

24/4-72

X-396

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

12 - 6306



Э.Херрманн, Х.Гроссе-Рюкен, В.Халкин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

РАЗДЕЛЕНИЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ
С ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)-ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ.

II. Поведение макроколичеств
на экстракционно-хроматографической колонне
и их влияние
на вымывание микрокомпонента

1972

Э.Херрманн, Х.Гроссе-Рюкен, В.Халкин

РАЗДЕЛЕНИЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ
С ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)-ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ.

**II. Поведение макроколичеств
на экстракционно-хроматографической колонне
и их влияние
на вымывание микрокомпонента**

Направлено в Journal of Chromatography

Разделению макро-микроколичеств редкоземельных элементов (РЗЭ) методом экстракционной хроматографии с ди-(2-этилгексил)-ортофосфорной кислотой (*HDEHP*) в качестве стационарной фазы был посвящен ряд работ, опубликованных за последнее время /1-10/. В некоторых случаях этот метод имеет определенные преимущества перед широко используемыми хроматографическими методами разделения РЗЭ на катионообменных смолах. В частности, из экстракционно-хроматографических колонн с *HDEHP* лантаниды вымываются со средним фактором разделения $\beta \approx 2,2$ не комплексобразователями, а относительно разбавленными растворами минеральных кислот в порядке, соответствующем нарастанию их атомных номеров. Такой порядок вымывания очень удобен, например, при необходимости быстро отделить следы легких РЗЭ от более тяжелого элемента-матрицы.

Настоящая работа посвящена подробному рассмотрению общих закономерностей разделения макро-микроколичеств лантанидов на экстракционно-хроматографических колоннах с *HDEHP* , что не было сделано в предыдущих публикациях.

Экспериментальная часть

Химические реактивы были квалификаций "ХЧ" и "ЧДА". В качестве носителей экстрагента использовались крупнопористые силикагели марки "Для хроматографии" производства *VEB Feinchemie Eisenach* (ГДР) и КСК №2, КСК - 2,5 (СССР).

Коммерческую *HDEHP* очищали от загрязнений моно- и три-алкилфосфатами по методу Пеппарда и др. /11/.

Окислы РЗЭ были опытного производства ГИРЕДМЕТа, имели характеристику "Спектрально чистые" и, в случае необходимости, очищались от микропримесей других РЗЭ, до содержания последних $\approx 10^{-4}\%$ /1/.

Радиоактивные препараты РЗЭ в состоянии, свободном от носителей, приготавливались из тантала облучением его протонами с энергией 660 Мэв /12/.

Наполнитель колонн получали, пропитывая неразбавленной *HDEHP* гидрофобизированный диметилдихлорсиланом силикагель /13/.

При сорбции макроколичеств РЗЭ на загруженном в колонну наполнителе в зоне нанесения и граничащем с ней объеме колонны, за счет реакций обмена, увеличивается содержание кислоты (см. (3) и (6)). Высокая концентрация РЗЭ в исходных растворах может поднять кислотность настолько, что это, в свою очередь, приведет к вымыванию части сорбируемого элемента сразу же за свободным объемом. Такой просок крайне нежелателен при разделении макро-микроколичеств лантанидов. Поэтому для нанесения использовали разбавленные слабокислые растворы РЗЭ. Например, эрбий сорбировался из 0,2М растворов 0,1М по *HCl*, а гадолиний из 0,17М и 0,014М соответственно.

Колонну далее промывали 0,1М *HCl* и проводили элюирование лантанидов раствором с заданной концентрацией соляной кислоты. На-

несение и вымывание РЗЭ выполнялись при температуре 40°C. После разделения колонну от следов макроколичеств лантанидов отмывали 6М HCl и далее промывали 0,1М HCl. Объем промывных растворов во всех случаях был эквивалентен 4-5 свободным объемам колонны.

Опыты ставились с использованием колонн различных размеров: от ϕ 25мм x 400мм до ϕ 2мм x 100мм. Скорость протекания растворов через наполнитель регулировалась давлением воздуха или азота в головной части колонны и питающих сосудах. При оптимальных режимах работы на колоннах указанных размеров это давление было 0,3 - 0,5ати. Для больших колонн эффлюент собирали фракциями по 100 капель (\approx 3мл), для малых - по одной. Содержание макроколичеств РЗЭ в отдельных фракциях определялось либо спектрофотометрически с арсеназо I,

либо комплекснометрическим титрованием диэтилтриаминпентауксусной кислотой с арсеназо III в качестве индикатора /14-16/. Поведение макроколичеств детектировалось по x -, y -излучениям.

Коэффициенты распределения D определялись в динамических условиях и рассчитывались по формуле (1):

$$D = (V_{max} - V_0) / V_s, \quad (1)$$

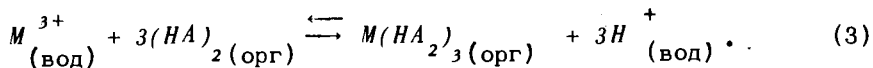
где V_{max} - объем эффлюента, соответствующий максимуму на кривой элюирования, V_0 - свободный объем колонны, V_s - объем экстрагента в наполнителе. Число теоретических тарелок для данной колонны рассчитывали по формуле (2):

$$N = 8 \ln 2 \left(\frac{V_{max}}{h} \right)^2 \quad (2)$$

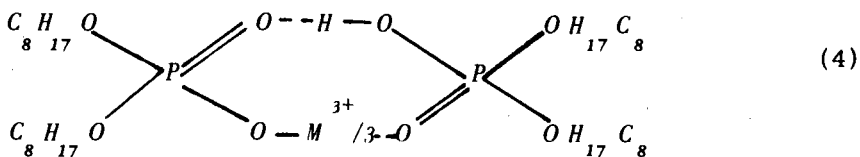
где h - ширина кривой элюирования на половине высоты.

Некоторые общие вопросы экстракции РЗЭ HDEHP

В концентрированных растворах HDEHP так же, как и другие диалкилфосфорные кислоты, димеризована /11,17/. При избытке экстрагента взаимодействие HDEHP с лантанидом происходит в соответствии с уравнением (3)



"А" символизирует группу $(C_8H_{17}O)_2POO^- M^{3+}$ - ион РЗЭ. Предполагается /18/, что в органической фазе образуется хелатный комплекс следующей структуры:

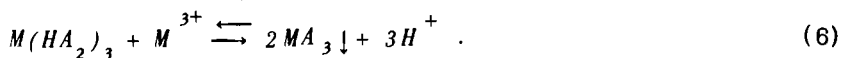


Допуская, что, кроме этого, другие экстрагируемые комплексы не образуются, и пренебрегая коэффициентами активности, для D можно написать следующее выражение:

$$D = \frac{[M(HA_2)_3](\text{орг})}{[M^{3+}](\text{вод})} = K \frac{[(HA)_2]^3(\text{орг})}{[H^+]^3(\text{вод})} \quad (5)$$

где K - экстракционная постоянная, которая при прочих равных условиях прямо пропорциональна атомному номеру экстрагируемого лантанида. Из уравнений (3) и (5) следует, что при нарастающей загрузке колонны лантанидами должен падать коэффициент распределения, так как уменьшается равновесное содержание свободной HDEHP в системе.

В экстракционных процессах при высоких концентрациях лантанидов в растворах часто возникает третья, гелеобразная фаза. Это связано с образованием полимера с трехмерной структурой /19,20/



Реакция (6) происходит и в экстракционно-хроматографических колоннах ^{/1/}. Емкость колонны, рассчитанная, исходя из представления о полной ее загрузке соединениями типа MA_3 , была названа максимальной теоретической емкостью.

Результаты и обсуждение

1. Сорбция макроколичеств РЗЭ на экстракционно-хроматографических колоннах с неразбавленной *HDEHP*.

Из разбавленных растворов *HCl* макроколичества лантанидов сорбируются наполнителем, образуя хорошо видимые, четкие, окрашенные зоны. Зона эрбия, например, розовая, а диспрозия, иттрия, гадолиния - белая. Образование зоны увеличивает гидродинамическое сопротивление колонны, и для поддержания постоянной скорости протекания растворов в процессе загрузки и в начале элюирования приходится поднимать давление воздуха или азота в колонне и в склянках с элюентами.

Как видно из рис. 1, размер зоны всегда несколько больше, чем ей следовало быть при насыщении наполнителя только соединениями типа MA_3 . При прочих равных условиях зона нанесения тем длиннее, чем ниже температура и крупнее зернистость наполнителя. Возможно, дело здесь в том, что гель MA_3 замуровывает устья пор силикагеля, в которых содержится *HDEHP*, и таким образом мешает взаимодействию некоторой части экстрагента с ионами лантанида. При одинаковых кислотностях исходных растворов относительная длина зоны нанесения более тяжелого лантанида короче, чем у более легкого, что четко видно на примере *Er* и *Nd* (рис. 1). Это, по-видимому, указывает

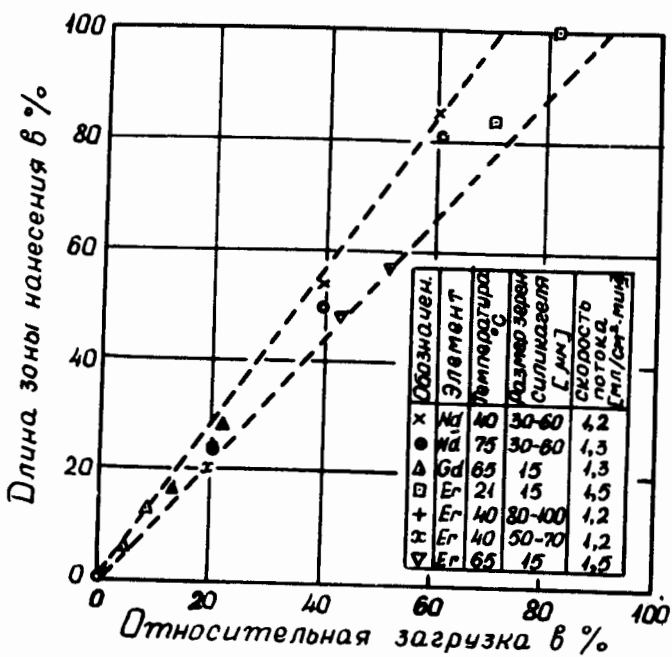


Рис. 1. Относительные длины сорбционных зон макроколичеств лантанидов в экстракционно-хроматографической колонне с неразбавленной HDEHP , в зависимости от загрузки колонны. При расчете загрузки было принято, что в зоне нанесения лантанид находится в форме MA_3 . Состав исходных растворов: $[\text{M}^{3+}] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}$

на различную вероятность образования MA_3 соединений по реакции (6); из общих соображений она должна быть тем больше, чем ниже кислотность и выше атомный номер РЗЭ. Для одного и того же элемента, например, для гадолиния, при его постоянной концентрации в питающем растворе (40 мг/мл), максимальное количество элемента, который может сорбироваться в колонне, очень зависит от концентрации кислоты. На рис. 2 величина удержания Gd в колонне, при различных содержаниях HCl в исходном растворе, дана в процентах от максимальной

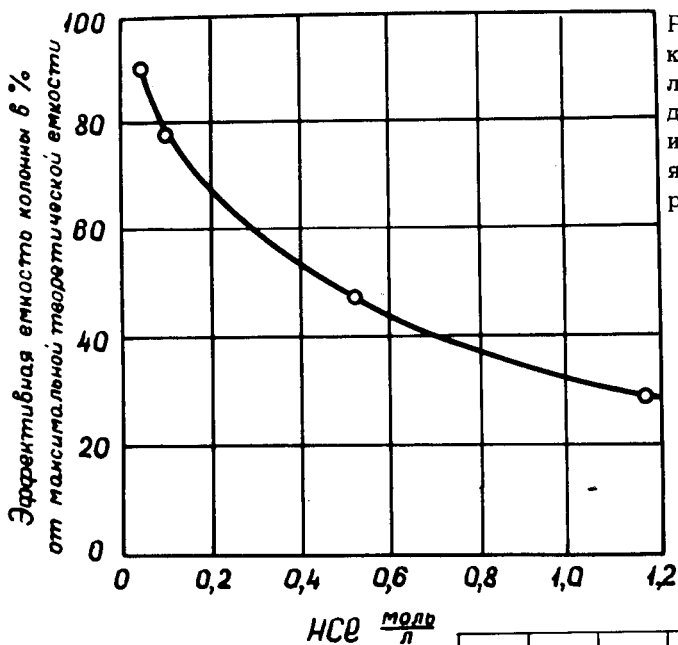
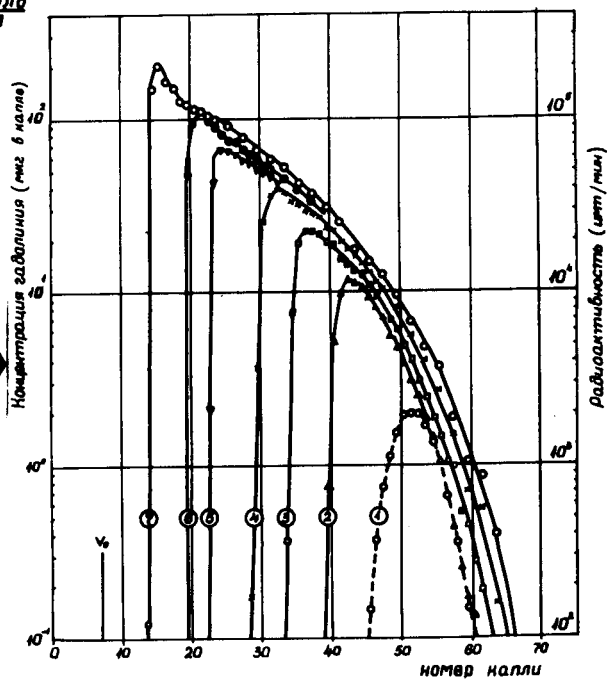


Рис. 2. Эффективная емкость колонны для гадолиния, при постоянном содержании $Gd^{3+} = 40$ мг/мл и различных концентрациях HCl в исходных растворах.

Рис. 3. Кривые вымывания гадолиния, в зависимости от загрузки колонны элементом: 1. $Gd^{149,146}$ без носителя; 2. 0,8% (0,1 мг); 3. 2,0% (0,25 мг); 4. 4,1% (0,6 мг); 5. 8,2% (1,0 мг); 6. 12,3% (1,5 мг); 7. 20,5% (2,5 мг); Колонна ϕ 2,2 мм x 68 мм, элюент 0,87M HCl , 1,3 мл/см² мин.



теоретической емкости колонны. Очевидно, что полное насыщение колонны гадолинием возможно только при $pH > 2$.

Величина загрузки определяет начало вымывания лантанида из колонны и форму кривой элюирования (рис. 3). Чем выше загрузка, тем раньше начинается вымывание, тем резче передний фронт кривой элюирования и более затянута нисходящая часть. Такую форму кривых можно объяснить тем, что по мере увеличения загрузки уменьшается содержание свободного экстрагента в органической фазе (о чем уже упоминалось выше), и поэтому $(\partial D / \partial c) < 0$. Следовательно, чем выше загрузка, тем быстрее лантанид движется вдоль колонны. При статистическом размытии переднего фронта элюионной полосы уход вперед небольших количеств элемента приводит к тому, что эти количества попадают в область более высоких D , и их быстро догоняет основная часть лантанида. Таким образом, постоянно осуществляется саморегулирование резкости очертаний переднего фронта полосы. Аналогично можно объяснить и затянутый "хвост" при вымывании макроколичеств из экстракционно-хроматографической колонны. Основная масса элемента никак не влияет на оставшиеся ионы. И чем меньше становится концентрация РЗЭ в единице объема наполнителя, тем выше D (в пределе они достигают величин коэффициентов распределения радиоактивных изотопов в состояниях, свободных от носителей), тем относительно медленнее идет процесс элюирования.

С точки зрения проведения препаративных разделений РЗЭ важно знать объем, при котором концентрация лантанида в эфлюенте достигает некоторой заметной величины, которую мы приняли равной $10^{-6} M$. Этот объем был назван началом вымывания макроколичеств из колонны (V_A). Чтобы V_A не зависело от размера колонны, оно было пронормировано по объему экстрагента, содержащегося в наполнителе (V_2) (7):

$$A = (V_A - V_0) / V_s \quad (7)$$

На рис. 4. показана зависимость величины нормированного начала вымывания A от загрузки колонны эрбием, гадолинием и иттрием. Хорошо видно, что в полулогарифмических координатах через экспериментальные точки, полученные для всех элементов в диапазоне загрузок от 3 до 25% при различных концентрациях кислоты в элюентах, можно провести параллельные прямые.

Если принять, что для всех лантанидов независимо от концентрации кислоты в элюенте, во-первых, будут наблюдаться зависимости A от загрузки (B), аналогичные приведенным на рис. 4, и, во-вторых, что отношение $D/A_0 = const = 1,4$, где D - коэффициент распределения микроколичеств данного РЗЭ и A_0 - полученное линейной экстраполяцией значение A при $B = 0$, то можно вывести эмпирическое уравнение (8), позволяющее рассчитывать A для макроколичеств любого лантанида при заданной загрузке колонны и известной концентрации кислоты в элюенте:

$$\log A = \log D - 0,15 - 0,036 B \quad (8)$$

Например, по уравнению (8) было рассчитано, что при 20,5% загрузке колонны диспрозием и последующем его вымывании 1,7 М HCl ^{x/}, $A = 1,70$. Экспериментальные определения дали значения $A = 1,73$.

Из уравнения (8) очевидно, что при постоянной загрузке колонны РЗЭ $A = D \times const$. Следовательно, нормированная величина начала

^{x/} Для макроколичеств диспрозия в 1,7М HCl $D = 13,2$ /16/.

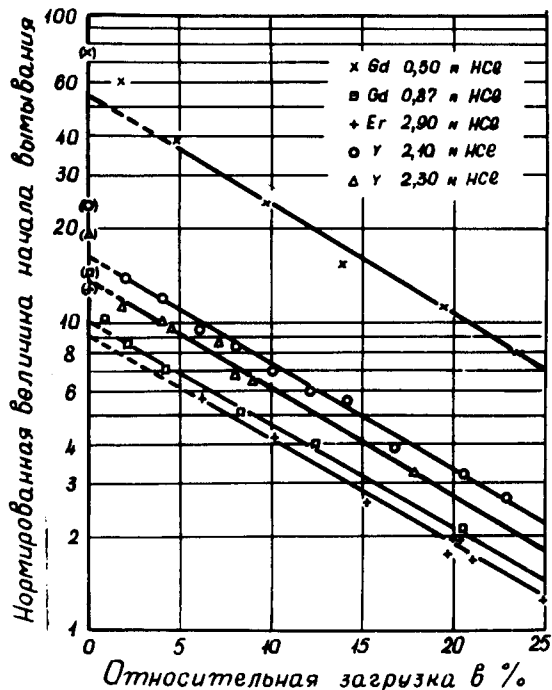
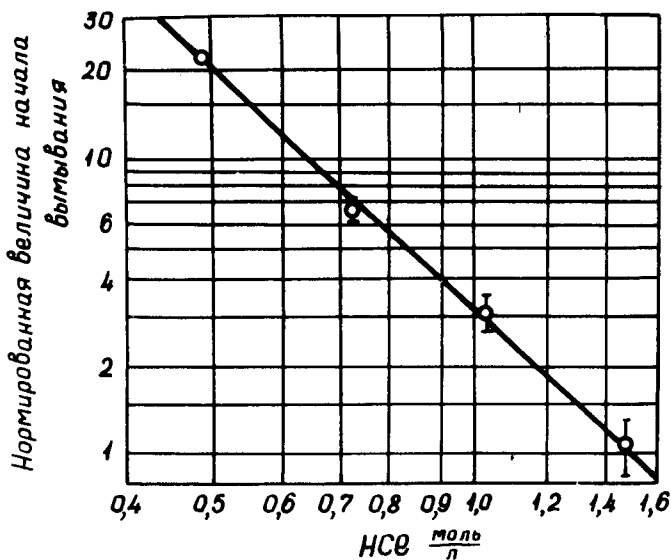


Рис. 4. Зависимость нормированной величины начала вымывания макроколичеств лантанидов (А) от загрузки колонны элементом. Точками в скобках на оси ординат показаны величины коэффициентов распределения микроколичеств рассматриваемых лантанидов при соответствующих концентрациях HCl в элюентах.

Рис. 5. Изменение нормированной величины начала вымывания гадолиния, в зависимости от концентрации HCl в элюенте. Загрузка колонны 12,4%.



вымывания, так же как и коэффициент распределения, обратно-пропорциональна кубу концентрации водородных ионов. Действительно, в опытах с гадолинием зависимость $\log A$ от $\log[H^+]$ имела прямолинейный характер с наклоном -3 (рис. 5).

2. Отделение микроколичеств РЗЭ более легких, чем элемент - основа.

При отделении от макроколичеств лантанидов следов более легких РЗЭ величина загрузки колонны не влияла на коэффициенты распределения выделяемых микроэлементов (D микро) и на высоту эффективной теоретической тарелки (H) (уравнение (2)) до тех пор, пока не наступало перекрывание элюиционных полос макро- и микроколичеств. Практически это означало, что при $1 \leq D \text{ микро} \leq 2$ хорошее разделение было еще возможно, если отношение

$$A \text{ макро} / D \text{ микро} \geq 1,5 \quad (9)$$

В качестве примера можно привести результаты, полученные при выделении Tb из Er (рис. 6).

Чем больше было отношение (9) (чем ниже загрузки), тем более четко происходило разделение и меньше был "хвост" у пика микроэлемента. С повышением загрузки "хвост" увеличивался, наблюдалось заметное перекрытие элюиционных полос и в предельном случае оба элемента вымывались совместно. Происходило лишь некоторое обогащение микроэлементом переднего фронта пика макроэлемента.

Основной причиной возникновения "хвоста" является, по нашему мнению, включение микроэлемента в структуру геля типа MA_3 , который образуется при сорбции макроэлемента из слабых кислотных исходных растворов. В водную фазу микроэлемент переходит в процессе элюирования только по мере разрушения тридиалкилфосфата.

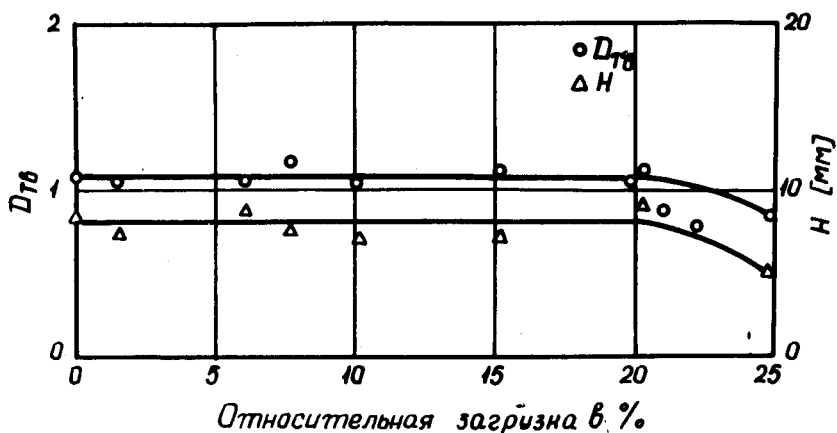


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения и высоты эффективной теоретической тарелки для микроколичеств тербия, от загрузки колонны эрбием.

Процесс образования соединений типа MA_3 в определенной степени можно подавить, если нанесение разделяемой смеси на колонну проводить при повышенных концентрациях водородных ионов ^{18/}. Однако здесь существует опасность проскока макрокомпонента.

Фиксация микроэлементов гелем MA_3 приводит к тому, что выполнение условий, задаваемых отношением (9), является необходимым, но не достаточным фактором для проведения качественных разделений. Даже в тех случаях, когда для рассматриваемых элементов $\frac{A_{\text{макро}}}{D_{\text{микро}}} \gg 1,5$, например, при выделении Nd и более легких РЗЭ из Tm , только при загрузках колонны $\leq 50\%$ достигается высокий фактор обогащения суммарного препарата микроэлементов, так как для их вымывания необходим переход триалкилфосфатов лантанидов в $M[H(A)_2]_3$. Но для пары близлежащих элементов отношение (9) позволяет оценить максималь-

ную загрузку колонны, при которой можно провести удовлетворительное разделение. В частности, для выделения Tb из Er $V_{max} = 21\%$. Такая загрузка позволяла получать препараты, содержавшие до 80% тербия, образовавшегося в ядерных реакциях или присутствовавшего как загрязнение. Содержание эрбия в препарате было не более $2 \cdot 10^{-4}\%$ от загруженного в колонну.

Невозможность использовать весь объем колонны для выделения легких РЗЭ из более тяжелого лантанида-основы объективно является недостатком метода, однако этот недостаток компенсируется работой при малых коэффициентах распределения и высоких скоростях элюирования, что очень сокращает время, необходимое для проведения процесса.

В литературе ^{/3,20/} имеется описание методики, позволяющей, по утверждению авторов, проводить четкое разделение тербия и эрбия при 90% загрузке колонны.

Мы повторили это разделение, используя свободный от носителя препарат радиоактивных изотопов тербия и макроколичества эрбия без радиоактивной метки. И радиометрически, и титрованием эффлюента диэтилентриаминпентаацетатом натрия с арсеназо III, обнаруживались два пика на кривой элюирования (рис. 7). Первый из них, по нашим представлениям, возникает за счет проскока элементов в процессе загрузки: при кислотности $1,1M HNO_3$ в исходном растворе, колонна могла быть загружена эрбием только на 75% ее максимальной теоретической емкости. Последующая промывка колонны $1,1M HNO_3$ практически не приводила к эффективному вымыванию тербия, из-за медленного обмена микроэлемента, включенного в гель $Er(DEHP)_3$, между неподвижной и подвижной фазами. Поэтому на кривой элюирования наблюдался минимум. Второй пик получался при вымывании РЗЭ из колонны раствором с высокой концентрацией водородных ионов. Конечно, ни о каком разделении макро-микроколичеств лантанидов здесь не могло быть и речи.

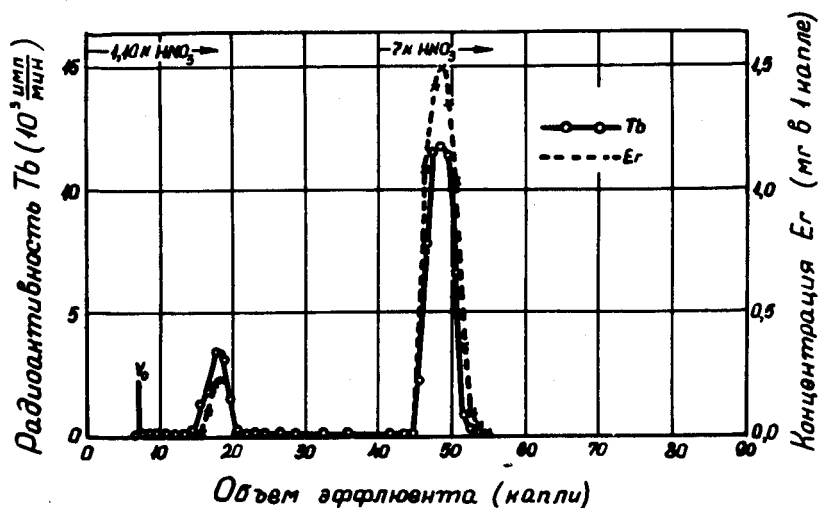


Рис. 7. Вымывание макроколичеств *Er* и микроколичеств *Tb* из колонны ϕ 2,2 мм x 74 мм с наполнителем на основе кизельгура " *Nyflo Supercel* " (152 мг) и *HDEHP* (59,7 мг). Общее количество эрбия в исходном растворе эквивалентно 84% максимальной теоретической емкости колонны, 0,18М *Er* в 1,1М *HNO*₃. Элюент 7М *HNO*₃. Комнатная температура.

Результаты, аналогичные нашим, приведены в работе /10/: при 50-процентной загрузке колонны иттрием, поведение которого в данных условиях близко к эрбию, отделения микропримеси *Tb* от *Y* не происходит.

В работе /13/ поведение обоих элементов при экстракционно-хроматографических разделениях детектировалось только по общей радиоактивности эфлюентов, и это стало причиной неправильных экспериментальных выводов.

3. Отделение микроколичеств РЗЭ более тяжелых, чем элемент-основа.

Отделение от элемента-основы микроколичеств более тяжелых по атомному весу РЗЭ с помощью экстракционной хроматографии осуществить было легче, чем более легких. На их поведение при элюировании присутствие макрокомпонента сказывалось относительно слабо. Микроколичества тяжелых РЗЭ сорбировались в верхних слоях наполнителя, так как имели более высокие коэффициенты распределения. Образование геля MA_3 существенно не влияло на кинетику установления равновесия между фазами для этих элементов. В результате даже при высоких загрузках колонны процесс вымывания микроколичеств практически не претерпевал изменений. Например, при разделении Nd и Eu коэффициенты распределения и число эффективных теоретических тарелок колонны для микрокомпонента начали уменьшаться только при загрузке свыше 40%. При меньших загрузках - максимум на кривой элюирования и форма пика были такие же, как и при вымывании только микроколичество.

На рис. 8 показано выделение Nd из La , когда количество последнего было почти в полтора раза выше максимальной теоретической емкости колонны. В течение 30 минут отделялось около 90% Nd от элемента-основы. Примерно 60% лантана проскакивало через колонну уже при пропускании 0,1M по HCl исходного раствора. Остальное количество лантана вымывалось 0,45M HCl . Во фракции Nd оставалось не более $3 \cdot 10^{-2}\%$ лантана.

Заключение

При разделении на экстракционно-хроматографических колоннах, с неразбавленной $HDEHP$ в качестве стационарной фазы, смеси РЗЭ,

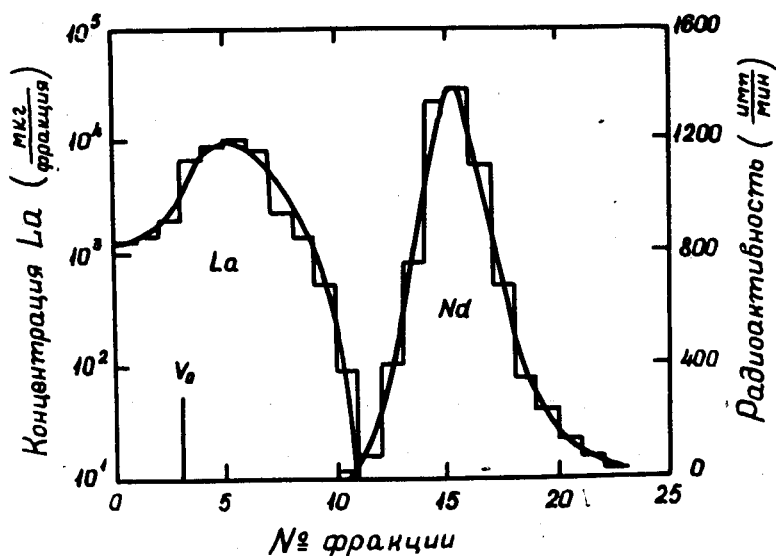


Рис. 8. Выделение микроколичеств Nd из La . Количество лантана в $\approx 1,5$ раза превышает емкость колонны. Концентрация HCl в исходном растворе $0,1M$ в элюенте - $0,45M$, $75^{\circ}C$.

в которой одного из них на пять-шесть порядков больше, чем других, макроэлемент различно влияет на вымывание более легких и более тяжелых по атомному весу элементов. В первом случае, из-за включения макроэлемента в гель тридиалкилфосфата макролантанида, четкие разделения возможны лишь при частичной загрузке колонны. Чем больше разница в атомных номерах макро- и микроэлементов, тем выше максимально допустимая загрузка, в пределе достигающая 50%. При оптимальных условиях разделений факторы обогащения препаратов микроколичеств легких РЗЭ были порядка 10^6 .

Во втором случае, при выделении тяжелых микроэлементов из более легкого материала-основы, оптимальные загрузки тоже зависят от природы разделяемых элементов, но нет верхнего предела для максимально допустимой загрузки: четкие разделения достигаются даже при высоких,

вплоть до 100%, загрузках колонн. Однако факторы обогащения здесь на два-три порядка ниже, поскольку "хвост" полосы вымывающегося первым макрокомпонента загрязняет концентрат микроколичеств лантанидов.

Литература

1. Э. Херрманн, Х. Гроссе-Рюкен, В. А. Халкин. Препринт ОИЯИ, Р-1455, Дубна, 1963; Радиохимия, 6, 224 (1964).
2. B.Kotlinska-Filipek, S.Siekierski. Nukleonika (Warszawa), 8, 607 (1963).
3. R.J.Sochacka, S.Siekierski. J. Chromatogr., 16, 376 (1964).
4. H.Grosse-Ruyken, J.Bosholm. Kernenergie, 8, 224 (1965).
5. H.Grosse-Ruyken, J.Bosholm, G.Reinhard. Isotopenpraxis, 1, 124 (1963).
6. J.Bosholm, H.Grosse-Ruyken, N.A.Lebedew, E.Herrmann, V.A.Khalkin. Abbreviated English translation of scientific papers presented in Russian of the XX-th International IUPAC-Congress, Moscow 1965, paper E 93.
7. М.Г. Земскова, Н.А. Лебедев, Ш.Г. Меламед, О.Ф. Саункин, Г.В. Сухов, В.А. Халкин, Э. Херрманн, Г.И. Шманенкова. Заводская лаборатория, 33, 667 (1967).
8. Г.И. Шманенкова, М.Г. Земскова, Ш.Г. Меламед, Г.П. Плешакова, Г.В. Сухов. Заводская Лаборатория, 35, 897 (1960).
9. M.T.Riccato, G.Herrmann. Radiochimica Acta 14, 107 (1970).
10. А.И. Михайличенко, Р.И. Пименова. ЖПХ, 42, 1010 (1969).
11. D.F.Peppard, I.R.Ferraro, G.W.Mason. J.Inorg.Nucl. Chem., 7, (1958) 231, 4, (1957) 371.
12. M.Vobecky, A.Maštalka. Collection Czechosl.Chem. Commun., 28 (1963) 709.
13. E.Herrmann. J. Chromatog. 38 (1968) 498.

14. J.S.Fritz, M.J.Richard, W.I.Laue. *Analyt.Chem.*, 30, (1958) 1776.
15. А.Ф. Кутейников. Заводская Лаборатория, 24, 1050 (1958).
16. E.Herrman. Dissertation, Dresden 1966.
17. D.Dyrssen. *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 1771.
18. D.F.Peppard, G.W.Mason, W.I.Driscoll, R.I.Sironen. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, (1958) 276.
19. D.F.Peppard in F.H.Spedding and A.H.Daane. "The Rare Earths" New York - London 1961 pp.38-54.
20. B.Tomazic, S.Siekierski. *J.Chromatog.* 21, (1966) 98
Fussnote S.99.

Рукопись поступила в издательский отдел
1 марта 1972 года.