

# ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER D'ACÉTATE DE CELLULOSE DANS DES ÉLECTROLYTES FORTS ET CONCENTRÉS

## APPAREILLAGE ET TECHNIQUE DÉTERMINATION DES MOBILITÉS ÉLECTROPHORÉTIQUES ET SÉPARATION DE QUELQUES ÉLÉMENTS TRANSURANIENS EN MILIEU NITRIQUE

F. CLANET, J. CLARENCE ET M. VERRY

*Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris (France)\**

(Reçu le 26 juin 1963)

L'électrophorèse sur papier permet l'étude des ions complexes: détermination du signe de leur charge et calcul de leur constante de stabilité<sup>1</sup>. Applicable aisément lorsqu'il s'agit de faire migrer des ions dans des électrolytes faibles, peu conducteurs, cette technique ne peut être utilisée avec des électrolytes forts et concentrés qu'en employant un appareillage convenable susceptible de produire un refroidissement efficace au niveau du papier imbibé d'électrolyte, soumis au champ électrique. Ces milieux étant, en effet, très conducteurs, l'intensité du courant est élevée, ce qui entraîne un dégagement de chaleur important par effet Joule, au sein de la bande de papier. Il est donc nécessaire de la refroidir pour maintenir sa température constante, pour réduire l'évaporation du liquide et, par suite, le flux hydrodynamique, et pour éviter sa destruction.

La plupart des migrations électrophorétiques dans des électrolytes forts, ont été réalisées selon la technique de KUNKEL ET TISELIUS<sup>2</sup> ou de LEDERER ET WARD<sup>3</sup>. Récemment, SHUKLA ET ADLOFF<sup>4</sup>, utilisant cette dernière méthode, ont fait migrer, pendant 45 min avec une tension d'alimentation de 300 V, RaD, RaE et RaF dans HCl de 0.0025 *N* à 8 *N*, dans HNO<sub>3</sub> de 0.0005 *N* à 3.6 *N*, dans HClO<sub>4</sub> 1 *N* et dans des mélanges d'acide nitrique et de nitrate de potassium. Comme le remarquent ces auteurs, l'intérêt de leurs résultats est purement qualitatif, car ils ne contrôlent pas la température au niveau du papier.

Ayant entrepris l'étude des complexes d'éléments cis et transuraniens dans différents milieux acides minéraux, nous avons dû réaliser un appareil permettant la détermination correcte des mobilités ioniques électrophorétiques dans des électrolytes très conducteurs et très acides tout en ayant un champ électrique suffisamment intense pour que les migrations s'effectuent en un temps assez court.

L'utilisation du papier filtre de cellulose comme support est limitée à une certaine acidité du milieu dépendant de la nature même de l'acide. SHUKLA ET ADLOFF<sup>4</sup> n'ont pu utiliser le papier d'Arches No. 302 au-dessus d'une concentration 3 *N* en HCl et 1 *N* en HClO<sub>4</sub>. Pour des concentrations en HCl allant de 3 *N* à 8 *N*, ils l'ont remplacé

\* For reprints, write to Dr. F. CLANET, 2 Av. Marcelin Berthelot, Meudon (S. et O.), France.

par du papier filtre en fibre de verre Whatman GF/A qui résiste bien aux acides mais qui présente les inconvénients suivants: porosité irrégulière et adsorption de nombreux ions. Nous avons choisi comme support des feuilles d'acétate de cellulose. Déjà utilisées dans l'électrophorèse des protéines<sup>5-7</sup>, les membranes d'acétate de cellulose ont une porosité parfaitement définie et une faible épaisseur, ce qui permet d'obtenir une imbibition très reproductible et d'avoir une intensité de courant beaucoup plus basse qu'avec le papier filtre pour un électrolyte et une tension électrique donnés. Les essais de résistance aux agents chimiques que nous avons effectués montrent que ces membranes sont utilisables avec des électrolytes très acides. Elles présentent également l'avantage de ne pas adsorber la plupart des ions.

Dans cet article, nous exposons les caractéristiques de l'appareil utilisé, notre technique, et nous donnons quelques résultats obtenus en milieu nitrique avec des éléments transuraniens.

#### CARACTÉRISTIQUES DE L'APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

L'appareil que nous avons réalisé est inspiré de celui que GROSS<sup>8</sup> a décrit pour l'électrophorèse à haute tension. Les problèmes posés par cette technique sont, en effet, les mêmes que ceux de l'électrophorèse dans les électrolytes forts. L'appareil doit permettre une dissipation efficace de la chaleur dégagée par effet Joule dans le support:

$$Q = \frac{RI^2}{J} = \frac{VI}{J}$$

- où  $Q$  = chaleur dégagée par seconde,  
 $R$  = résistance électrique du support,  
 $I$  = intensité du courant,  
 $J$  = équivalent mécanique de la calorie (4.185 joule/cal).

##### (1) Description de l'appareil

Etant donné la forte acidité des milieux étudiés (acides concentrés), l'appareil est entièrement construit en matière plastique ("lucoflex"). Les réservoirs d'électrolyte où plongent les électrodes (cathode en charbon; anode en platine) ont une capacité d'un litre chacun et sont divisés en deux compartiments communiquant par un orifice garni de fibre de verre pour éviter la diffusion des produits de décomposition formés aux électrodes vers le support où s'effectuent les électromigrations. Ces réservoirs peuvent être mis en communication pour réaliser l'équilibre des niveaux d'électrolyte.

Les plaques réfrigérantes entre lesquelles est incluse la membrane d'acétate de cellulose servant de support mesurent 32 cm × 9 cm et sont munies, à chaque extrémité, d'une petite encoche permettant d'encastrier un morceau de papier filtre de fibre de verre (Whatman GF/B) qui relie la membrane d'acétate de cellulose aux réservoirs d'électrolyte.

Chaque plaque est parcourue par un courant d'eau en circuit fermé (débit = 1 l/min) refroidi par un groupe frigorifique (puissance de dissipation calorifique = 1000 kcal/h). Nous maintenons la température de l'eau de réfrigération à l'entrée des plaques à 4°, à l'aide de thermomètres à contact de platine contrôlant le fonctionne-

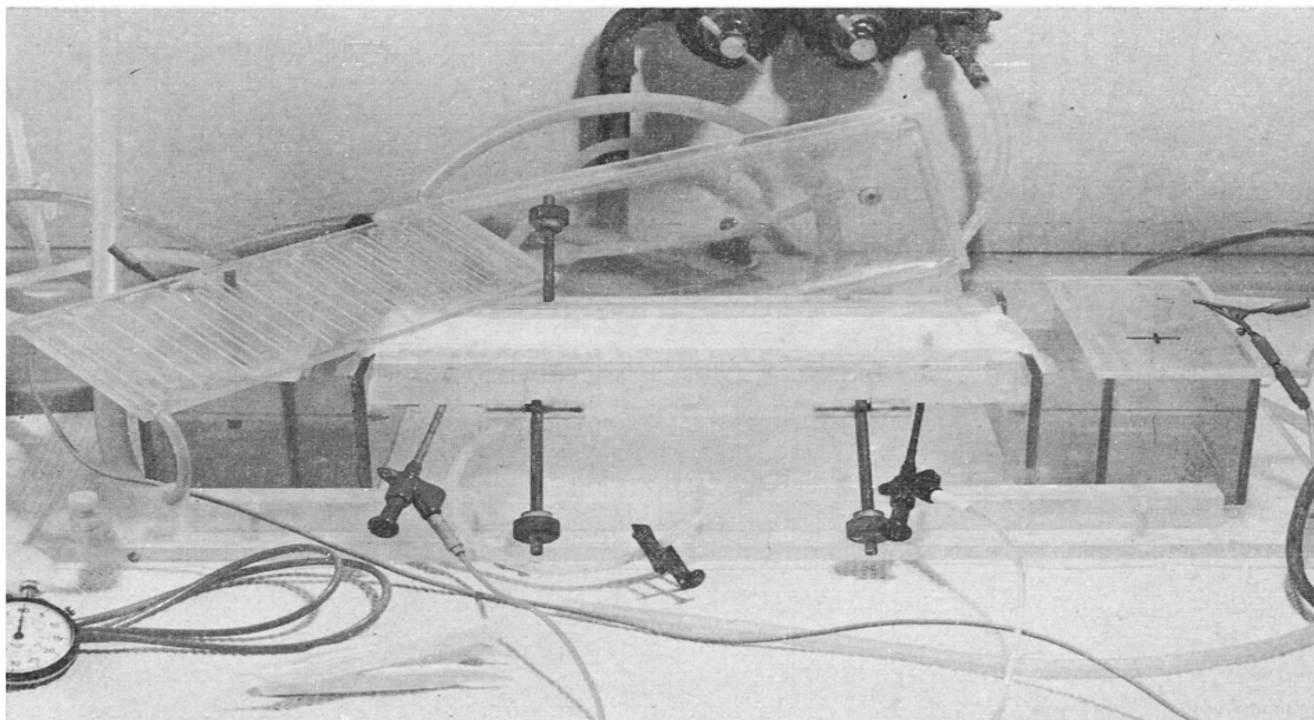


Fig. 1. Vue détaillée de l'appareil d'électrophorèse.

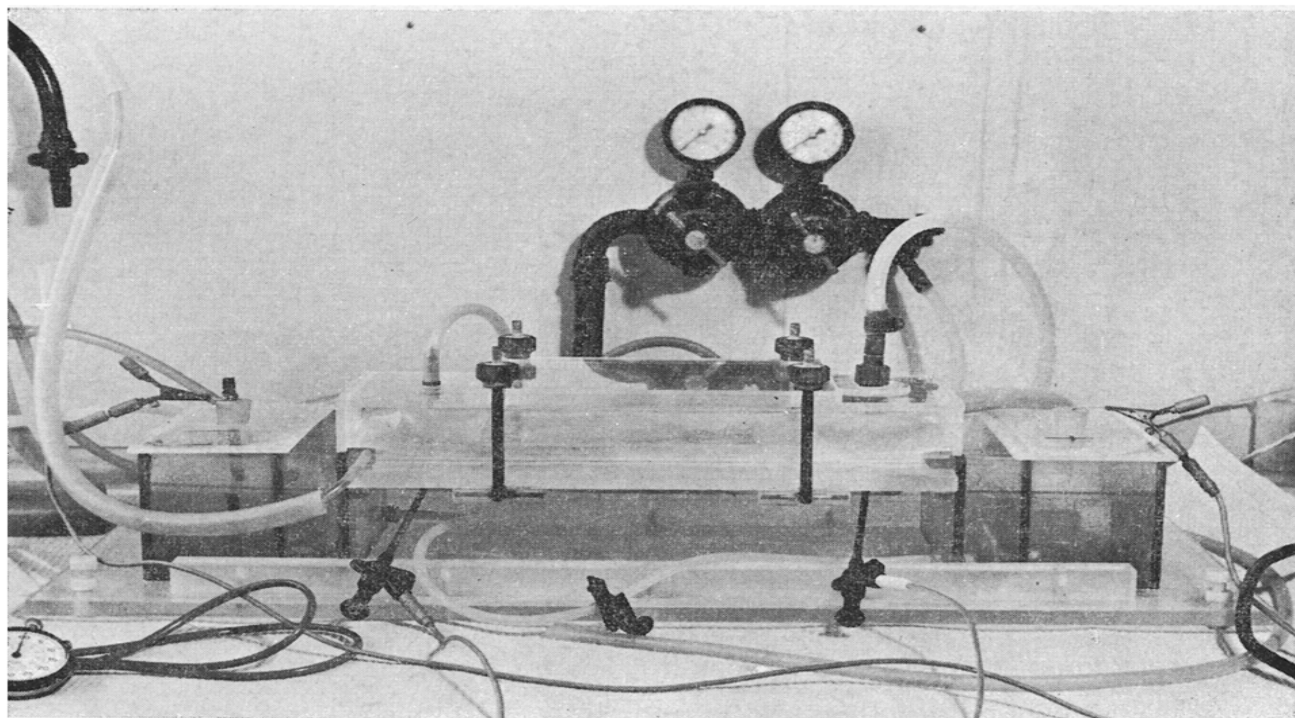


Fig. 2. Appareil d'électrophorèse en fonctionnement.

ment des groupes frigorifiques: dans ces conditions, la température au niveau du support est de 5°.

Sur la plaque inférieure sont prévus des petits trous espacés de 15 mm, permettant le passage d'électrodes en platine servant à mesurer le champ électrique dans le support.

Une pression uniforme est appliquée sur les plaques par l'intermédiaire d'un coussin pneumatique en feuille de polyvinyle et d'un dispositif de serrage mécanique approprié. Les Figs. 1 et 2 représentent l'appareil démonté et en fonctionnement.

Cet appareil est associé d'une part à une alimentation en courant continu stabilisé de 5 kVA et d'autre part à un voltmètre à lampes (résistance d'entrée =  $10^8 \Omega$ ) relié à un enregistreur permettant de mesurer et d'enregistrer la tension aux extrémités du support en cours d'expérience.

(2) *Étude du support d'acétate de cellulose*

Nous utilisons le papier "Millipore" HAWP. C'est une membrane d'acétate de cellulose dont les pores ont un diamètre de 0.45  $\mu$ . Nous avons effectué sur ce papier les essais suivants.

(a) *Résistance aux agents chimiques.* Des morceaux de papier "Millipore" sont imbibés des acides suivants, à différentes concentrations: HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr; on essore entre quelques feuilles de papier Joseph. Chaque échantillon est placé entre deux verres de montre constituant une petite enceinte étanche. On maintient à 5° pendant 6 h. Les résultats sont donnés au Tableau I.

TABLEAU I  
RÉSISTANCE DU PAPIER "MILLIPORE" HAWP AUX AGENTS CHIMIQUES

<i>Acide étudié</i>	<i>Résultats</i>
HClO <sub>4</sub> 5 N	Le papier devient élastique
HBr (environ 7 N)	Bonne résistance
HNO <sub>3</sub> 14 N	Le papier devient très élastique
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12 N	Aucune attaque
HCl 12 N	Le papier devient légèrement élastique

(b) *Adsorption des ions sur le papier "Millipore".* Nous avons étudié le comportement des ions suivants:

Th(IV):	solution HNO <sub>3</sub> 1 N
<sup>233</sup> Pa(V):	solution HCl 1 N
U(VI):	solution HNO <sub>3</sub> 1 N
<sup>237</sup> Np(IV):	solution HCl 0.5 N - N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · HCl 0.05 M
<sup>237</sup> Np(V):	solution HNO <sub>3</sub> 1 N
<sup>237</sup> Np(VI):	solution HClO <sub>4</sub> 1 N
<sup>239</sup> Pu(III):	solution HCl 0.5 N - N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · HCl 0.05 M
<sup>239</sup> Pu(IV):	solution HNO <sub>3</sub> 6 N
<sup>239</sup> Pu(VI):	solution HNO <sub>3</sub> 0.5 N
<sup>241</sup> Am(III):	solution HNO <sub>3</sub> 1 N
<sup>242</sup> Cm(III):	solution HNO <sub>3</sub> 1 N

Des chromatogrammes sur bandes de papier "Millipore" ont été réalisés avec ces diverses solutions, selon la technique de chromatographie descendante. Le développement est fait avec les solvants suivants: HCl de 1 N à 12 N; HNO<sub>3</sub> de 1 N à 12 N; HClO<sub>4</sub> de 1 N à 5 N; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 N à 12 N; HBr de 1 N à 4 N et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 N. Les solutions d'ions ont été déposées au front du solvant qu'on a laissé migrer seul sur une petite distance et on développe, le temps nécessaire pour un déplacement du front d'environ 10 cm. Les ions radioactifs sont révélés par autoradiographie sur film Structurix D 10 Gevaert; Th(IV) et U(VI) sont révélés par pulvérisation d'une solution aqueuse de thorin (0.2%) sur les chromatogrammes.

Résultats: Tous les ions examinés ont un  $R_F = 1$  sur le papier "Millipore" dans les milieux étudiés, mais pour <sup>237</sup>Np et <sup>233</sup>Pa, on a noté une tache principale à  $R_F = 1$ , suivie d'une traînée allant jusqu'à l'origine. Cependant, un comptage proportionnel alpha des chromatogrammes de <sup>237</sup>Np localise cet élément à  $R_F = 1$  et une analyse spectrométrique gamma indique que la traînée observée sur les autoradiogrammes correspondants est constituée de <sup>233</sup>Pa, descendant de <sup>237</sup>Np.

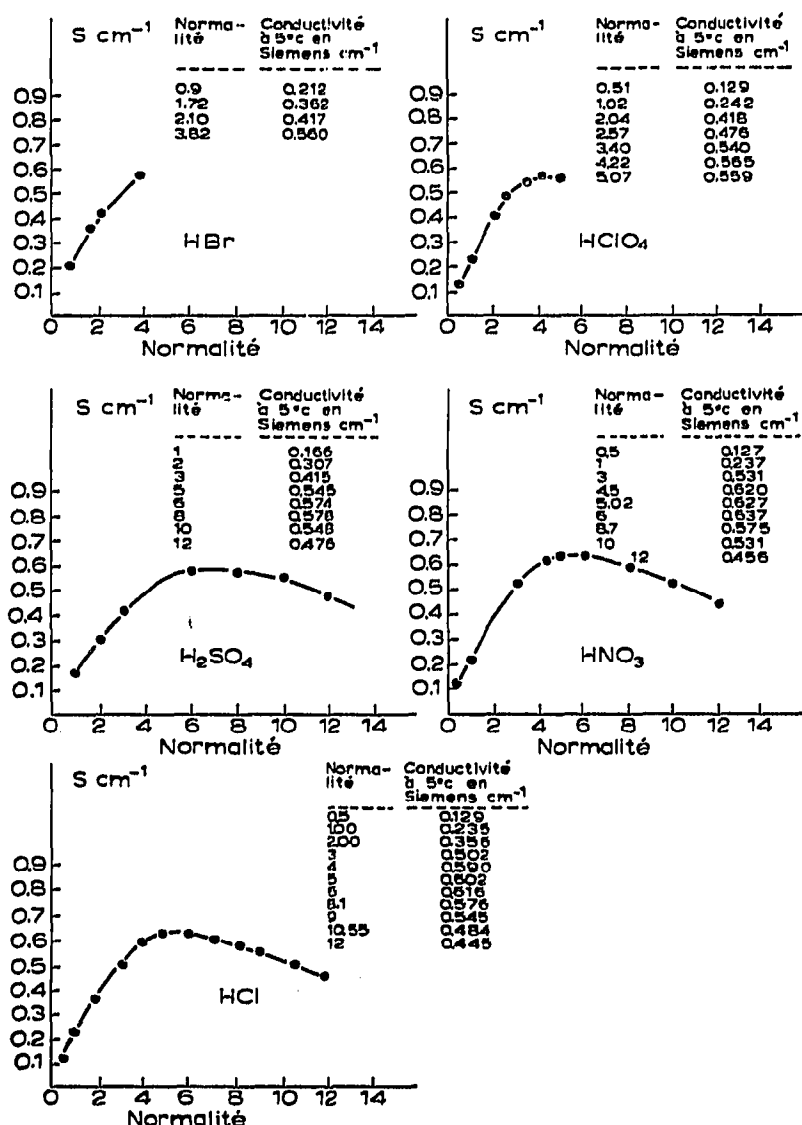


Fig. 3. Conductivités à 5° de quelques électrolytes forts en fonction de leur concentration.

Le papier "Millipore" HAWP constitue donc un support convenable pour réaliser des électromigrations d'ions dans des électrolytes forts très acides.

(c) *Utilisation du papier "Millipore" sur l'appareil d'électrophorèse.* Nous utilisons des bandes de papier de 32 cm  $\times$  5 cm qui permettent de faire migrer simultanément plusieurs taches des solutions à examiner. On imbibe la bande d'électrolyte; on l'essore en la laissant reposer quelques minutes sur une feuille de papier Joseph. On la place alors sur la plaque inférieure de l'appareil recouverte d'une mince feuille de téflon (épaisseur = 0.05 mm); elle repose à chaque extrémité sur le bord d'un morceau de papier filtre de fibre de verre (Whatman GF/B) trempant dans l'électrolyte. La membrane d'acétate de cellulose est alors recouverte d'une autre feuille de téflon et on réalise l'étanchéité sur les bords par de la graisse de silicone. On recouvre avec la plaque réfrigérante supérieure et le dispositif de fixation. On gonfle le coussin pneumatique à une pression de 50 mm Hg/cm<sup>2</sup>.

### (3) *Examen des conditions de fonctionnement de l'appareil*

Malgré ses nombreux avantages, l'électrophorèse sur papier présente l'inconvénient de faire intervenir de nombreux facteurs difficiles à contrôler qui influencent les valeurs des mobilités électrophorétiques<sup>3,9</sup>. Il est indispensable d'étudier ces facteurs pour un appareil donné afin de se rendre compte de leur importance et de faire intervenir les corrections nécessaires aux valeurs expérimentales des mobilités.

Nous avons mesuré les conductivités à 5° des électrolytes que nous nous proposons d'employer dans nos expériences d'électromigration d'éléments cis et transuraniens (Fig. 3). C'est HNO<sub>3</sub> 6 N qui est le plus conducteur; HNO<sub>3</sub> est aussi un oxydant; nous l'utiliserons donc pour déterminer le fonctionnement de l'appareil dans ses plus mauvaises conditions d'utilisation.

(a) *Limite maximale d'utilisation de l'appareil.* Utilisant HNO<sub>3</sub> 6 N, nous avons augmenté la tension électrique d'alimentation jusqu'à rupture du support d'acétate de cellulose par calcination; chaque tension examinée est appliquée pendant une heure et l'on mesure la différence de potentiel entre deux points A et B du support distants de 24 cm avec un voltmètre à lampes (résistance d'entrée = 10<sup>8</sup>  $\Omega$ ) qui permet, en pratique, de réaliser des mesures en circuit ouvert. Des expériences identiques ont été faites aussi avec HNO<sub>3</sub> 1 N. Les résultats sont donnés au Tableau II où sont indiquées les puissances électriques mises en jeu pour une surface de bande de 24 cm  $\times$  5 cm = 120 cm<sup>2</sup>. Dans les deux cas, le papier "Millipore" se rompt lorsque la puissance électrique dépasse 1.4 W/cm<sup>2</sup>. Cette valeur, indépendante de la conductivité de l'électrolyte est une constante caractéristique de l'appareil, dépendant de sa puissance de dissipation calorifique.

(b) *Etude du champ électrique dans le support d'acétate de cellulose.* La détermination des mobilités électrophorétiques nécessite une répartition uniforme du champ électrique dans le support.

Utilisant des petites électrodes de platine distantes les unes des autres de 15 mm, traversant la plaque réfrigérante inférieure de l'appareil et venant au contact de la bande de papier "Millipore", nous avons mesuré la tension électrique le long du support. Nous avons obtenu les résultats suivants:

Pour une tension donnée, le champ électrique est stabilisé après 10 min de passage du courant (Fig. 4).

Le champ est régulier jusqu'à une tension voisine de la tension électrique de

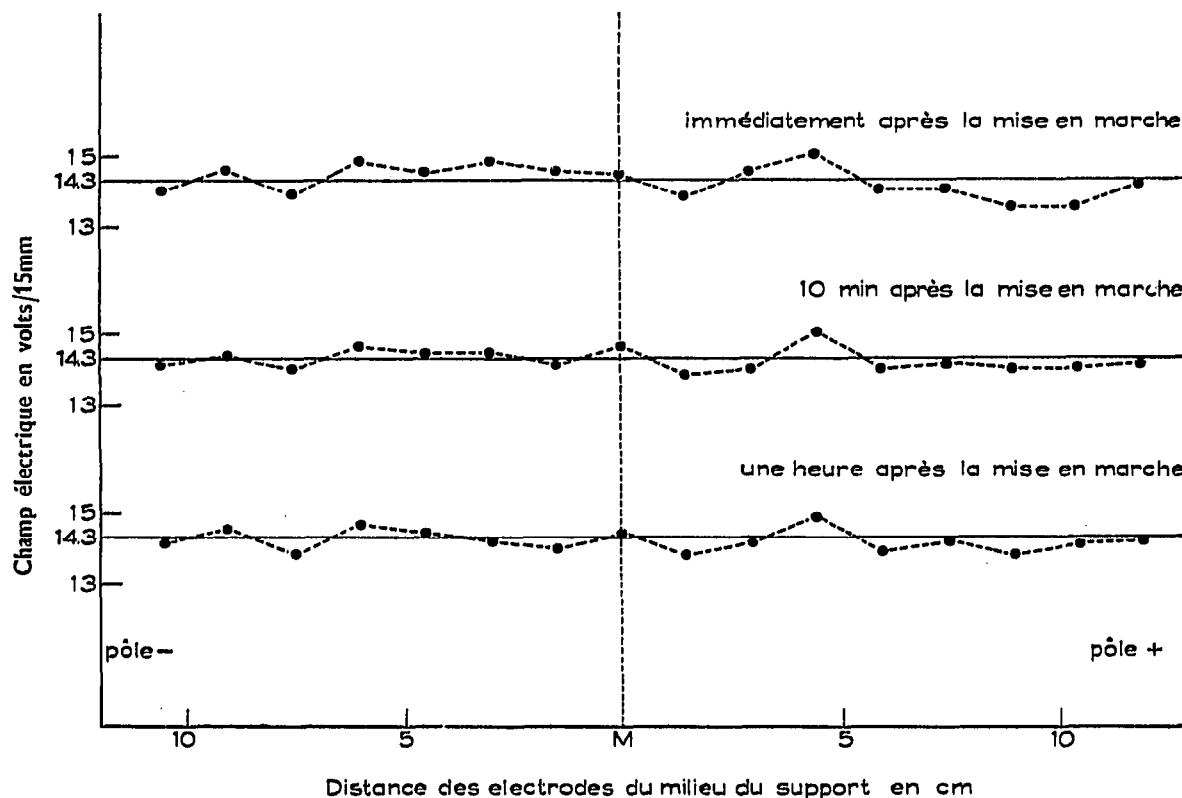


Fig. 4. Variation du champ électrique dans le support en fonction du temps. Électrolyte:  $\text{HNO}_3$  6 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Tension d'alimentation: 300 volts.

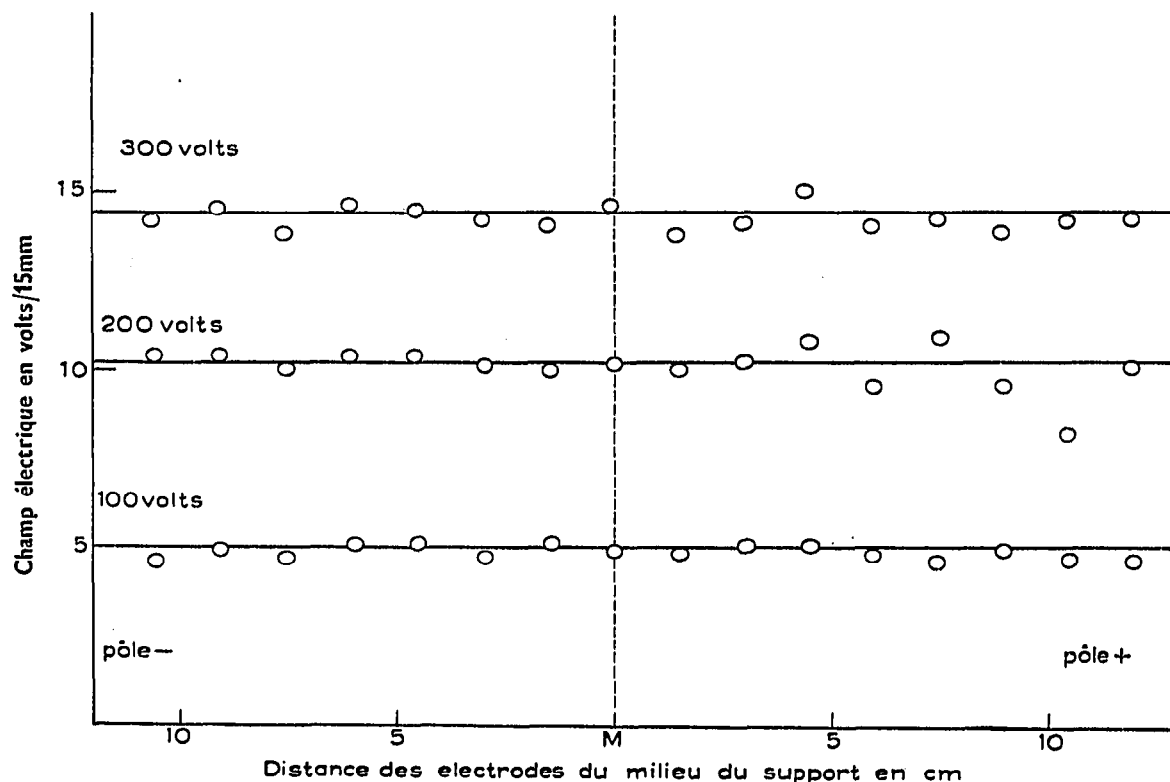


Fig. 5. Étude du champ électrique à différentes tensions d'alimentation après 1 h de fonctionnement. Électrolyte:  $\text{HNO}_3$  6 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Tension électrique de rupture  $> 350$  V ( $\text{HNO}_3$  6 N).

TABLEAU II

<i>Electrolyte</i>	<i>Tension de l'alimentation (V)</i>	$V_{A-B}$	<i>Intensité (mA)</i>	$V_{A-B} \times I$ (W)	<i>Puissance électrique (W/cm<sup>2</sup>)</i>
HNO <sub>3</sub> 1 N	100	75	42	3.15	0.026
	150	115	64	7.36	0.06
	200	155	92	14.3	0.12
	250	194	122	23.6	0.20
	300	230	150	34.5	0.29
	350	268	200	53.6	0.45
	400	310	255	79	0.66
	450	342	340	116	0.96
500*	380	440	167	1.39	
HNO <sub>3</sub> 6 N	100	74	102	7.55	0.063
	150	115	165	19.5	0.16
	200	150	250	37.5	0.31
	250	185	365	67.5	0.56
	300	230	435	100	0.83
	325	245	560	137	1.14
	350**	262	640	168	1.40

\* Tension d'alimentation > 500 V: rupture du support.

\*\* Tension d'alimentation > 350 V: rupture du support.

rupture du papier (Fig. 5) mais il est préférable pour des mesures de mobilité d'utiliser une tension plus basse n'amenant aucun échauffement du support. La migration des ions devra aussi se faire dans la région où le champ est le plus régulier. La vitesse de déplacement électrophorétique, corrigée de l'électroosmose et du flux hydrodynamique est proportionnelle à la tension électrique jusqu'à une certaine valeur de celle-ci, puis elle s'accélère pour des tensions plus élevées, un échauffement du support se produisant alors (Fig. 6). Lorsque le champ électrique est régulier, les déplacements des ions sont proportionnels au temps (Fig. 7).

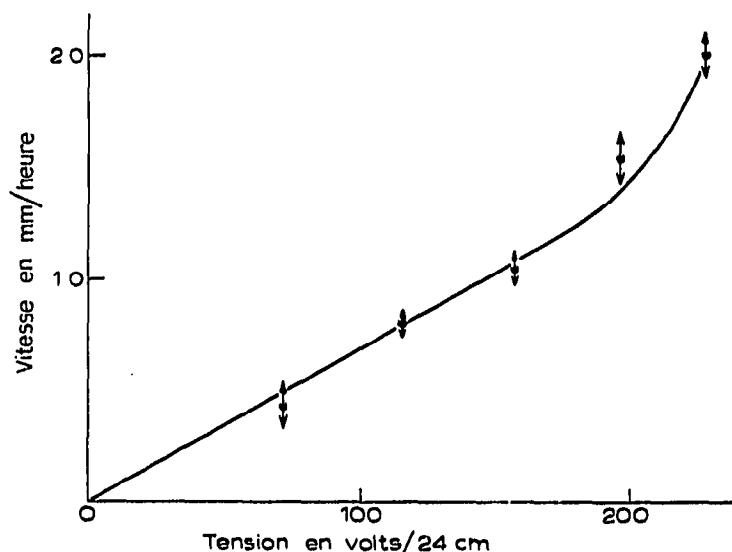


Fig. 6. Vitesse moyenne de U(VI) en fonction de la tension électrique. Électrolyte: HNO<sub>3</sub> 6 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Temps: 1 h 30 min.



(c) *Etude du flux hydrodynamique et de l'électroosmose.* Pour cette étude, on dépose des gouttes de  $H_2O_2$  à différents endroits sur la bande d'acétate de cellulose imbibée de l'électrolyte considéré et on mesure leurs déplacements après passage du courant électrique. Il reste suffisamment de  $H_2O_2$ , non décomposé, pour pouvoir révéler les taches par pulvérisation d'une solution de KI (formation de taches d'iode).  $H_2O_2$

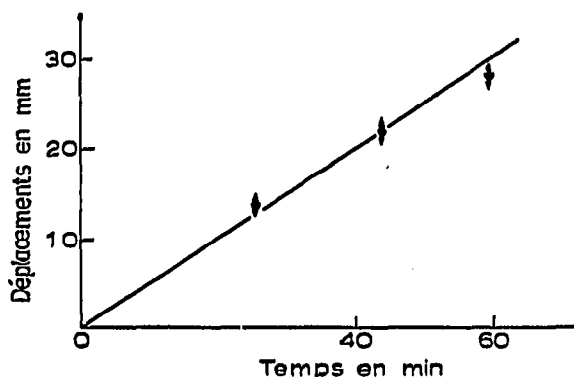


Fig. 7. Déplacements de U(VI) en fonction du temps. Électrolyte:  $HNO_3$  6 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Tension d'alimentation: 300 V.

étant une molécule électriquement neutre se déplace uniquement sous l'effet du flux hydrodynamique et de l'électroosmose. Sa vitesse de migration est la somme algébrique de la vitesse du courant électroosmotique et du flux hydrodynamique.

$$v_{H_2O_2} = v_{os} + v_{hydro}$$

où  $v_{H_2O_2}$  = vitesse expérimentale de  $H_2O_2$ ,

$v_{os}$  = vitesse électroosmotique, indépendante du point de départ des ions sur le support,

$v_{hydro}$  = vitesse du flux hydrodynamique; elle dépend de la position de départ des ions sur le support.

Dans la Fig. 8 nous avons représenté les courbes de variation de la vitesse moyenne du flux hydrodynamique en fonction de la position de départ des ions. Cette vitesse est obtenue en retranchant de la vitesse expérimentale de  $H_2O_2$ , sa vitesse vraie déterminée selon DE WAEL<sup>10</sup>.

#### DÉTERMINATION DES MOBILITÉS ÉLECTROPHORÉTIQUES ET SÉPARATION DE QUELQUES ÉLÉMENTS TRANSURANIENS EN MILIEU NITRIQUE CONCENTRÉ

Utilisant la méthode expérimentale graphique de DE WAEL<sup>10</sup>, nous avons déterminé les mobilités de U(VI), Pu(IV), Am(III) et Cm(III) dans  $HNO_3$  6 N,  $HNO_3$  10 N et  $HNO_3$  12 N. La feuille de papier "Millipore" est imbibée d'électrolyte et placée sur l'appareil comme il a déjà été indiqué. Tenant compte de notre étude du champ électrique dans le support, on fait passer le courant pendant 10 min avant de déposer les solutions d'ions à étudier; comme nous l'avons montré, le champ électrique est alors stabilisé. On démonte l'appareil et on dépose des gouttes de la solution de l'ion dont on veut déterminer la mobilité, en les plaçant de telle sorte que les déplacements se fassent sur des pistes différentes. On remonte l'appareil et on fait passer le courant le temps nécessaire pour pouvoir observer des déplacements suffisants en fonction de la

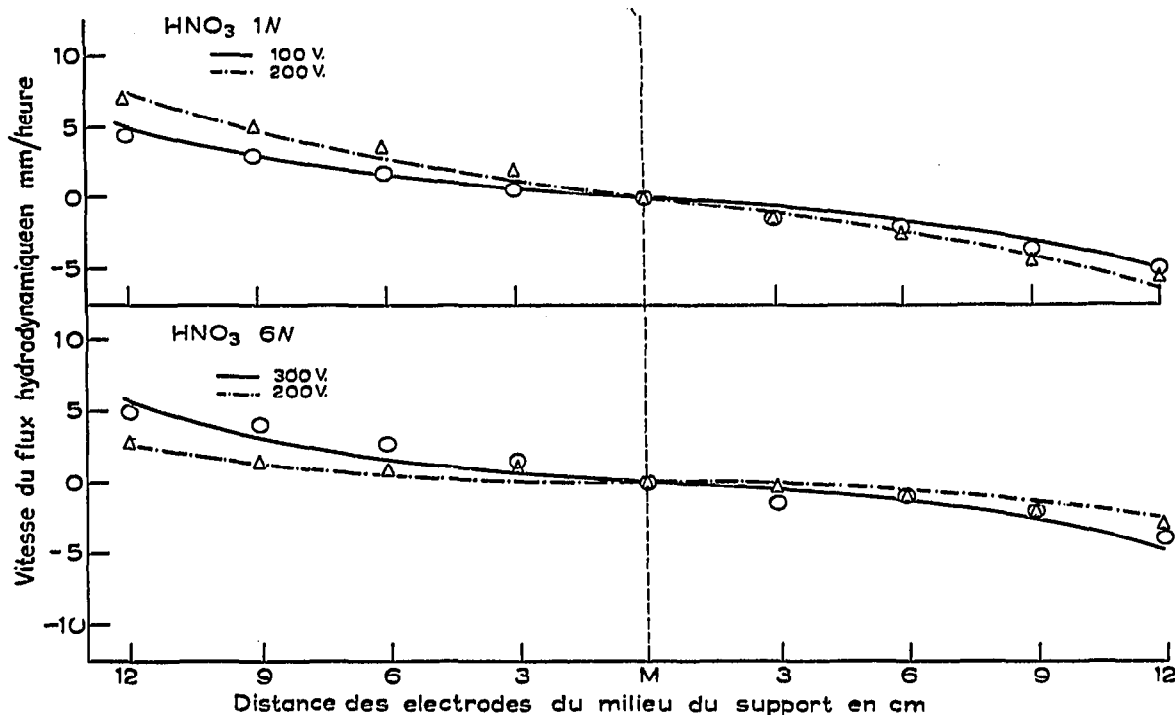


Fig. 8. Variation de la vitesse moyenne du flux hydrodynamique en fonction du point de départ. Migration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Électrolytes: HNO<sub>3</sub> 1 N et HNO<sub>3</sub> 6 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Temps: 2 h.

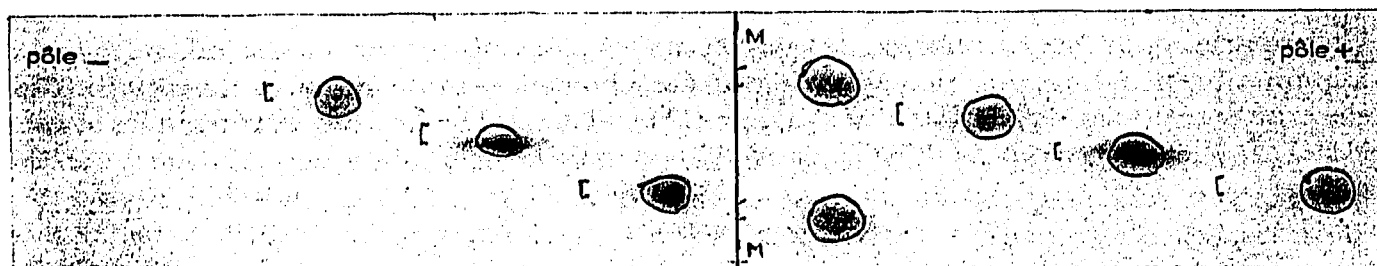


Fig. 9. Autoradiogramme d'un électrophorégramme ayant servi à la mesure de la mobilité de Pu(IV) dans HNO<sub>3</sub> 10 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Tension d'alimentation: 250 V. Temps: 2 h.

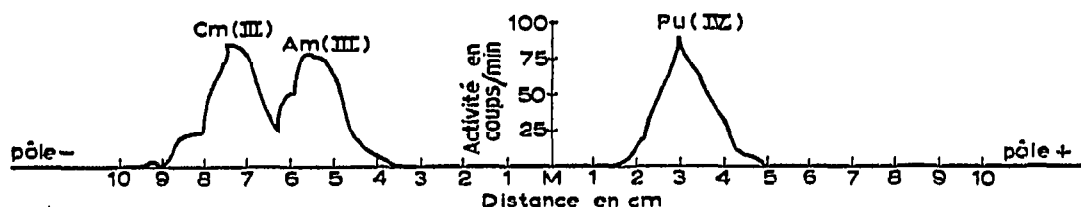


Fig. 10. Séparation de Pu(IV)-Am(III)-Cm(III). Électrolyte: HNO<sub>3</sub> 10 N. Support: papier "Millipore" HAWP. Tension d'alimentation: 250 V. Temps: 6 h.

tension choisie. Nous utilisons une tension d'alimentation de 250 V. Pendant toute la durée de l'expérience, on enregistre la tension entre deux points du support distants de 24 cm, les migrations s'effectuant dans cette zone. Après séchage de la feuille de papier "Millipore" tendue sur une plaque de verre, on a révélé U(VI) par pulvérisation d'une solution aqueuse de thorin; les éléments radioactifs sont révélés par autoradiographie sur film Structurix D 10 Gevaert (Fig. 9).

Toutes nos déterminations de mobilités sont faites à  $5^\circ \pm 1^\circ$ . Les résultats sont donnés au Tableau III. Les valeurs de mobilités ont été corrigées de l'électroosmose, mesurée par la mobilité de  $H_2O_2$  dans les électrolytes correspondants.

TABLEAU III  
MOBILITÉS À  $5^\circ$  DE U(VI), Pu(IV), Am(III) ET Cm(III) EN MILIEU  $HNO_3$  CONCENTRÉ

Elément	Mobilités ( $cm^2/V^{-1}/sec^{-1}$ )		
	$HNO_3$ 6 N	$HNO_3$ 10 N	$HNO_3$ 12 N
U(VI)	$+4.6 \cdot 10^{-5}$	$-1.7 \cdot 10^{-5}$	$-2.0 \cdot 10^{-5}$
$^{239}Pu(IV)$	$+1.9 \cdot 10^{-5}$	$-5.0 \cdot 10^{-5}$	$-5.5 \cdot 10^{-5}$
$^{241}Am(III)$	$+3.5 \cdot 10^{-5}$	$-0.3 \cdot 10^{-5}$	$-0.9 \cdot 10^{-5}$
$^{242}Cm(III)$	$+5.5 \cdot 10^{-5}$	$+1.3 \cdot 10^{-5}$	$+0.2 \cdot 10^{-5}$

On note des différences de complexation importantes par  $NO_3^-$  pour les ions examinés, permettant des séparations analytiques (Fig. 10).

Des travaux sont en cours pour étudier par électrophorèse les complexes d'éléments cis et transuraniens dans des électrolytes forts.

#### RÉSUMÉ

Un appareil pour électrophorèse des ions dans les électrolytes forts a été mis au point. Les membranes d'acétate de cellulose ont été choisies comme support. Les mobilités électrophorétiques de U(VI), Pu(IV), Am(III) et Cm(III) ont été déterminées dans  $HNO_3$  6 N,  $HNO_3$  10 N et  $HNO_3$  12 N. Une séparation est indiquée.

#### SUMMARY

An apparatus for the electrophoresis of ions in strong electrolytes is described. Cellulose acetate membranes were used as the support. The electrophoretic mobilities of U(VI), Pu(IV), Am(III) and Cm(III) were determined in 6 N  $HNO_3$ , 10 N  $HNO_3$  and 12 N  $HNO_3$ . A separation was obtained.

#### BIBLIOGRAPHIE

- W. P. SCHWEDOW ET A. W. STEPANOW, *Radiokhimiya*, 1 (1959) 162.
- H. KUNKEL ET A. TISELIUS, *J. Gen. Physiol.*, 35 (1951) 89.
- M. LEDERER ET F. L. WARD, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 355.
- S. K. SHUKLA ET J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 501; 9 (1962) 455.
- F. ALBERT-RECHT, *Clin. Chim. Acta*, 4 (1959) 627.
- D. C. SMITH ET W. MURCHISON, *J. Med. Lab. Tech.*, 16 (1959) 197.
- C. J. BRACKENRIDGE, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1353.
- D. GROSS, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 194.
- R. AUDUBERT ET S. DE MENDE, *Les Principes de l'Électrophorèse*, Presses Universitaires de France, Paris, 1957.
- J. DE WAEL, *Ciba Found. Symp., Paper Electrophoresis*, J. & A. Churchill, London, 1956, p. 105.