

УДК 543.544

**УСПЕХИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ****М. П. Волюнец и А. Н. Ермаков**

В статье дан обзор работ, опубликованных за период 1960—1967 гг. и частично в 1968 г., посвященных использованию метода тонкослойной хроматографии.

Большое внимание уделено описанию специфических приемов, способствующих повышению эффективности метода тонкослойной хроматографии. Отмечены возможные области применения этого метода в неорганической и аналитической химии.

Библиография — 228 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	934
II. Качественная неорганическая тонкослойная хроматография	936
III. Количественная неорганическая тонкослойная хроматография	950
IV. Перспективы применения тонкослойной хроматографии в аналитической и неорганической химии	954

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках, довольно широко используемый в органической химии, с начала 60-х годов все увереннее начинает внедряться в неорганический анализ. Об этом свидетельствует рост публикаций. Так, в 1960 г. была опубликована 1 работа, посвященная применению ТСХ в неорганической химии, в 1962 г. — 4 работы, в 1965 г. — около 20 работ, в 1966 г. — 30 работ, в 1967 г. — более 60 работ.

Возможности ТСХ и, в ряде случаев, некоторые ее преимущества перед другими методами разделения и концентрирования микроколичеств веществ определяют довольно интенсивное развитие ТСХ наряду с другими эффективными методами, такими как экстракция, колоночная хроматография и др. Этим методом можно разделять и идентифицировать от нескольких десятков микрограмм до десятых и иногда сотых долей микрограмма сложных смесей веществ.

Универсальность, простота метода, четкость и наглядность разделения за короткое время анализа делают целесообразным применение ТСХ (в сочетании с чувствительными методами определения) для решения многих задач, связанных с определением микрограммовых количеств элементов.

Хотя за последние 3—4 года появилось большое число публикаций по неорганической ТСХ, однако нет достаточно полно обобщающих работ. Разбросанность публикаций создает большие неудобства для читателей. В ряде монографий¹⁻⁷ наряду с описанием принципа метода и техники эксперимента в основном обсуждается использование ТСХ в органическом анализе. В этих книгах очень кратко и далеко не исчерпывающе отражен материал по неорганической ТСХ, не указаны специфиче-

ские приемы в ТСХ применительно к неорганическим ионам. Существует ряд обзорных статей по неорганической ТСХ⁸⁻¹⁶, но они не являются достаточно полными.

Мы надеемся, что наша попытка сделать по возможности полным обзор работ по неорганической ТСХ за период с 1960 по 1967 г. включительно (частично 1968 г.) и отразить основные направления, возможности и области применения метода для анализа неорганических ионов окажется полезной для читателей, особенно сейчас, когда интерес к этому методу со стороны химиков неуклонно возрастает, о чем свидетельствует расширение областей его применения и увеличивающееся из года в год число публикаций на эту тему.

В настоящем обзоре мы лишь вкратце остановимся на описании принципа метода и техники эксперимента, ибо эти вопросы обстоятельно освещены в упомянутых книгах и обзорах. В каждом разделе будем отмечать своеобразные приемы, способствующие повышению эффективности метода неорганической тонкослойной хроматографии.

Как известно, техника проведения эксперимента методом ТСХ заключается в следующем. На тонкий ровный слой сорбента, покрывающий пластинку, наносят в стартовые точки небольшие объемы (порядка 1—5 $\mu\text{кл}$) исследуемых растворов. Пластинку высушивают и край ее ниже стартовой линии погружают в подвижный растворитель, налитый в герметически закрываемую камеру. По мере продвижения растворителя по слою сорбента ионы элементов разделяются в соответствии с их коэффициентами распределения в данных условиях. Линию фронта растворителя отмечают, и после высушивания пластинки обнаруживают зоны элементов опрыскиванием растворами подходящих реагентов, дающих с открываемыми элементами цветные или люминесцентные реакции. В случае разделения радиоактивных элементов используют методы радиометрии и радиоавтотрафий.

Количественной характеристикой расположения вещества на хроматомме является величина R_f (отношение расстояния от стартовой линии до центра пятна к расстоянию от стартовой линии до линии фронта растворителя). Величина R_f характерна для данного соединения на данном сорбенте и в данной системе и зависит от ряда условий: способа работы, качества и влажности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, продолжительности разделения и т. д. (см.⁶, стр. 7). В связи с этим для получения воспроизводимых значений R_f необходимо работать в строго стандартизованных условиях. Ниже приведены рекомендуемые стандартные условия для тонкослойной хроматографии по Шталю¹⁷: 1) размеры пластинок 200×200 мм и 200×100 мм; 2) толщина сухого слоя 0,1—0,3 мм; 3) хранение пластинок в закрытом сосуде над силикагелем; 4) расстояние от стартовой линии до нижнего края пластинки 15 мм и до бокового края—10 мм; 5) длина пробега растворителя (расстояние от линии старта до линии фронта)—100 мм; 6) насыщенность камеры парами растворителей (камера закрыта пришлифованной крышкой и стенки выстланы полосами фильтровальной бумаги, смоченной подвижной фазой); 7) погружение пластинки в растворитель на 0,5 см; 8) температура элюирования 18—25°; относительная влажность воздуха 40—65%; 9) стандартность сорбентов; 10) тщательная очистка растворителей; 11) величина пробы—1—5 $\mu\text{кл}$ при нанесении 0,1—1%-ного раствора.

В связи с тем, что все эти условия не всегда соблюдаются на практике, приводимые в литературе значения R_f могут различаться. Поэтому приведенные ниже в представленных ниже таблицах значения R_f нужно рассматривать лишь как сравнительную характеристику разделения ионов элементов.

II. КАЧЕСТВЕННАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Разделение катионов

Щелочные и щелочноземельные элементы

Разделению этих элементов посвящены работы¹⁸⁻²⁸. На слой сорбента наносят растворы ацетатов^{5, 18}, сульфатов¹⁸, нитратов, хлоридов^{20-22, 24-26}, полииодидов²⁷ щелочных и щелочноземельных элементов. Время подъема фронта растворителя на высоту 10 см колеблется в пределах от 10 до 120 мин. в зависимости от состава подвижной фазы. Сначала различные авторы употребляли силикагель без добавки гипса. В качестве подвижного растворителя применяли смеси метанола, этанола, пропанола с уксусной кислотой, а также с добавками ацетилацетона и других комплексообразующих веществ¹⁸⁻²¹. Однако в этих условиях четкого разделения не достигалось.

Лучше результаты получаются на целлюлозе^{22, 23} и маисовом крахмале²⁶. Значения R_f катионов при хроматографии индивидуальных образцов и их смесей обычно совпадают. Эти способы дают возможность отделять и обнаруживать $1 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-9}$ г-экв каждого из изучаемых катионов, т. е. меньшие количества, чем при хроматографии на бумаге. На целлюлозе удается отделять любой щелочноземельный элемент от смесей с другими при его относительном содержании в смеси до 1 : 500. Магний можно отделять²³ не только от больших количеств Be, Ca, Sr, Ba, но и от Fe, Ti, Co, Ni, Zn, Zr, Cd, Sb, Bi.

Отмечалось, что метод с использованием гетерополикислот в качестве сорбентов²⁰ для быстрого разделения щелочных металлов не пригоден. Однако на оксигерманодекамолибдате с помощью 0,01 М NH_4NO_3 удается отделить цезий от других щелочных металлов, а также от Y, Ru, Zr, Nb, Sr.

Для экспрессного (за 16 мин.) разделения Na, K, Rb и Cs использована смесь целлюлозы с ферроцианидом цинка, селективным по отношению к ионам щелочных металлов²⁴. Быстрое разделение этих элементов достигается при использовании в качестве подвижного растворителя 0,2 М NH_4NO_3 .

Щелочные металлы хорошо разделяются и на других неорганических ионообменниках, например на тонких слоях кристаллических фосфата циркония и фосфата титана. Последний является наилучшим сорбентом для разделения щелочных металлов, особенно натрия и калия²⁵.

При разделении элементов этой группы возникают значительные затруднения, связанные с обнаружением щелочных элементов в зонах на хроматограмме. Очень трудно подобрать чувствительный реагент, дающий в этих условиях цветную или люминесцентную реакцию. Иногда используют растворы виолуровой кислоты^{18, 21}, но при этом не всегда получаются хорошие результаты. Поэтому идентификация щелочных элементов производится часто радиоавтографически^{20, 24, 25}. Щелочноземельные элементы обнаруживают в зонах УФ-освещением после опрыскивания пластинки раствором 8-оксихинолина^{22, 26}.

Переходные элементы

Наибольшее число работ^{19, 26, 28-56} по неорганической ТСХ посвящено разделению смесей переходных элементов в различных сочетаниях.

В качестве сорбентов используют чаще всего силикагель^{19, 29-33, 36-40, 42, 43, 48, 49, 52, 53} и целлюлозу^{34, 46, 50, 54}, а также Al_2O_3 ^{37, 45, 51}, крахмал

26, 35, 41 и др. Смеси соединений разделяемых элементов наносят на пластинку в виде растворов хлоридов или нитратов^{31, 33–37, 40, 41, 43, 52, 54}, сульфатов³⁸, а также иногда в форме различных комплексных соединений^{29, 30, 37, 46, 49, 53}. Подвижные фазы, применяемые для разделения переходных элементов, очень разнообразны. Во многих случаях в качестве одного из компонентов применяют ацетон^{19, 26, 35, 39, 41, 42, 46, 48, 51, 52}, различные спирты (этанол, метанол, бутанол и др.)^{30, 34, 36, 39, 42, 44, 45, 53}, минеральные^{31, 32, 36, 50, 54} и органические кислоты^{28, 30} и пр. Время хроматографирования составляет от 10–30 до 120–180 мин. Выбор реагента для обнаружения определяется составом разделяемой смеси. Рубеановодородную кислоту применяют для идентификации Cu, Co, Ni, Pt^{30, 38, 51}; 8-оксихинолин для определения Zn, Cd, Fe, Hg, Cr, Al^{33, 34, 35, 39, 40}; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — Cd, Fe, Bi, Cu, Pb, Hg, Ag^{26, 36, 41}; дитизон — Pb, Ag, Hg⁴⁰; SnCl_2 — Re, благородные металлы^{45, 51, 52} и др. Элементы, разделяемые в форме внутрикомплексных соединений, обнаруживаются на хроматограмме по собственной окраске^{29, 37, 41, 49}. Описано разделение различных сочетаний переходных элементов: Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, Ag, Zn, Cd, Al, Hg^{19, 26, 27–42}; Ti, Zr, Th, Sc, Nb, UO_2^{2+} ⁴³; V, Mo, W, Re^{44, 45, 54}; Nb, Ta⁴⁷; благородные металлы^{48–53}.

Укажем на некоторые особенности и приемы в методе ТСХ, использованные для разделения этой группы элементов. Например, для улучшения четкости разделения 1-нитрозо-2-нафтолатов Fe, Ni, Co, Cu применено *повторное хроматографирование* с помощью двух систем растворителей²⁹: в растворителе, содержащем амиловый спирт, разделяются комплексы Fe^{III} и Co, а при повторном помещении той же пластинки в систему, содержащую диоксан, происходит разделение Cu, Fe^{II} , Ni.

В работе³⁵ успешно использован прием *двумерной хроматографии* для разделения Fe, Al, Cr; Zn, Co, Mn, Ni.

Метод *круговой хроматографии* на тонком слое сорбента обычно дает более четкое разделение, чем на бумаге. Зоны элементов располагаются резко очерченными концентрическими кольцами. Так, благородные металлы очень хорошо разделяются на слое Al_2O_3 ⁵¹. Авторам работы⁵¹ удавалось на пластинке размером 10×20 см по этому методу сделать около 15 хроматограмм, каждая из которых получалась за 2 мин. Разделены Hg, Cu, Cd, Ni, Zn методом круговой хроматографии в тонком слое силикагеля, импрегнированного дитизоном⁴². Анализируемые растворы наносят в центр пластинки, подвижный растворитель (смесь уксусной кислоты и ацетона) подают из капельной воронки в точку нанесения. Дитизонаты этих катионов образуют на хроматограммах окрашенные кольца.

Разделение ряда переходных металлов выполнено методом ТСХ их комплексов с дитизоном (Ag, Au, Pd, Yt)⁴⁹, 1-нитрозо-2-нафтолом (Co, Ni, Mn, Fe)³⁷, роданидных комплексов (Zn, Cu, Cd, Co, Ni)³⁰ и др.

Интересен прием *осадительной ТСХ*, использованный в работе³³ для разделения Cu, Fe, Ni, Co на слое силикагеля толщиной 0,2 мм, содержащем 14% 8-оксихинолина в качестве реагента, осаждающего металлы. Зоны элементов располагаются дискретными полосами, по ширине которых приблизительно судят о содержании соответствующего элемента.

В последние годы все чаще стали применять ТСХ *на ионитах*, причем довольно широко используются жидкие анионообменники (высокомолекулярные амины и соли четвертичных аммониевых оснований)^{31, 54}, которыми пропитывают силикагель или целлюлозу. Лучше всего, если носитель инертен по отношению к пропитывающей фазе. Элюентами обычно служат водные растворы кислот. Показано, что меняя концентрацию кислоты в элюенте и тип ионита можно добиться удовлетворительного

разделения разнообразных смесей неорганических ионов. Кроме жидких анионообменников применяют в ТСХ такие аниониты, как амберлит CG-400²⁸, дауэкс-1, DEAE-целлюлозу^{46, 55} и катиониты — амберлит CG-120²⁸, дауэкс-50^{55, 56}.

В методе ТСХ с *обращенными фазами*, который довольно часто используется, в частности, и для разделения переходных металлов, носителем обычно является силикагель. Стационарная фаза — чаще всего трибутилфосфат (ТБФ) (растворы в диэтиловом эфире³², бензоле⁴³, четыреххлористом углероде⁵⁰). На таких слоях разделены смеси Ni—Cu—Ag—Zn—Fe; Co—Cu—Ag—Zn—Fe (подвижные фазы — водные растворы кислот)³²; Nb и Ta (подвижная фаза — раствор NH_4SCN в смеси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 6*N* HCl)⁴⁷; Rh—Ru—Pd—Au (подвижная фаза — 2*N* HCl)⁴⁷ и др. В качестве неподвижных фаз используют также растворы ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), триэпоксиламина (ТИОА)³³, которые в данном случае действуют тоже как катионо- и анионообменник соответственно. На смолах, пропитанных этими реагентами, разделены смеси Er—Ho—Tb—Gd; Eu—La; Y—Sr (Д2ЭГФК): Zn—Co—Mn (ТИОА).

Непереходные элементы

Разделению некоторых непереходных элементов (Bi, Sb, Cd, As, Sn, Se, Te, Tl) и отделению их от ряда переходных посвящены работы^{28, 34, 36, 57–63}, где используются иногда те же приемы, что и при разделении переходных элементов, например, разделение комплексов⁵⁸, ТСХ на ионообменных смолах амберлит CG-400 и CG-120²⁸ и др.

Сорбенты, используемые для приготовления тонких слоев, разнообразны: силикагель^{59, 61, 63}, кизельгур⁵⁷, целлюлоза^{34–58}, крахмал⁶⁰, иониты²⁸. В состав подвижных растворителей при распределительной ТСХ часто входят спирты (этанол, пропанол, бутанол) или кетоны (ацетон, гексон, метилэтилкетон и др.) и различные кислоты (HCl, HNO_3 , CH_3COOH , винная). Селен и теллур разделяются с помощью раствора ТБФ в бензоле). В качестве элюентов при ионообменных процессах на смолах используют растворы NH_4F (As, Fe, Bi)²⁸ или NaCl (As, Cd, Ba)²⁸. Время хроматографирования, как и обычно, составляет 10–180 мин.

Для идентификации используют цветные реакции элементов с дитизоном^{57, 60} $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ^{36, 57}. Разделенные в виде дитизонатов As, Sb и Sn обнаруживаются по собственной окраске⁵⁸.

Ниже перечислены группы элементов, для которых разрабатывались методы разделения: Bi, Sb, Cd, As, Pb, Hg, Tl⁵⁷; As, Sb, Sn^{34, 58–60}; As, Fe, Bi²⁸; As, Cd, Ba²⁸; Se, Te^{61–63}; Bi от Pb, Cd, Cu, Ni и Pb от Cd, Ni, Cu⁵⁶.

Лантаниды

Разделение близких по свойствам редкоземельных элементов (РЗЭ) является одной из сложных задач аналитической химии. Трудности возрастают при необходимости разделения ультрамалых количеств элементов. В этом случае на помощь приходит, наряду с хроматографией на бумаге, тонкослойная хроматография, которая позволяет разделять и идентифицировать субмикrogramмные количества смесей РЗЭ. Методам разделения РЗЭ посвящены работы^{64–69}. Методом ТСХ удастся разделить различные двух- и многокомпонентные смеси лантанидов. Процесс хроматографического разделения заканчивается за 10–180 мин. Локализация зон разделенных элементов хорошо удается с помощью

арсеназо III⁶⁹, 8-оксихинолина^{64, 65}, радиометрически^{64, 65, 68}.

Для разделения РЗЭ широко используют ди-(2-этилгексил)-фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Высокий фактор разделения РЗЭ, достигаемый при их экстракции с помощью Д2ЭГФК, обусловил появление работ по распределительной хроматографии, связанных с применением этой кислоты как в качестве подвижного растворителя, так и в роли стационарной фазы на различных носителях: силикагеле D для ТСХ⁶⁶, сополимере поливинилхлорида и поливинилацетата⁶⁴ и др. При работе *способом с обращенными фазами* для пропитки слоя сорбента Д2ЭГФК растворяют в смеси CCl_4 и диэтилового эфира⁶⁴ или в бутаноле⁶⁵. В толуоле растворять нельзя, так как после импрегнирования таким раствором слой трескается.

Может быть применена техника *горизонтальной* ТСХ при 60—80°С⁶⁴. Подвижной фазой в методе работы с обращенными фазами служат обычно HCl или HNO_3 при различных концентрациях. Элементы с высоким атомным номером мигрируют медленнее, чем с малым атомным номером, при любой одинаковой кислотности. С увеличением кислотности элюента увеличивается скорость миграции РЗЭ вдоль пластинки. Отмечается ионообменный механизм взаимодействия РЗЭ с сорбентом⁶⁷.

Элюирование с HNO_3 приводит в некоторых случаях к лучшим результатам, получаются более четко очерченные пятна, что определяется, вероятно, быстрым установлением равновесия в системе HNO_3 —Д2ЭГФК. Предполагается, что введение комплексообразующих веществ в подвижную фазу также должно улучшить разделение трудных смесей.

Для улучшения разделения РЗЭ используется прием *повторного элюирования*, улучшающий, в частности, разделение церия и празеодима⁶⁶. Разделение РЗЭ лучше всего проводить на возможно более тонком слое сорбента с повышенным содержанием Д2ЭГФК⁶⁷. Описываемым методом возможно разделение 3-, 4-компонентных смесей элементов (например, La—Pr—Sm ; Tb—Gd—Er ⁶⁴, La—Ce—Pr—Sm ; La—Ce—Nd—Sm ; Pr—Sm—Gd ; Nd—Sm—Gd ; Sm—Eu—Gd ; Gd—Tb—Dy ; Tb—Dy—Ho—Er ; Tb—Dy—Ho—Y ; Ho—Er—Yb ; Ho—Y—Yb ⁶⁶ и др.).

Разделение смесей большего числа РЗЭ возможно при повышении емкости слоя, изменении толщины слоя и использовании *двумерной хроматографии* (в двух взаимно перпендикулярных направлениях). Так, при одномерной хроматографии на утолщенном слое сорбента (500 мк против обычных 250 мк) с нагрузкой 12 мл Д2ЭГФК+34 мл *n*-бутанола на 30 г силикагеля удается разделить до 5 элементов Ce- и Y-групп: La—Ce—Pr—Sm—Eu (подвижный растворитель—0,5 *N* HCl): Tb—Dy—Ho—Er—Yb (4*N* HNO_3)⁶⁶. При двумерном хроматографировании с теми же элюентами и при нанесении смесей веществ в двух точках на левом и правом краях пластинки также удается разделить 5 элементов Y-группы (по 7 мкг Yb—Er—Ho—Dy—Tb) и 4 элемента Ce-группы (по 35 мкг La—Ce—Nd—Sm ⁶⁷).

Д2ЭГФК может быть использована также в качестве подвижной фазы^{65, 68}. В этом случае используется силикагель без добавки гипса, импрегнированный буферными растворами или кислотами (лучше HClO_4 , чем HCl , для получения более воспроизводимых результатов). Подвижную фазу—раствор Д2ЭГФК в CCl_4 —предварительно приводят в равновесие со стационарной фазой. В связи с тем, что Д2ЭГФК сама сильно адсорбируется на силикагеле, образуются два фронта растворителя, первый из которых обусловлен продвижением по пластинке CCl_4 . Если использовать малоconцентрированные растворы Д2ЭГФК, то второй фронт очень сильно отстанет от первого. Поэтому обычно используют 1 *M* растворы Д2ЭГФК, чтобы избежать этого явления.

Оказалось, что если в методе с обращенными фазами наносить на пластинку анализируемые вещества в водных растворах, то нарушается рН стационарной фазы и при хроматографировании 5—10% РЗЭ (обнаружено с радиоактивными изотопами) остается в месте нанесения. Поэтому лучше использовать растворы смесей в органических растворителях. При таком способе работы получающиеся пятна обычно симметричны. «Хвосты» и зазубрины пятен встречаются редко. Пятна, мигрирующие с фронтом растворителя, очень узкие, что позволяет, например при использовании стационарной фазы — 0,15 М HClO_4 и подвижной фазы — 1 М ДЭГФК в CCl_4 , разделять до 5 компонентов: Ce—Sm—Eu—Gd—Tb , Pm—Sm—Eu—Gd—Tb . La и Ce разделяются с 0,01 М HClO_4 как стационарной фазой, а тяжелые РЗЭ (Lu—Yb—Tm) — с использованием 1,75 М HClO_4 и 0,5 М ДЭГФК⁶⁸.

Кроме ДЭГФК в качестве подвижной фазы для разделения РЗЭ и отделения сопутствующих элементов применяют растворы ТБФ в бензоле (1 : 1) и (1 : 10)⁶⁹, с помощью которых в определенных условиях удается разделять трудноразделяемые смеси $\text{Ce}^{\text{IV}}—\text{Th—UO}_2^{2+}$; Nd—UO_2^{2+} ; Nd—Pr ; $\text{Ce}^{\text{III}}—\text{Ce}^{\text{IV}}$; $\text{Eu}^{\text{II}}—\text{Eu}^{\text{III}}$ и др.

Обнаружение редкоземельных примесей (Fe, Cu, Ni, Ca, Hg, Zn) при их содержании $10^{-1}—10^{-2}\%$ в смесях редкоземельных элементов достигнуто в работе⁶⁹ с использованием ацетона в качестве подвижного растворителя.

Актиниды

Представляется особенно интересным применение экспрессного и высокочувствительного метода ТСХ для анализа индикаторных количеств радиоактивных элементов, особенно короткоживущих изотопов. Однако число работ в этой области пока очень ограничено^{43, 70–74}.

Сочетание метода ТСХ для разделения элементов с последующим радиоавтографическим фиксированием пятен на фото- (или рентгеновской) пленке оказывается очень удачным для обнаружения субмикроколичеств радиоактивных элементов. Параллельно могут быть использованы цветные или люминесцентные реагенты^{71–74}. Быстрота и простота выполнения анализа этим методом, четкость разделения, наглядность дают основание говорить о некоторых преимуществах его по сравнению с другими микрометодами. В качестве носителя неподвижных фаз используют чаще всего силикагель.

При работе с урановыми рудами и при обработке облученного ядерного горючего имеет большое значение селективное отделение урана от возможно большего числа других ионов. Не случайно поэтому несколько работ по ТСХ посвящены этому вопросу^{43, 70–72}, так как этот метод очень быстр и экономичен. В работе⁷² удалось отделить уран на слое, состоящем из силикагеля и целлюлозы и закрепленном крахмалом, от 55 катионов (в число которых входят важнейшие катионы — продукты распада урана). Подвижным растворителем служила смесь гексона и ТБФ, насыщенная 4,7 N HNO_3 . Невозможным в этих условиях оказалось отделение от таллия.

Селективное отделение U^{VI} из смеси с Fe, Ni, Co, Zn в сернокислом растворе выполнено с использованием триэтоксиламина. Особенно удачно использован этот жидкий амин в методе работы с обращенными фазами для отделения урана от Mo, Co, Ni, Zr, Th и других элементов⁷¹.

В связи с развитием работ по синтезу новых трансплутониевых элементов несомненный интерес представляет задача отделения микроколичеств трансплутониевых элементов от основной массы урана или плу-

тония, а также от продуктов деления. В работе ⁷³ показана возможность отделения микрограммовых количеств урана и плутония от индикаторных количеств америция и кюрия методом ТСХ на силикагеле с применением в качестве подвижного растворителя смеси ТБФ + бензол.

Извлечение плутония и отделение его от урана и сопутствующих элементов методом ТСХ, предлагаемым в работе ⁷⁴, целесообразно проводить при исследовании сложных по составу растворов, характеризующихся высокой β - и γ -активностью, когда желательно в целях безопасности работать с минимальными объемами. Этим методом в системе 3 М HNO_3 —23%-ный раствор ТБФ в синтине возможно количественное отделение Pu^{IV} и Pu^{VI} от Pu^{III} . Комбинированием распределения Pu^{IV} в системах 3 М HNO_3 —23%-ный ТБФ в синтине и 1 М HClO_4 —23%-ный ТБФ в синтине при однократном пропускании подвижной фазы удастся количественно отделять Pu от U, PЗЭ, Zr, Ni, Pb, Cu, Cr, Fe и определять его в зоне радиохимически с ошибкой ± 10 —15%. Время анализа при использовании 0,03 мл исходного раствора 60—90 мин.

Разновалентные формы

Одной из интересных областей применения метода ТСХ является разделение элементов в разных валентных состояниях. Известны работы, посвященные разделению этим методом разновалентных форм Hg, As, Sb, Cr, Se, Te, Fe, Pu, Ce, Eu (табл. 1).

Обычно разделение бывает очень четкое. В качестве сорбента чаще всего используют силикагель, закрепленный на пластинке крахмалом или гипсом.

Полный и систематический анализ катионов

Некоторые из работ по неорганической ТСХ посвящены изучению поведения больших групп катионов и анионов в тех или иных условиях ^{78—86}.

Хроматографическое поведение многих ионов изучали на тонких слоях целлюлозы или силикагеля, пропитанных как нейтральными фосфорорганическими соединениями (ТБФ, окисью три-*n*-октилфосфина и др. ^{81, 83}), так и жидкими ионообменниками (аминами, альгиновой кислотой и т. д.) при использовании растворов HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HBr , HI , HSCN , HClO_4 и др. ^{71, 80, 82, 84, 85}.

Описано разделение ряда катионов и анионов с близкими свойствами с помощью ТСХ на органических и неорганических ионитах (дауэкс-1 \times 10; дауэкс-50, челекс-100, гидроокись циркония и пр.) ⁸⁷. Изучали влияние состава элюентов на хроматографическое поведение большой группы катионов на целлюлозе ^{86, 88}.

На основании таких систематических исследований и выявления различий в поведении ионов предлагаются методы разделения многочисленных различных комбинаций элементов.

Для качественного полумикроанализа предложено обнаружение 40 катионов и 19 анионов методом круговой ТСХ с общей продолжительностью анализа, включая время для приготовления анализируемого раствора, равной 2—3 часам (хроматографический процесс — 2 мин.).

В работе ⁸⁹ описаны принципы выбора сорбента и растворителя для достижения оптимального хроматографического разделения.

ТАБЛИЦА 1

Разновалентные формы

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Подвижный растворитель	Способ обнаружения	R_f	Время раз- деления, мин.	Ссылки на литера- туру
Hg^{II} и Hg^I As^V и As^{III} Sb^V и Sb^{III}		Силикагель + + крахмал	n -Бутанол + бензол + + $1N HNO_3$, $1N HCl$ (50:46:2,6:1,4)				19
Cr^{IV} и Cr^{III}	$^{51}CrCl_3$ $Na_2^{51}CrO_4$	Al_2O_3 + гипс	Растворы Na_2SO_4 , Na_2CO_3	Радиометрия	Cr^{III} (0,0); Cr^{VI} (0,60)	120	75
Te^{VI} и Te^{VI} Se^{VI} и Se^{IV} Cr^{VI} и Cr^{III}		Силикагель	Метилизобутилкетон, этилацетат; n -бу- тилацетат				63
As^V и As^{III}	Растворы As_2O_3 в $NaOH$ и $Na_2HAsO_4 \cdot$ $\cdot 7H_2O$ в воде	Силикагель + гипс	Ацетон + $15 M H_3PO_4$ (50:1)	Раствор $SnCl_2$, а за- тем 5%-ный раствор $Na_2S_2O_3$	As^{III} (0,0); As^V (1,0)	20	76
Fe^{II} и Fe^{III}		То же	Ацетон + 5 (или 10) % 1 $N HClO_4$	0,1 %-ный метанольный раствор пиридилазо- нафтола	Fe^{II} (~0,65 или ~0,75); Fe^{III} (~0,4 или ~0,3)		77
Те же	1-Нитрозо-2-нафтола- ты в хлороформе	Силикагель D + + Al_2O_3 D (1:1)	Бензол	По собственной ок- раске	Fe^{II} (0,0); Fe^{III} (0,50)		37
Pu^{III} и Pu^{IV} , Pu^{VI}	Растворы в 3 $N HNO_3$	Силикагель + крах- мал, пропитан- ные 3 $N HNO_3$	ТБФ + синтин (23:77)	Радиоавтография; ра- диометрия; 0,1 %- ный раствор арсена- зо (III)	Pu^{III} (0,0) Pu^{IV} и Pu^{VI} — с фронтом рас- творителя	60—90	74
1) Ce^{III} и Ce^{IV} (в точ- ку нанесения до- бавлен раствор NH_4Cl) 2) Eu^{II} и Eu^{III} (в точ- ку нанесения добав- лен раствор $MgSO_4$)	Азотнокислые раство- ры	Силикагель + + крахмал	1) ТБФ + бензол (1:10) 2) Вода	0,1 %-ный водный раствор арсеназо III; $NH_4OH + H_2O_2$ (4:1)		30—90	69

Наиболее компактна и удобна для использования графическая форма представления полученных результатов, принятая, например, в работах ^{82, 83, 90}.

На наш взгляд, ценность таких систематических исследований заключается в том, что на основании известных значений R_f возможен быстрый выбор условий разделения многих смесей элементов при решении каких-либо конкретных задач. Так, в работе ⁸² на примере ряда качественных разделений демонстрируется пригодность использования зарегистрированных значений R_f для аналитических работ методом ТСХ в солянокислых средах на жидких анионообменниках (разделены Ni—Co—Mn—Zn; Ni—Co—Cu—Mn—Fe; Al—In—Ga; Al—Ti—U—Fe; Al—U—Fe—Zr; Cu—Cd—Pb—Bi—Hg; Pb—Bi—Sn—Cd; Zn—Cd—Hg; As—Sb—Sn; As—Sb—Bi и многие двухкомпонентные смеси). Разумеется, разделение нужно проводить в стандартных условиях.

2. Разделение анионов

После того как метод ТСХ был с успехом применен в неорганическом анализе для разделения катионов, начались работы по использованию его для разделения анионов. Тонкослойной хроматографии ряда неорганических анионов посвящены работы ^{91, 92}. Этим методом разделены галогениды и псевдогалогениды, галоидные оксикислоты, фосфаты, сульфаты, полиитонаты и др. (табл. 2).

В качестве сорбентов используют обычно целлюлозу, крахмал, силикагель. Применены также ионообменные смолы для разделения ³⁶Cl, ⁸²Br ^{31, 55}.

При разделении анионов подвижные растворители должны быть более полярными, чем при разделении катионов, в связи с тем, что анионы менее сольватированы и в меньшей степени способны образовывать сольватные системы с растворителями, кроме воды ^{93, 94}. Чаще всего для разделения используют системы, содержащие метанол, ацетон, воду NH₄OH. Лишь в случае иодидов наблюдается тенденция к перемещению также в неполярных растворителях.

Среди специальных приемов, применяемых для разделения анионов, следует отметить *осадительную хроматографию* при разделении I⁻, Br⁻, Cl⁻ и PO₄³⁻ на порошке силикагеля, пропитанном AgNO₃ как осадителем ¹⁰⁷; *двухмерную хроматографию* моно-, ди- и трифосфорных кислот на тонком слое целлюлозы ¹⁰⁸. Успешно разделены смеси радиоактивных анионов Cl⁻, SO₄²⁻ и PO₄³⁻ ¹⁰⁹; Cl⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻ ¹⁰⁶; I⁻, IO₃⁻, TeO₃²⁻ ¹¹⁰.

При исследовании галогенидов было установлено, что значения R_f увеличиваются с возрастанием атомного веса аниона и почти не зависят от катиона. Отделение галогенидов от катионов на целлюлозе обусловлено катионообменным процессом. В ТСХ на целлюлозе (в отличие от хроматографии на бумаге) возможно полное отделение катионов от анионов благодаря большей поверхности контакта и большего числа ступеней обмена на единицу длины.

Фосфаты нельзя разделять на слое сорбента, закрепленного гипсом, так как образуется нерастворимый фосфат кальция. Обычно в таких случаях сорбент закрепляют крахмалом. Если на бумаге разделение конденсированных фосфатов с $n=1\div 8$ и $n>8$ возможно за 16 час., то методом ТСХ — за 1 час.

В работе ⁹² изучались возможности разделения и открытия микроколичеств 20 неорганических анионов.

Анионы

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Подвижный растворитель	Способ обнаружения	R_f	Время разделения, мин.	Ссылки на литературу
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	1 M растворы NaF, NaCl, KBr, KI	Силикагель + гипс	Ацетон + <i>n</i> -бутанол + конц. NH_4OH + H_2O (65:20:10:5)	1%-ный этанольный раствор бромкрезолкрасного; 1%-ный аммонийно-щелочной раствор $AgNO_3$; 0,1%-ный раствор цирконийализарин-лака в HCl	$Fe^- > Cl^- > Br^- > I^-$	30—40	93
F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$	Растворы калиевых и натриевых солей указанных анионов	Силикагель	1) <i>n</i> -Бутанол + пропанол 1 + ди- <i>n</i> -бутиламин (45:45:10); 2) <i>n</i> -Бутанол-1 + бензол-амин (90:10); 3) Пропанол-1 + $CHCl_3$ + бензиламин (60:30:10)	С помощью подходящих веществ в видимой и УФ-части спектра	$I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > N_3^- > Fe(CN)_6^{3-} > Fe(CH)_6^{4-} > CN^- > F^-$	55—95	94
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	0,5%-ные водные растворы солей	Целлюлоза MN-300	Ацетон + вода (4:1)	0,1%-ный этанольный раствор дихлорфлуоресценна и $AgNO_3$; УФ-свет	Значения R_f увеличиваются с возрастанием атомного веса аниона и почти не зависят от катиона		95
ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , IO_3^-	0,1 M растворы натриевых солей	$Al_2O_3 \cdot G$ + кизельгур G (1:1)	Бутанол + ацетон + конц. NH_4OH + вода (8:10:2:1)	Раствор фталата анилина в бутаноле	$ClO_4^- > ClO_3^- > BrO_3^- > ClO_2^- > BrO_3^- > IO_3^-$	40—50	96
F^- , Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^-		Силикагель + гипс	Ацетон + МЭК + 14%-ный NH_4OH (30:20:5)		$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$; $ClO_3^- > BrO_3^- > IO_3^-$		97
1) I^- , Br^- , Cl^- , 2) PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$; 3) AsO_3^- , AsO_4^{3-} ; 4) $HCOO^-$, CH_3COO^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- ; CN^- , SCN^- , $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$		1) целлюлоза MN-300 + дауэкс 1×10 в OH-форме; 2) целлюлоза + Biogex-5 в Cl-форме; 3) То же 4) » » Гидроокись циркония	1) 1 M $NaNO_3$ 2) 1 M $NaNO_3$ 3) 2 M $NaCl$ 4) 2 M $NaCl$ и 3 M $NaCl$				87

F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; ClO_4^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-	0,1 М растворы щелочных солей указанных анио- нов	Кукурузный крахмал	Ацетон+3N NH_4OH (7:3)	2%-ный раствор $AgNO_3$ (Cl^- , Br^- , I^-) и 1%-ный раствор KI в 0,1 М HCl (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) 1%-ный этанольный рас- твор бромкрезолового красного (F^-); 0,05%- ный раствор метилово- го голубого (ClO_4^-)	I^- (0,78); Br^- (0,60); Cl^- (0,40); F^- (0,04); ClO_4^- (0,82); ClO_4^- (0,97); ClO_4^- (0,82); BrO_3^- (0,53); IO_3^- (0,06)	90	98
PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, PO_3^{3-} , PO_2^{3-}	0,1 М растворы натриевых солей	Силикагель + +крахмал	Метанол + конц. NH_4OH + 10%-ная трихлоруксусная кис- лота + вода (50:15:5:30)	1%-ный раствор (NH_4) ₂ MoO ₄ и 1%-ный раствор $SnCl_2$ в 10%- ной HCl	$PO_2^{3-} > PO_3^{3-} > PO_4^{3-} >$ $> P_2O_7^{4-}$	50—60	99
Фосфаты	1—2%-ные раство- ры фосфатов	Целлюлоза + +коллодий	Растворы на основе ди- оксана	Раствор Na_2MoO_4 , затем восстанавливающий раствор		75	100
То же	1—2%-ные рас- творы натрийтри- фосфатов	Целлюлоза + +коллодий	Метанол + диоксан	Растворы (NH_4) ₂ MoO ₄ и др.		75	101
Полифосфаты	0,1 М растворы Na_3PO_4 , $Na_4P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$	Силикагель	Метанол + NH_4OH + + CCl_3COOH + H_2O (15:15:5:65)	1%-ный раствор (NH_4) ₂ MoO ₄ , 1%-ный раствор $SnCl_2$ в 10%- ной HCl			102
То же		Целлюлоза	Ментол (изопропанол) или диоксан + 10%-ный водный раствор CCl_3 $COOH$ + 98%-ная CH_3COOH или 25%-ный раствор NH_3 и вода	То же			103
Сульфаты и полити- онаты	1%-ные растворы натриевых и ка- лиевых солей соответствующих кислот	Силикагель + +крахмал	Метанол + пропанол-1 + + конц. NH_4OH + вода (50:50:5:10); метанол + + диоксан + конц. NH_4OH + вода (30:6):10:10)	0,1 М аммиачный раствор $AgNO_3$ и 0,1%-ный раствор бромкрезолово- го зеленого в разбав- ленном NH_4OH	$S_5O_6^{2-} > S_4O_6^{2-} > S_3O_6^{2-} >$ $> S_2O_6^{2-} > S_2O_3^{2-}$; $S_2O_8^{2-} > SO_3^{2-} >$ $> S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-}$	45	104

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Подвижный растворитель	Способ обнаружения	R_f	Время разделения, мин.	Ссылка на литературу
NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , N_3^- , CN^- , SCN^- , BO_3^- , S^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	1 M растворы натриевых и калиевых солей указанных анионов; борная кислота	Кукурузный крахмал	Ацетон + 3 M NH_4OH (1:4)	1%-ный раствор KI в 0,1 N HCl (NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-}); раствор FeCl_3 (N_3^- , CN^- , SCN^-); 0,1%-ный раствор конго красного (BO_3^{3-}); 0,2N раствор AgNO_3 (S^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) и т. д.	$\text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{N}_3^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$; $\text{CrO}_4^{2-} > \text{BO}_3^{3-} > \text{AsO}_3^{3-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{CN}^-$	90	105

3. Тонкослойная хроматография комплексных соединений

Как уже отмечалось ранее, методом ТСХ были разделены некоторые элементы в форме их комплексных соединений¹¹¹. Так, при подборе подходящих систем подвижных растворителей удалось разделить дитизонаты As, Sb и Sn⁵⁸, Cd, Cu, Co, Hg, Mn, Ni, Zn, Pb, Bi^{112, 113}, Ag, Au, Pd, Pt⁴⁹, 1-нитрозо-2-нафтолаты Co, Ni, Mn, Fe^{29, 37} диэтилдитиокарбаминаты Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Pb, Ca, Mg, Bi, Sn, Sb^{114, 115}; цианидные комплексы железа^{116, 117}; некоторые комплексоны, в частности, комплексоны Co, Rh, Pt⁵³, Co^{II} и Co^{III}, Mn^{II} и Mn^{III}^{116, 117}; ацетилацетонаты Fe, Co, Cr^{116, 117} и другие комплексные соединения. С применением ТСХ на пластинках разделены квадратно-плоскостные комплексы Pt^{2+} и Pd^{2+} ¹¹⁸.

Очень интересно использование метода ТСХ для тонкого разделения геометрически изомерных комплексов: *цис-транс*-изомерных комплексов кобальта^{119, 120}, платины¹²¹. С помощью ТСХ возможно определение чистоты препаратов, а также изучение реакций гидратации и гидролиза этих комплексных соединений. Изучался стехиометрический состав комплексов двухвалентного палладия с некоторыми фосфорсодержащими органическими соединениями¹²². Методом изоляционных серий и молярных отношений в хроматографическом варианте (ТСХ) установлен состав комплекса дитиофосфат: $\text{Pd}^{II} = 1 : 1$.

Приведенными примерами, очевидно, не исчерпываются возможности ТСХ в области изучения комплексных соединений, однако следует отметить еще недостаточно интенсивное развитие работ в этой области.

4. Тонкослойная хроматография и радиохимические методы

В связи с тем, что ТСХ позволяет разделять и идентифицировать малые количества вещества, этот микрометод является хорошим вспомо-

гательным средством в радиохимии. С его помощью можно разделять также и неактивные вещества, меченные радиоактивными изотопами.

Регистрация тем или иным образом (радиометрия, радиоавтография) излучения компонентов, распределенных на хроматограмме, является прекрасным высокочувствительным способом их обнаружения.

Возможность быстрого проведения хроматографического процесса и регистрации треков частиц на толстослойных эмульсиях делает метод особенно привлекательным для разделения и обнаружения короткоживущих изотопов. Принцип разделения неактивных и активных веществ один и тот же. Обзор работ по тонкослойному хроматографическому радиоанализу приведен в статье ¹²³.

Комбинирование ТСХ и радиохимического метода возможно в двух вариантах ¹²⁴: 1) на пластинке разделяются, а затем определяются радиоактивные вещества; 2) разделенные на пластинке неактивные вещества затем превращают в активные, после чего их определяют. Для последнего случая может в принципе быть использован либо так называемый метод радиореагентов, либо облучение нейтронами. Оба последних способа работы являются пока малораспространенными из-за ряда технических трудностей. При нейтронном облучении хроматограммы возникает мешающее влияние примесей, содержащихся в сорбенте и также активирующихся. Метод радиореагентов, в свою очередь, предъявляет определенные требования: сорбент должен быть инертным, а избыток реагента должен легко удаляться. В связи с этими требованиями способ радиореагентов имеет ограниченное применение. Известно определение Hg, Cu, Cd, разделенных на пластинке и затем обработанных $\text{H}_2\text{}^{35}\text{S}$, полученным в специальном аппарате из Zn^{35}S и $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ ¹²⁴.

Методы разделения радиоактивных веществ более многочисленны. Все они связаны в основном с разделением смесей элементов, являющихся продуктами радиоактивного распада. Например, методом ТСХ на силикагеле за 25 мин. выделяют ^{234}Th (продукт распада) из небольших количеств нитрата уранила с помощью смеси растворителей, состоящей из эфира, воды и ТБФ ¹⁰⁹. Удачно разделяются ^{38}Cl , ^{35}S , ^{32}P , являющиеся продуктами реакции после облучения NH_4Cl нейтронами ¹⁰⁹. Обнаруживают элементы на хроматограмме радиометрически и идентифицируют по периоду полураспада.

При изучении методами ТСХ и радиометрии химического поведения пирофосфата натрия и натриевых солей хлорокислот (твердые образцы и растворы) в процессе нейтронной активации ¹⁰⁶ среди продуктов реакции не было обнаружено высших пирофосфатов, а разделены и идентифицированы только $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , PO_3^{3-} . Присутствие катионов (Cu, Zn, Mg) оказывало каталитическое действие на расщепление пирофосфата при облучении и влияло на количественное соотношение различных форм. После облучения твердых солей и растворов NaCl , NaClO_2 , NaClO_3 , NaClO_4 во всех случаях обнаруживалась максимальная активность Cl^- -ионов. Добавление Cu^{2+} -ионов увеличивало образование хлорида.

В работе ¹¹⁰ приведены примеры разделения микроколичеств двух- и многокомпонентных смесей радиоактивных веществ без носителя, интересных для радиохимиков (^{140}Ba — ^{140}La ; ^{133}Ba — ^{133}Cs ; ^{47}Ca — ^{47}Sc ; Sr — Y ; ^{72}Zn — ^{72}Ga ; ^{95}Nb — ^{182}Ta ; ^{95}Zr — ^{95}Nb ; I^- , IO_3^- , TeO_3^{2-} ; SO_4^{2-} — PO_4^{3-} и т. д.). Фиксирование расположения зон элементов проводили автоматически с помощью счетчика и самописца.

Для контроля разделения исследуемых элементов в растворы могут быть введены радиоактивные изотопы, по излучению которых методами радиометрии и радиоавтографии возможно изучение распределения ком-

понентов смесей на хроматограммах, как это делалось, например, в работах ^{69, 125, 126} и др.

Для радиоавтографического фиксирования пятен используют обычно рентгеновскую пленку, которая контактируется определенное время с хроматографической пластинкой, а затем проявляется обычным способом. По интенсивности почернения пятен под действием радиоактивного излучения возможен полуколичественный визуальный анализ и фотометрическое количественное измерение.

5. Электрофорез неорганических ионов

Одним из перспективных направлений в развитии метода ТСХ является тонкослойный электрофорез. Описание оборудования и методики электрофореза в тонком слое носителя можно найти, например, в работах ¹²⁷⁻¹³¹.

По технике эксперимента и аппаратурному оформлению электрофореза на тонком слое носителя (как низко-, так и высоковольтный) мало чем отличается от электрофореза на бумаге, но имеет ряд особенностей: слой носителя на пластинке может быть пропитан большим количеством электролита, чем бумага, и за счет этого возможно наложение электрического поля на более длительное время (без угрозы быстрого высыхания слоя), что, в свою очередь, увеличивает эффективность разделения. Отсутствие волокнистой структуры носителей устраняет диффузное размытие пятен, вследствие чего зоны разделенных элементов получают более компактными, чем при электрофорезе на бумаге, и четкость разделения улучшается. В случае необходимости, благодаря большей емкости слоя носителя по сравнению с бумагой, для разделения могут быть нанесены значительно большие количества веществ без образования размытых пятен. Это обстоятельство очень существенно при анализе высокочистых образцов, когда необходимо отделять очень малые количества примесей. Благодаря этому может быть достигнута гораздо большая чувствительность метода анализа по сравнению с электрофорезом на бумаге.

Возможность варьирования носителя также является преимуществом метода неорганического тонкослойного электрофореза. В качестве носителя в этом методе используют ацетилцеллюлозу ¹³² и целлюлозу ¹³¹, кварцевый песок ¹²⁹, крахмал ¹³³, соли гетерополиоксидов ¹³⁴, кизельгур ¹³¹, силикагель с крахмалом ¹³⁵⁻¹³⁶ или с гипсом ¹³⁷, смесь тефлона и целлюлозы ¹³⁸, фотографический желатин ¹³⁹.

Методом электрофореза в тонком слое носителя удовлетворительно разделяются различные смеси катионов и анионов (табл. 3).

Разделение элементов методом электрофореза основано на различии в устойчивости комплексных соединений, образованных ионами этих элементов, с комплексообразующим агентом (электролитом), а в случае щелочных металлов — на неодинаковой степени ассоциации этих ионов с анионами электролита ¹⁴⁰.

Электромиграционным методом по значениям подвижностей определены константы ассоциации ионов щелочных ¹⁴¹ и щелочноземельных металлов ¹⁴².

Комбинирование тонкослойного электрофореза с ТСХ при двумерных разделениях в неорганическом анализе не описано, хотя может оказаться перспективным.

Тонкослойный электрофорез

Разделяемые элементы	Носитель	Электролит	Градиент потенциала, в/см	Продолжительность, мин.	Способ обнаружения	Ссылки на литературу
Rb и Cs	Кварцевый песок	$3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствор (по W) паравольфрамата аммония	19	18	Радиометрия	129
То же	То же	$0,34 \text{ M K}_4\text{Fe(CN)}_6 + 0,052 \text{ M KNO}_3$	8,5	30	То же	140
Li, Na, K, Rb, Cs	Силикагель G	Буферный раствор $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$ (pH 2,18) в смеси пропиленгликоль + вода (1:2)	Круговое электрическое поле при напряжении 400—500 в и силе тока 40—45 ма		Опрыскивание цветными и люминесцентными реагентами	137
Na, K, Rb, Cs	Соли гетерополи-кислот	$0,001\text{—}0,1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$	50	20	Радиоавтография	134
Редкоземельные элементы	Ацетилцеллюлоза (целлогель)	$0,2\text{—}0,8 \text{ M}$ раствор α -оксизомасляной кислоты,	40—70	~30	Радиометрия, радиоавтография	132
	Целлюлоза	$1,1 \text{ M}$ раствор α -оксизомасляной кислоты, pH 2,4	60 (охлаждение до -10°)	120	Тот же	138
32 катиона	То же	$0,1 \text{ M}$ раствор α -оксизомасляной кислоты	50	20	Опрыскивание 1%-ным этанольным раствором 8-оксихинолина, пары NH_3 , УФ-свет	131
20 катионов	Силикагель + крахмал	$0,15 \text{ M}$ раствор лимонной кислоты	1200 в/30 см	20	Опрыскивание подходящим реагентом	135
33 катиона и 13 анионов	Кизельгур	$0,05 \text{ M}$ раствор молочной кислоты (катионы); $0,1 \text{ N NaOH}$ (анионы)	13—45	от 2 до 5	Радиометрия	130
IO_3^- и IO_4^-	Алебастр (обожженный гипс)	$0,05 \text{ M (NH}_4)_2\text{CO}_3$	$300\text{—}400 \text{ в/30 см}$	90—120	Радиометрия	128
20 анионов	Силикагель S-HR и крахмал	$0,05 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$	1000 в/30 см	20	Цветные реакции	136

III. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод ТСХ как метод разделения и концентрирования ультрамикроколичеств веществ имеет особенно большое значение в случае рационального сочетания его с количественными методами определения разделенных компонентов. В то время как неорганическая ТСХ широко применяется для качественной характеристики химических смесей, количественное применение этого метода описано еще в сравнительно небольшом числе работ, причем в основном эти работы появились в последние годы.

Метод количественного микроанализа с помощью ТСХ осуществляется в двух вариантах: анализ после удаления с сорбента разделенных компонентов и прямое определение на пластинке¹⁴³⁻¹⁴⁵.

1. Определение веществ после элюирования с адсорбента

В этом случае определяемое вещество предварительно удаляют с адсорбента путем элюирования подходящим растворителем из той зоны сорбента на пластинке, где оно локализовалось. Обычно сорбент счищают по контурам образующегося пятна, количественно переносят в сосуд, в котором проводят элюирование. В полученном растворе вещество определяют одним из чувствительных (чаще всего инструментальных) методов, например, спектрофотометрически, полярографически и т. д. При этом следует принимать меры предосторожности, чтобы не было потерь при переносе сорбента, с одной стороны, и чтобы извлечение было полным — с другой. Влияние примесей, также элюированных с сорбента, экранируется использованием избирательных и специфичных методов определения интересующего элемента.

Этот метод длительнее прямого определения на хроматограмме, сложнее в выполнении, может быть связан с некоторыми потерями вещества, но вместе с тем он дает возможность использовать для определения изолированных компонентов высокочувствительные и точные микрометоды. Для снижения ошибок в таком варианте количественной ТСХ используют специальные устройства для элюирования веществ из зон хроматограмм¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

Описаны два способа выделения компонентов из слоя адсорбента путем использования дополнительного элюирования¹⁴⁹. По первому способу после элюирования смеси в вертикальном направлении слой адсорбента сушат, часть адсорбента вокруг пятен (видимых в УФ-свете) удаляют и на адсорбент возле пятна помещают пятиугольник из беззольной фильтровальной бумаги. Пластинку с адсорбентом и бумагой покрывают стеклом и с помощью бумажного мостика проводят горизонтальное элюирование быстродействующим элюентом, который перемещает компонент из адсорбента в верхнюю часть бумажного пятиугольника. Часть бумаги, содержащую вещество, отрезают, и вещество экстрагируют соответствующим растворителем. По второму способу дополнительное элюирование части слоя адсорбента, содержащего пятна, проводят в открытой камере с быстродействующим элюентом. При этом вещество концентрируется в небольшом участке слоя, который соскабливают с пластинки. С этой части адсорбента вещество извлекают обычными методами.

Смывые тем или иным образом с адсорбента вещества определяют различными методами. В работах¹⁵⁰⁻¹⁵³ спектрофотометрически определяют микрограммовые количества Ni, U, Co, Bi с морфолиндитиокарбонатом морфолина после отделения их от других элементов группы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или H_2S на целлюлозном порошке. В виде фосфорно-молибде-

новой сини фотометрически определяют конденсированные фосфаты¹⁰¹ после смывания со слоя целлюлозного порошка.

При анализе компонентов полупроводниковых сплавов в работе¹⁵⁴ определяют золото после отделения других элементов методом *инверсионной осциллографической полярографии*.

После снятия с пластинки участка сорбента, содержащего определяемое вещество, но без его вымывания, можно также с довольно большой точностью проводить определения. Для этого комбинируют метод ТСХ с *отражательной спектроскопией*. Разделение проводят обычно на слоях целлюлозы или силикагеля. После обнаружения элемента с помощью подходящего реагента слой с пятном снимают с пластинки, растирают тщательно в агатовой ступке до получения однородной смеси и помещают в отражательную ячейку спектрофотометра. Обычно определяют таким образом от 0,05 до 6—10 мкг вещества с относительной ошибкой ± 2 —6%. Таким способом, были определены, например, Al, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Ag, Sn, Zn¹⁵⁵, Cr¹⁵⁶, Fe, Ni, Co¹⁵⁷, Cu, Ni, Zn¹⁵⁸.

Очень высокая чувствительность была достигнута при определении урана в минералах с использованием *активационного анализа*¹⁵⁹. Количество отделенный от примесей на тонком слое силикагеля уран вместе с сорбентом осторожно переносили с пластинки в полиэтиленовый мешочек и помещали для облучения в реактор (на 30 мин.) с потоком нейтронов $1,7 \cdot 10^{12}$ нейтронов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Количество урана в пробе определяли по активности ²³⁹Np, образующегося из урана. Предварительно снимали калибровочную кривую, характеризующую зависимость величины площади пика ²³⁹Np при 106 кэв от количества урана в пробе. Активность измеряли по истечении 4 час. после облучения. Чувствительность метода составляла 0,02%.

Для анализа малых количеств вещества, сорбированного на тонком слое, используется *масс-спектрометрия*¹⁶⁰. Образец, помещенный в тонкий стеклянный капилляр с запаянным концом, располагается в камере масс-спектрометра так, что после откачки и нагрева (150—200°) источника сорбированное вещество испаряется и попадает в электронный пучок источника. Таким образом можно проводить анализ всех веществ, стабильных при указанной температуре и имеющих давление паров $> 10^{-7}$ мм рт. ст.

2. Прямое определение на пластинке

Получение методом ТСХ обычно резко очерченных и небольших по площади пятен разделенных веществ позволяет с успехом проводить определение компонентов непосредственно на хроматограмме. При таком способе затрата времени незначительна. Построение калибровочных кривых в строго идентичных условиях снижает ошибку, возникающую в результате возможного неравномерного распределения вещества по толщине слоя. Во всяком случае, на наш взгляд, ошибка такого определения не должна превышать погрешность, обусловленную потерями вещества в процессе элюирования.

Прямые определения на пластинке могут быть выполнены различными методами: 1) полуколичественно путем визуального сравнения величины и интенсивности окраски получающихся пятен с размерами и окраской пятна, образующегося при хроматографировании известных количеств вещества; 2) количественно по точно измеренной площади пятна; 3) фотометрическим изучением пятна (в некоторых случаях в УФ-свете); 4) измерением излучения радиоактивных веществ и т. д.

При прямом количественном определении следует особенно тщательно стандартизировать условия хроматографического процесса (однородность толщины слоя сорбента и зернения, его чистота, влажность слоя, одинаковое время пробега растворителя, точные объемы растворов для нанесения, насыщение камеры парами растворителя, количество реагента для обнаружения, температура и т. п.).

Остановимся на некоторых из перечисленных способов.

Определение по площади образующегося пятна

По технике выполнения этот метод наиболее прост, не требует специальной аппаратуры, определение проводится довольно быстро. Расчеты содержания вещества в пятне основаны в том, что логарифм веса вещества является линейной функцией квадратного корня площади пятна¹⁴³.

В этом случае можно проводить определения по калибровочному графику (лучше всего построенному на основании данных, полученных на той же хроматографической пластинке, на которой анализируется испытуемый образец) или методом добавок (расчет по формуле). Преимуществом последнего, как известно, является то, что он не требует построения калибровочного графика и является более точным.

Площади пятен определяют с помощью планиметра или наложением листа прозрачной бумаги на слой, очерчиванием контуров пятен и измерением площади фигур путем накладывания полученного контура на миллиметровую бумагу.

Описанным способом (по площади пятна) была определена, например, хромовая кислота¹⁶¹. Линейная зависимость между количеством хромовой кислоты и площадью окрашенного пятна соблюдалась в пределах 50—300 мкг CrO_3 . Ошибка определения составляла $\pm 6\%$.

Этот метод применен для анализа смесей ацетатов калия и магния¹⁴³, а также для определения $1\text{--}7\text{ мкг PO}_4^{3-}/\text{л}$ в присутствии Cl^- -ионов и по $1\text{--}5\text{ мг/мл I}^-$, Br^- , Cl^- при их совместном присутствии после разделения этих анионов методом осадительной ТСХ¹⁰⁷.

Денситометрический метод

После проявления пятен на хроматограммах цветными реагентами по калибровочным графикам определяют вещества с помощью специальных приборов (денситометров) на основании прямой зависимости размеров и интенсивности окраски пятна от количества содержащихся в них элементов¹⁶².

Так были выполнены определения Ni, Co, Cu, Pb, Mn, Cr, Hg, Zn, Bi, Fe, Ba и Sr в работе¹⁶³. При определении 0,1—3,2 мкг элемента возможна ошибка в пределах от 0,2 до 2,1%. Денситометрическим измерением на хроматограмме с помощью хромоскана были определены после разделения микрограммовые количества Fe, Ni, Co¹⁶⁴.

Для прямого количественного определения на тонкослойных хроматограммах пятен флуоресцирующих веществ может быть применен специальный прибор, описанный в статье¹⁶⁵.

Радиохимический метод

Количественное сканирование пятен радиоактивных веществ непосредственно на хроматограммах выполняется с помощью специальной аппаратуры, позволяющей по распределению активности на пластинке определять содержание элемента. Примером использования такого метода¹⁶⁶ служит определение¹²⁵ I^- .

3. Анализ природных и технических материалов с применением метода тонкослойной хроматографии

Работы в этой области пока весьма малочисленны. В ряде случаев, когда масса исследуемых объектов очень невелика, микрометод хроматографического разделения элементов в сочетании с высокочувствительными методами для их последующего количественного определения оказывается очень перспективным. Простота и быстрота выполнения делают метод пригодным для проведения массовых анализов.

Анализ природных объектов

Метод ТСХ в сочетании с денситометрическим определением элементов непосредственно на хроматограмме был использован для анализа магнитной фракции космической пыли (система Fe—Ni—Co)¹⁶⁴. Вес анализируемых образцов (космических шариков, найденных в районе падения Тунгусского метеорита) составлял 3—10 мкг. Разделение осуществлялось на тонком слое силикагеля КСК, закрепленного крахмалом. Подвижным растворителем служила смесь ацетона и 3 N HCl в соотношении 99 : 1. Время хроматографирования — 15—20 мин. Обнаружение элементов проводили опрыскиванием растворами рубеоноводородной кислоты и 8-оксихинолина. Средняя относительная ошибка определения при уровне вероятности 0,95 составляла для железа ± 22 , никеля ± 15 , кобальта $\pm 9\%$.

Тонкослойная хроматография применена при анализе сульфидных руд и минералов как в качественном варианте¹⁶⁷, так и при количественном определении теллура в ртутьсодержащих минералах (киновари)¹²⁶.

В последней работе отделение от теллура мешающих элементов — Hg, Au, Sb, As, Bi — проведено с помощью смеси растворителей ТБФ + бензол (3 : 7). Микрограммовые количества теллура определены спектрофотометрически с висмутом II после элюирования с сорбента. Ошибка определения при исходной навеске 100 мг составляет $\pm 10\%$.

Была изучена возможность полуколичественного анализа воды (в том числе природной) в полевых условиях с использованием в качестве сорбента микрокристаллической целлюлозы¹⁶⁸. Подвижным растворителем для разделения катионов служил раствор комплексона III в разбавленной HNO₃, в который добавляли диоксан и антипирин или раствор симм-коллидина в HNO₃. Для разделения анионов использовали смесь этанола, пиридина, воды и конц. NH₄OH. После опрыскивания подходящим реагентом визуально определяли Ca (10 мг/мл), Mg и Fe (1 мкг), Al (0,02 мкг), Mn (0,3 мкг), Cl⁻ (5 мкг), SO₄²⁻ (20 мкг), PO₄³⁻ (25 мкг), F⁻ (5 мкг), NO₃⁻ (10 мкг), SO₃²⁻ (100 мкг).

Анализ технических материалов

В работе¹⁵⁴ ТСХ использована для разделения микрограммовых количеств компонентов полупроводниковых сплавов на основе свинца, олова, индия. На тонком слое силикагеля, закрепленного крахмалом, при использовании различных элюентов разделены смеси Pb—Ga; Pb—Sb; Pb—Sn; Sn—Zn; Sn—Ga; Sn—In; Sn—Au; Sn—As; In—Al. На примере золота показана возможность количественного определения элементов (после элюирования с силикагеля) методом инверсионной осциллографической полярографии. При таком определении коэффициент вариации составляет 2,8%.

При анализе технических препаратов редкоземельных элементов (окислов неодима и иттрия) методом ТСХ обнаружены редкоземельные примеси (Fe, Cu, Hg, Zn, Ca) при их содержании 10^{-2} — $10^{-1}\%$ в смеси РЗЭ⁶⁹.

Метод хроматографии в тонком слое сорбента на пластинке удобно применять при анализе высокочистых материалов на той стадии разделения, когда основная масса мешающего элемента уже отделена предварительно каким-либо другим методом. Так, например, поступили авторы работы¹²⁵ при определении 10^{-3} — $10^{-5}\%$ РЗЭ в высокочистых солях нитрата уранила. Исходная навеска соли для анализа — 0,05—5 г. Основную массу урана (90—95%) отделяли предварительно экстракцией, а окончательное разделение миллиграммовых количеств урана и микрограммовых количеств РЗЭ проводили методом многократной восходящей ТСХ на силикагеле с подвижным растворителем, состоящим из смеси ТБФ + бензол (5 : 95). Сумму РЗЭ, оставшихся на старте, после элюирования с силикагеля определяли спектрофотометрически с арсеназо III или арсеназо М. Коэффициент вариации составлял ~5—8%.

IV. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Таким образом, на основании собственного опыта работы и изучения литературы мы можем считать, что в дальнейшем быстрый и простой метод ТСХ в сочетании с чувствительными методами определения (люминесцентный анализ, спектрофотометрия, полярография, радиография, масс-спектрометрия и т. п.) и в различных вариантах (распределительная, ионообменная, осадительная, многомерная, градиентная, тонкослойный электрофорез и др.) может быть использована для следующих целей: 1) как метод разделения и концентрирования веществ при анализе различных природных и промышленных микрообъектов из навески до 10^{-5} — 10^{-6} г (минералы, включения, изделия полупроводниковой техники и радиоэлектроники и др.); 2) для быстрого разделения и идентификации короткоживущих радиоактивных элементов (например, трансплутониевых) с радиоавтографической фиксацией элементов на толстослойной эмульсии; 3) как быстрый контрольный метод определения чистоты препаратов на различных стадиях очистки веществ (вероятно, в основном с чувствительностью 10^{-2} — $10^{-3}\%$); 4) в препаративном варианте — для получения миллиграммовых количеств элементов, чистых в отношении определенных примесей (например, для изготовления эталонов); 5) для изучения хроматографического поведения соединений ионов металлов в разновалентных состояниях (в частности, при изучении диспропорционирования элементов); 6) для исследования вопросов комплексообразования, механизма и кинетики сорбции и ряда других теоретических вопросов и т. п.

* * *

За время подготовки статьи к набору был опубликован ряд работ, наиболее интересные из которых перечисляются ниже.

Переходные элементы: методом осадочной ТСХ разделены группы элементов Fe—Cu; Co—Cu; Fe—Co; Co—Pb¹⁶⁹; на слоях целлюлозы разделены глицинатные комплексы Cd, Co, Cu, Ni, Pt, Zn¹⁷⁰; на карбоксиметил- и ДЕАЕ-целлюлозе — Cr, Fe, Zn и Ni¹⁷¹; разделены марганец и ртуть¹⁷²; благородные металлы^{173—179}; Re, Mo, W, V^{180—182}; выделен цирконий и отделен от Sc, Y, Th, U, РЗЭ¹⁸³; методом ионообменной и осадочной ТСХ разделены катионы III и IV аналитических групп¹⁸⁴.

Непереходные элементы: микрограммовые количества In отделены от Fe, Al, Ga и Ti на слоях целлюлозы¹⁸⁵; As, Sb, Sn разделены в виде пирролидиндитиокарбамина-тов¹⁸⁶; разделены As, Sb, Bi¹⁸⁷; Se и Te^{188, 189}.

Лантаниды и актиниды: разделены Sc, Y, PЗЭ, Th, U^{190, 191}.

Разновалентные состояния: разделены Te^{IV} и Te^{VI}¹⁹² и As^{III} и As^V¹⁹³, различные окисленные состояния иода¹⁹⁴.

Систематической ТСХ многих катионов посвящены работы^{195–201}.

Анионы: сорбционное поведение 27 неорганических анионов изучено в работе²⁰²; галогенидов и фосфатов — соответственно в работах^{203, 204}.

Сочетанию ТСХ и *радиохимии* посвящены сообщения^{208–210}.

ТСХ комплексов: разделение различных катионов в форме комплексных соединений описано в ряде работ — в виде глицинатов¹⁷⁰, пирролидиндитиокарбаматов¹⁸⁶, диэтилдитиокарбаматов²¹¹, комплексов с салицилальдоксимом²¹², дикетонатов^{213, 214} пиридил-азонафтолатов^{215, 216}, комплексов с ЭДТА²¹⁷ и других комплексов^{218–220}.

Количественная ТСХ: спектрофотометрическое определение Fe²⁺,^{221, 222}; денситометрическое определение Zn²⁺,^{223, 224}; определение Al, Be, Cr²²⁵; определение ионов металлов в воде²²⁶; анализ минералов²²⁷.

Электрофорез в тонком слое носителя использован для разделения различных окисленных состояний иода¹⁹⁴, ⁹⁰Sr—⁹⁰Y, ²¹²Rb—²¹²Bi²²⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie*, Berlin — Göttingen — Heidelberg. 1962; 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1967.
2. K. Randerath, *Dünnschichtchromatographie*. Weinheim/Bergstr., Verl. Chemie, CmbH, 1962; *Thin-layer chromatography*. N. Y.—London, Verl. Chemie, Acad. Press, 1966.
3. E. V. Truter, *Thin film chromatography*, London, 1963.
4. J. G. Kirkner, *Thin layer Chromatography*, N. Y., Intersc. Publ., 1967.
5. Хроматография в тонких слоях, Сб. под ред. Э. Шталя, «Мир», М., 1965.
6. А. А. Архем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, «Наука», М., 1964.
7. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Усп. химии, **32**, 823 (1963).
8. E. Demole, *Chromatogr. Rev.*, **4**, 26 (1962).
9. F. H. Pollard, K. W. C. Burton, D. Lyons, *Lab. Pract.*, **13**, 505 (1964).
10. J.-P. Garel, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 1899.
11. Фудзинага Тантиро, Кантику Иосихико, Караку (Chemistry, Japan), **20**, 727 (1965). РЖХим., **1966**, 5Г22.
12. Д. И. Рябчиков, М. П. Вольнец, Ж. аналит. химии, **21**, 1352 (1966).
13. H.-J. Senf, *Ztschr. Chem.*, **6**, 102 (1966).
14. M. Lesigang-Bachtela, *Österr. Chem. Ztg.*, **67**, 115 (1966); РЖХим., **1966**, 18Г18.
15. Ху Чжи-дэ, Хуасюэ тунбао (Huaxue tongbao), **1966**, № 3, 16; РЖХим., **1966**, 18Г17.
16. M. Lederer, *Chromatogr. Rev.*, **9**, 115 (1968).
17. E. Stahl, *Ztschr. analyt. Chem.*, **234**, 1 (1968).
18. H. Seiler, W. Rothweiler, *Helv. chim. acta*, **44**, 941 (1961).
19. Такитани Сёдзи, Фукадзава Микито, Хасэгава Хитоси, Бунсэки караку (Japan Analyst), **12**, 1156 (1963).
20. M. Lesigang, F. Hecht, *Mikrochim. acta*, **1964**, 508.
21. L. F. Druding, *Analyt. Chem.*, **35**, 1582 (1963).
22. E. Gagliardi, W. Likussar, *Mikrochim. acta*, **1965**, 765.
23. E. Gagliardi, W. Likussar, Там же, **1965**, 1053.
24. Kawamura Shoichi, Kurotaki Katsumi и др., *J. Chromatogr.*, **26**, 557 (1967).
25. G. Alberti, G. Giammari, G. Grassini-Strazza, *J. Chromatogr.*, **28**, 118 (1967).
26. V. D. Ganič, S. M. Petrovič, *Ztsch. anal. Chem.*, **211**, 321 (1965).
27. G. E. Janauer, J. D. Carrano, R. C. Johnston, *Mikrochim. acta*, **1968**, 61.
28. J. Sherma, *J. Chromatogr.*, **19**, 458 (1965).
29. J. Pejkoivic-Tadic, M. Hranicavljevič-Jakovič, *Mikrochim. acta*, **1965**, 940.
30. M. R. Verma, J. Rai, *J. Current Sci. (India)*, **35**, 478 (1966); РЖХим., **1967**, 12Г71.
31. U. A. Th. Brinkman, G. Vries, E. Dalen, *J. Chromatogr.*, **22**, 407 (1966).
32. T. B. Pierce, R. F. Flint, Там же, **24**, 141 (1966).
33. Нагаи Хидэо, Морогума Тикако, Бунсэки караку, Japan Analyst, **15**, 46 (1966); РЖХим., **1967**, 1Г52.
34. M. Lesigang-Buchtela, *Mikrochim. acta*, **1966**, 408.
35. V. D. Ganič, M. N. Turčic, N. U. Pericič, *Ztschr. anal. Chem.*, **228**, 258 (1967).
36. Ikeda Nagao, Oguma Koichi, *J. Chromatogr.*, **31**, 289 (1967).

37. H.-J. Senf, *J. Chromatogr.*, **27**, 331 (1967).
38. Zuanon Netto José, *Tribuna farmac.* (португ.), **35**, 5 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 8Г58.
39. H. Seiler, M. Seiler, *Helv. chim. acta*, **43**, 1939 (1960).
40. Zuanon Netto José, *Tribuna farmac.* (португ.), **35**, 3 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 8Г57.
41. V. D. Canic, S. M. Slobodan, A. K. Bem, *Ztschr. anal. Chem.*, **213**, 251 (1965).
42. Деруго Тосио, Бунсэки кагаку (*Japan Analyst*), **15**, 352 (1966); *РЖХим.*, **1965**, 4Г47.
43. Ху Ч жи - дэ, Кэсюэ тунбао, **1963**, № 9, 63; *РЖХим.*, **1965**, 2Г64.
44. У Мэн - янь, Ланьчжоу дасюэ сюэбао (*J. Lanchow. Univ.*), **1965**, № 1, 66; *РЖХим.*, **1966**, 12Г61.
45. Д. Г. Гайбакян, М. М. Атурян, *Арм. хим. ж.*, **20**, 496, 800 (1967).
46. C. Drăgulescu, S. Fruchter, M. Zaharia, *Rev. roumaine chim.*, **12**, 139 (1967); *РЖХим.*, **1967**, 20Г44.
47. Ху Ч жи - дэ, Лю Чэн - ли, Хуасюэ сюэбао (*Acta chim. sinica*), **31**, 267 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 13Г50.
48. У Мэн - янь, У Лян - фан, Кэсюэ тунбао, **1964**, № 10, 939; *РЖХим.*, **1965**, 15Г61.
49. M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejković-Tadić, J. Meliković-Stojanović, *Mikrochim. acta*, **1965**, 141.
50. L. S. Bark, G. Duncan, R. J. T. Graham, *Analyst*, **92**, 31 (1967).
51. M. H. Hashmi, A. S. Adil, *Ztschr. anal. Chem.*, **227**, 170 (1967).
52. A. Trujillo, H. Frye, *Chemist-Analyst*, **56**, 90 (1967).
53. J. L. Swain, J. L. Sudmeier, *Analyt. Chem.*, **40**, 418 (1968).
54. R. J. T. Graham, L. S. Bark, D. A. Tinsley, *J. Chromatogr.*, **35**, 416 (1968).
55. J. A. Berger, G. Meyniel, J. Petit, *C. r.*, **255**, 116 (1962).
56. J. A. Berger, G. Meyniel, J. Petit, P. Blanquet, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2662.
57. P. Künzi, J. Bäumlér, J. Obersteg, *Dtsch. Ztschr. Ges. gerichtl. Med.*, **52**, 605 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 9Г189.
58. M. Hranisavljević-Jakovljević, I. Pejković-Tadić, *Mikrochim. acta*, **1965**, 936.
59. G. Patriarche, *J. Pharm. Belg.*, **20**, 336 (1965); *C. A.*, **65**, 1354f (1966).
60. V. D. Canic, S. M. Petrović, A. K. Bem, *Ztschr. anal. Chem.*, **213**, 251 (1965).
61. Кэсюэ тунбао (*Kexue tongbao*), **1964**, № 12, 1103; *РЖХим.*, **1965**, 18Г38.
62. Hu Zhi-tei, Lui Chen-li, *Scientia sinica*, **14**, 1235 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 3Г61.
63. Кэндзиро Хаям, Тосио, Бунсэки кагаку (*Japan Analyst*), **14**, 1146 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 24Г61.
64. T. B. Pierce, R. F. Flint, *Analyt. chim. acta*, **31**, 595 (1964).
65. A. Daneels, D. L. Massart, J. Hoste, *J. Chromatogr.*, **18**, 144 (1965).
66. H. Holzappel, Le Viet Lan, Там же, **20**, 580 (1965).
67. H. Holzappel, Le Viet Lan, G. Werner, Там же, **24**, 153 (1966).
68. D. L. Massart, G. Sainte, J. Hoste, *Acta chim. Acad. scient. hung.*, **52**, 229 (1967); *РЖХим.*, **1967**, 22Г44.
69. Н. С. Вагина, М. П. Волюнец, *Ж. аналит. химии*, **23**, 521 (1968).
70. H. Seiler, M. Seiler, *Helv. chim. acta*, **44**, 939 (1961).
71. P. Markl, F. Hecht, *Mikrochim. acta*, **1963**, 889, 970.
72. M. Lesigang-Buchtela, K. Buchtela, Там же, **1967**, 570.
73. М. П. Волюнец, Л. И. Гусева, *Ж. аналит. химии*, **23**, 947 (1968).
74. М. П. Волюнец, М. С. Милюкова, *Радиохимия*, **12**, № 6 (1970).
75. J. Galateau, *J. Chromatogr.*, **19**, 208 (1965).
76. K. Oguma, *Talanta*, **14**, 685 (1967).
77. H. Seiler, *Helv. chim. acta*, **45**, 381 (1962).
78. Такитани Сёдзи, Фукуока Норико, Ивасахи Йосихико и др., Бунсэки кагаку (*Japan Analyst*), **13**, 469 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 1Г36.
79. M. H. Hashmi, M. A. Shahid и др., *Analyt. Chem.*, **38**, 1554 (1966).
80. U. A. Th. Brinkman, G. de Vries, E. van Dalen, *J. Chromatogr.*, **23**, 287 (1966).
81. U. A. Th. Brinkman, H. Veltkamp, Там же, **24**, 489 (1966).
82. U. A. Th. Brinkman, G. de Vries, E. van Dalen, Там же, **25**, 447 (1966); **31**, 182 (1967).
83. L. S. Bark, G. Duncan, R. J. T. Graham, *Analyst*, **92**, 347 (1967).
84. D. Gozzi, P. G. Desideri, L. Lepri, G. Clantelli, *J. Chromatogr.*, **35**, 396 (1968).
85. D. Gozzi, P. G. Desideri, L. Lepri, G. Clantelli, Там же, **35**, 405 (1968).
86. M. J. Zellmeisl, D. T. Haworth, Там же, **30**, 637 (1967).
87. J. A. Berger, G. Meyniel, J. Petit, Там же, **29**, 190 (1967).
88. A. Betti, G. Saglietto, M. E. Masironi, *Ann. Univ. Ferrara*, **2**, 171 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 6Г56.
89. F. Munter, *Chemiker-Ztg. Chem. Apparat*, **87**, 656 (1963).

90. М. П. Волюнец, А. Н. Ермаков, Т. В. Фомина, Ж. неорг. химии, **14**, 1806 (1969).
91. Такинани Сёдзи, Каванабэ Ясухари, Кагаку-но рёики (J. Japan Chem.), **1964**, прилож. № 64 ч. 2, 221; РЖХим, **1966**, 7Г26.
92. Каванабэ Кодзи, Такинани Сёдзи и др. Бунсёки кагаку (Japan Analyst), **14**, 354 (1965); РЖХим, **1966**, 9Г52.
93. H. Seiler, T. Koffenberger, *Helv. chim. acta*, **44**, 1282 (1961).
94. E. Cagliardi, G. Pokorný, *Mikrochim. acta*, **1965**, 699.
95. L. S. Bark, R. J. T. Graham, D. McCormic, *Analyt. chim. acta*, **35**, 268, (1966).
96. W. Peschke, *J. Chromatogr.*, **20**, 573 (1965).
97. Такэути Тосио, Цунода Йокикадзу, Нихон кагаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **87**, 251 A14—A15 (1966); РЖХим, **1967**, 7Г48.
98. S. M. Petrović, V. D. Canić, *Ztschr. anal. Chem.*, **228**, 339 (1967).
99. H. Seiler, *Helv. chim. acta*, **44**, 1753 (1961).
100. T. Rössel, *Ztschr. anal. Chem.*, **197**, 333 (1963).
101. T. Rössel, H. Kiesslich, Там же, **229**, 96 (1967).
102. G. Kupovits, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **92**, 591 (1966); С. А., **66**, 43359d, (1967).
103. R. F. Wagner, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, **93**, 865 (1967); РЖХим, **1968**, 11Г39.
104. H. Seiler, H. Erlenmeyer, *Helv. chim. acta*, **47**, 264 (1964).
105. V. D. Canić, M. N. Tužčić, M. B. Bugarski-Vojinović и др., *Ztschr. analyt. Chem.*, **229**, 93 (1967).
106. H. Seiler, M. Seiler, *Helv. chim. acta*, **50**, 2477 (1967).
107. М. Мурто, Нихон кагаку дзасси, (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*), **85**, 147 (1965); **86**, 91 (1965); РЖХим, **1964**, 23Б954; **1966**, 6Г59.
108. M. Baudier, M. Mengel, *Ztschr. analyt. Chem.*, **211**, 42 (1965).
109. H. Seiler, M. Seiler, *Helv. chim. acta*, **48**, 117 (1965).
110. A. Mojhissi, *J. Chromatogr.*, **13**, 542 (1964).
111. Такэути Тосио, Кагаку-но рёики, *J. Japan Chem.*, прилож. № 64, ч. 2, 197 (1964); РЖХим, **1966**, 7Г27.
112. Храниславлевич-Яковлевич и др., Гласник хем. друштва, Београд, **29**, 115 (1964); РЖХим, **1966**, 20Г50.
113. Такэути Тосио, Цунода Йокикадзу, Нихон кагаку дзасси (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*), **88**, 176, A12 (1967); РЖХим, **1968**, 11Г38.
114. A. Muchova, V. Jokl, *Chem. Zvest.*, **22**, 62 (1968).
115. H. J. Senf, *J. Chromatogr.*, **21**, 363 (1966).
116. Цунода Йокикадзу, Такэути Тосио и др., Нихон кагаку дзасси (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*), **85**, 103, 275 (1964); РЖХим, **1965**, 19Г13, 19Г14.
117. Tsunoda Yoshikazu, Takeuchi Toshio и др., *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **14**, 55, 63 (1964); РЖХим, **1965**, 18Г35, 18Г36.
118. L. F. Druding, S. I. Shupack, *J. Chromatogr.*, **24**, 491 (1966).
119. H. Seiler, Chr. Biebricher, H. Erlenmeyer, *Helv. chim. acta*, **46**, 2636 (1963).
120. L. F. Druding, R. B. Hagel, *Analyt. Chem.*, **38**, 478 (1966).
121. G. B. Kouffman, B. W. Benson, *Inorg. Chem.*, **6**, 411 (1967).
122. K. Jamaoka, M. Kotakemori, K. Okada, *Japan Analyst*, **15**, 67 (1966).
123. F. Snyder, *Atomlight*, No. 58, I (1967); РЖХим, **1967**, 23Б1078.
124. F. W. Koss, D. Jerchel, *Radiochim. acta*, **3**, 220 (1964).
125. М. П. Волюнец, Н. С. Вагина, Т. В. Фомина, Л. К. Факина, Ж. аналит. химии, **24**, 1477 (1969).
126. И. И. Назаренко, М. П. Волюнец, Ж. аналит. химии, **24**, 1211 (1969).
127. P. J. Schorn, *Glas-und Instrum-Techn.*, **1962**, № 10, 388, 392.
128. F. Dobici, G. Grassini, *J. Chromatogr.*, **10**, 98 (1963).
129. В. П. Шведов, Г. Ф. Ничуговский, *Радиохимия*, **6**, 104 (1964).
130. A. Moghissi, *Analyt. chim. acta*, **30**, 91 (1964).
131. K. Buchtela, M. Lesigang-Buchtela, *Mikrochim. acta*, **1967**, 380.
132. K. Aitzetmüller, K. Buchtela, F. Hecht, Там же, **1966**, 1101.
133. R. F. Wagner, *Experientia*, **20**, 588 (1964).
134. M. Lesigang-Buchtela, K. Buchtela, *Mikrochim. acta*, **1967**, 1164.
135. Такинани Сёдзи, Судзуки Масао, Фудзита Нобуко и др., Бунсёки кагаку (*Japan Analyst*), **14**, 597 (1965); **15**, 595 (1966); РЖХим, **1966**, 13Г53; **1967**, 7Г49.
136. Sh. Takitani, M. Suzuki и др. *Japan Analyst*, **15** (6), 595 (1966).
137. C. Berganini, G. Rapi, R. Raffaelli, *Ricerca scient.*, **7**, 565 (1964); РЖХим, **1966**, 5Г62.
138. K. Bächman, H. G. Örsch, *J. Chromatogr.*, **23**, 336 (1966).
139. M. Lambiotte, *Atomlight*, **1965**, No. 45, 10; РЖХим, **1966**, 8Б1136.
140. В. П. Шведов, Г. Ф. Ничуговский, *Радиохимия*, **6**, 107 (1964).

141. В. П. Шведов, Г. Ф. Ничуговский, Там же, 8, 66 (1966).
142. Г. Ф. Ничуговский, В. П. Шведов, Там же, 8, 118 (1966).
143. S. J. Purdy, E. V. Truter, *Analyst*, **87**, 802 (1962).
144. S. J. Purdy, E. V. Truter, *Lab. Pract.*, **13**, 500 (1964); РЖХим., **1965**, 6Г32.
145. H. Seiler, *Helv. chim. acta*, **46**, 2629 (1963).
146. H. D. Schiller, *Ztschr. analyt. Chem.*, **199**, 335 (1964).
147. M. A. Millet, W. E. Moore, J. F. Saeman, *Analyt. Chem.*, **36**, 491 (1964).
148. G. Lehman, H.-G. Hahk, P. Martinod, *Ztschr. analyt. Chem.*, **227**, 81 (1967).
149. V. J. R. Deyne, A. I. Vettters, *J. Chromatogr.*, **31**, 261 (1967).
150. E. Gagliardi, G. Pokornu, *Mikrochim. acta*, **1966**, 577.
151. E. Gagliardi, G. Pokornu, Там же, **1967**, 228.
152. E. Gagliardi, G. Pokornu, Там же, **1967**, 550.
153. E. Gagliardi, W. Likussar, Там же, **1967**, 555.
154. М. П. Волынец, Л. С. Чулкина, Т. В. Фомина, *Зав. лаб.*, **35**, 554 (1969).
155. D. F. Zaye, R. W. Frei, M. M. Frodyma, *Analyt. Chim. acta*, **39**, 13 (1967).
156. A. D. Kirk, K. C. Moss, J. G. Valentin, *J. Chromatogr.*, **36**, 332 (1968).
157. R. W. Frei, D. E. Ryan, *Analyt. chim. acta*, **37**, 187 (1967).
158. M. M. Frodyma, D. F. Zaye, V. Z. Liev. Там же, **40**, 451 (1968).
159. M. Lesigang-Buchtela, K. Buchtela, *Mikrochim. acta*, **1967**, 670.
160. K. Heyns, H. F. Grützmaier, *Angew. Chem.*, **74**, 387 (1962).
161. J. Siechowski, *Chem. analyt. (польск.)*, **9**, 391 (1964); РЖХим., **1964**, 22Г77.
162. D. A. Keyworth, R. F. Swensen, *Talanta*, **13**, 829 (1966).
163. Takitani Shoji, Fukuoka Noriko и др., *Analyst*, **15**, 840 (1966).
164. Д. И. Рябчиков, М. П. Волынец, Л. А. Копнева, *Ж. аналит. химии*, **24**, 72 (1969).
165. G. Pataki, A. J. Kunz, *J. Chromatogr.*, **23**, 465 (1966).
166. R. H. Osborn, T. H. Simpson, Там же, **35**, 436 (1965).
167. W. S. Sijperde, G. Vries, *Geologie en Mijnbouw*, **45**, 315 (1966).
168. F. D. Houghton, *Mikrochem. J.*, **10**, 340 (1966); РЖХим., **1966**, 19Г13.
169. Ф. М. Шемякин, В. В. Кулебякина, А. Е. Мороховец, *ДАН*, **184**, 619 (1969).
170. F. Jursik, *Sb. Vysoké školy chem.-technol. Praze*, **1968**, 79; РЖХим., **1969**, 10Г75.
171. M. R. Caseo, G. Gatti, *Ingegneria chim.*, **17**, 27 (1968); РЖХим., **1968**, 11Г58.
172. G. Bottura, *Ann. Chim. (Rome)*, **57**, 148 (1967); *C. A.*, **67**, 17506a (1967).
173. M. H. Hashmi, M. A. Shachid, F. R. Chughtai, *Mikrochim. acta*, **1968**, 309.
174. M. H. Hashmi, A. S. Adil, Там же, **1968**, 947.
175. М. П. Волынец, А. Н. Ермаков, Л. П. Никитина, *Ж. аналит. химии*, **25**, 295 (1970).
176. М. П. Волынец, А. Н. Ермаков, Л. П. Никитина, Н. А. Езерская, *Ж. аналит. химии*, **25**, 759 (1970).
177. M. R. Verma, J. Rai, *J. Less-Common Metals*, **15**, 237 (1968); РЖХим., **1968**, 24Г72.
178. M. Y. Wu, L. F. Wu, K'o Hsueh T'ung Pao, **1964**, No. 10, 939; *C. A.*, **63**, 14020e (1965).
179. W. J. Ooij, J. P. W. Hautman, *Ztschr. analyt. Chem.*, **236**, 407 (1968).
180. Д. С. Гайбакян, *Арм. хим. ж.*, **22**, 113, 219 (1969).
181. Ян Сиобара, Бунсэки какаку (*Japan Analyst*), **17**, 1396 (1968); РЖХим., **1969**, 15Г61.
182. Kuroda Rokiyo, Kawabuchi Kazuaki, Ito Takao, *Talanta*, **15**, 1486 (1968).
183. К. Огума, *Talanta*, **16**, 409 (1969).
184. К. М. Ольшанова, Л. А. Куницкая, *Изв. вузов, Химия и хим. технол.*, **11**, 637 (1968).
185. Z. Soljić, V. Marjanović, *Ztschr. anal. Chem.*, **242**, 245 (1968).
186. H. J. Senf, *Mikrochim. acta*, **1968**, 954.
187. V. Vuksevic-Kovacevic, S. Seremet, *Scientia pharm.*, **36**, 26 (1968); РЖХим., **1968**, 22Г54.
188. Д. С. Гайбакян, *Арм. хим. ж.*, **21**, 1015 (1968).
189. J. Rai, V. P. Kukreja, *Chromatographia*, **1969**, No. 1, 18.
190. К. Огума, *Talanta*, **15**, 860 (1968).
191. K. Ishida, T. Ito, R. Kuroda, *Japan Analyst*, **17**, 1112 (1968).
192. В. М. Зайцев, В. С. Гусельников, С. М. Махомалкина, *Радиохимия*, **11**, 352 (1969).
193. Ikeda Naga, Sukaawa Tadaaki, Oquma Koichi, *Radioisotopes*, **17**, 6 (1968); РЖХим., **1968**, 16Г61.
194. H. Behrens, *Ztschr. anal. Chem.*, **236**, 396 (1968).
195. К. М. Ольшанова, Л. А. Куницкая, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **11**, 640 (1968).
196. R. J. T. Graham, L. Bark, D. A. Tinsley, *J. Chromatogr.* **39**, 200 (1969).

197. H. W. Kohlschütter, L. Schäffer, Ztschr. anal. Chem., **245**, 129 (1969).
198. F. W. H. M. Merkus, J. Chromatogr., **41**, 497 (1969).
199. К. Огума, Там же, **42**, 96 (1969).
200. К. Н. König, K. Demel, Там же, **39**, 101 (1968).
201. A. Betti, G. Saglietto, M. E. Masironi, Ann. Univ. Ferrara, Sez. V, 2, 171 (1968); C. A., **68**, 84052h (1968).
202. D. T. Haworth, R. M. Ziegert, J. Chromatogr., **38**, 544 (1968).
203. S. Tustanowski, Там же, **31**, 270 (1967).
204. Yamabe Takeo, Iida Takaya, Takai Nobuharu, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1959 (1968); РЖХим., **1969**, 6Г48.
205. J. M. Tanzer, M. I. Krichevsky, B. Chassy, J. Chromatogr. **38**, 526 (1968).
206. E. F. Wagner, Seifen-Ole-Fette-Wachse, **94**, 443 (1968); РЖХим., **1969**, 6Г49.
207. W. J. van Ooij, J. P. W. Houtman, Ztschr. anal. Chem., **244**, 38 (1969).
208. H. Seiler, Helv. chim. acta, **52**, 319 (1969).
209. В. Микулай, М. Добиащ, инт. по РЖХим., **1969**, 19Б661.
210. D. Ghosh, D. D. Datta, R. C. Bose, Analyt. Chem., **39**, 1003 (1967).
211. Кибоку Мицуо, Бунсэки Кагаку (Japan Analyst), **17**, 722 (1968), РЖХим., **1968**, 20Г47.
212. H.-J. Senf, Mikrochim. acta, **1969**, 522.
213. А. И. Субботина, Е. В. Иванова, Г. А. Домрачев, ЖОХ, **38**, 30 (1968).
214. J. C. Trehan, Chromatographia, **1969**, No. 2, 17.
215. J. C. Trehan, Current Sci. (India), **37**, 695 (1968).
216. L. Wasilewska, Farmac. polska, **24**, 56 (1968); РЖХим.; **1968**, 24Г71.
217. J. Vanderdeelen, J. Chromatogr., **39**, 521 (1969).
218. R. W. Frei, D. E. Ryan, C. A. Stockton, Anal. chim. acta, **42**, 59 (1968).
219. Baba Tetsuo, Yoneda Hayami, Muto Masayuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1965 (1968); РЖХим., **1969**, 6Г47.
220. D. T. Haworth, M. J. Zetmeisl, Separat. Sci., **3**, 145 (1968).
221. G. Pokorný, Mikrochim. acta, **1968**, 386.
222. G. Pokorný, W. Berger, Там же, **1968**, 582.
223. R. J. Graham, L. S. Bark, D. A. Tinsley, J. Chromatogr., **39**, 211 (1969).
224. R. J. Graham, L. S. Bark, Там же, **39**, 218 (1969).
225. Y. Yamane, M. Miyazaki, H. Iwase, Japan Analyst, **17**, 1131 (1968).
226. Y. Yamane, M. Miyazaki, H. Iwase, S. Mazamatsu, Eisei Kagaku, **13**, 212 (1967); C. A., **68**, 43060Г (1968).
227. W. S. Sijperda, G. de Vries, Geol. Mijnbouw, **47**, 197 (1968); C. A., **69**, 113147w (1968).
228. Мори Ицунико, Бунсэки Кагаку (Japan Analyst), **16**, 1320 (1967); РЖХим., **1968**, 20Г49.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва