

CHROM. 6599

EXTRAKTIONSSCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON MANGAN, EISEN, KOBALT, NICKEL, KUPFER, ZINK UND CADMIUM UNTER VERWENDUNG VON TRI-*n*-OCTYLAMIN ALS STATIONÄRE PHASE UND GRADIENTELUTION

B. NEEF UND H. GROSSE-RUYKEN*

Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung, der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen am 23. Mai 1972; geänderte Fassung am 17. Januar 1973)

SUMMARY

*Separation of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium by reversed-phase chromatography using tri-*n*-octylamine as the stationary phase and applying a gradient elution technique*

A procedure is described for the separation of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium by means of reversed-phase chromatography. The distribution coefficients of these elements were determined by extraction with tri-*n*-octyl amine-benzene (1:1) solution from hydrochloric acid and hydrochloric acid-nitric acid mixtures. In addition, the influence of particle size, degree of loading of silica gel with tri-*n*-octyl amine, flow-rate and temperature on the height of effective theoretical plate has been investigated. A gradient apparatus which was developed for this kind of separation is described; by insertion of circuitous tubes between the mixing vessels and the column head, a concentration gradient can be obtained for the eluent that is partly constant and partly decreased.

EINLEITUNG

Die Trennung eines Spurenkonzentrates mit den Elementen Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium ist nur durch den Einsatz chromatographischer Verfahren zu lösen. In der Literatur sind für diese Elemente eine Vielzahl von Ionenaustauschtrennungen beschrieben, wobei meist Anionenaustauscher verwendet werden, weil sie gegenüber Kationenaustauschern bessere und schnellere Trennungen ermöglichen. Als Austauschmaterialien werden neben Anionenaustauscherharzen¹⁻¹⁰ häufig tertiäre und quaternäre Amine¹¹⁻¹⁴ oder organische Phosphorverbindungen¹⁵ auf inerten Trägern eingesetzt. Mit den zitierten Verfahren können jedoch meist nur zwei bis vier, in Ausnahmefällen bis sechs, der genannten Elemente getrennt werden. Wir verwendeten ein extraktionschromatographisches Verfahren mit Tri-*n*-octylamin (TnOA) als stationäre Phase und hydrophobiertes

* Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden.

Silicagel als Träger und versuchten durch Optimierung der Arbeitsbedingungen eine einwandfreie Trennung aller genannten Elemente zu erzielen. Zur Ermittlung der optimalen Arbeitsbedingungen für die Trennung wurde deshalb sowohl der Einfluss verschiedener Parameter auf die Bodenhöhe der Trennsäule als auch das Verteilungsverhalten der Elemente zwischen TnOA und verschiedenen Säuren bzw. Säuregemischen untersucht. Durch Einsatz der Gradientelution wurde der effektive Zeitaufwand des Experimentators (bei gleicher Gesamtdauer) so niedrig wie möglich gehalten.

EXPERIMENTELLES

Als Trägermaterial diente Silicagel, das mit 0.4 ml Dimethyldichlorsilan/g Silicagel hydrophobiert wurde. Ein Gramm des silikonisierten, trockenen Silicagels wurde mit einer abgemessenen Menge TnOA in 4–5 ml Chloroform versetzt und so lange gerührt, bis das Chloroform restlos verdunstet war. Als Säule diente eine silikonisierte Glaskapillare von 2 mm innerem Durchmesser und 100 mm Länge, die von einem Heizmantel umgeben und deren Spitze mit dünnem PVC-Schlauch überzogen war. Die Abmessung der Volumina und der Fraktionen erfolgte mit Hilfe eines lichtelektrischen Tropfenzählers. Die durchschnittliche Tropfengröße betrug 0.025 ml.

Für die Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Bodenhöhe wurden folgende Ausgangsbedingungen gewählt: Korngröße 50–60 μm , Beladung 0.5 ml TnOA/g SiO_2 , Elutionsgeschwindigkeit 0.66 $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, Temperatur 25°. Während der Untersuchung eines Parameters wurden die anderen bei den angegebenen Bedingungen konstant gehalten. Zur Aufnahme der Elutionskurven wurde das mit ^{60}Co markierte Kobalt aus 7 M Salzsäure am Säulenkopf fixiert und anschliessend mit 3.5 M Salzsäure eluiert.

Die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse erfolgte unter Verwendung der Nuklide ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{64}Cu , ^{65}Zn und ^{115}Cd als radioaktive Indikatoren durch 15 Min. langes Schütteln einer 10 ml betragenden wässrigen Lösung mit 5 ml 50%iger TnOA-Lösung in Benzol, die vor dem Extraktionsversuch mit der wässrigen Phase ins Gleichgewicht gebracht wurde.

Die Aufnahme der Chromatogramme erfolgte ebenfalls mit Hilfe der radioaktiven Indikatoren.

Einfluss der Arbeitsbedingungen auf die Bodenhöhe

Aus Fig. 1 erkennt man, dass die beste Trennleistung der Säule bei Verwendung einer möglichst kleinen Korngröße, niedriger Beladung des Trägers mit TnOA, geringer Elutionsgeschwindigkeit sowie bei erhöhter Temperatur erzielt wird.

Die Korngröße des Trägers und die Elutionsgeschwindigkeit sollten jedoch nicht zu klein gewählt werden, weil sonst der Zeitaufwand für eine Trennung zu gross wird. Die maximale Arbeitstemperatur beträgt 80°. Oberhalb dieser Temperatur bilden sich TnOA-Tropfen, die ausgewaschen werden und zu einer Verringerung der Kapazität und der Lebensdauer der Säule führen. Ebenso ist die Beladung des Silicagels mit TnOA nur in begrenztem Masse wählbar, weil bei niedriger Beladung die Austauschkapazität der Säule so stark sinkt, dass die Peaks nicht mehr einwandfrei aufgetrennt werden.

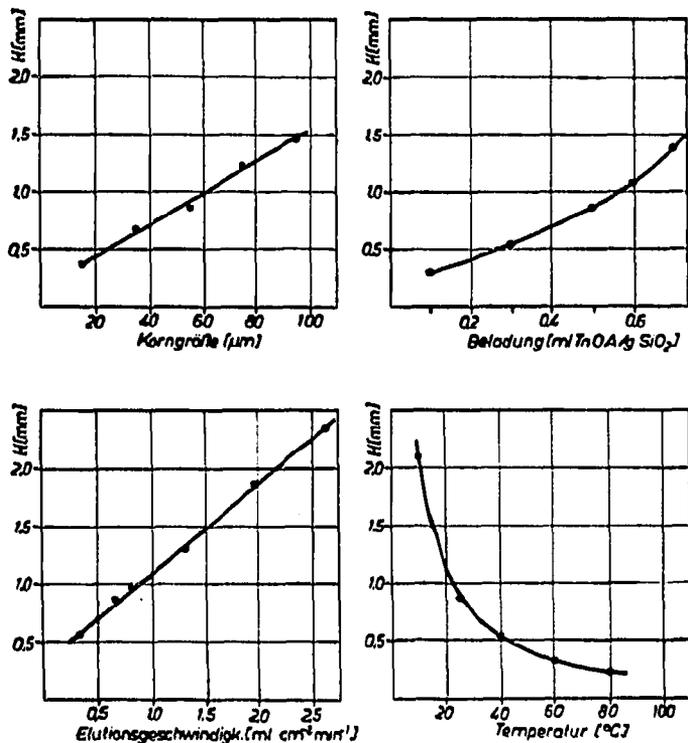


Fig. 1. Abhängigkeit der Bodenhöhe von verschiedenen Säulenparametern am Beispiel der Kobaltelution mit 3,5 M HCl ($D \approx 20$).

Verteilungsverhalten der Elemente

Fig. 2 zeigt das Verteilungsverhalten der Elemente für das System 50%iges benzolisches TnOA und Salzsäure bei Zimmertemperatur. Bei der Auswahl der Elutionsmittelkonzentrationen anhand dieser Verteilungskurven muss berücksichtigt werden, dass durch die geringere TnOA-Konzentration niedrigere D -Werte als für unverdünntes TnOA erhalten werden. Testversuche zeigten, dass der Proportionalitätsfaktor für D -Werte von 1 etwa 0,7 beträgt.

Unter Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktors ergeben sich aus den Verteilungskurven als günstigste Elutionsmittel für die extraktionschromatographische Trennung von Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer und Eisen die in Tabelle II (Verfahren I) angeführten Salzsäurekonzentrationen. Zink und Cadmium besitzen im gesamten Salzsäurekonzentrationsbereich so hohe D -Werte, dass sie nur mit grossen Volumina eluiert werden können. Das gleiche trifft auch für das System TnOA-Benzol (1:1) und Wasser zu, für das D -Werte von 22 für Zink und 200 für Cadmium gemessen wurden. Auch Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Ammoniak und Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer (pH 10) können zur Trennung von Zink und Cadmium nicht verwendet werden, weil die Verteilungsverhältnisse so niedrig liegen (10^{-2} bis 10^{-4}), dass beide Elemente zusammen eluiert werden.

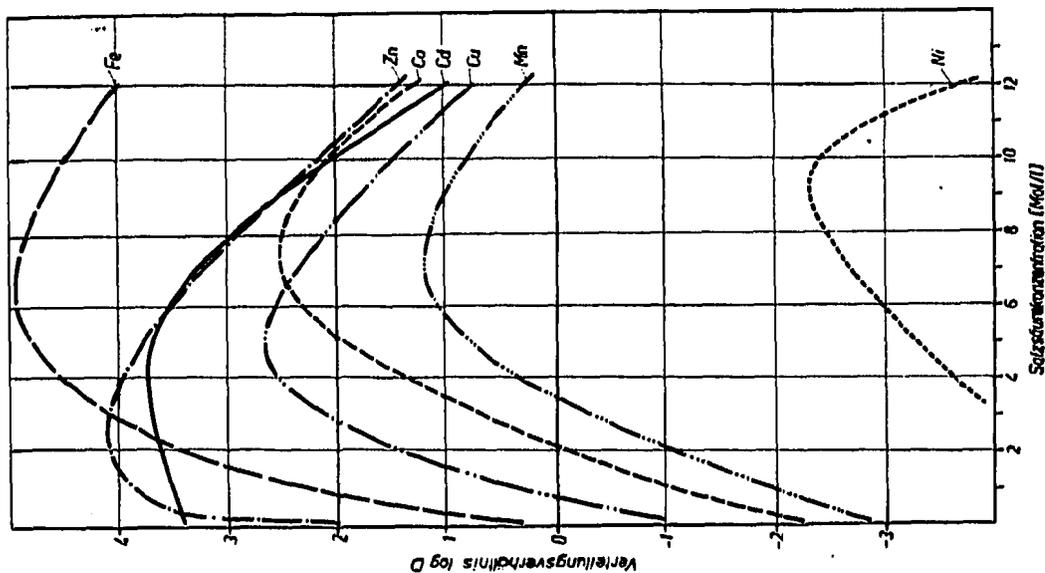


Fig. 2. Verteilungsverhalten von Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Cd zwischen TnOA-Benzol (1:1) und Salzsäure.

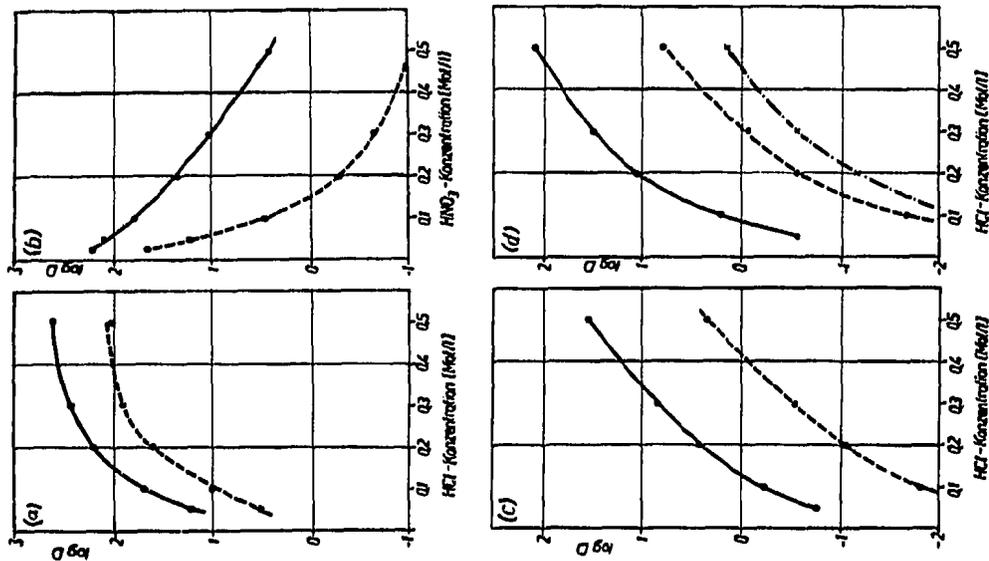


Fig. 3. Verteilungsverhalten von Fe (—) und Cd (---) zwischen TnOA-Benzol (1:1) und HCl-HNO₃ bzw. HCl-H₂SO₄-Gemischen. (a) HCl-H₂SO₄-Gemisch; cH₂SO₄ = konst. = 0.25 M. (b) HCl-HNO₃-Gemisch; cHCl = konst. = 0.2 M. (c) HCl-HNO₃-Gemisch; cHNO₃ = konst. = 0.3 M. (d) HCl-HNO₃-Gemisch; cHNO₃ = konst. = 0.5 M.

Durch Kombination von Salzsäure mit einer der anderen Säuren sind jedoch Verteilungsverhältnisse zu erwarten, die eine Trennung von Zink und Cadmium ermöglichen.

Die durch Extraktion erhaltenen Verteilungsverhältnisse für die Systeme TnOA-Benzol (1:1) und Salzsäure-Schwefelsäure- bzw. Salzsäure-Salpetersäure-Gemischen sind in Fig. 3a bis 3d graphisch dargestellt. Man erkennt, dass durch den Zusatz von Schwefelsäure die Verteilungswerte zwar kleiner, aber nicht so weit gesenkt werden, dass eine schnelle Elution der Elemente möglich ist. Für die säulenchromatographische Trennung von Zink und Cadmium mit Hilfe von Salzsäure-Salpetersäure-Gemischen ergeben sich aus den Diagrammen folgende Mischungs-zusammensetzungen, wobei die gemessenen D -Werte der Elemente jeweils 0.7 betragen:

F_0	Zn	Cd
—	0.2 N HCl-0.2 N HNO ₃	—
0.4 N HCl-0.3 N HNO ₃	0.25 N HCl-0.3 N HNO ₃	0.05 N HCl-0.3 N HNO ₃
—	0.35 N HCl-0.5 N HNO ₃	0.07 N HCl-0.5 N HNO ₃

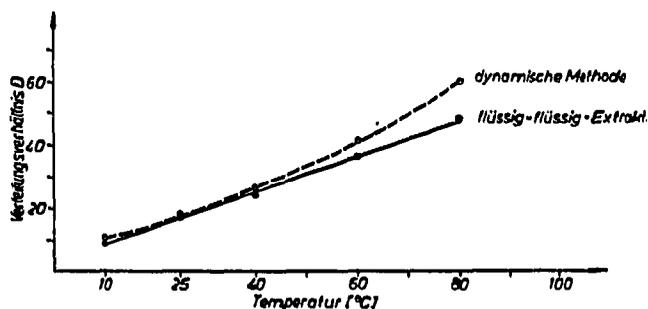


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von Co zwischen TnOA und 3.5 M HCl.

Da Cadmium die letzte Komponente des Elementgemisches ist, kann es auch mit 0.5 N HNO₃ eluiert werden.

Fig. 4 zeigt am Beispiel des Kobalts die Temperaturabhängigkeit der D -Werte. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit beobachtet man auch bei den übrigen Elementen. Werden Trennungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt, so müssen die Elutionsmittelkonzentrationen entsprechend erniedrigt werden. Die Elution des Eisens erfolgt bei erhöhter Temperatur zweckmässigerweise mit einem Salzsäure-Salpetersäure-Gemisch, weil anderenfalls das Elutionsvolumen zu gross wird.

Modelltrennungen mit diskontinuierlicher Elution

Anhand der Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen wurden Arbeitsbedingungen für zwei Verfahren ausgewählt. Diese und die damit erhaltenen Bodenhöhen bzw. Trennstufen sind in Tabelle I und die verwendeten Elutionsmittel und deren Volumina in Tabelle II zusammengestellt.

Das Verfahren I zeichnet sich durch geringe Störanfälligkeit und leichte Hand-

habung aus und ist für den Routineinsatz gedacht. Für dieses Verfahren wurden Korngrösse des Silicagels und Elutionsgeschwindigkeit nicht so niedrig gewählt und auf das Arbeiten bei erhöhter Temperatur verzichtet.

Zur Trennung eines Elementgemisches, das bis zu 10 µg jedes der genannten Elemente enthält, muss die Säule mit 60 mg organischer Phase beschickt sein, sofern sie mit nicht mehr als 1 % ihrer Kapazität beladen werden soll. Andererseits ist von der Beladung die Trennstufenzahl abhängig, die auf Grund der Trennfaktoren etwa 50 betragen muss. Als zweckmässig erwies sich eine Kolonne von 80 mm Füllhöhe und einer Beladung mit 0.5 ml TnOA/g Silicagel, die mit 65 mg TnOA und 95 Trennstufen reichlich dimensioniert ist.

Verfahren II demonstriert die Leistungsfähigkeit des beschriebenen extraktionschromatographischen Verfahrens. Dabei wurde entsprechend den Ergebnissen über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Bodenhöhe die Trennung unter Verwendung einer kleineren Korngrösse bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Infolge der beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse mussten hierfür andere Elutionsmittel verwendet werden (Tabelle II).

TABELLE I

CHARAKTERISTISCHE DATEN FÜR DIE EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn UND Cd

Parameter	Verfahren	
	I	II
Säulenlänge, mm	80	45
Säulendurchmesser, mm	2.0	1.8
Korngrösse des Silicagels, µm	50-60	10-20
Beladung des Silicagels, ml TnOA/g Silicagel		0.5
Fliessgeschwindigkeit, ml·cm ⁻² ·min ⁻¹		0.66
Temperatur, °C	25	60
Erhaltene Bodenhöhe, mm	0.87	0.08
Trennstufenzahl	95	560
Gesamtelutionsvolumen, ml	3.8	1.8

TABELLE II

ELUTIONSMITTEL UND DEREN VOLUMINA FÜR DIE TRENNUNG VON Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn UND Cd AN EINER MIT TnOA BELADENEN SILICAGELSÄULE

Element	Verfahren I		Verfahren II			
	Elutionsmittel	Volumen		Elutionsmittel	Volumen	
		Tropfen	ml		Tropfen	ml
Ni	7 M HCl	1.-15.	0.34	7 M HCl	1.-8.	0.18
Mn	3.5 M HCl	16.-40.	0.60	3 M HCl	9.-20.	0.30
Co	2 M HCl	41.-60.	0.51	1.7 M HCl	21.-30.	0.26
Cu	0.6 M HCl	61.-80.	0.53	0.25 M HCl-0.2 M HNO ₃	31.-40.	0.27
Fe	0.01 M HCl	81.-95.	0.41	0.25 M HCl-0.2 M HNO ₃	41.-50.	0.26
Zn	0.35 M HCl-0.5 M HNO ₃	96.-130.	0.91	0.25 M HCl-0.5 M HNO ₃	51.-60.	0.26
Cd	0.5 M HNO ₃	131.-150.	0.53	0.5 M HNO ₃	61.-70.	0.27
			3.83			1.80

Die Elutionschromatogramme von Modelltrennungen, bei denen je 2 μg der Elemente eingesetzt wurden, zeigen die Fig. 5 und 6. Aus den Abbildungen erkennt man, dass eine einwandfreie Auftrennung des Elementgemisches erzielt wird, wobei sich in allen Fällen mehr als 99 % der eingesetzten Elementmengen in den entsprechenden Fraktionen befanden.

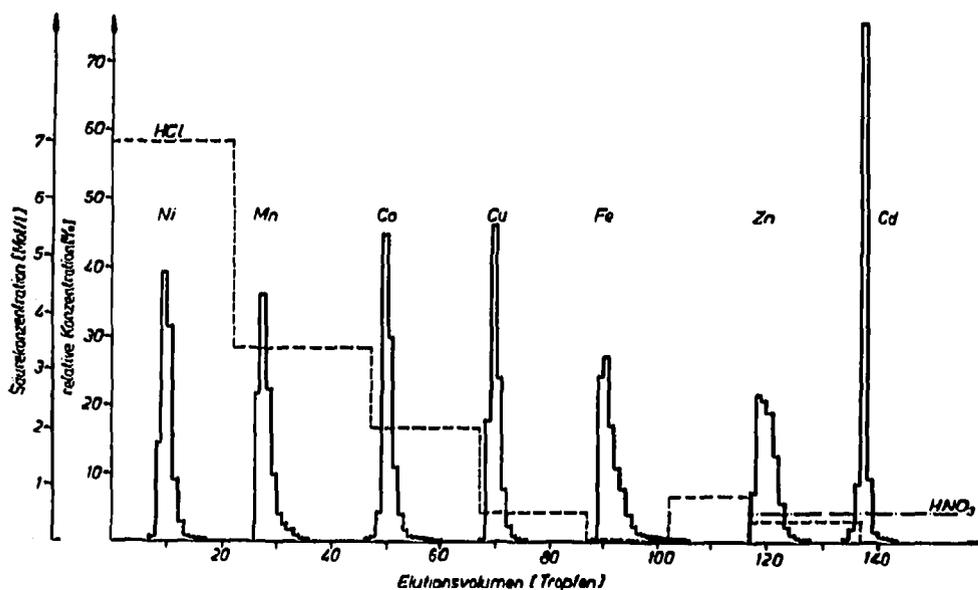


Fig. 5. Elutionschromatogramm einer Trennung von Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Zn und Cd. Arbeitsbedingungen, s. Tabelle I und II, Verfahren I.

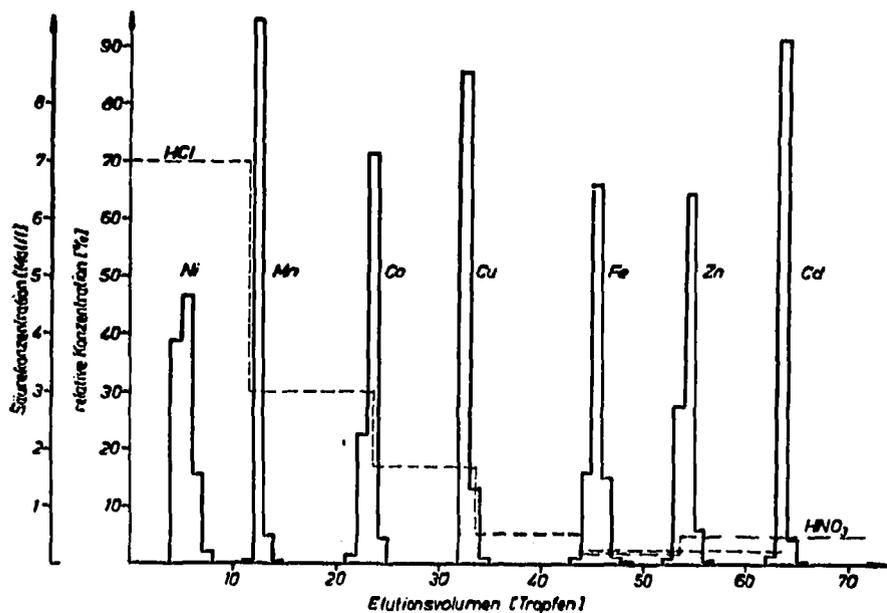


Fig. 6. Elutionschromatogramm einer Trennung von Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Zn und Cd. Arbeitsbedingungen, s. Tabelle I und II, Verfahren II.

Beim Verfahren I zeigt sich eine durch die Umladung der Säule bedingte Verzögerung bei der Zinkelution. Unter den Bedingungen der zweiten Trennung (Verfahren II) wird die Umladung der Säule, die vor der Eisenelution stattfindet, für die Elution des Kupfers genutzt (Tabelle II). Zwischen den Peaks sind genügend grosse Zwischenräume, die eine Verbreiterung der Peaks durch evtl. auftretende grössere Mengen eines Elementes zulassen, ohne die Trennung zu verfälschen.

Der Zeitaufwand für die beschriebenen Verfahren beträgt 4 bzw. 1.8 Std.

Modelltrennung mit Gradientelution

Durch den Einsatz der Gradientelution für die Trennung nach Verfahren I wurde der effektive Zeitaufwand, d.h., die Arbeitszeit des Experimentators unabhängig von der Dauer der Trennung, verringert.

Beim Bau der Gradientenapparatur für die vorgesehene Trennung waren folgende Punkte zu beachten:

(1) Das Gerät soll mit geringem materiellem Aufwand und möglichst einfach herstellbar und leicht zu bedienen sein.

(2) Das Gesamtelutionsvolumen darf nur 4 ml betragen.

(3) Die Elutionsmaxima der Elemente sollen jeweils den gleichen Tropfenabstand (zwanzig Tropfen) haben, damit die Vorlagen unkompliziert gewechselt werden können.

Der durch diese Forderungen und die erforderlichen grossen Salzsäurekonzentrationsunterschiede (Fig. 5) sehr komplizierte Konzentrationsverlauf lässt sich mit den aus der Literatur bekannten Gradientenapparaturen¹⁶⁻²⁰ nur mit grossem Aufwand realisieren. Er lässt sich jedoch beträchtlich vereinfachen, wenn Gradientelution und Elution mit konstanter Elutionsmittelkonzentration durch Verwendung von Umwegstrecken kombiniert werden.

Unter Berücksichtigung der Säulendimension wurde der in Fig. 7 dargestellte Konzentrationsgradient ($\log c_{\text{Säure}}/\text{Elutionsvolumen}$) festgelegt. Dieser Konzen-

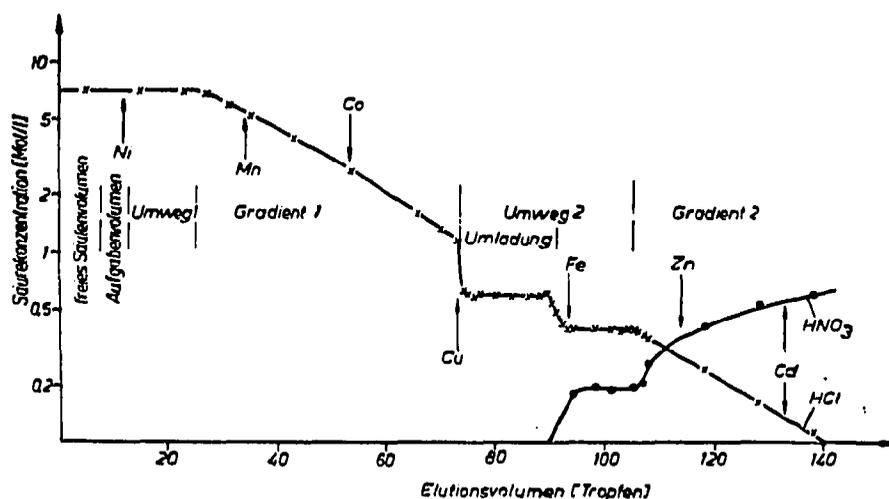


Fig. 7. Konzentrationsverlauf der Elutionsmittel bei der Gradientelution. Ausgezogene Kurve: festgelegte Werte; \times bzw. \bullet : gemessene Werte; \downarrow : zu erwartendes Peakmaximum.

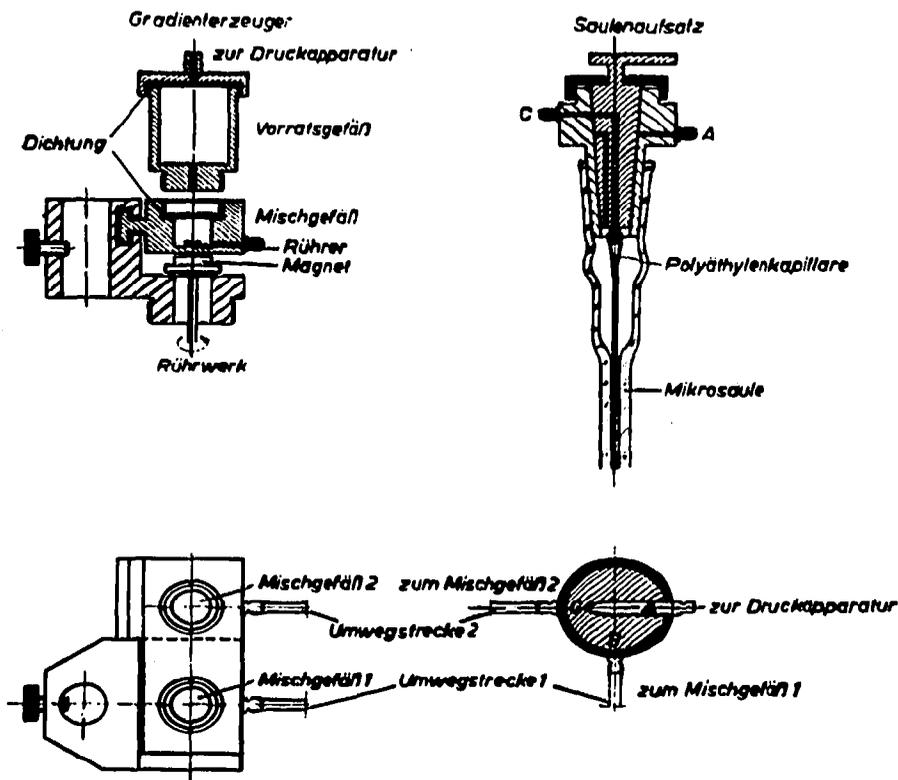


Fig. 8. Aufbau der Gradientapparatur.

trationsverlauf lässt sich mit der in Fig. 8 gezeigten Apparatur, die aus zwei Gradientenerzeugern (Mischgefäß 1 und 2), zwei Umwegstrecken und dem Säulenaufsatz besteht, realisieren. Im ersten Mischgefäß wird der Salzsäuregradient für die Ni-Mn-Co-Trennung und im zweiten Mischgefäß der Salzsäure-Salpetersäure-Gradient für die Trennung von Cu, Fe, Zn und Cd hergestellt. Die Verbindungsschläuche zwischen den Mischgefäßen und dem Säulenaufsatz wirken als Umwegstrecken. Wie aus Fig. 7 ersichtlich, wird zunächst das Nickel mit konstanter Salzsäurekonzentration ausgewaschen. Die konstante Salzsäurekonzentration wurde durch den Einbau der Umwegstrecke 1, die mit dem gleichen Elutionsmittel wie das erste Mischgefäß gefüllt ist, zwischen Mischgefäß 1 und Säulenkopf verwirklicht. Erst dann setzt der Salzsäuregradient (Gradient 1) für die Mn-Co-Trennung ein.

Nach Abschluss der Kobaltelution erfolgt mittels der Umwegstrecke 2 (konstante Salzsäure-Salpetersäure-Konzentration) die Umladung der Säule, wobei gleichzeitig die Cu-Fe-Trennung erfolgt. Die Ursache dafür, dass beide Elemente nicht gleichzeitig eluiert werden, ist darin zu sehen, dass die Eisenelution erst nach vollständiger Umladung der Säule von der Chlorid- in eine Chlorid-Nitrat-Form erfolgt, während das Kupfer unmittelbar nach dem Wechsel des Elutionsmittels die Säule verlässt.

Die Zusammensetzung des HCl-HNO₃-Gemisches im Mischgefäß 2 und der Umwegstrecke 2 wurde so gewählt (0.4 M HCl-0.2 M HNO₃), dass die während des

Umladungsprozesses auslaufende Salzsäure 0.6 M ist und das Kupfer eluiert wird. Nach der Umladung der Säule wird mit dem Säuregemisch das Eisen eluiert ($D_{Fe} = 1$). Die Verwirklichung der geforderten Abstände der Elutionsmaxima von Kupfer und Eisen wird durch genaue Dimensionierung der Säule erzielt.

Die erforderliche Säulenlänge wurde durch Bestimmung der Peakabstände bei verschiedenen Füllhöhen der Säule ermittelt. Sie beträgt bei Verwendung eines Säulendurchmessers von 2 mm und 0.4 M HCl-0.2 M HNO₃ als Elutionsmittel 70 mm.

Anschliessend wird der Gradient 2 mit abnehmender Salzsäurekonzentration und zunehmender Salpetersäurekonzentration wirksam, der zur Zn-Cd-Trennung führt.

Die Volumina der Mischgefäße sowie der Umwegstrecken und die eingesetzten Säuren sind in Tabelle III zusammengestellt.

Die Richtigkeit des berechneten Konzentrationsgradienten wurde durch Titration der Gesamtsäuremenge und die Chloridionenmenge pro Tropfen überprüft. Die erhaltenen Werte sind in Fig. 7 als Kreuze (HCl-Konzentration) bzw. Punkte (HNO₃-Konzentration) eingetragen. Kleinere Korrekturen, die evtl. notwendig sind,

TABELLE III

CHARAKTERISTISCHE DATEN DER GRADIENTAPPARATUR (BEI VERWENDUNG DER VORGEGEBENEN TRENNSÄULE)

Gefäß	Mischgefäß		Vorratsgefäß Elutionsmittel	Umwegstrecke	
	Volumen (ml)	Elutionsmittel		Volumen (ml)	Tropfenzahl
1	0.64	7 M HCl	Wasser	0.23	12
2	0.85	0.4 M HCl-0.2 M HNO ₃	0.8 M HNO ₃	0.80	32

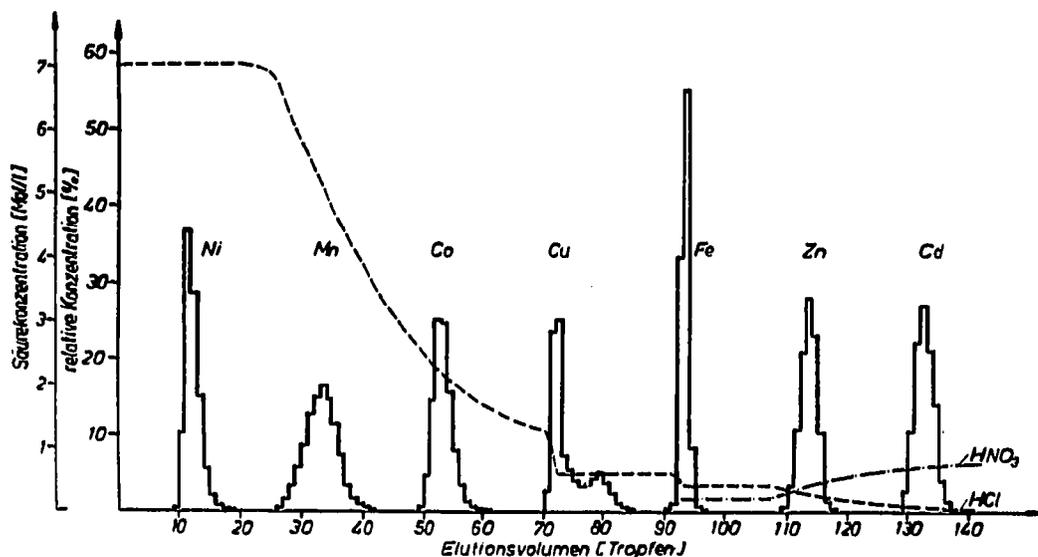


Fig. 9. Elutionschromatogramm und Konzentrationsverlauf des Elutionsmittels bei Verwendung der beschriebenen Gradientenapparatur.

können durch Verwendung von Einsätzen bzw. verschieden grösse Rührer vorgenommen werden.

In Fig. 9 ist das Elutionschromatogramm der mit der Gradientapparatur durchgeführten Trennung gezeigt. Vergleicht man diese Trennung mit der diskontinuierlichen Elution in Fig. 5, so erkennt man, dass mit der Gradientelution eine ebenso einwandfreie Trennung möglich ist. Die relativen Elementkonzentrationen der Tropfen liegen etwas niedriger als bei der diskontinuierlichen Elution, und beim Kupfer tritt ein zweiter, durch die Umladung bedingter kleiner Peak auf, der die Trennung vom Eisen allerdings nicht beeinflusst. Das Eisen wird praktisch in sieben Tropfen eluiert, was durch das stetige Zusammenschieben der Eisenzone direkt hinter der Umladungszone zu erklären ist.

Durch Einsatz der Gradientelution ist es möglich, den effektiven Zeitaufwand einer Trennung von 4 Std. auf 0.5 Std. zu verkürzen. Diese Zeit wird für die Vorbereitung der Säule und das Füllen der Gradientapparatur und Umschalten des Gradienten benötigt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein extraktionschromatographisches Trennverfahren für Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium unter Verwendung von mit Tri-*n*-octylamin (TnOA) beladenem Silicagel beschrieben. Dazu wurden die Verteilungskoeffizienten dieser Elemente bei der Extraktion mit 50%iger TnOA-Lösung aus Salzsäure bzw. Salzsäure-Salpetersäure-Gemischen bestimmt sowie der Einfluss der Korngrösse des Silicagels, der Beladung des Silicagels mit TnOA, der Fließgeschwindigkeit und der Temperatur auf die effektive Bodenhöhe (HETP) untersucht. Ausserdem wird eine für diese Trennung entwickelte Gradientapparatur beschrieben, die es gestattet, durch Umwegstrecken zwischen den Mischgefässen und dem Säulenkopf einen Konzentrationsgradienten mit teilweise konstanter und teilweise sinkender Elutionsmittelkonzentration herzustellen.

LITERATUR

- 1 K. A. KRAUS UND G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1460.
- 2 R. H. HERBER UND I. W. IRVINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 987.
- 3 S. L. JONES, *Anal. Chim. Acta*, 21 (1959) 532.
- 4 L. L. LEWIS UND W. A. STRAUB, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 96.
- 5 J. S. FRITZ UND D. J. PIETRZYK, *Talanta*, 8 (1961) 143.
- 6 P. REPAS, *Acta Chim. Hung.*, 28 (1961) 243.
- 7 W. G. SCHRENK UND R. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1799.
- 8 J. B. TURNER, R. H. PHILP UND R. A. DAY, *Anal. Chim. Acta*, 26 (1961) 94.
- 9 W. H. GERDES UND W. RIEMAN, *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 113.
- 10 O. GROSSMANN, H.-G. DÖGE UND H. GROSSE-RUYKEN, *Z. Anal. Chem.*, 219 (1966) 48.
- 11 J. MIKULSKI UND I. STRONSKI, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 197.
- 12 J. MIKULSKI, *Nukleonika*, 11 (1966) 57.
- 13 E. CERRAI UND C. TESTA, *J. Chromatogr.*, 6 (1961) 443.
- 14 T. B. PIERCE UND W. M. HENRY, *J. Chromatogr.*, 23 (1966) 457.
- 15 E. CERRAI UND C. TESTA, *J. Chromatogr.*, 9 (1962) 216.
- 16 R. S. ALM, R. J. P. WILLIAMS UND A. TISELIUS, *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 826.
- 17 K. O. DONALDSON, U. J. TULANE UND L. M. MARSHALL, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 185.
- 18 B. DRAKE, *Archiv Kemi*, 8 (1955) 1.
- 19 H. G. BOMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 16 (1955) 245.
- 20 E. GEISS, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 308 (1957) 74.