

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР
ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ
И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. И. АЛЕСКОВСКАЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1991

Рецензенты: д-р хим. наук Е.С.Бойчинова (ЛТИ)
д-р хим. наук К.И.Сакодинский (ВНИИГА)

УДК 543.544

Алесковская В.Н.

Титриметрическая хроматография. - Л.: Издательство Ленинградского университета. 1991. 176 с. ISBN 5-288-00687-3

Представлено новое направление в хроматографии, позволяющее получать на хроматограммах данные и о количественном составе веществ. Определение данным методом легко и просто автоматизируется. Даются экспериментальные методики хроматографирования и импрегнирования хроматографической бумаги. Анализируются основные закономерности и методы титриметрической хроматографии, возможности использования ее как метода физико-химического последования при изучении биологических объектов в агрохимии, почвоведении, геологии и др.

Для химиков-аналитиков, инженерно-технических и научных работников.

Рекомендовано к изданию
Ленинградским институтом текстильной
и легкой промышленности

4 1707000000 - 021 62-91
076(02) - 91

Научное издание

Алесковская Валентина Никифоровна

ТИТРИМЕТРИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Редактор Л.П.Макаренкова
Художественный редактор С.В.Алексеев
Обложка художника А.Г.Углича
Технический редактор А.В.Боршева
Корректоры Л.С.Львова, Н.В.Субботина

ИБ № 3536

Подписано в печать 03.01.91. Формат 60x84 1/16.
Бумага тип. № 2. Печать офсетная. Усл.печ.л. 10,23
Усл. кр.-отт. 10,46. Уч.-изд.л. 9,39. Заказ 40.
Тираж 1218 экз. Цена 3 р.
Издательство Ленинградского университета. 199034, Ленинград,
Университетская наб., 7/9

МП "Ривьера".

ISBN 5-288-00687-3

© В.Н.Алесковская, 1991

ВВЕДЕНИЕ

В системе методов химического анализа видное место принадлежит комбинированным и гибридным методам [1-3]. В то время как комбинированные методы, например газовая хроматография с масс-спектрометрическим окончанием, широко известны [2,3], гибридные методы, использующие не комбинацию отдельных приборов типа хроматографическая колонка - детектор, а органическое соединение их в единую систему, еще только зарождаются.

Титриметрическая хроматография на бумаге представляет собой гибрид хроматографии и титриметрии. Как всякий гибрид, полученный в результате направленного отбора, титриметрическая хроматография выгодно отличается от исходных методов и прежде всего быстротой определения и простотой методики, возможностью массовых количественных определений многокомпонентных смесей элементов.

В отличие от известных методов планарной хроматографии на бумаге и в тонком слое, базирующихся на распределении вещества между двумя фазами, титриметрическая хроматография основана на необратимых химических реакциях. Благодаря этому расчеты химического состава анализируемых веществ в ней производятся по правилу стехиометрических отношений, как и в классической титриметрии. Но если в титриметрических методах раствор анализируемого вещества титруют из бюретки, измеряя затем объем израсходованного на реакцию титранта, то в титриметрической хроматографии взаимодействие титранта с определяемым веществом, включая фиксацию момента окончания реакции, протекает автоматически по мере впитывания определенного объема анализируемого раствора в полоску бумаги. Последняя предварительно импрегнируется реагентом (титрантом) и имеет определенный титр (количество миллимолей реагента, приходящегося на единицу площади или на единицу длины полоски бумаги). В процессе впитывания анализируемого раствора в импрегнированную бумагу происходит реакция, в которой опреде-

ляемые ионы полностью химически связываются титрантом. При этом образуются хроматографические зоны, высота или длина которых находится в прямолинейной зависимости от концентрации.

В титриметрической хроматографии представлены все основные методы титриметрического анализа: кислотно-основной, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. Словом, предлагаемая система методов аналогична широко практикуемой системе методов титриметрического классического химического анализа. Не уступая последней в точности определения микро- и ультрамикрочислеств веществ, титриметрическая хроматография превосходит ее по чувствительности и скорости, по простоте выполнения и оборудованию, возможности анализировать очень малые объемы, более широкому диапазону определяемых концентраций.

Зная размер хроматографической зоны и титр бумаги, легко определить количество пошедшего на реакцию титранта, а значит, и количественный состав вещества. Расчеты производятся так же просто и точно, как и в химическом количественном анализе.

Таким образом, объединение хроматографии с титриметрией позволило получить новый перспективный гибридный метод химического анализа, обладающий всеми преимуществами хроматографических методов, возможности которого раскрываются все полнее и полнее. Применение в хроматографии стехиометрического подхода существенно расширяет ее возможности как метода количественного исследования.

Титриметрическая хроматография может быть использована не только в химическом анализе, в котором в последнее время усилился интерес к ионной хроматографии [4], но и в физико-химическом исследовании, в частности при изучении состава осадков, в том числе твердых комплексов, количественном изучении соосаждения и др.

1. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.1. Общие подходы

Определение количества вещества в хроматографических зонах впервые осуществлено М.С.Цветом. Его опытные данные и теоретические выводы, однако, указывают на возможность лишь приблизительных количественных определений по высоте хроматографических зон вследствие неоднородности последних. Для количественной оценки вещества зон Цвет использовал химические и оптические методы анализа [5].

Интенсивное развитие хроматографии в начале тридцатых годов [6] привело к появлению ее новых вариантов [7,8]. Для разделения малых количеств сложных смесей были предложены методы распределительной хроматографии на бумаге [9-11] и в тонком слое [12-13], получившие дальнейшее развитие в многочисленных работах советских и зарубежных авторов [14-22]. Исследования в области ионообменной хроматографии [23-25] нашли особенно большое применение в практике аналитической химии [26-30]. Внимание многих исследователей привлек метод осадочной хроматографии [31-33], работы по которой неоднократно обсуждались [34-38].

Развитие хроматографии, ставшей за последние десятилетия одним из основных методов химического анализа, проходило, главным образом, по пути разделения смесей различных веществ, поэтому вполне естественно, что с развитием методов разделения предпринимались попытки количественного определения индивидуальных компонентов в хроматографических зонах. Обзор работ в области количественной хроматографии дан в монографии [39] и работе [40], в [39] рассмотрены методы количественного определения компонентов в зонах тонкослойных и бумажных хроматограмм.

Наиболее точным признан метод элюирования в сочетании с высокочувствительными методами анализа. Сшибка, как указано в

ряде работ, не превышает 1%. В хроматографии в тонком слое анализ производят и минуя элюирование, например фотометрируют в отраженном или проходящем свете снятый с пластинки, окрашенный анализируемым раствором порошок носителя или спрессованные из него таблетки [41]. В монографии [15] упомянут ряд работ, в которых определение неорганических веществ проводят, сочетая хроматографию в тонком слое с методом отраженной спектроскопии, активационного анализа, масс-спектрометрии, анализируют снятый с пластинки слой сорбента с веществом. Определение количества вещества непосредственно на хроматограмме исключает трудоемкую и длительную операцию извлечения и связанные с этим неудобства и недостатки.

Прямое определение количества вещества в хроматографических зонах осуществляют методом денситометрии как в отраженном, так и в проходящем свете [39]. Это быстрый, удобный и чувствительный метод. Цветные зоны на бумаге или в тонком слое сорбента, полученные сразу или проявлением тем или иным образом, сканируют лучем света, а количество вещества находят по линейной зависимости максимальной оптической плотности, соответствующей максимуму высоты пика на денситограмме, от логарифма концентрации вещества в зоне.

Методы количественного определения путем сканирования зон флуоресцирующих и радиоактивных веществ рассмотрены также в [15].

В [42] описана методика определения железа (III), кальция и магния в пищевых продуктах методом денситометрии после окисления органической части пробы и отделения фосфат-ионов путем хроматографирования в тонком слое сорбента. Этим же методом непосредственно на хроматограммах в тонком слое определяли медь, предварительно отделив ее от больших количеств кадмия, свинца и цинка, а также цинк после отделения его от кадмия [43, 44]. Относительная погрешность в обоих случаях составляла 4-6%. Точность результатов денситометрирования зависит от природы и распределения окрашенного вещества в зонах хроматограмм.

Существуют также спектрофотометрические методы исследования состава бесцветных зон.

Прямое определение веществ в зонах на хроматограммах проводят также методом визуального сравнения интенсивности окрашенных зон с точностью от 15 до 50% в зависимости от чувствительности реакции.

Для определения количества вещества q по размерам площади зон l_x и l_y с точностью 5-10% используют зависимость

$$\lg q = A + B l_x l_y,$$

которую находят вначале для стандартных проб [45]; l_x и l_y получают на сверхконтрастных фотографиях хроматограмм. Метод не может быть использован при недостаточно полном разделении, а точность его зависит от резкости границ зон. По площади зон определяли, например, нитраты галлия, индия, кадмия и цинка после разделения их на бумаге [46].

В монографии [47] даны ссылки на оригинальные работы по количественному определению неорганических веществ после разделения их методом планарной хроматографии, приводятся количественные характеристики методов (предел обнаружения, воспроизводимость и др.), при этом обращается внимание на довольно таки большое различие в данных, полученных разными авторами, что затрудняет сравнение и даже делает его невозможным.

В обзоре [48] приведены ссылки и краткое описание наиболее важных с точки зрения автора работ по количественному определению неорганических веществ в зонах бумажных хроматограмм за период времени с 1950 по 1978 гг.

Заметим, что хроматография в цитируемых работах, как правило, играет лишь подсобную роль, а количественное определение веществ производится другими методами.

Результаты количественного определения зависят, прежде всего, от воспроизводимости состава вещества зон и в том числе окрашенных комплексов, образующихся при проявлении хроматограмм. Но зоны сорбционных и распределительных хроматограмм имеют переменный состав, воспроизводимость которого зависит от стандартизации условий, навыков, умения и тщательности хроматографирования. Очевидно, этими же причинами объясняется различие в данных определения компонентов в зонах бумажных и тонкослойных хроматограмм, полученных разными авторами [47].

Таким образом, предстоит еще большая работа и пройдет немало времени, "прежде чем можно будет поручиться за точность и воспроизводимость результатов" определений, выполняемых по вышеуказанным методам [39].

В осадочной, реже в окислительно-восстановительной хроматографии количество вещества определяют, используя градуировочную кривую, по тем или иным параметрам хроматографических зон, образование которых происходит при протекании химических реакций. Главным условием определения при этом является равномерное распределение реагента, связывающего определяемые ионы в колонке, тонком слое или на бумаге. Колоночный вариант отличается малой точностью и небольшой чувствительностью [35], однако на колонках очень малого диаметра существенно увеличивается чувствительность определения. Так, для количественного определения меди в микроаналитических селенида кадмия были применены тонкие нити [49,50], обработанные раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе. На таких своеобразных "фитильках-колонках" была достигнута, по-видимому, предельная чувствительность колоночной хроматографии, составляющая для меди (II) $5 \cdot 10^{-4}$ мкг. Отсюда видно, что хроматография в тонком слое и на бумаге превосходит по чувствительности колоночную только благодаря меньшей толщине листа бумаги или слоя сорбента на пластинке по сравнению с обычным диаметром колонки. Но если резко уменьшить диаметр колонки, как это сделано в [50], колоночный вариант определения может обеспечить высокую чувствительность. Здесь мы встречаемся с очень заманчивой перспективой применения нитей, о чем пойдет речь и в настоящей монографии.

В хроматографии на бумаге довольно трудоемкими оказываются ручные операции по вырезанию зон и их взвешиванию, по измерению площади зон. В работах [51-55] осадочные хроматограммы получали в виде круговых и кольцевых зон на бумаге, пропитанной раствором иона-осадителя. Хроматографируемые растворы наносили на бумагу стеклянным капилляром или микропипеткой, промывая образующиеся зоны осадка водой, приливаемой по каплям. В сущности, подобные хроматограммы получали и в капельном анализе [56, 57], где они издавна используются для ка-

чественного определения целого ряда ионов. При анализе разбавленных растворов полоску импрегнированной бумаги шириной приблизительно в 1 см опускали концом в анализируемый раствор, а затем в воду [58]. Полученные хроматограммы высушивали, проявляли и измеряли ширину или длину зоны. Бумагу в работах [51-58] импрегнировали эквивалентным или избыточным количеством осадителя по отношению к количеству определяемого иона, вследствие этого размеры хроматографических зон при их промывании практически не изменялись. Количество осадителя подбиралось эмпирическим путем.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в работах по количественной хроматографии, где наблюдали образование хроматографических зон при протекании химических реакций, стехиометрический подход к расчету количества реагента и количества определяемого вещества не применялся.

1.2. Пиковая хроматография

Начиная с 70-х годов получил развитие экспресс-метод количественного определения веществ - пиковая осадочная хроматография на бумаге [59-83]. Впервые этот метод был предложен для определения меди на бумаге, пропитанной 0,1%-ным водным раствором диэтилдитиокарбамината натрия, и никеля на бумаге, пропитанной 0,1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима [59]. Для повышения чувствительности определения бумагу обрабатывали после нанесения на нее иона-осадителя 0,015-0,05%-ным водным раствором желатини.

Осадители использовали в таком количестве, чтобы в месте впитывания в бумагу пробы анализируемого раствора определяемые ионы осаждались неполностью и при развитии хроматограммы переносились на новые участки импрегнированной бумаги. В результате из круглой зоны (пятна) при ее промывании 12%-ным раствором глицерина формировались зоны осадков в виде правильных пиков. В работе [59] на примере определения никеля была установлена линейная зависимость высоты зон-пиков от концентрации определяемого иона и от количества иона-осадителя в бумаге.

Позднее [49,60] был разработан метод определения до $5 \cdot 10^{-2}$ % меди в микронавесках (0,50–1,00 мг) селенида кадмия на хроматографической бумаге плотностью 85 г/м², пропитанной диэтилдитиокарбаминатом натрия. Для стандартных растворов меди концентрации от 5 до 500 мкг/мл опытным путем было установлено, что оптимальная пропитка бумаги достигается при обработке ее 0,05%-ным раствором диэтилдитиокарбамината натрия. Предел обнаружения меди составлял 0,02 мкг.

В работах [49,59,60] пиковые хроматограммы получали на бумаге, пропитанной хорошо растворимыми солями-осадителями. Так как последние в большинстве случаев частично вымывались при развитии хроматограмм, довольно трудно было добиться надежной воспроизводимости определений.

Опыты с нитями, импрегнированными малорастворимым диэтилдитиокарбаминатом свинца, показали [49,50], насколько целесообразнее использовать неподвижный слой осадителя. Имея это в виду, в дальнейшем для пиковой хроматографии применяли бумагу, импрегнированную малорастворимыми осадителями* [61–64]. Как известно, специальная хроматографическая бумага имеет постоянную для каждого ее сорта объемную массу. Нанеся на такую бумагу равномерный неподвижный слой осадителя, можно не сомневаться в успехе количественного хроматографирования на ней веществ, давших с этим осадителем малорастворимые осадки. Что касается равномерности распределения осадителя в массе бумаги, то весь опыт капельного анализа и бумажной хроматографии свидетельствует о том, что она обычно достигается без особого труда. Равномерное распределение и закрепление осадка в массе бумаги, импрегнированной малорастворимыми осадителями, подтверждается превосходной воспроизводимостью количественных определений [84,85].

Малорастворимый осадок импрегната образуется в капиллярах бумаги из сравнительно концентрированных растворов. Действие одного из факторов, способствующих росту кристаллов [86], а именно частоты, с которой новые зоны подходят к поверхности

* Иногда в силу различных причин пропитывающий реагент очень прочно удерживался на волокнах бумаги, и тогда не было необходимости закреплять его на бумаге в виде малорастворимого осадка.

уже образовавшихся кристалликов, здесь ограничивается малым объемом жидкости и отсутствием перемешивания. Поэтому осадок импрегната состоит из очень мелких кристалликов. Известно [87], что в фотоэмульсии кристаллы галогенидов серебра имеют неправильную форму и размеры от 0,03 до 3 мкм. Растворимость кристаллов столь малых размеров заметно выше, чем крупных, данные для которых приводятся в таблицах растворимости. Поэтому табличные данные по растворимости осадков веществ в осадочной бумажной хроматографии могут применяться лишь как ориентировочные.

Поскольку осадок определяемого иона образуется из осадка импрегната путем ионного обмена, можно предположить, что он состоит из кристаллов-зерен того же размера, что и последний.

Мелкокристаллические осадки, импрегнирующие бумагу, обладают сравнительно большой удельной поверхностью. Благодаря этому на поверхности импрегната происходит заметная сорбция ионов, что имеет большое значение как при импрегнировании бумаги, так и в процессе хроматографирования.

Можно проводить импрегнирование таким способом, который приводит к большой сорбции ионов осадителя. Он заключается в том, что в бумагу сначала вводят ионы, обменивающиеся в процессе хроматографирования на определяемые, а потом ионы, являющиеся осадителем для определяемых ионов. Например, при изготовлении импрегнированной бумаги для определения галогенид-ионов, допустим хлорид-ионов, ее сначала обрабатывают щелочью, чтобы ввести анионы OH^- , а затем раствором нитрата серебра, чтобы ввести катион-осадитель Ag^+ . При таком порядке импрегнирования осадок оксида серебра образуется в присутствии большого избытка ионов серебра, поскольку обработка бумаги заканчивается пропиткой ее раствором нитрата серебра. Как известно, в подобных условиях наблюдается большая сорбция серебра осадком, в результате чего импрегнат содержит сверхстехиометрическое количество ионов осадителя. Импрегнированная хроматографическая бумага, полученная таким способом, имеет некоторые особые свойства.

Чтобы получить бумагу, содержащую стехиометрическое количество ионов осадителя, ее импрегнируют в другом порядке: сначала вводят в бумагу ионы осадителя, а потом обменные ионы.

Ионами-осадителями для катионов служат анионы и, наоборот, для анионов — катионы, т.е. разноименные ионы. Обменными же являются одноименные ионы; например, при хроматографическом определении иодид-ионов на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, хлорид-ионы обмениваются на иодид-ионы, принадлежащие анализируемому раствору. В соответствии с этим бумагу, импрегнирование которой заканчивается введением в нее ионов, одноименных с определяемыми, назвали бумагой "О". Эта бумага практически не содержит сорбированных импрегнатом ионов осадителя, и, таким образом, импрегнат является стехиометрически простым соединением. Бумагу, импрегнированную сначала обменными ионами, а потом ионами осадителя, т.е. ионами, разноименными с определяемыми, назвали бумагой "Р".

Таким образом, при соблюдении несложных условий хроматографирования данный метод гарантирует состав и равномерность распределения вещества в зонах, а значит, и надежность количественных определений [84, 85].

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Титриметрическая хроматография была разработана в результате использования в количественной хроматографии стехиометрического подхода к определению химического состава анализируемых веществ.

Титриметрическая хроматография представляет собой систему гибридных методов, в которых, в отличие от комбинированных, все аналитические операции совмещены в хроматографической "колонке", начиная от отбора пробы анализируемой смеси, ее разделения, количественного определения каждого компонента и кончая записью результатов анализа. При этом хроматографической "колонкой" служит полоска импрегнированной бумаги. В качестве такой "колонки" могут быть использованы также импрегнированные нити.

Если в газовой хроматографии колонка и детектор представляют собой две отдельные части комбинированной системы, то в титриметрической хроматографии "колонка" используется и как детектор, и как измеритель количества анализируемых веществ, и как самописец, позволяющий не только прочитывать конечные результаты анализа, но и получать документ — бумажную хроматограмму, на которой запечатлена динамика изменения количества анализируемых веществ в ряду взятых проб (как функция расстояний по пути отбора анализируемых проб или периодов между отборами отдельных проб и т.д.).

Гибридные методы выгодно отличаются от комбинированных предельной простотой и экономичностью, так как не требуют сложного, дорогого и часто малодоступного оборудования. Развиваемая система гибридных методов особенно удобна для неорганического анализа.

В анализе методом титриметрической хроматографии имеются три главные операции: приготовление импрегнированной бумаги, определение объема или массы анализируемой пробы и измерение

высоты зоны. Естественно, что от тщательности и точности выполнения этих операций зависит и точность определения данным методом.

Сразу же заметим, что техника выполнения данных операций может быть все более усовершенствована. Например, в пиковой хроматографии отработка некоторых деталей выполнения операций измерения массы пробы, которое во многих случаях целесообразнее, чем измерение объема, может обеспечить повышение точности определения.

То же самое можно сказать об операции измерения высоты. Согласно опытным данным, при оптимальных условиях "цена" одного миллиметра высоты зонн-пика составляет, например, для меди 0,01 мкг (порядка 10^{-7} ммоль). Пока измерение высоты зоны производится довольно грубым методом, визуальное, но, очевидно, может быть усовершенствовано и позволит определять размеры зон с точностью до 0,1 мм. Тем самым открываются более широкие возможности титриметрической хроматографии в отношении точности определений.

Что касается техники определений, то предлагаемый метод по производительности и простоте процедур выгодно отличается от сопоставимых по точности методов анализа. Минимальные массы реактивов анализируемых проб, возможность массового изготовления и удобства хранения титрованной бумаги для разных случаев количественного определения ионов, — все это говорит в пользу метода титриметрической хроматографии. Очень удобно и то, что результат определения получается в виде регулярного изображения — пикообразной или прямоугольной зоны на хроматограмме — и операция определения состоит в нанесении отмеренной пробы анализируемого раствора на импрегнированную бумагу, которое происходит само собой по мере впитывания раствора в бумагу (сравните с операцией титрования в титриметрических методах анализа).

2.1. Приготовление импрегнированной бумаги

Важной операцией является приготовление равномерно импрегнированной бумаги. Для этого листы хроматографической бумаги нарезают вдоль волокон прямоугольными полосками, длина

которых определяется предполагаемой высотой хроматографических зон. Для пропитки бумаги раствор нужной концентрации наливают в чашку Петри или фарфоровое блюдце и протягивают через него каждую полоску так, чтобы она равномерно пропиталась. Аккуратно загибая на 1–2 см верхний край влажных полосок, развешивают их на тонкой стеклянной палочке или туго натянутой капроновой леске и высушивают на воздухе при комнатной температуре. Чтобы ускорить высыхание бумаги, жидкость, скапливающуюся на нижнем конце полоски, снимают, слегка прикасаясь к концу полоски кусочком фильтровальной бумаги.

Для закрепления импрегната в виде малорастворимого осадка бумагу после высушивания пропитывают таким же способом раствором, содержащим приблизительно полутора- или двухкратный избыток иона-осадителя по отношению к содержанию осаждаемого иона в пропитываемом растворе. Импрегнированную бумагу высушивают и, если нужно проводить определение с повышенной чувствительностью, пропитывают раствором желатин, после чего еще раз высушивают. Как было указано выше, для получения бумаги, содержащей стехиометрическое количество иона-осадителя, в нее вводят сначала ионы осадителя для определяемых ионов, а потом обменные ионы (бумага "0"). При импрегнировании бумаги в другой последовательности, а именно — сначала обменными ионами, а затем ионами осадителя, получают бумагу, которая благодаря сорбции всегда содержит некоторое избыточное количество иона-осадителя (бумага "Р").

Импрегнированную бумагу, помещенную в бумажный пакет или завернутую в чистую бумагу, желательно положить на некоторое время под пресс для выравнивания. Подготовленную таким образом бумагу рекомендуется хранить в эксикаторе или полиэтиленовом мешочке в сухом затемненном месте.

Прежде чем принять вышеописанную методику приготовления импрегнированной хроматографической бумаги, был предпринят ряд попыток найти способ получения сразу больших количеств такой бумаги.

Пропитка бумаги под прессом. На дне неглубокого сосуда укладывали стопкой 50 полосок фильтровальной бумаги того же размера, что и полоски хроматографической бумаги. Пропитывали

всю отопку раствором и накладывали на нее небольшую отопку полосок хроматографической бумаги. Увлажненная отопка полосок фильтровальной бумаги служила при этом фитилем. Покрывали бумагу полиэтиленом и накладывали груз, давая возможность бумаге пропитаться в течение 60 мин. Дальнейшую обработку бумаги с целью получения на ней осадка проводили способом, описанным выше.

Удаление из бумаги избыточного раствора на центрифуге.

Полученные после пропитки влажные полоски бумаги складывали по 10 штук в марлевый мешочек и отжимали почти досуха на центрифуге.

Удаление из бумаги избыточного раствора на плосовке. Полоски хроматографической бумаги (15x60 см) пропитывали в кювете и тут же отжимали между валиками плосовки (припособленные для "печатания" тканей).

Пропитка бумаги в подвешенном состоянии. Полоски бумаги, подвешенные в закрытых сосудах, погружали одним концом примерно на 1 см в раствор, налитый на дно сосуда. Под действием капиллярных сил раствор поднимался вверх по бумаге. Затем полоски бумаги высушивали и таким же способом обрабатывали раствором осадителя. Граница осадка на бумаге, несмотря на продолжительную выдержку, не поднималась до конца полоски — осадок занимал площадь немного более половины полоски бумаги.

Оказалось, что каждый из перечисленных выше способов имеет свои недостатки и потому не дает хорошо воспроизводимых результатов. Только пропитка путем протягивания полосок бумаги через пропитывающий раствор с последующей подсушкой в подвешенном состоянии давала вполне воспроизводимые результаты.

При импрегнировании больших количеств хроматографической бумаги следует протягивать через пропитывающий раствор целую бумажную ленту, перематывая ее с рулона на рулон и одновременно высушивая.

2.2. Подготовка капилляра

Для нанесения исследуемых растворов на бумагу в методе пиковой титриметрической хроматографии пользуются капилляром.

Капилляр представляет собой стеклянную трубочку длиной

10-20 мм, с внутренним диаметром порядка десятых долей миллиметра и внешним диаметром 1-3 мм. Для его приготовления толстостенную капиллярную трубку оттягивают на газовой горелке с одного конца на конус и отрезают конец длиной 1-2 см. Торцевые края капилляра должны быть гладкими и ровными (не волнистыми), для чего их шлифуют вначале на жестком, а затем на более мягкой брусочках или мягкой наждачной бумагой. Предварительно внутрь капилляра вводят тонкую проволочку, чтобы избежать загрязнения отверстия пылью.

Оттянутый на конус, тщательно отшлифованный конец капилляра, которым наносят пробы, должен плотно прикасаться к бумаге. Капилляр должен быть чистым и мгновенно заполняться жидкостью. Загрязненный капилляр рекомендуется промывать спиртом или ацетоном и, если он медленно заполняется, слегка постучать им по часовому стеклу, куда налита промывная жидкость. Если при заполнении жидкостью в капилляр попадает пузырек воздуха, нужно продуть его маленькой резиновой грушей. Тщательно промытый внутри и снаружи капилляр необходимо прокалибровать. Для этого его заполняют дистиллированной водой, промокают наружные стенки фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах. Затем удаляют воду из капилляра, прикасаясь концом последнего к фильтровальной бумаге, и снова взвешивают. По разности двух взвешиваний вычисляют емкость капилляра в микролитрах с точностью до 3-5%. Хранить капилляр лучше в закрытом боксе под слоем дистиллированной воды. Для удобства пользования, а также во избежание загрязнения и нагревания его руками капилляр следует брать пластмассовым зажимом

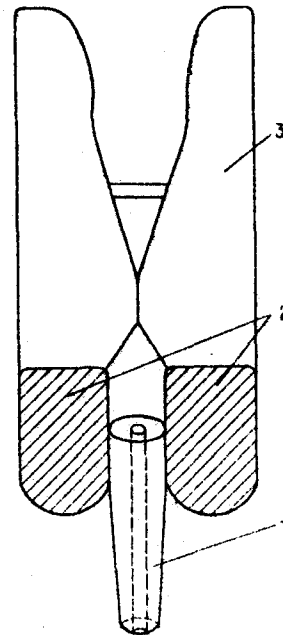


Рис. 2.1. Устройство для нанесения исследуемого раствора на бумагу.

1 — стеклянный капилляр; 2 — резиновая грушевидная наконечница; 3 — пластмассовый зажим.

23.778

(рис.2.1). На концах зажима выпиливают небольшие углубления по размеру капилляра и надевают на них наконечники из тонкой резины.

2.3. Нанесение исследуемых растворов на бумагу. Получение первичных и вторичных хроматограмм

На сухие и чистые часовые стекла или в невысокие боксы небольшой емкости наливают по несколько капель исследуемых растворов и покрывают крышечками.

Полоски импрегнированной бумаги кладут лицевой стороной кверху на сухую подложку-пластинку из простого или органического стекла. Графитовым карандашом на полоске проводят две линии: линию погружения бумаги в подвижную фазу на расстоянии 0,5 см от нижнего конца полоски и линию старта на расстоянии 2-2,5 см. На линии старта помечают несколько точек на расстоянии 1-1,5 см друг от друга. В места, помеченные точками, наносят исследуемые растворы калиброванным стеклянным капилляром вместимостью приблизительно 1-3 мкл.

Из бокса с водой, где находится подготовленный для работы капилляр (см. раздел 2.2), его извлекают пинцетом на кусочек фильтровальной бумаги, а затем берут пластмассовым зажимом. Капилляр предварительно промывают 2-3 раза исследуемым раствором. Для этого кончиком капилляра слегка прикасаются к поверхности раствора, а затем к фильтровальной бумаге. Последняя полностью впитывает в себя раствор из капилляра. Перед нанесением пробы раствора на бумагу оставшуюся на внешней поверхности капилляра жидкость осторожно снимают кусочком фильтровальной бумаги. При легком прикосновении концом капилляра к месту, помеченному точкой, раствор впитывается в бумагу, на которой в результате реакции образуется круглая зона продуктов реакции. В ее пределах находятся также непрореагировавшие определяемые ионы, для которых не хватило реагента. Таким путем наносят все стандартные растворы в порядке увеличения их концентрации, а затем анализируемый. Полоску бумаги с полученными круглыми зонами на ней называют первичной хроматограммой.

Первичную хроматограмму опускают до линии погружения в воду или другую жидкость (подвижную фазу), налитую в хромото-

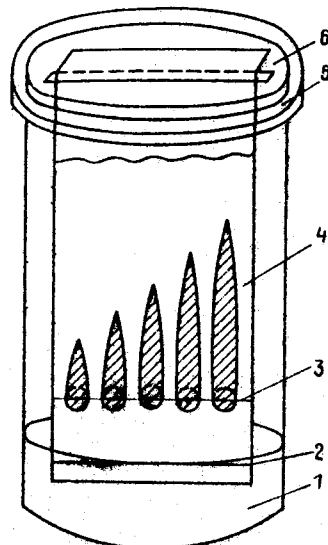


Рис.2.2. Устройство для развития хроматограммы.

1 - химический стакан с промывной жидкостью; 2 - линия погружения полоски бумаги; 3 - линия старта; 4 - вторичная хроматограмма; 5 - крышка с прорезью; 6 - пластинка.

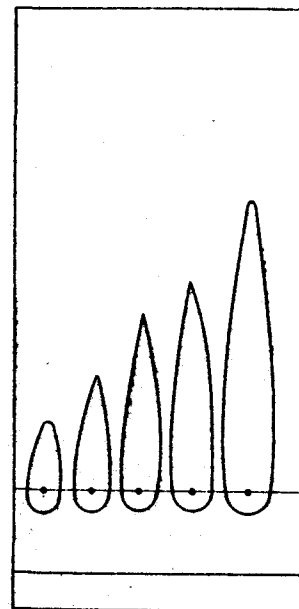


Рис.2.3. Вторичная хроматограмма, полученная при определении ионов I^- на бумаге, импрегнированной $AgNO_3$.

графическую камеру. С помощью крышки из органического стекла с прорезью полоску бумаги укрепляют в строго вертикальном положении, чтобы она не касалась стенок и дна камеры или стакана. Для этого верхний ее конец слегка сгибают под прямым углом, продевают через прорезь крышки, которой закрывают камеру. Находящийся поверх крышки конец бумаги прижимают прямоугольной или круглой пластинкой (рис.2.2). Стакан с помещенной в него полоской бумаги устанавливают на ровную поверхность.

Поднимаясь вверх между волокнами бумаги, подвижная фаза (чаще это вода) вымывает непрореагировавшие в месте нанесения раствора определяемые ионы и перемещает их вверх к участкам бумаги, содержащей свежие порции импрегната. В результате про-

текания реакции на бумаге, формируются зоны в виде правильных пиков – вторичная хроматограмма (рис.2.3). На ее развитие затрачивается от 5–10 до 30–40 мин в зависимости от высоты образующихся хроматографических зон. По окончании процесса развития вторичную хроматограмму вынимают из камеры, подсушивают на воздухе или в слегка нагретом сушильном шкафу и фиксируют карандашом вершины зон-пиков. Затем циркулем и линейкой измеряют их высоту от центра круглой зоны до точки, поставленной на вершине зоны. Иногда высоту зон измеряют на еще влажной хроматограмме из-за большей их контрастности на влажной бумаге.

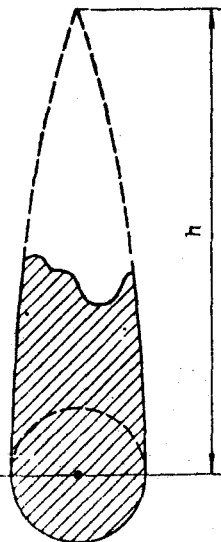


Рис.2.4. Определение высоты пикообразной зоны экстраполированием.

Бесцветные или слабо окрашенные зоны на неокрашенном фоне импрегнированной бумаги проявляют либо химическим реагентом (вторичную хроматограмму при этом опрыскивают из пульверизатора, или накладывают на нее полоску смоченной реагентом фильтровальной бумаги, или погружают хроматограмму в раствор реагента проявителя), либо ультрафиолетовым излучением (хроматограмму облучают в затемненном месте потоком ультрафиолетового излучения; высоту хроматографических зон фиксируют по флуоресценции вещества зон или импрегната).

Высоту зон анализируемых растворов сравнивают с высотой зон стандартных растворов. Высота h может быть определена и по сформированным зонам-пикам, по их начальному участку. Тогда вершину зоны-пика находят экстраполяцией – путем продолжения наметившихся сторон зоны до их пересечения (рис.2.4).

Более целесообразно проводить хроматографирование на узких полосках импрегнированной бумаги, что позволяет обходиться без специального дозатора – калиброванного капилляра. Для этого импрегнированную бумагу нарезают вдоль волокон на полоски шириной примерно 2–5 мм. На каждую полоску наносят ка-

рандашом три метки: первая метка указывает уровень погружения полоски в исследуемый раствор; вторая – высоту, на которую должен впитаться в полоску исследуемый раствор (для очень разбавленных растворов впитываемый объем раствора должен быть большим, и метка ставится значительно выше от конца полоски, чем для более концентрированных растворов), третья метка наносится выше второй и обозначает уровень, до которого должна впитаться в полоску промывная жидкость.

Для отбора пробы кончик полоски опускают до первой метки в исследуемый раствор и дают ему впитаться до второй метки. Затем полоску вынимают из раствора и выдерживают в вертикальном положении, пока накопившийся на конце полоски раствор полностью не впитается, при этом уровень раствора в полоске поднимается несколько выше второй метки. Полученную таким образом первичную хроматограмму опускают тем же концом до линии погружения в промывную жидкость, которой дают впитаться в полоску до третьей метки. Затем полоску вынимают из промывной жидкости и кладут на лист фильтровальной бумаги для подсушивания. Линейкой и циркулем измеряют длину зон. После промывания на полоске образуются прямоугольные хроматографические зоны, имеющие четкие границы. Длина прямоугольных зон на вторичной хроматограмме так же, как и высота зон-пиков, находится в прямолинейной зависимости от концентрации.

Неокрашенные зоны проявляют, как описано выше.

Предварительные опыты показали, что наряду с узкими полосками импрегнированной бумаги можно использовать импрегнированные хлопчатобумажные или вискозные нити.

2.4. Устройства для получения хроматограмм

Хроматографической камерой в простейшем случае может быть обычный химический стакан емкостью 200–1000 мл.

Для увеличения производительности хроматографирования сконструирован двухкамерный хроматограф, который позволяет одновременно проводить анализ до 40 проб [85]. Макет изготовлен из органического стекла и разделен перегородкой на две камеры (рис.2.5), высота которых 14 см, длина каждой камеры

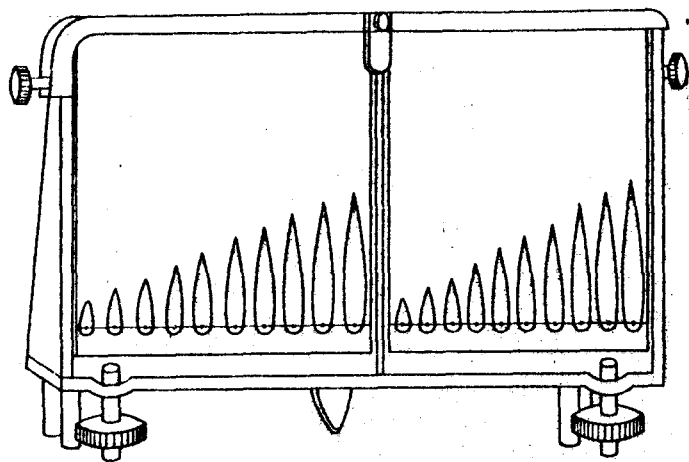


Рис.2.5. Макет двухкамерного хроматографа.

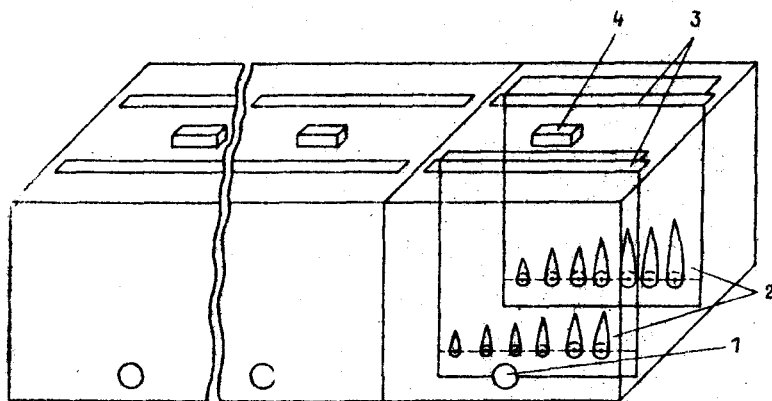


Рис.2.6. Хроматографическая камера.

1 - отверстие для слива промывной жидкости; 2 - хроматограмма; 3 - прорези в крышке; 4 - рукоятка.

13 см, ширина внизу 5 см, сверху 3 см. Устанавливается хроматограф на двух винтовых и одной нерегулируемой опорах. В каждую камеру через воронку до горизонтальной линии, прочерченной на передней стенке хроматографа, наливают для развития хроматограмм жидкость, уровень которой регулируется винтами. Для спуска жидкости внизу на стенке камеры имеется отверстие с выводной трубкой, заканчивающейся резиновым шлангом с зажимом. Полоски бумаги для хроматографирования зажимаются крышками и удерживаются ими в вертикальном положении.

Прежде чем поместить в камеру полоску импрегнированной бумаги размером 30x12,5 см, ее слегка сгибают посередине поперек. По обеим сторонам выше линии перегиба проводят карандашом линии погружения и старта на расстоянии 0,5 и 2,0 см соответственно и наносят на линию старта пробы анализируемых растворов. Внутри сдвоенной полоски вкладывают стеклянную палочку, трубку или пластинку, которая оттягивает полоску вниз и не дает слипаться ее влажным сторонам. Верхние концы полоски соединяют вместе, перегибают их на расстоянии 1,5-2 см от края и опускают сдвоенную полоску в камеру хроматографа, зажимая верхние концы крышкой камеры. При некоторых навыках хроматографирования, сменяя хроматограммы в камерах каждые 10-30 мин, удается провести за час до 80 определений.

Результат хроматографирования можно прочитывать непосредственно на хроматограмме, предварительно нанеся на хро-

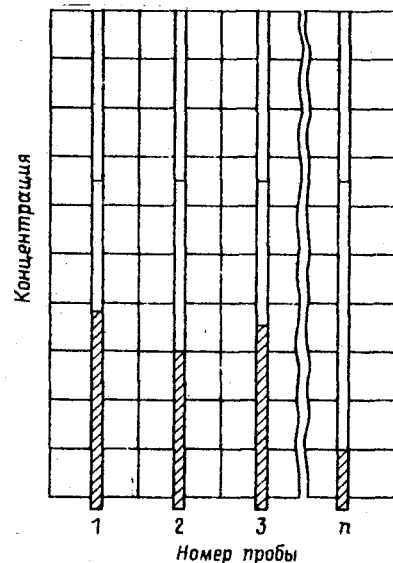


Рис.2.7. Схема линейного хроматографа.

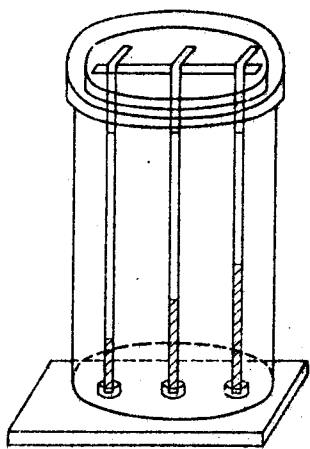


Рис.2.8. Хроматографирование на узких полосках импрегнированной бумаги.

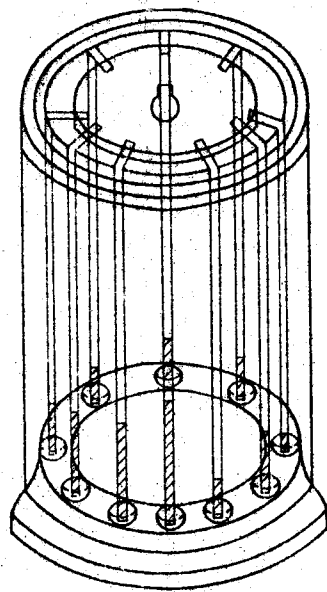
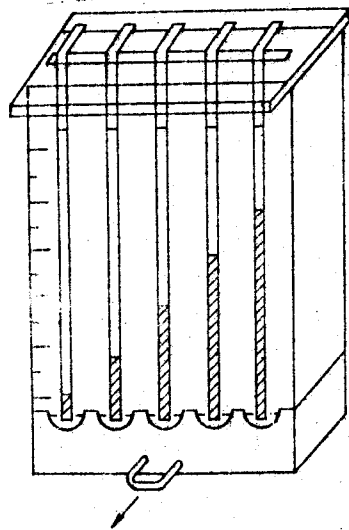


Рис.2.9. Прямоугольная и цилиндрическая хроматографические камеры.

матографическую бумагу координатную сетку. В этом случае хроматограмма представляет собой наглядную диаграмму, отражающую динамику изменения результатов анализа по длине пути, на котором производится отбор проб (например, при гидрохимических поисках), или просто по порядку номеров проб.

Для хроматографирования используют также более простую, чем вышеупомянутый хроматограф, камеру, сделанную по его образцу. Последняя выполняется из органического стекла и разделяется перегородками на три одинаковых

отсека размерами 16х16х20 см (рис.2.6). Сверху отсек покрывается крышкой с рукояткой и двумя прорезами для хроматограмм. На передней его стенке внизу имеется отверстие для слива жидкости. В одном отсеке можно одновременно поместить две хроматограммы.

Максимальная ширина полоски бумаги для хроматографирования определяется шириной камеры и составляет немного меньше 20 см. На полоску такой ширины можно нанести примерно 15-20 анализируемых проб, т.е. в одной камере можно одновременно провести 30-40 анализов.

Простым устройством является линейный хроматограф (рис.2.7), состоящий из шкалы с делениями и импрегнированных нитей или узких полосок бумаги для хроматографирования.

Хроматографирование на узких полосках импрегнированной бумаги может быть проведено в химическом стакане с крышкой и пластинкой, как и хроматографирование на более широких полосках методом пиков. На дно стакана устанавливаются небольшие часовые стекла с последующими растворами, в каждый из которых погружают конец узкой полоски до первой метки. Второй конец полоски закрепляют с помощью крышки и пластинки (рис.2.8).

По такому же принципу выполняется камера для хроматографирования на узких полосках. Она может быть прямоугольной или цилиндрической (рис.2.9), верхняя часть камеры должна быть съемной, поддон с исследуемыми растворами может выдвигаться.

Очень простое устройство, предназначенное для количественного определения ионов (иономер), представлено на рис.2.10. К шкале прикрепляется импрегнированная узкая полоска или нить,

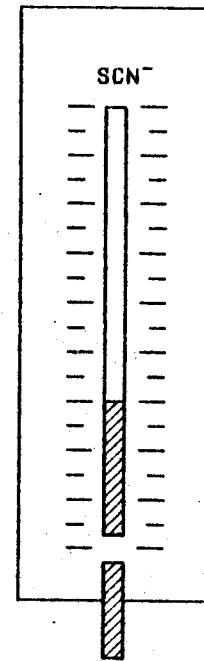


Рис.2.10. Иономер.

конец которой опускается в исследуемый раствор. Иномеры могут быть применены для анализа биологических объектов (слюны, слезы, мочи и др.), по изменению содержания микроэлементов в которых судят о развитии различных заболеваний в организме. Например, нами разработана методика определения роданид-ионов в слюне на полосках бумаги шириной 2-3 мм, пропитанной хроматом серебра, при помощи такого иономера. Как выяснилось, содержание роданид-ионов в слюне людей неодинаковое. Тем же способом определяется содержание хлорид-ионов в слезе.

Методика определения вышеуказанных ионов предназначена для клинического исследования биологических объектов.

2.5. Некоторые закономерности титриметрической хроматографии

Разработанная система методов, как и в классической титриметрии, основана на измерении количества израсходованного в реакции с определяемыми ионами титранта-реagenta известной концентрации. Но последний в данном случае находится не в растворе, а равномерно импрегнирует носитель, например бумагу или нить. Как и в обычной титриметрии, он вступает в реакцию с определяемым веществом в стехиометрических отношениях. При этом аналитическая реакция должна протекать необратимо и настолько быстро, чтобы связывание импрегнатом происходило с большей скоростью, чем впитывание в носитель анализируемого раствора. И хотя закономерности этих двух систем методов однотипны, в предлагаемой системе нашли отражение специфические особенности хроматографии, что обнаружилось уже при изучении условий определения ионов методом пиковой осадочной хроматографии на бумаге [84], являющейся одним из методов планарной титриметрической хроматографии.

Титриметрическая хроматография наряду с объемными методами классической титриметрии, планарной количественной бумажной хроматографией использует еще и линейные методы. В связи с этим высказано предположение о существовании общих зависимостей для всех видов титриметрической хроматографии.

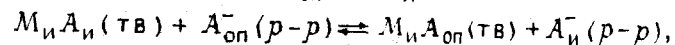
Закономерности, лежащие в основе титриметрической хроматографии, рассмотрим на примере наиболее изученного нами плос-

костного варианта и прежде всего остановимся на условиях образования первичной и вторичной хроматограмм.

2.5.1. Первичная хроматограмма

Успех количественного титрохроматографирования зависит в первую очередь от того, насколько равномерно распределен осадок импрегната на поверхности волокон бумаги. Фотографирование импрегнированной бумаги в отраженном свете при большом увеличении показало, что импрегнирующий осадок покрывает поверхность волокон бумаги ровным слоем, в котором нельзя различить отдельных кристаллов. В дальнейшем будем исходить из того, что бумага равномерно импрегнирована реагентом, относительное содержание которого в миллимолях на один квадратный сантиметр постоянно и представляет собой не что иное, как титр хроматографической бумаги (T_E , ммоль/см²). Толщина и плотность бумаги, а также другие ее свойства практически постоянны. Объем наносимой пробы тоже постоянен.

Посмотрим, что происходит при нанесении на импрегнированную бумагу пробы раствора. Как мы уже отмечали, после впитывания капли анализируемого раствора на бумаге остается след в виде круглого пятна, которое представляет собой зону определяемых ионов на первичной хроматограмме. Эта зона образуется в результате взаимодействия одного из ионов импрегнирующего осадка (импрегната) $M_{и}A_{и}$ с определяемыми ионами $M_{оп}^+$ или $A_{оп}^-$. Допустим, что осадок, менее растворимый, чем импрегнат $M_{и}A_{и}$, образуют ионы $A_{оп}^-$ и $M_{и}^+$:



т.е. зона образуется малорастворимым соединением $M_{и}A_{оп}$, осаждающимся в результате ионообменной реакции. Если в наносимой на бумагу пробе находятся разные ионы, образующие осадок с данным импрегнатом, то, естественно, все они оказываются связанными в пределах одной зоны, являющейся общей для всех этих ионов на первичной хроматограмме.

Опыт показывает, что круглая зона осадка, образующаяся на бумаге данного сорта, при постоянном титре бумаги имеет приблизительно такой же размер, как и зона воды, нанесенной

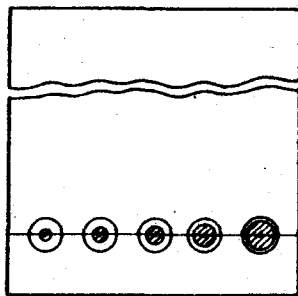


Рис.2.11. Концентрическая первичная хроматограмма (зоны осадка затрихованы).

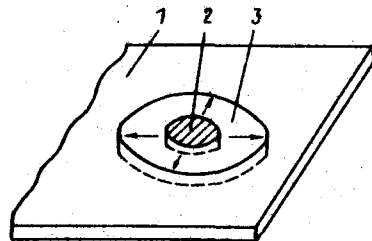


Рис.2.12. Схема образования зон в слое бумаги.

1 - полоска импрегнированной бумаги; 2 - мини-колонка; 3 - зона раствора.

на бумагу тем же капилляром. Для капилляра вместимостью 0,5-3 мкл диаметр такой зоны составляет примерно от одного до десяти миллиметров. При хроматографировании очень разбавленных растворов внутри зоны раствора образуется зона осадка значительно меньшего размера. Получают концентрические первичные хроматограммы (рис.2.11).

Первая порция осадка, которая выпадает сразу же при начале впитывания бумагой пробы из капилляра, образует в массе бумаги миниатюрную "колонку", через боковую поверхность которой фильтруется раствор, не содержащий определяемых ионов (рис.2.12). Часть ионов входит в осадок в результате обменной реакции с импрегнатом, а часть сорбируется этим осадком. Наличие сорбированных ионов подтверждается образованием из концентрических зон при их промывании зон-пиков.

Таким образом, определяемые ионы удерживаются в объеме своеобразной хроматографической "колонки", образованной только что выпавшим осадком. Последний тончайшим слоем распределяется по поверхности волокон бумаги, благодаря чему является чрезвычайно реакционноспособным. При дальнейшем увеличении в пробах содержания определяемых ионов диаметр зоны осадка увеличивается до тех пор, пока не сравняется по величине с диаметром зоны раствора. В зоне осадка накапливается все больше несвязанного соединения определяемого иона, выпадающего в осадок при высыхании бумаги.

2.5.2. Вторичная хроматограмма

Как уже отмечалось выше, вторичная (пиковая) хроматограмма получается в результате промывания первичной хроматограммы специально подобранным раствором или просто водой (подвижной фазой). Развитие хроматограммы происходит в процессе впитывания одной из этих жидкостей в бумагу.

В общем случае круглая зона осадка определяемого иона на первичной хроматограмме может содержать или не содержать избыток реагента. Исходя из этого, рассматривают два случая:

$$a < T_B S, \quad (2.1)$$

$$a > T_B S, \quad (2.2)$$

где a - количество определяемого иона, ммоль; T_B - титр бумаги, ммоль/см²; S - площадь круглой зоны на первичной хроматограмме, см²; $T_B S$ - количество реагента в круглой зоне на первичной хроматограмме, ммоль.

В первом случае все количество определяемого иона в пределах круглой зоны связано в осадок $M_n A_{оп}$ (или $M_{оп} A_n$), во втором - в тех же пределах связана только часть определяемого иона (за счет осадочения и сорбции на осадке), а часть находится в виде исходного растворимого соединения $M_{оп} A_{оп}$ и его ионов. В последнем случае при промывании хроматограммы избыточное (сверх стехиометрического) количество определяемых ионов вымывается

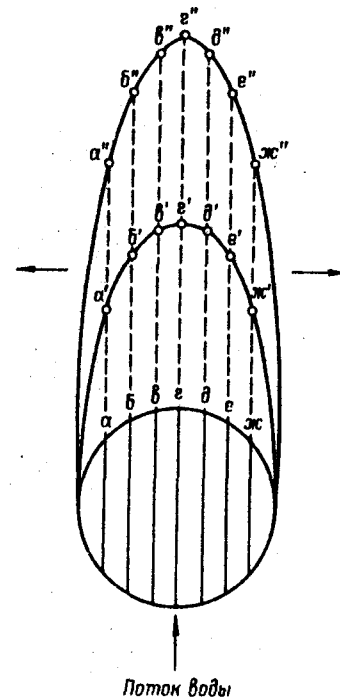


Рис.2.13. Схема образования зон-пика.

Положение точек α' - ζ' и α'' - ζ'' отвечает меньшему и большему содержанию определяемых ионов в наносимой пробе.

из круглой зоны и уносится жидкостью, двигающейся в капиллярах бумаги. По пути движения вымываемые ионы встречаются с новыми порциями импрегната $M_n A_n$, при этом происходит осаждение новых порций определяемых ионов, но уже вне зоны, полученной при впитывании пробы раствора в бумагу.

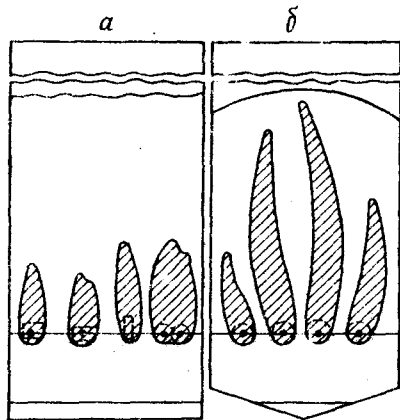


Рис.2.14. Вторичные хроматограммы, полученные из зон эллиптической формы (а) и при перемещении фронта подвижной фазы по дуге (б).

образовавшейся зоны. Во втором случае в зависимости от разности

$$a - 0,5 T_E S = a_1 \quad (2.3)$$

на бумаге, по пути перемещения подвижной фазы, образуется более или менее длинный след соединения определяемого иона, имеющий при благоприятных условиях вид правильного пика.

Несложным построением можно показать, что образование зон-пиков предопределяется круглой формой зон на первичной хроматограмме и равномерным переносом определяемых ионов вдоль плоскости бумаги потоком впитываемой в нее жидкости (рис.2.13). Количество определяемых ионов, поднимаемых жидкостью из различных участков круглых зон, уменьшается от ее центра к периферии пропорционально длине хорд, параллельных направлению потока жидкости.

30

Неравенство (2.1) относится к ранее известному способу хроматографии [52-55], неравенство (2.2) - условие пиковой титриметрической хроматографии. В первом случае размеры зоны на вторичной промывной хроматограмме мало отличаются от размеров той же зоны на первичной хроматограмме, так как все количество определяемого иона связывается на месте в виде малорастворимого осадка, практически неподвижно закрепленного на волокнах бумаги в пределах

Опыт показал [84], что действительно правильные зоны-пики можно получить только из круглых зон и притом при движении фронта жидкости строго параллельно стартовой линии, в противном случае на хроматограммах образуются зоны неправильной формы. Так, из эллиптической формы зон для меди (II) на первичной хроматограмме вторичная хроматограмма имела зоны неправильной формы (рис.2.14, а). При определении ионов Cl^- на бумаге, импрегнированной оксидом серебра (I), в результате продвижения фронта впитываемой в бумагу жидкости по дуге имело место искривление зон осадка $AgCl$ (рис.2.14, б).

2.5.3. Основное уравнение

Планарное (плоскостное) хроматографирование на импрегнированной бумаге в методе пиков удалось свести к одному из вариантов более простого линейного определения [85]: вместо площади в этом методе измеряется высота хроматографических зон. Как было отмечено выше, высота зон-пиков увеличивается с увеличением разности, определяемой выражением (2.3), и уменьшается с увеличением титра бумаги. Это можно записать в виде следующей зависимости:

$$h = k (\alpha - 0,5 T_E S) / T_E, \quad (2.4)$$

где k - коэффициент пропорциональности. Данное уравнение нетрудно вывести исходя из того, что пикообразная зона представляет собой треугольник высотой h , к основанию которого присоединена половина площади круга диаметром d , равным диаметру круглой зоны на первичной хроматограмме (рис.2.15).

Если площадь зоны-пика равна S_n (cm^2), то на нее приходится $T_E S_n$ ммольей реагента, а значит, такое же количество опре-

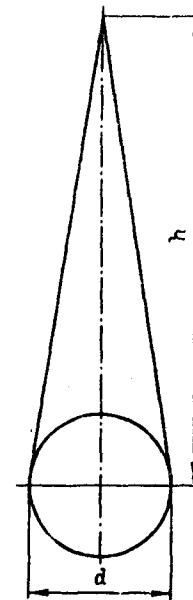


Рис.2.15. Схематическое изображение пикообразной зоны.

деляемых ионов, т.е. $\alpha = T_B S_n$. Подставим в это равенство площадь пикообразной зоны. Тогда

$$\alpha = T_B S_n = T_B \left(\frac{1}{2} d h + \frac{1}{2} \frac{\pi d^2}{4} \right) = \frac{T_B d}{2} h + \frac{T_B \pi d^2}{8}$$

При $T_B = \text{const}$ и $d = \text{const}$ можно написать

$$\alpha = h k_1 / k_2 + 0,5 A, \quad (2.5)$$

где $k_1 / k_2 = T_B d / 2$ и $A = T_B \pi d^2 / 4$. Следовательно, при принятых условиях количество определяемых ионов, находящихся в пикообразной зоне, представляет линейную функцию ее высоты.

Выразим из уравнения (2.5) высоту зон-пика h :

$$h = k_2 (\alpha - 0,5 A) / k_1 \quad (2.6)$$

Сравнивая (2.6) с (2.4), замечаем, что $k_2 = k$, $k_1 = T_B$, $A = T_B S$, т.е. эти уравнения идентичны, что и требовалось доказать. Зная, что $k_1 / k_2 = T_B d / 2$ и подставляя в равенство (2.6) значения k_1 и k_2 , получаем $k = 2/d$ (см⁻¹). Теперь уравнение (2.4)

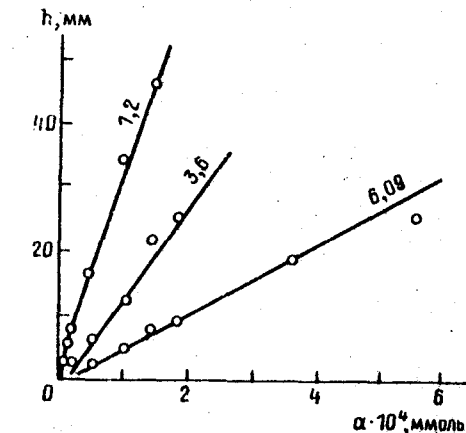


Рис.2.16. Зависимость высоты зон-пиков от количества серебра на бумаге. Цифры над кривыми - титр бумаги, $T_B \cdot 10^5$ ммоль/см².

приобретает вид

$$h = 2 (\alpha - 0,5 T_B S) / (T_B S)$$

Подставив в него $S = \pi d^2 / 4$ и проведя некоторые преобразования, получаем уравнение пиковой титриметрической хроматографии в окончательном виде:

$$h = \frac{2\alpha - T_B \pi d^2 / 2}{T_B d} \quad (\text{см}), \quad (2.7)$$

откуда

$$\alpha = \frac{T_B d}{2} h + \frac{T_B \pi d^2}{4} \quad (2.8)$$

Обратим внимание на то, что d - малая величина, порядка долей сантиметра, возведенная в квадрат, становится еще меньшей. Следовательно,

$$\alpha \approx \frac{T_B d}{2} h \quad (2.9)$$

Данное уравнение выражает линейную зависимость количества определяемых ионов от высоты зон-пиков на хроматограмме при постоянных значениях титра бумаги и диаметра зон на первичной хроматограмме. При постоянном объеме пробы, наносимой на импрегнированную бумагу, приходим к линейной зависимости концентрации анализируемого раствора от высоты зон-пиков на хроматограммах.

Эта зависимость была подтверждена многочисленными опытами. В качестве примера приведем данные определения иодид-ионов на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра (табл.2.1, 2,2), а также серебра на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца (рис.2.16). В первом случае полоски бумаги сначала обрабатывали 0,01-0,25%-ными растворами AgNO_3 , а затем NaCl ; во втором - сначала 0,05, 0,03 или 0,01%-ными растворами NaDDK , а затем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. И в том и в другом случае высота зон-пиков находилась в прямолинейной зависимости от количества ионов в пробе, а значит, и от их концентрации в растворе.

Зависимость между количеством вещества и высотой хроматографических зон подтверждена близостью между собой оптических и расчетных данных. Так, например, количества иодид-ионов и ионов меди (II), рассчитанные по формуле (2.8) по данным хроматографирования этих ионов (табл.2.3), довольно хорошо согласуются с их содержанием в стандартных растворах. Последние были приготовлены разбавлением исходных, полученных растворением в воде навесок химически чистых иодида калия и сульфата меди (II). Определение ионов I^- проводили на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, с титром $3,25 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см², определение меди (II) - на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом

Таблица 2.1. Высота зон-пиков AgI на бумаге, импрегнированной AgCl, мм

Содержание ионов в пробе		Массовая доля пропитывающего раствора AgNO ₃ , %				
		0,013	0,018	0,025	0,050	0,075
		Титр бумаги, T _б · 10 ⁵ , ммоль/см ²				
α, мкг	α · 10 ⁵ , ммоль	1,63	2,27	3,25	6,50	9,75
0,5	0,39	5,0	3,0	Не образуется		
1,0	0,78	9,5	7,0	5,0		
2,0	1,57	16,5	12,0	9,0	5,0	3,5
4,0	3,14	31,0	25,0	18,0	10,0	5,5
6,0	4,72	46,0	37,0	26,0	13,5	9,0
10,0	7,85	68,7	-	42,0	21,0	14,5
14,0	11,0	93,0	-	57,5	31,0	19,0

Таблица 2.2. Оценка результатов определения иодид-ионов (n = 5; расчетное уравнение $h = 7,42a + 2$)

Содержание иодид-ионов, α, мкг	Среднее значение, \bar{a} , мкг	Стандартное отклонение, S · 10 ²	Доверительный интервал, ± δ · 10 ² , мкг	Относительная погрешность, %
0,5	0,42	4,2	4,9	11,7
1,0	1,01	6,0	7,4	7,4
2,0	1,97	8,6	10	5,0
4,0	3,92	1,0	12	3,0
6,0	5,96	8,3	10	1,6

свинца, с титром $6,5 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² для двух первых проб и $3,95 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² для трех последующих. Точность расчетных результатов могла бы быть выше при более точном подборе титра бумаги для каждого диапазона концентраций.

Установленная для пиковой титриметрической хроматографии зависимость между количеством вещества, размером хроматографической зоны и титром носителя была обобщена и распространена

Таблица 2.3. Сравнение расчетных результатов с опытными данными

Взято ионов, α · 10 ⁵ , ммоль	Высота зоны, h, мм	Диаметр зоны, d, мм	Найдено ионов по формуле (2.8), α · 10 ⁵ , ммоль
Иодид-ион			
7,8	42,3	8,0	6,7
4,7	26,2	8,0	4,2
3,1	18,3	8,0	3,2
1,6	9,0	6,8	1,6
0,8	5,0	5,5	0,9
Ион меди (II)			
18,8	52,0	8,0	17,2
12,6	42,5	7,0	12,2
6,3	36,5	6,3	5,9
4,7	33,0	5,5	4,6
3,2	28,0	5,0	3,6

на на все виды титриметрического хроматографирования: объемное, планарное и линейное.

Главное условие образования на импрегнированном носителе хроматографической зоны описывается неравенством

$$a \geq T i_{\min}, \quad (2.10)$$

где α - количество ионов, образующих хроматографическую зону, ммоль; T - титр носителя (количество реагента, приходящегося на единицу объема, площади или длины носителя), ммоль/см³, ммоль/см², ммоль/см; i_{min} - минимальный размер зоны, которую нельзя еще измерить, см³, см² или см. Для пиковой хроматографии это площадь круглой зоны на первичной хроматограмме.

Так как количество определяемых ионов при постоянном титре связано линейной зависимостью с объемом, площадью или длиной хроматографической зоны, для всех видов титрохроматографирования справедлива зависимость

$$a = Ti, \quad (2.11)$$

отсюда размер хроматографической зоны

$$i = a/T. \quad (2.12)$$

Из формулы (2.12) видно, что размер зоны i находится в гиперболической зависимости от титра носителя T при постоянном значении a . Гиперболический характер зависимости $i = f(T)$ под-

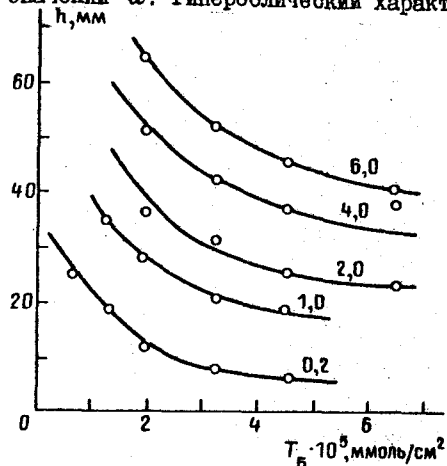


Рис. 2.17. Зависимость высоты зон-пиков от титра импрегнированной бумаги.

Цифры над кривыми — количество меди (II) в мкг.

рическая хроматография является в принципе наиболее рациональным методом из методов данного типа. Это видно, например, из того, что на нитях вполне доступной толщины, порядка 0,01–0,02 см, или на узких полосках бумаги, шириной 1–3 мм, достигается более высокая чувствительность (см. ниже) и производительность определений при очень экономных затратах реактивов и анализируемого вещества. К тому же возможна полная автоматизация анализа. Анализ упрощается тем, что нить или узкая полоска бумаги впитывает на единицу длины определенный объем раствора, т.е. при их использовании не требуется дозирования раствора при помощи, например, калиброванного капилляра.

2.5.4. Формулы для расчета титра бумаги

Общую формулу для расчета титра бумаги можно получить из уравнения (2.8). Обычно титр бумаги определяют приблизительно, что позволяет получать для предполагаемых содержаний определяемых ионов зоны, высота которых находится в пределах взятой полоски бумаги. Для этой цели можно использовать уравнение (2.9), откуда

$$T_B \approx \frac{2a}{d} \cdot \frac{1}{h}. \quad (2.13)$$

На практике, когда требуется приготовить импрегнированную бумагу, возникает вопрос, какую концентрацию реагента следует взять для пропитки, чтобы получить бумагу с титром, рассчитанным по формуле (2.13). Нами предложен следующий способ расчета концентрации реагента в растворе, которым необходимо импрегнировать бумагу для хроматографирования заданного количества вещества. Расчет основан на допущении, что полоска бумаги при импрегнировании прочно удерживает определенный объем пропитывающего раствора и вся масса находящегося в этом объеме реагента остается на бумаге после ее импрегнирования. Тогда для разбавленных растворов

$$\omega(X) = 100 m(X)/v,$$

где $\omega(X)$ — массовая доля реагента X для определяемых ионов A в пропитывающем растворе, %; $m(X)$ — масса реагента X , остающегося в бумаге после пропитки, г; v — объем жидкости, впитываемой полоской бумаги при развитии хроматограммы, мл. Отсюда

$$m(X) = \omega(X) v / 100,$$

и титр бумаги

$$T_B = \frac{m(X) \cdot 1000}{f_{\text{экв}} M(X) S_B},$$

где $f_{\text{экв}} M(X)$ — молярная масса эквивалента пропитывающего реагента X , мг/ммоль; S_B — площадь полоски бумаги, см². Подставляя в эту формулу $m(X)$, получаем

$$T_{\text{б}} = \frac{\omega(X) \cdot \nu \cdot 10}{f_{\text{экс}} M(X) S_{\text{б}}} \quad (2.14)$$

откуда

$$\omega(X) = \frac{a f_{\text{экс}} M(X) S_{\text{б}}}{5 \nu d h} \quad (2.15)$$

Все величины в формуле (2.15) заданы (a и h), известны (молярная масса эквивалента реагента) или легко определяются опытным путем ($S_{\text{б}}$ находят измерением размеров полоски хроматографической бумаги, d — измерением круглой зоны, ν — взвешиванием полоски бумаги с впитанными в нее водой или разбавленным раствором). Например, для импрегнирования хроматографической бумаги хлоридом серебра сначала ее пропитывали в одних случаях 1%-ным, а в других 2,5%-ным раствором нитрата серебра; $S_{\text{б}}$ — площадь полоски бумаги в опытах составляла 99 см²; ν — объем впитанного этой полоской раствора в среднем был равен 1,8 см³. Определяя титр бумаги по формуле (2.14), для 1%-ного раствора AgNO₃ получали

$$T_{\text{б}(1)} = \frac{10 \omega(\text{AgNO}_3) \nu}{f_{\text{экс}} M(\text{AgNO}_3) S_{\text{б}}} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 1,8}{169,9 \cdot 99} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/см}^2;$$

для 2,5%-ного раствора

$$T_{\text{б}(2)} = \frac{10 \cdot 2,5 \cdot 1,8}{169,9 \cdot 99} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/см}^2.$$

Правильность формул (2.13) и (2.14) подтверждена прямым химико-аналитическим определением титра бумаги, импрегнированной различными количествами хлорида серебра [84]. Содержание последнего в бумаге задавалось массовой долей нитрата серебра в пропитываемых растворах в пределах 0,013–0,175%. Серебро определяли фотоколориметрированием золя Ag₂S, полученного при извлечении из бумаги хлорида серебра концентрированным раствором гидроксида аммония с последующим осаждением серебра сульфидом натрия [88].

Установив титр бумаги, определяли на ней количества иодид-, бромид- и роданид-ионов из стандартных растворов. По дан-

ными хроматографирования рассчитывали титр бумаги по формуле (2.13), а также по данным измерения объема впитываемого раствора и площади полоски бумаги (по формуле (2.14)). Полученные результаты приведены в табл. 2.4. Значения титра бумаги, рассчитанные по формуле (2.14), близки к данным химического определения и соответствовали точности измерений. Что касается значений, вычисленных по приближенной формуле (2.13), то и они достаточно хорошо согласуются с этими данными.

Некоторое завышение данных, полученных по формуле (2.13), для иодид- и бромид-ионов при определении их на бумаге, импрегнированной AgCl, предположительно заключается в следующем. С увеличением титра бумаги и содержания иона в наносимой пробе отношение I⁻ к Ag⁺ и Br⁻ к Ag⁺ на площади зон-пиков, образованных осадками AgI или AgBr, отстоит от значения примерно равного 1, к значению, примерно равному 1,5 [84]. Вероятно, это связано с образованием комплексов типа KAg₂I₃. Аналогичное отношение для роданид-ионов, напротив, уменьшалось примерно до 0,7. Очевидно, в состав осадка, образующего зоны-пики AgSCN, включаются хлорид-ионы, соосажденные на импрегниате (см. раздел 2.1).

Таким образом, действительный эквивалент определяемых ионов был не равен принятому. Отсюда сделан вывод, что в формулу (2.13) нужно ввести поправочный коэффициент n_c , равный атомному отношению количества определяемых ионов к количеству ионов осадителя. Тогда формула для определения титра принимает вид

$$T_{\text{б}} \approx 2 a n_c / (d h) \quad (2.16)$$

Значения титра бумаги, вычисленные по формуле (2.16), действительно несколько ближе к соответствующим значениям, найденным по данным фотоколориметрического метода анализа.

Следует обратить внимание, что, зная титр бумаги, возможно по данным хроматографирования (d , h , a) определять состав осадков, образующих зоны-пики. Это быстрый способ определения состава твердых комплексов (см. раздел 6.).

Т а б л и ц а 2.4. Результаты определения титра бумаги ($T_B \cdot 10^5$, ммоль/см²), импрегнированной AgCl

Массовая доля AgNO ₃ в пропитывающем растворе, %	Фотоколориметрия	Расчет по формуле			
		2.14	2.13 (2.16)		
			I ⁻	Br ⁻	SCN ⁻
0,013	1,8	1,4	2,5 (1,9)	-	-
0,025	3,5	2,8	4,5 (3,7)	-	-
0,050	5,9	5,5	8,7 (6,7)	8,9 (5,9)	-
0,075	8,8	8,3	9,8 (8,9)	12,9 (8,0)	7,9 (8,6)
0,100	11,9	11,0	-	-	-
0,125	14,4	13,8	-	16,9 (14,5)	12 (14,5)
0,150	16,7	16,5	-	-	13,7 (16,7)
0,175	18,9	19,2	-	20,5 (18,6)	-

Для расчета титра носителя предложена обобщенная формула

$$T_H = \frac{\omega(X)V_p}{J f_{\text{акв}} M(X)} \quad (2.17)$$

Приблизительный расчет концентрации пропитывающего раствора реагента при определении заданного количества ионов α в принятом размере зоны осадка i можно выполнить по обобщенной формуле

$$\omega(X) = \frac{\alpha J f_{\text{акв}} M(X)}{10 V_p i} \quad (2.18)$$

где J - площадь, объем или длина зоны носителя, содержащей промывную жидкость, см³, см² или см; V_p - объем впитанной в носитель промывной жидкости, см³.

Таким образом, пиковая осадочная хроматография на бумаге является одним из частных случаев титриметрической хроматографии. От частных закономерностей первой удалось перейти к общим количественным закономерностям титриметрической хроматографии.

2.5.5. Предел обнаружения и чувствительность метода

Предел обнаружения определяется наименьшей высотой (h) или длиной (l) хроматографической зоны, которую можно еще измерить с достаточной точностью. Для пиковой хроматографии $h_0 = d$, т.е. наименьшая пикообразная зона, высоту которой уже можно измерить, должна возвышаться над центром круглой зоны на величину ее диаметра. Следовательно, предел обнаружения метода пиковой титриметрической хроматографии приблизительно равен пределу обнаружения соответствующих капельных реакций, выполняемых, однако, при указанных выше оптимальных условиях.

Как известно, хорошая воспроизводимость наблюдается при определении количеств, на порядок превышающих предел обнаружения, поэтому целесообразно строго количественные определения данным методом проводить при таких условиях, когда минимальная высота зоны-пика равна $10d$ или близка к ней. Но, как показал опыт, достаточно удовлетворительные результаты получаются и при много меньшей высоте зон-пиков, например при $h = 2d$.

В титриметрической хроматографии на предел обнаружения влияют различные факторы, но главное влияние оказывают те из них, от которых зависит растворимость осадка, образующего зоны, и растворимость импрегната. К этим факторам относятся: pH раствора, концентрация в нем комплексообразователей, ионная сила раствора, температура, объем впитываемой в бумагу жидкости при развитии хроматограммы и др. Влияние перечисленных факторов относится ко всем видам титриметрической хроматографии, где зоны образуются малорастворимыми осадками. Поэтому дальнейшие рассуждения, в отличие от [85], целесообразно вести в общем виде.

Приняв оптимальными все факторы, от которых зависит растворимость осадка, а значит, и предел обнаружения, последний связали с объемом промывной жидкости (чаще это вода), впитываемой полосковой бумагой при развитии хроматограммы. Очевидно, от этого объема зависит, сколько растворится импрегната и сколько образуется осадка определяемого элемента.

При развитии первичной хроматограммы зона-пик малорастворимого осадка образуется лишь в том случае, если количество

определяемого иона $A_{оп}^-$ достаточно для того, чтобы, не переходя полностью в раствор, насытить впитанный в полоску бумаги объем воды V (мл):

$$V = HL\delta_0,$$

здесь L и δ_0 - ширина и толщина полоски бумаги соответственно, см; H - высота полоски до линии фронта впитанной в нее жидкости, см.

Если в 1 мл насыщенного раствора, образующего зону мало-растворимого соединения $M_n A_{оп}$, содержатся a_p ммоль определяемых ионов, то в полоске бумаги в растворенном состоянии будет находиться Va_p ммоль. Следовательно, при определении a ммоль ионов на образование хроматографической зоны идет лишь часть этого количества, а именно:

$$a - Va_p = a_0, \quad (2.19)$$

где a_0 - количество определяемых ионов, находящихся в 1 мл насыщенного раствора соединения, пошедшего на образование хроматографической зоны, ммоль. Из-за растворения части осадка (перехода в раствор Va_p ммоль определяемых ионов) высота хроматографической зоны, а значит, и предел обнаружения понижаются.

Пусть $a_0 = T_0 i$ - минимальному количеству осадка определяемого иона, которое может быть обнаружено на бумаге (i - площадь хроматографической зоны). После подстановки a_0 в уравнение (2.19) приходим к выражению для предела обнаружения трихроматографическим методом, при достижении которого $a = a'$:

$$a' = Va_p + T_0 i. \quad (2.20)$$

Для простейшего случая взаимодействия, выражаемого уравнением реакции



когда определяемый ион $A_{оп}^-$, ион-осадитель M_n^+ и противоион импрегната A_n^- однозарядны, приняли, что $a_p = [A_{оп}^-]$ ммоль.

Из уравнения реакции $M_n A_{оп} \rightleftharpoons M_n^+ + A_{оп}^-$ получили $PR_{оп} = [M_n^+][A_{оп}^-]$. Отсюда

$$[A_{оп}^-] = PR_{оп} / [M_n^+].$$

Но $\begin{bmatrix} M_n^+ \\ M_n^+ \end{bmatrix} = \sqrt{PR_n}$ - растворимость импрегната, причем для данных случаев $\begin{bmatrix} M_n^+ \\ M_n^+ \end{bmatrix} = \sqrt{PR_n}$. Таким образом,

$$[A_{оп}^-] = PR_{оп} / \sqrt{PR_n} \quad \text{или} \quad a_p = PR_{оп} / P_n, \quad (2.21)$$

где $PR_{оп}$ - произведение растворимости осадка определяемого иона; P_n - растворимость импрегната, моль/л. Подставим найденную величину a_p в выражение (2.20):

$$a' = V PR_{оп} / P_n + T_0 i. \quad (2.22)$$

Возвращаясь к соотношению (2.19), можно заметить, что при $a = Va_p$ величина a_0 равна нулю, т.е. определение становится возможным, когда $a = V PR_{оп} / P_n$, поскольку кристаллизация осадка определяемого иона может происходить лишь при значительном пересыщении анализируемого раствора. Отсюда получаем

$$a_{0ц} = V PR_{оп} / P_n, \quad (2.23)$$

где $a_{0ц}$ - еще не определяемое, оценочное количество определяемого иона в пробе. Оно постоянно для одних и тех же условий, для каждого иона при данном импрегнате и потому позволяет расчетным путем оценивать сравнительный предел обнаружения ионов при различных импрегнатах. Заметим, что предел обнаружения при равных условиях тем ниже, чем меньше произведение растворимости осадка определяемого иона и чем больше растворимость импрегната.

В качестве примера приведем рассчитанные по формуле (2.23) величины $a_{0ц}$ для роданид-, бромид- и иодид-ионов при определении их методом пиков на бумаге, импрегнированной хлоридом или оксидом серебра (I) (табл.2.5). Из уравнения (2.20) видно, что предел обнаружения связан с оценочным количеством $a_{0ц}$ и превышает его на величину произведения $T_0 i$. Установлено [85], что $T_0 i$ для малорастворимых соединений на несколько порядков больше $a_{0ц}$, а для более растворимых приближается к нему.

Как следует из табл.2.5, предел обнаружения при определении указанных ионов изменяется в ту же сторону, что и $a_{0ц}$. Судя по значениям последнего, предел обнаружения рассматриваемых ионов на бумаге, импрегнированной оксидом серебра, должен быть ниже предела обнаружения этих ионов на бумаге, импрегни-

Т а б л и ц а 2.5. Экспериментальный предел обнаружения (α') и оценочное количество ($\alpha_{\text{оц}}$) ионов SCN^- , Br^- , I^- , рассчитанное по формуле (2.23), ммоль

Определяемые ионы	IP	Импрегнат			
		AgCl		Ag_2O	
		α'	$\alpha_{\text{оц}}$	α'	$\alpha_{\text{оц}}$
SCN^-	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Br^-	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
I^-	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$

рованной хлоридом серебра. Так как растворимость первого больше, чем второго*, это согласуется с выводом, что предел обнаружения при прочих равных условиях тем ниже, чем больше растворимость импрегната. Действительно, опыт показал, что предел обнаружения роданид- и галогенид-ионов на оксиде ниже, чем на хлориде серебра [85].

Для осадков, образованных взаимодействием двух- или трехзарядных (по одинаковой зарядности) ионов осадителя с определяемыми ионами, в выражение (2.22) следует ввести коэффициент q . Так, например, при хроматографировании сульфат-ионов на импрегнированной оксалатом бария бумаге $\alpha_p = [\text{SO}_4^{2-}]$ моль/л ионов или $\alpha_p = 2[\text{SO}_4^{2-}]$ моль/л эквивалентов. Поэтому в выражение (2.22) вводится множитель $q = 2$; при определении трехзарядного иона на трехзарядном ионе-осадителе $q = 3$. Общее выражение для предела обнаружения указанного вида осадков можно записать как

$$\alpha' = q \sqrt[n]{\frac{V \text{IP}_{\text{оп}}}{P_{\text{и}}}} + T_0 i, \quad (2.24)$$

где $q = 1/f$ (f - фактор эквивалентности для определяемого иона в данной реакции).

* Растворимость оксида серебра $1,9 \cdot 10^{-4}$, хлорида серебра $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Зависимость предела обнаружения от $\text{IP}_{\text{оп}}$ и $P_{\text{и}}$ при постоянстве других условий хроматографирования несколько усложняется, когда определяемый ион и ион-осадитель разнозарядны. Рассмотрим, например, определение однозарядного иона $A_{\text{оп}}^-$ на бумаге, импрегнированной малорастворимым соединением $M_{\text{и}}A_{\text{и}}^+$, содержащим двухзарядный ион-осадитель $M_{\text{и}}^{2+}$ и двухзарядный противоион $A_{\text{и}}^{2+}$.

Из равновесия $M_{\text{и}}(A_{\text{оп}}^-)_2 \rightleftharpoons M_{\text{и}}^{2+} + 2A_{\text{оп}}^-$ получаем $\text{IP}_{\text{оп}} = [M_{\text{и}}^{2+}][2A_{\text{оп}}^-]^2$. Отсюда $[A_{\text{оп}}^-] = \frac{1}{2} \sqrt{\text{IP}_{\text{оп}}/[M_{\text{и}}^{2+}]}$. Но $[M_{\text{и}}^{2+}] = \sqrt{\text{IP}_{\text{и}}} = P_{\text{и}}$. Поэтому

$$[A_{\text{оп}}^-] = \frac{1}{2} \sqrt{\text{IP}_{\text{оп}}/P_{\text{и}}}. \quad (2.25)$$

Для определения однозарядного иона на трехзарядном ионе-осадителе при трехзарядном противоионе аналогичным путем находим

$$[A_{\text{оп}}^-] = \frac{1}{3} \sqrt[3]{\text{IP}_{\text{оп}}/P_{\text{и}}}. \quad (2.26)$$

Из принятого ранее равенства $\alpha_p = [A_{\text{оп}}^-]$ моль/л и исходя из (2.21), (2.25) и (2.26) в общем случае предел обнаружения однозарядных ионов можно выразить следующим образом:

$$\alpha' = \frac{1}{n} V \sqrt[n]{\frac{\text{IP}_{\text{оп}}}{P_{\text{и}}}} + T_0 i, \quad (2.27)$$

где n - заряд иона-осадителя.

Зависимость для предела обнаружения двухзарядного иона на бумаге, импрегнированной трехзарядным ионом-осадителем (и наоборот), имеет вид

$$\alpha' = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{\text{IP}_{\text{оп}}}{m(P_{\text{и}})^m}}, \quad (2.28)$$

где m - заряд определяемого иона.

Зависимости (2.24) и (2.27) справедливы для случаев, когда входящие в состав импрегната ионы имеют одинаковый по величине заряд. Тогда растворимость импрегната $P_{\text{и}} = \sqrt{\text{IP}_{\text{и}}}$.

На бумаге, импрегнированной окислителем или восстановителем, где хроматографические зоны образуются осадками малорастворимых соединений окислителей или восстановителей, пре-

дел обнаружения ионов зависит от величины окислительно-восстановительного потенциала соответствующей системы* и от влияющих на него условий. Подобную картину наблюдали, например, при определении элементов платиновой группы и золота (Ш) на бумаге, импрегнированной серебром. Если расположить элементы в порядке уменьшения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, то в такой же последовательности понижается и предел обнаружения (табл.2.6). Очевидно,

Т а б л и ц а 2.6. Изменение предела обнаружения в зависимости от величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (по данным [94])

Окислительно-восстановительная система	E°, В	Предел обнаружения, мкг
$[AuCl_4]^- - Au$	0,9	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$[PdCl_4]^{2-} - Pd$	0,6	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[RuCl_5 \cdot H_2O]^{-2} - Ru$	0,4	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$[PtCl_6]^{-2} - [PtCl_4]^{2-}$	0,7	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$[PtCl_6]^{2-} - Pt$	0,73	

что с увеличением разности потенциалов при примерно одинаковой концентрации компонентов в разных системах происходит более полное осаждение элемента в месте нанесения пробы. Исключением является Pt (IV), которая выпадает из этого ряда. Дело в том, что при развитии вторичной хроматограммы образуются сложные зоны-пики, в которых, возможно, платина имеет разную степень окисления.

Из формулы (2.20) видно, что предел обнаружения связан с объемом промывной жидкости, впитываемой слоем, полоской или

* Окислительно-восстановительные системы, используемые в титриметрической хроматографии, представляют собой импрегнат с отложившимися на нем осадками хроматографируемых ионов, которые находятся в равновесии с ионами импрегната, определяемыми и другими ионами (водорода, комплексообразователей и т.д.), участвующими в реакции образования хроматографических зон.

нитью, на которых производится хроматографирование. При толщине бумаги 0,02 см и высоте подъема воды 10 см объем воды, впитываемой полоской бумаги шириной 0,5 см, составляет 0,1 см³. Для нити диаметром 0,02 см и длиной 10 см этот объем равен 0,012 см³, т.е. полоска бумаги минимальной ширины впитывает примерно в десять раз больший объем воды, чем сравнительно толстая нить. Отсюда ясно, что дальнейшее повышение чувствительности титриметрического хроматографирования может быть достигнуто переходом к определению на нитях, а предельная чувствительность - на тончайших волокнах.

В методе пиков чувствительность должна быть выше на полосках меньшей ширины. И действительно, при определении малых количеств меди, близких к пределу обнаружения на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца, чувствительность определения на узких полосках в случае малых количеств меди оказалась выше, чем на широких. Как следует из табл.2.7, умень-

Т а б л и ц а 2.7. Высота и длина зон осадка меди на полосках бумаги разной ширины, мм ($V_{пр} = 1,6$ мкл)

Концентрация Cu^{2+} , $с \cdot 10^4$, моль/л	Содержание Cu^{2+} в пробе, $\alpha \cdot 10^3$, мкг	Ширина полоски, см		
		5,8	0,5	0,25
		Высота зоны-пика, h, мм		Длина прямоугольной зоны, l, мм
16	160	4,0	6,8	Не опред.
8	80	2,6	4,3	70,0
4,8	48	2,0	3,2	55,0
3,2	32	0,2*	2,6	47,0
1,6	16	0,1*	2,0	30,0
0,16	1,6	Не образуется		6,0

* Диаметр круглой зоны осадка.

шение ширины полоски примерно в 10 раз (от 5,8 см до 0,5 см) увеличивает чувствительность определения, а предел обнаружения снижается, по крайней мере, в три раза. Хроматографирова-

ние на полосках шириной 0,2–0,3 см путем погружения их примерно на 1 мм непосредственно в анализируемый раствор повышает чувствительность определения в 20–30 раз; примерно во столько же раз снижается предел обнаружения. Заметим, что на полосках шириной 0,25 см или на импрегнированных таким же способом и тем же осадком нитях диаметром 0,01–0,02 см можно по высоте хроматографических зон определить медь при концентрации ее 1 мкг/мл (см. табл.2.7), в то время как на полосках шириной 5,8 см предельные, еще образующие зону-пик концентрации составляют 20–30 мкг/мл.

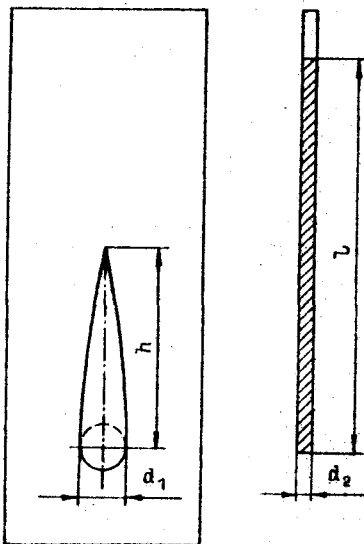


Рис.2.18. Пикообразная и прямоугольная хроматографические зоны.

определении меди (II) из раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл Cu^{2+} , на полоске шириной $d_2 = 3,5$ мм высота прямоугольной зоны осадка составляла 9 мм, а высота зоны-пика с шириной основания $d_1 = 3,6$ мм была примерно в 3 раза меньше (всего 2,8 мм). Определение проводилось на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца.

Частицы взвеси сульфитной целлюлозы в воде представляет собой длинные гибкие нити, состоящие из мелких волокон-фиб-

К выводу о целесообразности перехода от метода пиков к определению на импрегнированных нитях и тонких полосках бумаги приводит сопоставление размера прямоугольных и пикообразных зон (рис.2.18, табл.2.7). Очевидно, что даже когда высота зоны-пика h значительно меньше длины прямоугольной зоны l , на образование зоны-пика требуется во много раз больше определяемого вещества, чем на образование прямоугольной зоны. Так, при

реш [89]. Продольные размеры нитей от 1 до 4 мм, поперечные – от 0,01 до 0,04 мм. Зная титр нити, нетрудно подсчитать то предельно возможное количество определяемого иона, которое должно пойти на образование зоны осадка высотой 0,1 мм на нитях диаметром 0,01 мм. При 0,05%-ной массовой доле пропитывающего раствора диэтилдитиокарбамината натрия титр нити, рассчитанный по формуле (2.17), равен $3,2 \cdot 10^{-7}$ ммоль/см. Количество иона-осадителя, приходящегося на 0,1 мм длины нити, составляет $3,2 \cdot 10^{-9}$ ммоль, а количество меди (II), образующей зону осадка такой же длины, по данным расчета, равно примерно 10^{-7} мг, или 10^{-4} мкг. Таким образом, предельное количество меди, которое может быть определено на нити диаметром 0,01 мм, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца, составит 10^{-4} мкг. Это на два порядка меньше, чем на полосках бумаги шириной 5–6 см.

Влияние pH исследуемых растворов и pH раствора подвижной фазы на процесс формирования и высоту зон, а значит, и на чувствительность определения особенно заметно при хроматографировании солей, легко подвергающихся гидролизу. В таких случаях важно установить оптимальное значение pH раствора и поддерживать его постоянным в процессе хроматографирования. Это означает, что pH подвижной фазы должен быть равен pH анализируемого раствора или подобран таким образом, чтобы при контакте ее с впитанным в бумагу анализируемым раствором создавались наиболее благоприятные условия образования зон.

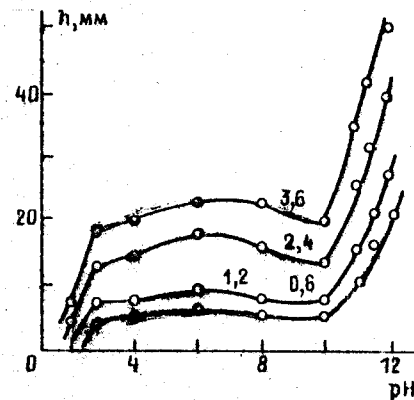


Рис.2.19. Кривые изменения высоты зон-пиков от pH подвижной фазы при пропитке 0,5 М $FeCl_3$.

Цифры над кривыми – концентрация $NaВМК, C \cdot 10^4$, моль/л.

Влияние pH исследуемого раствора на высоту хроматографических зон исследовано при разработке методики определения железа (Ш) методом сорбционной титриметрической хроматографии, а влияние pH раствора подвижной фазы на высоту зон - при определении натриевых солей высокомолекулярных сланцевых кислот (см. раздел 3.4) на бумаге, импрегнированной соединениями железа. Как видно из рис.2.19, эта зависимость имеет сложный характер. При увеличении pH раствора подвижной фазы от 1 до 3 высота зон-пиков возрастает, в интервале pH от 3 до 10 изменяется незначительно, с максимумом при pH 6. Дальнейшее увеличение pH подвижной фазы от 10 до 12 приводит к резкому возрастанию высоты зон-пиков. Оно сопровождается образованием сложных зон, состоящих из двух четких зон-пиков с разной интенсивностью окраски. Возможно, на бумаге при этих условиях образуется два типа соединений.

2.5.6. Точность определения

Хорошая воспроизводимость результатов количественного хроматографирования зависит, прежде всего, от равномерного распределения реагента на поверхности носителя, например на поверхности волокон бумаги. Визуальное наблюдение* и фотография импрегнированной осадком бумаги при увеличении в 650 [85] и в 1500 раз [92] показали, что осадок покрывает поверхность волокон бумаги ровным слоем, в котором нельзя различить отдельные кристаллики. Это и обуславливает хорошую воспроизводимость результатов, подтвержденную метрологической оценкой данных определения микро- и ультрамикроколичеств целого ряда ионов методами титриметрической хроматографии [68, 71, 72, 85, 90-92].

Метрологические характеристики данных хроматографирования некоторых ионов различными методами титриметрической хроматографии приведены в табл.2.8. Относительная погрешность определения в пределах одного диапазона концентраций, как пра-

* Просмотр велся под микроскопом на отражение и на про- свет.

Т а б л и ц а 2.8. Интервалы определяемых содержаний и основные метрологические характеристики

Определяемые ионы	Интервал определения содержания, мкг/л	Интервал определения концентрации, С, моль/л	Число измерений, n	Доверительный интервал, ± δ, мкг	Относительная погрешность, %	Расчетное уравнение $h = b + b'a (c)$
I ⁻	0,42-6,00	$2 \cdot 10^{-3}$ - $4,7 \cdot 10^{-2}$	5	$4,9 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$	11,7-1,6	$h = 2+7,42a$
[AuCl ₄]	$5 \cdot 10^{-2}$ - $5,0 \cdot 10^{-1}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$ - $3,0 \cdot 10^{-2}$	10	$5,4 \cdot 10^{-3}$ - $4,2 \cdot 10^{-2}$	7,7-3,0	$h = 2+22a$
Cu ²⁺	4,75-19,02	$8 \cdot 10^{-2}$ - $3,4 \cdot 10^{-1}$	5	$2,6 \cdot 10^{-1}$ - $1,4 \cdot 10^{-1}$	2,7-1,4	$h = 17+3,6a$
Cu ²⁺ (на узких полосках)	10,1-25,3 (мкг/мл)	$1,6 \cdot 10^{-4}$ - $4,0 \cdot 10^{-4}$	5	1,37-1,95	13,6-7,7	$h = 1,4+6,0a$
[TeCl ₆] ²⁻	0,3-1,5	$2,4 \cdot 10^{-3}$ - $1,2 \cdot 10^{-2}$	5	$8 \cdot 10^{-3}$ - $1,4 \cdot 10^{-2}$	2,8-0,9	$h = 3,1+10,7a$
H ⁺ (HCl)	-	$2 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$	5	$1,2 \cdot 10^{-3}$ - $6,3 \cdot 10^{-3}$	6,0-9,0	$h = 5,3+515c$

вило, находится в интервале 1-10%. Так, например, относительная погрешность определения иодид-ионов на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, в интервале $2 \cdot 10^{-3}$ - $4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л составляет 11,7-1,6, а для титана (II) при определении его на бумаге, импрегнированной фосфатом магния и аммония, в интервале от 0,05 до 0,2 мг/мл - 8-2% [74].

Из сопоставления результатов определения железа (III) [96], фторид- и сульфат-ионов [68,73] разными методами (табл.2.9 и 2.10) видно, что титриметрическая хроматография не уступает

Т а б л и ц а 2.9. Определение сульфат-ионов в искусственных смесях

Введено сульфат-ионов, масс.%	Определено сульфат-ионов, масс.%	
	полумикрообъемным трилонометрическим титрованием	методом титриметрической хроматографии
3,75	3,83	3,70
3,50	3,46	3,50
3,00	2,97	3,10

по точности фотометрическому методу анализа, а также титриметрическому полумикрометоду. Искусственные смеси, из которых определяли сульфат-ионы на бумаге, импрегнированной хлоридом бария, были приготовлены из сульфата аммония, содержащего 3-4 масс.% сульфат-ионов, и нитрата аммония, содержащего 96-97 масс.% нитрат-ионов. Соединения, из растворов которых проводили определение фторид-ионов на бумаге, импрегнированной фосфатом алюминия, указаны в табл.2.10. В качестве метода сравнения использовали фотометрический цирконий-ализариновый метод определения фторид-ионов [93].

Результаты определения железа (III) из солянокислых растворов, полученных после соответствующей обработки образцов сланца кукурсита, методом сорбционной титриметрической хроматографии на чистой (не импрегнированной) хроматографической бумаге сравнивали с фотометрическим сульфосалициловым методом [86].

Т а б л и ц а 2.10. Определение фторид-ионов и железа (III) двумя различными методами

Анализируемый объект	Найдено ионов, мг/мл		Анализируемый объект	Найдено ионов, мг/мл	
	титриметрической хроматографией	фотометрическим методом		титриметрической хроматографией	фотометрическим методом
Фторид-ион					
Раствор $(NH_4)_2SiF_6$	59,00	61,00	Раствор NaCl, содержащий NaF	0,70	0,68
Раствор K_2SiF_6	50,00	51,00	Раствор Na_2SiO_3 , содержащий Na_2SiF_6		
Раствор KF	0,10	0,065		0,20	0,21
Железо (III)					
Раствор после обработки образца сланца № 1	0,26	0,25	Раствор после обработки образца сланца № 2	0,26	0,25

Результаты определения титра бумаги, импрегнированной $AgCl$ и $AgNO_3$, полученные по данным титриметрической хроматографии и методом фотоколориметрии (см. табл.2.4), достаточно близки. Для определения титра бумаги фотоколориметрическим методом извлеченный импрегнат переводили в удобное для фотометрирования соединение [84].

Хорошая сходимость результатов имеет место и при анализе кадмия в образцах теллурида кадмия методами титриметрической хроматографии и дифференциальной фотометрии [90]. Достаточно близки между собой значения электрообменной емкости образцов необлученной хроматографической бумаги, полученные по данным титриметрической хроматографии и методом потенциометрического титрования [92].

Точность определения можно увеличить, прежде всего, путем повышения точности измерения высоты хроматографических зон. Измерителем и линейкой высоту зон можно измерять в лучшем случае с точностью $\pm 0,3$ мм. Тогда при правильно подобранном титре бумаги для количеств, на порядок превышающих предел обнаружения, относительная ошибка составит 1-2%.

Возможно, что точность измерения можно будет также повысить, перейдя к определениям на тонких волокнах длиной порядка 1-3 мм, измеряя высоту образующихся зон под микроскопом МИИ с точностью до 3 мкм. В таком случае при длине зон 1-3 мм относительная погрешность составит примерно 0,1-0,3%. Предельные же количества, образующие зону высотой 0,1-0,3 мм, возможно будет определять с относительной погрешностью 1-3%.

Применение ультратонких волокон толщиной от нескольких микрометров до сотых долей микрометра, которые путем химической обработки можно равномерно покрыть олоем осадителя или присоединить к их поверхности соответствующие функциональные группы, по-видимому, позволит определять ультрамикрочастицы вещества с еще большей точностью, измеряя высоту зон осадка под микроскопом высокой разрешающей способности. Однако эта гипотеза требует экспериментальной проверки при дальнейшей работе в данном направлении.

2.5.7. Диапазоны определяемых концентраций

Регулируя титр бумаги (формула (2.12)), можно задавать в каких-то пределах большую или меньшую высоту (длину) хроматографической зоны. Подтверждением тому является гиперболический характер зависимости высоты зон от титра бумаги (рис.2.17). На бумаге постоянного титра высота зоны тем больше, чем выше содержание вещества в пробе; с другой стороны, при хроматографировании постоянного количества вещества высота зоны больше на бумаге меньшего титра. Таким образом, высоту зон, а значит, и чувствительность метода можно регулировать изменением титра носителя.

Подбирая титр бумаги, можно производить разделение и количественное определение ионов как из разбавленных, так и из

концентрированных растворов хорошо растворимых соединений без их разбавления. Имея это в виду, целесообразно разделить большую область встречающихся на практике концентраций ионов на диапазоны, чтобы каждый из них охватывал один порядок величин, вычисляя для каждого диапазона свой оптимальный титр по формуле

$$T = a/i. \quad (2.29)$$

Отсюда видно, насколько велико сходство титриметрической хроматографии с титриметрическими методами анализа, в которых задача определения ионов при больших и малых концентрациях решается тем же путем, а именно - подбором подходящего титра.

Рассмотрим, как практически решается задача хроматографирования в широком диапазоне концентраций.

В табл.2.1 были приведены результаты определения иодид-ионов в интервале концентраций примерно $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание ионов I^- в наносимых на бумагу пробах вместимостью 2 мкл составляло $3,9 \cdot 10^{-6}$ - $1,1 \cdot 10^{-4}$ ммоль, или 0,5-14,0 мкг. Титр бумаги, на которой производилось хроматографирование, был порядка 10^{-5} ммоль/см², а высота зон-пиков достигала 93,0 мм.

При иных подходящих значениях титра бумаги оказалось возможным на полосках бумаги того же размера получать зоны осадков иодид- и других галогенид-ионов из растворов значительно большей концентрации, вплоть до предельно возможной при данных условиях. Брали, например, близкий к насыщению раствор иодида калия (3,15 моль/л) и разбавлением его получали растворы меньшей концентрации, содержащие в наносимых пробах от $6,28 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-4}$ ммоль (800-20 мкг) ионов I^- . Зная количество определяемых ионов a и задаваясь высотой зоны h , рассчитывали приблизительную массовую долю пропитывающего бумагу раствора $AgNO_3$ по формуле (2.15) и титр бумаги по формуле (2.14). Так, при определении $6,28 \cdot 10^{-3}$ ммоль ионов на полоске хроматографической бумаги площадью 96 см² (размер полоски 16x6 см) массовая доля пропитывающего раствора $AgNO_3$ равна

$$\omega(AgNO_3) \approx \frac{6,28 \cdot 10^{-3} \cdot 169,9 \cdot 96}{5 \cdot 1,8 \cdot 0,8 \cdot 10} \approx 1,5\%.$$

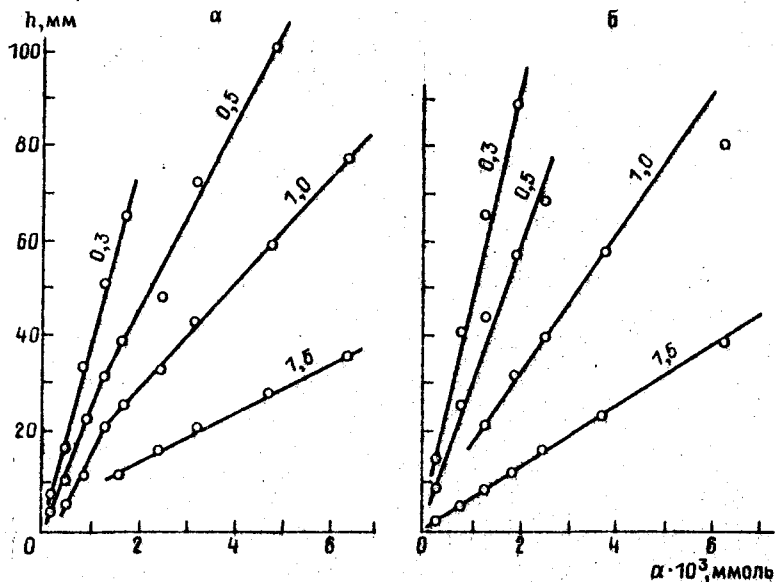


Рис.2.20. Зависимость высоты пикообразных зон от количества ионов I^- (а) и Br^- (б).

Цифры над кривыми — концентрация пропитывающего бумагу раствора $AgNO_3$ в масс. %.

Определяя титр бумаги по формуле (2.18), для 1,5%-ного раствора получили

$$T_b \approx \frac{10 \cdot 1,5 \cdot 1,8}{169,6 \cdot 96} \approx 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/см}^2.$$

На импрегнированные при таких условиях полоски бумаги калиброванным капилляром вместимостью 2 мкл наносили пробы исходного и серии разбавленных растворов, содержащие от $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $6,28 \cdot 10^{-3}$ ммоль иодид-ионов. Высота самой большой зоны не превышала 101 см. Зависимость высоты зон от количества ионов в пробе, а значит, и от концентрации была прямолинейной (рис.2.20, а).

Интересно отметить, что на первичной хроматограмме для количества иодид-ионов, приблизительно составляющих 1,5.

$\cdot 10^{-3}$ ммоль и более, получали не сплошную зону осадка AgI , а кольцевую, имеющую на бумаге зеленовато-желтую окраску. При развитии вторичной хроматограммы из кольцевых зон формировались зоны-пики, внутри которых находилась еще одна неокрашенная пикообразная зона. Высота внутренней зоны увеличивалась с повышением содержания ионов I^- в пробе. Прямолинейная зависимость высоты зон-пиков от количества ионов I^- в таких случаях преломлялась в точке, соответствующей содержанию ионов I^- , приблизительно равному $1 \cdot 10^{-3}$ ммоль (см.рис.2.20, а). Это указывает на возможное изменение стехиометрических соотношений в составе осадка при более высоких концентрациях иодид-ионов, вероятно, в связи с образованием иодидного комплекса с большим соотношением Ag^+ к I^- , чем в AgI .

При определении иодид-ионов методом пиков в интервале от $2 \cdot 10^{-3}$ до 3,15 ммоль/л установили три диапазона концентраций (табл.2.11). Для каждого диапазона рассчитали интервал концентраций пропитывающего бумагу раствора $AgNO_3$ и интервал оптимальных значений титра бумаги.

Т а б л и ц а 2.11. Определение иодид-ионов в разных диапазонах концентраций ($V_{пр} = 2$ мкл)

Массовая доля $AgNO_3$ в пропитывающем растворе, %	Интервал определяемых концентраций, ммоль/л	Интервал определяемых содержаний, ммоль	Титр бумаги, ммоль/см ²
$10^{-3}-10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}-4 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}-10^{-5}$
$10^{-2}-10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}-2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-5}-4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-5}-10^{-4}$
$10^{-1}-1,5$	$2 \cdot 10^{-1}-3,15$	$4 \cdot 10^{-4}-6,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}-0,8 \cdot 10^{-3}$

Подобным путем производили определение ионов Br^- из концентрированных растворов. В исходном растворе концентрация бромид-ионов составляла 3,12 ммоль/л, т.е. была близка к насыщению. Разбавлением этого раствора получали ряд анализируемых растворов. В хроматографируемых пробах содержалось от 500 до 20 мкг или от $6,25 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ ммоль ионов Br^- . Были получены хроматограммы с четкими зонами-пиками $AgBr$, высота которых находилась в прямолинейной зависимости от концентрации (рис.2.20, б).

Приведенные данные показывают, что, подбирая титр бумаги, можно проводить количественное определение во всем диапазоне концентраций: от достаточно близких к концентрации насыщенного раствора самого малорастворимого соединения данного иона до концентрации насыщенного раствора самого его растворимого соединения. Интересно, что титр бумаги, который необходим для хроматографирования больших количеств галогенид-ионов, имеет величину порядка 10^{-3} ммоль/см², т.е. примерно того же порядка, что и содержание серебра на единице поверхности фотобумаги, которое находится в пределах 0,98-2,50 г/м² (10^{-3} ммоль/см²).

2.5.8. Количественная хроматография смеси ионов

При хроматографировании смеси ионов, образующих с ионом осадителем на бумаге менее растворимые, чем импрегнат, осадки, происходит образование сложных зон-пиков [84]: над зоной менее растворимого осадка формируется зона более растворимого осадка, происходит разделение ионов по отдельным зонам. При этом составную пикообразную зону можно рассматривать как систему вписанных друг в друга треугольников с общим основанием, равным диаметру d круглой зоны осадка на первичной хроматограмме (рис.2.21). Конечно, эти треугольники не вполне правильные, стороны их иногда меньше, иногда больше отклоняются от прямой, но это не мешает пользоваться соответствующими геометрическими соотношениями для решения задач количественного хроматографирования.

Как было отмечено выше, зная площадь треугольника (площадь соответствующей зоны-пика) и титр бумаги, можно определить количество ионов, находящихся на этой площади: $a = T_B S_n$ ммоль. Чтобы воспользоваться данной формулой, нужно определить площадь каждого из вписанных треугольников, входящих в составную пикообразную зону, и получить, таким образом, данные для определения количества всех ионов в анализируемой смеси.

Площадь некоторого вписанного треугольника, представляющего собой зону осадка некоторых определяемых ионов, очевидно, равна половине произведения длины основания d на разность высот треугольников. Например, для второй внутренней зоны,

входящей в составную пикообразную зону, показанную на рис.2.21, площадь равна

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

а для последней зоны (в порядке их расположения)

$$S_{n+1} = \frac{1}{2} d (h_{n+1} - h_n).$$

Количество ионов, находящихся в зоне высотой $(h_{n+1} - h_n)$, будет определяться по формуле

$$a_{n+1} = \frac{1}{2} d T_B (h_{n+1} - h_n).$$

Обозначив $\frac{1}{2} d T_B = K_c$, а $(h_{n+1} - h_n) = \Delta h_{n+1}$,

получаем

$$a_{n+1} = K_c \Delta h_{n+1}, \quad (2.30)$$

где Δh_{n+1} - высота зоны для $(n+1)$ -го иона.

Из формулы (2.30) следует, что количество ионов $(n+1)$, находящихся в смеси с другими ионами, также образующими с данным импрегнатом малорастворимые осадки, пропорционально разности высот соответствующих зон, входящих в составную зону на хроматограмме данной смеси ионов. Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментом хроматографирования галогенид-ионов на бумаге, импрегнированной оксидом серебра (I), с титром ($1,6 \cdot 10^{-4}$ ммоль/см²): содержания ионов Br^- и Cl^- , рассчитанные по формуле (2.30), лишь незначительно (в пределах ошибки опыта) отличаются от количества этих ионов, взятых для приготовления искусственных смесей (табл.2.12). Подставленные в (2.30) средние значения разности высот зон имеют следующие значения: $\Delta h_{Br^-} = 20,5$ мм - разность между общей высотой сложной зоны для ионов I^- и Br^- и

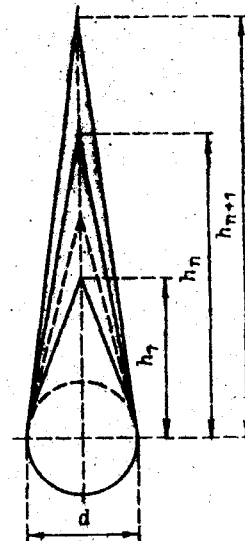


Рис.2.21. Схема составной пикообразной зоны.

высотой зоны для ионов I^- ; $\Delta h_{Cl^-} = 43$ мм — разность между высотой сложной зоны для всех галогенид-ионов и высотой сложной пикообразной зоны для ионов I^- и Br^- .

Прямая зависимость высоты зон от концентрации сохраняется для каждого компонента смеси.

Таблица 2.12. Результаты хроматографирования смеси галогенид-ионов ($n = 10$)

	I^-	Br^-	Cl^-
Высота ионов, $\alpha \cdot 10^5$, ммоль	4,7	12,5	28,2
Расчитано по формуле (2.30), $\alpha \cdot 10^5$, ммоль	—	12,3	27,5

Опытные данные [85] свидетельствуют о возможности реализации данной зависимости лишь при использовании бумаги с оптимальным титром для иона, образующего зону наиболее растворимого осадка. При таком условии Δh для любого другого иона смеси соответствует высоте зоны-пика для такого же количества данного иона, определяемого отдельно.

Таким образом, количество каждого иона в смеси может быть определено как из формулы $\alpha = T_{\epsilon} S_n$, основанной на стехиометрических соотношениях, или из подобной же формулы (2.30), так и путем использования калибровочного графика $\alpha = f(h)$ по величине $h = \Delta h$.

Надо иметь в виду, что в стехиометрических расчетах по площади треугольника результаты получаются несколько заниженными, так как не учитывается площадь нижней половины круглой зоны, равная $\pi d^2/8$ (см. рис. 2.21). Кроме того, как уже было отмечено выше, зоны-пики не имеют вполне правильной формы треугольника и в некоторых случаях сильно деформированы. Тем не менее хроматографирование смесей при правильном подборе условий дает обычно вполне удовлетворительные результаты.

При оптимальном значении титра бумаги превращение импрегниата в осадки определяемых ионов при комнатной температуре идет достаточно быстро до конца. В ряде исследованных случаев осадки располагались строго в порядке растворимости, занимая

каждый четко ограниченную зону в составной зоне. Следовательно, составная зона представляет собой настоящую диаграмму растворимости.

Разделение смеси ионов с последующим их определением было осуществлено и при протекании на бумаге окислительно-восстановительных реакций [94,95]. Образующиеся при этом зонники располагались одна над другой в порядке уменьшения окислительно-восстановительных потенциалов. Так, при хроматографировании растворов смесей платины (IV) и золота (III), а также палладия (II) и золота (III) были получены сложные пикообразные зоны, состоящие из фиолетовых зон золота (III) и образующихся над ними темно-серых зон платины (IV) или палладия (II). Высота последних несколько отличалась от высоты зон-пиков, полученных при хроматографировании таких же количеств индивидуальных ионов: в случае смеси золота (III) и платины (IV) высота зон платины (IV) на хроматограмме была немного меньше высоты зон для такого же количества платины, находящейся в растворе отдельно (особенно заметна эта разница при увеличении в пробе одного из компонентов смеси); высота зон-пиков золота (III) увеличивалась при этом незначительно (табл. 2.13). Хроматографирование проводилось на бумаге, импрегнированной серебром, полученным путем фотолиза впитанного в бумагу $AgNO_3$; концентрация пропитывающего раствора нитрата серебра составляла 0,025 масс. %.

Аналогичные данные были получены при хроматографировании растворов смесей, состоящих из примерно таких же количеств палладия (II) и золота (III). Возможно, что к концу формирования зон-пиков золота (III) в реакцию частично вовлекается платина (IV) или палладий (II), содержание которых к этому моменту значительно выше, чем золота. В результате несколько увеличивается высота зон для золота (III) и уменьшается для платины (IV) и палладия (II).

Расчитанные по формуле (2.30) количества платины (IV) и палладия (II) довольно близки к истинному их содержанию в хроматографируемых пробах, что указывает на возможность использования этой зависимости и в методе окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии (табл. 2.14). Данные для

Т а б л и ц а 2.13. Результаты хроматографирования растворов смеси золота и платины (IV) ($V_{пр} = 0,8$ мл, $n = 10$, $p = 0,95$)

Концентрация компонента, $C \cdot 10^6$ моль/л		Содержание компонента в пробе, μ , мкг		Высота зон-пиков, h , мм		
				в смеси		
Au (III)	Pt (IV)	Au (III)	Pt (IV)	Pt (IV) + Au (III)	Au (III)	отдельно Au (III)
4,1		0,06		20,7±0,9	2,1±0,2	2,3±0,3
7,6	26	0,12	0,40	21,0±0,7	3,5±0,4	2,8±0,4
15		0,24		22,0±2,0	5,4±0,5	4,7±0,6
25		0,40		23,2±1,0	7,4±0,6	6,7±0,8
	7,7		0,12	7,8±0,3	5,4±0,2	3,1±0,3
25	15	0,40	0,24	11,7±0,4	6,2±0,2	8,2±0,2
	26		0,40	19,2±0,6	6,9±0,3	17,2±1,2
	38		0,60	24,0±0,4	6,6±0,2	24,2±1,3

Т а б л и ц а 2.14. Определение платины (IV) и палладия (II) в смеси с золотом (III) ($n = 5$)

Разность высот зон-пиков, Δh , мм	Количество компонента в пробе, $a \cdot 10^5$, ммоль	
	взято	рассчитано по формуле (2.30)
	Платины (IV)	
2,4	0,24	0,23
5,5	0,49	0,52
12,3	0,82	1,10
17,4	1,24	1,60
	Палладия (II)	
6,2	0,28	0,20
16,5	0,56	0,53
22,1	0,75	0,71
32,0	1,12	1,02

расчета по формуле (2.30) были получены хроматографированием смесей на импрегнированной серебром бумаге с титром $3,8 \times 10^{-5}$ ммоль/см². Содержание золота (III) в пробах составляло $6 \cdot 10^{-6}$ и $4,6 \cdot 10^{-6}$ ммоль в смеси с платиной (IV) и палладием (II) соответственно. Разность высот зон Δh определяли вычитанием средней высоты зоны золота (III) из общей средней высоты составной пикообразной зоны платины (IV) и золота (III) или палладия (II) и золота (III). Более близкие к расчетным результатам можно было бы получить при более тщательном подборе титра для каждой хроматографируемой пары. Следует отметить, что определение каждого компонента смеси можно проводить и по калибровочному графику, используя прямолинейную зависимость высоты зон от концентрации (рис.2.22).

Присутствующие в исследуемом растворе микро- и макропримеси, не взаимодействующие или слабо взаимодействующие с импрегнатом, вымываются из зон подвижной фазой при развитии хроматограммы и, как правило, не мешают определению. Как показали экспериментальные данные, методом титриметрической окис-

анализно-восстановительной хроматографии можно определять золото (III) в присутствии 300-350-кратных количеств меди (II), кобальта (II) и никеля (II). В одной из серий опытов хроматографировали раствор смеси, содержащей $7,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,15 мг/мл) золота (III), $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (15 мг/мл) одного из

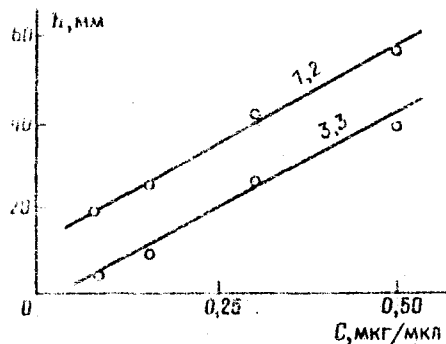


Рис. 2.23. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации золота палладия (II) в присутствии золота (III).

Цифры над кривыми - титр бумаги, $T_5 \cdot 10^5$ ммоль/см².

концентрация Au (III) в анализируемом растворе составляла $7,6 \times 10^{-4}$ моль/л или 0,15 мг/мл, концентрация Fe (III) - $2,7 \cdot 10^{-1}$; $2,7 \cdot 10^{-2}$ и $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л или 15; 1,5 и 0,15 мг/мл соответственно) пикообразные зоны золота на хроматограммах не формировались. Мешающее влияние Fe (III) устраняли, добавляя в подвижную фазу маскирующие реагенты [91,94].

На формирование и высоту зон железа (III) при определении его методом сорбционной титриметрической хроматографии многие примеси не оказывали заметного влияния. В искусственных растворах для хроматографирования наряду с Fe (III) присутствовали ионы Cu^{2+} (в десятикратном избытке по отношению к Fe (III)), ионы Co^{2+} и Ni^{2+} (примерно в трехкратном избытке), а также алюминий, кальций, магний, калий [96]. Зоны железа (III) формировались благодаря сорбции его на целлюлозных волокнах [97].

указанных выше ионов и раствор одного лишь золота (III), взятого в таком же количестве. Высота зон-пиков золота была практически одинаковой для всех хроматографируемых растворов, т.е. сопутствующие ионы в указанных количествах не мешали определению.

В присутствии железа (III) при соотношениях в растворах Au(III): Fe (III) $\approx 1 : 355$; $1 : 35,5$; $1 : 3,55$ (кон-

Очевидно, при развитии хроматограммы протекает реакция гидролиза, в результате чего железо (III) осаждается на бумаге в виде основной соли [96].

Определению серебра (I) на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом меди, не мешали 50-кратные количества в растворе свинца и 25-кратные количества ионов кадмия, кальция, стронция, бария и магния [78].

На примере хроматографирования указанных выше смесей продемонстрированы большие возможности титриметрической хроматографии как метода определения основного компонента на фоне сопутствующих элементов, вымывающихся из зон при развитии хроматограмм и поэтому не мешающих определениям.

Предварительные опыты показали, что разделение можно проводить и на импрегнированных узких полосках бумаги. Они более удобны для разделения путем разрезания полученной на них хроматограммы на отдельные зоны. Для определения содержания ионов в смеси нужно знать длину каждой зоны и длину сложной зоны. Как видно из рис. 2.23, длина зоны более растворимого осадка, например второй, определяется разностью длин $l_2 - l_1$, поэтому количество второго вида ионов, находящегося в смеси с первым видом, равно $\alpha_2 = T_n (l_2 - l_1)$. Количество $(n+1)$ -ионов, находящегося в смеси с n -ионами, будет составлять

$$\alpha_{n+1} = T_n \Delta l, \quad (2.31)$$

где Δl - разность длин зон ($\Delta l = l_{n+1} - l_n$); T_n - титр носителя (узкой полоски бумаги или нити), ммоль/см².

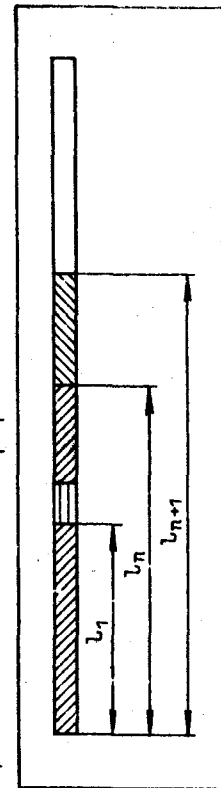


Рис. 2.23. Схема составной зоны при хроматографировании смеси ионов на импрегнированной узкой полоске бумаги.

При постоянном титре носителя количество ионов, находящихся в смеси с n -ионами, рассчитывается по формуле

$$a_{n+1} = K_n \Delta l, \quad (2.32)$$

т.е. пропорционально разности длин соответствующих зон, образованных более и менее растворимыми осадками. Очевидно, что зависимость (2.32) действительна при хроматографировании смеси ионов на узких полосках и на нитях с титром, оптимальным для иона, образующего более растворимый осадок, как это имело место в методе пиков.

Следует отметить возможность проведения качественного анализа смесей ионов по вторичным хроматограммам (например, использование хроматограмм для открытия галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе). По-видимому, данный метод разделения смесей можно использовать и для изучения окислительно-восстановительных процессов.

3. МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В зависимости от природы импрегната и анализируемых веществ на импрегнированном носителе протекают различные химические реакции. Исходя из типа реакций, выделяют методы осадочной, комплексобразовательной и окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии. В ряде случаев образование зон происходит в результате растворения или вымывания импрегната из носителя, например из бумаги. Здесь имеет место растворительная хроматография [98-106], для которой характерны, например, реакции нейтрализации. Наряду с перечисленными, очевидно, возможны также методы, основанные на межмолекулярном взаимодействии.

3.1. Осадочная и комплексобразовательная титриметрическая хроматография

3.1.1. Импрегнированная бумага

Применяя для импрегнирования носителя различные неорганические и органические реагенты, можно проводить количественное определение практически всех ионов из разбавленных и концентрированных растворов, а также их разделение и идентификацию. Подбором высокочувствительных реакций обеспечивается определение данного вида ионов в присутствии посторонних, не взаимодействующих с импрегнатом в этих условиях веществ, вымываемых из зон подвижной фазой при развитии хроматограммы.

Из неорганических осадителей используют малорастворимые соединения некоторых сильных кислот, например хлористоводородной и серной. На бумаге, импрегнированной $PbSO_4$, определяют ионы $Cr_2O_7^{2-}$ ($2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) из растворов $K_2Cr_2O_7$, образующиеся слабоокрашенные зоны проявляют 1-(2-пиритилазо)-резорцином (ПАР). Иодид-, бромид- и роданид-ионы разделяют и

определяют из разбавленных и концентрированных растворов их солей на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра [63,84]. Импрегнированную $AgCl$ бумагу можно применять также для определения ртути (II), цианид-, сульфид-, арсенид-, арсенат- и ряда других ионов, образующих с импрегнатом менее растворимые осадки.

Однако далеко не всякую реакцию осаждения можно использовать в осадочной титриметрической хроматографии для определения ионов из водных растворов. При определении, например, иодид-ионов на бумаге, импрегнированной $PbCl_2$, желтые зоны PbI_2 , не успев сформироваться, вымываются подвижной фазой (водой). Очевидно, растворимость осадка PbI_2 , образующего зоны, достаточно высокая, и данную реакцию осаждения нельзя использовать в титриметрической хроматографии.

Для лучшего формирования пиковых хроматограмм применяют при их развитии растворы органических веществ, понижающих растворимость осадка зон. С этой целью при определении ионов SO_4^{2-} на бумаге, пропитанной $BaCl_2$, первичные хроматограммы промывают 30%-ным раствором этилового или пропилового спирта [73]. Очевидно, используя в некоторых случаях в качестве подвижной фазы органические растворители, можно проводить определение на бумаге, импрегнированной хорошо растворимым осадком реагента. Свинец и барий, например, определяют на бумаге, импрегнированной сульфатом натрия или калия.

Из неорганических осадителей большой интерес представляют соли слабых кислот: карбонаты, фосфаты, сульфиды, оксалаты и другие, а также гидроксиды металлов. Нанося на бумагу фосфат-ионы, можно определять на ней многие элементы, проявляя бесцветные зоны фосфатов различными проявителями [67, 68,74]. Определение сульфат- и фосфат-ионов из растворов их натриевых солей и кислот было показано на бумаге, импрегнированной оксалатом бария.

Возможность использования сульфидов проверена на примере определения серебра из растворов его сульфата и нитрата на бумаге, импрегнированной сульфидом меди. Опыт проводили при температуре $1-2^{\circ}C$ (при свете красной лампы). В интервале концентраций ионов Ag^+ , составляющем примерно 0,01-

0,06 мол/л, зависимость высоты образующихся зон-пиков сульфата серебра от концентрации была прямолинейной. Очевидно, тщательно подобрав условия, можно проводить хроматографирование, используя малорастворимые сульфиды. Но работа с ними трудоемка, неудобна из-за необходимости работать с H_2S или Na_2S и в ряде случаев последние лучше заменить, как это делают обычно в химическом анализе, такими осадителями, как, например, диэтилдитиокарбаминаты.

В осадочной титриметрической хроматографии могут быть также использованы хроматы.

Что касается малорастворимых оксидов и гидроксидов, то исследование условий их применения дает обнадеживающие результаты. Так, при определении галогенид-ионов бумагу импрегнировали оксидом серебра (I); на примере хроматографирования хлористоводородной кислоты установлена возможность определения кислот на бумаге, импрегнированной $Fe(OH)_3$, который при этом растворялся (метод растворительной хроматографии).

Перспективным представляется использование силикатов, отличающихся малой растворимостью. Импрегнируя бумагу сравнительно растворимым силикатом, например силикатом кальция, можно определять на ней катионы Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} и другие. Опробованное определение Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Al^{3+} на бумаге, импрегнированной $CaSiO_3$, дало положительные результаты. Для импрегнирования бумаги использовали двуокись кремния, растворимость которой при температуре $38^{\circ}C$ составляет 0,017 г/л и является достаточной для пропитки бумаги. Всушенную на воздухе бумагу с предварительно нанесенной на нее SiO_2 пропитывали затем гидроксидом кальция. Определение указанных выше ионов на импрегнированной $CaSiO_3$ бумаге проводили из кислых растворов. Бесцветные зоны алюминия проявляли спиртовым раствором кварцетина. Вершины зон фиксировали при освещении пиковых хроматограмм ультрафиолетовым излучением.

Находят применение и органические реагенты, содержащие в своем составе соле- и комплексобразующие группы атомов, обеспечивающие высокую чувствительность и избирательность реакций [101-103]. Благодаря малой растворимости и интенсивности окра-

ки образуемых соединений, установлена целесообразность применения некоторых органических осадителей в титриметрической хроматографии. Так, при определении ряда катионов для пропитки бумаги использовали диэтилдитиокарбаминат натрия (NaDDK) [84], диметилглиоксим и рубановодородную кислоту [59], висмутол [90], дающие прочные внутрикомплексные соединения с целым рядом ионов.

Как реагент для многих элементов представляет интерес 8-оксихинолин. Правда, большое влияние на процесс образования оксихинолятов состава среды, в том числе концентрации водородных ионов, несколько затрудняет его использование при анализе реальных растворов.

Малая растворимость в воде многих органических реагентов не мешает использовать их для импрегнирования носителя, так как с этой целью чаще всего применяются сравнительно низкие концентрации пропитывающих растворов (иногда сотые доли процента). Опыт показал, что органические растворители, применяемые для растворения реагентов, не мешают определению, испаряясь с поверхности бумаги [59].

Ассортимент органических реагентов для определения неорганических ионов, предложенный Всесоюзным научно-исследовательским институтом химических реагентов и особо чистых веществ [104], дает возможность прямыми или косвенными методами химического анализа с максимальной простотой и точностью определять в разнообразных объектах до 77 элементов. Многие из предлагаемых реагентов нашли применение в титриметрической хроматографии.

В некоторых случаях возможно определение ионов на бумаге, не пропитанной реагентом. Для этого в качестве подвижной фазы при развитии хроматограммы используют раствор осадителя для анализируемых веществ. В качестве примера укажем на определение калия в интервале концентраций 0,5–1,5 мг/мл из технических растворов [70]. Присутствующие в этих растворах ионы аммония предварительно удаляют восстановлением формальдегида для развития хроматограммы полоски бумаги с нанесенными на нее осадителями и исследуемыми растворами опускают в раствор калийглицерата натрия и аммиака.

Образование правильных зон-пиков осадка $\text{Cu}(\text{DDK})_2$ наблюдается промыванием полосок не импрегнированной хроматографической бумаги 0,5%-ным раствором NaDDK [92]. На полоски предварительно наносят капилляром стандартные растворы CuSO_4 .

3.1.2. Определение сульфат-ионов

Существует два различных способа определения сульфат-ионов [73].

По первому способу сульфат-ионы определяют в интервале концентраций 0,01–0,1 моль/л на хроматографической бумаге марки "С", пропитанной вначале раствором хлорида бария, а затем раствором желатинны. Для лучшего формирования зон-пиков осадка в качестве подвижной фазы используют 30%-ный этиловый или пропиловый спирт. Полученные вторичные хроматограммы проявляют, опрыскивая их из пульверизатора 0,1%-ным водно-ацетоновым раствором родизоната натрия. На бумаге, окрашиваемой при этом в красный цвет образующимся комплексом родизоната бария, четко проявляются белые пикообразные зоны сульфата бария.

В интервале концентраций 0,02–0,06 моль/л оптимальные результаты получают на бумаге, пропитанной примерно 0,005 М раствором BaCl_2 , а затем 0,015%-ным раствором желатинны. Высота зон-пиков, которые измеряют после проявления вторичной хроматограммы родизонатом натрия, находится в прямолинейной зависимости от концентрации. На процесс формирования зон и их высоту изменение рН определяемого раствора от 2 до 7,5 практически не оказывает влияния.

Определению не мешают ионы калия, натрия, аммония, нитрат- и хлорид-ионы, присутствующие в хроматографируемых искусственных смесях в количествах, намного превышающих содержание сульфат-ионов [73]. Одинаковое или большее содержание в растворе фторид-ионов по сравнению с сульфат-ионами ухудшает формирование зон-пиков сульфата бария, увеличивая их высоту. Влияние фторид-ионов устраняют, закомплексовав их нитратом бароконила.

Относительная погрешность определения сульфат-ионов из 0,02 М растворов составляет 7,5%, из 0,1 М – 4%.

Второй способ определения отличается тем, что к приготовленному для пропитки бумаги раствору $BaCl_2$ прибавляют небольшие количества желатин и красителя активного желтого 2КТ (0,03 г желатин и 0,01–0,015 г красителя на 100 мл раствора $BaCl_2$). Как известно, активный желтый поглощается кристаллами $BaSO_4$, которые приобретают при этом желтую окраску.

На импрегнированную бумагу калиброванным капилляром объемом 3–4 мкл наносят пробы исследуемых растворов. Для развития хроматограммы конец полоски с нанесенными пробами раствора сульфат-ионов (первичную хроматограмму) опускают концом ниже нанесенных проб в воду. Как показали опытные данные, погружение полосок на небольшую глубину (1–2 мм) замедляет подъем воды вверх по бумаге, что способствует лучшему формированию зон. Краситель вымывается из бумаги водой, но поглощаемый осадком $BaSO_4$ окрашивает пикообразные зоны в интенсивный желтый цвет.

При определении ионов SO_4^{2-} на бумаге, пропитанной 0,005 М раствором $BaCl_2$ с добавлением желатин и красителя, имеет место прямолинейная зависимость между высотой зон и концентрацией в интервале от 0,001 до 0,02 моль/л. Для определения ионов SO_4^{2-} из более концентрированных растворов (0,02–0,1 М) используют бумагу, пропитанную 0,01 М раствором $BaCl_2$.

Четкость зон осадка $BaSO_4$ увеличивается после опрыскивания вторичных хроматограмм 0,1%-ным водно-ацетоновым раствором родизоната натрия. Относительная погрешность определения составляет 4,5–8,0%. Разработана методика определения сульфат-ионов (по первому способу) в некоторых технических продуктах.

3.1.3. Определение фторид-ионов

Определение 0,15–1,20 мкг фторид-ионов из растворов фторида натрия проводят на бумаге, импрегнированной фосфатом алюминия [68]. Для концентраций фторид-ионов в интервале $2,6 \times 10^{-3}$ – $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л оптимальные результаты получены на хроматографической бумаге марки "С", пропитанной вначале раствором Na_2HPO_4 , а затем раствором $AlCl_3$. Концентрация $AlCl_3$

в пропитываемом растворе составляет $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Na_2HPO_4 – $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Хорошо воспроизводимые результаты определения фторид-ионов в указанном интервале концентраций, полученные на бумаге, пропитанной только $4 \cdot 10^{-4}$ М раствором $AlCl_3$, позволяют предполагать образование на волокнах бумаги основной соли, т.е. фактически имеет место импрегнирование мало-растворимым осадком. Однако в данном случае чувствительность определения значительно меньшая, чем на бумаге, импрегнированной фосфатом алюминия (рис.3.1).

Чтобы проявить неокрашенные и поэтому незаметные для глаза хроматографические зоны, предварительно подсушенную вторичную хроматограмму опрыскивают из пульверизатора 0,1%-ным раствором кварцетина и снова подсушивают. Затем хроматограмму обрабатывают 0,1 М HCl , еще влажной вносят в поток ультрафиолетового излучения и фиксируют вершины зон, измеряя их высоту. Таким образом, для проявления бесцветных зон используют свойство фторид-ионов гасить люминесценцию соединения алюминия с кварцетином. При облучении вторичной хроматограммы ультрафиолетовым излучением вершины темных зон фторид-ионов хорошо фиксируются на фоне оветящейся бумаги.

Определению не мешает изменение pH анализируемого раствора от 3,5 до 10, а также присутствие в растворе сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов. Влияние фосфат-ионов на определение заметно уже при содержании их в растворе в два раза меньшем, чем фторид-ионов.

Пользуясь данной методикой, определяют фторид-ионы на

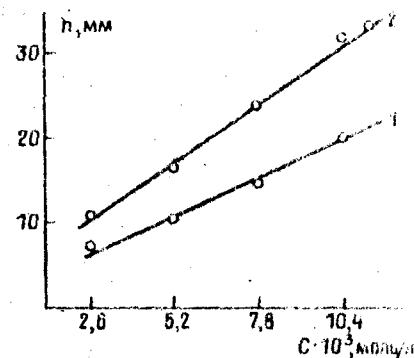


Рис.3.1. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации фторид-ионов при определении на бумаге, импрегнированной $AlCl_3$ (1) и $AlPO_4$ (2).

растворов солей гексафторсиликатов натрия и аммония с относительной погрешностью, не превышающей 2,5%.

Разработанная в указанном интервале концентраций методика определения ионов F^- была использована для анализа технических продуктов.

3.1.4. Определение галогенид- и роданид-ионов

Определение ионов I^- , Br^- , Cl^- и SCN^- проводят на бумаге, импрегнированной $AgCl$ или Ag_2O .

Для приготовления импрегнированных образцов полоски хроматографической бумаги марки FN-3 пропитывают раствором $AgNO_3$ нужной концентрации и подсушивают на воздухе в затемненном месте. Затем часть полосок обрабатывают раствором $NaCl$, а часть - раствором $NaOH$, чтобы импрегнировать бумагу соответственно $AgCl$ и Ag_2O . Концентрацию используемых растворов $NaCl$ и $NaOH$ берут примерно в 1,5-2 раза большей концентрации $AgNO_3$ в пропитываемом растворе. Бумагу, обработанную раствором $NaOH$, промывают сразу же водой, а пропитанную раствором $NaCl$, промывают водой после подсушивания. Импрегнированную соединениями серебра бумагу хранят в конверте из черной бумаги в затемненном месте.

В качестве подвижной фазы используют диэтилрованную воду.

Слабая окраска зон осадков AgI , $AgBr$ и $AgSCN$, полученных при развитии хроматограмм, усиливается при освещении вторичных хроматограмм лампой дневного или ультрафиолетового света. Со временем хроматографические зоны становятся более контрастными на фоне изменяющего на свету окраску импрегниата.

На бумаге, импрегнированной $AgCl$, зоны осадка AgI имеют желто-зеленую, $AgBr$ - светло-лиловую, $AgSCN$ - серую окраску. Малозаметные из-за слабой окраски зоны осадка $AgSCN$ проявляют, накладывая на хроматограмму полоску фильтровальной бумаги, смоченную приблизительно 2-3%-ным раствором $FeCl_3$. После проявления вторичной хроматограммы вершины окрашенных в красный цвет зон-пиков сразу же отмечают карандашом, так как спустя непродолжительное время контуры проявленных зон расплываются.

На бумаге, импрегнированной Ag_2O , зоны осадка AgI имеют лиловую окраску, $AgBr$ - красно-лиловую, $AgCl$ и $AgSCN$ - желтую.

На бумаге, импрегнированной $AgCl$ и Ag_2O , методом пиков проанализированы растворы, содержащие как микро-, так и макроколичества указанных выше ионов.

Растворы KI , KBr , KCl и $KSCN$, предназначенные для определения микроконцентраций, готовят разбавлением исходных растворов, содержащих 100 мг/мл определяемого иона. Это соответствует следующим концентрациям ионов (моль/л): I^- - 0,69; Br^- - 1,25; Cl^- - 2,8; SCN^- - 1,72. Интервал определяемых концентраций для каждого иона составляет 10^{-3} - 10^{-1} моль/л.

Оптимальные результаты получены на образцах бумаги, импрегнированной $AgCl$ и Ag_2O , при следующих концентрациях пропитываемых растворов $AgNO_3$, моль/л (или в процентах): I^- - $7 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-3}$ (0,013-0,025); Br^- - $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ (0,04-0,15); Cl^- - $4 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ (0,075-0,25); SCN^- - $1,3 \cdot 10^{-2}$ - $4,3 \cdot 10^{-2}$ (0,075-0,25). Предел обнаружения для ионов I^- составляет 0,25 мкг, для остальных ионов - приблизительно 1 мкг.

Зависимость высоты зон-пиков от концентрации указанных ионов прямолинейна. На рис.3.2 эти зависимости представлены для микроколичеств ионов I^- , SCN^- и Br^- при определении на бумаге разного титра, импрегнированной $AgCl$.

Если при определении малых концентраций этих ионов для пропитки бумаги используют $7 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-2}$ М (0,0125-0,25%-ные) растворы $AgNO_3$, то при определении более высоких концентраций - $1,8 \cdot 10^{-2}$ - $1,5 \cdot 10^{-1}$ М (0,3-2,5%-ные) растворы. Приготовление более концентрированных растворов иодид-ионов для хроматографирования описано на с. 55. Определение бромид-ионов из концентрированных растворов дано на с. 57.

Таким образом, регулируя величину титра бумаги, определяют количество ионов методом пиков в широком диапазоне концентраций (моль/л): I^- - $1,7 \cdot 10^{-2}$ - 3,15; Br^- - $6,3 \cdot 10^{-3}$ - 3,12; Cl^- - $1,4 \cdot 10^{-2}$ - 3,0; SCN^- - $8,6 \cdot 10^{-3}$ - 8,0.

Как отмечалось в разделе (2.5.5), чувствительность определения ионов методом титриметрической хроматографии может быть повышена, если использовать носители как можно меньше

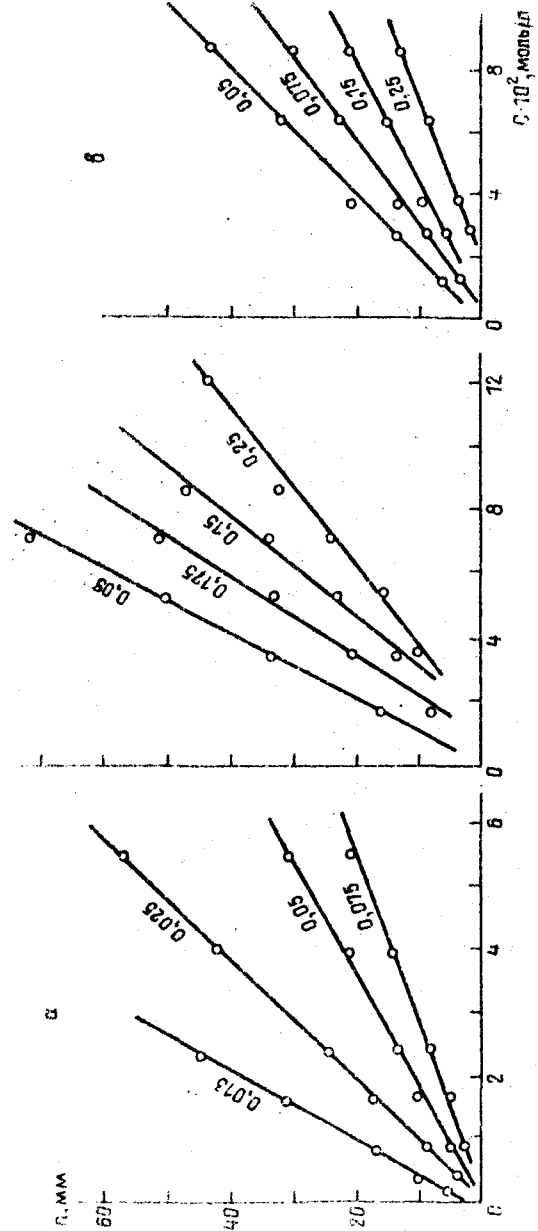


Рис. 3.2. Изменение высоты зон-пиков в зависимости от концентрации иодид- (а), роданид- (б) и бромид-ионов (в). Цифры над кривыми - концентрации пропитываемого раствора AgNO_3 в масс.-%.

Цифры над кривыми - концентрации пропитываемого раствора AgNO_3 в масс.-%.

объема, например узкие полоски бумаги, впитывающие меньший объем жидкости при развитии хроматограммы. На импрегнированных узких полосках удалось расширить диапазон определяемых концентраций и значительно повысить чувствительность определения микроколичеств SCN^- и Cl^- .

Для определения ионов SCN^- листы хроматографической бумаги размером 6×15 см пропитывают 0,075%-ным раствором AgNO_3 , слегка подсушивают в затемненном месте, а затем пропитывают 0,03%-ным раствором NaCl . Высушенную бумагу дважды промывают в дистиллированной воде и хранят в темных конвертах. Исследуемые растворы в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л роданид-ионов готовят разбавлением исходного раствора KSCN , содержащего 1,72 моль/л ионов SCN^- .

Перед определением листы импрегнированной бумаги нарезают полосками шириной 2 мм. Конец полоски опускают примерно на 2 мм в исследуемый раствор, налитый на часовое стекло, которое помещают затем на дно хроматографа или химического стакана. Верхний конец полоски закрепляют на крышке с прорезью. Раствору дают впитаться до определенной метки, после чего полоску вынимают из раствора и слегка подсушивают на воздухе. Бесцветные прямоугольные зоны Ag_2SCN проявляют 0,2 М раствором FeCl_3 , протягивая полоску через раствор последнего.

Длина образовавшихся зон осадка (l) находится в прямой зависимости от концентрации ионов SCN^- .

Аналогичным образом проводят определение ионов Cl^- из его $2,8 \cdot 10^{-5}$ - $2,8 \cdot 10^{-3}$ М растворов на полосках бумаги, пропитанной 0,05%-ным раствором AgNO_3 .

При известном титре бумаги, который для узких полосок представляет собой количество реагента, приходящегося на единицу длины стандартной полоски (полоски определенной ширины), содержание ионов во впитанном постоянном объеме раствора вычисляют по формуле $\alpha = T_s l$.

Определение галогенид- и роданид-ионов на узких полосках импрегнированной бумаги сдвигает границу определяемых концентраций по сравнению с методом пиков: для ионов Cl^- нижняя граница определения составляет $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, для ионов SCN^- - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Чувствительность определения увеличивается [106].

3.1.5. Хроматографирование смеси галогенид-ионов

Особенно наглядные результаты получают при хроматографировании смесей галогенид-ионов.

В серии опытов проводят количественное определение из одной пробы пары ионов — Cl^- и Br^- , Br^- и I^- , либо трех ионов, пользуясь для хроматографирования бумагой, импрегнированной AgCl или Ag_2O . Одновременно с анализируемой смесью ионов на бумагу для сравнения наносят пробы растворов, содержащих только один из этих ионов в количестве, равном его содержанию в смеси.

При хроматографировании смеси вначале, как и следовало ожидать, начинает расти зона осадка, растворимость которого наименьшая, высота зоны осадка каждого из этих ионов в составной пикообразной зоне получается в пределах ошибки опыта такой же, как и в том случае, когда определяемый ион находится в растворе один.

Определение пары ионов Br^- и I^- проводят на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, при пропитке ее вначале 0,05%-ным ($3 \cdot 10^{-3}$ М) или 0,1%-ным ($6 \cdot 10^{-3}$ М) раствором AgNO_3 , а затем NaCl . Титр бумаги составляет $6,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,6 \times 10^{-5}$ ммоль/см² соответственно. Определение ионов Cl^- , Br^- и I^- выполняют на бумаге, импрегнированной Ag_2O , при пропитке бумаги вначале 0,125%-ным ($7 \cdot 10^{-3}$ М) раствором AgNO_3 , а затем NaOH . Титр бумаги $1,6 \cdot 10^{-4}$ ммоль/см². Для очень малых концентраций этих ионов, когда пикообразная зона не формируется, измеряют радиус круглой зоны осадка.

В ряде опытов изменяли содержание в смеси одного из ионов, оставляя постоянными концентрацию и, следовательно, абсолютное количество в пробах другого: в первом и втором опытах (табл.3.1) варьировали содержание в пробах ионов Br^- при постоянном содержании иодид-ионов, равном в первом опыте 10,0 мкг, во втором — 2,0 мкг. При этом высота зоны-пика AgI при определении одних лишь ионов I^- в первом опыте в среднем составляет 19,0 мм, во втором — 4,0 мм.

Приведенные данные показывают, что присутствие ионов I^- практически не отражается на результатах определения ионов Br^- ; наблюдается хорошее приближение последних к результа-

Таблица 3.1. Хроматографирование смеси микроколичеств ионов Br^- и I^- при постоянном содержании ионов I^- в пробе (титр бумаги $6,5 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см²)

a , мкг	Взято ионов Br^-	Высота зоны осадка, h , мм		
		$a \cdot 10^5$, ммоль	Общая (для смеси)	AgBr (в смеси с I^-)

Опыт 1. В пробах содержится 10,0 мкг ($7,8 \cdot 10^{-5}$ ммоль) ионов I^-

0,5	0,63	19,5	0	1,5*
1,0	1,25	18,0	0	3,0*
2,0	2,50	24,0	5,0	6,0
6,0	7,50	38,5	19,5	20,5
10,0	12,50	48,5	29,5	31,0

Опыт 2. В пробах содержится 2,0 мкг ($1,6 \cdot 10^{-5}$ ммоль) ионов I^-

0,5	0,63	4,0	0	1,5*
1,0	1,25	4,0	0	3,0*
2,0	2,50	9,0	15,0	5,0
6,0	7,50	22,5	18,5	20,5
12,0	15,0	40,0	36,0	37,0

* Диаметр круглой зоны осадка.

там определения соответствующих количеств ионов Br^- , взятых в определенности.

В двух следующих опытах (табл.3.2) варьировали содержание в пробе ионов I^- , в то время как содержание ионов Br^- в опытах остается одним и тем же (10,0 мкг); титр бумаги во втором опыте примерно в два раза больше, чем в первом. Средняя высота зоны-пика AgBr для ионов Br^- , определяемых отдельно, в первом опыте равна 30,6 мм, во втором — 17,4 мм.

Так же, как и в описанных выше опытах, хроматографирование смеси ионов идет без заметного влияния определяемых ионов

Т а б л и ц а 3.2. Хроматографирование смеси микроколичеств ионов Br^- и I^- при содержании ионов Br^- в пробе 10,0 мкг ($12,5 \cdot 10^{-5}$ ммоль)

Взято ионов I^-		Высота зоны осадка, h , мм		
α , мкг	$\alpha \cdot 10^5$, ммоль	Общая	AgI	AgBr
Титр бумаги $6,5 \cdot 10^{-5}$ ммоль/ см^2				
0,5	0,39	34,0	1,5*	32,5
1,0	0,78	34,0	2,5*	31,5
2,0	1,57	37,0	5,0	32,0
6,0	4,72	44,0	13,5	30,5
8,0	6,29	50,0	19,0	31,0
12,0	9,54	56,5	25,5	30,0
16,0	12,58	61,5	33,0	28,5
20,0	15,70	72,0	43,0	29,0
Титр бумаги $1,3 \cdot 10^{-4}$ ммоль/ см^2				
0,5	0,39	18,5	1,0*	17,5
1,0	0,78	18,5	1,5*	17,0
2,0	1,57	20,5	2,5*	18,0
6,0	4,72	25,0	7,0	18,0
8,0	6,29	30,0	10,0	20,0
12,0	9,54	31,5	14,0	17,5
16,0	12,58	34,0	18,0	16,0
20,0	15,70	36,5	21,5	15,0

* Диаметр круглой зоны осадка.

друг на друга. Результаты определения ионов по формуле (2.30) в пределах ошибки опыта совпадают с результатами определения каждого иона в отдельности. Эти наблюдения подтверждаются и при хроматографировании смесей ионов Br^- и Cl^- , которое проводят аналогично, пользуясь бумагой, импрегнированной Ag_2O .

В заключение приведем результаты серии опытов по хроматографированию смеси галогенид-ионов на бумаге, импрегнированной

Ag_2O , при пропитке ее 0,125%-ным ($7 \cdot 10^{-3}$ М) раствором AgNO_3 , а затем NaOH .

Концентрация анализируемого раствора (моль/л) составляла по ионам: $\text{I}^- - 2,4 \cdot 10^{-2}$; $\text{Br}^- - 6,3 \cdot 10^{-2}$; $\text{Cl}^- - 1,4 \cdot 10^{-1}$. Таким образом, в пробах вместимостью 2 мл находилось ионов, ммоль (мкг): $\text{I}^- - 4,8 \cdot 10^{-5}$ (6); $\text{Br}^- - 1,3 \cdot 10^{-4}$ (10); $\text{Cl}^- - 2,8 \times 10^{-4}$ (10). На импрегнированную бумагу в качестве эталонов наносили также растворы, содержащие только ионы I^- , Br^- или Cl^- , но в таких же количествах, как и в смеси.

Как и следовало ожидать, при хроматографировании сначала появляется зона AgI , затем более светлая зона AgBr и, наконец, темнеющая на свету зона AgCl . Хроматограмма получается очень четкая (рис.3.3). Высоту зон-пиков AgBr и AgCl определяют по разности высот так же, как и в случае хроматографирования пар ионов. Опыты отличаются достаточно высокой воспроизводимостью результатов хроматографирования.

Хроматографирование успешно осуществляется и из концентрированных растворов. Галогенид-ионы определяют в близких к насыщенности растворах KI или KBr , к которым добавляют некоторое количество того или иного галогенид-иона. По полученным хроматограммам определяют содержание каждого иона в смеси (рис.3.4). Хроматографируемые количества ионов указаны в табл.3.3. Следует заметить, что в то время как высота зон AgI для ионов I^- , определяемых отдельно и в смеси с ионами Br^- , практически не изменяется, высота зон AgBr на бумаге с меньшим титром меньше на хроматограмме смеси ионов I^- и Br^- , чем на хроматограмме того же количества ионов Br^- , взятого в

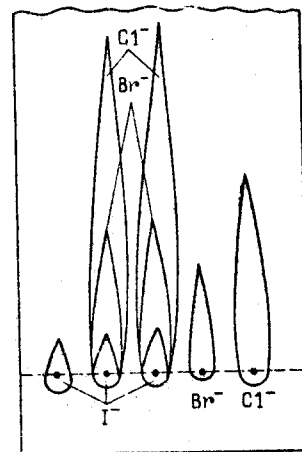


Рис.3.3. Хроматограмма микроколичеств галогенид-ионов, находящихся отдельно и в смеси.

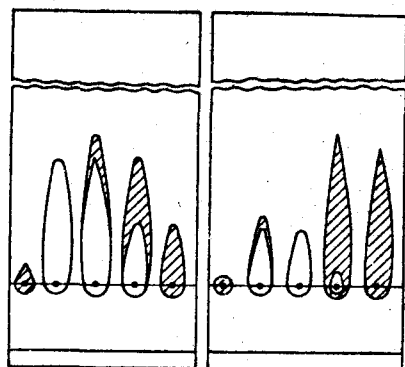


Рис.3.4. Хроматограммы смесей разных макроколичеств ионов

I^- и Br^- в пробе.

Зоны $AgBr$ заштрихованы.

солей, например содержание хлорида и бромидов в иодиде калия, а также получать чистые соли в результате лишь одной физико-химической операции.

Полученные данные для смесей галогенид-ионов указывают на возможность количественного хроматографирования лишь на бумаге оптимального титра для иона, образующего наиболее растворимый осадок.

В [77] предложена методика определения галогенид-ионов, находящихся отдельно и в смеси, на бумаге, пропитанной лишь раствором $AgNO_3$. Концентрация стандартных и анализируемых растворов галогенид-ионов при определении их на бумаге, пропитанной 0,02%-ным раствором $AgNO_3$, находится в интервале 10^{-2} - 10^{-4} моль/л.

Получив первичную хроматограмму галогенид-ионов, ее опускают до линии погружения в 10%-ный раствор K_2CrO_4 и сразу вынимают из этого раствора. Затем для развития хроматограммы ее опускают в 10%-ный раствор глицерина. Перемещаясь вверх по бумаге, K_2CrO_4 вступает в реакцию с импрегнатом ($AgNO_3$), образуя окрашенный осадок. На фоне осадка Ag_2CrO_4 хорошо заметны четкие пикообразные зоны галогенидов серебра.

отдельности. Исключение составляет хроматографирование смеси, в которой ионов I^- значительно меньше, чем ионов Br^- .

Довольно четко идет хроматографирование концентрированных растворов смеси трех ионов: Cl^- , Br^- и I^- (рис.3.5).

Обратим внимание на то, что, разрезая оставшие зоны-пики на части, можно выделять каждый галогенид в отдельности и таким образом определять чистоту

Т а б л и ц а 3.3. Хроматографирование смеси макроколичеств ионов I^- и Br^- на бумаге, импрегнированной $AgCl$

α , мкг	Взято ионов		Высота зон осадка, μ , мм			
	$\alpha \cdot 10^3$, ммоль	Br^-	α , мкг	$\alpha \cdot 10^3$, ммоль	Общая	AgI

Титр бумаги $3,25 \cdot 10^{-3}$ ммоль/ cm^2

800	6,15	60,0	0,75	40,5	35,5	5,0
300	2,30	200	2,5	24,5	17,0	7,5
300	2,30	20,0	0,25	19,0	16,5	2,5
60,0	0,46	500	6,25	43,0	4,0	39,0

Титр бумаги $1,95 \cdot 10^{-3}$ ммоль/ cm^2

800	6,15	60,0	0,75	52,0	45,5	6,5
300	2,30	200	2,5	42,5	20,5	22,0
300	2,30	10,0	0,125	23,5	21,5	2,0
60,0	0,46	500	6,25	62,0	6,0	56,0

Относительное стандартное отклонение при определении галогенид-ионов в хроматографируемом интервале составляет 0,03-0,12.

Методики определения галогенид-ионов привлекают своей наглядностью, четкостью разделения, высокой чувствительностью. Так, например, на импрегнированной соединениями серебра бумаге хорошо видны даже остающиеся отпечатки пальцев, на которых, очевидно, имеются следы хлоридов.

Интересно также, что по пиковым хроматограммам смеси некоторых известных и неизвестных ионов можно производить качественное определение неизвестных ионов. В частности, можно открыть ионы Cl^- , Br^- и I^- при совместном присутствии их в растворе по расположению зон осадков в порядке уменьшения величины растворимости при разной окраске зон этих соединений.

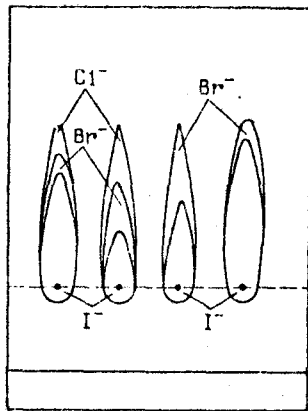


Рис.3.5. Хроматограмма смеси макроколичеств ионов I^- , Br^- и Cl^- .

ионами с образованием зон малорастворимых осадков или прочных комплексов.

3.1.6. Определение меди (II)

Разработка методики определения меди (II), а также приведенной в следующем разделе методики определения теллура и кадмия была связана с необходимостью найти чувствительный и простой метод проведения большого числа определений микроколичеств вышеуказанных элементов из малых порций и малых объемов при анализе полупроводниковых материалов.

Для определения 0,07–1,4 мкг меди (II) из растворов, содержащих $4 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ моль $Cu^{2+}/л$, используют хроматографическую бумагу марки "Б" плотностью 85 г/м². Бумагу пропитывают 0,01–0,1%-ным раствором диэтилдитиокарбамината натрия ($NaDDK$) и после высушивания на воздухе – 0,015%-ным раствором желатин. Оптимальные результаты получают на полосках бумаги, вначале пропитанной 0,05%-ным раствором $NaDDK$, а затем – 0,15%-ным раствором желатин. Для расчета количества меди

Вышеприведенные методики оказались чрезвычайно удобными для наблюдений и вывода закономерностей титриметрической хроматографии.

Большой интерес представляет замена соли серебра, применяемой для импрегирования бумаги, более дешевыми реагентами. В связи с этим следует указать на методику определения микроколичеств хлорид-иона из его санти- и миллимолярных растворов на бумаге, импрегированной нитратом ртути (I) [76]. Для импрегирования бумаги можно использовать и другие высокочувствительные реагенты, если они взаимодействуют с определяемыми

(II) в образцах селенида и сульфида кадмия при определении методом пиков используют рассчитанное по методу наименьших квадратов уравнение калибровочного графика. Относительная ошибка определения меди в микроаналезах (0,5–1,00 мкг) селенида кадмия составляет 17–5% [49].

Так как на бумаге, пропитанной хорошо растворимым диэтилдитиокарбаминатом натрия, трудно добиться надежной воспроизводимости определений, в дальнейшем определение меди (II) проводят на бумаге, импрегированной малорастворимым осадком диэтилдитиокарбамината свинца $Pb(DDK)_2$. Определение меди из водных растворов ее солей (рН 4–5), содержащих $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $1,5 \cdot 10^{-1}$ моль $Cu^{2+}/л$, проводят на бумаге, импрегированной диэтилдитиокарбаминатом свинца, содержащей стехиометрическое количество иона-реагента для хроматографируемых ионов. Для получения такой бумаги ее пропитывают сначала раство-

ром $NaDDK$, затем $Pb(NO_3)_2$ и, наконец, 0,015%-ным раствором желатин [64, 84]. Несмотря на более низкий предел обнаружения меди (II) на бумаге, пропитанной 0,01%-ным раствором $NaDDK$, зоны-пики осадка на ней менее заметны, чем на бумаге, пропитанной 0,05%-ным раствором $NaDDK$. Поэтому при хроматографировании растворов, содержащих $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль $Cu^{2+}/л$, используют бумагу, пропитанную 0,05%-ным раствором $NaDDK$. Предел обнаружения при этом составляет 0,025–0,05 мкг, что примерно на два порядка ниже, чем предел обнаружения меди (II) при определении фотокolorиметрическим методом.

Определение меди (II) не мешает присутствующим в хроматографируемых пробах также же количества серебра и 12-кратные количества свинца и кадмия. Определение из растворов, содержащих $3 \cdot 10^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л меди (II), проводят на бумаге, пропитанной вначале 0,07–0,1%-ным раствором $NaDDK$, а затем

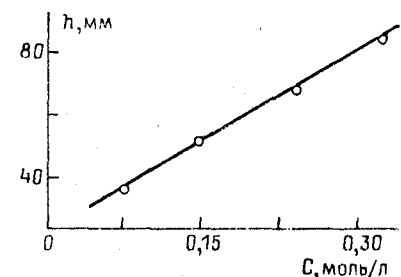


Рис.3.6. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации при определении макроколичеств меди (II).

Определение меди (II) не мешает присутствующим в хроматографируемых пробах также же количества серебра и 12-кратные количества свинца и кадмия. Определение из растворов, содержащих $3 \cdot 10^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л меди (II), проводят на бумаге, пропитанной вначале 0,07–0,1%-ным раствором $NaDDK$, а затем

раствором $Pb(NO_3)_2$. Прямолинейная зависимость высоты зон-пиков от концентрации сохраняется и для более концентрированных растворов меди (II), как это видно из рис.3.6, на котором приводятся данные определения макроколичеств меди (II) (примерно 0,08–0,34 моль/л) на бумаге, пропитанной вначале 0,2%-ным раствором $NaDDK$, а затем нитратом свинца.

Искусственные растворы готовят разбавлением 1 М раствора $CuSO_4$.

Следует отметить, что при обработке бумаги, пропитанной 0,1%-ным и более концентрированными растворами $NaDDK$, а затем раствором $Pb(NO_3)_2$, часть образующегося осадка $Pb(DDK)_2$ теряет сцепление с бумагой и переходит в раствор. Это ухудшает воспроизводимость результатов определения. Тем не менее относительная погрешность определения Cu^{2+} из 0,08–0,34 М растворов составляет 2,7–1,4%.

3.1.7. Определение теллура и кадмия

В основу хроматографирования смеси теллура и кадмия положено различие в растворимости и окраске их соединений с висмутолом-2 в различных средах [71,72,90].

Определение 0,3–3,0 мкг теллура проводят на бумаге, пропитанной 0,1%-ным раствором висмутолом-2. Массовая доля пропитывающего раствора, рассчитанная по формуле (2.15), была оптимальной для определяемых количеств теллура, что подтверждено опытными данными [90].

Исходный раствор готовят растворением 200 мг металлического теллура марки В6 при нагревании в концентрированной серной кислоте. Последнюю выпаривают до влажных солей, растворяя остаток в 0,05 М растворе серной кислоты, и переносят в колбу на 200 мл. Растворы для хроматографирования концентрации от $7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,1 мг/мл) и выше готовят разбавлением исходного, содержащего $7,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1 мг/мл) теллура.

Концентрация исходного раствора сульфата кадмия составляет $4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л (10 мг/мл). Искусственные смеси теллура и кадмия готовят в соотношении 1:1, причем определению теллу-

ра не мешает полуторакратный избыток кадмия. Экспериментальные и расчетные данные определения теллура в смеси с кадмием показывают, что существует прямолинейная зависимость высоты зон-пиков от концентрации теллура в указанном интервале. Предел обнаружения теллура составляет 0,3 мкг, а относительная погрешность приблизительно равна 2%.

На бумаге, пропитанной 0,16%-ным раствором висмутолом-2, определяют 0,15–1,2 мкг кадмия из солянокислых растворов, где он находится в смеси с теллуrom. При развитии хроматограммы происходит четкое разделение компонентов смеси по зонам. При этом светлые зоны-пики кадмия, образующиеся под ярко-желтыми зонами теллура, заметны только на влажной хроматограмме. Их проявляют опрыскиванием подсушенной хроматограммы 0,1%-ным спиртовым раствором дифенилкарбазона в парах аммиака. На бумаге, импрегнированной 0,16%-ным раствором висмутолом-2, прямолинейная зависимость высоты зон от концентрации кадмия наблюдается в интервале концентраций $8,9 \cdot 10^{-4}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,1–С,4 мг/мл). Предел обнаружения кадмия составляет 0,3 мкг, а погрешность определения – в среднем 1,4%.

Следует отметить, что определение теллура и кадмия можно проводить только из солянокислых растворов на бумаге с титром, оптимальным для кадмия.

Методика определения теллура и кадмия, разработанная для искусственных смесей, использована для анализа поликристаллических образцов теллурида кадмия, синтезированных из шихты разного состава. Проанализированы также монокристаллы селенида кадмия, полученные методом вакуумной сублимации, и кристаллы теллурида цинка, выращенные в одинаковых условиях, но с различной предисторией сырья [90].

Данные, полученные при анализе кадмия в теллуриде кадмия методом пиков и методом дифференциальной спектрофотометрии, показывают, что имеет место хорошая сходимость результатов [72,90].

На бумаге, импрегнированной висмутолом-2, была разработана также методика определения микроколичеств теллура в присутствии цинка из солянокислых растворов [90].

3.2. Окислительно-восстановительная титриметрическая хроматография

3.2.1. Бумага для хроматографирования

Равномерно импрегнированная малорастворимым восстановителем или окислителем бумага может быть применена для количественного хроматографирования большого ряда ионов.

Известно, что металлы платиновой группы и золота легко восстанавливаются на металлической меди. Импрегнирование бумаги медью [94,106] производили методом химической металлизации диалектриков [107-109]. Процесс химического меднения, как известно, основан на восстановлении меди из ее комплексной соли формальдегидом в щелочной среде.

Полоски бумаги пропитывали вначале активатором - 0,05%-ным раствором H_2PdCl_6 , затем погружали в вертикальном положении в раствор меднения. В 1 л такого раствора содержалось 5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 25 г $NaKC_4H_4O_6$, 7 г $NaOH$ и 10 мл 40%-ного раствора формальдегида. В процессе меднения поверхность бумаги равномерно покрывалась красно-бурым осадком с металлическим блеском. Как показали микрокристаллоскопические исследования, осадок сплошным слоем покрывал волокна целлюлозы.

При хроматографировании на такой бумаге Pt (IV), Pd (II), Ru (III) и Au (III), находящихся в растворе в виде комплексных ионов, образуются обычные пиксообразные зоны, причем высота зон в исследуемом интервале (примерно 0,1-10 мг/мл) пропорциональна концентрации ионов.

Сравнительно большую величину предела обнаружения (десятые доли микрограмма) можно связать со сравнительно большой разностью потенциалов, при которой протекает выделение благородных металлов на меди. Но чем больше разность потенциалов, тем полнее осаждение и тем большее количество определяемых ионов связывается с импрегиантом в месте нанесения пробы и меньше их остается для образования зоны осадка при развитии хроматограммы. Следует указать также на сравнительно плохую воспроизводимость результатов определения на разных образцах импрегнированной медью бумаги и на трудности,

возникающие при разделении смеси ионов. Это объясняется в первую очередь неустойкостью осадка меди, окисляющейся на воздухе. В зависимости от условий хранения образцов бумаги окисление может приводить к различной степени превращения металлической меди в оксид. При хроматографировании смесей нет четкого разделения зон отдельных элементов [94,106].

Указанные выше недостатки отсутствуют при хроматографировании элементов платиновой группы и золота (III) на бумаге, импрегнированной серебром [110].

Известно, что нитрат серебра, находясь в контакте с органическими веществами, например с бумагой, восстанавливается при освещении [111,112]. Поэтому серебро осаждали на бумаге методом фотохимического восстановления $AgNO_3$, предварительно впитанного в бумагу в виде раствора. Опыт показал, что восстановление ионов Ag^+ на волокнах бумаги происходит в результате фотопереноса электронов от возбужденных молекул целлюлозы.

В образцах бумаги, пропитанной 0,01-0,05%-ными ($6 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ M) растворами $AgNO_3$, а затем облученной в течение одного часа ультрафиолетовым светом лампы ПРК-2, невосстановленные ионы серебра не были обнаружены [94]. Их присутствие было, однако, установлено в бумаге, пропитанной 0,1%-ным (6×10^{-3} M) раствором, где количество ионов Ag^+ составляло примерно $2,2 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см². Определение невосстановленных ионов Ag^+ проводили по методике, описанной в [88].

На бумаге, импрегнированной серебром, определяют микроколичества золота (III), платины (IV), палладия (II) в отдельности, а также смесей золота (III) и платины (IV); золота (III) и палладия (II) [95]. Количество каждого из ионов находят, пользуясь прямолинейной зависимостью высоты зон-пиков от концентрации или зная титр бумаги, по формуле (2.30).

На бумаге, пропитанной 0,02-0,10%-ными ($1,2 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ M) растворами $AgNO_3$, а затем облученной (как описано выше), можно определять рутений (III) из солянокислых растворов соли $(NH_4)_2[Ru(NOCl)_5]$. Интервал определяемых концентраций рутения (III) составлял $5 \cdot 10^{-4}$ -1,0 мг/мл ($5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M).

Заметим, что определение небольших количеств благородных металлов известными методами невозможно без предварительного отделения их от сопутствующих элементов, таких, как медь (II), кобальт, никель, железо (III). При очень низких концентрациях золота (III) необходимо его концентрирование. На бумаге же, импрегнированной серебром, методом титриметрической хроматографии можно определять золото (III) при наличии в растворе значительно больших по сравнению с ним количеств меди, кобальта, никеля и железа (см. раздел 2.5.8).

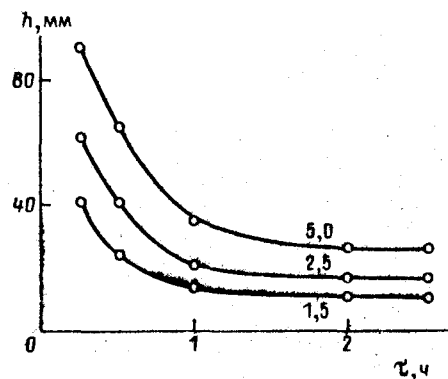


Рис. 3.7. Изменение высоты зон-пиков с изменением времени облучения.

Цифры над кривыми — концентрация золота (III) в анализируемых растворах, $\cdot 10^3$ моль/л.

При облучении фильтровальной бумаги, обладающая слабыми восстановительными свойствами, неоднократно использовалась при выполнении качественных реакций для обнаружения веществ и, в частности, золота (III) [113]. При облучении фильтровальной, а также хроматографической бумаги ультрафиолетовым светом ее восстановительные свойства заметно возрастают. Облученная бумага становится пригодной для определения на ней методом титриметрической хроматографии некоторых окислителей, характеризующихся сравнительно высоким значением окислительно-восстановительных потенциалов, в том числе и ионов AuCl_4^- . При определении микроколичеств таких окислителей на облученной хроматографической бумаге методом пиков зависимость высоты зон от концентрации в определяемом интервале имеет прямолинейный характер.

Для одних и тех же количеств определяемых ионов высота зон зависит от времени облучения. При увеличении времени об-

лучения образцов бумаги от 15 мин до 1 ч высота пикообразных зон золота (III) резко уменьшается (рис.3.7). На образцах бумаги, облученных более 1 ч (до 2,5 ч), высота хроматографических зон практически не изменяется. Это говорит об увеличении титра бумаги при ее облучении лишь до определенного предела. И действительно, если титр бумаги, облученной в течение 15 мин, составлял $1 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см², то титр бумаги, облученной около 2 ч, был равен $2,7 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см². Дальнейшее увеличение времени облучения не приводило к увеличению титра (титр бумаги* рассчитывали по формуле (6.1) по данным хроматографирования H_2AuCl_4). Постоянство титра бумаги в течение длительного времени хранения облученных образцов подтверждено экспериментальными данными [94]. Высота зон-пиков, полученная на облученной бумаге одного и того же титра, для золота (III) оставалась практически неизменной в течение более 90 сут.

Прямолинейная зависимость высоты зон от концентрации имеет место при определении золота (III) из растворов его хлоридного комплекса на бумаге, экспонированной гамма-излучением, что использовано для дозиметрии гамма-излучения. Уменьшение высоты зон золота с возрастанием дозы указывает на увеличение восстановительных свойств бумаги. Последнее обстоятельство подтверждено данными измерения окислительно-восстановительных потенциалов и электронообменной емкости образцов облученной бумаги (см. раздел 4.1). Методом ЭПР установлено наличие радикалов в гамма-облученной бумаге [92,94].

Таким образом, хроматографическую бумагу можно использовать не только как подложку для нанесения на нее реагента хроматографируемых веществ, но и модифицировать обработкой коротковолновым излучением, чтобы затем применить образцы такой бумаги и притом не только в аналитических целях.

* Под титром облученной не импрегнированной бумаги следует понимать количество восстановительных центров или так называемых центров скрытого изображения, приходящихся на единицу ее площади. Количественное исследование показало, что каждый такой центр, находясь в поверхностном слое бумаги, участвует в реакции с окислителем, отдавая ему один электрон.

Для получения образцов бумаги, импрегнированной окислителем, полоски бумаги пропитывают раствором $KMnO_4$, используя свойство бумаги восстанавливать ионы MnO_4^- до MnO_2 . Импрегнированную MnO_2 бумагу применяют для определения хонов-восстановителей из кислых растворов, так как реакция $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ протекает в кислой среде. Термостатирование импрегнированной MnO_2 бумаги при температуре $100-110^\circ C$ в течение 2 ч улучшает свойства импрегната. Очевидно, нагревание способствует образованию более крупных кристаллов MnO_2 , что уменьшает ее растворимость, а значит, улучшает формирование зон. При длительном хранении образцов бумаги, импрегнированной MnO_2 , интенсивность их окраски слабеет, титр бумаги уменьшается. Вероятно, MnO_2 с течением времени восстанавливается до ионов Mn^{2+} .

Восстановители из слабокислых, нейтральных и щелочных растворов определяют на образцах бумаги, импрегнированной адсорбционно-комплексным соединением - продуктом взаимодействия растворов крахмала и иода. В результате образования содержащего иод комплексно-адсорбционного соединения импрегнированная бумага имеет синюю окраску. При развитии хроматограммы восстановителей ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др.) формируются зоны с четкими границами, хорошо заметные на окрашенной бумаге.

Определение восстановителей на образцах бумаги, импрегнированной MnO_2 или иодкрахмальным соединением, показало, что образование хроматографических зон происходит в результате химических реакций, сопровождающихся растворением импрегната. Продукты реакции вымываются из зон при развитии хроматограмм. Формирование зон вследствие растворения импрегната можно использовать также в кислотно-основном варианте титриметрической хроматографии при определении кислот и щелочей на импрегнированной реагентом бумаге. Примеры подобных определений приводятся в методе растворительной хроматографии, к которому можно отнести и метод определения восстановителей на бумаге, импрегнированной MnO_2 и иодкрахмальным комплексом.

3.2.2. Определение золота (Ш), платины (IV) и палладия (II)

Полоски хроматографической бумаги марки FN-3 (плотность 90 г/м^2) пропитывают при красном свете $0,01-0,1\%$ -ными растворами нитрата серебра. После высушивания в подвешенном состоянии при комнатной температуре бумагу облучают в течение часа светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 (без светофильтров). Облученные полоски бумаги имеют бронзовую окраску разной интенсивности в зависимости от количества содержащегося в них серебра. Импрегнированную серебром бумагу хранят в пакетах из черной бумаги в затемненном месте.

Т а б л и ц а 3.4. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации золота (Ш) и титра бумаги ($V_{пр} = 2 \text{ мкл}$, $l = 5+10$, $p = 0,95$)

Концентрация золота (Ш), $\text{г} \cdot 10^4$, моль/л	Титр бумаги, $T_B \cdot 10^5$, ммоль/см ²					
	5,67		2,84		1,13	
	$\bar{h} \pm \delta$	$S_{\bar{h}}$	$\bar{h} \pm \delta$	$S_{\bar{h}}$	$\bar{h} \pm \delta$	$S_{\bar{h}}$
300	61 ± 4	0,06	Не опред.	-	Не опред.	-
50	14 ± 1	0,07	26 ± 1	0,04	44 ± 2	0,05
25	$6,5 \pm 0,4$	0,06	$12,2 \pm 0,4$	0,03	23 ± 1	0,09
15	$4,0 \pm 0,2$	0,05	$6,8 \pm 0,3$	0,04	13 ± 1	0,07
13	$3,0 \pm 0,2$	0,06	$5,8 \pm 0,5$	0,09	$10,7 \pm 0,6$	0,06
5,0	$2,5 \pm 0,2$	0,08	$3,7 \pm 0,3$	0,08	$4,2 \pm 0,3$	0,07
2,5	$2,0 \pm 0,2$	0,10	$3,0 \pm 0,2$	0,07	$3,7 \pm 0,3$	0,05
1,3	-	-	$2,8 \pm 0,2$	0,07	$3,2 \pm 0,3$	0,09
0,76	-	-	-	-	$2,8 \pm 0,2$	0,07
0,50	-	-	-	-	$2,4 \pm 0,2$	0,08
0,25	-	-	-	-	$2,2 \pm 0,2$	0,09
0,13	-	-	-	-	$1,7 \pm 0,2$	0,11

Исходные растворы определяемых элементов готовят растворением в воде $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ с массовой долей платины 33% (марка "ч") и $H[AuCl_4]$ с содержанием золота 48,12%. $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ с содержанием палладия 59% растворяют в 2 M HCl при на-

гревании или в смеси 2 М НСl с 1 М NaCl. Растворы для хромотографирования с концентрацией определяемых элементов 0,1–10 мг/мл (или в моль/л: для Au (III) – $1,3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-2}$, Pt (IV) – $1,2 \cdot 10^{-6}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$, Pd (II) – $9,3 \cdot 10^{-6}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$) готовят разбавлением исходных. В качестве подвижной фазы используют воду.

При развитии хромотограммы получают пикообразные зоны. Четкие зоны золота (III) имеют фиолетовую окраску (окраска металлического золота в коллоидном состоянии [114, 115]). Различный оттенок окраски зон, по-видимому, обусловлен неодинаковым размером частиц, имеющих в золах золота кристаллическое строение [116]. Так как впитанный в бумагу 0,1%-ный раствор нитрата

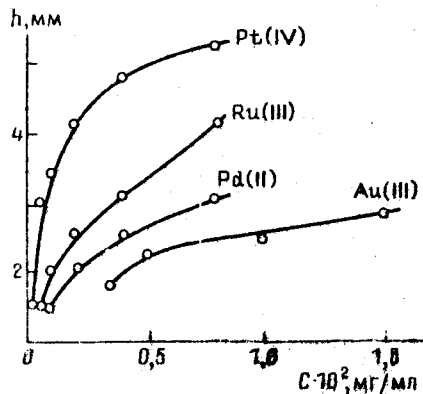


Рис.3.8. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации золота (III), палладия (II), рутения (III), платины (IV).

серебра, с уменьшением титра бумаги высота зон h увеличивается и снижается предел обнаружения. В таблице указаны также доверительный интервал δ и среднее квадратичное отклонение S_{δ} каждого отдельного измерения.

Определение Pt (IV) и Pd (II) в указанном выше интервале концентраций проводят на импрегнированной серебром бумаге такого же титра, как и для Au (III). Для больших концентраций оптимальной является пропитка бумаги 0,05–0,025%-ными растворами

серебра, как указано выше, восстанавливается полностью, возможно, что одновременно с восстановлением золота в незначительной степени происходит реакция $H[AuCl_4]$ с $AgNO_3$ [114]. При определении Au (III) на бумаге разного титра высота зон находится в прямой зависимости от концентрации. Приведенные в табл.3.4 значения титра бумаги рассчитывали по формуле (2.14), исходя из 0,05%, 0,02%- и 0,01%-ной концентрации пропитывающих бумагу растворов

$AgNO_3$, для меньших – 0,01%-ным раствором. Ru (III) определяют на бумаге, пропитанной перед облучением 0,02%-ным раствором $AgNO_3$. Пикообразные зоны Pt (IV) и Pd (II) имеют темно-серую окраску.

Представленная на рис.3.8 зависимость построена в интервале концентраций 0,1–10 мг/мл, что в молях на литр составляет для Au(III) $1,7 \cdot 10^{-6}$ – $7,6 \cdot 10^{-5}$; Pd (II) – $9,3 \cdot 10^{-6}$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$; Ru (III) – $5 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-5}$; Pt (IV) – $1,2 \cdot 10^{-6}$ – $4,1 \cdot 10^{-5}$. Незначительное искривление прямой зависимости у предела обнаружения указывает на возможность концентрирования данных элементов методом саморасширяющейся колонки (см. раздел 5.3.2). Используя метод концентрирования, можно значительно снизить предел обнаружения, составляющий при определении только методом пиков (мкг) для Pt (IV) – 0,75, Pd (II) – 0,11, Au (III) – 0,18, Ru (III) – 1,0.

3.2.3. Определение оксалат-ионов

Вначале готовят бумагу, импрегнированную диоксидом марганца. Полоски хромотографической бумаги пропитывают 0,01;

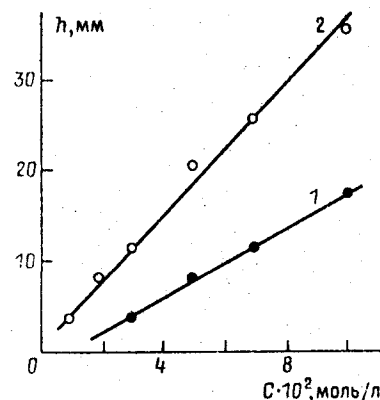


Рис.3.9. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации оксалат-ионов на термостатированной бумаге, предварительно пропитанной $KMnO_4$.

1 – 0,1 н.; 2 – 0,01 н.

0,025; 0,05 и 0,1 н. растворами $KMnO_4$, полученными разбавлением исходного 1 н. раствора, и оставляют в подвешенном состоянии на 5 мин на воздухе. При этом происходит восстановление $KMnO_4$ до MnO_2 . Затем бумагу промывают двукратным погружением в вертикальном положении каждой полоски в стакан с дистиллированной водой и высушивают.

Растворы для хромотографирования готовят разбавлением исходного раствора щавелевой кислоты, содержащей 0,1 моль/л оксалат-ионов.

В процессе развития хроматограммы (при промывании первичных хроматограмм водой) наблюдаются растворение диоксида марганца, и это приводит к образованию на коричневом фоне импрегнированной бумаги белых зон-пиков с довольно плохо фиксируемыми размытыми вершинами. Четкие зоны получают промыванием хроматограмм 0,01–0,02%-ным раствором диэтилдитиокарбамината натрия. При использовании более концентрированных

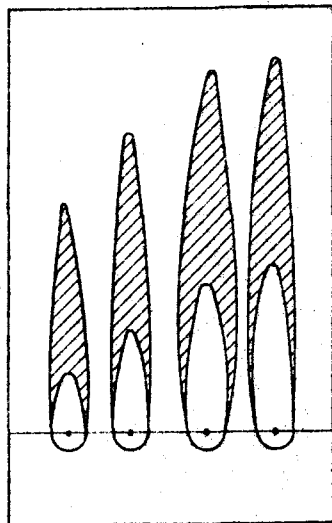


Рис.3.10. Хроматограмма оксалат-ионов.

Зоны-пики неизвестного соединения заштрихованы.

белыми зонами, получаемыми растворением MnO_2 . Особенно заметны они на бумаге с большим содержанием импрегната (рис.3.10). Формирование сложных зон указывает на образование неизвестного соединения, природу которого пока установить не удалось.

растворов Na_2DTC образуется окрашенный осадок диэтилдитиокарбамината марганца, окаймляющий вершины пиков.

Хорошо воспроизводимые результаты и прямолинейная зависимость высоты зон от концентрации ионов $C_2O_4^{2-}$ наблюдаются в интервале $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л оксалат-ионов на термостатированной бумаге (рис.3.9). Бумагу после пропитки подсушивают на воздухе, а затем выдерживают около 2 ч в термостате при температуре примерно $110^\circ C$. Четкие зоны на термостатированной бумаге получают также промыванием первичных хроматограмм только водой.

Следует отметить образование интенсивно окрашенных в коричневый цвет зон-пиков над белыми зонами, получаемыми растворением

3.2.4. Определение сульфит-, тиосульфат- и сульфид-ионов

Образцы хроматографической бумаги пропитывают вначале раствором крахмала, а затем, после подсушивания на воздухе, раствором йода. Сухие импрегнированные образцы бумаги вывешивают под прессом.

Т а б л и ц а 3.5. Концентрации пропитывающих растворов крахмала и йода, масс.%

Вариант пропитки	Концентрация раствора крахмала	Концентрация раствора йода
в методе пиков		
1	0,05	0,30
2	0,05	0,25
3	0,05	0,13
4	0,025	0,07
5	0,025	0,03
6	0,01	0,01
на узких полосках		
7	1,0	0,32
8	0,5	0,32
9	0,5	0,16
10	0,5	0,08
11	0,1	0,016
12	0,1	0,008

Концентрацию пропитывающих растворов реагентов изменяют в интервалах, указанных в табл.3.5. Оптимальные результаты определения методом пиков сульфит-ионов из их 0,02–0,45 М растворов получают на бумаге, импрегнированной по вариантам пропитки 2–5. На бумаге, импрегнированной по варианту 1, чувствительность определения резко снижается. Увеличение в пропитывающем растворе массовой доли крахмала свыше 0,05% приводит к уменьшению скорости впитывания жидкости при развитии хроматограмм. На бумаге, импрегнированной по варианту 6, из-

за слабой окраски импрегната хроматографические зоны не имеют четких границ.

Результаты измерения высоты зон для ионов SO_3^{2-} сведены в табл.3.6. Полученные данные хорошо воспроизводимы, относительная погрешность определения составляет 2-7%. Варьируя варианты концентраций пропитываемых растворов, определяют на

Т а б л и ц а 3.6. Высота зон-пиков для сульфит-ионов на бумаге с различной пропиткой, мм

№ п/п	Вариант пропитки	Концентрация сульфит-ионов, моль/л					
		0,02	0,04	0,08	0,16	0,32	0,45
1	2	-	-	13,5	18,5	31,0	41,0
2		-	-	14,0	18,0	30,5	39,5
3		-	-	15,0	19,5	31,7	41,5
4		-	-	14,3	19,0	30,8	41,0
5		-	-	13,7	18,5	31,5	40,8
Средн.		-	-	14,0	18,9	31,1	40,6
6	3	-	-	27,0	36,0	52,0	61,0
7		-	-	25,5	34,5	50,0	60,0
8		-	-	28,0	35,5	51,0	61,5
9		-	-	26,0	33,0	49,0	60,0
10		-	-	28,0	34,0	49,7	62,0
Средн.		-	-	29,9	34,6	50,3	60,9
11	4	5,5	6,8	12,5	22,5	-	-
12		5,0	7,0	13,0	23,0	-	-
13		4,5	7,2	11,7	23,5	-	-
Средн.		5,0	7,0	12,5	23,0	-	-
14	5	19,0	22,0	28,0	-	-	-
15		18,5	22,0	29,0	-	-	-
16		18,0	23,0	27,5	-	-	-
Средн.		18,5	22,3	28,1	-	-	-

импрегнированной бумаге большие или меньшие концентрации ионов SO_3^{2-} : в интервале 0,08-0,45 моль/л оптимальными являются варианты пропиток 2 и 3, а для интервала 0,02-0,16 - варианты 4 и 5.

На этой же бумаге методом пиков определяют ионы $S_2O_3^{2-}$ из его деци- и сантиметлярных растворов.

Чтобы повысить чувствительность и расширить интервал определяемых концентраций в сторону их уменьшения, определение ионов-восстановителей следует проводить на узких полосках. Полоски шириной примерно 2 мм, длиной 150 мм нарезают из более широких полосок бумаги, импрегнированной описанным выше способом. Варианты сочетания растворов для пропитки бумаги указаны в табл.3.5.

Определение ионов SO_3^{2-} на узких полосках проводят из его $5 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-2}$ М растворов при pH 4-5 (pH создают добавлением в анализируемые растворы ацетатного буфера).

В отличие от описанного ранее метода хроматографирования на узких полосках (см. раздел 2.3), анализируемому раствору дают впитаться до конца полоски. Затем полоску вынимают из раствора и измеряют длину зоны. Благодаря резкой разнице в окраске импрегнированной бумаги и зоны можно легко зафиксировать границу зо-

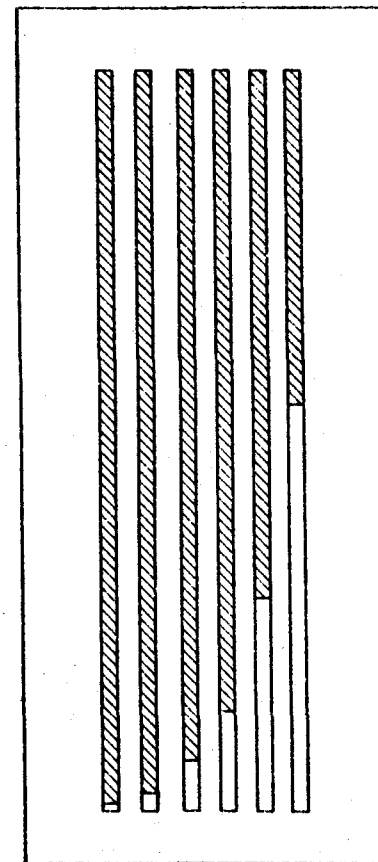


Рис.3.11. Хроматограммы сульфит-ионов на узких полосках импрегнированной бумаги.

ны. На рис.3.11 прямоугольные зоны вторично хроматограммы получены для ионов SO_3^{2-} в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л на бумаге, импрегнированной по варианту 9.

Оптимальные результаты определения ионов SO_3^{2-} из растворов указанных выше концентраций получают на полосках бумаги, пропитанной по вариантам 8-11. При этом чувствительность определения возрастает с увеличением номера варианта пропитки. Однако следует указать, что для получения зон большей длины требуется значительно большее время, поэтому в качестве оптимального при определении из сантимольных растворов следует рекомендовать 8-й вариант сочетания концентраций пропитывающих растворов. Зависимость длины прямоугольной зоны от концентрации имеет прямолинейный характер. Относительная погрешность определения составляет 7-10%.

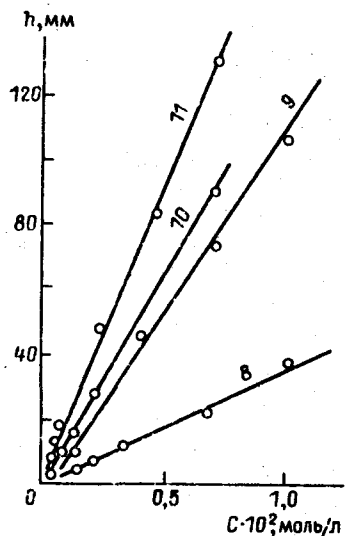


Рис.3.12. Зависимость длины прямоугольных зон от концентрации тиосульфат-ионов.

Цифры над кривыми - вариант импрегнирования бумаги.

лени на узких полосках ионов $S_2O_3^{2-}$ используют те же варианты сочетания концентраций пропитывающих растворов крахмала и йода, что и для ионов SO_3^{2-} ; для определения ионов S^{2-} применяют импрегнированную бумагу, приготовленную по 9-11-му вариантам. Чтобы получить более четкие зоны, pH исследуемых растворов, содержащих ионы S^{2-} , поддерживают в пределах от 8 до 9, pH растворов ионов $S_2O_3^{2-}$ - от 4 до 5. Результаты определения ионов $S_2O_3^{2-}$ на бумаге разной пропитки приведены на рис.3.12.

100

Вышеописанная методика позволяет определять остаточное количество ионов $S_2O_3^{2-}$ в образцах фотографической пленки. Определение проводят на узких полосках бумаги, импрегнированной растворами крахмала и йода, как описано выше. Образец пленки площадью 2 см^2 разрезают на мелкие части (примерно $2 \times 2 \text{ мм}$) и опускают в небольшое количество (около 1 мл) дистиллированной воды. После встряхивания с водой раствор анализируют на содержание в нем ионов $S_2O_3^{2-}$. Для этого импрегнированную полоску бумаги шириной 2 мм погружают концом приблизительно на 1 мм в исследуемый раствор. После впитывания раствора до определенной метки измеряют длину прямоугольной зоны и по построенному для стандартных растворов калибровочному графику зависимости длины зон от концентрации определяют концентрацию тиосульфат-ионов в исследуемом растворе.

Метод титриметрической хроматографии и иодометрический полумикрометод определения остаточного количества тиосульфат-ионов в фотографической пленке дают хорошо сходные результаты. Первый метод имеет то преимущество, что позволяет обходиться малым расходом фотопленки. Так, для получения 1 мл исследуемого раствора достаточно взять лишь небольшой образец фотопленки. Полученного раствора достаточно для проведения нескольких остов анализов, так как для одного анализа достаточен объем раствора около 1 мкл.

3.3. Растворительная титриметрическая хроматография

Наряду с вышеописанными методами титриметрической хроматографии, основанными на получении на импрегнированной бумаге зон осадков, менее растворимых, чем осадок импрегината, существует противоположный вариант, основанный на растворении импрегината при взаимодействии с ним определяемых ионов. Этот новый вариант титриметрической хроматографии назвали растворительной титриметрической хроматографией [98-100, 117].

В определениях, проводимых методом пиков, по аналогии с ранее предложенной схемой образования широкообразной зоны

осадка можно представить себе образование такой же по форме зоны растворения импрегната и вымывания продуктов реакции. Количество вымываемых водой ионов из различных участков круглой зоны неодинаково и уменьшается от центра к периферии пропорционально длине хорд, параллельных направлению потока подвижной фазы (см. рис. 2.13). Отрезки прямых $aa'-жж'$ и $aa''-жж''$ на рисунке пропорциональны длине соответствующих хорд, а значит, и количеству определяемых ионов, вымываемых из круглой зоны. Соединив точки $a'-ж'$ и $a''-ж''$, получим контуры зоны-шка такого же вида, как и на вторичной осадочной хроматограмме.

Определение оксалат-ионов на импрегнированной MnO_2 бумаге (см. раздел 3.2.3) — типичный пример растворительной хроматографии, в основе которой лежит реакция окисления-восстановления. С таким же успехом могут быть использованы кислотно-основные реакции. Так, для определения концентрации щелочей можно импрегнировать бумагу H_2SO_4 . Сорбированная подложкой (бумагой) серная кислота становится как бы твердым "электролитом", вследствие этого реакция нейтрализации протекает на поверхности твердого тела. Очевидно, методом титриметрической хроматографии можно измерить концентрацию кислотных центров поверхности твердых веществ [118], т.е. их количество, приходящееся на единицу массы или поверхности бумаги. Зная количество основания, взаимодействующего с кислотой на данной площади хроматографической зоны, можно определять поверхностную концентрацию кислоты.

Определение кислот на бумаге, импрегнированной гидроксидами кальция, бария или натрия, не дало положительных результатов. Используя для проявления зон кислотно-основные индикаторы, заметили, что на пропитанной, например, раствором метилового оранжевого или раствором лакмуса бумаге при хроматографировании на ней кислот происходит образование зон, которые, не успев оформиться, смываются водой. Однако в опытах с ализариновым красным, очевидно, более прочно удерживаемым волокнами бумаги, получали вполне удовлетворительные результаты. Следовательно, определение концентрации кислот можно

проводить на полосках хроматографической бумаги, пропитанной 0,1–0,3%-ными растворами ализаринового красного.

Следует отметить, что в методе растворительной хроматографии могут быть использованы и другие, кроме указанных выше, типы химических реакций, например реакции комплексообразования, в которых участвуют такие ионы, как Cu^{2+} , Fe^{3+} , находящиеся в составе импрегната. Подобные ионы образуют растворимые комплексы с аммиаком, щавелевой кислотой и т.п.

Таким образом, определение, основанное на вымывании (растворении) импрегната с образованием правильных зон-шаров или прямоугольных зон, может пополнить арсенал методов количественной хроматографии, так как позволяет по размеру хроматографических зон определять вещества, которые не образуют малорастворимых осадков.

Приведем примеры хроматографирования некоторых веществ, основанные на использовании кислотно-основных реакций.

3.3.1. Определение концентрации щелочи

Для количественного определения $NaOH$ используют импрегнированную H_2SO_4 хроматографическую бумагу, приготовленную следующим образом.

Полоски бумаги пропитывают 0,025 M раствором H_2SO_4 , затем высушивают на воздухе при комнатной температуре и промывают дистиллированной водой. После подсушивания образцы бумаги прогревают около часа в термостате при температуре $100-110^\circ C$. Обработанную таким образом хроматографическую бумагу пропитывают раствором ализаринового желтого с оптимальной концентрацией 0,3% и высушивают при комнатной температуре. Бумага приобретает желтую окраску. На такой бумаге определяют концентрацию $NaOH$ в интервале от 0,01 до 0,2 моль/л [100].

При развитии вторичной хроматограммы, вследствие протекающей реакции нейтрализации, на бумаге формируются бесцветные пиксообразные зоны, хорошо заметные на желтом фоне бумаги. Четкость контуров зон увеличивается при термостатировании бумаги при температуре $100^\circ C$. Результаты хроматографирования отличаются хорошей воспроизводимостью, относительная погрешность

составляет 2-7%. Оптимальным для пропитки бумаги при определении NaOH в указанном выше интервале концентраций является 0,025 M раствор H_2SO_4 . Зависимость высоты зон от концентрации NaOH при этом прямолинейна.

Определение гидроксида натрия осуществляют также на бумаге, пропитанной 0,02 M раствором фосфорной кислоты, а затем обработанной аналогичным способом.

3.3.2. Определение концентрации кислот

Концентрации кислоты (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и CH_3COOH) определяют на полосках хроматографической бумаги, пропитанной 0,1-0,3%-ными растворами ализаринового красного, а затем 0,05%-ным раствором желатины. Концентрация определяемых кислот находится в пределах

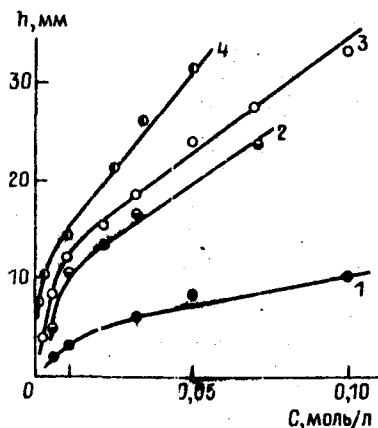


Рис. 3.13. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации кислот.

1 - уксусная; 2 - фосфорная; 3 - хлористоводородная; 4 - серная.

0,005-0,2 моль/л.

Пробы анализируемых растворов наносят капилляром вместимостью 1 мкл, при определении уксусной кислоты капилляром вместимостью 3-5 мкл. В качестве подвижной фазы используют воду с добавлением небольшого количества ализаринового красного. Хроматографирование хлористоводородной и уксусной кислот проводят на бумаге, пропитанной 0,3%-ным раствором ализаринового красного, серной и фосфорной - 0,2%-ным раствором. После обработки ализариновым красным образцы бумаги пропитывают 0,05%-ным раствором желатины.

Искавление линейной зависимости высоты зон-пиков от концентрации кислот вблизи предела обнаружения (рис. 3.13) можно связать с образованием на первичных хроматограммах зон

меньшего диаметра, чем диаметр зон для больших концентраций (см. раздел 5.1). Относительная погрешность определения кислот методом растворительной хроматографии находится в пределах от 1 до 12%. Так, погрешность определения HCl в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л составляет 12,5% вблизи нижней границы определяемых концентраций и уменьшается до 4% при увеличении концентрации на один порядок.

3.4. Определение органических веществ

3.4.1. Определение некоторых низкомолекулярных веществ

Возможность определения органических веществ методом пи-ков была обнаружена при хроматографировании целлюлозных красителей ярко-оранжевого и бордо на бумаге, пропитанной 0,015%-ным раствором желатины. Высота окрашенных зон-пиков, полученных промыванием первичных хроматограмм водой, прямолинейно зависела от концентрации раствора красителя. Например, для красителя ярко-оранжевого эту зависимость наблюдали в интервале концентраций от 0,005 до 0,08% [92].

Сотрудники кафедры аналитической химии ЛТИ им. Ленсовета разработали способы определения некоторых органических веществ для анализа промышленных образцов и технических продуктов. Предложен способ определения на бумаге, импрегнированной родизонатом бария, бис-(3-амино-1,2,4-триазолила-5) [119]. Последний применяется в качестве исходного сырья при производстве красителей, а также некоторых солей, используемых в различных областях химической промышленности. Следует отметить, что спектрофотометрические методы анализа, к которым обычно прибегают для количественного определения бис-(3-амино-1,2,4-триазолила-5), требуют сложной и длительной подготовки вещества к анализу и отличаются малой селективностью.

Определение бис-(3-амино-1,2,4-триазолила-5) методом пи-ковой титриметрической хроматографии проводят при содержании его 8,8-17,6 мкг в пробе вместимостью примерно 4,4 мкл. Образцы бумаги для хроматографирования пропитывают вначале

0,03-0,10%-ным раствором BaCl_2 , а затем 0,10-0,12%-ным раствором родизоната натрия. В качестве промывной жидкости используют 0,02-0,03 М раствор соляной кислоты. Высота образующихся ярко окрашенных зон-пиков находится в прямолинейной зависимости от содержания определяемого компонента в исследуемом интервале. Определению не мешает аминокуанидин*, добавленный к раствору определяемого компонента до молярного соотношения 1:1.

Разработана методика определения 2,4,6-тринитрофенола в присутствии *o*-нитробензойной кислоты на бумаге, пропитанной раствором KMnO_4 [120].

Предложены методы определения бензойной, *o*-, *m*- и *l*-нитробензойной кислот. *l*-Нитробензойную кислоту определяют, например, на чистой (не импрегнированной) бумаге марки FN-3 [121]. Определению не мешают присутствующие в растворе *o*- и *l*-нитротолуол и тринитро-*m*-крезол.

Для построения калибровочного графика *l*-нитробензойную кислоту определяют методом пиков из ее растворов, содержащих 1,5-12 мкг кислоты в пробе вместимостью 1,5 мкл. Первичные хроматограммы подсушивают на воздухе и опускают до линии погружения в хроматографическую камеру с водой. После развития хроматограммы ее подсушивают и проявляют 0,01-0,02%-ным раствором ализаринового красного С. По полученным данным, применяя метод наименьших квадратов, строят калибровочный график зависимости высоты зон-пиков от содержания кислоты. Эту зависимость используют для определения содержания *l*-нитробензойной кислоты в промышленных образцах. Отметим, что определение содержания *l*-нитробензойной кислоты очень важно, так как от него зависит выбор оптимальных условий ее получения, а также качество солей, получаемых на основе *l*-нитробензойной кислоты.

Наряду с определением концентрации низкомолекулярных органических кислот предпринята попытка определения методом титриметрической хроматографии содержания в водных растворах

* Аминокванидин является исходным продуктом для получения бис-(3-амино-1,2,4-триазолила-5).

высокомолекулярных соединений, а именно - натриевых солей высокомолекулярных сланцевых кислот (NaВМК), которые находят применение в процессах микробиологического синтеза.

3.4.2. Определение натриевых солей высокомолекулярных сланцевых кислот

Среднемолекулярная масса NaВМК, использованных для определения, составляет по данным гель-фильтрации 85000. В состав молекул NaВМК, кроме полициклического ядра с присоединенными к нему боковыми алифатическими цепями, входят функциональные группы, способные к диссоциации и комплексообразованию.

При хроматографировании NaВМК на бумаге, импрегнированной соединением металла, происходит ионный обмен натрия на катион металла, входящего в импрегнат. Помимо реакций ионного обмена возможны реакции, ведущие к образованию координационных связей.

Полоски хроматографической бумаги марки FN-3 пропитывают солянокислым раствором хлорида железа (III) в интервале концентраций от 0,1 до 1 моль/л и подсушивают в подвешенном состоянии при комнатной температуре в течение 3-5 мин. Еще влажные полоски бумаги выдерживают в парах аммиака до появления не изменяющегося со временем желто-коричневого окрашивания. Очевидно, при обработке влажной, пропитанной хлоридом железа (III) бумаги парами аммиака ионы железа (III) гидролизуются. Протекающая при комнатной температуре реакция гидролиза является, как известно, многоступенчатым процессом и приводит к образованию полиядерных гидроксокомплексов.

Слегка подсушенные на воздухе окрашенные образцы бумаги дважды промывают, погружая каждую полоску поочередно в один, а затем в другой стакан с дистиллированной водой. Промытые полоски бумаги высушивают при комнатной температуре. Часть полученных образцов термостатируют в течение 0,5-1 ч при температуре 50-60°C. Термостатирование приводит к внутримолекулярной перестройке гидроксокомплексов с постепенным отщеплением молекул воды. В результате образуются не только мало-

растворимый в воде гидроксид железа (III), но и окисидные и оксигидроксидные соединения.

Исследуемые растворы NaBMK концентрации $(0,6-3,6) \times 10^{-4}$ моль/л готовят, растворяя навеску соединения в воде. В качестве подвижной фазы используют растворы HCl и NaOH,

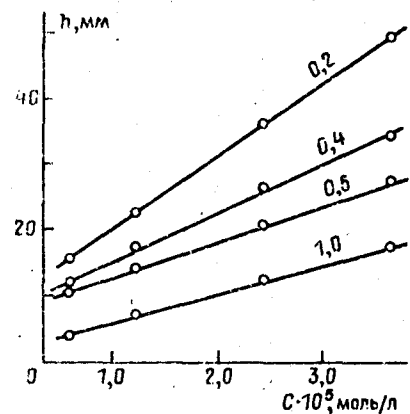


Рис.3.14. Зависимость высоты зон-пиков от концентрации NaBMK и титра бумаги на термостатированных образцах (рН подвижной фазы 7-8).

Цифры над кривыми - концентрация $FeCl_3$ в пропитываемых растворах в моль/л.

При определении на термостатированных образцах импрегнированной бумаги высота пикообразных зон находится в прямой зависимости от концентрации NaBMK в растворе (рис.3.14). Относительная погрешность определения в указанном интервале концентраций составляет 1-10%.

Хроматографирование можно проводить и на нетермостатированных и даже несколько влажных образцах импрегнированной бумаги. При большей четкости и лучшей форме зон лишь несколько меньшей становится их высота для одних и тех же количеств NaBMK.

Хорошей воспроизводимостью результатов подтверждается равномерное распределение импрегниата на поверхности волокон бумаги [122].

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ БУМАГИ

Применение облученной коротковолновым излучением хроматографической бумаги для определения химического состава веществ методом окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии потребовало количественного исследования ее окислительно-восстановительной способности. С этой целью были определены электрообменная емкость (ЭОЕ) и стандартные электродные потенциалы (E°) образцов чистой обыкновенной и модифицированной хроматографической бумаги [123].

Целлюлоза, из которой примерно на 98% состоит хроматографическая бумага, не может обмениваться электронами непосредственно с электродом. Поэтому для определения E° и ЭОЕ использовали методику потенциометрического титрования, разработанную для исследования физико-химических свойств твердых электрообменников [124]. Следует сказать, что окислительно-восстановительным потенциалом электрообменника считают электродный потенциал, измеренный для находящейся в равновесии с ним растворимой окислительно-восстановительной пары. Электрообменную емкость рассчитывают, исходя из количества титранта, израсходованного на титрование 1 г образца электрообменника.

Для определения электродных потенциалов модифицированной хроматографической бумаги использовали также методику потенциометрического исследования равновесий [125-127]. Расчет показывает, что для определения электрообменной емкости хроматографической бумаги можно применить и метод титриметрической хроматографии (см. раздел 6.3).

Указанными выше методами исследовали образцы необлученной и облученной гамма- и ультрафиолетовым излучением чистой и импрегнированной солью меди или серебра хроматографической бумаги, а также образцы ее, импрегнированные дисоксидом марганца. Рассмотрим результаты этого исследования.

4.1. Определение стандартных электродных потенциалов и электрообменной емкости методом потенциометрического титрования

Для определений используют милливольтметр РН-340 с платиновым электродом, электродом сравнения служит хлорсеребряный проточный электрод. В электрохимическую ячейку с 0,5 М

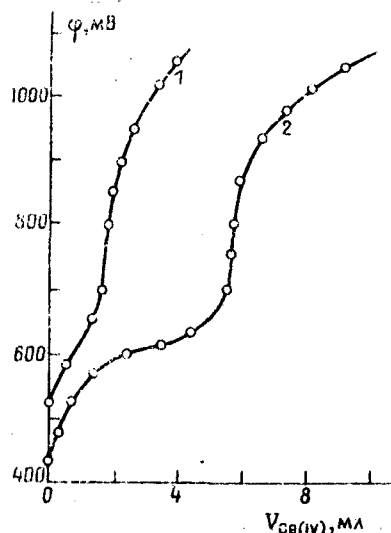


Рис. 4.1. Кривые потенциометрического титрования хроматографической бумаги.

1 — необлученной; 2 — облученной.

Стандартный электродный потенциал хроматографической бумаги, облученной ультрафиолетовым излучением (ХБ-УФ), лишь незначительно отличается от стандартного электродного потенциала необлученной бумаги (ХБ) (в пределах доверительного интер-

валов H_2SO_4 помещают навеску мелко нарезанной хроматографической бумаги и после установления постоянного значения потенциала* титруют в токе азота 0,001 М раствором $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$. Последний готовят разбавлением его исходного 0,1 М раствора 0,5 М раствором H_2SO_4 . Массу навески бумаги берут в интервале 0,0800—1,0000 г. Стандартным считается такое значение электродного потенциала, которое на кривой титрования соответствует окислению половины массы последующего образца. При этом учитывают разницу между потенциалом стандартного водородного и хлорсеребряного электрода, составляющую 226 мВ при 20°C.

* Дрейф потенциала составляет 3 мВ/мин.

вала (рис. 4.1, табл. 4.1). ЭОЕ для образцов ХБ-УФ примерно в 3,5 раза больше, чем для образцов ХБ.

Т а б л и ц а 4.1. Стандартные электродные потенциалы и электрообменная емкость образцов бумаги

Пропитываемый бумагу реагент	Обозначение образца	E^0 , мВ	ЭОЕ, ммоль/г
Несблученные образцы бумаги			
Не пропитывали	ХБ	835±20	0,0018±0,0004
		830±20	0,0018±0,0004
		756±20	0,0020±0,0004
Образцы, облученные УФ-излучением*			
Не пропитывали	ХБ-УФ	820±20	0,0061±0,0010
	AgNO ₃	ХБ-Ag-УФ	550±20 ^{2*}
			315±20 ^{3*}
CuSO ₄	ХБ-Cu-УФ	526±20	0,0105±0,0012
		810±20	0,0062±0,0008
Cu(CH ₃ COO) ₂	ХБ-Cu-УФ	Не измеряли	0,0103±0,0010
			0,0062±0,0008
Образцы, облученные гамма-излучением ^{4*}			
Не пропитывали	ХБ-γ-10 ³	820±20	0,0020±0,0010
	ХБ-γ-10 ⁴	800±20	0,0100±0,0010
	ХБ-γ-10 ⁵	773±20	0,0500±0,0050
	ХБ-γ-10 ⁶	756±20	0,2500±0,0100

* В течение 60 мин лампой ПРК-2.

^{2*} Первый скачок титрования.

^{3*} Второй скачок титрования.

^{4*} Доза поглощенного гамма-излучения составляла 10³, 10⁴, 10⁵ и 10⁶ Гр соответственно.

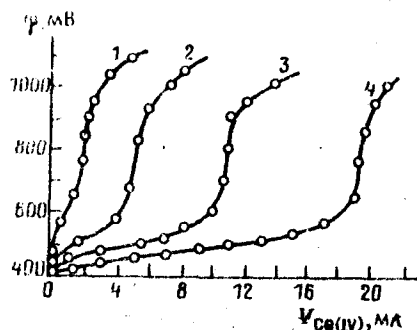


Рис.4.2. Влияние гамма-излучения на форму кривых потенциометрического титрования образцов хроматографической бумаги.

Доза гамма-излучения, Гр: 1 - 10^3 ; 2 - 10^4 ; 3 - 10^5 ; 4 - 10^6 .

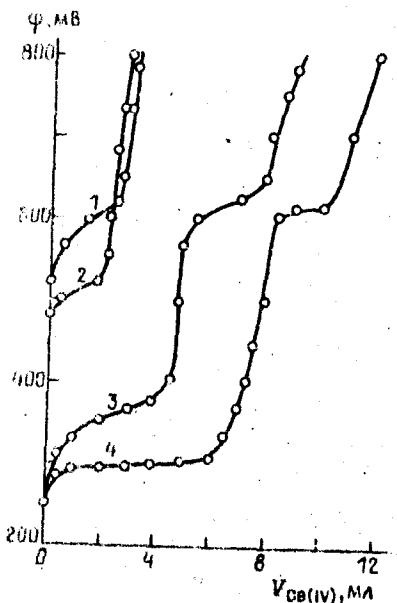


Рис.4.3. Кривые титрования образцов импрегнированной хроматографической бумаги.

Импрегнат: 1 - CuSO_4 ; 2 - AgNO_3 ; 3, 4 - соответственно $\text{AgNO}_3, \text{CuSO}_4$, а затем облученной.

E^0 и ЭОЕ образцов хроматографической бумаги, получивших дозу гамма-излучения, равную 10^3 Гр ($\text{ХБ-з}-10^3$), изменяются незначительно по сравнению с необлученными образцами. При увеличении дозы гамма-излучения до 10^6 Гр E^0 уменьшается до 756 мВ, а ЭОЕ увеличивается более чем в 100 раз (см. табл.4.1, рис.4.2).

На кривых титрования образцов бумаги, импрегнированной сульфатом или ацетатом меди (II), или нитратом серебра (I) и облученной затем ультрафиолетовым излучением, отмечается два скачка (рис.4.3), что указывает на протекание окислительно-восстановительного процесса в две стадии. Очевидно, первая стадия соответствует окислению активных центров, образу-

ющихся при фотоллизе импрегната. Для образцов ХБ-Ag-VФ E^0 , соответствующий первому скачку на кривой титрования, составляет 550 ± 20 мВ, а для образцов ХБ-Cu-VФ - 526 ± 20 мВ. Вторая стадия процесса отвечает окислению активных центров облученной бумаги. Такое предположение подтверждается тем, что полученные значения E^0 , а также значения ЭОЕ, отвечающие второй стадии окисления для образцов ХБ-VФ , ХБ-Ag-VФ и ХБ-Cu-VФ , практически равны (см. табл.4.1).

4.2. Определение стандартных электродных потенциалов с использованием методики потенциометрического исследования равновесий

Стандартные потенциалы (φ^0) некоторых образцов хроматографической бумаги (значительно отличающиеся от потенциала системы ферри-ферро) рассчитывают исходя из предельного потенциала ($\varphi_{\text{пр}}$), который устанавливается между исследуемым образцом и системой ферри-ферро ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) [125,126]. Измерение $\varphi_{\text{пр}}$ проводят для следующих образцов хроматографической бумаги [123]: 1) импрегнированных сульфатом меди, а затем облученных в течение 30 мин ультрафиолетовым излучением (концентрация ионов меди (II) в пропитывающем бумагу растворе составляет $7,8 \times 10^{-2}$ моль/л, потенциал измеряют спустя 60 мин после облучения); 2) импрегнированных диоксидом марганца (ХБ-MnO_2) (для приготовления импрегнированных образцов полоски хроматографической бумаги пропитывают 0,075 н. раствором перманганата калия, подсушивают при комнатной температуре и прогревают в термостате при температуре 50°C в течение 60 мин).

Изменение потенциала (φ) в зависимости от времени и массы образца, помещенного в электрохимическую ячейку с 25 мл рабочего раствора ферри-ферро, определяют на установке для потенциометрического титрования. Рабочий раствор ($C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) готовят разбавлением 0,5 М раствором H_2SO_4 исходного, в котором концентрация ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} одинакова и составляет $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для получения исходного раствора сульфаты железа (III) и железа (II) растворяют в воде, подкисленной 57%-ной хлорной кислотой. Чтобы свести к минимуму

адсорбцию целлюлозой ионов железа (II) и железа (III), в рабочий раствор приливает 0,5 М раствор H_2SO_4 до pH, равного 1,0-1,1.

Измерение потенциала с увеличением массы образца проводят до тех пор, пока разница в значениях потенциалов для двух

конечных навесок не превысит 10 мВ. По изотерме окисления $\varphi = f(m)$ находят предельное значение потенциала ($\varphi_{пр}$) и соответствующую ему массу навески $m_{пр}$ и рассчитывают стандартный потенциал φ^0 (в мВ) по формуле [127]

$$\varphi_{пр} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{C_{Fe^{3+}}/n}{m_{пр}/(MV_q) - C_{Fe^{3+}}/n} \quad (4.1)$$

где n - число участвующих в реакции электронов; $C_{Fe^{3+}}$ - исходная концентрация железа (III) в рабочем растворе, моль/л; M - относительная молекулярная масса электронообменника; $m_{пр}$ - предельная масса навески электронообменника, мг; V_q - объем раствора в ячейке, мл.

Из полученных результатов потенциометрического титрования следует, что взаимодействие ионов железа (III) и железа (II) в системе ферри-ферро происходит только с импрегнатом. Поэтому массу предельной навески принимают равной массе импрегната и определяют

ее как разность масс импрегнированной и чистой бумаги. Массу импрегната можно также найти исходя из допущения, что полоска бумаги при импрегнировании удерживает определенный объем пропитывающего раствора и все содержащееся в нем количество реагента [85]. Тогда массу предельной навески импрегната можно рассчитать по формуле

$$m_{пр} = \omega(X)V/100, \quad (4.2)$$

где V - объем жидкости, удерживаемой полоской бумаги, мл; $\omega(X)$ - массовая доля реагента для определяемых ионов в пропитывающем растворе, %.

На рис.4.4 приведена зависимость потенциала от массы навесок исследуемых образцов и от времени взаимодействия их с ионами железа (III) или железа (II). Как и следовало ожидать, потенциал образцов ХБ-Сп-УФ уменьшается с увеличением их массы (рис.4.4, а) и возрастает с увеличением массы образцов ХБ-МпО₂ (рис.4.4, б), пока не достигнет постоянного значения.

Значение $\varphi_{пр}$, найденное по изотерме окисления для образцов ХБ-Сп-УФ (рис.4.5), составляет 200 мВ, а рассчитанная предельная масса навески равна 25 мг. Подставив эти значения в формулу (4.1), вычислим (φ^0) при температуре 18°C и pH 1,14:

$$(\varphi^0)' = \varphi_{пр} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Fe^{3+}}/n}{m_{пр}/(MV_q) - C_{Fe^{3+}}/n} =$$

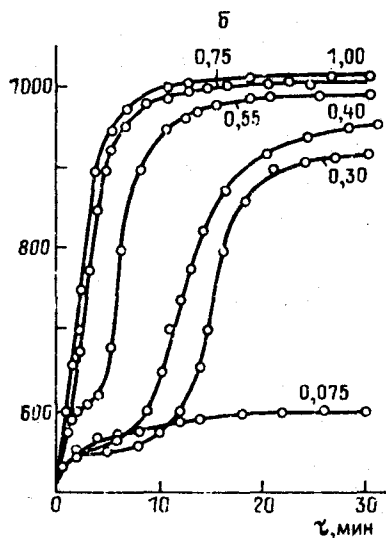
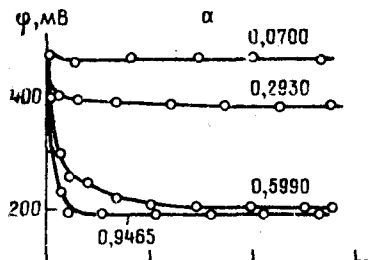


Рис.4.4. Зависимость потенциала образцов, импрегнированных $CuSO_4$ и облученных (а) или импрегнированных MnO_2 (б), от времени.

Цифры над кривыми - масса навески в граммах.

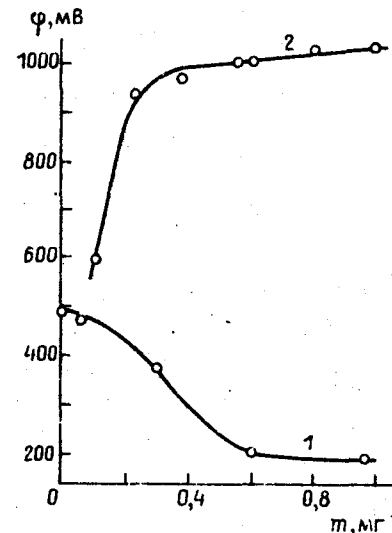


Рис.4.5. Изотерма окисления образца хроматографической бумаги, импрегнированной $CuSO_4$, а затем облученной (1), и изотерма восстановления образца импрегнированного MnO_2 (2).

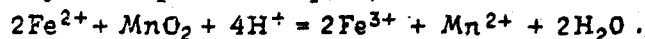
$$= 200 - 57,71 \lg \frac{2 \cdot 10^{-4}}{25/63,5 \cdot 25 - 2 \cdot 10^{-4}} = 200 - 57,71 \lg 0,13 = 251 \text{ мВ.}$$

Потенциал $(\varphi^0)'$ приводят к рН 0: $\varphi_{\text{рН}0}^0 = (\varphi^0)' + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \text{рН} =$
 $= 251 + 57,7 \cdot 1,14 = 317 \text{ мВ}$, а относительно стандартного водородного электрода $\varphi_{\text{рН}0}^0 = 317 + 226 = 543 \text{ мВ}$. Рассчитанный стандартный электродный потенциал близок по значению к стандартному электродному потенциалу, измеренному ранее методом потенциометрического титрования, а также к имеющемуся в литературе стандартному электродному потенциалу окислительно-восстановительной системы $\text{Cu}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$, равному 521 мВ.

Для образцов ХБ- MnO_2 наблюдается увеличение потенциала с возрастанием массы навески образца (см. рис.4.5). Рассчитанная по формуле (4.2) $m_{\text{пр}}$ составляет 83 мг, а уравнение для $\varphi_{\text{пр}}$, составленное на основании уравнения (4.1), имеет вид

$$\varphi_{\text{пр}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}/n}{(m_{\text{пр}}/(MV_q) - C_{\text{Fe}^{2+}}/n)(\text{H}^+)^4} \quad (4.2)$$

Предполагается, что ионы железа (II) системы ферри-ферро взаимодействуют с импрегниатом по реакции



Так как рН раствора (как показали измерения) не изменяется в данном процессе, равновесную концентрацию ионов водорода в уравнении (4.3) не учитывают. Поэтому

$$(\varphi^0)' = \varphi_{\text{пр}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}/n}{m_{\text{пр}}/(MV_q) - C_{\text{Fe}^{2+}}/n} =$$

$$= 1008 + 29,05 \lg \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,83/86,9 \cdot 25 - 2 \cdot 10^{-4}/2} = 988 \text{ мВ.}$$

Приводят стандартный потенциал к рН 0: $\varphi_{\text{рН}0}^0 = (\varphi^0)' + 29,05 \times 0,24 = 988 + 7 = 995 \text{ мВ}$, а относительно стандартного водородного электрода $\varphi_{\text{рН}0}^0 = 995 + 226 = 1221 \text{ мВ}$. Полученное значение φ^0 лишь незначительно отличается от стандартного электродного потенциала системы $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$, равного 1228 мВ.

Следует отметить, что измеренные значения стандартных электродных потенциалов и электронообменной емкости образцов бумаги для хроматографирования позволяют предвидеть направление протекания окислительно-восстановительных реакций при определении ионов методом окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии. На основании этих исследований был разработан метод титриметрической хроматографии для определения некоторых окислителей и восстановителей и предложен способ определения окислителей на облученной ультрафиолетовым излучением хроматографической бумаге.

4.3. Исследование облученной бумаги методом ЭПР

Исследование образцов бумаги, облученной ультрафиолетовым излучением с λ 365, 334, 313 нм и спектром ртутной лампы ДРШ-500 при температуре 20°C и -195°C, непосредственно в резонаторе ЭПР, не привело к обнаружению свободных радикалов. Наличие свободных радикалов установлено в образцах бумаги, подвергнутой воздействию гамма-излучения. Сигналы ЭПР были зарегистрированы с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона.

На рис.4.6 приведены спектры ЭПР хроматографической бумаги, подвергнутой гамма-облучению дозой $1,7 \cdot 10^5$ Гр. Наблюдаемое изменение интенсивности сигнала ЭПР указывает на возрастание количества радикалов с увеличением дозы облучения от $1,08 \cdot 10^3$ до $1,7 \cdot 10^5$ Гр. Таким образом, в зависимости от величины квантов облученная бумага содержит окислительно-восстановительные центры двух видов: одни обнаруживаются потенциометрическими методами (см. раздел 4.1), другие - методом ЭПР (свободные радикалы).

Методом титриметрической хроматографии установлено, что образцы облученной бумаги длительное время сохраняют способность восстанавливать соответствующие окислители. В отсутствие окислителей такое активное состояние сохраняется очень долго.

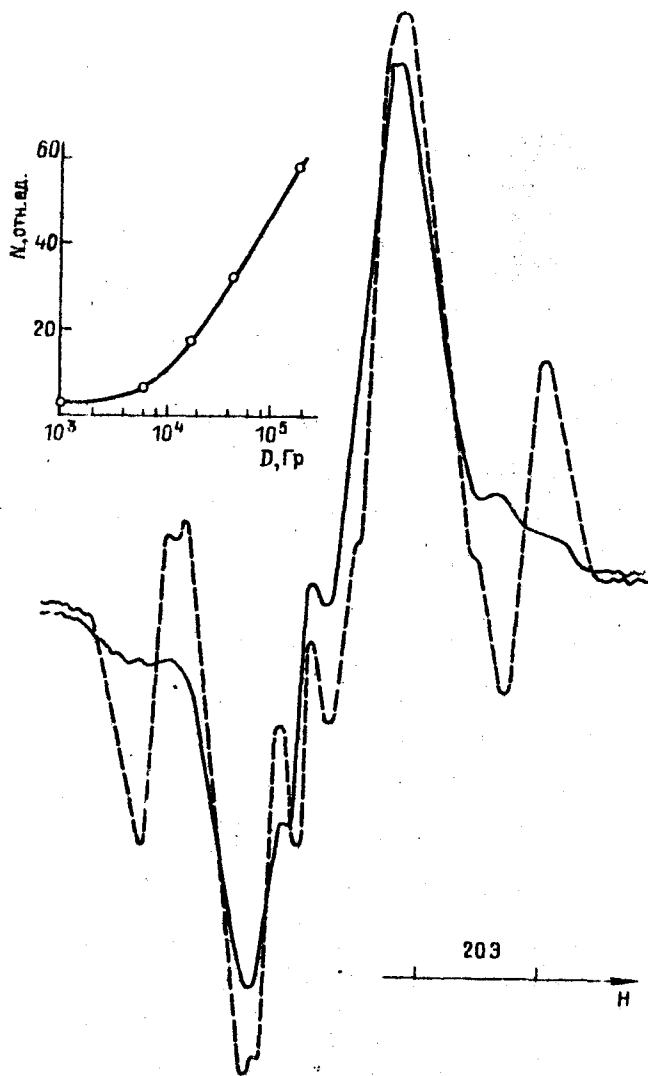


Рис.4.6. Спектры ЭПР хроматографической бумаги, подвергнутой воздействию гамма-излучения.

В верхнем левом углу - зависимость интенсивности сигнала ЭПР от дозы облучения.

5. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА БУМАГЕ, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ МАЛОРАСТВОРИМЫМИ ОСАДКАМИ

Как было показано в разделе 2.5.5, предел обнаружения в титриметрической хроматографии заметно снижается при хроматографировании на узких полосках бумаги, поскольку он зависит, прежде всего, от впитываемого полоской объема воды. Верхний же предел ограничивается концентрацией насыщенного раствора определяемого вещества, а также способностью волокон бумаги удерживать при импрегнировании определенное количество реагента.

В работах [49,50] проводили концентрирование субмикrogramмовых количеств элементов, испаряя анализируемый раствор с кончика нити, опущенной в этот раствор. Хотя при впитывании раствора в нить, несомненно, происходит сорбция и, следовательно, хроматографирование ионов, в данных работах для концентрирования был использован совершенно другой процесс, а именно: капиллярное поднятие раствора и кристаллизация вещества при испарении растворителя. Между тем хроматографирование ионов на нитях, импрегнированных малорастворимыми осадками, может быть использовано для их эффективного концентрирования.

Остановимся на методах концентрирования, которые целесообразно применять при титриметрическом хроматографировании на бумаге очень разбавленных растворов.

5.1. Некоторые наблюдения и закономерности

При нанесении на импрегнированную бумагу капилляром микроробъема исследуемого раствора, содержащего предельно малое количество определяемых ионов, наблюдается образование едва заметной зоны осадка в центре зоны раствора (см. рис.2.11). С увеличением содержания определяемых ионов в наносимой пробе зона осадка постепенно увеличивается, пока не достигнет при-

близительно постоянного размера зоны раствора. Это отмечалось при изучении серии первичных хроматограмм, полученных для рутения (Ш), определяемого на бумаге, импрегнированной серебром. Из графика, построенного по данным этой серии (рис.5.1), видно, как крутой прямолинейный подъем кривой изменения диаметра зоны осадка при очень малых количествах рутения (Ш) сменяется более плавным повышением уже при содержании в пробе около $2 \cdot 10^{-2}$ мкг этих ионов. Достигнув 4,5 мм, диаметр зоны осадка становится равным диаметру зоны раствора и в дальней-

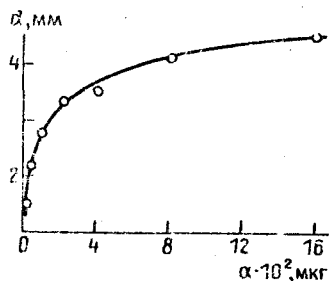


Рис.5.1. Изменение диаметра зоны осадка на первичной хроматограмме при увеличении количества рутения (Ш) в наносимой пробе.

штем практически не увеличивается. Концентрические первичные хроматограммы при этом становятся сплошными.

Концентрическое расположение зон на первичных хроматограммах указывает на одно важное обстоятельство: химическое связывание хроматографируемых ионов импрегнатом происходит быстрее, чем впитывание раствора в бумагу. Таким образом, кинетика титрохроматографирования определяется скоростью капиллярного впитывания исследуемого раствора в носитель. Конечно, это предопределяется подбором подходящих (быстро протекающих) аналитических реакций и условий хроматографирования.

При хроматографировании на импрегнированной бумаге даже самых малых количеств ионов их связывание импрегнатом представляет собой сложный процесс: химическую реакцию, осложненную сорбцией определяемых ионов на кристаллитах осадка. Это объясняется тем, что при впитывании исследуемого раствора в импрегнированную осадителем бумагу образующийся в толще бумаги осадок находится в потоке раствора, т.е. при избытке осаждаемых ионов. В этих условиях образование кристаллов и сорбция на них ионов проходит одновременно.

Как отмечалось в разделе 2.5.2, основным условием осуществления титриметрического хроматографирования является выполнение неравенства $\alpha > T_0 S$. При выполнении этого условия в зоне осадка содержится избыточное количество ионов α , превращающее стехиометрическое, необходимое для образования малорастворимого соединения определяемых ионов. При хроматографировании близких к пределу обнаружения количества ионов этот избыток ионов включается в осадок, как указано выше, путем оссаждения. При более высоких значениях α происходят также омачивание волокон целлюлозы той частью раствора, которая не полностью лишается хроматографируемых ионов в процессах оссаждения и оссаждения, а затем, по мере подсыхания первичной хроматограммы, и кристаллизация растворимого соединения определяемого иона. Но сорбированные ионы и ионы растворимого соединения, в отличие от связанных в осадок стехиометрического состава, легко вымываются из осадка водой. На этом и основано титриметрическое хроматографирование.

Можно полагать, что пока идет совместный процесс оссаждения и оссаждения, объем осадка увеличивается пропорционально количеству определяемых ионов, т.е. выполняется равенство

$$(\pi d^2/4) \rho = k' \alpha,$$

где d — диаметр зоны осадка, мм; ρ — толщина хроматографической бумаги, мм; k' — коэффициент пропорциональности. Отсюда нетрудно прийти к простой зависимости

$$d = D \sqrt{\alpha}, \quad (5.1)$$

здесь D — коэффициент, устанавливаемый по результатам хроматографирования.

Условие протекания на импрегнированной бумаге процессов оссаждения и оссаждения, не осложненных другими процессами, происходящими при хроматографировании, можно записать следующим образом:

$$d/\sqrt{\alpha} = D = \text{const.} \quad (5.2)$$

Значения d и α легко определяются на опыте.

Изучение первичных хроматограмм, полученных для ряда ионов при возрастающем их количестве, подтверждает высказанные

предположения. В качестве примера приведем данные хроматографирования рутения (Ш) на бумаге, импрегнированной серебром. Из табл. 5.1 следует, что при содержании рутения (Ш) в пробе в интервале $2 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ мкг коэффициент D имеет близкие значения.

Т а б л и ц а 5.1. Данные исследования первичных хроматограмм для рутения (Ш) ($V_{пр} = 0,8$ мл)

Концентрация рутения (Ш), $c \cdot 10^2$, моль/л	Содержание рутения (Ш) в пробе, $a \cdot 10^2$, мкг	Диаметр зоны осадка, d , мм	D
0,25	0,2	$1,5 \pm 0,1$	33,7
0,5	0,4	$2,1 \pm 0,1$	33,3
1,0	0,8	$2,8 \pm 0,2$	31,5
2,5	2,0	$3,3 \pm 0,2$	24,0
5,0	4,0	$3,6 \pm 0,2$	18,0
10,0	8,0	$4,2 \pm 0,3$	15,8
15,0	12,0	$4,5 \pm 0,3$	13,0
20,0	16,0	$4,5 \pm 0,3$	10,1

Аналогичные результаты получены для меди (II), золота (III), кобальт-ионов.

Следует обратить внимание на то, что увеличение диаметра зон осадка при повышении содержания определяемых ионов (при хроматографировании предельных или несколько больших количеств) начинает заметно сказываться на размере получаемых пикообразных зон, что снижает точность определения. Это связано с тем, что круглая зона осадка служит основанием для формирования из нее зоны-пика. Но для одного и того же количества ионов высота зоны-пика тем меньше, чем больше диаметр зоны. Результаты хроматографирования платины (IV), палладия (IV), золота (III) и рутения (Ш) подтверждают данный вывод (см. рис. 3.8).

Совместное осаждение и соосаждение ионов при их хроматографировании в диапазоне значений α , для которых выполняется

условие (5.2), было использовано для концентрирования определяемых ионов.

5.2. Концентрирование методом саморасширяющейся хроматографической "колонки"

Концентрирование проводят путем впитывания исследуемого раствора бумагой, импрегнированной малорастворимым осадком, из узкого отверстия пневматической микробретки вместимостью 5 мл.* При этом в толще бумаги формируется столбик осадка, торец которого виден на поверхности бумаги как круглая зона. Такой столбик осадка представляет собой миниатюрную хроматографическую "колонку", которая постепенно расширяется по мере насыщения сорбируемыми ионами. Раствор входит через торцевую и выходит по радиусам через ее боковую поверхность (см. рис. 2.12). Заметим, что последняя много больше торцевой. Благоприятная конфигурация этой миниатюрной "колонки", обеспечивающая выходящему потоку меньшую скорость, чем входящему, обтекание потоком множества целлюлозных волокон, покрытых тонким слоем осадка с сильно развитой поверхностью, — все это создает хорошие условия для сорбции.

Оставляя в стороне технические затруднения, можно оказать, что единственным принципиальным препятствием для концентрирования сколь угодно больших объемов раствора при помощи такой саморасширяющейся "колонки" является растворимость импрегната. Действительно, при пропускании оквозь такую "колонку" большого объема концентрируемого раствора из-за растворения теряется заметное количество импрегната. Допустим, диаметр зоны осадка на первичной хроматограмме равен в среднем 0,6 см; площадь такой зоны измерится величиной порядка $\sim 10^{-1}$ см². Пусть бумага импрегнирована хлоридом серебра и имеет титр 10^{-5} ммоль/см². Тогда в "колонке" находится $10^{-5} \times 10^{-1}$ ммоль, или 10^{-9} моль импрегната; растворимость хлорида серебра $\sim 10^{-5}$ моль/л.

* При хроматографировании методом пиков для нанесения исследуемого раствора на бумагу используют капилляр вместимостью $3 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ мл.

На первый взгляд может показаться, что, пропуская через "колонку" с некоторой достаточно малой скоростью всего 0,1 мл воды, можно извлечь из нее почти все количество импрегната. Однако через "колонку" пропускают не чистую воду, а раствор ионов, взаимодействующих с импрегнатом с образованием менее растворимого, чем он сам, осадка, например для хлорида серебра — бромиды или иодида серебра. Растворимость последнего на три порядка меньше, чем хлорида серебра. Кроме того, в растворе находятся обменные ионы, отдаваемые импрегнатом, что снижает его растворимость. Поэтому, например, при концентрировании ионов I^- на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, можно пропускать через импрегнированную бумагу целые миллилитры и даже десятки миллилитров раствора, не теряя при этом заметных количеств ионов I^- . Вместе с тем можно брать бумагу с титром, по крайней мере на 2 порядка большим, чем требуется по расчету, чтобы уменьшить потери за счет растворимости. Мало того, вообще, можно не опасаться потерять концентрируемые ионы по той простой причине, что, выщелаченные из колонки, они переносятся потоком раствора на некоторое небольшое расстояние от нее, где и задерживаются благодаря сорбции или даже просто кристаллизации, происходящей здесь по причине испарения воды с поверхности бумаги. В связи с этим при пропускании больших объемов раствора зона на первичной хроматограмме может иметь вид не сплошного пятна, а кольца, что, однако, не мешает образованию из нее зоны-пика при развитии хроматограммы.

Из сказанного выше ясно, что с целью концентрирования определяемых ионов можно увеличить объем хроматографируемых растворов, по крайней мере, на несколько порядков, т.е. брать пробы объемом не 10^{-3} мл, а 10^{-1} мл и больше. В случае необходимости можно брать пробы объемом 10 и даже 100 мл, но при этом в методику хроматографирования следует внести некоторые дополнения. Очевидно, предел обнаружения хроматографируемых ионов в результате увеличения объема анализируемого раствора пробы снижается в 10^{-2} – 10^{-5} раз соответственно. Например, при объеме пробы, равном 10 мл, возможно определение меди (II) из растворов концентрации 1 мкг/л. Заметим, что при гидрохимиче-

ских поисках или при исследовании промышленных стоков приходится иметь дело с концентрациями примерно такой величины.

5.3. Методика концентрирования

Раствор наносят на полоску импрегнированной бумаги размером 6x15 или 15x15 см из микробюретки (емкостью 5 мл) с пневматическим затвором (рис.5.2). Для этого один конец бумаги закрепляют на уровне кончика микробюретки, а другой поднимают подвижной опорой так, чтобы центр полоски, помеченный точкой, слегка прикасался к отверстию микробюретки. Раствор из микробюретки должен постепенно впитываться в бумагу. Давление в микробюретке компенсируется по мере надобности поворотом пневматического винта, чтобы не допустить разрезания и вытягивания в нее пузырьков воздуха.

Определяемые ионы осаждаются на бумаге в месте прикосновения носика бюретки, а вода продвигается дальше в радиальном направлении. Как только фронт воды доходит до краев полоски бумаги, ее вынимают из-под бюретки и подсушивают. На подсушенной полоске бумаги продолжают концентрирование, как

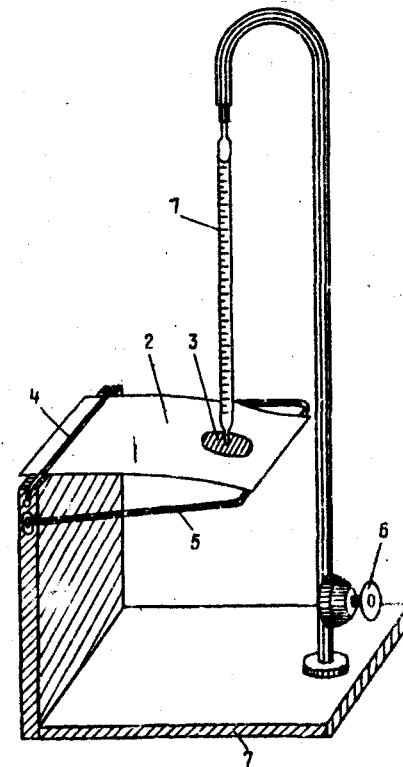


Рис.5.2. Нанесение раствора на бумагу микробюреткой.

1 — микробюретка; 2 — полоска импрегнированной бумаги; 3 — водяное пятно; 4 — резинка; 5 — поворотная опора; 6 — пневматическое устройство; 7 — подставка.

описано выше. Таким образом, в полоску за один прием впитывается до 0,4 мл раствора. Высушив бумагу после концентрирования, рядом с зоной полученного осадка наносят капилляром вместимостью 0,001–0,003 мл раствор сравнения с тем же содержанием определяемого иона, что и в концентрируемой пробе, и промывают первичную хроматограмму водой, а затем измеряют высоту образовавшихся зон-пиков.

Возможность концентрирования методом саморасширяющейся "колонки" (СРК) доказана на опытах определения меди (II), золота (III), рутения (III), а также иодид-ионов из разбавленных растворов их солей на бумаге, импрегнированной соответствующими малорастворимыми осадками.

5.3.1. Концентрирование меди (II)

Концентрирование меди проводят из разбавленных растворов ее сульфата на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца, с тетром порядка 10^{-5} ммоль/см².

Анализируемые растворы меди (II) готовят с таким расчетом, чтобы пробой концентрируемого раствора (раствор № 2 в табл.5.2) объемом 0,2 или 2,0 мл содержали такое же количество микрограммов меди (II), что и проба раствора сравнения (раствор № 1) объемом 0,002 мл.

После проведения концентрирования на полоске бумаги получают круглую зону осадка $Cu(DDC)_2$ светло-коричневого цвета. Полоску высушивают и через центр зоны проводят линию старта, на которую калиброванным капилляром вместимостью 0,002 мл наносят пробы соответствующего раствора сравнения (раствор № 1). Затем первичную хроматограмму промывают водой.

В табл.5.2 приведены диаметры зон осадка на первичной хроматограмме и соответствующие им высоты пикообразных зон, полученных при развитии хроматограммы. В интервале количества меди от 0,05 до 2 мкг, что соответствует концентрации $3,9 \times 10^{-4}$ – $1,57 \cdot 10^{-2}$ моль/л, диаметр круглых зон и высота зон-пиков для одного и того же количества меди практически не изменяется независимо от объема раствора, впитываемого бумагой. При дальнейшем увеличении содержания меди диаметр круглой зо-

Т а б л и ц а 5.2. Концентрирование ионов меди (II) из раствора $CuSO_4$

№ ц/п	Концентрация меди (II), $C \cdot 10^2$, моль/л		Содержание меди (II) в пробе, α , мкг	Объем пробы, мм			
	Раствор № 1	Раствор № 2		0,002	2,0	0,002	2,0
				Диаметр зон, мм		Высота зон-пика, мм	
1	39	0,039	0,05	3,0	3,0	4,5 \pm 0,1	5,0 \pm 0,3
2	78	0,078	0,1	3,2	3,5	6,5 \pm 0,1	7,0 \pm 0,2
3	39	0,039	0,5	5,0	5,0	8,0 \pm 0,3	9,0 \pm 0,2
4	780	0,78	1,0	6,0	6,7	11,0 \pm 0,3	10,5 \pm 0,3
5	1180	1,18	1,5	6,2	8,2	14,0 \pm 0,2	14,0 \pm 0,3
6	1570	1,57	2,0	6,5	8,5	16,0 \pm 0,3	15,0 \pm 0,1
7	2360	2,36	3,0	7,0	10,0	22,5 \pm 0,3	12,0 \pm 0,3

ны осадка для концентрируемых растворов становится больше, а высота пикообразных зон меньше, чем соответствующие величины для растворов сравнения. Отсюда видно, что более точное определение после концентрирования можно производить при содержании меди (II) в концентрируемой пробе меньшем, чем 3 мкг. Это соответствует концентрации меди в растворе $\sim 0,02$ моль/л.

Данные хроматографирования, полученные при концентрировании из проб объемом 0,2 мл, аналогичны приведенным в табл.5.2 для проб объемом 2,0 мл.

Опыты концентрирования из проб объемом 10 и 20 мл, содержащих по 0,05 мкг меди (II), т.е. количество, близкое к пределу обнаружения при хроматографировании метсом пиков, показывают, что этот процесс несколько усложняется, что, однако, можно было предвидеть (см. выше). При концентрировании в этих условиях круглые зоны на первичных хроматограммах представляют собой 3–4 концентрических кольца осадка, неодинаковых по интенсивности окраски. Промыванием этих хроматограмм получают зоны-пики несколько большей высоты, чем на обычных хроматограммах для такого же количества меди (II). Они возвышаются над относительно светлыми круглыми пятнами. Вычитая из высоты зон-пика величину радиуса этого пятна, получают правильное

значение высоты зоны-пика, приблизительно равное тому, которое имеет место при хроматографировании с капилляром.

Таким образом, увеличивая объем пробы анализируемого раствора до 10 и даже до 20 мл, достигают соответствующего концентрирования меди (II), предел обнаружения при этом снижается в десятки тысяч раз. Следовательно, сочетая концентрирование с методом пиков, можно проводить определение из растворов, содержащих всего несколько микрограммов меди (II) в литре.

5.3.2. Концентрирование золота (III) и рутения (III)

Концентрирование золота (III) из разбавленных водных растворов $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ и рутения (III) из разбавленных солянокислых растворов $(NH_4)_2[Ru(NOCl_5)]$ проводят на импрегнированной серебром бумаге. Концентрируемые ионы $[AuCl_4]^-$, вступающая в реакцию с импрегнатом, восстанавливаются и выпадают в осадок в виде элементарного золота, образующего фиолетовой окраски зону в центре водяного пятна. Концентрированием ионов $[Ru(NOCl_5)]^2$ получают зону желто-коричневого цвета.

Зоны, полученные концентрированием и нанесением раствора сравнения капилляром вместимостью 0,0008 мл, промывают водой (для золота (III)) или 4%-ной уксусной кислотой (для рутения (III)). Слабая желто-коричневая окраска полученных зон-пиков рутения (III) заметно усиливается при облучении влажных хроматограмм ультрафиолетовым излучением [102]. Образцы бумаги для концентрирования пропитывают раствором $AgNO_3$ и высушивают на воздухе при комнатной температуре. Подготовленную таким образом бумагу облучают светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 в течение 1 ч. Массовая доля пропитывающего бумагу раствора $AgNO_3$ при определении золота (III) составляет 0,1%, при определении рутения (III) - 0,05%. Диаметр зон осадка и высота зон-пиков, полученные для одного и того же количества ионов, находящихся в пробах разного объема, для растворов, хроматографируемых обычным путем ($V_{пр} = 0,0008$ мл) и концентрируемых ($V_{пр} = 0,08$ и 0,8 мл), практически не отличаются (табл.5.3). Данные концентрирования золота (III) и рутения (III) на образцах бумаги, приготовленной таким же, как описано выше, образом, но с концентрацией $AgNO_3$ соответственно в два

Таблица 5.3. Концентрирование золота (III) и рутения (III) ($n = 3$; $p = 0,95$)

Концентрация раствора, мг/л		Содержание в пробе, мкг	Раствор			
сравнения	концентрируемого		концентрируемый	сравнения	концентрируемый	сравнения
			Диаметр зоны осадка, мм		Высота зоны-пика, мм	
Золото (III); $V_{пр} = 0,08$ мл						
100	1,0	0,08	3,6 \pm 0,3	3,8 \pm 0,2	4,9 \pm 0,3	4,9 \pm 0,5
50	0,5	0,04	3,7 \pm 0,4	4,1 \pm 0,5	2,6 \pm 0,2	2,5 \pm 0,2
Золото (III); $V_{пр} = 0,8$ мл						
100	0,1	0,08	4,1 \pm 0,5	4,2 \pm 0,5	4,7 \pm 0,4	4,7 \pm 0,2
50	0,05	0,04	4,3 \pm 0,6	4,1 \pm 0,3	3,0 \pm 0,2	2,8 \pm 0,2
Рутений (III); $V_{пр} = 0,08$ мл						
25	0,25	0,02	4,6 \pm 0,5	4,6 \pm 0,2	3,2 \pm 0,4	3,5 \pm 0,2
10	0,10	0,008	3,9 \pm 0,2	3,8 \pm 0,2	2,8 \pm 0,3	2,7 \pm 0,2
Рутений (III); $V_{пр} = 0,8$ мл						
25	0,025	0,02	4,8 \pm 0,5	4,6 \pm 0,2	3,6 \pm 0,5	4,0 \pm 0,4
10	0,01	0,008	3,0 \pm 0,2	2,6 \pm 0,4	2,6 \pm 0,4	2,6 \pm 0,2

раза большей, аналогичны данным, приведенным в табл.5.3, с той только разницей, что полученные значения диаметров зон и высот зон-пиков были несколько меньшими. Этого и следовало ожидать при определении на бумаге с большим титром.

Таким образом, используя метод СРК для предварительного концентрирования на импрегнированной бумаге из проб объемом 0,8 мл, можно затем методом пиков провести определение из растворов, содержащих до 10-50 мкг/л золота (III) или рутения (III). При этом предел обнаружения снижается примерно на два порядка по сравнению с пределом обнаружения при определении золота (III) и рутения (III) методом пиков без предварительного концентрирования.

Дальнейшие опыты показали, что при некотором усовершенствовании метода концентрирования можно еще на порядок умень-

предел обнаружения и проводить хроматографирование из растворов, содержащих до 5 мкг/л указанных выше элементов.

Следует отметить, что при увеличении содержания золота (Ш) в концентрируемой пробе более 0,1 мкг, и рутения (Ш) более 0,02 мкг имело место (так же, как и для меди) увеличение площади круглых зон осадка по сравнению с площадью зон, образованных при нанесении капилляром растворов сравнения. Высота зон-пиков, полученных в результате развития хроматограммы, была меньшей. Определение после концентрирования становилось менее точным.

5.3.3. Концентрирование иодид-ионов

Концентрирование проводят на бумаге, импрегнированной $AgCl$. Полоски хроматографической бумаги для концентрирования пропитывают вначале 0,025%-ным раствором $AgNO_3$, а затем раствором $NaCl$. Более подробно способ приготовления импрегнированной бумаги описан в работах [63,84] и в разделах 2.1 и 3.1.4.

Анализируемые растворы готовят разбавлением исходного раствора KI , содержащего 100 мг/мл (0,79 моль/л) ионов I^- . Как уже отмечалось в разделе 3.1.4, предел обнаружения ионов I^- в методе пиков при определении на такой бумаге составляет 0,25 мкг. Это значит, что в объеме наносимой пробы должно находиться не меньше этого количества ионов I^- , иначе пикообразная зона AgI не образуется. В свете сказанного определение методом пиков проводят только из растворов, содержащих не менее 250 мг/л ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) иодид-ионов.

При увеличении объема наносимой пробы в 10, а затем в 100 раз во столько же раз снижается предел обнаружения, что дает возможность определять иодид-ионы из более разбавленных растворов, содержащих до 2,5 мг/л ($2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). С увеличением содержания иодид-ионов (табл.5.4) в сконцентрированных пробах до 1 мкг диаметр зоны осадка на первичной хроматограмме увеличивается до 8,0–8,5 мм вместо 7,0–7,5 мм, а высота зоны-пика уменьшается до 6,5–6,7 мм вместо 8,0 мм. Если увеличить содержание иодид-ионов в сконцентрированных пробах до

таблица 5.4. Концентрирование иодид-ионов на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра
($n = 5$; $p = 0,95$)

Концентрация иодид-ионов, мг/мл	Взято		Высота зон-пиков, мм	
	мл	мкг	концентрируемого раствора	раствора сравнения
250,0	0,002	0,5	5,0±0,2	5,0±0,2
25,0	0,02	0,5	4,8±0,3	5,0±0,2
2,5	0,2	0,5	4,7±0,3	5,0±0,2
50,0	0,02	1,0	6,7±0,1	7,8±0,1
5,0	0,2	1,0	6,5±0,2	8,0±0,1
150,0	0,02	3,0	5,3±0,3	13,7±0,3
15,0	0,2	3,0	5,6±0,2	14,3±0,3

3 мкг, диаметр зоны осадка увеличится до 10–11 мм, а высота зон-пиков уменьшится до 5,5 мм вместо 14 мм. Следовательно, концентрирование мало эффективно при содержании более чем 1 мкг иодид-ионов в пробе, но, как уже было отмечено, при этом возможно прямое определение иодид-ионов методом пиков.

Вышеприведенные экспериментальные данные приводят к выводу, что, нанося на импрегнированную бумагу объем анализируемого раствора на 1–4 порядка больший, чем объем при хроматографировании непосредственно методом пиков, можно проводить концентрирование, снижая тем самым предел обнаружения методом титриметрической хроматографии в десятки, сотни и даже тысячи раз. Сочетание концентрирования с методом пиков позволяет проводить определение из растворов, содержащих всего несколько микрограммов в литре меди (II), 10–50 мкг/л золота (III) или рутения (III).

Развиваемый общий подход позволяет рассчитывать на концентрирование и других ионов, образующих на бумаге малорастворимые осадки. Можно надеяться, что метод СРК будет полезен на практике не только для аналитических целей, но и для выделения из очень разбавленных растворов некоторых элементов, в том числе радиоактивных и особо редких.

5.4. О возможности концентрирования на импрегнированных нитях

Концентрирование разбавленных растворов можно проводить при впитывании концом импрегнированной нити анализируемого раствора с одновременным удалением его с другого ее конца путем, например, испарения или капиллярного впитывания растворителя для ионов, образующих с импрегнатом малорастворимое соединение. При этом на конце опущенной в раствор нити по мере осаждения и сорбции происходит образование зоны осадка — миниатюрной хроматографической "колонки". В отличие от рассмотренной выше саморасширяющейся "колонки", образующейся на бумаге, данная "колонка" — самоудлиняющаяся. Для достижения высокой степени концентрирования следует увеличить объем впитываемого импрегнированной нитью анализируемого раствора. Правда, объем раствора ограничивается растворимостью импрегната, поэтому его нельзя увеличивать беспрестанно.

Если в отрезке нити содержится q_n ммоль импрегната, растворимость которого в воде или другом растворителе составляет P_n ммоль/л, то очевидно, что объем V_n , в котором должен раствориться весь импрегнат до образования насыщенного раствора, определяется отношением $q_n/P_n = V_n$. Для получения на нити минимальной зоны осадка, высоту которой можно было бы еще измерить с определенной допустимой погрешностью, объем впитываемого раствора (обозначим через V'_n) должен быть в определенное число k_n раз меньше отношения q_n/P_n , т.е.

$$V'_n = q_n / (k_n P_n) \quad (5.3)$$

или

$$V'_n = \frac{l_n}{k_n} \cdot \frac{T_n}{P_n}, \quad (5.4)$$

где l_n — длина хроматографической зоны, см; T_n — титр нити, ммоль/см; k_n — коэффициент, который находят из опытных данных. Уравнение (5.4) определяет основные условия концентрирования на нитях.

6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Наряду с разделением и определением качественного и количественного состава веществ, титриметрическая хроматография может быть применена как эффективный метод физико-химического исследования. С ее помощью возможно решение таких задач, как стехиометрический расчет состава осадков, количественное изучение соосаждения, определение молекулярной массы и электронообменной емкости полимеров, исследование взаимодействия излучения с веществом и др.

6.1. Изучение стехиометрии осадков, образующих хроматографические зоны

Опыт показал, что в ряде случаев значения титра бумаги, полученные по формуле (2.13), существенно отличались от значений, установленных химико-аналитическим путем. Оказалось, что в подобных случаях происходит образование осадков иного состава, чем предполагается. Поэтому действительный эквивалент образующего зону соединения отличается от принятого при расчете, в связи с чем в формулу (2.13) ввели поправочный коэффициент n_c , и она приняла вид

$$T'_b \approx \frac{2a}{dh} \cdot \frac{1}{n_c}, \quad (6.1)$$

где n_c — отношение количества определяемого иона к количеству иона-осадителя на площади пикообразной зоны (стехиометрический коэффициент).

По данным хроматографирования ионов I^- , Br^- и SCN^- на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, было рассчитано атомное отношение количества определяемого иона к количеству иона-осадителя на площади хроматографической зоны [84]. Бумагу для хроматографирования пропитывали вначале раствором $AgNO_3$, а затем $NaCl$, поэтому импрегнированная бумага со-

Таблица 6.1. Данные хроматографирования
иодид-ионов на бумаге разного титра

Содержание I ⁻ в пробе, мкг	Диаметр зоны, d, см	Высота зоны- пика, h, см	Площадь зоны- пика, S _n , см ²	Количество I ⁻ в про- бе, α · 10 ⁶ , ммоль	Количество Ag ⁺ на пло- щади зоны, α · 10 ⁶ , ммоль	Отно- шение I ⁻ /Ag ⁺
---	---------------------------	-----------------------------------	---	---	---	---

Титр бумаги $1,6 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² (0,013% AgNO₃)

0,5	0,50	0,50	0,22	3,94	3,57	1,10
1,0	0,60	0,95	0,43	7,85	6,82	1,15
2,0	0,70	1,66	0,77	15,70	14,33	1,26
4,0	0,75	3,10	1,38	31,40	22,14	1,42
6,0	0,75	4,60	1,94	47,20	32,28	1,46

Титр бумаги $3,25 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² (0,025% AgNO₃)

1,0	0,50	0,50	0,22	7,85	7,25	1,08
2,0	0,60	0,90	0,41	15,70	13,36	1,18
4,0	0,70	1,80	0,83	31,40	26,72	1,18
6,0	0,75	2,60	1,20	47,20	38,83	1,22
10,0	0,75	4,20	1,80	78,50	58,34	1,35

Титр бумаги $6,5 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² (0,05% AgNO₃)

2,0	0,50	0,65	0,26	15,70	16,90	0,93
4,0	0,60	1,10	0,47	31,40	30,62	1,03
6,0	0,65	1,35	0,60	47,20	29,13	1,21
10,0	0,70	2,10	0,93	78,50	60,26	1,30
14,0	0,75	3,00	1,34	109,80	87,10	1,27

Титр бумаги $9,75 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см² (0,075% AgNO₃)

2,0	0,50	0,35	0,19	15,70	18,08	0,87
4,0	0,60	0,60	0,32	31,40	31,29	1,00
6,0	0,60	0,90	0,41	47,20	47,07	1,18
10,0	0,60	1,45	0,58	78,50	56,16	1,40
14,0	0,70	1,90	0,85	109,80	83,55	1,31

держала стехиометрическое количество иона-осадителя. Титр бу-
маги определен химико-аналитическим путем [84,85].

В табл.6.1 приведены данные хроматографирования иодид-ио-
нов на бумаге разного титра (с разным количеством серебра на
1 см² площади импрегнированной бумаги). Здесь же даны расчи-
танные атомные отношения. Оказалось, что атомное отношение
иодид-ионов к серебру только при малых содержаниях I⁻ в про-
бе равно или близко к единице, т.е. зона-пик осадка состоит
из чистого иодида серебра. При более высоких содержаниях ио-
дид-ионов в пробе и серебра в бумаге данное отношение прибли-
жается к 1,5. Это позволяет предполагать возможное образова-
ние комплекса состава KAg₂I₃, находящегося в твердом состоя-
нии. Подобную же картину наблюдали и для бромид-ионов.

Для роданид-ионов атомное отношение в широком диапазоне
концентраций было равно или несколько меньше единицы. Умень-
шение отношения до 0,7 с увеличением титра бумаги, возможно,
связано с участием в образовании зон-пиков осадка AgSCN ионов
Cl⁻, ососажденных на импрегнате, т.е. на AgCl.

Следует обратить внимание на то, что к данным определе-
ния титра бумаги, импрегнированной хлоридом серебра, при хро-
матографировании на ней иодид-, бромид- и роданид-ионов более
близки значения титра, вычисленные по формуле (6.1), чем по
формуле (2.13) (табл.6.2). Этим подтверждается правильность

Таблица 6.2. Титр бумаги, импрегнированной
хлоридом серебра и серебром, определенный экспериментально
и расчетным путем, $T_6 \cdot 10^5$, ммоль/см²

Определяемый ион	Фотоколо- риметрия	Расчет по формуле	
		(2.13)	(6.1)
I ⁻	3,52	4,73	3,92
Br ⁻	5,93	8,89	6,83
SCN ⁻	16,70	15,00	16,95
[AuCl ₄] ⁻	3,32	3,15	3,15
	5,65	5,44	5,44

нашего предположения о необходимости введения в формулу
(2.13) коэффициента n_c в случае образования осадков более
сложного состава, как это имело место при хроматографирова-
нии иодид-, бромид- и роданид-ионов.

При хроматографировании золота (Ш) на бумаге, импрегнированной серебром, отношение количества золота (Ш) к количеству серебра, находящихся на площади зоны-пика, составляло 3:1, т.е. золото (Ш) практически полностью восстанавливалось до элементного [94]. Благодаря этому результату расчета титра по формуле (2.13) более близки к данным химико-аналитического определения (см. табл.6.2), чем для иодид-, бромид- и роданид-ионов, продукты превращения которых имели не столь простой состав. Массовая доля пропитываемого бумагу раствора нитрата серебра при определении ионов I^- , Br^- и SCN^- составляла 0,025, 0,05 и 0,15% соответственно, при определении $[AuCl_4]^-$ - 0,025 и 0,05%.

Значения титра, вычисленные, исходя из данных хроматографирования золота (Ш) на бумаге, импрегнированной серебром, приведены в табл.6.2 с вычетом титра не импрегнированной бумаги, облученной ультрафиолетовым излучением. Титр такой бумаги был рассчитан с использованием данных хроматографирования на ней золота (Ш) по формуле (2.13) и составлял $1,8 \times 10^{-5}$ ммоль/см² [94].

Из выражения (6.1) можно выразить стехиометрический коэффициент

$$n_c \approx 2\alpha / (dhT_s). \quad (6.2)$$

Формула (6.2) может быть использована для установления состава твердых комплексов.

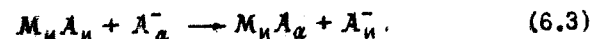
6.2. Количественное изучение соосаждения

Как отмечалось в разделе 2.5.1, при нанесении на бумагу некоторого малого количества определяемых ионов на ней образуются концентрические зоны. Внутри зоны раствора формируется круглая зона осадка меньшего размера. С увеличением содержания ионов в пробе диаметр зоны осадка увеличивается вначале довольно быстро, затем медленно (см. рис.5.1), пока не достигнет диаметра зоны раствора. При дальнейшем увеличении содержания ионов в пробе диаметр зоны осадка не изменяется.

При развитии первичной концентрической хроматограммы формируются пикообразные зоны. Образование зон-пиков из круг-

лых зон осадка меньшего размера, чем зоны раствора на первичной хроматограмме, указывает на наличие в них некоторого избыточного количества определяемого иона, удерживаемого за счет сорбции. Если бы на последнее обстоятельство, то при впитывании пробы раствора происходило бы перемещение ионов на бумаге вслед за раствором и образование круглых зон осадка большого диаметра. Промыванием таких круглых зон, конечно, не удалось бы получить пикообразные зоны.

Допустим, что на бумаге происходит реакция между импрегнатом $M_n A_n$ и определяемыми ионами M_a^+ и A_a^- с образованием зоны менее растворимого, чем импрегнат, осадка, например:



Ионы A_n^- удаляются из зоны осаждения при впитывании раствора окружающей областью еще сухой бумаги, что благоприятствует образованию осадка. При этом в состав осадка благодаря сорбции включается избыточное против стехиометрического количество определяемых ионов A_a^- . Происходит соосаждение - процесс в отличие от осаждения обратимый:



Именно благодаря обратимости этого процесса при последующем впитывании в бумагу воды с целью промывания первичной хроматограммы сорбционное соединение диссоциирует следующим образом:



Твердое стехиометрическое соединение $M_n A_a$ остается на месте, образуя в бумаге "столбик" осадка (см. раздел 5.2), а ионы M_a^+ и A_a^- переносятся при капиллярном впитывании раствора вверх по бумаге, где с импрегнатом снова протекает реакция (6.3), но не (6.4), так как в данном случае уже нет избытка определяемых ионов. Следовательно, пикообразные зоны, получающиеся при развитии первичных хроматограмм, состоят из стехиометрического соединения $M_n A_a$, количество которого определяется величиной сорбции согласно (6.4).

Поскольку по принятой методике высота зон-пиков измеряется от центра круглой зоны осадка (см. рис.2.18), уравнение для величины сорбции α_c имеет вид

$$\alpha_c = \frac{1}{2} dhT_B - \frac{\pi d^2}{4} T_B, \quad (6.6)$$

где $dhT_B/2$ - количество реагента, находящегося на площади зоны-пика*, ммоль; $T_B \pi d^2/4$ - количество реагента, находящегося на площади круглой зоны осадка, ммоль. Как уже указывалось ранее, количество реагента, находящегося на площади хроматографической зоны, равно количеству определяемого иона.

Таким образом, пиковые хроматограммы содержат информацию о количестве ионов, сорбированных соответствующими осадками в момент их образования, и, следовательно, могут быть использованы для количественного изучения процесса соосаждения. Однако, чтобы воспользоваться этой возможностью, необходимо определить условия, при которых процесс хроматографирования идет только за счет осаждения и соосаждения, а не впитывания избыточного количества анализируемого раствора в пределах круглой зоны и последующей кристаллизации соединения определяемого иона при подсыхании хроматограммы. Таким условием является соблюдение постоянства величины d/\sqrt{a} (см. раздел 5.1).

Наблюдающееся в ряде случаев отклонение от прямолинейной зависимости высоты хроматографических зон-пиков от концентрации вблизи предела обнаружения, как было установлено (см. рис.3.8), связано с наложением сорбционных явлений на процесс осаждения [128]. Искривление в некоторых случаях малозаметно, например для ковалентных ионов: при определении последних на бумаге, импрегнированной хлоридом серебра, зависимость высоты зон-пиков от концентрации была практически прямолинейной. Отсюда можно предположить, что малозаметное нарушение линейной зависимости $h=f(C)$ или отсутствие ее говорит о малой величине сорбции, т.е. о наличии факторов, отрицательно влияющих на сорбцию ионов их осадками.

Как известно, соосаждение зависит от способности ионов, находящихся на поверхности осадка, давать с ионами раствора

* Площадь зоны-пика в данном случае принимаем равной площади треугольника.

малорастворимое соединение, а также от заряда поверхности, который определяется сорбцией осадком катионов или анионов. Таким образом, не только состав, но и строение осадка, импрегнирующего бумагу, знак заряда его поверхности оказывает существенное влияние на сорбируемость ионов. Именно от этих факторов зависят направление процесса соосаждения и количество ионов, удерживаемых осадком сверх их стехиометрического количества, входящего в состав осадка. При наличии на поверхности осадка на бумаге сверхстехиометрического количества иона-осадителя образующийся осадок определяемого иона также содержит избыточное его количество; наличие заряда противоположного знака на поверхности осадка обеспечивает активную сорбцию определяемого иона и, следовательно, его концентрирование.

Т а б л и ц а 6.3. Данные количественного исследования соосаждения для меди (II), полученные из первичных и пиковых хроматограмм

Содержание меди (II) в пробе		d , см	h , см	$D = \frac{d}{\sqrt{a}}$	$\alpha_c^* \cdot 10^5$, ммоль	$\alpha_{уд.с} \cdot 10^5$, ммоль/см ²
мкг	$\alpha \cdot 10^5$, ммоль					
0,01	0,03	0,10	0	10,0	Не рассчитаны	
0,02	0,06	0,15	0	10,7	Не рассчитаны	
0,03	0,09	0,20	0	11,7	Не рассчитаны	
0,05	0,16	0,25	0,47	10,8	0,11	1,34
0,10	0,31	0,32	0,60	10,0	0,21	1,48
0,20	0,63	0,43	0,90	9,6	0,42	1,57
0,50	1,50	0,67	1,40	9,6	1,04	1,75
1,00	3,14	0,75	2,15	7,5	3,21	3,13
1,50	4,71	0,77	2,60	6,4	4,75	3,85
2,00	6,28	0,80	3,15	5,7	6,75	4,11
4,00	12,56	0,80	4,25	4,0	10,66	5,46

* При увеличении количества меди (II) в пробе $\alpha_c = \alpha_c' + \alpha_{кр}$ (см. ниже).

В табл. 6.3 приведены вычисленные по формуле (6.6) величины сорбции α_c для меди (II) при определении ее на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца, с титром $8,88 \cdot 10^{-5}$ ммоль/см². Величина сорбции α_c , как и следовало ожидать, возрастает с увеличением диаметра зоны осадка. Рассчитанная, исходя из α_c , величина удельной сорбции $\alpha_{уд.с}$ также постепенно увеличивается, но в диапазоне количеств меди от 0,16 до 0,5 мкг, для которых оправдывается зависимость (5.1), на что указывает приблизительно постоянное значение коэффициента D , остается примерно на одном и том же уровне. Это дает возможность использовать в данном интервале формулу (6.6) для расчета величины сорбции ионов их осадками, т.е. позволяет количественно изучать процесс соосаждения ионов. При увеличении содержания меди (II) в пробе до 1 мкг и более в зонах осадка первичных хроматограмм, очевидно, накапливается все больше растворимого соединения меди, выпадающего в осадок при подсыхании бумаги. Для таких случаев

$$\alpha_{изб} = \frac{(\alpha'_c + \alpha_{кр}) \cdot 100}{\alpha_{стх}},$$

где $\alpha_{изб}$ — избыточное количество ионов, удерживаемых осадком, по отношению к количеству ионов, связанных в осадок стехиометрического состава ($\alpha_{стх}$, ммоль), %; α'_c — количество сорбированных осадком ионов, ммоль; $\alpha_{кр}$ — количество ионов, удерживаемых за счет кристаллизации исследуемого вещества, проходящей в результате испарения воды с поверхности бумаги, ммоль.

Количественные исследования соосаждения, проведенные по первичным и пиковым хроматограммам, показывают, что избыточное количество ионов в круглых зонах осадка по отношению к количеству ионов, связанных в осадок стехиометрического состава, растет с увеличением концентрации определяемых ионов неодинаково быстро для разных ионов (рис. 6.1), причем $\alpha_{изб}$ может превосходить стехиометрическое количество в 2-3 и даже в 4 раза. Это означает, что помимо собственно соосаждения при высокой концентрации определяемого элемента имеет место

кристаллизация соответствующей соли в результате испарения воды. Отсюда следует, что измерение количества соосаждаемого элемента возможно лишь при сравнительно низких концентрациях определяемого элемента в растворе или в условиях, когда сколько-нибудь заметное испарение воды с поверхности хроматографической бумаги в течение всего эксперимента исключается.

Зависимость $\alpha_{изб}$ от концентрации ионов I^- (см. рис. 6.1) так же, как и зависимость высоты пикообразных зон (h) от концентрации ионов I^- (в том же интервале концентраций) имеет прямолинейный характер (см. рис. 6.1 и 3.2, а). Для рутения (III) и меди (II) наблюдается искривление прямолинейных зависимостей $\alpha_{изб} = f(C)$ и $h = f(C)$ (см. рис. 6.1 и 3.8). Отклонение от прямолинейности при малых концентрациях можно объяснить наложением на процесс хроматографирования сорбционных явлений.

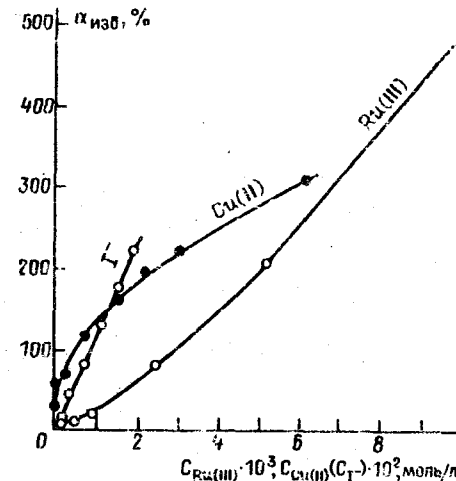


Рис. 6.1. Зависимость избыточного количества ионов в круглых зонах осадка на первичной хроматограмме от концентрации в растворе рутения (III), меди (II) и подд-ионов.

6.3. Определение электрообменной емкости и молекулярной массы высокомолекулярных веществ на примере целлюлозы

Электрообменная емкость (ЭОЕ) хроматографической бумаги (количество миллимолей эквивалентов титранта, затраченного на 1 г образца бумаги) может быть выражена через ее титр. Так как 1 см² исследуемых образцов бумаги весит 9×10^{-3} г, то $T_g = ЭОЕ \cdot 9 \cdot 10^{-3}$ ммоль/см², откуда

$$\text{ЭОЕ} = (1/9) \cdot 10^3 T_B. \quad (6.7)$$

Подставляя в формулу (6.7) значение титра бумаги из формулы (6.1), получим

$$\text{ЭОЕ} \approx 2\alpha / (dh n_c \cdot 9 \cdot 10^{-3}),$$

или

$$\text{ЭОЕ} \approx n_c \alpha / (S_n \cdot 9 \cdot 10^{-3}), \quad (6.8)$$

где S_n — площадь пикообразной зоны ($S_n = dh/2$), см²; n_c — стехиометрический коэффициент.

Обозначим выражение $S_n \cdot 9 \cdot 10^{-3}$ через m_3 . Тогда

$$\text{ЭОЕ} \approx n_c \alpha / m_3, \quad (6.9)$$

где m_3 — масса образца хроматографической бумаги площади, равной площади пикообразной зоны (S_n), г.

Вычисленные по данным хроматографирования церия (IV) по формуле (6.9) значения электрообменной емкости приведены в табл. 6.4.

Растворы церия (IV) для хроматографирования готовили разбавлением исходного 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ в 0,5 М H_2SO_4 [86]. Для развития хроматограмм использовали 0,5 М раствор H_2SO_4 . При развитии хроматограмм церий (IV) восстанавливался на волокнах бумаги до церия (III). Образующиеся бесцветные зоны продуктов реакции приобретали желтую окраску при проявлении пиковой хроматограммы аммиачным раствором перекиси водорода. Вычисленный по формуле (6.2) коэффициент n_c для данной реакции был равен единице. Следует отметить, что получаемые при хроматографировании церия (IV) в данных условиях зоны не всегда имели правильную пикообразную форму. В таких случаях площадь зоны переводили на кальку и взвешивали кальку на аналитических весах. Оптимальные результаты получены в интервале количеств церия (IV), указанных в табл. 6.4 (вариант 1).

Правильные пикообразные зоны формируются при развитии хроматограмм для церия (IV) в фосфатной буферной смеси с рН 6,86. Но стехиометрический коэффициент n_c при этом составляет 3,4. Полученные значения электрообменной емкости

Таблица 6.4. Электрообменная емкость к молекулярная масса целлюлозы, рассчитанные по данным хроматографирования ($V_{пр} = 2$ мл)

Количество Се (IV) в носимой пробе, $\alpha \cdot 10^5$, ммоль	Площадь зоны пика, S_n , см ²	Электрообм. емкость, ЭОЕ $\cdot 10^3$, ммоль/г	Мол. масса целлюлозы, рассчитанная по формуле (6.11), $\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
1-й вариант			
1,45	0,91	1,7	5,7
	0,79	2,0	4,9
2,86	1,87	1,7	5,9
	1,95	1,6	5,4
5,78	3,8	1,7	6,0
	4,3	1,5	6,7
2-й вариант			
1,45	0,26	1,8	5,7
2,86	0,50	1,8	5,5
5,78	0,15	1,8	6,2
8,60	1,65	1,6	5,9
11,4	2,16	1,7	5,8
14,5	2,62	1,8	5,7

(вариант 2 в табл. 6.4.), рассчитанные по данным хроматографирования церия (IV) с использованием в качестве подвижной фазы смеси гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия, имеют хорошую воспроизводимость. Они достаточно хорошо согласуются с величиной электрообменной емкости, определенной методом потенциометрического титрования, составляющей $0,0018 \pm \pm 0,0004$ ммоль/г (см. раздел 4).

На основании данных потенциометрического титрования К.П. Чуглова [130] предложена формула для расчета молярной массы целлюлозы

$$M = 10^3 / \text{ЭОЕ}. \quad (6.10)$$

Таким образом, зная электрообменную емкость, можно рассчитать среднечисленную молекулярную массу (\bar{M}_n) целлюлозы.

Образцы используемой для титрования хроматографической бумаги на 95-98% состоят из α -целлюлозы [21], степень полимеризации (СП) которой 3600. Рассчитанная по формуле (6.10) молекулярная масса целлюлозы составляет $5,6 \cdot 10^5$, а по известной формуле $M_n = 162 \text{ СП} [131] = 5,8 \cdot 10^5$ (162 - молекулярная масса мономерного звена целлюлозы).

Правильность предложенного метода определения молекулярной массы была подтверждена данными, полученными для тех же образцов целлюлозы методом иодного числа, а также вискозиметрическим методом. Последний был использован наряду с потенциометрическим методом для исследования образцов молекулярно-однородной целлюлозы.

Если в формулу (6.10) подставить выражение для электрообъемной емкости из формулы (6.9), то получим, что молярная масса целлюлозы M равна

$$M = \frac{10^3}{n_c} \cdot \frac{m_2}{a} \quad (6.11)$$

Как отмечалось ранее, в зависимости от условий хроматографирования церия (IV) коэффициент n_c может быть равен 1 или 3,4. Рассчитанные по формуле (6.11) по данным хроматографирования церия (IV) значения молекулярной массы целлюлозы (табл.6.4, варианты 1 и 2) близки к вычисленному по формуле $M_n = 162 \text{ СП}$, равному $5,8 \cdot 10^5$.

Вышеприведенные данные показывают, что метод титриметрической хроматографии можно применять для определения среднечисленной молекулярной массы целлюлозы. Листы из такой целлюлозы должны иметь равномерную плотность, хорошо впитывать влагу, т.е. должны быть пригодными для хроматографирования на них методом пиков подходящего окислителя.

6.4. Расчет среднего количества активных центров образцов бумаги

При хроматографировании на облученной бумаге золотохлористоводородной кислоты или перманганата калия по описанной выше методике получали зоны-пики осадка элементарного золота или диоксида марганца (пиковую хроматограмму). Так как пико-

образная зона в первом приближении представляет собой треугольник высотой h , к основанию которого присоединена половина круга диаметром d , равным диаметру круглой зоны осадка на первичной хроматограмме (см. рис.2.15), то площадь пикообразной зоны S_n равна

$$S_n = \frac{1}{2} d h + \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \quad (6.12)$$

Зная количество хроматографируемого вещества, исходя из уравнения протекающей на бумаге окислительно-восстановительной реакции, можно рассчитать число электронов, отдаваемых на восстановление окислителя образцом бумаги площадью, равной площади пикообразной зоны.

Так, например, площадь зоны S_n , рассчитанная по формуле (6.12) по данным хроматографирования ($h = 2,4$ см, $d = 0,8$ см) золотохлористоводородной кислоты на образцах гамма-облученной бумаги, равна $1,2$ см². В наносимой пробе вместимостью 2 мкл содержалось $3,44 \cdot 10^{-6}$ г $[\text{AuCl}_4]^-$ ионов. Исходя из того, что на восстановление одного иона $[\text{AuCl}_4]^-$ до Au требуется три электрона по уравнению полуреакции $[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$, а на 1 моль ионов $[\text{AuCl}_4]^- - 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ электронов, рассчитали количество активных центров, каждый из которых отдает один электрон окислителю. Число таких центров, соответствующих восстановлению $3,44 \cdot 10^{-6}$ г $[\text{AuCl}_4]^-$, на площади бумаги, равной площади зоны-пика, оказалось равным $1,8 \cdot 10^{16}$ ($3,44 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 338,8 = 1,8 \cdot 10^{16}$), а число активных центров, приходящихся на слой бумаги площадью 1 см² (n_0), - $1,5 \cdot 10^{16}$ ($1,8 \cdot 10^{16} / 1,2 = 1,5 \cdot 10^{16}$).

Аналогичным путем К.П.Чуглова [123] определяла количество активных центров, возникающих в поверхностном слое бумаги, подвергшейся в течение разного времени воздействию ультрафиолетового излучения или поглотившей разные дозы гамма-излучения. Количество активных центров (n_0), принадлежащих образцам облученной бумаги, рассчитанное по данным хроматографирования $[\text{AuCl}_4]^-$, медленно возрастало с увеличением дозы облучения от 10^3 до 10^5 Гр; при повышении дозы облучения от 10^5 до 10^6 Гр количество активных центров стремительно увеличивалось до значения, равного $6,42 \cdot 10^{16}$ (рис.6.2).

Известно, что в 1 г целлюлозы под воздействием гамма-излучения образуется примерно 10^{19} свободных радикалов [131]. Образец хроматографической бумаги площадью 1 см² имеет массу $9 \cdot 10^{-3}$ г. Следовательно, количество активных центров равно

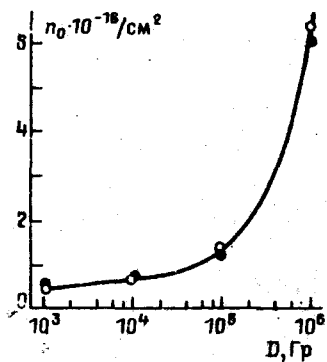


Рис.6.2. Изменение в образцах бумаги числа окислительно-восстановительных центров в зависимости от доз гамма-излучения.

○ — метод титриметрической хроматографии; ● — метод потенциометрического титрования.

$\sim 9 \cdot 10^{16}$, что не очень сильно отличается от данных определения числа активных центров методом титриметрической хроматографии и методом ЭПР.

Следует отметить, что результаты расчета абсолютного числа активных центров, полученные по данным хроматографирования церия (IV) методом титриметрической хроматографии, хорошо согласуются с результатами, рассчитанными по дифференциальным кривым потенциометрического титрования (рис.6.2). Относительные площади под пиками дифференциальных кривых пропорциональны количеству активных центров [127, 132].

Мономерное звено целлюлозы имеет молярную массу 162 г/моль. Отсюда количество мономерных звеньев, находящихся в объеме исследуемого образца бумаги, составляет $3,4 \cdot 10^{19}$ ($9 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{23} / 162 = 3,4 \cdot 10^{19}$). Принимая степень полимеризации целлюлозы, из которой состоит бумага, равной $3,6 \cdot 10^3$, получаем, что в исследуемых образцах находится $3,4 \cdot 10^{19} / 3,6 \cdot 10^3 \approx 10^{16}$ макромолекул целлюлозы. Отсюда видно, что количество активных центров, возникающих под действием гамма-излучения, — величина того же порядка, что и количество макромолекул целлюлозы и, следовательно, количество обрывов целлюлозных цепей в образце. Это означает, что активные центры, скорее всего, локализируются на концах цепей, которые в сумме и образуют активную поверхность целлюлозы.

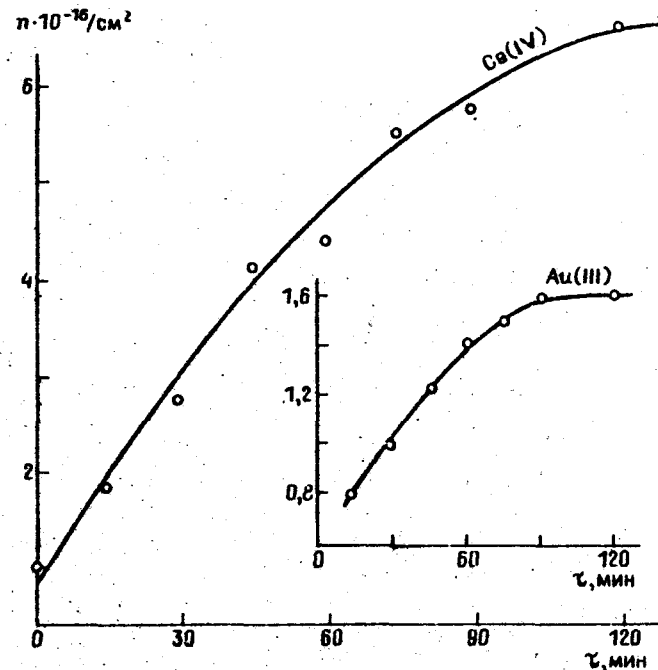


Рис.6.3. Зависимость количества активных центров от времени облучения, рассчитанных по данным хроматографирования золота (III) и церия (IV).

Эксперимент показал, что количество активных центров образцов бумаги, облученной ультрафиолетовым излучением, полученное по данным хроматографирования растворов золотохлороводородной кислоты и гексанитроцерата аммония, непрерывно возрастало до определенного момента с увеличением времени облучения (рис.6.3). Для образцов, облученных в течение 120 мин, число активных центров, рассчитанных по данным хроматографирования золота (III) и церия (IV), составляло соответственно $1,64 \cdot 10^{16}$ и $6,54 \cdot 10^{16}$ и практически не изменялось при дальнейшем увеличении времени облучения. Наступало как бы "насыщение" поверхностного слоя бумаги активными центрами. Различие в коли-

числе активных центров, очевидно, связано с взаимодействием церия (IV) с необлученной бумагой ввиду большого значения стандартного электродного потенциала пары Ce(IV)/Ce(III) по сравнению с парой Au(III)/Au . Количество активных центров, рассчитанное по данным для церия (IV) в момент "насыщения" активными центрами поверхностного слоя; было примерно в 4 раза больше, чем для золота (III).

Содержание золота (III) и церия (IV) в хроматографируемых пробах составляло $9,1 \cdot 10^{-9}$ и $2,57 \cdot 10^{-7}$ моль ионов соответственно.

По данным хроматографирования нитрата серебра и золото-хлористоводородной кислоты рассчитано также число активных центров для образцов облученной ультрафиолетовым излучением бумаги, предварительно импрегнированной раствором сульфата меди (II) или нитрата серебра [123]. Как оказалось, количество активных центров импрегнированной бумаги изменяется незначительно с увеличением времени облучения. Возможно, что причиной таких малых изменений n_0 является быстро протекающий во времени процесс фотоллиза впитанных в бумагу реагентов. Большее количество активных центров, полученных для бумаги, пропитанной перед облучением сульфатом меди (II), можно объяснить большей концентрацией в ней ионов меди ($7,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л) по сравнению с нитратом серебра ($1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

6.5. Расчет глубины проникновения ультрафиолетового излучения в бумагу

Известно, что ультрафиолетовое излучение проникает через поверхность твердых тел лишь на сравнительно небольшую глубину.

При облучении УФ-излучением двух сложенных вместе полосок хроматографической бумаги через трафарет изображение последнего при его проявлении окислителем наблюдали только на первой от источника излучения полоске. Также окраска зон элементного золота, получаемых при хроматографировании золото-хлористоводородной кислоты на образцах хроматографической бумаги, подвергнутых воздействию ультрафиолетового излучения, не проявлялась с обратной стороны бумаги. Как видно из данных

опытов, УФ-излучение проникает в бумагу на глубину, значительно меньшую, чем толщина бумаги, составляющая 0,02 см.

Учитывая, что при хроматографировании на бумаге, облученной ультрафиолетовым излучением, церий (IV) взаимодействует не только с поверхностным слоем бумаги, как это имело место при хроматографировании золота (III), но и по всей ее толщине, К.П. Чуглова [123] предприняла попытку рассчитать глубину проникновения ультрафиолетового излучения в бумагу, исходя из следующего. Если предположить, что активные центры, полученные по данным хроматографирования золота (III) ($n_0 = 1,64 \cdot 10^{16}$, см. рис. 6.3), равномерно распределяются в образце бумаги * площадью 1 см^2 , толщиной x_0 , а активные центры, полученные по данным хроматографирования церия (IV) ($n_0 = 6,54 \cdot 10^{16}$), — в образце такой же площади толщиной 0,02 см (толщина бумаги), то можно написать, что

$$1,64 \cdot 10^{16} / x_0 = 6,54 \cdot 10^{16} / 0,02.$$

Отсюда толщина слоя, на которую проникает ультрафиолетовое излучение в бумагу, составит 50 мкм. Полученное значение глубины проникновения УФ-излучения в бумагу — величина примерно того же порядка, что и для других твердых веществ. Например, толщина амульсионного светочувствительного слоя составляет от 3 до 30 мкм, а толщина светочувствительного слоя таблеток бромидка калия с о-нитробензальдегидом — порядка 20 мкм.

Таким образом, на основании данных, полученных методом титриметрической хроматографии, можно рассчитать толщину слоя проникновения УФ-излучения в бумагу.

6.6. Метод дозиметрии, основанной на окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии

Опыт применения в титриметрической хроматографии бумаги, облученной ионизирующим излучением, показал, что приобретаемая ею восстановительная способность практически не изменяется в

* Бумагу облучали лампой ПРК-2.

течение длительного времени.* Это свойство бумаги сохранять длительное время "память" об ее облучении и обнаруженная возможность проявлять следы облучения химическим путем были использованы для создания простого способа дозиметрии излучения. Полоска хроматографической или фильтровальной бумаги служила детектором-накопителем радиационных дефектов, возникающих при экспонировании ее в поле излучения. Количество поглощенного излучения измеряли методом титриметрической хроматографии.

Удобство предложенного способа, возможность использования простого оборудования, не потребляющего электроэнергию, обеспечивают его применение в соответствующих случаях наряду с другими методами дозиметрии в радиационной технике. Экспериментальные данные не оставляют сомнения в том, что подбор полимеров и солей тяжелых металлов, импрегнирующих бумагу, позволит решить задачу разработки методики высокочувствительного дозиметрирования. Можно предположить, что кристаллиты осадков солей или гидроксидов тяжелых металлов, осажденные на волокнах целлюлозы, отражая излучение, заставляют его многократно проходить через бумагу, благодаря чему увеличивается вероятность поглощения квантов детектором. Что касается полимеров, то, очевидно, речь должна идти в первую очередь о белках, чувствительности которых даже к незначительным воздействиям совершенно исключительна и является их характерным свойством. Используя различную радиационную устойчивость полимеров, в частности белков, можно варьировать титр облученной бумаги, а значит, и чувствительность определения, в том числе дозиметрического. На это указывают предварительные опыты с желатиной.

* В наших опытах 3 года и более.

7. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящем разделе методы титриметрической хроматографии сравниваются с сопоставимыми по точности, часто применяемыми методами химического анализа. Рассматриваются также некоторые возможности применения титриметрической хроматографии в качестве метода физико-химического исследования.

7.1. Преимущества и особенности титриметрической хроматографии

Как отмечалось выше, система методов титриметрической хроматографии аналогична известной системе методов титриметрии, представляющей собой совокупность точных и практических методов химического анализа.

Сущность титриметрической хроматографии заключается в том, что в процессе впитывания в носитель известного объема исследуемого раствора происходит реакция, в которой определяемые ионы без остатка связываются с титрантом, импрегнирующим носитель, причем образуется столько отдельных хроматографических зон, сколько было взято разных ионов, а размер каждой зоны определяется отношением количества данного иона к титру носителя [92,133]. В титриметрической хроматографии разделение и определение ионов при больших и малых концентрациях производится подбором нужного титра бумаги. Определение в широком диапазоне концентраций основано на существовании гиперболической зависимости между высотой зон и титром бумаги.

Применение импрегнированной различными реагентами бумаги избавляет от необходимости работать с титрованными растворами, что во многих случаях неудобно, а иногда и невозможно. В проверке титра бумаги нет особой необходимости; проверка титра рабочих растворов вследствие их большей или

меньшей неустойчивости неизбежна и часто влечет за собой их замену свежеприготовленными растворами. Хранение и использование импрегнированной бумаги в любых условиях не вызывает затруднений; хранение и использование титрованных растворов не всегда возможно (например, в условиях невесомости).

Определяемые методом титриметрической хроматографии количества и объемы сравнимы с количествами и объемами ультрамикрoанализа [134-136]. При такой же относительной погрешности определения, составляющей 1-10%, преимущество титриметрической хроматографии заключается прежде всего в простоте, быстроте и возможности проводить разделение и определение из микро- и ультрамикрообъемов без использования специальной посуды и аппаратуры и притом в более широком диапазоне концентраций (табл. 7.1). Для анализа достаточно одной капли раствора объемом 0,01 мл. На импрегнированной бумаге или другом носителе один человек может выполнить до 80 сложных анализов за час. Наконец, благодаря протекающим реакциям на носителе с сильно развитой поверхностью метод титриметрической хроматографии отличается высокой чувствительностью определения.

Если в классическом анализе титруют из бюретки, измеряя объем титранта, расходуемый к моменту окончания реакции, то в титрохроматографии взаимодействие титранта с определяемыми ионами происходит по мере впитывания известного объема анализируемого раствора в полосу импрегнированной бумаги и не связано с фиксацией точки эквивалентности. Отсутствие индикаторов уменьшает ошибку титрования, облегчает определение, которое преобразуется с момента погружения носителя - полоски бумаги в приемную жидкость или анализируемый раствор - в автоматическую операцию, не требующую участия экспериментатора. Продвигаясь вверх по носителю под действием капиллярных сил, определяемые ионы реагируют с импрегниатом, образуя при соблюдении легко выполнимых условий хроматографирования правильные зоны: цилиндрические, прямоугольные или в виде пиков. Такой процесс взаимодействия определяемых ионов с титрантом требует меньших затрат реактивов и материалов, а измерение высоты или длины зоны проще, чем измерение объема жидкости.

Т а б л и ц а 7.1. Интервал определяемых концентраций и предел обнаружения некоторых ионов

Метод титриметрической хроматографии	Определяемые ионы	Интервал определяемых концентраций, моль/л	Предел обнаружения, мкг
Бумага, импрегнированная малорастворимыми осадками серебра или диэтилдитиокарбамината свинца			
Осадочная и комплексообразовательная	I ⁻	8·10 ⁻⁴ -2,0	1·10 ⁻¹
	Cl ⁻	1·10 ⁻⁴ -7,0*	5·10 ⁻¹ ; 5·10 ⁻³ *
	SCN ⁻	2·10 ⁻⁵ -8,0*	1·10 ⁻¹ ; 1·10 ⁻³ *
	Cu ²⁺	3·10 ⁻⁵ -1,0*	1·10 ⁻² ; 1·10 ⁻³ *
Бумага, импрегнированная медью			
	[AuCl ₄] ⁻	3·10 ⁻³ -10 ⁻¹	2·10 ⁻¹
Бумага, импрегнированная серебром			
Окислительно-восстановительная	[AuCl ₄] ⁻	3·10 ⁻⁵ -1·10 ⁻¹	5·10 ⁻³
	[PdCl ₄] ²⁻	2·10 ⁻⁵ -1·10 ⁻²	2·10 ⁻³
	[PtCl ₆] ²⁻	5·10 ⁻⁶ -1·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴
	[RuNOCl ₅] ²⁻	1,5·10 ⁻⁵ -3·10 ⁻²	8·10 ⁻⁴
Бумага, облученная ультрафиолетовым излучением			
	[AuCl ₄] ⁻	1·10 ⁻³ -1·10 ⁻²	1·10 ⁻¹
	MnO ₄ ⁻	3·10 ⁻³ -3·10 ⁻²	2·10 ⁻¹
Бумага, импрегнированная серной кислотой или диоксидом марганца			
Растворительная	OH ⁻	1·10 ⁻² -1·10 ⁻¹	1·10 ⁻¹
	C ₂ O ₄ ²⁻	7·10 ⁻³ -2·10 ⁻¹	3·10 ⁻¹

* Определение на узких полосках; в остальных случаях определение проводили методом пиков.

Импрегнирующий реагент распределяется на поверхности носителя так же равномерно, как в объеме раствора титранта. Именно поэтому оказалось применимым понятие о титре как количестве

миллимолей эквивалентов импрегнирующего вещества, приходящегося на единицу объема, площади или длины носителя.

Наряду с объемными методами классической титриметрии и планарной титриметрической хроматографией на бумаге существуют линейные методы, применением которых достигается резкое увеличение чувствительности определений.

Для всех видов титрохроматографирования (объемного, планарного и линейного) существует общая зависимость $\alpha = T_n i$, связывающая количество определяемого иона с титром носителя и размером (объемом, площадью или длиной) хроматографической зоны, пользуясь которой, можно определять абсолютное количество вещества. Из этой зависимости рассчитывается титр носителя. Для расчета титра можно воспользоваться также формулой (2.17), выведенной исходя из концентрации пропитывающего носитель раствора (последнюю вычисляют по формуле (2.18)). Таким образом впервые удалось перейти от эмпирических методов хроматографического определения к теоретическим, позволяющим производить расчеты так же просто и точно, как в химическом количественном анализе.

Титрохроматографирование дает возможность проводить качественное и количественное определение сразу целой группы близких по свойствам ионов в их смесях (например, галогенид-ионов). Пользуясь зависимостью $\alpha_{n+1} = K_c \Delta h_{n+1}$, которой подчиняются однотипные ионы, можно рассчитать количество каждого иона, содержащегося в хроматографируемой смеси. Возможно также разделение элементов путем разрезания сложной зоны на составляющие зоны отдельных компонентов.

Существует связь между пределом обнаружения и растворимостью осадков: чем больше растворимость импрегната и меньше растворимость осадка, образуемого на бумаге определяемым ионом, тем меньшее количество определяемого иона теряется при растворении в воде, пропитывающей бумагу, и тем большее его количество идет на образование зоны. Отсюда понятно, почему при хроматографировании ряда ионов на бумаге данного титра, содержащей один и тот же импрегнат, предел обнаружения ионов снижается в порядке уменьшения константы растворимости осадка.

Анализ зависимости (2.20) предела обнаружения от объема воды, впитываемой носителем при развитии хроматограммы, позволил предсказать, что чувствительность метода титриметрической хроматографии увеличивается при определении на более узких полосках импрегнированной бумаги или импрегнированных нитях, что и было подтверждено опытными данными. Очевидно, предельная чувствительность может быть достигнута при определении на тончайших волокнах.

Простые и экспрессные методики титрохроматографического определения алюминия, железа, кобальта, никеля, меди, серебра, титана, циркония, свинца, ртути, платины, палладия, рутения, золота, галогенид-, сульфат-, роданид-, оксалат-, перманганат-ионов могут быть использованы не только в любой лаборатории, но и в полевых условиях. Входящая в систему методов титриметрической хроматографии ранее неизвестная растворительная хроматография позволяет определять вещества, образующие с импрегнатом малорастворимых осадков.

Комплексное потенциометрическое и титрохроматографическое исследование окислительно-восстановительных свойств модифицированных фотохимическим и радиационно-химическим путем образцов хроматографической бумаги сделало возможным определение количественного состава окислителей и восстановителей.

Сорбционное концентрирование на импрегнированной малорастворимым осадком бумаге позволило при титрохроматографировании снизить на несколько порядков предел обнаружения. Оказалось, что, комбинируя сорбционное концентрирование с методом пиков, можно проводить определение из растворов в сто, тысячу и более раз меньшей концентрации, чем при определении только методом пиковой титриметрической хроматографии. Сорбционное концентрирование иодид-ионов, меди (II), рутения (III) и золота (III) идет с достаточной эффективностью при концентрации их в растворе 2500; 2,5; 10 и 50 мкг/л соответственно. Метод концентрирования позволяет не только снизить предел обнаружения в титриметрической хроматографии, но и может служить для выделения из разбавленных растворов некоторых элементов, в том числе радиоактивных и особо редких.

Достоинства и недостатки титрохроматографических методов количественного определения легко оценить, сравнив их с такими часто применяемыми методами количественного анализа, как, например, фотометрический и потенциометрический, сопоставив результаты определения одних и тех же элементов теми и другими методами.

Анализ по светопоглощению, как известно, широко используется при исследовании различных растворов, полупроводниковых материалов, люминофоров и многих других благодаря своей простоте, универсальности и экспрессности. Его применяют как для определения макрокомпонентов, так и микропримесей. В последнем случае прибегают к экстракционному концентрированию, пользуясь тем, что многие элементы, находящиеся в водных растворах в виде комплексных соединений, могут быть экстрагированы органическими растворителями, которые хорошо растворяют эти соединения [137]. Например, диэтилдитиокарбаминаты ртути (II), серебра, меди (II), кобальта, никеля, свинца извлекают из водного раствора в небольшой объем хлороформа или четыреххлористого углерода. Мешающие определению ионы устраняются при помощи комплексообразователей или регулированием pH раствора. В качестве реагента при определении меди (II) применяют раствор диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе. Это позволяет исключить влияние ионов, образующих менее растворимые, чем свинец, диэтилдитиокарбаминаты.

Предельное, еще определяемое в экстракте фотометрическим методом содержание меди (II) составляет 1 мкг в 25 мл конечного объема при толщине слоя поглощающего раствора 50 мм. Это соответствует концентрации меди (II) в растворе приблизительно 10^{-6} моль/л.

Определение тех же ионов методом титриметрической хроматографии имеет ряд существенных преимуществ при одинаковой величине относительной погрешности определения. Рассмотрим это на примере определения ряда элементов на бумаге, импрегнированной $Pb(DDK)_2$, т.е. тем же реагентом, который используется при фотометрическом определении. Если на бумагу нанесена шкала, то результаты титрохроматографирования галлия, индия, меди, серебра и ртути (II) считаются непосредственно с хро-

матограммы уже через несколько минут от начала впитывания в бумагу тысячных и десятитысячных долей миллилитра анализируемого раствора. Присутствие в хроматографируемом растворе посторонних, в том числе окрашенных, ионов не мешает определению, так как они вымываются из зон промывной жидкостью при развитии хроматограмм.

Рабочий интервал титрохроматографического определения широк. Для меди (II), например, при определении ее на бумаге, импрегнированной $Pb(DDK)_2$ методом пиков, интервал концентраций составляет $3 \cdot 10^{-4}$ – $1,0$ моль/л; при определении на узких полосках или нитях, импрегнированных тем же реагентом, предельная, еще определяемая концентрация составляет 3×10^{-5} моль/л. Путем концентрирования (впитывания при помощи очень простого приспособления в импрегнированную бумагу от 0,1 до 10 мл анализируемого раствора) удается снизить предельную, еще определяемую методом пиков концентрацию на 4–5 порядков (см. раздел 5.3.1).

Высокой точностью и чувствительностью обладают методы потенциометрического титрования с применением ионоселективных электродов. Следует заметить, что для большинства ионоселективных электродов эффективный рабочий диапазон измеряемых концентраций довольно широк и составляет 4–5 порядков. Для электродов, чувствительных к двухзарядным ионам, диапазон измеряемых концентраций резко сокращается. Так, если область измерения фторид-ионов находится в интервале $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, то для сульфат-ионов она составляет 10^{-2} – 10^{-1} моль/л. Большой интерес к фторидному электроду объясняется широким использованием фтора в промышленности и трудностью быстрого и надежного определения этого элемента другими известными методами. Фторидный электрод предлагается, например, использовать для контроля загрязнения воздуха соединениями фтора. Предусматривается предварительное поглощение газообразных и твердых частиц фторидов на целлюлозно-ацетатном пропитанном формиадом натрия фильтре. Присутствующие в воздухе соединения железа и алюминия должны быть связаны в прочные комплексы цитратом натрия. Таким путем можно определять концентрацию фторидов в воздухе порядка 1 мкг/м³ [138]. Правда, как отмечается в

[139], "... анализ фтора в высшей степени зависит от искусства аналитика и достоверность приведенных результатов должна быть подтверждена другими методами".

Титрохроматографическое определение фторид-ионов на бумаге, импрегнированной фосфатом алюминия, проводят в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-2} моль/л. Относительная погрешность определения не превышает 2,5%, предел обнаружения составляет 0,05 мкг. Регулируя титр бумаги и переходя к определению на узких полосках бумаги или нитях, можно расширить рабочий диапазон концентраций – от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л; еще меньшие концентрации фторид-ионов можно определять, применив концентрирование на импрегнированной бумаге.

Сравнивая систему гибридных методов титриметрической хроматографии с известными методами, нельзя не увидеть предельную простоту выполнения определений методами титриметрической хроматографии, возможность производить с использованием только полоски бумаги, отбор пробы раствора, разделение смеси, количественное определение ее компонентов, запись полученных результатов в виде регулярного изображения. Таким образом, имея только импрегнированную соответствующим реагентом бумагу с известным титром, можно автоматически, без каких-либо приборов и, следовательно, без расхода электроэнергии, привлечение квалифицированного персонала быстро производить сложные анализы с высокой точностью и высокой производительностью (работая одновременно с большим количеством хроматограмм). Что касается хроматографической бумаги, то ее массовое изготовление промышленным способом, включая импрегнирование, установление титра и нанесение на нее шкалы или координатной сетки, не должно встретить никаких затруднений. Важным достоинством титриметрической хроматографии является возможность определения абсолютного количества вещества по размеру зоны и титру без предварительного построения градуировочного графика.

Таким образом, вышеописанная система методов выгодно отличается документальностью, одностадийностью, т.е. одновременностью протекания на полоске импрегнированной реагентом бумаги или нити процесса впитывания определенного объема исследуемого раствора, разделения анализируемой смеси, записи

результатов качественного и количественного определения состава вещества на хроматограмме. Благодаря этому данная система методов должна найти самое широкое применение в различных областях науки и техники.

7.2. Области применения

Выполнением химических анализов в различных областях исследования, а также решением практических задач в промышленности, сельском хозяйстве, в геологических работах занимается огромное количество химиков-аналитиков. Применение различных приборов позволяет в значительной степени повышать производительность их труда. Однако для работы с современными приборами нужны высококвалифицированные сотрудники.

Совершенно очевидно, что магистральным направлением развития химического анализа является его автоматизация, которая высвобождает целую армию квалифицированных научных и технических работников, выполняющих в настоящее время различные химико-аналитические операции с помощью приборов и ручным путем. Задача исследователей – создать такие методы анализа, чтобы разработка и промышленное изготовление автоматических анализаторов на их основе, а также их использование были возможно менее трудоемкими, а сами автоматические анализаторы отличались простотой и дешевизной. Совершенно исключительные возможности в этом отношении представляют, с одной стороны, хроматография, а с другой – титриметрия. Объединение этих методов, точнее систем методов, в единую гибридную систему анализа многократно умножает их возможности, позволяет повышать производительность труда химиков-аналитиков простейшим путем.

На основе методов титриметрической хроматографии могут быть разработаны автоматически действующие, но простые, дешевые и удобные анализаторы, которые способны вытеснить со временем многие громоздкие, дорогостоящие приборы, требующие для их обслуживания целого штата высококвалифицированных сотрудников: физиков, механиков, специалистов по электронике и др.

В настоящей монографии предложены не только принципиальные подходы для разработки титрохроматографов, но и их маке-

ти. Эти макеты могут быть использованы для разработки анализаторов — титриметрических хроматографов, частично или полностью автоматизирующих все операции, начиная от отбора проб и кончая показаниями цифровых или графических результатов, характеризующих динамику изменения измеряемых параметров. Уже наши макеты хроматографов позволяют автоматизировать ряд операций, например нанесение проб, измерение размеров зон непосредственно по шкале или, в случае бумажной хроматографии, по координатной сетке, нанесенной непосредственно на бумагу.

Задача автоматизации упрощается определениями на узких полосках импрегнированной бумаги или нитях. Пользуясь тем, что полоска или нить определенной длины впитывает постоянный объем жидкости, можно обходиться без особого дозатора, например калиброванного капилляра. Имея набор импрегнированных полосок бумаги или нитей с известным титром, можно осуществлять довольно быстрое определение элементов, читая результат определений на шкале, нанесенной прямо на полоску бумаги или на подложку в случае нитей. В связи с этим предстоит создать более совершенные камеры для хроматографирования. Что касается импрегнирования нитей и бумаги, а также нарезания последней на полоски, то эти операции могут и должны выполняться в массовых масштабах фабричным путем.

Следует особо отметить, что использование для перемещения анализируемого раствора только капиллярных сил, компактность и незначительная масса оборудования определяют специальную область применения титриметрической хроматографии — в условиях невесомости. Исходя из методики определения количества активных центров, появляющихся на поверхности облученной бумаги (см. раздел 6.4), окислительно-восстановительную титриметрическую хроматографию можно использовать для изучения спектра солнечного излучения, в частности его ультрафиолетового участка.

Можно надеяться, что на основе вышеописанных макетов будут разработаны простые и дешевые высокопроизводительные автоматические, а точнее полуавтоматические, приборы, необходимые для исследований в области биологии, медицины, агрохимии, технического анализе и, вообще, всюду, где нужны массовые оп-

ределения состава. Особенно полезным, по-видимому, будет использование методов титриметрической хроматографии для анализа биологических объектов (слюны, слезы, мочи и др.). Изменение содержания микроэлементов в этих объектах может быть использовано для диагностики различных заболеваний. Как указывалось выше, уже были выполнены определения оксалат-ионов в моче, хлорид-ионов в слезе и роданид-ионов в слюне человека, причем было отмечено, что содержание этих ионов у разных людей неодинаковое.

Весьма перспективно использование предлагаемых методов для массовых и быстрых анализов в заводских лабораториях, в частности при анализе сточных вод. Благодаря несложности оборудования, простоте выполнения анализа, титриметрическая хроматография может быть рекомендована для работы в полевых условиях, например при гидрохимических поисках месторождений ценных элементов.

Как показано в работах [50, 60, 71, 72, 90], титриметрическая хроматография перспективна при анализе полупроводниковых материалов, так как позволяет оперировать микронавесками и микрообъемами. Последнее обстоятельство особенно важно в виду того, что определение химического состава микроколичеств веществ при анализе малых объектов различной природы становится все более актуальной задачей.

Исходя из того, что учебный процесс должен сразу же брать на вооружение новые методы анализа и не только потому, что они могут иметь чисто учебное значение, но и, главным образом, в связи с тем, что внедрение принципиально новых методов идет легче и быстрее через учебные лаборатории, разработки по титриметрической хроматографии использованы в ряде вузов. Так, в ЛТИ им. Ленсовета, в ЛИТЛП им. С.М.Кирова [140-143], в первом ЛМИ им. И.П.Павлова и в других институтах работы по титриметрической хроматографии выполняются студентами уже в течение 15-18 лет, с момента разработки первых методов по титриметрической хроматографии. Опыт, накопленный в этих лабораториях, позволяет судить о целесообразности включения данных работ в практикум физико-химических методов анализа и учебно-исследовательскую работу. Это вытекает не толь-

ко из их большой наглядности, простоты выполнения, доступности реактивов, материалов и оборудования; метод дает представление о процессе хроматографирования, о реакциях, используемых в химическом анализе.

Быстрота выполнения анализа, высокая чувствительность, возможность определения ионов в широком диапазоне концентраций, а также использование различных типов химических реакций делают метод титрохроматографии нужным в практике химических лабораторий. В настоящее время он уже находит свое применение как достаточно точный метод экспресс-определения, осуществляемый в масштабах микро- и ультрамикрoанализа.

Как и всякий другой метод химического анализа, титриметрическая хроматография может быть полезна для исследования различных явлений, например таких, как соосаждение, сравнительно мало изученное из-за отсутствия тонких методов количественного определения. Приведенные в настоящей монографии поисковые опыты показали, что здесь имеется шанс глубже проникнуть в область твердых комплексных соединений.

Обнаруженное ранее, остававшееся незамеченным свойство квантографичности полимеров, полупроводников и диэлектриков, т.е. свойство запечатлевать на своей поверхности проявляемые следы поглощенных ими квантов, вероятно, не является единственным, которое можно обнаружить при помощи титриметрической хроматографии [92]. В этом отношении большой интерес представляет возможность количественного изучения реакций облученной бумаги (целлюлозы) с целью использования, например, приобретаемых ею окислительно-восстановительных свойств для модификации (повышения окрашиваемости, чувствительности к свету и т.д.) или исследования стадий фотосинтеза.

Перспективной является возможность определять количество возбужденных электронов абсолютным методом - путем калибровки соответствующих приборов.

Следует также обратить внимание на открывшуюся возможность исследования состояния облученной, например, рентгеновским излучением кожи человека, а затем и лечения ее посредством обработки растворами подходящих окислителей-акцепторов электронов, может быть, хлораминoм Т, перманганатом калия.

7.3. Направления развития титриметрической хроматографии

Дальнейшее развитие титриметрической хроматографии, очевидно, должно идти по пути разработки новых методик, в направлении повышения точности метода и снижения предела обнаружения.

Применяя в качестве импрегнатов различные органические и неорганические реагенты, методами титриметрической хроматографии можно проводить разделение, идентификацию и определение практически всех ионов элементов периодической системы Д.И. Менделеева как из разбавленных, так и из концентрированных растворов без разбавления последних. Снижение предела обнаружения достигается использованием носителей как можно меньшей массы, например узких полосок бумаги или тонких нитей, впитывающих меньший объем промывной жидкости (см. раздел 2.5.5). С этой же целью осуществляется концентрирование ионов на бумаге методом саморасширяющейся колонки (см. раздел 5.2).

Как уже отмечалось [84, 85], точность определения в методе пиков может быть увеличена калибровкой заполненного ртутью капилляра на микровесах, взвешиванием на них капилляров с анализируемым раствором. Главным же является повышение точности измерения высоты хроматографических зон. Измерение размера зоны с точностью до 0,01 мм позволило бы получать результаты не менее точные, чем в классических методах количественного анализа. (В наших опытах высота и длина зон измерялись с точностью до 0,3 мм.) Повысить точность, очевидно, можно, изготовив специальное приспособление, позволяющее проводить измерение размеров зон с точностью хотя бы до десятых долей миллиметра, или получая зоны высотой (длиной) около 100 и более миллиметров.

Как показал предварительный расчет, точность определения повышается до 0,1-0,3% при хроматографировании на тонких нитях, если высоту зон осадка измерять под микроскопом с разрешающей способностью порядка тысячных долей миллиметра. Здесь оправдывается предположение, что "... техника и методика ультрамикрoэксперимента будут развиваться главным образом в

направлении уменьшения количества анализируемого вещества и сочетания техники микроскопии с современными инструментальными методами анализа" [134].

Перспективным направлением развития титриметрической хроматографии является разработка ультрамикроскоанализа на ультратонких волокнах. Здесь нам придется столкнуться с проблемой зернистости осадков импрегнатов и равномерностью импрегнирования подобных волокон. Но, видимо, не это лимитирует пределы микроминиатюризации определения на волокнах, так как импрегнирование последних можно заменить их модифицированием. Последнее, как известно, проводится путем привития к поверхности требуемых функциональных групп, что обеспечивает высокую равномерность покрытия реагентом поверхности в молекулярном масштабе.

В заключение следует отметить, что основными направлениями дальнейшего развития системы методов титриметрической хроматографии являются: автоматизация, миниатюризация, повышение точности до возможного предела. Это позволит использовать все ее возможности для точного анализа предельно малых количеств веществ, что должно существенно раздвинуть границы познания (например, в области распространения особо редких элементов, влияния малых количеств примесей на свойства материалов, на протекание биологических процессов и т.п.).

Указатель литературы

1. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М., 1977. 239 с.
2. Методы-спутники в газовой хроматографии / Пер. с англ.; Под ред. В.Г.Березкина. М., 1972. 398 с.
3. Формен Дж., Стокуэд П. Автоматический химический анализ / Пер. с англ.; Под ред. И.Г.Абидора. М., 1978. 395 с.
4. Золотов Ю.А. Питсбургская конференция по аналитической химии // Заводская лаб. 1987. № 1. С.88-92.
5. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. М., 1946. 272 с.
6. Делерер Э. Возрождение хроматографического метода М.С.Цвета в 1931 г. // Успехи хроматографии / Под ред. К.В.Чмутова и К.И.Сакодинского. М., 1972. С.26-30.
7. Чмутов К.В. Хроматография. М., 1962. 95 с.
8. Чмутов К.В. Хроматография. М., 1978. 128 с.
9. Martin A.J.P., Synge R.L.M. New form employing two liquid phases // Biochem. J. 1941. Vol.35. N 12. P.1358-1368.
10. Gordon A.H., Martin A.J.P., Synge R.L.M. The amino-acid composition of gramicidin // Biochem. J. 1943. Vol.37. N 1. P.79-86.
11. Gonsden R., Gordon A.H., Martin A.J.P. Qualitative analysis of proteins: a partition chromatographic method using paper // Biochem. J. 1944. Vol.38. N 3. P.224-232.
12. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации // Фармация. 1938. № 3. С.1-7.
13. Шрайбер М.С. Открытие хроматографии в тонком слое // Успехи хроматографии / Под ред. К.В.Чмутова и К.И.Сакодинского. М., 1972. С.31-32.
14. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М., 1964. 175 с.
15. Волынец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., 1974. 150 с.
16. Варшал Г.М. Хроматография на бумаге в неорганическом анализе // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27. № 5. С. 904-922.
17. Златкис А., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Пер. с англ.; Под ред. В.Г.Березкина. М., 1979. 245 с.

18. Кипкнер Ю. Тонкослойная хроматография: В 2 томах. / Пер. с англ.; Под ред. В.Г.Березкина. М., 1981.
19. Блок Р., Дестранг Р., Цвейг Г. Хроматография на бумаге. М., 1954. 241 с.
20. Хроматография в тонких слоях / Под ред. Э.Шталя. М., 1965. С.11-133.
21. Хроматография на бумаге / Под ред. И.Хайса, Х.Мацака. М., 1962. С.21-100; 160-217.
22. Рачинский В.В. Бумажная хроматография // Успехи химии. 1950. Т.19. С.445-465.
23. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.; Л., 1966. 416 с.
24. Никольский Б.П., Парамонова В.И. Законы обмена между твердой фазой и раствором // Успехи химии. 1939. Т.8. № 10. С.1535-1567.
25. Теория ионного обмена и хроматографии / Под ред. В.В.Рачинского. М., 1968. 246 с.
26. Ритман Р., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии / Под ред. К.В.Чмутова. М., 1973. 365 с.
27. Морозов А.А. Хроматография в неорганическом анализе. М., 1972. С.37-148.
28. Белявская Т.А., Большова Т.А. Хроматографический анализ неорганических веществ. М., 1970. С.14-52; 110-125.
29. Ольшанова К.М., Потапова М.А., Морозова Н.М. Практикум по хроматографическому анализу. М., 1970. С.141-238.
30. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М., 1968. С.61-110.
31. Гапон Е.Н., Гапон Т.Б. Хроматографический анализ осадков // Докл. АН СССР. 1948. Т.60. № 3. С.401-404.
32. Гапон Т.Б., Гапон Е.Н. Механизм образования хроматограмм // Докл. АН СССР. 1948. Т.60. № 5. С.817-820.
33. Гапон Е.Н., Беденская И.М. Осадочная хроматография ионов // Коллоидн. журн. 1952. Т.14. С.323-337.
34. Рачинский В.В., Гапон Т.Б. Хроматография в биологии. М., 1953. С.17-21.
35. Ольшанова К.М., Копилова В.Д., Морозова Н.М. Осадочная хроматография. М., 1963. 102 с.
36. Рачинский В., Дурье А.А. О порядке расположения зон в осадочных хроматограммах // Докл. АН СССР. 1965. Т.162. № 6. С.1326-1329.
37. Дурье А.А. Осадочная хроматография // Успехи химии. 1968. Т.37. № 1. С.104-129.
38. Ольшанова К.М., Копилова В.Д. Осадочная хроматография в анализе неорганических веществ // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27. № 15. С.940-947.

39. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое / Под ред. Э.Д.Шелларда; Пер. с англ.; Под ред. А.Н.Ермакова. М., 1971. 192 с.
40. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б. Пиковая количественная хроматография на бумаге // Успехи химии. 1973. Т.42. № 2. С.343-358.
41. Майор Д. Разработка спектрофотометрического метода определения очень малых количеств адсорбированных веществ: Автореф. канд. дис. Л., 1968. 20 с.
42. Раудсепп П.Ф. Разделение железа, кальция и магния методом тонкослойной хроматографии и их определение денситометрическим методом: Автореф. канд. дис. Таллинн, 1972. 19 с.
43. Вильбок Х.О., Пылдме М.Э. Разделение меди и кадмия методом ТСХ и денситометрическое определение меди // Журн. аналит. химии. 1972. Т.37. № 4. С.783-787.
44. Пылдме М.Э. Разделение меди, кадмия, цинка, свинца и серебра методом тонкослойной хроматографии и денситометрическое определение меди и цинка: Автореф. канд. дис. Таллинн, 1972. 24 с.
45. Беденский Б.Г. Тонкослойная хроматография органических веществ // Журн. аналит. химии. 1972. Т.27. № 5. С.883-903.
46. Морозов А.А. Хроматография в неорганическом анализе. М., 1972. С.37-148.
47. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе // Пер. с англ.; Под ред. В.Г.Березкина. М., 1984. С.37-148.
48. Bhattacharya K.N. Quantitative paper chromatography of Inorganics // Rev. Vishwakarma. 1982. Vol.22. № 5. P.1-4.
49. Кокк Х.Ю. Определение микропримесей меди и хлора в микронавесках халькогенидов кадмия: Автореф. канд. дис. Л., 1966. 16 с.
50. Кокк Х.Ю., Алесковский В.Б. Определение субмикрограммовых количеств меди в микронавесках селенида кадмия // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1964. Т.7. № 1. С.19-23.
51. Выхриев Д.А., Кулаев Ф.Н. Осадочная хроматография катионов на бумаге // Труды комиссии по аналит. химии. М., 1955. Т.6(9). С.527-535.
52. Кулаев Ф.Н. Применение осадочной хроматографии на бумаге в анализе неорганических катионов // Журн. аналит. химии. 1958. Т.13. № 2. С.172-179.
53. Кулаев Ф.Н. Осадочная хроматография на бумаге как метод определения относительной растворимости малорастворимых соединений // Журн. аналит. химии. 1959. Т.14. № 3. С.278-282.
54. Кулаев Ф.Н. Осадочная хроматография на бумаге в качественном анализе неорганических ионов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1964. Т.7, № 6. С.904-909.

55. Кудаев Ф.Н. Капельный вариант осадочной хроматографии неорганических ионов на бумаге. Хроматография, ее теория и применение // Труды Всесоюз. совещ. по хроматографии. М., 1960. С.450-453.
56. Танаев Н.А. Капельный метод. М., 1964. 271 с.
57. Файль Ф., Ангор В. Капельный анализ неорганических веществ: в 2 томах. М., 1976.
58. Milone M., Cetine G., Ricca F. Chromatografia di "precipitazione" su carta di ioni inorganici // Anal. Chim. 1953. Vol.43. P.652-658.
59. Гойчинова Е.С., Алесковский В.Б. Качественное определение микроэлементов по высоте пиков на бумажных хроматограммах // Труды ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1958. Вып. 48. С.94-100.
60. Кокк Х.Ю., Алесковский В.Б. Определение меди в микровесах селенита кадмия методом осадочной хроматографии на бумаге // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1964. Т. 7. № 4. С.564-567.
61. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б. Определение некоторых ионов методом осадочной хроматографии // Кр. сообщ. научн.-технич. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1963. С.45-46.
62. Алесковская В.Н. Определение ионов хлора по высоте пиков хлорида серебра // Новое в технологии текстильной и легкой промышленности. Сб. научн. трудов ЛИТЛП им. С.М.Кирова. Л., 1969. Т.10. С.84-86.
63. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б. Хроматографическое определение микроколичеств кода, брома, хлора и роданида на бумаге, импрегнированной малорастворимым соединением серебра // Журн. аналит. химии. 1969. Т.24. № 8. С.1213-1219.
64. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б. Определение микроколичеств некоторых катионов методом пиковой осадочной хроматографии на бумаге, импрегнированной малорастворимыми диэтилдигидрокарбаминатами // Журн. аналит. химии. 1970. Т.25. № 2. С.243-249.
65. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б. Расширение диапазона концентраций при определении ионов методом пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1972. Т.37. № 1. С.44-47.
66. Бринцова Е.Д., Мохов А.А. Определение микроколичеств цинка и меди методом осадочной хроматографии с люминесцентным окончанием // Тез. докл. научн.-технич. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Сер. неорг. и физ. химии. Л., 1972. С.77-78.
67. Плюшева Л.И., Бардин В.В., Мохов А.А. Определение микроколичеств алюминия и железа в присутствии макроколичеств цинка и кадмия методом пиковой хроматографии с люминесцентным окончанием // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. № 10. С.1943-1946.
68. Бардин В.В., Мохов А.А., Плюшева Л.И., Сидоркина К.П. Определение фтора методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. № 2. С.308-311.
69. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А. и др. Определение микрограммовых количеств иодид-иона методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 11. С.2288-2290.
70. Бринцова Е.Д. Определение калия методом пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. № 9. С.1841-1842.
71. Пасечнова Р.А., Мохов А.А., Юлин Б.Ф. Определение теллура в присутствии кадмия висмутолом-2 с помощью бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1974. Т.29. № 11. С.2292-2296.
72. Пасечнова Р.А., Бардин В.В., Мохов А.А. Определение кадмия и теллура в теллуриде кадмия методом пиковой хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. № 8. С.1497-1500.
73. Алесковская В.Н., Бардин В.В., Мохов А.А. и др. Определение сульфат-иона методом пиковой хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. № 11. С.2182-2185.
74. Бардин В.В., Мохов А.А., Плюшева Л.И., Сидоркина К.П. Определение микроколичеств титана методом пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. № 11. С.2286-2288.
75. Бринцова Е.Д., Глазкова Г.В. Определение микроколичеств цезия // Журн. аналит. химии. 1976. Т.31. № 8. С.1565-1566.
76. Сизенева И.П., Калмыкова И.С. Растворимость солей гексидиантипропиметана и определение анионов // Журн. аналит. химии. 1987. Т.52. № 11. С.2027-2029.
77. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А. Определение микрограммовых количеств хлора, брома и иода методом пиковой бумажной хроматографии // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. № 4. С.812-813.
78. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А. Избирательное определение серебра методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. № 10. С.2061-2062.
79. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А. Определение микроколичеств арсенат- и фосфат-ионов методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36. № 8. С.1657-1659.
80. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А. и др. Определение ртути (I) методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37. № 8. С.1519-1521.
81. Бардин В.В., Мохов А.А., Шичко В.А., Леонтьева Л.Б. Определение микроколичеств серебра, свинца и меди (II) методом бумажной пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38. № 6. С.997-999.
82. Калмыкова И.С., Сизенева И.П., Бринцова Е.Д. Определение висмута методом пиковой хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40. № 11. С.2003-2006.

83. Сизанева И.П., Калмыкова И.С. Определение урана (VI) методом пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 7. С.1216-1219.
84. Алесковская В.Н. Экспресс-метод количественного определения ионов - пиковая осадочная хроматография на бумаге: Автореф. канд. дис. Л., 1969. 16 с.
85. Алесковский В.Б., Алесковская В.Н. Количественная хроматография ионов (Научные труды. Вып.65). Л., 1972. 74 с.
86. Шарно Г. Методы аналитической химии. М., 1965. С.66-89.
87. Краткая химическая энциклопедия: в 5 томах. М., 1961-1967. Т.5. С.1004.
88. Калинин И.П., Алесковский В.Б. Спектрофотометрическое определение микроколичеств меди и хлора в селениде кадмия // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1963. Т.6. № 4. С. 553-555.
89. Кольцова И.С., Михайлов И.Г., Покронская И.Е. и др. Поглощение ультразвуковых волн в структурированных взвешях // Вести. Ленингр. ун-та. 1975. № 4. С.38-44.
90. Пасечникова Р.А. Анализ основных компонентов в полупроводниковых соединениях типа А^{II}В^{VI}: Автореф. канд. дис. Л., 1975. 21 с.
91. Алесковская В.Н., Богданова Э.Г., Алесковский В.Б. Определение золота (III) методом пиковой окислительно-восстановительной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1976. Т.31. № 7. С.1351-1354.
92. Алесковская В.Н. Титриметрическая хроматография: Автореф. докт. дис. М., 1982. 44 с.
93. Megregian S., Maier F. Modified zirkonium-alizarin reagent for determination of fluoride in water // J. Amer. Water Assoc. 1952. Vol.44. P.239-246.
94. Богданова Э.Г. Количественное определение некоторых платиновых металлов и золота методом пиковой окислительно-восстановительной хроматографии: Автореф. канд. дис. Л., 1975. 27 с.
95. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б., Богданова Э.Г. Разделение и определение компонентов смеси Au(III)-Pt(IV), Au(III)-Pd(II) методом пиковой окислительно-восстановительной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 12. С.2310-2312.
96. Алесковская В.Н., Алесковский В.Б., Андреева Л.Н. и др. Определение железа (III) методом сорбционной титриметрической хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38. № 8. С.1467-1469.
97. Кейси Джеймс П. Производство полуфабрикатов и бумаги: В 2 томах. М., 1958. Т.1. С.14-40.
98. А.с. 698251 (СССР), МКИ С 01 N 31/08. Хроматографический способ количественного определения ионов в растворе / Алесковская В.Н., Алесковский В.Б., Ногина А.А.; ВНИИПЭ. 2999508/23-25; Заявл. 23.06.77. Бюлл. № 39. УДК 543.544.
99. Алесковская В.Н., Ногина А.А., Сидоркина К.П. Метод растворительной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1980. Т.35. № 6. С.1216-1218.
100. Алесковская В.Н., Ногина А.А. Определение концентрации кислот и щелочей методом пиковой хроматографии на бумаге // Журн. прикл. химии. 1979. Т.52. № 10. С.2384.
101. Бусев А.И., Полянский Н.Т. Применение органических реактивов в неорганическом анализе. М., 1958. С.5-26.
102. Файтль Ф. Аналитическое использование реакций органических соединений // Аналит. химия: Докл. на плен. засед. 20-го Междунар. конгресса по теорет. и прикл. химии / Отв. ред. И.П.Алимарин, Ю.А.Золотов. М., 1967. С.7-32.
103. Хольцбахер В., Дивилл Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе / Пер. с чешск. В.3. Висоцкого. М., 1979. С.397-736.
104. Рациональный ассортимент органических реагентов для определения неорганических ионов. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева. М., 1972.
105. Алесковская В.Н., Сидоркина К.П. Повышение чувствительности количественного определения ионов методом титриметрической хроматографии // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37. № 5. С.898-901.
106. Алесковская В.Н., Богданова Э.Г. Определение платины (IV), палладия (II), золота (III) и рутения (III) на металлизированной медью бумаге // Журн. прикл. химии. 1978. Т.51. № 1. С.225.
107. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1972. С.5, 56, 72.
108. Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических искритий. Л., 1971. С.55-66.
109. Лататуев В.И., Ганай Г.Н., Денисов А.Д. Металлические покрытия химическим способом. Барнаул, 1968. С. 132-141, 173-181.
110. Богданова Э.Г., Алесковская В.Н. Количественное определение платины (IV) методом пиковой хроматографии // Кр. сообщ. научн.-технич. конф. ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1973. С.87.
111. Щеголева И.С., Егуннов А.В., Глиман Т.С., Дани В.Н. Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление перхлората серебра в присутствии органических веществ // ДАН СССР. 1963. Т. 148. № 3. С.633-636.
112. Стрыльков В.В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, 1964. С.13-16, 319-330.
113. Цемлюрг А.А., Бельвокова Е.И. Фотохимические реакции в аналитической химии. М., 1972. С.123-127.

114. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М., 1973. С.14, 17, 84, 138-139.
115. Musil A., Weuland E. Ein neuertiger, mikroanalytischer Goldnachweis // Mikrochim. acta. 1965. P.888.
116. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972. С.111.
117. Алесковская В.Н., Ногина А.А. Определение оксалат-ионов методом пиковой окислительно-восстановительной хроматографии на бумаге // Журн. прикл. химии. 1979. Т.52. № 10. С.2383.
118. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973. С.5-55.
119. А.с.1004870 (СССР), МКИ 6 01 N 31/08. Способ определения бис-(3-амино-,1,2,4-триазолида-5) / Бардин В.В., Мохов А.А., Пасечникова Р.А. и др. ВНИИПЭ. № 2901336/23-04; Заявл. 28.03.80; Опубл. 15.03.83. Бюл. № 10.УДК 543.54.42(088.8).
120. А.с. 1281997 (СССР), МКИ 6 01 N 30/90. Способ определения 2,4,6-тринитрофенола / Бардин В.В., Краушлин И.В., Леонтьева Л.Б. и др. ВНИИПЭ. № 3893048/31-04; Заявл. 11.01.85; Опубл. 07.01.87. Бюл. № 1. УДК 543.54.45(088.8).
121. А.с. 1242817 (СССР), МКИ 6 01 N 30/90. Способ определения л-нитробензойной кислоты / Бардин В.В., Краушлин И.В., Леонтьева Л.Б., Мохов А.А., Целинский И.В. ВНИИПЭ. № 3824769/23-04; Заявл. 13.12.84. Опубл. 07.07.86. Бюл. № 25. УДК 543.54 (088.8).
122. Трофимов В.А., Алесковский В.В., Алесковская В.Н. Определение натриевых солей высокомолекулярных глищевых кислот методом титриметрической хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 1989. Т.54. № 2. С.379-381.
123. Чуглова К.П. Модификация целлюлозы коротковолновым излучением и исследование ее окислительно-восстановительных свойств: Автореф. канд. дис. Л., 1989.
124. Рагимов А.В., Лягонький Е.И., Бардин А.А. Окислительно-восстановительные потенциалы и электронообменные свойства некоторых полиариленихинонов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 4. С.593-600.
125. Корсаков В.Г., Алесковский В.В., Левикина Л.И. Обоснование методики и последовательности операций при исследовании активных твердых веществ // Журн. прикл. химии. 1971. Т.44. № 11. С.2414-2419.
126. Корсаков В.Г., Левикина Л.И. Потенциальные кривые сорбции ионов железа на углеродных сажах // Журн. прикл. химии. 1976. Т.49. С.2553-2555.
127. Виллеман Э.А. Исследование физико-химических свойств ингибиторов радикальных процессов с применением потенциометрии: Автореф. канд. дис. Л., 1978. 21 с.
128. Алесковская В.Н., Алесковский В.В., Богданова Э.Г. Концентрирование элементов на импрегнированной бумаге с последующим определением методом пиковой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1977. Т.32. № 5. С.922-925.
129. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ / Пер. с англ.; Под ред. чл.-кор. АН СССР Ю.А.Золотова. М., 1978. С.221-223.
130. Чуглова К.П., Алесковская В.Н., Андреева Л.П. Метод определения молекулярной массы целлюлозы // Химия древесины. 1989. № 5. С.14-18.
131. Роговин Э.А. Химия целлюлозы. М., 1972. С.187-196.
132. Алесковская В.Н., Силоркина К.П., Корсаков В.Г. Потенциометрическое исследование окислительно-восстановительных свойств облученной и импрегнированной целлюлозы // Журн. прикл. химии. 1983. Т.56. № 12. С.2717-2721.
133. Алесковская В.Н., Алесковский В.В. Титриметрическая хроматография - система гибридных методов анализа ионов // Журн. прикл. химии. 1980. Т.53. № 11. С.2635.
134. Алимарин И.П., Петрикова М.Н. Качественный и количественный ультрамикрхимический анализ. М., 1974. С.7-32.
135. Коренман И.М. Введение в количественный ультрамикрхимический анализ. М., 1963. 192 с.
136. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. М., 1967. 167 с.
137. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.В.Алесковского. Л., 1988. С.201-204; 221-223.
138. Никольский Б.П., Матарова Е.А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. 239 с.
139. Ионоселективные электроды / Под ред. Р.Дарста: Пер. с англ.; Под ред. М.М.Пульца. М., 1972. С.5-10; 63-68; 363-398.
140. Алесковская В.Н., Ногина А.А. Определение сорбционной способности ионообменных волокон по отношению к ионам меди (II) и никеля: Методические указания к учебно-исследовательской работе студентов / ЛИП им. С.М.Кирова. Л., 1977. 24 с.
141. Алесковская В.Н., Силоркина К.П. Методические указания к лабораторным работам по титриметрической хроматографии ионов / ЛИП им. С.М.Кирова. Л., 1981. 16 с.
142. Бойчинова Е.С., Бонина Е.Л., Шартуков О.Ф. Хроматографические методы анализа: Учебное пособие / ЛИИ им. Ленсовета. Л., 1978. С.59-61.
143. Бойчинова Е.С., Шартуков О.Ф. Практические работы по хроматографии: Методические указания / ЛИИ им. Ленсовета. Л., 1985. С.3-5.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	3		
1. Развитие методов количественной хроматографии	5		
1.1. Общие подходы	-		
1.2. Пиковая хроматография	9		
2. Титриметрическая хроматография	13		
2.1. Приготовление импрегнированной бумаги	14		
2.2. Подготовка капилляра	16		
2.3. Нанесения исследуемых растворов на бумагу. Получение первичных и вторичных хроматограмм	18		
2.4. Устройства для получения хроматограмм	21		
2.5. Некоторые закономерности титриметрической хроматографии	26		
2.5.1. Первичная хроматограмма	27		
2.5.2. Вторичная хроматограмма	29		
2.5.3. Основное уравнение	31		
2.5.4. Формулы для расчета титра бумаги	37		
2.5.5. Предел обнаружения и чувствительность метода	41		
2.5.6. Точность определения	50		
2.5.7. Диапазоны определяемых концентраций	54		
2.5.8. Количественная хроматография смеси ионов	58		
3. Методы титриметрической хроматографии	67		
3.1. Осадочная и комплексообразовательная титриметрическая хроматография	-		
3.1.1. Импрегнированная бумага	-		
3.1.2. Определение сульфат-ионов	71		
3.1.3. Определение фторид-ионов	72		
3.1.4. Определение галогенид- и роданид-ионов	74		
3.1.5. Хроматографирование смеси галогенид-ионов	78		
3.1.6. Определение меди (II)	84		
		3.1.7. Определение теллура и кадмия	86
		3.2. Окислительно-восстановительная титриметрическая хроматография	89
		3.2.1. Бумага для хроматографирования	-
		3.2.2. Определение золота (III), платины (IV) и палладия (II)	93
		3.2.3. Определение оксалат-ионов	-
		3.2.4. Определение сульфит-, тиосульфат- и сульфид-ионов	97
		3.3. Растворительная титриметрическая хроматография	101
		3.3.1. Определение концентрации мелочи	103
		3.3.2. Определение концентрации кислот	104
		3.4. Определение органических веществ	105
		3.4.1. Определение некоторых низкомолекулярных веществ	-
		3.4.2. Определение натриевых солей высокомолекулярных сланцевых кислот	107
		4. Окислительно-восстановительные свойства хроматографической бумаги	109
		4.1. Определение стандартных электродных потенциалов и электроносменной емкости методом потенциометрического титрования	110
		4.2. Определение стандартных электродных потенциалов с использованием методики потенциометрического исследования равновесий	113
		4.3. Исследование облученной бумаги методом ЭПР	117
		5. Концентрирование на бумаге, импрегнированной малорастворимыми осадками	119
		5.1. Некоторые наблюдения и закономерности	-
		5.2. Концентрирование методом саморасширяющейся хроматографической "колонки"	123
		5.3. Методика концентрирования	125
		5.3.1. Концентрирование меди (II)	126
		5.3.2. Концентрирование золота (III) и рутения (III)	128

5.3.3. Концентрирование ионид-ионов	130
5.4. О возможности концентрирования на импрегнированных нитях	132
6. Титриметрическая хроматография как метод физико-химического исследования	133
6.1. Изучение стехиометрии осадков, образующих хроматографические зоны	-
6.2. Количественное изучение соосаждения	136
6.3. Определение электрообменной емкости и молекулярной массы высокомолекулярных веществ на примере целлюлозы	141
6.4. Расчет среднего количества активных центров образцов бумаги	144
6.5. Расчет глубины проникновения ультрафиолетового излучения в бумагу	148
6.6. Метод дозиметрии, основанный на окислительно-восстановительной титриметрической хроматографии	149
7. Перспективы развития титриметрической хроматографии	151
7.1. Преимущества и особенности титриметрической хроматографии	-
7.2. Области применения	159
7.3. Направления развития титриметрической хроматографии	163
Указатель литературы	165
Содержание	174