

# de methodiek der analyse 13

## UITWISSELINGSCROMATOGRAPHIE

door R. BOXMA

Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O., Groningen

### Hoofdstuk I.

#### INLEIDING

Hoewel het principe van ionenuitwisseling reeds lang bekend was, duurde het toch tot omstreeks 1935, voordat dit principe uitgebreide toepassing vond in de analytische chemie. In dat jaar bracht Smit (1) een gesulfoneerde kool (Dusarit) in de handel waardoor men de beschikking kreeg over een H-ionenuitwisselaar. Spoedig daarop slaagden Adams en Holmes in synthetische ionenuitwisselaars te maken, waarmee het mogelijk was alle electrolyten uit water te verwijderen.

Hoewel ionenuitwisseling natuurlijk ook een vorm van adsorptie is, wordt in de chromatografie onderscheid gemaakt tussen uitwisselings- en adsorptiechromatografie. In het eerste geval wordt een ion van de uitwisselaar uitgewisseld tegen een ion van de te scheiden verbindingen. In het tweede geval wordt het molecuul in zijn geheel geadsorbeerd aan het adsorptiemiddel.

De ontdekking van het principe der ionenuitwisseling moet worden toegekend aan twee Engelse bodemchemici, Way (2a) en Thompson (2). Bij de bestudering van de vastlegging van stoffen in de grond vonden zij reeds in 1850, dat in water oplosbare stoffen zoals ammoniumsulfaat en kaliumchloride niet gemakkelijk door regenwater uit klei werden gespoeld.

Vijftig jaar later ontdekte Gans (3), dat water kon worden onthard door behandeling met aluminumsilicaten. Het belang van deze ontdekkingen voor de analytische chemie werd echter niet voldoende gerealiseerd en pas omstreeks 1935 werd men zich bewust van de mogelijkheden der uitwisselingschromatografie. Niet alleen in het laboratorium, maar ook in de industrie maakt men nu veelvuldig gebruik van ionenuitwisselaars.

### Hoofdstuk II.

#### STRUCTUUR DER SYNTHETISCHE UITWISSELAARS

Een ionenuitwisselaar vindt slechts dan toepassing, wanneer hij volkomen onoplosbaar is in de oplosmid-

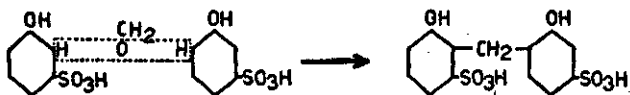
delen, welke bij het uitwisselingsproces worden gebruikt. Wanneer men nu weet, dat de meeste ionenuitwisselaars gedurende een periode van 25 tot 50 jaar dienst moeten doen, kan men zich enigszins een idee vormen omtrent hun onoplosbaarheid. We kunnen het nog illustreren met het volgende voorbeeld: calciumcarbonaat is vrijwel onoplosbaar in water; toch zou een kolom van calciumcarbonaat volkomen oplossen, wanneer er gedurende een jaar water zou worden doorgevoerd met een snelheid van 7.5 l/28 kg CaCO<sub>3</sub>/minuut. Deze onoplosbaarheid van de ionenuitwisselaar wordt bereikt door het grote aantal mazen (zgn. cross-links) in het kunstharsskelet. De mate van zwellen in een oplosmiddel zal eveneens afhangen van de fijnheid der mazen van het netwerk. Een kunsthar met een cross-link na iedere honderd atomen in de keten zal misschien tot het tienvoudige van zijn droge volumen zwellen, terwijl een kunsthar met een cross-link na iedere tien atomen misschien slechts 20% van zijn droge volumen zal zwellen. Het zwellen van een kunsthar hangt niet alleen af van het aantal cross-links, maar ook van het aantal actieve groepen in de kunsthar. Dit zijn ionische groepen, zoals -SO<sub>3</sub>H, -COOH, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, welke aan het skelet zijn gebonden en de uitwisseling van ionen mogelijk maken. Het karakter van de groep bepaalt tevens de eigenschappen van de uitwisselaar. Zo zijn kunstharzen, welke -SO<sub>3</sub>H, O-H, of -SH-groepen bevatten, kationen-uitwisselaars. Hun zure of basische eigenschappen zijn te vergelijken met die van de enkelvoudige organische verbindingen. Dus kunstharzen met sulfonzuurgroepen zijn sterker zuur dan de kunstharzen met carboxylgroepen, evenals phenolsulfonzuur sterker zuur is dan salicylzuur.

Zo zijn aromatische aminokunstharzen zwakker alkalisch dan aliphatische aminokunstharzen; dit is dus analoog met het zwak basische karakter van aniline en het sterk basische karakter van methyamine. Naar gelang van hun gedrag spreekt men nu van zwakke en sterke kationen-uitwisselaars en van zwakke en sterke anionen-uitwisselaars.

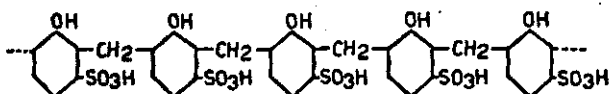
### Hoofdstuk IIIa.

#### BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN VAN EEN „CATION EXCHANGE RESIN“

Voor de bereiding van een phenol-formaldehyd kunsthars, waarvan de kernen sulfonzuurgroepen bevatten, kan men uitgaan van *m*-phenolsulfonzuur en formaldehyd. De eerste trap is een reactie tussen twee moleculen *m*-phenolsulfonzuur en 1 molecule formaldehyd.

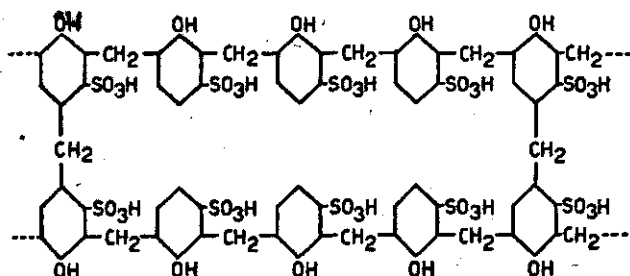


Bij een verhouding van 1 mol. formaldehyd op 1 mol. *m*-phenolsulfonzuur zet de condensatie zich voort onder vorming van lange ketens.



Over het algemeen zijn deze verbindingen nog oplosbaar in water. De aciditeit is dezelfde als die van het monomeer (*m*-phenolsulfonzuur), maar het bufferend traject is vergroot.

Voegen we nog meer formaldehyd toe, dan worden er methyleenbruggen tussen de ketens gevormd. De massa begint nu te gelatineren. Het deeltje is nog oplosbaar in een beperkte hoeveelheid water. Wordt echter meer water toegevoegd, dan blijft dat water aanwezig als zuivere fase; dus wordt er een tweefasensysteem gevormd.



Tenslotte wordt het eindstadium bereikt door nog meer formaldehyd toe te voegen; het aantal methyleenbruggen neemt toe; de gel wordt meer en meer vast. Dit hard worden moet men zien als een continu proces; er treedt geen kristallisatie op. In de gezwollen toestand bevatten de vaste deeltjes 30—50% water. Men heeft wel gedacht, dat dit water zich in nauwe kanalen in de kunsthars bevond; dus dat men te maken had met een tweefasensysteem. Deze kanalen heeft men evenwel met een electronenmicroscop niet kunnen waarnemen. Ook is het niet mogelijk het water door middel van een ultracentrifuge uit de deeltjes te verwijderen. Dit alles wijst er

dus op, dat men een kunsthars moet zien als één homogene fase. De vaste kunsthars is nog wat eigenschappen betreft volkomen gelijk aan de phenolsulfonzuur oplossing.

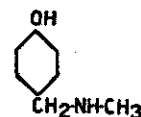
In een sulfonzuur kunsthars zijn de H-ionen volledig gedissocieerd van de anionen, dus het skelet, waaraan de SO<sub>3</sub>-groepen zijn gebonden. De H-ionen wandelen vrij binnen het deeltje en zijn slechts gebonden door de noodzakelijkheid van de vereiste elektrische neutraliteit van het deeltje. Roeren we zo'n fijn verdeelde H-ionenuitwisselaar met water, dan vinden we met een glaselectrode een lage p<sub>H</sub>; een ijzeren voorwerp zal door de vloeistof aangetast worden. Houden we op met roeren, dan wordt de vloeistof neutraal; terwijl een ijzeren voorwerp nu niet aangetast wordt. Dit verschijnsel moeten we aldus verklaren. De H-ionen van de uitwisselaar zullen trachten in de waterfase te verhuizen; dit wordt echter voorkomen door de kunsthars-anionen, die er voor zorgen, dat de H-ionen tengevolge van elektrische aantrekking tot op korte afstand van het uitwisselaarsoppervlak blijven. Er ontstaat als het ware een elektrische dubbellaag aan het oppervlak van de uitwisselaar. Door nu te roeren kunnen de H-ionen zich tot over een grotere afstand van het uitwisselaarsoppervlak verwijderen en ontstaat er in het water een lage p<sub>H</sub>. Zodra het roeren gestaakt wordt, worden de H-ionen weer naar het uitwisselaarsoppervlak getrokken.

### Hoofdstuk IIIb.

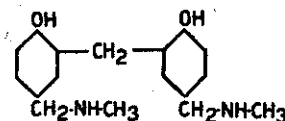
#### BEREIDING EN EIGENSCHAPPEN VAN EEN „ANION EXCHANGE RESIN“.

De polymerisatie verloopt over dezelfde trappen als welke zijn aangegeven bij de bereiding van een „cation exchange resin“.

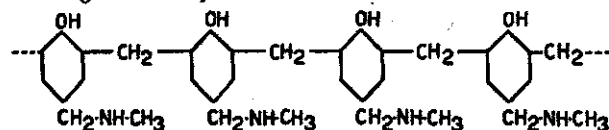
Gaan we uit van *p*. hydroxyphenyl dimethylamine



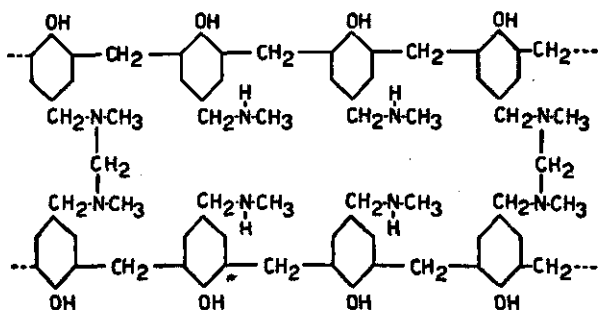
en formaldehyd, dan wordt gevormd:



De volgende trap is:



Tenslotte ontstaat:



De titratiekromme van deze kunstharz met een sterk zuur gelijk op die van triaethyleentetramine.

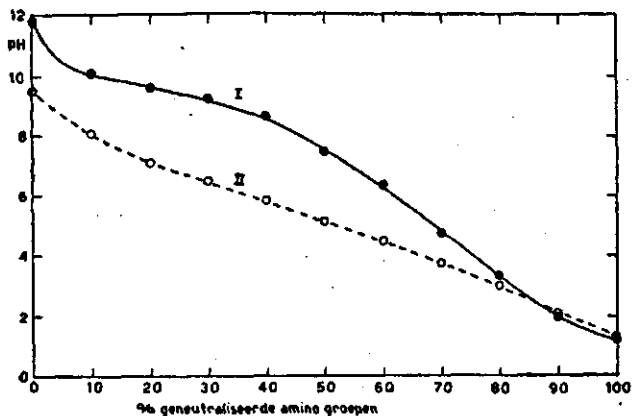
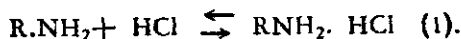


Fig. 1. I Neutralisatie van triaethyleentetramine met HCl.  
II Neutralisatie van anionenuitwisselaar met HCl.

Sommige onderzoekers meenden, dat bij het gebruik van anionenuitwisselaars geen uitwisseling van ionen plaats vond, maar dat de moleculen in hun geheel geadsorbeerd werden.



Uit recente onderzoekingen is echter overtuigend bewezen, dat hier sprake is van een uitwisselingsproces, dat verloopt volgens vergelijking (2).



Immers worden aan het stelsel Cl-ionen (NaCl of KCl) toegevoegd, dan zal dit weinig invloed hebben op evenwicht (1). Daarentegen zou evenwicht (2) naar rechts worden verschoven en de  $p_H$  zou stijgen. Dit laatste kan men nu inderdaad waarnemen. Bij een honderdvoudige verhoging van de Cl-ionen concentratie, kan men dus verwachten, dat de  $p_H$  met ongeveer 2 eenheden zal stijgen. Dit is ongeveer in overeenstemming met experimentele waarden, welke door Kunin en Myers (4) zijn gevonden.

Een andere waarneming, welke aanvankelijk pleitte voor de theorie, dat de moleculen in hun geheel geadsorbeerd worden, was het gedrag van phosphor-

zuur t.o.v. een anionenuitwisselaar, zoals Amberlite I.R. 4. Hierbij werd 1 molecuul phosphorzuur geadsorbeerd door 1 molecuul kunstharz en niet door drie mol. kunstharz, zoals men eigenlijk zou verwachten (5). Met behulp van de titratiekromme van phosphorzuur is ook dit te verklaren (fig. 2).

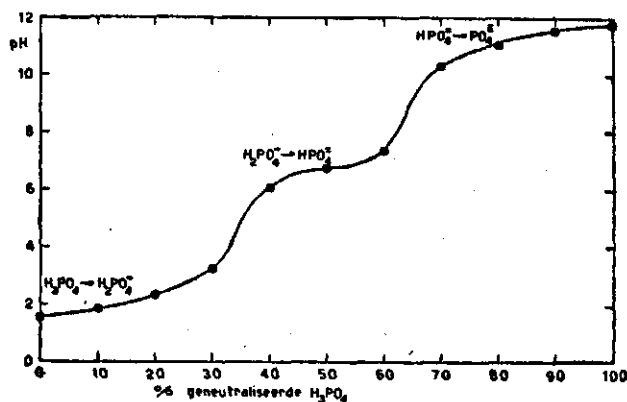


Fig. 2. Neutralisatie van phosphorzuur met NaOH.

Het eerste H-ion wordt volledig geneutraliseerd, want phosphorzuur kan men opvatten als een sterk eenbasisch zuur.



Dit heeft dus plaats bij een  $p_H$ -traject van 2-3.5. Het tweede H-ion wordt slechts voor een gedeelte geneutraliseerd, omdat voor deze neutralisatie een  $p_H$ -traject van 6-8 vereist is. Het derde H-ion tenslotte wordt in het geheel niet geneutraliseerd. Hiervoor zou een  $p_H$  van 11-12 nodig zijn; deze alkaliteit kan slechts door enkele kunstharzen bereikt worden.

#### Hoofdstuk IV.

##### KEUZE VAN DE UITWISSELAAR

Het is nu ook verklaarbaar, waarom het onmogelijk is uitwisseling te verkrijgen tussen een zwakke anionenuitwisselaar en zeer zwakke zuren zoals boorzuur, kiezelzuur, blauwzuur en phenol.

Immers de verbindingen van deze zuren met de kunstharz zijn niet bestaanbaar bij deze  $p_H$  en zullen direct worden gehydrolyseerd. Wil men phenol, koolzuur, zwavelwaterstof, silicaten, boraten of cyaniden uit een oplossing verwijderen, dan moet men gebruik maken van een sterke anionenuitwisselaar, zoals Amberlite I.R. A.-400 en Amberlite I.R.A.-410 en wel de hydroxyd-vorm.

Deze kunstharzen zijn in de hydroxyd-vorm te vergelijken met een sterke base, zoals natriumhydroxyd.

Met sterke anionenuitwisselaars kan men zowel zwakke als sterke zuren verwijderen, terwijl men

met een zwakke anionenuitwisselaar alleen sterke zuren kan verwijderen. Deze regel geldt ook voor kationenuitwisselaars en basen.

Verder is het zeer moeilijk om algemene regels omtrent het gebruik van ionenuitwisselaars te geven. Iedere toepassing stelt weer andere eisen. Soms moet men gebruik maken van een uitwisselaar met een hoge capaciteit doch een lage diffusiesnelheid, terwijl men bij een andere toepassing weer juist succes heeft met een uitwisselaar met een lage capaciteit en een hoge diffusiesnelheid. Naast de zure vorm van de kationenuitwisselaar wordt ook vaak gebruik gemaakt van het Na- of Ca-zout van de uitwisselaar, terwijl de anionenuitwisselaar vaak in de chloridevorm toepassing vindt. Behalve de reeds genoemde synthetische uitwisselaars kent men ook nog de silicaachtige uitwisselaars. Dit zijn heel vaak natuurproducten, zoals zeolieten en glauconieten. Daarnaast zijn nog enige typen van synthetische silicaachtige uitwisselaars bekend, o.a. Decalso en Liguonex C.S.L. Ze worden bereid uit natriumsilicaat en aluminiumzouten.

Ook adsorptiemiddelen (o.a. aluminiumoxyd) kunnen veranderd worden in ionenuitwisselaars door voorafgaande adsorptie van zuren of basen.

## Hoofdstuk V.

### 1. SCHEIDING VAN ANORGANISCHE KATIONEN EN ANIONEN.

a) Scheiding van twee ionensoorten, welke tegengestelde lading bezitten.

Het komt heel vaak voor, dat een ion stoort bij een bepaling en eerst verwijderd dient te worden.

Wil men b.v. een kation verwijderen, terwijl men een anion wil bepalen, dan kan men dit doen met de zure vorm van een kationenuitwisselaar. Indien het zuur van het overblijvende anion onstabiel is, dan moet men de ammoniumvorm van de uitwisselaar gebruiken, wanneer althans het  $\text{NH}_4$ -ion de bepaling niet stoort. Zo treden vaak bij de gravimetrische sulfaatbepaling fouten op, doordat andere aanwezige kationen in kleine hoeveelheden mee neerslaan. Deze kationen kan men ook weer verwijderen met de zure vorm van een kationenuitwisselaar.

b) Moeilijker wordt het geval, wanneer men gelijke ionensoorten moet scheiden, alvorens ze te kunnen bepalen.

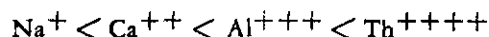
Vaak is het mogelijk ook hier een goede scheiding te verkrijgen wanneer de ionen voldoende verschillen

vertonen in één van de volgende drie grootheden:

- 1) Valentie.
- 2) Ionenstraal.
- 3) Sterkte van het zuur of de base, waarvan de ionen zijn afgeleid.

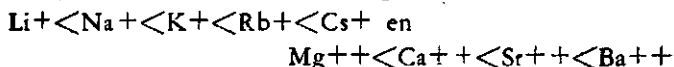
Deze verschillen komen tot uiting in de uitwisselingsnelheid of uitwisselingspotentiaal.

1) Het bedrag aan uitwisseling van een ion vermeerdt bij toenemende waardigheid van het ion. Bij lage waterige concentraties en gewone temperatuur kan men de volgende reeks voor de uitwisselingspotentiaal van verschillende kationen opstellen:

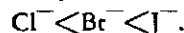


Dit houdt dus in, dat bij een mengsel van  $\text{Na}^+$  en  $\text{Ca}^{++}$  de  $\text{Ca}^{++}$  eerst uitgewisseld worden. Dus de  $\text{Ca}^{++}$  zullen zich wanneer de uitwisselaar geschikt is, in de top van de kolom afzetten. Boven genoemde regel geldt ook voor anionen onder dezelfde voorwaarden ( $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{--} < \text{PO}_4^{--}$ ).

2) Het bedrag aan uitwisseling vermeerdt ook bij toenemend atoomnummer van een ion. Deze regel geldt weer alleen voor lage concentraties en gewone temperatuur. Voor kationen gelden dus de reeksen:



Voor anionen geldt de reeks:



Wanneer men de verschillen in ionenstraal wil benutten om een scheiding aan te brengen, dan moet men een uitwisselaar gebruiken, waarvan de poriën zo klein zijn, dat het grootste ion de poriën van de uitwisselaar niet kan binnendringen. Zo kan men ook zeer gemakkelijk een klein anorganisch ion van een groot organisch ion scheiden.

3) Wanneer we twee anionen, waarvan de corresponderende zuren grote verschillen in sterkte vertonen, willen scheiden, dan kunnen we dit bereiken door een anionenuitwisselaar te gebruiken, waarvan de basische kracht slechts groot genoeg is om één van deze twee zuren te neutraliseren.

De totale electrolytische concentratie van een oplossing kan men, behalve door middel van het geleidingsvermogen, ook bepalen met ionenuitwisselaars. De neutrale electrolytenoplossing wordt dan door de H-ionenuitwisselaar gevoerd. Door het zuur, dat vrij komt te titreren, kan men zodoende de concentratie van de oplossing berekenen. Met de hulp van ionenuitwisselaars is het ook mogelijk gedestilleerd water te maken; het water wordt achtereenvolgens door verschillende kolommen met kationen- en anio-

nenuitwisselaars gevoerd.

In Amerika past men dit systeem toe voor het zuiveren van ruw water tot drinkwater en ook in ons land wordt door verschillende drinkwaterleidingsbedrijven geëxperimenteerd met deze methode.

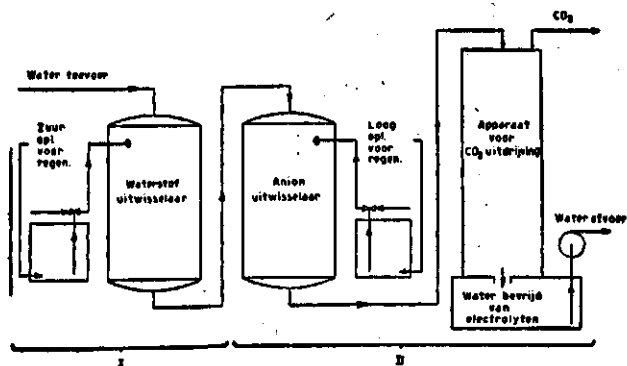


Fig. 3. I Vervanging van kationen door waterstof.  
II Verwijdering van zuren en CO<sub>2</sub>.

In fig. 3 is op schematische wijze een waterzuiveringsproces over twee trappen afgebeeld. Na deze behandeling is het water nog niet geheel vrij van electrolyten. Meten we nu echter het geleidingsvermogen, dan blijkt, dat het gehalte aan electrolyten zeer sterk gereduceerd is. Kieselzuur en organische stof worden echter op deze wijze niet uit het water verwijderd.

Ook water, dat voor industriële doeleinden wordt gebruikt, behandelt men vaak eerst met een ionen-uitwisselaar. Zo stelt men aan ketelwater de eis, dat het water een lage hardheid moet bezitten. Dit kan men weer bereiken, wanneer men het water door een kationenuitwisselaar voert. In de toekomst zal het zelfs nodig worden het afvalwater aan een ruwe zuivering te onderwerpen, teneinde onze watervoorraad niet te zeer te verontreinigen.

## 2. SCHEIDING VAN ORGANISCHE KATIONEN EN ANIONEN.

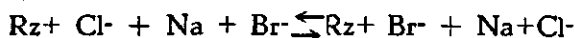
De vernuftige en veel gebruikte scheiding van aminozuren vlg. *Stein en Moore* (6) met behulp van Dowex-50 zullen we in het kort beschrijven. Deze scheiding is gebaseerd op het zure, neutrale of basische karakter der aminozuren. Dowex-50 is een gesulfoneerde polystyreenhars. De kolom wordt geprepareerd op de wijze als door *Stein en Moore* (6) beschreven. De kolom wordt nog omgeven door een verwarmingsmantel, welke uit een wijdere buis bestaat. Behalve door het gebruik van buffers met opklimmende p<sub>H</sub> kan men ook door temperatuurverhoging de uitscheidingsnelheid der aminozuren bevorderen. Door de verwarmingsmantel wordt dan water gepompt van constante doch verschillend hoge

temperatuur. Verschillende firma's hebben voor dit doel apparaten in de handel gebracht, waarbij op een waterbad met een zeer nauwkeurig te regelen temperatuur tevens een pompinstallatie is gemonteerd. Men gaat nu als volgt te werk. Nadat de kolom klaar is voor gebruik, wordt het aminozurenmengsel, waarvan de p<sub>H</sub> gelegen moet zijn tussen 2,5 en 3,0 op de kolom gebracht. Daarna gaat men de kolom nawassen met citraatbuffers van verschillende p<sub>H</sub>, terwijl men tevens de temperatuur laat variëren. De verschillende fracties worden nu opgevangen in een serie buisjes met behulp van een automatische collector, welke door *Stein en Moore* (6) uitvoerig is beschreven. Tenslotte worden de aminozuren in de fracties colorimetrisch bepaald met de ninhydrinemethode. Uit het verloop van de kleuren der opeenvolgende buisjes kan men dan nagaan, hoeveel buisjes één aminozuur representeren. Immers, wanneer men één aminozuur uitgewassen heeft zal men dikwijls één of meer buisjes met alleen buffer opvangen, voordat men het volgende aminozuur opvangt.

## Hoofdstuk VI.

### ALGEMENE WERKWIJZE.

Men kan behalve van de kolomtechniek ook gebruik maken van de zgn. „batch” techniek. Deze laatste werkwijze past men toe wanneer men de concentratie van sommige electrolyten in een oplossing wil terugbrengen tot een bepaald niveau. Hierbij wordt dan de te behandelen oplossing in een groot vat omgeroerd met een hoeveelheid kunsthars. Nemen we als voorbeeld de uitwisseling tussen natriumbromide en een sterke anionenuitwisselaar (chloridevorm).



Br-ionen worden dus uitgewisseld tegen Cl-ionen, totdat zich een evenwicht heeft ingesteld. Zodoende krijgt men nooit een quantitative uitwisseling, doch meestal slechts een uitwisseling van 15 tot 20%. Daarentegen wordt bij de kolomtechniek bovenstaand evenwicht volledig naar rechts verschoven, doordat het geadsorbeerde Br-ion in de bovenste lagen van de kunsthars niet kan deelnemen aan de uitwisselings-evenwichten in de onderste lagen van de kunsthars.

De algemene apparatuur, welke voor de kolomtechniek vereist is, hebben we reeds beschreven in een vorig artikel „de Analyst” 7,5, 68 (1952). Evenals bij de adsortiechromatografie staan ook hier verschillende werkwijzen ter beschikking om een goede schei-

ding te verkrijgen. Wanneer het verschil in uitwisselingspotentiaal van twee ionensoorten vrij aanzienlijk is (b.v.  $\text{Na}^+$  en  $\text{Ca}^{++}$ ), dan kunnen we volstaan met het mengsel op de kolom te gieten en na te wassen met water. In dit geval zullen er twee zônes op de kolom ontstaan, waarbij het bivalente ion zich in de bovenste zône zal bevinden. Vertonen twee ionensoorten echter zeer kleine verschillen in uitwisselingspotentialen, dan kan men toch vaak een goede scheiding krijgen door de kolom na te wassen met een elutiemiddel. Dit elutiemiddel is dan een derde ion, waarvan de uitwisselingspotentiaal laag is, maar toch nog groot genoeg om enige uitwisseling te veroorzaken. Het ion met de kleinste uitwisselingspotentiaal wordt dan vrijgemaakt door het elutiemiddel en zet zich daarna af in een zône beneden het andere ion. Over het algemeen mag de concentratie van het te scheiden mengsel niet sterker zijn dan 0.02 N. Bij de meeste uitwisselaars moet men er voor zorgen, dat men het uitwisselingsproces nooit boven een temperatuur van  $40^\circ \text{C}$  uitvoert. Wanneer de capaciteit van een uitwisselaar na veelvuldig gebruik afneemt, kan men deze herstellen door regeneratie.

Bij de meeste anionuitwisselaars bereikt men dit door één deel van de uitwisselaar enige tijd om te

roeren met 6 delen 4% NaOH; daarna wast men de uitwisselaar op een Büchnertrechter met gedestilleerd water uit, totdat het waswater neutraal is. Sommige anionuitwisselaars worden in de chloridevorm gebruikt; in dit geval regeneert men met een 4% oplossing van natriumchloride en wast men uit met gedestilleerd water, totdat het waswater vrij van  $\text{Cl}^-$  is. Dezelfde behandeling past men ook toe voor het regenereren van kationuitwisselaars, alleen gebruikt men hier natuurlijk zoutzuur. De capaciteit van de meeste uitwisselaars gaat door de regeneratie echter achteruit.

#### Literatuur.

1. Smit, P., U.S. Patenten 2.191.063 en 2.205.635.
- 2a Way, J. T., J. Roy. Agr. Soc. Engl. **11**, 313 (1850); **13**, 123 (1852).
2. Thompson, H. S., J. Roy. Agr. Soc. Engl. **11**, 68 (1850)
3. Gans, R., Jahrb. Preuss. geol. Landesanstalt, Berlin **26**, 179 (1905); **27**, 63 (1906); Centr. Mineral Geol. **20**, 728 (1913).
4. Kunin, R. and Myers, R. J., J. Am. Chem. Soc. **69**, 2874 (1947).
5. Myers, R. J., Eastes, J. W. and Urquhart, D., Ind. Eng. Chem. **33**, 1270 (1941).
6. Moore, S. en Stein, W. H., J. Biol. Chem. **192**, 663 (1951). Ion Exchange, Academic Press Inc., Publishers, New York, N.Y., 1949. Chromatographic Analysis, Discussions of the Faraday Analysis, No. 7, 1949.