

2ej
75



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA Y EN PAPEL APLICADA AL ANALISIS DE COMPUESTOS INORGANICOS

TRABAJO MONOGRAFICO MANCOMUNADO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A N

JESUS MENDOZA BECERRIL

MARCO ANTONIO GERARDO BARRIOS MARTINEZ



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N T R O D U C C I O N

Mikhail Tswett estableció las bases de la cromatografía, ésta consiste en la separación de los compuestos de una mezcla por medio de una fase móvil que atraviesa una fase estacionaria o inmóvil.

Existen varios tipos de cromatografía, entre las más sencillas destacan la cromatografía en papel y la de capa fina. Estas técnicas son rápidas y baratas, además proporcionan una buena separación en una gran variedad de mezclas. Usualmente se emplean en trabajos cualitativos.

Este trabajo, describe la separación de iones inorgánicos por ambas técnicas y trata especialmente con cationes aunque considera complejos metálicos.

La mayoría de los métodos experimentales son similares en ambas técnicas. Las diferencias sólo residen en la preparación del papel o de la placa fina. Por ello, al describir cada método se comienza explicando la preparación de la fase estacionaria y a continuación se describen los procedimientos experimentales.

Se presentan tablas con resultados de valores de RF (anexo I A) de los cationes, y en la parte --

inferior de éstas, los números corresponden a los sistemas disolventes apropiados para una separación.

En la última parte del trabajo (Anexo II A), se incluye una lista de los agentes reveladores o cromógenos comúnmente usados en la cromatografía inorgánica.

El presente trabajo está basado en una información bibliográfica acerca de separaciones de iones inorgánicos por técnicas de cromatografía de papel y capa fina, y tiene como objetivo servir como guía de consulta en la elección de las condiciones cromatográficas (sistemas eluyentes, tablas con valores de RF, método de desarrollo, agentes reveladores) hacia las personas interesadas en estas separaciones.

I N D I C E

Página

Introducción.

CAPITULO I

- Generalidades. Antecedentes Históricos de las Cromatografías en Papel y Capa Fina. 1
- Clasificación de los métodos cromatográficos. 8
 - Definiciones y Términos usados en cromatografía en papel y en capa fina. 9
 - Aspecto teórico de la cromatografía en papel y en capa fina. 20

CAPITULO II

- Cromatografía en Papel. 27
- Características del papel utilizado en cromatografía. 29
- Elección del disolvente en cromatografía en papel. 54

CAPITULO III

- Métodos cromatográficos. 77
- Adsorbentes. 94
- Preparación de las placas. 101
- Elección del disolvente en cromatografía en capa fina. 106

	Página
- Aplicación de la muestra.	117
- Métodos de Detección de Manchas.	121
CAPITULO IV	
- Conclusiones.	131
CAPITULO V	
Tablas (Anexo I)	133
Tabla I A Cromatografía en Capa Fina.	136
Tabla II A Cromatografía en Papel.	152
Sistemas Disolventes.	
- Anexo II A	
Lista de agentes detectores usados en <u>cro</u> matografía inorgánica.	161
- Bibliografía.	172

Generalidades

Antecedentes Históricos de las Cromatografías
en Papel y en Capa Fina

La cromatografía (del griego Chroma color, gra phos escritura) es un procedimiento fisicoquímico - que permite separar los componentes o sustancias in tegrantes de una mezcla en movimiento, por adsor- - ción o separación diferencial de estos componentes_ sobre una superficie estacionaria o inmóvil..

Corresponde al químico ruso Mikhail Tswett (1) haber establecido las ventajas de la cromatografía_ de adsorción y la adopción parcial de su terminolo- gía, así como haber sentado las bases de los princi- pales procedimientos experimentales relativos a es- ta técnica. Tswett encontró, que los pigmentos vege- tales (clorofilas) pueden separarse, filtrando su - solución de éter de petróleo, a través de una colum- na de carbonato cálcico. Observó que, en ésta se -- formaban zonas amarillas y verdes: "como los rayos_ de luz en el espectro, separados por el prisma, así se separan en la columna de carbonato cálcico, los_ diversos componentes de una mezcla de pigmentos, -- los cuales pueden determinarse cualitativa y cuanti_ tativamente". (2)

A esta separación se le llama cromatografía y al método de obtenerla, método cromatográfico. Sus investigaciones, sin embargo, no fueron utilizadas por otros investigadores hasta 1931. El apogeo de la cromatografía de adsorción comenzó en este año, cuando Kuhn, Winterstein y Lederer introdujeron el método de la química sintética de los colorantes polienicos. El primer trabajo trato de la separación del entonces ya conocido caroteno y el aislamiento del α y β caroteno. Así se cumplió la predicción de Tswett: "es muy posible, que el caroteno de las hojas, no sean una entidad química, sino una mezcla de 2 ó más homólogos, que podrían separarse entre sí con la ayuda del método de adsorción, mediante el empleo de adsorbentes adecuados". (3)

En 1938, Reichstein demostró la utilidad de la cromatografía líquida, y en 1941, Martín y Synge, interesados en la separación de mezclas de aminoácidos mediante la extracción continua a contracorriente con columnas empacadas de gel de sílice, lograron separar los componentes de una mezcla de derivados acetilados de los aminoácidos disueltos en butanol. El éxito de esta cromatografía los llevó a pensar en la posibilidad de separar pequeñísimas cantidades de aminoácidos, desplazándolos sobre una fase estacionaria de papel que se iba saturando de agua,

a medida que se movía el frente de disolvente. Martin, Conden y Gordon en 1944, llamaron a este proceso cromatografía en papel. (4)

A la cromatografía en papel se le encontraron múltiples aplicaciones en menos de 10 años. Esta cromatografía era considerada como el método de análisis cromatográfico ideal, aunque se presentaron muchas dificultades usando este método en sustancias lipófilas, que según el método de Tswett son fácilmente separables. Estas dificultades solamente pueden superarse en parte con recursos como cromatografía en papeles impregnados o acetilados. Un procedimiento aplicable de la adsorción cromatográfica analítica no existía aunque Izmailov y Shraiber ya en el año de 1938 (5) describieron el principio de la cromatografía de capa fina. Estos autores esparcieron óxido de aluminio sobre placas de vidrio y separaron una gota de extractos vegetales. La adición de etanol en la mancha permitió separar e identificar diversos productos farmacéuticos.

En 1949, Meinhard y Hall separaron iones inorgánicos mediante ~~por~~ objetos con óxido de aluminio y celita, utilizando almidón como aglutinante (6). En 1951, Kirchner y sus colaboradores prepararon placas de sílica gel para separar aceites esen-

ciales, y continuaron perfeccionando la técnica (3). En 1954 Reitsema interesado en el estudio de aceites esenciales utilizó barras de adsorbentes y sugirió procedimientos de elaboración de placas de adsorbentes en condiciones reproducibles (7). En 1956 Stahl, quién interesado en la separación de los componentes de las células, diseñó un aparato aplicador que permite elaborar con facilidad placas con comportamiento reproducible y le dió el nombre de cromatografía en placa fina (8). Este autor y sus colaboradores han continuado demostrando las ventajas de la cromatografía en placa delgada e inventaron nuevos dispositivos y técnicas que aumentan su versatilidad.

Stahl en 1958 describe las técnicas y equipo para llevar a cabo la cromatografía en capa fina de forma circular y de cuña, en 1960 describe la técnica llamada S R S (separación-reacción-separación), que fue utilizada durante estudios de foto-oxidación (9).

En 1964, la técnica de cromatografía en capa fina de gradiente, presentó su mayor auge (9). Esta técnica consiste en cambios continuos ya sea en la fase móvil (buffer) o en el adsorbente (espesor de la capa).

En 1968 Geiss y Schlitt, desarrollaron la cámara Vario KS (10). Con esta cámara las placas pueden exponerse en atmósferas con una humedad controlada, proporcionando placas con una actividad definida.

K. Brandt en 1972 empleó el primer equipo automatizado para el proceso total de la cromatografía en placa fina.

La técnica llamada desarrollo múltiple programado en capa fina, fue trabajada por Jupille y Perry en 1975. Esta técnica consiste en el desarrollo repetido de una placa con el mismo disolvente y en la misma dirección, aumentando gradualmente el frente disolvente. Entre uno y otro desarrollo, la placa se seca por evaporación controlada, mientras permanece en contacto con la cuba del disolvente. La evaporación se efectúa al calentar el reverso de la placa, o bien al pasarle una corriente de un gas inerte en la parte frontal de ésta. (11)

Fenimore en 1976, trabajó la técnica llamada cromatografía en capa fina de alta eficacia. (12) Esta técnica emplea placas comerciales con un tamaño de partícula de adsorbente definido, por lo que mejora la resolución y la sensibilidad aumenta. Se

utilizan placas con un espesor pequeño de adsorbente. El disolvente se alimenta a la placa a una velocidad constante por medio de una jeringa que funciona a base de un motor de control automático.

Tylhak y E. Mincsovic en 1979 (13) introducen una técnica llamada cromatografía en capa fina sobrepresurizada. En esta técnica se emplea una micro cámara, que funciona por una presión exterior (de una bomba). De esta forma se cubre la placa en forma de sandwich con la micro cámara y la fase móvil penetra al sistema por medio de la bomba, a una presión mayor a la del sistema que forma la cámara. La ventaja de esta técnica es el tiempo de desarrollo que es corto, comparado con el de la cromatografía en columna o el de la capa fina normal.

Berezkin y Vinograda en 1982 (14), describen y utilizan la cromatografía de elución continua sobre un lecho plano. Este método es una combinación de la cromatografía en columna y de la cromatografía en placa fina, en donde la muestra se aplica a una capa que tiene un flujo constante de disolvente, los componentes se detectan directamente sobre la capa durante el proceso de separación.

Stahl en 1983, describe un aparato para raspar a los adsorbentes sobre una placa, para así probar

la adhesión y resistencia a la abrasión de las placas finas. (15)

Clasificación de los métodos cromatográficos

La cromatografía es un método físico de separación, basado en la emigración diferenciada de una sustancia problema en 2 fases, una de ellas es la fase estacionaria de extensa superficie y la otra consiste en un gas o un líquido que percola entre la fase estacionaria y alrededor de la misma, esta se llama fase móvil. Los métodos pueden clasificarse de acuerdo a la naturaleza de la fase estacionaria, la cual puede ser sólida o líquida. Si la fase estacionaria es sólida el método se le conoce como cromatografía de adsorción; si es un líquido es cromatografía de partición o reparto.

En el diagrama No. 1 se presenta la división de la cromatografía y sus diferentes técnicas.

Este trabajo, trata exclusivamente con la cromatografía plana.

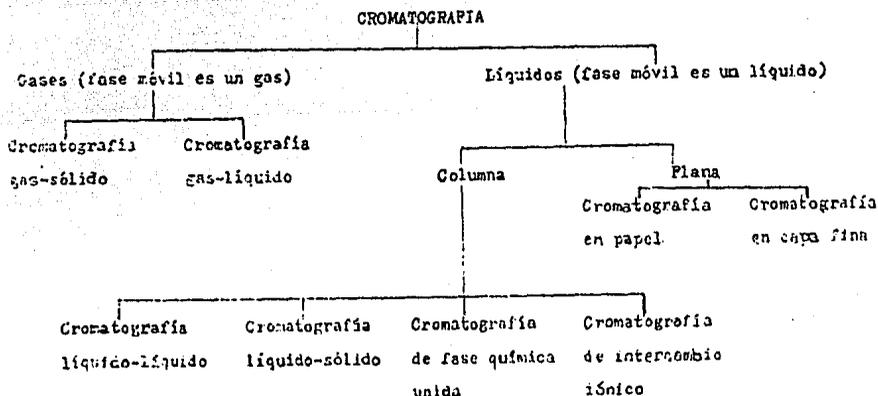


Diagrama No. 1 División de la cromatografía.

Definiciones y Términos usados en la cromatografía en papel y en capa fina

A continuación se presentan algunos términos y sus definiciones, que comúnmente se emplean en cromatografía y en este trabajo. (16)

Cromatografía.- Método fisicoquímico basado en la separación de los compuestos de una mezcla, por migración diferenciada de solutos transportados por un disolvente, que son retenidos selectivamente por una fase estacionaria (inmóvil). La fase estacionaria puede ser sólida o líquida.

Cromatografía en papel.- Técnica de separación de los constituyentes de una mezcla por migración diferenciada sobre la superficie del papel filtro.

Cromatografía en capa fina o delgada.- Técnica de separación de los constituyentes de una mezcla por migración diferenciada sobre la capa fina de un adsorbente o gel, con o sin aglutinante, depositado en un soporte rígido o flexible.

Cromatografía de reparto.- Separación cromatográfica basada principalmente en los fenómenos de reparto o distribución de una sustancia entre dos fases líquidas inmiscibles o parcialmente miscibles.

Adsorción.- Este es un proceso que ocurre en la superficie de un líquido o un sólido como resultado de interacciones entre el adsorbente y el soluto. La adsorción ocurre probablemente en toda la superficie e interfaces en proporción alguna, pero para su propósito en procesos de separación es común usar sustancias que poseen gran superficie específica.

Soporte.- La placa de vidrio, papel, plástico o metal sobre la que se depositan la fase estacionaria, sea adsorbente sólido, gel de reparto o resina de intercambio iónico.

Adsorbente.- Cualquier material que retiene a otras sustancias en su superficie, tal como sucede en el carbón activo. Se han empleado una amplia variedad de materiales como adsorbentes.

Capa.- Fase estacionaria (inmóvil) depositada con espesor uniforme sobre un soporte. Si el espesor no supera los 0.3 mm, se considera delgada; si es mayor hasta los 2 mm, se estima como gruesa.

Impregnación.- Modificación de las propiedades físicoquímicas de una capa mediante aditivos apropiados.

Carga.- Sustancias iónicas o polares que se in-

corporan al papel o capa para cromatografía y modifican sus propiedades como fase estacionaria.

Disolvente o eluyente.- Sustancia o mezcla de sustancias fluidas que constituyen la fase móvil -- (portadora) en una cromatografía. Generalmente se emplean líquidos con alta presión de vapor.

Frente de disolvente.- Línea frontal de la fase móvil, visible durante el desarrollo.

Longitud de recorrido.- La distancia recorrida por la fase móvil desde el origen, visible durante el desarrollo.

Cámara o cuba de desarrollo.- Recipiente con tapa, que cierra herméticamente, la cual contiene al sistema eluyente.

Saturación de la cuba de desarrollo.- Distribución uniforme en la cuba de la fase vapor del disolvente, hasta que se alcanza el equilibrio antes de iniciar el desarrollo. El término equilibrio se refiere a la saturación de la fase estacionaria por la fase de vapor.

Origen.- Zona donde se aplica la muestra en forma de círculo o de línea de la mezcla que se va a separar.

Aplicación. - Colocar en el punto de origen, la mezcla cuyos componentes se desean separar sobre el papel o capa cromatográfica.

Desarrollo. - Es la migración diferenciada de los componentes de la muestra al ser transportados por la fase móvil o disolvente. Por su dirección, el desarrollo es ascendente, si el disolvente se desplaza en sentido opuesto a la fuerza de gravedad sobre la fase estacionaria; descendente, si la fase móvil se desplaza en el sentido de la fuerza de gravedad y horizontal si la fase móvil se desplaza horizontalmente. Por la técnica usada puede ser: sencillo, múltiple, escalonado, circular, en cuña o bidimensional.

Revelado o visualización. - Procedimientos químicos y físicos aplicados al papel o placa para hacer visibles las zonas o manchas de los componentes separados por cromatografía.

Revelador o agente cromógeno. - Agente físico o químico que actúa o reacciona con las sustancias separadas por cromatografía y produce coloraciones perceptibles a simple vista, por ejemplo los vapores de yodo producen coloración café.

Zonas. - Sustancias individuales separadas so-

bre una fase estacionaria, algunas veces son referidas como zonas sobre el cromatograma, sin embargo - la expresión ha sido principalmente usada al separar compuestos coloridos sobre columnas convencionales de adsorción y reparto.

Valor de Rf.- También conocido como frente relativo o factor de retardo; es una medida de la migración de un soluto en relación al frente de disolvente en cromatografía en papel y capa fina. El valor de Rf es una constante para un compuesto bajo condiciones especificadas (fase móvil, fase estacionaria y temperatura). Los valores de Rf siempre son menores que la unidad, aunque algunas veces se multiplican por 100 para reportar los valores de $100 \cdot Rf$.

Resolución.- Término usado para denotar el proceso de separación de dos formas o entidades químicas íntimamente relacionadas sobre el cromatograma (eficiencia de la separación).

Patrón de caracterización.- Un patrón o conjunto de características obtenidas sobre el papel o capa fina después del desarrollo y de la aplicación de agentes cromógenos; está dado por la posición, color, forma y tamaño de las manchas.

Valores guía o valores relativos.- Relación entre la distancia recorrida por la sustancia objeto de estudio y la distancia recorrida por una sustancia conocida, que sirve de patrón.

Cromatograma.- En cromatografía en papel y capa fina el cromatograma es la superficie desarrollada sobre la cual las zonas separadas o manchas han sido reveladas, ya sea rociando con un reactivo o por una exposición a luz ultravioleta.

Definición de Rf y RM (medición y usos)

La distancia de la mancha desde el punto inicial (u origen) depende del disolvente o sistema de disolventes empleado, tiempo, de desarrollo, saturación de la cámara con vapor del disolvente, humedad del papel o de la atmósfera de la cámara, la clase de papel, la temperatura, etc. Para ciertas sustancias esta distancia es un valor típico el cual es constante si las condiciones cromatográficas también lo son. La distancia de la mancha desde el origen se expresa por un valor relativo al frente de disolvente.

La distancia recorrida por la sustancia problema entre la distancia recorrida, al mismo tiempo, por el frente de disolvente proporciona un coefi-

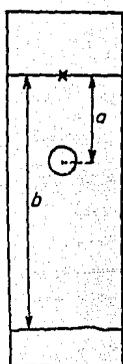
ciente (R_f), que describe el comportamiento migratorio de la sustancia. La distancia de migración -- del soluto se puede medir desde el punto de origen hasta el centro geométrico de la mancha o el punto de máximo ascenso de la mancha o límites de esta o ya bien los de su cola, como se presenta en la fig. No. 1.

En vez de los valores de R_f se emplean a veces los valores de R_x , donde x representa alguna sustancia común usada como un estándar. El valor de R_x de una sustancia, equivale al coeficiente de la distancia de esta sustancia al origen, entre la distancia del estándar x al origen.

El parámetro RM ; es otro término que comúnmente se ha adoptado en cromatografía, se ideó para el estudio de la relación entre la estructura molecular de una sustancia, y su comportamiento cromatográfico. Este valor fue definido por Lederer y Kertes (17), según la ecuación:

$$RM = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)$$

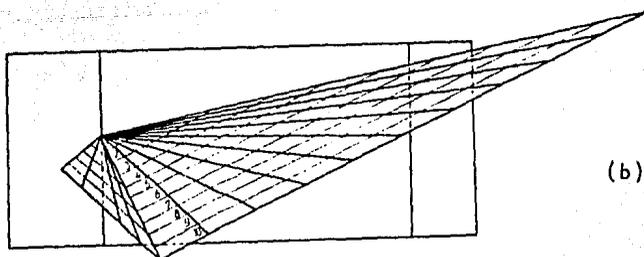
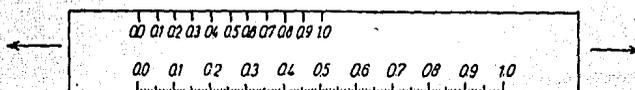
Para la medición del valor de R_f , se puede usar una regla común y corriente, y calcularlo de acuerdo a la relación (1). También se han desarrollado y producido bandas elásticas llamadas "partogrid" y los valores de R_f pueden ser medidos directamente de estas bandas, ver fig. No. 2.



$$R_f = \frac{a}{b} \quad (1)$$

Fig. No. 1 Medición de los valores de R_f sobre el cromatograma, y ecuación del valor de R_f .

(a)



(b)

Fig. No. 2 Medición de los valores de R_f . (a) sobre una banda elástica dividida en 100 partes, (b) "partogrid" de plástico transparente (el extremo se coloca en el origen y la línea de $R_f=1$ debe tocar el frente disolvente).

Los valores de R_f dependen considerablemente de las condiciones de realización de cromatograma y no son suficientes para la identificación de una sustancia desconocida.

Los valores de R_f son afectados por diversos factores (18)

- Composición, selección, preparación y envejecimiento del disolvente.
- Naturaleza (marca y grado), método de almacenamiento, humedad y tratamiento del papel.
- Concentración del soluto.
- Geometría del papel (circular, rectangular, tirillas).
- Dirección, longitud y método de desarrollo (ascendente, descendente y horizontal).
- Distancia del origen desde el depósito del disolvente.
- Volumen de disolvente en el depósito.
- Temperatura.
- Condiciones de equilibrio en el reparto seleccionado. La humedad en el tanque es importante.
- Flujo de disolvente irregular.
- Dimensiones de la cámara desarrolladora.
- Impurezas en el disolvente.
- Preparación de la muestra.

- Tiempo de desarrollo.
- Métodos de localización e identificación.

Es necesario sacrificar la sencillez de la cromatografía en papel para así intentar uniformar las condiciones de operación. Los valores de R_f y R_x deben considerarse como guías para posibles separaciones cuyo valor numérico no pueda exactamente ser -- reproducido.

- Para incrementar la reproducibilidad de los valores de R_f en cromatografía en papel conviene (19)
 - a) Mantener la cámara de desarrollo a temperatura - constante.
 - b) Homogeneizar la mezcla de los disolventes y de--jarlos en reposo de 2 a 3 días a la temperatura en la que se efectuará la cromatografía.
 - c) Comprobar las características del disolvente me--diante compuestos de referencia.
 - d) Mantener la cámara herméticamente cerrada duran--te el desarrollo.
 - e) Dejar que el frente de disolvente ^{se mueva} recorra cuan--do menos de 20 a 30 cm. a partir del origen.
 - f) Seguir minuciosamente las instrucciones del secado del papel y de la visualización de manchas.
- Factores que afectan la reproducibilidad de los -

valores de R_f en la cromatografía en capa fina -
(20)

- i) Tamaño de partícula del adsorbente.
- ii) Grado de saturación en la cámara desarrolladora con los vapores del disolvente.
- iii) Volumen y geometría de la cámara.
- iv) La distancia desde el nivel del disolvente hasta el punto de aplicación (distancia del punto de aplicación desde la fuente de la fase móvil).
- v) Distancia de aplicación de la muestra.
- vi) Los disolventes (composición y calidad).
- vii) Medida (longitud) del desarrollo.
- viii) Tamaño de la muestra.
- ix) Método de desarrollo (flujo de disolvente ascendente, descendente, horizontal).
- x) Temperatura.

Aspecto Teórico y Mecanismo de la Cromatografía en papel y en capa fina

El proceso cromatográfico implica la migración diferenciada de un soluto entre 2 fases, una de las cuales es la fase estacionaria (adsorbente o papel) y la otra móvil (disolvente). Este proceso también se le llama partición o distribución. (21)

Coefficiente de Partición. Considérese una especie simple de soluto distribuido entre 2 líquidos - inmiscibles (como en un embudo de separación). En este sistema se establece el equilibrio:

Soluto en la fase inferior \rightleftharpoons Soluto en la fase superior

Según la termodinámica, en el equilibrio, la razón de las actividades de la especie soluto en las 2 fases es una constante; a este principio se le llama ley de distribución de Nernst, por lo general, las actividades se sustituyen por concentración; entonces la ley de distribución se escribe

$$K = C_u / C_i \quad (1)$$

donde C_u es la concentración en la fase superior; C_i la concentración en la fase inferior y K , el coeficiente de partición o coeficiente de distribu-

ción o reparto. El coeficiente de partición depende de la temperatura, pero no es función de las concentraciones absolutas o de los volúmenes de las fases.

A menudo se utiliza el símbolo P para representar el coeficiente de partición.

A causa de posibles complicaciones (dimerización, disociación de un soluto), el coeficiente de partición determinado, debe designarse como coeficiente de partición aparente, que refleja el comportamiento de distribución total de todas las especies presentes.

Un modelo matemático para explicar el fenómeno de reparto se basa en la extracción a contracorriente. Este modelo es apropiado para explicar los fundamentos de la cromatografía de reparto y sus principales características.

Si se conoce el coeficiente de partición para un soluto entre 2 disolventes, es posible calcular la fracción de aquél, presente en cada una de las fases en equilibrio, esto es la extracción simple.

Sea p la fracción de soluto en la fase superior y q la que hay en la fase inferior, en equili-

brio. La cantidad p viene definida por

$$p = \frac{\text{Cantidad de soluto en la fase superior}}{\text{Cantidad de soluto}} \quad (2)$$

Las cantidades que figuran en la ec. (2) se -- pueden expresar en términos de concentraciones c , -- y volúmenes v , en los cuales los subíndices indican la fase:

$$\text{cantidad de soluto en la fase superior} = c_{\mu} v_{\mu} \quad (3)$$

$$\text{cantidad total de soluto} = c_{\mu} v_{\mu} + c_i v_i \quad (4)$$

Por comodidad, la razón de los volúmenes de -- las fases se denota por

$$U = \frac{v_{\mu}}{v_i} \quad (5)$$

Se pueden combinar las ecs. (1) y (5) para dar

$$p = \frac{kU}{kU + 1} \quad (6)$$

que relaciona la fracción de soluto extraído a la -- fase superior con el coeficiente de partición y la -- razón de los volúmenes de las fases. Puesto que p es la fracción extraída en la fase superior, $100 p$ es -- el porcentaje extraído de esta fase.

Por definición $p + q = 1$; por lo tanto q viene dada

$$q = \frac{1}{kU + 1} \quad (7)$$

Cuanto mayor sea el coeficiente de partición, mayor será el porcentaje de soluto encontrado en la fase superior después de alcanzado el equilibrio; - naturalmente la razón de los volúmenes de las fases es un factor importante y al producto kU se le llama factor de capacidad.

Extracción a contracorriente. El término "contracorriente" indica que las 2 fases se mueven en - direcciones opuestas; en realidad, tal como suele - utilizarse ese procedimiento, una fase es estable - y la otra se mueve; de aquí que las 2 fases están - en movimiento relativo.

Principio de la Extracción a Contracorriente. El proceso de extracción a contracorriente utiliza una serie de tubos dentro de los cuales se desarrolla el equilibrio individual. Al comienzo del experimento se carga cada tubo con un volumen idéntico de la fase inferior (por ejemplo agua o una solución buffer). Estos tubos se numeran correlativamente 0,1,2,...r. En el tubo 0 se introduce un volumen

apropiado de disolvente de la fase superior (por ejemplo, éter). En la figura No. 3 se reproduce un esquema que explica la extracción a contracorriente de un soluto; en este caso se supone que $p=q=0.5$. En la figura 3a se muestra la serie de tubos antes descrita, con 16 partes de soluto añadidas a la fase superior del tubo 0.

Se agita el tubo para facilitar el desarrollo de la distribución; en la figura 3b se muestra el repartimiento resultante del soluto que consta de 8 partes en cada fase puesto que $p = q$ para este soluto en concreto.

A continuación, se transfiere del tubo 0 al tubo 1 la fase superior (se trata de la llamada primera transferencia) y se añade disolvente al tubo 0 - fig. No. 3c. Los tubos se equilibran para dar la distribución indicada en la fig. No. 3d. Esta secuencia se repite hasta haber efectuado 3 transferencias ($n = 3$), tal como se demuestra en la fig. No. 3h.

Estas operaciones han dado por resultado transferir el soluto en la dirección del movimiento de la fase superior. Se puede repetir muchas veces este proceso, puesto que sólo se traslada la fase superior, es obvio que el soluto únicamente progresa-

rá a lo largo de la serie de tubos si se extrae en la fase superior, asimismo, cuanto mayor sea el valor de p , mucho más avanzará el soluto a lo largo del tren de tubos para un número dado de transferencias. De hecho, el soluto se distribuye entre muchos tubos. Fig. No. 3.

Si la muestra original tiene 2 solutos de distinto coeficiente de partición, éstos progresarán a lo largo de los tubos a diferentes velocidades y se desplazará más rápidamente la sustancia de mayor coeficiente de partición. Para separar los solutos basta con realizar el suficiente número de transferencias. La extracción a contracorriente es un proceso muy eficaz para separar compuestos estrechamente relacionados.

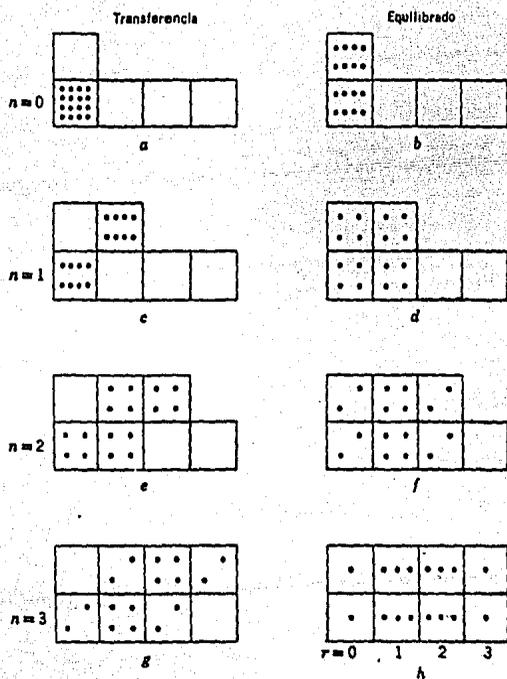


FIG. 3 Representación esquemática de una extracción a contracorriente con tres transferencias de un soluto con $p=0.5$.

Cromatografía en Papel

Se han descrito varias separaciones sencillas en cromatografía en papel, entre éstas está el método de Rünge en 1850 (22), y el proceso llamado "análisis capilar (Goepfelsroeder 1909) (23) tales métodos fueron más parecidos a la cromatografía de adsorción. La cromatografía en papel fue un desarrollo del sistema de partición presentado por Martín y Synge en 1941 (24). Uno de los sólidos que puede ser usado como soporte en la fase estacionaria es el polvo de celulosa. Consden, Gordon y Martín en 1944 (25) separaron los aminoácidos y péptidos de hidrolizados de proteína por un método en el cual la columna fue sustituida por una hoja o tira de papel suspendida en un recipiente cerrado.

Esto, usualmente se considera como un sistema de partición típico donde la fase estacionaria, en agua, se mantiene por adsorción sobre la red macromolecular de celulosa, en una posición fija por la estructura fibrosa del papel. Aunque se supone que la adsorción de los componentes de la fase móvil, de los solutos y el intercambio iónico toman parte en el proceso cromatográfico, y que el rol del papel no es meramente un soporte inerte.

La cromatografía en papel fue originalmente -- utilizada para separar mezclas de sustancias orgánicas pero rápidamente fue utilizada para la separación de iones inorgánicos, por Pollard y colaboradores. (26)

Una característica principal de la técnica en papel es que las sustancias separadas son localizadas e identificadas sobre el papel, así hay un registro permanente de la separación.

La determinación de las sustancias separadas -- puede efectuarse sobre el papel pero si se desea -- aislarlas se recorta la parte del papel que contiene la sustancia separada y se disuelve el soluto -- aislado en un disolvente apropiado.

Características del papel utilizado en cromatografía

La naturaleza química del papel es primordial para una buena cromatografía.

Los papeles para cromatografía están formados por un conjunto de fibras de celulosa, por lo que posee una gran cantidad de grupos hidroxilo, parcialmente orientadas, además estas fibras de celulosa forman una red entrelazada microestructural complicada.

Al observar con un microscopio electrónico, en estos papeles, se distinguen zonas cristalinas y amorfas. Las fibras de celulosa que fueron construidas uniformemente formando un alineamiento repetido de residuos de cadenas de glucosa, son las regiones cristalinas, y alternadas con estas regiones en donde las cadenas están enlazadas al azar, son las regiones amorfas. El papel es un factor decisivo de una buena cromatografía, y su composición química también, ya que casi no existe diferencia alguna entre los diferentes grados de papel de celulosa pura. La mayoría de los grupos hidroxilo libres de las macromoléculas de celulosa, por formación de enlace por puente de hidrógeno con agua y alcoholes,

hace a la superficie hidrofílica, dando una afinidad por las moléculas del disolvente más polar. Además - en la superficie de la celulosa existen efectos de adsorción, ya que se tiene la misma afinidad por los solutos polares.

Otros efectos que se presentan son los de intercambio iónico. Estos efectos se presentan en una proporción muy pequeña, y se deben a la presencia de algunos grupos carboxilo en la macromolécula de celulosa. Esta estructura hidrofílica explica que la cromatografía en papel implica una diversa combinación de mecanismos además de la adsorción y el intercambio, como son: la capilaridad y el reparto.

Para la mayor parte del análisis inorgánico se ha empleado el papel Whatman No. 1, ya que permite tener un flujo moderado, y para la mayoría de los propósitos puede considerarse satisfactorio.

El papel obtenido a partir del algodón, que se selecciona especialmente por ser bajo en impurezas orgánicas e inorgánicas, además de sus características físicas uniformes tiene aproximadamente la siguiente composición porcentual la cual varía de grado a grado y de un lote a otro:

alfa celulosa	98-99 %
beta celulosa	0.3-1.0 %
pentosanas	0.4-0.8 %
materia soluble en éter	0.015-0.03 %
nitrógeno orgánico	0.001-0.01 %
materia inorgánica	0.008-0.06 %

Una propiedad importante del papel es su homogeneidad. Las tiras y hojas de papel deberán examinarse a contraluz para encontrar imperfecciones, como lugares densos o delgados, agujeros, inclusiones opacas; ya que sólo las tiras y hojas perfectas podrán ser utilizadas para un buen trabajo.

Las diferencias entre los distintos grados de papel para cromatografía consisten principalmente en la densidad y espesor del papel. Algunas características de los papeles filtro Whatman se presentan a continuación:

1. Papeles cualitativos. Preparados para 2 propósitos diferentes:

(a) Estos papeles difieren en la materia prima de la cual fueron elaborados y en la resistencia, peso, base y espesor. Los papeles rápidos absorben cerca del 180% de agua y los papeles lentos aproximadamente 125%.

Recorrido rápido: No. 4 y 15 (grueso)
Recorrido medio : No. 1 y 3 (grueso)
Recorrido medio lento: 2 y 11 (delgado)
Recorrido lento: No. 20

(b) Los papeles siguientes fueron hechos por un proceso diferente al del inciso (a), poseen una textura granulada, son espesos, ligeramente menos densos y tienen más flujo en ambas direcciones de la hoja.

Recorrido medio : Nos. 3 y 100 (grueso)
Recorrido muy lento: No. 5

Además, el papel Whatman de prueba, es una hoja cuadrada de 1/16 de pulgada de espesor. Tiene un contenido menor de ceniza, absorbe cantidades grandes de disolventes y es de recorrido lento.

2. Papeles resistentes a la humedad. Son papeles especialmente tratados y constituidos de celulosa muy pura con bajo contenido mineral. Son más densos que los del grupo 1, algunos tienen una superficie crepe, y los papeles rápidos absorben 135% de agua, y los lentos 120%. Son más fácilmente manejables al estar húmedos que otros papeles.

Recorrido muy rápido: "Separa" DH y DHC

Recorrido rápido: No. 54 y 541

Recorrido medio lento: No. 542 y 544 (muy delgado)

Recorrido lento: No. 5

3. Papeles lavados con ácido. Tienen un contenido mineral bajo y presentan velocidades de flujo casi idénticas en ambas direcciones. La textura es ligeramente granulosa y de menor densidad que los del grupo I, absorben aproximadamente 180% de agua los de recorrido rápido y cerca de 115% los de recorrido lento.

Recorrido rápido: No. 41 y 43 (doble lavado ácido)

Recorrido medio: No. 30, No. 40 (doble lavado ácido)

Recorrido lento: No. 120 (doble lavado ácido y muy delgados) No. 44 (doble lavado ácido)

Papeles comúnmente usados en cromatografía inorgánica:

Disco: No. 3 y 3 M. M.

Tiras unidimensionales: No. 1 y 3

Hojas bidimensionales: No. 1 y 3

Para impregnación con alumina: No. 54

La densidad, espesor del papel y la velocidad de flujo no tienen relación alguna, debido a que los diferentes grados de papel tienen características ligeramente diferentes en cuanto a su manufactura. En la tabla No. 1 se enlistan los grados disponibles de los papeles Whatman sus pesos base, rapidez de recorrido, espesor y sus características de superficie, además se muestran las velocidades de flujo para algunos papeles en varios líquidos.

Grado	Peso Base (g/m ²)	Espesor (mm)	Difusión del agua (minutos) a	Difusión del disolvente - b			Superficie
				A	B	C	
1	87	0.16	9	6	15	17	suave
2	97	0.18	12.4	-	-	-	suave
3	185	0.38	9	5.5	13.5	16.5	rugosa
3 MM	185	0.33	9	5	12.5	15	suave
4	92	0.20	5	3	7	8	suave
17 c	440	0.80	3	-	-	-	suave
20	93	0.16	25	-	-	-	suave
31 ETc	190	0.53	2.5	-	-	-	suave

a - tiempo tomado para que el agua ascienda 7.5 cm.
b - tiempo en horas para la difusión descendente de disolvente para 40 cm, disolventes: A metil etil cetona-ac. propiónico agua 60:20:20; B butanol-ac. acético-agua 4:1:5; C fenol saturado con agua.
c - cenizas reducidas, sulfato de sodio, carbonatos y silicatos.

Tabla No. 1 Grados de papel filtro Whatman.

Una propiedad del papel que el investigador debe tener en cuenta es la porosidad. Si se humedece una tira de papel filtro (o cualquier clase de papel poroso), la fase móvil asciende dentro del papel. El primer ascenso parece ser turbulento (en los papeles porosos) seguido por un ascenso lento y progresivo, en tanto que el frente del líquido ascendente es arrastrado desde la superficie del líquido dentro del cual el papel se humedece. En un recipiente sellado el ascenso del líquido puede continuar por un largo periodo. Wood y Strain (27) encontraron que la velocidad promedio de ascenso del agua en un papel Caton Dikeman, grado 301 fue de 0.1 mm/min al cabo de 24 horas; 0.09 mm/min después de 48 horas y después de 3 semanas el líquido aún ascendía, pero tenía un movimiento menor a 0.01 mm/min.

La velocidad de flujo de la fase móvil depende de la viscosidad de ésta y para una mezcla de disolventes dada, la rapidez del ascenso del líquido dependerá de la naturaleza física del papel.

Hay una propiedad del papel que tiene consecuencia sobre la velocidad de flujo del líquido, que se le conoce como la dirección de la fibra del papel.

Hay una propiedad del papel que tiene consecuencias sobre la velocidad de flujo del líquido, que se le conoce como la dirección de la fibra del papel.

El líquido fluye rápidamente a lo largo de la dirección de la fibra del papel, más no en dirección opuesta a ésta.

Con el objeto de quitarle impurezas metálicas al papel comercial (Mg y Ca procedentes del agua con que se manufactura el papel), algunos investigadores prefieren dar un pretratamiento o una purificación al papel filtro antes de usarlo en la cromatografía. Se han diseñado aparatos especiales para lograr este fin (aunque cualquier aparato para cromatografía descendente funciona). Hanes e Isherwood describieron un método para purificar o lavar el papel (28). Así, por ejemplo las manchas del material que permanecen en la línea inicial del cromatograma, se deben probablemente a la presencia de metales alcalinos en el papel. Estas impurezas se quitan pretratando el papel, lavándolo con ácido clorhídrico diluido, seguido con otro lavado con agua destilada. Al presentarse sombras que se extienden desde 1-3 cm detrás de la zona o mancha, cuando se utilizan disolventes ácidos como fase móvil, éstas

se atribuyen a la presencia de metales pasados en el papel. El tratamiento para quitarlos es el siguiente: complejar sobre el papel añadiendo al eluyente o a la atmósfera de la cámara, reactivos como H_2S , NH_3 , $K_4Fe(CN)_6$ ó lavar el papel con una solución de 8 hidroxiquinolina en etanol acuoso.

Westman, Scott y Pedley (29) recomiendan lo siguiente para pretratar al papel: (i) lavar con ácido acético 2 M por varios días; (ii) lavar con agua destilada hasta que se quite todo el ácido acético y los acetatos; (iii) almacenar en una mezcla de acetona-alcohol 50:50 por una semana; (iv) secar justo antes de usarse. El tratamiento con acetona y alcohol sirve para quitar el material orgánico que de otra manera se disolvería en la fase móvil y causarían problemas. El almacenar en acetona-alcohol previene una contaminación.

El pretratamiento para quitar impurezas puede destruir algunas propiedades deseables del papel, y se recomienda evitarlo, al menos que circunstancias excepcionales lo justifiquen.

Los tipos de papeles comúnmente empleados en la cromatografía en papel son los siguientes: papel químicamente modificado, papeles impregnados, papeles cargados con polvos adsorbentes y papeles de --

fibra de vidrio.

Papel químicamente modificado.- El papel parcialmente acetilado, preparado en el laboratorio o adquirido comercialmente es útil en la separación de sustancias hidrofóbicas. Los papeles con un contenido alto de grupos carboxilo, por reacciones químicas han sido usados para separar varias clases de compuestos polares. Comúnmente el papel filtro contiene un número pequeño de grupos carboxilo que le dan al papel una pequeña capacidad de intercambio iónico. Se forman grupos adicionales carboxilo en el papel por oxidación con N_2O_4 , para producir papel con contenido mayor del 5% de grupos $-COOH$.

Papel impregnado.- Algunos investigadores impregnan las hojas de papel con líquidos hidrofílicos para facilitar las separaciones de sustancias hidrofílicas (cromatografía de reparto en papel). Con aceite de oliva, aceite de silicón, parafina, goma látex entre otras, para la separación de solutos hidrofóbicos (cromatografía de reparto de fase inversa en papel). Los papeles se han impregnado también con aminas de alto peso molecular, las cuales actúan como intercambiadores líquidos aniónicos y catiónicos.

La cromatografía en papel impregnado, que contiene agentes complejantes o precipitantes (8-hidroxiquinolina, ditizona, CdS, quinalizarina, etc.), - con varios disolventes acuosos y orgánicos de 2 ó 3 componentes también se usan para separar iones metálicos.

Laskowski y Mc Crone (30) utilizan papel filtro impregnado con 8 hidroxiquinolina en la separación de cationes inorgánicos y determinaron los valores de R_f de esos cationes en un número grande de disolventes y de pares de disolventes. Los resultados obtenidos demostraron que el papel impregnado con 8 hidroxiquinolina es aplicable a la separación de la mayoría de los cationes investigados. La tabulación de los valores de R_f de los cationes en un número de disolventes puros fueron útiles en la predicción del éxito de una separación deseada. Desde el punto de vista práctico se determinaron los datos fundamentales y fue posible determinar si se puede llevar a cabo una separación por cromatografía en papel filtro impregnado con 8 hidroxiquinolina. El trabajo puede extenderse para la separación de los posibles isómeros geométricos y ópticos de los 8 hidroxiquinolinatos. Por la propia correlación de los datos cromatográficos con otra clase de datos, la estructura de los compuestos puede ser --

más fácilmente elucidada.

Algunas bases de Schiff se utilizaron para impregnar papeles, los cuales fueron empleados en la separación cromatográfica de iones metálicos (31). Las soluciones de las bases de Schiff derivadas de la vainillina y el ácido sulfanílico, ácido ~~antif~~ nílico e hidrazina, en disolventes puros y mezclas de ellos fueron utilizadas, usando como fase móvil una serie de disolventes polares y no polares.

Sistemas y mezclas de disolventes del tipo butanol- HNO_3 y butanol-HCl fueron empleados en la cromatografía en papel impregnado con KNO_3 , NH_4NO_3 y NaNO_3 , para la separación y detección de iones metálicos (32). Los valores de R_f variaron considerablemente en este tipo de papeles; se observó que los valores dependían de la naturaleza del catión de la sal utilizada durante la impregnación, también se observó que no era posible mantener el valor del R_f constante con papel impregnado con las sales, como con el papel ordinario, y el valor del R_f varió de una hoja a otra, esto parece ser debido a que, la impregnación de los papeles con esta sal no es uniforme.

Papeles Cargados. - Los papeles cargados consisten de un polvo, fibra o resina enbadurnados en una

red normal de papel celulósico.

(a) Papeles cargados con polvos adsorbentes. - Estos papeles se utilizan para separar sustancias poco polares y no polares, por cromatografía de adsorción usando disolventes similares a aquellos. La presencia de la celulosa con el adsorbente conducirá a separaciones diferentes a las que se obtienen con una capa de adsorbente sola.

Los papeles cargados que contienen sílica gel son los siguientes: Whatman SG 81, SiO_2 22%; S. y S. 966, SiO_2 25-40% con hidróxido de aluminio; Whatman 81, Al_2O_3 7.5%; S. y S. 288, Al_2O_3 35-40%, con kieselghur S. y S. 287.

(b) Papeles Cargados con celulosa de intercambio iónico. Los papeles con características de intercambio son:

El papel de fosfato de celulosa (Whatman P-81), es un intercambiador de iones bifuncional que contiene grupos ácidos fuertes y débiles; está esencialmente en la forma monoamonio que funciona como un intercambiador fuerte, en todo el rango de pH.

El papel de carboximetil celulosa (Whatman CM 82) es un intercambiador de iones tipo ácido mono-

funcional débil, que permanece en la forma protonada, la cual funciona más eficientemente en la vecindad de pH 4.

El papel aminoetil celulosa (Whatman AE 81) es un intercambiador aniónico débilmente básico, más efectivo por debajo de un pH de 9. Este y las otras celulosas intercambiadoras de aniones son derivados éter sustituidos en la forma base libre.

El papel dietilaminoetil celulosa (Whatman DEAE 81) lleva un grupo amino terciario y funciona a un pH de 10.

Papel de celulosa ecteola* (Whatman ET 81) lleva un grupo amino terciario pero tiene una estructura más compleja parcialmente entrecruzada.

Se ha indicado que las técnicas normales cromatográficas son a menudo modificadas por el uso de papeles celulósicos de intercambio iónico. Los papeles por lo general se convierten a la forma iónica requerida por medio de un lavado descendente con el disolvente eluyente. Después de la conversión se

* Ecteola celulosa. Celulosa intercambiadora de aniones, preparada con epíclorhidrina (EC) y trietanolamina (TEOLA).

seca y se utiliza de la manera usual, sin perturbar el equilibrio establecido.

En otros casos el papel debe utilizarse con una técnica en la cual la muestra se aplica directamente sobre papel equilibrado. Después de la aplicación de las muestras, el desarrollo descendente se realiza por un periodo de tiempo apropiado. Los papeles intercambiadores de iones generalmente utilizados con disolventes acuosos son menos sensibles a los cambios de las condiciones (p. ej. la humedad, la temperatura) durante el desarrollo. Todas las operaciones después del desarrollo, son las mismas que las utilizadas en papel común.

(c) Papeles cargados con intercambiadores iónicos inorgánicos. Los papeles pueden estar impregnados con intercambiadores inorgánicos tales como el fosfato de circonio, óxidos hidratados y fosfomolibdato de amonio. Las hojas con fosfato de cerio (IV), han proporcionado separaciones selectivas de iones metálicas al desarrollarse con soluciones acuosas de HClO_4 .

En los papeles de esta clase, la secuencia de separación es la misma que la que se obtiene por columna empacada con el intercambiador iónico. De esta forma es posible determinar el comportamiento de

varios iones juntos en el intercambiador iónico utilizado y así encontrar las condiciones óptimas para la separación deseada. El uso de papel, presenta -- ventajas sobre la columna. Por ejemplo es más sencillo y de mayor velocidad, la elución se realiza sumergiendo la punta de la tira de papel en el aluyente (cromatografía ascendente), y las posiciones de los iones se detectan fácilmente rociando con reactivos adecuados directamente al papel. Los papeles impregnados pueden ser útiles para una rápida separación de cantidades pequeñas de material.

El éxito de los papeles de intercambio iónico ha hecho que firmas comerciales produzcan papeles de esta clase. Así se dispone de papeles impregnados con resinas orgánicas de intercambio iónico y con fosfato de circonio.

Alberti (33) presenta características y algunos resultados de papeles impregnados con intercambiadores iónicos sintéticos, algunas de estas características son las siguientes:

(a) Oxidos hidratados. Debido a la naturaleza anfotérica de estos compuestos su capacidad de intercambio catiónica y aniónica dependerá fuertemente del pH.

(b) Sales insolubles formadas por ácidos poli-
próticos y metales tetravalentes tales como los fos-
fatos, arsenatos, molibdatos y tungstatos de circo-
nio, titanio y torio. La mayoría de las investiga-
ciones concuerdan en que el fosfato de circonio po-
see una capacidad relativamente alta de intercambio
iónico, soporta temperaturas arriba de 300°C sin --
pérdidas apreciables de su capacidad de intercambio,
y se hidroliza poco en medio alcalino en compara- -
ción a los otros intercambiadores.

La fórmula del fosfato de circonio en su forma
amorfa, según Alberti, Torraca y Conte (34), es del
tipo $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Además presenta selectividad -
por los iones Cs(1), Rb(1), Tl(1), Sn(11), Ag(1), -
 $\text{UO}_2(11)$, Bi(11), Fe(111) y Th(1V).

(c) Sales de heteropoliácidos tales como el --
fosfomolibdato, arsenomolibdato, silicomolibdato y -
fosfotungstato.

Se demostró que el anión heteropoliácido tal -
como el ion fosfomolibdato consiste en una esfera -
hueca formada por 12 octahedros MoO_6^{2-} con los gru-
pos PO_4^{3-} en el centro. Entre esas esferas, hay gran-
des intersticios en donde se acomodan los cationes -
con radio atómico grande, tales como NH_4^+ , K(1), ---

Cs(1), Tl(1), Ag(1) y Hg(1).

Una de las sales heteropoliácidas ampliamente estudiadas es el fosfomolibdato de amonio (AMP).

En este trabajo Alberti además explica algunas formas de preparar los papeles impregnados con los intercambiadores inorgánicos, se preparan por lo general, por medio de la precipitación del intercambiador iónico deseado en el papel, seguido de un lavado prolongado con agua destilada. También se pueden preparar por mezcla del intercambiador iónico con la pulpa.

El valor de R_f para cualquier ión sobre papeles impregnados con intercambiadores iónicos fuertes esta relacionado con la valencia del ión y con el pH de la fase móvil. Con base en el equilibrio de intercambio iónico Lederer y Kertes (17) encontraron la siguiente relación:

$$n \text{ pH} = \text{RM} + \text{cte} \quad (1)$$

donde n es la valencia del ion y $\text{RM} = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)$

La carga del ion se determina a partir de la pendiente de la recta al graficar RM vs pH .

Alberti demostró, que si los papeles de fosfa

to de circonio en la forma de sal del sodio, se eluían con soluciones de concentraciones crecientes en iones sodio o potasio, entonces la ecuación (1) se transformaba a la forma

$$-n \log (\text{Na}) = \text{RM} + \text{Cte.} \quad (2)$$

Según Qureshi y colaboradores (35) existen limitaciones en los papeles de intercambio iónico ya que ningún estudio se ha efectuado sobre papeles de intercambio iónico en donde el material precipitado varia en la proporción catión-anión; además no se habían realizado estudios, utilizando un medio de ácido nítrico.

Para estudiar estas limitaciones, Qureshi cromatografió 47 iones metálicos con papeles impregnados con arsenato de titanio, a diferentes proporciones de As/Ti con sistemas de eluyentes ácido nítrico en un intervalo de concentración de 10^{-1} a 10^{-5} M. Probó la relación 1:7 de Ti:As con eluyentes de soluciones de ácido nítrico 10^{-5} a 4 M. y fue satisfactoria.

Otro tipo de papeles impregnados utilizados en cromatografía, son los impregnados con antimoniato estánico (36), los cuales han sido utilizados durante la separación cromatográfica de 49 iones metáli-

cos. El desarrollo se llevó a cabo en sistemas de mezclas disolventes que incluían al sulfóxido de dimetilo (DMSO), y al ácido nítrico. La utilidad del sistema se demostró al realizar varias separaciones, algunas de ellas fueron: Cs(1)-K(1) en DMSO puro, Nb(V)-VO(11) en DMSO-HNO₃ 6M; Ba(11)-K(1)-Sr(11), Ba(11)-Cs(1)-Mg(11), Ca(11)-Sr(11) en DMSO-HNO₃ 0.1 M y Ti(1V)-VO²⁺ en DMSO-HNO₃ 0.5 M. El DMSO ofrece ventajas como eluyente en cromatografía, ya que forma complejos con casi todos los iones, no contiene protones ionizables y además posee una constante dieléctrica ligeramente alta. De esta manera se obtuvieron resultados interesantes con los sistemas DMSO en la cromatografía con papel impregnado con antimonioato estánico. Estos papeles producen zonas más compactas que los no impregnados con el sistema DMSO-HNO₃.

El papel impregnado con molibdato de titanio (37) se utilizó en la separación de varios cationes. Como fase móvil se emplearon disoluciones de NaNO₃ en un rango de concentración (0.1-4 M). Se observó que la migración de los cationes es proporcional a la actividad del medio desarrollador. Esta migración se discute gráficamente haciendo resaltar el comportamiento teórico de los cationes en los sistemas eluyentes y aplicando la ecuación (2).

Se demostró que el molibdato de titanio es un intercambiador iónico selectivo, y los papeles impregnados con éste producen separaciones selectivas en soluciones acuosas de NaNO_3 .

J. Mathew Rajeev y Tandom (38) estudiaron el comportamiento de los metales alcalinos, sobre papeles impregnados con antimoniato de circonio. Probaron sistemas binarios y terciarios de eluyentes en las separaciones. Estas separaciones fueron satisfactorias y el antimoniato de circonio probó tener buenas cualidades de intercambio iónico.

El comportamiento cromatográfico de 49 iones metálicos fue estudiado sobre papeles impregnados con antimoniato de titanio (IV) y estaño (IV) (39). El ácido nítrico y sistemas de mezclas disolventes con sulfóxido de dimetilo (DMSO) se utilizaron como fase móvil, llegándose a la conclusión de que este tipo de sistemas es adecuado para las separaciones.

El efecto de la concentración de los reactivos impregnados sobre los papeles se comparó con otros papeles, por los mismos autores.

El papel de intercambio catiónico Whatman CM - 50 (carboximetil celulosa) (40) se utilizó conjuntamente con solución de amoníaco 5 M y tartrato de --

amonio 2 M, para la separación de los iones $\text{Ag}(1)$, $\text{Pb}(11)$, $\text{Hg}(11)$ y WO_4^{2-} . El experimento es adecuado para la enseñanza, en el análisis cualitativo, en donde se usa la cromatografía de intercambio iónico en papel.

Manko y Lederer (41) investigaron el comportamiento cromatográfico de numerosos iones metálicos sobre el papel impregnado con resina SB-2, la cual funciona como un intercambiador iónico, usando como sistemas eluyentes: ácido clorhídrico + HClO_4 1 N, además papeles impregnados con resina SA-2 y SB-2**, empleando como fase móvil ácido nítrico + HClO_4 1 N. Se probaron sistemas de partición con papeles impregnados con soluciones salinas las cuales fueron desarrollados con disolventes orgánicos.

(d) Papeles cargados con resinas orgánicas sintéticas de intercambio iónico.

Se pueden encontrar papeles que contienen poliestireno y resinas intercambiadoras catiónicas débiles. La conversión de la resina a la misma forma

** SA-2 papel impregnado con Amberlita de intercambio catiónico tipo ácido fuerte.

SB-2 papel impregnado con Amberlita de intercambio aniónico tipo base fuerte.

iónica, se obtiene por un lavado descendente o sumergiéndola en un electrolito apropiado, seguido por un enjuague con agua destilada y un secado.

El desarrollo puede efectuarse con varias clases de disolventes simples, soluciones acuosas de agentes complejantes, o ya bien mezclas de disolventes con 2 ó más componentes. Los papeles pueden estar impregnados con varios agentes precipitantes o complejantes para mejorar las resoluciones.

Los resultados obtenidos sobre papeles de intercambio iónico no necesariamente son equivalentes a los que se obtienen en columnas de intercambio iónico que usan la misma resina y disolvente, debido a las diferencias en las técnicas y a la presencia de la celulosa además de la resina en el papel de intercambio iónico.

Papeles de fibra de vidrio.

Estos papeles son útiles en condiciones altas de temperatura y acidez en donde los papeles de celulosa son inadecuados. Se pueden utilizar reactivos de revelado corrosivos (ácido crómico, ácido sulfúrico y soluciones carbonizantes). Los papeles de fibra de vidrio, pueden ser usados sin pretratamiento, o ya bien después de impregnarse con solu-

ciones acuosas salinas, sílica gel y ácido silícico.

Estos papeles son un paso intermedio entre la cromatografía en capa fina y la de papel. Están compuestos de microfibras de vidrio y como ya se men--cionó presentan estabilidad a altas temperaturas -- (punto de ablandamiento 700-800°C, comparado con el de calcinación de celulosa 250-300°C), presenta una absorción alta, blancura brillante, excelentes propiedades de retención, además de una velocidad de - filtración rápida (42).

A pesar de la naturaleza extrafina de las fi--bras, estos papeles son excepcionalmente fuertes; - por otro lado pueden ser fácilmente triturados o -- romperse por un manejo inadecuado.

Elección del disolvente en cromatografía en papel

En la cromatografía en papel, la variable principal es el disolvente. Su selección es crítica para establecer un sistema cromatográfico con la selectividad necesaria para proporcionar la separación deseada.

En general, los solutos polares se separan en un disolvente polar sobre celulosa; la cual está empapada con el líquido polar.

La selección del disolvente, en cromatografía se ha hecho en forma empírica, ya que no hay regla alguna para hacer esto. Una guía para tal selección puede ser el consultar bibliografía, en donde se publican los disolventes usados y los resultados de R_f obtenidos en la separación de iones inorgánicos (43). Al no haber reglas, una opción que queda al analista es la de recurrir a su propia experiencia.

Elección del disolvente en la separación de cationes.

Existen algunos factores que se deben considerar al estar investigando en este campo, los cuales ayudan a la elección de un disolvente para un propósito

sito particular.

En general, el reparto es el proceso de mayor operación en la cromatografía en papel. Al emplear el término reparto en su sentido más amplio, engloba la distribución de un soluto entre 2 fases líquidas inmiscibles y también la distribución entre la fase móvil y el soporte. Para el reparto normal se tendría que suponer que el soporte de celulosa es completamente inerte, C. S. Hanes y F. A. Isherwood (28) sugirieron que al parecer las moléculas de agua embebidas están unidas en cadenas y a la vez a los grupos hidroxil hidrofílicos de las moléculas de celulosa, formando así un complejo agua-celulosa. Cualquier disminución en el contenido de agua del complejo contribuirá a aumentar su afinidad por el agua. Así, en tanto la fase móvil viaja sobre la celulosa, un equilibrio se establecerá entre el contenido de agua del complejo y el de la fase móvil, el cual dependerá de las características del disolvente. La molécula de soluto puede, debido a su carácter hidrofílico, entrar en competición con el agua por una posición en el complejo agua-celulosa, o alternativamente llegar a unirse con las moléculas de agua las cuales ya están incorporadas dentro del complejo. La facilidad con la cual el soluto se introducirá al complejo agua-celulosa y la fase móvil

determina la distribución del soluto entre las 2 fases. La separación de solutos distintos dependerá de sus diferencias específicas presentando su dis-tribución en la cromatografía. Los cambios en el con-tenido de agua de ambas fases puede afectar la dis-tribución.

El uso de disolventes polares, los cuales pueden competir con el agua por una posición en el com-plejo agua-celulosa, también afectará la distri-bución, cabe hacer notar que sólo se han usado disolventes polares en la cromatografía inorgánica. El uso de ácidos como el HCl, tiene su efecto en el com-plejo de celulosa y altera la afinidad de la celulosa por el agua. El útil concepto de Hanes e Is-herwood acerca del complejo agua-celulosa presenta una hipótesis de trabajo la cual evita la dificul-tad de atribuir el mecanismo a la partición o a la adsorción.

La complejidad del proceso implicado en la cro-matografía en papel puede ser vista por los facto-res que toman parte, todos los cuales están inter-relacionados, de modo que es más difícil el efec-tuar un experimento decisivo, esto es al cambiar un factor y mantener el resto constante.

Los factores que se deben tomar en cuenta en -

la cromatografía de iones inorgánicos son:

- (1) La naturaleza del compuesto inorgánico involucrado en el proceso.
- (2) El tipo de disolvente, generalmente de naturaleza polar, el cual puede ser miscible o parcialmente miscible con el agua.
- (3) El contenido de agua del disolvente y la humedad del espacio circundante.
- (4) La acidez de la fase móvil, y de la solución original de la sal.
- (5) La interferencia de un catión con el movimiento o extractibilidad de otro.
- (6) La presencia de ciertos aniones.
- (7) El tiempo de desarrollo del cromatograma.
- (8) La temperatura.
- (9) La posibilidad de establecerse un equilibrio químico con agentes complejantes añadidos a la mezcla disolvente.
- (10) La condición y propiedades del soporte de celulosa.

Una pequeña discusión de estos factores ayudará a entenderlos (44).

1. La naturaleza de los compuestos inorgánicos a separar.

La principal consideración en la elección del

compuesto inorgánico a separar en la cromatografía en papel, es su solubilidad en un disolvente orgánico y el agua. En general, es una regla que si el catión está solvatado con un disolvente, entonces se disolverá en ese disolvente. De esta forma las sales inorgánicas hidratadas son solubles en agua, pero no lo son en disolventes no polares como el benceno. Así, las sales serán solubles a diferentes grados en disolventes polares orgánicos como los alcoholes los cuales tienen propiedades solvatantes.

Generalmente, el modelo que se acepta para representar a un ion en disolución supone que existe una capa cercana de moléculas de disolvente, en la cual los dipolos de éste se orientan hacia la carga iónica. Las moléculas de disolvente de esta primera esfera, o esfera de coordinación -también denominada capa interna- están unidas al ion central por medio de fuerzas ion dipolo o de enlace coordinados. Esta esfera de coordinación está rodeada por otras capas de moléculas de disolvente, cuya fuerza de interacción disminuye conforme se encuentran más alejadas del ion, hasta que, a una distancia determinada, las moléculas actúan como si el disolvente fuera puro. Las interacciones de la esfera de coordinación serán más fuertes, cuanto más pequeño sea el ion y tanto mayor el momento dipolar de las moléculas.

las del disolvente.

El remplazo del agua por un disolvente orgánico con su constante dieléctrica baja puede conducir a la formación de pares o multipletes iónicos, y si el disolvente posee propiedades donantes entonces tenderá a formar complejos solvatados con los iones o pares-iónicos. Se ha demostrado que el nitrato de uranilo forma complejos solvatados con las cetonas y éteres del tipo $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O \cdot X$, donde X es una molécula de acetona, metiletacetona o éter dietílico. Probablemente esto explique la solubilidad del nitrato de uranilo en esos disolventes.

El uso frecuente de cloruros en soluciones concentradas de ácido clorhídrico depende la formación de complejos cloruro, para la mayoría de los cloruros metálicos en mayor o menor medida forman una asociación de complejos con el HCl. El carácter iónico del haluro está enmascarado por la asociación con el ácido halogenhídrico formando compuestos como $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$, esta protección de la carga del ion tiende a su solubilidad en disolventes orgánicos. De esta forma algunos cloruros como los de oro, fierro (III) y galio son muy solubles en disoluciones de HCl en éter etílico, cetonas, alcoholes y ésteres. Algunos tiocianatos, por ejemplo los de ion

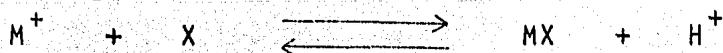
férrico, escandio, circonio, en presencia de un exceso de tiocianato, son solubles en alcoholes, éteres y esteres. Se ha realizado muy poco trabajo con disolventes sin propiedades donantes, tal como el cloroformo, el cual disuelve complejos covalentes del tipo de los quelatos, por ejemplo los de diti₂z₂ona, cupferron, dimetilglioxima, benzoinoxima, etc. Para los que presentan una determinada solubilidad en agua, la molécula orgánica debe contener un grupo acu-solubilizante, por ejemplo un grupo ácido sulfónico.

No siempre es deseable que el compuesto inorgánico implicado en la cromatografía sea tan soluble que emigre junto con el frente disolvente, de hecho el propósito es tener buen espacio entre las especies químicas, para asegurar una buena separación. Por lo anterior es preferible usar compuestos los cuales sólo son parcialmente solubles en la fase orgánica, para que el disolvente emigre sobre el papel, y la redistribución ocurra muchas veces entre las 2 fases (el disolvente orgánico móvil y el agua retenida sobre la celulosa). Aún entonces si los coeficientes de distribución son ligeramente diferentes el proceso repetido producirá una separación nítida de las sustancias. Si el reparto fuera el único proceso que ocurre, entonces sería posible se

leccionar conociendo sus coeficientes de reparto, - determinadas sales, las cuales darían zonas en posiciones diferentes entre el origen y el frente disolvente.

Al tener un compuesto muy polar para solubilisarse en un disolvente orgánico, puede convertirse a un complejo quelato el cual será más soluble. Esto, se puede hacer al adicionar un agente quelante, por ejemplo benzoil acetona, a la mezcla solvente - para que en tanto la fase móvil pase sobre las sales inorgánicas, aplicadas al papel, sean transformadas a una forma más soluble.

La estabilidad del complejo depende del pH, y esto hace difícil establecer que este complejo siempre será formado, ya que algunos complejos sólo son estables en un corto intervalo de pH. De esta forma al adicionar un reactivo quelante a la fase móvil, es probable que algunos de los cationes emigren como complejos quelatos y otros como iones. Al ser usados derivados metálicos de la 8 hidroxiquinolína, y la fase móvil con el HCl, se encontró que en la mayoría de los casos no fue el oxinato el que emigró, sino algunos clorocomplejos. Esto pudo ser esperado puesto que la existencia del complejo dependerá del equilibrio:



En donde M= ion metálico, X= agente complejante, -- MX= complejo metálico, H= iones hidrógeno.

Un disolvente que contenga ácido concentrado - tenderá a destruir al complejo, y sacar al catión - fuera de la influencia del agente complejante. Para Pollard y Mc Omie es mejor añadir el reactivo com-- plejante en la mezcla disolvente, ya que esto tende rá a desplazar el equilibrio químico a la derecha, _ previniendo que el complejo sea algo soluble en la _ fase móvil.

2. El tipo de disolvente orgánico

Entre los sistemas disolventes orgánicos estu-- diados están: éter etílico, éter etil metílico y -- dioxano, acetona, metiletilcetona, metil isopropil- cetona, acetato de etilo y acetato de metilo, cloro_ formo, piridina y colidina.

Para la elección del sistema disolvente se de- be estar seguro de la pureza y contenido de agua de los mismos, a usar en las separaciones, si se desea obtener resultados reproducibles.

La estabilidad de las mezclas disolventes re-- quiere atención; y por lo general estas tienen que _

prepararse en el momento de su uso. Cuando se utilizan mezclas de ácidos y alcoholes, existe la posibilidad de que se lleve a cabo una esterificación, por ejemplo: en el sistema butanol y ácido acético, una pequeña cantidad de éster, puede afectar la migración de los solutos. Por esta razón, en ocasiones puede ser aconsejable, usar terbutanol en vez de n-butanol, debido a que la velocidad de esterificación de este tipo de ácidos es reducida. Los ácidos halogenados (HCl, HBr, HI) esterifican muy rápido a los alcoholes terciarios, por lo que en este caso, deben usarse alcoholes primarios.

Cuando se utilizan disolventes muy volátiles y completamente miscibles con el agua, es importante asegurar que el espacio entre la cámara cromatográfica y el papel esté saturado de manera que se establezca el equilibrio de vapor del disolvente. Hanes e Isherwood (28) han sugerido una técnica utilizando un compresor, el cual provoca que el papel en una cámara oscile adelante y atrás, antes de desarrollar al papel, lo cual permite que se establezca el equilibrio de saturación en menor tiempo.

Se ha encontrado que abriendo la cámara, se perturba el equilibrio, en especial cuando el disolvente es muy volátil, algunos investigadores resuelven el problema, introduciendo una hoja de papel --

filtro dentro de la cámara y cerrándola para que se establezca el equilibrio y añaden el disolvente a la cuba, a través de un hoyo en la tapa. Se ha puesto atención en el tamaño de la cámara, por ejemplo en el espacio de aire que circunda a la hoja, y han encontrado que los resultados no concuerdan, de acuerdo al tamaño de la cámara (45). Esto es debido a la dificultad de asegurar un equilibrio completo durante el desarrollo de una hoja.

Para evitar anomalías en los resultados, es importante dejar establecerse el equilibrio líquido-vapor y asegurarse de que las condiciones sean uniformes.

Walker y Lederer (32) Han observado el comportamiento de un número de cationes en diversas mezclas disolventes, basados en el etanol, butanol y pentanol, y encontraron que los valores de R_f fueron mayores en etanol que en pentanol, D. E. Laszkowsky, Mc Crone (30) trabajaron con cationes sobre papel filtro impregnado con 8 hidroxiquinolina y usaron diferentes alcoholes, demostraron que los valores de R_f para Cd(11), Ca(11), Ba(11), Mg(11), Cu(11) y Sb(11) disminuyen al aumentar el tamaño de la cadena de alcohol pero los valores de R_f para Al(111) y Co(11) aumentaron. Al trabajar con comple

jos, se concluyó que si sus valores de R_f disminuyen, los complejos concernientes son fundamentalmente de carácter salino, mientras que aquellos con valores de R_f altos son compuestos complejos con la carga iónica del catión completamente protegida.

Se notó, que la mezcla de una pequeña cantidad de un disolvente al disolvente principal tiene como consecuencia una mejor resolución en las separaciones, por ejemplo, al añadir 25% de alcohol metílico al ácido acético glacial, en la separación de Fe (111), Al(111) y Cr(111), asegura una mejor separación del Al(111) y Cr(111).

3. El efecto del Agua

Se ha admitido que el agua juega un papel importante en la cromatografía, ya que en algunas separaciones el contenido de agua debe mantenerse bajo, mientras que en otros es esencial mantener el contenido alto. Al parecer hay mayores problemas con disolventes, como la acetona o el alcohol, los cuales son miscibles con el agua en todas proporciones. Un ejemplo de esto es la migración de los metales alcalinos en alcoholes y acetona. S. Chakrabarti y D. P. Burma (46) han encontrado que mientras los metales alcalinos emigran con metanol absoluto, a valores razonables de R_f , con etanol no lo hacen.

a menos que esté presente una cantidad razonable de H_2O , a continuación se reportan los valores obtenidos en estos sistemas:

	Valores de Rf		
	K^+	Na^+	Li^+
Metanol absoluto	0.2	0.43	0.73
Etanol	0.0	0.0	0.0
10 % agua	0.14	0.25	0.53
20 % agua	0.24	0.35	0.59
30 % agua	0.40	0.51	0.66

Al utilizar disolventes orgánicos que contienen agua se observan 2 frentes de disolventes sobre el papel, el área entre el origen y el primer frente, es el frente húmedo, como resultado de la absorción de agua del disolvente por el soporte y entre los 2 frentes se encuentra una área seca. Esos 2 frentes se refieren al frente de disolventes húmedo y el frente de disolventes seco, y sus posiciones dependerán del contenido de agua en el disolvente. Si el contenido de agua es siempre constante, al igual que con los disolventes parcialmente miscibles como el butanol, los cuales están saturados con agua, el valor de Rf del frente húmedo será constante, pero con disolventes miscibles en agua como la acetona, acetato de metilo o el alcohol me-

tífico, el valor del frente húmedo variará con el contenido de agua de la fase móvil. En tanto que la mezcla de disolventes sea más seca, entonces el frente húmedo retrocederá del frente seco.

Se ha observado que la presencia de ácidos aumenta la afinidad de la celulosa por el agua (v. pág. 56) debido a la absorción del ácido dentro de la celulosa. El resultado es que con un aumento en el contenido de ácido el área de la porción húmeda aumenta y los frentes húmedo y seco se unen. Cabe hacer notar que la posición del frente húmedo puede revelarse con la 8 hidroxiquinolína y por un rocío con ácido kójico dando un amarillo fluorescente brillante adyacente a una área azulosa. Aunado al contenido de agua del disolvente, está la humedad del espacio dentro de la cámara, dando lugar a un equilibrio del contenido de agua en estas 2 fases, equilibrio que se debe controlar para asegurar que las condiciones sean uniformes al intentar ciertas separaciones, por ejemplo:

(a) Separación de los metales alcalinoterreos con piridina. El disolvente utilizado es la piridina con 20% de agua y 1% de tiocianato de potasio, y la humedad se controla entre 65-80% con una solución saturada de nitrato de amonio o cloruro de amonio.

nio, en el fondo de la cámara.

(b) Separación de selenio y telurio. El disolvente usado es butanol anhidro con 40% de metanol anhidro. La humedad se controla al 50% con una solución saturada de nitrato de calcio.

(c) El empleo de un segundo disolvente para saturar el espacio de la cámara. Al uso de un segundo disolvente, recomendada puede aunarse el control de la humedad.

El secado de la sustancia problema, una vez colocada sobre el papel, es importante, al trabajar con algunas mezclas disolventes. Por ejemplo en la separación de los iones metálicos de platino con una mezcla de metiletilcetona y HCl, se hace hincapié en que la sustancia problema debe secarse íntegramente. La sequedad parece ser más importante al emplear disolventes anhidros y miscibles en agua, aunque no siempre es el caso, por ejemplo butanol saturado con HCl 3 N para la separación de Cu(II), Pb(II), Bi(III), Cd(II) y Hg(II).

4. Acidez de la fase móvil y de la solución original.

La presencia de un ácido, por lo general es necesaria en una mezcla disolvente para la separación

de cationes. Su función puede ser alguna de las siguientes:

- (i) Para evitar la hidrólisis de la sal original;
- (ii) Para crear las condiciones correctas de pH en la formación de un complejo, o para formar la asociación de complejos con cloruros, por ejemplo de oro;
- (iii) Para alterar las posiciones de los frentes de disolventes húmedo y seco.

Para evitar la hidrólisis de una sal metálica sobre el papel, se disuelve ésta en un ácido que contenga al mismo anión, por ejemplo el cloruro de bismuto en HCl 2 N. Sin embargo, es necesario asegurarse de que la disolución problema sobre el papel no sea muy ácida, ya que se pueden alterar los valores de Rf. Si sucede la hidrólisis, el producto de ésta, puede estar precipitado en los intersticios del papel y no emigrará. En ocasiones es conveniente hacer esto deliberadamente para retener en el origen a un catión particular o un grupo de ellos.

En la formación de complejos a un pH específico, se sabe que muchos de ellos son estables bajo estas condiciones; algunos otros existen en un intervalo muy corto de pH. La presencia de un ácido

puede originar la descomposición o la no formación de los complejos de manera que emigrarán como la sal del ácido presente (v. pág. 62).

Si se emplea una sal en una disolución del ácido correspondiente, por ejemplo cloruros con HCl, los estudios de extracción demuestran que la solubilidad en un disolvente polar está sujeta a la concentración del ácido. El efecto de la acidez sobre la solubilidad de los cloruros está representada por el cloruro férrico cuya solubilidad aumenta más rápidamente, así el FeCl_3 en ácido al 20% es extraído en un 98% con éter, mientras que con ácido al 10% sólo se extrae el 5%.

En tanto que la extracción con disolvente, mantenga relación con la cromatografía en papel no es sensato sacar conclusiones muy rígidas de los datos obtenidos, ya que otros factores entran en juego en la cromatografía. Sin embargo tales datos pueden formar una guía útil para la selección de disolventes probables. Las sales, en donde se sabe que el efecto de la acidez del disolvente extrayente es importante, son los nitratos (uranio, oro, torio) y tiocianatos (berilio, aluminio, hierro, indio, escandio y uranio).

En la acetona el contenido de acidez y agua --

son importantes. Se ha encontrado que este disolvente es muy versátil, pero el éxito de su uso depende del contenido correcto de agua, y las condiciones de acidez y en la saturación de la atmósfera en la cámara desarrolladora. Al emplearse en la separación de los cationes Ni(II), Mn(II), Co(II) y Zn(II) la mezcla disolvente recomendada por el método descendente es de (87:5:8) acetona, agua, HCl concentrado (45).

La sustitución de agua por alcohol para formar mezclas disolventes tales como la acetona conteniendo 1% de HCl y 1.4% v/v de etanol o metanol produce una mejor separación de Co y Ni. La adición de benceno a la acetona y HCl concentrado presenta una mejor separación del Al y Fe. Se pueden realizar más modificaciones al emplear otras cetonas tales como la metilpropilcetona mezclada con la acetona, por ejemplo una mezcla de acetona, metilpropilcetona y HCl conc. en una proporción de (50:42:8). Esta mezcla se recomienda para la estimación cuantitativa de Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) en donde la humedad se controla por NH_4NO_3 .

Puede mencionarse, en conexión con el efecto de los ácidos el uso de un gradiente de pH sobre el papel. Así, una tira de papel impregnado con buffer

de ftalato y eluida con una mezcla de éter isopropílico e isopropanol demostró, al rociar con el indicador verde de bromocresol, un cambio gradual de pH 4.8 en la parte superior a un pH 3.8 en la parte inferior de la tira (47). Este gradiente de pH juega su parte en la cromatografía inorgánica particularmente en donde los complejos del tipo quelato están involucrados.

5. La interferencia de un catión con la migración o extractibilidad de iones metálicos.

El estudio de la migración de cationes individuales en un número grande de mezclas de disolventes conduce hacia métodos de separación de mezclas de cationes aparte de las asociadas normalmente con las tablas de análisis cualitativo. Con el conocimiento de los valores de R_f de los cationes individuales se tendrá una guía de lo que se puede esperar en una mezcla de estos, pero existe la posibilidad de la interferencia de un catión con otro. Hay varias maneras en que esto puede suceder: (a) por desplazamiento; (b) por la reducción de un catión con otro; (c) por el efecto de la presencia de una sal sobre la solubilidad de otra. En conjunto estos efectos no han sido estudiados en gran detalle (48).

Se debe prestar atención al marcado efecto de

las sales sobre la extractibilidad de los compuestos con éter. Por ejemplo el nitrato de escandio es extraído en un 0.1% de una solución de ácido nítrico 8 N por medio de éter, pero si la solución se satura con nitrato de litio a 35°C, el 83% del nitrato de litio es extraído. Así la presencia de una cantidad alta de nitrato de litio puede mejorar la separación del escandio de otros metales por cromatografía.

6. Efecto de los aniones

Relacionados con el efecto de la interferencia de los cationes está el de la presencia de aniones, especialmente en donde éstos sean capaces de la formación de complejos.

7. Tiempo de desarrollo del cromatograma

Si el reparto fuera el único proceso en función en el papel y la fase móvil se podrían esperar mejores separaciones y se desarrollaría el cromatograma tanto tiempo como fuera posible. Se encontró que hay un tiempo óptimo de desarrollo, después del cual no ocurre mejora alguna, en donde las zonas están definidas.

Los disolventes de desarrollo rápido, como la acetona, dan una buena separación en pocas horas,

mientras que los disolventes de desarrollo lento, como el butanol, necesitan de más tiempo. A mayor desarrollo del papel la difusión será mayor. Por otra parte con los disolventes de desarrollo muy rápido existen dificultades, debido a que los diversos equilibrios (entre las 2 fases) no han tenido tiempo de establecerse. De este modo con disolventes como la acetona pueden ocurrir pobres separaciones.

Un factor que se sabe afecta la velocidad de flujo en el papel es la viscosidad del disolvente. Se presentan datos obtenidos por M. A. Jermyn y F. A. Isherwood para papel Whatman No. 1 a una temperatura de 20°C, las viscosidades están referidas a líquidos puros, mientras que las velocidades lo están para el mismo líquido saturado con agua (49).

Disolvente	Viscosidad (centipoises)	Velocidad del frente de disolvente (cm/hr)
Acetato de metilo	0.38	12
Acetato de etilo	0.45	10
Metilacetona	0.43	10.8
agua	1.0	3.75
N-butanol	3.0	2.6
sec-butanol	3.7	2.6
ter-pentanol	4.7	1.25

8. Temperatura

Un aumento en la temperatura no siempre mejora las separaciones, su efecto general es el aumentar la velocidad de flujo, sin diferencias notorias en la separación. A temperaturas de 40°C, existe la posibilidad de difusión transversal de las manchas y un coleo excesivo. Las investigaciones han demostrado que temperaturas de 18-25°C son las mejores, aunque pueden existir separaciones especiales en donde un aumento en la temperatura puede tener una ventaja; esto es, en un aumento en la solubilidad de un compuesto o ya bien acelerando el establecimiento de un equilibrio químico.

9. Efectos del equilibrio químico

La formación de complejos metálicos es un proceso de equilibrio y depende de la concentración de los reactivos. Por lo tanto cantidades suficientes de reactivo complejante se deben usar para convertir la mayoría de los metales a sus complejos. Esto puede conseguirse también, por la adición del reactivo complejante a la fase móvil o al estar sobre el papel, por una impregnación previa.

10. La naturaleza del soporte de celulosa

Ya se han tratado las diversas formas existen-

te por lo cual el papel filtro puede ser tratado con fines de purificación. Otros tratamientos que se han efectuado se relacionan con intentos por oxidar o nitrar la celulosa, pero esos experimentos no han mejorado las separaciones de compuestos inorgánicos.

Métodos Cromatográficos

La reproducibilidad de la cromatografía de papel y la de capa fina depende del control y reproducción del desarrollo. No basta que las cantidades depositadas sean las mismas: el tiempo y la temperatura deben mantenerse constantes, pues cualquier cambio en el grado de saturación afectará los resultados cromatográficos.

En la elección de las condiciones cromatográficas depende si la separación se basa en el reparto o en la adsorción. Hecho lo anterior, puede emplearse cualquiera de los métodos de desarrollo.

La mayoría de los métodos experimentales son similares en la cromatografía en papel y la de capa fina. Las diferencias residen sólo en la preparación del papel o de la capa fina.

Los métodos cromatográficos comúnmente utilizados en estas clases de cromatografía pueden dividirse en:

Métodos Cromatográficos	{	Ascendente
		Descendente
		Radial
		Bidimensional
		Desarrollo Múltiple

Método Ascendente

El método de desarrollo unidimensional ascendente es el más sencillo en cromatografía en capa fina y en papel, y por consecuencia el más utilizado. Este método, permite el análisis rápido de un gran número de muestras.

En el interior de la cámara desarrolladora, debe ir un poco de papel filtro humedecido con la fase móvil, que cubra parte de las paredes de ésta, y que tiene como fin el de regular la saturación de la cámara con los vapores del disolvente.

La superficie del disolvente debe estar por debajo del nivel de la línea de origen donde se deposita la muestra.

La fig. No. 4 ilustra un dispositivo de como se utiliza este método ascendente.

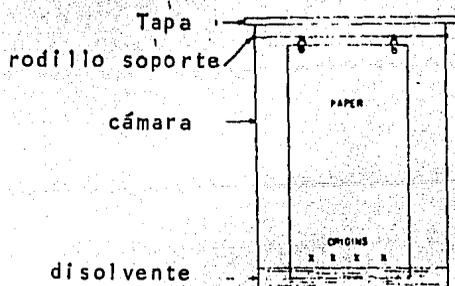


FIG. 4. Aparato para cromatografía ascendente.

Método Descendente

Este método es comúnmente utilizado en cromatografía en papel y es poco usado en cromatografía en capa fina, permite a los disolventes fluir hacia -- abajo desde una cuba o tinaja, sobre el soporte. Este movimiento es auxiliado por la gravedad, así el proceso puede prolongarse como se desee, resultando una mejor separación de las manchas. La técnica presenta una velocidad de flujo constante del disolvente.

Este método es recomendado para sustancias de movimiento lento.

Método Radial

El principio de esta técnica es que la sustancia problema a eluir se resuelve como manchas circulares o arcos, en vez de las acostumbradas manchas redondas u ovaladas. Aunque se forman zonas -- circulares, el soporte no necesariamente tiene forma circular. La muestra se aplica en o cerca del soporte, el cual se desarrolla en forma horizontal.

El método presenta la ventaja de que existe un efecto de concentración de las zonas anulares el -- cual permite una mejor separación.

El aparato puede construirse con 2 cajas petri de igual tamaño o bien 2 platos circulares con orillas esmeriladas y un soporte ligeramente mayor al diámetro de los platos.

En la cromatografía en papel, al papel se le hacen 2 cortes paralelos con una hoja de afeitar, desde el centro y extendiéndose a la periferia, esto sirve como un pabilo, el cual se dobla con la junta perpendicular al papel; en cromatografía en capa fina la placa presenta una perforación central, y se introduce un pabilo en el orificio de la placa. La función del pabilo es la de alimentar al soporte con el sistema disolvente, fig. No. 5.

La velocidad de desarrollo puede controlarse por la anchura del pabilo y la distancia entre la superficie del líquido y el plano del soporte.

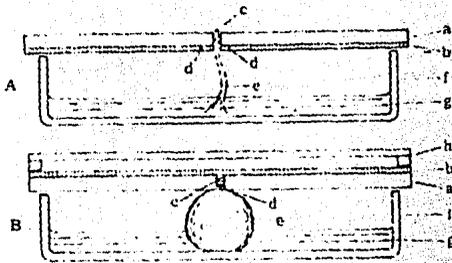


FIG. No. 5 Dispositivo para la técnica circular (a) placa de vidrio, (b) capa, (c) orificio, (d) sustancia, (e) algodón (o pabilo), (f) cubeta, (g) eluyente, (h) placa cubridora o tapa.

Método de Desarrollo Múltiple

El desarrollo múltiple, es una técnica en donde el desarrollo se puede repetir varias veces. Ya desarrollado el cromatograma una primera vez, se saca de la cámara, se seca y de nuevo se vuelve a desarrollar en el mismo disolvente, y esto se repite tantas veces como sea necesario. De esta forma se incrementa la longitud de desarrollo. O ya bien, se pueden cambiar las condiciones de elución, entre un desarrollo y otro, por ejemplo si la mezcla contiene solutos con polaridades muy diferentes, primero se emplean eluyentes de polaridad débil: aquellos componentes de la mezcla más fácilmente eluidos llegaron más lejos. El siguiente desarrollo, después del secado, se practica con un agente de mejor poder eluyente.

Método Bidimensional

Si los componentes de una mezcla de sustancias no se pueden separar completamente en una dirección de desplazamiento, se procura entonces separarlos por medio de este método bidimensional. El principio de este método es el desarrollo sucesivo del soporte con 2 disolventes diferentes, cu

Los frentes de avance están en ángulo recto uno del otro. Entre el primer y segundo desarrollo en este método, el soporte debe secarse completamente, para quitar las últimas trazas del primer disolvente, en la fig. No. 6 se presenta un desarrollo de este tipo sobre un soporte de una mezcla de 3 componentes.

Las variaciones en la humedad de disolventes influyen marcadamente en los valores de R_f obtenidos en la cromatografía en capa fina, por lo que para conseguir resultados reproducibles es necesario que la humedad sea constante.

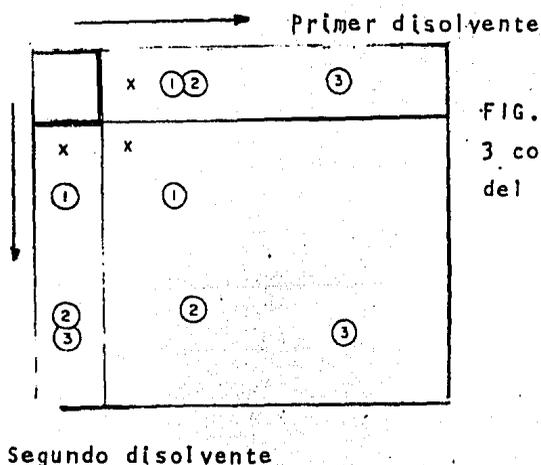


FIG. No. 6 Resolución de 3 componentes por medio del método bidimensional.

Lebedeva y Víktorova (50) usaron la cromatografía en papel para la separación de circonio y hafnio en un mineral. Seleccionaron los sistemas eluyentes alcohol (metanol, etanol, propanol, butanol)-ácido (HNO_3 , HCl). Observaron que la composición del eluyente era un factor fundamental durante el aislamiento de estos elementos.

Para investigar el efecto del anión acompañante en el valor de R_f del catión Lederer (51) determinó los valores de R_f de cationes en sistemas eluyentes que contenían diferentes ácidos. En los casos en que se formaron complejos entre el catión y el anión del ácido contenido en el disolvente, se encontró que el valor de R_f está influido por el disolvente. El butanol fue usado como eluyente principal, junto con cada uno de los siguientes ácidos: - HCl, HBr y HNO_3 . Según el autor el comportamiento de los cationes parece estar influido por factores como:

(a) Precipitación por el disolvente. Este fenómeno se presenta en los iones $\text{Ag}(I)$, $\text{Tl}(III)$, utilizando butanol-HCl como disolvente, y éstos precipitan en la zona donde se aplica la disolución.

(b) Extracción de compuestos solubles. Aparece una zona angosta adelante del frente húmedo, constituido de butanol. De aquí se extraen los haluros -- $\text{Hg}(II)$, $\text{Tl}(IV)$, $\text{Au}(III)$.

(c) Formación de complejos entre el disolvente y el catión. Si se forma un complejo, éste no necesariamente influye en el valor de R_f , por ejemplo - el ion $\text{Fe}(III)$ tiene el mismo valor en los 3 disol-

ventes usados.

(d) Reacciones laterales. Si el catión que está en equilibrio entre las 2 fases (estacionaria y móvil) durante el desarrollo experimenta reacciones, puede suceder que algún catión emigre más lento o más rápido produciendo una cola, por ejemplo sucede con el Ir(IV) , Au(III) que se reducen a Ir(III) y Au^0 en butanol-HCl.

Lederer (52) demostró la relación existente entre los valores de R_f de cationes inorgánicos y el peso molecular de alcoholes alifáticos empleados como eluyentes junto con HCl. En los resultados se presenta el efecto de los disolventes en el valor de R_f de los cationes, por ejemplo una mezcla de 2 disolventes presenta valores de R_f más bajos, a comparación de los que presenta un disolvente de mayor polaridad, en mezcla de alcoholes butílico, isopropílico. Las excepciones fueron los iones Cd(II) , Bi(III) , Sn(II) , Pd(II) y Tl(III) , que presentan valores intermedios.

Frieson y Ammons (53) efectuaron un procedimiento satisfactorio para la separación, detección de cationes, por cromatografía en columna y adaptaron este esquema al análisis de cationes por cromatografía en papel. Se obtuvieron buenos resultados

al separar e identificar mezclas de iones de los grupos I y II.

Marion y Psihas (54) analizaron al grupo I de iones, por medio de una técnica sencilla, por cromatografía en papel, además fue rápida y no requiere de aparatos o reactivos especiales.

Durai et al (55) propusieron el estudio del efecto de la composición variable de complejos, provocada por distintos aniones sobre los valores de R_f de iones metálicos, por cromatografía en papel. Se emplearon agentes complejantes para la separación de iones metálicos de transición. Se observó que la migración de éstos sobre el papel depende de los complejos formados con los ligandos. La presencia de aniones no coordinados, con los iones metálicos de transición divalentes del período 3d, forman 6 especies complejas coordinadas de forma general ML_6^{2+} , donde L es el ligando. Los ligandos fueron: difenilsulfóxido (DPSO), piridina-N-óxido (PNO) y quinolina N-óxido (QNO) y los aniones clorato, cloruro y bromuros.

Ravindra y Nepal (56) usaron un sistema quelante bidentado $\text{>N} = \text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix}$, presente en la morfolin-4-carbodiato, para complejar iones metálicos, tales como: Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ru(III), -----

Rh(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV), Te(IV). Observaron que la reacción del ligando con los iones metálicos no es selectiva, por lo que la separación de los complejos usando agentes enmascarantes y control de pH, requirió de mayor labor, pasos y tiempo.

La cromatografía en papel fue utilizada (57) para separar quince mezclas de quelatos de Cu(II), con eluyentes de piridina acuosa. Todos los complejos del cobre del tipo: $[Cu(gli)(bigH)]Cl$, $[Cu(ala) - (bigH)]Cl$, etc., muestran dos manchas en el eluyente empleado y en mezclas utilizadas (algunos quelatos utilizados son: gli = glicina, big H = biguanido, ala = alamina, etc.).

Trumbore y Rogers (58) construyeron un aparato para efectuar separación de iones por cromatografía en papel, el cual llamaron cromatocaja, este proporciona buena accesibilidad de los vapores del disolvente hacia su interior. Está diseñada especialmente para la difusión de manchas. Por esta cromatocaja se separaron el grupo I de cationes, con sistemas eluyentes butanol-ácido acético, obteniéndose resultados satisfactorios.

A. S. Ritchie (59) elaboró un esquema cromato-

gráfico para la identificación de iones metálicos. El esquema da resultados satisfactorios en análisis cualitativo.

Chanchal Kumar y A. K. Chakraborty (60) utilizaron el ácido salicilhidroxámico en la separación de iones metálicos, empleando la técnica radial en papel. Este método en presencia de alcoholes isopropílico e isobutílico rinde mejores resultados. Los complejos del ácido salicilhidroxámico son coloridos, por lo que no es necesario emplear agentes de detección. Los autores obtuvieron buenos resultados con esta técnica y con el ácido empleado.

Zheligovskaya (61) utilizó la técnica de desarrollo bidimensional, para identificar aminocomplejos de Pt(II) y (IV) que poseen propiedades similares. La fase móvil consistió en una mezcla de n-butanol-ácido acético glacial-agua (50:10:15) respectivamente. El autor consiguió separar isómeros de aminocomplejo de Pt(II), por este método.

B. Celap et. al. (62) efectuó la separación de 75 iones de cobalto (II) por medio de la cromatografía en capa fina, con sistemas eluyentes de 1, 2 y 3 componentes como metanol, etanol, etilenglicol, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, 1, 2 propanodiol, 1, 3 propanodiol, isopropanol, ácido acético, etc.

combinados en varias proporciones y composiciones. - Se observó que al cromatografiar con sistemas elu- yentes de un componente, los isómeros trans presentaron valores de Rf mayores que a los correspondien- tes de los isómeros cis.

Cristalli y Strazza (63) efectuaron la separa- ción de complejos de Co(III), y de las formas cis y trans de $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$ y las de $\text{Co(en)}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2^+$. Con el fin de obtener mayor información en resultados - con placas prereducidas, se desarrollaron los com- plexos cis y trans de $\text{Co(en)}_2(\text{OCOCH}_3)_2^+$, Co(en)_3^{3+} y Co(o-fen)_3^{3+} , donde en= etilendiamina; OCOC_6H_5 = ben- zoato.

Haworth y Tai Ching Liu (64) utilizaron celulo- sa microcristalina como adsorbente en cromatografía en capa fina. Obtuvieron resultados satisfactorios_ en la separación de varios ferrocenos y de compues- tos organometálicos, que contienen ciclopentadieno. Se discute el efecto de la constante dieléctrica en función del valor de Rf.

Singh, Kumar y Kansai (65) utilizaron la morfo- lin4-carboditionato, como ligando bidentado. Este - agente complejante presenta 2 sitios donadores de - electrones, que se aprovechan para complejar a io- nes como: Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Ru(III),

Al(III), Pd(II), Ir(III), Pt(IV) y Te(IV). Se empleó sílica gel G como adsorbente. Las zonas coloridas de los complejos fueron nítidas, por lo que no hubo necesidad de emplear reactivo de detección. Por este reactivo y el método ascendente se llegaron a identificar hasta 4 complejos.

Singh y Rastogi (66) emplearon la morfolin 4-carboditionato como agente complejante en la separación y determinación de Se(IV) y Te(IV) en presencia de otros carboditionatos metálicos, mediante cromatografía en capa fina.

D. T. Haworth, D. F. Maas, M. Das (67) realizaron la cromatografía en capa fina de 9 complejos trifluoro-mono-tio β dicetonatos. Encontraron que los mejores eluyentes fueron los simples y los binarios. En una serie de complejos que contienen al mismo ligando, el valor de R_f se relacionó con la geometría del complejo.

Haworth, Maas y Das (68) emplearon como adsorbente sílica gel para separar 3 series de complejos de níquel, cobalto y cinc, los complejos fueron: --- 1,1-difluoro-4-mercapto-4-(2'tienil)but-3-en-2-ona; 1,1,1,-trifluoro-4-mercapto-4-(2'tienil)but-3-en-2-ona; 1,1,1,-trifluoro-4-mercapto-2-(2'naftil)but-3-en-2-ona. Observaron que los complejos de cinc (II)

produjeron valores de R_f en sistemas eluyentes sencillos y binarios, los valores fueron parecidos a los de los ligandos; mientras que los complejos de $Ni(II)$ y $Co(II)$ dieron valores de R_f semejantes en la mayoría de los disolventes.

Timerbaev, Petrukhin y Zolotov (69) investigaron el comportamiento de los complejos de dietil ditiocarbamatos en cromatografía en capa fina, ya que una de las ventajas de estos complejos es la de formar complejos con la mayoría de los iones metálicos.

Baluja y González (70) investigaron la separación y detección de iones organomercuriales por cromatografía en capa fina. Procedieron por dos métodos: aplicación de los mercuriales a la capa, desarrollo y revelado con difenil ditiocarbazona o preparación previa de los ditiocarbonatos mercuriales y desarrollo cromatográfico sin necesidad de usar agente detector.

Johri y Bakshi (71) estudiaron la separación cromatográfica en capa fina de quelatos metálicos de 2 tencil trifluoro acetona (TTA), los cuales son coloridos, y fueron empleados en la separación de iones metálicos como: $Ni(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Fe(II)$, $Ce(IV)$, $Th(IV)$ y $U(VI)$ sobre un soporte --

cuyo adsorbente fue sílica gel G.

Babar y Shinde (72) efectuaron la separación en capa fina de quelatos metálicos de quinolina-2-aldehído tiosemicarbazona de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Fe(II) y Pb(II). Los quelatos se sintetizaron y se extrajeron con cloroformo y se desarrollaron en una capa fina de sílica gel. Los autores proponen un método para la separación de Cu(II) y Hg(II) de mezclas binarias que contienen Zn(II), Pb(II), Fe(II) y Ni(II).

E. Ludwig Morgenster y Uhleman (73) investigaron el comportamiento cromatográfico en capa fina de quelatos de tio dibenzoil metano de Co(II), Zn(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II) y Rh(III), así como también quelatos de acetil-tio-acetanilida de Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II) sobre alumina.

Qureshi, Sethi y Sharma (74) estudiaron el comportamiento cromatográfico de 48 iones metálicos, sobre placas con sílica gel G, impregnadas con tri-n-butil fosfato, que es un extractante de alto peso molecular, con varios sistemas eluyentes. El autor estudió el efecto del grado de impregnación de TBP, además realizó separaciones binarias y terciarias.

M. Hashmi et. al. (75) describieron el compor-

tamiento cromatográfico de 40 cationes y 19 aniones, los autores partieron de 0.5 ml de una solución desconocida y utilizaron la técnica radial en cromatografía en capa fina. Observaron que el método es -- sencillo y que el desarrollo cromatográfico de una placa se completa en 2 minutos. Obtuvieron buenos - resultados con este método.

Saitoh, Kobayashi y Susuki (76) observaron el comportamiento cromatográfico de quelatos de tetrafenil porfirina (TPP) de iones como Mg(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) y Fe(III). Utiliza-- ron capas finas de celulosa, sílica gel, sílica gel-enlazada con C8 y C18 (sílicas alquiladas). La separación de los quelatos de Mg(II) y Cd(II) no es muy satisfactoria al menos que no sea utilizada celulo-- sa como adsorbente. La técnica de desarrollo que emplearon fue la llamada cromatografía en capa fina - de alta resolución.

Chanchal Kumar y Amiya Kumar (77) encontraron que el ácido salicílico hidroxámico es adecuado para - la detección y separación de iones metálicos por -- cromatografía de capa fina. Los iones metálicos que estudiaron son: U(VI), V(V), Mo(VI), Ti(IV); Fe --- (III), Mn(II), Cu(II) y Co(II). La técnica cromato-- gráfica que utilizaron fue adecuada para la detec--

ción y estimación de elementos en diferentes minera
les y gangas.

ADSORBENTES

En cromatografía se tienen un sistema de 3 componentes como mínimo -adsorbente, disolvente y soluto-. Un adsorbente es cualquier sustancia que retiene a otras sustancias en su superficie, tal como sucede con el carbón activo. La función que presenta en la cromatografía en capa fina es la de actuar -- como adsorbente, en donde se va a realizar el fenómeno de adsorción del soluto.

Dicho adsorbente debe presentar características como son: una gran superficie de contacto, la porosidad debe ser elevada, tener un cierto grado de actividad, tamaño de partícula definido, etc.

Muchos de los sólidos empleados como adsorbentes en cromatografía en capa fina son óxidos metálicos, óxidos hidratados, y sales. Los más populares son la sílica gel y la alumina. En casos determinados también se emplean como adsorbentes carbón activo y polvo de poliamida.

En la terminología cromatográfica, la palabra adsorción se limita a las interacciones que implican enlaces de hidrógeno o fuerzas electrostáticas.

Los centros adsorbentes o activos provienen --

principalmente de los defectos (grietas, secciones de rotura, etc.) de la red cristalina, donde las fuerzas electrostáticas están proyectadas parcialmente hacia el exterior. La adsorción se debe a la interacción de estas fuerzas con las fuerzas interiores del soluto. Cuanto mayor sea la separación de cargas del soluto (mayor momento dipolar), mayor será la adsorción. Desde el punto de vista práctico la cromatografía líquido/sólido se aplica en la separación de sustancias de media o baja polaridad.

Las separaciones sobre adsorbentes dependen de la existencia del equilibrio entre las moléculas adsorbidas en la fase estacionaria y las que están libres en el disolvente, moviéndose las moléculas individuales entre las 2 fases. Si las moléculas de un componente particular tienen una elevada afinidad por el adsorbente pasarán muy lentamente mientras que otro componente con menor afinidad lo hará más rápido.

La regla general para seleccionar al adsorbente es elegir la polaridad del adsorbente análoga a la de la muestra a emplear, así, en la mayoría de los casos se elige adsorbentes activos para sustancias no polares y adsorbentes con menor actividad para sustancias más polares.

Para facilitar la elección se reporta en la ta
bla No. 2 una lista de adsorbentes ordenados con po
der adsorbente creciente.

Azúcar, almidón
 Inulina
 talco
 carbonato sódico
 carbonato potásico
 carbonato de calcio
 magnesía
 gel de sílice activada
 alumina activada

Tabla No. 2 adsorbentes por poder adsorbente crecien
te (de arriba hacia abajo)

Existe una clasificación de los adsorbentes co
merciales para cromatografía en capa fina, de la ca
sa Merck, donde según las denominaciones la letra G
indica que el material correspondiente contiene yeso como aglutinante. Los materiales señalados con la letra H no tienen yeso ni aglutinantes orgánicos. Los señalados con la letra P están destinados a la ca
romatografía en capa fina preparativa. La letra R
indica un alto grado de purificación del adsorbente. La letra F significa que el adsorbente contiene

un indicador fluorescente; como subíndice numérico figura la longitud de onda conveniente para producir fluorescencia.

El número "60" que sigue a la denominación sílica gel indica, que se trata de un sílica gel de poro mediano cuyo diámetro medio de poro es de 60 Å, y que garantiza normas estrictas en el control de la sílica gel.

El uso de adsorbentes para cromatografía en capa fina de intercambio iónico se utiliza cada vez más. En este tipo de cromatografía se utilizan adsorbentes que presentan características de intercambio iónico y resinas con estas propiedades.

El arsenato estánico (78) que presenta propiedades de intercambio iónico, se mezcló con sílica gel GF₂₅₄, para llevar a cabo el estudio del comportamiento cromatográfico de 57 iones metálicos en diferentes mezclas disolventes. Los iones Au(111), Hg(11), UO₂²⁺ y Al(111) pudieron separarse de numerosos iones metálicos. Los autores discuten el cambio de los valores de R_f con cambios en el espesor del adsorbente y duración del calentamiento de las placas de intercambio iónico en la activación.

Debido a las propiedades de intercambio iónico

del molibdato cérico (79), este se mezcló con sílica gel, para separar iones como: Co(11), Zn(11), -- Cr(11), Ni(11), Al(111), Cu(11), Sn(1V), Fe(11), -- As(11), Pb(11), Sb(111), Hg(11) y Ag(1). Demostrando así la utilidad del molibdato cérico como buen intercambiador iónico.

R. J. Graham y A. Carr (80) estudiaron el comportamiento cromatográfico de 68 iones metálicos sobre una capa de celulosa MN₃₀₀ impregnada con Amberlita LA-2 en forma de la amina secundaria de tiocianato, la fase móvil consistió en tiocianato de amonio a diversas concentraciones (0.1-7 M). Observaron que los iones cromatografiados mostraron los comportamientos siguientes:

- (i) Iones que viajaron junto con el frente disolvente. En esta categoría están los metales alcalinos, los elementos lantánidos.
- (ii) Iones que permanecen en el punto de aplicación. La mayoría de los elementos de transición, mostraron este comportamiento con todos los sistemas eluyentes.
- (iii) Iones que mostraron distribución cromatográfica. Fue observado para VO^{2+} , Mn(11), Ni(11), Cu(11), Ag(1), Cd(11), Tl(1), Pb(11) y Bi(111).

Shimizu et. al. (81) utilizaron un intercambiador catiónico débilmente ácido, carboximetil celulosa, para estudiar el comportamiento cromatográfico de 57 iones; la fase móvil fue ácido sulfúrico (0.01-1.0 M) y un medio de sulfato de amonio acidificado. Las capas finas de celulosa microcristalina, Avicel SF, fueron empleadas por los autores para compararlas con el comportamiento cromatográfico de los metales en el sistema sulfato acidificado. Observaron que los valores de Rf obtenidos para la mayoría de los iones metálicos probados sobre el sistema carboximetilcelulosa, aumentan al aumentar la concentración del ácido.

Shimizu, Kashima y Watanabe (82) emplearon fosfato de celulosa como intercambiador catiónico en la separación de 58 iones inorgánicos, en ácido clorhídrico (0.01-2 M) y un medio de tiocianato de amonio de la misma concentración. En ambos sistemas disolventes, los valores de Rf de la mayoría de los cationes bivalentes se incrementaron con un aumento en la concentración del ácido y del tiocianato. Los iones polivalentes Be(II), Al(III), Sn(IV), Hf(IV), Th(IV) y U(VI) se adsorben muy fuertemente al fosfato de celulosa. Sin embargo, los iones Pd(II), Hg(II), Ru(III), Re(VII), As(III), Se(IV) y Te(IV) no son adsorbidos por este adsorbente.

En otro estudio (83) el mismo grupo de investigación empleó al mismo adsorbente, durante el estudio cromatográfico de 49 iones con ácido acético y ácido acético-acetato de amonio. La mayoría de los iones inorgánicos probados son adsorbidos por el fosfato de celulosa, lo que supuestamente se debe a precipitación como fosfatos insolubles.

Srivastava et. al. (84) utilizaron placas con sílica gel impregnadas con dietilentriamina, para separar iones metálicos. La fase móvil fue etanol-acetona-ácido acético (70:50:20) o (40:50:20). Los autores probaron diferentes aminas para impregnar a las placas finas, y sólo la dietilentriamina demostró ser la más satisfactoria para este fin.

PREPARACION DE LAS PLACAS

El material de las capas se prepara aplicando una suspensión del medio elegido en un disolvente -- adecuado, sobre placas de vidrio, éstas se lavan con agua o se enjuagan con acetona, o bien dejándolos en una mezcla crómica o una solución concentrada de carbonato de sodio y finalmente se enjuagan con agua -- destilada.

Para obtener reproducibilidad en los valores de R_f es preciso controlar el tamaño de partícula, uniformidad de la capa y la adhesividad del medio. Estos requerimientos se resuelven mejor con productos -- comerciales debidamente estandarizados.

Por lo general, las suspensiones se hacen con -- agua que, de ser necesario, puede contener ácidos, -- bases, soluciones tampón o reactivos complejantes. -- Si la suspensión está muy diluida, al aplicarse se -- extiende rápidamente sobre el soporte dando lugar a -- capas muy finas. Por el contrario, si es muy espesa -- se extiende difícilmente, obteniéndose líneas o gru -- mos a lo largo de las placas. Por estas razones, es -- necesario seguir con cuidado las instrucciones del -- fabricante.

La aplicación de la suspensión del adsorbente --

sobre las placas puede hacerse de varias formas. La más sencilla consiste en sujetar a los lados de una placa unas tiras de cinta adhesiva, extendiendo la suspensión mediante una varilla de vidrio que se recorre a lo largo de la placa.

Sin embargo, los mejores resultados pueden conseguirse con los extendedores comerciales, como el extendedor Kensaco fig. No. 7, que produce capas de 250 a 2000 μm de espesor.

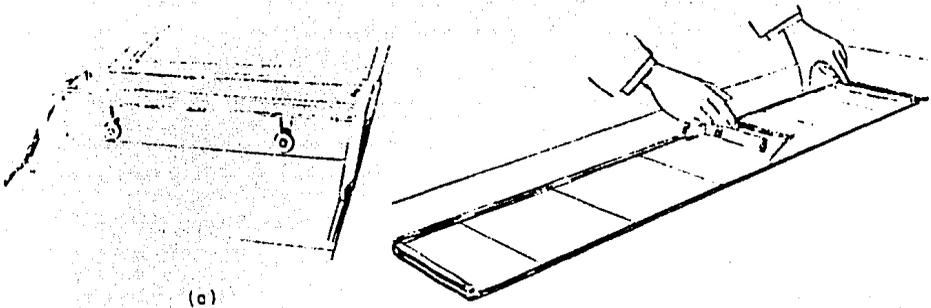


Fig. No. 7 (a) aplicador de espesores múltiples con puertas intercambiables. (b) aplicación de las placas de adsorbente con el aplicador de espesores múltiples.

El aplicador de capas Camag es otro extendedor comercial es inmóvil y la placa se desplaza por debajo del aplicador. Se obtienen placas de 300 a 500 μm de espesor y durante el secado encojen de 300 a 250 μm . fig. No. 8. Existe otro aplicador que es de tipo móvil llamado tipo Stahl, en él se colocan varias placas de una misma medida y espesor, juntas, en fila o alineadas, se cubren pasando sobre ellas el extensor fig. No. 9. El procedimiento es sencillo y limpio.

En la fig. No. 10 se muestran aparatos comerciales para recubrir placas: de (a) a (f) se muestran distintas técnicas sencillas de laboratorio. La técnica más usada es la de la fig. No. 10 (d), además de los extensores comerciales en la que se controla el espesor de la capa según el número de capas de cinta que se colocan en los bordes de la placa. Para separaciones a escala preparativa se usan espesores hasta de 2 mm., mientras que los espesores que proporcionan los extensores comerciales están comprendidos entre 0.1 y 0.5 mm. En los procedimientos de la fig. No. 10 de (a) a (f), se coloca la suspensión sobre la placa y se extiende una varilla de vidrio, excepto en el caso (b). A continuación se deja evapo--

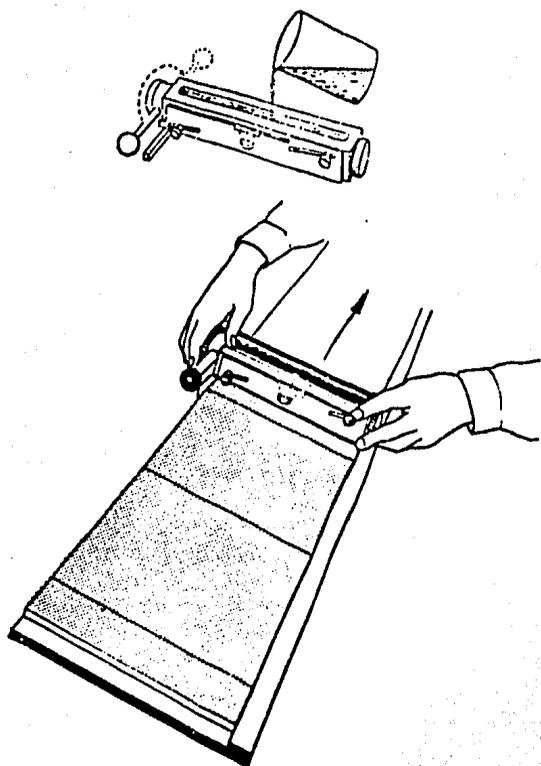


Fig. No. 8
Extensor de placas Camag

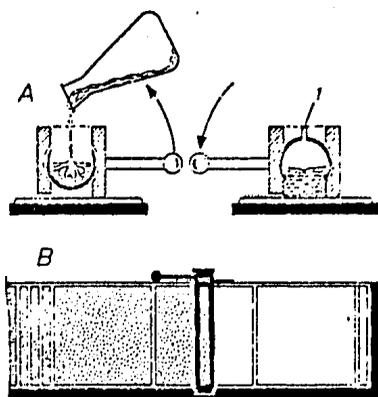


Fig. No. 9 Operación del extensor Stahl. A; sección transversal: -- llenado con la mezcla (izq.) posición lista para extender (der.); -- notese la abertura para la entrada de aire (1). B; alineamiento del extensor con las placas de vidrio, visto desde arriba.

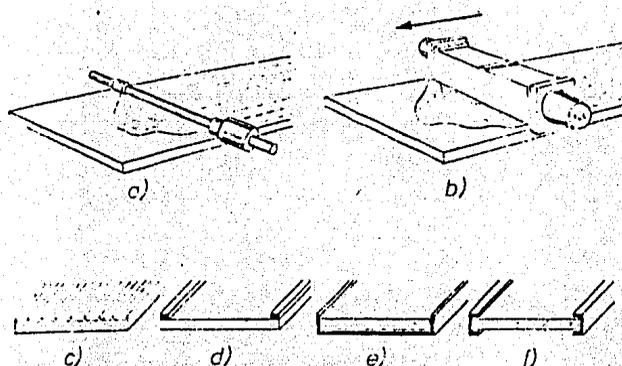


FIG. No. 10 Técnicas para fabricar capas finas: (a) empleo de una barra de vidrio; (b) extensor comercial; (c) placas estriadas para mantener la placa fina; (d) tiras que sobresalen de los bordes de la placa; (e) guías para apoyar la placa de vidrio; (f) placa con rafles gufa.

rar el agua por 15 min al aire y dependiendo del tipo de soporte, se activa la placa mediante un secado en una estufa u horno.

Una vez formada la capa de sílica gel se deja secar al aire durante unos 15 min manteniendo al soporte en posición horizontal. Después puede secarse en posición vertical en un horno durante 1 a 2 horas a 100-120°C Stahl (85) recomienda un secado preliminar con aire, seguido por 10 minutos a 110° C. La temperatura y el tiempo de secado varían de acuerdo con el adsorbente y la actividad requerida.

Elección del disolvente en la cromatografía en capa fina

Dependiendo del adsorbente, de su actividad y de la clase de solutos, se puede usar una gran variedad de disolventes en la cromatografía en capa fina.

Si un disolvente puro no separa bien a la sustancia problema, entonces se ensayan combinaciones de disolventes que contengan uno que las desplace y otro que no. Sin embargo como ya se había indicado anteriormente (cromatografía en papel) no existen reglas para la selección del disolvente, por lo que lo anterior sólo son generalizaciones.

En la elección del disolvente, por lo común, en cromatografía en capa fina (que también es aplicable a la de papel) se hace una comparación de su polaridad, por medio de las series eluotrópicas de los disolventes, y de la sustancia que se va a emplear. Se ha encontrado que combinando proporciones de disolventes de polaridad muy diferente, pueden originar desplazamientos iguales de una sustancia problema. A estas combinaciones se les llama equieluotrópicas.

En la serie eluotrópicas, los disolventes están

ordenados del más hidrófilico a los más lipofílicos; por lo que los hidrocarburos alifáticos se toman como miembros extremos al final de la serie, debido a que son altamente lipofílicos, y el agua está en el otro extremo, por considerarse como el disolvente más hidrofílico y polar, tabla No. 3.

Tabla No. 3 Serie eluotrópica de disolventes

Eluyente	Solubilidad de agua en 100 ml de disolvente (a), (b)	Constante dieléctrica a temperatura ambiente
Agua		81.1
ácido láctico		23
formamida		84
morfolina		
ácido fórmico		58.5
acetonitrilo		38.8
metanol		31.2
ácido acético		6.3
etanol		25.8
alcohol isopropílico		26
acetona		21.5
alcohol n propílico		22.2
dioxano		3
ácido propiónico		3.15
tetrahidrofurano		

Tabla No. 3 Continuación

Eluyente	Solubilidad de agua en 100 ml de disol- vente (a), (b)	Constante dieléct rica a tempera- tura ambiente
Alcohol terbutílico (a)		
ácido isobutírico	20	2.6
alcohol sec butílico	12.5	
metil etil cetona	35.3 10	18
ciclohexanona	2.4 31	18.2
fenol	6.7 16	9.7
alcohol ter amílico		
alcohol n butílico	7.9	19.2
m-cresol	2.4	
ciclohexanol	5.7 15	15
alcohol isoamílico	2.7 22	
alcohol n amílico	2.7 22	16
alcohol bencílico	4 17	13
acetato de etilo	8.6	6.1
alcohol n hexílico	0.6	
s-colidina	3.5	
ácido valérico	3.7 16	
formato de etilo	11.8 25	
ácido isovalérico	4.2	
furano		

Tabla No. 3 Continuación

Eluyente	Solubilidad de agua en 100 ml de disolvente (a), (b)	Constante dieléctrica a temperatura ambiente
diétil éter	7.5	4.4
alcohol n octílico		
diétoxi metano		
ácido caproico	0.5	
n butil acetato	0.5 ²⁵	5
di-isopropoxi metano		
nitro metano		39
n-butil bromuro		
di isopropil éter	0.2	
n-butil butirato		
bromuro de n propil	0.3	
di-n butil éter		
cloruro de metileno	2	
cloroformo	1 ¹⁵	5.1
éter di isoamílico		
dicloroetano	0.6	
bromobenceno	0.05 ³⁰	5.4
tricloroetano		
dibromoetano		
bromuro de etilo	0.9	
benceno	0.08 ²²	2.24
cloruro de propilo	0.27	

Tabla No. 3 Continuación

Eluyente	Solubilidad de agua en 100 ml de disolvente (a), (b)	Constante dieléctrica a temperatura ambiente
tolueno	0.05 ¹⁶	2.3
xileno		2.6
tetracloruro de carbono	0.08	2.25
disulfuro de carbono		2.6
decalina		2.13
ciclopentano		
ciclohexano		2.1
hexano	0.01 ¹⁵	1.88
heptano	0.005 ¹⁵	1.97
keroseno		
parafina líquida		

(a) los eluyentes arriba del ter butanol son completamente miscibles con el agua.

(b) al menos que no se indique en los valores, las solubilidades se dan 20 °C.

Al realizar una elección de disolvente, una consulta de la serie puede ser de gran ayuda. Para una sustancia de estructura y naturaleza desconocidas, es útil desarrollar primero con algún disolvente de la parte central de la serie, sin olvidar de

establecer el equilibrio de la fase estacionaria -- con el vapor de agua. Si el valor de R_f es muy alto en ese disolvente, esto significa que la sustancia es muy lipofílica con respecto al disolvente, por lo que un disolvente aún más lipofílico deberá ser utilizado, por ejemplo algún disolvente al final de la serie. Si por el contrario, el valor de R_f en el primer disolvente es muy bajo, esto significa que la sustancia es muy hidrofílica con respecto al disolvente y para una buena separación deberán usarse disolventes más polares, como los del principio de la serie. La constante dieléctrica puede usarse como un indicador de la polaridad (a mayor valor de constante dieléctrica mayor polaridad y viceversa).

Se debe tener en cuenta que la composición inicial en una mezcla sufre cambios a través de la adsorción o evaporación de un componente y que los componentes individuales pueden reaccionar unos con otros.

Rutter (86) empleó una técnica sencilla para la elección del disolvente a emplear durante una determinada separación. Esta consiste en colocar en una placa una serie de manchas de la muestra a intervalos, de 0.3 a 1 cm., los disolventes se van aplicando en los centros de las manchas mediante un

capilar lo que permite desarrollar las manchas radialmente.

Nurok y Richard (87) aplicaron los resultados de una gráfica desarrollada por Soczewinsky y desarrollaron un método para determinar la composición óptima de los disolventes en la cromatografía en capa fina.

Sistemas de eluyentes de acetona-ácido sulfúrico (88), acetona-ácido fosfórico (89) se han empleado en el estudio de la migración de iones inorgánicos por Frache y Dadone en cromatografía en capa fina con sílica gel. De acuerdo a la tendencia de sus valores de R_f con el aumento de porcentaje de ácido, los iones se dividieron en 4 grupos: iones que presentan valores de R_f de cero o pequeños; iones con migración aumentada gradualmente al incrementarse el porcentaje de ácido; iones que migran rápidamente con acetona pura o con porcentaje muy bajo de ácido y finalmente iones que muestran zonas dobles. Este comportamiento se explicó con base en la solubilidad de los iones y en la tendencia a formar complejos neutros o aniónicos.

Las soluciones alcohólicas de las bases de Schiff, derivados de la vainillina, junto con el

ácido sulfamílico, ácido antranílico e hidrazina, - en disolventes puros y mezclas de éstos, fueron utilizados durante el desarrollo de la cromatografía en capa fina de iones metálicos, por Khanna y Chackrawarty (32). Los autores concluyeron que estas bases son efectivas para la separación de iones metálicos.

Qureshi, Sethiy Sharma (90) utilizaron 29 sistemas eluyentes formados por: sulfóxido de dimetilo (DMSO)- HCl en diversas proporciones, aplicándolas a la cromatografía en capa fina de 48 iones metálicos. La concentración de HCl varió de 1 a 6 M y la relación en volumen del sistema DMSO-HCl fue: 1:9, 3:7, 5:5, 7:3 y 9:1 con estos sistemas eluyentes -- fueron realizadas separaciones como: Sn(IV)-Sn(II), Ti(IV)-Fe(III), Zr(IV)-UO₂(II), Zr(IV)-Th(IV)-La(III), Sn(II)-Sb(III) y W(VI)-UO₂(II).

Baffi et. al. (91) estudiaron el comportamiento cromatográfico de 60 iones inorgánicos sobre capas finas de celulosa, las fases móviles fueron soluciones de ácido tartárico-agua-etanol y ácido tartárico-agua-etanol-NH₄OH. Por lo general los iones presentaron una velocidad de migración decreciente al aumentar el porcentaje de etanol manteniéndose constante la concentración del ácido tartárico. Pa-

ra algunos iones la disminución en la velocidad de migración fue la misma en un medio ácido que básico.

Baffi et. al. (92) usó soluciones acuosas de tartrato, a concentraciones diversas (0.1 a 1 M y pH de 2 a 10) y amoniaco se emplearon sobre una fase estacionaria de celulosa, para la cromatografía de 60 iones metálicos. Los iones emigraron, aunque estuvieran o no complejados con el tartrato y presentaron valores altos de Rf.

M. Qureshi y Thakur (93) realizaron las separaciones de Fe(11) de Ni(11) y Co(11), Hg(11) de Cu(11), Zn(11), Pb(11), Ag(1) y Bi(111) por medio de soluciones de NaCl en acetona, a diversas concentraciones. A fin de encontrar las condiciones óptimas para la separación de estos iones, probaron factores tales como: la concentración de la muestra, concentración del eluyente, pH y fuerza iónica.

Estos mismos autores efectuaron la separación (94) del Cd(11) de Cu(11), Zn(11) y Pb(11), Cu(11) de Ni(11) y Co(11) bajo las mismas condiciones de separación que en el caso anterior, además investigaron el comportamiento cromatográfico de 47 iones metálicos con una disolución de NaCl 1 M en acetona (7:3).

Prosperi y Lederer (95) propusieron un esquema sencillo para identificar sustancias por medio de la cromatografía en capa fina al desarrollar iones inorgánicos con un disolvente sobre varias placas finas comerciales. Obtuvieron así más información que con una sola placa. El autor investigó el comportamiento de los iones sobre estas placas, rindiendo resultados interesantes en el sistema butanol-HCl 3 N.

Miketukova y Frei (96) estudiaron el efecto de sistemas disolventes en la separación de iones inorgánicos. Se hacen sugerencias para la separación de metales tales como: Ni(II), Co(II), Cd(II), Mn(II), Cu(II), Bi(III), Pb(II), V(V) y U(VI) en presencia de Zn(II) y Fe(II).

M. Dey et. al. (97) trabajó en la separación y determinación de varios grupos de mezclas similares de iones metálicos Fe(II)-Co(II)-Cu(II)-Pb(II)-Ni(II); Pt(IV)-Co(II)-Cu(II)-Pd(II)-Ni(II); Ag(I)-Ni(II)-Co(II)-Fe(II); Cu(II)-Ni(II)-Bi(III); Cu(II)-Bi(III)-Hg(II) las mezclas disolventes fueron n-butanol + HCl 12 N + dioxano (5:1:4); n-butanol + HCl 6 N + dioxano (5:1:4); hexanol + dioxano + ácido acético + agua (160:10:2:40); metanol + agua (9:1 y 7:3).

La separación cromatográfica en capa fina de quelatos metálicos de 2-tenoil trifluoro acetona -- (TTA), fue realizada (98) utilizando sistemas de disolventes de: etilmetilcetona: benceno/tolueno/xileno/ciclohexano(6:1 v/v; acetona:benceno/tolueno/xileno/ciclohexano (6:1 v/v; metil isobutil cetona:xileno (1:8 v/v). Los quelatos separados fueron los de Ni(II), Co(II), Fe(III), Ce(IV), U(VI) y Th(IV).

Husain y Addullah Bayburdi (99) emplearon 17 - mezclas de sistemas disolventes en la separación de 39 iones metálicos, sobre placas finas con sílica - gel HF₂₅₄. Desarrollaron una cantidad grande de se-
paraciones de iones metálicos tóxicos, además em-
plearon métodos para aislar a estos iones de otros,
por medio de separaciones binarias terciarias y cua-
ternarias.

Aplicación de la muestra

Antes de la aplicación, debe marcarse el origen sobre el papel o la placa haciendo una raya o marcando con un lápiz. El origen, que es donde se aplica la muestra, estará suficientemente alejado del borde del papel o de la placa, de manera que no quede sumergido en el disolvente que va a emplearse en el curso de la técnica.

El tipo de técnica de aplicación depende del tamaño de la muestra y del propósito de la separación.

La cantidad de la muestra problema, se aplica mediante una disolución cuyo volumen es pequeño (1 a 100 μ l). Como las zonas aparecerán no podrán ser de tamaño inferior a las de aplicación, se cuidará que ésta sea la más pequeña y definida posible, pues de otro modo se reduciría la resolución. En ocasiones, puede aumentarse la cantidad de muestra, aplicando varias alícuotas de la muestra disueltas en un disolvente, y se deja evaporar completamente antes de realizar otra aplicación. También en este procedimiento debe ponerse especial cuidado para obtener una zona pequeña y bien definida.

Puede aplicarse más de una muestra según las -

dimensiones del papel o de la placa. Dichas muestras estarán separadas al menos 1 ó 2 cm. La fig. No. 11 ilustra una forma sencilla de aplicar la muestra problema mediante el uso de tubos capilares.

Existen plantillas, las cuales facilitan la aplicación - al tener un número grande de muestras. Una de ellas es la --- plantilla Desaga, de material plástico transparente, que en su borde superior se encuentra una escala y por debajo dos lí-

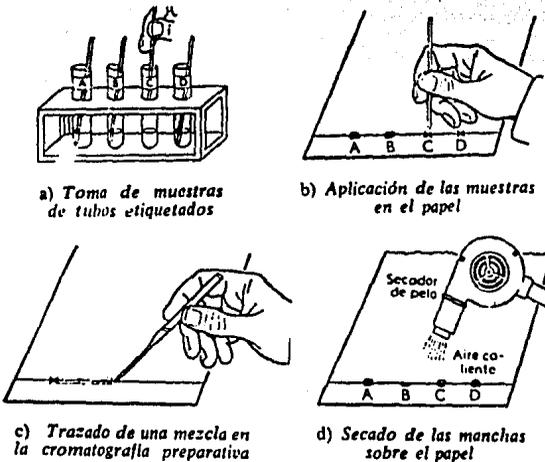
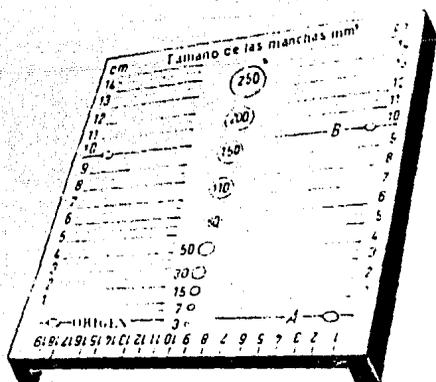


Fig. No. 11 Aplicación de muestras por medio de capilares.

neas grabadas transversales; una línea "A" a 15 mm y la otra "B" a 115 mm del extremo superior de la plantilla. La distancia entre ambas líneas es de 100 mm, lo que equivale a un trayecto normal de una zona. Los círculos situados en la línea media de la plantilla, permiten estimar el área de una zona o mancha. Esta plantilla garantiza que todas las aplicaciones queden en línea recta a intervalos idénticos, fig. No. 12.

Fig. No. 12 Plantilla para la aplicación de soluciones de sustancias (Casa Desaga GmbH, Heidelberg)



En la fig. No. 13 se ilustran algunos aparatos aplicadores de muestras más comúnmente utilizados. El 13 (a) se emplea en separaciones cualitativas; los diseños (b) a (h) se usan tanto en separaciones cualitativas como cuantitativas. En el caso de (a), es una asa que puede ser de platino. Las micropipetas (b) a (h) que tienen diversos tamaños, pueden llevar o no bulbo, como en el caso de (b). Algunas están calibradas para ser totalmente descargadas, mientras que otras tienen graduación.

Las de menor tamaño se llenan por capilaridad y el bulbo sólo se emplea para vaciarlas. Las del tipo (b) llamadas "microcaps", son de un solo uso, emplean capilares fácilmente reemplazables con capacidades de 1 a 100 μ l y se les atribuye una precisión de 99%. Los diseños (g) y (h) son microjeringas típicas (también empleadas en la cromatografía de gases). La jeringa debe tener gran precisión y generalmente se calibra de manera que pueda expeler distintos volúmenes.

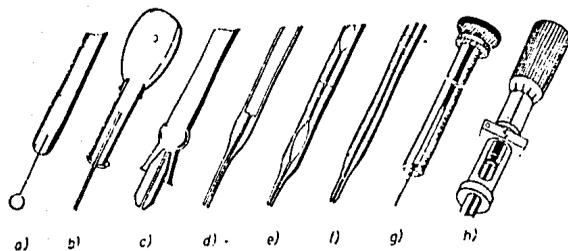


Fig. No. 13 Instrumentos típicos para aplicar las muestras - en métodos laminares.

Métodos de detección de manchas

Después del desarrollo, se saca la tira de papel o placa, de la cámara, se marca con un lápiz el ascenso del disolvente y se seca con ayuda de un ventilador, o secador eléctrico de cabello o con un horno cromatográfico. Si los solutos son incoloros, hay que localizarlos por métodos especiales. Existen varias formas para determinar la posición de éstos sobre la fase estacionaria y se han dividido en: métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos consisten en visualizar el papel o la placa con luz ultravioleta, tanto corta (254 nm), como larga (360 nm) antes y después de aplicar los agentes reveladores.

Este es el método más común para localizar las manchas sobre el papel o la placa fina. Sin embargo, los métodos químicos son los más aplicados.

Los métodos químicos para la localización e identificación han recibido mayor atención en el análisis inorgánico y ha sido posible encontrar pruebas para la sensibilidad variable de la mayoría de los cationes a diversos agentes reveladores.

Los agentes reveladores son de 2 clases:

- (a) Reactivos generales o universales;
- (b) Reactivos específicos.

Hay agentes reveladores generales que producen zonas coloridas con cualquier clase de sustancias - orgánicas e inorgánicas. Así, la solución o vapores de iodo producen zonas cafés o café pálida, aunque después de cierto tiempo la zona colorida desaparece, pero puede aparecer de nuevo por una nueva adición de iodo u otro reactivo.

Estos reactivos se pueden aplicar a las zonas de 2 maneras:

- (i) Método de inmersión, este método consiste en sumergir, la tira de papel o la placa en la solución reveladora.
- (ii) Método de rocío, este método consiste en rociar solución reveladora sobre la fase estacionaria.

El método de inmersión se recomienda para cromatografía en papel. Es necesario el seleccionar un disolvente, para desarrollar el color del compuesto, en el cual las sustancias a detectar sean insolubles. El material que requiere este método es una bandeja poco profunda, fabricada de material inerte, en donde se coloca la solución reveladora y se su--

merge el papel; se cuida de que éste no toque las paredes laterales de la bandeja, fig. No. 14.

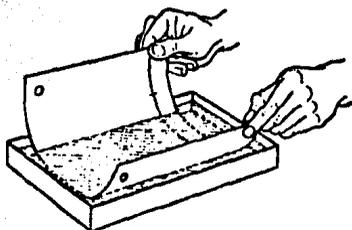


Fig. No. 14 Método de Inmersión.

Al aplicar la solución reveladora se debe tener cuidado en que ésta no esté descompuesta, y de no hacer una aplicación inadecuada de ella, ya que de no ser así se puede estropear la separación realizada.

La acetona, particularmente es útil para este método, - debido a que se evapora rápidamente del papel, lo que permite pasar en forma casi inmediata al siguiente paso, así también el n-butanol y el 2-propanol, son utilizados para este fin.

Jepson y Smith (100) desarrollaron una técnica de inmersión múltiple, que consiste en tratar el papel con un agente revelador, las zonas se marcan y la hoja se trata con un segundo reactivo. Esto revela, nuevas manchas coloridas, o puede modificar la mancha presente de una forma característica. Este método, no se debe confundir con los procedimientos en donde la hoja se trata con varias disoluciones sucesivas para revelar.

El método de inmersión presenta las siguientes ventajas:

- Es económico, ya que los reactivos reveladores se pueden usar varias veces, además de que sólo se utiliza una bandeja que es barata.
- Se puede utilizar un disolvente más volátil, reduciendo así el tiempo necesario para el secado, y por lo tanto, disminuye el peligro de la difusión de las manchas durante el secado.
- Los colores aparecen más rápidamente y son más estables.
- La aplicación del revelador es más uniforme.

Desafortunadamente algunas sustancias son muy solubles en el disolvente del agente revelador. En tales casos la inmersión provocará una difusión no muy aceptable de la mancha o ya bien una pérdida -- del material, siendo el método de rocío la opción a emplear.

Por lo general, a las placas de capa fina, se les aplica la técnica de rocío. Muy rara vez se usa la inmersión, por el peligro de que se rompa la capa del adsorbente. Si se desea sumergir la placa, es necesario darle un tratamiento previo con diclorosilano.

Para la aplicación de reactivos por rocío se utilizan atomizadores de vidrio, estos se pueden fabricar en el laboratorio o bien obtenerse en el comercio, fig. No. 15.

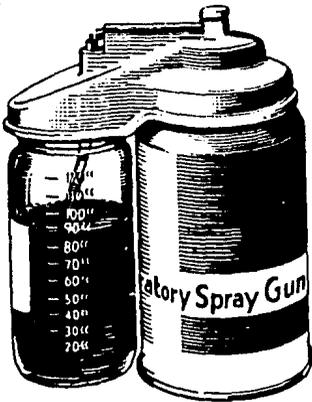


Fig. No. 15 Rociador en spray.

Algunos atomizadores dan un rocío extremadamente fino, ya que en éstos, tanto el ángulo como el tamaño de gota de rocío son ajustables. Un atomizador sencillo, se puede construir a partir de un tubo de ensayo y la cabeza de una lata de aerosol, fig. No. 16.

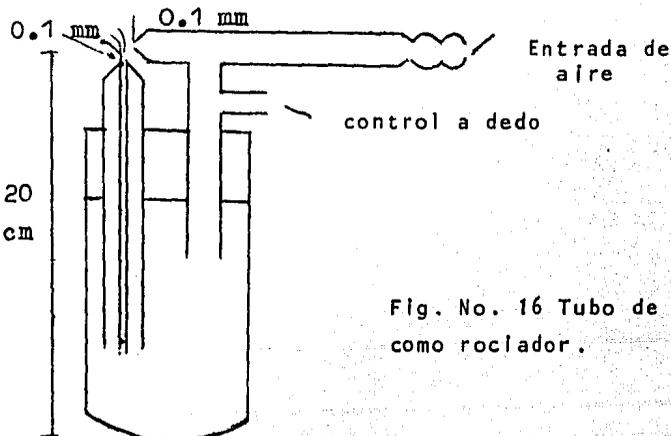


Fig. No. 16 Tubo de ensayo como rociador.

El rocío, se debe aspercir en forma uniforme, a unos 30 a 40 cm. de distancia con varios movimientos como se muestra en la fig. No. 17. Se debe tener cuidado de no exceder la cantidad de reactivo, ya que las manchas tienden a ensancharse especialmente al emplear reactivos acuosos.

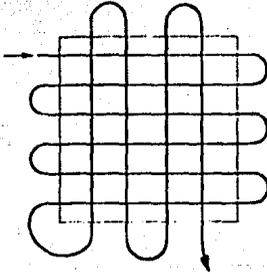


Fig. No. 17 Esquema de rocío sobre la superficie de una placa en la dirección indicada por la flecha.

A continuación se enlistan algunas ventajas del método de rocío:

- La calidad de los aparatos es variable, algunos son excelentes, ya que proporcionan un rocío fino. Otros tienden a dar gotas grandes durante el rocío.
- Las unidades de vidrio son caras y frágiles.
- Existen riesgos de intoxicación, debido a la inhalación o al contacto con los agentes cromógenos, ya que la mayoría son tóxicos y corrosivos.

Dhar Jain y Raina (101) utilizaron el método de rocío y consideraron varios ligandos quelantes orgánicos, como la 3 fenil-4,5,7-trihidroxicumarina, la cual dió resultados satisfactorios como reactivo revelador de los iones: $Ti(IV)$,

Mn(II), V(V), Fe(III), Cu(II), Mo(VI), Au(III), --- U(VI) y Ce(III). Ellos investigaron 6 ligandos quelantes orgánicos pertenecientes a diferentes grupos polifenólicos tales como:

1. 4,6-dihidroxi 3' -4' - dimetoxiaurona
2. galacetofenona
3. galangin 3-metil éter
4. galangin
5. 1,3 dihidroxi xantona
6. biochanin-A aurona, flavonol, xantona e isoflavonas

En total, estos autores examinaron 39 iones metálicos los cuales se examinaron sobre cromatografía en papel y detectaron con los reactivos mencionados.

Jain y Dhar Raina (102) estudiaron a 10 miembros del grupo de compuestos de la 0-hidroxibenzoyl isopentenilado, para usarlos como agentes reveladores, en la cromatografía en papel inorgánica. Demostraron que la resacetofenona, fluoroacetofenona y el 5-O prenilgalcacetofenona pueden ser reactivos de detección y en la mayoría de los casos considerarse como universales. Los autores determinaron límites comparativos de sensibilidad de estos 4 reactivos para iones como: Ti(IV), V(V), Mn(II), Fe(II) y ---

(111), Co(11), Ce(1V) y U(VI).

Kaushik y Johri (103) emplearon tiocarbonato de potasio, como un método químico de identificación, - durante la detección de iones inorgánicos en cromatografía en capa fina. En la tabla No. 4 se presentan los colores obtenidos y los límites de identificación.

No.	Iones Metálicos	Color con el tiocarbonato de potasio	Límites de identificación mg.
1	Ag(1), Hg(1), Pb(11)	rosa brillante, negro, rojo rosado	3.5, 4.0, 4.2
2	Cu(11), Pb(11), Bi(111), Cd(11), Hg(11)	café, rojo rosado, ca- fé oscuro, amarillo ne- gruso.	1.2, 4.2, 4.2 2.2, 4.0
3	As(111), Sb(111), Sn(11)	amarillo, naranja, ca- fé.	7.4, 12.1, 11.8
4	Fe(111), Cr(1V)	negro, verde, rojo --- (con aluminón)	2.5, 5.5, 2.0
5	Zn(11), Co(11), Ni(11)	crema/rosa con ditizo- na, negro amarillento.	5.8, 3.0, 2.5
6	Cu(11), Ni(11), Co(11) complejos de tiocarbonato.	café, naranja-amari- llento, verde.	1.5, 1.0, 2.0

Tabla No. 4 Continuación

No.	Iones Metá- licos	Color con el tiocarbo- nato de potasio.	Límites de iden- tificación mg.
7	Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Hg(II), Au(III), Ag(I)	café brillante, café oscuro, rosa, gris, - amarillo-dorado, rosa brillante.	3.0, 2.4, 1.5 4.0, 3.5, 1.6
8	Se(IV), V(V), Mo(VI), Te(IV)	naranja-amarillo, ca- fé brillante pálido - al mantenerlo café -- oscuro.	1.6, 2.0, 1.9
9	Mo(VI), Se(IV), V(V), Te(IV)	café, naranja, amari- llo, café brillante - pálido al mantenerlo, café oscuro.	1.9, 1.6, 2.0 1.3
10	Ge(IV), Sn(II) Pb(II)	rosa, con fenil fluo- rona café, rojo rosa- do.	6.5, 11.2, 3.9
11	Zn(II), Cd(II), Hg(II)	rosa con ditizona, -- amarillo, negro oscu- ro.	3.6, 2.2, 4.2
12	Ru(III), Rh(III), Pb(II)	café oscuro, rosa, -- café oscuro.	0.7, 1.0, 1.1

Miketukova y Frel (104) emplearon agentes revela-
dores del tipo 4-(2-tiazolilazo)-2-naftol; 4-(2-piri-
dilazo) resorcinol y 1-(2-piridilazo)-naftol para la

detección de iones metálicos dando complejos colori
dos característicos. El límite de detección visual
es de 0.1-0.01 microgramos. Los iones metálicos es-
tudiados fueron Co(II), Ni(II), Cu(II), Bi(III), --
Pb(II), Mn(II), Cd(II), V(V) y U(VI).

Al final de este trabajo (anexo II) se presenta
una lista de los agentes de detección comúnmente em
pleados para iones inorgánicos. Para la preparación
de estos reactivos consultar (105), (106), (107).

CONCLUSIONES

El trabajo está centrado en la separación de iones inorgánicos y cationes metálicos. En él se describen dichas separaciones con diferentes medios de elución, adsorbentes, papeles impregnados, papeles y adsorbentes con propiedades de intercambio iónico, etc. Se menciona además las características de los papeles a utilizar, así como la preparación de las placas con adsorbentes, la aplicación de las muestras y métodos de detección.

Por otra parte las Tablas IA y IIA de los valores de R_f , pueden consultarse y funcionar como guías en la búsqueda de los medios de elución apropiados para estas separaciones, de manera similar puede emplearse la tabla de agentes reveladores propios para la detección de estos iones.

El objetivo planteado inicialmente fue satisfactorio ya que este trabajo puede utilizarse como guía práctica para la búsqueda de condiciones cromatográficas (sistemas disolventes, agentes reveladores, reproducibilidad en los valores de R_f).

Cabe señalar que en nuestra facultad no existen trabajos publicados de este tipo. De esta forma,

se decidió elaborar el presente como monografía sobre cromatografía de papel y capa fina de compuestos inorgánicos.

Anexo IA

(Tablas I y IIA, sistemas disolventes)

Tabla IA

Sistemas de disolventes empleados en cromatografía en capa fina.

Fase estacionaria: Sílica gel H (Merck) (88)

Fase móvil:	1	Acetona:	H_2SO_4	6 M	(98:2)
	2	Acetona:	H_2SO_4	6 M	(96:4)
	3	Acetona:	H_2SO_4	6 M	(94:6)
	4	Acetona:	H_2SO_4	6 M	(92:8)
	5	Acetona:	H_2SO_4	6 M	(90:10)
	6	Acetona:	H_2SO_4	0.5 M	(98:2)
	7	Acetona:	H_2SO_4	0.5 M	(96:4)
	8	Acetona:	H_2SO_4	0.5 M	(94:6)
	9	Acetona:	H_2SO_4	0.5 M	(92:8)
	10	Acetona:	H_2SO_4	0.5 M	(90:10)

Nota: H_2SO_4 96% (densidad=1.835)

Fase estacionaria: Sílica gel H (Merck) (89)

Fase móvil:	11	Acetona:	H_3PO_4	4 M	(98:2)
	12	Acetona:	H_3PO_4	4 M	(96:4)
	13	Acetona:	H_3PO_4	4 M	(94:6)
	14	Acetona:	H_3PO_4	4 M	(92:8)
	15	Acetona:	H_3PO_4	4 M	(90:10)
	16	Acetona:	H_3PO_4	0.3 M	(98:2)
	17	Acetona:	H_3PO_4	0.3 M	(96:4)
	18	Acetona:	H_3PO_4	0.3 M	(94:6)

19 Acetona: H_3PO_4 0.3 M

20 Acetona: H_3PO_4 0.3 M

Nota: H_3PO_4 98%

Fase estacionaria: Celulosa MN 300 H R impregnada
con tiocianato de amberlita ---
LA-2 (0.1 M) (80)

Fase móvil: 21 Tiocianato de amonio acuoso 0.1 M
22 Tiocianato de amonio acuoso 0.5 M
23 Tiocianato de amonio acuoso 1.0 M
24 Tiocianato de amonio acuoso 2.0 M
25 Tiocianato de amonio acuoso 3.0 M
26 Tiocianato de amonio acuoso 4.0 M
27 Tiocianato de amonio acuoso 5.0 M
28 Tiocianato de amonio acuoso 6.0 M
29 Tiocianato de amonio acuoso 7.0 M

Nota: Los siguientes iones se desarrollaron en los
sistemas anteriores con otro estado de oxida-
ción diferente al de la tabla I, Ru(IV), Rh(II),
Re(VI), Pt(II), Sn(II), TiO(II), VO(II) y ZrO(II)

Fase estacionaria: Celulosa microcristalina
(Merck) (92)

Fase móvil: 30 Acido tartárico 0.1 M
31 Acido tartárico 0.2 M
32 Acido tartárico 0.3 M
33 Acido tartárico 0.5 M

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) y Sílica gel G impregnada con molibdato cérico. (79)

Fase móvil: 34 Benceno:CH₃COOC₂H₅:CH₃COOH:HCl (60:30:10:0.5)
 35 Benceno:CH₃COOC₂H₅:CH₃COOH:HCl (60:30:10:1)
 36 Benceno:CH₃COOC₂H₅:CH₃COOH:HCl (60:30:10:0.5)
 37 Benceno:CH₃COOC₂H₅:CH₃COOH:HCl (60:30:10:1)

Nota: Los sistemas de disolvente 34 y 35 se aplicaron a sílica gel G y los sistemas 36 y 37 se aplicaron a sílica gel G impregnada con molibdato cérico.

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) y Celulosa (BDH) (31)

Fase móvil: 38 Solución alcohólica de Van-Hy
 39 Solución alcohólica de Van-An
 40 Solución # 39 + HCl 1 M (10:1)
 41 Solución # 39 + HCl 1 M (20:1)
 42 Solución # 39 + HCl 1 M (25:1)
 43 Solución # 39 + ácido acético 1 M (10:1)
 44 Solución # 38 + HCl 1 M (10:1)
 45 Solución # 38 + ácido acético 1 M (10:1)
 46 Solución alcohólica de Van-An
 47 Solución acuosa de Na-Sul-Van
 48 Solución # 39 + HCl 1 M (10:1)
 49 Solución # 39 + HCl 1 M (20:1)
 50 Solución # 39 + HCl 1 M (5:1)
 51 Solución # 39 + ácido acético 1 M (10:1)
 52 Solución # 39 + ácido acético 1 M (5:1)
 53 Solución # 38 HCl 1 M (10:1)
 54 Solución # 38 HCl 1 M (5:1)
 55 Solución # 38 ácido acético 1 M (5:1)

Nota: La sílica gel G se utilizó para los sistemas de disolventes del 38 al 45 y la celulosa para los sistemas de disolventes del 46 al 55.

Van-An=(base de Schiff derivada de la vainilla y el ácido antranílico)

Van-Hy=(base de Schiff derivada de la vainilla y la hidrazina)

Na-Sul-Van=(base de Schiff derivada de la vainilla y el ácido sulfanílico)

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) (87)

Fase móvil: 56 Etil metil cetona:Benceno (6:1)
 57 Etil metil cetona:Tolueno (6:1)
 58 Etil metil cetona:Xileno (6:1)
 59 Etil metil cetona:Ciclohexano (6:1)
 60 Acetona:Benceno (6:1)
 61 Acetona:Tolueno (6:1)
 62 Acetona:Xileno (6:1)
 63 Acetona:Ciclohexano (6:1)
 64 Metil isobutil cetona:Xileno (1:8)

Nota: Los iones metálicos se corrieron como complejos de 2-tenoiltrifluoroacetona.

El ion Cérico se desarrollo como Ce (IV)

Fase estacionaria: Sílica gel G impregnada con dietilentriamina. (84)

Fase móvil: 65 Etanol:acetona:ácido acético (70:50:20)
 66 Etanol:acetona:ácido acético (40:50:20)

Fase estacionaria: Sílica gel sin aglutinante (Carmag) y Alúmina con 5% de CaSO_4 (D-5) (75)

Fase móvil: 67 Acetona:HCl 4 M:Acetilacetona (45:3:2)

68 Acetona:HCl 4 M (47:3)

69 Acetona:HCl 4 M:Acetilacetona (48:1.5:0.5)

70 Acetona:HCl 4 M (46:4)

71 Acetona:HCl conc. (47:3)

Nota: Se corrieron los siguientes iones como Sb(V) y Rh(II)

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) (60)

Fase móvil: 72 Ac. Salicilhidroxámico:isopropanol:HCl 1 M (0.153 mg:99 ml:1 ml)

73 Ac. Salicilhidroxámico:isopropanol:n-butanol:etanol:etil metil cetona:HCl 1 M (0.153 mg:25 ml:25 ml:20 ml:20 ml:10 ml)

74 Ac. Salicilhidroxámico:isobutanol:HCl 1 M (0.153 mg:90 ml:10 ml)

75 Ac. Salicilhidroxámico:isopropanol:HCl 1 M (0.153 mg:90 ml:1 ml)

Nota: Se usó el ácido salicilhidroxámico como agente complejante en los sistemas disolventes -- (dif = difuso)

Fase estacionaria: Celulosa (Joseph Crosfield & --
Sons) y sílica gel G (Merck)⁽⁹⁷⁾

Fase móvil: 76 n-Butanol:HCl 12 N:dioxano (5:14)
77 n-Butanol:HCl 6 N:dioxano (5:14)
78 Hexanol:dioxano:ácido acético:
H₂O
79 Metanol:H₂O (9:1)
80 Metanol:H₂O (7:3)

Nota: Para el sistema 78 la relación es (160:10:2:40). Los sistemas 76 y 77 se trabajaron con celulosa como adsorbente, y 78, 79 y 80 con sílica gel G.

Fase estacionaria: Celulosa microcristalina⁽⁶⁴⁾

81 Pentano
82 Acetona
83 Metanol
84 Metanol:agua (10:40)
85 Metanol:agua (10:1)
86 Metanol:agua (10:2)
87 Metanol:agua (10:3)

Nota: Los iones se desarrollaron como ferrocenos y como órgano metálicos de ciclopentadienil.

Fase estacionaria: Sílica gel con enlazante de alcohol polivinílico (Eastman Kodak Co)⁽⁹⁶⁾

- Fase móvil:
- 88 Acetona:ac. acético:HCl 6 N:H₂O
(8:1;1;1) | 2
 - 89 Acetona:HNO₃ 25%:HCl 6 N:H₂O
(8:1:1:1) | 2
 - 90 Etil metil cetona:ac. acético:
HCl 6 N:H₂O (8:1:1:1)
 - 91 Acetona:isopropanol:HCl 6 N:H₂O
(6:2:1:1)
 - 92 Acetona:isopropanol:HCl 6 N:H₂O
(4:4:1:1)

Sistemas de disolvente del 93 al 97, isopropanol: -
ac. acético:HCl 6 N:H₂(8:1:1:1) más:

- 93 1 ml de 2,5 hexanodiona, sobre ce-
lulosa MN 300 HR
- 94 Adsorbente:celulosa prelavada con
acetona:HCl 6 N (9:1)
- 95 + 1 ml de 2,5 hexanodiona sobre --
placa de celulosa
- 96 Adsorbente:sílica gel prelavada --
con acetona: HCl 6 N (9:1)
- 97 Adsorbente:sílica gel prelavada --
con el sistema de disolvente

Sistema de disolvente del 98 al 103, acetona:HCl 6
N (9:1)

- 98 Adsorbente:celulosa MN 300 HR sin
prelavado
- 99 Adsorbente:celulosa MN 300 HR pre-
lavada con acetona
- 100 Adsorbente:celulosa MN 300 HR pre-
lavada con el sistema de disolven-
tes

- 101 Adsorbente: celulosa prelavada con el sistema de disolventes
- 102 Adsorbente: sílica gel prelavada con sistema de disolventes
- 103 Adsorbente papel Whatman No. 1

Nota: col = Coleo

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) (98)

- Fase móvil: 104 Etil metil cetona: benceno (6:1)
- 105 Etil metil cetona: tolueno (6:1)
- 106 Etil metil cetona: xileno (6:1)
- 107 Etil metil cetona: ciclohexano (6:1)
- 108 Acetona: benceno (6:1)
- 109 Acetona: tolueno (6:1)
- 110 Acetona: xileno (6:1)
- 111 Acetona: ciclohexano (6:1)
- 112 Metil isobutil cetona: xileno (1:8)

Nota: Los iones metálicos se desarrollaron como complejos de 2-tenoiltrifluoroacetona, además el ion cérico se corrió como Ce (IV)

Fase estacionaria: Sílica gel G (BDH) (72)

- Fase móvil: 113 Etanol: acetona (1:1)
- 114 Etanol: cloroformo (1:1)
- 115 Etanol: cloroformo (1:3)

116	Metanol:acetato de etilo	(1:1)
117	Metanol:etanol	(1:3)
118	Etanol:benceno	(1:1)
119	Etanol:etil metil cetona	(1:1)

Nota: Los iones metálicos se corrieron como complejos de quinolina-2-aldehído tiosemicarbazona.

Fase estacionaria: Celulosa (Merck) (76)

Fase móvil: 120 Hexano
 121 Ciclohexano
 122 CCl_4

Nota: Los iones metálicos se desarrollaron como -- complejos de tetrafenil porfirina, el ión -- manganeso se desarrolló como Mn (III)

Fase estacionaria: Sílica gel 60 HPTLC (Merck) (76)

Fase móvil: 123 Hexano
 124 Ciclohexano
 125 CS_2
 126 CCl_4
 127 m-Xileno
 128 Tolueno
 129 Benceno
 130 Dietil eter
 131 Dicloro metano

Nota: Los iones metálicos se desarrollaron como complejos de tetrafenil porfirina, el ión manganeso se desarrolló como Mn (III)

HPTLC (High Performance Thin Layer Chromatography)

Fase estacionaria: Sílica gel enlazada con C-8, --
HPTLC RP-8 F₂₅₄⁽⁷⁶⁾

Fase móvil: 132 Metanol
133 Etanol
134 1-Propanol
135 2-Propanol
136 2-Butanol
137 Acetonitrilo
138 Propilen carbonato
139 Acetona
140 N,N Dimetil formamida
141 CS₂
142 CH₂Cl₂
143 Piridina

Nota: Los iones metálicos se desarrollaron como complejos de tetrafenil porfirina, y el ion manganeso como Mn (III)

Fase estacionaria: Sílica gel enlazada con C-18, -
HPTLC RP-18 F₂₅₄⁽⁷⁶⁾

Fase móvil:	144	Metanol
	145	Etanol
	146	1-Propanol
	147	2-Propanol
	148	2-Butanol
	149	Acetonitrilo
	150	Propilen carbonato
	151	Acetona
	152	N,N Dimetil formamida
	153	CS ₂
	154	1,4-Dioxano
	155	Piridina

Nota: Los iones metálicos se corrieron como complejos de tetrafenil porfirina, y el ión manganeso se desarrolló como Mn (III)

Fase estacionaria: Sílica gel L5/40 y Silpearl (Kavaller) (69)

Fase móvil:	156	Benceno
	157	CH ₂ Cl ₂
	158	Benceno
	159	CH ₂ Cl ₂

Nota: Los sistemas 156 y 157 se usaron con la sílica gel L5/40 y los sistemas 157 y 158 se usaron con silpearl.

Los iones metálicos se corrieron como complejos de ditiocarbonatos, y los iones cobalto y molibdeno se desarrollaron como Co(III) y Mo(V)

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) (66)

Fase móvil: 160 Cloroformo

161 Dioxano

162 CCl_4

163 Dioxano: CCl_4 (1:3)

Nota: Los iones metálicos se desarrollaron como complejos de carboditionatos, y los iones cobalto y vanadio como Co(III) y VO^{2+}

Fase estacionaria: Sílica gel G (Merck) (93)

Fase móvil: 164 NaCl 1 M:acetona (70:30)

Nota: Los iones cérico y vanadio se corrieron como Ce(IV) y VO(II)

Fase estacionaria: Celulosa MN 300 HR (93)

Fase móvil: 165 Acetona:ac. acético:HCl 6 N: H_2O
(8:1:1:1)

166 Acetona: HNO_3 25%:CHCl 6 N: H_2O
(8:1:1:1)

167 Metil etil cetona:ac. acético:HCl
6 N: H_2O (8:1:1:1)

- 168 Acetona:isopropanol:HCl 6 N:H₂O
(6:2:1:1)
- 169 Acetona:isopropanol:HCl 6 N:H₂O
(4:4:1:1)
- 170 Acetona:isopropanol:HCl 6 N:Ac.
acético:H₂O (4:4:1:1:1)
- 171 Metanol:ac. acético:HCl 6 N:H₂O
(8:1:1:1)

Fase estacionaria: sílica gel G (Merck) (169)

- Fase móvil: 172 n-Butanol:HCl 3 M:Ac. tartárico
(10:1:1)
- 173 n-Butanol:HCl 1.5 M:metil etil
cetona
- 174 n-Butanol:HCl 3 M:ac. tartárico
3 M (10:1:1)
- 175 Acetona:HCl 3 M:metil isobutil-
cetona (100:3:4)
- 176 sistema igual que el 175
- 177 Acetona:metil isobutil cetona
(3:1)
- 178 Acetato de isoamilo:HCl conc.
(30:2)
- 179 Oxalato de dietilo:HCl conc.
(60:1)
- 180 Acetato de n-butilo:HCl conc.
(40:0.6)
- 181 Isobutanol:ac. acético (3:1)
- 182 Terbutanol:ac. acético (6:1)

Nota: Los iones metálicos fueron desarrollados como complejos de tiocarbonatos.

La composición del sistema 173 es (75:15:2), y el ion cromo se corrigió como Cr (VI)

Fase estacionaria: Sílica gel HF₂₅₄ (Merck) (99)

- Fase móvil: 183 Etil metil cetona:acetona:HCl 10% (3:2:1)
- 184 Etil metil cetona:acetona:HCl 3 % (3:2:1)
- 185 Ferrocianuro de potasio 0.5 M:HCl 5% (1:1)
- 186 HCl:acetona:N₄SCN 1 M (2:2:1)
- 187 Isopropanol:acetona:dimetilamina:ac. acético (2:3:1:1)
- 188 NH₄Br 3 M:HBr 4 M (1:1)
- 189 NH₄Br 3 M:HBr 2 M, ajustar a pH 8 con NH₄OH (1:2)
- 190 Oxalato de amonio:ac. oxálico:HNO₃ 4 M (2:1:2)

Nota: Los datos de Rf de estos sistemas del 183 al 214 se da en función de (Rt-R1), donde Rt = Límite frontal del Rf R1 = Límite posterior del Rf.

Fase estacionaria: Sílica gel GF₂₅₄ (Merck) (78)

- Fase móvil: 191 Acetato de n-butilo:ac. acético:acetona:HCl (3:1:2:1)
- 192 Tri-n-butil fosfato:acetona:HNO₃ 50% (2:4:1)

- 193 Malonato de etilo:metil isobutil -
cetona:acetona:HNO₃ 50% (1:2:1:0.5)
- 194 Diacetilmonooxima al 2% en ETOH: -
dioxano: HNO₃ 10% (1:2:2)

Nota: Los iones metálicos de irido y cobre se desar-
rollaron como Ir (IV) y Cu (I), sílica im-
pregnada con arsenato Sn(II)

Fase estacionaria: Carboximetil celulosa Whatman -
CM-41 (81)

- Fase móvil: 195 Acido sulfúrico 0.05 M
196 Acido sulfúrico 0.10 M

Fase estacionaria: Sílica gel G (BOH) (90)

- Fase móvil: 197 DMSO:HCl 1 M (1:9)
198 DMSO:HCl 1 M (3:7)
199 DMSO:HCl 1 M (5:5)
200 DMSO:HCL 2 M (1:9)
201 DMSO:HCl 4 M
202 DMSO puro (dimetil sulfóxido)
203 HCl 1 M

Nota: Los iones metálicos estaño y vanadio se co-
rrieron como Sn (II) y VO (II)

Fase estacionaria: Fosfato de celulosa (Merck) y -
celulosa microcristalina (Avi--
cel) (83)

Fase móvil: 204 Ac. acético 3 M

Fase estacionaria: sílica gel G (BDH) (74)

Fase móvil: 205 HCl 1 N 20% de impregnación
 206 HCl 1 N 40% de impregnación
 207 HNO₃ 1 N 20% de impregnación
 208 HNO₃ 1 N 0% de impregnación
 209 H₂SO₄ 1 N 20% de impregnación
 210 Acido oxálico 0.1 M,
 20% de impregnación
 211 Acido tartárico 0.1 M,
 20% de impregnación
 212 Acido cítrico 0.1 M,
 20% de impregnación

Nota: La sílica gel G se impregnó con tri-n-butil -
 fosfato.

Los iones talio y vanadio se desarrollaron co
 mo Tl (III) y VO (II)

Fase estacionaria: Fosfato de celulosa Whatman ---
 p-41 (82)

Fase móvil: 213 HCl 1 M
 214 HCl 2 M

Nota: El ion vanadio se corrió como V (IV)

Tabla IIA

Sistema de disolventes empleados en cromatografía - en papel.

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (59)

- Fase móvil: 1* Butanol:HCl conc.:HF conc.:Agua
(100:50:2:48)
- 2* Butanol:HBr conc.:Agua (100:10:90)
- 3* Etanol:Metanol:HCl 2 N (45:45:60)
- 4* Acetona:HCl conc.:HF conc.:Agua
(90:5:1:4)

Nota: El ion estaño se desarrollo como Sn (II).

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (36)

- Fase móvil: 5* HNO_3 0.1 M acuoso
- 6* Dimetil sulfóxido puro (DMSO)
- 7* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 6 M
- 8* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 3 M
- 9* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 1 M
- 10* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 0.5 M
- 11* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 0.1 M
- 12* $\text{DMSO}:\text{HNO}_3$ 0.01 M

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con antimonio estánico.

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (37)

Fase móvil:	13*	Nitrato de sodio 0.1 M
	14*	Nitrato de sodio 0.5 M
	15*	Nitrato de sodio 1.0 M
	16*	Nitrato de sodio 1.5 M
	17*	Nitrato de sodio 2.0 M
	18*	Nitrato de sodio 3.0 M
	19*	Nitrato de sodio 4.0 M

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con molibdato de titanio (IV)

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (31)

Fase móvil:	20*	Solución etanólica de Van-An
	21*	Solución etanólica de Van-Hy
	22*	Solución acuosa de Na-Sul-Van
	23*	Solución etanólica de Van-An
	24*	Solución etanólica de Van-HY
	25*	Solución acuosa de Na-Sul-Van

Nota: Los sistemas disolventes 20*, 21* y 22* se empleó cromatografía radial y los 22*, 23* y 24* se utilizó cromatografía descendente.

Van-An (base de Schiff derivada de la vainillina y el ácido antranílico)

Van-Hy (base de Schiff derivada de la vainillina y la hidrazina)

Na-Sul-Van (base de Schiff derivada de la vainillina y el ácido sulfanílico)

El ion metálico estaño se corrió como Sn (II).

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (51)

Fase móvil: 26* Butanol saturado con HCl
 27* Butanol saturado con HNO₃ al 10%
 28* Butanol saturado con HBr al 10%
 29* Butanol saturado con HBr al 20%

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (51)

Fase móvil: 30* Alcohol etílico:HCl 5 N (90:10)
 31* Alcohol isopropílico:HCl 5 N
 32* Alcohol butílico:HCl 1 N (90:10)
 33* Alcohol amílico:HCl 2 N

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 2 (54)

Fase móvil: 34* Alcohol etílico:HCl 5 N (90:10)
 35* Etanol:isopropanol:HCl 5 N
 (90:90:20)
 36* Isopropanol:HCl 5 N
 37* Isopropanol:butanol:HCl 5 N
 (90:90:20)
 38* Butanol:HCl 1 N (90:10)
 39* Butanol:alcohol amílico:HCl 1 N
 40* Alcohol amílico

Fase estacionaria: Papel D'Arches No. 302 (32)

Fase móvil: 41* Butanol:HCl 1 N (papel no impregna
do)

- 42* Butanol:HCl 1 N(papel impregnado con NaCl) Papel Whatman No. 1
- 43* Butanol:HNO₃ 1.5 N(papel no impregnado)
- 44* Butanol:HNO₃ 1.5 N(papel impregnado con KNO₃)
- 45* Butanol:HNO₃ 1.5 N(papel impregnado con NH₄NO₃)
- 46* Butanol:HNO₃ 1.5 N(papel impregnado con NaNO₃)

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (26)

- Fase móvil: 47* Metanol
- 48* n-Propanol
- 49* n-Butanol acuoso
- 50* n-Butanol acuoso:ácido acético (4:1)
- 51* n-Butanol acuoso:cloroformo (7:3)
- 52* n-Butanol acuoso:cloroformo (4:1)

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (30)

- Fase móvil: 53* Dioxano
- 54* Piridina
- 55* Cloroformo

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con 8-quinolínol.

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (35)

Fase móvil:	56*	HNO_3	0.001 M
	57*	HNO_3	0.01 M
	58*	HNO_3	0.1 M
	59*	HNO_3	1.0 M
	60*	HNO_3	2.0 M
	61*	HNO_3	3.0 M
	62*	HNO_3	4.0 M
	63*	HNO_3	0.1 M : NH_4NO_3 1.0 M (1:1)
	64*	Agua desmineralizada	
	65*	NaNO_3	0.1 M

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con arsenato de titanio (IV)

Fase estacionaria:	Papel Whatman No. 1 (58)		
Fase móvil:	66*	Butanol:ácido acético	(10:1)
	67*	Butanol:ácido acético	(9:1)
	68*	Butanol:ácido acético	(8:2)
	69*	Butanol:ácido acético	(7:3)
	70*	Butanol:ácido acético	(6:4)
	71*	Butanol:ácido acético	(5:5)
	72*	Butanol:ácido acético	(4:6)
	73*	Butanol:ácido acético	(3:7)
	74*	Butanol:ácido acético	(2:8)

Fase estacionaria:	Papel Whatman No. 1 (38)		
Fase móvil:	75*	Acido acético	0.02 M

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con antímo-
nato de circonio.

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (55)

Fase móvil: 76* HClO_4 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1)

77* HClO_4 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de DPSO

78* HClO_4 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de PNO

79* HClO_4 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de QNO

80* HCl 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1)

81* HCl 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de DPSO

82* HCl 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de PNO

83* HCl 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de QNO

84* HBr 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1)

85* HBr 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de DPSO

86* HBr 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de PNO

87* HBr 6 M:isopropanol:acetona
(1:1:1) mas 2% de QNO

Nota: Se emplearon los siguientes ligandos en los -
sistemas de disolventes

DPSO (difenil sulfóxido)

PNO (piridin-N-óxido)

QNO (quinolin-N-óxido)

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (60)

Fase móvil: 88* HCl 1 M:2- Propanol

89* $C_7H_7O_3N$ 0.01 M:2 Me-PrOH 90 ml:HCl 1 M:agua
5 ml

90* $C_7H_7O_3N$ 0.01 M:2-PrOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml;agua
5 ml

91* $C_7H_7O_3N$ 0.01 M:EtOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml:agua
5 ml

92* $C_7H_7O_3N$ 0.01 M:MeOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml;agua
5 ml

93* $C_7H_7O_2N$ 0.01 M:2 Me-PrOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml:
agua 5 ml

94* $C_7H_7O_2N$ 0.01 M:2-PrOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml:agua
5 ml

95* $C_7H_7O_2N$ 0.01 M:EtOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml:agua
5 ml

96* $C_7H_7O_2N$ 0.01 M:MeOH 90 ml:HCl 1 M 5 ml:agua
5 ml

97* $C_7H_7O_3N$ 76 mg:isoPrOH 40 ml:HCl 1 M 5 ml:agua
5 ml

Nota: En los sistemas de disolvente se emplearon ácido salicilhidroxámico ($C_7H_7O_3N$) y ácido benzo-hidroxámico ($C_7H_7O_2N$)

Fase estacionaria: Papel Whatman CM 50 Intercambia
dor de cationes (40)

Fase móvil: 98* Amoniaco acuoso 5 M

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (39)

Fase móvil: 99* Dimetil sulfóxido (DMSO)

100* DMSO:HNO₃ 0.01 M (1:1)

101* DMSO:HNO₃ 0.1 M (1:1)

102* DMSO:HNO₃ 1.0 M (1:1)

103* DMSO:HNO₃ 3.0 M (1:1)

104* DMSO:HNO₃ 6.0 M (1:1)

Nota: El papel Whatman No. 1 se impregnó con antimonio de titanio (IV)

Fase estacionaria: Papel cromatográfico alemán ---
FN-1 (50)

Fase móvil: 105* Metanol

106* Etanol

107* n-Propanol

108* n-Butanol

109* Metanol

110* Etanol

111* n-Propanol

112* n-Butanol

Nota: Los sistemas del 105* al 108* corresponden a
complejos nitrato y los sistemas del 109* al

112* corresponden a complejos cloruro.

Fase estacionaria: Papel Whatman No. 1 (30)

Fase móvil: 113* Acetona
114* Metanol
115* Etanol
116* 1-Propanol
117* 2-Propanol

Anexo IIA

(Agentes reveladores)

Reactivos Inorgánicos

Sulfato de cobre y mercuriocianato de amonio. Se produce un color púrpura oscuro o color violeta con los iones cinc, por la formación del complejo $ZnHg(CNS)_4$; otros colores son amarillo con el ion Cu, rojo brillante con Fe(III), rosa naranja con Au y azul brillante con Co. La coloración del Co, que interfiere en la prueba del cinc, puede evitarse con un tratamiento previo del cromatograma con una solución saturada de nitrito de potasio en ácido acético 2 N, lo que convierte al Co en $K_3Co(NO_2)_6$. El exceso de iones nitrito se quitan al pasarle vapores de dióxido de azufre sobre el área o bien se puede aplicar sulfato de cobre seguido del mercurio tiocianato de amonio. Si el sulfato de cobre es sustituido por el de Co o Ni, el color del complejo de cinc será azul o verde pálido.

Al emplear sulfato de cinc, en lugar de sulfato de cobre, la prueba se aplica en la identificación de cobre, níquel y cobalto.

Peróxido de hidrógeno. (1) Alcalino. Se producen los siguientes colores: amarillo con Ce, U y Cr; naranja con Fe, Ti y V; negro con Ag, Hg(I), Co y Ni; café oscuro con Mn y Tl. (2) Acido. El Cr (como $CrO_4^{=}$) dará un color azul temporal debido a la formación de CrO_5 . El peróxido da un color amarillo con Fe y Ti, mientras que con V aparece un color rojo -

oscuro. Este último interferirá con la prueba del -- Cr, si los dos iones están juntos. La prueba con el Cr no es muy sensible, pero si selectiva.

Sulfúro de hidrógeno o Sulfúro de Amonio. Con el sulfuro de hidrógeno amoniacal o sulfúro de amonio son formados colores de sulfuros; negro-Ag, Hg (11), Hg, Co, Ni, Rh; café-Cu, Pb, Sn-Bi, Tl, V, Au -- (111), Pd(11), Pt(1V); naranja-Sb; amarillo-As, Cd.

Algunos sulfuros se identifican por un tratamiento químico adicional;

(a) Con peróxido de hidrógeno alcalino-Todos los sulfuros son oxidados excepto HgS; Ni, Ag, Mn y todas las zonas permanecen negras.

(b) Con HCl concentrado, todos los sulfuros excepto HgS (y probablemente As_2S_3) son disueltos; posteriormente un tratamiento con hipofosfito de sodio en HCl 2 N a 35°C, el As dará una mancha café oscuro.

Nitrito de plomo cobalto. El potasio forma un complejo colorido de nitrito, de la forma $K_2PbCo(NO_2)_6$ el cual ha sido reportado como amarillo, verde o negro. Existe interferencia, si sulfatos están presentes; esto se supera por un rocío preliminar con nitrato de bario. Las soluciones de la mezcla de nitrato de plomo y cobalto son aplicadas, y después de secar, la fase estacionaria se trata con una solución saturada de nitrito de sodio. En estas condiciones --

una mancha gris o negra se desarrolla después de 2_ ó 3 minutos. El Rb y Cs rinden colores amarillos.

Cromato de potasio. Se forman cromatos coloridos con varios cationes: amarillo-Ba, Hg(11), Pb, - Bi y Tl(1); amarillo oscuro-Cu; naranja rojizo, Hg_ (1), (V); rojo ladrillo-Ag.

Si ácidos fuertes minerales están presentes, - el papel se trata con un rocío de acetato de sodio, aunque en este caso el acetato de plata puede preci_ pítar. O bien, el papel se expone al amoniaco y el_ exceso se quita por calentamiento.

El tratamiento de la fase estacionaria con dió_ xido de azufre quitará el color del cromato de pota_ sio de los cromatos precipitados, hará más pronun_ ciada su nitidez. Una exposición con amoniaco causa_ rá al cromato de plata palidecer, y al exponerlo a_ la luz producirá una mancha negra, en estas condi_ ciones la mancha del Pb se convierte a una mancha - naranja, mientras que Hg se enegrece y el V se tor_ na verde.

Ferrocianuro de potasio. Se forman los siguien_ tes colores: azul de prusia-Fe(111) (los aniones -- fluoruro y fosfato tienden a enmascarar esta reac_ ción); café oscuro-Mo; café rojizo-Cu; café fuerte_ UO₂; café amarillento-Nb, Ti; verde Co; amarillo-W.

Ioduro de potasio. Se forman ioduros amarillos

con Tl, Ag y Pb, verde amarillento con Hg(1), naranja con Bi, V, rojo naranja con Hg(11), y rojo café-Cu, Fe. Los primeros iones se distinguen unos de los otros por tratamiento adicional con:

(a) El tiosulfato de sodio disolverá AgI , PbI_2 , HgI_2 , y BiI_3 como tiosulfatos complejos, pero el Tl(I) no es afectado.

(b) Un exceso de ioduro de potasio convertirá al HgI_2 en K_2HgI_4 soluble y de manera similar el PbI_2 y BiI_3 se disuelven.

Ioduro-Cinchonina de potasio. Se forman los colores siguientes: naranja-Bi; amarillo-AgHg(11), Pb, Sb, V y Tl; café-Cu; rosa a púrpura Pt.

Tiocianato de potasio. Se forma con el hierro un complejo de tiocianato, de color rojo intenso; para otros cationes se dan los siguientes colores: amarillo Bi y UO_2 ; verde café o negro-Cu; naranja-Au; verde Ni; rojo-Mo y Pt; púrpura rojizo-Cr; azul-Co, V; negro Hg(1) un tratamiento adicional empleando cloruro estanoso en HCl 2 N o tiosulfato de sodio, el color rojo, debido al hierro desaparece. El color de acetona en el reactivo original mejora la prueba del Co, debido a una mayor intensidad del color.

Nitrato de plata. Si están presentes los cloruros de K, Na, NH_4 , Li, Mg en el cromatograma, un

tratamiento con nitrato de plata formará el cloruro de plata, el cual al exponerse a la luz ultravioleta o a la luz blanca (después de lavar la fase estacionaria) reduce a la plata, formando una mancha negra.

Fosfato de sodio y Cloruro estano. Se producen colores amarillos para Ti y MoO_4^{2-} con el fosfato de sodio, pero al reducirse con el cloruro estano el fosfomolibdato es convertido al óxido color azul del molibdeno, mientras que el color del Ti no se altera.

Tiosulfato de sodio, Tiourea, Tioacetamida o Tioglicerol. Todos estos reactivos producen, después, de calentar, sulfuros coloridos, con determinados cationes:

(a) Un color rojo naranja con tiosulfato de sodio indica la presencia de Sb.

(b) Un complejo colorido amarillo brillante para Bi al usar tiourea o tioacetamida o tioglicerol. Un tratamiento con amoníaco es necesario para avivar el color amarillo.

(c) Un color verde para Fe, y café rojizo para el Co, se produce con tioglicerol.

(d) Un color azul se da para Ru y rojo para Os con tiourea.

Cloruro estano. Se forman tintes oscuros con

As(III) y Hg(II) al calentar, pero Hg(I) y Ag se reducen en medio frío. Este reactivo da mejores resultados que el hipofosfito de sodio, pero tiene la -- desventaja de no ser adecuado para pruebas subse--cuentes con el Sb debido a la presencia de Sn(II).

El cloruro estanoso también es un reactivo adecuado en la detección de Pt, Pd, Au y Rh, y es mas susensible si esta presente ioduro de potasio. Un li--gero calentamiento intensifica los colores. El Ir -- es reducido por estos reactivos a tricloruro colorido, el cual por reoxidación forma tetracloruro de -- color café.

Reactivos Orgánicos.

Alizarina (1,2-dihidroxi-antraquinona). Se forman colores rojo oscuro con muchos de los hidróxi--dos metálicos; la mayoría de éstos tienen matices -- que van del púrpura al rojo. El cromatograma se rocia con una solución alcohólica de alizarina, se seca, y luego se expone a vapores de amoniaco. El color del fondo del alizarinato amoniacal es revelado al calentar, o al exponer con ácido acético glacial.

Se producen colores con: Ag, Hg, Pb, Cd, Bi, -- Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni, Ga, In, Be, Zr, Ti, tierras raras, Ce, Se, Th, Pd, Pt, y U; algunos de estos -- pueden enmascarse por un tratamiento químico por ejemplo:

- (a) El peróxido de hidrógeno enmascara a: Pb, U, --
Tl, Zn, Mn, Co, Ni;
- (b) El fluoruro de sodio enmascara Zr, Ti, Be, Se, --
Fe, tierras raras, Ce, Y, Ca, Al;
- (c) Cianuro de potasio enmascara a Ag, Hg, Zn, Co, --
Ni;
- (d) El color debido al In persiste en ácido pero el
fondo cambia de púrpura a amarillo.

Rojo S Alizarina (sulfato de sodio y alizari--
na). Se produce un color café rojizo con un número
grande de cationes. Después de rociar al reactivo -
el cromatograma se expone a vapores de amoniaco y -
finalmente se trata con ácido acético para producir
el color.

Aluminón (aurin tricarboxilato de amonio). Con
varios metales se formarán colores rojo oscuro, por
ejemplo Al, Cr, Fe, Be. Para verificar Al, el papel
se acidifica con ácido clorhídrico y luego se rocía
con una mezcla del tinte y acetato de amonio. El co
lor se desarrolla manteniendo al cromatograma sobre
vapores de amoniaco.

Bencidina. La bencidina da un color azul en --
presencia de muchos agentes oxidantes o de compues
tos, que pueden sufrir auto-oxidación. Con Mn y Co
producen un color azul, en condiciones alcalinas, -
pero el color del Co puede enmascararse por un tra
tamiento preliminar con KCN. Al emplear KCN es nece

sario llevar a cabo la prueba para Mn, ya que hay un cambio rápido de $Mn(OH)_2$ a MnO_2 y este último no da reacción positiva. El Pb se trata con hipobromito de sodio para convertir la mancha de Pb a Pb_2O_3 amarillo, y el exceso de hipobromito se quita con amoníaco, el tratamiento con bencidina producirá el color azul. El cloruro de níquel al calentarse a $50^\circ C$ produce un color violeta rosado con sulfito y una mancha café oscura con tiosulfato.

Acido cromotrópico. En condiciones neutras, muchos compuestos coloridos son formados.

El Ti, es incoloro al ser tratado con ácido sulfúrico diluido.

Los colores producidos son: CrO_4 rojo; Ti café rojo; Fe(III) verde; UO_2 café; Hg(I), Hg(II) amarillo; Ag blanco tornandose café. El color debido a Fe(III) y UO_2 son destruidos por el cloruro estano-so, y una tinción negra se forma con la plata.

p-Dimetil amino-benciliden-rodanina. En solución ácida produce colores rojos con Ag, Hg(I), Hg(II), Au, Pt, Pd, y Cu. Al tratarla con; (a) una solución al 5% de KCN, decolora las manchas de Hg, Au, Pt, y Pd, mientras los colores de Ag, y Cu se mantienen; (b) una mezcla de HCl y NH_4Cl provoca que todos los colores desaparezcan, excepto la debida por Ag.

Dimetil glioxima. En ausencia de agentes oxidantes, se forma un complejo rojo con Ni en medio neutro, ácido acético, o en medio amoniacal. Si los hidróxidos de otros metales se precipitan al utilizar amoniaco, esto puede reducir la sensibilidad de la prueba. El Cu(II) interfiere con la prueba, produciendo un color café rojizo en medio ácido y violeta en solución amoniacal.

Otros colores producidos son: Pd(II) amarillo; Fe(II) rojo; y Co rojo oscuro. El hierro normalmente forma el ion Fe(III) en el cromatograma debido a la oxidación.

Difenilcarbazona. Este reactivo es sensible para Hg, Cd, Pb, Cr, y Mg, pero también produce colores con Co, Cu, Ni, y Ag. Se ha sugerido que la detección de Hg es debida a la conversión del reactivo en difenilcarbazona por oxidación.

El reactivo se rocía y luego se mantiene en vapores amoniacales, Cd, Mg, y Hg dan colores rojo violeta. En condiciones ácidas se produce un color rojo violeta intenso con los cromatos, debido a la oxidación del reactivo.

Difenilcarbazona. El mercurio puede ser detectado con este reactivo en condiciones neturas o débilmente alcalinas, al producirse un color violeta o azul. Los colores intensos son dados también por

Pb, Cu, Sn, Cd, Ni, Co y alguna coloración debida a Ag, Sb, As, Fe, Cr, Al, Mn, y Zn.

Dipicrilamina. Los iones potasio producen una tinción naranja y una roja con Rb, Cs y Tl. Existe interferencia debido a la presencia de Hg, Cu, Pb, Bi, V, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, Th, Be, Co, y Ni ya que estos se precipitan como hidróxidos o sales básicas.

Ditizona (difeniltiocarbazona). Muchos cationes forman complejos de color violeta rojizos con ditizona. Puesto que los colores de los cationes son muy parecidos, el reactivo sólo es útil en una ocasión (al tener a los cationes bien separados). Asi la prueba es muy sensible, pero no selectiva. Si el cromatograma previamente se trata con KCN, se obtendrán colores rojizos con Pb, Hg(I), Mg(II) y Tl mientras que muchos otros dan un tinte café amarillento. Los colores obtenidos con la ditizona sola son: violeta rojizos para Ag, Pb, Sn(II), Cd, Ni, Co, Bi, Zn; rosa pálido Hg, Tl; y café para el Cu.

Galacetofenona (amarillo de alizarina C) y ácido pírogalo 4 carboxílico. Estos reactivos dan colores distintos con los alcalinoterreos y dan pruebas específicas para estos cationes.

8 Hidroxiquinolina (8-quinolinoloxina). Una gran cantidad de iones metálicos reaccionan y forman oxinatos, algunos de estos presentan colores ca

racterísticos en la luz blanca y luz ultravioleta. La exposición a vapores de amoníaco mejora la fluorescencia, y un tratamiento con ácido acético ayuda a distinguir entre Ca y Al. Con este reactivo la mayoría de los cationes pueden ser detectados.

Los colores de los oxinatos producidos son:

(a) Bajo condiciones neutras, verde amarillo, Ni, Cu, Al, Pb, Zn, Cd, Hg(I), Mn, Hg(II), Sn(II), Sn(IV), Pt(V), Cr(III); amarillo café Co, UO_2 , Pd(II); negro azulado Fe(III); incoloro Ca, Ba, Sr, Bi(III), Na, K, Mg, As(III), Sb(III), Tl(I), Tl(III) y Ag.

(b) Con amoníaco, amarillo-verde, Ni, Cu, Al, Pb, Zn, Bi(III) Cd, Mg, Sn(II), Sn(IV), Sb(III), Ag, Pd(II), Tl(I), Cr(III); amarillo-café Co, UO_2 ; amarillo ocre brillante Hg(II); negro Fe(III), Hg(I); café pálido Mn(II), Pt(II); incoloro Ca, Ba, Sr, Na, K, As(III).

Los colores fluorescentes bajo luz ultravioleta y después una exposición a vapores de amoníaco son: verde azulado Ba, Sr, Mg (muy brillante); verde Ca; amarillo-verde Sn(II), Sn(IV), Cd, Zn (muy brillante). Bajo estas condiciones el resto de los compuestos metálicos aparecen como manchas oscuras.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. Tsweet, *Dout. Botan. Ges.* 24, 235 (1906). Trad. T. Robinson, *J. Chem. Educ.* 36 144 (1959).
- (2) X. A. Domínguez "Cromatografía en papel y en capa delgada", monografía No. 16 Edit. Organización de los Estados Americanos.
- (3) Justus G. Kirchner "Thin layer chromatography" vol. 14 *Techniques of chemistry* Edit. John Wiley 2nd. ed. Capítulo 1.
- (4) R. Stock, C. B. Rice "Chromatographic Methods" Edit. Chapman & Hall 3rd. ed. p. 107-108.
- (5) Izmailov y N. A. Shraiber, *Farm. Farmakol.* 4, (8) (1938). Citado en ref. (2) pág. 3-4.
- (6) Meinhard J. E., y Hall N. T., *Anal. Chem.* 21 --- (185) (1949).
- (7) Reitsema, R. H., *Anal. Chem.* 26 (960) (1954).
- (8) E. Stahl "Thin layer chromatography a laboratory handbook" Edit. Springer-Verlag 2nd. ed. --- 1970.
- (9) E. Stahl, *J. of Chromatography* 165 (1979) 59-73.
- (10) F. Geiss y H. Schlitt, *Chromatographia* 1 (1968) 392. Citado en Justus G. Kirchner, *J. of Chromatography* 82 (1973) 31-6.

- (11) T. Jupille y J. A. Perry, *Science* 194 4262 - - (1976) 288-93.
- (12) D. C. Fenimore y Ch. M. Davis, *Anal. Chem.* 53 - (2) (1953) 253A.
- (13) E. Tylhak, Mincsovics E., Kalasz H., *J. Chromatog.* 174 (1979) 75-81.
- (14) Berezkin V. C., Vinograda R. G., *JHRCC J. High Resolut. Chromatog. Commun.* 5 (1982) 93-6. Citado en J. Sherma y B. Fried, *Anal. Chem.* 54 - (5) (1982) 45 R.
- (15) E. Stahl *Chromatographia* 14 12 (1981) 673-8. - Citado en J. Chermay B. Fried, *Anal. Chem.* 56 - (5) (1984) 48 R.
- (16) Denney R. D. "A dictionary of chromatography" Mc Millan Co., London 1st ed. 1977.
- (17) M. Lederer y S. Kertes, *Anal. Chim. Acta* 15 - - (1956) 226-31.
- (18) URMO: Enciclopedia de la Química Industrial, - Edit. URMO, España 1970, tomo 8, p. 69.
- (19) R. Keller, *Can. Res. Develop.* 5 (5) (1972) 24-6.
- (20) I. Smith, A. D. Baltsholts, A. A. Boulton y K. Randerath, *J. Chromatog* 82 (1973) 159.
- (21) Kenneth A. Connors "Curso de Análisis Farmacéu

- tico (ensayo de medicamento)" Reverte, España_ 1980, págs. 386-9.
- (22) Rünge Zur Farbenchemie, Mittler V. Sohn, Berlin (1850). Citado en Enciclopedia de la Química Industrial, Edit. URM0, España 1970. t. 8.
- (23) Geoeppelsroeder, F. Kolloid 4 23 (1909). Citado en ref. (2).
- (24) A. J. P. Martin y R. L. M. Synge, Biochem. J. - 35 1358 (1938).
- (25) Consden R., Gordon, A. H. y Martin A. J. P. -- Biochem., J. 38 224 (1944).
- (26) F. H. W. Mc Omie y F. H. Pollard "Chromatographic Methods of Inorganic Analysis" Edit. Butterworths, London 1959.
- (27) S. E. Wood y H. H., Strain, Anal. Chem. 26 (1954) 260.
- (28) C. S. Hanes y F. A. Isherwood, Nature London -- 164 (1949) 1107.
- (29) A. C. Westman, A. Scott y J. Pedley, Chem. Can. 4 (1952) 189.
- (30) D. Laskowsky y W. Mc Crone, Anal. Chem. 23 - - (1951) 1579-82.
- (31) P. Khanna y P. Chakrawarti, J. Indian Chem. Soc.

- 57 (6) (1980) 586-90.
- (32) Walker, W. R. y Lederer M., *Analyt. Chim. Acta* 5 (1951) 185-91.
- (33) G. Alberti, *Chromatog. Rev.* 8 (1966) 246-59.
- (34) *Ibid.* ref. no. 35 pág. 259.
- (35) M. Qureshi, P. Rawat y Sharma V., *Talanta* 20 - (3) (1973) 267-77.
- (36) M. Qureshi, K. Varshney y R. P. Rajput, *Anal. - Chem.* 47 (9) (1975) 1520.
- (37) R. P. Rawat y S. Mujtaba, *Seprn. Sci* 10 (2) (1975) 151.
- (38) J. Mathew, Rajeev y S. Tandon, *Chromatographia* 10 (1) (1977) 45.
- (39) R. P. Rajput y N. Sethi, *Chromatographia* 13 (4) (1980) 219-22.
- (40) P.J. Antikainen, *J. Chem. Educ.* 50 (9) (1973) - 595.
- (41) Manko y Lederer, *J. Chromatog.* 79 (1973) 305-9.
- (42) Symposium on stationary phase in paper and --- thin layer chromatography, *Liblice Viena 1964* --- pág. 64-5.
- (43) M. Lederer y C. Majani, *Chromatog. Rev.* 12 ---- (1970) 239-426.

- (44) Ref. 26 pág. 58-9.
- (45) Balston J. N. y Talbot B. "A guide to filter - paper and cellulose powder chrom". London 1952.
- (46) S. Chakrabarti y D.P. Burma, Sci. & Cult. 16 -- (1951) 485.
- (47) Baker P., Dobson F. y Martín A. J. P., Analyst 75 (1950) 651.
- (48) Pollard F. H., J. Chem. Soc. (1951) 470.
- (49) Jermy, M. A. e Isherwood F., Biochem. J. 44 -- (1949) 402.
- (50) G. G. Lebedeva y M. Viktorova, J. Anal. Chem. - of. USSR 37 (1) (1980) 283-5.
- (51) M. Lederer, Anal. Chim. Acta 4 (1950) 629-34.
- (52) M. Lederer, Anal. Chim. Acta 5 (1951) 191-4.
- (53) W. Frieson y M. Ammons, J. Chem. Educ. 27 (1) - (1950) 37-8.
- (54) S. P. Marion y J. Psihas, J. Chem. Educ. 34 --- (13) (1957) 87.
- (55) K. Dural Raj. S. Arulraj y C. Patel, Current -- Sci. 47 (16) (1978) 580-1.
- (56) Ravindra Kumar y Nepal Singh, Current Sci 47 -- (12) (1978) 422-4.

- (57) R. L. Dutta y R. K. Ray, J. Indian Chem. Soc. - 52 (1975) 387-9.
- (58) C. Trumbore y H. Rogers, J. Chem. Educ. 29 (8) (1952) 404.
- (59) J. Ritchie, J. Chem. Educ. 38 (17) (1961) 400.
- (60) Chanchal Kumar Pal and Amiya Kumar Chakraborty, Separation Sci. 9 (1) (1974) 71-8.
- (61) N. Zheligovskaya, J. Anal. Chem. of USSR 37 (1) (1982) 62.
- (62) M. B. Celap, Gordana Vuckovic M. J. Malinar, - T. J. Janjic y P. N. Radlojsa, J. of Chromatography 196 (1980) 59-74.
- (63) A. Cristalli y G. Strazza, J. Chromatog. 111 -- (1975) 452.
- (64) D. T. Haworth y T. C. Liu, Sep. Sci. 11 (4) -- (1976) 427-32.
- (65) N. Singh, R. Kumar y B. Kansai, Chromatographia 11 (7) (1978) 408.
- (66) N. Singh, K. Rastogi y R. Kumar Srivastava, -- Analyst 106 (1981) 599-602.
- (67) D. T. Haworth y D. L. Mass y M. Dass, J. Liquid Chromatog. 4 (5) (1981) 897-905.
- (68) D. T. Haworth y D. L. Mass y M. Dass, J, Li -

- quid Chromatog. 4 (5) (1981) 910-15.
- (69) A. R. Timerbaev, O. Petrukhin y A. Zolotov, J. Anal Chem. of USSR 37 (8) (1981) 1039-47.
- (70) G. Baluja y M. González, Rev. Agroquim. Tecnol. Alimen. 19 (2) (1979) 270-8.
- (71) K. N. Johri y K. Bakshi, Chromatographia 5 (3) (1972) 309.
- (72) V. Babar y V. Shinde, J. Liquid Chromatog., -- 4 (5) (1981) 841.
- (73) E. Ludwig, R. Morgenster y E. Uhleman, Anal. Chim. Acta 86 (1976) 157-62.
- (74) M. Qureshi, B. Sethi y S. Sharma, J. Liquid. - Chromatogr. 6 (1) (1983) 165-77.
- (75) M. H. Hashmi, Maqbool Ahmad, A.A. Ayaz, Farhat Rafique, Chughtal, Nasim Hassan y Abdus Subhan Adil Anal. Chem. 38 (11) (1966) 1554.
- (76) K. Saitoh, M. Kobayashi y N. Susuki, Anal. Chem 53 (14) (1981) 2309-13.
- (77) Chanchal Kumar, Amiya Kumar, J. Indian Chem. - Soc. 50 (1973) 667-8.
- (78) S. Hussain y F. Eivazi, Chromatographia 8 (6) (1975) 277
- (79) S. P. Srivastava, V. Dua y G. Kamlesh, J. In--

- dian Chem. Soc. 56 (1979) 529-30.
- (80) R. J. Graham y A. Carr, J. Chromatog. 46 (3) - (1970) 301.
- (81) T. Shimizu, Y. Kogure, H. Arai y T. Suda, - -- Chromatographia 9 (2) (1976) 85-8.
- (82) T. Shimizu, H. Kashima y K. Watanabe, Chromatographia 11 (9) (1978) 517-20.
- (83) T. Shimizu, H. Kashima, I. Saitoh, Chromatographia 13 (2) (1980) 119-21.
- (84) S. P. Srivastava, V. K. Dua, K. Gupta, Chromatographia 11 (12) (1978) 539.
- (85) Ref. (8) Pág. 142-6.
- (86) L. Rutter, Analyst 75 (1950) 37.
- (87) D. Nurok y M. J. Richard, Anal. Chem. 53 (3) - (1981) 563.
- (88) R. Frache y A. Dadone, Chromatographia 6 (10) - (1973) 433.
- (89) R. Frache y A. Dadone y F. Baffi, Chromatographia 9 (2) (1976) 283-4.
- (90) M. Qureshi, B. M. Sethi y S. D. Sharma, Sepn. Sci. & Technol. 15 (9) (1980) 1685-93.
- (91) F. Baffi, A. Dadone y R. Frache, Chromatographia 9 (6) (1976) 280-4.

- (92) F. Baffi, A. Dadone y R. Frache, *Chromatographia* 9 (4) (1976) 157-60.
- (93) M. Qureshi y J. S. Thakur, *Chromatographia* 11 (7) (1978) 408-9.
- (94) Mohsin Qureshi y Thakur, *Seprn, Sci.* 11 (5) --- (1976) 477-82.
- (95) T. Prosperí y M. Lederer, *J. Chromatog.* 65 (2) (1972) 460-2.
- (96) V. Miletukova y R. W. Frei, *J. Chromatog.* 47 (3) (1970) 427-34.
- (97) M. Dey, A. K. Ghose y A. Dey, *J. Liquid Chromatogr.* 4 (9) (1982) 1577-85.
- (98) K. N. Johri y K. Bakshi, *Chromatographia* 5 (3) (1972) 309-10.
- (99) S. W. Hussain y Abdullah Bayburdi, *Analisis* -- 2 (10-11) (1973-74) 746-49
- (100) Jepson y J. B. Smith, *Nature* 172 (1953) 1100.
- (101) A. C. Jain, M. L. Dhar y R. Raina, *Current Sci.* 41 (15) (1972) 563-4.
- (102) A. C. Jain, M. L. Dhar y R. Raina, *Chromatographia* 11 (6) (1978) 344-46.
- (103) N. Kaushik, K. N. Johri, *Chromatographia* 9 -- (5) (1976) 233.

- (104) V. Miletukova y R. W. Frei, J. Chromatog. 47
(1970) 435.
- (105) Ref. (26) Páig. 39-59.
- (106) G. Zweig y J. Sherma "Handbook of Chromatography" Vol. I y II, C R C Press, Cleveland Ohio
1972.
- (107) G. Zweig y J. Whitaker "Paper Chromatography_
and electrophoresis" Vol. II, Academic Press,
London 1971.