

CHROM. 4659

SÉPARATION DE LANTHANIDES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR  
PAPIER ÉCHANGEUR D'IONS SA-2 EN MILIEU  
 $\alpha$ -HYDROXYISOBUTYRIQUE

J. C. FENYO ET E. SELEGNY

*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen (France)*

ET

S. GUSMINI ET C. DUBUQUOY

*C.E.A., Sous-Direction des Essais, Centre d'Études de Bruyères le Chatel (France)*

(Reçu le 14 février 1970)

## SUMMARY

*Separation of lanthanides by chromatography on ion-exchange paper SA-2 in  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate medium*

Quick separation of the rare earths La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu and Y was accomplished by chromatography on strongly acidic ion-exchange paper (SA-2) with ammonium  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate as the eluent. Calculations on complex formation show that the most selective distribution factor between these metals will be obtained when using 0.24 M  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate at pH 5.0. These conclusions have been confirmed experimentally. The optimal operation conditions are discussed and illustrative examples of the separation of rare earths from fission products are provided. The technique can be used for even a few tenths of micrograms of each element.

## INTRODUCTION

La difficulté de séparation des lanthanides provient de la similitude de leurs propriétés physiques et chimiques. Tant à l'échelon analytique que préparatif, de nombreuses méthodes ont été expérimentées avec plus ou moins de succès. Il est possible de diviser en trois grandes parties les méthodes microanalytiques (quelques dizaines de microgrammes au plus de séparation) par chromatographie sur papier:

(1) Chromatographie de partage avec élution en milieu organique<sup>1-8</sup>. Les résultats montrent que la méthode n'aboutit pas à de bonnes résolutions rapides d'un grand nombre d'éléments.

(2) Chromatographie sur papiers préalablement traités au moyen d'échangeurs d'ions liquides, soit d'échangeur d'anions (la tri-*n*-octylamine)<sup>9,10</sup>, soit d'échangeur de

cations (l'acide di(2-éthylhexyl) orthophosphorique)<sup>11-13</sup>. Les séparations ne sont satisfaisantes que pour des éléments non voisins car les taches sont assez étalées. En utilisant comme phase fixe le DNS (acide dinonylnaphtalène sulfonique) et comme éluant des solutions aqueuses mixtes d'acides complexants comme l'EDTA, l'acide lactique ou l'acide hydroxybutyrique dans NaClO<sub>4</sub>, WERNER a obtenu de bons résultats<sup>14,15</sup>. Le système se comporte comme un échangeur de cations, mais le temps de développement est long (10 à 12 h).

(3) Chromatographie sur papiers échangeurs d'ions, soit dans des supports imprégnés d'échangeurs cationiques minéraux comme le phosphate de zirconium<sup>16</sup> (les facteurs de séparation sont faibles), soit d'échangeurs synthétiques (essais de LEDERER<sup>17</sup>), soit le plus souvent sur échangeurs d'anions ammonium quaternaire<sup>18,19</sup>. Une investigation systématique sur papiers échangeurs d'anions à base de cellulose chimiquement modifiée<sup>20</sup> par élution en milieu citrique n'a pas abouti à une séparation satisfaisante. On a en effet calculé un facteur de séparation de 2.6 pour Ce-Eu, ce qui est faible pour deux éléments éloignés. Sur papier SB-2, SAKODYNSKY<sup>21</sup> a obtenu de bons résultats en éluant par HNO<sub>3</sub> dans le méthanol, mais on a encore la présence d'un milieu organique qui augmente le temps de résolution. Signalons enfin un travail par chromatographie circulaire accélérée, sur papier SA-2 (réf. 22) pour de très faibles quantités.

On rencontre dans la littérature, un nombre considérable de travaux concernant la séparation à l'échelon analytique (de l'ordre du centigramme) sur colonnes d'échangeurs d'ions, en particulier en milieux citrique, lactique et  $\alpha$ -hydroxyisobutyrique. C'est ce dernier complexant qui amène les résultats les plus probants dans de bonnes conditions expérimentales<sup>23,24</sup>. Les facteurs de séparation entre deux éléments voisins sont de l'ordre de 1.6 à 2.0. On retrouve de récents travaux développant le sujet<sup>25-27</sup>. Si en chromatographie sur papier échangeur l'emploi de ce complexant n'est pas cité, en électrophorèse à haute tension, il donne satisfaction<sup>28,29</sup>.

Ce sont ces raisons qui nous ont incités à étudier un système papier SA-2 (qui contient des grains de résine à groupements échangeurs sulfoniques identiques à ceux utilisés en colonne), acide  $\alpha$ -hydroxyisobutyrique ( $\alpha$ -HIB).

### *Étude du système papier SA-2 |acide $\alpha$ -HIB| Lanthanides*

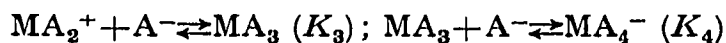
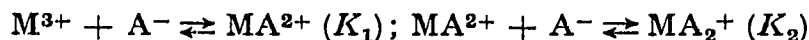
#### *La complexion par l'acide $\alpha$ -HIB*

Symbolisons par M<sup>3+</sup> un cation lanthanide et AH l'acide. On sait que les complexes formés sont du type MA<sup>2+</sup>, MA<sub>2</sub><sup>+</sup>, MA<sub>3</sub> et MA<sub>4</sub><sup>-</sup>, dont l'importance respective est fonction de la concentration en acide C<sub>A</sub> et du pH. Les constantes d'instabilité de ces diverses espèces sont connues<sup>30,31</sup>. Le pouvoir complexant augmente avec le numéro atomique; on remarque que le lanthane ne donne que LaA<sup>2+</sup> et LaA<sub>2</sub><sup>+</sup>, le cérium ne conduit pas à CeA<sub>4</sub><sup>-</sup>. L'affinité des échangeurs d'ions dépendant de la charge<sup>32</sup>, il était intéressant de calculer a priori un système sélectif papier-complexant-lanthanide.

#### *Calcul du système sélectif; rapport des complexions en solution*

Définissons par R<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>0</sub>, R<sub>-1</sub>, les quantités [M<sup>3+</sup>]/ $\Sigma M$ , [MA<sup>2+</sup>]/ $\Sigma M$ , [MA<sub>2</sub><sup>+</sup>]/ $\Sigma M$ , [MA<sub>3</sub>]/ $\Sigma M$  et [MA<sub>4</sub><sup>-</sup>]/ $\Sigma M$ . On a évidemment:  $\Sigma M = [M^{3+}] + [MA^{2+}] + [MA_2^+] + [MA_3] + [MA_4^-]$ .

Les équilibres de complexion s'écrivent:



$$[MA^{2+}] = \frac{[A^{-}] [M^{3+}]}{K_1}; [MA_2^{+}] = \frac{[A^{-}]^2 [M^{3+}]}{K_1 K_2}$$

$$[MA_3] = \frac{[A^{-}]^3 [M^{3+}]}{K_1 K_2 K_3}; [MA_4^{-}] = \frac{[A^{-}]^4 [M^{3+}]}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

On obtient donc:

$$\Sigma M = [M^{3+}] \left[ 1 + \frac{[A^{-}]}{K_1} + \frac{[A^{-}]^2}{K_1 K_2} + \frac{[A^{-}]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[A^{-}]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \right]$$

ce qui conduit à:

$$R_3 = \frac{[M^{3+}]}{\Sigma M} = \frac{1}{1 + \frac{[A^{-}]}{K_1} + \frac{[A^{-}]^2}{K_1 K_2} + \frac{[A^{-}]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[A^{-}]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}$$

Soit  $C_A$  la concentration en acide,

$$C_A = [A^{-}] + [AH] + [MA^{2+}] + [MA_2^{+}] + [MA_3] + [MA_4^{-}].$$

On peut considérer qu'en conditions limites de partage, tous les termes en  $[MA]$  sont négligeables, comme c'est le cas en chromatographie sur papier. Si  $K_a$  est la constante de dissociation de l'acide:

$$[A^{-}] = \frac{C_A \cdot K_a}{(K_a) + [H^{+}]}$$

Connaissant  $C_A$ ,  $K_a$  et  $[H^{+}]$ , on peut ainsi calculer  $R_3$ .

$$\text{Or } R_2 = \frac{[MA^{2+}]}{\Sigma M} = \frac{[A^{-}]}{K_1} \cdot \frac{[M^{3+}]}{\Sigma M} = R_3 \frac{[A^{-}]}{K_1}$$

$$\text{De même } R_1 = R_3 \frac{[A^{-}]^2}{K_1 K_2}; R_0 = R_3 \frac{[A^{-}]^3}{K_1 K_2 K_3}; R_{-1} = R_3 \frac{[A^{-}]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

La mise en évidence d'un système sélectif (valeurs de  $R_F$  les mieux distribuées) est donc fonction de  $[A^{-}]$ . À l'aide d'une calculatrice Olivetti Programma 101, on a trouvé la valeur la plus favorable:  $[A^{-}] = 0.12$ . Il apparaît alors une infinité de solutions favorables,  $[A^{-}]$  dépendant naturellement de la concentration totale en acide et du pH. Voir le Tableau I.

La et Ce toujours cations auront des  $R_F$  faibles, Sm, Eu et Y des  $R_F$  élevés. On constate un grand espace entre Nd et Sm qui correspond au Pm, non inclus dans le Tableau I, faute de données. Ce type de calcul permet de mieux comprendre le phénomène. Le choix des meilleures conditions afin de séparer simultanément un grand nombre d'éléments doit être tel que les éléments soient plus ou moins complexés, mais jamais entièrement ni nullement, ce qui permet d'éviter de faire appel à des techniques comme le gradient de concentration ou de pH pour obtenir une gamme étendue de  $R_F$ . Par contre, pour ne séparer que deux ou trois éléments, les conditions ne seront pas les mêmes, car on aura plus de latitude sur les valeurs de  $R_F$ .

TABLEAU I

VALEURS DE  $R_x$  POUR  $[A^-] = 0.12$ 

|          | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Y    |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| $R_3$    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| $R_2$    | 0.13 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | —    | —    |
| $R_1$    | 0.87 | 0.75 | 0.45 | 0.11 | 0.10 | 0.08 | 0.03 |
| $R_0$    | —    | 0.23 | 0.31 | 0.56 | 0.30 | 0.29 | 0.22 |
| $R_{-1}$ | —    | —    | 0.22 | 0.29 | 0.59 | 0.62 | 0.75 |

*Correction pour séquestration par la résine.* Dans un travail précédent<sup>33</sup>, nous avons déjà examiné l'effet qui résulte de l'extraction des ions de la solution par le papier SA-2. Dans le cas présent, il est plus simple d'admettre que les coefficients de distribution, en l'absence de complexant, sont sensiblement de même ordre de grandeur pour l'ensemble des terres rares entre solution et papier échangeur. La présence de ce dernier dans le système retardera d'environ une unité pH le pouvoir complexant de la solution. C'est donc pour  $C_A = 0.24 M$  et pH 5.0 que se situent les meilleures conditions.

## RÉSULTATS

En faisant varier  $C_A$  et le pH, nous avons obtenu expérimentalement diverses valeurs de  $R_F$ . La chromatographie donnant des résultats dont la reproductibilité est assez médiocre, en valeurs absolues, mais satisfaisantes en valeurs relatives, ce sont des moyennes. Voir le Tableau II.

TABLEAU II

VALEURS DE  $R_F$  POUR DIVERSES CONCENTRATIONS  $C_A$  EN ACIDE ET DIVERS pH

T = trainée importante dans le sens du front.

|    | $C_A/pH$ |         |         |         |          |          |          |         |
|----|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|---------|
|    | 0.1/5.0  | 0.1/6.0 | 0.2/4.2 | 0.2/6.0 | 0.24/5.0 | 0.25/4.8 | 0.44/4.1 | 0.5/6.0 |
| La | 0.01     | 0.01    | 0.01    | 0.09    | 0.08     | 0.11     | 0.16     | ~1      |
| Ce | 0.01     | 0.01    | —       | 0.14    | 0.17     | 0.23     | 0.33     | —       |
| Pr | 0.01     | 0.01    | 0.06    | 0.27    | 0.25     | 0.34     | 0.45     | —       |
| Nd | 0.02     | 0.02T   | 0.09    | 0.30T   | 0.35     | 0.46     | 0.58     | —       |
| Sm | 0.05     | 0.05T   | 0.22    | —       | 0.63     | 0.79     | —        | —       |
| Eu | 0.10     | 0.10T   | 0.36    | —       | 0.77     | —        | —        | —       |
| Y  | —        | —       | 0.59    | —       | 0.93     | —        | —        | —       |

Il est intéressant de calculer les facteurs de séparation pour les meilleures conditions expérimentales; pour deux ions 1 et 2, c'est le rapport:  $[1/(R_F - 1)_1]/[1/(R_F - 1)_2]$ .

Dans la séquence suivante, la valeur numérique de ce coefficient est relative aux deux éléments qui l'encadrent.

La | 2.3 | Ce | 1.6 | Pr | 1.6 | Nd | 3.2 | Sm | 2.0 | Eu | 4.1 | Y

Ce sont des valeurs élevées.

Dans la pratique, il n'est pas suffisant que les  $R_F$  soient différents pour obtenir de bonnes séparations; encore est-il nécessaire que les taches ne soient pas trop étalées comme il arrive souvent en chromatographie. Dans ce cas, le mode opératoire revêt une grande importance.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Mise en solution des terres rares*

Nous avons constitué des solutions mères à 100 mg/ml en attaquant les oxydes par l'acide nitrique au  $\frac{1}{3}$ , puis un mélange des sept éléments à 15 mg/ml de chacun d'entre eux. On a parfois repris par la solution servant au développement, les résultats sont identiques dans les deux cas.

### *Conditionnement du papier SA-2*

C'est un mélange à 40-45% en poids de grains de résine Amberlite IR-120 très fins noyés dans l' $\alpha$ -cellulose, livré sous forme  $\text{Na}^+$ ; ses propriétés chimiques sont évidemment les mêmes que celles de la résine: grande affinité pour les ions trivalents, pas de sélectivité pour les terres rares. Il contient des impuretés dont  $\text{Fe}^{3+}$ ; aussi lui avons nous fait subir le traitement suivant:  $\text{HCl } 4 M - \text{NH}_4\text{SCN } 4 M - \text{NH}_4\text{OH } 3 M - \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ } 3 M$ . Entre chaque opération, on rince abondamment à l'eau déionisée. Le support se trouve ainsi finalement sous forme  $\text{NH}_4^+$ .

### *Préparation du complexant*

Nous avons utilisé un produit Fluka pur (>98%). Les solutions sont préparées par pesée et ajustage au pH voulu par l'ammoniaque du commerce. Il est préférable de les préparer juste avant l'emploi (comme pour l'acide lactique ou l'acide citrique).

### *Développement*

L'expérience nous a montré que la technique descendante était supérieure à la chromatographie ascendante: nécessité d'une quantité de développant moindre, et surtout avance du front plus régulière. Les conditions dans lesquelles les meilleurs résultats sont obtenus sont assez critiques; nous décrivons ci-après le mode opératoire adopté.

On effectue le dépôt par une micropipette Pedersen de  $2 \mu\text{l}$  (soit  $30 \mu\text{g}$  de chaque élément) à 8 cm du bord supérieur de la bande sous forme de tache ou mieux de trait sur une largeur de 1 cm; dans ce cas, les traînées sont réduites. 5 cm de la bande (de longueur totale 55 cm) trempent dans le réservoir de solvant. L'expérience demande environ 3 h. Pour des papiers de lots différents, ce temps est variable. Nous avons par exemple constaté une durée de  $3\frac{1}{2}$  h pour un autre échantillon. Il n'est pas nécessaire de saturer préalablement la cuve (Chromatank Shandon Panglas 300) car le solvant utilisé est l'eau.

Certains auteurs préconisent d'effectuer le dépôt derrière le front de développant afin d'éviter des effets d'analyse frontale: dans notre cas, les résultats ont été moins satisfaisants.

### *Révélation*

Après séchage, on vaporise une solution aqueuse d'alizarine sulfonate de sodium

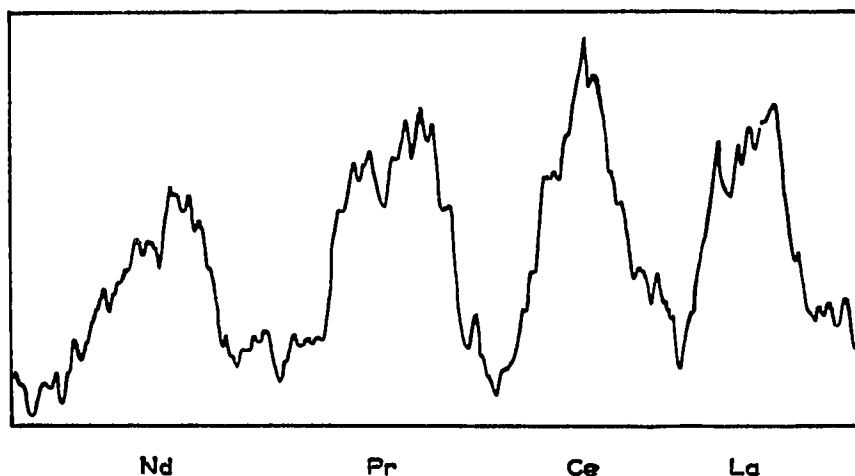


Fig. 1. Photographie d'une séparation après révélation. (La coloration des taches de Sm, Eu et Y s'estompe rapidement.)

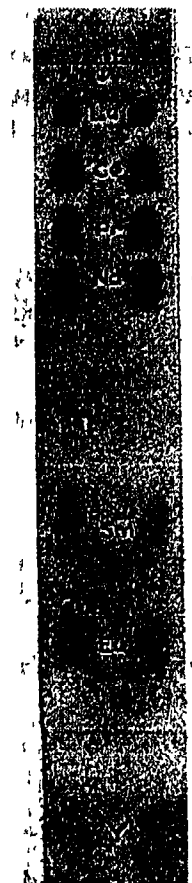


Fig. 2. Enregistrement densitométrique des taches de La, Ce, Pr et Nd.

à 0.5% et on expose aux vapeurs d'ammoniaque. On obtient des taches rose violacé sur fond rose qui s'atténuent rapidement après disparition de l'effet de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

#### APPLICATIONS

La Fig. 1 représente une photographie, après séparation, des sept éléments, à partir d'un mélange synthétique. On remarque que les taches sont d'autant plus étalées que le  $R_F$  est élevé. On ne constate pas la formation de trainées importantes; il existe un trou entre Nd et Sm correspondant au Pm; de même entre Eu et Y se placerait le Tb.

La Fig. 2 montre des exemples d'enregistrement densitométrique des taches sur "Chromoscan" après révélation. On obtient les résultats sans filtre monochromateur. Les pics sont très nets. L'hétérogénéité du papier explique l'irrégularité de la ligne de base.

La Fig. 3 est une autoradiographie de séparation obtenue dans les conditions suivantes: le groupe des terres rares (et le baryum) ont été extraits d'une solution après irradiation d'un copeau d'uranium; on a ensuite ajouté des éléments inactifs entraî-

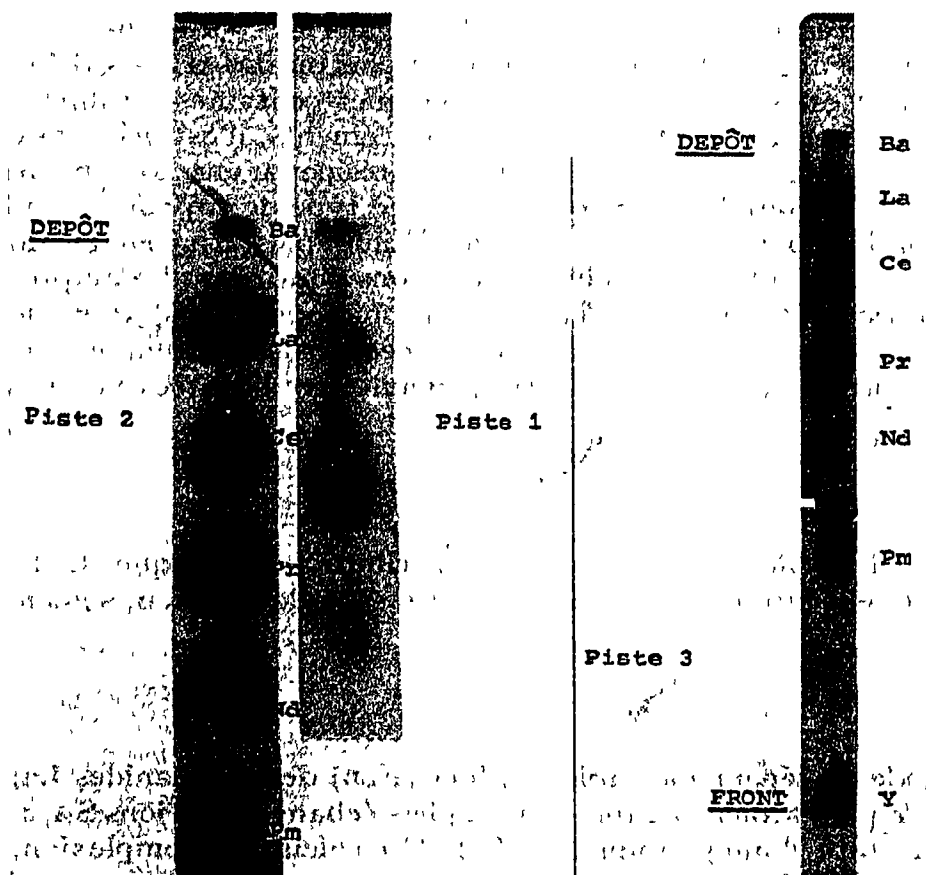


Fig. 3. Autoradiographie des terres rares après séparation. Piste 1 : 5  $\mu\text{g}$  de Ce entraîneur, piste 2 : 30  $\mu\text{g}$  de chaque élément entraîneur, piste 3 : 5  $\mu\text{g}$  de chaque élément entraîneur.

neurs. La première piste correspond à 5  $\mu\text{g}$  de Ce entraîneur, contenant les autres éléments sous forme d'impuretés, la seconde 30  $\mu\text{g}$  de chaque terre rare entraîneur, la troisième 5  $\mu\text{g}$ . Sur la 3<sup>ème</sup> piste, les taches de Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm et Y dans le front apparaissent nettement.

La séparation s'est effectuée dans les mêmes conditions que pour le mélange synthétique, avec les précautions usuelles.

#### CONCLUSIONS

La mise au point de cette méthode simple par rapport aux techniques de chromatographie en milieux non aqueux, rapide (3 h), plus adaptée à la séparation de quelques dizaines de microgrammes que l'électrophorèse à haute tension (d'appareillage plus complexe) a montré l'analogie entre les phénomènes sur colonnes d'échangeurs et le papier contenant les mêmes résines. Le calcul préalable des meilleures conditions opératoires permet d'une part de mieux situer celles-ci, d'autre part, de comprendre le phénomène plus quantitativement.

D'intéressants développements sont à entrevoir à cette échelle microanalytique : tentative de dosage par densitométrie, d'un mélange après séparation. L'étude d'une standardisation des conditions de révélation reste à faire ainsi que des essais quantitatifs par voie radiochimique.

Est-il possible d'augmenter les quantités séparables? Dans les conditions expérimentales décrites, la limite semble atteinte. Pour des couples ou des triades d'éléments surtout non voisins, il est possible de séparer quelques centaines de microgrammes en les déposant en ligne. Par contre, pour les sept éléments, il est nécessaire d'augmenter la capacité; des essais sur couches minces de résines n'ont pas encore fourni les résultats escomptés du fait de l'hétérogénéité de ce type de support. Nous envisageons par contre, la fabrication de papiers échangeurs plus épais. En conclusion, nous pensons que l'utilisation des colonnes d'échangeurs d'ions pour résoudre un problème de séparation analytique de quelques centaines de microgrammes, voire de quelques milligrammes, peut être avantageusement remplacée par les techniques que nous venons d'énoncer. D'autres familles d'éléments peuvent être séparées par des techniques analogues.

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Mlle O. MUNO, pour sa contribution technique. L'ensemble de ces travaux a été exécuté pour le C.E.A. et avec sa collaboration, sous le contrat No. 2149/e.

#### RÉSUMÉ

On décrit une méthode de séparation rapide (3 h environ) des lanthanides La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu et Y par chromatographie sur papiers échangeurs d'ions SA-2, en milieu  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate d'ammonium ( $\alpha$ -HIB). Un calcul de complexion, vérifié expérimentalement, a donné les meilleures conditions qui se situent en 0.24 M  $\alpha$ -HIB à pH 5.0. Les conditions opératoires optimales sont discutées. Un exemple d'application à la séparation de terres rares produits de fission est montré. La méthode se révèle valable pour des quantités de quelques dizaines de microgrammes de chaque élément.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. LEDERER ET M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1957, p. 509.
- 2 F. H. POLLARD, J. F. W. McOMIE ET H. H. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4730.
- 3 F. H. POLLARD, J. F. W. McOMIE ET H. H. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3435.
- 4 M. LEDERER, *Nature*, 176 (1955) 462.
- 5 M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 46.
- 6 M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 123.
- 7 M. MAZZA, *Atti Acad. Sci. Torino*, 92 (1958) 590.
- 8 R. S. LAUER ET N. S. POLUEKTOV, *Zavodsk. Lab.*, 25 (1959) 391.
- 9 E. CERRAI ET C. TESTA, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 442.
- 10 C. TESTA, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 12.
- 11 E. CERRAI ET C. TESTA, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 232.
- 12 T. B. PIERCE ET R. F. FLINT, *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964) 595.
- 13 D. L. MASSART, G. SAINTE ET J. HOSTE, *Proc. Anal. Chem. Conf., Budapest*, II (1966) 79.
- 14 G. WERNER, *Solvent Extraction Chem. Proc. Intern. Conf. Gothenburg, Sweden, 1966*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967, p. 54-59.
- 15 G. WERNER, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 400.
- 16 G. ALBERTI, A. CONTE, G. GRASSINI ET M. LEDERER, *J. Electroanal. Chem.*, 4 (1962) 301.
- 17 M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 142.
- 18 J. DANON ET M. C. LEVI, *Anais. Acad. Brasil. Cienc.*, 31 (1956) V.
- 19 J. DANON ET M. C. LEVI, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 193.



- 20 R. ARNOLD ET J. F. RITCHIE, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 205.
- 21 K. I. SAKODYNSKY, *Zh. Neorgan. Khim.*, 8 (1967) 2171.
- 22 C. HEININGER, JR. ET F. LANZAFARNE, *Anal. Chim. Acta*, 30 (1964) 148.
- 23 G. CHOPPIN ET R. SILVA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 153.
- 24 H. L. SMITH ET D. C. HOFFMANN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 243.
- 25 D. L. MASSART ET J. HOSTE, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 378.
- 26 K. E. SEYB ET G. HERRMANN, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1065.
- 27 D. L. MASSART ET W. BOSSAERT, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 195.
- 28 MME J. CLARENCE, *Thèse*, CNAM, Paris, 1965.
- 29 R. VIRTANEN ET P. KIVALO, *Suomen Kemistilehti, (B)*, 41 (1968) 187.
- 30 H. DEELSTRA ET F. VERBEEK, *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964) 251.
- 31 H. DEELSTRA ET F. VERBEEK, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 73 (1964) 597.
- 32 E. SELEGNY ET J. C. FENYO, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, (1968) p. 968.
- 33 J. C. FENYO, *Thèse*, Rouen, 1967, p. 79.

*J. Chromatog.*, 49 (1970) 269-277