

## S Ú B O R N Ý R E F E R Á T

## Použitie organických rozpúšťadiel pri oddelovaní prvkov na vymieňačoch iónov

M. FOJTÍK, V. KOPRDA

*Výskumný ústav hygieny práce a chorób z povolania,  
Bratislava*

### Obsah

Vplyv prítomnosti organického rozpúšťadla na výmennú sústavu	383
Vplyv organického rozpúšťadla na sorpciu vymieňačmi katiónov	385
Vplyv organického rozpúšťadla na sorpciu vymieňačmi aniónov	387
Komplexujúce činidlo — rodanid amónny	388
Komplexujúce činidlo — organické kyseliny	388
Komplexujúce činidlo — kyselina dusičná	388
Komplexujúce činidlo — kyselina sírová, resp. bromovodíková	389
Komplexujúce činidlo — kyselina chlorovodíková	389
Záver	390
Literatúra	391

V priebehu výskumu sorpcie rozličných iónov vymieňačmi iónov sa pozorovalo, že prítomnosť organického rozpúšťadla pri výmenných reakciách vedie v mnohých prípadoch k zvýšeniu sorpcie a k zlepšeniu separácie. V posledných rokoch sa preto stále častejšie vyskytujú práce, zaoberajúce sa použitím zmesných organicko-vodných rozpúšťadlových sústav pre separácie rozličných prvkov na vymieňačoch iónov. Komplexné teoretické vysvetlenie vplyvu prítomnosti organického rozpúšťadla na výmenu iónov ešte zatiaľ nebolo urobené pre veľký počet ovplyvňujúcich faktorov, ktoré sú často málo prístupné experimentálnemu vyhodnoteniu. Vplyv organického rozpúšťadla sa vo všeobecnosti prejavuje zmenou napučievania vymieňača iónov, zmenami stability komplexov, disociácie výmenných skupín a posunom výmennej rovnováhy.

### *Vplyv prítomnosti organického rozpúšťadla na výmennú sústavu*

Pri nahradení časti vody v rozpúšťadlovej sústave organickým rozpúšťadlom sa ovplyvnia hlavne tieto vlastnosti roztoku a tuhej fázy [1]:

- sorpcia rozpúšťadla a napučievanie vymieňača,
- solvatácia,
- tvorba komplexných zlúčenín,
- iónová a molekulová výmena.

Sorpcia rozpúšťadla je vo všeobecnosti určená rovnováhou medzi osmotickými a elektrostatickými silami a napätím v matrici vymieňača. Množstvo rozpúšťadla sorbované fázou vymieňača je tým väčšie, čím má použité rozpúšťadlo vyššiu polaritu [2—4]. Sorpcia rozpúšťadla a napučievanie vymieňača sa zväčšujú s rastúcou podobnosťou medzi štruktúrou molekúl rozpúšťadla a štruktúrnymi a funkčnými skupinami vo fáze vymieňača.

Napr. funkčné skupiny silne zásaditých vymieňačov aniónov javia veľkú afinitu k alkoholom, čím je kompenzovaný vplyv nižšej polarity týchto zmesných roztokov. J. W. Bodamer [5] a F. S. Chance [4, 6] uvádzajú, že vymieňače tohto typu napučiavajú v metanole a etanole silnejšie ako vo vodnom roztoku, kým H. P. Gregor [7] dokazuje, že v zmesných sústavách je prednostne sorbovaná voda. „Selektívne vychytávanie rozpúšťadla“ vymieňačom iónov sa zvyrazňuje poklesom obsahu vody zmesných sústav a zvyšovaním stupňa zosietenia vymieňača iónov [7–9].

Prednostné napučiavanie vymieňača katiónov vodou pozorovali tiež C. W. Davies a J. J. Thomas [10], ktorí trepali vymieňač katiónov Amberlite IR-100, 10 % DVB v  $H^+$  forme so 70% roztokom acetónu vo vode. Výsledné zloženie kvapalnej fázy vo vymieňači bolo 72 % vody a 28 % acetónu a zloženie vonkajšieho roztoku 75 % acetónu a 25 % vody.

Výmenná kapacita silne kyslých vymieňačov katiónov sa v nevodných a zmesných prostrediach mení pomerne málo [11, 12]. Pri slabo kyslých vymieňačoch katiónov závisí od pridaného organického rozpúšťadla a klesá so znižujúcou sa polaritou rozpúšťadlového systému [5]. Rýchlosť výmeny [13] a kapacita sú ovplyvňované disociáciou karboxylových skupín, keďže pri znížení dielektrickej konštanty dochádza k zvýšeniu interakcie medzi aniónovými zvyškami funkčných skupín vymieňača a vodíkovým katiómom. Pozorovalo sa, že pri zmesných rozpúšťadlách treba omnoho dlhší čas na dosiahnutie rovnováhy. Čím je menší obsah vody, tým je výmena pomalšia. Veľký vplyv na sorpciu neutrálnych molekúl organického rozpúšťadla, napr. alkoholu vymieňačom katiónov, má forma (cyklus) vymieňača [15] (napr. vymieňač katiónov 15% DVB v  $H^+$  cykle sorbuje etylalkohol dvojnásobne ako v  $Na^+$  cykle) a jeho zosietenie. Pri štúdiu koncentrovania stopových prvkov na vymieňači katiónov Dowex 50WX2 bol výťažok stopy vyšší pre 2 % zosietenie ako pre 8 %. Dá sa to vysvetliť tým, že 2 % zosietený vymieňač katiónov má vyššiu schopnosť napučiavať za rovnakých podmienok, čím umožňuje voľnejší prístup k aktívnym centráam a účinnejšie premývanie [16].

Nahradzovaním časti vody organickým rozpúšťadlom sa uskutočňuje čiastočná dehydratácia iónov [17], čo vedie k zvýšeniu interiónovej výmeny a asociácie v zmesi rozpúšťadiel. Prítomnosť rozpúšťadla s nízkou dielektrickou konštantou vo fáze vymieňača podporuje asociáciu a tvorbu iónových párov.

Dielektrickou konštantou je tiež silne ovplyvnená disociácia komplexov. Pozorovalo sa, že rozdiel logaritmov konštánt stability komplexu kovu vo vodnom roztoku a v zmesi s organickým rozpúšťadlom je lineárnou funkciou molárneho zlomku organického rozpúšťadla [18, 19]. Stabilita komplexu väčšinou vzrastá so stúpajúcou koncentráciou organického rozpúšťadla, pretože zníženie dielektrickej konštanty prostredia vyvoláva väčšiu interakciu medzi kovovým katiómom a aniónom komplexotvorného činidla ako medzi kovovým katiómom a dipólom organického rozpúšťadla.

Vysoká sorpcia v zmesných prostrediach môže byť vyvolaná tiež neutrálnou adsorpciou [5, 20, 21]. Rozdeľovanie iónov medzi zmesný roztok a vymieňač musíme posudzovať nielen ako ionovými rovnovážny proces, ale tiež ako distribučný proces medzi dvoma kvapalnými fázami rôzneho zloženia. Hydrofilný elektrolyt, ktorého disociácia je potlačená rozpúšťadlom s nižšou dielektrickou konštantou, môže prechádzať v molekulovej forme do fázy vymieňača, ktorá má vyšší obsah vody.

Na opis výmeny iónov na vymieňačoch iónov zo zmesi rozpúšťadiel možno použiť zákon o pôsobení hmotnosti rovnako dobre ako pre vodné roztoky [21]. Prídavok organického rozpúšťadla spôsobuje zmenu rovnovážnej výmennej konštanty. Ovplyvnenie rovnováhy závisí od charakteru vymieňaného iónu, vymieňača iónov a od použitej zmesi rozpúšťadiel [11, 23].

Z pozorovaní viacerých autorov [11, 24, 25] vyplýva, že jedným z najdôležitejších faktorov, ktoré ovplyvňujú výmenu iónov v dôsledku vplyvu na fyzikálnochemické charakteristiky skúmaného iónu, je zmena dielektrickej konštanty roztoku. Proces iónovej výmeny súvisí s hodnotami aktivitných koeficientov, teda ovplyvnenie zmenou dielektrickej konštanty sa uskutočňuje ovplyvnením aktivitných koeficientov v oboch fázach. Vplyv dielektrickej konštanty sa ďalej prejavuje i na asociačné a stabilitné konštanty.

Po vyjadrení rozdielu aktivitných koeficientov vymieňaných iónov [26] z Debyeovej—Hückelovej teórie bola experimentálne verifikovaná jeho závislosť od dielektrickej konštanty roztoku vzhľadom na hodnoty získané výpočtom [23]. Zhoda experimentálnych a vypočítaných výsledkov je dobrá. Pri vyšších koncentráciách organického rozpúšťadla, kde už nemôže byť dodržaná konštantná iónová sila roztoku, závislosť logaritmu rovnovážnej konštanty od prevrátenej hodnoty dielektrickej konštanty nie je lineárna. Tieto výsledky by naznačovali, že zmeny dielektrickej konštanty prevažne ovplyvňujú aktivitné koeficienty iónov v roztoku.

V poslednom čase sa častejšie objavujú práce [21, 27—30], sledujúce sorpciu vymieňачmi aniónov z prostredia organických rozpúšťadiel nemiešateľných s vodou. Treba si uvedomiť, že za týchto podmienok okrem javov sprevádzajúcich sorpčné procesy v zmesných roztokoch sa problematika ďalej komplikuje tým, že ionovými sústavami sa stávajú tiež extrakčnými sústavami a v tomto zmysle vzhľadom na fyzikálne vlastnosti nastáva súčasne rozdeľovanie komponentov medzi dve nemiešateľné fázy [28]. Podľa B. M. Vdovenka a spolupracovníkov [30], ktorí sa podrobne zaoberali sorpciou z nevodných organických alebo s vodou nemiešateľných rozpúšťadiel, môžu sa nedisociované molekuly látky sorbovať na vymieňач len vtedy, ak látka tvorí komplexné anióny s výmennými skupinami vymieňачa.

Všeobecný rozbor problematiky vplyvu organického rozpúšťadla na sorpciu vymieňачmi iónov uvádzajú J. Korkisch a G. E. Janauer [31], C. Poitrenaud [32], J. Prášilová [33] a novšie J. Korkisch [34], ktorý podrobne opisuje vplyv jednotlivých faktorov.

### *Vplyv organického rozpúšťadla na sorpciu vymieňачmi katiónov*

Rast koncentrácie nevodnej zložky v zmesnom rozpúšťadlovom systéme sa pri vymieňачoch katiónov prejavuje, podľa pozorovania mnohých autorov [19, 35—40], zvyčajne poklesom rozdeľovacieho koeficienta a zmenou separačného faktora oddeľovaných látok. Za predpokladu, že v rozmedzí koncentrácií organického rozpúšťadla, kde je závislosť logaritmu rozdeľovacieho koeficienta od prevrátenej hodnoty dielektrickej konštanty lineárna, sa v blízkosti funkčnej skupiny vymieňачa katiónov vyskytujú len molekuly vody, prebiehajú reakcie, ktorých sa zúčastňuje funkčná skupina rovnako ako vo vodnom prostredí. Pretože vymieňач iónov v zmesnom organicko-vodnom prostredí prednostne napučiava vodou [5, 7], je koncentrácia nevodnej zložky v zrne vymieňачa vždy nižšia ako v okolitom roztoku. Príčinou tohto javu je zrejme solvátácia silne hydrofilných funkčných skupín. Avšak pri vyšších obsahoch organického rozpúšťadla, napr. alkoholov, prenikajú molekuly alkoholu do vymieňачa iónov, dostávajú sa do tesnej blízkosti funkčnej skupiny, prípadne i do jej solvátového obalu a ovplyvňujú teda reakcie, ktorých sa funkčná skupina zúčastňuje. Asociačná konštantka je tým vyššia, čím menšia je vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia vznikajúceho iónového páru. S poklesom dielektrickej konštanty prostredia rastie asociačná konštantka viacej pri tom ióne, ktorý má vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia menšiu. Pretože vymieňачom katiónov sa môže sorbovať len kladne nabitý ión, znižuje sa s poklesom dielektrickej konštanty prostredia rozdeľovací koeficient, pričom v určitých prípadoch sa zväčšuje rozdiel v sorpcii dvojice kovov a tým

i separačný faktor (Y, vzácne zeminy) [35–40]. Naproti tomu G. Wiegner a H. Jenny [41] zistili pri štúdiu výmeny iónov  $\text{Ca}^{2+}$ , viazaných permutitom, za katióny  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Cs}^+$ , že prídavok etanolu vedie k zvýšeniu iónovej výmeny a že pri vyšších koncentráciách etanolu sa rozdiely v sorpcii jednotlivých katiónov alkalických kovov zmenšujú. T. R. E. Kressman a J. A. Kitchener [24] zistili pri sledovaní sorpcie alkalických kovov, že závislosť medzi logaritmom rovnovážnej konštanty a koncentráciou etanolu v roztoku lineárne stúpa.

N. F. Kember, P. S. McDonald a R. A. Wells [42] pozorovali silný pokles elučnej účinnosti zmesných roztokov, obsahujúcich ketóny a alkoholy, keď obsah vody v sústave stúpol na viac ako 20 %, a pri vzostupe obsahu vody na 100 % sa elučná schopnosť zvýšila v dôsledku zvýšenej polaritu. Z výsledkov týchto autorov vyplýva, že na elúciu zachytených katiónov  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  z vymieňača katiónov sústavou acetón–4 % HCl je potrebné, aby elučná sústava obsahovala aspoň malé množstvo vody, potrebnej na tvorbu rozpustného komplexu.

Ak použijeme na elúciu zmesi katiónov, sorbovaných vymieňačom katiónov, komplexotvorné činidlo, môže prídanie organického rozpúšťadla viesť k zlepšeniu separácie [43–47]. Znížením dielektrickej konštanty zmesného roztoku sa zvýši konštanta stability komplexu vymieňaného iónu, čím sa podporí elúcia katiónu z vymieňača.

J. S. Fritz a A. Rettig [48] pozorovali, že rozdiely v hodnotách rozdeľovacích koeficientov iónov kovov sú väčšie v sústave acetón–voda ako vo vodných roztokoch pri rovnakej koncentrácii kyseliny chlorovodíkovej, a ukázali, že elúcia kovových prvkov z vymieňača katiónov sa podporí tým, že prídavok organického rozpúšťadla do roztoku voda–kyselina chlorovodíková zvýši tvorbu chlorokomplexov. Pokles rozdeľovacích koeficientov prvkov pri vysokých obsahoch acetónu je pričítaný tvorbe neutrálnych alebo aniónových chlorokomplexov, ktoré nie sú zadržované na vymieňači katiónov [49]. Na vymieňači katiónov Dowex 50WX8 rozdelili zmes Bi, Cd, Fe, Cu, Mn a Ni elúciou roztokmi o rôznom zložení acetón–voda–kyselina chlorovodíková.

Ióny kovov z biologických populov na vymieňači katiónov Amberlite IR-112 sústavou acetón–voda–kyselina chlorovodíková na skupiny Fe–Zn–Pb–Cu, Co–Mn, Ca–Mg–Sr rozdelil P. C. van Erkelens [50].

Vplyv iónovej sily na kationovýmienné rovnováhy v roztokoch, obsahujúcich kyselinu chlorovodíkovú a acetón, sledovali M. R. Ghate a spolupracovníci [51]. Kombinácia rôznych organických rozpúšťadiel (acetylacetón, *n*-hexylalkohol s HCl) sa s úspechom použila i na rozdelenie Pd–Rh–Ir–Pt [52] a Cs–Ba–Zn [53].

J. Korkisch a S. S. Ahluwalia podrobne sledovali sorpciu uránu vymieňačom katiónov z rôznych zmesí organických rozpúšťadiel s 10 % 6 N kyseliny dusičnej. Pozorovali, že hoci rozdeľovací koeficient uránu všeobecne stúpa s koncentráciou organického rozpúšťadla [54], má v zmesi 90 % izopropanolu a 10 % 6 N kyseliny chlorovodíkovej takú nízku hodnotu, že sa dá urán oddeliť od ostatných prvkov (Bi, V, Mo, Zu, Cd, In a i.) [55].

Rôzne metódy oddelovania katiónov v nevodných a zmiešaných rozpúšťadlových sústavách cituje O. D. Bonner [56].

I keď vo všeobecnosti prídavok organického rozpúšťadla za prítomnosti komplexujúceho činidla zvyšuje stabilitu komplexov [57], čo má za následok zníženie sorpcie na vymieňač katiónov, niektoré výsledky tomu odporujú. Napr. A. N. Gorochova so spolupracovníkmi [58] pri sledovaní sorpcie Ga na vymieňač katiónov z prostredia kyselina chlorovodíková–organické rozpúšťadlo zistila, že rozdeľovacie koeficienty vzrastajú so stúpajúcim obsahom alkoholu. V prítomnosti vyšších alifatických alkoholov sa pozoroval zjavný vplyv rozvetvenia uhľovodíkového reťazca na výmenu, pričom rozvetvené reťazce

vykazujú vyššie rozdeľovacie koeficienty. Vzrastom obsahu acetónu sa rozdeľovací koeficient zvyšuje, dosahuje maximum a pri vysokom obsahu organického rozpúšťadla (60—80 %) klesá. Tento pokles sa vysvetľuje zmenou solvátového obalu iónov a tvorbou komplexov. Pri použití dioxánu sa rozdeľovací koeficient zvyšuje pomalšie, zrejme vplyvom nižších hodnôt dielektrickej konštanty použitého zmesného roztoku.

Použitie organických rozpúšťadiel s komplexujúcim činidlom môže teda v mnohých prípadoch uľahčiť rozdeľovanie kovových iónov na vymieňačoch katiónov, resp. umožniť selektívnu elúciu z vymieňača a tým znížiť počet nevyhnutných pracovných operácií.

### *Vplyv organického rozpúšťadla na sorpciu vymieňačmi aniónov*

Silne zásadité vymieňače aniónov majú veľkú selektivitu k mnohým komplexom a pri rozdeľovaní iónov sa im často dáva prednosť pred vymieňačmi katiónov.

Elučné činidlo, použité na chromatografické oddelenie na vymieňačoch aniónov, by malo vyhovovať nasledujúcim požiadavkám:

- a) tvoriť iba rozpustné zlúčeniny s oddelenými látkami,
- b) vytvárať s oddelenými látkami negatívne nabité komplexné zlúčeniny s čo najviac rozdielnou stabilitou a výmennou afinitou,
- c) malo by byť ľahko odstrániteľné z eluátu a neovplyvňovať stanovenie, prípadne nasledujúce rozdeľovacie postupy.

Z tohto hľadiska je kyselina chlorovodíková jedno z najvhodnejších elučných činidiel. Často sa tiež používa kyselina dusičná alebo kyselina fluorovodíková, prípadne zmesi minerálnych kyselín.

Sorpcia zo zmesnej rozpúšťadlovej sústavy, ktorá obsahuje organické rozpúšťadlá, vo všeobecnosti sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou organického rozpúšťadla, resp. so znižovaním dielektrickej konštanty roztoku [59].

Najdôležitejšiu úlohu pri ionovýmenných rovnováhach v zmesných rozpúšťadlách má solvatácia a tvorba komplexov. Zvyšovanie podielu organického rozpúšťadla v zmesnom rozpúšťadlovom systéme vedie k postupnej dehydratácii [10] iónov, k silnému vzostupu iónovej interakcie a teda k asociácii v zmesnom roztoku. Uviedli sme, že stabilita negatívne nabitých komplexov [60—76], napr. chlorokomplexov katiónov v roztoku môže byť markantne zvýšená prídavkom organických rozpúšťadiel [17, 77—85]. Toto umožňuje sorpciu iónov, ktoré sú len slabo alebo vôbec nie sú sorbované z vodných roztokov vymieňačom aniónov. Vysoká sorpcia v zmesných rozpúšťadlových sústavách môže byť v určitých prípadoch spôsobená neutrálnou sorpciou [5, 20, 86]. Disociácia elektrolytu je potlačená nízkou dielektrickou konštantou rozpúšťadla a hydrofilný elektrolyt môže byť extrahovaný ako „celá soľ“ [86] do fázy vymieňača, ktorá je obohatená vodou.

Aktivity iónov vo vymieňači sa s poklesom dielektrickej konštanty roztoku odpovedajúco znižujú a v dôsledku toho sa medzifázový potenciál značne znižuje [1]. To znamená, že silné elektrolyty budú prechádzať do vymieňača.

Príkvanitatívnom štúdiu sorpcie v zmesných roztokoch treba uvažovať i ďalšie faktory, ktoré majú vplyv na ionovýmenné rovnováhy, ako sú napríklad iónový polomer (solvatovaného i nesolvatovaného iónu), iónový náboj, iónová sila a  $i$ . [31].

Vzhľadom na komplexný vplyv organického rozpúšťadla v zmesnom roztoku na sorpciu iónov silne bázickým vymieňačom aniónov dajú sa porovnávať (okrem niekoľkých výnimiek) len tie sústavy, ktoré obsahujú danú minerálnu kyselinu o rovnakej koncentrácii a rozpúšťadlá s veľmi podobnou molekulovou štruktúrou (homologické alkoholy, ketóny, étery a pod.).

Pozorovalo sa, že koeficienty selektivity sa zvyšujú v tých zmesných rozpúšťadlových

sústavách, v ktorých pôvodné organické rozpúšťadlo je nahradené rozpúšťadlom s podobnou molekulovou štruktúrou, ale s nižšou dielektrickou konštantou [87].

Sorpcia elementov vymieňačmi aniónov sa uskutočňuje týmito termodynamicky možnými mechanizmami [87]:

a) v kvapalnej fáze sa tvoria aniónové komplexy, ktoré sú vymieňané s párovým iónom vymieňača;

b) v dôsledku nedostatočnej stability nabitých komplexov v kvapalnej fáze sú prednostne tvorené neutrálne komplexy, ktoré difundujú do fázy vymieňača a tam tvoria s párovým iónom vymieňača komplex s väčším počtom ligandov [20, 59, 88];

c) katióny, ktoré sú v roztoku, môžu prechádzať do vymieňača len vtedy, ak párový ión má aspoň jeden vymeniteľný protón.

Výber komplexujúceho činidla býva primárne ovplyvňovaný požiadavkou čo najväčších rozdielov v konštantách stability vytváraných komplexných zlúčenín.

### *Komplexujúce činidlo — rodanid amónny*

Použitie rodanidu amónneho ako komplexotvorného činidla v zmesných organicko-vodných rozpúšťadlových sústavách navrhli napr. D. L. Kiser [89] a D. J. Pietrzyk [90]. Rozdeľovacie koeficienty mnohých prvkov stanovili uvedení autori v systéme rodanid amónny—metanol [88], resp. acetón, etanol [90]. Pre prvky vzácnych zemín sa zistilo, že rozdeľovacie koeficienty, pri danej koncentrácii rodanidu amónneho a organického rozpúšťadla, vzrastajú so stúpajúcim atómovým číslom. Zmena koncentrácie alkoholu má väčší vplyv na zmeny rozdeľovacieho koeficienta než zmeny koncentrácie rodanidu amónneho pri danej koncentrácii organického rozpúšťadla [89, 90].

### *Komplexujúce činidlo — organické kyseliny*

Viaceré práce sa zaoberali vplyvom organického rozpúšťadla (alifatické alkoholy, ketóny) na rozdeľovanie uránu, tória a vzácnych zemín. Ako komplexotvorné činidlo sa používali organické kyseliny monokarboxylové [91, 92], dikarboxylové a trikarboxylové [93, 95]. J. Korkisch a I. Hazan [95] sledovali sorpčné chovanie 30 prvkov, vrátane skoro všetkých vzácnych zemín v rozpúšťadlových sústavách, obsahujúcich metylalkohol a organické kyseliny. Zistili, že rozdeľovací koeficient všeobecne klesá so stúpajúcim množstvom kyseliny. Pri dikarboxylových organických kyselinách pozorovali ostrý pokles rozdeľovacích koeficientov uránu pri vysokých hodnotách (80–100 %) obsahu metylalkoholu v zmesi, čo vysvetľujú tým, že hydrofilné skupiny týchto kyselín postupne strácajú komplexotvornosť s klesaním obsahu vody v zmesi.

### *Komplexujúce činidlo — kyselina dusičná*

Väčšie možnosti ako použitie organických kyselín v úlohe komplexujúcich činidiel poskytujú minerálne kyseliny. V prostredí, obsahujúcom kyselinu dusičnú a organické rozpúšťadlo, hlavne alifatické alkoholy, boli študované anionovýmenné rovnováhy mnohých prvkov, napr. U, Th [96], Pb [97], vzácnych zemín [98], Ag [99]. R. G. Greene [100] vypracoval separačnú schému oddeľovania vzácnych zemín od mnohých iných iónov kovov elúciou 1,5 M kyselinou dusičnou v 85 % izopropanole. L. W. Marple [97] ukázal, že určujúcim faktorom sorpcie je rozsah hydratácie komplexu [98] a že lineárny priebeh závislosti logaritmu rozdeľovacieho koeficienta od molárneho zlomku alkoholu pre sorpciu mnohých iónov kovov vymieňačom aniónov je spôsobený hlavne lineárnou zme-



nou voľnej energie solvatacie s molárnym zlomkom alkoholu. Pri tvorbe negatívne nabitých komplexov v zmesných roztokoch môže byť zmena rozdeľovacieho koeficienta s molárnym zlomkom alkoholu predpovedaná s menšou určitosťou, pretože iné faktory, hlavne zmeny aktivitných koeficientov a prenikanie elektrolytu do fázy vymieňača budú omnoho viac signifikantné ako v prípade sorpcie neutrálneho komplexu [96]. J. S. Fritz a H. Waki [99] poukazujú na to, že zvýšená sorbovatelnosť v prítomnosti organického rozpúšťadla je spôsobená zvýšenou tvorbou komplexov v kvapalnej a tuhej fáze.

Prehľad viacej než 60 organických rozpúšťadiel na použitie ako možných zložiek zmesných rozpúšťadlových sústav s kyselinou dusičnou pre separácie transuránov podávajú D. C. Stewart, C. A. A. Bloomquist a J. P. Faris [101]. V prostredí metanolu a kyseliny dusičnej rozdeľovali amerícium a curium V. A. Bočkarov a E. N. Vojevodin [102]. Sorpciu plutónia zo zmesi dietylenglykoldibutyléteru a kyseliny dusičnej sledovali D. G. Tuck a G. A. Welch [103]. Organické rozpúšťadlá v zmesi s kyselinou dusičnou sa použili i na rozdelenie kovov alkalických zemín na vymieňačoch aniónov [104–106]. Tetrahydrofurán ako organická zložka rozpúšťadlového systému sa použil pri oddeľovaní olova [107] a metylglykol na oddeľovanie bizmutu od ostatných prvkov [108]. Veľká pozornosť sa venovala otázke ovplyvňovania sorpcie uránu a tória [79, 82, 31, 84, 109–116] a vzácnych zemín [117–143] prídavkom organických rozpúšťadiel do systémov obsahujúcich kyselinu dusičnú. Ako najvýhodnejšie organické rozpúšťadlá v kombinácii s kyselinou dusičnou sa na oddelenie uvedených prvkov javia rôzne alifatické alkoholy, resp. acetón.

#### *Komplexujúce činidlo — kyselina sírová, resp. bromovodíková*

V sorpčných sústavách sa na oddelenie uránu, tória, resp. zirkónia, titánu a vzácnych zemín použili aj zmesné rozpúšťadlové systémy obsahujúce alifatické alkoholy s kyselinou sírovou [31, 79, 82, 85, 124], resp. s kyselinou bromovodíkovou [125]. Pri štúdiu zmesí organických rozpúšťadiel s kyselinou bromovodíkovou sa za účelom využitia týchto sústav na oddelenie 20 prvkov na vymieňačoch aniónov ako najvýhodnejšie rozpúšťadlo javí izobutanol, v ktorom sú hodnoty rozdeľovacích koeficientov najvyššie [126].

#### *Komplexujúce činidlo — kyselina chlorovodíková*

Najväčšia pozornosť pri štúdiu sorpcie zo zmesi organických rozpúšťadiel s minerálnou kyselinou sa venovala kyseline chlorovodíkovej. V priebehu výskumu oddeľovania chlorokomplexov kovov na vymieňačoch aniónov sa pozorovalo, že prídavok s vodou miešateľného organického rozpúšťadla ovplyvňuje sorpciu mnohých týchto komplexov [20, 71, 72]: Prídavok značných množstiev s vodou miešateľných organických rozpúšťadiel k vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej má za následok spravidla silnejšiu sorpciu kovov vymieňačom aniónov, resp. rovnakú sorpciu už pri nižších koncentráciách kyseliny chlorovodíkovej. Vo väčšine prípadov boli práce zamerané na prvky, ktoré javia z vodných roztokov kyseliny chlorovodíkovej značnú sorpciu. Ako ukázala práca D. H. Wilkina a G. E. Smitha [127], prídavky organických rozpúšťadiel (etanolu) majú značný vplyv na sorpciu tých prvkov, ktoré majú vo vodných roztokoch nízke hodnoty rozdeľovacích koeficientov. Takto je možné rozšíriť separácie na vymieňačoch aniónov zo zmesných rozpúšťadlových sústav na tieto prvky. M. Kojima [128, 129] a Y. Yoshino a Y. Kurimura [17] študovali chovanie niektorých prechodných prvkov v zmesi organického rozpúšťadla a kyseliny chlorovodíkovej na vymieňači aniónov. Získané hodnoty rozdeľovacích koeficientov porovnávali s hodnotami, uvádzanými K. A. Krausom a F. Nel-

sonom [62] pre vodné roztoky kyseliny chlorovodíkovej. Vo všetkých prípadoch boli rozdeľovacie koeficienty vyššie. Stanovením rozdeľovacích koeficientov v zmesi kyseliny chlorovodíkovej, vody a rôznych alkoholov (metanol, etanol, izopropanol) sa zaoberali tiež J. S. Fritz a D. J. Pietrzyk. Z ich rozsiahlej práce vyplýva, že kovy sa sorbujú vo forme komplexných aniónov v prítomnosti organického rozpúšťadla už pri pomerne nízkych koncentráciách kyseliny chlorovodíkovej. Vypracovali viaceré rozdeľovacie postupy pre rôzne kombinácie prvkov, napr. Dy—Mn—Cu—Fe—Bi, Ni—Th—Mn—Co—Cu—Fe. Ióny typu  $M^{2+}$  oddelili elúciou roztokom o konštantnej koncentrácii kyseliny chlorovodíkovej a postupne klesajúcim obsahom organického rozpúšťadla [77, 130]. Podmienky pre oddelenie chlorokomplexov Co a Ni z metanolvých, etanolvých a acetónových zmesí študovali J. Subrahmanyan a M. N. Sastri [131].

V zmesných roztokoch sa vplyvom rôznych faktorov môže meniť poradie selektivity vzhľadom na poradie vo vodných roztokoch napr. z poradia Al—Ga—In v 2-metoxy-1-etanole na Ga—In—Al v acetóne [56, 132].

Ióny, ktoré tvoria s chloridovým aniónom negatívne nabité komplexy, sorbujú sa omnoho silnejšie na vymieňač aniónov z roztokov obsahujúcich alkoholy [32, 126, 133, 135] alebo iné organické rozpúšťadlá [92, 132, 136].

J. Korkisch a G. E. Janauer stručne diskutujú o faktoroch, ovplyvňujúcich iónovú výmenu v zmesných organicko-vodných rozpúšťadlových sústavách, a zhrnújú výsledky oddelovania uránu a tória od železa, mangánu, niklu, zirkónia a iných kovov na vymieňačoch aniónov z prostredia minerálnych kyselín [31].

Najčastejšie používanými organickými rozpúšťadlami v kombinácii s kyselinou chlorovodíkovou na oddelenie rôznych iónov kovov na vymieňačoch aniónov sú alifatické alkoholy [31, 77, 79, 82, 83, 93, 124, 127—129, 132—134, 136—146] a ketóny (acetón) [17, 133, 136, 147—152]. Použitie iných organických rozpúšťadiel je zriedkavejšie [153—154]. Mnoho publikovaných prác sa týka použitia zmesných rozpúšťadlových sústav na oddelovanie uránu a tória od iných prvkov [79, 82, 83, 115, 116, 137, 142, 143, 146—148, 154, 155], hlavne vzácnych zemín [133, 134, 141]. Zmesné organicko-vodné rozpúšťadlové systavy sa použili tiež na oddelenie transuránov [136, 138, 144], alkalických kovov a kovov alkalických zemín [153] a iných iónov kovov [137, 152].

Podrobnú štúdiu sorpčného chovania 23 prvkov v prítomnosti vysokého obsahu (90—95 %) 12 organických rozpúšťadiel a kyseliny chlorovodíkovej uverejnili J. Korkisch a I. Hazan [133]. Zaujímavé výsledky získali R. R. Ruch, F. Tera a G. H. Morrison [153] pri štúdiu sorpcie alkalických kovov a kovov alkalických zemín v prostrediach, obsahujúcich dioxán a kyselinu chlorovodíkovú. Pozorovali, že pri vyšších obsahoch organického rozpúšťadla rozdeľovací koeficient klesá s koncentráciou kyseliny chlorovodíkovej a pri nižších obsahoch stúpa. Toto vysvetľujú tým, že pri vyšších obsahoch organického rozpúšťadla asociované molekuly kyseliny chlorovodíkovej prechádzajú do vymieňača aniónov, zatiaľ čo pri nižších obsahoch organického rozpúšťadla kyselina je málo asociovaná a pôsobí ako komplexujúce činidlo.

### Záver

Keďže štúdium sorpcie zo zmesných organicko-vodných rozpúšťadlových sústav dospelo v súčasnosti iba k viac-menej kvalitatívnym záverom a získaný experimentálny materiál nie je dostatočný na to, aby sa dali sorpčné javy všeobecne kvantitatívne opísať, má väčšina prác charakter zhromažďovania experimentálnych údajov. V posledných rokoch sa objavujú pokusy o interpretáciu údajov. Tieto sa však urobili iba pre úzky okruh skúmaných prvkov, väčšinou sú približného charakteru a obyčajne nevyhovujú



v celom rozsahu variability komponentov zmesných sústav. Otázku exaktného opisu ionovýmenného chovania komplikuje hlavne nedostatok základných údajov o fyzikálno-chemických parametroch iónov v roztoku, nehovoriac už o úplnom nedostatku týchto údajov pre stavy iónov vo fáze vymieňača iónov. Úvahy o dynamickom chovaní iónov na stĺpci vymieňača iónov s použitím výsledkov o sorpčnom chovaní iónov, získaných v súčasnej dobe najpoužívanejšou statickou metódou, komplikuje do značnej miery nedostatok údajov o kinetike sorpcie, ktorá je značne iná ako vo vodných roztokoch. Ukazuje sa však, že napriek nedostatočným teoretickým podkladom nadobúda iónová výmena zo zmesných organicko-vodných prostredí, obsahujúcich komplexotvorné činidlo, stále širšie použitie v praktických aplikáciách pri riešení rozmanitých dosiaľ obťažne riešiteľných analytických problémov.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИОНИТАХ

М. Фойтик, В. Копрда

Научно-исследовательский институт гигиены труда и профессиональных заболеваний, Братислава

В последнее время все шире используются органические растворители для разделения элементов на ионитах. В предлагаемой работе разбирается влияние присутствия органического растворителя в обменной системе на свойства раствора и твердой фазы и использование различных комбинаций органических растворов для разделения на анионитах и катионитах.

*Перевел Д. Хорват*

## THE USE OF ORGANIC SOLVENTS IN ION EXCHANGE SEPARATIONS

M. Fojtík, V. Koprda

Research Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,  
Bratislava

In the last time, organic solvents have become more involved in various separations of elements by ion exchange resins. Presented paper summarizes the individual effects of organic solvent present in the exchange system on properties of the liquid and solid phase, as well as the use of various combinations of organic solvents for cation and anion exchanger separations.

*Translated by M. Fojtík*

## LITERATÚRA

1. Helfferich F., *Ionenaustauscher I*, 241. Verlag Chemie, Weinheim 1959.
2. Bonner O. D., Moorefield J. C., *J. Phys. Chem.* **58**, 555 (1954).
3. Gable R. W., Strobel H. A., *J. Phys. Chem.* **60**, 513 (1956).
4. Chance F. S., Boyd G. E., Garber H. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **45**, 1671 (1953).

5. Bodamer J. W., Kunin R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **45**, 2577 (1953).
6. Chance F. S., *U. S. Atomic Energy Commission Report ORNL-957*.
7. Gregor H. P., Nobel D., Gottlieb M. H., *J. Phys. Chem.* **59**, 10 (1955).
8. Bonner O. D., *J. Phys. Chem.* **58**, 318 (1954).
9. Bonner O. D., *J. Phys. Chem.* **59**, 719 (1955).
10. Davies C. W., Thomas J. J., *J. Chem. Soc.* **1952**, 1607.
11. Pančenkov T. M., Gorškov V. I., Kiklanova M. V., *Ž. fiz. chim.* **32**, 616 (1958).
12. Davydov A. T., Skoblionok R. F., *Ž. obšč. chim.* **26**, 350 (1956).
13. Chih-hsien L., Savickaja E. M., Bruns B. P., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **2**, 751 (1960).
14. Shukla R. P., Bhatnagar R. P., *J. Indian Chem. Soc.* **32**, 782 (1955).
15. Reichenberg D., Wall W. F., *J. Chem. Soc.* **1956**, 3364.
16. Ruch R. R., Tera F., Morrison G. H., *Anal. Chem.* **37**, 1565 (1965).
17. Yoshino Y., Kurimura Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 563 (1957).
18. Kraus K. A., Nelson F., *Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*. Geneva, P/831 (1955).
19. Rusi A., Ionescu S., *Stud. cercet. fiz.* **12**, 735 (1961).
20. Katzin L. I., Gebert E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 801 (1953).
21. Kennedy J., Davies R. V., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 193 (1959).
22. Davydov A. T., *Nauč. dokl. vyšš. školy: Chimija i chim. technol.* **1958**, 271.
23. Davydov T. M., Skoblionok R. F., *Ž. fiz. chim.* **32**, 1703 (1958).
24. Kressman T. R. E., Kitchener J. A., *J. Chem. Soc.* **1949**, 1211.
25. Sasaki T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 220 (1955).
26. Semenčenko V. K., *Fizičeskaja teorija rastvorov*, 107. Izd. AN SSSR, Moskva.
27. Small H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 160 (1961).
28. Jangg G., Burker A., *Öster. chem. Ztg.* **61**, 7 (1960).
29. Michajlov V. M., *Ž. neorg. chim.* **6**, 2809 (1961).
30. Vdovenko B. M., Lipovskij A. A., Kuzina M., *Radiochimija* **3**, 365 (1961).
31. Korkisch J., Janauer G. E., *Talanta* **9**, 957 (1962).
32. Poitrenaud C., *Bull. Inform. Sci. Techn. (Paris)* **85**, 25 (1964).
33. Prášilová J., *Chem. listy* **58**, 401 (1964).
34. Korkisch J., *Progr. Nucl. Energy*, Ser. IX, **6**, 1 (1966).
35. Alexa J., *Kand. diz. práca*, ÚJV 1963.
36. Alexa J., *Jaderná energie* **11**, 21 (1965).
37. Alexa J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 2344 (1965).
38. Alexa J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 2351 (1965).
39. Alexa J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 2361 (1965).
40. Alexa J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 2368 (1965).
41. Wiegner G., Jenny H., *Kolloid-Z.* **42**, 268 (1927).
42. Kember N. F., McDonald P. S., Wells R. A., *J. Chem. Soc.* **1955**, 2273.
43. Vojtěch O., Brožek V., Neumann L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 2535 (1962).
44. Dema I., Dumitru M., Gird E., *Stud. cercet. fiz.* **11**, 397 (1960).
45. Weigl F., *U. S. Atomic Energy Commission Report UCRL-3934* (1957).
46. Grigorescu-Sabau C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 195 (1962).
47. Thompson S. G., Harvey B. G., Choppin G. R., Seaborg G. T., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6229 (1954).
48. Fritz J. S., Rettig A., *Anal. Chem.* **34**, 1562 (1962).
49. Fritz J. S., Abbink J. E., *Anal. Chem.* **37**, 1274 (1965).

50. van Erkelens P. C., *Anal. Chim. Acta* **25**, 42 (1961).
51. Ghate M. R., Gupta A. R., Shankar J., *Indian J. Chem.* **4**, 64 (1966).
52. Moskvín L. N., Preobraženskij B., *Radiochimija* **6**, 237 (1964).
53. Grigorescu-Sabau C., Spiridon S., *Talanta* **12**, 641 (1965).
54. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *Anal. Chem.* **38**, 497 (1966).
55. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *Anal. Chem.* **37**, 1009 (1965).
56. Bonner O. D., *J. Chem. Educ.* **34**, 174 (1957).
57. Pozdniakov A. A., Lavruchina A. K., *Trudy komisii po anal. chimii AN SSSR* **9**, 161 (1958).
58. Gorochova A. N., Alimarin J. P., Cincevič E. P., *Ž. neorg. chim.* **11**, 191 (1966).
59. Arden T. V., Wood G. A., *J. Chem. Soc.* **1956**, 1596.
60. Ryan J. L., *J. Phys. Chem.* **65**, 1099 (1961).
61. Kraus K. A., Nelson F., Smith C. W., *J. Phys. Chem.* **58**, 11 (1954).
62. Kraus K. A., Nelson F., *Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*. Geneva **7**, 113 (1956).
63. Kraus K. A., Moore G. E., Nelson F., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2692 (1956).
64. Kraus K. A., Moore G. E., Nelson F., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3972 (1955).
65. Kraus K. A., Nelson F., *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **7**, 31 (1957).
66. Wilkins D. H., Hibbs L. E., *Anal. Chim. Acta* **20**, 427 (1959).
67. Bunney L. R., Ballou N. E., Pascual J., Foti S., *Anal. Chem.* **31**, 324 (1959).
68. Wilkins D. H., *Anal. Chim. Acta* **20**, 271 (1959).
69. Wilkins D. H., *Anal. Chim. Acta* **20**, 273 (1959).
70. Wilkins D. H., *Anal. Chim. Acta* **18**, 372 (1958).
71. Wilkins D. H., *Anal. Chim. Acta* **16**, 449 (1957).
72. Jentzsch D., *Z. anal. Chem.* **152**, 134 (1956).
73. Carswell D. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 384 (1957).
74. Danon J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 237 (1958).
75. Jenkins I. L., Richardson R. J., *United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE C/R 1217* (1953).
76. Saito N., Sekine T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 561 (1957).
77. Fritz J. S., Pietrzyk D. J., *Talanta* **8**, 143 (1961).
78. Janauer G. E., Korkisch J., *Talanta* **8**, 569 (1961).
79. Korkisch J., Antal P., Hecht F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 247 (1960).
80. Tera F., Korkisch J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 335 (1961).
81. Korkisch J., Tera F., *J. Chromatography* **7**, 564 (1961).
82. Antal P., Korkisch J., Hecht F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 251 (1960).
83. Korkisch J., Tera F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 177 (1960).
84. Tera F., Korkisch J., Hecht F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 345 (1961).
85. Janauer G. E., Korkisch J., *J. Chromatography* **8**, 510 (1962).
86. Katzin L. I., Sullivan J. C., U. S. patent 2 840 451 (1958).
87. Antal P., *Thesis*. University of Vienna, 1960.
88. Arden T. V., Rowley M., *J. Chem. Soc.* **1957**, 1709.
89. Kiser D. L., *Thesis* Iowa State University, 1964.
90. Pietrzyk D. J., Kiser D. L., *Anal. Chem.* **37**, 1578 (1965).
91. Korkisch J., *Talanta* **11**, 721 (1964).
92. Hazan I., Korkisch J., *Anal. Chim. Acta* **31**, 467 (1964).
93. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-19708*.
94. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-22402*.
95. Korkisch J., Hazan I., *Talanta* **11**, 523 (1964).

96. Marple L. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 635 (1964).
97. Marple L. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 643 (1964).
98. Marple L. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 859 (1964).
99. Fritz J. S., Waki H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 865 (1964).
100. Greene R. G., *Thesis*. Iowa State University, 1965.
101. Stewart D. C., Bloomquist C. A. A., Faris J. P., *U. S. Atomic Energy Commission Report ANL-6999*.
102. Bočkarjev V. A., Vojevodin E. N., *Radiochimija* **7**, 461 (1965).
103. Tuck D. G., Welch G. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 302 (1959).
104. Zaborenko K. B., Bogatyrev I. O., Malygina N. L., *Radiochimija* **8**, 352 (1966).
105. Fritz J. S., Waki H., Garralda B., *Anal. Chem.* **36**, 900 (1964).
106. Fritz J. S., Waki H., *Anal. Chem.* **35**, 1079 (1963).
107. Korkisch J., Feik F., *Anal. Chem.* **36**, 1793 (1964).
108. Feik F., Korkisch J., *Talanta* **11**, 1585 (1964).
109. Korkisch J., Arrhenius G., *Anal. Chem.* **36**, 859 (1964).
110. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 264 (1966).
111. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *Talanta* **11**, 1623 (1964).
112. Fritz J. S., Garralda B., *Anal. Chem.* **34**, 1387 (1962).
113. Korkisch J., Tera F., *Anal. Chem.* **33**, 1264 (1961).
114. Urubay S., Korkisch J., Janauer G. E., *Talanta* **10**, 673 (1963).
115. Korkisch J., Tera F., *Z. anal. Chem.* **186**, 290 (1962).
116. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-13676*.
117. Edge R. A., *J. Chromatography* **8**, 419 (1962).
118. Mořnar F., Chorvat A., Chalkin V. A., *Radiochimija* **8**, 183 (1966).
119. Edge R. A., *Anal. Chim. Acta* **29**, 321 (1963).
120. Faris J. P., Warton J. W., *Anal. Chem.* **34**, 1077 (1962).
121. Fritz J. S., Greene R. G., *Anal. Chem.* **36**, 1095 (1964).
122. Korkisch J., Hazan I., Arrhenius G., *Talanta* **10**, 865 (1962).
123. Edge R. A., *J. Chromatography* **5**, 526 (1961).
124. Edge R. A., *J. Chromatography* **6**, 452 (1961).
125. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-21813*.
126. Korkisch J., Hazan I., *Anal. Chem.* **37**, 707 (1965).
127. Wilkins D. H., Smith G. E., *Talanta* **8**, 138 (1961).
128. Kojima M., *Japan Analyst* **6**, 369 (1957).
129. Kojima M., *Japan Analyst* **7**, 177 (1958).
130. Pietrzyk D. J., Fritz J. S., *U. S. Atomic Energy Commission Report IS-337* (1960).
131. Subrahmanyam J., Sastri M. N., *Z. anal. Chem.* **189**, 175 (1962).
132. Korkisch J., Hazan I., *Anal. Chem.* **36**, 2308 (1964).
133. Korkisch J., Hazan I., *Talanta* **11**, 1157 (1964).
134. Delaure G., Poitrenaud C., Rastoix M., *Bull. Inform. Sci. Techn. (Paris)* **85**, 29 (1964).
135. Marple L. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1693 (1965).
136. Hazan I., Korkisch J., *Anal. Chim. Acta* **32**, 46 (1965).
137. Korkisch J., Tera F., *J. Chromatography* **6**, 530 (1961).
138. Naumann D., *Kernenergie* **6**, 81 (1963).
139. Bočkarjev V. A., *Soosaždenije i adsorpcija radioaktivnykh elementov*, 190. Moskva 1956.
140. Beljavskaja T. A., Alimarin I. P., Mikoss E. P., *Vestnik Moskovskogo universiteta, Ser. II*, **20**, 6, 11 (1965).

141. Edge R. A., *J. Chromatography* **5**, 539 (1961).
142. Korkisch J., Antal P., Hecht F., *Z. anal. Chem.* **172**, 401 (1962).
143. Tera F., Korkisch J., *Anal. Chim. Acta* **25**, 222 (1961).
144. Markl I., Bobleter O., *Z. anal. Chem.* **219**, 173 (1966).
145. Markl I., Bobleter O., *Z. anal. Chem.* **219**, 160 (1966).
146. Tera F., Korkisch J., *J. Inorg Nucl. Chem.* **20**, 335 (1961).
147. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-20609*.
148. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report STI-DOC-10/53*, 121—124.
149. Iguchi A., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 600 (1958).
150. Iguchi A., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 748 (1958).
151. Brykina G. D., Alimarin I. P., Belavskaja T. A., *Radiochimija* **8**, 110 (1966).
152. Korkisch J., Feik F., *Anal. Chem.* **37**, 757 (1965).
153. Ruch R. R., Tera F., Morrison G. H., *Anal. Chem.* **36**, 2311 (1964).
154. Hazan I., Korkisch J., Arrhenius G., *Z. anal. Chem.* **213**, 182 (1965).
155. Korkisch J., *U. S. Atomic Energy Commission Report TID-21411*.

Do redakcie došlo 9. 2. 1967

V revidovanej podobe 7. 8. 1967

*Adresa autorov:*

*Ing. Marián Fojtik, Ing. Vasil Koprda, Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava, Dukelská 20.*