409 (1967)
73. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология*, **5**, (1993) (в печати)
74. В.Г.Бабский, М.Ю.Жуков, В.И.Юдович. *Математическая теория электрофореза*. Наукова думка, Киев, 1983

75. В.Г.Бабский, М.Ю.Жуков. *Биофизические методы. Теоретические основы электрофореза. Уч. метод. пособие.* Изд-во МГУ, Москва, 1990
76. Г.Герц. *Электрохимия. Новые воззрения.* Мир, Москва, 1983
77. О.В.Ошуркова, И.А.Иванова. *Журн. аналит. химии*, **32**, 1707 (1977)
78. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Особенность кулонометрирования по ионным границам (вариант изотахофореза) смеси водных растворов соляной кислоты и хлорида кобальта.* Москва, 1992; деп. в ВИНТИ № 1682-B92 (1992)
79. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Завод. лаб.*, **55**, 13 (1989)
80. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Укр. хим. журн.*, **56**, 618 (1990)
81. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Электрохимия*, **26**, 749 (1990)
82. Р.Гейровская. В кн. *Electrochemistry, Past and Present.* (Eds J.T.Stock, M.V.Orna). Toronto, Canada, 1989; Цит. по А.М.Скундин, *Электрохимия*, **27**, 1686 (1991)
83. В.Ф.Рубан, А.Б.Беленький, А.Я.Гуревич. *Журн. аналит. химии*, **43**, 1502 (1988)
84. О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **48**, 4 (1982)
85. H.Huang, M.Gordon, R.Zare. *Science*, **239**, 1377 (1988)
86. О.В.Ошуркова, А.И.Горшков. *Завод. лаб.*, **56**, 28 (1990)
87. А.М.Стефановский. *Электрохимия*, **1**, 446 (1965)
88. А.И.Горшков. *О стабильных концентрационных границах растворов электролитов в изотахофорезе.* Москва, 1984; деп. в ВИНТИ № 8354-B (1985)
89. О.В.Ошуркова, Н.С.Лядов. *Электрохимия*, **15**, 1768 (1979)
90. О.В.Ошуркова. *Установление характера зависимости чисел переноса ионов от концентрации раствора по стабильности концентрационных границ.* Москва, 1986; деп. в ВИНТИ № 3607-B87 (1987)
91. А.М.Стефановский. *Электрохимия*, **3**, 71 (1967)
92. А.с. 1438279 СССР; *Бюл. изобрет.*, **42**, 263 (1988)
93. А.И.Горшков, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **26**, 1225 (1990)
94. А.И.Горшков, О.В.Ошуркова. *Электрохимия*, **26**, 1230 (1990)
95. А.И.Лазарев. *Завод. лаб.*, **55**, 1 (1989)
96. Г.А.Прибылов, Е.К.Корчемная, Г.А.Гончаров. *Журн. аналит. химии*, **46**, 2460 (1991)

NEW TRENDS IN CAPILLARY ISOTACHOPHORESIS

O.V.Oshurkova, A.I.Gorshkov

I.M.Sechenov Evolution Physiology and Biochemistry Institute, Russian Academy of Sciences

44 M.Toreza prosp., Sankt-Petersburg 194223, Russian Federation, Fax: (812)552-3012

A.F.Ioffe Physical Tekhnical Institute, Russian Academy of Sciences

26 Polytekhnicheskaya St., Sankt-Petersburg 194021, Russian Federation, Fax: (812)247-1017

Modern motions about the electromigration in electrolyte solutions and logic of capillary isotachophoresis rise are brief considered. Capillary isotachophoresis is one of analytic micromethods, based on the differences of ionic components mobilities in electrolyte solutions. Its classification by the solutions position in capillary and the boundary movement directions is discussed. Applications of coulombophoretic method are considered in detail for solutions analysis, measurement of amount of the passed electricity and capillary inner section. Electromigration method of crystallisation in capillaries and electrophoretic method of measurement of solvent electrotransference in electrolyte solutions are described.

Bibliography – 96 references.

Received 26th February, 1993