

VERTEILUNG VON BLEI UND WISMUT MITTELS EXTRAKTIONSCROMATOGRAPHIE

Z.ŠULCEK und V.SIXTA

Geologisches Zentralinstitut, Prag 7

Eingegangen am 29. Januar 1970

Es wurde die Verteilung von Wismut und Blei mittels Chromatographie mit umgekehrten Phasen ausgearbeitet. Der Komplex des Wismuts mit Thioharnstoff wird an der Säule eines Sorbens, das aus am Polymer Voltalef verankertem Tri-n-butylphosphat besteht, selektiv sorbiert. Im Medium von 0,5–1%igem Thioharnstoff und 0,1–0,5N Perchlorsäure verläuft die Abtrennung des Wismuts selbst beim Verhältnis Bi : Pb = 1 : 10⁷ vollkommen.

Die wachsenden Ansprüche auf Nutzeffekt und Einfachheit der Verteilungsverfahren riefen eine weitgehende Entfaltung der chromatographischen Verfahren hervor, die in zahlreichen Fällen die Lösung einer Reihe sehr komplizierter analytischer Probleme ermöglichte. In den letzten Jahren machte sich die Chromatographie mit umgekehrten Phasen, die sog. „Extraktionschromatographie“ besonders ausdrucksvoll geltend. Diese Separationstechnik weist eine Reihe von Vorteilen auf¹. Vor allem stellt die Säule, die mit dem aus einer stationären organischen Phase bestehenden Träger gefüllt ist, im wesentlichen einen hochwirksamen kontinuierlichen Extraktor vor, wodurch die Verteilung von Komponenten mit verwandten Eigenschaften ermöglicht wird; so weist beispielsweise eine 11 cm lange Säule von wasserabstoßend gemachtem Silicagel mit Tri-n-butylphosphat mit einem Durchmesser von 3 mm einen Wirkungsgrad von 400 theoretischen Böden auf². Bei höherem Wirkungsgrad des Verteilungsvorgangs ist jedoch die Ausstattung der Apparatur einfacher als bei der Extraktion. Diese Technik kann auch dann zur Anwendung gelangen, wenn sich bei der Extraktion eine stabile Emulsions- und Schaumbildung zeigt, ebenso kann man sich ihrer bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten bedienen.

Demgegenüber weist diese Methode Beschränkungen in der Auswahl des Trägers der organischen Phase auf. Der Träger muß wasserabstoßend sein und muß die Stabilität des verankerten Films des organischen Lösungsmittels an seiner Oberfläche sicherstellen; er darf weder mit der mobilen noch mit der stationären Phase reagieren. Als Grundvoraussetzung für die Auswahl des organischen Lösungsmittels hat die schnelle Einstellung der Zwischenphasengleichgewichte zu gelten. Ein weiterer Vorteil beruht auch auf der Verwertungsmöglichkeit der Ergebnisse, die bei der auf breiter Ebene verarbeiteten Flüssigkeitsextraktionsmethoden gewonnen wurden. Die Elutionsvolumina, fallweise die bei der Dünnschichtchromatographie gewonnenen R_F -Werte stehen in sehr engem Zusammenhang mit den Distributionskoeffizienten^{3,4} und auch die Wirkung der selektiven Maskierreagentien ist analog wie bei der Extraktion.

Die erste, die Extraktionschromatographie behandelnde Arbeit wurde von Boscott⁵ publiziert, übersichtliche Referate wurden von Katychin¹ und Cerrai⁶ veröffentlicht.

Bei Verwendung von Tri-n-butylphosphat als stationäre Phase an verschiedenen Trägern wurden bei der Separation des Urans^{7-9,20,21} weiters bei der Verteilung von Gallium, Zink, Aluminium und Eisen¹⁰⁻¹² sowie bei anderen schwierigen Separationen^{2,13-19,22-24} gute Ergebnisse erzielt. Ähnlich bewährten sich als stationäre Phase an verschiedenen Trägern Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure²⁵⁻⁴¹, flüssige Ionenaustauscher⁴²⁻⁴⁸ und andere Reagentien⁴⁹⁻⁵³.

Das System von Komplexen der Metallionen mit Thioharnstoff wurde bisher in der Extraktionschromatographie nicht untersucht. Eine kurze Bemerkung hinsichtlich der Extraktion des Bi-Thioharnstoff-tri-n-butylphosphatkomplexes aus dem Medium von 3%igem HClO₄ und 6%igem Thioharnstoff wird von Aoki und Tomioka⁵⁴ angeführt. In der vorliegenden Arbeit werden die Bedingungen für die Trennung der Wismutspurenmengen von Blei im Überschuß durch Extraktionschromatographie aus der Thioharnstoff- und Perchlorsäurelösung eingehend untersucht. Als Träger der stationären Phase wurde das Polymer Voltalef herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Reagentien

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des mit einem Quarzprisma versehenen Spektrophotometers „Uvispek-Hilger“ in 10 bis 40 mm-Küvetten durchgeführt. Die Wismutbestimmung mit Hilfe der Atomabsorptionsphotometrie wurde in 45 cm langen Absorptionsküvetten mit einem Durchmesser von 13 mm in der von Rubeška und Moldan⁵⁵ beschriebenen Anordnung unter Verwendung eines Wasserstoff-Luftgemisches als Heizgas durchgeführt. Es wurde die Resonanzlinie Bi 223,0 nm gemessen und die nichtselektive Absorption auf der Linie 227,5 nm korrigiert. Als Strahlungsquelle diente eine mit einer Stromintensität von 12 mA gespeiste Wismutlampe der Firma ASL.

Das von der Firma Lachema gelieferte Tri-n-butylphosphat wurde durch Erhitzen mit 0,5%iger NaOH-Lösung gereinigt; durch nachfolgendes Waschen mit 5%iger NaOH-Lösung wurde das Mono- und Dibutylphosphat entfernt⁸.

Die BiOClO₄-Stammlösung wurde durch Lösen von 0,1000 g Metall (Reinheit 99,999% Bi) in 5 ml konz. HNO₃ hergestellt. Nach Verdampfen der überschüssigen Säure wurden die entstandenen Nitrate durch Abrauchen mit 5 ml 70%iger HClO₄ in Perchlorate überführt. Die ausgeschiedenen Salze wurden in Wasser gelöst, worauf die Lösung im Meßkolben auf ein Volumen von 1000 ml aufgefüllt wurde. Die 50, 100 und 500 mg Pb²⁺ in 1 ml enthaltenden Pb(ClO₄)₂-Lösungen wurden durch Lösen der entsprechenden analysenreinen PbCO₃-Menge in 10M-HClO₄ in der Weise hergestellt, daß die Konzentration der überschüssigen Säure 0,1M betrug. Die Blei(II)-Ionenkonzentration in diesen Lösungen wurde mittels chelatometrischer Titration mit ÄDTE unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator bestimmt. Die Reinheit des PbCO₃ wurde mit Hilfe optischer Spektralanalyse und in der letzten Arbeitsphase mit der Atom-Absorptionsphotometrie nach der vorgeschlagenen chromatographischen Verteilung kontrolliert. Der gefundene Wismutgehalt war kleiner als $5 \cdot 10^{-6}\%$.

Der Träger der stationären Phase „Voltalef 300 CHR“ (analog dem Präparat KEL-F, d.i. Polychlortrifluoräthylen), ein Erzeugnis der Fa. Elektrochimie Ugine (Bénité, Rhône 69) wurde gesiebt und es wurde die Fraktion mit einer Korngröße von 0,15–0,30 mm herangezogen.

Herstellung der Kolonne

Zur Chromatographie dienten 15 cm lange Glaskolonnen (Innendurchmesser 8 mm) mit einem trichterförmig verbreiterten oberen Kolonnenteil.

In ein 50 ml-Becherglas wurden 1,5 g gesiebte Trägerfraktion eingewogen, worauf der Inhalt nach Zugabe von 1,5 ml Tri-n-butylphosphat intensiv gemischt wurde. Das homogene Gemisch wurde in die chromatographische Kolonne übertragen und vor der Sorption mit 50 ml HClO_4 -Lösung von gleicher Konzentration, wie sie die zu analysierende Lösung aufwies, gewaschen. Der obere Kolonnenteil wurde mit einer kleinen Menge Zellulosewatte abgedichtet. Das interstitiale, mit 5%iger Na_2SO_4 -Lösung bestimmte Volumen betrug 1,5–2,5 ml.

Mittels einer Kolonnenfüllung können 30–50 Verteilungsoperationen durchgeführt werden. Die Erschöpfung der Kolonne macht sich zuerst durch Auswaschen der stationären Phase aus dem Frontgebiet der Kolonne, d. i. bei der Sorption des Bi-Thioharnstoffkomplexes durch Verschiebung der Sorptionszone aus dem Frontgebiet der Kolonne in ihren mittleren Teil geltend.

ERGEBNISSE

Wismutbestimmung

Der Verlauf der chromatographischen Verteilung wurde einerseits mittels der beschriebenen Atom-Absorptionsphotometrie⁵⁵ andererseits mittels der spektrophotometrischen Wismutbestimmung im Medium von 3%iger Thioharnstoff- und 1–1,5M- HClO_4 -Lösung analytisch kontrolliert⁵⁶. Durch die Gegenwart von Thioharnstoff im Eluat werden beide, zur Wismutendbestimmung verwendeten Methoden beeinflusst. Bei der Atom-Absorptionsphotometrie werden durch Thioharnstoff die Werte der nichtselektiven Absorption erhöht. In Gegenwart einer kleinen Menge dieser Substanz (weniger als 0,1 g, d. i. eine Menge, die im interstitialen Volumen vor der Wismutelution zurückbleibt) kann jedoch Wismut verlässlich bestimmt werden, falls die Reagenskonzentration in der Standard- und zu analysierenden Lösung ungefähr die gleiche ist.

Die spektrophotometrische Wismutbestimmung mit Thioharnstoff wird durch eine Trübung gestört, die bei der Einstellung der Lösungen entsteht. Die Trübung kann durch vorhergehende Oxydation des Eluats, am besten mit 5%igem NaMnO_4 , und durch nachfolgende Reduktion des überschüssigen Permanganats mit Ascorbinsäure beseitigt werden.

Sorption des Bi-Thioharnstoffkomplexes

Mit Rücksicht auf die zeitlichen Ansprüche hinsichtlich der chromatographischen Verteilung, der verwendeten Ausmaße und des bekannten interstitialen Kolonnenvolumens wurden vorher die Maximalvolumina der Waschflüssigkeit und des Elutionsreagens, und zwar in beiden Fällen 40 ml, bestimmt. Das Volumen der zu sorbierenden Lösung bewegte sich in Grenzen von 5–100 ml. Das Volumen der Waschflüssigkeit betrug ungefähr das Zwanzigfache des interstitialen Volumens; dieses Volumen ist für das vollständige Auswaschen der Metallionen, die unter den gegebenen Bedingungen von der Kolonne nicht sorbiert werden, völlig ausreichend.

Die Wismutsorption wurde in weiten Grenzen der Perchlorsäure (0,1–2M) und der Thioharnstoffkonzentration (0,1–10%) untersucht. Die Lösung, die 1–100 $\mu\text{g Bi}^{3+}$ (ggf. eine angegebene Menge Pb^{2+}), HClO_4 und Thioharnstoff im 10–100 ml-Volumen enthielt, wurde durch eine mit dem Träger Voltalef mit Tri-n-butylphosphat gefüllte Kolonne geführt, die vorher mit 50 ml HClO_4 von gegebener Konzentration gewaschen wurde. Nach dem Einsickern der Flüssigkeit in die Säule (Durchlaufgeschwindigkeit 0,5–1 ml/min) wurde die Kolonne mit 40 ml HClO_4 -Lösung und Thioharnstoff von gleicher Konzentration, wie sie die ursprüngliche Lösung aufwies,

durchgewaschen. Die Elution des sorbierten Bi-Thioharnstoffkomplexes wurde mit 40 ml 0,5M-HClO₄ durchgeführt. Das Eluat wurde in einem 50 ml-Meßkolben gesammelt und nach Auffüllen mit Wasser bis zur Marke wurde die Wismut-, ggf. Bleibestimmung, durchgeführt.

Wie aus den in Tabelle I angeführten Ergebnissen hervorgeht, verläuft die Sorption des Bi-Thioharnstoffkomplexes in weiten Grenzen der Perchlorsäure- und Thioharnstoffkonzentration vollständig. Die sorbierten Teilchen bilden beim Frontgebiet der Säule eine intensiv gelbe Zone, in Abwesenheit von Thioharnstoff gehen die Bismutylionen quantitativ durch die Säule. Durch die Tatsache, daß das zu sorbierende Produkt intensiv gefärbt ist, wird eine leichte Verfolgung der Zonenbewegung im Verlauf des chromatographischen Prozesses und die semiquantitative Bestimmung des Wismutgehaltes ermöglicht. Die Reaktion ist sehr empfindlich; im Medium von 3%iger Thioharnstofflösung und 0,1–0,5M-HClO₄ äußert sich die Gegenwart von 1 µg Bi³⁺ in 100 ml Lösung durch Entstehen eines schwachgelben Streifens. Der sorbierte Bi-Thioharnstoffkomplex wird aus der Kolonne sehr leicht eluiert; insofern die wäßrige Phase keinen Thioharnstoff enthält, erfolgt augenblicklich Wismutelution.

TABELLE I

Sorption des Bi-Thioharnstoffkomplexes aus dem Medium von Perchlorsäure und Thioharnstoff
Gegeben 100 µg Bi; die angeführten Werte bezeichnen die Prozente der Bi-Sorption; Volumen 10 ml.

HClO ₄ mol/l	% Thioharnstoff						
	0,1	0,3	0,5	1	3	5	10
0,1	20	96,7	97,2	97,8	97,0	98,5	98,0
0,5	32	99	99,7	98,7	96,8	98,1	—
1	12	98	100,0	98,5	98,5	98,0	77
1,5	9	99,7	98,7	99,5	87	50	—
2	8	30	44	83	72	31	8

Im Vergleich mit den für die spektrophotometrische Bestimmung angegebenen Bedingungen⁵⁶ (3% Thioharnstoff, 0,1–2M-HClO₄) verläuft die Wismutsorption im Medium von 2M-HClO₄ unvollständig, die Zonenbewegung beim Durchwaschen der Kolonne geht schnell vor sich und die gewonnenen Werte weisen eine merkliche Streuung auf. Demgegenüber kann bei niedrigerer Azidität die Thioharnstoffmenge größenordnungsmäßig verringert werden; noch in 0,3%iger Thioharnstoff- und 1,5M-HClO₄-Lösung wird Wismut in der Kolonne quantitativ sorbiert. Unter diesen Bedingungen ist die sorbierte Lösung fast farblos, im Frontgebiet entsteht jedoch wiederum eine intensiv gelbe Sorptionszone.

Trennen des Wismuts vom Bleiüberschuß

Im Bereich der Thioharnstoff- und Perchlorsäurekonzentration, wo völlige Sorption des Bi-Thioharnstoffkomplexes erfolgt, wurde die Trennung der Mikrogrammengen des Wismuts von überschüssigen Blei(II)-ionen untersucht. Die Versuche wurden mittels des beschriebenen Verfahrens durchgeführt und ihre Ergebnisse sind in den Tabellen II und III zusammengefaßt.

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, kann in Gegenwart überschüssiger Blei(II)-ionen in der Stammlösung der gesamte Bereich der Thioharnstoff- und Perchlorsäurekonzentrationen, in denen die quantitative Sorption des Wismuts allein verläuft, nicht herangezogen werden. In höhere Thioharnstoffkonzentrationen enthaltenden Lösungen (3–10%) erfolgt die Bildung einer unlöslichen kristallinen Phase, und zwar

TABELLE II

Trennen des Wismuts vom Bleiüberschuß

Die angeführten Werte geben die Prozente der Wismutsorption auf Grund der Bestimmung mittels der Atom-Absorptionsphotometrie an.

HClO ₄ Mol/l	Verhältnis Pb : Bi	% Thioharnstoff			
		0,3	0,5	1	3
0,1	10 ^{3a}	101,0	100,3	97,2	100,0
	10 ^{4b}	96,0	97,5	99,0	^g
	10 ^{6c}	24,0 ^d , 98,0	22,0 ^d , 99,0	100,0	^g
	10 ^{7e}	—	59,0 87,0	101,0	—
0,5	10 ^{3a}	99,7	100,3	98,1	^g
	10 ^{4b}	98,0	97,0	97,5	^g
	10 ^{6c}	20,0 ^d , 90,0	25,0 ^d , 102,0	102,0	^g
	10 ^{7e}	—	100,5	108,0	—
1	10 ^{3a}	100,0	100,0	98,7	^g
	10 ^{4b}	98,0	99,0	99,0	^g
	10 ^{6c}	20,0 ^d , 51,0	63,0	70	^g
	10 ^{7e}	—	—	—	—
1,5	10 ^{3a}	96,1	100,0	99,7	^g
	10 ^{4b}	42,0	50,0	99,0 ^f	^g
	10 ^{6c}	—	—	—	—
	10 ^{7e}	—	—	—	—

Gegeben: ^a 0,1 g Pb, 100 µg Bi, Volumen 10 ml; ^b 1,0 g Pb, 100 µg Bi, Volumen 20 ml; ^c 10,0 g Pb, 10 µg Bi, Volumen 100 ml; ^d 10,0 g Pb, 10 µg Bi, Volumen 30ml; ^e 10,0 g Pb, 1 µg Bi, Volumen 100 ml; ^f sehr unscharfe Diffusionszone; ^g Ausscheiden der kristallinen Phase.

entweder bereits bei der Herstellung der Stammlösung oder im Innern der Kolonne beim chromatographischen Prozeß. Zuzufolge dieser Erscheinung beläuft sich die verwendbare, maximale Thioharnstoffkonzentration auf 1%. In niedrige Reagenskonzentrationen enthaltenden Lösungen (0,3%) und in den Lösungen mit höheren HClO₄-Konzentrationen, wo ein Teil des Reagens in nichtreaktiver protonisierter Form enthalten ist, tritt offensichtlich zuzufolge der Kompetition der Blei(II)- und Bismutylionen sowie der Liganden Verringerung der Stabilität des Bi-Thioharnstoffkomplexes und damit unvollständige Wismutsorption ein. Die quantitative Sorption kann durch Vergrößerung des Volumens und damit durch Erhöhung der absoluten Reagensmenge in der zu sorbierenden Lösung erreicht werden.

TABELLE III

Bleisorption (%) bei der chromatographischen Verteilung

Gegeben 10 g Pb, 10 µg Bi im Volumen von 100 ml. Pb chelatometrisch bestimmt.

HClO ₄ mol/l	% Thioharnstoff	
	0,5	1
0,1	0,006	< 0,006
0,5	< 0,006	0,012

Wie aus den durchgeführten Versuchen hervorgeht, ist auf Grund der in Tabelle II angeführten Ergebnisse als geeignetestes Medium zur Verteilung von Blei und Wismut bis zum Verhältnis 10⁷ eine 1%ige Thioharnstofflösung in 0,1M-HClO₄, bzw. eine 0,5–1%ige Thioharnstofflösung in 0,5M-HClO₄ im 100 ml-Volumen anzusehen.

Gleichzeitig wurde der Grad der durch sorbierte Blei(II)-ionen verursachten Verunreinigungen des Wismut enthaltenden Eluats untersucht. Unter den angeführten Optimalbedingungen enthält das Eluat weniger als 0,01% der ursprünglichen Bleimenge. Die Blei(II)-ionenkonzentration im Eluat wird soweit gesenkt, daß die sehr empfindliche Bestimmung von Wismut-Mikrogrammengen mittels Atom-Absorptionsphotometrie in Absorptionsküvetten durchgeführt werden kann.

Die beschriebene chromatographische Methode in Kombination mit der Atom-Absorptionsphotometrie gestattet, noch 1 · 10⁻⁵% Wismut im Blei von hoher Reinheit zu bestimmen und ist auch zur Spurenbestimmung dieses Metalls in Bleiverbindungen, beispielsweise in Blei(II)-carbonat und -oxid, in Blei(II)-perchlorat u.s.w. geeignet.

LITERATUR

1. Katychin G. S.: *Ž. Anal. Chim.* 20, 615 (1965).
2. Siekierski S., Fidelis I.: *J. Chromatog.* 4, 60 (1960).
3. Lederer E., Lederer L.: *Chromatography*. Elsevier, New York 1957.
4. Bark L. S., Graham R. J. T.: *Talanta* 13, 1281 (1966).
5. Boskott R. J.: *Nature* 159, 342 (1947).
6. Cerrai E.: *Chromat. Rev.* 6, 129 (1964).
7. Hayes T. J., Hamlin A. G.: *Analyst* 87, 770 (1962).
8. Hayes M. R., Wright J. S.: *Talanta* 11, 607 (1964).
9. Hamlin A. G., Roberts B. J., Loughlin W., Walker S. G.: *Anal. Chem.* 33, 1547 (1961).
10. Alimarin I. P., Bošova T. A.: *Ž. Anal. Chim.* 21, 411 (1966).
11. Alimarin I. P., Bošova T. A., Eršova N. I., Kiseleva A. P.: *Vestnik Moskov. Gos. Univ. Ser. Chim.* (4), 55 (1967).
12. Alimarin I. P., Eršova N. I., Bošova T. A.: *Vestnik Moskov. Gos. Univ. Ser. Chim.* (4), 51 (1967); *Anal. Abstr.* 15, 5895, 1968.
13. Siekierski S., Komlinskaja B.: *Atomnaja Energ.* 7, 160 (1959).
14. Hu C. T., Liu C. L.: *Ko Hsueh Tung Pao (Sci. Sinica (Peking))* 1103 (1963).
15. Hu C. T., Liu C. L.: *Hua Hsueh Hsueh Pao (Acta Chim. Sinica)* 31, 267 (1965).
16. Hu C. T.: *Kexue Tongbao* 9, 63 (1964); siehe *Analyst* 92, 63 (1964).
17. Fidelis I., Gwozdz R., Siekierski S.: *Nukleonika (Warschau)*, 8, 319 (1963).
18. Ueno K., Hoshi M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 2183 (1966).
19. Partidge S. M., Swain T.: *Nature* 166, 272 (1950); *Nature* 167, 79 (1951).
20. Beranová H., Novák M.: diese Zeitschrift 30, 1073 (1965).
21. Beranová H., Novák M.: diese Zeitschrift 32, 437 (1967).
22. Duncan G., Bark L. S., Graham R. J. T.: *Proc. Soc. Anal. Chem.* 3, 145 (1966).
23. Bark L. S., Duncan G., Graham R. J. T.: *Analyst* 92, 31 (1967).
24. Bark L. S., Duncan G., Graham R. J. T.: *Analyst* 92, 347 (1967).
25. Marsh S. F.: *Anal. Chem.* 39, 641 (1967).
26. Pierce T. B., Flint R. F.: *Anal. Chim. Acta* 31, 595 (1965).
27. Moore F. L., Jurriaanse A.: *Anal. Chem.* 39, 733 (1967).
28. Holzapfel H., Le Viet L., Werner G.: *J. Chromatog.* 20, 580 (1965).
29. Zemska M. G. & Mitarb.: *Zavodsk. Lab.* 33, 667 (1967).
30. Kooi J., Boden R., Wijkstra J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 2300 (1964).
31. Kooi J., Boden R.: *Radiochim. Acta* 3, 226 (1964).
32. Gavrilov K. A., Starý J., Gwozdz E., Tung Seng Wang: *Talanta* 13, 471 (1966).
33. Cerrai E., Testa C.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1045 (1963).
34. Pierce T. B., Hobbs R. S.: *J. Chromatog.* 12, 74 (1963).
35. Pierce T. B., Peck P. F., Hobbs R. S.: *J. Chromatog.* 12, 81 (1963).
36. Winchester J. W.: *J. Chromatog.* 10, 502 (1963).
37. Sochacka R. J., Sierkierski S.: *J. Chromatog.* 16, 376 (1964).
38. Kooi J.: *Radiochim. Acta* 5, 91 (1966).
39. Huff E. A., Kulpa S. J.: *Anal. Chem.* 38, 939 (1966).
40. Lieser K. H., Bernhard H.: *Z. Anal. Chem.* 219, 401 (1966).
41. Pierce T. B., Flint R. F.: *J. Chromatog.* 24, 141 (1966).
42. Cerrai E., Testa C.: *J. Chromatog.* 6, 443 (1961).
43. Pierce T. B., Henry W. M.: *J. Chromatog.* 23, 457 (1966).
44. Brinkman V. A. T., de Vries G.: *J. Chromatog.* 17, 142 (1965).
45. Barbano P. G., Rigali L.: *J. Chromatog.* 29, 309 (1967).

46. Horwitz E. P., Orlandini K. A., Bloomquist C. A. A.: *Inorg. Nucl. Chem. Letter* 2, 87 (1966); *Anal. Abstr.* 14, 4630 (1967).
47. Huff E. A.: *J. Chromatog.* 27, 229 (1967).
48. Sastri M. N., Rao A. P., Sarma A. R. K.: *Indian J. Chem.* 4, 287 (1966).
49. Fritz J. S., Frazee R. T.: *Anal. Chem.* 37, 1358 (1965).
50. Maštalka V.: *Chem. listy* 59, 1446 (1965).
51. Lee D. A.: *J. Chromatog.* 26, 342 (1967).
52. Nelson F.: *J. Chromatog.* 20, 378 (1965).
53. Werner G.: *J. Chromatog.* 22, 400 (1966).
54. Aoki F., Tomioka H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1557 (1965).
55. Rubeška I., Moldan B.: *Vorlesung am I. Intern. Symposium über die Atom-Absorptionsphotometrie, Prag 1967.*
56. Šulcek Z.: *Private Mitteilung.*

Übersetzt von K. Grundfest.