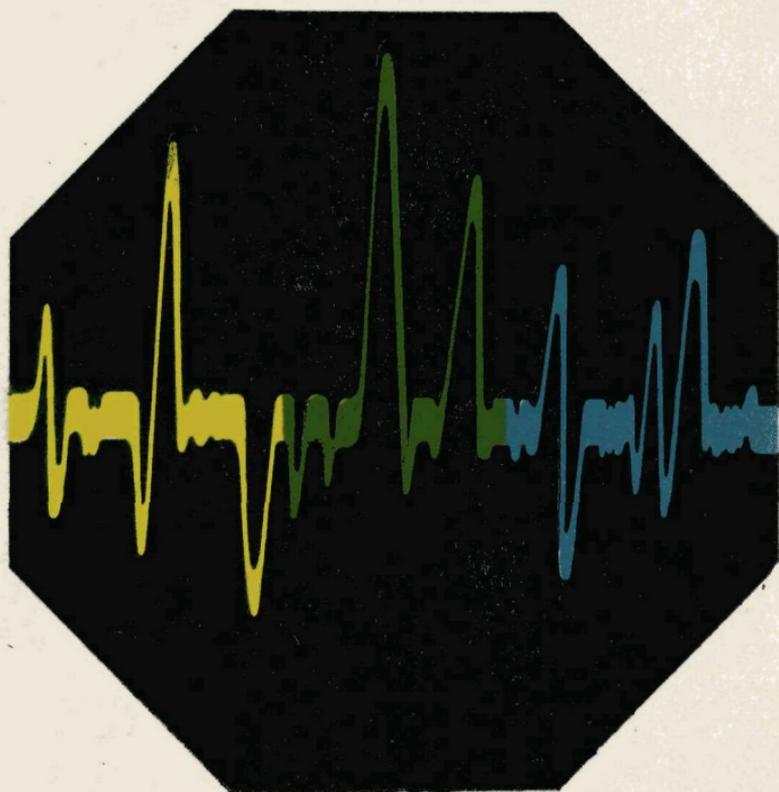


Г. Шведт

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · МИР ·

**Chromatographic
Methods in
Inorganic Analysis**

Separation Methods and Systems
Detection Methods
Applications in Inorganic
Trace Analysis

by **G. Schwedt**

With 35 Figures and 62 Tables

Г. Шведт

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ**

Перевод с английского
Б. И. АНВАЕРА

под редакцией
д-ра хим. наук, профессора
В. Г. БЕРЕЗКИНА

Dr. Alfred Hüthig Verlag
Heidelberg • Basel • New York

МОСКВА «МИР» 1984

ББК 24.4
Ш34
УДК 543.544:543.7

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Шведт Г.

Ш34 Хроматографические методы в неорганическом анализе: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 252 с., ил.

Книга профессора Геттингенского университета (ФРГ) Г. Шведта посвящена одному из наиболее универсальных аналитических методов — хроматографии, причем рассматриваются все основные виды хроматографии — газовая, колоночная жидкостная, тонкослойная, что позволяет выбрать оптимальный способ анализа неорганических соединений. Положительными особенностями монографии являются ее практическая направленность и лаконичность в сочетании с превосходной организацией изложенного материала.

Для химиков, металлургов, биологов, медиков, геологов, работников служб контроля окружающей среды.

Ш 1804000000—489
041(01)—84 100—84, ч. 1

ББК 24.4
543

Редакция литературы по химии

Предлагаемая вниманию читателей книга Г. Шведта посвящена одной из актуальнейших проблем — применению высокоэффективных хроматографических методов, жидкостной и газовой хроматографии, в неорганическом анализе.

Хроматографические методы используются в аналитической химии неорганических соединений относительно редко, что объясняется тремя причинами. Прежде всего наличием хорошо отработанных нехроматографических методов, спектроскопических и электрохимических, традиционно применяемых для определения элементов. В монографиях по аналитической химии и в учебниках для ВУЗов этим традиционным методам уделяется существенно большее внимание. Аналитики не располагают руководствами, в которых рассматривалось бы применение в неорганическом анализе всех основных хроматографических методов. Книга Г. Шведта восполняет этот пробел.

Несомненными ее достоинствами являются, во-первых, комплексный подход, предусматривающий рассмотрение всех основных видов хроматографии, используемых для анализа неорганических соединений; во-вторых, широкий охват литературы (814 ссылок на оригинальные работы); в-третьих, хорошая организация материала, удобная для быстрого поиска.

Еще в 1783 г. врач Вильгельм Плуке писал: «Объем литературы в любой области науки огромен... Дело становится все хуже и хуже, ибо не проходит и дня, чтобы новые статьи не добавлялись к тому, что уже сейчас представляет собой целую гору материала... Слишком

© Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg 1981

© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

мало времени и слишком много нужно прочитать*.
С тех пор прошло 200 лет, «горы материала» стали еще громаднее, особенно в таких быстро развивающихся областях науки, как хроматография. Поэтому небольшая по объему книга Г. Шведта, в которой в удобной, наглядной форме изложен очень большой фактический материал, несомненно, является чрезвычайно полезной.

Хотя эта своего рода монография-справочник адресована в первую очередь аналитику-практику, она, безусловно, представляет интерес для самого широкого круга читателей — химиков-технологов, фармацевтов и медиков, биологов, геологов и работников служб контроля за окружающей средой, а также студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специальностей.

Следует, однако, отметить, что рациональное использование книги Г. Шведта предполагает, что читатель знаком с основами теории хроматографии и с техникой проведения эксперимента.

Поскольку работы советских исследователей представлены в монографии недостаточно полно, редактор и переводчик сочли полезным составить дополнительный список литературы. В этот список включены также книги зарубежных авторов, содержащие разделы по хроматографическому анализу неорганических соединений, а также руководства, в которых излагаются основы теории и экспериментальной техники хроматографии.

Мы надеемся, что книга Г. Шведта будет способствовать расширению применения хроматографии в аналитической химии неорганических соединений — этой важной области анализа.

В. Березкин

* *Garfield E.*, Current Contents, 1972, No. 49, 5.

Хроматографические методы широко используются как рутинные методы анализа органических соединений во многих областях науки, включая медицину, и их значение постоянно возрастает*. Однако в неорганическом анализе они в отличие от спектроскопических и электрохимических методов применяются значительно реже, поскольку неорганические соединения по самой своей природе менее пригодны для анализа этими методами. Тем не менее в последнее время были описаны многие примеры практического применения хроматографических методов с использованием селективных и высокочувствительных детекторов, в частности, в области анализа следов.

Химики-аналитики традиционно владеют неорганическим анализом, но часто недостаточно опытны в хроматографическом анализе и, как правило, совсем слабо представляют себе возможности хроматографического метода в решении специфических проблем неорганического анализа.

В этой книге мы попытались дать возможно более полный обзор разнообразных хроматографических систем, предназначенных для разделения самых различных производных элементов (гл. I), специальных методов об-

* См. «Chromatographic Methods» — новую серию книг, издаваемую издательством д-ра Альфреда Хюттига, Гейдельберг — Нью-Йорк, которая позволяет читателю ознакомиться с успехами хроматографии. Уже изданы следующие книги: *Bertsch W.*, *Hara S.*, *Kaiser R. E.*, *Zlatkis A.*, Instrumental HPTLC, 1980; *Kaiser R. E.*, *Oelrich E.*, Optimization in HPLC, 1981; *Dünger W.*, Prechromatographic Micromethods, 1980; *Said A. S.*, Theory and Mathematics of Chromatography.

наружения, применяемых в сочетании с специальными хроматографическими методами (гл. II), и примеров практического применения хроматографического анализа (гл. III), что, безусловно, наиболее важно. Конечно, огромный объем материала не позволяет охватить полностью все работы.

В гл. III особое внимание уделено описанию методов подготовки проб к анализу и сравнению хроматографических методов с обычно применяемыми в неорганическом анализе. Обширный указатель, в котором элементы расположены по группам периодической системы и в котором указаны возможные способы хроматографического анализа этих элементов, позволит легко найти описанные в книге методы и подскажет подход к решению собственных задач.

Предполагается, что читатель имеет общее представление о принципах хроматографии, ее методах и технике выполнения анализа.

Г. Шведт

ВВЕДЕНИЕ

Хроматографические методы и органический анализ стали почти синонимами. В настоящее время аналитические методы определения некоторых органических соединений невозможны без применения хроматографии. Однако хроматография — это метод разделения, но не определения, поэтому полная аналитическая система требует сочетания хроматографического метода с методом определения (обнаружения).

Анализ неорганических соединений, который, как правило, сводится на практике к элементному анализу, проводится в основном с применением методов спектроскопии (например, фотометрии или атомно-абсорбционной спектроскопии) и электрохимического анализа (например, вольтамперметрии и полярографии). Поскольку неорганических соединений гораздо меньше, чем органических, то и требуемое число методов разделения также значительно меньше.

Тем не менее хроматографические методы анализа представляют интерес и для неорганического анализа, и в последнее время они с успехом применяются для решения ряда специальных проблем, в частности для анализа следов. В настоящее время лаборатории, предназначенные для рутинных анализов, как правило, оснащаются газовыми и жидкостными хроматографами. Методологический опыт, приобретаемый аналитиками при проведении хроматографических анализов органических веществ, может успешно использоваться для хроматографического элементного анализа. Поскольку выбор метода анализа в каждом конкретном случае определяется в первую очередь экспериментальным опытом, который приобретается в лаборатории, то хроматографические методы могут особенно успешно применяться

ся в тех областях, в которых используются методы не только неорганического анализа.

В ряде случаев выбранные хроматографические методы анализа допускают использование селективных и высокочувствительных детекторов, и при этом хроматографические методы элементного анализа превосходят другие методы инструментального элементного анализа, например атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) и вольтамперометрию, по чувствительности и селективности, более того, подготовка проб к анализу при этом упрощается, а длительность его сокращается.

Задачи, поддающиеся в настоящее время решению при помощи хроматографических методов, можно классифицировать следующим образом:

1. Несколько элементов необходимо идентифицировать и определить в одной операции (многоэлементный анализ).
2. Соединения, мешающие анализу, или, если анализируются следы, все основные компоненты смеси необходимо удалить до определения, специфического для данного элемента.
3. Концентрацию элемента, присутствующего в виде следов в сложной смеси, необходимо повысить, с тем чтобы сделать возможным количественный анализ, так как иначе чувствительность применяемого метода определения может оказаться недостаточной.
4. Такие высокочувствительные, но мало селективные детекторы, как пламенно-ионизационный детектор (ПИД), предназначенный для газовой хроматографии, или УФ-фотометр, предназначенный для жидкостной хроматографии, можно также применять для элементного анализа, если анализируемые элементы можно предварительно перевести в органические производные и если анализируемую смесь можно посредством хроматографического разделения освободить от мешающих обнаружению примесей.
5. В последнее время хроматографический анализ стал использоваться для решения специфических задач неорганического анализа, например для решения вопроса о химических превращениях элементов (главным образом токсичных) в окружающей среде. Например,

определение ртути в природных и биологических материалах, позволяющее провести различие между неорганическими и металлоорганическими соединениями, в настоящее время немыслимо без хроматографического анализа. Методы хроматографического разделения часто могут также позволять решать вопросы, касающиеся определения одного элемента в различных валентных состояниях.

За последние десять — двадцать лет во всех этих областях достигнуты значительные успехи, однако часто предложенные методы применимы для решения лишь весьма специфических проблем или даже только для определения индивидуальных элементов.

Самые большие надежды возлагались на разработку многоэлементного хроматографического анализа; однако эти надежды оправдались лишь в малой степени. Перечисленные выше проблемы показывают, что полностью использовать возможности хроматографических методов можно, только объединяя хроматографический анализ с другими методами, и такое сочетание представляет особый интерес в неорганическом анализе.

Наряду с исследованиями, цель которых — обнаружение и количественное определение различных соединений данного элемента как таковых, в хроматографических методах часто используются химические реакции, цель которых — получение производных, обладающих более благоприятными хроматографическими свойствами (образование хелатов металлов, превращение анионов или соответствующих кислот в органические производные, химические реакции для обнаружения ионов на тонкослойных пластинках и т. д.). Поэтому при разработке хроматографических методов значительное внимание должно уделяться химическим свойствам элементов.

Многочисленные примеры, заимствованные из наиболее новых публикаций, приведенные в последующих главах книги, покажут читателю современное состояние хроматографического анализа.

Неорганический хроматографический анализ, как правило, не отличается значительно от органического хроматографического анализа по технике выполнения, поэтому существующие монографии пригодны для изуче-

ния хроматографических методов и отдельных экспериментальных способов анализа. В табл. 1 перечислены сравнительно новые работы английских и немецких авторов; в некоторых из этих книг рассмотрено также применение хроматографических методов в неорганическом анализе*.

Таблица 1. Монографии, посвященные хроматографическому анализу

Учебники и руководства

Heftman E. (ed.), *Chromatography. A laboratory handbook of chromatographic and electrophoretic methods*, 3rd Ed., New York, Van Nostrand-Reinhold, 1975.

Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Пер. с англ./Под ред. О. Микеша. — М.: Мир, 1982.

Zweig G., Sherma J., *Handbook of chromatography*, Cleveland, CRC Press, 1972.

Schwedt G., *Chromatographische Trennmethode. Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen*, Stuttgart, Thieme, 1979.

(См. также другие ссылки на специализированные монографии.)

Тонкослойная хроматография

Geiss F., *Die Parameter der Dünnschicht-Chromatographie*, Braunschweig, Vieweg, 1972.

Stahl E. (ed.), *Thin-layer chromatography (A laboratory Handbook)*, 2nd ed., Berlin — Heidelberg — New York, Springer, 1969.

(есть перевод первого издания: Хроматография в тонких слоях. Пер. с нем./Под ред. Э. Штала. — М.: Мир, 1965).

Gasparic J., Churacek J., *Laboratory handbook of paper and thin-layer chromatography*, Chichester, Horwood, 1978.

Touchstone J. C., Dobbins M. F., *Practice of thin-layer chromatography*, New York, Wiley, 1978.

Колоночная хроматография

Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. Пер. с англ. — М.: Мир, 1980.

Snyder L. R., Kirkland J. J., *Introduction to modern liquid chromatography*, 2nd ed., New York, Wiley, 1980.

* См. также список дополнительной литературы. — *Прим. перев.*

Продолжение табл. 1

Газовая хроматография

Grob R. L., *Modern practice of gas chromatography*, Chichester, Wiley, 1977.

Kaiser R., *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. I—IV, 2 und 3 Ausgabe, Mannheim. Bibl. Institut., 1969, 1973, 1979.

Schomburg G., *Gas-Chromatographie*, Weinheim, Verlag Chemie, 1977.

1. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В отличие от газовой хроматографии (ГХ), пригодной для разделения только таких веществ, которые можно перевести в парообразное состояние без разложения, жидкостная хроматография, где подвижной фазой служит жидкость, позволяет разделять многочисленные неорганические соединения в виде ионов или нелетучих полярных и неполярных производных.

С целью наилучшего разделения соединений различных типов разработано несколько видов жидкостной хроматографии.

Адсорбционная хроматография применяется для разделения хелатов металлов.

Распределительная хроматография применяется в первую очередь для разделения ионов; для разделения хелатных комплексов металлов она менее пригодна.

Обращенно-фазовая хроматография применяется в первую очередь для разделения ионов и ионных пар и в последнее время для разделения хелатов металлов.

Ионообменная хроматография применяется для разделения простых ионов и ионных комплексов элементов и неорганических солей.

Гель-хроматография применяется для разделения органических комплексов элементов и неорганических солей.

Первое успешное хроматографическое разделение неорганических соединений было осуществлено методом распределительной хроматографии ионов на бумаге. В последние годы этот хроматографический метод в значительной степени вытеснила тонкослойная хроматография (ТСХ), где для получения тонких слоев может использоваться целлюлоза.

Очень подробный обзор этих методов (включая ТСХ

и колоночную хроматографию), содержащий более 700 ссылок на работы, появившиеся в печати до 1970 г., приведен в книге Михалы «Неорганический хроматографический анализ» [287].

Системы, применяемые в хроматографии на бумаге, можно разделить на три основные группы:

1) Неподвижная фаза: целлюлоза (+ вода).

Подвижная фаза: смеси органических растворителей (особенно спиртов и кетонов, частично смешивающихся с водой, например бутанолов и т. д.) и водных растворов минеральных кислот, органических кислот, оснований, органических солей. Более 80 таких систем, предназначенных для разделения в общей сложности 45 катионов, приведены в приложении к книге Михалы [287].

2) Неподвижная фаза: целлюлоза, пропитанная органическими комплексообразующими реагентами (такими, как 8-оксихинолин, 4-оксibenзотиазол, дитизон и т. д.).

Подвижная фаза: смеси органических растворителей или водные системы.

3) Неподвижная фаза: целлюлоза, пропитанная неорганическими или органическими ионообменниками, такими, как высокомолекулярные амины (например, четвертичные аммониевые основания), или, например, фосфатом циркония.

Подвижная фаза: минеральные кислоты (или их водные растворы).

Перечисленные выше методы в основном относятся к ионообменным; носителем при этом служит главным образом целлюлоза.

Большинство работ, посвященных хроматографии на бумаге в неорганическом анализе, были опубликованы в период между 1950 г. и серединой 60-х гг.; дальнейшим развитием этого метода явилась тонкослойная хроматография на целлюлозных материалах. В настоящей главе рассматривается лишь последний метод, а в гл. II и III приводятся некоторые примеры применения хроматографии на бумаге в количественном анализе.

Вплоть до 60-х годов разделение методом жидкостной хроматографии проводилось почти исключительно на бумаге и тонких слоях (исключение составляла лишь ионообменная хроматография). Объясняется это, по-ви-

димому, тем, что для обнаружения зон, особенно ионов, пригодны самые различные реагенты, разделение можно проводить на разнообразных сорбентах, представляющие интерес вещества можно извлекать из слоя сорбента и определять их содержание количественно (см. гл. III).

Лишь в последние годы методика колоночной хроматографии была настолько усовершенствована, что стала играть заметную роль в неорганическом анализе. Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) позволила повысить эффективность разделения, сократить продолжительность анализа и, что самое главное, осуществить непрерывное детектирование выходящей из колонки жидкости при помощи разнообразных высокоселективных и чувствительных детекторов (см. гл. II).

Ряд авторов (Лесиганг-Бухтела, 1966 [252]; Зенф, 1966 [347]; Ледерер, 1967 [242]; Никклесс, 1968 [303]; Бринкман и др. 1973 [50]) опубликовали работы, посвященные применению тонкослойной хроматографии в неорганическом анализе. В последующих разделах книги приведены (в форме таблиц) обзоры работ по жидкостной хроматографии, которые в зависимости от принятой методики анализов разделены на тонкослойную и колоночную хроматографию.

1.1. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

1.1.1. Адсорбционная ТСХ

Хелатообразующие агенты, играющие важную роль при экстракционно-фотометрических определениях и обогащении следов элементов, применяются также в ТСХ элементов. Интенсивно изучалась, в частности, возможность применения в этих целях дитиокарбаматов и дитизонатов (см. табл. 2). Однако многочисленные публикации демонстрируют не только универсальность методов разделения и их потенциальные возможности (см. также гл. III, разд. 2.2), но и трудности, обусловленные, например, чувствительностью хелатов к воздействию света, возможностью образования одним и тем же элементом нескольких продуктов, неполнотой разделения. О значе-

Таблица 2. Адсорбционная хроматография хелатов на тонкослойных пластинках

Группа веществ	Исследуемые элементы	Литература ^{a)}	
Дитизонаты	Cu, Hg	1	
	Hg, Pb, Cd	2, 3	
	Cd, Pb, Bi, Cu, Zn, Hg	4	
	Zn, Cd, Cu, Pb, Hg	5	
	Ag, Au, Pd, Pt	173	
	Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Bi, Cd	143	
	Hg, Bi, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co	6	
	Sn, Ag, Tl, Cd, Pb	336	
	Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	403	
	Pd, Cu, Hg, Cd, Pb, Bi, Co, Ni, Zn	7	
	Cu, Pd, Hg, Co, Ni, Pb, Bi, Zn	8	
	Cd, Ni, Pb, Co, Cu, Mn, Zn, Hg	410	
	Cd, Ni, Pb, Cu, Co, Zn	241	
	Hg, Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, Ni, Co, Zn, Mn	9, 10	
	Ag, Pd, Cu, Hg, Zn, Ni, Co, Cd, Tl, Mn, Sn, Fe	11	
	Дитиокарбаматы (см. рис. 1)	Pb, Bi, Cd, Cu, Hg	348
		Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	65
Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Tl, Co, Ni, Cr		328	
Ga, In, Tl, Zn, Cd		329	
Bi, Cu, Ni, Co, Fe, Mo, U, V, Cr		216	
Au, Se, Te, Pt, Pd		330	
Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Te, Tl, V, Zn		13, 12	
Hg, Ag, Bi, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Cr, Fe, Sb, Sn		9, 10	
Тетраметилен-Дибензил- и диэтоксипридил-Дитиокарбаматы		Sn, As, Sb Zn, Cd, Cu, Ag, Pb, Bi, Fe, Co, Ni, Hg	350 221
Различные заместители (полихлорированные)		Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Se	391
Дитизонаты и диэтилдитиокарбаматы	(Теория адсорбционных процессов)	126	
Ксантаты фторированные	Cu, Ni, Co, Mo, Bi, Pb, Zn	331	
	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi	390	
Комплексы с пиридил(азо)нафтолом (PAN)	Co, Cu, Ni	417	
	Cu, Ni, Co, Fe	125	
	Co, Cu, Ni, Fe, U, Co, Cu, Ni, Fe, Mn	13, 14 100	

Группа веществ	Исследуемые элементы	Литература ^{а)}
1-нитрозофта- лом-2	Ni, Fe, Cu, Co	317
пиридин-3-альде- гид-2-хинолилгид- разоном	Mn, Fe, Co, Ni	349
1,2-диацетилбис- (тиобензгидразо- ном)	Fe, Ni, Cu, Co	111
глиоксальбис(4- дифенил)тиосеми- карбазоном	Hg, Pb, Zn, Cd	161
салицилальдокси- мом	Zn, Cd, Hg, Pb, Cu	304
Ацетилацетонаты	Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Bi	351
Теноилтрифторацетил- ацетонаты (см. рис. 2)	Co, Mn, Ni, Cu, Cr, Fe	157
Моно- β -дикетоны	Cu, Ni, Co	192
Тиокарбонато-комплекс- сы	Cu, Co, Ni, Pd, Rh	294
Дитиолаты	Cu, Ni, Co	192
8-Оксихинолаты	Pb, Sn, Sb, Bi	118
	Bi, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Cr,	9, 10
	Fe, Al, Ca, Mg	
Комплексы со следую- щими лигандами:		
8-оксихинолин, 2- метил-8-оксихино- лин, 7-алкил-8-ок- сихинолин, 7-(2,3- дибромпропил)ок- сихинолин, купфе- рон, тионалид, диацетилдиоксим, 5- <i>n</i> -диметиламино- бензилиденрода- мин		
Комплексы с		
8-меркаптохиноли- ном	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,	15
	Cu, Zn, Hg, Sn, Pb	222
	Fe, Co, Ni	223
1-окси-2-пиридин- тионом	Ni, Pd, Pt, Rh, Ir	223
Алкиларилтриазены	Ag, Hg, Cu	16
Комплексы с		
тетрафенилпорфи- рином	Fe, Co, Mn, Ni, Zn, Co, Rh, Pb,	176
трополоном	Cd, Hg	
	Ru, Rh, Pd, Ti, V, Fe, Ni, Co, U, Pb	191

а) Курсивом даны номера работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50].

Список работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50]

1. *Bäumler J.*, Deut. Z. Gesante Gerichtl. Bed., **55**, 140 (1964).
2. *Beneitez Palomeque E.*, Med. Segur. Trab., **18**, 5 (1970).
3. *Beneitez Palomeque E.*, Med. Segur. Trab., **20**, 27 (1972).
4. *Hranisavljevic, Pejkoivic-Tadic I., Jakovljevic K.*, in: Thin-Layer Chromatography, ed. by G. B. Martini-Bettolo, Amsterdam, Elsevier, 1964, p. 221.
5. *Lindner J., Klingler W.*, Arbeitsmed., Sozialmed., Arbeitshyg., **5**, 145 (1972).
6. *Hranisavljevic-Jakovlevic M. et al.*, Glass Hem. Drus., Belgrad, **29**, 115 (1964).
7. *Takitani S. et al.*, Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.), **13**, 139 (1967).
8. *Takitani S. et al.*, Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.), **16**, 83 (1970).
9. *Muchova A., Jokl V.*, Chem. Zvesti, **22**, 62 (1968).
10. *Muchova A., Jokl V.*, Acta Fac. Pharm., Univ. Comeniana, **17**, 99 (1969).
11. *Takitani S. et al.*, Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.), **14**, 324 (1968).
12. *Rai J., Kukreja V. P.*, Int. Symposium VI Chromatographie.
13. Electrophorese, Bruxelles. 1970. Brussels, Presses Academiques Europeennes, 1971, p. 453.
14. *Floret G., Massa M. V.*, Int. Symp. IV Chromatographie, Electrophorese, Bruxelles, 1968, p. 138. Joyce-Loebl. Rev., **2**, 5 (1966).
15. *Huf H. J.*, Master's Thesis, Mainz, 1970.
16. *Pyxadze Э. Г. и др.*, Журн. общей химии, **39**, 283 (1969).

нии таких фундаментальных исследований говорит уже число работ, посвященных решению конкретных задач, которые были опубликованы в последующие годы. В ряде таких работ рассматриваются специфические проблемы, в частности применение хелатообразующих агентов в токсикологии (для обнаружения и количественного анализа токсичных элементов, в том числе тяжелых). Поэтому хроматографию хелатов металлов можно рассматривать как важную область, даже если не принимать во внимание первых успешных разделений методом ВЭЖХ.

Несмотря на большой выбор систем подвижных фаз, полного разделения всех элементов, реагирующих с дитизоном или замещенными дитиокарбаматами, до сих пор не удалось достигнуть.

Применение различных производных дитиокарбама-
тов, получаемых замещением диэтильных групп на тетраметиленовые, дибутильные, диэтоксидиэтильные или фторалкильные, в некоторых случаях расширяет область

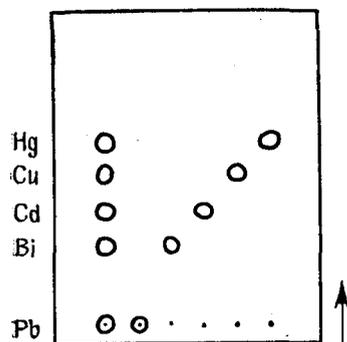


Рис. 1. Разделение методом ТСХ диэтилдитиокарбаматов металлов (DDTC-комплексов) [348].

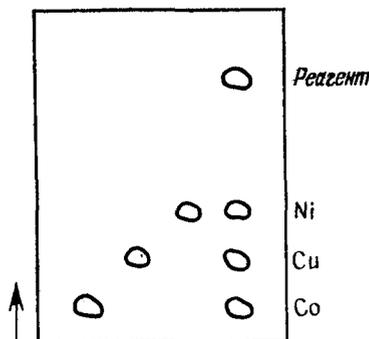
Неподвижная фаза: силикагель D (народное предприятие Хемі-Верк Грейц-Дёлау, ГДР); *подвижная фаза:* *n*-гексан/хлороформ/диэтиламин (20 : 2 : 1 по объему); *длина пути:* 9 см; *продолжительность разделения:* 20 мин; *обнаружение:* опрыскивание водным раствором сульфата меди (диэтиламином удаляют сначала нагреванием) — коричневые пятна Cu-DDTC (вытеснение центрального атома); *подготовка пробы:* экстракция из буферного раствора лимонная кислота — фосфат (Мк-Илвен), pH 8, хлороформом.
Величины R_f : Pb 0,00; Bi 0,27; Cd 0,34; Cu 0,44; Hg 0,56.

использования этих реагентов и улучшает их хроматографические свойства (уменьшение образования хвостов и т. д.).

Наряду с дитиокарбаматами для разделения элементов методом ТСХ применяются другие хелатообразующие агенты, например 8-оксихинолин, ацетилацетон и т. д.; они сведены в табл. 2. Неподвижной фазой чаще всего служит силикагель, но в некоторых случаях используется оксид алюминия. В обзоре Бринкмана и др. [50] приведено подробнейшее описание условий хроматографического разделения и указаны величины R_f , опубликованные в литературе вплоть до 1972 г.

Рис. 2. Разделение методом ТСХ триэтионилтрифторацетонатов Co(III), Cu(II) и Ni(II).

Неподвижная фаза: силикагель (толщина слоя 0,5 мм); *подвижная фаза:* хлороформ/*n*-гексан (30 : 70 по объему); *длина пути:* 10 см; *продолжительность разделения:* ~45 мин; *количественное определение:* фотометрическое обнаружение после элюирования в микрокуветы; *подготовка пробы:* экстракция триэтионилтрифторацетоном в хлороформе при pH 6,5 (некомплексообразующий буферный раствор), повторная экстракция мешающего избытка реагента 0,01 М КОН.



На рис. 1 и 2 приведены примеры успешного разделения индивидуальных элементов методом адсорбционной ТСХ хелатов металлов. Детальное описание условий разделения, методов получения хелатных комплексов и количественной оценки тонкослойной хроматографии поможет читателю оценить методику анализа и возможные области его применения.

1.1.2. Распределительная ТСХ

В распределительной хроматографии неорганических ионов в качестве твердых носителей для полярных обычно водных неподвижных фаз пригодны следующие материалы: оксид алюминия, силикагель, силианизованный силикагель, целлюлоза и полиамиды. Во многих случаях при разделении указанным методом отчетливо наблюдается влияние адсорбции. В таких случаях установить характер разделения, т. е. решить, с каким типом хроматографии — адсорбционной или распределительной — мы имеем дело, можно лишь исходя из содержания воды в подвижной фазе.

В табл. 3 представлена небольшая сводка подвижных фаз и групп элементов, разделяемых при помощи этих фаз. Как правило, смеси подвижных фаз состоят из спиртов или кетонов, а также неорганических кислот или их водных растворов. Процессы разделения катионов и анионов методом распределительной хроматографии (они описаны в образе Бринкмана [50]) напоминают методы классического качественного анализа (см. также рис. 3).

Комплексные соединения металлов удалось успешно разделить методом распределительной хроматографии лишь в немногих специфических случаях (например, в виде комплексов с PAN, ацетилацетонатов, комплексов с ЭДТА).

За последние годы значительные успехи достигнуты в анализе редкоземельных элементов с применением силианизованного силикагеля. Все элементы этой группы можно полностью разделить, применяя в качестве подвижных фаз диизопропиловый эфир, тетрагидрофуран и 65%-ную азотную кислоту (см. [375] и рис. 4).

Таблица 3. Распределительная хроматография неорганических ионов и комплексных соединений металлов на тонкослойных пластинках

Специальные обзоры		Литература ^а
Пластинки с предварительно нанесенным слоем (различные целлюлозные материалы, полиамиды); подвижная фаза бутанол/3 н. соляная кислота		324
Неподвижная фаза оксид алюминия: разделение неорганических анионов		243
Неподвижная фаза полиамид: разделение ионов металлов		244
Подвижная фаза	Исследованные элементы	Литература
<i>Неподвижная фаза: силикагель (выборочные данные)</i>		
Амилацетат/HCl (18:1)	Au, Hg, Pt, Pd, Rh	433
Ацетон/HCl/этилацетат	Au, Ru, Pd, Rh, Os, Pt, Ir	1
Ацетон/HCl (99,5:0,5)	Co, Cu, Ni	106
Ацетон/HCl	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl	2
Бутанол/(бензол)/1 н. HNO ₃ /1 н. HCl (50:46:2,7:1,3)	Fe, Hg, Zn, Bi, Cd, Sn	3, 4
Ацетон/метилизобутилкетон/6 н. HCl/уксусная кислота	Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Ni	404
Гексан/диоксан/метанол/бутанол/муравьиная кислота (40:20:5:5:1)	Комплексы с PAN Cu, Co, Fe	5
<i>Неподвижная фаза: силанизованный силикагель</i>		
Диизопропиловый эфир/тетрагидрофур/65%-ная HNO ₃	Редкоземельные металлы	167, 201, 375
<i>Неподвижная фаза: оксид алюминия (выборочные данные)</i>		
Спирт/HCl	Re, Mo, V, W	6
Бутанол/12 н. HCl (3:1)	Fe, Cu, Zn, Co, Cr, Mn, Ni	108
Ацетон/ацетилацетон/4 н. HCl (91:4:5)	Cu, Co, Ni	155
Различные смеси с уксусной кислотой	Ацетилацетонаты: Co, Mn, Ni, Cu, Cr, Fe	7, 8
<i>Неподвижная фаза: полиамид (выборочные данные)</i>		
Бутанол/ацетон/HCl	Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, Au, Sb, Fe, Te, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Pt, Pd, As и т. д.	244, 324
Главным образом метанол/HCl	Hg, Pb	9
Бутанол/3 н. HCl	Обзор	324

Продолжение табл. 3

Подвижная фаза	Исследованные элементы	Литература
Оксинаты:		
Уксусная кислота/вода/метанол/пропанол	Al, Zn, Zr, Be, La, Ba, Mg, Cd, Ca, Sr	406
<i>Неподвижная фаза: целлюлоза (выборочные данные)</i>		
Бутанол/HCl/вода	Cu, Co, Ni	108
Ацетон/диоксан/HCl/вода (50:25:13:12)	Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, U	121
Ацетон/бутанол/6 н. HCl (2:1:1)	Zn, Fe, U, V, Co, Mn, Al, Ti, Ni, Zn	122
Ацетон/HCl/вода	Ni, Mn, Co, Cu, Fe	10
Различные спирты/6 н. HCl	Zn, Fe, Cu, V, Co, Mn, Al, Ti, Ni, Zr	322
Бутанол/HNO ₃	Sc, Sm, Th, U	179
Диоксан/HCl, HNO ₃	Sc, Y, La, Sm, Lu, Th, U	305a
HCl/вода/метанол	Ba, Sr, Ca, Mg	109
HCl/вода/диоксан	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	119
12 н. HCl/бутанол (1:3)	Ag, Al, Cr, Ni, Mn, Pb, Co, Cu, Bi, Sn, Zn, Cd, Fe	116
Различные смеси с HCl, HNO ₃ , уксусной кислотой и водой	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U, V, Zn	289, 290
Различные смеси бутанол/HCl и другие органические растворители	Cu, Pb, As, Bi, Cd, Sb, Sn, Hg	373
Ацетон, метанол, бутанол/HCl/вода	Al, Be, U, Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Cd, Hg, Bi, Cu	11—13
Различные смеси с аммиаком	Комплексы с EDTA: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	274
<i>Неподвижная фаза: различные гели</i>		
Обзор по гель-хроматографии неорганических полимеров (полимерные анионы), ионов металлов, простых анионов и комплексов металлов на пластинках для ТСХ [449]		
Хлороформ, диоксан	8-Оксихинолаты: Cu, Zn, Al, Ga, In	358
Диоксан, бензол	β-Дикетонаты: Cr, Al, Co, Be	357

^а Курсивом даны номера работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50].

Список работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50]

1. Wu M. Y., Wu L. F., K'o Hsueh T'ung Pao, 939 (1964).
2. Mazza L., Frache R., Dadone A., Atti Accad. Ligure S. ci Lett., Genova, 27, 114 (1970).
3. Yamane Y. et al., Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.), 13, 212 (1967).
4. Yamane Y. et al., Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.), 16, 254 (1970).
5. Wasilewska L., Farm. Pol., 24, 56 (1968).
6. Гайбалян Д. С., Армянский хим. журнал, 22, 13 (1969).
7. Tsunoda Y., Takeuchi T., Yoshino Y., Sci. Papers Coll. Univ. Tokyo, 14, 61 (1964).
8. Tsunda Y., Takeuchi T., Yoshino Y., J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect., 85, 275 (1964).
9. Böhm O., Symp. Chem. Probl., Stab. Explos. Stockholm, May, 1967, p. 124.
10. Merkus F. W. H. M., Pharm. Weekbl., 104, 803 (1969). Thesis Amsterdam, 1966.
11. Merkus F. W. H. M., Inf. Symp. V. Chromatographie, Electrophorese, Bruxelles, 1968, Presses Academiques Europeennes, Brussels, 1969, p. 72.
12. Merkus F. W. H. M., Progr., Separ. Purif, 3, 233 (1970).

Возможные колебания в составе подвижной фазы часто вызывают изменения в селективности, что затрудняет решение конкретных задач (разделений). Причины таких изменений неясны, и решить однозначно, какой механизм разделения преобладает, не представляется возможным. В свете этого методы распределительной хроматографии имеют меньшее значение, чем методы адсорбционной хроматографии, однако ими часто пользуются для разделения ионов без предварительного хелатирования последних.

В последнее время предпринимались попытки разделить хелаты методом гель-хроматографии на пластинках с тонкими слоями. Этот вариант разделения можно рассматривать как особый вид распределительной хроматографии. Первые успехи были достигнуты при разделении хелатных комплексов с 8-оксихинолином и β-дикетонами при применении органических растворителей в качестве подвижных фаз (см. табл. 3).

На рисунках, приведенных в разделе «Распределительная хроматография на пластинках для ТСХ», показаны примеры группового разделения на силикагеле (рис. 3), примеры разделения редкоземельных элементов на силанизованном силикагеле (рис. 4), а также катио-

Рис. 3. Групповое разделение методом ТСХ с целью качественного определения катионов [50] (табл. 12.20).

Неподвижная фаза: силикагель (Мерк) с 5% крахмала; подвижные фазы: I) ацетон/3 н. HCl (99:1 по объему); II) метанол/бутанол-1/HCl (8:1:1 по объему); III) бутанол-1/бензол/1 н. HNO₃/1 н. HCl (50:46:2,7:1,3 по объему); длина пути: 10–12 см; продолжительность разделения от 10 мин (I) до 45 мин (II). (Схема основана на классических методиках разделения.)

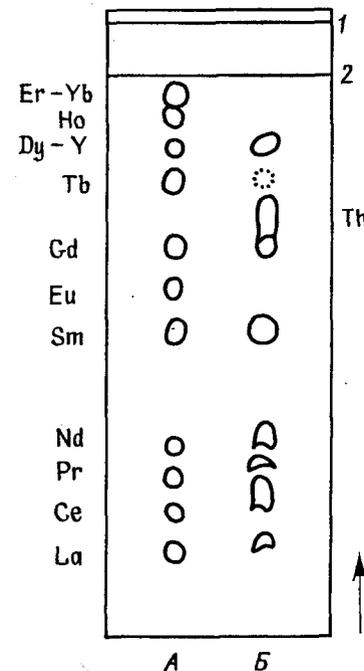
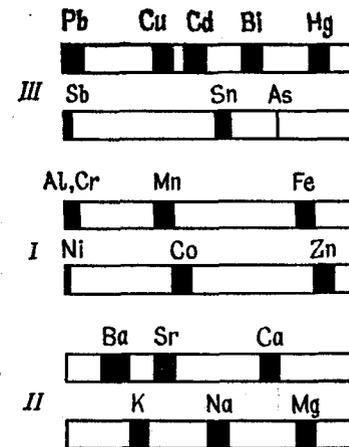


Рис. 4. Разделение редкоземельных элементов методом ТСХ [201].

Неподвижная фаза: силанизованный силикагель (Мерк); подвижная фаза: динизопропиловый эфир/тетрагидрофуран/65%-ная HNO₃ (100:70:6 по объему); продолжительность разделения: 60 мин; обнаружение: опрыскивание 1,5·10⁻² М водным раствором неоторина с последующей обработкой аммиаком. А: хроматограмма контрольной смеси; Б: хроматограмма норвежского монацита; 1 и 2: фронт растворителя 1 и 2.

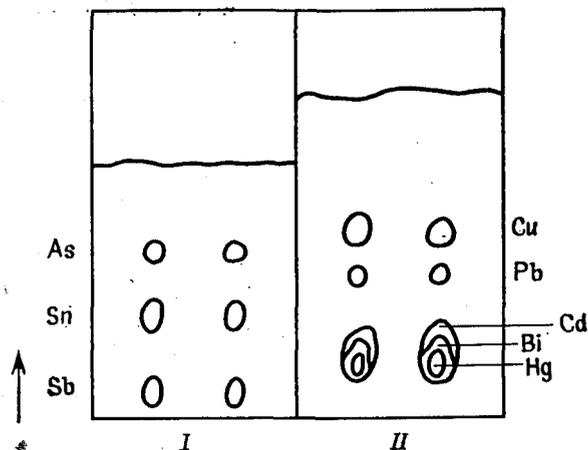


Рис. 5. Разделение катионов на слоях полиамида II [244].

Неподвижная фаза: пластинки полиграм, покрытые предварительно полиамидом II (Машерей-Нагель, Дюрен, ФРГ); *подвижные фазы:* I) бутанол-1/1 н. HCl (насыщ.); II) бутанол-1/4 н. HCl; *обнаружение:* опрыскивание раствором сероводорода или аммиачно-этанольным раствором 8-оксихинолина; *пробы:* растворы катионов в 1–3 н. HCl.

нов на слоях полиамида (рис. 5), щелочноземельных металлов на целлюлозе, хлорсодержащих анионов на силикагеле (рис. 7), а также отделения висмута (и лишь частичного разделения других катионов) после разделения образца на полосках и фотометрического обнаружения этого элемента (рис. 8).

1.1.3. Обращенно-фазовая ТСХ

В этом специальном виде распределительной хроматографии применяются тонкие слои или листки бумаги, пропитанные неорганическими или органическими соединениями, способными реагировать с разделяемыми ионами с образованием комплексов или соединений, малорастворимых в подвижной фазе.

Реагент, применяемый для пропитки, должен быть нерастворимым в подвижной фазе, которая обычно представляет собой водный раствор неорганических кис-

Рис. 6. Разделение щелочноземельных металлов методом ТСХ на целлюлозе [119].

Неподвижная фаза: порошкообразная целлюлоза NM 300 HR (Машерей-Нагель, Дюрен, ФРГ), средний размер частиц 10 мкм; *длина пути:* 10 см; *подвижная фаза:* метанол/HCl/вода (73:12:15 по объему); *обнаружение:* обработка аммиаком и 2%-ным этанольным раствором 8-оксихинолина. Величины R_f : Be 0,95; Mg 0,77; Ca 0,50; Sr 0,30; Ba 0,12.

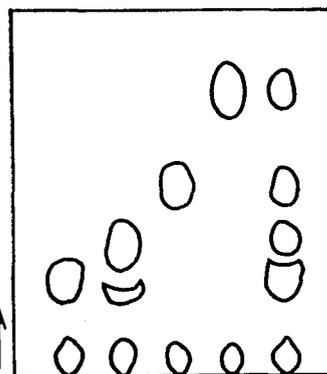
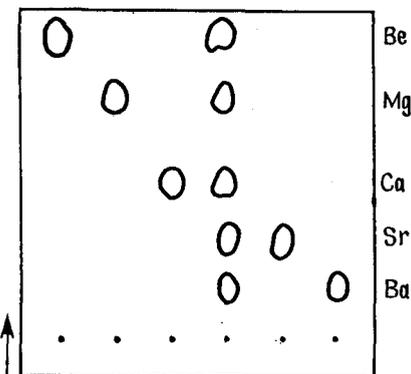
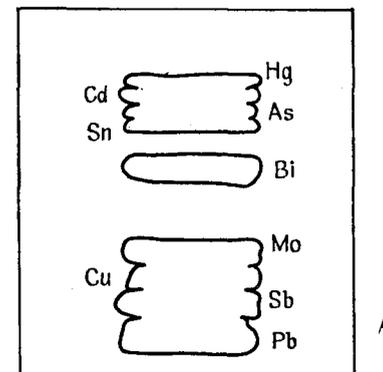


Рис. 7. Разделение хлорсодержащих анионов методом ТСХ на силикагеле [345].

Неподвижная фаза: силикагель MN-S-HR (Машерей-Нагель, Дюрен, ФРГ); *длина пути:* 10 см; *продолжительность разделения:* 70 мин; *подвижная фаза:* изопропанол/тетрагидрофуран/аммиак (50:30:20 по объему); *обнаружение:* опрыскивание 0,1%-ным раствором метилового красного в 50%-ном этаноле; *количественное обнаружение:* элюирование, измерение β -излучения, испускаемого солями, облученными до проведения хроматографирования; *пробы:* 1 мкл каждого из 0,5 М растворов.

Рис. 8. Отделение методом ТСХ висмута от других элементов группы сероводорода [120].

Неподвижная фаза: целлюлоза; *подвижная фаза:* трет-бутанол/HCl/H₂O (76:8:16 по объему); *обнаружение:* 0,2%-ным нодидом калия; *количественное определение:* элюирование, экстракция при pH 2–7 N-морфолинкарбодитиолатом морфолина в хлороформе, фотометрическое определение при 365 нм.



лот или смесь органических растворителей (ацетона, спиртов) с органическими или неорганическими кислотами.

В отличие от адсорбционной хроматографии хелатов металлов в этом варианте хроматографии хелатообразующий реагент представляет собой неподвижную фазу.

Таблица 4. Обзоры по обращенно-фазовой ТСХ

Тема обзора	Год публикации	Литература
Обращенно-фазовая распределительная хроматография в неорганической химии	1970	67
Теория системы целлюлоза/трибутилфосфат	1970	16
Теория хроматографического процесса	1971	18
Разделение и идентификация ионов металлов	1971	76
Разделение неорганических ионов	1966	215
Разделение и обогащение	1972	7
Обращенно-фазовая хроматография с жидкими анионообменниками	1967	49
Обращенно-фазовая хроматография с алкиламинами и солями четвертичного аммония	1967	295
Обращенно-фазовая хроматография с три- <i>n</i> -алкиларсином и три- <i>n</i> -алкиларсиноксидом	1971	246
Обращенно-фазовая хроматография с элюентами, содержащими бромиды	1972	51
Обращенно-фазовая хроматография с элюентами, содержащими HNO_3	1973	247

и он не связан уже с металлом до начала процесса разделения. Кроме того, в обращенно-фазовой хроматографии подвижная фаза полярна, в то время как в адсорбционных методах применяют неполярные элюенты. Этим и объясняется название метода — обращенно-фазовая хроматография (в противоположность адсорбционной хроматографии). За последнее время этот метод становится весьма важным в ВЭЖХ благодаря доступности специальных неподвижных фаз (относящаяся к этому вопросу литература приведена в табл. 1).

Кроме хелатообразующих реагентов, применяемых в адсорбционной хроматографии (см. табл. 5), в обращенно-фазовой хроматографии используют для пропитки

Таблица 5. Обращенно-фазовая хроматография на тонкослойных пластинках

Пропитывающий реагент — носитель	Исследуемые элементы	Литература ^a
Три- <i>n</i> -бутилфосфат — SiO_2	Редкоземельные элементы	1
— полиуретановая пена	Au (отделяется от Zn, Co, Ni, Fe, Sb, U, Bi, Pd)	42
— полиуретановая пена	Fe (отделяется от Co, Ni)	45
— целлюлоза	Cd, Co, Mn, Pd, Zn	16
— целлюлоза	Редкоземельные элементы	69
— целлюлоза, силикагель	Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn,	17
— тефлон	Re, Mo	308
Ди-(2-этилгексил)гидрофосфат	Редкоземельные элементы	1, 2, 168
— целлюлоза, силикагель	Щелочноземельные элементы	68
— целлюлоза	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er	1
Дибутилфосфорная кислота — силикагель	Np, Pu, Am, U, Fe, Ni	3
Тетрабутилгипофосфорная кислота — тефлон	Co, Cu, Mn, Ni	4
Три- <i>n</i> -октилфосфиноксид	Co, Cu, Mn, Ni, Zn, Re, Te, Pb, Sb, Se, Th, Be, Ca, Fe	5
— целлюлоза		
— целлюлоза		
Метиленбис(ди- <i>n</i> -гексилфосфиноксид)	Zn, Nb	203
— целлюлоза	Редкоземельные элементы	310
Метиленбис(ди-2-этиленгексил)фосфиноксид		
— целлюлоза		
Три- <i>n</i> -октилларсиноксид	Систематический обзор	46
Высокомолекулярные амины	Систематические обзоры	47, 48, 52
	Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Ag, Zn, Pb	198
	Редкоземельные элементы, Th, U, Zr	360, 361
— силикагель	Cu, Co, Mn, Zn, Fe	49
— целлюлоза	Bi, Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Zn	18
Полиэтиленмин — целлюлоза	Полифосфаты	408
Хелатирующие агенты		
Дитизон — SiO_2	Hg, Cu, Cd, Ni, Zn	84, 376
8-Оксихинолин — силикагель	Cu, Fe, Ni, Co	298
Тиомочевина — SiO_2	Se, Te	6, 7
Диэтилдитиокарбамат		
— целлюлоза	Fe, Pb, Ag, Cu, Pb, Cd	6

Продолжение табл. 5

Пропитывающий реагент — носитель	Исследуемые элементы	Литература ^а
Фенилбензогидроксамовая кислота — целлюлоза	Ионы 35 металлов	115
Тетразамещенные пиразолы	Ионы многочисленных металлов	53
Ацетофенон — полиэтилен	Zr, Hf	74
Теноилтрифторацетон — целлюлоза	Fe, Co, Zn, Sr, Zr, Cs, Ce	238
Монотиотеноилтрифторацетон — целлюлоза	Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Fe	82
<i>n</i> -Толуидин	Cu, Ni	169
	Ti, Co, Zn, Ni, Th, Fe, Zr, Cu, As, Pb, Cd, U, V, Mo	377
Нитрилоуксусная кислота	Ионы различных металлов	378

^а Курсивом даны номера работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50].

Список работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50]

1. Chang T.-H., Chow T. L., Hua Hsueh, No. 1, 2, 18 (1969).
2. Higashi K., Miyake Y., Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho (Bull. Osaka Ind. Res. Inst.), 22, 6 (1971).
3. Короткин Ю. С., Радиохимия, 13, 137 (1971).
4. Bark L. S., Basketter F. B., Graham R. J. T., Int. Symp. VI, Chromatographie, Electrophorese, Bruxelles, 1970. Presses Académiques Européennes, Brussels, 1971, p. 375.
5. Bark L. S., Basketter F. B., Graham R. J. T., Int. Symp. VI, Chromatographie Electrophorese, Bruxelles, 1970. Presses Académiques Européennes, Brussels, 1971, p. 295.
6. Hu C.-T., Liu C.-L., Sci. sin., 14, 1235 (1965).
7. Hu C.-T., Lin C.-L., K'o Hsueh Tung Pao, 1103 (1964).

такие реагенты, как алкилфосфаты и алкилфосфиноксиды, а также алкиларсиноксиды, высокомолекулярные амины и их четвертичные соли. Ими широко пользуются в плоскостной хроматографии при решении весьма трудных задач. Этой области хроматографии посвящен ряд обзоров (см. табл. 24).

При применении высокомолекулярных аминов и алкилфосфатов в качестве реагентов для пропитки (т. е.

неподвижных фаз) на первый план выдвигаются ионообменные процессы (см. разд. 1.1.4), и эти системы можно рассматривать как переходные. Однако обычно их все же относят к системам обращенно-фазовой хроматографии.

1.1.4. Ионообменная ТСХ

Кроме жидких ионообменников (см. обзор Грина [141]), применяемых для пропитки целлюлозы или силикагеля, о которых мы уже упоминали в предыдущем разделе (разд. 1.1.3), в ионообменной тонкослойной хроматографии используются такие разнообразные материалы, как

1) модифицированные целлюлозы (например, с 2-диэтиламиноэтильными (ДЕАЕ) или карбоксиметильными (СМ) группами: $R-O-CH_2CH_2-N(C_2H_5)_2$ (сильноосновные анионообменники) и $R-O-CH_2-COOH$ (слабокислотные ионообменники));

2) целлюлозы с хелатообразующими группами (связанными химически посредством реакций азосочетания);

3) анионо- и катионообменники на основе синтетических полимеров (сополимер дивинилбензола и стирола);

4) хелатные ионообменники (хелекс 100: иминоди-ацетатные группы связаны с сополимером дивинилбензола и стирола);

5) неорганические материалы (подобные фосфатам), обладающие ионообменными свойствами.

Перечисленные материалы успешно применяются для разделения методом ТСХ главным образом катионов. Смеси различных ионообменников также применяются для решения специальных проблем (см. [50]). Однако в количественном неорганическом анализе они мало пригодны: обнаружение и количественное определение требует предварительного опрыскивания обнаруживающими реагентами и оценки пластинок; легко элюируемые хелаты не могут, как в адсорбционной хроматографии, применяться для последующего фотометрического определения. В то же время колоночная ионообменная хроматография считается более важным методом разделе-

Таблица 6. Ионообменная хроматография на тонкослойных пластинках

Система «подвижных фаз»	Исследуемые элементы	Литература ^a
<i>а. Основная 2-этиламиноэтилцеллюлоза (DEAE-целлюлоза)</i>		
0,4 М раствор сульфата аммония	Cr, Fe, Cu, Zn, Ni	1
Ацетон — HCl (различные ионообменные формы целлюлозы)	Fe, Al, Cr, Co, Ni, Zn, Mn, Pb, Hg, Bi, Ca, Cu	2
Спирты — HNO ₃	Многочисленные элементы	178
Спирты — HCl	»	236
Бутанол — 3 н. HCl	»	324
Щавелевая кислота — HCl	»	237
Метанол — HSCN	»	307
<i>б. Карбоксиметилцеллюлоза (CM-целлюлоза)</i>		
0,4 М раствор сульфата аммония	Cr, Fe, Cu, Zn, Ni	1
Ацетон — HCl	Fe, Al, Cr, Co, Ni, Zn, Mn, Pb, Hg, Bi, Ca, Cu	2
Различные буферные растворы	Многочисленные элементы	248
Растворы солей NaClO ₄ , KCl/HCl	(NaCl, Многочисленные элементы)	79
<i>в. Сульфатэтилцеллюлоза (SD-целлюлоза)</i>		
H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	Неорганические ионы	363
<i>г. Фосфатцеллюлоза</i>		
H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	Многочисленные ионы металлов	362
<i>д. Целлюлозы с хелатирующими группами (химически связанными)</i>		
Хелатирующий агент	Исследуемые элементы	Литература ^a
—N—C ₆ H ₄ —N=N—R	Cu, Th, Hf, U	3
Дитизон, оксин (связанный диазосвязью с CM-целлюлозой)	Pb, Zn, Cd, Mn	21
<i>е. Неорганические ионообменники</i>		
Система «подвижных фаз»	Исследуемые элементы	Литература
Арсенат олова	57 ионов металлов	177
Антимонат цинка	49 ионов металлов	327

Система «подвижных фаз»	Исследуемые элементы	Литература
Арсенат титана	47 ионов металлов	326
Вольфрамат тория	Отделение ртути от ионов других металлов	83
Фосфат циркония-титана (на SiO ₂)	Li, Na, K, Cs, Tl, Ca, Ba, Sr	4
Фосфат циркония	Ni, Co, Pb, Fe, Ag, Hg, Cd, Cu	219, 452
Фосфат церия(IV)	Различные элементы	220
Фосфододекамолибдат аммония	Na, K, Rb, Cs, Ba, La, Sr, Y	253
Гетерополикислоты: P-, As-Ge-додекамолибдаты	Na, K, Rb, Cs	257
Гексацианоферрат(II) цинка, кобальта	Na, K, Rb, Cs	253
Фторид магния	Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Co, Cd, Hg, Pb	4
<i>ж. Органические (полимерные) ионообменники</i>		
Ионообменник	Исследуемые элементы	Литература
Катионообменники:		
Дауэкс 50-X4 (ср. с CM-целлюлозой)	Многочисленные элементы	248, 249
Амберлит CG-120, CG-400	Неорганические ионы	103
Дауэкс 50W-X8, 1-X8	U, V, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Cd, Bi	356
Дауэкс 50W-X8, (K ⁺ -форма, +силикагель)	Анионы Политионаты	5 372
Анионообменники:		
Амберлит CG-120, CG-400	Различные хлорокомплексы металлов	103
Дауэкс 2-X8 (Cl-форма)		
Ионекс 25-SB (ацетатная форма)	Фосфаты	232
Хелатные ионообменники:		
Хелекс 100	Hg, Ag, Pb, Sb, Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Al, Zn, Co, Mn	6—9, 996

^a Курсивом даны номера работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50].

Список работ, цитируемых по обзору Бринкмана [50]

1. Gasco M. R., Gatti G., Ing. Chim. Milan, 17, 27 (1968).
2. Yamabe T., Ishii S., Takai N., Seisan-Kenkyu (Ind. Prow. Res.), 22 (1970).
3. Вольнец М. П., Егоров Е. В., Мясоедова Г. В., Журн. анал. химии, 26, 1434 (1971).
4. Kasuya H., Tokyo Gakugei Daigaku Kiyo, Dai-4-Bu (Bull Tokyo Gakugei Univ., Ser. 4), 19, 127 (1968).
5. Брезгунова И. Н., Смольянинов В. В., Харламова Н. И., Журн. физ. химии, 45, 1785 (1971).
6. Berger J. A., Meyniel G., Petit J., Bull. Soc. Chim. Fr., 3176 (1964).
7. Berger J. A., Meyniel G., Petit J., J. Chromatogr., 29, 190 (1967).
8. Petit J. et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 1027 (1969).
9. Petit J. et al., J. Chromatogr., 39, 167 (1969).

ния и особенно обогащения ионов (см. гл. I, разд. 1.2.4, и гл. III, разд. 3).

В табл. 6 на примере ряда работ показана роль этого специального метода разделения в анализе ионных неорганических соединений.

1.2. Колоночная хроматография (КХ)

Колоночная жидкостная хроматография в неорганическом анализе используется гораздо реже, чем тонкослойная. Вплоть до начала 70-х годов этим методом, главным образом в варианте ионообменной хроматографии, проводилось предварительное разделение или обогащение следов элементов в больших объемах водных растворов. Сравнительно редкое использование КХ объясняется в основном тем, что при разделении методом ТСХ можно применять более точные и более универсальные методы обнаружения и количественного определения (см. разд. 1 гл. 2).

Однако в последние десять лет благодаря быстрому развитию производства высокоэффективных твердых носителей и разработке высокочувствительных детекторов, которые могут непосредственно соединяться с разделительной колонкой, интерес к колоночной хроматографии значительно повысился и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) начала применяться для

количественного хроматографического анализа неорганических соединений, особенно анализа следов.

В то время как ВЭЖХ органических веществ посвящено большое число работ, которое все продолжает увеличиваться, применение ВЭЖХ в неорганическом анализе рассматривается менее чем в ста статьях [397]. Меньше половины этих работ посвящено количественному анализу и лишь считанное количество — практическому применению.

Причина этого заключается главным образом в следующем: принято считать, что инструментальные методы — область органического, а не неорганического анализа. Предварительные результаты, полученные при разделении хелатов металлов методом ВЭЖХ, на сорбентах с частицами размером 40—5 мкм (о которых сообщалось в последние годы), говорят о целесообразности более широкого распространения этого метода, тем более что результаты, полученные методом ТСХ, часто могут использоваться для разработки методов разделения посредством ВЭЖХ (см. разд. 1.2.1).

С появлением методов обращенно-фазовой хроматографии и распределительной хроматографии с химически связанными фазами, разработка которых еще продолжается, границы области применения хроматографии значительно расширились. ВЭЖХ весьма полезна для анализа следов, особенно в связи с тем, что она допускает использование селективных и высокочувствительных детекторов (см. разд. 2 гл. II).

В последующих разделах мы будем говорить почти исключительно о работах из области современной колоночной хроматографии в сочетании с детектированием в потоке. Однако, прежде чем перейти к собственно обсуждению работ, следует заметить, что между хроматографией в «принудительном потоке» и «высокоэффективной» хроматографией (хроматография высокого давления) принципиального различия не существует. Различие заключается лишь в размере частиц твердого носителя: в первом случае используются частицы размером 40 мкм, во втором — размером 5—10 мкм.

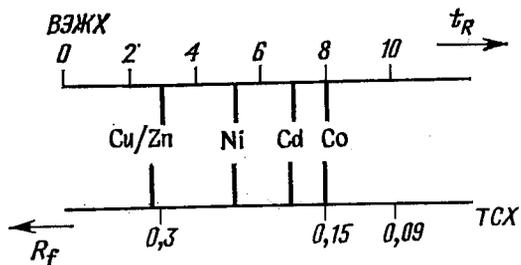


Рис. 9. Разделение методами ТСХ и ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии). Адсорбционная хроматография бензилметилдитиокарбаматов металлов [162].

ТСХ. *Неподвижная фаза:* силикагель; *подвижная фаза:* бензол/циклогексан (3:1 по объему).

ВЭЖХ. *Колонка:* 350×2 мм; *неподвижная фаза:* лихросорб Si 60, размер частиц 40 мкм; *подвижная фаза:* бензол/циклогексан (t_R в минутах).

Таблица 7. Адсорбционная хроматография комплексных соединений металлов методом ВЭЖХ

Исследуемые элементы	Соединения	Литература
Co	Карбонаты	95
Cr	Различные кетокомплексы	195
Fe	Ферроцены	159
Hg	Ртутьорганические соединения	117
Ni	Диалкилдитиокарбаматы	257, 258
Fe и другие переходные металлы	Циклопентадиенильные комплексы	158
Ir, Rh	Трифенилфосфинаты	93
Cu, Ni,	N, N'-Этиленбис(ацетилацетон-имино) комплексы, N, N'-этиленбис(салицилальдиминовые) комплексы (хелатные)	422
Cu, Ni, Co	1,2-Дикетобис(тиобензгидразоны), диалкилдитиокарбаматы,	162
	1,2-дикетобис(тиосемикарбазоны)	161
Hg, Cu, Pb, Zn	Диацетилбис(тиобензгидразоны)	311, 261
Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co	Дитизонаты	423
Co, Ni, Cu	Диэтилдитиокарбаматы	250
Cu, Co, Zn, Pb	N-Дизамещенные дитиокарбаматы	293
Hg, Cd, Pb, Cr, Bi, Cu	Диэтилдитиокарбаматы	259, 311
Zn, Cu, Mn, Ni, Pb, Cr, Co, Cd, Fe	Диэтилдитиокарбаматы	223a
Fe, Co, Ni	8-Меркаптохинолаты	223a
Ni, Pd, Pt, Rh, Ir	1-Окси-2-пиридинтионаты	223a

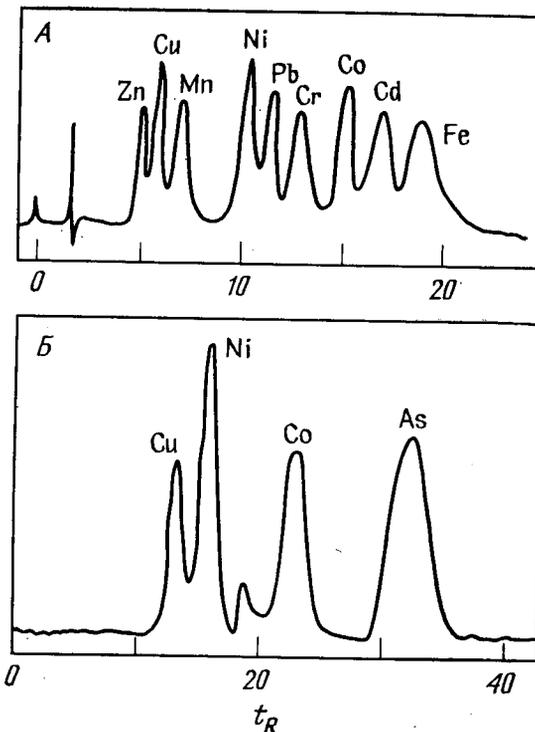


Рис. 10. Разделение дитиокарбаматов металлов методом адсорбционной хроматографии на силикагелях с различным размером частиц. Сравнение эффективности разделения.

А. Разделение диэтилдитиокарбаматов ряда металлов [259]. *Колонка:* 200×4,6 мм; *неподвижная фаза:* лихросорб Si 60, размер частиц 10 мкм; *подвижная фаза:* 10% хлороформа в циклогексане; *линейная скорость:* 0,13 см/с (t_R в минутах); *давление:* 2,5 МПа; *число теоретических тарелок:* около 7000 на метр; *обнаружение:* в УФ-свете при 254 нм; *проба:* смесь, содержащая $5,6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ каждого соединения.

Б. Разделение диэтоксиддиэтилдитиокарбаматов ряда металлов [162]. *Колонка:* 350×2 мм; *неподвижная фаза:* лихросорб Si 60, размер частиц 40 мкм; *подвижная фаза:* 4% ацетонитрила в ССl₄; *скорость потока:* 8 см³/ч (12 мин), далее 20 см³/ч; *число теоретических тарелок:* около 1300 на метр; *обнаружение:* при 360 нм.

1.2.1. Адсорбционная колоночная хроматография

Все работы по адсорбционной хроматографии комплексных соединений металлов методом современной

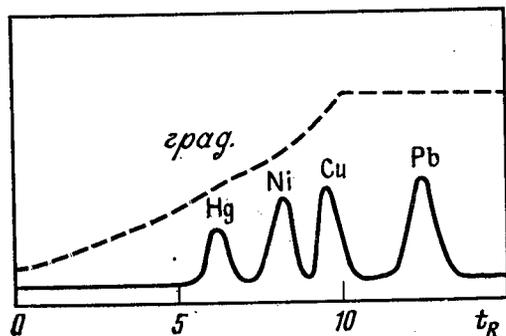


Рис. 11. Адсорбционная хроматография хелатных комплексов (ди-ацетилбистиобензгидразонов) металлов [161].

Колонка: 500×2 мм; неподвижная фаза: лихросорб Si 60, размер частиц 30 мкм; подвижная фаза: *n*-гептан/бензол (град. — градиентное элюирование, от 40 до 100% бензола); скорость потока: 1,5 см³/мин (t_R в минутах); обнаружение: в УФ-свете при 360 нм; проба 50 мкм (содержащая по 10⁻⁹ г каждого металла).

ВЭЖХ, опубликованные до настоящего времени, можно разделить на две группы: 1) разделение некоторых (часто изомерных) хелатов одного или нескольких элементов (табл. 7) и 2) разделение нескольких элементов в виде известных комплексных соединений.

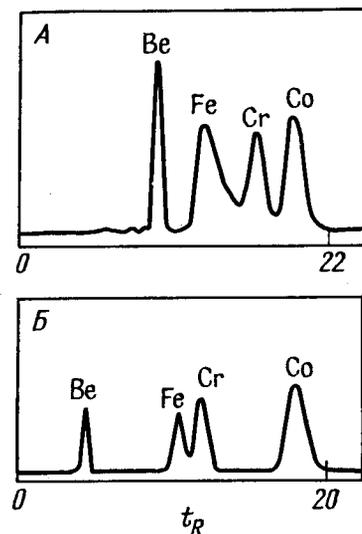
На рис. 9 на примере адсорбционной хроматографии бензилметилдитиокарбонатов металлов показан переход от ТСХ к колоночной хроматографии.

Возможность разделения дитиокарбаматов и дитизонатов методом ВЭЖХ, как и ТСХ (см. разд. 1.1.1), исследовалась наиболее тщательно. Однако для решения практических аналитических задач этот метод до сих пор не применяется. В качестве адсорбентов были опробованы различные силикагели с частицами диаметром от 5—10 до 30—40 мкм. На рис. 10 показано, как происходит разделение на частицах различного диаметра. При правильном выборе сорбентов и хелатов менее чем за 30 мин можно разделить до 10 элементов (рис. 10, А).

Метод ВЭЖХ допускает градиентное элюирование, что позволяет сократить продолжительность анализа и улучшить разделение (см., например, рис. 11). Гради-

Рис. 12. Распределительная хроматография ацетилацетонатов металлов [175].

Колонка: А) 100×2,7 мм; Б) 500×2,7 мм; тройная система фаз: вода/этанол/2,2,4 - триметилпентан; неподвижная фаза: 0,343 : 0,641 : 0,016 (соотношение по массе) на кизельгуре; подвижная фаза: 0,0007 : 0,022 : 0,977 (соотношение по массе); линейная скорость: А) 0,29 мм/с; Б) 2,6 мм/с; обнаружение: в УФ-свете при 310 нм; А: без добавки лиганда к подвижной фазе; Б — с добавкой малой концентрации ацетилацетона к подвижной фазе.



ентный метод необходим, в частности, в том случае, когда некоторые соединения обладают очень низкими значениями R_f при оптимизированном разделении хелатов металлов методом ТСХ, и поэтому их время удерживания в колонке очень высоко.

1.2.2. Распределительная колоночная хроматография

Распределительная хроматография в жидкостных системах до сих пор играет сравнительно скромную роль в анализе неорганических соединений методом ВЭЖХ. Однако довольно много элементов удалось успешно разделить, в частности в виде ацетилацетонатов, используя трехкомпонентные системы (рис. 12), или в виде нитратов (редкоземельных элементов) на силанизованном силикагеле [439, 375].

О применимости химически связанных фаз практически ничего не известно, однако в статье [117а] описано разделение β -кетоамминных комплексов на NH_2 -фазе.

Таблица 8. Распределительная хроматография методом ВЭЖХ

Элемент/соединение	Неподвижная фаза	Литература
Сг/изомерные арентрикар- бонильные комплексы	Карбовакс	142, 430
Сг, Fe/металлоцены	Карбовакс	91
Ацетилацетонаты Be, Cu, Fe, Al, Cr, Ru, Zn, Co, Zr	Трехфазная система	175
Редкие земли/нитраты	Силанизованный силикагель	439, 375
Трансплутониевые эле- менты/соли	Ди-(2-этилгексил)ортофосфор- ная кислота	62
β -Кетоамминные хелатные комплексы Co, Ni, Cu, Pd	3-Аминопропилтриэтоксисилан (химически связанный с сили- кагелем)	117a

1.2.3. Обращенно-фазовая хроматография

Химически модифицированные силикагели, содержащие алкильные группы от C_2 до C_{18} , связанные через атомы кремния, химически стабильны и позволяют с хорошей воспроизводимостью проводить разделение самых различных соединений — от полярных до неполярных, используя в качестве подвижной фазы смеси воды и относительно полярных органических растворителей типа метанола или ацетонитрила.

В литературе описаны примеры успешного разделения хелатных комплексов, содержащих в качестве лигандов основания Шиффа и дитиокарбаматы (табл. 9). Хотя эта самая новая область хроматографии неорганических соединений (где в отличие от обращенно-фазовой ТСХ применяются химически связанные фазы) рассматривается пока лишь в немногих работах, эффективность, присущая таким системам, несомненно, будет способствовать распространению метода. Существенно, однако, что хелаты металлов сравнительно стабильны к воздействию воды и обладают значительной растворимостью в подвижной фазе.

Обращенно-фазовая хроматография непригодна, например, для разделения β -дикетонатов металлов (см.

Таблица 9. Обращенно-фазовая ВЭЖХ

Соединения	Исследуемые элементы	Литература
Металлоорганические со- единения	As, Pb, Hg, Sn Fe	54 137
Комплексы с дибензо-18- краун-6-эфиром	Hg	269
Карбонил- и трифенил- фосфиновые комплексы	Fe, Co, Cu, Cr	94
β -Дикетонаты, β -кетоамминнокомплексы (хелатные)	Cu, Co Cr, Al, Be, Ru, Rh, Fe, Ni	415
Хелатные комплексы с основаниями Шиффа	Ni, Cu, Pd	422
Диэтилдитиокарбаматы	Se, Pb, Ni, Cu (обзор)	392 393, 395
Тетраметилендитиокарба- маты	Cd, Cr, Ni, Co, Pb, Cu, Hg, Zn	395
Тетраденатные β -кетоам- миннокомплексы (хелат- ные)	Co, Ni, Cu, Pd	117a
Пиасселенолы	Se	392, 399, 400
<i>Обращенно-фазовая хроматография ионных пар</i>		
Три (2,2'-биспиридил)- Ru(II)-+ <i>n</i> -гептан- сульфонат	Ru	426
Неорганические анионы+ соли цетилтриметиламмо- ния		335

[415]); в этом случае предпочтительны адсорбционная и распределительная хроматография.

Обращенно-фазовая хроматография ионных пар с применением цетилтриметиламмоний-иона в качестве противоиона описана впервые относительно недавно (рис. 14) как метод разделения ряда анионов. Основные особенности этого нового метода заключаются в следующем: разделение длится менее 10 мин, обнаружение можно проводить в УФ-области. Однако делать выводы о значении этого хроматографического метода для неорганического анализа (он часто применялся для анализа органических соединений) пока еще рано.

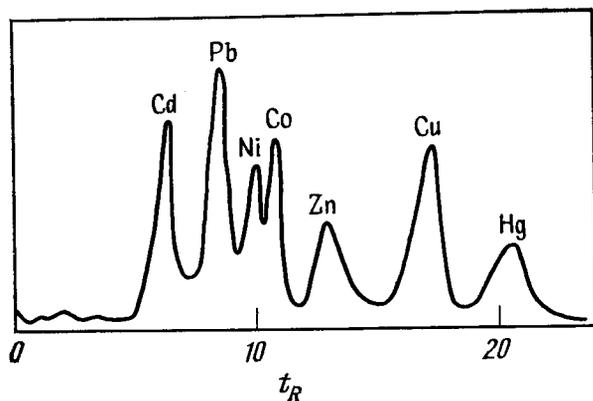


Рис. 13. Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография тетраметилентдиокарбаматов металлов [395].

Колонка: 250×4,6 мм; неподвижная фаза: лихросорб RP-8, диаметр частиц 8 мкм; подвижная фаза: метанол/вода (70 : 30 по объему); скорость потока: 1,2 см³/мин (t_R в минутах); давление: 70 бар; обнаружение: в УФ-свете при 254 нм.

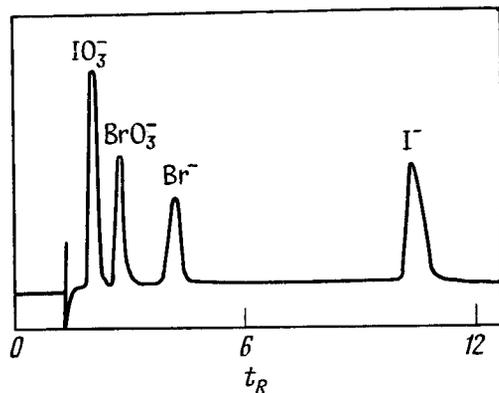


Рис. 14. Обращенно-фазовая хроматография ионных пар [335].

Колонка: 250×4,6 мм; неподвижная фаза: SIL 60-D-CN (хромпак), химически связанная фаза с нитрильными группами; подвижная фаза: метанол/водный раствор, содержащий 0,1 моль/дм³ Na₂HPO₄ и 0,1 моль/дм³ KH₂PO₄ и 0,1% (масса/объем) бромиды цетилтриметиламмония (40 : 60); скорость потока: 2 см³/мин; объем пробы: 10 мкл; обнаружение: в УФ-свете при 215 нм.

1.2.4. Ионообменная и ионная колоночная хроматография

В отличие от обращенно-фазовой хроматографии ионообменная хроматография на сорбентах с малым размером частиц, устойчивых к воздействию давления, уже завоевала прочное место в неорганическом анализе следов. Используя градиентное элюирование, а также изократический режим, можно разделять многочисленные элементы и определять их затем с высокой чувствительностью во фракциях элюата или в проточной ячейке после получения соответствующих производных в дополнительной колонке (post-column) (см. разд. 2.3 гл. II).

Кроме органических полимерных ионообменников применяют материалы типа цеокарба и фосфата циркония, а также жидкий ионообменник — ди(2-этилгексил)-ортофосфорную кислоту (табл. 10).

Таблица 10. Разделение ионов металлов и анионов, а также ионных комплексов на ионообменниках (выборочные данные)

Ионообменник	Исследуемые элементы/комплекс	Литература
Цеокарб	Галогениды	104
Фосфат циркония	Щелочные и щелочноземельные металлы	10, 11
Ди(2-этилгексил)-ортофосфорная кислота	Трансплутониевые элементы	62
Органические полимеры	Хелатные комплексы с аминокислотами: Cu	196
	Комплексы с NTA и EDTA: Cu	197
	Na, K, Pb, Cs	174
	Щелочные металлы, щелочноземельные металлы	132
	As, Bi, Sb—Ni, Pd, Pt—Pb, Cu,	352
	Fe, Hg, Sn	
	Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, Co, Mn	212, 213
	Zn, Pb, Cu, Mn, Ni, Mg, Ca, La,	113
	Th, Zr	
	Cu, Co, Mn, V, Ni	210
	Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, U, Co, Mn,	211
	V, Ni	
	Щелочные металлы	180
	Лантаноиды	92

Продолжение табл. 10

Ионообменник	Исследуемые элементы/комплекс	Литература
	Редкоземельные металлы	63
	Нитрат/нитрит	81
	Политионаты	442, 443
	17 катионов и анионов	367
	Конденсированные фосфаты	444
Хелатные ионообменники с тиогликолевой кислотой (функциональная группа)	Pb, Bi, Hg, Ag, Sn, Sb, Au, Cd, Cu, As	319
8-Оксихинолин, иммобилизованный на силикагеле	13 ионов металлов	182, 184
Ионообменники, содержащие амидные группы	Элементы группы Pt, Au, Th, U, Zr	321
Ионообменники на основе краун-эфиров	Катионы и анионы	30—33
Целлюлозы с химически связанными лигандами:		
1-(2-оксифенилазо)-нафтол-2 (Нурфа)	Fe, Cu, Zn, Pb	58
4-(пиридил-2-азо)резорцин (PAR)	Fe, Cu, U	59, 60
бис(салицилальдегид)-этилендиамин (Salen)	Fe, Cu, U	59, 60

Новые группы ионообменников могут содержать в качестве основы силикагель, с которым химически связаны молекулы 8-оксихинолина или амидные группы, или целлюлозу, в которую введены различные лиганды, или же это могут быть ионообменники на основе краун-эфиров.

Материалы с химически связанными селективными лигандами применяют в первую очередь для обогащения

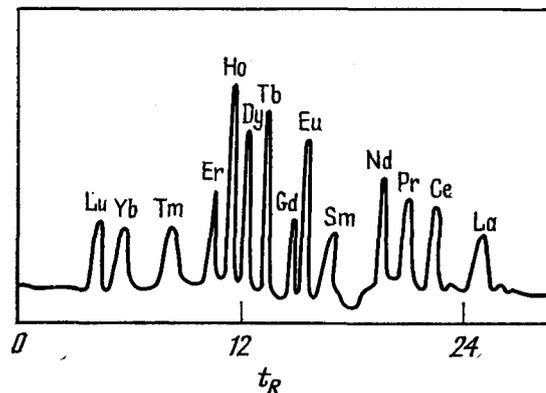


Рис. 15. Ионнообменная хроматография лантаноидов [92].

Колонка: 100×4 мм; неподвижная фаза: аминекс А-5, размер частиц 13 мкм; подвижная фаза: линейное программирование от 0,17 до 1,0 моль/дм³ оксимасляной кислоты в течение 20 мин, рН 4,6; скорость потока: 0,8 см³/мин (t_R в минутах); обнаружение: спектрофотометрия при 600 нм после реакции с арсеназо I.

и выделения отдельных элементов из водных растворов.

Комплексообразующие ионообменники на основе краун-эфиров (циклические полиэфиры) отличаются рядом характерных черт (см. ряд публикаций группы Блазиуса) и, что особенно важно, способны образовывать полиэфирные комплексы. Образование связей сопровождается интенсивным разрушением сольватной оболочки;

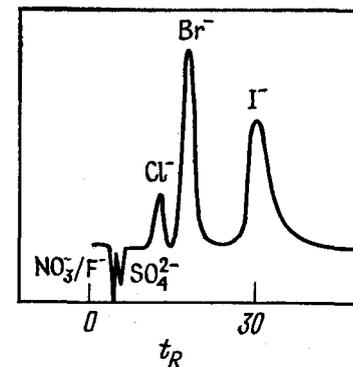


Рис. 16. Ионнообменная хроматография анионов [104].

Неподвижная фаза: цеокарб 225 (кадмиевая форма); подвижная фаза: 0,0025 моль/дм³ ацетата кадмия в воде; скорость потока: 0,4 см³/мин (t_R в минутах); объем пробы: 50 мкл, содержит по 0,1000% каждого сульфата, нитрата, фторида и 10⁻⁴% каждого из галогенид-ионов; обнаружение: методом потенциометрии (микроэлектрод серебро/хлорид серебра), проточная ячейка.

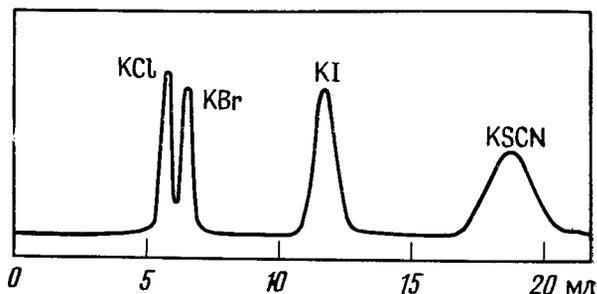


Рис. 17. Разделение различных солей калия на комплексообразующем ионообменнике на основе краун-эфира [32].

Колонка: 300×4 мм; неподвижная фаза: ионообменник, полученный путем конденсации дибензо[21]краун-7-эфира (детали см. в работе [32]); подвижная фаза: вода; скорость потока: 5 см³/ч; давление: 3–15 бар; детектор: дифференциальный рефрактометр; проба: 0,42 мг KCl; 0,60 мг KBr; 1,60 мг KI; 1,77 мг KSCN.

стабильность полиэфирных комплексов зависит от катиона, соответствующего аниона, растворителя (т. е. подвижной фазы) и размера полиэфирного кольца. Поскольку в качестве элюента применяют чистый растворитель, то примеси не попадают в элюат. Опубликованные до сих пор работы показали, что эти ионообменники пригодны для анализа следов и для микроанализа.

Разделение методом ионной хроматографии на колонках проводят при обычном или слегка повышенном давлении или как ВЭЖХ (см. рис. 15 — пример высокоэффективной жидкостной ионообменной хроматографии). Между этим методом и ВЭЖХ резкой границы нельзя провести. Все методы, в которых разделительная колонка непосредственно соединяется с детектором, обычно относят к современной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) независимо от применяемого давления.

Один из вариантов классической ионнообменной хроматографии получил название ионной хроматографии. Он отличается от классического варианта прежде всего тем, что предусматривает непрерывное кондуктометрическое обнаружение и использование двух колонок. Мешающий анализу фон электролита, содержащегося в подвижной фазе, устраняют путем сочетания раздели-

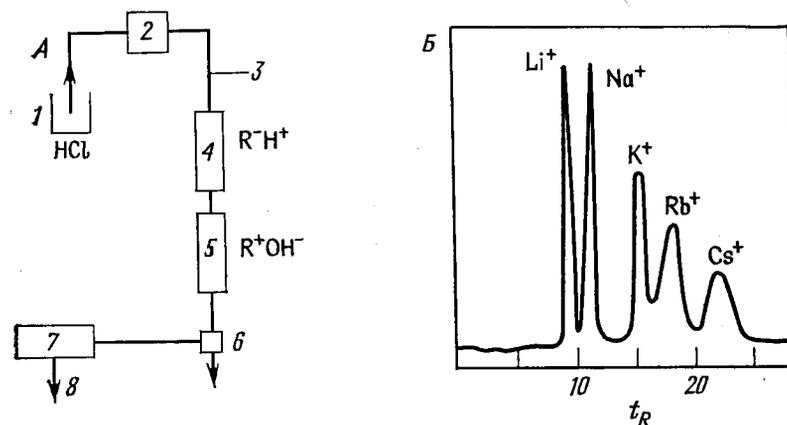


Рис. 18А. Схема прибора для катионообменной хроматографии [367].

1 — резервуар для соляной кислоты, служащей элюентом; 2 — насос; 3 — дозатор проб; 4 — катионообменник (собственно разделительная колонка); 5 — анионообменник (компенсационная колонка) для удаления (нейтрализации) элюента; 6 — кондуктометрическая проточная ячейка; 7 — кондуктометр; 8 — выход к самописцу и интегратору.

Рис. 18Б. Разделение ионов щелочных металлов методом ионообменной хроматографии [367].

Разделительная колонка (4): 250×9 мм; неподвижная фаза: ионообменник из сополимера стирола и дивинилбензола (в H⁺-форме); компенсационная колонка: 270×9 мм; неподвижная фаза: дауэкс I×8 (OH⁻-форма); подвижная фаза: 0,01 н. HCl; скорость потока: 160 см³/ч (t_R в минутах); проба: 0,1 см³ (по 0,01 моль/дм³) хлорида каждого щелочного металла; детектор: кондуктометр с проточной ячейкой.

тельной колонки с другой дополнительной компенсационной (подавляющей) колонкой, в которой элюенты нейтрализуются. Таким путем соляную кислоту, которую часто применяют для разделения катионов, можно нейтрализовать путем конверсии до воды при помощи ионообменников в OH⁻- и Cl⁻-форме. Применение этой новой техники анализа описано в монографии, изданной в 1978 г. под редакцией Савицкого, Мюлика и Витгенштейна [342], которая посвящена анализу окружающей среды. Примеры ионной хроматографии приведены в гл. III. Первая статья, посвященная этому методу, была опубли-

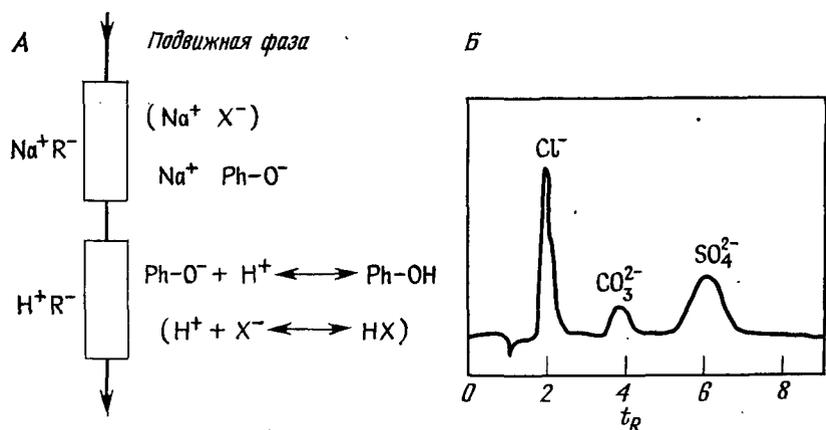


Рис. 19А. Принцип анионной хроматографии при применении раствора феноксида натрия в качестве подвижной фазы [367].

Na⁺R⁻ — ионообменник, предназначенный для разделения анионов; H⁺R⁻ — компенсационная колонка; Ph—O⁻ — феноксид-ион.

Рис. 19Б. Разделение ионов, содержащихся в речной воде, методом ионной хроматографии [367].

Разделительная колонка: 300×2,8 мм; неподвижная фаза: дауэкс 2; компенсационная колонка: 250×9 мм; неподвижная фаза: дауэкс 50W×8 (H⁺-форма); подвижная фаза: 0,015 моль/дм³ феноксида натрия; скорость потока: 64 см³/ч; проба: 0,01 мл речной воды.

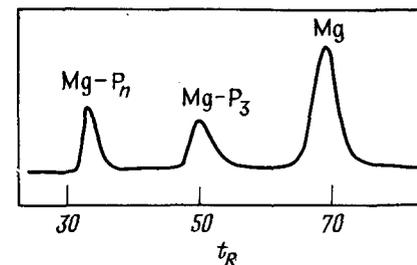
ликована в 1975 г. [367]; в ней излагаются принципы метода (см. рис. 18 и 19)*.

1.2.5. Гель-хроматография

В последние пять лет предпринимались попытки решить специфические проблемы разделения в неорганическом анализе при помощи современной гель-хроматографии, используя для этого различные материалы. Данный метод особенно пригоден для анализа таких неорга-

* См. также обзорную статью: Шпигун О. А., Золотов Ю. А., Заводская лаборатория, 48, 414 (1982). Более подробное изложение метода ионной хроматографии дано в книге: Фритц Д., Гиерде Д., Поландт К. Ионная хроматография. — М.: Мир, 1984. — Прим. ред.

Рис. 20. Гель-хроматография фосфатов магния [226]. Mg-P₃ — комплекс трифосфата магния; Mg-P_n — полифосфат магния [комплекс магния с солью Керрола (KPO₃)_n].



Колонка: 975×15 мм; неподвижная фаза: сефадекс G25; подвижная фаза: 0,08 моль/дм³ NH₃, 0,02 моль/дм³ NH₄Cl, 1,03·10⁻⁵ моль/дм³ MgCl₂ (pH 10); проба: 0,101 мкмоль P₃ 0,495 мкмоль P_n (основываясь на единицах PO₃); 0,515 мкмоль Mg; обнаружение: методом атомно-абсорбционной спектроскопии при 285,2 нм.

нических солей, как конденсированные фосфаты. Публикации, приведенные в табл. 11, носят пока лишь теоретический характер и посвящены таким вопросам, как диссоциация дитизонатов [86] и распределение ацетилацетонатов [339, 340], и, кроме как для разделения конденсированных фосфатов, этот метод на практике пока не применяется.

Таблица 11. Колоночная хроматография комплексов металлов и неорганических ионов на гелевых материалах

Соединения	Исследуемые элементы	Литература
Ацетилацетонаты	Co, Cr Co, Fe, Cr, Al, Cu, Ni, Be	448, 340 339
Дитизонаты	Различные металлы	86
Ацетилацетонаты	Cr	384, 385
Тиотеноилтрифторацетилацетонаты	Различные металлы	387
Хлорокомплексы	Pt, Pd	256
Неорганические соли		40
Анионы		85
Фосфаты	Mg, Cu	451
Пиро-, три- и тетрафосфаты	Mg	226, 450

2. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ГХ)

В период между 1950 и 1960 гг., т. е. в начальный период развития газовой хроматографии, ее использовали для разделения не только многочисленных органических соединений, но и неорганических газов и простых летучих неорганических соединений, таких, как галогениды и гидриды, осуществляемого в основном методами газоадсорбционной хроматографии*.

В начале 60-х годов постепенно начало возрастать значение распределительной газовой хроматографии; этому способствовало увеличение числа пригодных для ГХ неподвижных фаз. Кроме того, к этому времени было синтезировано большое число новых хелатов металлов, которые можно успешно разделять методом ГХ и определять при помощи различных высокочувствительных детекторов. В обзоре Рюссела и Тёльга [701] приведено уже более 600 ссылок (вплоть до 1971 г.), касающихся применения ГХ для разделения и определения неорганических соединений.

Большие надежды, которые возлагались в то время на ГХ как на метод элементного анализа, и в особенности как на метод анализа следов, оправдались лишь отчасти. Олигоэлементный анализ (анализ смесей, содержащих немного элементов) и многоэлементный анализ описаны лишь для нескольких случаев, имеющих практическое значение. При этом затруднения заключаются не в недостаточной разделительной способности или эффективности разделения, а в том, что возникают многочисленные проблемы, связанные с особенностями поведения сравнительно мало летучих неорганических соединений в газовой фазе и с взаимодействием этих соединений с материалом колонок и другими основными частями хроматографов. Несмотря на эти затруднения, газохроматографическое разделение в сочетании с обнаружением

* Эти вопросы рассматриваются в обстоятельном, не утратившем своего значения и до настоящего времени обзоре Я. Янака, посвященном хроматографическому анализу газов (Успехи хроматографии, — М.: Наука, 1972), а также в кн.: *Анвер Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ.* — М.: Химия, 1976. — *Прим. ред.*

чувствительными и селективными детекторами завоевало прочное место в анализе многих элементов, и особенно в анализе следов, как это показывают многочисленные примеры, приведенные в гл. III.

В органическом анализе задача ГХ заключается главным образом в разделении сложных смесей веществ, причем обычно летучих, на индивидуальны компоненты. В то же время в неорганическом анализе ГХ чаще используется для удаления веществ, мешающих анализу или для повышения селективности разделения путем специальных методов подготовки проб (получения производных и экстракции) и с целью подготовки проб для количественного анализа при помощи системы детекто-

Таблица 12. Группы соединений, в принципе подлежащих анализу методом «неорганической газовой хроматографии»

Группа	Примеры
А. Газообразные элементы, пары элементов и металлов	N_2 , O_2 , идеальные газы Zn, Cd, S, P
Б. Неорганические соединения Оксиды Галогениды Соединения водорода	CO , CO_2 , оксиды азота As, Sb, Sn, Ti, U и т. д. Силаны, бораны, H_2S , NH_3 , производные As, Sb и т. д. Лиганды:
В. Хелаты металлов	β -дикетоны, β -трикетоны, β -кет- тоамины, салицилальдимины, ди- этилдитиофосфаты, диэтилдитио- карбаматы Смешанные лиганды: β -дикетоны и диметилформамид, дибутилсульфоксид, трибутил- фосфат
Г. Металлоорганические и эле- ментоорганические соедине- ния	Si, Ga, Sn, В, Р, As, Sb, Se, Te, Hg, Pb и т. д.
Д. Различные органические со- единения (полученные из не- органических соединений)	Например, триэтилфторсилан (оп- ределение F), иодацетон (I), 1,2- дибромциклогексан (Br), пиаселе- нолы (Se), триалкильные (или си- льные) эфиры неорганических кислот

ров, расположенных за хроматографической колонкой.

В табл. 12 приведена сводка основных групп неорганических соединений и материалов, которые можно анализировать методом ГХ.

Элементный анализ возможен также в тех случаях, когда нелетучие хелаты подвергают обратимому разложению с образованием летучих соединений; например, никель анализируется в виде полихлорксантата [748], рутений — в виде хелатного комплекса с тиосемикарбазидом [470].

Таблица 13. Книги и обзоры по газовой хроматографии неорганических соединений

Автор	Название	Год издания
J. Tadmor	Gas chromatography in inorganic chemistry, Chromatogr. Rev., 5, 223 (109 ссылок; описано разделение газов и жидкостей)	1963
R. S. Juvet, F. Zado	Inorganic gas chromatography, Advances in chromatography, New York, M. Dekker	1965
Р. Мошьер, Р. Сиверс	Газовая хроматография хелатов металлов. — М.: Мир	1967
G. Spauk, H.-J. Berg	Gas-Chromatographie in der Metallurgie. Eine Anleitung für die Laborpraxis, Leipzig, Dtsch. Verlag f. Grundstoffindustrie	1970
H. Rüssel, G. Tölg	Anwendung der Gas-Chromatographie zur Trennung und Bestimmung anorganischer Stoffe, Fortschritte d. chem. Forschung, 33, 1 (629 ссылок; обзор работ, опубликованных вплоть до 1971 г.)	1972
G. Guiochon, C. Pommier	Gas chromatography in inorganics and organometallics, Ann. Arbor Sci Publ., Ann Arbor, Michigan	1973
J. A. Rodrigues-Vasques	Quantitative inorganic analysis by gas chromatography, a review, Anal. Chim. Acta, 73, 1 (190 ссылок; количественный анализ, указаны области применения)	1974
P. C. Uden, D. E. Henderson	Determination of metals by gas chromatography of metal complexes, a review; Analyst, 102, 889 (218 ссылок; описаны разделение хелатов металлов, детекторы, области применения)	1977
G. Schwedt	Chromatography in inorganic trace analysis. Topics in Current chemistry, 85, 159 (117 ссылок; анализ следов, области применения)	1979

Таблица 14. Сорбенты, используемые при разделении неорганических веществ методом адсорбционной ГХ

Сорбент	Типичные примеры разделения	Литература
Оксид алюминия	O ₂ , N ₂ , CO ₂	592
Оксид алюминия (+Na ₂ MoO ₄ , NaCl, LaCl ₃)	Инертные газы	562
Оксид бериллия	H ₂ S, H ₂ O, NH ₃	531
Силикагель	O ₂ /N ₂ , CO ₂	541
Специальный силикагель	CO ₂ , COS, H ₂ S, CS ₂ , SO ₂	776
Силикагель	O ₂ , O ₃	593
	CO ₂ , H ₂ S, SO ₂	639
Оксид хрома(III)	O ₂ , N ₂ , Ar, He	626
Глинистые минералы:		
аттапульгит, сепиолит	O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂	643
горнит	O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂	643
Каолин	He, O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂	530
Цеолит	H ₂ , CO	782
Фториды натрия и лития, оксид алюминия	MoF ₆ , SbF ₅ , UF ₆ , F	669, 670
Кварцевые гранулы	Ta, Re, Ru, Os, Ir: оксиды, гидроксиды	753
Тетрахлороферрат (III) натрия (NaFeCl ₄)	SbCl ₃	708
Хромосорб 102	Гидриды	682
Графит	NH ₃ , N ₂ , H ₂	679
Синтетический алмаз	CF ₂ O, CO ₂	590
Углеродистые молекулярные сита	CO ₂ , H ₂ S, SO ₂	497
Молекулярные сита	Изотопы водорода	526
Углеродистые молекулярные сита	O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , NO ₂ , SO ₂	538, 756
Молекулярные сита	CO ₂ , CO, COS, H ₂ S в гелии	503
Смолы XAD	NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S, CO, CO ₂ , H ₂ O	553
Полистирол	H ₂ O, CO ₂	594
Порapak Q (пористый полимер)	H ₂ S, SO ₂ , CO ₂	491
Порapak Q	GeH ₄ , SnH ₄ , AsH ₃ , SbH ₃	609
Порapak QS (полимеры)	H ₂ S, CH ₃ SH, (CH ₃) ₂ S, (CH ₃) ₂ S _x , SO ₂	534
Порapak	PH ₃	573
Порapak Q	Тетраметилолово	625
Порapak P	Хлориды Si, Sn, Ge, P, As, Ti, V, Sb	661
Порapak	Алкилгалогениды	640
Порapak Q	CICN	654, 655
Тефлон	F, MoF ₆ , SbF ₅ , SbF ₃	668
Сефадекс (полимер декстрана)	H ₂ O из органических растворов	525

^a Калибровочные газы рассматриваются в статье [502]. Неспецифические эффекты, наблюдаемые при разделении методом адсорбционной ГХ, обсуждаются, например, в статье [562].

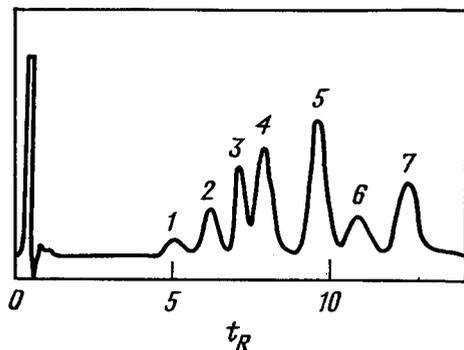


Рис. 21. Разделение изотопов водорода методом ГХ [526].

Колонка: 2000×2 мм; адсорбент: молекулярное сито 4А (Юнион Карбайд Корп.), диаметр частиц 0,25–0,31 мм, активированное при 250°C в атмосфере гелия; температура колонки: –148°C (газовый хроматограф, снабженный криостатом); газ-носитель: гелий; скорость потока: 80 см³/мин (t_R в минутах); детектор: катарометр; проба: искусственная смесь. 1 — $p\text{-H}_2$; 2 — $o\text{-H}_2$; 3 — HD; 4 — HT; 5 — D₂; 6 — DT; 7 — T₂.

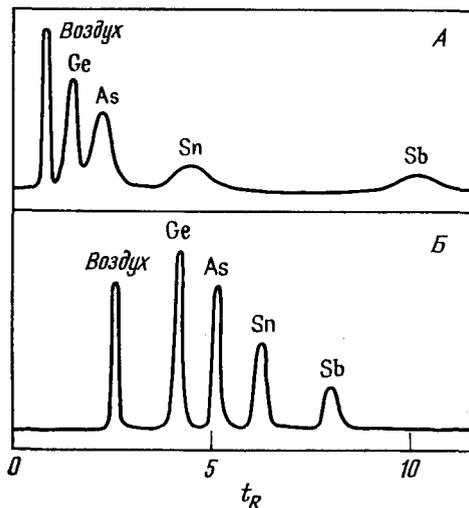


Рис. 22. Разделение гидридов элементов методом ГХ на порпаке [609].

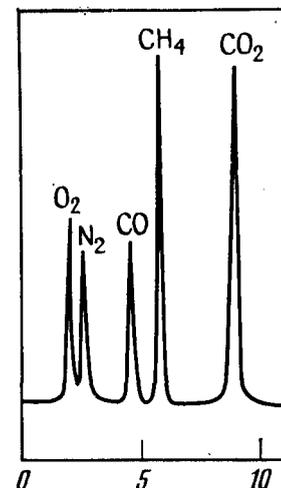
Стеклоянная колонка: 91 см длиной; сорбент: порпак; температура колонки: А) –85°C; Б) программирование температуры от 75 до 120°C (8°C/мин); газ-носитель: азот (водород); скорость потока: не указана (t_R в минутах); детекторы: масс-спектрометр, катарометр, атомно-абсорбционный спектрофотометр; проба: гидриды, получаемые восстановлением NaBH₄ растворов в соляной кислоте, объем 5 мл.

2.1. Газоадсорбционная хроматография

Газоадсорбционную хроматографию применяют главным образом для разделения газов (см. табл. 14). В монографии Киселева и Яшина [619] рассмотрены основы этого метода и описано его применение для неорганического и органического анализа газов и жидкостей. Обзор Холлиса [595] (39 ссылок) посвящен применению пористых полимеров.

Рис. 23. Разделение неорганических газов методом ГХ на глинистом минерале сепиолите [643].

Колонка: 800×4 мм; адсорбент: сепиолит валекас (глинистый минерал из группы горнита), размер частиц 60–80 меш; температура колонки: программируется от –78 до +70°C (детали см. в работе [643]); детектор: катарометр; минимальная высота тарелки: 0,18 см. Результаты разделения сравнимы с получаемыми на молекулярных ситах 5А с добавкой 9,5% воды.



Основные материалы, применимые для разделения неорганических и органических веществ, приведены в табл. 14. Лишь некоторые из этих материалов, в частности молекулярные сита и пористые полимеры (например, порпаки, см. [491]), пригодны в качестве сорбентов для количественного анализа: для них характерны слабая остаточная адсорбция и незначительное образование хвостов пиков элюируемых соединений. На молекулярных ситах, как выяснилось, можно проводить разделение изотопов водорода (рис. 21), а такие неорганические вещества, как NaF, LiF и Al₂O₃, а также органический полимер тефлон пригодны для анализа вызывающих коррозию неорганических соединений фтора [668–670].

Различные порпаки широко применялись при разделении смесей гидридов (рис. 22), соединений, содержащих серу, алкилгалогенидов, а также хлоридов металлов (табл. 14). Оксид хрома(III), используемый в качестве адсорбента в газоадсорбционной хроматографии, необходимо предварительно активировать [626], а силикагель — дезактивировать вне колонки после обработки кислотами [776]. Для разделения смесей O₂, N₂, CO и CO₂ с успехом применяли различные глинистые минералы (каолинит, горнит, аттапульгит и сепиолит) (рис. 23).

Таблица 15. Высокотемпературная газовая хроматография (термохроматография)

Соединения: элементы	Неподвижная фаза/температура, °С	Литература
Бромиды: трансактиниды	Никелевая трубка/градиент 800—100	813
Хлориды: Те, Nb, Мо, Тс	Кварц + хлориды щелочных металлов/350	466, 697
Хлориды (с комплексобразованием): I, Те, Sb, Sn, In, Cd, Zr, Hf, Nb, Та, Мо, Тс, Re, Ru, Os	KCl, CsCl, NaCl, BaCl ₂ /300	781
Оксиды, гидроксиды: Тс, Re, Ru, Os, Iг (в потоке O ₂ или O ₂ — H ₂ O)	Кварцевые гранулы/1500	753
Хлориды, оксихлориды: I, Sb, Мо, Тс, Re, Nb, Zr	Графит, кварц, кварц + CsCl, MgCl ₂ , KCl/800	696
Хлориды, оксиды, бромиды	Силикагель, графит/800	698
Хлориды	Хлориды щелочных металлов/450—1000	777

Дальнейшие примеры, приведенные в работах, опубликованных до 1968 г., можно найти в монографии Киселева и Яшина.

В последние годы появились сообщения, описывающие частичное разделение высококипящих галогенидов, оксидов и гидроксидов при температурах вплоть до 1500°C в специальной аппаратуре, которая еще не выпускается. Этот высокотемпературный вариант газовой хроматографии называют также термохроматографией. Имеющиеся данные пока еще недостаточны для того, чтобы решить окончательно, включает ли этот метод реальные процессы хроматографического разделения (адсорбционные процессы) на адсорбентах (кварце, графите и силикагеле) или же он представляет собой вариант особенно эффективной термодистилляции в колонке. Вследствие высоких температур разделения необратимые адсорбционные эффекты при разделении оксидов и гидроксидов этим вариантом ГХ при применении в качестве газа-носителя, например кислорода и смесей кислород/вода, не наблюдаются. В работах [460, 697] описа-

но разделение радиоактивных компонентов. На колонках, заполненных хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов и кварцем, пропитанным этими материалами, можно разделять многие элементы в форме комплексных хлоридов после их испарения [781].

Работы, опубликованные до настоящего времени, оказали лишь малое влияние на практическую аналитическую работу.

2.2. Распределительная хроматография

2.2.1. Неорганические соединения

Неорганические газы разделяют главным образом методом адсорбционной ГХ (см. табл. 14). Сводка неподвижных фаз, пригодных для газожидкостной хроматографии серусодержащих газов, приведена в статье Ронкайнена и соавторов (1973 г.). Органические полимеры, содержащие галогены или псевдогалогены, применяются для разделения серу-, хлор- и фторсодержащих газов (табл. 16).

Особое внимание при ГХ летучих **хлоридов металлов** и **металлоидов** на умеренно полярных и неполярных силиконовых маслах, маслах Kel-F или восках должно уделяться устранению влаги. Газ-носитель следует подвергать специальной сушке, чтобы избежать гидролиза разделяемых веществ; кроме того, необходимо устранить остаточную активность твердых носителей путем повторного введения анализируемых смесей, а также путем тщательной дезактивации (силилирования). Реакционная способность смесей хлоридов, содержащих значительное количество свободного хлора, по отношению к сорбентам рассмотрена Париссакисом и др. [661]. Низкоплавкие неорганические вещества, например FeCl₃·6H₂O (точка плавления 37,8°C), сплав натрия и ртути (точка плавления 46,7°C) и металлический галлий (точка плавления 29,8°C), применяли в качестве неподвижных фаз для разделения металлов [778].

Хлориды редкоземельных металлов разделяли методом ГХ на стеклянных капиллярных колонках при темпе-

Таблица 16. Распределительная ГХ неорганических соединений

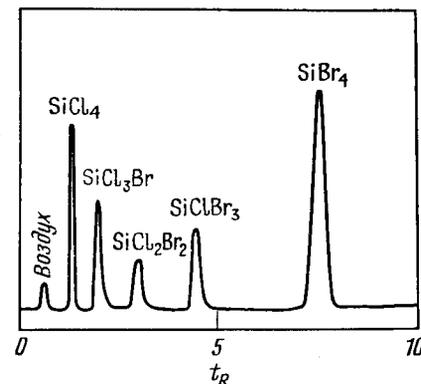
Соединения	Неподвижные фазы	Литература
<i>Неорганические газообразные соединения</i>		
CO, CO ₂ , COCl ₂ , HCl, Cl ₂	Арохлор 1232 (хлорированные ди- и полифенилы)	469
H ₂ S, SO ₂ , CH ₃ SH	H ₃ PO ₄ /циансиликон XE-60	505
Cl ₂ , ClF, ClF ₃ , HCl, OCl ₂ , OF ₂ , ClO ₄ F, ClO ₃ F	Политрифтормонохлорэтиленовые масла — Kel-F	572
<i>Галогениды</i>		
Тетрагалогениды Si	Неполярные метилсиликоновые масла	647
AsCl ₃ , SnCl ₄	Масло галокарбон 6-00	533
SiCl ₄ , TiCl ₄	Полимерный воск-Kel-F	729, 730
SiCl ₄ , GeCl ₄ , SnCl ₄ , TiCl ₄	Силикон DC-550, апиезон L, полиэтиленгликоль, FeCl ₃ ·6H ₂ O, сплав Na-Hg, металлический Ga	778
<i>Тетрахлориды</i>		
Si, Sn, Ge, Ti, V и PCl ₃ , POCl ₃ , AsCl ₃ , SbCl ₅	Силиконовое масло Kel-F, апиезон L	661
SiCl ₄ , SnCl ₄ , TiCl ₄	Нитробензол, силиконовое масло FF 7100, апиезоновые смазки N	801
<i>Гидриды</i>		
Гидриды бора	Силикон OV-17	738
AsH ₃ , PH ₃ , GeH ₄ , SiH ₄ , H ₂ S, H ₂	Силиконовое масло	535
<i>Элементы</i>		
P	Силикон OV-1, SE-30	457
S	Силиконовое масло E301	517

ратурах вплоть до 250°C в виде комплексных соединений с хлоридом алюминия [814].

Исследованы соотношения между объемами удерживания и соответствующими числами атомов брома и йода, а также точками кипения смешанных **галогенидов кремния** и хлоридов других элементов IV группы [647, 778]. Хлориды могут также применяться для количест-

Рис. 24. Разделение хлорбромсиланов методом ГХ [647].

Колонка из нержавеющей стали V2A: 3000×3 мм; сорбент: 5% метилсиликонового масла АК 12500; температура колонки: 90°C; газ-носитель: водород, скорость потока: 2,5 дм³/ч; детектор: катарометр (200 мА); предел обнаружения: 1,7 мкг SiCl₄ — 35 SiBr₄.



венного анализа элементов, в частности в промышленных продуктах.

Разделение **гидридов** элементов III — V групп можно осуществлять не только методом газоадсорбционной хроматографии, но и при помощи ГЖХ на различных силиконовых маслах. Гидриды бора были разделены при применении программирования температуры [738].

Фосфор и серу в элементном состоянии удалось разделить, используя в качестве неподвижных фаз различные силиконы. Температура колонки составляла 100—120°C для фосфора (возможно также разделение гидридов фосфора) и 245°C для серы. Большинство сообщений о ГХ неорганических соединений опубликовано ранее 1970 г.; ссылки на более поздние публикации можно найти в статье Рюсселя и Тёльга (1972 г.)*.

2.2.2. Металлоорганические соединения

Многие органические соединения металлов и большинство элементов III — VI групп, а также органические соединения ртути могут испаряться без разложения

* Общее и практическое рассмотрение проблем анализа нестабильных и реакционноспособных соединений см. в книге: Иванова Н. Т., Франгуляна Л. А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционных соединений. — М.: Химия, 1979. — Прим. ред.

(табл. 17). При комнатной температуре большинство алкильных производных — газообразные или жидкие соединения, а арильные производные — жидкие или чаще твердые.

Таблица 17. Температуры плавления и кипения некоторых стабильных металлоорганических соединений

Элемент	Органический радикал	Температура, °C	
		плавления	кипения
As	Трифенил	60	232 (14 мм рт. ст.)
Bi	»	78	360
Ge	Тетразтил		163,5
Hg	Диметил Дифенил		92
		121	300 (204 при 10,4 мм рт. ст.)
Pb	Тетразтил Тетрафенил		83 (15 мм рт. ст.)
		225	—
Se	Дифенил	2,5	301
Si	Тетразтил Тетрафенил		153,7
		234	—
Sn	Тетраметил Тетразтил		76,6
			175
	Тетрабутил		145 (10 мм рт. ст.)
Te	Дифенил		174 (10 мм рт. ст.)

В отношении применяемых неподвижных фаз ГХ **металлоорганических соединений** сходна с ГХ органических соединений; наиболее пригодны и в том и в другом случае силиконовые материалы и полимерные эфиры (табл. 18).

Работы, посвященные этой области хроматографии, можно разделить на три следующие группы:

1. Разделение различных органических производных одного элемента (применяется в препаративной химии органических соединений германия и олова).

2. Количественный анализ металлоорганических соединений, встречающихся в окружающей среде (особенно свинца и ртути) (см. разд. III.4).

Таблица 18. Газовая хроматография металло- и элементно-органических соединений^a

Элемент: соединение	Неподвижная фаза	Литература
As		
Алкил- и ариларсаны, перфтор- и броморганические соединения	SE-30, воск Kel-F 400	570
Трифениларсан	Силикон DC-200 Карбовакс 20М	599a 752
Акиларсаны	Карбовакс 20М	763, 764
Производные метиларсина	Карбовакс 20М/2-нитротерфталевая кислота (FFAP)	761
Диэтилдитиокарбамат метиларсина	OV-17	532
Ge		
Алкилгерманы, алкилдигерманы	Сквалан, карбовакс 4000, силикон 701	715
Германийорганические соединения, содержащие халькогены	Апиезон L, карбовакс 20М	499
Hg		
Производные фенилртути	Диэтилглицольадипинат	488
Алкил- и арилпроизводные ртути	Смешанные (обзор)	685
Дифенилртуть	Карбовакс 20 М	752
Дифенилртуть, хлорид фенилртути	Этиленглицольсукцинат	638
Пентафторфенилртуть	Дексил 300, дулопак, карбовакс 400	651
Ртутьорганические соединения	FFAP	761
Диалкилртуть	OV-17, QF-1	721
P		
Алифатические дифосфиты	Дистеарилпентаэритритдифосфит, тетракис(нонилфенил)полипропиленглицольдифосфит	811
Эфиры фосфорной кислоты	OV-1, OV-101	636
Pb		
Алкилсвинец	OV-101	678
Тетраалкилсвинец	OV-1	522, 523
Se		
Диметилселенид	OV-1	521
Диметилдиселенид	Полиметафениловый эфир (5-членное кольцо), карбовакс 20М, силикон DC-550	543

Продолжение табл. 18

Элемент: соединение	Неподвижная фаза	Литература
Si		
Метилфторсиланы, метилполисилоксаны	SE-30	583
Алкилсиланы	Силиконовые масла	671
Метил(пропил)диметилцикло- силоксаны	Метилтрифторпропилсило- ксаны	807
Тетраалкоксиланы	Циансиликон GEXE-60	542
Тетраалкоксиланы	Циансиликоны и апиезон L	663
Тетраалкоксиланы	Циансиликоны и апиезон M	664
Силатраны	Апиезон L, OV-17, OV-225	720 559
Sn		
Производные бутилолова	Силиконы, реоплекс 400 (полипропиленгликольадипинат), карбовакс (полиэтиленгликоль)	779
Галогениды бутил-, октил- и фенилолова	Силиконовое масло	779
Органические соединения олова	Апиезон L, неопентилгликольсукцинат	676
Производные фенилолова	OV-17	735
Фенилпроизводные селена, теллура, ртути, мышьяка, сурьмы, висмута	Карбовакс 20 M	752a
Метилпроизводные мышьяка, сурьмы, селена, олова	Силиконовые каучуки, додецилбензосульфат натрия	641
Различные органические соединения германия, олова, кремния	Апиезон L, SE-30, QF-1, XE-1112, о-нитротолуол	557
Карбонилы железа, хрома, молибдена, вольфрама	Сквалан/апиезон L	672
Комплексные соединения хрома (метилбензолтрикарбонилпроизводные)	SE-30	617

^a Выборочные данные; ссылки на оригинальные работы, опубликованные до 1971 г., см. в обзоре Рюссела и Тельга [701].

3. Количественный элементный анализ следов после превращения неорганических соединений в элементноорганические.

В результате циклических процессов, происходящих в окружающей среде, неорганические соединения мышья-

ка, ртути, свинца и селена превращаются в органические (в первую очередь в метилзамещенные) производные, которые гораздо более токсичны, чем исходные неорганические. Если газовый хроматограф оборудован высокочувствительным селективным детектором, то метод чрезвычайно полезен для анализа этих соединений.

Неорганические соединения, в особенности галогениды, можно обрабатывать различными алкилирующими или арилирующими агентами (табл. 19) и затем анали-

Таблица 19. Реагенты, применяемые для алкилирования и арилирования в ГХ металлоорганических и элементорганических соединений

Реагент	Предварительная реакция	Литература
Дифенилмагний	Арсиндиэтилдитиокарбамат → трифениларсан	752
Тетраметилолово	$Hg^{2+} + (CH_3)_4Sn \rightarrow CH_3HgCl + (CH_3)_3SnCl$	685
Фенилмагнийбромид	Диэтилдитиокарбаматы Se, Te, Hg, As, Sb, Bi → фенилпроизводные перечисленных элементов	752a
	Тионалиды As, Sb → трифенилпроизводные As, Sb	764
Тетрафенилборат натрия	$4HgCl_2 + NaBPh_4 + 3H_2O \rightarrow 3HCl + NaCl + B(OH)_3 + PhHgCl$	638, 810
Фенилсульфиновая кислота	$PhSO_2H + HgCl_2 \rightarrow PhHgCl + SO_2 + HCl$	605
Пентафторбензолсульфинат лития	$PhSO_2Li + Hg^{2+} \rightarrow (PhSO_2Hg^+) \rightarrow SO_2 + PhHg^+$	651
Триметилсилилпентилсульфонат натрия		606
Пентацианометилкобальт(III)	$Hg^{2+} + (Co(CN)_5CH_3)^{3-} \rightarrow$ производные CH_3Hg	810

зировать методом ГХ. Некоторые из перечисленных в табл. 19 агентов можно использовать только в неводных средах. Именно по этой причине As, Se, Te, Hg, Sb и Bi сначала экстрагируют в виде диэтилдитиокарбаматов из водных растворов [752, 752a] или, как, например, As и Sb, осаждают в виде тионалидов [764], а затем, после удале-

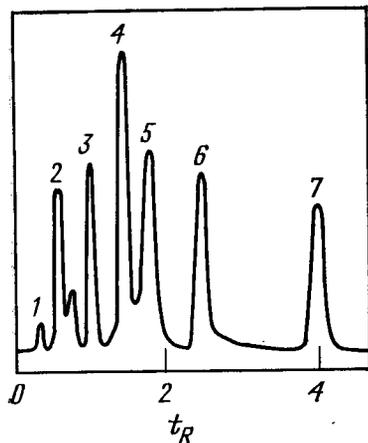


Рис. 25. Разделение алкиларсанов методом ГХ [763].

Колонка: кварцевый капилляр 250×0,5 мм; неподвижная фаза: 5% карбовакса 20 М на хромосорбе 101, размер частиц 80/100 меш; температура колонки: 175°C; газ-носитель: аргон; скорость потока: 100 см³/мин (t_R в минутах); детектор: микроволновый эмиссионный спектрометр, плазма при 5–20 мм рт. ст., длина волны 228,8 нм; проба: продукты восстановления NaBH₄ алкиларсиновых кислот; обогащение в охлаждаемой ловушке. 1 — воздух; 2 — AsH₃; 3 — CH₃AsH₂; 4 — (CH₃)₂AsH + C₂H₅AsH₂; 5 — (CH₃)₃As; 6 — C₃H₇AsH₂; 7 — C₄H₉AsH₂.

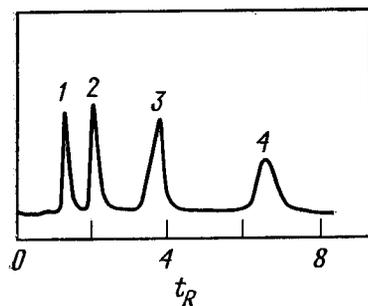


Рис. 26. Разделение карбониллов металлов методом ГХ [672].

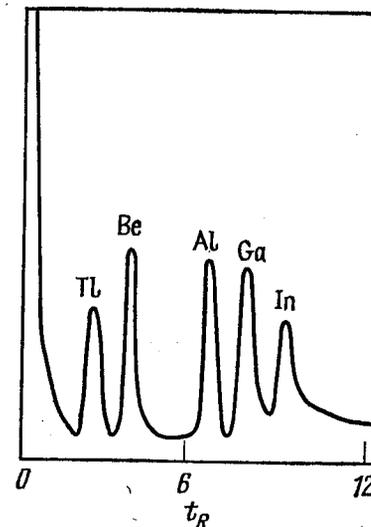
Колонка: 1000×2 мм; неподвижная фаза: 25% сквалана на хромосорбе Р, промытом кислотой, размер частиц 80/100 меш; температура колонки: 90°C; газ-носитель: гелий; скорость потока: 33 см³/мин; проба: искусственная смесь, 10 мкл раствора. 1 — Fe(CO)₅; 2 — Cr(CO)₆; 3 — Mo(CO)₆; 4 — W(CO)₆.

ния органического растворителя или после сушки вводят в реакцию с дифенилмагнием или реагентом Гриньяра (фенилмагниибромидом) (растворитель — диэтиловый эфир).

Органические производные ртути получают метилированием или фенилированием водных растворов ее хлоридов различными реагентами [810]. При хроматографировании этого элемента возможны реакции между твердым носителем и, например, дифенилртутью, в результате чего образуются хлорид ртути(II) и фенилхлорид ртути(II) [638]. Установлено, что трифенилвисмутан разделяется в колонке, тогда как трифениларсан пригоден

Рис. 27. Разделение трифтороацетилацетонатов металлов методом ГХ [749].

Стеклоянная колонка: 1220×4 мм; неподвижная фаза: 0,5% силиконового масла 710 на стеклянных микрогранулах размером 60/80 меш; температура колонки: программирование от 85 до 160°C (7,9°C/мин); газ-носитель: гелий; скорость потока: 79 см³/мин (t_R в минутах); детектор: катарометр (с вольфрамовыми нитями); температура донатора: 175°C; температура детектора: 150°C.



для анализа следов методом ГХ [752a]. Эфиры фосфорной кислоты пригодны для ГХ, в частности для анализа органических соединений фосфора, применяемых в качестве реагентов для защиты растений [817]. Карбонилы металлов также летучи; некоторые из них были разделены методом ГХ (рис. 26); этим же методом могут быть разделены также изомеры.

2.2.3. Хелаты металлов

Начиная с 60-х годов с получением летучих хелатных комплексов металлов область применения ГХ в неорганическом анализе значительно расширилась, и в 1965 г. была опубликована первая монография, посвященная этому вопросу (см. табл. 13). Применение этих соединений открыло новые перспективы в анализе чрезвычайно малых следов элементов,* так как выяснилось, что их

* Проблемы анализа неорганических соединений, содержащихся в воздухе, рассматриваются в книге: Другов Ю. С., Березкин В. Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. — М.: Химия, 1981. — Прим. ред.

Таблица 20. Обзоры по ГХ хелатов металлов^а

Тема обзора	Автор	Год издания	Номер обзора в общем списке литературы
Хелаты металлов	Kuwamoto Stephen Barratt	1972 1972 (13 ссылок) 1973 (18 ссылок)	633 754 473
β -Дикетонаты	Комаров Burgett	1976 1976 (162 ссылки)	627 509 688
β -Дикетонаты (1-5-6 ^б)	Ross	1963	688
β -Дикетонаты (3-4-5 ^б)	Utsonomiya, Shigematsu	1972	792
β -Дикетонаты (1-3-5-7-9 ^б)	Belcher et al.	1970	480
β -Дикетонаты (3-7-8-9 ^б)	Belcher et al.	1972	483
Фторированные 1,3-дикетонаты и др.	Joshi, Patak (401 ссылка)	1977	607
Хелаты различных двухвалентных переходных металлов	Belcher et al.	1973	485
2-Пиколилалкилкетонаты металлов	Kito et al.	1977	621
Количественный анализ хелатов металлов	Uden, Hender- son	1977	785

^а См. также табл. 13.^б Номера лигандов, указанные в табл. 21.

можно обнаружить высокочувствительными детекторами — пламенно-ионизационным (ПИД) и электронозахватным (ЭЗД). Первыми были получены β -дикетонаты ряда металлов, способных переходить в газообразное состояние при относительно низких температурах, даже ниже 200°C. Введение **фторалкильных групп** повышает летучесть хелатов металлов, с одной стороны, и значительно улучшает предел их обнаружения при помощи

Таблица 21. Комплексообразующие агенты, применяемые в ГХ хелатов металлов

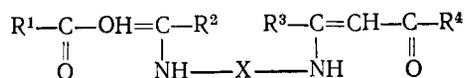
Заместители	Наименование	Сокращение
А. β -Дикетонаты		
	$R^1-C-CH=C-R^2$ $\begin{array}{c} \quad \\ O \quad OH \\ \text{енольная форма} \end{array}$	
1. $R^1=R^2:CH_3$	Пентандион-2, 4 (ацетилацетон)	HAA
2. $R^1=R^2:(CH_3)_2CH$	2, 6-Диметилгептандион-3, 5	HDHD
3. $R^1=R^2:(CH_3)_3C$	2, 2, 6, 6-Тетраметилгептандион-3, 5 (дипивалоилметан)	HTHD или HDPМ
4. $R^1=R^2:(CH_3)_3C$ HCH_2	2, 2, 8-Триметилнонандион-3, 5 (изобутирилпивалоилметан)	HTND или HIBPM
5. $R^1:CF_3; R^2:CH_3$	1, 1, 1-Трифторпентандион-2, 4 (трифторацетилацетон)	HTFA
6. $R^1 = R^2:CF_3$	1, 1, 1, 5, 5, 5-Гексафторпентандион-2, 4 (гексафторацетилацетон)	HNFA
7. $R^1:CF_3(CF_2)_2;$ $R^2:(CH_3)_3C$	1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-Гептафтор-7, 7-диметиллоктандион-4, 6 (гептафторпропаноилпивалоилметан)	HFOD или HHPM
8. $R^1:CF_3; R^2:(CH_3)_3C$	1, 1, 1-Трифтор-5, 5-диметилгександион-2, 4 (трифторацетилпивалоилметан)	HTDH или HTPM
9. $R^1:CF_3CF_2;$ $R^2:(CH_3)_3C$	1, 1, 1, 2, 2-Пентафтор-6, 6-диметилпентандион-3, 5 (пентафторэтанойлпивалоилметан)	HPDP или HPPFD
10. R^1 : теноил; $R^2:CF_3$	1-(Теноил-2')-3, 3, 3-трифторацетон	HTTF
11.	3-Алкилацетилацетон	
12.	β -Дикетонаты с алициклическими заместителями	
Б. Смешанные лиганды		
13.	HTFA(5) + диметилформамид	
14.	HTFA + фторорганофосфаты	
15.	HTFA(10) + диэтиламин	
16.	HNFA(6) + <i>n</i> -дIBUTИЛСУЛЬФОКСИД	
17.	HNFA + три- <i>n</i> -бутилфосфат	
18.	Декафторгептандион-3, 5 + ди- <i>n</i> -бутилсульфоксид	
18а.	Додекафтороктандион-4, 6 + дибутилфосфиноксид, дибутилфосфат	

3*

Заместители	Наименование	Сокращение
<i>В. Монотио-β-дикетоны</i>	$\begin{array}{c} R^1-C=CH-C-R^2 \\ \quad \quad \\ SH \quad \quad O \\ \text{тиольная форма} \end{array}$	
19. $R^1 = R^2: CH_3$	Монотиоацетилацетон	H(TAA)
20. $R^1: CH_3;$ $R^2: (CH_3)_3C$	Монотиоацетилпivalонлметан	H(TAPM)
21. $R^1: CF_3;$ $R^2: CH_3$	Монотиотрифторацетилацетон	H(TTFA)
22. $R^1: CF_3;$ $R^2: (CH_3)_3C$	Монотиотрифторацетилпivalоилметан	H(TTPM)
23. $R^1: C_2F_5;$ $R^2: (CH_3)_3C$	Монотиопентафторпропаноилпivalоилметан	H(TPPM)
24. $R^1 = R^2: CF_3$	Гексафтормонотиоацетилацетон	H(THFA)

Г. β-Кетоамины

Заместители	Наименование	Сокращение
	$\begin{array}{c} R^1-C-CH_2-C-R^2 \\ \quad \quad \\ NH \quad \quad O \\ \text{иминоформа} \end{array}$	
Бидентатные лиганды		
25. $R^1 = R^2: CH_3$	4-Иминопентанон-2 (аминоацетилацетон)	H(AAA)
26. $R^1: CF_3;$ $R^2: CH_3$	4-Имино-5,5,5-трифторпентанон-2 (аминотрифторацетилацетон)	H(ATFA)
27. $R^1 = R^2: CH_3$ (N-замещенные)	4-Метилиминопентанон-2	H(MAAA)



Тетрадентатные лиганды

28. $R^1 = R^2 = R^3 =$ $R^4: CH_3$	Бис(ацетилацетон)этилендиимин (и фторированные аналоги)	
29. $R^1=R^4: CH_3;$ $R^2=R^3: (CH_3)_3C;$ $X: CH_2CH_2$	Бис(ацетилпivalоилметан)-этилендиимин	
30. $R^1 = R^4: CF_3;$ $R^2 = R^3: CH_3$	N, N'-2, 3-Бутиленбис(трифторацетилацетонимин)	
31. $R^1=R^2=R^3=$ $=R^4: CH_3;$ $X: CH_2CH_2CH_2CH_2$	N, N'-2, 3-Пропиленбис(трифторацетилацетонимин)	

Продолжение табл. 21

Заместители	Наименование	Сокращение
	$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ N-C-SN \\ \diagup \\ R^2 \\ \\ S \end{array}$	
<i>Д. Дитиокарбаматы и дитиофосфаты</i>		
32. Диалкилдитиокарбаматы		
32а. Диэтилдитиокарбаматы		
32б. Трифторэтилдитиокарбаматы		
33. Диалкилдитиофосфинаты		
<i>Е.</i>		
34. N-Алкилсалицилальдимины		

ЭЗД — с другой. Как правило, получать хелаты металлов из неорганических соединений проще, чем из металлоорганических. С этой целью водные растворы экстрагируют раствором хелатообразующего агента при определенном значении pH; хелатное комплексное соединение переходит в органическую фазу, а избыток реагента можно удалить из органической фазы разбавленным раствором едкого натра.

С целью изучения возможности газохроматографического разделения группы элементов был синтезирован ряд производных ацетилацетона (пентандиона-2,4) (см. табл. 21 и 22). Основная задача этих исследований заключалась в улучшении предела обнаружения путем повышения числа атомов фтора (при обнаружении ЭЗД) и в увеличении числа разделяемых элементов.

Однако ГХ этих соединений, которые часто недостаточно термостойки и относительно полярны, вызывает некоторые затруднения.

Чтобы разложение в колонке было минимальным, материалы, применяемые в качестве твердых носителей, следует тщательно дезактивировать (посредством так называемой силанизации, т. е. реакции органических галогенидов кремния с активными ОН-группами). Неподвижными фазами при температурах колонки вплоть до

Таблица 22. Газовая хроматография хелатов металлов

Лиганд	Элементы	Неподвижная фаза	Температура, °С	Литература	
1	Be, Al	Апиезон L	170	490	
	Cr, Al	Силиконовое масло дау корнинг 710R	90—215	688	
2	Be, Al, Cr, Ni, Fe, Cu, Co, Lu, Er	Силикон	200—270	722	
3	Mg, Ca, Sr, Ba	Апиезон L, SE-30	250	750	
	Nd, Gd, Er	SE-30, дау корнинг	160—280	792	
	Редкоземельные Группа церия	Апиезон H Силикон XE-60	157	539 620	
4	Nd, Gd, Er	SE-30, дау корнинг	160—280	792	
	Sc, Lu, Er и т. д.	Дау корнинг	210—280	791	
5	Se, Cr, Cu, Mn, Zr, Hg, Zn, Al, Ga, In, Be, Tl	Дау корнинг 710	85—160	749	
	Nd, Gd, Er	Дау корнинг SE-30	160—280	792	
	Al, Cr	DC-710	110—180	561	
	Cr, Al, Rh	SE-30	154	692	
	Co, Ru	SE-30	30—110	794	
	Ho, Dy, Tb, Gd	Полиэтиленгликоль, OV-170	240	554	
	V	Сквалан, апиезон L, DC-710	105—120	600	
	6	Cr, Al, Rh	SE-30	154	692
		Cr, Al	DC-710R	90—215	688
	7	Fe, Cr, Rh	DC-200	67	588
		Al, Cr, Fe, Cu, Pd	Сквалан, апиезон L, QF-1		804
	8	Sc, Yb, Ho, Dy, Tb, Lu	Апиезон U		477
		Fe, Ni, Pd, Cr, Cu, Al, Y, Be	SE-30	170	733
Th, U		DC-QF-1	170	547, 548	
Al, Cr, Fe		Апиезон L	160	480	
Be, Al, Fe, In, Cu, Th, редкоземельные элементы		Апиезон L	120—170	767	
9	Редкоземельные элементы	Силиконовая смазка	200—280	723	
	Mg, Ca, Sr, Ba	SE-30	200	765	
10	Al, Cr, Fe	Силиконовый каучук E 301	230	483	
	Be, Al, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu	Апиезон L DC 710	160 270	480 602	
11	Be, Al, Cr, Cu	Микровоск	190	623	
	Cu, Cr, Co	SE-52, апиезон	125—200	796	
12	Cu, Cr, Er	Не указано		622	
13	Ni, Co	Силикон XE-60	100	601	
14	U, Th	SE-30	155—180	648	
15	Ni, Co	Силикон DC-710	260	603	

Продолжение табл. 22

Лиганд	Элементы	Неподвижная фаза	Температура, °С	Литература
16	U, Th	SE-30, QF-1	245	732
	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	OV-1, SE-30, дексил 300	170	657
17	Zn, Cd, Pb	Дексил 300		659
	Редкоземельные элементы	SE-30	160—190	514
18	Группа церия	Дексил 300	170—215	512
	Fe, Co, Ni	Дексил 300	130—220	507
18а	Группа иттрия	Дексил 300	160—190	510
	Лантаноиды	SE-30, QF-1	185—215	731
19	Co, Ni, Pd	Апиезон	240	755
	Co, Ni, Pd	Апиезон L	170—220	482
20—23	Zn, Co, Ni, Pd	Апиезон L	170—200	479, 484
	Cu, Zn, Fe, Ni, Pt, Pd, Cd, Pb	SE-30	100	475
24	V, Cu, Ni (различные тетраденатные лиганды)	OV-17 SE-30	80 210, 220	475 536
	Cu, Ni, Zn, Cd, Pd, Pt (различные тетраденатные лиганды)	SE-30	230	662
25	Cu, Ni	Апиезон L, силиконовый полимер	150—220	650
26	Cu, Ni, Pd, Pt	Силиконы	200 и выше	485
27	Cu, Ni	Апиезон L, силиконовые полимеры	150—220	650
28	Ni, Pd, Cu, Pt	Апиезон L	250	486
	Ni, Cu	Силиконы	200 и выше	788, 789
29	Ni, Cu, Pd	SE-350	230—290	487
30	Cu, Ni, Pd	Дексил 300	200	784
31	Cu, Ni, Pd	Апиезон L, QF-1	250	783
	Ni	SE-30	270	629, 630
31а	Zn, Ni	SE-30	240—270	644
	Zn, Cd, Cu, Ni, Pb	OV-25	220—265	771
31б	Zn, Cu, Ni	Дексил, GESE-30	240—260	560
	Zn, Cd, Ni, Pd, Pt	OV-101	205—245	520
31с	Zn, Cu, Ni, Cd, Hg, Co, Fe, Pb, Bi	OV-25	120—210	770
	Pb, Bi	GESE-50	180—240	747
31а, б	Zn, Cd, Ni, Pb, Sb, Bi	OV-25	185—245	769
32	Zn, Ni, Pd, Pt	Апиезон L, GESE-30	155	519
	Zn, Cd, Co, Ni, Pb	OV-17, апиезон L, GESE-30, OV-101, OV-25	200—220	624
33	Cd	Силикон GESE	220	544
	Ni, Cu, Zn	Дексил 300	200 и выше	787

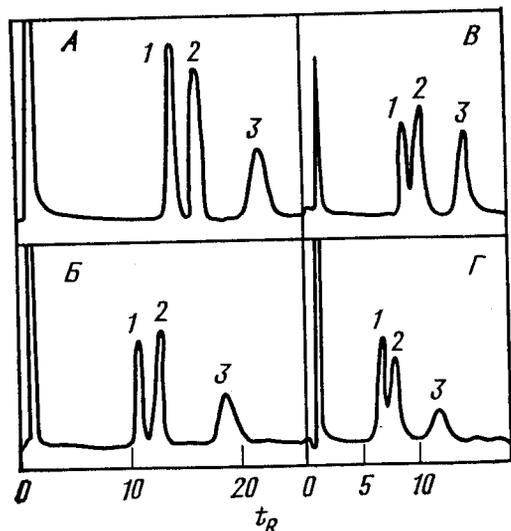


Рис. 28. Разделение некоторых тетраденатных хелатных комплексов металлов методом ГХ [536].

Лиганды: А — N,N'-этиленбис(пивалоилацетонимин); Б — N,N'-этиленбис(изобутирилацетонимин); В — N,N'-1,2-пропиленбис(ацетилацетонимин); Г — N,N'-этиленбис(ацетилацетонимин).
Колонка из боросиликатного стекла: 914×8 мм (наружн. диам.); неподвижная фаза: 3% SE-30 на хромсорбе 750, размер частиц 80/100 меш; температура колонки: 200°C; газ-носитель: азот; скорость потока: 35 см³/мин; проба: 1 мкл искусственной смеси.

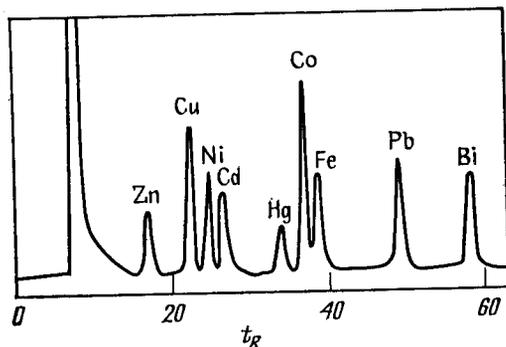


Рис. 29. Разделение ди(трифторэтил)дитиокарбаматов металлов методом ГХ [769].

Колонка: 900×2 мм; неподвижная фаза: 3% OV-25 на хромсорбе W-HP, размер частиц 100/120 меш; температура колонки: программирование от 120 до 210°C; 2°C/мин; температура дозатора и детектора: 210°C; газ-носитель: азот; скорость потока: 35 см³/мин (t_R в минутах); детектор: пламенно-ионизационный; объем пробы: 1 мкл; проба: экстракты из 100 мл водного раствора (рН 3–4), 10–4%: 0,65 Zn; 0,63 Cu; 0,57 Ni; 1,1 Cd; 1,0 Hg; 0,58 Co; 0,55 Fe; 1,0 Pb; 1,1 Bi.
Экстракция велась хлороформом 4×1 мл; хелаты растворяли в 1 мл хлороформа.

280°C могут служить различные неполярные силиконы (см. табл. 22). Однако применение дикетонатов для анализа чрезвычайно малых следов часто вызывает серьезные затруднения отчасти из-за необратимой адсорбции и разложения. Новые колонки можно кондиционировать, например, путем повторного ввода содержащих хелаты растворов [786]. В работах ряда авторов рассматриваются причины потери хелатов металлов в колонке (табл. 23). Эти явления детально изучены в относитель-

Таблица 23 Некоторые работы, посвященные явлениям, происходящим в колонках при разделении хелатов металлов методом ГХ

Тема работы	Автор	Год издания	Номер в общем списке литературы
Хелаты металлов (общие вопросы)	Руденко и др.	1975	694
β -Дикетонаты	Uden, Jenkins	1969	786
β -Дикетонаты урана и тория	Burgett, Fritz	1973	511
Трифторацетилацетонат меди	Fontaine et. al.	1972	548
Моноацетилацетонаты	Sokolov	1978	736
Декафторгептандисн-3,5-дибутилсульфоксиды лантаноидов	Belcher et al.	1971	482
β -Дикетонаты, β -тиокетонаты, β -кетоамиды	Burgett, Fritz	1972	510
		1973	511
	Belcher et al	1973	485

но недавно опубликованной работе Соколова и др. [736]. Авторы работы [736] добавляли к трифторацетилацетонату меди(II) радиоактивный изотоп ⁶⁴Cu. В качестве неподвижной фазы они применяли силикон SE-54 и проводили разделение при температуре 120–140°C. Полученные результаты доказывают, что сорбция хелата меди зависит от количества вводимого соединения, от содержания неподвижной фазы в колонке, природы твердого носителя и температуры. Авторы подчеркивают необходимость применения инертных твердых носителей и инертных неподвижных фаз. Сорбция обратима лишь

отчасти. Фонтен и др. [549] также изучали растворение и адсорбцию при ГХ хелатов металлов. Фудзинага и др. [554—556] и Таитиро и др. [760] сообщили, что при добавке лиганда к газу-носителю у некоторых хелатов металлов тенденция к образованию хвостов снижается.

При получении хелатов ряда металлов происходит их *цис-транс*-изомеризация, и при последующем количественном анализе соответствующего элемента (Cr [632, 760], Co [722], Rh [692]) разделить изомеры не удается. Некоторые аспекты ГХ хелатов металлов, кратко изложенные в данном разделе, подробно обсуждаются в обзоре Юдена и Хендерсона [785].

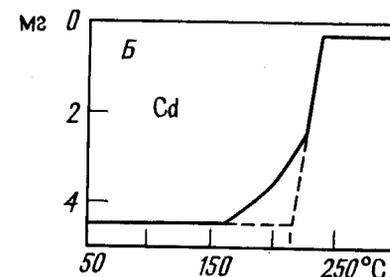
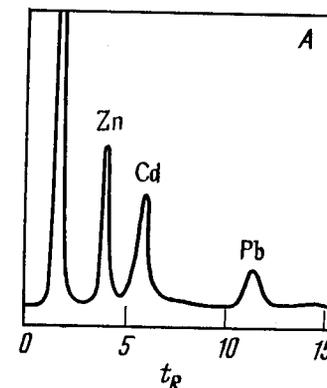
Летучесть хелатов металлов можно определить методом термогравиметрии (табл. 24 и рис. 30) или атомно-абсорбционной спектрофотометрии [584].

Таблица 24. Некоторые работы по термогравиметрии хелатов металлов и металлоорганических соединений

Тема работы	Автор	Год издания	Номер в общем списке литературы
β -Дикетонаты Cu, Cr, Co	Warren, Smith	1972	796
Различные β -дикетонаты Nd, Gd, Er	Utsunomiya, Shigematsu	1972	792
β -Дикетонаты Cu, Cr, Er с алициклическими боковыми цепями	Kito et al.	1978	622
2-Пиколилалкилдикетонаты Be, Cu, Zn, Ni	Kito et al.	1977	621
Трифторацетилпивалоилметаны (редкоземельные элементы)	Tanaka et al.	1968	765
Фторированные бис(монотро- β -дикетонаты) Zn, Co, Ni, Pd	Belcher et al.	1972	484
Фторированные алканойлпивалоилметаны (редкоземельные элементы)	Belcher et al.	1972	483
Производные фенилртути(II)	Belcher et al.	1976	488

Рис. 30. Разделение диэтилдитиофосфинатных комплексов металлов методом ГХ (А) и термогравиметрическая кривая хелата кадмия (Б) [624].

Колонка: 780×2,9 мм; неподвижная фаза: 3% GESE 30 на хромосорбе, размер частиц 100/120 меш; температура колонки: 200°C; газ-носитель: азот; скорость потока: 37 см³/мин; детектор: пламенно-ионизационный.



Тройные комплексы ионов металлов, фторированных β -дикетонов и молекул органических растворителей (например, диметилформамида, фторфосфатов, диэтиламина, дибутилсульфоксида) часто обнаруживают синергические эффекты при выделении металлов из водного раствора при помощи экстракции жидкость — жидкость. Газохроматографические свойства тройных комплексов при этом часто более благоприятны, чем у бинарных комплексов [657] (см. также [785]).

Для получения комплексных соединений, пригодных для разделения методом ГХ, используются также β -тиокетоны и β -кетоамины. Синтезированы β -кетоаминные тетраденатные лиганды, которые применимы в качестве хелатообразующих агентов (см. табл. 21). При ГХ этих соединений возникают те же проблемы, что и при ГХ дикетонатов. Несмотря на широкое распространение

разделения искусственных смесей, аналитическое применение хелатов металлов до сих пор ограничивается немногими индивидуальными элементами (см. разд. III).

Значительный интерес при анализе многокомпонентных смесей уделяется в последнее время **менее летучим алкилдитиокарбаматам и дитиофосфинатам металлов**. Эти соединения успешно используются, начиная с 50-х годов, для экстракции ионов металлов, их фотометрического определения и для обогащения следов элементов в водных растворах с целью последующего спектроскопического определения. В 1975 г. появилось первое сообщение о газохроматографическом разделении дитиокарбонатов цинка и никеля при температурах 240—270°C. Позднее число разделяемых элементов повысилось, что в первую очередь обусловлено введением фторированных лигандов. Однако этот метод применялся лишь для определения цинка, меди и никеля в виде диэтилдитиокарбаматов в морских осадках [677]. Другие исследования ограничиваются экстрактами искусственных водных растворов. Поэтому о практической применимости метода говорить еще рано, хотя уже получены многочисленные результаты систематических и обстоятельных исследований. О явлениях, сопутствующих разделению в колонках, ничего не сообщалось, исключение составляет лишь статья [532], посвященная ГХ диэтилдитиокарбамата мышьяка. Очевидно, в этом случае можно ожидать таких же эффектов, как и при ГХ дикетонатов.

Салицилальдимины образуют с металлами комплексы, напоминающие соответствующие комплексы кетоаминов [785]. Сообщалось о разделении производных салицилальдимины и меди, никеля и цинка. Однако возможности применения этих хелатов в ГХ ограничены недостаточной их термической стабильностью.

В конце 60-х годов был описан новый газохроматографический метод анализа термически недостаточно стабильных и — что самое важное — нелетучих хелатов. В качестве **подвижной фазы** при этом применяют **хлордифторметан при давлении от 30 до приблизительно 120 бар и температуре колонки до 150°C**. В этих условиях подвижная фаза может вести себя как жидкость, поэтому возможны эффекты, наблюдаемые в жидкостной

хроматографии. Те хелаты металлов, которые при обычном давлении разлагаются при повышенных температурах, можно разделить этим методом, т. е. методом **ГХ при высоких давлениях** (табл. 25). Поскольку газом-

Таблица 25. ГХ при высоких давлениях^a

Анализируемые соединения	Условия разделения			Литература
	давление, бар (10 ⁵ Па)	температура, °C	неподвижная фаза	
Ацетилацетонаты (Ru, Co, Rh, Ir, Pd, Pt)	55—69	115	Эпон 1001	613
Комплексы с салицилальдоксимом, теноилтрифторацетонаты и др.	63—69	130	Kel-F	614
Хелатные комплексы металлов с этиопорфирином (Mg, Cu, Co, Ni, V, Ti, Mn, Zn, Pt, Pd, Ag, Fe) (газ-носитель: CCl ₂ F ₂)	30—118	145	Эпон 1001, силикон ХЕ-60	612

^a См. также обзоры работ по ГХ при высоких давлениях Дована [537], Пржицкы и Сташевски [674] и Руденко [694].

носителем при этом служит хлордифторметан, то для обнаружения может применяться атомно-абсорбционная спектроскопия. Этот метод не приобрел важного практического значения, так как разработанная в начале 70-х годов ВЭЖХ дает более надежные результаты.

2.2.4. Производные анионов

Неорганические анионы можно разделять и определять методом ГХ лишь после их превращения в органические производные*. В некоторых случаях возможен

* Большое значение при проведении хроматографического анализа неорганических анионов и металлов имеют реакционные методы, позволяющие переводить нелетучие неорганические соединения в летучие (см. King G. S., Blau K. (Eds.), Handbook of Derivatives for Chromatography, London, Hayden, 1978; Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1980). — Прим. ред.

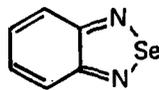
Таблица 26. ГХ анионов

Анионы	Производные	Неподвижная фаза (температура, °С)	Литература
Фториды	Триэтилфторсилан	Силиконовое масло (60/75)	495, 700
Хлориды	Хлорид фенилртути 1,3-Дихлор-, 1-хлор-3-бром- и 1-хлор-3-иодпропанол	Диэтилгликольсукцинат (180)	481
Бромиды	1,2-Дибромциклогексан	Обзор общего плана OV-17(70—170)	795, 468
Иодиды	Иод Иодацетон, иодкетоны	Диноилфталат (165) SE-30 (120)	665, 569 580
Хлориды, бромиды, иодиды	Галогеноспирты	Этилгликольсукцинат (100)	699
Цианиды	CNCl	Халкомид М-18(55) (100—150)	793
Нитриты, нитраты	Нитротриметоксибензол, 4-нитротетрафторанизол	Поли- <i>n</i> -фениловый эфир (150—175)	775 768

Кислородсодержащие анионы в виде триметилсилильных производных

Силикаты	(Si ₁ —Si ₄)	SE-30(290)	806
Фосфаты		Метилсиликоновое масло DC 430 (80—220); 2,2-диметилпропандиол-1,3-сукцинат (100)	576—578
Фосфаты	Триметилсилиловые эфиры	OV-225 (65—150)	645
	То же	SE-30 (90—170)	799
Селениты	»	Силикон UCW-982 (70—150)	508
Арсенаты	»	OV-17 (70—150)	631
Бораты, фосфиты, фосфаты, карбонаты, сульфаты, арсенаты, арсениты, ванадаты	»	OV-17, SE-30 (70—150)	513, 515
Арсенаты, арсениты, диэтидарсиновая кислота	»	SE-30, OV-силиконы (160—150)	582

Пиаселенолы, используемые в ГХ селена



4,5: C ₆ H ₅	SE-30 (165)	808
5: Cl	SE-30 (200)	653
5: NO ₂	SE-30 (200)	724
5: CH ₃ —, C ₂ H ₅ — или C ₂ H ₅ O—	SE-30 (120—210)	726
5,6: Cl—4,6: Br—4: Br, 6: NO ₂	SE-30 (120—210)	726

анализ анионов в виде неорганических соединений, например анализ иода (из иодидов) или хлорциана (из цианидов) (табл. 26).

Из числа испытанных производных следует выделить хлорид фенилртути (получаемый из нитрата фенилртути при pH 1,5) и алкилфторсилан (получаемый при взаимодействии водных растворов фторидов и алкилхлорсиланов), которые нашли применение также в анализе следов элементов. Возможности микроаналитического определения HCl методом ГХ обсуждаются в ряде работ.

Определять нитраты методом ГХ можно в виде ароматических производных, например производных бензола и анизола [775, 768]. Однако при концентрациях нитратов <10⁻⁴ моль/дм³ соответствующие реакции протекают не полностью, что затрудняет определение.

Анионы оксикислот можно определять методом ГХ в виде триметилсилиловых эфиров. Батс [513] растворял аммонийные соли различных анионов в диметилформамиде и обрабатывал их бис(триметилсилил)трифторацетамидом (см. в табл. 27 перечень реагентов для си-

Таблица 27. Силилирующие реагенты, применяемые при разделении методом ГХ анионов и оксикислот в виде ТМС-эфиров

Реагент	Анионы	Литература
Бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA)	Аммонийные соли различных анионов в диметилформамиде	513, 515
Гексаметилдисилазан (HMDS)	Силикат-ионы в растворе HCl	806
Метил(триметилсилил)гептафторбутирамид (MSHFBA)	(NH ₄) ₃ AsO ₄	631
HMDS + триметилхлорсилан (TMCS)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	577, 799
BSTFA + TMCS	(NH ₄) ₂ SeO ₃	508
BSTFA	Арсенит, арсенат, диэтиларсионовая кислота	582

лирования). Однако эти реакции также трудно довести до конца. Разработанный способ анализа мышьяка и фосфатов позволяет определять их следовые концентрации [582, 631, 645]. Силикат-ионы, содержащиеся до четырех атомов кремния, можно обрабатывать гексаметилдисилазаном в растворе соляной кислоты [806]. Обыч-

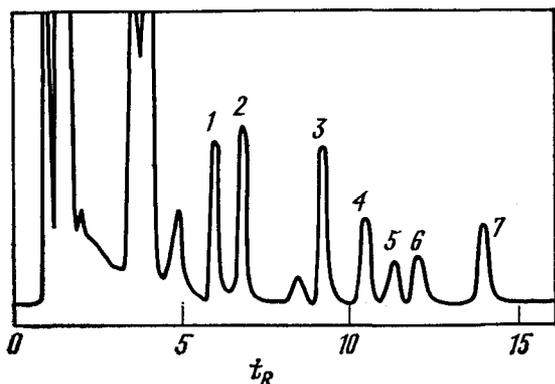


Рис. 31. Разделение ТМС-производных анионов методом ГХ [515].
Стекло́нная колонка: 3650×6 мм; неподвижная фаза: 3% силикона OV-17 на хромосорбе W (НР), размер частиц 80/100 меш; температура колонки: программирование от 70 до 105°C (5°C/мин); газ-носитель: гелий; скорость потока: 80 см³/мин; детектор: пламенно-ионизационный. 1 — фосфит; 2 — карбонат; 3 — оксалат; 4 — сульфат; 5 — ванадат; 6 — фосфат; 7 — арсенат.

но ГХ триметилсилильных (ТМС) эфиров проводится при программировании температуры.

Реакции **селенистой кислоты** с 1,2-диаминобензолами, в результате которых образуются **пиазселенолы**, уже давно применяют для экстракционного выделения и спектрофотометрического или флуорометрического определения селена. Возможность применения этой реакции в ГХ была впервые показана в 1968 г. [653]. В качестве реагента при этом использовался 1,2-диамино-4-хлорбензол; обнаружение соответствующего пиазселенола проводилось электрозахватным детектором (ЭЗД). Авторы работы [726] исследовали газохроматографические свойства и чувствительность обнаружения других производных пиазселенола. Проведенные исследования показали, что это весьма полезный высокоселективный метод определения селена, главным образом в пробах окружающей среды (см. разд. III. 2.4). Однако при работе с пикограммовыми количествами пиазселенолов часть соединения может теряться в колонке [610]. Избежать этого можно посредством кондиционирования колонок (путем многократного введения проб, содержащих пиазселенолы).

II. Методы обнаружения

1. ПЛОСКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1.1. Визуальные методы

1.1.1. Окрашенные соединения

В плоскостной хроматографии с целью обнаружения разделенных веществ можно использовать визуальное обнаружение или инструментальный количественный анализ окрашенных соединений на пластинках для тонко-слойной хроматографии. Наиболее пригодно визуальное обнаружение для хелатов металлов, обладающих максимумом поглощения в видимой области, что используется также при их спектрофотометрическом анализе.

Таблица 28. Визуальное обнаружение окрашенных соединений после разделения методом ТСХ

Лиганд, группа соединений	Элементы	Литература
Дитизонаты	Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn	20
	Hg, Bi, Cu, Zn, Sn	446
	Hg, Cu, Pd, Bi, Ni, Co, Zn, Pb	386
	Тяжелые металлы	336
	Cu, Co, Ni	230
	Cd, Co, Ni, Zn, Hg	190
	Cs, Rb	165
2-Гидразинтиазол	Cu, Co, Ni, Mn	28, 233
8-Меркаптохинолин	Металлы I, II, VIII и IV групп	222
1-Окси-2-пиридинтион	Металлы VIII группы	223
4-Пиридин-3-альдегид-2-хинолилгидразон	Fe, Ni, Co, Cu	112
8-Оксихинолин, 2-метил-8-оксихинолин	Al, Be, Cr	445
1-Нитрозофтаол-2	Co, Ni, Mn, Fe	349
Дифенилтиовиолуровая кислота	Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru	190
Дитизонаты, оксинаты, 2-метилоксинаты	Fe, Cu, Hg, Cd, Co, Ni, Mn, Pb, Zn, Bi, Al, Sn, Be, Cr	447

В табл. 28 приведен перечень соединений, обнаруживаемых визуально после разделения в тонком слое.

1.1.2. Реакции в слое сорбента

После завершения разделения окрашенных ионов или комплексных соединений металлов, поглощающих в УФ-области, можно провести обработку зон соответствующими реагентами. Именно такой метод применяется для обнаружения ионов в водных растворах и для обнаружения нерастворимых в воде комплексных соединений после их экстракции органическими растворителями. Селективность анализа при этом может быть значительно повышена благодаря селективному обнаружению.

Обнаружению в слоях сорбентов посвящено значительно большее число работ, чем визуальному обнаружению окрашенных соединений. В табл. 29—34 приведен список систематических обзоров литературы по этим вопросам (табл. 29), перечень реагентов для обнару-

Таблица 29. Обзоры, посвященные применению реагентов для обнаружения неорганических соединений в БХ и ТСХ

Тема обзора	Автор	Год издания	Номер в общем списке литературы
Обнаружение анионов	Hashmi, Chugtai	1968	151
Обнаружение катионов	Hashmi, Chugtai	1971	152
	Mora	1967	292
	Johri, Mehra	1970,	186,
		1971	188
	Takitani et al.	1966	405
	Brinkman et al.	1973	50
	Nickless	1968	303
Бумажная хроматография	Webb et al.	1969	436
	Sulser	1966	383
	Senf	1966	347
	Connolly, Maguire	1963	75

См. также обзоры общего характера: Anfärbereagentien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie, Merck-Darmstadt; Touchstone J. C., Dobbins M. F., Practice of thin-layer Chromatography, Wiley, New York, 1978.

жения (табл. 30 и 31) и указаны величины предела обнаружения для катионов (табл. 32 и 33) и анионов (табл. 34). В уже упоминавшейся выше статье [153] описаны также методы разделения, которые проводятся

Таблица 30. Реагенты для обнаружения неорганических ионов после разделения их методами плоскостной хроматографии [416]

Реагент	Обнаруживаемые ионы (окраска зоны)
Ализарин	Многочисленные ионы, включая Ba, Ca, Mg, Al, Ti, Fe, Zn, Li, Th, Zr, Se (от фиолетовой до красной)
Молибдат аммония/хлорид олова(II)	Фосфаты, фосфиты (синяя)
Сульфид аммония	Ag, Hg, Co, Ni (черная); Au, Pd, Pt, Pb, Bi, Cu, V, Ti (коричневая); Cd, As, Sb (желтая); Sb (оранжевая)
Ауринтрикарбоновая кислота	Al, Cr, Li
Бензидин	Au(III), Tl(III), CrO ₄ ²⁻ , Mn(IV)
Бромкрезоловый фиолетовый	Галогениды, кроме фторидов
Бруцин/2 н. NaOH	Броматы (темно-красная); нитраты (красная/желтая); хлораты (красно-коричневая/красная)
Виолуровая кислота	Li (красно-фиолетовая); Na (фиолетово-красная); K (фиолетовая); Be (желто-зеленая); Mg (желто-оранжевая); Ca (оранжевая); Co (зелено-желтая); Cu (желто-коричневая)
Диацетилдиоксим	Ni (красная)
Дифенилкарбазид	Ni (синяя); Co (оранжево-коричневая); Ag, Pb, Cu, Sn, Mn (коричневая); Zn (фиолетовая)
Пирокатехиновый фиолетовый	Органические соединения олова (темно-синяя)
Сульфат меди/хлорид ртути/тиоцианат аммония	Zn (красно-фиолетовая); Cu (желтая); Fe(III) (красная); Au (оранжевая); Co (синяя)
Тиоцианат калия	Au (оранжевая); Pt, Mo (оранжево-красная); Hg(I) (черная); Bi, U (желтая); V, Co (синяя); Fe (темно-красная); Cr (фиолетовая); Cu (зелено-черная)
Хинализарин/KI	Bi (оранжевая); Ag, Hg, Pb, Sb, V, Te (желтая); Cu (коричневая); Pt (розовая)

Продолжение табл. 30

Дополнительные реагенты для опрыскивания, применяемые в БХ и ТСХ

Реагент	Обнаруживаемые элементы	Литература
2,2'-Дихиноксалил	Sn	15
$K_3Fe(CN)_6$	U	1, 26
Родизонат натрия	Sr	34
Висмутиол II	Te	314
Родамин G	In	182
Салициловый альдегид	Al, Be (флуориметрия)	23
Алюминон	Cu, Al	379
Тиомочевина	Ru, Os—Se	296—334
2-Меркапто-5-анилино-1,3,4-тиадиазол	Cd, Bi, Pb	323
Рубеановая кислота	Ni, Co, Cu	164
Пиридин-3-альдегид-		
2-хинолилдгидразон	Ni, Co, Cu	111
Неокуприн, диацетилдиоксим,	Ni, Co, Cu	116
3,3'-диметилнафтидин		
Кверцетин	Некоторые элементы	189
4-(2-Тиазолилазо)-резорцин (TAR)	Co, Cu, Ni	107
2-Гидразинтиазол	Cu, Co, Fe	233
Тиоацетамид	Cu, Pb, Hg	273
1,3,4-Тиодиазолтиол-2-амин-5	Платиновые металлы	432
Арсеназо III	Редкоземельные элементы	435
Неоторин	»	201
Гематоксилан	Органические соединения олова	429
Бромкрезоловый фиолетовый	Галогениды	413
Морфолин-4-карбодитиолат	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Te	234
PAR, PAN	Co, Ni, Cu, Bi, Pb, Mn, Cd, V	290

после группового разделения, описанного в табл. 33. Кроме того, в указанных работах даны величины R_f и показан состав реагентов для обнаружения, а также систем, используемых в ТСХ (на силикагеле и оксиде алюминия).

1.2. Количественные методы

Классификация методов:

1. **Визуальное** (полуколичественное) обнаружение

Таблица 31. Обычные реагенты для обнаружения индивидуальных элементов (по данным «Anfärbereagentien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie», Merck, Darmstadt, FRG)

Элемент	Реагент
Al	Ализарин — ауринтрикарбоновая кислота — 8-оксихинолин—койевая кислота — морин
Sb	Дитионит натрия — тиосульфат натрия — ацетат меди — кверцетин
Ba	Родизонат натрия — 8-оксихинолин
Pb	Дифенилкарбазид — дитизон — димеркаптотиодиазол
Cd	Дифенилкарбазон — титановый желтый
Ca	Ализарин — димеркаптотиодиазол — дифенилкарбазид — 8-оксихинолин
Cr	Ауринтрикарбоновая кислота — пероксид бензидина — кверцетин
Fe(III)	Гексацианоферрат(II) калия — 2-нитрозоафтаол-1-сульфон-4
Ge	Фенилфлуорон
Au	Хлорид олова(II) — иодид калия
K	Нитрит кобальта и свинца — кверцетин
Co	Рубеановая кислота
Cu	Дифенилкарбазид — сульфид натрия — кверцетин — рубеановая кислота
Li	Ализарин — ауринтрикарбоновая кислота — кверцетин
Mg	Ализарин—8-оксихинолин—койевая кислота
Mn	Пероксид бензидина — дифенилкарбазид — кверцетин — рубеановая кислота
Na	Уранилацетат магния — уранилацетат цинка
Ni	Кверцетин — рубеановая кислота
Hg	Сульфид натрия
Se	Ализарин
Ag	Дифенилкарбазид — дифенилкарбазон — сульфид натрия
Sr	Родизонат натрия — 8-оксихинолин
U	Пиридилазонафтаол (PAN)
Bi	Димеркаптотиодиазол — сульфид натрия
Zn, Sn	Дифенилкарбазид
Th, Zr	Ализарин

- окрашенных соединений,
 - после опрыскивания обнаруживающим реагентом.
- Планиметрия** (измерение площади пятен)
 - окрашенных соединений,
 - после опрыскивания обнаруживающим реагентом.

Таблица 32. Некоторые реагенты для визуального обнаружения различных металлов и возможные пределы обнаружения [152]

Элемент	Реагент	Окраска	Предел обнаружения, мкг
Co	1-Нитрознафтол-2	Красная	0,01
Mo(VI)	1,1'-Дипиридил	Фиолетовая	0,3
Cu	Бензонноксим	Зеленая	0,1
Ni	Диметилдиацетилдиоксим	Красная	0,03
Zn	Дитизон	»	0,02
Ag	Родамин	Красно-фиолетовая	0,1
Au(III)	Бензидин	Серо-черная	0,1
Ti(IV)	Хромотроповая кислота	Красно-розовая	0,1
Ge(IV)	Фенилфлуорон	Оранжевая	0,05
W(VI)	Дубильная кислота	Коричнево-желтая	0,5
Sn(IV)	Дифенилкарбазид	Фиолетовая	1,0
Ga(III)	8-Оксихинолин	Желтая	1,0
Ru(III)	Рубеановая кислота	Синяя	0,05
Cu	»	»	0,02
Co	»	»	0,02
Ag	Родизонат натрия	Коричневая	0,5
Fe(III)	$K_3Fe(CN)_6$	Синяя	0,04
Mo(VI)	KSCN	Красная	0,25
Sb(V)	Фосфомолибденовая кислота	Синяя	0,5
Pb	Na_2S	Коричневая	0,05
Tl(I)	KI	Желтая	0,2
Tl(I)	$(NH_4)_2S_x$	Оранжево-желтая	0,5
Tl(I)	K_2CrO_4	Оранжевая	1,0
Au(III)	$SnCl_2$	Фиолетово-коричневая	0,05
Pt(IV)	$SnCl_2/KI$	Желто-коричневая	0,1

3. Спектрофотометрия *in situ* (в проходящем свете), фотоденсиметрия

- окрашенных пятен, или зон,
- после опрыскивания обнаруживающим реагентом.

4. Измерение отражательной способности (в отраженном свете)

- окрашенных соединений,
- после опрыскивания обнаруживающим реагентом.

5. Флуориметрия *in situ*.6. Электрометрические измерения *in situ*.7. Радиометрия *in situ*.

Таблица 33. Некоторые реагенты для визуального обнаружения катионов и возможные пределы обнаружения [153]

Катион	Реагент	Окраска	Предел обнаружения, мкг
Fe(III)	Дубильная кислота	Темно-фиолетовая	0,06
Au(III)	»	Серо-черная	0,3
Mo(VI)	»	Темно-желтая	0,6
V(V)	»	Темно-синяя	0,9
Ga(III)	Дитизон	Красно-оранжевая	2,0
Sb(V)	»	»	2,5
As(III)	»	Желтая	6,0
Te(IV)	Сульфид натрия	Темно-коричневая	0,3
Se(IV)	»	Красная	2,0
Rh(II)	»	Желтая	0,6
Ge(IV)	Фенилфлуорон	Красная	0,7
Pd(II)	Рубеановая кислота	Желто-коричневая	0,9
Pt(IV)	»	Красно-фиолетовая	0,3
Co(II)	»	Темно-коричневая	0,2
Cu(II)	»	Красно-коричневая	0,15
Ru(III)	»	Синяя	0,1
Co(III)	Дифенилкарбазид	Красно-фиолетовая	0,4
Zn	»	»	0,3
Sn(IV)	»	»	0,3
U(VI)	Ализарин	Фиолетовая	1,0
Zr(IV)	»	»	1,3
Cr(III)	Пероксид бензидина	Темно-синяя	1,0
Mn(II)	»	Синяя	2,8
La(III)	Хинализарин	Фиолетовая	2,0
Al	»	»	1,0
Hg(II)	Na_2S	Черная	3,0
Cd	Na_2S	Желтая	2,5
Bi(III)	Na_2S	Темно-коричневая	2,0
Pb	Na_2S	Коричневая	Следы
Ni	Диацетилдиоксим	Красная	0,3
Sr	Родизонат натрия	»	2,2
Ba	»	»	2,8
K	Кобальтинитрид натрия	Желтая	2,0
Rb	То же	Черно-коричневая	2,2
Cs	»	Оранжево-коричневая	3,5
Li	$AgNO_3$ — флуоресцен	Коричневая	0,4
Hg	Ализарин	Красно-фиолетовая	0,8
Ca	»	Сине-фиолетовая	1,0
Th(IV)	»	»	1,3
Ce(III)	»	»	1,5

Таблица 34. Некоторые реагенты для визуального обнаружения анионов и возможные пределы обнаружения [151, 153]

Анион	Реагент	Окраска	Предел обнаружения, мкг
AsO_2^-	Нитрат серебра	Желтая	0,2
AsO_4^{3-}	» »	Оранжевая	0,5
H_2PO_4^-	» »	Желтая	0,3
CrO_4^{2-}	» »	Желто-оранжевая	0,1
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	» »	Черная	0,5
Cl^-	» »	Синяя	1,0
Br^-	» »	Коричневая	0,7
I^-	» »	»	0,5
S^{2-}	» »	Черная	0,3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Хлорид железа(III)	Зеленая	0,3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	» »	Синяя	0,2
CH_3COO^-	» »	Коричневая	2,0
SCN^-	» »	»	0,2
IO_4^-	Иодид калия — HCl	»	1,0
IO_3^-	То же	Желтая	0,2
BrO_3^-	» »	»	3,0
NO_2^-	» »	Желто-коричневая	0,2
ClO_3^-	» »	Желтая	2,7
CrO_4^{2-}	Дифенилкарбазид	Фиолетовая	0,01
Br^-	Флуоресцеин	Розовая	0,08
I^-	Хлорид палладия	Коричнево-черная	0,2

8. Рентгеновский флуоресцентный анализ *in situ*.

9. Определение после элюирования методом

- а) спектрофотометрии,
- б) флуориметрии,
- в) эмиссионной спектрометрии (пламенной фотометрии),
- г) инфракрасной (ИК) спектрометрии,
- д) активационного анализа (нейтронного),
- е) титриметрии,
- ж) колориметрии с кольцевой печью.

10. Определение после обработки слоев сорбентов с

целью перевода анализируемых элементов в реакционно-способную форму.

В зависимости от задач анализа и разделения бумажные и тонкослойные хроматограммы могут оцениваться либо непосредственно на слое, т. е. *in situ* (см. выше пп. 1—8), либо после элюирования разделенных веществ (п. 9), либо после обработки целлюлозных материалов или разделенных комплексов (п. 10). Для обнаружения разделенных соединений применяются самые различные методы, используемые в неорганическом анализе.

Чаще всего измеряют поглощение в пропускаемом свете и в отраженном свете для окрашенных веществ. Оба этих метода позволяют воспроизводимым способом оценивать результаты анализа при относительных отклонениях 1% и ниже. Преимущества и недостатки этих двух методов при непосредственной количественной фотометрии тонкослойных хроматограмм детально рассматриваются в работе [165а]. В работе [343] сравниваются результаты и практическое значение некоторых методов оценки тонкослойных хроматограмм, например а) определения размеров пятен, б) измерения в проходящем свете и в) радиометрических измерений радиоактивных изотопов разделяемых катионов (см. также табл. 36).

В статьях [150—152] описываются детальные исследования по полуколичественному определению катионов и анионов методом круговой ТСХ путем сравнения хроматограмм после опрыскивания с эталонными растворами. В статье [412] рассматривается влияние природы адсорбционных материалов на результаты полуколичественного визуального обнаружения токсичных металлов, а статья [163] посвящена фотометрической оценке бумажных хроматограмм.

Результаты количественного анализа, проведенного различными методами бумажной и тонкослойной хроматографии разными авторами, часто нельзя сравнивать непосредственно. Количественная характеристика описываемых разными авторами методов может существенно различаться.

Кроме предела обнаружения, который также не однозначен, в статьях различных авторов можно найти дан-

Таблица 35. Методы количественной плоскостной хроматографии неорганических соединений^а

1. Визуальные (полуколичественные) методы обнаружения окрашенных соединений

Элементы	Обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии ^б	Предел обнаружения	Литература
Fe, Co, Mn, Ni, Zn, Pb, Cd, Hg	Rh, Хелатные комплексы с тетрафенилпорфирином	ТСХ/А	10 ⁻¹⁰ моль	176
Cu, Ni, Cr, Co, Fe, V, Mo	Диэтилдитиокарбаматы	ТСХ/А	2—300 нг	216, 398
Cu, Co, Ni, Pb, Rh	Монотио-β-дикетонаты	ТСХ/А	Co: 10 нг; другие: 50 нг	294
Co, Cu, Ni, Fe	Хелатные комплексы с пиридин-3-альдегид-2-хинолилгидразоном	ТСХ/А	7—10 нг	112
Co, Ni, Mn, Fe	1-Нитрозо-2-нафтолаты	ТСХ/А	60—100 нг	349
Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Bi	Производные салицилальдоксиима	ТСХ/А	1—1,5 мкг	351
Cd, Pb, Cu, Ni, Co	Дитизонаты	Тонкая пленка Al ₂ O ₃	0,25—5 нг	241
Zn, Be, La, Ba, Sn, Sr, Zr, Al	Оксинаты	Полиамид	0,025—1 мкг	406
Ru	Хелатные комплексы с дифенилтиовиолуровой кислотой	ТСХ/А	0,04—0,8 мкг	190

б) после опрыскивания

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Sn	2,2'-Дихиноксалил	ТСХ/А	20 мкг	15
Cu	Диэтилдитиокарбамат	БХ	40 нг	225
Ru, Os	Тиомочевина	БХ	Нанogramмы	334
Cu, Co, Ni, Fe	Рубеановая кислота	ТСХ на Al ₂ O ₃	5—10 нг	413
Zn, Cu, Ni, Pb, Hg, Cd	Диэтилдитиокарбамат + дитизон	ТСХ/А	Нанogramмы	398
Au, Se, Te	SnCl ₂	ТСХ на Al ₂ O ₃	0,5 мкг	124
Nb	Таннин	БХ	50 нг	96
Co, Ni, Cu, Bi, Pb, Mn, Cd, V, U	TAR, PAR, PAN	ТСХ на целлюлозе, силикагеле	10 нг	289
Co, Cu, Ni	TAR	ТСХ	10—20 нг	107
As, Sb, Sn	Пирролидиндитиокарбаматы + CuSO ₄	ТСХ/А	100—300 нг	350
Галогениды	Бромкрезоловый фиолетовый	ТСХ/Р	1—2 мкг	413
15 катионов (обзор)		БХ	0,2—0,03 мкг	383

в) по флуоресценции или гашению флуоресценции

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
U	Na ₃ PO ₄ /(CH ₃ COO) ₂ Zn (собственная флуоресценция)	БХ	1 нг	140
Mg, Ca, Sr,	8-Оксихинолин	БХ	Микрограммы	255

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	8-Оксихинолин	ТСХ на целлюлозе	0,1—0,5 мкг (254 нм)	119
Sn, Sb, Bi, Pb	2,6-Дибромхинонхлорамид (гашение флуоресценции)	ТСХ на силикагеле	0,01 мкг (254 нм)	118
Zn, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi	Кальцеин Pd (лигандообмен)	ТСХ/А	1—2 нг (в виде карбаматов)	65

2. Планиметрия

а) окрашенных соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Cu, Co	Хелатные комплексы с 2-гидразинтиазолом	БХ	0,1—6 мкг	233
Mn, Co, Ni	Производные 2-гидразинтиазола	БХ	8, 20, 60 нг	28
S (в виде сульфата)	BaSO ₄	БХ (+ родизонат Ba)	0,22 мкг	25

б) после опрыскивания

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Te	Висмутиол II	БХ	0,15 мкг	314
Co	1-Нитрозофтаол-2	БХ	0,31 мкг	218

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Re	SnCl ₂ /KSCN	ТСХ на Al ₂ O ₃	50 нг/мкл пробы	123
Pt, Pd	Металлическое Ag (пропиты- вают бумагу)	БХ	0,5—2 нг	38
Cd, Bi, Pb	2-Меркапто-5-анилин-1, 3, 4-тиодиазол	БХ	30,7—0,1—0,4 мкг	323

3. Спектрофотометрия в проходящем свете

а) окрашенных соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
S	2,2'-Диметоксипропан/HCl	ТСХ	0,3 мкг (295 нм)	315
Ag	Дитизонат	ТСХ/А	50·10 ⁻⁴ % (400 нм)	277
Cd, Co, Ni, Zn	Дитизонаты	ТСХ/А	1 мкг (490—538 нм)	90

б) после опрыскивания

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения, мкг	Литература
Se	Тиомочевина	БХ	3	296
Zn]	PAN	ТСХ на целлюлозе + жидк. ИО	1	138

Элемент	Реагент	Тип хроматографии	Предел обнаружения, мкг	Литература
In	Ализарин	БХ	0,25	208
Li	U/(CH ₃ COO) ₂ Zn (флуоресценция)	ТСХ на целлюлозе	Порядка 10 ⁻⁴ %	276
Ni, Co, Cu	Рубеановая кислота	БХ	2	163, 164
Zn, Cd, Co, Fe	PAN	ТСХ на целлюлозе + жидк. ИО	1	139
Ni, Co, Cu и т. д.	Различные	ТСХ на SiO ₂	0,1—3,2	405

4. Спектрофотометрия в отраженном свете
а) окрашенных соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Cd	Дитизонат	ТСХ на SiO ₂	Микрограммы	279
Mn	Комплекс с PAN	ТСХ	0,5·10 ⁻⁴ %	278
Co, Cu, Ni	Дитизонаты	ТСХ на Al ₂ O ₃	0,8—6,2 мкг/г	230
	TAR	ТСХ	1 нг	107
Ni, Co, Cu	Рубеановая кислота	ТСХ	50 нг	108
Co, Ni, Zn	Неокупроин, диацетилдиоксим	ТСХ на целлюлозе	Микрограммы	116
Co, Ni, Cu	Пиридин-3-альдегид-2-хинолилгидразон	ТСХ на целлюлозе, Al ₂ O ₃	10 нг	111
Cu, Zn, Fe, Mn	Различные	БХ	1 мкг	436
Co, Cu, Ni, Mo, Mn	»	БХ	50 нг	75

5. Флуориметрия in situ

Элемент	Реагент или обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Li	Zn/уранилацетат	ТСХ на целлюлозе	Нанogramмы-микрограммы	276
Pb	Хлорокомплекс	То же	0,3 мкг	418
Sn	»	»	0,5 мкг	419
Щелочноземельные	8-Оксихинолин	»	50 нг Ba, 20 нг Sr, 10 нг Ca, 5 нг Mg	280

6. Электрометрия in situ

Элементы	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Щелочноземельные	БХ	50 мкг	71

7. Радиометрия in situ

Элемент или ион	Изотоп	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Ni	Ni ³⁵ S	БХ	10 нг	72
Na, K	²⁴ Na, ⁴² K	ТСХ	Микрограммы	343
Сульфат, фосфат	³⁵ S ³² P	ТСХ	10 ⁻¹⁴ г	80

8. Рентгеновский флуоресцентный анализ *in situ*

Элементы	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Cl, Br	ТСХ	20—2,5 мкг	172

9. Обнаружение после элюирования

Элементы	Реагент	Предел обнаружения	Литература
<i>а) методом фотометрии</i>			
Ni	MDCM (карбамат)	Микрограммы	121
Co	»	»	122
Bi	»	»	120
Cu, Pb, Bi	8-Оксихинолин	4 · 10 ⁻⁴ %	19
Cd, Co, Ni, Zn, Hg	Дитизонат	1 мкг	90
<i>б) методом флуориметрии</i>			
Al, Be	Салицилальдегид	Микрограммы	23
<i>в) методом эмиссионной спектрометрии</i> (пламенной фотометрии)			
Щелочноземельные		0,05 · 10 ⁻⁴ %	109
<i>г) ИК-спектрометрии</i>			
Co, Cu	Тетраметилендитиокарбамат	5 мкг	214
Fe, Zn, Bi, Co, Cd, Mn, Pb, Hg, Cu	»	Микрограммы	267

4—847

Элементы	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
<i>д) методом активационного анализа</i>			
U		20 нг	254
Cu, Zn		Порядка 10 ⁻⁴ %	374
Cl-содержащие анионы		Нанogramмы	345
<i>е) объемным методом</i>			
Zn	Комплексометрическое титрование арсенатом натрия в присутствии эриохромового черного	3 мкг	337
<i>ж) методом колориметрии в кольцевой печи</i>			
Au, Ag, Ru	Тиокарбонат	1,6; 1; 1,2 мкг	187
Co, Cu, Ni, Fe	Рубеановая кислота, KSCN	5—10 нг	110
Fe, V, Ti, Ge, As, Sb	Различные	0,08—3,82 мкг	188
Ni, Co, Pd, Ti, Y, Zr	»	90—300 нг	285
Pb, Bi, Cu, Th, Ni, Co, Cd	»	Микрограммы	186

10. Фотометрическое обнаружение после озонения

Элемент	Реагент	Предел обнаружения	Литература
Pb	PAR	Микрограммы	35
Tl	Метилловый фиолетовый	»	37
V	PAR	10 мкг	36
Zn	8-Оксихинолин	мкг/мл сыворотки	66

^а Примеры определения Se см. также в книге *Bertsch W., Hara S., Kaiser R. E., Zlatkis A., Instrumental HPTLC, входящей в серию Chromatographic Methods, Dr. A. Huthig Verlag, Heidelberg, New York, 1980.*

^б Принятые сокращения: А — адсорбционная и Р — распределительная хроматография.

Таблица 36. Воспроизводимость результатов анализа неорганических соединений методами плоскостной хроматографии

Элементы или ионы	Реагент или обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Относительная стандартная ошибка, % ^a	Литература
<i>1б. Визуальный</i>					
Cu, Co, Ni	TAR	TСХ на целлюлозе, силикагеле	10—20 нг на элемент	1,5	107
Ni	Диэтилксантогенат цинка	БХ	2 мкг	2	414
<i>2а. Планиметрия</i>					
Сульфат	Родизонат бария (пропитывают целлюлозу)	БХ	0,22—1,33 мкг/зона	0,6—1,5 (N = 6)	25
<i>3а. Денситометрия (295 нм)</i>					
Несколько различных элементов	Реакция со смесью диметоксипропан/НСl	TСХ на силикагеле	0,3 мкг	5	315
	Различные	То же	0,1—3,2 мкг	0,2—2,1	405
<i>4б. Спектрофотометрия в отраженном свете</i>					
Co, Cu, Ni	TAR (4-(2-тиазолилазо)-резорцин)	TСХ на силикагеле, целлюлозе	1 нг	Co: 10,27 (50 нг); Cu: 5,60 (0,2 мкг); Ni: 3,43 (0,6 мкг) (N = 9; 9; 6)	107
	Пиридин-3-альдегид-2-хинолилгидразон	TСХ на силикагеле	10 нг/зона	Co: 0,85 (1 мкг); Ni: 0,78 (1 мкг); Cu: 1,02 (1 мкг)	111

Элементы или ионы	Реагент или обнаруживаемое соединение	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Относительная стандартная ошибка, % ^a	Литература
U	K ₃ Fe(CN) ₆	БХ		3 (50 мкг/дм ³)	26
Zn, Cd, Co, Fe	PAN	TСХ на целлюлозе; жидк. ИХ		4 (1 мкг)	139
Zn	PAN	То же		5 (1 мкг)	138
Cu, Ni, Zn	Неокуприн, диацетилдиоксим, 3,3-диэтилнафтидин	TСХ на целлюлозе;		Cu: 3,5 (16 мкг); Ni: 4,28 (7 мкг); Zn: 2,7 (26 мкг)	116
Ni, Co, Cu	Рубеановая кислота	TСХ на алюмо- или силикагеле, целлюлозе	0,05 мкг	2—5	108
	»	TСХ	Порядка 10 ⁻⁴ %	Ni: 6,4 (0,98); Cu: 4,9 (3,48); Co: 20 (0,025) (N=4)	106
<i>5. Флуориметрия in situ</i>					
Mg, Ca, Sr	8-Оксихинолин	БХ	Микрограммы	2	255
<i>9а. Фотометрия</i>					
Различные металлы	Дитизонаты	TСХ на силикагеле	(0,125—0,5) · 10 ⁻⁴ %	4	386
Cu	Дитизонат	БХ	4 мкг/образец	1,3	371
P	Фосфат, по реакции с молибденом	TСХ на целлюлозе	0,2 мкг Р (800 нм)	20—25	206
Bi	Карбамат (MDCM)	То же	2—40 мкг Bi (365 нм)	15—2,5	120
Cu, Zn, Fe, Mn	Различные реагенты	БХ	Микрограммы	Fe: 5,8; Zn: 11,8; Mn: 5,1; Cu: 11,1	436

Элементы или ионы	Реагент или обнаружива- емое соединение	Тип хроматографн	Предел обнаружения	Относительная стандартная ошибка, % ^а	Литература
<i>9в. Эмиссионная спектроскопия</i>					
Va, Ca, Mg, Sr	Оксидаты(элюирова- ние)	ТСХ на целлюлозе	0,05·10 ⁻⁴ %	10	109
<i>9ж. ИК-спектроскопия</i>					
Co	Карбамаг (элюирова- ние) (TMDTC)	ТСХ на целлюлозе	5 мкг Со-TMDTC	2,38 (N = 6)	214
<i>10. Обнаружение методом ААС после озолени</i>					
Ag	Целлюлоза с введен- ной хелатной группой (азородаминовой)	ТСХ	10-8% 5·10 ⁻⁷ % (озоляог 5 г целлю- лозного материала)	20 33	297
<i>Различные методы</i>					
<i>2б. Планиметрия</i>					
Na, K, Mg и Co, Cu, Ni	Вьюловая кислота	ТСХ	Микрограммы	10	
<i>3б. Спектрофотометрия в проходящем свете</i>					
	Рубановая кислота	ТСХ	Микрограммы	3-4	
<i>7. Радиометрия</i>					
²⁴ Na, ⁴² K		ТСХ	Микрограммы	1	343

^а N — число определений.

ные, характеризующие пределы определения и отклонение от истинной величины, или ошибку. Относительная стандартная ошибка относится либо к пределу обнаружения, либо чаще всего к данному аналитическому результату. Собственно предел обнаружения дается в виде абсолютного количества в слое и реже в виде количества, приходящегося на грамм сорбента, или в виде концентрации в анализируемой пробе, или для случаев практического применения в виде концентрации в материале проб.

Значительное различие в данных, полученных различными авторами, затрудняет сравнение или даже делает его невозможным. Тем не менее мы сочли целесообразным привести в табл. 35 данные о пределах обнаружения в опубликованных оригинальных работах, с тем чтобы читатель мог получить представление о возможностях и ограничениях количественного анализа методом плоскостной хроматографии. Кроме того, в табл. 36 приведена детальная информация о воспроизводимости различных методов определения, заимствованных из отдельных публикаций.

2. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В классической колоночной хроматографии содержание элементов во фракциях элюата устанавливают различными методами неорганического анализа. Поскольку разделение ионов, а также соединений требует сравнительно больших объемов растворителя, то при разделении методом колоночной хроматографии часто наблюдаются значительные эффекты разбавления, и в результате для количественного анализа следов в элюатах (без дополнительного обогащения) пригодны лишь высокочувствительные способы обнаружения. В табл. 37 приведена сводка таких методов, в которых колоночная хроматография сочетается с различными способами обнаружения и служит для удаления соединений, мешающих определению (или даже основного компонента), для разделения фракций, содержащих отдельные элементы, или для обогащения сильно разбавленных проб.

Таблица 37. Некоторые методы обнаружения, применяемые в сочетании с колоночной хроматографией^а

Элемент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
<i>Объемный анализ</i>			
Sn	Распределительная на целлюлозе	Микрограммы	99
Cr, Cu, Pb, Fe	ИО с предварительным обогащением	10^{-6} моль/дм ³	312
Pb	Удаление основного компонента	$10^{-4}\%$	400
<i>Фотометрия</i>			
B	ИО с предварительным обогащением	Микрограммы	264
Sn	Удаление основного компонента на целлюлозе	$80 \cdot 10^{-4}\%$	2
	ИО с предварительным разделением (удалением мешающих соединений)	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	369
Cr, V	ЛО с предварительным обогащением	Микрограммы	283
Zn, Hf	ОФ с предварительным разделением		74
Металлы группы Pt	ИО с предварительным разделением	10^{-4} — $10^{-7}\%$	346
Pb, U, Th	ИО с предварительным удалением основного компонента	$10^{-4}\%$	400
Zn, Cd, Hg	На модифицированном SiO ₂ с предварительным удалением основного компонента	Нанограммы	262
<i>Флуориметрия</i>			
Ce	ОФ с предварительным обогащением	1 нг/дм ³	359
In	ОФ с предварительным удалением основного компонента	$18 \cdot 10^{-4}\%$	182
Tl	ИО с предварительным разделением	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	282
Следы	ИО с предварительным разделением и обогащением	Порядка $10^{-7}\%$	227

Продолжение табл. 37

Элемент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
<i>Атомно-абсорбционная спектроскопия</i>			
Ag	ИО с предварительным обогащением	$0,1 \cdot 10^{-7}\%$	70
Va	»	$10 \cdot 10^{-4}\%$	365
Be	ИО с предварительным удалением основного компонента	Порядка $10^{-7}\%$	228
Bi	ОФ с предварительным удалением основного компонента	Порядка $10^{-4}\%$	381
Следы	ИО с предварительным разделением и обогащением	Порядка $10^{-7}\%$	227
Металлы	ИО с предварительным разделением	Порядка $10^{-4}\%$	229
Cu, Ni, Zn, Cd	ЛО с предварительным разделением	Порядка $10^{-4}\%$	421
Pb, Cd	ИО с предварительным разделением	$1 \cdot 10^{-4}\%$	431
Na, K, Mg, Ca	ИО гель-хроматография с предварительным удалением основного компонента	$(1-20) \cdot 10^{-4}\%$	231
<i>Эмиссионная спектрометрия</i>			
Щелочные и щелочноземельные	Гель-хроматография (на сефадексе) с предварительным удалением основного компонента	Порядка $10^{-4}\%$	205
Редкоземельные	На целлюлозе с предварительным удалением основного компонента	Нанограммы	199
<i>Рентгеновский флуоресцентный анализ</i>			
Следы элементов	ЛО с предварительным обогащением	$1 \cdot 10^{-7}\%$	58
U	То же	$0,3 \cdot 10^{-7}\%$	59
<i>Нейтронно-активационный анализ</i>			
Tl	ИО с предварительным разделением	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	282
U	ОФ с предварительным разделением	0,5 нг	437
Металлы	ИО с предварительным удалением основного компонента	10^{-5} — $10^{-10}\%$	302

Продолжение табл. 37

Элемент	Тип хроматографии	Предел обнаружения	Литература
Cu, Zn	ИО с предварительным разделением	Порядка $10^{-4}\%$	374
V, Al	ИО с предварительным удалением основного компонента	$0,15 \cdot 10^{-4}\%$	301
<i>Вольтамперометрия</i>			
Cu, Cd, Pb	»	$10 \cdot 10^{-4}\%$	

^a ИО — ионообменная хроматография; ЛО — лигандообменная хроматография
ОФ — обращенно-фазовая хроматография.

2.1. Спектроскопические детекторы

Колоночная хроматография переживает второе свое рождение. Разработанный в настоящее время метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет не только повысить эффективность разделения, но и значительно усовершенствовать обнаружение. В этом варианте метода хроматографическая колонка соединяется непосредственно со специально разработанными детекторами. Однако в ряде случаев преимущества непосредственного сочетания высокочувствительного обнаружения с процессом разделения нескольких веществ иногда теряются вследствие того, например, что при фотометрическом обнаружении в УФ-области или в видимой области спектра 1) элюируемые вещества могут обладать различными максимумами поглощения, в то время как большинство детекторов допускает измерение лишь при одной длине волны и 2) требуемая (в УФ-области) прозрачность подвижной фазы ограничивает область применения как детектора, так и собственно хроматографов. В то же время в отдельных случаях эти ограничения могут способствовать высокой селективности анализа.

В табл. 38 перечислены другие спектроскопические детекторы: пламенно-фотометрические, атомно-абсорбционные спектрометры, флуориметры и микроволновые

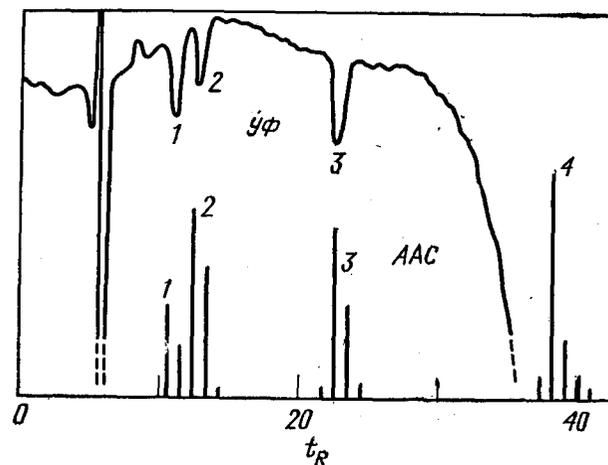


Рис. 32. Разделение ртуторганических соединений методом ВЭЖХ (сравнение двух методов обнаружения — УФ- и атомно-абсорбционной спектроскопии) [54].

Неподвижная фаза: лихросорб RP-8; *подвижная фаза:* А) 0,01 М водный раствор ацетата аммония, Б) $25 \cdot 10^{-4}\%$ -ный метанольный раствор меркаптометанола; *элюирование:* 25 мин в изократическом режиме (96% А+4% Б), далее в режиме градиентного элюирования до 100% Б при скорости 10%/мин; *скорость потока:* $0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ (t_R в минутах); *детекторы:* УФ (254 нм) и ААС (беспламенный) с автоматическим отбором фракций. Давление от 34 до 29 бар. 1 — $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Hg}^+$ (220 нг); 2 — CH_3Hg^+ (250 нг); 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ (221 нг); 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ (218 нг).

эмиссионные детекторы, которые в некоторых случаях уже применялись в непосредственном сочетании с разделительной колонкой в методе жидкостной хроматографии.

2.2. Электрохимические детекторы

Различные электрохимические детекторы, например кондуктометрические, потенциометрические, кулонометрические и полярографические, применялись в колоночной хроматографии в качестве проточных детекторов довольно редко. Это объясняется следующим. Во-первых, электрохимические методы часто могут применяться как

Таблица 38. Методы спектрометрического обнаружения неорганических соединений, применяемые в сочетании с жидкостной колоночной хроматографией

Элемент	Обнаруживаемое соединение или ион	Длина волны, нм	Предел обнаружения	Литература
<i>а. Визуальное обнаружение и УФ-спектрофотометрия</i>				
Ni, Cu	Хелатные комплексы	254	25 нг/хелат	422
	Тетраденатные	»	0,2 нг Ni,	117a
	β -кетоамминные комплексы		0,5 нг Cu (абс.)	
Hg, Cu	Комплексы с диацетилбистио-бензгидразоном	360	1 нг Hg, Cu (абс.)	162
	Дитизонаты	525	10 нг Hg, Cu (абс.)	261
Co, Ni, Cu	Диэтилдитиокарбаматы	254	5—10 нг (абс.)	423
Se	5-Нитропиразселенол	340	0,5 нг Se (абс.)	392
	5-Хлорпиразселенол	320	0,32·10 ⁻⁷ % (образец)	399
S	Элементарная сера	263	30 нг (абс.)	291
	»	254	1 нг (абс.)	64
	Нитрат	210	0,25 мг NO ₃ ⁻ -азот	204, 130
	Ионные пары с цетилтриметил-аммонием:	215	10 нг NO ₃ ⁻ ;	335
	анионы (в виде солей К)		3 нг I ⁻ ;	
			5 нг S ₄ O ₆ ²⁻	
<i>б. Пламенная фотометрия</i>				
Ионы редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов			2·10 ⁻⁴ % Ca; 0,1·10 ⁻⁴ % Na	105
Cu	Комплексы с NTA и EDTA		0,01 мг/дм ³	197
<hr/>				
Элемент	Обнаруживаемое соединение или ион	Длина волны, нм	Предел обнаружения	Литература
<i>в. Атомно-абсорбционная спектроскопия</i>				
Hg	Органические производные		10 нг хлорида этилртути	117
As, Pb, Hg, Sn	»		От 4,8 до 111 нг (беспламенная ААС)	54
Cu	Комплексы с NTA и EDTA То же		3,13 нг Cu(NTA), 6,72 нг Cu(EDTA) 13,5—450 нг Cu (абс.)	197 196
Cg	Органические производные		4 мкг/см ³ подвижной фазы	195
Cu	Амминные комплексы		(Беспламенная ААС)	202
Pb	Органические производные		Нанограммы	224
Mg	Конденсированные фосфаты			226, 450
<i>г. Флуориметрия</i>				
Редкоземельные	Нитраты		(Гашение флуоресценции)	439
Se	Нафтиллиазселенолы			
NO ₂ ⁻	2,3-Нафтотриазол		10 нг/см ³	440
<i>д. Микроволновая эмиссионная спектроскопия</i>				
Co, Cu, Ni	Диэтилдитиокарбаматы			423

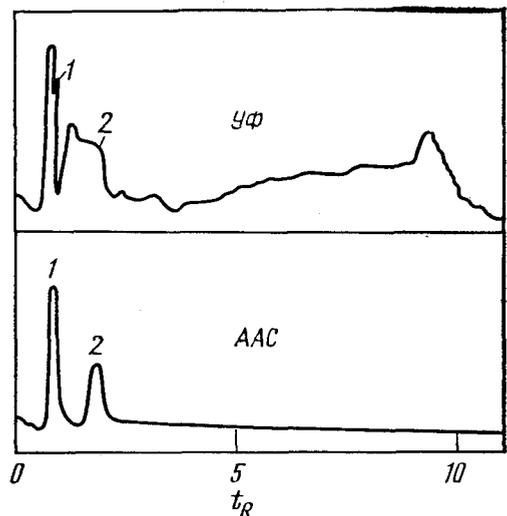


Рис. 33. Ионообменная хроматография хелатных комплексов меди (сравнение результатов обнаружения, проведенного методами УФ- и атомно-абсорбционной спектроскопии) [196].

Колонка: $50 \times 2,1$ мм; ионообменник: аминекс А-14, размер частиц 30 мкм; подвижная фаза: 0,05%-ный водный раствор сульфата аммония; скорость потока: $2,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ (t_R в минутах); детекторы: УФ (235 нм) и ААС (пламенный), обнаружение в потоке.

таковые (как, например, при анализе воды) без предварительного хроматографического разделения для одновременного определения нескольких элементов (например, методы, основанные на вольтамперометрии) и, во-вторых, при непрерывной работе измерительных ячеек, через которые проходят большие объемы подвижной фазы (обычно солевых растворов) возникает ряд сложных проблем. Вследствие успеха ионной хроматографии (гл. I, разд. 1.2.4) кондуктометрические методы обнаружения ионов представляют особый интерес. Относительно недавно опубликованная статья [133] посвящена возможностям кулонометрического обнаружения в ионной хроматографии.

Эти детекторы применяются лишь в ионной хроматографии и, таким образом, дополняют спектрофотометри-

Таблица Электрохимические детекторы с проточной ячейкой для колоночной хроматографии неорганических соединений

Ионы	Метод обнаружения	Литература
Анионы и катионы	Кондуктометрия	367
Галогениды	Потенциометрия (электрод Ag/AgCl)	104
Нитрат/нитрит	Кулонометрия (кадмиевый электрод)	81
Катион Sb(III)	Кулонометрия (необратимое электрохимическое окисление на платиновом электроде)	409
Неорганические ионы (ионная хроматография)	Кулонометрия	133
Хромат-ионы	Кулонометрия (восстановление на платиновом электроде; электрокатализ адсорбированным иодом)	240
Катионы Для ВЭЖХ	Поляррография	102
	Вольтамперометрия (капающий ртутный электрод)	288
Органические производные ртути	Вольтамперометрия	265

ческие детекторы, используемые для обнаружения металлоорганических соединений и хелатов металлов.

2.3. Реакционные детекторы

Системы обнаружения, в которых элюат сразу по выходе из колонки до собственно обнаружения подвергается химическим превращениям, называют реакционными детекторами (см. [397a]). В простейшем случае реагент вводят по капиллярной трубке непосредственно в элюат, выходящий из колонки; если же реакция идет в несколько ступеней или длится достаточно долго, можно применить смесительную спираль с сегментированием потока воздухом (тип Auto-Analyzer). В таких реакционных детекторах, предназначенных для ионообменных хроматографов, недавно начали применять различные металлсодержащие реагенты. Сводка литературы, посвященной этому вопросу, приведена в табл. 40.

Применяя металлсодержащие реагенты, известные из фотометрических анализов, можно проводить количест-

Таблица 40. Ионная хроматография с реакционными детекторами

Элементы	Реагент	Предел обнаружения	Литература
А. Катионы			
Zn	Цинкон	2 мкг (абс.)	281
Zn, Cd, Pb	PAR	$(1-5) \cdot 10^{-5}$ моль/дм ³	319
Cu, Co	Люминол + H ₂ O ₂	10 ⁻⁷ моль	300
Cd, Zn, Fe, Pb,	PAR, PAN	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁸ моль	211—213
Cu, Co, Mn		(абс.)	
Cu, Co, Mn, V, Ni	PAR	Микрограммы	210
13 катионов	PAN-Zn(EDTA)	10 ⁻⁹ —10 ⁻¹⁰ моль	184
		(абс.)	
20 ионов металлов	Люминол + H ₂ O ₂	—	149
Лантаноиды	PAR, арсеназо I	0,1—1 нг (абс.)	92
Б. Анионы			
Полиитонаты	Сульфат Ce(IV)	0,3 · 10 ⁻⁴ % (в подвижной фазе)	442, 443
PO ₃ F ²⁻	Молибдат — гидразин	(0,1% в зубной пасте)	24
Полифосфаты	Молибдат — аскорбиновая кислота	10 ⁻⁷ моль	166
Линейные и циклические конденсированные фосфаты	Реакция с молибдатом	Микромоли	444

венные анализы в фотометрических реакционных детекторах после ионообменного разделения. Поскольку заканчивается реакция очень быстро, в качестве реактора обычно пригодна трубка. Определяя цинк в пробах воды, Матсуи [281] проводил реакцию в смесительной спирали с сегментированием потока воздухом. Применяя в качестве ионообменника амберлит CG-120, можно обогащать цинком пробы объемом до 2 л; предел обнаружения при этом составляет 2 мкг в воде или $2 \cdot 10^{-7}$ % в колонке. Реагентом служит цинкон.

При многокомпонентном анализе с обнаружением при помощи детектора применялись сравнительно неспецифичные металлосодержащие реагенты PAR и PAN. Разделение проводилось на макросетчатых сильнокислотных катионообменниках. В статьях [210—213] описаны системы со ступенчатым градиентом, предназначенные для

разделения большого числа катионов; подвижная фаза состоит из соляной кислоты, воды и ацетона. Концентрацию соляной кислоты повышают от 0,1 до 1,88 моль/дм³, а концентрацию ацетона — от 70 до 96%. Эта система позволяет разделять большое число катионов и обнаруживать их в интервале от 10⁻⁵ до 10⁻⁸ моль.

Однако примеры практического применения этого метода, например при анализе воды, пока не описаны. При применении амберлита 200 (25—30 мкм) и ступенчатом элюировании смесями соляная кислота — ацетон или соляная кислота — ацетон — диметилформамид можно разделить 11 катионов и обнаружить их после реакции с PAR в пределах около 10⁻⁸ моль при 525 нм [211]. В колонке размером 120 × 5 мм разделение проводят при давлении 16—25 бар и температуре 40°C; продолжительность анализа составляет около 35 мин.

Чувствительность обнаружения можно повысить, используя в качестве реагента PAR-ZnEDTA [184]. Опубликовано сообщение, согласно которому предел обнаружения ионов 13 металлов при 510 нм составляет 0,1—1,0 нмоль. Описаны методы разделения ионов металлов на иммобилизованном 8-оксихинолине при применении в качестве подвижной фазы растворов сульфата и бисульфата натрия с различными величинами pH. Разделить все исследованные ионы металлов при помощи одной системы до сих пор не удалось.

Химически связанные ионообменные материалы с частицами размером 5—10 мкм пригодны для быстрого (меньше чем за 20 мин) разделения смеси лантаноидов при применении подвижных фаз, содержащих окислительную кислоту [99]. Элюирование проводят при линейном программировании концентрации от 0,018 до 0,070 моль/дм³ (pH 4,6). Предел обнаружения при применении PAR и арсеназо I в зависимости от лантаноида составляет от 0,1 до 1,0 нг; при содержании в колонке каждого элемента в пределах 10—600 нг возможен количественный анализ. Максимумы поглощения для комплексов металлов наблюдаются при 490 нм (с PAR) и 585 нм (с арсеназо I). В этой же статье сравнивается эффективность различных сорбентов (химически связанных и обычных ионообменников).

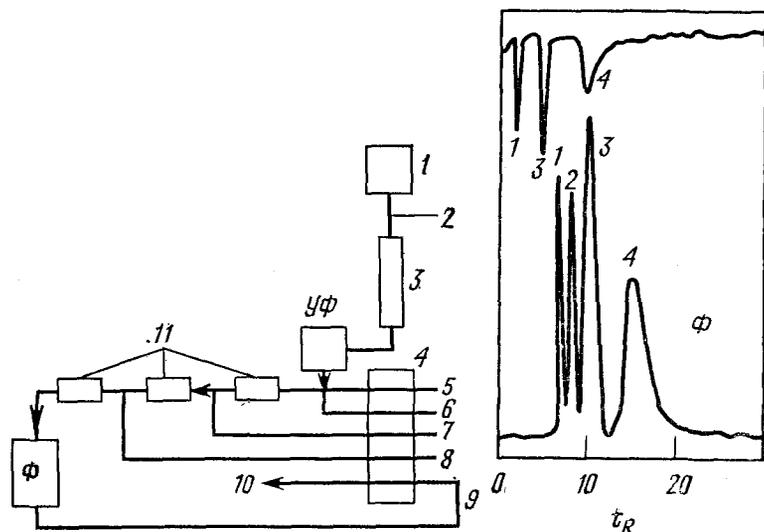


Рис. 34А. Схема реакционного детектора, применяемого при ВЭЖХ полифосфатов [442].

1 — насос для хроматографа; 2 — устройство для ввода пробы; 3 — колонка; 4 — перистальтический насос реакционного детектора; 5—8 — трубки, по которым поступают воздух (5) (для деления потока жидкости), NaOH (6), H_2SO_4 (7), $Ce(SO_4)_2$ (8); 9 — трубка, по которой вся жидкость проходит через флуориметр (Ф); 10 — сброс раствора; 11 — стеклянные спирали для смешения.

Рис. 34Б. ВЭЖХ тиосульфат- и полифосфат-ионов с применением УФ- и флуориметрического реакционного детектора [442].

Колонка: $1000 \times 2,1$ мм; анионообменник: пермафаза ААХ; подвижная фаза: 10^{-3} М водный раствор цитрата; скорость потока: $1,0$ см³/мин (t_R в минутах); детекторы: УФ (при 254 нм) и флуориметр (при 260/350 нм).

Пробы: 1 — $12,8 \cdot 10^{-4}\%$ $S_2O_3^{2-}$; 2 — $40,0 \cdot 10^{-4}\%$ $S_2O_6^{2-}$; 3 — $45,0 \cdot 10^{-4}\%$ $S_4O_6^{2-}$; 4 — $30,6 \cdot 10^{-4}\%$ $S_5O_6^{2-}$.

Окисление луминола пероксидом водорода, катализируемое ионами металлов, позволяет провести высокочувствительное обнаружение этих ионов при помощи хемилюминесцентного детектора [300]. Хемилюминесценция может быть записана при помощи фотоумножителя; нет необходимости применять флуориметр целиком. Однако многочисленные возможные источники ошибок заставляют предполагать, что практическое применение метода ограничено.

В то же время окисление полифосфат-ионов ионами церия(IV), в результате которого образуются флуоресцирующие ионы церия(III) (возбуждение при 260 нм, излучение при 350 нм), уже применялось для количественного определения этих анионов в сточных водах. На рис. 34,б сравниваются результаты обнаружения УФ- (при 254 нм) и флуоресцентными детекторами. Еще в 1969 г. было описано определение в зубной пасте монофторфосфат-ионов после отделения их от ортофосфат-ионов посредством обычной ионообменной хроматографии [24]. Реакцию с молибдатом и гидразином, приводящую к образованию молибденового синего (измерялось поглощение при 660 нм), проводили на приборе «Technicon AutoAnalyzer». Гидролиз монофторфосфатов при $95^\circ C$ и диализ при помощи стандартных мембран при $38^\circ C$ позволяют удалять мешающие анализу компоненты еще до проведения самой химической реакции.

Авторы статьи [166] описали разделение орто-, ди- и трифосфатов методом ВЭЖХ на ионообменнике с последующим обнаружением при помощи реакционного детектора. Реакционная установка была снабжена смесительной спиралью. Гидролиз авторы статьи проводили при $98^\circ C$, реакцию с молибдатом — при $82^\circ C$. Для восстановления применяли аскорбиновую кислоту. Концентрацию образующегося молибденового синего измеряли в фотометре с проточной ячейкой при 830 нм.

Применение реакционных детекторов в хроматографии неорганических ионов часто облегчает подготовку проб и может также использоваться в случаях неполного разделения вследствие селективности химических реакций (или реагентов), поэтому химические реакционные детекторы могут конкурировать с электрохимическими.

2.4. Специальные детекторы

В жидкостной колоночной хроматографии используются два специальных детектора, которые применяются и в ГХ. Это пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и радиометрический детектор.

В ПИД подвижная фаза и анализируемый образец испаряются и ионизируются в двух разных пламенах. Оба

селективных детектора применяются исключительно при ионообменной хроматографии **щелочных и щелочноземельных металлов**. По чувствительности ПИД превосходит радиометрический проточный детектор (с ограниченным временем отсчета).

3. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

3.1. Обычные детекторы: катарометр, ПИД, ЭЗД

Детектор по теплопроводности, или катарометр, пригоден для обнаружения неорганических и металлоорганических соединений, а также многих хелатов металлов и других органических производных, но он имеет сравнительно низкую чувствительность (от 10^{-4} до 10^{-8} г) обнаружения металлов и не обладает селективностью. В данном тексте термин «селективность» характеризует отношение количества определяемого вещества к количеству чисто органического соединения, при обнаружении которого детектор дает такой же сигнал. Детектирование хлоридов металлов требует применения специальных коррозионноустойчивых камер.

Таблица 41. Специальные детекторы для жидкостной колоночной хроматографии

Элементы	Предел обнаружения	Литература
<i>а. Пламенно-ионизационный детектор (двойной ПИД)</i>		
K, Rb, Cs	10^{-14} моль	10
Na, Sr, Ba	10^{-13} моль	11
Li, Ca	10^{-12} моль	»
<i>б. Радиометрический детектор</i>		
Na, K, Rb, Cs	—	174
Na, K, Rb, Cs	0,07; 0,2; 3,5; 6,5 мкг (абс.)	180
Щелочные металлы	От микро- до миллиграммов	32

жидкостной хроматографии. В данном тексте термин «селективность» характеризует отношение количества определяемого вещества к количеству чисто органического соединения, при обнаружении которого детектор дает такой же сигнал. Детектирование хлоридов металлов требует применения специальных коррозионноустойчивых камер.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) чувствителен к соединениям, содержащим метиленовые груп-

пы*. Предел обнаружения металлоорганических соединений по крайней мере на три порядка величины ниже, чем для катарометра (около 10^{-11} г). При применении горючих газов определенного состава наблюдается повышение селективности обнаружения, например соединений кремния [587]. Особенно низкие пределы обнаружения могут быть достигнуты для некоторых металлоорганических соединений при применении горючих газов с высоким содержанием водорода [464].

Систематические исследования возможности обнаружения чисто неорганических соединений при помощи ПИД показали, однако, что некоторые из соединений этого класса, в частности газы, содержащие кислород, можно обнаружить лишь в определенных условиях

Таблица 42. Обнаружение неорганических соединений при помощи пламенно-ионизационного детектора (ПИД)

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения, пг	Литература ^а
	NO ₂ , O ₂	—	571
	O ₂ , NO ₂	—	742
	H ₂ O	—	743
	CO, CO ₂	—	744
	H ₂ S, SO ₂	—	741
Fe	Ферроцен	10^5	464
Pb	Тетраэтилпроизводное	30^6	464
Sn	»	20^6	464
Si	Органические производные	Нанogramмы ^в	587

^а Работы [741—744] — исследования общего характера.

^б Обнаружение в пламени, обогащенном водородом.

^в Обнаружение при помощи модифицированного варианта ПИД.

* Пламенно-ионизационный детектор можно использовать также для определения органических соединений в элюентах, практически не обнаруживаемых ПИД, например в воде. Для обнаружения ряда неорганических соединений, в частности элементоорганических, можно с успехом применять транспортный детектор (см. Жидкостная колоночная хроматография. Пер. с англ./Под ред. З. Дейла, К. Мадика и Я. Янака. — М.: Мир, 1978, а также новые варианты транспортного детектора: Авт. свид. СССР 711466. Бюлл. изобр. № 3, 1980, авт. свид. СССР 759955, Бюлл. изобр. № 42, 1980). — *Прим. ред.*

(см. табл. 42). При применении ПИД анализируемые соединения разрушаются, тогда как катарометр такого влияния не оказывает.

Несмотря на то что **электронзахватный детектор (ЭЗД)** обладает меньшим линейным интервалом показаний по сравнению с катарометром и ПИД*, он очень широко применяется для количественного анализа хелатов металлов. В наиболее благоприятных случаях чувствительность ЭЗД на два-три порядка величины выше, чем чувствительность ПИД. ЭЗД проявляет заметную селективность при обнаружении галогенпроизводных и поэтому применяется в первую очередь для обнаружения фторированных хелатов металлов, для которых предел обнаружения достигает 10^{-13} молей.

ЭЗД может применяться также для высокочувствительного определения неорганических соединений, содержащих галогены, например для определения хлоридов металлов, и серусодержащих соединений (табл. 43). При помощи ЭЗД можно с достаточной точностью об-

Таблица 43. Обнаружение неорганических соединений при помощи электронзахватного детектора (ЭЗД)

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
Cr	Трифторацетилацетонат	$4,1 \cdot 10^{-13}$ г	461
	SiCl_4	$2,9 \cdot 10^{-11}$ моль	719
Ge	GeCl_4	$6,5 \cdot 10^{-9}$ моль	719
P	PCl_3	$1,7 \cdot 10^{-11}$ моль	719
	POCl_3	$1,6 \cdot 10^{-10}$ моль	719
	PSCl_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$ моль	719
	H_2S	$5 \cdot 10^{-2}\%$	618
	COS	$1 \cdot 10^{-2}\%$	618
	SO_2	$5 \cdot 10^{-4}\%$	618
Se	Дихлорпиаселенолы	10 пг	758
	Различные пиаселенолы	Пикограммы	726
	Нитрат в виде нитробензола	1 пг	693

* Недавно предложен простой способ расширения линейного динамического диапазона ЭЗД и других детекторов с узким линейным диапазоном: Березкин В. Г., Зеликман Л. М., Машбиц А. В., Ротин В. А., Авт. свид. СССР 699421, Бюлл. изобр. 43 (1979). — Прим. ред.

наружить нитросоединения типа 5-нитропиаселенолов, что позволяет определять пикограммовые количества селена. Принцип действия и конструкция этих детекторов детально рассмотрены в монографиях [719, 604a]*.

Для жидких и твердых соединений предел обнаружения детектора выражает то количество вводимого соединения, которое дает сигнал, четко отличимый от нулевой линии детектора. Однако методы количественного выражения предела обнаружения могут быть различными. Для газов предел обнаружения выражают в процентах по отношению к газу-носителю, а в работах с практической направленностью его относят к анализируемой пробе.

3.2. Специальные ионизационные детекторы

Термоионный детектор (ТИД) является вариантом ПИД, в котором в верхнем пламени двойного ПИД помещают соль щелочного металла, что позволяет измерять усиление излучения при исследовании соединений, содержащих галогены и металлы. Несмотря на селективность ТИД по отношению к некоторым элементам, например N, P, и As, низкая чувствительность и возможность помех препятствуют широкому его применению в неорганическом анализе (см. [719]). Относительно недавно опубликованы две работы, посвященные определению фосфора в виде гидрида [489] и определению аммиака [679] с использованием ТИД.

Ионизационные детекторы являются по существу вариантами ЭЗД, но в них в качестве газа-носителя применяются гелий или аргон (поэтому эти детекторы и получили название **гелиевого и аргонового детекторов** соответственно). Принцип работы этих детекторов детально рассмотрен в монографии Шевчика [719]. Примеры применения приведены в табл. 44.

* Детекторы для ГХ подробно описаны в книге: Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974.

Таблица 44. Примеры применения гелиевого и аргонового детекторов в газовой хроматографии неорганических соединений

Соединение	Предел обнаружения	Литература
<i>Гелиевый детектор</i>		
N ₂ , O ₂	0,1 мм ³ (абс.)	564
CO	5·10 ⁻⁶ %	504
H ₂ , O ₂ , Ar, N ₂ , CO, CO ₂	1·10 ⁻⁷ % и ниже	575
<i>Аргоновый детектор</i>		
CO ₂ , NO ₂	Порядка 10 ⁻⁴ %	589
H ₂ S, SO ₂	10 ⁻³ , 5·10 ⁻³ %	812
H ₂	10 ⁻¹⁰ г/с	558
He, Kr	7,4·10 ⁻⁸ , 1,56·10 ⁻⁶ г/с	501
H ₂ , O ₂ , N ₂	3,76·10 ⁻¹⁰ , 2,98·10 ⁻⁹ , 3,93·10 ⁻⁹ г/с	501
CO, CO ₂	2,61·10 ⁻⁹ , 4,15·10 ⁻¹⁰ г/с	501

3.3. Фотометрические детекторы

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) имеет примерно такую же, как у ПИД, или несколько более высокую чувствительность и высокую селективность обнаружения некоторых элементов, так как при ГХ можно менять длину волны до оптимальной величины, при которой не наблюдается помех, обусловленных присутствием других соединений, содержащих металлы. В табл. 45 приведены характеристические длины волн излучения ряда элементов.

В 70-х годах ПФД широко применялся при ГХ ряда элементов, анализируемых в виде неорганических или органических производных. В табл. 46 приведен перечень обнаруживаемых этим детектором соединений и указаны пределы обнаружения элементов. Самый низкий предел обнаружения (10⁻¹² г) найден для олова [463]. Этот детектор успешно применяется для многочисленных анализов проб окружающей среды (см. гл. III, разд. 2.4).

В последнее время ПФД, по-видимому, постепенно вытесняется детектором с приблизительно такой же чув-

ствительностью — **микроволновым эмиссионным детектором (МЭД)**, хотя для него требуется более сложная аппаратура. Начиная с середины 70-х годов предпочтение отдается так называемому детектору с индуктивным сочетанием плазмы (ИСП). При этом газ-носитель — аргон — пропускают через кварцевую капиллярную колонку, расположенную в центре полосного резонатора. При измерении интенсивности наиболее благоприятной линии эмиссии используют фотоумножители. В пикограммовой области возможен количественный анализ многих элементов. Основные проблемы, возникающие при применении детектора данного типа, рассмотрены, например, в работах [762, 718, 800]*.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС), который также может служить высокочувствительным детектором в неорганическом анализе, применяется пока значительно реже. Возможность сочетания этого детектора с газовым хроматографом обсуждается, например, в работах [714, 802, 803]. В литературе сообщалось о применении как пламенного, так и беспламенного ААС для обнаружения Cr, Hg, Sb, Se и Pb в виде различных соединений (см. табл. 48). ААС начали использовать в ГХ относительно недавно (примерно в 1974 г.), и какие-либо утверждения относительно универсальности этого детектора были бы преждевременными. По чувствительности он не превосходит МЭД.

Другой спектроскопический детектор — **масс-спектрометр (МС)**, — широко применяемый в органическом анализе, в газохроматографическом анализе неорганических веществ используется лишь при решении специфических задач и, как правило, для идентификации, а не для количественного анализа. Сводка работ по применению МС в качестве детектора в ГХ представлена в табл. 49. Пределы обнаружения фторированных дикетонатов свинца при использовании метода интегрирования ионного тока составляют 10⁻¹⁴ г (0,01 пг) [478]. Селектив-

* Теория и практическое применение ПФД изложены в брошюре: *Зайнуллин Р. Ф., Баглай Б. И., Березкин В. Г.* Селективные пламенно-фотометрические детекторы для газовой хроматографии. — М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979. — *Прим. ред.*

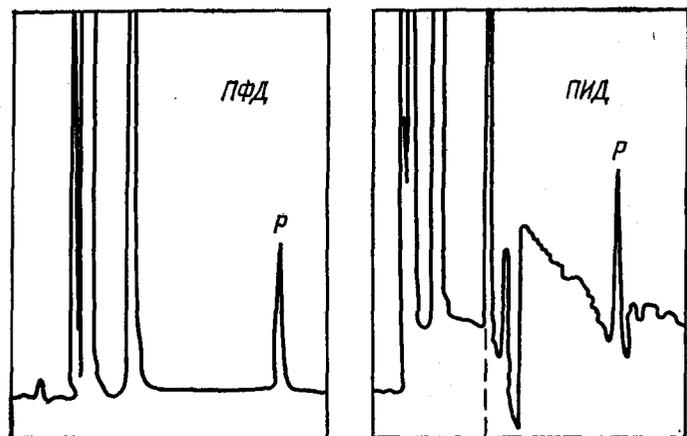


Рис. 35. Обнаружение триэтилсиллфосфата при помощи пламенно-фотометрического (ПФД) и пламенно-ионизационного (ПИД) детекторов [586].

Колонка: 1830×6 мм; наполнитель: 5% OV-225 на хромосорбе W(HP), размер частиц 80/100 меш; температура колонки: программируемый подъем от 65°C со скоростью 5°C/мин; газ-носитель: азот; скорость потока: 80 см³/мин. Проба: 18 нг фосфата в виде ТМС-эфира (чтобы получить такой эфир, водный раствор фосфорной кислоты или фосфата аммония обрабатывают в течение часа при 65°C тетраметилсиллсульфатом или бис(триметилсилл)трифторацетамидом.

ность обнаружения хелатов металлов с теми же лигандами, однако, гораздо ниже, чем для ПФД, МЭД и ААС.

Таблица 45. Длины волн эмиссии элементов, применяемые при анализе методом ГХ с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД)

Элемент	Длина волны, нм	Литература	Элемент	Длина волны, нм	Литература
Al	486	809	Pb	405,8	465
As	500,0	608	Rh	369,2	608
B	520; 546	586, 737	S	384; 394	B 719
Cr	425,4; 427	687, 809	Se	335	586
Cu	327,4	586	Sn	358; 485,0	809, 465
Fe	373,5	B 719	Ti	544,9	608
Mo	520	809	W	520	809
Ni	341,6	586	Zr	564,0	608
P	526	567, 465, 586			

Таблица 46. Примеры применения пламенно-фотометрического детектора (ПФД) в ГХ неорганических соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
B	B ₁₀ H ₁₄	0,71 нг	737
	Метилборат	1,2 мкг	586
Cr	Гексафторацетилацетонат	1 мкг	588
	Трифторацетилацетонат	2,5 нг	687
Cu	Гексафторацетилацетонат	670 нг	586
Ni	Дициклопентадиенил	120 нг	586
P	PH ₃	5 пг	489
	Элементный P	40 пг; 2·10 ⁻⁷ %	567, 454
	Триэтилфосфат	80 нг	586
S	SO ₂ , H ₂ S	1·10 ⁻⁸ %	666
	SO ₂	1·10 ⁻⁸ %	527
	SO ₂ , H ₂ S, CH ₃ SH	1·10 ⁻⁷ %	757
	SO ₂	3 нг	713
	SO ₂ , H ₂ S	1·10 ⁻⁹ %	780
	H ₂ S, SO ₂	Общая информация	566
Sn	Пиаселенолы	600 нг	586
	»	2·10 ⁻¹⁰ г	545
Sn	SnCl ₄	2·10 ⁻⁹ г	809
Sn	Органические производные	10 ⁻¹² г	463
Pb	Тетраэтилсвинец	40 нг	586
S, P	Различные производные	10 ⁻¹⁰ , 10 ⁻¹² г	579
Cr, Rh	Гексафторацетилацетонаты	10 ⁻¹⁰ , 10 ⁻¹¹ моль	608
Mo, W	Фториды	2·10 ⁻¹¹ , 6·10 ⁻¹¹ г	809
Al, Cr, Rh	Ацетилацетонаты	2·10 ⁻¹⁰ ; 2·10 ⁻¹⁰ ; 7·10 ⁻¹⁰ г	809
P, Pb, Sn	Триэтил- и тетраэтил- производные	10 ⁻⁹ ; 3·10 ⁻¹¹ ; 2·10 ⁻¹¹ г	465

В табл. 45—49 приведен перечень работ, посвященных применению фотометрических (спектроскопических) детекторов в ГХ неорганических соединений.

3.4. Электрохимические детекторы

Электрохимические детекторы, работающие на кулонометрическом принципе, особенно пригодны для обнару-

Таблица 47. Примеры применения микроволнового эмиссионного детектора (МЭД) в ГХ неорганических соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
As	AsH ₃	2 · 10 ⁻⁵ %	705
Cr	Алкиларсаны	20 пг As	763
	Трифторацетилацетонат	(Общая информация)	718
Be	»	9 · 10 ⁻¹³ г	493
	»	1 пг	706
Hg	Диметилртуть	0,3 нг	568
	Органические производные	1 пг Hg	761
Se	Нитропиразселенолы	40 пг	762
Si	Алкилсиланы	1 нг и ниже	500
Pb	Тетраалкилпроизводные	17 нг/м ³ (воздуха)	680
Al, Cu	Трифторацетилацетонаты	1 нг Cu; 0,5 нг Al	704
Al, Sc	То же	2,1 · 10 ⁻¹¹ , 2,1 · 10 ⁻¹² г	529
As, Sb	Трифенилпроизводные	Пикограммы	764
Al, Be, Cr, Cu, Fe, Ge, In	Трифторацетилацетонаты	10 ⁻¹⁰ — 10 ⁻⁷ г	616
As, Fe, Se, Sb, Sn	Гидриды	7; 3; 25; 10; 40 нг	682
Si, Fe, Pb, Sn	Тетразилпроизводные	0,8; 5,9; 33; 0,9 нг	800

^a См. также основополагающие работы по применению МЭД [716—718, 529, 800].

Таблица 48. Примеры применения атомно-абсорбционного спектрофотометра (ААС) в качестве детектора в ГХ неорганических соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
Беспламенный ААС (общая информация)			714
Cr	Трифторацетилацетонат	1 нг	802, 803
Hg	Алкильные производные	Нанogramмы	
Pb	То же	14 нг/м ³	678
Sb	Тетразилсвинец	10 ⁻¹⁰ г	683
	SbCl ₃	5 · 10 ⁻³ % (пламенный)	
Se	Диметилселенид, диметилдиселенид	3 · 10 ⁻⁴ % (беспламенный)	695
		10 нг Se	521

Таблица 49. Примеры применения масс-спектрометра в качестве детектора в ГХ неорганических соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
Cl	HCl, Cl ₂ , SiCl ₄	Качественное обнаружение	458
Отношение ¹⁸ O/ ¹⁶ O	Фосфаты	То же	471
Si	Триметилсилильные эфиры	» »	456, 806
Cu, Ni и т. д.	Диалкилтиокарбаматы	» »	630
Cu, Fe, Rh, Cr	Ацетилацетонаты	(Общая информация)	766
Cr, Be	Трифторацетилацетонаты	10 ⁻¹² г	805
Pb	Фторированные β-дикетонаты (интегрирование ионного тока)	10 ⁻¹⁴ г (m/e:503)	478

Таблица 50. Примеры применения кулонометрических детекторов в ГХ неорганических газообразных соединений

Соединение	Предел обнаружения	Литература
H ₂ S, SO ₂	1 · 10 ⁻⁶ , 5 · 10 ⁻⁶ %	455
PH ₃	5 нг (абс.)	489
O ₂ , NO ₂ , CO ₂	Порядка 10 ⁻⁴ %	599
O ₂	10 ⁻⁶ см ³ (абс.)	524
CO	1,2 · 10 ⁻⁹ г	756

ружения и идентификации некоторых неорганических газов (табл. 50). Чувствительность у детекторов этого типа невысока, но зато они отличаются от обычно используемых в ГХ детекторов довольно высокой селективностью (особенно от катарометров, в меньшей степени от ПИД и ПФД при анализе газов, содержащих серу). Они применялись также с успехом для анализа воздуха.

Таблица 51. Примеры применения радиометрических детекторов в ГХ неорганических соединений

Элемент или соединение	Обнаруживаемое соединение	Предел обнаружения	Литература
SO ₂	¹⁸ F ₂ SO ₂	10 ⁻¹⁸ г	467
Редкоземельные элементы	Хелатные комплексы с гептафтор-7,7-диэтил-октандионом-4,6, меченным ³ H	1—4 нг	477
Al, Cr, лантаноиды	Полифторацетилацетонаты, меченные ³ H	10 ⁻¹³ г	508

Таблица 51а. Сравнение чувствительности различных детекторов, применяемых в ГХ неорганических соединений

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения	Литература
Cr	Трифторацетилацетонат	ПИД ЭЗД	6·10 ⁻⁸ г 2,1·10 ⁻¹⁰	461
P	PH ₃	Микрокулонометрический ТИД ПФД	5 нг 20 пк 5 пк	489
B	B ₂ H ₆	Микрокулонометрический ЭЗД ПФД	0,1·10 ⁻⁴ % 0,01·10 ⁻⁴ % 0,1·10 ⁻⁴ % (в 10 см ³ пробы)	737
Si	Органические производные	МЭД ПИД ^а	0,8 нг 0,4 нг	800
Fe	То же	МЭД ПИД ^а ПИД ^б	5,9 нг 2 нг 0,8 нг	800
Pb	»	МЭД ПИД ^а ПИД ^б	33 нг 40 нг 5 нг	800
Sn	»	МЭД ПИД ^а ПИД ^б	0,9 нг 5 нг 5 нг	800

^а Пламя, обогащенное воздухом.

^б Пламя, обогащенное водородом.

3.5. Радиометрические детекторы

Предел обнаружения меченных тритием фторированных дикетонатов при изменении радиоактивности в проточных ячейках составляет примерно 10⁻¹² г (1 пг). Авторы работы [467] проводили реакцию между диоксидом серы и изотопом фтора (¹⁸F) и образующееся соединение ¹⁸F₂SO₂ после отделения методом ГХ определяли радиометрическим методом; предел обнаружения составлял 10⁻¹⁸ г. Однако детекторы этого типа играют в ГХ неорганических соединений незначительную роль по сравнению со специфическими детекторами. Работы по применению радиометрических детекторов приведены в табл. 51.

3.6. Сравнение различных детекторов

Еще в 1964 г. Альберт [461] показал, что предел обнаружения трифторацетилацетоната хрома для ЭЗД на два порядка величины ниже, чем для ПИД. Во многих случаях чувствительность оказывается еще большей и соотношение пределов обнаружения повышается еще на один порядок величины.

Берк и др. [489] сравнили на примере фосфина чувствительность микрокулонометрического, термоионного и пламенно-фотометрического детекторов. Они предлагают в качестве «предела чувствительности» использовать концентрацию анализируемого вещества в газе, при которой показания самописца составляют 10% шкалы прибора (при максимальной чувствительности). Найдено, что ПФД на три порядка величины более чувствителен, чем микрокулонометрический детектор.

Совинский и Суффет показали, что при определении гидридов бора ЭЗД проявляет более высокую чувствительность, чем микрокулонометрический детектор и ПФД. Объем газов, анализируемых методом ГХ, составлял 10 см³.

Опыты по обнаружению различных элементов в виде металлоорганических соединений при помощи МЭД и двух вариантов ПИД показали, что чувствительность детекторов меняется в зависимости от определяемого

элемента и что по селективности МЭД превосходит ПИД в 10^3 — 10^4 раз.

Выбор детектора для определения какого-либо элемента или неорганического соединения методом ГХ зависит от требуемой для решения данной аналитической задачи чувствительности и селективности. Как правило, один детектор редко удовлетворяет обоим требованиям и приходится выбирать компромиссное решение.

III. Применение для анализа следов неорганических соединений

В результате сочетания хроматографического разделения с многочисленными способами обнаружения (рассмотренными в гл. II) был разработан ряд методов хроматографического анализа следов неорганических соединений.

По основным характеристикам эти методы можно разделить на следующие четыре группы.

1. Предварительное (до проведения количественного анализа) хроматографическое разделение часто облегчает **подготовку проб** (очистку) различных материалов, а в наиболее благоприятном случае представляет собой этап подготовки пробы.

2. Некоторые примеси, содержащиеся в анализируемом соединении, могут мешать непосредственному селективному определению того или иного элемента. В этом случае **мешающие анализу соединения можно устранить** хроматографически.

3. Многие хроматографические методы допускают **одновременное**, в одном опыте, определение следов многих элементов, т. е. многоэлементный или олигоэлементный (для нескольких элементов) анализ.

4. Методы газовой и жидкостной хроматографии позволяют **обогащать** пробы, содержащие следы элементов, до их обнаружения и идентификации. Обогащение всегда обязательно, если объем пробы больше, чем объем удерживания (см. гл. III, разд. 3).

Далее на примере ряда работ, результаты которых отчасти сведены в таблицы, а отчасти описываются в самом тексте, мы покажем, насколько универсальны и эффективны хроматографические методы при анализе следов неорганических соединений.

1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Бумажная хроматография

Бумажная хроматография — простейший по технике выполнения хроматографический метод; требуемые для разделения способом БХ материалы относятся к числу самых дешевых. Незначительная эффективность разделения и довольно плохая воспроизводимость результатов препятствуют широкому практическому применению БХ. Разработка метода проводилась главным образом до 1970 г.

Предпочтительная область применения хроматографического анализа неорганических соединений — геохимический анализ следов элементов. Общую информацию о необходимой продолжительности анализа, его чувствительности и воспроизводимости результатов, а также сравнение с другими методами элементного анализа можно найти в статье Аргинье [3].

Полуколичественная оценка бумажных хроматограмм возможна после опрыскивания бумаги соответствующими растворами. Количественный анализ обычно проводят после элюирования или после озоления бумаги (обычно после предварительного обнаружения); методы количественного анализа могут быть различными (см. табл. 52).

Сл. После селективной экстракции дитизоном комплексные соединения разлагают, медь отделяют от других элементов и обнаруживают в виде диэтилдитиокарбамата. Абсолютный предел обнаружения составляет 40 нг, а воспроизводимость визуальной оценки для 1,4 мкг составляет 0,07 мкг (т. е. 5%) [225].

Нб. Озоляют бумагу плавиковой и азотной кислотами; определение проводят в области 2—5 мкг [96].

У. Уран можно определять флуорометрически после обработки бумаги растворами Na_3PO_4 и ацетата цинка в соотношении 1:10⁵ в присутствии других элементов [140] или после опрыскиваний обнаруживающим реагентом PAN путем сравнения со стандартными растворами [320].

Сл, Al. При применении ААС воспроизводимость ре-

Таблица 52. Примеры анализа неорганических материалов методом БХ

Элементы	Анализируемый материал	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Сл	Селенид кадмия	Визуальный (в виде карбамата)	0,05%	225
Нб	Руды, горные породы	Визуальный (+ таннин)	50 нг	96
У	То же	Визуальный, флуориметрия	1 нг	140
	Геохимические исследования	Визуальный (+PAN)	1·10 ⁻⁴ %	320
Al, Cu	Продукты коррозии	Элюирование и ААС	0,01 мкг	379
Os, Ru	Минеральное сырье	Визуальный (+ тиомочевина)	(0,1—0,3)·10 ⁻⁴ %	334
Se, Te	Минералы	in situ: Re (+SnCl ₂)	1·10 ⁻⁴ %	128
	Сульфидные породы	Элюирование + фотометрия	Микрограммы	318
Zr, Hf	Сплавы	Элюирование + фотометрия (+ арсеназо III)	»	97
Вl, Cu, Pb	Искусственные смеси	Элюирование + фотометрия	4·10 ⁻⁴ %	19
Co, Cu, Fe, Ni	Сульфидные породы	Визуальный (+ рубеновая кислота)	2·10 ⁻⁴ %	434
Co, Cu, Mn, Ni	Силикаты	Элюирование + фотометрия		88
Co, Cu, Ni, Zn	Почва, горные породы	Визуальный, элюирование + фотометрия, эмиссионный	5—20 нг	266
Na, K, Rb, Cs	Минералы	Элюирование + фотометрия		22

зультатов, полученных после элюирования, может достигать 5% для 1 мкг Cu или 0,1 мкг Al [379].

Os, Ru. После разложения пробы обработкой $\text{HClO}_4/\text{NaBiO}_3$ элементы могут улетучиваться в виде тетроксидов; их улавливают смесью этанол — соляная кислота и разделяют методом распределительной хроматографии. Реакцию с тиомочевинной проводят при 70°C [334].

Se, Te. После соответствующей обработки различных материалов постадийно удаляют мешающие анализу элементы и проводят хроматографирование на бумаге. После разделения непосредственно на бумаге проводят восстановление до элементов путем опрыскивания раствором SnCl_2 и затем определяют количественно фотометрическим методом в отраженном свете [128]. В другом варианте теллур элюируют в виде TeVg_4 , а селен элюируют после реакции с тиомочевинной и затем определяют в растворе фотометрически [318].

Hf, Zr. Хроматографируют на бумаге, пропитанной 10%-ным раствором нитрата аммония. Стандартная ошибка при определении 17 мкг каждого из элементов составляет соответственно 0,5 и 1,9%. Zr и Hf можно разделить этим методом при их соотношениях от 10:1 до 50:1 (Nb мешает анализу) [97].

Bi, Cu, Pb. Эти элементы разделяют на бумаге ватман № 1, используя в качестве подвижной фазы смесь этанола и 5 н. HCl (9:1) и в качестве обнаруживающего раствора — 8-оксихинолин и аммиак; после элюирования концентрированной соляной кислоты элементы определяют в растворе фотометрически при длине волны 270, 275 и 325 нм (Pb, Cu, Bi) [19].

Co, Cu, Fe, (Mn), Ni. После разделения методом БХ проводят визуальное (после опрыскивания рубеоновой кислотой) [434] или фотометрическое (после элюирования) обнаружение [88].

Co, Cu, Ni, Zn. Применяют бензидин и рубеоновую кислоту (для Co, Cu, Ni) и дитизон (для Zn). Стандартная ошибка составляет 10%. Кроме колориметрического метода можно воспользоваться также эмиссионным спектральным анализом.

Na, K, Rb, Cs. Щелочные металлы обнаруживают

виолуровой кислотой, элюируют образующиеся комплексы и проводят количественную оценку фотометрическим методом при 550 нм [22].

Поскольку в настоящее время БХ несколько утратила свое значение, мы рассмотрели результаты лишь небольшого числа работ. Однако этого достаточно, чтобы получить представление о применяемых материалах, методах определения, пределах обнаружения и воспроизводимости результатов количественного анализа.

1.2. Тонкослойная хроматография

При применении ТСХ для анализа следов элементов в неорганических материалах, как и при БХ, очень важно до проведения собственно количественного анализа удалить вещества, мешающие его проведению. Значительная универсальность систем разделения, используемых для адсорбционной, распределительной, обращенно-фазовой и ионообменной хроматографии, а также высокая эффективность разделения позволяют также проводить различные многоэлементные анализы. В табл. 53 показано, в каких областях может применяться ТСХ.

Al. Тонкослойная хроматография служит для удаления избыточного реагента из комплексного соединения алюминия с 8-оксихинолином и способствует увеличению чувствительности метода. Оксинат алюминия можно после этого определять в растворе фотометрически при 260 нм [61].

In. При применении обращенно-фазовой системы с трибутилфосфатом (на твердом носителе «фторопласт») индий сорбируют из раствора в 0,8 н. HNg , причем основной компонент — галлий — перемещается впереди фронта растворителя. При определении индия в галлии чистотой 99,99% относительная стандартная ошибка составляет 7,5%. После элюирования индия его комплексное соединение с родамином 6G экстрагируют бензолом [182].

Li. Обнаруживают на слое целлюлозы, опрыскивая слой раствором уранилацетата цинка, и измеряют флуо-

Таблица 53. Примеры анализа неорганических материалов методом ТСХ

Элемент	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Al	Сталь	Различные	Элюирование + фотометрия	Нанogramмы	61
In	Галлий	Обращенно-фазовая	Флуориметрия (+ рода-мин G)	0,18·10 ⁻⁴ %	182
Li	Соли щелочных металлов	На целлюлозе	Флуориметрия, фотометрия	1·10 ⁻⁴ %	276
Pb	Керамические материалы	»	Визуальный (+ дифенилкарбазид)	20 мкг	8
Te	Киноварь (ртутьсодержащие материалы)	»	Элюирование + фотометрия	10·10 ⁻⁴ %	299
U	Природные урановые руды	Ионная	Визуальный (+ PAN)	1 мкг	344
Cu, Fe	Хлорид бериллия, халькопирит	Обращенно-фазовая на целлюлозе	Планиметрия	Микрограммы	169
Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Hg, Zn, Ni, Ca	Космическая пыль	На силикагеле	Спектроскопия в отраженном свете	Микрограммы	338
Редкоземельные элементы	Редкоземельные элементы	»	Визуальный	100·10 ⁻⁴ %	425
Уранилнитрат	Уранилнитрат	»	Элюирование + фотометрия	0,1·10 ⁻⁴ %	435
Магнитные сплавы	Магнитные сплавы	Обращенно-фазовая на силикагеле	Элюирование + фотометрия	Микрограммы	364
Горные породы, технические продукты	Горные породы, технические продукты	Распределительная на силикагеле	Элюирование + титрование, фотометрия	50—100 нг	167, 201
Уран	Уран	На целлюлозе	Эмиссионная спектроскопия	Нанogramмы	199
40 катионов, 15 анионов	Сплавы	На силикагеле или алюмогеле	Визуальный	0,06—6 мкг	153

ресценцию непосредственно после возбуждения при 366 нм [276].

Pb. Неподвижная фаза для выделения свинца состоит из смеси карбоксиметилцеллюлозы (ионообменник) и чистой целлюлозы, подвижной фазой служит буферный раствор с pH 4 [8].

Te. Можно отделить от ртути, применяя в качестве подвижной фазы смесь бензол — трибутилфосфат; ртуть мигрирует вместе с фронтом растворителя. Теллур обнаруживают опрыскиванием раствором хлорида олова (II) в соляной кислоте и определяют после элюирования фотометрически с висмутиолом II.

U. При содержании менее 0,1% пригодна ионообменная ТСХ. Указанным методом можно одновременно обнаружить галлий [344].

Cu, Fe. Разделяют методом обращенно-фазовой хроматографии. Неподвижной фазой служит целлюлоза с тиотеноилтрифторацетоном, а водный раствор пиридина (pH 5) — в качестве подвижной фазы. Последующее фотометрическое определение проводят при 390 нм (Cu) и 810 нм (Fe) [169].

Ni, Co, Mn, Cr. Можно разделить, используя в качестве подвижной фазы смесь ацетон — соляная кислота, и определять методом ТСХ после опрыскивания рубеоновой кислотой со стандартной ошибкой 9—22%. Этим методом были исследованы магнитные фракции космической пыли [338].

Fe, Cu, Hg, Zn, Ni, Ca. В качестве реагентов для обнаружения этих элементов при ТСХ применяли рубеоновую кислоту и 8-оксихинолин [425].

Редкоземельные элементы. ТСХ этой группы элементов изучалась особенно тщательно. В результате были разработаны системы, позволяющие разделять все редкоземельные элементы. Разделение методом ТСХ проводят после их экстракции раствором трибутилфосфата в бензоле из растворов уранилнитрата в 5 н. HNO₃. Фотометрическое определение элюируемых проб проводят при применении арсеназо III и M при длине волны 655 и 640 нм соответственно [435].

Обращенно-фазовая система состоит из бис(2-этилгексил) фосфорной кислоты на силикагеле и водной соляной кислоты. Основные компоненты магнитных

сплавов Cu и Co удаляют, используя в качестве растворителя 0,1 н. HCl, а редкоземельные элементы элюируют 7 н. HCl. Для количественного анализа используют комплексометрическое титрование и фотометрические методы [364].

Распределительная хроматография на силанизованном силикагеле при применении в качестве подвижной фазы смеси диизопропиловый эфир — тетрагидрофуран — 65% HNO₃ (100:70:6 по объему) позволяет определять индивидуальные редкоземельные элементы в различных материалах. Для визуального обнаружения и идентификации пластинки опрыскивают водным раствором неоторина и обрабатывают аммиаком [167, 201].

После удаления урана проводят эмиссионный спектральный анализ с фотографической оценкой, что позволяет достигать предела обнаружения 1 — 100 нг с относительной стандартной ошибкой 3 — 30% [199].

Для определения многочисленных индивидуальных катионов и анионов в растворах сплавов авторы работы [153] предлагают проводить экстракцию смесями растворителей с последующим разделением ионов методом ТСХ. Таким образом можно легко отделить элементы друг от друга, а затем обнаружить, подобрав соответствующие реагенты. В указанной статье приведены систематические и детальные сведения о данном варианте ТСХ.

1.3. Колоночная хроматография

Основное достоинство метода колоночной хроматографии, не предусматривающего непосредственного обнаружения с применением проточного детектора (в автономном режиме), — это возможность обогащения проб и предварительного их разделения, которое обычно проводится при количественном анализе следов элементов. Для решения этих задач кроме ионообменной хроматографии применяли различные методы распределительной или обращенно-фазовой хроматографии. Обнаружение анализируемых соединений или элементов после такой хроматографической подготовки пробы проводят методами атомно-абсорбционного анализа, вольтамперометрии, нейтронно-активационного анализа, фотометрии

или флуориметрии, а также объемного и комплексонометрического анализа (табл. 54а). В ряде случаев разделить элементы можно фракционированием элюата, что позволяет применять для количественного анализа также менее селективные методы.

Разработка новой методики колоночной хроматографии, предусматривающей непосредственное обнаружение при помощи проточных детекторов, подсоединенных к хроматографическим колонкам, значительно упростила и ускорила анализ. Однако, несмотря на более высокую разделительную способность ВЭЖХ по сравнению с традиционной колоночной хроматографией, до сих пор описано лишь несколько методик, предназначенных для одностадийного определения нескольких элементов (табл. 54б). Наилучшими проточными детекторами оказались спектроскопические и электрохимические.

Be. После экстракции ацетилацетоном проводят разделение на кислотном катионите посредством адсорбции из системы тетрагидрофуран — хлороформ — соляная кислота. Элюирование можно вести 6 н. HCl. Процент определения Be при его содержании от 0,063 до 0,63 мкг составляет 95—100%.

Bi. Висмут отделяют от избыточных количеств Fe, Sb и Cu в виде комплексного соединения с тиомочевинной [381].

Этот элемент можно отделить от свинца методом ионного обмена, пользуясь растворами EDTA в 0,3—0,7 М хлорной кислоте и растворами гидроксиламмоний-хлорида. Метод применим при содержании Bi в свинце $2 \cdot 10^{-4}\%$ и в галените $2 \cdot 10^{-3}\%$ [382].

In. Отделение от галлия — основного компонента (99,99%) — проводят на фторопласте с трибутилфосфатом в качестве неподвижной фазы. После экстракции бензолом и элюирования из 0,8 н. HBr определяют следы индия флуориметрически с родамином 6G. Относительная стандартная ошибка при содержании индия $1,8 \cdot 10^{-5}\%$ составляет 7,5% [182].

Sn. Отделяют от меди методами бумажной и колоночной хроматографии в системе целлюлоза/бутанол — HCl. Определяют элемент в элюате объемным методом с применением иодата калия [99].

Таблица 54а. Примеры анализа неорганических материалов методом колоночной хроматографии

Элемент	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Be	Геологические, промышленные материалы	Ионообменная	ААС	Порядка $10^{-7}\%$	1228
Bi	Церуссит, чистый Pb	Обращенно-фазовая	ААС	} Порядка $10^{-4}\%$	381, 382
In	Галлий	Ионообменная	ААС		
Sn	Смеси Sn — Си Горные породы, почва, ферромарганцевые материалы	Обращенно-фазовая	Флуориметрия	$18 \cdot 10^{-4}\%$	182
Sn		На целлюлозе	Объемный	Микрограммы	99
Sn		Ионообменная	Фотометрия	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	369
Tl	Силикаты	«	Флуориметрия, нейтронно-активационный анализ	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	282
U	Облученные продукты	Обращенно-фазовая	Нейтронно-активационный анализ	0,5нг (абс.)	437
Al, V	Титан	Ионообменная	То же	$0,15 \cdot 10^{-4}\%$	301
Bi, Pb, Zn	Сплавы железа	«	Фотометрия	$2 \cdot 10^{-4}\%$	235
Cd, Cu, Pb	Чистый висмут	Катионообменная	Вольтамперометрия	$1^{-3}\%$	366
Cd, Hg, Zn	Медь	Обращенно-фазовая	Фотометрия	Нанogramмы	262
Lu, Yb, Tb	Горные породы	Ионообменная	Нейтронно-активационный анализ	Порядка $10^{-7}\%$	56
Pb, Th, U	Танталониобат	«	Комплексометрия, фотометрия	Порядка $10^{-4}\%$	400

Элемент	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Cg, Cu, Fe, Pb	Искусственные смеси	«	Объемный	10^{-6} моль/дм ³	312
Ca, Mg, Na, K	Вольфрам	«	ААС	$(1-20) \cdot 10^{-4}\%$	231
Cd, Cu, Co, Pb, Zn, U	Марганцевые конкреции	«	ААС	Порядка $10^{-4}\%$	229
Элементы группы Pt	Железные метеориты	«	Фотометрия	Порядка $10^{-7}\%$	346
Щелочные, щелочноземельные	Молибден	На сефадексе	Эмиссионная спектроскопия, ААС	Порядка $10^{-4}\%$	205
Редкоземельные	Уран	На целлюлозе	Эмиссионная спектроскопия	Нанogramмы	199
Различные металлы	Обогащенные растворы урана	Обращенно-фазовая	ААС	«	313
15 элементов	Силикаты	Ионообменная	ААС	Порядка $10^{-4}\%$	284
22 элемента	«	«	Объемный, фотометрия, ААС	Порядка $10^{-4}\%$	401
Различные элементы, например Iг, Ва	Кристаллы TiO ₂	«	Нейтронно-активационный анализ	1пг Iг, 100 нг Ва	302

Таблица 546. Методы анализа в потоке, включая методы ВЭЖХ

Элементы	Материалы	Тип хроматографии	Метод обнаружения или детектор	Предел обнаружения	Литература
Bi	Материалы NBS ^a	Ионообменная	УФ-спектрометрия (254 нм)	1-6%	441
Fe	Материалы NBS ^a	«	Фотометрия (355 нм)	10-2%	354
Pb	Стандарты	«	УФ-спектрометрия (270 нм)	Нанogramмы	353
Sb	Сплавы	«	Кулонометрия	10-4%	409
Re	Молбдагные концентраты	Обращенно-фазовая	УФ-спектроскопия (227 нм)	20 мкг (абс.)	308
Sn	Материалы NBS ^a	Ионообменная	УФ-спектроскопия (225 нм)	100 · 10 ⁻⁴ %	114
U	Горные породы	Адсорбционная	Реакционный детектор, фотометрия ПИД	Микрограммы	380
Щелочные, щелочноземельные	Искусственные смеси	Ионообменная		10-8 г Cs	11
Ni, Pb, Zn	Фосфат циркония Стандарты NBS ^a	«	Реакционный детектор, фотометрия	10 ⁻¹⁰ — 10 ⁻¹² г 1% и ниже, микрограммы	10 113

^a NBS — Национальное бюро стандартов.

Tl. Для концентрирования и селективного выделения служит анионообменная хроматография. При флуориметрическом анализе с родамином в области концентраций $6 \cdot 10^{-4}\%$ ошибка может составлять 1,2%.

U. Следы урана можно выделить из раствора в соляной кислоте на порпаке, применяя 2-теноилтрифторацетил-ацетон в качестве хелатообразующего агента. Если содержание элемента измеряется нанogramмами, процент определения составляет $96,8 \pm 1,6\%$ [437].

Al, V. В работе [301] отделение этих элементов от титана методом анионообменной хроматографии сравнивается с их осаждением в виде гидроксидов.

Bi, Pb, Zn. Разделяют методом анионообменной хроматографии и обнаруживают фотометрически с дитизоном или в виде иодо-комплекса; при содержании элемента $10^{-4}\%$ стандартная ошибка составляет 5—20% [235].

Cd, Cu, Pb. Разделяют в виде комплексов с этиленди-амином методом анионообменной хроматографии; после добавления тирона висмут проходит через колонку не удерживаясь. Если анализ ведется методом вольтамперометрии, после фракционирования элюированием стандартная ошибка составляет менее 15% [366].

Cd, Hg, Zn. После обработки дитизоном в *o*-дихлорбен-золе проводится разделение методом вытеснительной хроматографии на хромосорбе [262].

Lu, Yb, Tb. Используя смешанные растворители, обогащают и фракционируют методом анионообменной хро-матографии [56].

Pb, Th, U — Cr, Cu, Fe, Pb. После разделения методом ионообменной хроматографии определяют объемными (комплексометрическими) и фотометрическими метода-ми Pb, Cr, Cu, Fe и Th (торон) и U (PAN) [400, 312].

Ca, Mg, Na, K. Основной компонент — вольфрам — уда-ляют на DEAE-сефадексе [231].

Cd, Cu, Co, Pb, Zn, U. Адсорбируются из концентриро-ванной соляной кислоты на сильноосновном анионите, после чего эти элементы можно элюировать поочередно кислотами различных концентраций [229].

Платиновые элементы. После отделения от железа про-водят фотометрическое обнаружение с применением раз-личных реагентов [346].

Щелочные и щелочноземельные металлы. Основной компонент — молибден — можно адсорбировать на сефадексе в виде амминногликозидного комплекса [205]. Щелочноземельные элементы определяют методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Редкоземельные элементы. Уран можно удалить, комбинируя распределительную хроматографию на целлюлозе с экстракцией в системе диэтиловый эфир — азотная кислота. При содержании редкоземельных элементов от 1 до 100 нг стандартная ошибка составляет 3 — 30% [199].

Смеси многих металлов. Уран можно отделить от прочих металлов на Kел-F с трибутилфосфатом в качестве неподвижной фазы [313].

15 элементов. Основные и примесные компоненты разделяют градиентным элюированием после адсорбции на катионите и анализируют далее методом атомно-абсорбционного анализа, таким же образом определяют следы в силикатных породах.

22 элемента. Разделяют градиентным элюированием после адсорбции на катионитах и анионитах [401].

Смеси многих элементов, в том числе Ig, Ba. Комбинируя ионный обмен с экстракцией трибутилфосфатом, выделяют 22 примеси из кристаллов диоксида титана [302].

Методики анализа в потоке (обнаружение в проточных системах).

Bi. Отделяют от других металлов, например ртути, кадмия, сурьмы, элюируя 0,5 М раствором HBr после адсорбции на таких катионитах, как дауэкс 50W-X8 или амберлист 15, и обнаруживают путем непосредственного измерения УФ-поглощения элюата [441].

Fe. Fe (III) выделяют в виде хлоро-комплекса из раствора в 6 н. HCl адсорбцией на анионите амберлист А 26. Для обнаружения этого комплекса можно применять фотометр с проточной ячейкой. Относительная стандартная ошибка составляет 4,1% при содержании железа 0,07% [354].

Pb. Как и железо (см. выше), свинец можно выделить из раствора в 8 н. HCl адсорбцией на анионите; обнаруживают свинец фотометрическим методом в проточной системе. Продолжительность анализа, как и продолжительность анализа Bi и Fe (см. выше) данным методом,

получившим название жидкостной хроматографии в принудительном потоке, составляет лишь 8 мин [353]. Обогащение и разделение проводятся одновременно.

Sb. При определении сурьмы методом, описанным выше для Bi, Fe, Pb, обнаружение проводится кулонометрически: на платиновом электроде проводится необратимое электрохимическое окисление Sb(III) [409].

Re. Ионы ReO_4^- и MoO_4^{2-} сначала адсорбируются на тефлоне с трибутилфосфатом (в качестве неподвижной фазы) в различной степени, что делает возможным их разделение. Ион Re можно элюировать водой [308].

Sn. Селективное разделение катионов можно проводить на макропористых полиакрилатных ионообменниках, содержащих амидные группы (XAD-11). Олово элюируют 0,1 н. HCl и далее, после добавления концентрированной HCl, обнаруживают методом автоматического фотометрирования в фотометре с проточной ячейкой в виде раствора хлоро-комплекса в 10 н. HCl. Для материалов, содержащих 1% олова, относительная стандартная ошибка составляет 1% [114].

U. Адсорбируется селективно на силикагеле из растворов в EDTA и винной кислоты при pH 5 и элюируется 3 М уксусной кислотой. После добавления арсеназо III уран можно определить фотометрически в детекторах с проточной ячейкой.

Щелочные и щелочноземельные металлы. Ионообменная хроматография на фосфате циркония и последующее непосредственное обнаружение в элюате специальным пламенно-ионизационным детектором, соединенным с хроматографической колонкой через коллектор [11, 10].

Ni, Pb, Zn. Используя различные реагенты типа арсеназо I и III или PAR, можно проводить фотометрическое обнаружение катионов после их разделения методом ионообменной хроматографии [113].

1.4. Газовая хроматография

Как следует из литературы, газовая хроматография широко применяется как метод анализа следов элементов в неорганических материалах. Объясняется это следующими причинами. Во-первых, металлы обладают

способностью образовывать самые различные комплексы (см. гл. I, разд. 2.2.3), что позволяет проводить их селективное разделение, и, во-вторых, при газохроматографическом разделении могут применяться многие высокочувствительные детекторы. Кроме того, методом газовой хроматографии можно разделить некоторые летучие неорганические соединения.

Возможности применения метода ГХ иллюстрируют примеры, приведенные в табл. 55.

As. Материал, содержащий мышьяк, хлорируют тетрагидридом углерода в запаянной стеклянной трубке, после чего трубку разбивают и летучие продукты переводят в специальном устройстве непосредственно в газовый хроматограф [596].

Be. Стандартная ошибка определения Be в стандартной пробе, содержащей $0,63 \cdot 10^{-4}\%$ Be составляет $0,05 \cdot 10^{-4}\%$. При сравнении с флуориметрическим методом обнаружения наблюдается хорошее согласие средних величин; однако в последнем случае стандартная ошибка несколько меньше [540]. Абсолютный предел обнаружения равен $4 \cdot 10^{-14}$ г [734].

Be. Пробы сплава растворяют в соляной кислоте и экстрагируют трифторацетилацетоном (HTFA) при pH 6,5 после добавления EDTA для маскировки алюминия [706].

Cl. Примеси в SiBr_4 идентифицируют посредством комбинации масс-спектрометрии и газовой хроматографии, причем для определения хлора в присутствии метана, который не отделяется от хлора методом ГХ, можно применить одновременное обнаружение посредством ПИД и ЭЗД [458].

Cr. Сразу после добавления каталитических количеств HNO_3 и нагревания пробу обрабатывают комплексобразующим агентом и затем экстрагируют из водного раствора бензолом комплексное соединение хрома [690].

F. Фторид-ионы могут в сильнокислотных растворах реагировать с замещенными в различной степени силанолами и экстрагироваться органическими растворителями, например в виде триметилфторсилана. Предел обнаружения при количественном анализе методом ГХ равен

Таблица 55. Примеры анализа неорганических материалов методом газовой хроматографии

Элементы	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения	Литература
As	Оксиды, сульфиды, горные породы, сплавы	AsCl_3	Катарометр	Порядка $10^{-4}\%$	596
Be	Лунные горные породы, метеориты	$\text{Be}(\text{TFA})_2$	ЭЗД	$40 \cdot 10^{-7}\%$	540, 734
Cl	Сплавы SiBr_4	$\text{Be}(\text{TFA})_2$ $\text{Cl}_2, \text{SiCl}_4$	МЭД Масс-спектрометрия	1мг (абс.) $300 \cdot 10^{-4}\%$ HCl , $0,2 \cdot 10^{-4}\%$ SiCl_4	706
Cr	Железные сплавы	$\text{Cr}(\text{TFA})_3$	ЭЗД	$20 \cdot 10^{-7}\%$	458
Fe	Вода, фосфаты	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$	ЭЗД	Порядка $10^{-7}\%$	690
Je	Оксид, руды, сплавы	GeCl_4	ПИД	Порядка $10^{-7}\%$	495
Je	Контрольные смеси	PH_3	Катарометр	10 мкг (абс.)	597
Sb	GaCl_3	SbCl_3	ТИД ААС (пламенная и беспламенная)		573
Se	Сталь	5-Хлорпиазаселенол	Катарометр	$(50 \text{ и } 3) \cdot 10^{-4}\%$	695
	Элементный As, As_2O_3	5-Нигропиазаселенол	ЭЗД	$0,1\%$ $3 \cdot 10^{-4}\%$	459 460
Si	Чистая серная кислота	«	ЭЗД	Порядка $10^{-4}\%$	727
	Медь высокой чистоты	«	ЭЗД	$1 \cdot 10^{-7}\%$	646
	Сплавы	SiCl_4	Катарометр	Порядка $10^{-4}\%$	660
	Железо, сталь	SiCl_4	«	$50 \cdot 10^{-4}\%$	729
	Сплавы цветных металлов	SiCl_4	«	$< 1\%$	730
Sn	То же	SiCl_4	«	$< 1\%$	730
	Циркалой	SiCl_4	«	Порядка $10^{-4}\%$	476

Элементы	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения	Литература
	Оксиды, сульфиды, минералы	SiCl_4	«	Микрограммы	598
Al, Cr	Уран	Производные TFA	ЭЗД	$0,1 \cdot 10^{-4}\%$	561
Cu, Al	Цинк	«	МЭД	$20 \cdot 10^{-7}\%$	704
NO_3^- , NO_2^-	Водные контрольные растворы	Нитробензол	ЭЗД	$0,12 \cdot 10^{-4}\%$	563
Редкоземельные	Материалы внеземного происхождения	Гептафторкетонаты	Радиомерный	$0,04 \cdot 10^{-4}\%$	477
CO_2	Горные породы, минералы	CO_2	Катарометр	$5 \cdot 10^{-4}\%$	604
CO_2 , CO, COS, H_2S	Гелий	Непосредственно в виде газов	Гелиевый	$(0,01 - 5) \cdot 10^{-4}\%$	503
He, H_2 , Ar, O_2 , Kr, N_2 , Xe	Чистый гелий	То же	Катарометр	Порядка $10^{-7}\%$	675

200 нг для катарометра и 0,6 нг для ПИД. Стандартная ошибка составляет 6% при концентрации фторид-иона $0,95 \text{ мкг/см}^3$. Помехи наблюдаются лишь в присутствии Zr, Th, V и кремневой кислоты (в высокой концентрации) [495].

Ge. Пробы обрабатывают так же, как при определении мышьяка (см. ниже) [597].

P. Фосфорсодержащие соединения, например трибутилфосфат, разлагают, нагревая на кварце при $900-1000^\circ\text{C}$ до образования гидридов [573].

Sb. Сочетая ГХ и атомно-абсорбционную спектроскопию, можно проводить селективное и высокочувствительное определение сурьмы (при 217,6 нм) в присутствии галлия. Атомизацию осуществляют в графитовой трубчатой камере при 2000°C (беспламенная атомно-абсорбционная спектроскопия) [695].

Se. Многочисленные работы по определению селена методом ГХ в виде 5-хлор- и 5-нитропиазселенолов (которые получают, обрабатывая водные растворы анализируемых материалов замещенными ароматическими диаминами) показали, что этот элемент можно определять с высокой чувствительностью в разнообразных материалах [459, 460, 646, 427].

Пробы стали обрабатывают смесью HCl , HNO_3 и HClO_4 ; Fe(III) маскируют, добавляя фосфорную кислоту непосредственно перед реакцией [459]. Для проб массой 0,1 г, содержащих 0,1—0,3% селена, при обнаружении катарометром стандартная ошибка составляет 0,002—0,003% [459].

Материалы, содержащие мышьяк (пробы по 1 г), обрабатывают смесями HNO_3 и H_3PO_4 (20:5 по объему) и образующийся 5-нитропиазселенол экстрагируют толуолом. Процент определения равен 99,9%, а стандартная ошибка при содержании селена 3,76 мкг/г составляет 0,18 мкг [460].

Найдено, что в концентрированной серной кислоте содержится $0,15 \text{ мкг/см}^3$ селена [727].

Разработаны специальные методы определения селена в ультрачистой меди, предусматривающие предварительное испарение в потоке кислорода [646].

Si. Пробы обрабатывают так же, как и при определении

мышьяка (см. выше), тетрахлоридом углерода [660]. Стандартная ошибка определения Si в сплавах цветных металлов при содержании Si 0,7% составляет 0,01—0,03% (абс.).

Sn. Усредненные результаты определения олова в сплаве циркалой методом ГХ и методами рентгеновской флуориметрии и полярографии близко совпадают; но при определении методом ГХ наблюдается наименьшая стандартная ошибка [476].

Al, Cr. Абсолютный предел обнаружения этих элементов методом ГХ составляет 1 нг; как разделение методом ГХ, так и фотометрическое обнаружение проводят при содержании элементов в пределах $10^{-4}\%$ (см. также гл. III, разд. 5).

Cu, Al. Следы Cu и Al в пробе цинка (5 г) определяют, экстрагируя в виде хелатов из водного раствора хлороформом при pH 4,5 (выход 95%). Абсолютные пределы обнаружения составляют 1 нг для Cu и 0,5 нг для Al [704].

NO_3^- , NO_2^- . Нитриты окисляют до нитратов KMnO_4 . Реакцию с бензолом с образованием нитробензола проводят в смеси серной кислоты и воды (3 : 1). Выходы при концентрации нитратов $(0,12—62) \cdot 10^{-4}\%$ и концентрации нитритов $(0,09—37) \cdot 10^{-4}\%$ составляют соответственно $90 \pm 8\%$ и $92 \pm 12\%$ [563].

Редкоземельные элементы. Yb, Ho, Dy, Tb, Lu разделяют в виде меченных тритием фторированных кетонатов и затем обнаруживают радиометрическим детектором; предел обнаружения составляет 1—4 нг [477].

Неорганические газообразные соединения, главным образом соединения углерода, азота или серы, определяют в самых различных неорганических материалах:

В твердых пробах: железа и стали, алюминия, берилля, облученного BeO , металлов, в том числе высокоплавких, оксидных материалов, стекла и в пробах материалов, имеющих вид тонких слоев [701].

В жидких пробах: воды.

В газообразных пробах: азота, оксидов азота, инертных газов, диоксида углерода и т. д. [701].

Специального упоминания заслуживают следующие газы: CO , CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , N_2 , H_2S , SO_2 , COS , H_2 , Ar , O_2 , Cl_2 , He , Ne , HCl .

CO_2 . Диоксид углерода выделяют из материалов, содержащих карбонаты, обрабатывая их фосфорной кислотой; применяют пробы массой в 1 г [604].

CO_2 , CO , COS , H_2S . Применяя гелиевый ионизационный детектор (с тритиевой фольгой), можно обнаруживать $0,01 \cdot 10^{-4}\%$ CO_2 , $1 \cdot 10^{-4}\%$ CO , $2 \cdot 10^{-4}\%$ COS и $5 \cdot 10^{-4}\%$ H_2S в $0,2 \text{ см}^3$ гелия после разделения методом ГХ [503].

Ne, H_2 , Ar, O_2 , Kr, N_2 , Xe. После обогащения проб различными методами предел обнаружения этих газов при помощи катарометра составляет менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ [657].

Примеры применения ГХ для анализа неорганических соединений можно найти в обзоре Русселя и Тёльга, где рассматриваются работы, опубликованные до 1971 г. [701].

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОБЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Хроматографический анализ элементов или неорганических соединений, содержащихся в органических и биологических материалах или пробах, как правило, требует более высокого уровня подготовки пробы, чем анализ неорганических материалов.

Тем не менее для решения ряда аналитических задач и для определения некоторых элементов хроматографические методы все еще более удобны, чем требующие более простой подготовки проб. Многие элементы и неорганические соединения анализируются не как таковые, а в виде тех или иных производных, и операция получения таких производных представляет собой важную стадию подготовки проб, позволяющую устранить многие помехи.

Кроме того, хроматографические методы позволяют разделять различные соединения одного и того же элемента в данном материале и по отдельности их обнаруживать, применяя детекторы, непосредственно подсоединенные к колонке (см. также гл. III, разд. 4).

В табл. 56—59 приведен ряд примеров, показывающих, насколько универсален хроматографический метод.

2.1. Бумажная хроматография

Методы определения следов элементов в сложных органических смесях включают, как правило, несколько отдельных стадий. Разделение методом БХ проводится с целью удаления ионов, мешающих последующему количественному анализу.

До разделения методом БХ очень часто проводят разделение и обогащение проб путем экстракции хелатов металлов; при использовании распределительной хроматографии комплексные соединения металлов затем разлагают до ионов.

Методика анализа значительно упрощается, если возможна прямая оценка бумажных хроматограмм *in situ* методом отражательной спектроскопии. В противном случае необходимо после разделения и обнаружения элементов проводить озоление бумаги, поскольку и сами металлы, и их соединения редко можно элюировать непосредственно с бумажных хроматограмм.

В табл. 56 приведен ряд методов БХ.

Сu. Если содержание меди в пробе превышает 4 мкг, ее можно элюировать в виде дитизоната и обнаружить фотометрически; стандартная ошибка в этом случае составляет 1,3% [371].

Fe. Чтобы выделить железо, бумагу пропитывают последовательно растворами $K_4Fe(CN)_6$ и $CoCl_2$. При содержании железа от 7 до 35 нг его можно определять, взвешивая пятна, вырезанные из хроматограммы после разделения и обнаружения [127].

Pb. Свинец сначала экстрагируют в виде дитизоната, затем комплекс разлагают и проводят хроматографическое разделение методом БХ. После озоления вырезанных из бумаги пятен свинец определяют в золе фотометрически с PAR [35].

Sn. Методом БХ органические соединения олова отделяют от неорганических. Далее на хроматографической колонке отделяют комплекс олова с катехином от реагента — катехинового фиолетового [2].

Таблица 56. Хроматографический анализ методом БХ органических и биологических материалов и проб окружающей среды

Элемент	Анализируемый материал	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Cu	Фармацевтические препараты	Элюирование — фотометрия	4 мкг в пробе	371
Fe	Растения, органические материалы	Визуальный	7—35 мкг (абс.)	127
Pb	Овощи	Экстракция — фотометрия	Микрограммы	35
Sn	Пищевые продукты	Элюирование — фотометрия	0,4—1,5 мкг/15 см ²	2
Sr	Овощи, морская вода	Экстракция — фотометрия	Микрограммы	34
Tl	Органические материалы	Экстракция — фотометрия	»	37
U	Растения, пробы почвы	Фотометрия, флуориметрия	2·10 ⁻⁴ %	325
V	Природные воды	Визуальный — флуориметрия	1 нг (абс.)	140
Zn	Биологические материалы	Экстракция — фотометрия	Микрограммы	36
	Сыворотка крови	Фотометрия	мкг/см ² сыворотки	66
	Кровь	Экстракция — фотометрия	2,5 мкг (абс.)	370

Элемент	Анализируемый материал	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
	Моча	Элюирование — комплексометрия	3 мкг (абс.)	337
Cu, Ni	Природные воды	Планиметрия	2,5 мкг Cu/см ² 0,05 мкг Ni/см ²	39
Co, Cu, Ni	Вода	Элюирование — фотометрия	—	73
Cu, Fe, Mn, Zn	Листья растений	Спектрофотометрия в отраженном свете	1 мкг (абс.)	436
Li, K, Rb, Cs	Минеральные воды	Элюирование — фотометрия в пламени	—	78
Co, Cu, Mn, Mo, Ni	Пищевые продукты	Спектрофотометрия в отраженном свете	50 нг (абс.)	75
Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn	Растительные масла	Фотометрия	1 мкг (абс.)	136
Следы элементов	Биологические материалы	(Обзор)		101

Sr. Стронций обнаруживают на бумажной хроматограмме родизонатом натрия, затем озоляют бумагу и определяют в золе стронций фотометрически с *o*-крезолфталеином при 578 нм [34].

Tl. Таллий сначала выделяют из органического материала экстракцией дитизоном, а затем отделяют от других элементов методом БХ. После обнаружения дитизоном хроматограмму обрабатывают, чтобы озолить бумагу, смесью HNO₃ и HClO₄; Tl(III) экстрагируют и определяют фотометрически с метиловым фиолетовым [37].

U. Для анализа методом БХ применяют смесь лимонной кислоты, ацетона, этанола и азотной кислоты [325]. Обнаруживают U, измеряя флуоресценцию после обработки хроматограммы растворами Na₃PO₄ и ацетата цинка [140].

V. Методика анализа включает четыре стадии: 1) экстракцию ванадия купфером; 2) разделение методом БХ; 3) обнаружение танином и экстракцию полученного на бумаге пятна; 4) фотометрическое определение с PAR [36].

Zn. Описаны различные возможные способы обнаружения и определения цинка на бумажных хроматограммах:

а) обнаружение 8-оксихинолином [66];

б) эмиссионная спектрометрия после озоления бумаги [370];

в) обнаружение 8-меркаптохинолином, элюирование и комплексометрическое титрование раствором арсената натрия с эриохромовым черным. При содержании 30—90 мкг цинка стандартная ошибка менее 10% [337].

Cu, Ni. Бумагу пропитывают диацетилдиоксимом (для Ni) или дитиоксамидом (для Cu); содержание оценивают по размеру пятен [39].

Co, Cu, Ni. Эти элементы можно обнаружить на бумажной хроматограмме, опрыскивая ее рубеоновой кислотой, и оценить полуколичественно. Количественное определение после элюирования проводят фотометрически с нитрозо-R-солью, дитизоном и диацетилдиоксимом соответственно [73].

Cu, Fe, Mn, Zn. До разделения методом БХ эти элементы предварительно с целью обогащения проб разделяют на ионообменной колонке. Если содержание элементов не

достигает 2 мкг, определение можно проводить на бумаге, если же содержание элементов составляет 5—40 мкг, проводят элюирование с последующим фотометрированием элюата в присутствии различных реагентов [436].

Li, K, Rb, Cs. Ионы этих металлов разделяют методом круговой БХ, элюируют и определяют методом пламенной фотометрии [78].

Co, Cu, Mn, Mo, Ni. После озоления образца металлы разделяют в виде хлоридов, используя различные подвижные фазы, и обнаруживают колориметрически. Для оценки применяют калибровочные растворы [75].

Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn. После обогащения и разделения методом распределительной БХ элементы обнаруживают, опрыскивая хроматограммы различными реагентами, элюируют и определяют, используя капиллярный фотометр [136].

Следы элементов. Предварительную экстракцию и обогащение при использовании 8-оксихинолина объединяют с разделением хроматографическим методом после разложения комплексных соединений [101].

2.2. Тонкослойная хроматография

Для анализа следов токсичных металлов методом ТСХ особенно полезной оказалась комбинация ТСХ с экстракцией металлов в виде **дитизонатов**.

В табл. 57 приведены примеры определения серебра [277], кадмия [279], ртути [12], свинца [127], кадмия, кобальта, ртути, никеля, цинка [90], висмута, меди, ртути, олова, цинка [446], серебра, кадмия, кобальта, меди, никеля, свинца, цинка [20] и 14 металлов [447] (в виде оксинатов).

Используя хелаты этих металлов можно методом ТСХ путем удаления мешающих анализу соединений выделить какой-то один элемент или же провести в одну стадию многокомпонентный анализ. Для оценки тонкослойных хроматограмм *in situ* пригодна фотометрия в проходящем или отраженном свете [277, 279, 446, 447]; этот метод можно применять также после элюирования хелатов (см., например, [12, 27, 90]). Процент определения свинца в крови составляет, например, 99,1% при его содер-

Таблица 57. Хроматографический анализ методом ТСХ органических и биологических материалов и проб окружающей среды^a

Элемент	Анализируемый материал	Тонкий слой	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Ag	Лекарственные средства	Силикагель	Спектрофотометрия в проходящем свете	50 · 10 ⁻⁴ %	277
B	Икра	»	Визуальный	1 нг (абс.)	57
Cd	Фармацевтические препараты	»	Спектрофотометрия в отраженном свете	Микрограммы	279
Hg	Пищевые продукты	»	Элюирование — фотометрия	»	12
Mg	Хлопок, хлопковое масло	Алюмогель	Визуальный	(0,1—0,3) · 10 ⁻⁴ %	355
Mn	Фармацевтические препараты	Силикагель	Спектрофотометрия в проходящем свете	5 · 10 ⁻⁴ %	278
Pb	Минеральные масла	Углерод	Флуориметрия	2 · 10 ⁻⁷ %	420
	Смазочные масла	»	»	0,3 мкг (абс.)	418
	Воздух	»	Визуальный	Микрограммы	147
	Кровь	Силикагель	Элюирование — фотометрия	20 мкг/100 дм ³	27
S	Шампунь	»	Спектрофотометрия в проходящем свете	0,3 мкг	315
Щелочноземельные элементы	Овощи (зола)	Углерод	Флуориметрия	50 нг Ba, 20 нг Sr; 10 нг Ca, 5 нг Mg	280
Al, Be, Cr	Вода	Силикагель	Флуориметрия, фотометрия	0,1 · 10 ⁻⁴ % Al; 1 · 10 ⁻⁴ % Be, Cr	445 106
Co, Cu, Ni	Зерно	»	Спектрофотометрия в проходящем свете	Порядка 10 ⁻⁷ %	100

Элемент	Анализируемый материал	Тонкий слой	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Co, Cu, Ni, Mn	Фармацевтические препараты	Силикагель	Комплексомергия с PAN; элюирование — фотометрия	10—35 мкг/25 см ²	100
Co, Cu, Fe, Ni	Водопроводная вода	Алюмогель	Визуальный	5 нг Co; 8 нг Cu, Fe; 10 нг Ni	110
Cd, Co, Hg, Ni, Zn	Биологические материалы, воздух	Силикагель	В виде дигизонатов, элюирование — фотометрия	1 мкг (абс.)	90
Bi, Cu, Hg, Sn, Zn	Вода	»	Визуальный, фотометрия	0,5·10 ⁻⁴ %	446
Co, Cu, Fe, Ni, Zn	Кровь, ткани	»	Визуальный	Микрограммы	154
Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Al, Zn	Кровь, моча, экстракты менты	»	В виде дигизонатов, фотометрия	100 нг/дм ²	20
14 металлов	Вода	»	Спектрофотометрия в проходящем свете	0,1·10 ⁻⁴ % Fe, Cu, Hg, Cd; 0,5·10 ⁻⁴ % Co, Ni, Mn, Pb, Zn, Bi, Sn; 1·10 ⁻⁴ % Al, Be; 8·10 ⁻⁴ % Cr	447

^a См. также «Selenium in Water. An Example of Sub-ppb Quantitation in HPTLC» by W. Funk in W. Berisch, S. Hara, R. E. Kaiser и Zlatkis A., «Instrumental HPTLC» (из серии «Chromatographic Methods»), Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg — New York, 1980.

жании 20 мкг/100 см³ [27]. Стандартная ошибка после элюирования лежит в пределах от 7,8 до 12% [90].

Фотометрические определения проводят в интервале от 400 нм (для серебра) [277] до 538 нм (для цинка) [90].
B. Комплексное соединение бора с куркумином отделяют от избытка реагента до фотометрического обнаружения [57].

Mg. Выделяют методом распределительной хроматографии на оксиде алюминия и обнаруживают, опрыскивая бензидином [355].

Mn. Комплексное соединение марганца с PAN пригоден для отделения других соединений, мешающих анализу, методом адсорбционной хроматографии и для обнаружения методом фотометрии в отраженном свете (при 576 нм) [278].

Pb. Можно определять на тонких слоях целлюлозы флуориметрически в виде комплекса PbCl₄²⁻ [420, 418] или визуально после опрыскивания динатрийтетраоксихиноном [147].

S. Для определения свободной серы в шампуне к водной эмульсии пробы добавляют 2,2'-диметоксипропан и соляную кислоту и экстрагируют сероуглеродом. Для количественной оценки хроматограмм применяют денситометр с двойным лучом; измерения проводят при 295 нм. При содержании серы 0,3—3 мкг стандартная ошибка не превышает 5% [315].

Щелочноземельные элементы. После опрыскивания хроматограммы 8-оксихинолином и выдерживания ее в парах аммиака проводят флуориметрический анализ [280].

Al, Be, Cr. Алюминий и бериллий определяют в этом случае также флуориметрически в виде оксинатов, а хром — после опрыскивания дифенилкарбамидом [445]. Перед разделением методом ТСХ проводят экстракцию оксинатов, а перед разделением методом распределительной хроматографии — их повторную экстракцию.

Co, Cu, Ni. При отдельном определении этих элементов хроматограмму опрыскивают рубановой кислотой или пиридин-3-альдегид-2-хинолилгидразом [106]. Пределы визуального обнаружения составляют для первого реагента 30 нг Cu и Ni и 50 нг Co, а для второго реагента — 10 нг каждого элемента на каждое пятно. Стандартная

ошибка равна 20% при содержании меди $0,02 \cdot 10^{-4}\%$ и 6,4% при содержании никеля $0,98 \cdot 10^{-4}\%$ [106].

Co, Cu, Ni, Mn. Указанные элементы экстрагируют и разделяют в виде комплексов с PAN методом распределительной хроматографии и проводят их раздельное фотометрическое определение после элюирования [100].

Co, Cu, Fe, Ni. В данном случае разделение производных пиридин-2-альдегид-2-хинолилгидраза методом круговой хроматографии объединяется с разделением в кольцевой печи; при этом достигается очень чувствительное и селективное определение указанных элементов [110].

Co, Cu, Fe, Ni, Zn. После озонения биологических проб сухим способом при 700°C мешающие анализу элементы удаляют экстракцией растворителями, после чего разделяют элементы методом ТСХ, используя в качестве подвижной фазы систему, содержащую ацетилацетон, который выполняет роль хелатообразующего агента. Обнаруживают элементы, опрыскивая хроматограммы различными реагентами.

2.3. Колоночная хроматография

В элементном анализе биологических проб, как и в анализе неорганических материалов, ЖКХ может применяться для подготовки проб (обогащения и удаления мешающих анализу элементов и соединений); обнаружение при этом может осуществляться как отдельная стадия анализа после фракционирования элюата или же проводится непосредственно после разделения в детекторах с проточной ячейкой (последняя методика используется все чаще).

Некоторые примеры методик так называемого анализа в автономном режиме приведены в табл. 58а.

Ag. Комбинируя анионный обмен и экстракцию пирролидинтиокарбаматом аммония, можно обогащать пробы, содержащие следы серебра, и обнаруживать его фотометрическим методом [70].

В. Обнаруживают фотометрически в виде комплексного соединения с куркумином; мешающие анализу анионы и катионы удаляют ионообменной хроматографией [264].

Ва. Обогащают водные растворы проб при помощи ионо-

обменника дауэкс и обнаруживают методом атомно-абсорбционной спектроскопии [365].

Се. С целью обогащения пробы церием ее пропускают через колонку, заполненную поливинилхлоридом; подвижной фазой при этом служит бис(2-этилгексил)фосфат. После обработки элюата ионами титана (III) возможно высокочувствительное обнаружение церия в виде ионов Се (III) методом фотометрии при 255/350 нм [359].

Sn. Методом колоночной хроматографии отделяют от избытка реагента (катехинового фиолетового) комплексное соединение олова с катехином и обнаруживают его фотометрически [2].

Tl. Методом анионообменной колоночной хроматографии можно провести предварительное концентрирование и почти специфичное отделение этого элемента. Обнаруживать в воде количества порядка $10^{-7}\%$ можно при помощи нейтронно-активационного анализа. При содержании $(0,1-6) \cdot 10^{-4}\%$ приемлемо флуориметрическое обнаружение с родамином; стандартная ошибка при содержании Tl $6 \cdot 10^{-4}\%$ составляет 1,2% [282].

Cd, Pb. Пробы обогащают на ионообменнике, содержащем четвертичное аммониевое основание, и затем разделяют для последующего обнаружения методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Процент определения составляет в среднем 95%, а относительная стандартная ошибка около 10% [431].

Mo, W. Эти элементы адсорбируются из растворов в 0,1 н. HCl и 0,1 М NH₄SCN на катионообменнике. Вольфрам отделяют от молибдена на анионообменнике — DEAE-целлюлозе. Фотометрическое обнаружение с дитиолом возможно при содержании $10^{-4} - 10^{-7}\%$ [207].

Cd, Co, Cu, U, Zn. Эти элементы сначала экстрагируют в виде дитиокарбаматов, далее адсорбируют из раствора в тетрагидрофуране, метилгликоле и 6 н. HCl на анионообменнике и проводят градиентное элюирование 6 н. HCl, 1 н. HCl и 2 н. HNO₃. Количественное обнаружение проводят фотометрически; исключение составляет лишь уран, который обнаруживают флуориметрическим методом [277].

Таблица 58а. Хроматографический анализ методом КХ (в автономном режиме) органических и биологических материалов и проб окружающей среды

Элемент	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения, %	Литература
Ag	Вода	Ионообменная	ААС	$0,1 \cdot 10^{-7}$	70
В	Вода, питательные растения	»	Фотометрия	Микрограммы	246
Ва	Вода	»	ААС	$10 \cdot 10^{-4}$	365
Се	Морская вода	Обращенно-фазовая	Флуориметрия	1 нг/дм ³	359
Sp	Пищевые продукты	Адсорбционная (ас-бест/С)	Фотометрия	$80 \cdot 10^{-4}$	2
Т1	Морские осадки, морская вода	Ионообменная	Флуориметрия, НАА	$0,1 \cdot 10^{-4}$	282
Cd, Pb	Моча, кровь	»	ААС	$1 \cdot 10^{-4}$	431
Mo, W	Морская вода	»	Фотометрия	Порядка 10^{-7}	207
Cd, Co, Cu, Mn, U, Zn	Природные воды	»	ААС, фотометрия	»	227

Методы анализа в потоке

Все более важное значение приобретает метод колонной хроматографии в сочетании с непосредственным (в потоке) обнаружением. Если вначале в этих целях применялись лишь обычные спектрофотометры с проточной ячейкой, работающие в видимой и в УФ-области спектра, то теперь выбор детекторов стал намного богаче. Ряд специальных аналитических задач удалось решить, объединяя ВЭЖХ с атомно-абсорбционной спектроскопией и электрохимическими методами.

Сг. Металлоорганические соединения можно разделить на силикагале порасил А (используя в качестве неподвижной фазы толуол с 0,5% пиридина) и с высокой чувствительностью и селективностью обнаружить методом атомно-абсорбционной спектроскопии [195].

Су. Ионные комплексы с этилендинитрилтетрауксусной кислотой, нитрилотриуксусной кислотой, этиленбис (оксиэтиленнитрило)тетрауксусной кислотой и 1,2-циклогексилдинитрилтетрауксусной кислотой можно разделить на анионообменнике и обнаружить также методом атомно-абсорбционной спектроскопии [196, 197].

Sb. Эта методика пригодна для определения сурьмы в сплавах (см. гл. III, разд. 1.3), а также для выявления следов сурьмы в волосах при содержании $1 \cdot 10^{-4}\%$ [409].

Pt. цис-Дихлордиамминплатину(II) — соединение, применяемое в медицинской химии, отделяют хроматографически, затем смешивают с реагентом, чтобы превратить в карбамат, который можно обнаруживать фотохимически [141].

S. Элементную серу можно отделить от органических соединений на порегеле 500 при помощи различных органических растворителей, например хлороформа или тетрагидрофурана и смесей метанола с этими растворителями; при разделении сказывается влияние обращения фаз [64].

Se, NO₂⁻. Селен можно выделить, как и в ГХ, в виде пиазселенолов (например, 5-хлорпиазселенола [399] или нафтилпиазселенола [440]) методом ВЭЖХ; нитрит можно превратить в 2,3-нафтотриазол обработкой нафтильдиамином [440].

Таблица 586. Хроматографический анализ методом КХ в потоке, включая ВЭЖХ^а

Элементы	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
Cg	Сжиженный уголь	На силикагеле	ААС	4 мкг/см ³ подвижной фазы	195
Cu	Вода	Ионнообменная	УФ (235 нм)-спектроскопия, ААС	Нанogramмы	196, 197
Sb	Волосы	»	Кулонометрия	1·10 ⁻⁴ %	409
Pt	Моча	»	УФ (346 нм)-спектроскопия (реакционный детектор)	1 нг (абс.)	41
	Вода, нефть	Обращенно-фазовая	УФ (254 нм)-спектроскопия	1 нг (абс.)	64
Se	Вода	»	То же, но при 320 нм	0,32·10 ⁻⁷ %	399
Se, NO ₂ ⁻	Вода, биологические материалы	»	УФ-спектроскопия, флуориметрия	0,5·10 ⁻⁴ % Se, 0,1·10 ⁻⁴ % NO ₂ ⁻	440

Продолжение табл. 586.

6-847

Элементы	Анализируемый материал	Тип хроматографии	Метод обнаружения	Предел обнаружения	Литература
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	Стебли зерновых	Ионнообменная	Кулонометрия	0,1·10 ⁻⁴ % N	81
Zn	Природные воды	»	Реакционный детектор — фотометрия	Порядка 10 ⁻⁷ %	281
Монофторфосфаты	Зубная паста	»	Фотометрия	0,1%	24
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Морская вода	Ионная	Потенциометрия	Порядка 10 ⁻⁴ %	104
S ₂ O ₃ ²⁻ , полиитионаты	Вода	Ионнообменная	Флуориметрия	0,3·10 ⁻⁴ %	442
Анионы и катионы	Сточные воды, кровь, моча, фруктовые соки	Ионная	Кондуктометрия	Порядка 10 ⁻⁴ %	367

^а О ВЭЖХ см. также в книге Kaiser R. E., Oerlich E., «Optimization in HPLC» (в серии «Chromatographic Methods»), Dr. A. Nuthig Verlag, Heidelberg — New York, 1981.

NO_2^- , NO_3^- . После разделения на сильноосновном анионообменнике эти анионы обнаруживают при помощи кадмиевых кулонометрических детекторов с проточной ячейкой [81].

Zn. Для обнаружения цинка используют реакционный детектор с цинконом, снабженный системой деления потока воздухом [281]. После обогащения проб на анионообменниках возможно количественное определение при содержании вплоть до $2 \cdot 10^{-7}\%$. Адсорбцию проводят из раствора в уксусной кислоте; для элюирования используют 0,1 М раствор NH_4Cl .

FPO_4^{2-} . Объединяя ионообменную колонку с автоанализатором («Technicon Auto-Analyzer»), можно количественно определять этот анион в одну стадию. Соединения, мешающие фотометрическому определению с молибденовым синим, удаляют из смеси фосфат-ионов, образующейся при гидролизе, посредством диализа (который проводится в автоанализаторе) [24]. При содержании аниона 0,09% относительная стандартная ошибка равна 3,4%.

Cl^- , Br^- , I^- . Анионы разделяют на ионообменнике цеолитом 225 (в Cd-форме) и определяют потенциометрически при помощи микроэлектрода Ag/AgCl [104].

Политионаты. Можно определять количественно методом УФ-фотометрии или в реакционном детекторе после реакции с растворами соли Ce(IV) в виде флуоресцирующих ионов Ce(III) [442].

Анионы и катионы. Методом так называемой ионной хроматографии, которая приводит к нейтрализации элюента (см. гл. I, разд. 1.2.4), можно разделять многочисленные катионы и анионы, содержащиеся в самых различных пробах, и обнаруживать их кондуктометрически в проточных системах [367].

2.4. Газовая хроматография

Те элементы, анализ которых описанными выше хроматографическими методами требует сложной и трудоемкой подготовки проб или часто оказывается недостаточно чувствительным, если концентрация элементов чрезвычайно мала, можно определять методом газовой

хроматографии. Именно так, в частности, анализируют такие элементы, как алюминий, бериллий, хром, ртуть и селен.

1. Алюминий [635, 565, 649]

Комплексное соединение с трифторацетилацетоном можно экстрагировать непосредственно из воды при pH 4,5—5,5 органическими растворителями, например толуолом [635] и бензолом [565, 649]. Метод ГХ позволяет, не опасаясь мешающего влияния примесей, анализировать воду или растворы, образующиеся при обработке биологических материалов. Относительная стандартная ошибка составляет около 10% при концентрации 10 нг/см³ воды [565].

2. Хром [565, 637, 687, 703, 493, 498, 574, 709—711]

Трифторацетилацетонат хрома(III) образуется при температуре выше 55—60°C. Этот комплекс можно экстрагировать так же, как и аналогичный комплекс алюминия, и определять параллельно с последним методом ГХ [565]. Трифторацетилацетонатные комплексы способны к *цис*—*транс*-изомеризации; эти комплексы в принципе можно разделить [489], но при проведении количественного анализа хрома такое разделение необязательно.

Эта методика используется в первую очередь для определения нормального содержания хрома в биологических жидкостях — сыворотке крови [709, 574, 711, 710, 493] и моче [711, 687, 703], а также в биологических тканях [498]. В качестве детекторов при указанном способе анализа, кроме ЭЗД, применяют ПФД [687] и МЭД [493]. Процент определения в моче и сыворотке, по-видимому, зависит от метода подготовки проб; так, авторы работ [493, 637, 687, 709] приводят самые различные данные: 75% [709], 79—92% [687], 86,4—94,6% [493] и 97,3% [637]. Для анализа мочи и плазмы достаточна проба объемом 50 мкл; при содержании 5 нг/см³ стандартная ошибка составляет 2% [574].

При физиологических уровнях стандартная ошибка

не достигает 10% для всех методик: 1,4% при содержании в воде 0,1 мкг/дм³ [637]; 8% при содержании в моче 60·10⁻⁷% [687].

Сравнение результатов анализа, проведенного при обнаружении методами атомно-абсорбционной спектроскопии и захвата электронов, показало, что газохроматографическое разделение в сочетании с последним методом отличается большей чувствительностью.

3. Бериллий [550, 551, 772, 773, 656]

Этот элемент также можно экстрагировать бензолом в виде трифторацетилацетоната и таким образом обогатить пробу для последующего анализа методом ГХ.

Описаны методы подготовки проб с возбужденным кислородом (микроволновая область) и проб, обработанных смесью азотной и плавиковой кислот в тефлоновом сосуде под давлением [610].

Мешающий определению алюминий осаждают в виде оксината [656]. Для определения бериллия также достаточны пробы очень малого объема (50 мкл) [773]. Процент определения бериллия в крови составляет 92, а в ткани печени 69% [772], в других материалах 70—90% [656]. Стандартная ошибка при концентрациях порядка 10⁻⁴—10⁻⁷% сравнима с найденной для хрома (см. выше).

4. Ртуть [721, 810, 651, 797, 516, 606, 638, 518]

ГХ представляет собой наиболее важный метод определения ртути в биологических пробах и в пробах окружающей среды. ГХ пригодна для разделения органических соединений ртути и допускает их последующее высокочувствительное (при помощи ЭЗД) и селективное (при помощи МЭД и ААС) обнаружение. Примеры анализа органических соединений ртути в самых различных образцах приводятся в работах [721, 810, 797, 516, 518]. Используя для обнаружения и количественного анализа такие детекторы, как ААС или МЭД, можно значительно упростить процедуру подготовки пробы.

Ионы ртути, содержащиеся в водных растворах, после

обработки соответствующими реагентами (гл. I, разд. 1.2.2) переводят в метил- и фенилпроизводные ртути, которые после экстракции и обогащения можно определять методом ГХ [810, 651, 606, 638, 518]. К такого рода реагентам относятся: тетрафенилбор [810, 638], пентафторбензолсульфинат лития [651], 4,4-диметил-4-силапентан-1-сульфонат натрия [606] и тетраметилолово [518]. Поскольку при разделении в насадочных колонках возможны адсорбционные эффекты, перед проведением количественного определения очень малых следов ртути колонки необходимо особенно тщательно кондиционировать (см., например, [638]). Алкил- и арилгалогениды ртути обладают более благоприятными газохроматографическими свойствами, чем соединения с двумя органическими группами. По этой причине дифенилртуть, например, превращают в фенилбромид ртути, обрабатывая пробу до газохроматографического разделения дибромидом ртути [721]. Кроме того, содержание хлоридов можно установить, определяя их в виде PhHgCl после обработки дифенилртутью [481]. Стандартные ошибки для концентраций элемента в воде 8, 20 и 60 нг/см³ составляют соответственно 29, 7,2 и 4,5% [481].

При содержании ртути на уровне 1,6·10⁻⁴% в воде, моче и сыворотке процент обнаружения составил 70,5, 81,4 и 51,0% соответственно при стандартной ошибке 6,8, 10,3 и 9,4%; длительность хроматографического анализа во всех трех случаях равнялась 8 мин [651]. Если пробы сыворотки и срезы печени обрабатывались тетрафенилбором, то процент обнаружения составлял 80,4±8,7% и 93,4±8,3% при содержаниях ртути 3,6·10⁻⁴% [810].

5. Селен [728, 724, 762, 726, 758, 673, 808, 725]

После реакций с ароматическими диаминами, в результате которых образуются пиазселенолы, ионы селена(III) можно определять в водных растворах фотометрически или флуориметрически. Определение этих соединений методом ГХ 1) в значительной мере устраняет серьезные помехи, присущие спектроскопическим методам, и 2) позволяет значительно повысить чувствитель-

ность при применении ЭЗД (если используются галоген- и нитрозамещенные диамины).

В биологических материалах и материалах окружающей среды селен определялся в виде 5-нитропиазселенолов [725, 673, 762, 724], 4,6-дибромпиазселенолов [728], 4,5-дихлорпиазселенолов [758] и нафтилпиазселенолов [808]. Исследуемые материалы озоляют влажным способом, после чего селен восстанавливают до Se(IV) и обрабатывают соответствующими диаминами. Образующиеся пиазселенолы экстрагируют бензолом или толуолом, чтобы получить обогащенную пробу для газохроматографического анализа. Как правило, обнаружение проводится при помощи ЭЗД; высокая чувствительность достигается также при применении МЭД [762].

При концентрациях $0,98 \cdot 10^{-4}$ и $83 \cdot 10^{-7}\%$ стандартные ошибки равны соответственно 3 и 5% [762]. Если анализ ведется методом ГХ с применением ЭЗД, стандартные ошибки имеют примерно такую же величину. Подготовка проб различной природы ведется различными методами; для водных проб допустимо непосредственное проведение реакций с последующей экстракцией образующихся пиазселенолов.

As. Неорганические и метилзамещенные соединения мышьяка можно разделять методом ГХ после проведения реакций с диэтилдитиокарбаматом натрия; при этом необходимо тщательное кондиционирование колонок. Процент определения составляет 82,6%; стандартная ошибка при концентрации неорганического мышьяка $1 \cdot 10^{-4}\%$ равна 9,5%. Мышьяк определяли также в виде **ТМС-эфиров мышьяковой кислоты** [631]. После обработки в тефлоновом сосуде проводят экстракцию в виде диэтилдитиокарбамата, снова экстрагируют в виде мышьяковой кислоты и после этого силилируют. При концентрации мышьяка в печени $1,4 \cdot 10^{-4}\%$ стандартная ошибка составляет 15,7% [631]. После высушивания пробы нагревают в колбе Шёнигера для определения трифениларсана методом ГХ [752]. До проведения реакции с дифенилмагнием мышьяк вновь экстрагируют в виде карбамата.

As, Sb. Эти два элемента предварительно концентрируют, осаждая тионалидом, и затем обрабатывают фенол-

магнийбромидом. Стандартная ошибка при анализе водных проб, содержащих $0,5 \cdot 10^{-7}\%$ элементов, может составлять 6% [764].

F. Стандартная ошибка для концентраций $0,95 \text{ мкг/см}^3$ при определении этого аниона методом ГХ в виде триэтилфторсилана с ПИД составляет 6% [495, 496]. Процент обнаружения в пробах печени после экстракции в аппарате Сокслета составляет 82—93%; стандартная ошибка равна 35% при содержании $90 \cdot 10^{-7}\%$ [700].

При применении двух других методик фториды экстрагируют бензолом в виде триметилфторсилана [552, 528].

P. Элементный фосфор можно выделить методом ГХ в виде гидрида фосфора и обнаружить при помощи пламенного фотометра при 526 нм (мешающего влияния примесей при этом не наблюдается) [457, 454].

Фосфат-ионы сначала превращают в триметилсилилфосфат-ионы, которые пригодны для обнаружения при помощи ПИД [645]. Анализ методом ГХ длится 12 мин. **Cu, Ni.** Определяют в виде хелатных комплексов с бис(ацетилпивалоилметан)этилендиимном; эти комплексы можно также обнаруживать фотометрически. При содержании меди в воде $0,25 \text{ мкг/см}^3$ стандартная ошибка составляет 6% [487].

CN⁻, SCN⁻. В результате бромирования образуются производные, которые можно разделять методом ГХ на порпаке и обнаруживать с высокой чувствительностью при помощи ЭЗД [654, 655]. Цианиды можно определять в различных биологических материалах в виде хлорциана по реакции с хлорамином Т. Получаемые при этом результаты хорошо согласуются с результатами фотометрического обнаружения [793].

NO₃⁻, NO₂⁻. При содержании нитратов $(0,12—62) \cdot 10^{-4}\%$ процент их определения в виде нитробензола равен $90 \pm 8\%$; при содержании нитритов $(0,09—37) \cdot 10^{-4}\%$ процент их обнаружения в виде нитробензола (после окисления перманганатом натрия) равен $92 \pm 12\%$ [563]. Процент определения следов нитратов и нитритов после реакции с триметоксибензолом составляет $81 \pm 3\%$ [775]. **Неорганические газы** определяют в самых различных материалах.

В газообразных пробах: атмосферного воздуха, выдыхаемого воздуха, выхлопных газов, продуктов пиролиза, углеводородах.

В жидких пробах: воды, крови, органических растворителей.

В твердых пробах: угля (см. [701]).

В обзоре Рюсселя и Тёльга [701] цитируются работы, посвященные ГХ неорганических газов, опубликованные до 1970 г. Более поздние работы, в которых описывается анализ с применением катарометра и ПИД, а также гелиевого детектора, пламенно-фотометрического и специального флуориметрического детектора, приведены в табл. 59 в разд. «Воздух» (для монооксида углерода и серосодержащих газов).

Br. Бромиды при низком их содержании в крови можно полностью экстрагировать циклогексаном в виде 1,2-дибромциклогексана [462]. Другая методика предусматривает проведение реакции с 2,3-диметилфенолом с целью получения соответствующих производных брома [798].

I. Стандартная ошибка газохроматографического определения иода, входящего в состав неорганического соединения, в виде иодаcetона при содержании иода $1 \cdot 10^{-7}\%$ равна 16—20%, а стандартная ошибка определения иода в виде иодида при концентрации последнего $36 \cdot 10^{-7}\%$ составляет менее 10% [569].

Ni. Никель можно экстрагировать в виде моноиотрифторацетилацетоната при pH 4,5—5,0; процент определения при содержании $0,1 \text{ мкг/см}^3$ составляет $94 \pm 7\%$. Относительная стандартная ошибка при определении в чае, содержащем примерно $13 \cdot 10^{-7}\%$ никеля, равна 10,8% [474].

Неорганические соединения, например, мышьяка и германия можно анализировать методом ГХ.

As. Экстрагируют сначала из пробы, обрабатывая ее азотной кислотой, затем восстанавливают до гидрида мышьяка KI, SnCl_2 и цинком [705].

Ge. Выделяют в виде тетрахлорида путем хлорирования угля [712]. Стандартная ошибка составляет 6% при содержании германия $3,3 \cdot 10^{-4}\%$.

Cu, Ni, Zn. После обработки пробы кислотой и осажде-

Таблица 59. Хроматографический анализ методом ГХ органических и биологических материалов и проб окружающей среды

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения, %	Литература
<i>Вода</i>				
Al	Al(TFA) ₃	ЭЗД	$1 \cdot 10^{-4}$	635
As	Диэтилдитиокарбамат As	ЭЗД	$1 \cdot 10^{-4}$	532
Cl	C ₆ H ₅ HgCl	ПИД	$8 \cdot 10^{-7}$	481
Cr	Cr(TFA) ₃	ЭЗД	$0,1 \text{ мкг/дм}^3$	637
F	(C ₂ H ₅) ₃ SiF	ПИД	$30 \cdot 10^{-7}$	495, 496
Hg	Диалкилртуть CH ₃ HgX C ₆ H ₅ HgX	ЭЗД ЭЗД ЭЗД	10 $\mu\text{г Hg}$ (абс.) $2,5 \cdot 10^{-7}$ $20 \cdot 10^{-7}$	712 810 651
P	Элементный P	ПФД	Порядка 10^{-7} , 1 $\mu\text{г}$ (абс.) $0,2 \cdot 10^{-7}$	457
Se	Триметилсилилфосфат Дибромпиаселенол	ПФД, ПИД	$0,1 \cdot 10^{-4}$	454
As, Sb	5-Нитропиаселенол	ЭЗД	2 нг/дм^3	645
Al, Cr	Пиаселенолы Трифенилпроизводные	ЭЗД МЭД	$20 \cdot 10^{-7}$ $0,1 \cdot 10^{-7}$	728 724
	Хелатные комплексы с трифениламином	МЭД	$50 \cdot 10^{-7} \text{ As}; 30 \cdot 10^{-7} \text{ Sb}$	762
Cu, Ni	Хелатные комплексы с бис(ацетилацетиленом)этилендиаминном	ЭЗД	$4 \cdot 10^{-7} \text{ Al}; 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ Cr}$	565
		ПИД		487

Элемент	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения %	Литература
CN ⁻	CNBr	ЭЗД	Порядка 10 ⁻⁷	655
CN ⁻ , SCN ⁻	CNBr	ЭЗД	10 ⁻⁷	654, 655
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Нитробензол	ЭЗД	0,1·10 ⁻⁴	563
<i>Воздух</i>				
Be	Be(TFA) ₂	ЭЗД	0,1 нг (абс.)	656
CO	CH ₄	ПИД	1·10 ⁻⁴	774
	CO	Катарометр	1·10 ⁻⁴	756
	CO	Гелиевый	50·10 ⁻⁷	754
S	SO ₂	ПФД	5·10 ⁻⁷	504
	SO ₂	Флуоресцентный	0,2·10 ⁻⁴	505
	H ₂ S, SO ₂	ПФД	Порядка 10 ⁻⁷	658
N	NH ₃	Катарометр	100·10 ⁻⁴	666
			679	

Биологические материалы

Элемент	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения, %	Литература
Al	Печень крысы	Al(TFA) ₃	ЭЗД	Порядка 10 ⁻⁷	649
As	Моча	Диэтилдитиокарбамат As	ЭЗД	1·10 ⁻⁴	532
	Отдельные органы	Триметилсилилфосфат	ПИД	0,1·10 ⁻⁴	631
Be	Печень	Трифениларсан	ПИД	0,25·10 ⁻⁴	752
		Be(TFA) ₂	ЭЗД	10·10 ⁻⁷	610
		Be(TFA) ₂	ЭЗД	1·10 ⁻⁷	550
	Моча	Be(TFA) ₂	ЭЗД	Порядка 10 ⁻⁴	551
		Be(TFA) ₂	ЭЗД	20·10 ⁻⁷	772
		Be(TFA) ₂	ЭЗД	2·10 ⁻⁷	773
Cr	Кровь	1,2-Дибромциклогексан	ПИД	0,1 мг/см ³	462, 798
	Моча	Cr(TFA) ₃	ПФД	10·10 ⁻⁷	687
		Cr(TFA) ₃	ЭЗД	3·10 ⁻⁷	703
	Плазма	Cr(TFA) ₃	ПФД	5·10 ⁻⁷	493
	Пробы печени	Cr(TFA) ₃	ЭЗД	20·10 ⁻⁷	498
	Кровь, плазма	Cr(TFA) ₃	ЭЗД	5·10 ⁻⁷	574
		Cr(TFA) ₃	ЭЗД	Порядка 10 ⁻⁷	709, 711
F	Сыворотка	Cr(TFA) ₃	ЭЗД	10 ⁻⁶	710
	Моча, сыворотка, костные ткани	(CH ₃) ₃ SiF	ПИД	10 ⁻⁶	552
Hg	Ткани	(C ₂ H ₅) ₃ SiF	ПИД	1·10 ⁻⁴	700
	Рыба	(CH ₃) ₃ HgCl	ЭЗД	0,1·10 ⁻⁴	797
		Алкилпроизводные ртути	ААС (в пламени)	0,3·10 ⁻⁴	516
	»	(CH ₃) ₃ HgCl	ЭЗД	2,5·10 ⁻⁷	606
	Ткани	C ₆ H ₅ HgCl	ЭЗД	Порядка 10 ⁻⁷	638
Mоча, сыворотка	C ₆ H ₅ HgCl	ЭЗД	20·10 ⁻⁷	651	
	CH ₃ HgX	ЭЗД	1·10 ⁻⁷	518	
	Триметилсилилфосфат	ПИД	Микрограммы	576—578	
P	Нуклеотиды	Элементарный P	ПФД	Порядка 10 ⁻⁷	457

Элемент	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение	Детектор	Предел обнаружения	Литература
Se	Печень	Пиаселенолы	ЭЗД	1 мкг (абс.)	726
		»	ЭЗД	$10 \cdot 10^{-7}$	758
		»	ЭЗД	$5 \cdot 10^{-7}$	673
		»	ЭЗД	$7 \cdot 10^{-7}$	808
CN ⁻	Моча	CNCl	ЭЗД	$25 \cdot 10^{-7}$	793
NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	Кровь	Нитробензол	ЭЗД	$0,1 \cdot 10^{-4}$	775
<i>Пищевые продукты</i>					
I	Молоко	Иодацетон	ЭЗД	$3 \cdot 10^{-7}$	569
Ni	Чай, жиры	Хелатные комплексы с TTFA	ЭЗД	Порядка 10^{-7}	474
P	Фруктовый сок, вино	Триметилсиллфосфат	ЭЗД	Порядка 10^{-7}	702
Se	Молоко, молочные продукты, альбумин	5-Нитропиасселенол	ЭЗД	$5 \cdot 10^{-7}$	725
<i>Различные материалы</i>					
As	Пробы почвы	AsH ₃	МЭД	$0,2 \cdot 10^{-4}$	705
Be	Листья фруктовых деревьев (пробы NBS)	Be(TFA) ₂	ЭЗД	Пикограммы (абс.)	492
Ge	Уголь	GeCl ₄	Катарометр	$3,3 \cdot 10^{-4}$	712
F	Зубная паста	(CH ₃) ₃ SiF	ПИД	0,1	528
Hg	Осадки	CN ₂ HgCl	ЭЗД	$2,5 \cdot 10^{-7}$	606
Cu, Ni, Zn	»	Диэтилдитиокарбаматы	ПИД	$1 \cdot 10^{-4}$	677
H ₂ O	Органические жидкости	Ацетилен	Реверсионная ГХ, катарометр	$0,2 \cdot 10^{-4}$	611
HCN	Выхлопные газы	HCN	ПИД	$1 \cdot 10^{-4}$	652
H ₂ O	Органические растворители	H ₂ O	Катарометр	$2 \cdot 10^{-4}$	707
	То же	H ₂ O	»	Порядка 10^{-4}	525

ния железа и марганца La(OH)₃ эти элементы можно экстрагировать в виде диэтилтиокарбаматов и в виде таких анализировать методом ГХ [677].

В морских осадках указанным способом обнаружено 1,6, 4,9 и $17,1 \cdot 10^{-4}\%$ Cu, Ni и Zn соответственно.

H₂O. Можно определять непосредственно при помощи катарометра [707] или после реакции образования ацетилена [611] при помощи ПИД или денсиметра [525].

Разделение методом ГХ проводится на таких материалах, как сефадекс [525], порapak [707] или молекулярные сита [611].

При обогащении методом реверсионной газовой хроматографии пределы обнаружения лежат в области $10^{-7}\%$ [611].

3. МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Жидкостная хроматография может использоваться как метод обогащения в том случае, когда подвижная фаза, применяемая на стадии адсорбции, отличается по составу от элюента. Обогащение методом **газовой хроматографии** возможно при условии, что адсорбция проводится при низкой температуре, а разделение — при повышении температуры.

Даже те немногие примеры, которые приведены в табл. 60, позволяют получить представление о различных хроматографических (в широком смысле) методах, пригодных для обогащения проб неорганических соединений. При обогащении жидкостей [427] и газов [131] используются такие общеизвестные **адсорбенты**, как активный уголь (ЖХ) и молекулярные сита (ГХ).

Ионообменная хроматография широко применяется в качестве метода обогащения проб катионов и анионов; кроме катионо- и анионообменных смол в последнее время в этих целях все чаще используются хелатные ионообменники, позволяющие проводить селективное и интенсивное обогащение следов элементов. Хелатообразующие группы связаны с сорбентом химически, и, как правило, целесообразность использования таких групп при хроматографическом разделении хелатов металлов

Таблица 60. Обогащение проб хроматографическими методами

Элементы	Анализируемый материал	Хроматографическая система	Детектор или метод обнаружения	Коэффициент обогащения, предел обнаружения	Литература
<i>Адсорбционная хроматография</i>					
Катионы СО, идеальные газы	Вода	ЖХ на активном угле		10 ⁴	427
	Воздух	ГХ на молекулярных ситах	Катарометр	0,01·10 ⁻⁴ %	131
<i>Ионообменная жидкостная хроматография</i>					
<i>а) на анионообменниках</i>					
U	Вода	—	НАА (уранилтиоцианатный комплекс)	0,04 мкг/дм ³	55
СО, Cd, Zn	—	—	(Комплексы с 2-(3-сульфобензоил)пиридин-2-гидразоном	300	135
Ct, Pb	Смеси	—	Объемный анализ (в виде водных растворов)	10 ⁻⁶ моль/дм ³	312
<i>б) на катионообменниках</i>					
Au		Дауэкс 1×8	—		388
24 катиона		Карбоксилцеллюлоза	—	1—100 мкг/дм ³	389
Tl	Морская вода		Флуориметрия, НАА	0,1·10 ⁻⁴ %	282
15 элементов	Силикаты	Дауэкс	ААС	Порядка 10 ⁻⁴ %	284
Металлы группы Pt	Металлы			Порядка 10 ⁻⁴ %	332
<i>в) на лигандообменниках (с химически связанными лигандами)</i>					
Cd, Co, Cu, Ni, Zn	Природные воды	Хелекс 100	—	Порядка мкг/дм ³	98
Тяжелые металлы	Образцы пород	» »	ААС, фотометрия	Порядка 10 ⁻⁴ %	209
	Морская вода	» »		Порядка 10 ⁻⁴ %	996, 245
Смеси катионов	Вода	Ионообменные мембраны		1250	428
Ct, V	—	Адсорбция на лигандообменниках	Фотометрия (в виде пероксидов)	1 мкг	283
Благородные металлы	—	Сополимеры стирола и дивинилбензола с различными хелатообразующими группами	—	—	341
	Растворы	ТСХ на сополимерах стирола и 3(5)-метилпиризола	—	—	9
Pb, Zn, Cd, Mn	Морская вода	Производные дитизона или оксина и модифицированной целлюлозы	—	10 ⁵ —10 ⁸	21
Cu	Вода	8-Оксихинолин (оксин), иммобилизованный на стеклянных шариках		мкг/дм ³	144
Fe, Cu, Zn, Pb, U	»	Целлюлозные лигандообменники (Нурпан)	РФА	1·10 ⁻⁷ %	58
U	»	Хелатированная целлюлоза	РФА	0,3·10 ⁻⁷ %	59
Тяжелые металлы		Дитиокарбаматные лигандообменники		10 ⁻⁴ —10 ⁻⁷ %	87

Элемент	Анализируемый материал	Хроматографическая система	Детектор или метод обнаружения	Коэффициент обогачения, предел обнаружения	Литература
MnO_4^- , CrO_4^{2-} ,		г) на специальных обменниках			
VO_3^-		Хемосорбция на Fe(III)-обменнике	ААС, фотометрия	1:40, порядка 10^{-7} %	260
Cu	Вода	Полиэтиленминцеллюлоза	Фотометрия	1:10 ⁶	453 438
Всякого рода ионы		Ионная хроматография			42
Ag		Полиуретановые пены + трибутилфосфат			
	»	Полиуретан + дитизон			43
Co	»	Полиуретан + 1-нитрозо-нафтол-2, диэтилдигинокарбамат		0,01 мкг/дм ³	44
Ga		Обращенно-фазовая хроматография			7 и 42
Au	Сплавы	Тефлон + трибутилфосфат			305
		Фторопласт + трибутилфосфат			
Следы элементов	Геохимические исследования	Бумажная хроматография		10 ⁴	286 (обзор)
Газообразные неорганические соединения	Воздух и т. д.	Реверсионная газовая хроматография		Порядка 10^{-7} %	611а, 611б (обзор)

а Принятые сокращения: ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия; НАА — нейтроноактивационный анализ; РФА — рентгенофлуоресцентный анализ.

уже доказана. Сорбентами могут служить полимеры, целлюлоза и стекло. Стабильными сорбентами являются также такие системы, как целлюлоза — полиэтиленмин [453] или полимерная (полиуретановая) пена — хелатообразующий агент [42—44], в которых сильные химические связи не образуются. Такие адсорбенты особенно удобны для обогащения проб индивидуальных элементов.

В целях обогащения проб используются также такие специальные методы ионообменной хроматографии, как **реакционная адсорбция** кислородсодержащих анионов [260] и современная ионная хроматография (ИХ) со специальными концентрационными колонками [438].

Для разделения и обогащения проб элементов широко применяются также методы **обращенно-фазовой хроматографии**. В табл. 60 приведены три примера разделения методом обращенно-фазовой хроматографии; неподвижной фазой во всех трех случаях служил трибутилфосфат.

Обогащение проб неорганических соединений ведется методами не только колоночной (в периодическом варианте), но и **плоскостной хроматографии**, например бумажной [286] и специальной тонкослойной [9].

В газовой хроматографии **реверсионный вариант метода** прочно утвердился как способ обогащения (в условиях температурного градиента) и последующего разделения многих неорганических газов, концентрации которых лежат в пределах от 10^{-7} до 10^{-10} % (см., например, [611 а, б]).

4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ

Токсичность тяжелых металлов в биологических системах резко меняется в зависимости от того, какого типа связи может образовать этот металл с биологической системой.

Например, в природных водах химические элементы могут присутствовать в растворе в ионной форме как

Таблица 61. Хроматографические методы анализа соединений, включающих обнаруживаемые элементы

Элемент	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение или группа	Вид хроматографии	Детектор	Литература
As	Пробы окружающей среды	Алкиларсоновая кислота	Газовая	МЭД	763
	Вода, моча	Метилзамещенные и неорганические соединения As	»	ЭЗД	532
As, S	Пробы окружающей среды	Неорганические ионы	Ионная	Кондуктометрический	146
Cu	Вода	Комплексы с аминокислотами	ВЭЖХ, ионообменная	ААС	196, 197
Hg	Сыворотка	То же	То же	ААС	202
	Вода, биологические материалы	Органические производные	Газовая, тонкослойная (обзор)		99a
	Различные	Органические производные и неорганические соединения	Газовая (обзор)		685
	Рыба	Метилпроизводные	»	ЭЗД	745
	Биологические ткани, вода	Летучие органические производные	»	МЭД	761
	Рыба	Метилпроизводные	»	ЭЗД	797
Pb	Биологические материалы	Органические производные	ВЭЖХ	Вольтамперометрия	265
	Воздух	Тетраалкилпроизводные	Газовая	ААС	522
	Вода, осадки, рыба	То же	»	ААС	523
	Воздух	Алкилпроизводные	»	ААС	678

Элемент	Анализируемый материал	Обнаруживаемое соединение или группа	Вид хроматографии	Детектор	Литература	
	Воздух	Тетраалкилпроизводные	Газовая	МЭД	680	
	»	Органические производные	»	ААС (беспламенная)	683	
	»	То же	ВЭЖХ, гель-хроматография	ААС	224	
S	»	SO ₂ , H ₂ S	Газовая	ПФД	757	
Se	»	(CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ Se ₂	»	ААС	521	
Sn	»	Метилпроизводные	Тонкослойная	Фотометрия	625	
Pt	Вода	Фенилпроизводные	Газовая	»	ПИД, масс-спектрометр	735
	Моча	цис-Дихлордиамминные комплексы Pt(II)	ВЭЖХ	Реакционный детектор, УФ-спектрометр	14	
Hg, Cu		Фосфатные комплексы	ВЭЖХ, гель-хроматография	ААС	450, 451	
Hg, As, Sn		Фенилпроизводные	ВЭЖХ	ААС (беспламенная)	54	
Cu, Ni, Zn	Вода	Смешанные	Гель-хроматография		269a, 284a	
Cu, Pb, Cd, Zn	»	»	Лигандообменная		996, 99в	
Fe, Mn, Ni, Cu, Cr, Pb, Cd	»	Адсорбаты	Гель-хроматография		399a	
Cr	»	Хром(III), хроматы	ВЭЖХ (в виде карбаматов), обращенно-фазовая	УФ-спектрометр	394	

неионизованные хелаты или металлоорганические соединения. И хроматографические методы благодаря их большому разнообразию играют важную роль при разделении и определении таких металлосодержащих соединений. Дифференциальный анализ различных органических производных ртути был бы невымыслим без ГХ; эффективность этого метода демонстрируется в многочисленных публикациях, посвященных применению ГХ для анализа различных материалов (см. табл. 61).

Несомненный интерес представляет также анализ металлоорганических соединений **мышьяка, свинца, селена и олова**.

Методом ЖХ разделяют различные ионные частицы; причем таким способом можно дифференцировать простые и комплексные ионы. Распределение элементов в суспендированных или коллоидальных неорганических или органических материалах изучают методами гелефильтрации и геле-хроматографии (например, [269a, 284a, 399a]).

Обзор хроматографических методов, применяемых в этой области анализа следов неорганических соединений, которая становится все более важной, приведен в табл. 61.

5. СРАВНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Анализ следов элементов предусматривает работу с чрезвычайно малыми концентрациями и количествами соединений. На результаты таких определений могут влиять самые различные факторы. Чтобы выяснить, насколько точны результаты анализа, его проводят несколькими различными методами, и если полученные результаты хорошо согласуются между собой, то они считаются надежными и правильными. В свете этого хроматографические методы анализа представляют особый интерес, поскольку это совершенно особый метод, никак не связанный с обычными спектроскопическими и электрохимическими методами элементного анализа.

Таблица 62. Сравнение результатов анализа следов элементов, полученных различными методами

Элемент	Анализируемый материал	Метод анализа	Результаты	Литература
Al	Уран	ГХ + ЭЗД (хелатные комплексы с TFA) Фотометрия (экстрактивная + 8-оксихинолин) ГХ + ЭЗД (хелатные комплексы с TFA) Спектрохимический флуориметрия ГХ (как и выше) Спектрохимический флуориметрия	11,6 · 10 ⁻⁴ % 14,5 · 10 ⁻⁴ % (2,07 ± 0,13) · 10 ⁻⁴ % 2,3 3,20 ± 0,03 1,53 ± 0,18 2 1,59 ± 0,11	561
Be	Базальт (Чувствительность ГХ и флуориметрии примерно одинакова)	ГХ (как и выше)	Не поддается определению из-за помех	540
Be	Листья фруктовых деревьев — материалы NBS	Эмиссионная спектрометрия флуориметрия (+ морин) ГХ + ЭЗД	Предел обнаружения 0,02 · 10 ⁻⁴ % (0,213 ± 0,0035) · 10 ⁻⁴ % 5,2 · 10 ⁻¹² г/см ³ 7,2 · 10 ⁻¹² 8,5 · 10 ⁻¹² 5,6 · 10 ⁻¹² 7,7 · 10 ⁻¹² 8,9 · 10 ⁻¹²	546
Be	Различные пробы окружающей среды	ГХ + масс-спектрометрия		
Br	(Сравниваются также сухая и мокрая методики подготовки проб) Бромид Кровь	ГХ + ПИД (в виде 1,2-дибромциклогексана)	86,2 мг/100 см ³ 58,8 34,3	492

Элемент	Анализируемый материал	Метод анализа	Результаты	Литература
			12,5 7,8	
		Рентгеновский флуоресцентный анализ	84 61 34 16 ^a 10 ^b	
				^a Образец содержал карбромаль. ^b Образец содержал бромвалетон (установлено методом ТСХ).
Сг	Моча, сыворотка	ГХ + ЭЗД (хелатные комплексы с TFA) ААС (пламенная)	1 нг/100 мл бензольного экстракта 0,6 мкг/100 мл бензольного экстракта	462
Поправочный коэффициент (r)			Моча: $r = 0,963$ Сыворотка: $r = 0,923$	711
Сг	Моча	ГХ + ЭЗД (как выше) НАА (с разделением) ААС (печь) ГХ + ЭЗД НАА Пламенная эмиссионная спектроскопия ААС (печь) 1000°C 700°C	$(2,7 \pm 0,36) \cdot 10^{-7} \% (N = 3)$ $2,9 \pm 0,44 (N = 10)$ $2,66 \pm 0,12 (N = 3)$ $41,4 \pm 2,20 (N = 4)$ $49,5 \pm 3,9 (N = 8)$ $47,0 \pm 5,4 (N = 3)$ $51,7 \pm 2,08 (N = 3)$ $60,5 \pm 0,58 (N = 3)$	703
		(Сравниваются результаты, полученные в различных лабораториях)		

Элемент	Анализируемый материал	Метод анализа	Результаты	Литература
CN ⁻	Биологические жидкости из трупов	ГХ + ЭЗД (в виде CNCl) Фотометрия	1) Кровь: 4,3 мкг/см ³ 2) Кровь: 60 3) Желудочный сок: 4100 1) 4,0 2) 53 3) 3900	793
Ge	Уголь	ГХ + катарометр (в виде GeCl ₄) Фотометрия (+ фенилфлуорон)	Средние значения в области 10 ⁻⁴ % отличаются примерно на 7%	712
Hg	Осадки, рыба	ГХ + ЭЗД (в виде CH ₃ HgX) ААС (метод холодного пара)	Осадки, 10 ⁻⁷ %: 44,0—45,5—47; 136—132—129 Рыба, 10 ⁻⁷ %: 2,79, 2,89, 2,84, 8,58, 8,56, 8,53 Осадки, 10 ⁻⁷ %: 44,1±9,13, 109,6±21,5 Рыба, 10 ⁻⁷ %: 2,06±0,83; 7,23±2,02	606
Ni	Чай	ГХ + ЭЗД (тиотрифторацетил-ацетонат) УФ-фотометрия (тиотрифторацетил-ацетонат) ААС пламенная	13,0·10 ⁻⁷ % ($r = 10,8\%$) 14,0·10 ⁻⁷ % (20,0%) 12,7·10 ⁻⁷ % (19,7%)	474

Элемент	Анализируемый материал	Метод анализа	Результаты	Литература
N	Нитрат Стебли зерновых	Жидкостная хроматография + кулонометрия (ионный обмен)	1) $130 \cdot 10^{-4}\%$ 2) 770 3) 860	81
		Фотометрия	1) 160 2) 700 3) 840	
Se	Вода	ГХ + МЭД (пиасселенолы)	Предел обнаружения, $10^{-7}\%$: 0,1	762
		ВЭЖХ (обращенно-фазовая) + УФ-спектрофотометрия (320 нм) (5-хлорпиасселенолы)	0,32	399
		Фотометрия	5,3	399
	Водные растворы	ГХ + ЭЗД (5-нитропиасселенолы)	Предел обнаружения, г: 10^{-11} 10^{-9}	392
		НАА	$7 \cdot 10^{-11}$	
		ААС (беспламенная)	$4 \cdot 10^{-9}$	
		Вольтамперометрия Флуориметрия	$2 \cdot 10^{-9}$	
	Фотометрия	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-9}$		
Сыворотка, плазма	ГХ + ЭЗД (нафтилпиасселенолы)	1) 0,52 мкг/см ³ 2) 0,40 3) 0,36	808	
		НАА		1) 0,44 2) 0,46 3) 0,39
	Различные образцы			

Элемент	Анализируемый материал	Метод анализа	Результаты	Литература
Sp	Сплав циркалой	ГХ—катарометр	$1,30 \pm 0,03\%$	476
		Рентгеновский флуоресцентный анализ	$1,40 \pm 0,04$	
		Полярография	$1,37 \pm 1,38$	
Катионы и анионы	Вода	Ионная хроматография (ИХ)		
Na		Кондуктометрия	22, $49 \cdot 10^{-4}\%$	
		ААС	23, 48	
K		ИХ	1,4 $4,0 \cdot 10^{-4}\%$	
		ААС	2,2, 3,7	
Ca		ИХ	43, $74 \cdot 10^{-4}\%$	
		ААС	47, 74	
		Комплексометрия	46, 74	
Mg		ИХ	13, $21 \cdot 10^{-4}\%$	
		ААС	12, 19	
		Комплексометрия	14, 20	
Cl ⁻		ИХ	46, 122	
		Аргентометрия	54, 117	
		НАА	50, 118	
SO ₄ ²⁻		ИХ	28, $44 \cdot 10^{-4}\%$	367
		Турбидиметрия	30, 49	

В ряде статей опубликованы результаты сравнительного анализа, проведенного методами фотометрии, флуориметрии, эмиссионной спектрометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеновского флуоресцентного и нейтронно-активационного анализа, вольтамперометрии и полярографии следующих элементов: алюминия, бериллия, брома, хрома, германия, ртути, никеля, селена, олова и др. В табл. 62 приведены полученные для различных материалов усредненные результаты анализа, относительные стандартные ошибки и пределы обнаружения.

Выбор оригинальных работ из тысяч публикаций, касающихся хроматографии неорганических соединений, определяется прежде всего двумя основными целями.

Рассмотрение возможностей использования хроматографии для разделения и определения неорганических материалов и обзор примеров применения хроматографического анализа для анализа следов неорганических веществ.

Чтобы не перегружать книгу, опубликованные до 1970 г. работы включены лишь частично. Работы, опубликованные после 1970 г., охвачены почти полностью, особенно если они касаются количественного анализа следов.

Названия публикаций приводятся полностью.

Дополнительным источником информации о хроматографии неорганических соединений в периодической литературе могут служить обзоры литературы, публикуемые в «Journal of Chromatography» и «Analytical Chemistry».

Жидкостная хроматография

1. Abe S., Weisz H., "The rapid separation and determination of uranium(VI) by use of DEAE anion-exchange paper and the ring-oven technique", *Mikrochim. Acta*, 1970, 550.
2. Adcock L. H., Hope W. G., "A method for the determination of tin in the range 0,2—1,6 μg and its application to the determination of organotin stabiliser in certain foodstuffs", *Analyst*, 95, 868 (1970).
3. Agrinier H., Dosage des éléments a l'état de traces dans les roches et des autres substances minérales naturelles". Paris, 1970; C. A., 75, 104 705j (1971).
4. Alberti G., Giammari G., Grassini-Strazza G., "Chromatographic behaviour of inorganic ions of crystalline titanium phosphate

- or zirconium phosphate thin layers", *J. Chromatogr.*, **28**, 118 (1967).
5. *Alberti G., Massucci M. A., Torracca E.*, "Crystalline insoluble salts of polybasic metals. IV. Chromatography of inorganic ions on cerium(IV) phosphate sheets", *J. Chromatogr.*, **30**, 579 (1967).
 6. *Алесковская В. Н., Алесковский В. Б.*, «Определение микроколичеств некоторых катионов методом пиковой хроматографии на бумаге, пропитанной малорастворимыми диэтилдитиокарбатами», *Журн. анал. химии*, **25**, 243 (1970).
 7. *Alimarin I. P., Bolshova T. A.*, "Separation and concentration of elements by reversed-phase partition chromatography", *Pure Appl. Chem.*, **31**, 493 (1972).
 8. *Andreasen B. et al.*, "Slip chromatography: a semiquantitative TLC technique", *J. Chem. Educ.*, **53**, 772 (1976).
 9. *Антокольская И. И., Алесковский В. Б.*, «Концентрирование и разделение элементов на хелатных сорбентах. Сорбент для благородных металлов, основанный на сополимере стирола и 3(5)-метилпиразола», *Журн. анал. химии*, **31**, 742 (1976).
 10. *Araki S. et al.*, "Automated ion-exchange chromatography for the ultra-micro determination of alkali and alkaline-earth metals. Use of a double-jet hydrogen flame ionisation detector", *Japan Analyst.*, **19**, 493 (1970).
 11. *Araki S. et al.*, "Automatic ion-exchange chromatography for analysis of alkali-metal and alkaline-earth metal mixtures", *Talanta*, **19**, 577 (1972).
 12. *Bäumler J., Rippstein S.*, "Zur Mikroquecksilberbestimmung", *Mitt. Gebiete Lebensm.-Hyg.*, **54**, 472 (1963).
 13. *Ballschmiter K.*, "Chromatographie von Metallchelaten. I. Dünnschichtchromatographische Trennung substituierter Dithiocarbamidate: Chelate des Diäthylthiocarbamidates", *Z. anal. Chem.*, **254**, 348 (1971).
 14. *Bannister S. J., Sternsol L. A., Repta A. J.*, "Urine analysis of platinum species derived from cis-dichlorodiammoniumplatinum(II) by high-performance liquid chromatography following derivatization with sodium diethylthiocarbamate", *J. Chromatogr.*, **173**, 333 (1979).
 15. *Baranowski R. et al.*, "2,2-Diquinoxalyl as a new reagent for determination of bivalent tin in thin-layer chromatography", *Microchem. J.*, **20**, 1 (1975).
 16. *Bark L. S., Duncan G.*, "The chromatographic process in a reversed-phase system for the separation of some metal ions, by ion-association distribution", *J. Chromatogr.*, **49**, 278 (1970).
 17. *Bark L. S., Duncan G., Graham R. J. T.*, "Inorganic thin layer chromatography, Part II. Chromatography of some first row transition metals on thin layers of substrates impregnated with tributyl phosphate", *Analyst*, **92**, 31 (1967).
 18. *Bark L. S., et al.*, "The chromatographic process in some reversed-phase systems used for the separation of metal ions", *Symp. Chromatogr. Electrophoresis VI, Bruxelles 1970*, (1971) 382.
 19. *Barna R. K., Baishya N. K.*, "Spectrophotometric determination of lead, copper and bismuth in a mixture after separation by paper chromatography", *Current Sci. (India)*, **37**, 434 (1968).
 20. *Baudot T. P., et al.*, "Identification of toxic metals after extraction and thin-layer chromatography of their dithizonates. Toxicological applications", *J. Chromatogr.*, **128**, 141 (1976).
 21. *Bauman A. J., Weetall H. H., Weliky N.*, "Coupled liquid chromatography, applications to trace element collection and characterization", *Anal. Chem.*, **39**, 932 (1967).
 22. *Becherer K.*, "Quantitative papierchromatographische Alkalibestimmung", *Oesterr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl., Sitzber. Act. I*, **175**, 107 (1966) *C. A.*, **69**, 15684z (1968).
 23. *Ben-Dor L., Jungreis E.*, "Ultramicro spectrofluorimetric determination of aluminium", *Isr. J. Chem.*, **8**, 951 (1970).
 24. *Benz C., Kelley R. M.*, "An automated ion-exchange method for the determination of sodium monofluorophosphate in dentifrices", *Anal. Chim. Acta*, **46**, 83 (1969).
 25. *Beszterda A.*, "Oznaczenie mikrogramowych ilosci siarczanow metoda chemichromatograficznej", *Chem. Anal. (PRL)*, **14**, 341 (1969); *C. A.*, **71**, 35753 j (1969).
 26. *Bhatnagar R. P., Bhattacharya K. N.*, "Quantitation of uranyl ion by paper chromatographic technique", *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 931 (1976).
 27. *Biala D.*, "Oznaczenie ołowu we krwi metoda chromatografii cienkowsarstwowej bez mineralizacji", *Bromatol. chem. toksikol.*, **7**, 63 (1974); *C. A.*, **81**, 58 838t (1974).
 28. *Bilinski S., Klimek J., Misiuna D.*, "Badania metodyczne and przydatnosci pochodnych 2-hydrazinotiazolu do wykrywania mikrogramowych ilosci jonow metali na bibule. II. Analizu ilosciowa jonow Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ sposobem bezposredniego planimetriowania plam", *Ann. Univ. Maria Curie-Sklodowska*, **25**, 415 (1970); *C. A.*, **76**, 148 452 p (1972).
 29. *Björkqvist B., Toivonen H.*, "Sensitive high-performance liquid chromatographic method for the determination of water in various samples", *J. Chromatogr.*, **178**, 271 (1979).
 30. *Blasius E., Maurer P. G.*, "Austauscher mit Monobenzokryptand K(2B, 22) als Ankergruppe", *J. Chromatogr.*, **125**, 511 (1976).
 31. *Blasius E., Janzen K.-P., Neumann W.*, "Anwendung von Austauschern mit cyklichen Polyäthern als Ankergruppe in der Mikro- und Spurenanalyse", *Mikrochim. Acta II*, **1977**, 279.
 32. *Blasius E. et al.*, "Herstellung, Charakterisierung und Anwendung komplexbildender Austauscher mit Kronenverbindungen oder Kryptanden als Ankergruppen", *Z. anal. Chem.*, **284**, 337 (1977).
 33. *Blasius E. et al.*, "Application of exchangers with crown ethers as anchor groups in analytical and preparative chemistry", *J. Chromatogr.*, **167**, 307 (1978).
 34. *Bönig G.*, "Bestimmung von Gesamtstrontium in pflanzlichem Material sowie Meerwasser. Anwendung der Circular papierchromatographie", *C. A.*, **68**, 18 410x (1968).
 35. *Bönig G., Heigener H.*, "Eine papier-chromatographische Abtrennung von Blei in pflanzlichen Material, seine Identifizierung und Bestimmung", *Landwirtsch. Forsch.*, **19**, 117 (1966).

36. *Bönig G., Heigener H.*, "Mikrobestimmung von Vanadium in biologischem Material durch selektive Papierchromatographie", *Landwirtsch. Forsch.*, **25**, 139 (1972).
37. *Bönig G., Heigener H.*, "Papierchromatographische Analyse von Thallium in biologischem Material", *Landwirtsch. Forsch.*, **26**, 81 (1973).
38. *Богданова Е. Г., Алесковский В. Н.*, «Определение методом пиковой хроматографии следовых количеств металлов платиновой группы», *Журн. анал. химии*, **29**, 1857 (1974).
39. *Бойчинова Е. С., Алесковский В. Н.*, «Количественное определение микроэлементов по высоте пиков на бумажных хроматограммах. I. Определение ионов меди и никеля». Труды Ленингр. технологич. института им. Ленсовета, № 48, 94 (1958).
40. *Vorak J.*, "Chromatographic behaviour of inorganic salts on hydroxyethyl methacrylate gels", *J. Chromatogr.*, **155**, 69 (1958).
41. *Borch R. F., Markovitz J. H., Pleasants M. E.*, "A new method for the HPLC analysis of Pt(II) in urine", *Anal. Lett.*, **12**, 917 (1979).
42. *Braun T., Farag A. B.*, "Reversed-phase foam chromatography. Chemical enrichment and separation of gold in the tributylphosphate-thiourea-perchloric acid system", *Anal. Chim. Acta*, **65**, 115 (1973).
43. *Braun T., Farag A. B.*, "Plasticized open-cell polyurethane foam as a universal matrix for organic reagents in trace element preconcentration I. Collection of silver traces on dithizone foam", *Anal. Chim. Acta*, **69**, 85 (1974).
44. *Braun T., Farag A. B.*, "Plasticized open-cell polyurethane foam as a universal matrix for organic reagents in trace element preconcentration III. Collections of cobalt traces on 1-nitroso-2-naphthol and diethyldithiocarbamate foams", *Anal. Chim. Acta*, **76**, 107 (1975).
45. *Braun T., Bakos L., Szabo Z.* "Reversed-phase foam chromatography. Separation of iron from copper, cobalt and nickel in the tri-*n*-butyl-phosphate-hydrochloric acid system", *Anal. Chim. Acta*, **66**, 57 (1973).
46. *Brinkman U. A. Th., deVries G.*, "Liquid anionexchangers in reversed-phase extraction chromatography", *J. Chem. Educ.*, **49**, 244 (1972).
47. *Brinkman U. A. Th., deVries G., vanDalen E.*, "Chromatographic technique using liquid anion-exchangers. I. HCl-systems", *J. Chromatogr.*, **22**, 407 (1966).
48. *Brinkman U. A. Th., deVries G., vanDalen E.*, "Chromatographic techniques using liquid anion-exchangers. II. Strong monobasic acid systems", *J. Chromatogr.*, **23**, 287 (1966).
49. *Brinkman U. A. Th., deVries G., vanDalen E.*, "The nature of some metal-chloro anions present in the organic phase in reversed-phase chromatography involving liquid anion-exchangers", *J. Chromatogr.*, **31**, 182 (1967).
50. *Brinkman U. A. Th., deVries G., Kuroda R.*, "Thin-layer chromatographic data for inorganic substances", *J. Chromatogr.*, **85**, 187 (1973).

51. *Brinkman U. A. Th., deVries G., Leene H. R.*, "Reversed-phase extraction chromatography using Br-containing eluents", *J. Chromatogr.*, **69**, 181 (1972).
52. *Brinkman U. A. Th., Sterrenburg D. J. J., deVries G.*, "Chromatographic techniques using liquid anion exchangers. IV. HF-systems", *J. Chromatogr.*, **54**, 449 (1971).
53. *Brinkman U. A. Th., Taphoorn J. U., deVries G.*, "Reversed-phase extraction chromatography using a tetra-substituted pyrazole as stationary phase", *J. Chromatogr.*, **84**, 407 (1973).
54. *Brinkman F. E. et al.*, "Application of a liquid chromatograph coupled with a flameless atomic absorption for speciation of trace organometallic compounds", *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 493 (1977).
55. *Brits R. J. N., Smit M. C. B.*, "Determination of uranium in natural water by preconcentration on anion-exchange resin and delayed-neutron counting", *Anal. Chem.*, **49**, 67 (1977).
56. *Brunfelt A. O., Steinnes E.*, "Determination of lutetium, ytterbium and terbium in rocks by neutron activation and mixed solvent anion-exchange chromatography", *Analyst*, **94**, 979 (1969).
57. *Brunstad J. W.*, "Colorimetric determination and thin-layer identification of boron as acid in caviar", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **51**, 987 (1968).
58. *Burba P., Lieser K. H.*, "Abtrennung von Spurenelementen an einem Celluloseaustauscher mit 1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphthol (Hyphan) als funktioneller Gruppe und nachfolgende Bestimmung durch Röntgenfluoreszenzanalyse", *Z. anal. Chem.*, **286**, 191 (1977).
59. *Burba P., Gleitsmann B., Lieser K. H.*, "Abtrennung und Röntgenfluoreszenzanalyse von gelöstem Uran aus natürlichem Wasser mittels cheiatbildender Cellulose (am Beispiel natürlicher Wasserproben)", *Z. anal. Chem.*, **289**, 28 (1978).
60. *Burba P., Lieser K. H.*, "Chromatographie an Celluloseaustauschern — Mikrobestimmung von Fe³⁺-, UO₂²⁺- und Cu²⁺-Ionen in wäßrigen Lösungen mit Trennröhren", *Z. anal. Chem.*, **291**, 205 (1978).
61. *Busev A. I., Kharlamov I. P., Garibjan G. H.*, "Chromatography of complex compounds of metals in nonaqueous solutions. Thin-layer chromatographic separation of metallic 8-quinolinolates from excess 8-quinolinol", *Anal. Lett.*, **5**, 243 (1972).
62. *Campbell D. O.*, "High-speed-high efficiency separation of the transplutonium elements by extraction chromatography", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 271 (1973).
63. *Campbell D. O.*, "Rapid rare earth metal separation of pressurized ion exchange chromatography", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3911 (1973).
64. *Cassidy R. M.*, "A selective method for elemental sulfur analysis by high-speed liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **117**, 71 (1976).
65. *Cassidy R. M., Miketukova V., Frei R. W.*, "Ligand-exchange reactions for the fluorescence detection of nanogram amounts

- of metal ions of thin-layer chromatography plates", *Anal. Lett.*, **5**, 115 (1972).
66. *Cernikova M., Konrad B.*, "Microestimation of zinc in human blood serum", *Biochem. Biophys. Acta*, **71**, 190 (1963).
 67. *Cerrai E., Chersini G.*, "Reversed-phase extraction chromatography in inorganic chemistry", *Advan. Chromatogr.*, **9**, 3 (1970).
 68. *Cerrai E., Ghersini G.*, "Reversed-phase chromatography of alkaline earths on paper treated with di-(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid in chloride media", *J. Chromatogr.*, **13**, 211 (1964); **15**, 236 (1964).
 69. *Chang C.-C., Yang H.-H.*, "Separation of rare earth elements by reversed-phase paper chromatography, the TBP-HNO₃-NH₄SNC system", *Hsueh Hsueh Pao*, **31**, 182 (1965); *C. A.* **63**, 3601g (1965).
 70. *Chao T. T., Fishman M. J., Ball J. W.*, "Determination of traces of silver in water by anion-exchange and atomic absorption chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **47**, 189 (1969).
 71. *Chikui S.*, "Electrometric determination in chromatographic development. III. Determination of alkaline earth metals during ascending development on paper and their separation from alkali metal ions", *Japan Analyst*, **20**, 167 (1971); *C. A.*, **74**, 13441f (1971).
 72. *Chiotis E. L., Welford G. A., Morse R. S.*, "Trace determination of nickel by combining paper chromatography with radiometric precipitation", *Mikrochim Acta*, **1968**, 297.
 73. *Чистяков Н. М., Блговещенская Э. И.*, «Определение меди, кобальта и никеля в воде с применением хроматографии на бумаге», *Гигиена и санитария*, № 5, 58 (1963).
 74. *Choe Dong Suk*, "Determination of zirconium and hafnium by reversed-phase chromatography. 2. Determination of zirconium and hafnium by using acetophenone as stationary phase", *C. A.*, **82**, 164400z (1975).
 75. *Connolly J. F., Maguire M. F.*, "An improved chromatographic method for determining trace elements in food stuffs", *Analyst*, **88**, 125 (1963).
 76. *Cornett F., Gilbert T. W.*, "Separation and identification of metal ions by reversed-phase thin-layer chromatography", *Anal. Lett.*, **4**, 69 (1971).
 77. *Covello M., Ciampa G.*, "Quantitative analysis of lithium, potassium and caesium chloride by paper chromatography and flame spectrophotometry", *J. Chromatogr.*, **20**, 201 (1965).
 78. *Covello M., Ciampa G., Manne F.*, "Separazio e dosaggio spettrofotometrico dei metalli alcalini nelle acque minerali", *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Soc. Naz. Sci. Lett. Napoli*, **33**, 325 (1966); *C. A.*, **69**, 5109b (1968).
 79. *Cozzi D., Desideri P. G., Lepri L.*, "A study of the hydrogen ion concentration gradient on alginic acid thin-layers", *J. Liquid Chromatogr.*, **42**, 532 (1969).
 80. *Cremer E., Seidl E.*, "Trennung radioaktiver Anionen mit Dünnschichtchromatographie im Bereich unter 10⁻¹⁴ g", *Chromatographia*, **3**, 17 (1970).

81. *Davenport R. J., Johnson D. C.*, "Determination of nitrate and nitrite by forced-flow liquid chromatography with electrochemical detection", *Anal. Chem.*, **46**, 1971 (1974).
82. *De A. K., Bhattacharyya C. R.*, "Reversed-phase partition chromatography on paper impregnated with 2-thenoyltrifluoroacetone", *Separ. Sci.*, **6**, 621 (1971).
83. *De A. K., Pal B. K.*, "Synthetic inorganic ion-exchangers. XV. Thin-layer chromatography of metal ions on thorium tungstate: quantitative separation of HgII from several other metal ions", *J. Liquid Chromatogr.*, **2**, 935 (1979).
84. *Deguchi T.*, "Chromatographic separation and detection of mercury, copper, cadmium, nickel and zinc with dithizone-impregnated silica gel thin-layers", *Japan Analyst*, **15**, 352 (1966); *C. A.*, 39772m (1966).
85. *Deguchi T., Hisanaga A., Naga H.*, "Chromatographic behavior of inorganic anions on a Sephadex G-15 column", *J. Chromatogr.*, **133**, 173 (1977).
86. *Deguchi T. et al.*, "Dissociation of metal dithizonates during gel chromatography", *J. Chromatogr.*, **173**, 271 (1979).
87. *Dingman J. F. et al.*, "Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbonate resins", *Anal. Chem.*, **46**, 774 (1974).
88. *Draignaud M.*, "Application of paper chromatography to the determination of trace elements in silicates", *C. A.*, **72**, 24100v (1970).
89. *Dulski T. R.*, "Determination of acid concentrations in specialty alloy pickling baths by ion chromatography", *Anal. Chem.*, **51**, 1439 (1979).
90. *Dutkiewicz T. et al.*, "Chromatograficzny rozdział oraz kolorymetryczne oznaczenie niektórych metali w postaci ditizonianów", *Bromatol. i chem. toksykol.*, **6**, 381 (1973); *C. A.*, **80**, 127770h (1974).
91. *Eberhardt R., Lehner H., Schlögl K.*, "Anwendung der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie in der Metallocen-chemie", *Mh. Chem.*, **104**, 1409 (1973).
92. *Elchuk S., Cassidy R. M.*, "Separation of the lanthanides on high-efficiency bonded phases and conventional ion-exchange resins", *Anal. Chem.*, **51**, 1434 (1979).
93. *Enos C. T., Geoffroy G. L., Risby T. H.*, "High-pressure liquid chromatographic separations of some rhodium and iridium triphenylphosphine complexes", *Anal. Chem.*, **48**, 990 (1976).
94. *Enos C. T., Geoffroy G. L., Risby T. H.*, "High-pressure liquid chromatographic separations of some transition metal cluster complexes", *J. Chromatogr., Sci.*, **15**, 83 (1977).
95. *Evans W. J., Hawthorne M. F.*, "High-pressure liquid chromatography of metallocarboranes", *J. Chromatogr.*, **88**, 187 (1974).
96. *Федорова Н. Е., Коваленко П. Н.*, «Количественное определение малых количеств ниобия методом распределительной хроматографии на бумаге в рудах и минералах», *Сб. «Современные методы химической технологии и контроля производства»*, 1968, с. 23.
97. *Федорова Н. Е., Степанова Н. П., Эйгер В. И.*, «Определение

- микроколичество циркония и гафния методом бумажной хроматографии», Заводская лаборатория, **39**, 411 (1973).
98. *Figura P., McDuffie B.*, "Characterization of the calcium form of Chelex-100 for trace metal studies", *Anal. Chem.*, **49**, 1950 (1977).
 99. *Fisel S., Franchevici H., Balan G.*, "Quantitative determination of tin by the chromatographic method on paper and on a cellulose column", *Revista de chemie RPR*, **6**, 175 (1961); *C. A.*, **55**, 13177c (1961).
 - 99a. *Fishbein L.*, "Chromatographic and biological aspects of organomercurials", *Chromatographic Rev.*, **13**, 83 (1970).
 - 99b. *Florence T., Batley G. E.*, "Trace metal species in sea-water. I. Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin", *Talanta*, **23**, 179 (1976).
 - 99в. *Florence T., Batley G. E.*, "Determination of the chemical reference to copper, lead, cadmium and zinc", *Talanta*, **24**, 151 (1977).
 100. *Florei G., Massa V.*, "Determination of cobalt, copper, nickel, and manganese after chromatographic separation of their complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *C. A.*, **70**, 31731p (1969).
 101. *Фомин А. А.*, «Определение микроэлементов в биологическом материале методом распределительной хроматографии на бумаге. Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока». Доклады IV конференции. Улан-Удэ, 1972, с. 490.
 102. *Forina M.*, "Rapid polarography in flowing solutions", *Annali di chimica*, **63**, 763 (1973).
 103. *Frache R., Dadone A.*, "Thin-layer chromatography of inorganic ions. II. Behavior on ion exchange resins as a stationary phase", *Chromatographia*, **4**, 156 (1971).
 104. *Franks M. C., Pullen D. L.*, "Technique for the determination of trace anions by the combination of a potentiometric sensor and liquid chromatography, with particular reference to the determination of halides", *Analyst*, **99**, 503 (1974).
 105. *Freed D. J.*, "Flame photometric detector for liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **47**, 186 (1975).
 106. *Frei R. W.*, "A thin-layer chromatographic method for determination of trace elements in cereal", *J. Chromatogr.*, **34**, 563 (1968).
 107. *Frei R. W., Miketukova V.*, "A reflectance spectroscopic study of 4-(2-thiazolyl-azo)resorcinol (TAR) as a spray reagent for cobalt, copper and nickel on thin-layer chromatograms", *Mikrochim. Acta*, **1971**, 290.
 108. *Frei R. W., Ryan D. E.*, "Trace metal analysis by combined thin-layer chromatography and reflectance-spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, **37**, 187 (1967).
 109. *Frei R. W., Stillman H.*, "A combination of thin-layer chromatography and emission spectroscopy for the microdetermination of alkaline earth metals", *Mikrochim. Acta*, **1970**, 184.
 110. *Frei R. W., Stockton C. A.*, "A combination of ring-oven-circular

- chromatography for trace metal analysis", *Mikrochim. Acta*, **1969**, 1196.
111. *Frei R. W., Liiva R., Ryan D. E.*, "Reflectance spectroscopic determination of cobalt, nickel and copper with pyridine-2-aldehyde-2-quinolylhydrazone", *Can. J. Chem.*, **46**, 167 (1968).
 112. *Frei R. W., Ryan D. E., Stockton C. A.*, "The chromatographic properties of transition metal complexes of pyridine-3-aldehyde-2-quinolylhydrazone", *Anal. Chim. Acta*, **42**, 59 (1968).
 113. *Fritz J. S.*, "Chromatographic separation of metal ions on low capacity, macroreticular resins", *Anal. Chim. Acta*, **46**, 825 (1974).
 114. *Fritz J. S., Goodkin L.*, "Separation and determination of tin by liquid-solid chromatography", *Anal. Chem.*, **46**, 959 (1974).
 115. *Fritz J. S., Sherma J.*, "Reversed-phase paper chromatography of metal ions with phenylhydroxamic acid", *J. Chromatogr.*, **25**, 153 (1966).
 116. *Frodyma M. M., Zaye D. F., van Lieu T.*, "Cation analysis by thin-layer chromatography and reflectance spectroscopy. Part II. The determination of copper, nickel and zinc", *Anal. Chim. Acta*, **40**, 451 (1968).
 117. *Funasaka W., Hanai T., Fujimura K.*, "High speed liquid chromatographic separations of phthalic esters, carbohydrates, TCA organic acids and organic mercury compounds", *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 517 (1974).
 - 117a. *Galetani E., Laureri C. F., Mangia A., Parolari G.*, "High-pressure liquid-liquid partition chromatography of metal chelates of tetradentate β -ketoamines", *Anal. Chem.*, **48**, 1725 (1976).
 118. *Gagliardi E., Durst A.*, "Toluol-3,4-dithiol und verwandte 1,2-Dithiole als Chelatbildner für Metalle", *Monatsh. Chemie*, **102**, 308 (1971).
 119. *Gagliardi E., Likussar W.*, "Trennung der Erdalkalien mittels Dünnschichtchromatographie", *Mikrochim. Acta*, **1965**, 765.
 120. *Gagliardi E., Likussar W.*, "Beiträge zur quantitativen Dünnschichtchromatographie V. Die Bestimmung des Wismuts mit MDCM und Abtrennung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe", *Mikrochim. Acta*, **1967**, 555.
 121. *Gagliardi E., Pokorny G.*, "Beiträge zur quantitativen Dünnschichtchromatographie. II. Trennung der Ammoniumsulfidgruppe-MDCM als Reagens — Bestimmung des Nickels", *Mikrochim. Acta*, **1966**, 577.
 122. *Gagliardi E., Pokorny G.*, "Beiträge zur quantitativen Dünnschichtchromatographie. IV. Spektralphotometrische Bestimmung des Kobalts mit MDCM nach Abtrennung von Metallen der 3. Gruppe", *Mikrochim. Acta*, **1967**, 550.
 123. *Гайбакаев Д. С., Бабаев К. С.*, «Применение тонкослойной хроматографии для идентификации и разделения рения и сопролюдающих элементов в щелочных растворах», Заводская лаборатория, **37**, 9 (1970).
 124. *Гайбакаев Д. С., Есикян Р. Т.*, «Тонкослойная хроматография золота(III), селена(IV) и теллура(IV) в щелочной среде», Армянский хим. журнал, **23**, 16 (1970).

125. Galik A., "The chromatographic behavior and nature of metal chelates of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *Anal. Chim. Acta*, **57**, 399 (1971).
126. Galik A., "Thin layer chromatography of metal chelates. Part II. An extended theory and its testing on metal dithizonates and metal diethyldithiocarbamates", *Anal. Chim. Acta*, **67**, 357 (1973).
127. Gančev N., Gančeva A., "Microchemical analysis on paper micro-quantitative determination of Fe", *C. A.*, **63**, 9050a (1965).
128. Гельман Е. М., «Определение малых количеств селена и теллура в минеральных материалах при применении разделения методом хроматографии на бумаге», *Журн. анал. химии*, **23**, 736 (1968).
129. Pohlandt Ch., Ewen M., Gereghy A., "Separation of nonvolatile noble metals by reversed-phase extraction chromatography", *Nat. Inst. Met. S. Afr.*, No. 1245 (1971).
130. Gerritse G. R., "Rapid simultaneous determination of nitrate and nitrite by high-performance liquid chromatography using ultraviolet detection", *J. Chromatogr.*, **171**, 527 (1979).
131. Ghosh K. A., et al., "Concentration technique for determination of air pollutants at sub-micro levels. A new technique for concentration of carbon monoxide", *J. Chromatogr.*, **117**, 29 (1976).
132. Gilbert T. W., Dobbs A., "New detector for ion-exchange chromatography", *Anal. Chem.*, **45**, 1390 (1973).
133. Girard J. E., "Ion chromatography with coulometric detection for the determination of inorganic ions", *Anal. Chem.*, **51**, 836 (1979).
134. Gniazdowski M., Wasiak T., Filipowicz B., "Besposrednie kolotymericzne mikrooznaczenie fosforanow w plamach chromatograficznych", *Chem. anal. (PRL)*, **16**, 1367 (1971); *C. A.*, **76**, 94 138v (1972).
135. Going E. J., Wesenberg G., Anderjat G., "Preconcentration of trace metal ions by combined complexation-anion-exchange. I. Cobalt, zinc and cadmium with 2-(3'-sulfofenzoyl)pyridine-2-pyridylhydrazone", *Anal. Chim. Acta*, **81**, 349 (1976).
136. Gorbach G., "Analysis of metal traces by means of microchromatography", *Metal Catal. Lipid Oxid. SIK. (Sv. Inst. Konserveringsforks.) Symp. Pap. Disc.*, **67**, 1967 (1968); *C. A.*, **71**, 45 369j (1969).
137. Graf R. E., Lillya C. P., "High speed liquid chromatographic analysis of organoiron compounds", *J. Organometal. Chem.*, **47**, 413 (1973).
138. Graham R. J. T., Bark L. S., Tinsley D. A., "Quantitative thin-layer chromatography on liquid anion exchangers. Part I. An investigation into some of the parameters involved in the direct densitometric determination of zinc", *J. Chromatogr.*, **39**, 211 (1969).
139. Graham R. J. T., Bark L. S., Tinsley D. A., "Quantitative thin-layer chromatography on liquid anion exchangers. Part II. A comparison of a spot removal method with an in situ direct densitometric method", *J. Chromatogr.*, **39**, 218 (1969).
140. Grassini G., Alberti G., "A very sensitive fluorescence test for

- uranium and its use in the paper-chromatographic estimation of it in natural waters", *Microchem. J. Symp. Ser.*, **2**, 285 (1962).
141. Green H., "Uses of liquid ion-exchangers in inorganic analysis", *Talanta*, **20**, 139 (1973).
142. Greenwood J. M. et al., "Liquid chromatographic separation and quantitative determination of isomeric arene tricarbonyl-chromium complexes", *J. Organometal. Chem.*, **38**, 345 (1972).
143. Gregorowicz Zb., Kulicka J., Suwinska T., "Rozdzial i detekcja sladowych ilosci ditizonianow niektorych metali ciezkich za pomoca chromatografii cienkowarstwowej", *Chem. analyt. (PRL)*, **16**, 169 (1971); *C. A.*, **74**, 150 765v (1969).
144. Mota da Guedes M. M., Römer F. G., Griepink B., "Automated separation and preconcentration of copper(II) from natural waters using a column treatment", *Z. anal. Chem.*, **287**, 19 (1977).
145. Handa A. C., Johri K. N., "Anion determination of sulfide, sulfite, sulfate and thiosulphate by thin-layer chromatography and ring-colorimetry", *Talanta*, **20**, 219 (1973).
146. Hansen L. D., et al., "Determination of arsenic and sulfur species in environmental samples by ion chromatography", *Anal. Chem.*, **51**, 633 (1979).
147. Hara N., "Simple determination of lead in air using thin-layer chromatographic plates", *Ind. Health*, **11**, 155 (1973).
148. Hara N., Matsumura Y., "Simple ion-exchange thin-layer chromatographic technique for the determination of traces of metals", *Ind. Health*, **9**, 72 (1971).
149. Hartkopf A., Delumeya R., "Use of the luminol reaction for metal ion detection in liquid chromatography", *Anal. Lett.*, **7**, 79 (1974).
150. Hashmi M. H., Adil A. S., "Semiquantitative determination of noble metals by circular thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1968**, 947.
151. Hashmi M. H., Chughtai N. A., "Semiquantitative determination of anions by circular thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1968**, 1040.
152. Hashmi M. H., Chughtai F. R., "Semiquantitative determination of thirty cations by circular thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1971**, 924.
153. Hashmi M. H. et al., "Identification of forty cations and nineteen anions by circular thin-layer chromatography", *Anal. Chem.*, **38**, 1554 (1966).
154. Hashmi M. H. et al., "Semiquantitative determination of micro amounts of iron, copper, cobalt, nickel and zinc in blood and tissue by circular thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1968**, 712.
155. Hashmi M. H. et al., "The effect of various factors on micro-analysis by circular thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1970**, 200.
156. Hansen L. C., Sievers R. E., "Highly permeable open-pore polyurethan columns for liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **99**, 123 (1974).

157. *Haworth D. T., Hung Y.-W.*, "Separation of acetylacetonate chelates by thin-layer chromatography", *J. Chromatogr.*, **108**, 201 (1975).
158. *Haworth D. T., Liu T.*, "High-pressure liquid-chromatographic separation of some organometallic cyclopentadienyl compounds", *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 519 (1976).
159. *Haworth D. T., Liu T.*, "Acetylation of ferrocene. Monitoring a chemical reaction by high pressure liquid chromatography", *J. Chem. Educ.*, **53**, 730 (1976).
160. *Hayden J. A.*, "Determination of uranium in electro-refined plutonium by a combined ion-exchange and X-ray fluorescence technique", *Talanta*, **14**, 721 (1967).
161. *Heizmann P., Ballschmitter K.*, "Chromatography of metal chelates. VI. High performance liquid solid chromatography of metal chelates of diacetyl-bis-thiobenzhydrazone", *Z. anal. Chem.*, **266**, 206 (1973).
162. *Heizmann P., Ballschmitter K.*, "Chromatography of metal chelates. VII. High-performance liquid chromatography of metal 1,2-diketobisthiobenzhydrazones, metal dialkyldithiocarbamates and metal 1,2-diketobisthiosemicarbazones", *J. Chromatogr.*, **137**, 153 (1977).
163. *Hejtmanek M.*, "Kvantitativne chromatografie anorganických latek. I. Principy fotometrického vzhodnocování papírovou chromatogram 2", *Sborn. Vysok. Školy Chem. Technol. Oddil. Fak. Anorg. Org. Technol.*, **4**, No. 2, 63 (1960); *C. A.*, **61**, 1246h (1964).
164. *Hejtmanek M.*, "Kvantitativne chromatografie anorganických latek. II. Chromatografické mikrostanovení niklu, kobaltu a medi fotometrováním in situ", *Sborn. Vysok. Školy Chem. Technol. Oddil. Fak. Anorg. Org. Technol.*, **4**, No. 2, 69 (1960); *C. A.*, **61**, 1247a (1964).
165. *Hejtmanek M.*, "Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Pikrate nach papierchromatographischer Trennung", *Mikrochim. Acta.*, **1966**, 97.
- 165a. *Hezel U.*, "Direct quantitative photometry on thin layer chromatograms", *Angew. Chem.*, **85**, 334 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 298 (1973).
166. *Hirai Y., Yoza N., Ohashi S.*, "A spectrophotometric detector for high-performance liquid chromatography of inorganic polyphosphates", *J. Liquid Chromatogr.*, **2**, 677 (1979).
167. *Hohmann E., Rafizadeh M., Specker H.*, "Über chromatographische Trennungen der Seltenen Erden", *Z. anal. Chem.*, **286**, 50 (1977).
168. *Holzappel H., Lau L. V., Werner G.*, "Thennung der Seltenen Erden durch flüssigen Ionenaustausch III. Dünnschichtchromatographische Trennung der Seltenen Erden", *J. Chromatogr.*, **20**, 580 (1965).
169. *Honjo T. et al.*, "Separation and determination of copper(II) and iron(II) as their monothiothenoyl-trifluoroacetone complexes with pyridine by extraction spectrophotometry and reversed-phase thin-layer chromatography", *Anal. Chem.*, **49**, 2241 (1977).

170. *Horwitz E. P., Bloomquist C. A. A.*, "High speed-high efficiency separation of the transplutonium elements by extraction chromatography", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 271 (1973).
171. *Horwitz E. P., Bloomquist C. A. A.*, "High speed radiochemical separations by liquid-liquid chromatography using a constant surface porosity support. I. Performance of quaternary ammonium chloride-Zipax system for the elution of Cd(II) with hydrochloric acid. II. Separation of metal ions by using tricaprylmethylammonium chloride on Zipax", *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 11, 200 (1974).
172. *Houpt P. M.*, "An element-specific X-ray fluorescence scanner for thin-layer chromatograms", *X-Ray Spectrometry*, **1**, 37 (1972).
173. *Hranisavljevic-Jakovlevic M. et al.*, "Thin-layer chromatography of inorganic ions. III. Separation of some noble metal dithizonates", *Microchim. Acta*, **1965**, 141.
174. *Huber J. F. K., van Urk-Schoen A. M.*, "Rapid separation of alkali metals by column ion-exchange chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **58**, 395 (1972).
175. *Huber J. F. K., Kraak J. C., Veening H.*, "Rapid separation of metal chelates by column liquid-liquid chromatography using ultraviolet detection", *Anal. Chem.*, **44**, 1554 (1972).
176. *Hui K. S., Davis B. A., Boulton A. A.*, "The separation by thin-layer chromatography of trace metals as their tetraphenylporphyrin chelates", *J. Chromatogr.*, **115**, 581 (1975).
177. *Husain S. W., Eivazi F.*, "Thin layer chromatography of 57 metal ions on inorganic ion-exchanger in mixed solvent systems", *Chromatographia*, **8**, 277 (1975).
178. *Ishida K., Ito T., Kuroda R.*, "Thin-layer chromatography of metal ions using a weakly basic cellulose ion exchanger DEAE", *Japan Analyst*, **19**, 81 (1970); **74**, 68148r (1971).
179. *Ishida K., Ito T., Kuroda R.*, "Thin-layer chromatographic separation of scandium, rare earths, thorium and uranium", *Japan Analyst*, **17**, 1122 (1968); *C. A.*, **70**, 43 664g (1969).
180. *Ishii D. et al.*, "Studies on micro high-performance liquid chromatography. V. Design of a microscale liquid chromatography and its application to cation-exchange separation of alkali metals", *J. Chromatogr.*, **157**, 43 (1978).
181. *Itani S. M.*, "Chromatographic separation and spectrophotometric determination of uranium", *U. S. At. Energy Comm. IS-T-385* (1970); *Nucl. Sci. Abst.*, **24**, 38710 (1970).
182. *Иванова И. М., Зоров Н. Б.*, «Определение примеси индия в металлическом галлии», *Вестник МГУ, Химия*, **15**, 475 (1974).
183. *Jezorek J. R., Freiser H.*, "Metal-ion chelation chromatography on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline", *Anal. Chem.*, **52**, 366 (1979).
184. *Jezorek J. R., Freiser H.*, "4-(Pyridylazo)resorcinol-based continuous detection system for trace levels of metal ions", *Anal. Chem.*, **51**, 373 (1979).
185. *Johri K. N., Bakshi K.*, "Thin-layer chromatographic separation

- of transition metal-2-thenoyltrifluoroacetone chelates", *Chromatographia*, **5**, 309 (1972).
186. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Trace metal analysis by combined thin-layer chromatography incorporating fluorescent support and using oven colorimetry", *Microchem. J.*, **15**, 642 (1970).
 187. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Microdetermination of gold(III), silver(I) and ruthenium(III) by ring colorimetry after separation by thin-layer chromatography", *Mikrochim. Acta*, **1970**, 807.
 188. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Inorganic analysis by combined thin-layer chromatography and ring oven technique incorporating fluorescent support", *Separ. Sci.*, **6**, 741 (1971).
 189. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Quercetin as a spray reagent in inorganic thin-layer chromatography and evaluation of the chromatographed species by ring colorimetry", *Mikrochim. Acta*, **1971**, 317.
 190. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Thin-layer chromatographic separation of diphenylthiovioluric acid chelates", *Chromatographia*, **8**, 244 (1975).
 191. *Johri K. N., Mehra H. C.*, "Thin-layer chromatographic separation of tropolon chelates", *Separ. Sci.*, **11**, 171 (1976).
 192. *Johri K. N., Kaushik N. K., Bakshi K.*, "Thin-layer chromatographic separation of copper(II) nickel(II) and cobalt(II) as their thiocarbonato-complexes and determination by ring colorimetry", *Chromatographia*, **5**, 326 (1972).
 193. *Johri K. N., Mehra H. C., Kaushik N. K.*, "Determination of Ge(IV), Sn(II), Pb(II) and Zn(II), Cd(II), Hg(II) by ring colorimetry after separation by thin-layer chromatography", *Chromatographia*, **3**, 347 (1970).
 194. *Johri K. N., Venugopalan K. A., Arora B. S.*, "Glucal dithiosemicarbazone as a complexing and chromogenic spray reagent in inorganic TLC", *Chromatographia*, **12**, 476 (1979).
 195. *Jones D. R., Manahan S. E.*, "Atomic absorption detector for chromium-organometallic compounds separated by high speed LC", *Anal. Lett.*, **8**, 569 (1975).
 196. *Jones D. R., Manahan S. E.*, "Aqueous-phase high-speed liquid chromatographic separation and atomic-absorption detection of aminocarboxylic acid-copper chelates", *Anal. Chem.*, **48**, 502 (1976).
 197. *Jones D. V., Manahan S. E.*, "Detection limits for flame spectrophotometric monitoring of high speed liquid chromatographic effluents", *Anal. Chem.*, **48**, 1897 (1976).
 198. *de Jong G. J., Kok W. T., Brinkman U. A. T.*, "The use of aqueous nitrite solutions in reversed-phase chromatography and liquid-liquid extraction", *J. Chromatogr.*, **135**, 249 (1977).
 199. *Joshi B. D., Patel B. M.*, "Chemical separation and spectrographic determination of trace amounts of rare earth elements in uranium", *India At. Energ. Comm. Bhabha At. Res. Cent.*, 1970 BARC, 517, 34 pp.; C. A., **75**, 104748q (1971).
 200. *Julin B. G., Vanderborn B. G., Kirkland J. J.*, "Selective flame emission detection of phosphorus and sulfur in high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **112**, 443 (1975).

201. *Jung K., Specker H.*, "Dünnschicht-chromatographische Trennung und Nachweis der Seltenen Erden in Erzen, technischen Produkten und Reinelementen", *Z. anal. Chem.*, **288**, 28 (1977).
202. *Kahn N., Van Loon J. C.*, "Atomic absorption spectrometry as a chromatography detector for copper-amino acid complexes in human serum", *J. Liquid Chromatogr.*, **2**, 23 (1979).
203. *Kamin G. J., O'Laughlin J. W., Banks C. V.*, "Separation and determination of zirconium in niobium using methylenebis(din-hexylphosphine oxide)", *J. Chromatogr.*, **31**, 292 (1967).
204. *Kamiura T., Tanaka M.*, "Determination of nitrate in suspended particulate matter by high-performance liquid chromatography with u. v. detection", *Anal. Chim. Acta*, **110**, 117 (1979).
205. *Karajannis S., Ortner H. M., Spitzky H.*, "Column-chromatographic method for removal of the molybdenum matrix in determination of alkali and alkaline-earth metals in molybdenum and its compounds", *Talanta*, **19**, 903 (1972).
206. *Kaukare P., Suovaniemi O.*, "A simple method for determination of phosphate from thin-layer plates", *J. Chromatogr.*, **62**, 485 (1971).
207. *Kawabuchi K., Kuroda R.*, "A combined ion-exchange spectrophotometric method for the determination of molybdenum and tungsten in sea water", *Anal. Chim. Acta*, **46**, 23 (1969).
208. *Kawagaki K., Kadoki H., Ono M.*, "Separation and determination of indium by paper chromatography" *Nippon kagaku zasshi*, **90**, 1282 (1969); C. A., **72**, 74 421w (1970).
209. *Kawabuchi K. et al.*, "Ion exchange concentration on a chelating resin and atomic absorption spectrophotometric determination of heavy metals in geochemical samples", *Japan Analyst*, **25**, 213 (1976); C. A., **86**, 100 299y (1977).
210. *Kawaby K.*, "Chromatographic separation of metal ions on a macroreticular cation-exchange resin with hydrochloric acid in mixed solvents", *J. Chromatogr.*, **120**, 171 (1976).
211. *Kawazu K.*, "Comparison of efficiency of cation-exchange resins in the chromatographic separation of metal ions with aqueous acetone-hydrochloric acid solutions", *J. Chromatogr.*, **137**, 381 (1977).
212. *Kawazu K., Fritz S. J.*, "Rapid and continuous determination of metal ions by cation-exchange chromatography", *J. Chromatogr.*, **77**, 397 (1973).
213. *Kawazu K., Shibata M., Kakiyama H.*, "Chromatographic separation of metal ions on a macroreticular cation-exchange resin with hydrochloric acid in aqueous acetone solution", *J. Chromatogr.*, **115**, 543 (1975).
214. *Kellner R.*, "Über die Einsatzmöglichkeit der Kombination Dünnschicht-Chromatographie-Infrarotspektroskopie zur quantitativen Gemischanalyse von Dialkyldithiocarbamaten", *Mikrochim. Acta*, **11**, 253 (1975).
215. *Kiba T.*, "Separation of inorganic ions by reversed-phase partition chromatography", *Japan Analyst*, **15**, 991 (1966); C. A., **68**, 18 205j (1968).
216. *Kiboku M.*, "Thin-layer chromatographic separation of diethyldi-

- thiocarbamate chelates", *Japan Analyst*, **17**, 722 (1968).
217. *Kielczewski W., Matusiewicz K.*, "Oznaczenie mikrogramowych ilosci magnezu metoda impregnacyjna na bibule", *Chem. Anal. (PRL)*, **13**, 787 (1968); *C. A.*, **70**, 63 935z (1969).
 218. *Kielczewski W., Supinski J.*, "Oznaczenie mikrogramowych ilosci kobaltu metoda impregnacyjna na bibule", *Chem. anal. (PRL)*, **8**, 59 (1963); *C. A.*, **64**, 5 745g (1966).
 219. *König K. H., Demel K.*, "Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen an reinem Zirkonhypo-phosphat", *J. Chromatogr.*, **39**, 101 (1969).
 220. *König K.-H., Graf H.*, "Dünnschichtchromatographie anorganischer Kationen an kristallinem Cerium(IV)phosphatsulfat", *J. Chromatogr.*, **67**, 200 (1972).
 221. *König K.-H., et al.*, "Chromatographie von Metallchelaten. III. Dünnschicht-chromatographische Trennung disubstituierter Dithiocarbamate", *Z. anal. Chem.*, **259**, 11 (1972).
 222. *König K.-H., et al.*, "Zur Chromatographie von Metallchelaten. I. Dünnschicht-chromatographie der Metallchelate des 8-Mercaptochinolins mit den Metallen der 1., 2. und 8. Nebengruppe und der 4. Hauptgruppe", *Z. anal. Chem.*, **297**, 138 (1979).
 223. *König K.-H., et al.*, "Zur Chromatographie von Metallchelaten. II. Dünnschicht-Chromatographie der Metallchelaten des 1-Hydroxy-pyridinthions mit den Metallen der 8. Nebengruppe", *Z. anal. Chem.*, **297**, 144 (1979).
 - 223a. *König K.-H., et al.*, "Zur Chromatographie von Metallchelaten. III. Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie der Metallchelate der 8. Nebengruppe mit 8-Mercaptochinolin und 1-Hydroxy-2-pyridinthion", *Z. anal. Chem.*, **297**, 411 (1979).
 224. *Koizumi H., McLaughlin R. D., Hadeishi I.*, "High gas temperature furnace for species. Determination of organometallic compounds with a high pressure liquid chromatograph and Zeeman atomic absorption spectrometer", *Anal. Chem.*, **51**, 387 (1979).
 225. *Кокк Х. Ю., Алесковский В. Б.*, «Определение меди в микронавесках селенида кадмия методом осадочной хроматографии на бумаге». *Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология*, **7**, 564 (1964).
 226. *Konchiyana K., Yoza N., Ohashi S.*, "Gel chromatography of magnesium phosphate complexes. Automatic monitoring by an atomic absorption flow detector", *J. Chromatogr.*, **147**, 271 (1978).
 227. *Korkisch J., Sorio A.*, "Determination of seven trace elements in natural waters after separation by solvent extraction and anion-exchange chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **79**, 207 (1975).
 228. *Korkisch J., Sorio A.*, "The determination of beryllium in geological and industrial materials by atomic-absorption-spectrometry after cation-exchange separation", *Anal. Chim. Acta*, **82**, 311 (1976).
 229. *Korkisch J. et al.*, "Chemical analysis of manganese nodules. I. Determination of seven main and trace constituents after anion-exchange separation", *Anal. Chim. Acta*, **83**, 83 (1976).

230. *Костиков А. П., Егорова С. Н., Буленков Т. И.*, «Разделение и определение меди, никеля и кобальта методом тонкослойной хроматографии в сочетании с отражательной спектрометрией». *Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология*, **17**, 1257 (1974).
231. *Krainer H. et al.*, "Alkali and alkaline earth trace analysis of tungsten and tungsten compounds after tungsten matrix separation of DEAE-Sephadex", *Talanta*, **21**, 933 (1974).
232. *Kroschwitz H., Pungor E., Ferenczi S.*, "Trennung anorganischer Phosphate an Anionenaustauscher-Fertigplatten", *Talanta*, **19**, 695 (1972).
233. *Krzczkowski I. et al.*, "Badania metodyczne nad przydatnoscia pochodnych 2-hydrazinotiazolu do wykrywani mikrogramowych ilosci jonow Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} metoda rozdzielczej chromatografii bibulowej. II. Analiza ilosciowa Cu^{2+} i Co^{2+} sposobem bezposredniego planometrowania plam", *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, D 20*, 123 (1965); *C. A.*, **67**, 96 473p (1967).
234. *Kumar R., Singh N.*, "Paper chromatography of metal ion complexes with morpholine-4-carbodithionate", *Curr. Sci.*, **47**, 422 (1978).
235. *Курбатова В. И.* и др., «Применение ионообменной хроматографии для определения следов примесей в жаропрочных сплавах и ферросплавах», *Заводская лаборатория*, **37**, 413 (1971).
236. *Kuroda R., Yoshikumi N., Kawabuchi K.*, "Use of DEAE-cellulose in inorganic thin-layer chromatography", *J. Chromatogr.*, **47**, 453 (1970).
237. *Kuroda R. et al.*, "Thin-layer chromatographic behaviour of metals on DEAE-cellulose in oxalic acid and mixed oxalic acid-hydrochloric acid media", *J. Chromatogr.*, **139**, 355 (1977).
238. *Kurotaki K., Kawamura S.*, "TTA-containing silicagel thin-layer chromatography of iron, cobalt, zinc, strontium, zirconium, cesium and cerium", *Radiochem. Radioanal. Letters*, **21**, 129 (1975).
239. *Кузьмичева М. Н.*, «К отдельному определению хрома и никеля в воздухе с помощью бумажной хроматографии». *Гигиена и санитария*, № 11, 70 (1971).
240. *Larochelle J. H., Johnson D. C.*, "Chromatographic determination of chromium(VI) with coulometric detection based on the electrocatalysis by adsorbed iodine of the reduction at platinum-electrodes in acidic solutions", *Anal. Chem.*, **50**, 230 (1978).
241. *Lautenschläger W., Pahlke S., Tölg G.*, "Anodisch oxydierte Aluminiumoberfläche: Ein neues Adsorbens in der Dünnschicht-Chromatographie", *Z. anal. Chem.*, **260**, 203 (1972).
242. *Lederer M.*, "Inorganic thin-layer chromatography", *Chromatogr. Rev.*, **9**, 115 (1967).
243. *Lederer M., Polcaro C.*, "Thin-layer chromatography of inorganic anions on aluminium oxide", *J. Chromatogr.*, **84**, 379 (1973).
244. *Lederer M., Rinalduzzi B.*, "The chromatography of metal ions on polyamide thin-layers", *J. Chromatogr.*, **68**, 237 (1972).

245. Lee C. et al., "The use of chelating resins column for preconcentration of trace elements from seawater in their determination by neutron-activation analysis", *Talanta*, **24**, 241 (1977).
246. Leene H. R., deVries G., Brinkman U. A. Th., "The use of tri-*n*-alkylarsine and -arsine oxide reversed-phase extraction chromatography", *J. Chromatogr.*, **57**, 173 (1971).
247. Leene H. R., deVries G., Brinkman U. A. Th., "Reversed-phase extraction chromatography using solutions of nitric acid as eluents", *J. Chromatogr.*, **80**, 221 (1973).
248. Lepri L., Desideri P. G., Mascherini R., "Ion-exchange thin-layer chromatography of polyvalent ions on sodium carboxymethylcellulose and Dowex 50×4 (Na⁺)", *J. Chromatogr.*, **70**, 212 (1972).
249. Lepri L. et al., "The behaviour of cation-exchange thin-layers with alkaline and neutral salt solutions as eluents", *J. Chromatogr.*, **47**, 442 (1970).
250. Lehotay J. et al., "Liquid chromatography of metal complexes of N-disubstituted dithiocarbamic acids. III. High performance liquid chromatography of bisdialkyldithiocarbamate complexes of copper(II), cobalt(II), zinc(II), and lead(II)", *J. Chromatogr.*, **172**, 379 (1979).
251. Lesigang M., Hecht F., "Dünnschichtchromatographie von Salzen an Heteropolysäuren", *Mikrochim. Acta*, **1964**, 508.
252. Lesigang-Buchtela M., "Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen", *Osterr. Chemiker Ztg.*, **67**, 115 (1966).
253. Lesigang-Buchtela M., "Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. V. Über Zusätze zur Kieselschichten", *Mikrochim. Acta*, **1969**, 1027.
254. Lesigang-Buchtela M., Buchtela K., "Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen: Quantitative Bestimmung des Urans", *Mikrochim. Acta*, **1967**, 670.
255. Lieu V. T., Handy C. A., "In situ fluorimetric determination of alkaline earth metal ions resolved on paper", *Anal. Lett.*, **7**, 267 (1974).
256. Limoni B., Schmuckler G., "Gel permeation chromatography of transition metal ions using Bio-Gels", *J. Chromatogr.*, **135**, 173 (1977).
257. Liska O., Guiochon G., Colin H., "Liquid chromatography of metal complexes of N-disubstituted dithiocarbamic acids. I. High-performance liquid chromatography of nickel (II) bisdialkyldithiocarbamates", *J. Chromatogr.*, **171**, 145 (1979).
258. Liska O. et al., "Liquid chromatography of metal complexes of N-disubstituted dithiocarbamic acids. II. Identification of nickel(II) bisdialkyldithiocarbamate mixed-ligand complexes", *J. Chromatogr.*, **171**, 153 (1979).
259. Liska O., "Liquid chromatography of metal complexes of N-disubstituted dithiocarbamic acids. IV. Separation of mixtures of Zn(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III), Co(II), Cd(II), Fe(II) diethyldithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **172**, 384 (1979).
260. Liu J. W., Janauer G. E., "Selective separation by reactive ion

- exchange. III. Preconcentration and separation of oxo anions", *Anal. Chim. Acta*, **79**, 219 (1975).
261. Lohmüller M., Heizmann P., Ballschmiter K., "Chromatography of metal chelates. VIII. High-performance liquid chromatography of metal dithizonates", *J. Chromatogr.*, **137**, 165 (1977).
262. Lorber K., Mueller K., Spitzzy H., "Column extraction chromatography with dithizone in *o*-dichlorobenzene. Possibilities for separating metal traces in the nanogram region", *Mikrochim. Acta*, **11**, 603 (1975).
263. Ludwig E., Morgenstern P., Uhlemann E., "Chelate von β -Dicarbonylverbindungen und ihren Derivaten, Teil XLVII Dünnschicht-chromatographisches Verhalten von Metallchelaten mit Thiobenzoylmethan und Acetylthioacetalaniliden", *Anal. Chim. Acta*, **86**, 157 (1976).
264. McBride L., Chorney W., Skok J., "Determination of boron in water, nutrient media and *Chlorella cells*", *Bot. Gaz. (Chicago)*, **133**, 103 (1972); *C. A.*, **77**, 149276s (1972).
265. MacCrehan W. A., Durst R. A., "Measurement of organomercury species in biological samples by liquid chromatography with differential pulse electrochemical detection", *Anal. Chem.*, **50**, 2108 (1978).
266. Mah D. C., Mah S., Tupper W. M., "Circular paper chromatographic method for determining trace amounts of cobalt, copper, nickel and zinc in rocks and soils", *Can. J. Earth Sci.*, **2**, 33 (1965).
267. Malissa H., Kellner R., Prokopowski P., "Analyse von Metalltetramethyldithiocarbamidatgemischen durch Kombination von Dünnschicht-Chromatographie und Infrarotspektroskopie", *Anal. Chim. Acta*, **63**, 225 (1973).
268. Maly E., "Stanovenie celkovego kremku v spolnemom biologickem materialu cestovo papierovej chromatografii", *Pracovny lekarstvi*, **18**, 220 (1966); *C. A.*, **65**, 12542h (1966).
269. Mangia A. et al., "High-pressure liquid chromatography of dibenzo-18-crown-6 complexes with mercury(II) halides", *Anal. Chim. Acta*, **92**, 111 (1977).
- 269a. Mantoura R. F. C., Riley J. P., "The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds", *Anal. Chim. Acta*, **78**, 193 (1975).
270. Marhol M. et al., "Selective properties and analytical use of an ion-exchange resin based on phenylvinylphosphoric acid", *J. Chromatogr.*, **102**, 89 (1974).
271. Маркина Н. А., «Хроматографическое разделение микроколичеств меди, никеля и кобальта в присутствии железа в воздухе», *Гигиена и санитария*, № 11, 65 (1977).
272. Маркина Н. А., «Определение меди, кобальта и никеля непосредственно на хроматограмме с помощью спектрофотометра СФ-10», *Гигиена и санитария*, № 7, 82 (1973).
273. Masłowska J., Soloniewicz R., "Zastosowanie tioacetamidu do przybliżonego oznaczanie śladowych ilości metali ciężkich na chromatogramach bibulowych". *Zesc. nauk. Politechn. Lodz*, No. 50, 27 (1963); *C. A.*, **61**, 4938g (1964).

274. *Masoomi Z., Haworth D. T.*, "The thin-layer separation of some metal-EDTA complexes on microcrystalline cellulose", *J. Chromatogr.*, **48**, 581 (1970).
275. *Massa V.*, "Dosage du mercure par chromatographie et photodensitometrie du dithizonate. Application au controle des pom-mades à l'oxyde jaune de mercure", *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **28**, 203 (1968).
276. *Massa V.*, "Photodensitometrie determination of lithium in the presense of other alkaline metals following thin-layer chromatography", *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **28**, 209 (1968).
277. *Massa V.*, "Dosage de l'argent en presence d'autres metaux par chromatographie et photodensitometrie de dithizonate (application au controle des medicaments)", *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **29**, 221 (1969).
278. *Massa V.*, "Microdosage du manganese par chromatographie et photodensitometrie de son complexe avec le pyridylazo-2-naphtol", *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **29**, 257 (1969).
279. *Massa V.*, "Dosage du cadmium en presence de zine et autres metaux par chromatographie et photodensitometrie du dithizonates", *Farmaco, Ed. prat.*, **25**, 332 (1970).
280. *Massa V., Susplugas P., Salabert J.*, "Microdosage des cations alcalino-terreux par fluorimetrie de leurs chromatogrammes sur couche mince (Application a l'analyse des cendres d'organes vegetaux)", *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **34**, 175 (1974).
281. *Matsui H.*, "An automated method for the determination of trace amounts of metal ions by ion-exchange chromatography. Determination of zinc in waters", *Anal. Chim. Acta*, **66**, 143 (1973).
282. *Matthews A. D., Riley J. P.*, "The determination of thallium in silicate rocks, marine sediments and seawater", *Anal. Chim. Acta*, **48**, 25 (1969).
283. *Maura G., Rinaldi G.*, "Detection of traces of transition metals by peroxy compounds and sorption on a chelating resin", *Anal. Chim. Acta*, **53**, 466 (1971).
284. *Mazzucotelli A. et al.*, "Ion-exchange separation and atomic-absorption determination of fifteen major, minor and trace elements in silicates", *Talanta*, **23**, 879 (1976).
- 284a. *Means J. L., Crevar D. A., Amster J. L.*, "Application of gel filtration chromatography to evaluation of organometallic interactions in natural waters", *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 957 (1977).
285. *Mehra H. C.*, "Micro analysis of Ni(II), Co(II), Co(II), Pd(II) and Ti(IV), Y(III), Zr(IV) by combined thin-layer chromatography and ring colorimetry", *Curr. Sci.*, **46**, 518 (1977).
286. *Meier H., et al.*, "Zur Anwendung der Papierchromatographie für die Anreicherung von Spurenelementen in der Geochemie", *Mikrochim. Acta*, **1969**, 852.
287. *Michal J. et al.*, "Inorganic Chromatographic Analysis", London etc.: van Nostrand Reinhold, 1973. *Michal J.*, *Chromatografie v anorganické analýze*, Praha, SNTI, 1970.
288. *Michel L., Zátka A.*, "An electrochemical detector with a

- dropping mercury electrode for high-performance liquid chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **105**, 107 (1979).
289. *Miketukova V., Frei R. W.*, "The thin-layer chromatographic properties of trace elements. I. Separation of some metals with special reference to lead", *J. Chromatogr.*, **47**, 427 (1970).
290. *Miketukova V., Frei R. W.*, "The thin-layer chromatographic properties of trace metals. II. Separation of some cations of commercially precasted sheets", *J. Chromatogr.*, **47**, 435 (1970).
291. *Moekkel H., Masloch B.*, "LC-Bestimmung von elementareh Schwefel", *Z. anal. Chem.*, **281**, 379 (1976).
292. *Mora G. A.*, "Metalochromic indicators in inorganic paper chromatography for the determination of trace elements in foods", *C. A.*, **66**, 27 755z (1967).
293. *Moriyasu M., Hashimoto Y.*, "Microdetermination of heavy metal chelates by high-performance liquid chromatography", *Anal. Lett. A*, **11**, 593 (1978).
294. *Müller H., Rother R.*, "Dünnschicht-chromatographische Trennung und spektralphotometrische Bestimmung einiger Übergangsmetalle als Monothio- β -diketonate", *Anal. Chim. Acta*, **66**, 49 (1973).
295. *Murray R. W., Passarelli R. J.*, "Reversed-phase thin-layer and column chromatography with alkyl amine and quaternary ammonium salt stationary phases", *Anal. Chem.*, **39**, 282 (1967).
296. *Murty A. S. R.*, "Application of thiourea to the determination of selenium by paper chromatography", *J. Karnatak Univ.*, **17**, 19 (1972); *C. A.*, **82**, 67 769u (1975).
297. *Мясоедова Г. В. и др.*, «Тонкослойная хроматография благородных металлов. 9. Применение модифицированной целлюлозы для определения микрограммовых количеств серебра», *Журн. анал. химии*, **29**, 2252 (1974).
298. *Nagai Y., Moroguma C.*, "Separation and simple determination of copper, iron, nickel and cobalt for thin-layer chromatography with 8-hydroxyquinoline", *Japan Analyst*, **15**, 46 (1966); *C. A.*, **65**, 6 291d (1966).
299. *Назаренко И. И., Волюнец М. П.*, «Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. V. Определение теллура в ртутьсодержащих материалах», *Журн. анал. химии*, **24**, 1209 (1969).
300. *Neary M. P., Seitz P., Hercules D. M.*, "A chemiluminescence detector for transition metals separated by ion exchange", *Anal. Lett.*, **7**, 583 (1974).
301. *Neirinckx R., Adams F., Hoste J.*, "Determination of impurities in titanium dioxide by neutron activation analysis. Part III. Determination of vanadium and aluminium in titanium and titanium by preseparation", *Anal. Chim. Acta*, **47**, 173 (1969).
302. *Neirinckx R., Adams F., Hoste J.*, "Determination of impurities in titanium and titanium dioxide by neutron activation analysis. Part IV. Determination of trace impurities in titanium dioxide single crystals", *Anal. Chim. Acta*, **48**, 1 (1969).
303. *Nickless G.*, "Chromatography of inorganic ions", *Advan. Chromatogr.*, **7**, 121 (1968).

304. *Niederschulte U., Ballschmiter K.*, "Analytische Anwendung der Di-(4-phenyl)thiosenicarbazone von 1,2-Diketonen", *Z. anal. Chem.*, **261**, 191 (1972).
305. *Никитин М. К., Маслов В. А., Серкова В. А.*, «Концентрирование золота из раствора методом распределительной хроматографии», Сб. трудов Всесоюзного научно-исслед. и проектного института ювелирной промышленности, вып. 1, 19 (1971).
- 305а. *Oguma K.*, "Thin-layer chromatographic separation of scandium, yttrium, the rare earths, thorium and uranium(IV)", *Talanta*, **15**, 860 (1968).
306. *Oguma K.*, "The separation of certain metal ions by solubilization thin-layer chromatography", *J. Chromatogr.*, **42**, 96 (1969).
307. *Oguma K., Kuroda R.*, "Thin-layer chromatographic behaviour of a number of metal ions on DEAE-cellulose in thiocyanic acid-organic solvent mixtures", *J. Chromatogr.*, **52**, 339 (1970).
308. *Okubo T.*, "Determination of rhenium by a combination of reversed-phase-chromatography and ultraviolet spectrophotometry", *Japan Analyst*, **24**, 600 (1975); *C. A.*, **84**, 38 233a (1976).
309. *Okumura T., Nishikawa Y.*, "Chromatography of inorganic anions by using aluminium(III)-morin fluorescent complex as a detection reagent", *Japan Analyst*, **25**, 419 (1976); *C. A.*, **86**, 11 461 c (1977).
310. *O'Laughlin J. W. et al.*, "Reversed-phase partition chromatography of the rare earths using methylenebis(2-ethylhexyl)-phosphine oxide as the stationary phase", *J. Chromatogr.*, **24**, 376 (1966).
311. *O'Laughlin J., O'Brien T. P.*, "The high-pressure liquid chromatography of metal chelates of diethyldithiocarbamic acid and dithione", *Anal. Lett. A*, **11**, 829 (1978).
312. *Падерина Ф. П., Ольшанова К. М., Морозова Н. М.*, «Концентрирование хрома и свинца из сильно разбавленных растворов с помощью осадочной хроматографии». Сб. «Новые методы химического анализа материалов», № 2, 63 (1971).
313. *Pagliai V., Pozzi F.*, "Dosage d'impuretes metalliques dans des solutions d'uranium enrichi par absorption atomique avec separation prealable de l'uranium par chromatographie de partage", *Com. Nat. Energ. Nucl. RT/CH 10* (1972); *C. A.*, **78**, 105 660d (1973).
314. *Пасечнова Р. А., Мохов А. А., Юдин Б. Ф.*, «Определение теллура в присутствии кадмия с помощью бумажной пиковой хроматографии», *Журн. анал. химии*, **29**, 2292 (1974).
315. *Paster A., Kabacoff B.*, "The quantitative analysis of free elemental sulphur by thin-layer chromatographic spectrodensitometry", *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 572 (1976).
316. *Pawlaczyk J., Stierzant M.*, "Chromatografia ezenkowarstwowa ditizonianow niektorych metali stanowiascych zanieczyszczona preparatow farmaceutycznych", *Farmazia polska*, **30**, No. 37 (1971); *C. A.*, **81**, 32 473r (1974).
317. *Pejkovic-Tadic I., Hranisavljevic-Jakovljevic M.*, "Thin-layer chromatography of inorganic ions. V. Separation of metal l-nitroso-2-naphtholates", *Mikrochim. Acta*, **1965**, 940.

318. *Пенсионова В. М., Панкова В. Е.*, «Микрохимическое определение селена и теллура в сульфидных минералах с применением распределительной хроматографии на бумаге», *Бюлл. научно-технич. информации Министерства геологии СССР. Изучение вещественного состава минерального сырья*, 1967, с. 37.
319. *Phillips R. J., Fritz J. S.*, "Chromatography of metal ions with a thioglycolate chelating resin", *Anal. Chem.*, **50**, 1504 (1978).
320. *Plamondon J.*, "Rapid determination of uranium in geochemical samples by paper chromatography", *Econ. Geol.*, **63**, 76 (1968); *C. A.*, **69**, 15918d (1968).
321. *Pohlandt C., Fritz J. S.*, "Separation of metal ions on a new amide resin", *J. Chromatogr.*, **176**, 189 (1979).
322. *Pokorny G., Beyer W.*, "Beiträge zur quantitativen Dünnschichtchromatographie, VII Spektralphotometrische Bestimmung des Eisens mit MDCM nach Abtrennung von Metallen der Ammoniumsulfidgruppe", *Mikrochim. Acta*, **1968**, 582.
323. *Popper E. et al.*, "Ein neues organisches Reagens in der Pzpierschromatographie. Anwendung der anorganischer Stoffen (Nachweis von Cadmium, Wismut and Blei)", *Rev. roum. Chim.*, **11**, 283 (1966); *C. A.*, **65**, 1353c (1966).
324. *Lederer M., Prosperi T.*, "A comparison of some ready-for-use thin-layers for the separation of heavy metals with butanol-3N HCl", *J. Chromatogr.*, **65**, 460 (1972).
325. *Puroshottam D.*, "Chromatographic separation and estimation of traces of uranium in soils and plant ash", *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **19B**, 449 (1960).
326. *Qureshi M., Rawat J. P., Sharma V.*, "Chromatographic behaviour of 47 metal ions on titanium(IV) arsenate papers", *Talanta*, **20**, 267 (1973).
327. *Qureshi M., Varshney K. G., Rajput R. P. S.*, "Thin-layer chromatography of 49 metal ions on stannic antimonate in aqueous and mixed solvents systems containing dimethyl sulfoxide: qualitative separation of uranium from numerous metal ions", *Sep. Sci.*, **11**, 533 (1976).
328. *Rai J., Kukreja V. P.*, "Thin-layer chromatography of diethyldithiocarbamate complexes of inorganic ions", *Chromatographia*, **3**, 41 (1970).
329. *Rai J., Kukreja V. P.*, "Thin-layer chromatographic separation of gallium, indium, thallium, zinc and cadmium as their diethyldithiocarbamate complexes", *Chromatographia*, **3**, 499 (1970).
330. *Rai J., Kukreja V. P.*, "Thin-layer chromatographic separation of gold, selenium, tellurium, platinum and palladium as their diethyldithiocarbamate complexes", *Chromatographia*, **3**, 500 (1970).
331. *Rao A. L. J., Sheklar C.*, "Thin-layer chromatography of inorganic ions as xanthates", *Z. anal. Chem.*, **277**, 126 (1975).
332. *Разина И. С., Викторова М. Е.*, «Концентрирование и разделение элементов платиновой группы и золота с помощью нонного обмена и распределительной хроматографии», *Журн. анал. химии*, **25**, 1160 (1970).
333. *Разина И. С., Викторова М. Е.*, «Определение субмикrogram-

- мовых количеств осмия и иридия после разделения их с помощью распределительной хроматографии на бумаге», Сб. «Методы анализа минералов, руд и горных пород», вып. 1, 1971, с. 53.
334. *Разина И. С., Викторова М. Е.*, «Применение распределительной хроматографии на бумаге для определения рутения и осмия в минеральном сырье», Журн. анал. химии, **29**, 2254 (1974).
335. *Reeve R. N.*, "Determination of inorganic main group anions by high-performance liquid chromatography". J. Chromatogr., **177**, 393 (1979).
336. *Reimann K.*, "Schnellnachweis von Schwermetallen mittels Dünnschichtchromatography der Dithizonate aus Wasser, Abwasser und Schlamm". Z. Wasser-Abwasser Forsch., **5**, 3 (1970).
337. *Romanowski H., Radzik D.*, "Chromatograficzne wykrywanie cynka za pomoca 8-merkaptochinolinu i oznaczane go w analizie toksykologicznej metoda kompleksometryczna", Dissertationes pharmaceuticae, **17**, 559 (1965); С. А., **84**, 18022a (1966).
338. *Рябчиков Д. И., Вольнец М. П., Когнева Л. А.*, «Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. IV. Микрохимический анализ космической пыли», Журн. анал. химии, **24**, 72 (1969).
339. *Saitoh K., Suzuki N.*, "Gel chromatography of acetylacetone and its metal (II, III) complexes in the Merckogel OR-2000-tetrahydrofuran system", J. Chromatogr., **109**, 333 (1975).
340. *Saitoh K., Satoh M., Suzuki N.*, "Distribution coefficients of acetylacetone and tris-(acetylacetonate)-chromium(III) in the Merckogel OR-2000-chloroform system", J. Chromatogr., **92**, 291 (1974).
341. *Savrin S. B. et al.*, "Chelate sorbents for concentration and separation of noble metals", J. Chromatogr., **102**, 287 (1974).
342. *Sawicki E., Mulik J. D., Wittgenstein E.*, "Ion chromatographic analysis of environmental pollutants", Ann. Arbor Sci., 1978.
343. *Seiler H.*, "Anorganische Dünnschicht Chromatographie 7. Mitt. Quantitative Bestimmung dünnschicht-chromatographisch getrennter Kationen", Helv. Chim. Acta, **XLVI**, 2629 (1963).
344. *Seiler H., Seiler M.*, "Anorganische Dünnschicht-Chromatographie 2. Mitt. Nachweis von U(VI) und Ga(III) in Kationen-Gemischen", Helv. Chim. Acta, **XLIV**, 939 (1961).
345. *Seiler H., Seiler M.*, "Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie 2. Mitt. Untersuchung von Produkten der Neutronenbestrahlung einiger anorganischer Salze", Helv. Chim. Acta, **L**, 2477 (1967).
346. *Sen Gupta J. G.*, "Determination of microgram amounts of the six platinum-group metals in iron and meteorites", Anal. Chim. Acta, **42**, 481 (1968).
347. *Senf H. J.*, "Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse", Z. Chem., **6**, 102 (1966).
348. *Senf H. J.*, "Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse. Die dünnschichtchromatographische Trennung der Diäthylthiocarbamate der Elemente Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium", J. Chromatogr., **21**, 363 (1966).

349. *Senf H. J.*, "Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse 2. Mitt. Dünnschichtchromatographische Trennung einiger 1-Nitroso-2-naphthol-Metall-chelate", J. Chromatogr., **27**, 331 (1967).
350. *Senf H. J.*, "Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse, III. Trennung und Nachweis von Arsen, Antimon und Zinn als Pyrrolidindithiocarbamate", Mikrochim. Acta, **1968**, 954.
351. *Senf H. J.*, "Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse 4. Mitt. Selektiver Nachweis einiger Schwermetalle nach Extraktion als Salicylaldoximkomplexe", Mikrochim. Acta, **1969**, 522.
352. *Seymour M. D., Fritz J. S.*, "Determination of metals in mixed hydrochloric and perchloric acids by forced-flow anion exchange chromatography", Anal. Chem., **45**, 1394 (1973).
353. *Seymour M. D., Fritz J. S.*, "Rapid, selective method for lead by forced-flow liquid chromatography", Anal. Chem., **45**, 1632 (1973).
354. *Seymour M. D. et al.*, "Application of forced-flow liquid chromatography to the determination of iron", Anal. Chem., **43**, 1734 (1971).
355. *Шейнина Р. И., Халимова У. Х., Бегматова М. П.*, «Определение остаточных количеств хлората магния в семенах хлопчатника, их шелухе и хлопковом шроте», Химия в сельском хозяйстве, **14**, № 8, 66 (1976).
356. *Sherma J.*, "Aqueous-organic solvent mixtures in thin-layer chromatographic separations of metals with ion-exchange resins as adsorbents", Chemist-Analyst, **55**, 86 (1966).
357. *Shibukawa M., Oguma K., Kuroda R.*, "Thin-layer chromatography of various β -diketones and their metal complexes on styragel 60 A", J. Chromatogr., **166**, 245 (1978).
358. *Shibukawa M., Oguma K., Kuroda R.*, "Thin-layer gel chromatography of 8-hydroxyquinoline metal complexes", J. High Resol. Chromatogr., **2**, 229 (1979).
359. *Shigematsu T. et al.*, "Fluorometric determination of cerium in sea-water", Japan Analyst, **20**, 575 (1971); С. А., **75**, 80 124e (1971).
360. *Shimizu T., Ikeda K.*, "The reversed-phase extraction chromatography of the rare earths, thorium, uranium and zirconium with a high-molecular-weight amine in sulphuric acid ammonium sulphate medium", J. Chromatogr., **85**, 123 (1973).
361. *Shimizu T., Ishikura R.*, "The reversed-phase thin-layer chromatographic behaviour of the rare earths, thorium, uranium and zirconium with a high-molecular-weight amine in sulfuric acid and ammonium sulfate systems", J. Chromatogr., **56**, 95 (1971).
362. *Shimizu T., Nakazawa K., Kikuchi T.*, "The chromatography of a number of metals on cellulose phosphate layers in sulfuric acid and ammonium sulfate media", Chromatographia, **9**, 574 (1976).
363. *Shimizu T., Shimojo T., Nakamura A.*, "Thin-layer chromatography of inorganic ions on sulphoethyl cellulose in sulphuric acid and ammonium sulphate media", Chromatographia, **12**, 135 (1979).

364. Шманенкова Г. И., Романцева Т. И., Блошакова Г. П., «Определение редких земель в магнитных сплавах на основе кобальта и меди», Журн. анал. химии, **29**, 1545 (1974).
365. Sixta V., Miksovsky M., Sulcek Z., "Determination of barium in waters by atomic absorption spectrometry after ion-exchange chromatography", Collect. Czech. Chem. Commun., **38**, 3418 (1973).
366. Слезко Н. И., Чащина О. В., Сыноква А. Г., «Хроматополярграфическое определение меди, кадмия и свинца в высокочистом висмуте», Заводская лаборатория, **41**, 13 (1975).
367. Small H., Stevens T. S., Vauman W. C., "Novel ion-exchange chromatographic method using conductometric detection", Anal. Chem., **47**, 1801 (1975).
368. Smith F. G., McMurtrie A., Galbraight H., "Ion chromatographic determination of sulfur and chlorine using milligram and submilligram samples", Microchem. J., **22**, 33 (1977).
369. Smith J. D., "Spectrophotometric determination of traces of tin in rocks, sediments and soils", Anal. Chim. Acta, **57**, 371 (1971).
370. Smoczkiwicz A., Mizgalski W., "Determination of zinc in blood serum", Bull. Soc. Amis des Sciences et de lettres Poznan, **40**, 61 (1960); C. A., **55**, 24895c (1961).
371. Smoczkiwiczowa A., Smoczkiwicz-Szczepanska T., "Mikrooznaczenie miedzi v surovvcach i preparatach pharmaceutychnych", Acta pol. pharm., **19**, 59 (1962); C. A., **57**, 4763d (1962).
372. Smolyaninova V. V., "Electrophoresis and thin-layer chromatography of organic base polythionates", J. Chromatogr., **53**, 337 (1970).
373. Soljic Z., Turina S., Marjanovic V., "Separation and detection of Cu, Pb, Bi, Cd, Hg, As, Sb and Sn by thin-layer chromatography on cellulose", Z. anal. Chem., **258**, 31 (1972).
374. Souliotis A. G., "Simultaneous routine determination of copper and zinc in plants by neutron-activation analysis", Analyst, **94**, 359 (1969).
375. Specker H., Jung K., Weuster W., "Neue Ergebnisse zur dünn-schicht- und säulenchromatographischen Trennung und Anreicherung der Seltenen Erden (Lanthaniden)", G-I-T Fachz. Lab., **23**, 366 (1979).
376. Spevackova V., Krivanek M., "Dithizone as a stationary phase in reversed-phase chromatography used in activation analysis", Proc. Anal. Chem. Conf., **1**, 121 (1970); C. A., **74**, 49263c (1971).
377. Srivastava S. P., Dua V. K., Gupta K., "TLC separation of some inorganic ions on p-toluidine impregnated layers", Z. anal. Chem., **292**, 415 (1978).
378. Srivastava S. P., Gupta V. K., "Chromatographic separation of some metal ions on NTA-impregnated thin-layer plates", Chromatographia, **12**, 496 (1979).
379. Süry P., "Quantitative Mikroanalyse von Kupfer und Aluminium durch Papierchromatographie", Z. anal. Chem., **250**, 190 (1970).
380. Sulcek Z., Sixta V., "The use of silica gel for the separation of traces of uranium", Anal. Chim. Acta, **53**, 235 (1971).

381. Sulcek Z., Sixta V., "Separation of traces of bismuth from excess of iron, antimony and copper". Collect. Czech. Chem. Commun. **37**, 1993 (1972).
382. Sulcek Z., Povondra P., Kratochvil V., "Analytische Schnellmethoden zur Untersuchung von Metallen und anorganischen Rohstoffen XVIII. Bestimmung von Wismutspuren in Galenites und reinem Blei", Collect. Czech. Chem. Commun., **34**, 3711 (1969).
383. Sulser H., "Papier-chromatographischer Nachweis und approximative Bestimmung von Metallspuren in Lebensmittelfarbstoffen", Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., **57**, 66 (1966).
384. Suzuki N., Saitoh K., "Gel chromatography of β -diketones and their metal complexes III. The chromatographic behaviour of metal (II, III) chelates with acetylacetone in systems of a poly (vinyl acetate) gel and various eluting solvents", Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, 2907 (1977).
385. Suzuki N., Saitoh K., "Gel chromatography of β -diketones and their metal complexes VI. Elution behaviour of various β -diketones and their chromium (III) chelates on different gels", J. Chromatogr., **138**, 79 (1977).
386. Suzuki N., Kaiho F., Takitani S., "Thin-layer chromatography of inorganic compounds XIV. Colorimetric determination of metal dithizonates by elution from the thin-layer plate", Eisei Kagaku, **21**, 47 (1975).
387. Suzuki N., Suzuki J., Saitoh K., "Liquid chromatographic separation of metal(II) chelates of thiothenoyltrifluoroacetone on polystyrene beads", J. Chromatogr., **177**, 166 (1979).
388. Schiller P., Cook G. B., "Determination of trace amounts of gold in natural sweet waters by nondestructive activation analysis after preconcentration", Anal. Chim. Acta, **54**, 364 (1971).
389. Schulek E. et al., "Collection of traces of metals on carboxycellulose cation exchangers", Talanta, **16**, 323 (1969).
390. Schuphan I., Ballschmiter K., Tölg G., "Polychlorierte Verbindungen und ihre Verwendung zur gas-chromatographischen Bestimmung von Elementen im ng-Bereich. I. Polychlorierte Xanthogenate und ihre Anwendung zur Nickel-Bestimmung", Z. anal. Chem., **255**, 116 (1971).
391. Schuphan I., Ballschmiter K., "Polychlorierte Verbindungen und ihre Verwendung zur gas-chromatographischen Bestimmung von Elementen im ng-Bereich. II. Polychlorierte Dithiocarbamate", Z. anal. Chem., **262**, 183 (1972).
392. Schwedt G., "Anorganische Spurenanalyse mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie am Beispiel des Selens", Z. anal. Chem., **288**, 50 (1977).
393. Schwedt G., "Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse. II. Trennung von Metalldiäthylthiocarbamaten mit der "reversed-phase"-HPLC", Chromatographia, **11**, 145 (1978).
394. Schwedt G., "Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse. IV. Bestimmung von

- Chrom(III)-und Chrom(VI)-Ionen im Abwasser als Dithiocarbamatkomplexe", *Z. anal. Chem.*, **295**, 382 (1979).
395. Schwedt G., "Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse. V. Reversed-phase-Chromatographie von Metaldiäthyl- und tetramethyldithiocarbamaten", *Chromatographia*, **12**, 289 (1979).
396. Schwedt G., "Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie für Elementspurenanalysen in Wasser", *G-I-T Fachz. Lab.*, **23**, 540 (1979).
397. Schwedt G., "High-performance liquid chromatography in inorganic analysis", *Chromatographia*, **12**, 613 (1979).
- 397a. Schwedt G., "Liquid column chromatography with chemical derivatizations after separation", *Angew. Chem.*, **91**, 192 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 180 (1979).
398. Schwedt G., Lippmann Ch., "Dünnschicht-chromatographischer Schnelltest auf toxische Metalle in Wasser", *Dtsch. Lebensm. Rdsch.*, **70**, 204 (1974).
399. Schwedt G., Schwarz A., "Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse. III. Bestimmung von Selen in Trink-, Oberflächen- und Abwasser", *J. Chromatogr.*, **160**, 309 (1978).
- 399a. Steinberg C., Stabel H. H., "Untersuchungen über gelöste organische Substanzen und ihre Beziehungen zu Spurenelementen", *Vom Wasser*, **51**, 11 (1978).
400. Strelow F. W. E., "Application of ion exchange chromatography to accurate determination of lead, uranium and thorium in tantalum-molybdates", *Anal. Chem.*, **39**, 1454 (1967).
401. Strelow F. W. E., Liebenberg C. J., Toerien F. V. S., "Accurate silicate analysis based on separation by ion-exchange chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **47**, 251 (1969).
402. Strelow F. W. E., Liebenberg C. J., Victor A. H., "Accurate determination of the major and minor elements in silicate rocks based on separation by cation-exchange chromatography on a single column", *Anal. Chem.*, **46**, 1409 (1974).
403. Takeuchi T., Tsunoda Y., "Thin layer chromatography of dithizone complexes", *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.*, **88**, 176 (1967).
404. Takeuchi T., Suzuki Y., Yamazaki Y., "Thin-layer chromatography of chromium, manganese, iron, cobalt, nickel and copper ions on Kieselguhr G as stationary phase", *Japan Analyst*, **18**, 459 (1969); *C. A.*, **71**, 27 108u (1969).
405. Takitani S., Fukuoka N., Mitsuzawa Y., "Inorganic thin-layer chromatography. VIII. Determination of metal ions by densitometry", *Japan Analyst*, **15**, 840 (1966); *C. A.*, **66**, 91 360u (1967).
406. Takitani S. et al., "Inorganic thin-layer chromatography. XII. Thin-layer chromatography of metal oxinates", *Japan Analyst*, **18**, 626 (1969); *C. A.*, **71**, 45 338y (1969).
407. Takitani S. et al., "Thin-layer chromatography of inorganic compounds. XIII. Determination of metallic dithizonates by densitometry of thin-layer chromatograms", *Eisei Kagaku*, **90**, 1282 (1969); *C. A.*, **73**, 72748c (1970).

408. Tanzer J. M., Krichevsky M. I., Chassy B., "Separation of polyphosphates by anion exchange thin-layer chromatography", *J. Chromatogr.*, **38**, 526 (1968).
409. Taylor L. R., Johnson D. C., "Determination of antimony using forced-flow liquid chromatography with a coulometric detector", *Anal. Chem.*, **46**, 262 (1974).
410. Tewari S. N., Bhatt N., "Separation and identification of metal dithizonates by thin-layer chromatography and its application in toxicological analysis", *Chromatographia*, **5**, 624 (1972).
411. Tewari S. N., Bhatt N., "Separation and identification of metal dithizonates by thin-layer chromatography and its application in toxicological analysis", *Mikrochim. Acta*, **1973**, 337.
412. Thielemann H., "Dünnschichtchromatographische Nachweisgrenzen (semiquantitative Bestimmung) von toxischen Metallionen (Blei, Cadmium, Quecksilber, Zink und Kupfer)", *Z. Chem.*, **15**, 110 (1975).
413. Thielemann H., "Dünnschichtchromatographische Trennung Identifizierung und Nachweisgrenzen bzw. semiquantitative Bestimmung von Halogenid-Ionen auf aktivierten Fertigfolien", *Z. Chem.*, **16**, 283 (1976).
414. Todorova T., Getcheva T., Mandova B., "Determination microquantitative de nickel sur du papier chromatographique impregné", *Mikrochim. Acta*, **1974**, 509.
415. Tollinche C. A., Risby T. H., "Liquid chromatography of metal chelates", *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 448 (1978).
416. Touchstone J. C., Dobbins M. F., "Practice of Thin-layer Chromatography", *New York, Wiley*, 1978.
417. Touchstone J. C., "Thin-layer chromatographic method for the separation of metal ions as PAN complexes", *Curr. Sci. India*, **37**, 695 (1968).
418. Turina N., "Rapid determination of lead in used lubricating oils on thin-layer chromatograms", *J. Chromatogr.*, **93**, 211 (1974).
419. Turina N., "Thin-layer chromatography of tin on a cellulose support using fluorescent chloro-complexes", *Chromatographia*, **9**, 513 (1976).
420. Turina N., Turina S., "Trace analysis of lead in mineral oil by TLC", *Chromatographia*, **10**, 97 (1977).
421. Uchida T. et al., "A simple decomposition and chelating resin separation for the determination of heavy metals in silicates by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **94**, 275 (1977).
422. Uden P. C., Walters F. H., "The high-pressure liquid chromatographic separation of copper(II) and nickel(II) Schiff base chelates on microparticulate silica", *Anal. Chim. Acta*, **79**, 175 (1975).
423. Uden P. C., Bigley I. E., "High-performance liquid chromatography of metal diethyldithiocarbamates with U. V. and argon plasma emission spectroscopic detection", *Anal. Chim. Acta*, **94**, 29 (1977).
424. Uden P. C., Parees D. M., Walters F. H., "Analytical separations of Schiff base chelates by reverse phase HPLC on a

- 10 micron S-18 bonded silica substrate", *Anal. Lett.*, **8**, 795 (1975).
425. *Вагина Н. С., Вольнец М. П.*, «Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. II. Разделение и определение редких земель и других примесей во время анализа препаратов лантанидов различной степени чистоты», *Журн. анал. химии*, **23**, 521 (1968).
426. *Valenty S. J., Behnken P. E.*, "Determination of tris-(2,2'-bipyridil)ruthenium(II) derivatives by reverse phase paired-ion high-performance liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **50**, 834 (1978).
427. *Vanderborcht B. M., van Grieken R. E.*, "Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon", *Anal. Chem.*, **49**, 311 (1977).
428. *van Grieken R. E., Bresseleers C. M., Vanderborcht B. M.* "Chelex-100 ion-exchange filter membranes for preconcentration in X-ray fluorescence analysis of water", *Anal. Chem.*, **49**, 1326 (1977).
429. *Vasundhara T. S., Parihar D. E.*, "Microdetermination of organotin compounds by TLC and spectrophotometry using haematoxylin as reagent", *Z. anal. Chem.*, **294**, 408 (1979).
430. *Veening H. et al.*, "Liquid chromatography of some arene tricarbonylchromium complexes", *Chem. Commun.*, **1969**, 1305.
431. *Vens M. D., Lauwerys R.*, "Determination simultanée du plomb et du cadmium dans le sang et l'urine par le couplage des techniques de chromatographie sur résine échangeuse d'ions et de spectrométrie d'absorption atomique", *Arch. malad. profess. medic. trav. sécur.*, **33**, 97 (1972); *C. A.*, **77**, 70973h (1972).
432. *Venugopalan K. A., Araora B. S., Kaushik N. K.*, "Mikroanalytical separation and evaluation of platinum metals", *J. High Resol. Chromatogr.*, **1**, 314 (1978).
433. *Verma M. R., Rai J.*, "The chromatographic separation of some platinum group metals, gold and mercury", *J. Less-Common Metals*, **15**, 237 (1968).
434. *Викторова М. Е., Исаева К. Г.*, «Разделение никеля, кобальта, меди и железа методом хроматографии на бумаге и их количественное определение в сульфидных рудах и породах», *Журн. анал. химии*, **25**, 1140 (1970).
435. *Вольнец М. П. и др.*, «Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. VI. Определение редкоземельных элементов в уранилнитрате высокой частоты», *Журн. анал. химии*, **24**, 1477 (1969).
436. *Webb R. A., Hallas D. G., Stevens H. M.*, "The determination of iron, manganese, zinc and copper in plant material by paper chromatography and reflectance densitometry", *Analyst*, **94**, 794 (1969).
437. *Wehner H., Al-Murab S., Stoepler M.*, "Extraction-chromatographic separation of neptunium-239 from fission and activation products in the determination of microgram and submicrogram quantities of uranium", *Radiochim. Radioanal. Lett.*, **13**, 1 (1973).
438. *Wetzel R. A. et al.*, "Determination of trace level ions chroma-

- tography with concentrator columns", *Anal. Chem.*, **51**, 1532 (1979).
439. *Weuster W., et al.*, "Trennung von Seltenen Erden mittels Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie", *Z. anal. Chem.*, **293**, 301 (1978).
440. *Wheeler G. L., Lott P. F.*, "Rapid determination of trace amounts on selenium IV, nitrite and nitrate by high pressure liquid chromatography using naphthalene-2,3-diamine", *Microchem. J.*, **19**, 390 (1974).
441. *Willis R. B., Fritz J. S.*, "Determination of bismuth by forced-flow liquid chromatography", *Talanta*, **21**, 347 (1974).
442. *Wolkoff A. W., Larose R. H.*, "Separation and determination of low concentration of polythionates by high-speed anion-exchange liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **47**, 1003 (1975).
443. *Wolkoff A. W., Larose R. H.*, "Effect of chain length on the retention time of polythionates in high-pressure liquid chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 353 (1976).
444. *Yamaguchi H. et al.*, "High-performance liquid chromatographic separation of linear and cyclic condensed phosphates", *J. Chromatogr.*, **172**, 131 (1979).
445. *Yamane Y., Miyazaki M., Iwase H.*, "Analysis of metals in water. II. Analysis of aluminium, beryllium and chromium by oxine, 2-methylloxine extraction and by thin-layer chromatography", *C. A.*, **69**, 45939d (1968).
446. *Yamane Y. et al.*, "Analysis of metals in water. I. Determination of metals by dithizone extraction and thin-layer chromatography", *Eisei Kagaku*, **1**, 212 (1967); *C. A.*, **68**, 43060r (1968).
447. *Yamane Y. et al.*, "Analysis of metals in water. III. Total analysis of metals by dithizone, oxine, 2-methylloxine extraction and by thin-layer chromatography", *Eisei Kagaku*, **16**, 254 (1970); *C. A.*, **75**, 52645g (1971).
448. *Yamamoto Y. et al.*, "Gel chromatography of metal acetylacetonates in organic solvents", *Anal. Lett.*, **6**, 451 (1975).
449. *Yoza N.*, "Gel-chromatography of inorganic compounds", *J. Chromatogr.*, **86**, 325 (1973).
450. *Yoza N. et al.*, "Atomic absorption spectrophotometric analysis of condensed phosphates by a flow detector connected with a gel chromatography column", *Anal. Lett.*, **8**, 641 (1975).
451. *Yoza N. et al.*, "Gel Chromatographic investigation of the competitive binding of magnesium and copper(II) ions with polyphosphate ions", *J. Chromatogr.*, **152**, 33 (1978).
452. *Zabin B. A., Rollins C. B.*, "Inorganic ion exchangers for thin-layer chromatography", *J. Chromatogr.*, **14**, 534 (1964).
453. *Ziegler M., Ziegeler L., Winkler H.*, "Selektivierung geringer Mengen Kupfer mit Polyäthylenimin-Zellulose", *Mikrochim. Acta*, **1970**, 1372.

Газовая хроматография

454. *Ackman R. G., et al.*, "Direct determination of elemental phosphorus by gas-liquid chromatography", *C. A.*, **75**, 29 570v (1972).

455. Adams D. F. et al., "Improved sulfur-reacting microcoulometric cell for gas chromatography", *Anal. Chem.*, **38**, 1094 (1966).
456. Addison J. B., "Studies in gas chromatography-chemical ionisation mass spectrometry of some silicate anions", *Analyst*, **104**, 766 (1979).
457. Addison R. F., Ackman R. G., "Direct determination of elemental phosphorus by gas-liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **47**, 421 (1970).
458. Аглиулов Н. К. и др., «Газохроматографический и масс-спектрометрический анализ тетраборида кремния», *Журн. анал. химии*, **30**, 1733 (1975).
459. Akiba M., Shimoishi Y., Toei K., "The gas chromatographic determination of selenium in steel with 4-chloro-1, 2-diaminobenzene", *Analyst*, **100**, 648 (1975).
460. Akiba M., Shimoishi Y., Toei K., "Gas chromatographic determination of selenium in pure elemental arsenic and arsenic(III) oxide with 4-nitro-1,2-diaminobenzene", *Analyst*, **101**, 644 (1976).
461. Albert D. K., "Comparison of electron capture and hydrogen flame detectors for gas chromatographic determination of trace amounts of metal chelates", *Anal. Chem.*, **36**, 2034 (1964).
462. Archer A. W., "A gas-chromatographic method for the determination of increased bromide concentration in blood", *Analyst*, **97**, 428 (1972).
463. Aue W. A., Flinn C. G., "A photometric detector for gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **142**, 145 (1977).
464. Aue W. A., Hill H. H., "A hydrogen-rich flame ionization detector sensitive to metals", *J. Chromatogr.*, **74**, 319 (1972).
465. Aue W. A., Hill H. H., "Selective determination of hetero-organics by a dual-channel detector based on flame conductivity and emission", *Anal. Chem.*, **45**, 729 (1973).
466. Bächmann K., Rudolph J., "Gas chromatography of inorganic radioactive compounds", *J. Radioanal. Chem.*, **32**, 243 (1976).
467. Bächmann K., Buttner K., Rudolph J., "Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit bei gas-chromatographischen Trennungen durch radiochemische Verstärkung", *Z. anal. Chem.*, **282**, 189 (1976).
468. Bächmann K. et al., "Determination of extremely small traces by enhancement of sensitivity", *Mikrochim. Acta*, **1**, 1978, 125.
469. Baker A., Geisser H., Richarz W., "Analysis of CO, CO₂, COCl₂, HCl and Cl₂ gas mixtures", *J. Chromatogr.*, **147**, 453 (1978).
470. Ballschmiter K., "Inorganic trace analysis combining thin-layer and gas chromatography: Indirect determination of ruthenium as its thiosemicarbazide chelate", *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 496 (1970).
471. Barltrop D., Lewis P. A., "The determination of oxygen-18 to oxygen-16 ratios in inorganic phosphates by gas-liquid chromatographic-mass spectrometric examination of the tri-*n*-butyl derivative", *Analyst*, **100**, 862 (1975).
472. Barratt R. S., "Determination of trace amounts of nickel by gas-liquid chromatography", *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **9**, 86 (1972).
473. Barratt R. S., "Analytical applications of gas chromatography of metal chelates", *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **10**, 167 (1973).

474. Barratt R. S. et al., "The determination of traces of nickel by gas-liquid chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **59**, 59 (1972).
475. Bayer E., Muller H. P., Sievers R. E., "Hexafluoroacetylacetonone — a new ligand for gas chromatographic separation of d⁸-metals", *Anal. Chem.*, **43**, 2012 (1971).
476. Becker J. H., Chevallier J., Spitz J., "Gas-chromatographische Zinnbestimmung in Zircaloy", *Z. anal. Chem.*, **247**, 301 (1969).
477. Becker R. et al., "Abtrennung und radiochemische Bestimmung geringer Mengen seltener Erden in extraterrestrischem Material", *Z. anal. Chem.*, **274**, 1 (1975).
478. Belcher R. et al., "The gas chromatography, thermal analysis and mass spectrometry of fluorinated lead β-diketonates. Determination of traces of lead by the integrated ion current technique", *Anal. Chim. Acta*, **50**, 423 (1970).
479. Belcher R. et al., "Gas-chromatographic separation of nickel(II), palladium(II) and platinum(II) bis (monothio-trifluoroacetylacetonates)", *J. Chem. Soc.*, **1970**, 1019.
480. Belcher R. et al., "Preparative gas chromatography of volatile metal compounds. I. Separation of aluminium, chromium and iron β-diketonates", *Talanta*, **17**, 455 (1970).
481. Belcher R. et al., "A gas-chromatographic method for the determination of low concentration of chloride ion", *Anal. Chim. Acta*, **57**, 73 (1971).
482. Belcher R. et al., "Volatile metal chelates of monothioacetylacetonate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1851 (1971).
483. Belcher R. et al., "Volatile alkaline earth chelates of fluorinated alkanoylpivaloylmethanes. A thermogravimetric, gas chromatographic and mass spectral study", *Anal. Chim. Acta*, **60**, 109 (1972).
484. Belcher R. et al., "Gas chromatography and thermal analysis of fluorinated bis-monothio-β-diketonates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1017 (1972).
485. Belcher R. et al., "Gas chromatography of divalent transition metal chelates", *Anal. Chem.*, **45**, 1197 (1973).
486. Belcher R. et al., "Volatile transition metal complexes of bis-acetylacetonone-ethylenediimine and its fluorinated analogues", *J. Inorg. Chem.*, **35**, 1127 (1973).
487. Belcher R., Khalique A., Stephen N. I., "The simultaneous determination of copper and nickel by solvent extraction and gas-liquid chromatography with bis-(acetyl-pivaloylmethane)ethylenediimine", *Anal. Chim. Acta*, **100**, 503 (1978).
488. Belcher R. et al., "Thermogravimetric and gas-chromatographic characteristics of some phenylmercury(II) compounds", *Chromatographia*, **9**, 201 (1976).
489. Berck B., Westlake W. E., Gunther I. A., "Microdetermination of phosphine by gas-liquid chromatography with microcoulometric, thermionic and flame photometric determination", *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 143 (1970).
490. Biermann W. J., Gesser H., "The analysis of metal chelates by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **32**, 1525 (1960).
491. Birk J. R., Larsen C. M., Wilbourn R. G., "Gas chromatogra-

- phic determination of sulfide, sulfite and carbonate in solidified salts", *Anal. Chem.*, **42**, 273 (1970).
492. *Black M. S., Sievers R. E.*, "Environmental analysis problems created by unexpected volatile beryllium compounds in various samples", *Anal. Chem.*, **45**, 1773 (1973).
493. *Black M. S., Sievers R. E.*, "Determination of chromium in human blood serum by gas chromatography with a microwave excited emission detector", *Anal. Chem.*, **48**, 1872 (1976).
494. *Bock R., Monerjan A.*, "Abtrennung und gas-chromatographische Bestimmung des einwertiger Thallium als Cyclopentadien-Verbindung", *Z. anal. Chem.*, **235**, 317 (1968).
495. *Bock R., Semmler R. J.*, "Abtrennung und Bestimmung des Fluorid-Ions mit Hilfe siliciumorganischer Verbindungen", *Z. anal. Chem.*, **230**, 161 (1967).
496. *Bock R., Strecker S.*, "Abtrennung und gas-chromatographische Bestimmung von Fluoridspuren", *Z. anal. Chem.*, **266**, 110 (1973).
497. *Bollmann D. H., Mortimore D. M.*, "Determination of carbon dioxide, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, ethane and propane using a carbon molecular sieve column", *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 523 (1972).
498. *Booth D. H., Darby W. J.*, "Determination by gas-liquid chromatography of physiological levels of chromium in biological tissues", *Anal. Chem.*, **43**, 831 (1971).
499. *Bortnikov G. N. et al.*, "Gas chromatography of metal organic compounds from IVB group", *Chromatographia*, **9**, 14 (1971).
500. *Bostick D. T., Talmi Y.*, "Application of the microwave emission spectrometric system as a silicon-selective detector", *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 164 (1977).
501. *Bothe H. K., Leonhardt J.*, "The role of the argon ionisation detector in the analysis of traces of inorganic gases", *J. Chromatogr.*, **19**, 1 (1965).
502. *Brassens A.*, "Préparation de mélanges de gas pour etalonnage d'un chromatographe par une méthode volumetrique on dynamique", *Analisis*, **3**, 576 (1975).
503. *Bros E., Lasa J., Kilaraska M.*, "Przydatnosc detektora helowego do oznaczeni malych ilosci CO₂, CO, CH₄, COS i H₂S metoda chromatografii gazowej", *Chem. anal. (PRL)*, **19**, 1003 (1974); *C. A.*, 79 950j (1975).
504. *Bruner F., Ciccioi P., Rastelli R.*, "The determination of carbon monoxide in air in the parts per billion range by means of a helium detector", *J. Chromatogr.*, **77**, 125 (1973).
505. *Bruner F., Ciccioi P., Di Nardo F.*, "Further developments in the determination of sulfur compounds in air by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **47**, 141 (1975).
506. *Buchtela K., Grass F., Müller G.*, "Radiogaschromatographie von Metallchelaten", *J. Chromatogr.*, **103**, 141 (1975).
507. *Burgett C. A.*, "Gas-chromatographic studies of mixedligand complexes of divalent cations", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 611 (1973).
508. *Burgett C. A.*, "The gas chromatography of selenium as the trimethylsilyl derivative", *Anal. Lett.*, **7**, 799 (1974).

509. *Burgett C. A.*, "Gas chromatography of β -diketonates", *Sep. Purif. Methods*, **5**, 1 (1976).
510. *Burgett C. A., Fritz J. S.*, "Separation and quantitative determination of the yttrium group lanthanides by gas-liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **44**, 1736 (1972).
511. *Burgett C. A., Fritz J. S.*, "Column phenomena in the gas-liquid chromatography of metal β -diketonates", *J. Chromatogr.*, **77**, 265 (1973).
512. *Burgett C. A., Fritz J. S.*, "Separation and quantitative determination of the cerium group lanthanides by gas-liquid chromatography", *Talanta*, **20**, 363 (1973).
513. *Butts W. C.*, "Gas chromatography of trimethylsilyl derivatives of common anions", *Anal. Lett.*, **3**, 29 (1970).
514. *Butts W. C., Banks C. V.*, "Solvent extraction and gas chromatography of the rare earth mixed-ligand complexes of hexafluoroacetylacetone and tri-*n*-butyl phosphate", *Anal. Chem.*, **42**, 133 (1970).
515. *Butts W. C., Rainey W. T.*, "Gas chromatography and mass spectrometry of the trimethylsilyl derivatives of inorganic anions", *Anal. Chem.*, **43**, 538 (1971).
516. *Bye R., Paus P. E.*, "Determination of alkylmercury compounds in fish tissue with an atomic absorption spectrometer used as a specific gas-chromatographic detector", *Anal. Chim. Acta*, **107**, 169 (1979).
517. *Camera E., Pravisani D.*, "Analisi gascromatografica dello solfo in una polvere nero", *La chimica l'industria*, **47**, 1210 (1965).
518. *Cappon C. J., Smith J. C.*, "Gas-chromatographic determination of inorganic mercury and organomercurials in biological materials", *Anal. Chem.*, **49**, 365 (1977).
519. *Cardwell T., McDonagh P. S.*, "Gas chromatography of some metal O,O'-dialkyldithiophosphates", *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 283 (1974).
520. *Cardwell T. J., de Sarro D. J., Uden P. C.*, "Gas chromatography of some volatile metal diethyldithiocarbamates", *Anal. Chim. Acta*, **85**, 415 (1976).
521. *Chau Y. K., Wong P. T. S., Goulden P. D.*, "Gas chromatography-atomic absorption method for the determination of dimethyl selenide and dimethyl diselenide", *Anal. Chem.*, **47**, 2279 (1975).
522. *Chau Y. K. et al.*, "Determination of tetra-alkyllead compounds in the atmosphere", *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 162 (1976).
523. *Chau Y. K. et al.*, "Determination of tetra-alkyllead compounds in water, sediment and fish samples", *Anal. Chem.*, **51**, 186 (1979).
524. *Clegg J. B.*, "A solid electrolyte detector for the determination of trace amounts in the presence of argon and other gases", *J. Chromatogr.*, **52**, 367 (1970).
525. *Cockle N., Fitch G. R.*, "The use of Sephadex in gas chromatography columns", *Chem. Ind.*, **1970**, 1966.
526. *Conti M. L., Lesimple M.*, "Separation of hydrogen isotopes by gas-solid chromatography", *J. Chromatogr.*, **29**, 32 (1967).

527. *Crider W. L.*, "Hydrogen flame emission spectrophotometry in monitoring air for sulfur dioxide and sulfuric acid aerosol", *Anal. Chem.*, **37**, 1770 (1965).
528. *Cropper E., Putnam N. A.*, "Gas chromatographic determination of fluoride in dental creams", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 533 (1970).
529. *Dagnall R. M., West T. S., Whitehead P.*, "The determination of volatile metal chelates by using a microwave-excited emission detector", *Analyst*, **98**, 647 (1973).
530. *Datar A. G., Ramanathan P. S., Sankar Das M.*, "Kaolinite, an adsorbent in gas-solid chromatography", *J. Chromatogr.*, **93**, 217 (1974).
531. *Datar A. G., Ramanathan P. S., Sankar Das M.*, "Gas-solid chromatographic studies using beryl as adsorbent", *J. Chromatogr.*, **106**, 428 (1975).
532. *Daughtrey E. H., Filchett A. W., Mushak P.*, "Quantitative measurements of inorganic and methylarsenicals by gas-liquid chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **79**, 199 (1975).
533. *Dennison J. E., Freund H.*, "Separation and determination of arsenic trichloride and stannic chloride by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **37**, 1766 (1965).
534. *De Souza T. L. C., Bhatia S. P.*, "Development of calibration systems for measuring total reduced sulfur and sulfur dioxide in ambient concentrations in the parts of billion range", *Anal. Chem.*, **48**, 2234 (1976).
535. *Девягых Г. Г. и др.*, «Хроматографический анализ смесей летучих неорганических гидридов», *Доклады АН СССР* **156**, 1105 (1964).
536. *Dilli S., Patsalides E.*, "Gas chromatography of some oxoranium(IV) tetradentate β -ketoamine chelates", *J. Chromatogr.*, **130**, 251 (1977).
537. *Doran T.*, "Supercritical chromatography", *Proc. Soc., Anal. Chem.*, **11**, 117 (1974).
538. *Dürbeck H. W., Niehaus R.*, "Gas-chromatographische Simultanbestimmung von O₂, N₂, CO, CO₂, N₂O, SO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ im ppm-Bereich. I", *Chromatographia*, **11**, 14 (1978).
539. *Eisenbraut K. J., Sievers R. E.*, "Volatile rare earth chelates", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965).
540. *Eisenbraut K. J., Griest J., Sievers R. E.*, "Ultratrace analysis for beryllium in terrestrial meteoritic and Apollo 11 and 12 lunar samples using electron capture gas chromatography", *Anal. Chem.*, **43**, 203 (1971).
541. *Ellerker R., Lax F., Dee H. J.*, "Gas chromatographic separation of anaerobic gases using porous polymers", *Water Res.*, **1**, 243 (1967).
542. *Eltren O., Peetre I. B., Smith B. E. F.*, "Gas chromatographic investigation of organometallic compounds and their analogues. I. Determination, Calculation and correlation of Kovats' retention indices for tetraalkoxysilanes", *J. Chromatogr.*, **88**, 295 (1974).
543. *Evans C. S., Johnson C. M.*, "The separation of some alkyl se-

- lenium compounds by gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **21**, 202 (1966).
544. *Flegler B. et al.*, "Verteilungsverhalten einiger Diethyldithiophosphinatochelate. Anwendung zur gaschromatographischen Bestimmung des Cadmiums", *Talanta*, **26**, 761 (1979).
545. *Flinn C. G., Aue W. A.*, "Photometric detection of selenium compounds for gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **153**, 49 (1978).
546. *Florence T. M. et al.*, "Beryllium content of NBS standard reference orchard leaves", *Anal. Chem.*, **46**, 1874 (1974).
547. *Fontaine R. et al.*, "Préparation et analyse par chromatographie en phase gazeuse de chélates de thorium et d'uranium", *Chromatographia*, **62**, 337 (1972).
548. *Fontaine R. et al.*, "Utilisation des chélates de dicétones- β par l'analyse quantitative de l'uranium et du thorium", *Anal. Chim. Acta*, **62**, 337 (1972).
549. *Fontaine R. et al.*, "Rétention de chélates métalliques on chromatographie gaz-liquide. Importance relative des phénomènes de dissolution et d'adsorption", *J. Chromatogr.*, **104**, 1 (1975).
550. *Foreman J. K., Gough T. A., Walker E. A.*, "The determination of traces of beryllium in human and rat urine samples by gas chromatography", *Analyst*, **95**, 797 (1970).
551. *Frame G. M. et al.*, "Trace determination of beryllium oxide in biological samples by electron-capture gas chromatography", *Anal. Chem.*, **46**, 534 (1974).
552. *Fresen J. A., Cox F. H., Witter M. J.*, "Determination of fluoride in biological materials by means of gas chromatography", *Pharm. Weekblad Ned.*, **103**, 909 (1968).
553. *Fritz J. S., Chang R. C.*, "Macroporous resins for sorption and chromatographic separation of gases", *Anal. Chem.*, **46**, 938 (1974).
554. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Kimoto T.*, "Rapid separation and determination of rare-earth elements by use of the ligand-vapour gas-chromatographic method", *Talanta*, **23**, 753 (1976).
555. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.*, "Gas chromatography of metal chelates with carrier gas containing ligand vapour", *Talanta*, **18**, 429 (1971).
556. *Fujinaga T., Kuwamoto T., Murai S.*, "Gas chromatography of metal chelates with carrier gas containing ligand vapour. Thorium(IV) trifluoroacetylacetonate", *Anal. Chim. Acta*, **71**, 141 (1974).
557. *Garzo G., Fekete J., Blasco M.*, "Determination of the gas chromatographic retention indices of various organometallic compounds", *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **51**, 359 (1967).
558. *Gawłowski J., Niedzielski J., Wieckowski A.*, "Argon ionisation detector sensitive to hydrogen", *J. Chromatogr.*, **151**, 370 (1978).
559. *Geissler H., Kriegsmann H.*, "Trennflüssigkeiten sur gas-chromatographischen Untersuchung einiger n. Butylzinnverbindungen", *Z. für Chem.*, **5**, 423 (1965).
560. *Gemmer-Colos V., Neeb R.*, "Dialkyldithiocarbamate als Reagentien sur gas-chromatographischen Bestimmung von Metallen. II.

- Bestimmung von Zink, Kupfer und Nickel als Dipropylthiocarbamatochelate nach Ausschütteln aus wässrigen Lösungen", *Z. anal. Chem.*, **293**, 290 (1978).
561. *Genty C. et al.*, "Determination of trace quantities aluminium and chromium in uranium by gas phase chromatography", *Anal. Chem.*, **43**, 235 (1971).
562. *Gerber J. N., Sawyer D. T.*, "Nature of nonspecific interactions in gas-solid chromatography", *Anal. Chem.*, **44**, 1199 (1972).
563. *Glover D. J., Hoffsommer J. C.*, "Gas chromatographic analysis of nitrate and nitrite ions in microgram quantities by conversion to nitrobenzene", *J. Chromatogr.*, **94**, 334 (1974).
564. *Goldbaum A. R., Domanski T. J., Schloegel E. L.*, "The use of a helium ionization detector for the determination of atmospheric gases", *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 394 (1968).
565. *Gosink T. A.*, "Rapid simultaneous determination of picogram quantities of aluminium and chromium from water by gas phase chromatography", *Anal. Chem.*, **47**, 165 (1975).
566. *Greer D. G., Bydatek T. J.*, "Response characterization of the Melpar flame photometric detector for hydrogen sulfide and sulfur dioxide", *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 153 (1973).
567. *Grice H. W., Yates M. L., David D. J.*, "Response characteristics of the Melpar flame photometric detector", *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 90 (1970).
568. *Grossman W. E. L., Eng J., Tong Y. C.*, "Selectivity of a microwave discharge detector in the gas-chromatographic determination of dimethylmercury", *Anal. Chim. Acta*, **60**, 447 (1972).
569. *Grys S.*, "The gas-liquid chromatographic determination of inorganic iodine, iodide and tightly bound iodine in milk", *J. Chromatogr.*, **100**, 43 (1974).
570. *Gudzinowicz B. J., Driscoll J. L.*, "Separation of alkyl/aryl and perfluorinated organoarsenic compounds by gas-liquid chromatography", *J. Gas Chromatogr.*, **1**, N°5, 25 (1963).
- 570a. *Gudzinowicz B. J., Martin H. F.*, "Separation of organo- and organobromoarsenic compounds by gas liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **34**, 648 (1962).
571. *Gupta M. C. et al.*, "Response of the flame ionization detector to nitrogen and oxygen", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 373 (1973).
572. *Hamlin A. G., Iveson G., Phillips T. R.*, "Analysis of volatile inorganic fluorides by gas liquid chromatography", *Anal. Chem.*, **35**, 2037 (1963).
573. *Handy P. R., MacDonald A.*, "New instrumental combustion method for the microdetermination of phosphorus", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **53**, 780 (1970).
574. *Hansen L. C. et al.*, "Rapid analysis for subnanogram amounts of chromium in blood and plasma using electron capture gas chromatography", *Anal. Chem.*, **43**, 349 (1971).
575. *Hartmann C. H., Dimick K. P.*, "Helium detector for permanent gases", *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 163 (1965).
576. *Hashizume T., Sasaki Y.*, "Gas chromatography of sugar phosphates", *Anal. Biochem.*, **15**, 199 (1966).

577. *Hashizume T., Sasaki Y.*, "Determination of orthophosphate by gas chromatography", *Anal. Biochem.*, **21**, 316 (1967).
578. *Hashizume T., Sasaki Y.*, "Base and phosphorus composition analysis by gas chromatography", *Anal. Biochem.*, **24**, 232 (1968).
579. *Hasinski S.*, "Gas-chromatographische Spurenbestimmung der Schwefel- und Phosphorverbindungen. Neue Konstruktion des nichtlöschenden Flammenphotometer Detektors FPD", *Chem. analyt. (PRL)*, **20**, 1135 (1975).
580. *Hasty R. A.*, "A gas chromatographic method for the microdetermination of iodine", *Mikrochim. Acta*, 1971, 348.
581. *Hasty R. A.*, "Gas chromatographic microdetermination of iodine by derivatization with ketones", *Mikrochim. Acta*, **1973**, 621.
582. *Henry F. F., Thorpe T. M.*, "Gas chromatography of the TMS derivatives of arsenic, arsenious and dimethylarsinic acids", *J. Chromatogr.*, **166**, 577 (1978).
583. *Heylman G. W., Pikula J. E.*, "Analysis of methylfluorosilanes from methylpolysiloxanes by gas chromatography", *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 266 (1965).
584. *Hildebrand D. C., Pickett E. E.*, "Determination of the volatility of metal chelates by atomic absorption", *Anal. Chem.*, **47**, 424 (1975).
585. *Hileman F. D. et al.*, "In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns", *Anal. Chem.*, **45**, 1126 (1973).
586. *Hill H. H., Aue W. A.*, "Selective detection of organometallics in gas chromatographic effluents by flame photometry", *J. Chromatogr.*, **74**, 311 (1972).
587. *Hill H. H., Aue W. A.*, "A silicon detector for gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **140**, 1 (1977).
588. *Hill R. D., Gesser H.*, "Flame photometric detection of metal chelates separated by gas chromatography", *J. Gas Chromatogr.*, **1**, No 12, 14 (1963).
589. *Hill D. W., Newell H. A.*, "The variation with polarising voltage of the response to methane, carbon dioxide and nitrous oxide of a macro-argon ionisation detector for gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **32**, 737 (1968).
590. *Hirschmann R. P., Mariani T. L.*, "Synthetic diamond — a solid adsorbent for corrosive gases", *J. Chromatogr.*, **34**, 78 (1968).
591. *Hobo T. et al.*, "Foam separation of parts per billion of methylmercury chloride for subsequent gas-chromatographic determination", *Japan Analyst*, **24**, 288 (1975); *C. A.*, **84**, 169442 (1967).
592. *Hoffmann R. L., List G. R., Evans C. D.*, "Gas-solid chromatographic separation of atmospheric gases on activated alumina", *Nature*, **211**, 965 (1966).
593. *Holland R. V., Board P. W.*, "Determination of ozone by gas chromatography", *Analyst*, **101**, 887 (1976).
594. *Hollis O. L.*, "Separation of gaseous mixtures using porous polyaromatic polymer beads", *Anal. Chem.*, **38**, 309 (1966).
595. *Hollis O. L.*, "Porous polymers used in GC and LC", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 335 (1973).

596. *Iatridis B., Parissakis G.*, "Chlorination and gas chromatographic determination of arsenic in oxides, sulphides, ores and alloys", *J. Chromatogr.*, **122**, 505 (1976).
597. *Iatridis B., Parissakis G.*, "Determination of germanium in oxides, ores and alloys by chlorination and gas chromatography", *Anal. Chem.*, **49**, 909 (1977).
598. *Iatridis B., Kontoyannakos J., Parissakis G.*, "Gas chromatographic determination of tin in oxides, sulphides, minerals and alloys after chlorination", *J. Chromatogr.*, **178**, 277 (1979).
599. *Ikels K. G., Neville J. R.*, "An improved multigas analyzer", *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 222 (1968).
- 599a. *Ives N., Giuffrida L.*, "Investigation of thermionic response for the gas chromatography of organic compounds containing phosphorus, nitrogen, arsenic or chlorine", *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **50**, 1 (1967).
600. *Jacquelot P., Thomas G.*, "Chromatographie en phase gazeuse du trifluoroacetylacetonate de vanadyle (note de lab.)", *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 3167.
601. *Jacquelot P., Thomas G.*, "Chromatographie en phase gazeuse de complexes mixtes de nickel(II) et cobalt(II) avec la trifluoroacetylacetonate et le dimethylformamide", *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 702.
602. *Jacquelot P., Thomas G.*, "Chromatographie en phase gazeuse de quelques chelates de la thenoyltrifluoroacetone", *J. Chromatogr.*, **66**, 721 (1972).
603. *Jacquelot P., Meille J. P., Thomas G.* "Extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse de chelates mixtes de nickel(II) et cobalt(II): complexes metalthenoyltrifluoroacetone-diethylamine", *Anal. Chim. Acta*, **60**, 335 (1972).
604. *Jeffery P. G., Kipping P. J.*, "The determination of constituents of rocks and minerals by gas chromatography. Part I. The determination of carbon dioxide", *Analyst*, **87**, 379 (1962).
- 604a. *Jentzsch D., Otte E.*, "Detektoren in der Gas-Chromatographie", Frankfurt, Akad. Verlagsges. 1970.
605. *Jones P., Nickless G.*, "The estimation of inorganic mercury at low concentration by GC", *J. Chromatogr.*, **76**, 285 (1973).
606. *Jones P., Nickless G.*, "Determination of inorganic mercury by gas-liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **89**, 201 (1974).
607. *Joshi K. C., Pathak V. N.*, "Metal chelates of fluorinated 1,3-diketones and related compounds", *Coord. Chem. Rev.*, **22**, 37 (1977).
608. *Juvet R. S., Durbin R. P.*, "Characterization of flame photometric detector for gas chromatography", *Anal. Chem.*, **38**, 565 (1966).
609. *Kadeg R. D., Christian G. D.*, "Gas chromatographic determination of selected group IV-VI element hydrides", *Anal. Chim. Acta*, **88**, 117 (1977).
610. *Kaiser G. et al.*, "Beitrag zur Optimierung der Chelat-gas-chromatographischen Beryllium-bestimmung in organischen Matrices bei begrenzter Einwaage", *Z. anal. Chem.*, **259**, 257 (1972).

611. *Kaiser R.*, "Wasserbestimmung bis 10^{-9} Gew.-%", *Chromatographia*, **2**, 453 (1969).
- 611a. *Kaiser R.*, "Reversions-Gas-Chromatographie, ein neues Verfahren der Mikrospurenanalyse flüchtiger Stoffe", *Naturwiss.*, **57**, 295 (1970).
- 611b. *Kaiser R.*, "Ultra trace analysis of volatile substances with GC methods in the sub ppm and ppb range down to $10^{-10}\%$ ", *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 227 (1971).
612. *Karayannis N. M., Corwin A. H.*, "Hyper-pressure gas chromatography. VI. Gas chromatography of etioporphyrin-metal(II) chelates", *J. Chromatogr.*, **47**, 247 (1970).
613. *Karayannis N. M., Corwin A. H.*, "Volatilization and separations of metal acetylacetonates at 115°C by hyperpressure gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 251 (1970).
614. *Karayannis N. M. et al.*, "Apparatus and materials for hyper-pressure gas-chromatography of nonvolatile compounds" *Anal. Chem.*, **40**, 1736 (1968).
615. *Kawaguchi H., Sakamoto T., Mizuike A.*, "Emission spectrometric detection of metal chelates separated by gas chromatography", *Talanta*, **20**, 321 (1973).
616. *Kawaguchi H. et al.*, "Gas chromatography of metal chelates of trifluoroacetylacetonone using an emission spectrometric detector", *Japan Analyst*, **22**, 1434 (1970); *C. A.*, **79**, 48 853p (1973).
617. *Keller J. S., Veening H., Willeford B. R.*, "Gas chromatographic separation and determination of isomeric methylbenzenetricarbonylchromium complexes", *Anal. Chem.*, **43**, 1516 (1971).
618. *Kilarzka M.*, "Zastosowanie detektoru wychwytu elektronow EC-1 do chromatograficznej analizy lotnych zwiastkow siarki", *Chem. anal. (PRL)*, **15**, 953 (1970); *C. A.*, **74**, 82 687k (1971).
619. *Киселев А. В., Яшин Я. И.*, Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967.
620. *Kito A., Miyake Y.*, "Gas chromatography of cerium group lanthanide chelates of dipivaloylmethane", *Osaka Kogyo Gijutsu Shakensho Kiho*, **25**, 93 (1974); *C. A.*, **82**, 79965t (1975).
621. *Kito A., Nakane M., Miyake Y.*, "Gas chromatographic and thermogravimetric analyses of metal chelates of 2-picoyl alkyl ketones", *Japan Analyst*, **26**, 19 (1977); *C. A.*, **87**, 33 182k (1977).
622. *Kito A., Nakane M., Miyake Y.*, "Thermogravimetric analyses and gas chromatography of the metal chelates of β -diketones containing alicyclic side chains, I, II", *Japan Analyst*, **27**, 1 (1978); *C. A.*, **88**, 82 975a (1978).
623. *Kito A. et al.*, "Gas chromatography of some metals chelates of 3-alkylacetylacetonates", *Japan Analyst*, **20**, 1363 (1971); *C. A.*, **76**, 54 000n (1972).
624. *Kleinmann A., Neeb R.*, "Gas-chromatographische Trennung und Bestimmung einiger Kationen als Diethylthiophosphinatochelat", *Z. anal. Chem.*, **285**, 107 (1977).
625. *Koch J., Figge K.*, "Zur Analytik von Metallzinnstabilisatoren", *J. Chromatogr.*, **109**, 89 (1975).
626. *Kohlschütter H. W., Hoppe W.*, "Gasadsorptionschromatographie

- mit aktiven Chrom(III)oxyd", *Z. anal. Chem.*, **197**, 133 (1977).
627. *Комаров В. А.*, «Бета-дикетонны и их применение в аналитической химии. Газохроматографическое определение металлов», *Журн. анал. химии*, **31**, 366 (1976).
628. *Kowalski B. R., Isehour T. L., Sievers R. E.*, "Ultratrace mass spectrometric metal analysis using heptafluorodimethyloctanedione chelates", *Anal. Chem.*, **41**, 998 (1969).
629. *Krupcik J. et al.*, "Gas chromatographic separation of some dialkyldithiocarbamates of nickel(II)", *J. Chromatogr.*, **112**, 189 (1975).
630. *Krupcik J. et al.*, "Analysis of divalent metal dialkyldithiocarbamates by gas chromatography and mass spectrometry", *J. Chromatogr.*, **171**, 285 (1979).
631. *Kruse R., Rüssel H. A.*, "Gas-chromatographische Bestimmung des Arsens als Trimethylsilylarsenat in biologischen Material", *Z. anal. Chem.*, **286**, 226 (1977).
632. *Kutal C., Sievers R. E.*, "Rate and equilibrium study of the cis-trans isomerisation of tris(1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedionato)-chromium III in the gas phase", *Inorg. Chem.*, **13**, 897 (1974).
633. *Kuwamoto T.*, "Analytical application of metal chelate compounds in gas chromatography", *Japan Analyst*, **21**, 445 (1972); *C. A.*, **76**, 161 777t (1972).
634. *Kuwamoto T.*, "Gas chromatography of metal compounds in micro- and microgram amounts", *Kagaku*, **30**, 727 (1975); *C. A.*, **84**, 83613k (1976).
635. *Lee M. L., Burrell D.*, "Soluble aluminium in marine and fresh water by gas-liquid chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **66**, 245 (1973).
636. *Lindgren I., Jansson B.*, "Support material effects in gas chromatography analyses of organophosphorus compounds", *J. Chromatogr.*, **106**, 365 (1975).
637. *Lovett J. R., Lee G. F.*, "Analysis of chromium in natural waters by gas chromatography", *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 67 (1976).
638. *Luckow V., Rüssel H. A.*, "Gas chromatographic determination of trace amounts of inorganic mercury", *J. Chromatogr.*, **150**, 187 (1978).
639. *McDonald K. L.*, "Anion analysis by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **44**, 1298 (1972).
640. *MacGee J., Allen K. G.*, "Alkylation and gas chromatography of aqueous inorganic halides", *Anal. Chem.*, **42**, 1672 (1970).
641. *Макаренко В. Г. и др.*, «Газохроматографическое разделение металлоорганических соединений», *Журн. анал. химии*, **30**, 1183 (1975).
642. *Manara G., Tasamasso M.*, "Sieving effects of hornites in gas-adsorption chromatography", *J. Chromatogr.*, **65**, 349 (1972).
643. *Manara G., Taramasso M.*, "Adsorption properties of the surfaces of attapulgite and sepiolite", *J. Chromatogr.*, **77**, 109 (1973).
644. *Masaryk J. et al.*, "Gas chromatographic separation of dithiocarbamates of some metals", *J. Chromatogr.*, **115**, 256 (1975).
645. *Matthews D. R., Shults W. D., Guerin M. R.*, "Extraction-deriva-

- tization gas-chromatographic determination of trace phosphates in aqueous media", *Anal. Chem.*, **43**, 1582 (1971).
646. *Meyer A. et al.*, "Extrem nachweisstarkes gaschromatographisches Bestimmungsverfahren für Selen nach Abtrennung durch Verdampfen im Sauerstoffstrom I. Bestimmung im Reinstkupper", *Z. anal. Chem.*, **281**, 201 (1976).
647. *Michael G., Danne U., Fischer G.*, "Gaschromatographische Untersuchungen der Siliciumtetrahalogenide", *J. Chromatogr.*, **118**, 104 (1976).
648. *Mitchell J. W., Banks C. V.*, "Volatile complexes of some lanthanides and related elements with fluorinated β -diketone and organophosphorous adducts", *Anal. Chim. Acta*, **57**, 415 (1971).
649. *Miyazaki M., Kaneko H.*, "Feasibility of gas-chromatography for ultramicro determination of aluminium in biological materials", *Chem. Pharm. Bull.*, **18**, 1933 (1970).
650. *Miyazaki M. et al.*, "Gas chromatography of copper(II) and nickel(II) chelates of some derivatives of acetylacetone and salicylaldehyde", *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 117 (1966).
651. *Mushak P. et al.*, "Perhalobenzenesulfonates as reagents in the determination of inorganic mercury in various media by gas-liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **87**, 215 (1973).
652. *Myerson A. L., Chludzinski J. J.*, "A gas chromatographic determination of HCN in combustion effluents in the low ppm range", *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 554 (1975).
653. *Nakashima S., Toei K.*, "Determination of ultramicro amounts of selenium by gas chromatography", *Talanta*, **15**, 1475 (1968).
654. *Ncta G., Palombi R.*, "Determination of cyanides and thiocyanates in water by gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **84**, 37 (1973).
655. *Nota G. et al.*, "Determination of complex cyanides in water by gas-chromatography", *J. Chromatogr.*, **123**, 411 (1976).
656. *Noweir M. H., Cholok J.*, "Gas chromatographie determination of beryllium in biological materials and air", *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 927 (1969).
657. *O'Brien T. P., O'Laughlin J. W.*, "Gas chromatography of ternary complexes of manganese(II), iron(II), cobalt(II) and nickel(II) with hexafluoroacetylacetone and di-*n*-butyl sulfoxide", *Talanta*, **23**, 805 (1976).
658. *Okabe H., Splitstone P. L., Ball J. J.*, "Ambient and source sulphur dioxide detector based on fluorescence method", *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **23**, 514 (1974).
659. *O'Laughlin J. W., O'Brien T. P.*, "Synergic extraction of zinc, cadmium and lead with hexafluoroacetyl-acetone and di-*n*-butyl sulphoxide and tri-*n*-butyl phosphate and the gas chromatography of the zinc adduct", *Talanta*, **22**, 587 (1975).
660. *Parissakis G., Iatridis B.*, "GLC determination of silicon in alloys after chlorination with carbon tetrachloride", *Chromatographia*, **10**, 37 (1977).
661. *Parissakis G., Vrantis-Piscos D., Kontoyannakos J.*, "Gas chroma-

- tographic separation of metal chlorides", *Z. anal. Chem.*, **254**, 118 (1971).
662. *Patsalides E., Stevenson B. J., Dilli S.*, "Gas chromatography of transition metal derivatives of the sulphur analogues of 4,4'-(ethane-1,2-salicylidimino)-bis(pent-3-en-2-one)" *J. Chromatogr.*, **173**, 321 (1979).
663. *Peetre I. B.*, "Gas chromatographic investigation of organometallic compounds and their carbon analogues. II. Improved method for calculation of retention indices of tetraalkoxysilanes", *J. Chromatogr.*, **88**, 311 (1974).
664. *Peetre I. B.*, "Gas chromatographic investigation of organometallic compounds and their carbon analogues. II. A study of Kovats retention indices for tetraalkoxysilanes containing bonded alkoxy groups" *J. Chromatogr.*, **90**, 35 (1974).
665. *Pennington S. N.*, "Determination of oxidizing agents by gas chromatography-iodometry", *J. Chromatogr.*, **36**, 400 (1968).
666. *Pescar R. E., Hartmann C. H.*, "Automated gas chromatographic analysis of sulfur pollutants", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 492 (1973).
667. *Phillips C. S. G., Timms P. L.*, "Some applications of gas chromatography in inorganic chemistry", *Anal. Chem.*, **35**, 505, (1963).
668. *Pitak O.*, "Gas Chromatographie anorganischer Fluorverbindungen. I. Gas-Chromatograph für flüchtige korrosive Fluoride", *Chromatographia*, **2**, 304 (1969).
669. *Pitak O.*, "Gas Chromatographie anorganischer Fluorverbindungen. II. Untersuchung über den Wirkungsgrad der Gas-Flüssig-Chromatographie für die Trennung flüchtiger anorganischer korrosiver Fluoride", *Chromatographia*, **2**, 462 (1969).
670. *Pitak O.*, "Gas-Chromatographie anorganischer Fluorverbindungen. III. Untersuchung der Trennung korrosiver anorganischer flüchtiger Fluorverbindungen mittels Gas-Adsorptions-Chromatographie", *Chromatographia*, **3**, 29 (1970).
671. *Pollard F., Nicless G., Uden P. C.*, "Chromatographic studies of silicone compounds. I. Use of a flame ionisation gauge in determination of retention data", *J. Chromatogr.*, **14**, 1 (1964).
672. *Pommier C., Guiochon G.*, "Gas chromatographic analysis of metal carbonyls", *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 486 (1970).
673. *Poole C. F., Evans N. J., Wibberley D. G.*, "Determination of selenium in biological samples by gas-liquid chromatography with electron-capture detection", *J. Chromatogr.*, **136**, 73 (1977).
674. *Przyiazny A., Staszewski R.*, "Wysohocznieniowa chromatografia gazowa i chromatografia plynova w stanie nadkrytycznym", *Chemia analityczna*, **19**, 3 (1974); *C. A.*, **81**, 45021w (1974).
675. *Purer A.*, "A procedure for analysis of impurities in grade-A helium in the parts per billion range", *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 165 (1965).
676. *Putnam R. C., Pu H.*, "Retention indices of organotins II", *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 289 (1965).
677. *Radecki A. et al.*, "Gas liquid chromatographic determination of zinc, copper and nickel in marine bottom sediments", *J. Chromatogr.*, **151**, 259 (1978).

678. *Radziuk B. et al.*, "Determination of alkyl lead compounds in air by gas chromatography and atomic absorption spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, **105**, 255 (1979).
679. *Rambeau G.*, "Dosage de l'ammonia dans un melange d'hydrogene et d'azote par chromatographie gas-solide", *Chimie analytique*, **52**, 774 (1970) *Anal. Chim. Acta.*, **105**, 255 (1979).
680. *Reamer D. C., Zoller W. H., O'Haver T. C.*, "Gas chromatograph-microwave plasma detector for the determination of tetraalkyllead species in the atmosphere", *Anal. Chem.*, **50**, 1449 (1973).
681. *Rezl R., Janak J.*, "Elemental analysis by gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **81**, 233 (1973).
682. *Robbins J. W., Caruso J. A.*, "Multielement analysis of selected elemental hydrides by chromatographically coupled plasma emission spectrometry", *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 360 (1979).
683. *Robinson J. W. et al.*, "The development of a gas chromatograph-furnace atomic absorption combination for the determination of organic lead compounds. Atomization processes in furnace atomizers", *Anal. Chim. Acta*, **92**, 321 (1977).
684. *Rodriguez-Vazquez J. A.*, "Quantitative inorganic analysis by gas chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **73**, 1 (1974).
685. *Rodriguez-Vazquez J. A.*, "Gas-chromatographic determination of organomercury(II) compounds", *Talanta*, **25**, 299 (1978).
686. *Ronkainen P., Denslow J., Leppänen O.*, "The gas chromatographic analysis of some volatile sulfur compounds", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 384 (1973).
687. *Ross R. T., Shafik M. T.*, "The determination of chromium in human urine by gas chromatography using a flame photometric detector with a 425.4 nm filter", *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 46 (1973).
688. *Ross W. D.*, "Detection of metal chelates in gas liquid chromatography by electron capture", *Anal. Chem.*, **35**, 1596 (1963).
689. *Ross W. D., Sievers R. E.*, "Rapid ultra-trace determination of beryllium by gas chromatography", *Talanta*, **15**, 87 (1968).
690. *Ross W. D., Sievers R. E.*, "Quantitative analysis for trace chromium in ferrous alloys by electron capture gas chromatography", *Anal. Chem.*, **41**, 1109 (1969).
691. *Ross W. D., Wheeler G.*, "Quantitative determination of chromium(III) hexafluoroacetylacetonate by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **36**, 266 (1964).
692. *Ross W. D., Sievers R. E., Wheeler G.*, "Quantitative ultratrace analysis of mixtures of metal chelates by gas chromatography", *Anal. Chem.*, **37**, 598 (1965).
693. *Ross W. D. et al.*, "Analysis for aqueous nitrates and nitrites and gaseous oxides of nitrogen by electron capture gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **112**, 719 (1975).
694. *Руденко Б. А., Байдаровцева М. А., Агаева М. А.*, «Проявительная хроматография с парами в качестве подвижной фазы», *Журн. анал. химии*, **30**, 1191 (1975).
695. *Рудневский Н. К. и др.*, «Атомно-абсорбционная спектроскопия в качестве детектора в газовой хроматографии (при опреде-

- лении сурьмы и галлия», Докл. АН СССР, 223, 887 (1975).
696. Rudolph J., Bächmann K., "Inorganic gas chromatography I. Principles and optimization of isothermal separation conditions", *Chromatographia*, 10, 731 (1977).
 697. Rudolph J., Bächmann K., "A gas chromatograph apparatus for the investigation and separation of radioactively labelled inorganic compounds at high temperatures", *Mikrochim. Acta*, 1, 477 (1979).
 698. Rudolph J. et al., "Inorganic gas chromatography at high temperatures", *Mikrochim. Acta*, 1, 1978, 471.
 699. Rüssel H. A., "Gaschromatographische Bestimmung von Halogenid-Ionen", *Angew. Chem.*, 82, 392 (1970).
 700. Rüssel H. A., "Gaschromatographische Fluorbestimmung in Organismaterialien und Körperflüssigkeiten", *Z. anal. Chem.*, 252, 143 (1970).
 701. Rüssel H. A., Tölg G., "Anwendung der Gaschromatographie zur Trennung und Bestimmung anorganischer Stoffe", *Fortschr. chem. Forsch.*, 33, 1 (1972).
 702. Ryan J. J., Dupont J. A., "Identification and determination of the major acids of fruit juices and wines", *J. Agr. Food Chem.*, 21, 45 (1973).
 703. Ryan T. R., Hastings Vogt C. R., "Determination of physiological levels of Cr(III) in urine by gas chromatography", *J. Chromatogr.*, 130, 346 (1977).
 704. Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A., "Determination of traces of copper and aluminium in zinc by gas chromatography with the microwave plasma detector", *J. Chromatogr.*, 121, 383 (1976).
 705. Sakamoto T., Kawaguchi H., Mizuike A., "Gas chromatography of arsenic in soil using the emission spectrometric detector" *Japan Analyst*, 25, 81 (1976); *C. A.*, 84, 178734q (1976).
 706. Sakamoto T. et al., "Gas chromatography of traces of beryllium using the microwave plasma detector", *Japan Analyst*, 25, 85 (1976); *C. A.*, 85, 116082n (1976).
 707. Sakano T., Hori Y., Tomari Y., "Gas chromatographic determination of trace amounts of water in organic solvent containing active chlorine and hydrogen chloride", *J. Chromatogr. Sci.*, 14, 501 (1976).
 708. Saleem M. et al., "Complex formation of antimony trichloride in sodium tetrachloroferrate(III) with excess sodium chloride and determination of thermodynamic parameters by gas chromatography", *Chromatographia*, 8, 699 (1975).
 709. Savory J., Glenn M. T., Ahlstrom J. A., "Studies on the determination of physiological levels of chromium in serum by gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 247 (1972).
 710. Savory J., Mushak P., Sunderman F. W., "Gas chromatographic determination of chromium in serum", *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 674 (1969).
 711. Savory J. et al., "Gas chromatographic micro determination of chromium in biological materials", *Anal. Chem.*, 42, 294 (1970).
 712. Саонов М. Л. и др., «Определение германия в угле с приме-

- нением газовой хроматографии», *Химия твердого топлива*, № 3, 64 (1968).
713. Scaringelli F. P., Rehmke K. H., "Determination of atmospheric concentrations of sulfuric acid aerosol by spectrometry, coulometry and flame photometry", *Anal. Chem.*, 41, 707 (1969).
 714. Segar D. A., "Flameless atomic absorption-gas chromatography", *Anal. Lett.*, 7, 89 (1974).
 715. Semlyen J. A., Phillips C. S. G., "The compilation and correlation of retention data for alkylsilanes, germanes, digermanes and borazoles and some of their hydrocarbon analogues", *J. Chromatogr.*, 18, 1 (1965).
 716. Serravallo F. A., Risby T. H., "Metal selective microwave emission detector for gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 585 (1974).
 717. Serravallo F. A., Risby T. H., "Effect of doping gases on microwave-induced emissive spectrometric detectors for gas chromatography", *Anal. Chem.*, 47, 2141 (1975).
 719. Sevcik J., "Detectors in gas chromatography", *Journal of chromatography library*, Vol. 4, Amsterdam, Elsevier, 1976.
 720. Shatz V. D. et al., "Chromatography of organometallic and organometalloidal derivatives of amino alcohols I. Retention indices of silatranes", *J. Chromatogr.*, 174, 83 (1979).
 721. Shaviat M., "Determination of dialkylmercury compounds by gas chromatography", *J. Chromatogr., Sci.*, 17, 527 (1979).
 722. Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K., "Gas chromatography of diisobutylmethane metal chelates", *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 46, 256 (1968).
 723. Shigematsu T., Matsui M., Utsunomiya K., "Gas chromatography of rare-earth-metal chelates of pivaloyltriisobutylacetone", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 763 (1968); 42, 1278 (1969).
 724. Shimoishi Y., "The determination of selenium in sea water by gas chromatography with electron capture detection", *Anal. Chim. Acta*, 64, 465 (1973).
 725. Shimoishi Y., "The gas-chromatographic determination of selenium(IV) and total selenium in milk, milk products and albumin with 1,2-diamino-4-nitrobenzene", *Analyst*, 101, 298 (1976).
 726. Shimoishi Y., "Some 1,2-diaminobenzene derivatives as reagents for gas chromatographic determination of selenium with an electron-capture detector", *J. Chromatogr.*, 136, 85 (1977).
 727. Shimoishi Y., Toei K., "Gas chromatographic determination of ultramicro amounts of selenium in pure sulphuric acid", *Talanta*, 17, 165 (1970).
 728. Shimoishi Y., Toei K., "The gas chromatographic determination of selenium(IV) and total selenium in natural waters with 1,2-diamino-3,5-dibromobenzene", *Anal. Chim. Acta.*, 100, 65 (1978).
 729. Sie S. T., Bleumer J. P. A., Rijnders G. W. A., "Gas-chromatographic separation of inorganic chlorides and its application to metal analysis II. Determination of silicon in iron and steel", *Separ. Sci.*, 2, 645 (1967).
 730. Sie S. T., Bleumer J. P. A., Rijnders G. W. A., "Gas-chromatographic separation of inorganic chlorides and its application to

- metal analysis. III. Determination of silicon and tin in non-ferrous alloys", *Separ. Sci.*, **3**, 165 (1968).
731. *Sieck R. F., Banks C. V.*, "Gas chromatography of volatile mixed-ligand complexes of the lanthanides", *Anal. Chem.*, **44**, 2307 (1972).
732. *Sieck R. et al.*, "Determination of uranyl and thorium IV by gas chromatography of volatile mixed-ligand complexes", *Anal. Chem.*, **43**, 913 (1971).
733. *Sievers R. E., Connolly J. W., Ross W. D.*, "Metal analysis by gas chromatography of chelates of heptafluorodimethyloctanedione", *J. Gas Chromatog.*, **5**, 241 (1967).
734. *Sievers R. E. et al.*, "Microanalysis by gas chromatography: Determination of metals in lunar dust and rock", VI. Intern. Symp. Mikrochem. Graz Vol. B, 247 (1970).
735. *Soderquist L. J., Crosby D. G.*, "Determination of triphenyltin hydroxide and its degradation products in water", *Anal. Chem.*, **50**, 1435 (1972).
736. *Sokolov D. N. et al.*, "Sorption effects in columns in the gas chromatography of copper trifluoroacetylacetonate", *J. Chromatogr.*, **155**, 241 (1978).
737. *Sowinski E. J., Suffelt I. H.*, "Characterization of a Melpar flame photometric-gas chromatographic system for application to boron hydrides", *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 632 (1971).
738. *Sowinski E. J., Suffelt I. H.*, "Programmed temperature gas chromatography of boron hydrides", *Anal. Chem.*, **44**, 2237 (1972).
739. *Sowinski E. J., Suffelt I. H.*, "Gas chromatographic detection and confirmation of volatile boron hydrides at trace levels", *Anal. Chem.*, **46**, 1218 (1974).
740. *Srinivasan S. R. et al.*, "Determination of sulphate in glycosamine glycans by gas chromatography", *Anal. Biochem.*, **35**, 398 (1970).
741. *Schaefer B. A.*, "Analysis of inorganic sulfur compounds by flame ionisation detector", *Anal. Chem.*, **42**, 448 (1970).
742. *Schaefer B. A.*, "Response of the flame ionization detector to oxygen and nitrous oxide", *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 110 (1972).
743. *Schaefer B. A.*, "Response of the flame ionization detector to water and formic acid", *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 86 (1975).
744. *Schaefer B. A., Douglas D. M.*, "Response of the flame ionization detector to carbon monoxide and carbon dioxide", *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 612 (1971).
745. *Schaefer M. L. et al.*, "Method for the estimation of methylmercuric compounds in fish", *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 1079 (1975).
746. *Schnecko H., Eisenbach C. D., Kearn W.*, "Indirect qualitative determination of organolithium compounds by gas chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 219 (1976).
747. *Schneider H., Neeb R.*, "Gas-chromatographische Elementanalyse über Di(trifluoräthyl)dithiocarbamat-chelate. IV. Die Verteilung der Di(trifluoräthyl)dithiocarbamate des CuII, NiII, CoIII, FeII, BiIII, PbII und SbIII zwischen wässrigen Lösungen und Chlo-

- roform. Extraktive gas-chromatographische Simultanbestimmung von Blei und Wismut", *Z. anal. Chem.* **293**, 11 (1978).
748. *Schuphan I., Ballschnüder K., Tölg G.*, "Polychlorierte Verbindungen und ihre Verwendung zur gas-chromatographischen Bestimmung von Elementen im ng-Bereich. I. Polychlorierte Xantogenate und ihre Anwendung zur Nickel-Bestimmung", *Z. anal. Chemie*, **255**, 116 (1971).
749. *Schwarberg J. E., Moshier R. W.*, "Feasibility of gas-liquid chromatography for quantitative determination of Al(III), In(III) and Be(II)-trifluoroacetyl acetonates", *Talanta*, **11**, 1213 (1964).
750. *Schwarberg J. E., Sievers R. E., Moshier R. W.*, "Gas chromatographic and related properties of the alkaline earth chelates with 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione", *Anal. Chem.*, **42**, 1828 (1970).
751. *Schwedt G.*, "Chromatography in inorganic trace analysis", *Topics in Current Chemistry*, **85**, 159 (1976).
752. *Schwedt G., Rüssel H. A.*, "Gas-Chromatographische Bestimmung von Arsen als Triphenylarsan", *Chromatographia*, **5**, 242 (1972).
- 752a. *Schwedt G., Rüssel H. A.*, "Gas-Chromatographie von Tl, Se, Te, Hg, As, Sb, Bi, Sn als Phenylverbindungen", *Z. anal. Chem.*, **264**, 301 (1973).
753. *Steffen A., Bächmann K.*, "Gas chromatographic study of volatile oxides and hydroxides of Te, Re, Ru, Os and Ir. I. Investigation of isothermal gas chromatography", *Talanta*, **25**, 551 (1978).
754. *Stephen W. J.*, "Gas chromatography of metal chelates", *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **9**, 137 (1972).
755. *Stephen W. J., Thomson I. J., Uden C.*, "Gas-chromatography of transition-metal monothioacetylacetonates", *Chem. Commun.*, **1969**, 269.
756. *Stetter J. R., Rutt D. R., Blurton K. F.*, "Portable gas chromatograph and electrochemical detector for carbon monoxide", *Anal. Chem.*, **48**, 924 (1976).
757. *Stevens R. K., O'Keefe A. E., Ortman G. C.*, "Absolute calibration of a flame photometric detector to volatile sulfur compounds at sub-part-per-million-levels", *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 652 (1969).
758. *Stijve T., Cardinale E.*, "Rapid determination of selenium in various substrates by electron capture gas-liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, **109**, 239 (1975).
759. *Tadmor J.*, "Gas chromatography in organic chemistry", *Chromatogr. Rev.*, **5**, 223 (1963).
760. *Taitiro F., Tooru K., Shigeo M.*, "Gas chromatography of metal chelates with carrier gas containing ligand vapour", *Talanta*, **18**, 429 (1971).
761. *Talmi Y.*, "The rapid sub-picogram determination of volatile organomercury compounds by gas chromatography with a microwave emission spectrometric detector system", *Anal. Chim. Acta*, **74**, 107 (1975).
762. *Talmi Y., Andren A. W.*, "Determination of selenium in environ-

- mental samples using GC with a microwave emission spectrometric detector system", *Anal. Chem.*, **46**, 2122 (1974).
763. *Talmi Y., Bostick D. T.*, "Determination of alkylarsonic acids in pesticide and environmental samples by gas chromatography with a microwave emission spectrometric detection system", *Anal. Chem.*, **47**, 2145 (1975).
764. *Talmi Y., Norvell V. E.*, "Determination of arsenic and antimony in environmental samples using gas chromatography with a microwave emission spectrometric system", *Anal. Chem.*, **47**, 1510 (1975).
765. *Tanaka M., Shono T., Shiura K.*, "Thermogravimetric analysis and gas chromatography of rare earth chelates of trifluoroacetyl-pivaloylmethane", *Anal. Chim. Acta*, **43**, 157 (1968).
766. *Tanikawa K.*, "Organometallic compounds X. Behaviour of β -diketone-metal chelates in gas chromatography and effect of chelate stability on detection sensitivity", *Japan Analyst*, **25**, 721 (1976); *C. A.*, **87**, 47 626v (1977).
767. *Tanikawa K., Ochi H., Arakawa K.*, "Gas chromatographic analysis of metal pivaloyltrifluoroacetates", *Japan Analyst*, **19**, 1669 (1970); *C. A.*, **75**, 80 594b (1971).
768. *Tanner R. L., Fajer R., Gaffney J.*, "Determination of parts-per-billion concentrations of aqueous nitrate by derivatization gas chromatography with electron capture detection", *Anal. Chem.*, **51**, 865 (1979).
769. *Tavlaridis A., Neeb R.*, "Gas-chromatographische Multielement-analyse mit einfachen und fluorierten Diäthylthiocarbamaten", *Z. anal. Chem.*, **282**, 17 (1976).
770. *Tavlaridis A., Neeb R.*, "Gas-chromatographische Elementanalyse über Di(trifluoräthyl)dithiocarbamatochelat II. Das gas-chromatographische Verhalten einiger Di(trifluoräthyl)dithiocarbamatochelat", *Z. anal. Chem.*, **292**, 199 (1978).
771. *Tavlaridis A., Neeb R.*, "Dialkyldithiocarbamate als Reagentien zur gas-chromatographischen Bestimmung von Metallen I. Thermisches Verhalten, Dampfdrucke und Gas-Chromatographie einiger Dialkyldithiocarbamatochelat", *Z. anal. Chem.*, **293**, 211 (1978).
772. *Taylor M. L., Arnold E. L.*, "Ultratrace determination of metals in biological specimens — quantitative determination of beryllium by gas-chromatography", *Anal. Chem.*, **43**, 1328 (1971).
773. *Taylor M. L., Arnold E. L., Sievers R. E.*, "Rapid microanalysis for beryllium in biological fluids by gas chromatography", *Anal. Lett.*, **1**, 735 (1968).
774. *Tesarrik K., Krejci M.*, "Chromatographic determination of carbon monoxide below the 1 ppm level", *J. Chromatogr.*, **91**, 539 (1974).
775. *Tesch J. W., Rehg W. R., Sievers R. E.*, "Microdetermination of nitrates and nitrites in saliva, blood water and suspended particulates in air by gas chromatography", *J. Chromatogr.*, **126**, 743 (1976).
776. *Thornsberry W. L.*, "Isothermal gas chromatographic separation of carbon dioxide, carbon oxysulfide, hydrogen sulfide, carbon disulfide and sulfur dioxide", *Anal. Chem.*, **43**, 452 (1971).

777. *Tohyama I., Otozai K.*, "High-temperature gas-chromatography of some inorganic chlorides", *Z. anal. Chem.*, **262**, 346 (1972).
778. *Tohyama I., Otozai K.*, "Gas chromatography of SiCl_4 , GeCl_4 , TiCl_4 ", *Z. anal. Chem.*, **271**, 117 (1974).
779. *Tonge B. L.*, "The gas chromatographic analysis of butyl-, octyl- and phenyltin halides", *J. Chromatogr.*, **19**, 182 (1965).
780. *Tourres D. A.*, "Trace determination of hydrogen sulfide and sulfur dioxide by rapid, on-line gas chromatography", *Chromatographia*, **5**, 441 (1972).
781. *Tsalas S., Bächmann K.*, "Inorganic gas chromatography — the separation of volatile chlorides by thermochromatography combined with complex formation", *Anal. Chim. Acta*, **98**, 17 (1978).
782. *Tsitsishvili G. V., et al.*, "Chromatographic properties of type-X zeolites containing alkali-earth metal cations", *Chromatographia*, **6**, 366 (1973).
783. *Uden P. C., Blesel K.*, "Resolution of volatile, $\text{N,N}'$ -2,3-butylene-bis(trifluoroacetylacetone iminato)copper(II), -nickel(II) and -palladium(II) chelates by gas-liquid chromatography", *Inorg. Chem.*, **12**, 352 (1973).
784. *Uden P. C., Henderson D. E.*, "Non-fluorinated tetradentate β -ketoamines as derivatizing ligands for the gas chromatographic analysis of Cu(II), Ni(II) and Pd(II)", *J. Chromatogr.*, **99**, 309 (1974).
785. *Uden P. C., Henderson D. E.*, "Determination of metals by chromatography of metal complexes. A review", *Analyst*, **102**, 889 (1977).
786. *Uden P. C., Jenkins C. R.*, "Adsorption and displacement effects in the gas-chromatography of metal β -diketonates", *Talanta*, **16**, 893 (1969).
787. *Uden P. C., Waldman B. A.*, "Gas chromatography of transition metal salicylaldimine complexes", *Anal. Lett.*, **8**, 91 (1975).
788. *Uden P. C., Henderson D. E., Burgett C. A.*, "Trace copper and nickel chelate detection by electron capture gas chromatography", *Anal. Lett.*, **7**, 807 (1974).
789. *Uden P. C., Henderson D. E., Kamalizad A.*, "Electron capture gas chromatographic determination of copper and nickel β -ketoamine chelates", *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 591 (1974).
790. *Uhlemann et al.*, "Synthese, Koordinationschemie und analytische Anwendung von Monothi- β -diketonen", *Z. Chemie*, **11**, 401 (1971).
791. *Utsunomiya K.*, "Gas chromatography of rare earth chelates of isobutyrylpivaloylmethane", *Anal. Chim. Acta*, **59**, 147 (1972).
792. *Utsunomiya K., Shigematsu T.*, "Thermogravimetric and gas-chromatographic study of neodymium, gadolinium and erbium β -diketone chelates", *Anal. Chim. Acta*, **58**, 411 (1972).
793. *Valentour J. C., Aggarwal V., Sunshine I.*, "Sensitive gas chromatographic determination of cyanide", *Anal. Chem.*, **46**, 924 (1974).
794. *Veening H., Bachmann W. E., Wilkinson D. M.*, "Preparation and gas chromatography of cobalt(III) and ruthenium(III) fluoroacetylacetonates", *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 248 (1967).

795. *Vierkorn-Rudolph B. et al.*, "Determination of small concentration of HCl by derivative formation — a problem and how it might be solved", *Talanta*, **26**, 755 (1979).
796. *Warren J., Smeeth A. G.*, "Thermal studies and gas chromatography of some metal diketonates", *Proc. Soc., Anal. Chem.*, **9**, 194 (1972).
797. *Watts J. O. et al.*, "Simplified method for gas-liquid chromatographic determination of methylmercury in fish and shellfish", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 1226 (1976).
798. *Wells J., Cimbura G.*, "The determination of elevated bromide levels in blood by gas chromatography", *J. Forensic Sci.*, **18**, 437 (1973).
799. *Wiese P. M., Hanson R. H.*, "Gas chromatographic analysis of aqueous phosphate by reaction gas chromatography", *Anal. Chem.*, **44**, 2393 (1972).
800. *Winasor D. L., Bonner Lenton M.*, "Elemental analysis of gas chromatographic effluents with an inductively coupled plasma", *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 492 (1979).
801. *Withers M. K.*, "Reduction of tailing due to aluminum tubing used for gas chromatographic columns", *J. Chromatogr.*, **80**, 124 (1973).
- 801a. *Wilke J., Losse A., Sackmann H.*, "Beitrag zur Gaschromatographie der Tetrachloride SiCl_4 , SnCl_4 und TiCl_4 ", *J. Chromatogr.*, **18**, 482 (1965).
802. *Wolf W. R.*, "Coupled gas chromatography — atomic absorption spectrometry for the nanogram determination of chromium", *Anal. Chem.*, **48**, 1717 (1978).
803. *Wolf W. R.*, "Coupled gas chromatography — atomic absorption spectrometry", *J. Chromatogr.*, **134**, 159 (1977).
804. *Wolf W. R., Sievers R. E., Brown G. H.*, "Vapour pressure measurements and gas chromatographic studies of the solution thermodynamics of metal β -diketonates", *Inorg. Chem.*, **11**, 1995 (1972).
805. *Wolf W. R. et al.*, "Determination of chromium and beryllium at the picogram level by gas chromatography-mass spectrometry", *Anal. Chem.*, **44**, 616 (1972).
806. *Wu H. F. F. et al.*, "Determination of silicate anions by gas chromatographic separation and mass spectrometric identification of their trimethylsilyl derivatives", *J. Chromatogr.*, **48**, 515 (1970).
807. *Youdina I., Youzhelevski Y., Sakodynsky K.*, "Chromatographic analysis of methyl(propyl) dimethylcyclosiloxanes", *J. Chromatogr.*, **38**, 940 (1968).
808. *Young J. W., Christian G. D.*, "Gas chromatographic determination of selenium", *Anal. Chim. Acta*, **65**, 127 (1973).
809. *Zado F. M., Juvet R. S.*, "A new selective nonselective flame photometric detector for gas chromatography", *Anal. Chem.*, **38**, 569 (1966).
810. *Zarnegar P., Mushak P.*, "Quantitative measurements in inorganic mercury and organomercurials in water and biological media by gas-liquid chromatography", *Anal. Chim. Acta*, **69**, 389 (1974).

811. *Zerba E. N., Ruveda M. A., Libertella R.*, "Organophosphorus liquid phases: characterization and application to the gas chromatographic analysis of organophosphorus compounds", *J. Chromatogr.*, **108**, 380 (1975).
812. *Zielinski E.*, "Zastosowanie detektoru argonowotriodowego z preparatem ^{63}Ni do oznaczen chromatografiicznych siarkowodoru, dwutlenku siarki i tlensiarczaku wegla", *Chem. Anal. (PRL)*, **14**, 521 (1969); *C. A.*, **71**, 87 393t (1969).
813. *Zvara I. et al.*, "Thermochromatography of bromides. A proposed technique for the study of transactinide element chemistry", *J. Chromatogr.*, **103**, 77 (1975).
814. *Zvarova T. S., Zvara I.*, "Separation of rare-earth elements by gas chromatography of their chlorides", *J. Chromatogr.*, **44**, 604 (1969).

Дополнительная литература *

Общие вопросы хроматографии

- Киселев А. В., Яшин Я. И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография — М.: Химия, 1979.
- Сакодынский К. И., Панина Л. И.* Полимерные сорбенты в молекулярной хроматографии. — М.: Наука, 1977.
- Айвазов Б. В.* Практическое руководство по хроматографии. — М.: Высшая школа, 1968.
- Набыванец Б. И., Мазуренко Е. А.* Хроматографический анализ. — Киев, Вища школа, 1979.
- Уильямс У. Дж.* Анализ анионов. Пер. с англ. — М.: Химия, 1982.

Газовая хроматография

- Айвазов Б. В.* Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977.
- Анвяер Б. И., Другов Ю. С.* Газовая хроматография неорганических веществ. — М.: Химия, 1976.
- Березкин В. Г.* Аналитическая реакционная газовая хроматография. — М.: Наука, 1976.
- Березкин В. Г., Татаринский В. С.* Газо-хроматографические методы анализа примесей. — М.: Наука, 1970.
- Березкин В. Г.* Химические методы в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1980.
- Бражников В. В.* Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974.
- Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н.* Качественный газохроматографический анализ. — М.: Наука, 1978.
- Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф.* Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975.

* Составлена переводчиком Б. И. Анвяером.

- Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974.
- Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды. — М.: Наука, 1974.
- Джеффри П., Киппинг П. Анализ газов методами газовой хроматографии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.
- Иванова Н. Т., Франгулян Л. А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. — М.: Химия, 1979.
- Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975.
- Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1978.
- Ротин В. А. Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии. — М.: Атомиздат, 1974.
- Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978.
- Соколов Д. Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. — М.: Наука, 1970.
- Фарзане Н. Г., Илясов Л. В. Автоматические детекторы газов. — М.: Энергия, 1972.
- Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976.

Различные варианты хроматографии

- Белявская Т. А., Большова Т. А. Хроматографический анализ неорганических веществ. — М.: Изд. МГУ, 1970.
- Волынец М. П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. — М.: Наука, 1974.
- Детерман Г. Гель-хроматография. — М.: Мир, 1970.
- Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. Пер. с англ. — М.: Мир, 1981.
- Морозов А. А. Хроматография в неорганическом анализе. — М.: Высшая школа, 1972.
- Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Риман В., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973.
- Робертс Т. Радиохроматография. Пер. с англ. — М.: Мир, 1981.
- Сенявин М. М., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В., Галкина Н. К., Комарова И. В., Никашина В. А. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. — М.: Наука, 1972.
- Шемакин Ф. М., Степин В. В. Ионнообменный хроматографический анализ металлов. — М.: Металлургия, 1970.
- Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. — М.: Химия, 1980.
- Чащина О. В. Ионнообменное концентрирование в анализе микропримесей. Томск, Изд. Томского ун-та, 1980.
- Экстракционная хроматография. Пер. с англ./Под ред. Т. Брауна и Герсини. — М.: Мир, 1978.

Обзоры

Газовая хроматография

- Бескова Г. С. Применение хроматографии в азотной промышленности. Сб. «Хроматография», т. 2 (Итоги науки и техники). — М.: ВИНТИ, 1978, с. 158.
- Другов Ю. С. Развитие методов газохроматографического анализа неорганических соединений. Ж. анал. химии, 35, 559 (1980).
- Жуховицкий А. А., Гугля В. Г., Соколов Д. Н., Анваер Б. И. Практика и перспективы применения газовой хроматографии в металлургии. Ж. Всес. хим. общ. им. Менделеева, 16, 565 (1971).
- Охотников В. П., Ротин В. А., Хохлов В. Н., Юсфин В. С. Новые хроматографические методы определения микропримесей в газах. Сб. «Хроматография», т. 2 (Итоги науки и техники), — М.: ВИНТИ, 1978, с. 28.
- Черноплекова В. А., Сахаров В. М., Сакодинский К. И. Газовая хроматография металлоорганических соединений I—IV групп периодической системы. Успехи химии, 42, 2274 (1973).
- Андроникашвили Т. Г. Применение цеолитов в газовой хроматографии. Ж. Всес. хим. общ. им. Менделеева, 28, 96 (1983).
- Цицишвили Г. В. Адсорбционные, хроматографические и спектральные свойства высококремнистых молекулярных сит. — Тбилиси: Мецниереба, 1979.
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Цеолиты в газоадсорбционной хроматографии. Сб. «Успехи хроматографии». — М.: Наука, 1972, с. 226.

Различные виды хроматографии

- Барсукова К. В., Мясоедов В. Ф. Использование неорганических сорбентов для выделения, разделения и очистки трансплутониевых элементов. Радиохимия, 23, 489 (1981).
- Белявская Т. А., Брыкина Г. Д., Большова Т. А., Иванова Н. Ю. Основные направления применения ионообменных сорбентов в аналитической химии. Сб. «Ионный обмен». — М.: 1981, с. 248.
- Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б. Хромато-флуориметрические методы определения микроколичеств органических веществ. Журн. анал. химии, 37, 701 (1982).
- Мартыненко Л. И. Хроматографическое разделение смесей редкоземельных элементов. Сб. «Ионный обмен». — М.: 1981, с. 183.
- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии. Журн. анал. химии, 37, 499 (1982).
- Шпигун О. А., Золотов Ю. А. Ионная хроматография — метод быстрого избирательного определения ионов. Заводск. лаб., 48, 4 (1982).

*Анализ неорганических соединений
методом газовой хроматографии*

Анализ низкокипящих газов

- Беляева О. В., Гладкий Н. Ф., Николаев В. А., Тимофеев Б. Д.* Газохроматографический анализ азотсодержащих газовых смесей. Заводск. лаб., **47**, 19 (1981).
- Бодрина Д. Э., Ковалев Л. В., Адамия Т. В., Краснова Г. А.* Газохроматографическое определение примесей в гелии и водороде. Заводск. лаб., **46**, 216 (1980).
- Воробьев В. В., Руссо Л. П., Цирлин А. М., Измайлова Е. А., Тимохина З. П.* Хроматографическое определение микропримесей в гелии и водороде. Заводск. лаб., **47**, 15 (1981).
- Дмитриев М. Т., Колесников Г. М.* О газохроматографическом определении окиси углерода в атмосферном воздухе. Гигиена и санитария, № 3, **53** (1980).
- Маргулис М. А., Гальперина Э. Г., Алексеева Т. В.* К вопросу об анализе двуокиси углерода на молекулярных ситах. Журн. физ. химии, **54**, 236 (1980).
- Морозова Л. Н., Матяш Ю. И., Стрельникова Е. Б.* Хроматографический метод определения воды и двуокиси углерода в газообразном гелии. Заводск. лаб., **47**, 18 (1981).
- Новикова Л. Г., Титова Н. В., Дацкевич А. А., Ковалев Л. В.* Система контроля примесей в кислороде на основе теплостатического накопителя и высокочувствительного детектора. Сб. «Автоматизированные системы управления в нефтяной и газовой промышленности», Киев, 1981, с. 43.
- Руденко Б. А.* Газохроматографическое определение диоксида углерода в морской воде. Журн. анал. химии, **37**, 1037 (1982).
- Руденко Б. А., Белов В. Ф., Шоромов Н. П.* Газохроматографическое измерение концентрации двуокиси углерода в атмосферном воздухе. Журн. анал. химии, **36**, 1742 (1981).
- Саратова С. Д., Остроушко В. И.* Усовершенствование хроматографического анализа газовых смесей углеводородных и неуглеводородных компонентов. Заводск. лаб., **46**, 702 (1980).
- Стрильчук Л. В., Банах О. С., Андроникашвили Т. Г.* Использование газа-носителя азота для разделения аргона и кислорода на цеолитах типа Y. Изв. АН Груз. ССР, сер. хим., **7**, 45 (1981).
- Трифачев Ю. М., Осипова Р. Е.* Хроматографическое определение аргона в природном газе. Заводск. лаб., **47**, 22 (1981).
- Усвяцов А. А., Генкина Е. В., Славнова А. С., Зенкина Н. Г., Веремьева Н. Г.* Хроматографический анализ смеси газов O, O₂, Сб. «Производство органических продуктов» (Труды ГИАП). — М.: 1981, с. 47.

**Определение в различных твердых материалах водорода,
азота и углерода**

- Айзенберг А. Н., Богданова Г. Г.* Газохроматографическое определение содержания азота в огнеупорных материалах. Огнеупоры, № 12, **47** (1981).
- Гомес Уррако А., Гугля В. Г., Маркин А. Н.* Установка для хроматографического определения азота в шлаках методом окислительного сплавления. Сб. «Современные методы химико-аналитического контроля». — М.: 1980, с. 101.
- Гугля В. Г., Гомес Уррако А.* Определение малых содержаний водорода в металлах методом низкотемпературной экстракции. Заводск. лаб., **46**, 490 (1980).
- Гугля В. Г., Гомес Уррако А., Зайцева А. М.* Применение пироэлектрического катарометра для определения малых содержаний водорода в металлах. Журн. физ. химии, **54**, 2928 (1980).
- Езиков В. А., Бузин Ю. И., Чучмарев С. К.* Хроматографическое определение содержания водорода в эмалируемых металлах. Журн. физ. химии, **54**, 2933 (1980).
- Иванова Н. Т., Пригожина Л. Д., Воеводина В. В., Малаховский Ю. В., Жаров Б. В., Франгулян Л. А.* Газохроматографическое определение общего углерода в гидридах мышьяка, кремния, фосфора и бора. Журн. анал. химии, **36**, 672 (1981).
- Никольский В. А., Марков В. К., Евсеева Т. И., Черственкова Е. П.* Газохроматографический метод определения углерода в металлическом уране. Сб. «Химия урана». — М.: 1981, с. 424.

Анализ металлоорганических соединений

- Антонова Н. Н., Иванова Н. Т., Бочкарев В. Н.* Газохроматографический анализ алкилированных продуктов алюминия. Сб. «Успехи газовой хроматографии», вып. 6, Казань, 1981, с. 278.
- Дергач Э. А.* Газохроматографическое определение окиси бис(трибутил)олова в воздухе. Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, **41** (1981).
- Дорогов В. Б., Канаева А. А.* Газохроматографическое определение содержания тетраэтилсвинца в воздухе. Сб.: «Современные методы определения токсических веществ в атмосферном воздухе» — М.: 1981, с. 57.
- Забаирова Р. А., Бортников Г. Н., Горина Ф. А., Бочкарев В. Н., Самарин К. М.* Газохроматографические методы аналитического контроля производства тетраэтилсвинца. Журн. анал. химии, **35**, 187 (1980).
- Забаирова Р. А., Бортников Г. Н., Горина Ф. А., Самарин К. М.* Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца. Журн. анал. химии, **36**, 188 (1981).
- Карабанов Н. Т., Прохорова Л. Ю.* Исследование неподвижных жидких фаз для газохроматографического разделения металлоорганических соединений хрома и ванадия. Сб. «Физико-химические методы анализа», Горький, 1981, с. 72.

- Кириш С. И., Гайнов А. В., Кузьмичев А. И., Шмуйлович С. М., Карбанов Н. Т. Идентификация примесей в тетраэтилсвинце сочетанием методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Журн. анал. химии, 36, 1855 (1981).
- Шушунова А. Ф., Демарин В. Г., Макин Г. И., Склемина В. В., Рудневский Е. К., Александров Ю. А. Сочетание газовой хроматографии и атомно-абсорбционной спектрометрии для анализа металлоорганических соединений таллия и индия. Журн. анал. химии, 35, 349 (1980).

Анализ различных неорганических соединений

- Ежелева А. Е., Малыгина Л. С., Чурбанов М. Ф. Газохроматографическое определение примесей неорганических веществ в моносилане. Журн. анал. химии, 35, 1972 (1980).
- Ежелева А. Е., Малыгина Л. С., Чурбанов М. Ф. Газохроматографический анализ реакционноспособных серусодержащих соединений на уровне микроконцентраций. Сб. «Получение и анализ чистых веществ», Горький, 1980, с. 75.
- Крылов В. А., Салганский Ю. М., Макаров В. Е., Соколова Г. В., Баруцков С. К. Газохроматографический анализ высокочистого трихлорсилана. Сб. «Успехи газовой хроматографии», вып. 6, Казань, 1981, с. 271.
- Лугинин В. А., Самсонов А. Е., Церковницкая И. А. Определение карбонила никеля в воздухе методом реакционной газовой хроматографии. Сб. «Проблемы современной аналитической химии», вып. 3. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1981, стр. 104.
- Мусатова Ю. Г., Шувалова Л. П., Трофимов Ю. М. Газохроматографический метод определения мышьяка в термической фосфорной кислоте. Заводск. лаб., 48, 18 (1982).
- Голубцова В. Ю., Лучинкин В. В., Мартыненко Л. И., Разделение смесей РЗЭ методом газовой хроматографии с использованием диваловилметана в качестве комплексообразующего агента. Журн. неорг. химии, 26, 933 (1981).
- Кириченко В. Е., Баженова Л. Н., Никольский А. Л., Пашкевич К. И. Газожидкостная хроматография фторалкилсодержащих моно- и β-дикетонатов и β-аминовинилтионатов никеля. Журн. анал. химии, 37, 289 (1982).

Методы термохроматографического разделения элементов

- Адилбаш М., Баяр Б., Воцилка И., Зайцева Н. Г., Ковалев А. С., Ковач З., Новгородов А. Ф., Фоминых М. И. Газотермохроматографическое выделение ультрамикроколичеств спалогенных радионуклидов. Материалы Всес. конф. по анализу редких элементов (1977). Радиохимия, 21, 296 (1979).
- Айхлер Б. Исследование распределения некоторых продуктов ядерных реакций без носителей методом хроматографии в потоке водорода. Сообщ. Объедин. ин-та ядерных исследований Р12-6662. Дубна, 1972, 22 стр.

- Жуйков Б. Л. Разделение летучих элементов и окислов: термохроматография и использование химических фильтров. Сообщ. Объедин. ин-та ядерных исследований, № 63, 1982, 20 стр.
- Зварова Т. С. Газоадсорбционная хроматография комплексов хлоридов лантаноидных элементов с хлористым алюминием. Объедин. ин-т ядерных исследований Р-6477. Дубна, 1972, 7 стр.
- Хан Хен Мо, Авдеева Н. С., Лебедев Н. А., Новгородов А. Ф., Халкин В. А. Ускоренное хроматографическое разделение суммы спалогенных лантаноидов. Радиохимия, 22, 851 (1980).

Различные варианты хроматографического анализа

- Антипин Н. М., Федосеевский В. В., Шостаковский М. Ф., Зуев В. В., Корнеев, Храпова Н. М. Анализ некоторых алюминийорганических мономеров методом гель-проникающей хроматографии. Доклады АН СССР, 256, 396 (1981).
- Бардин В. В., Мохов А. А., Шичко В. А. Определение микроколичеств арсенат- и фосфат-ионов методом бумажной пиковой хроматографии. Журн. анал. химии, 36, 1657 (1981).
- Гнатишин О. М., Хроматографическое отделение тория от бериллия и цинка. Укр. хим. журн., 47, 998 (1981).
- Деркач Л. В., Камерзан Т. Е., Хроматографическое изучение поведения водных растворов компонентов, образующих гетерополисоединения селена(IV) и теллура(IV). (Журн. неорг. химии, 26, 2506 (1981)).
- Катаева С. Е. Определение цинка и свинца в водных средах, имитирующих пищевые продукты, методом хроматографии в тонком слое сорбента. Гигиена и санитария, № 5, 60 (1982).
- Лебедева Г. Г., Викторова М. Е. Определение тантала в каситеритах и вольфраматах методом хроматографии на бумаге. Журн. анал. химии, 36, 474 (1981).
- Лугинин В. А., Пальникова Т. И., Ржевина Л. А., Чесноков Н. А., Определение микроколичеств ванадия(V) в $TeCl_4$ с применением экстракционной хроматографии. Цветная металлургия, № 8, 35 (1982).
- Тимербаев А. Р., Петрухина О. М., Золотов Ю. А. Разделение и определение металлов в виде хелатов методом жидкостной хроматографии высокого давления. Журн. анал. химии, 36, 1960 (1981).

ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В данном указателе перечислены номера работ, приведенных в списке литературы. Все эти работы посвящены количественному анализу, который проводится после хроматографического разделения, и применению хроматографии в анализе неорганических элементов и их соединений.

Группа 0

He	ГХ: 501, 530, 626
Ne	ГХ: 675
Ar	ГХ: 575, 626, 675
Kr	ГХ: 501, 675
Xe	ГХ: 675

Группа 1A

H	ГХ: 501, 526, 558, 575, 675, 782
Li	ТСХ: 10, 11, 22, 77, 78, 276 ЖКХ: 367 ГХ: 746
Na	ТСХ: 10, 11, 22, 78, 343 ЖКХ: 105, 132, 174, 180, 205, 231, 367
K	ТСХ: 10, 11, 22, 77, 78, 190, 343 ЖКХ: 105, 132, 174, 180, 206, 231, 367
Rb	ТСХ: 10, 11, 78 ЖКХ: 132, 174, 180, 367
Cs	ТСХ: 10, 77, 78, 165, 238 ЖКХ: 132, 180, 367

Группа 2A

Be	ТСХ: 119, 357, 406, 445, 447 ЖКХ: 175, 228, 339 ГХ: 490, 492, 540, 546, 550, 551, 602, 610, 615, 616, 621, 623, 656, 689, 706, 722, 733, 749, 760, 767, 772, 773, 777, 805
----	--

Mg	ТСХ: 109, 119, 217, 343, 355 ЖКХ: 114, 132, 226, 231, 245, 367, 451 ГХ: 612, 750
Ca	ТСХ: 10, 11, 68, 71, 109, 119, 400, 425 ЖКХ: 105, 114, 132, 207, 231, 245, 367 ГХ: 750
Sr	ТСХ: 10, 11, 34, 68, 71, 109, 119, 238, 406 ЖКХ: 105, 132, 207 ГХ: 705
Ba	ТСХ: 10, 11, 68, 71, 109, 119, 406 ЖКХ: 105, 207, 245, 302, 365 ГХ: 750

Группа 3A

Sc	ТСХ: 179, 305a ЖКХ: 245 ГХ: 529, 602
Y	ТСХ: 285, 305a ЖКХ: Отсутствуют ГХ: 733
Редкоземельные элементы	ТСХ: 69, 167, 168, 179, 201, 255, 280, 305a, 310, 359, 360, 361, 364, 375, 406, 425, 435 ЖКХ: 56, 63, 92, 113, 199, 245, 375, 439 ГХ: 477, 483, 506, 512, 514, 539, 554, 620, 622, 731, 750, 767, 791, 792, 814

Группа 4A

Ti	ТСХ: 188, 285 ЖКХ: Отсутствуют ГХ: 608, 612, 661, 778, 801a
Zr	ТСХ: 97, 203, 238, 285, 360, 361, 406 ЖКХ: 74, 113, 175 ГХ: 466, 608, 696, 781
Hf	ТСХ: 97 ЖКХ: 74 ГХ: 781
Th	ТСХ: 179, 186, 305a, 360, 361 ЖКХ: 113, 400 ГХ: 547, 548, 556, 648, 732, 760, 767, 777

Группа 5A

V	ТСХ: 36, 136, 188, 191, 216 ЖКХ: 210, 211, 245, 260, 283, 301 ГХ: 515, 536, 600, 602, 612, 661
---	--

Nb TCX: 2, 96
ГХ: 466, 696, 697, 781

Ta ГХ: 781

Группа 6A

Cr TCX: 216, 239, 338, 357, 404, 405, 445
ЖКХ: 91, 142, 175, 195, 240, 245, 259, 260, 283, 293,
312, 339, 340, 384, 385, 393, 394, 430, 448
ГХ: 461, 480, 493, 498, 506, 561, 565, 574, 588, 602, 608,
615—617, 622, 623, 632, 637, 672, 687, 688, 690—692,
703, 709—711, 716—718, 722, 733, 760, 766, 797, 802—
805, 809

Mo TCX: 75, 136, 216, 331
ЖКХ: 207
ГХ: 466, 668, 670, 672, 696, 697, 781, 809

W ГХ: 672, 809

Группа 7A

Mn TCX: 28, 75, 76, 82, 88, 100, 136, 176, 198, 267, 278, 292,
338, 349, 351, 404, 405, 436, 447
ЖКХ: 21, 113, 210, 212, 213, 227, 229, 245, 259, 260
ГХ: 612

Tc ГХ: 466, 696, 753, 781

Re TCX: 123
ЖКХ: 308
ГХ: 753, 781

Группа 8

Fe TCX: 76, 82, 110, 112, 127, 136, 139, 176, 188, 190, 191,
216, 233, 234, 238, 267, 292, 298, 322, 338, 349, 351, 404,
405, 425, 434, 436
ЖКХ: 60, 94, 137, 158, 159, 175, 211—213, 245, 259, 339,
352, 354
ГХ: 464, 480, 507, 520, 588, 612, 616, 657, 672, 722, 733,
747, 760, 766, 767, 770, 777, 800, 804

Co TCX: 2, 20, 28, 73, 75, 76, 82, 88, 90, 100, 106—108, 110—
112, 121, 136, 139, 164, 176, 186, 190—192, 198, 214, 218,
230, 233, 234, 238, 241, 266, 267, 271, 272, 285, 292, 294,
298, 316, 331, 338, 343, 349, 351, 386, 404, 405, 434, 447
ЖКХ: 44, 45, 94, 95, 98, 117a, 135, 144, 162, 175, 210—
213, 227, 229, 245, 250, 259, 261, 300, 339, 352, 393, 395,
423, 448
ГХ: 482, 484, 507, 520, 601—603, 612, 613, 624, 657, 722,
747, 755, 767, 770, 794

Ni TCX: 2, 20, 28, 39, 72, 73, 75, 76, 82, 84, 88, 90, 100,

106—108, 110—112, 121, 136, 139, 164, 176, 186, 190—
192, 198, 216, 230, 234, 239, 241, 266, 271, 272, 285, 292,
294, 298, 316, 331, 338, 343, 349, 351, 386, 390, 398, 404,
405, 414, 425, 434, 447
ЖКХ: 45, 98, 113, 117a, 162, 169, 210, 211, 257—259,
261, 339, 352, 393, 395, 421—424
ГХ: 472, 474, 475, 479, 482, 484—487, 507, 519, 520, 560,
601—603, 612, 621, 624, 629, 644, 650, 657, 662, 677, 722,
733, 747, 748, 755, 769—771, 783, 784, 787—789

Ru TCX: 187, 190, 191, 234, 333, 334
ЖКХ: 94, 175, 426
ГХ: 470, 613, 753, 781, 794

Rh TCX: 9, 176, 191, 234, 294
ЖКХ: 93
ГХ: 588, 608, 613, 692, 766, 804, 809

Pd TCX: 9, 173, 190, 191, 234, 285, 294, 330, 386
ЖКХ: 117a, 256, 352, 424
ГХ: 475, 479, 482, 484—486, 519, 520, 612, 613, 662, 733,
755, 783, 784, 804

Os TCX: 333, 334
ГХ: 753, 781

Ir TCX: 9, 234
ЖКХ: 93, 94, 302
ГХ: 613, 753

Pt TCX: 9, 38, 150, 173, 190, 234, 330, 332
ЖКХ: 14, 41, 256, 321, 346, 352, 432
ГХ: 475, 479, 485, 486, 519, 520, 612, 613, 662

Группа 1B

TCX: 6, 19, 20, 39, 75, 76, 82, 84, 88, 100, 106—108,
110—112, 116, 136, 164, 176, 186, 190, 192, 198, 216, 225,
230, 233, 234, 241, 266, 267, 271—273, 292, 294, 298, 343,
348, 351, 358, 371, 373, 379, 386, 398, 404, 405, 412, 425,
434, 436, 446, 447
ЖКХ: 45, 58, 60, 98, 99, 99b, 113, 117a, 161, 162, 169,
175, 196, 197, 202, 210, 211—213, 227, 229, 245, 250, 259,
261, 300, 339, 352, 366, 374, 393, 395, 421—424, 451, 453
ГХ: 485—487, 520, 560, 586, 602, 612, 616, 621—623, 650,
662, 677, 704, 722, 733, 736, 764, 766, 767, 770, 771, 784,
787—789, 796

Ag TCX: 6, 9, 20, 65, 76, 173, 187, 198, 277, 297
ЖКХ: 43, 70, 319
ГХ: 612

Au TCX: 9, 124, 173, 187, 330
ЖКХ: 42, 305, 319, 321, 322, 388

Группа 2B

Zn	TCX: 2, 20, 65, 66, 76, 82, 90, 116, 136, 138, 139, 176, 193, 238, 266, 267, 292, 316, 329, 331, 337, 358, 370, 373, 386, 398, 405, 406, 412, 425, 436, 446, 447 ЖКX: 21, 58, 98, 99в, 113, 135, 161, 162, 175, 211—213, 227, 229, 235, 245, 250, 259, 261, 262, 281, 374, 395, 421 ГX: 484, 519, 520, 560, 612, 621, 624, 644, 659, 662, 677, 769—771, 777, 787
Cd	TCX: 6, 20, 65, 76, 84, 90, 139, 148, 176, 186, 193, 198, 241, 267, 279, 316, 323, 329, 348, 373, 398, 406, 412, 447 ЖКX: 21, 98, 99в, 113, 135, 162, 211, 212, 213, 227, 229, 245, 259, 261, 262, 293, 319, 366, 395, 421, 431 ГX: 466, 520, 544, 624, 659, 662, 769—771
Hg	TCX: 12, 65, 76, 83, 84, 90, 99а, 176, 193, 267, 273, 275, 316, 373, 386, 398, 405, 412, 425, 446, 447 ЖКX: 5, 99а, 117, 161, 162, 261, 262, 269, 285, 293, 352, 393, 395 ГX: 488, 516, 518, 520, 568, 591, 605, 606, 638, 651, 685, 721, 745, 752а, 761, 770, 797, 810

Группа 3B

B	TCX: 57 ЖКX: 264 ГX: 513, 586, 715, 737—739
Al	TCX: 23, 61, 76, 357, 358, 379, 406, 445, 447 ЖКX: 228, 301, 339 ГX: 480, 490, 506, 529, 561, 565, 602, 615, 616, 623, 635, 649, 688, 692, 704, 722, 733, 749, 760, 767, 777, 804, 809
Ga	TCX: 329, 344, 358 ГX: 616, 695, 749
In	TCX: 208, 329, 358 ЖКX: 182 ГX: 466, 616, 749, 767, 777, 781
Tl	TCX: 37, 329 ЖКX: 282 ГX: 494, 752а, 777

Группа 4B

Si	ЖКX: 131 ГX: 469, 497, 501, 503, 504, 513, 515, 530, 538, 541, 575, 589, 590, 592, 594, 599, 604, 639, 642, 643, 661, 744, 756, 774, 776, 782
	TCX: 268 ГX: 456, 500, 542, 557, 583, 587, 647, 660, 661, 663, 664, 671, 715, 720, 729, 730, 778, 800, 801а, 806, 807

Ge	TCX: 188, 193 ГX: 557, 597, 609, 661, 682, 712, 715, 778
Sn	TCX: 2, 15, 118, 193, 244, 350, 406, 419, 429, 446, 447 ЖКX: 2, 54, 99, 114, 319, 352, 369 ГX: 463, 464—466, 476, 533, 557, 559, 586, 598, 609, 625, 641, 661, 676, 682, 730, 735, 777, 778, 779, 781, 800, 801а, 809
Pb	TCX: 6, 8, 19, 20, 27, 35, 65, 76, 118, 147, 176, 186, 191, 198, 241, 244, 267, 273, 289, 290, 323, 331, 348, 373, 386, 398, 405, 412, 418, 420, 447 ЖКX: 21, 54, 58, 99в, 114, 161, 162, 211—213, 227, 229, 235, 250, 259, 261, 293, 312, 319, 352, 353, 366, 393, 395, 400, 431 ГX: 464, 465, 478, 522, 523, 586, 624, 678, 680, 683, 747, 769, 770, 771, 777, 800

Группа 5B

N	ЖКX: 81, 130, 132, 204, 367, 440 ГX: 501, 530, 531, 539, 541, 563, 571, 575, 589, 592, 599, 599а, 626, 642, 643, 652, 654, 655, 675, 679, 693, 742, 768, 775, 793
P	TCX: 80, 134, 206, 232, 408 ЖКX: 24, 133, 166, 200, 226, 367, 444, 450, 451, ГX: 454, 457, 465, 489, 513, 515, 567, 573, 576—579, 586, 599а, 636, 645, 661, 702, 799, 811
As	TCX: 188, 244, 350, 373 ЖКX: 54, 170, 319, 352 ГX: 466, 513, 515, 532, 533, 570, 570а, 582, 596, 599а, 608, 609, 631, 641, 661, 682, 705, 752, 752а, 763
Sb	TCX: 118, 188, 350, 373 ЖКX: 319, 352, 409 ГX: 466, 609, 641, 661, 668, 670, 682, 695, 696, 708, 752а, 763, 769, 777, 781
Bi	TCX: 19, 65, 76, 118, 120, 186, 216, 267, 316, 323, 331, 348, 351, 373, 386, 446, 447 ЖКX: 235, 293, 319, 352, 382, 441 ГX: 466, 747, 752а, 769, 770, 777

Группа 6B

O	ЖКX: 29 ГX: 471, 501, 525, 527, 530, 531, 538, 541, 671, 575, 592, 593, 594, 599, 611, 626, 642, 643, 675, 742
S	TCX: 25, 80, 145, 315 ЖКX: 64, 170, 200, 291, 367, 368, 442, 443 ГX: 455, 467, 491, 497, 503, 505, 517, 531, 534, 538, 566,

	567, 579, 618, 639, 658, 666, 686, 713, 740, 741, 757, 776, 780, 812
Se	ТСХ: 124, 128, 296, 318, 330 ЖКХ: 392, 393, 399, 440 ГХ: 459, 460, 508, 521, 543, 545, 586, 641, 646, 653, 673, 682, 724—728, 752a, 758, 762, 808
Te	ТСХ: 124, 128, 234, 299, 314, 318, 330 ГХ: 466, 696, 697, 752a, 781
Группа 7В	
F	ТСХ: 413 ЖКХ: 24, 367 ГХ: 495, 496, 528, 552, 572, 590, 668, 670, 700
Cl	ТСХ: 172, 345, 413 ЖКХ: 104, 367, 368 ГХ: 468, 469, 481, 572, 599a, 640, 699, 795
Br	ТСХ: 172, 413 ЖКХ: 104, 367 ГХ: 462, 640, 699, 798
I	ТСХ: 413 ЖКХ: 104, 367 ГХ: 569, 580, 581, 640, 665, 699

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Введение	9
I. Методы и системы разделения	14
1. Жидкостная хроматография	14
1.1. Тонкослойная хроматография (ТСХ)	16
1.1.1. Адсорбционная ТСХ	16
1.1.2. Распределительная ТСХ	21
1.1.3. Обращенно-фазовая ТСХ	26
1.1.4. Ионнообменная ТСХ	31
1.2. Колоночная хроматография (КХ)	34
1.2.1. Адсорбционная колоночная хроматография	37
1.2.2. Распределительная колоночная хроматография	39
1.2.3. Обращенно-фазовая хроматография	40
1.2.4. Ионнообменная и ионная колоночная хроматография	43
1.2.5. Гель-хроматография	48
2. Газовая хроматография (ГХ)	50
2.1. Газоадсорбционная хроматография	54
2.2. Распределительная хроматография	57
2.2.1. Неорганические соединения	57
2.2.2. Металлоорганические соединения	59
2.2.3. Хелаты металлов	65
2.2.4. Производные анионов	77
II. Методы обнаружения	81
1. Плоскостная хроматография	81
1.1. Визуальные методы	81
1.1.1. Окрашенные соединения	81
1.1.2. Реакции в слое сорбента	82
1.2. Количественные методы	84
2. Колоночная хроматография	101
2.1. Спектроскопические детекторы	104
2.2. Электрохимические детекторы	105
2.3. Реакционные детекторы	109
2.4. Специальные детекторы	113
3. Газовая хроматография	114
3.1. Обычные детекторы: катарометр, ПИД, ЭЗД	114

3.2. Специальные ионизационные детекторы	117
3.3. Фотометрические детекторы	118
3.4. Электрохимические детекторы	121
3.5. Радиометрические детекторы	125
3.6. Сравнение различных детекторов	125
III. Применение для анализа следов неорганических соединений	127
1. Неорганические материалы	128
1.1. Бумажная хроматография	128
1.2. Тонкослойная хроматография	131
1.3. Колоночная хроматография	134
1.4. Газовая хроматография	141
2. Органические и биологические материалы и пробы окружающей среды	147
2.1. Бумажная хроматография	148
2.2. Тонкослойная хроматография	152
2.3. Колоночная хроматография	156
2.4. Газовая хроматография	162
3. Методы хроматографического обогащения	173
4. Хроматографический анализ различных соединений, содержащих металлы	177
5. Сравнение хроматографических, спектроскопических и электрохимических методов анализа	180
IV. Литература	187
Дополнительная литература	239
Указатель	246
Содержание	253

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2,
издательство «Мир».

Георг Шведт

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Старший научный редактор Р. И. Краснова
Младший научный редактор Т. Ю. Дехтярева
Художник А. Д. Смеляков
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Е. Н. Петрунина
Корректор В. И. Постнова

ИБ № 3639

Сдано в набор 22.12.83.

Подписано к печати 20.07.84.

Формат 84×108/32.

Бумага типографская № 2.

Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 4,00 бум. л.

Усл. печ. л. 13,44. Усл. кр.-отт. 13,77.

Уч.-изд. л. 15,89. Изд. № 3/2559.

Тираж 5000 экз. Зак. 847. Цена 2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР».

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.