

problem in DSC is described for the first time. This methodology is illustrated for two test cases involving the melting of a two-component mixture. — *Anal. Chem.* **60**, 1003–1009 (1988). Dept. Chem., Univ., Arlington, TX (USA)

Ionic equilibria in neutral amphiprotic solvents: Variation of electrolyte dissociation constants in *tert*-butyl alcohol with addition of a second solvent. E. Bosch and M. Rosés.

The effect of the addition of a second solvent on the *pK* values of an acid, a base, and a salt in a *tert*-butyl alcohol medium has been studied. These effects usually accompany routine titrations because commercial titrants are dissolved in solvents other than *tert*-butyl alcohol. Derived theoretical equations in dielectric constant and volume fraction of the cosolvent have been tested and show a high level of correspondence between theory and practice in the majority of cases. The discrepancies have been explained in terms of the acid-base equilibria involved in the medium. — *Anal. Chem.* **60**, 2008–2013 (1988). Dept. Quím. Anal., Univ., Barcelona (E)

Diffusional microtitration: Stationary or nonstationary reagent delivery. M. Gratzl.

Ultramicrosamples in the microliter and submicroliter range can be easily titrated by employing only diffusion and capillary forces. Such diffusional microtitrations can be performed either with a stationary reagent transport or by using initial conditions in which the reagent reservoir and the membrane, used for diffusive reagent delivery, are in equilibrium with each other when the titration is started. This theoretically nonlinear technique is described and compared with the linear technique of stationary diffusion, reported earlier. Experimental examples of potentiometrically indicated precipitate titrations prove the standard error of determinations to originate mostly in uncertainties in the sample size at both techniques. Ease of operation renders the employment of initial equilibrium more attractive when a sufficiently thin diffusion membrane is used, requiring only short pauses for concentration equilibration between subsequent titrations. — *Anal. Chem.* **60**, 2147–2152 (1988). Inst. Gen. Anal. Chem., Techn. Univ., Budapest (H)

Determination of two metals from a single potentiometric titration curve. The application of two indicator electrodes. A. Parczewski.

Man demonstrieren mit Hilfe von simulierten Titrationskurven die Vorteile der Verwendung von zwei Indicatorelektroden bei komplexometrisch-potentiometrischen Multikomponenten-Titrationsen. Zwei Modifikationen werden dabei erprobt: 1. Die Indicatorelektroden werden direkt mit dem Voltmeter verbunden, und 2., es wird ein addierender Verstärker dazwischengeschaltet. Beide Anordnungen werden hinsichtlich ihrer Möglichkeiten mit einer Ein-Elektroden-Anordnung (plus Bezugselektrode) verglichen. Dabei wird eindeutig der Vorzug der Zwei-Elektroden-Anordnung aufgezeigt. — *Talanta* **35**, 473–478 (1988). Dept. Anal. Chem., Univ., Krakau (PL) W. Czysz

Molecular orbital study of the selective hydrogenation of acetylene in aqueous metal-catalyzed tetrahydroborate systems. S.Z. Liu, B.T. Lu, Y.M. Meng and D. Li.

Verff. diskutieren ein Computerprogramm zur Optimierung von Geometrien auf der Grundlage eines multivariaten Regressionsverfahrens. Es wird gezeigt, daß die Konfigurationen der adsorbierten Species von Acetylen an Cu-, Ag- und Au-Katalysatoren auf dem normalen CNDO-Niveau erhalten werden. Grundzüge des CNDO-Programms werden kurz skizziert. Die adsorbierte Species von Acetylen an Cu- und Au-Katalysatoren stellen $M(\eta^2-C_2H_2)$ -Komplexe dar, während die an Ag adsorbierte Species Vinylform hat. Die elektronische Ladungsverteilung und andere energetische Parameter legen die Wahrscheinlichkeit nahe, daß Acetylen in diesen Systemen wirksam aktiviert wird. — *Anal. Chim. Acta* **210**, 219–222 (1988). Dept. Chem., Lanzhou Univ., Lanzhou (RC) W. Czysz

Interpolation method for treatment of mutual kinetic effects. A. Loriguillo, M. Silva and D. Perez-Bendito.

Verff. beschreiben eine Interpolationsmethode zur Auflösung binärer Gemische, die unter dem Einfluß gegenseitiger kinetischer Effekte stehen. Bei einem Gemisch aus den Komponenten A und B, die unter

Bedingungen 1. Ordnung mit einem Reagens unter Bildung desselben Reaktionsproduktes reagieren, beruht die Bestimmung der Konzentration von A auf der Erstellung verschiedener Kalibrierkurven aus Endmeßpunkten der Extinktion der Komponente B in Gegenwart verschiedener bekannter Mengen von A. Der Eichkurvenanstieg ist von der Konzentration der Komponente A abhängig. Die Konzentration von B wird aus der Differenz der Anfangsgeschwindigkeiten der Konzentrationen/Zeit-Kurven für die Probe und verschiedene Bezugslösungen vs. Konzentration von B berechnet. Das Verfahren ergibt richtige Resultate bei der Auflösung von Gemischen, die synergischen Effekten unterliegen. Die Methode wird am Beispiel der schnellen, direkten Komplexbildungsreaktionen zwischen Co und Ni mit Pyridoxal-thiosemicarbazon demonstriert. — *Anal. Chim. Acta* **212**, 223–234 (1988). Dept. Anal. Chem., Fac. Sci., Univ., Cordoba (E) W. Czysz

1.2 Inorganic analysis

Inverse spectrophotometric detection in flow injection analysis: Determination of nitrite using cerium(IV) as the chromophore. T.P. Lynch.

The application of inverse spectrophotometric detection in flow injection is introduced and its potential illustrated by a possible application to the determination of nitrite by its reaction with cerium(IV). A single manifold was employed with two reagent concentrations, namely 10 and 20 g l⁻¹ of cerium(IV) ammonium sulphate in 0.5 M sulphuric acid. The working ranges are 10–200 and 200–1000 mg l⁻¹, respectively, for a ca. 30-µl sample injection and the sampling rate is between 60 and 75 injections per hour. The 200–1000 mg l⁻¹ system was applied to the determination of nitrite in culture media and the results were compared with those given by a manual diazotisation method. The same manifold with a smaller sample loop was also employed to demonstrate the extension of the technique to provide chemical back-off. A working range of approximately 2500 mg l⁻¹ of nitrite can be covered anywhere between 1000 and 9000 mg l⁻¹ simply by selection of a suitable reagent concentration. — *Analyst* **113**, 1597–1599 (1988). BP Res. Centre, Sunbury-on-Thames, Middlesex (GB)

Volatilization of arsenic as the trichloride for sample introduction in atomic spectroscopy. S. Tesfalidet and K. Irgum.

A method for volatilization of arsenic for facile and interference-free introduction of the element into a flame atomic spectrometer is presented. The generation is based on conversion of trivalent arsenic in solution into low-boiling arsenic trichloride by strong hydrochloric acid. The AsCl₃ gas is produced in a flow system and separated from the liquid sample stream by a permeable tube, whose outer side is purged with hydrogen gas. Subsequent detection of As(III) is achieved by using an oxygen-hydrogen flame-in-tube atomizer and atomic absorption spectrometry. The tolerance toward the interferents cobalt, copper, nickel, and iron is improved considerably, when compared with hydride generation methods using sodium tetrahydroborate(III) as reagent. — *Anal. Chem.* **60**, 2031–2035 (1988). Dept. Anal. Chem., Univ., Umeå (S)

Interference on antimony determination by hydride generation-atomic absorption spectrometry. Influence of the valence state of antimony on these interferences. J.R. Castillo, M.C. Martinez and J.M. Mir.

Verff. überprüfen die bei der Bestimmung von Antimon nach Hydridbildung und AAS auftretenden Störungen im besonderen Hinblick darauf, ob Unterschiede bei diesen Störungen, je nach Wertigkeit des in der Probe vorliegenden Antimons, zu beobachten sind. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Störungen durch Se, Bi, Pb und Sn bzw. Co, Cu, Fe und Ni markanter sind, wenn von Sb(V) ausgegangen wird. Die vorherige Reduzierung zu Sb(III) erhöht nicht nur die Empfindlichkeit, sie führt auch zu geringerer Störungsempfindlichkeit. — *At. Spectrosc.* **9**, 179–180 (1988). Dept. Anal. Chem., Univ., Zaragoza (E) W. Czysz

Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide. O.S. Wolfbeis, L.J. Weis, M.J.P. Leiner and W.E. Ziegler.

The capability of fiber-optic light guides to transmit a variety of optical signals simultaneously has been exploited to construct an optical fiber sensor for measurement of both oxygen and carbon dioxide. The oxygen-sensitive material (a Kieselgel-adsorbed fluorescent metal-organic complex) and the CO₂-sensitive material (an immobilized pH indicator in a buffer solution) are entrapped in a gas-permeable polymer matrix that is attached to the distal end of the fiber. Both indicators have the same excitation wavelength (in order to avoid energy transfer) but quite different emission maxima. The two emission bands can easily be separated with the help of interference filters and give independent signals. Oxygen can continuously be determined in the 0–200 Torr (0–26.6 kPa) range with ± 1 Torr accuracy and CO₂ in the 0–150 Torr (0–20 kPa) range with ± 1 Torr. The accuracy is higher at low partial pressure, so that the detection limits are at ~ 0.5 Torr in both cases. — *Anal. Chem.* **60**, 2028–2030 (1988). *Anal. Div., Inst. Org. Chem., Karl-Franzens Univ., Graz (A)*

Fluorescence properties of thionine and fluorometric determination of sulfide ions as thionine. Y. Yamamoto, M. Umeda, K. Morishige and Y. Nishikawa.

The fluorescence properties of thionine and Methylene Blue were studied. Fluorescence of thionine was proved to be due to a hyperconjugated charged quinoid structure of thiazine ring. The fluorescence quantum yield of thionine is larger than that of Methylene Blue. These findings were applied to the quantitative analysis of sulfide ion. Aqueous sulfide ion reacts with *p*-phenylenediamine in the presence of Fe(III) to form fluorescent thionine. The fluorescence of the product is measured sensitively and reliably, and its concentration is determined in the range of $(0.2–10) \times 10^{-7}$ mol/l in acidic solution (pH 0.5). — *Bunseki Kagaku* **37**, 421–425 (1988) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). *Fac. Sci. Technol. Kinki Univ., Higashiosaka-shi, Osaka (J)*

Trace determination of sulfide by reversed-phase ion-interaction chromatography using pre-column derivatization. P.R. Haddad and A.L. Heckenberg.

Ein Reversed-Phase Ionen-Wechselwirkungsverfahren zur Bestimmung von Sulfidspuren wird beschrieben. Es beruht auf der Reaktion des Sulfids mit N,N-Dimethyl-*p*-phenyldiamin unter Bildung von Methyleneblau. Dieser Prozeß wandelt Sulfid in ein stabiles Produkt um. Die Analyse erfolgt auf einer Waters μ Bondapak C₁₈-Säule und einer mobilen Phase aus Acetonitril/Wasser (40:60) unter Zusatz von 0,5% Eisessig und 5 mM PIC B5 als Ionenpaarungsreagens. Der Nachweis wird bei 664 nm durchgeführt, bei dieser Wellenlänge wird das nicht umgesetzte Amin nicht nachgewiesen. Das Verfahren ist schnell und einfach und weist eine vergleichbare Empfindlichkeit zur amperometrischen Detektion auf. Im Bereich von 1–2000 ppb S²⁻ erhält man eine lineare Eichkurve, die rel. Standardabweichung liegt im 10 ppb-Konzentrationsbereich bei 3,7%. Die Nachweisgrenze wird mit 0,8 ppb (S/N = 3) angegeben. Die Wiederfindungsrate wird zu 98,7% bestimmt. Nur Iodid stört in 10facher Menge die Bestimmung, 100fache Überschüsse an Thiosulfat, Ferricyanid sowie Ferrocyanid ergeben fehlerhafte Ergebnisse. — *J. Chromatogr.* **447**, 415–420 (1988). *Dept. Anal. Chem., Univ. New South Wales, Kensington, N.S.W. (AUS) R.H.S.*

Amperometrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff. P. Jeroschewski, M. Söllig und H. Berge.

Bei der vorgeschlagenen amperometrischen H₂S-Bestimmung erfolgt die Oxidation der zu analysierenden Spezies durch einen Redoxmediator in der Lösg. zu elementarem Schwefel. Hierzu eignet sich besonders das Redoxsystem K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] in einem Carbonatpuffer (pH 8,8). Ebenso werden gute Ergebnisse mit 0,1 M Na₂MoO₄ in 0,5 M H₂SO₄ (Redoxsystem MoO₄²⁻/Molybdänblau) erzielt. Gelöstes O₂ stört in diesem Zusammenhang die H₂S-Bestimmung nicht. Die Messungen erfolgen an einer Pt-Anode mit kontrolliertem Potential (0,6 V in alkalischem bzw. 0,87 V in saurem Milieu gegen GKE) in einer Meßzelle mit Diaphragma bei Registrierung des Stromes und der Elektrizitätsmenge. Im Konzentrationsbereich 0,1–2,0 ppm ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Peakströmen und der H₂S-Konzentration ($r = 0,9998$). Die Stromausbeute beträgt für beide Redoxsysteme 99,8% in alkalischer ($s_r = 0,03$ für $f = 20$) und 101,7% in saurer Lösg. ($s_r = 0,04$ für $f = 16$). Im Gegensatz zu der Anordnung ohne Redoxmediator

nimmt der Strompeak für gleiche S²⁻-Mengen auch nach einer Vielzahl von Dosierungen nicht ab, und der Grundstrom wird besonders beim K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]-Redoxsystem schneller erreicht. Zum weitgehenden Ausschluß von Störungen durch andere oxidierbare Komponenten wird auch eine Meßzelle mit einer gaspermeablen Membran (mikroporöse Teflonmembran) getestet, die einen ähnlichen Aufbau wie die Clark-Sauerstoffmeßzelle besitzt, in der die H₂S-Bestimmung sowohl in flüssigen als auch in gasförmigen Medien möglich ist. Die Ansprechzeit (90% des Endwertes) liegt bei 60 s. Die Messungen werden durch SO₂ und NH₃ gestört. NO und H₂ stören wesentlich geringer. Bei CO wird kein Stromsignal beobachtet. Das vorgestellte Meßprinzip eignet sich zur H₂S-Bestimmung im Spurenbereich und ist für kontinuierliche Messungen geeignet. — *Z. Chem.* **28**, 75 (1988). *Univ. Rostock, Sekt. Chem., Rostock (DDR)* F.T. Bartsch

Flow-injection determination of some sulfur anions via the catalyzed iodine-azide reaction. O.F. Kamson.

Die katalytische Wirksamkeit von Schwefelverbindungen auf die Iod-Azid-Reaktion wird speziell für Sulfid, Thiosulfat und Thioharnstoff untersucht. Es zeigt sich, daß unter Fließinjektionsbedingungen die betreffenden Reaktionen innerhalb 15 s (Sulfid), 30 s (Thiosulfat) und 2 min (Thioharnstoff) abgeschlossen sind. Auf der Grundlage dieses Verhaltens werden die Bedingungen für FIA-Methoden zur Bestimmung der genannten Spezies optimiert. $0–3,0 \times 10^{-3}$ M Sulfid, $0,8–8,0 \times 10^{-4}$ M Thiosulfat und $0–1,0 \times 10^{-3}$ M Thioharnstoff können so mit Injektionen von 5 μ l der Probelösungen bestimmt werden. Der Trägerstrom setzt sich zusammen aus $3,5 \times 10^{-5}$ M Iod, 0,1 M Kaliumiodid und $3,5 \times 10^{-4}$ M Natriumazid (Fließgeschwindigkeit 2,5 ml/min). Da unter den beschriebenen Bedingungen Thiocyanat keine katalytische Wirkung zeigt, kann Thiosulfat auch in Gegenwart von Thiocyanat bestimmt werden. — *Anal. Chim. Acta* **211**, 299–303 (1988). *Dept. Chem., Univ., Lagos (Nigeria)* W. Czynz

Spectrophotometric determination of sulfite, sulfate and dithionate in the presence of each other. B. Badri.

In the photochemical reaction of sulfuric acid esters of leuco vat dyes (vat esters), sulfite, sulfate and dithionate are produced, and a spectrophotometric method for the determination of these species in solution has been devised. An aliquot of solution is analysed for sulfite by the method using bleached Fuchsin N and formaldehyde solutions. Another aliquot is treated with hydrogen peroxide in the cold to oxidise sulfite to sulfate. The sulfate due to oxidation of sulfite plus the original sulfate is measured by the barium chloride and potassium chromate solutions method and the original sulfate is calculated by difference. A third aliquot is treated with hydrogen peroxide in the cold, then concentrated hydrochloric acid is added and the resulting solution is boiled. Dithionate is oxidised quantitatively to sulfate. Total sulfate is measured as before and sulfate due to dithionate is calculated by subtraction. Concentrations as low as $0,5 \times 10^{-5}$ M sulfite and 1×10^{-4} M sulfate can be determined by this method. — *Analyst* **113**, 351–353 (1988). *Dept. Textile Chem., Univ. Gezira, Wad Medani (Sudan)*

Determination of small amounts of sodium thiosulfate. G.V. Kisel'gof and L.K. Arkhangelskii.

Kleine Mengen von Na₂S₂O₃ in wäßrigen Lösungen ($10^{-6}–10^{-4}$ M) können mittels potentiometrischer Titration mit 10^{-5} M I₂-Lösung (mit Zusatz von 10 g KI/l) gegen Pt-Indicatorelektrode und Ag/AgCl-Bezugselektrode direkt bestimmt werden; die Brücke wird mit gesätt. KCl-Lösung gefüllt. Der Faktor der I₂-Maßlösung wird täglich mit frischer 10^{-5} M Na₂S₂O₃-Lösung kontrolliert. Auf diese Weise bestimmte man die Na₂S₂O₃-Konzentration in wäßrigen KBr und AgNO₃ enthaltenden Lösungen mit einem s_r -Wert von max. 0,01. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 561–562 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). *Univ., Leningrad (SU)* F. Jancik

Liquid membrane electrode for selective determination of thiocyanate. S.S.M. Hassan and M.A.M.F. Elmosalamy.

A liquid membrane electrode which responds to thiocyanate ions is described. It is based on the use of the nitron-thiocyanate ion-pair complex in nitrobenzene as the electroactive species. The electrode response is near-Nernstian over the concentration range $10^{-1}–10^{-5}$ M

thiocyanate. The sensitivity of the electrode is high enough to permit the accurate determination of as little as $0.6 \mu\text{g ml}^{-1}$ of thiocyanate without any significant interference from high levels of many reducing species and most common anions including chloride, bromide and cyanide. The potentiometric selectivity coefficient data show negligible interference from 20 different organic and inorganic anions. The electrode has a fast response time (< 80 s), good slope stability over the pH range 3–7 for a period of at least 2 months and can be used for following the potentiometric titration of the thiocyanate with Ag^+ and Hg^{2+} ions. — *Analyst* **112**, 1709–1710 (1987). Dept. Chem., Fac. Sci., Ain Shams Univ., Cairo (ET)

Spectrophotometric determination of thiocyanate following complexation with mercury(II) and *N*-phenylbenzohydroxamic acid. Y.K. Agrawal and P.N. Bhatt.

A simple solvent extraction and spectrophotometric method for the determination of trace amounts of thiocyanate is described. Thiocyanate is selectively separated from other ions by reaction with mercury(II). The excess of mercury(II) is determined using *N*-phenylbenzohydroxamic acid (PBHA) at pH 6.8 and the thiocyanate concentration calculated. Mercury(II) complexes rapidly with PBHA in ethanol and is further extracted into chloroform. Beer's law is obeyed for thiocyanate in the range 0–10 ppm at 550 nm for a fixed amount, 20 ppm, of mercury(II). The method has been applied to the determination of thiocyanate in human blood serum, urine and some organoisothiocyanate samples. — *Analyst* **112**, 1767–1769 (1987). Anal. Lab., Pharm. Dept., Fac. Technol. Engin., M.S. University Baroda, Kalabhavan (IND)

Determination of trace thiocyanate by linear sweep polarography. Xiaohua Cai and Zaofan Zhao.

In einer Thiocyanat-Lösung, die Fe(II), Nitrit und Ascorbinsäure enthält, erscheint eine linear-sweep-polarographische Stufe bei $-0,42$ V (vs. GKE). Bei anodischen Sweeps ist der Derivat-peakstrom im Bereich 2×10^{-8} – 1×10^{-6} M Thiocyanat der Konzentration direkt proportional. Die Nachweisgrenze liegt bei 1×10^{-8} M. Das Verfahren wurde zur Thiocyanatbestimmung in Speichel eingesetzt (10^{-3} – 10^{-4} M). Der Mechanismus des Elektrodenprozesses wird diskutiert. Die polarographische Stufe wird der katalytischen Reduktion von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart eines adsorbierten ternären Fe/SCN/NO-Komplexes zugeschrieben. — *Anal. Chim. Acta* **212**, 43–48 (1988). Chem. Dept., Wuhan Univ., Wuhan (RC) W. Czysz

Determination of selenium by hydride generation ultraviolet-visible molecular absorption spectrometry with diode-array detection. J. Sanz, F. Gallarta, J. Galbán and J.R. Castillo.

A method for the determination of selenium is described that involves hydrogen selenide generation by reduction with sodium tetrahydroborate(III) and subsequent transfer, using nitrogen as carrier gas, into a flow cell placed in a UV-visible molecular absorption spectrometer with diode-array detection. Quantitative determination is performed at 220 nm, taking 8 s for total hydride generation and measurement. The time required for two determinations is 30 s. The limit of detection obtained was $1.8 \mu\text{g}$ of Se(IV) in a sample volume of 2 ml and the calibration graph is linear from 10 to 150 μg of selenium in a sample of the same volume. The method has been applied to the determination of selenium in a health-care product. — *Analyst* **113**, 1387–1391 (1988). Anal. Chem. Dept., Univ. College La Rioja, Univ. Zaragoza, Logroño (E)

Spectrophotometric determination of selenium in soil and alloys. B. Keshavan, P. Nagaraja and S.S. Raj.

Selenium(IV) reacts with propericiazine to form a red radical cation in 7–9 M HCl suitable for spectrophotometric determination of the element. The species shows λ_{max} at 515 nm (ϵ 3.736×10^4), remains stable for 2 h and obeys Beer's law up to 3.5 ppm of Se concentration. In the determination of 4 ppm of Se(IV), the following species (in ppm) do not interfere: tartrate (8000); SO_4^{2-} , citrate, EDTA (5000); CH_3COO^- (4500); Br^- , Ba, Zn (4000); Pb, Cl $^-$ (3000); Cd (2500); F^- (2000); Fe^{3+} (1800); PO_4^{3-} (1600); Ca, Al, Bi^{3+} (1500); UO_2^{2+} (800); Mn^{2+} , Ni^{2+} (600); Hg^{2+} (400); NO_3^- , Cr^{3+} (250); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (200); Co^{2+} (100); Te^{4+} (60); Rh^{3+} (50) and Cu^{2+} (10). The method is applied to determine Se

in soil and alloys. — *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 507–508 (1988). Dept. Chem., Univ. Mysore (IND) M. Katyal

Simultaneous analysis of selenate and selenite by single-column ion chromatography. H.C. Mehra and W.T. Frankenberger, Jr.

A rapid, selective and sensitive method has been developed for the simultaneous determination of selenate [Se(VI)] and selenite [Se(IV)] at trace levels by single-column ion chromatography. *p*-Hydroxybenzoic acid (4 mM) at pH 8.0 was used as the eluent. A low capacity resin-based anion-exchange column was employed for the separation with conductometric detection for quantification. The method requires minimal sample pretreatment. Resolution (R_s) between Se(VI)/Se(IV) was 6.76. Chloride, nitrate and sulfate did not interfere with selenium separation. The detection limits for Se(VI) and Se(IV) were $0.06 \mu\text{g/ml}$ and $0.110 \mu\text{g/ml}$, respectively. The relative standard deviation using a 500 μl loop was 0.90 to 1.86% for Se(VI) and Se(IV), respectively. The method was applied to analyze seleniferous soil samples. — *Chromatographia* **25**, 585–588 (1988). Dept. Soil Environ. Sci., Univ., Riverside, CA (USA)

Separation of selenium(IV) and tellurium(IV) from mixtures by extraction chromatography with trioctyl-phosphine oxide. R.B. Heddur and S.M. Khopkar.

Verff. berichten über eine extraktionschromatographische Trennung von Se(IV) und Te(IV) von verschiedenen Elementen unter Verwendung einer 0,1 M Lösung von TOPO in Toluol zur Extraktion. Selen wurde dabei aus 0,6 M HCl (7 M LiCl enthaltend) extrahiert und aus dem organischen Extrakt wieder mit 4 M HCl zurückextrahiert. Tellur kann entweder aus dem gleichen Medium oder aus reiner 4 M HCl extrahiert und mit 1–2 HCl zurückextrahiert werden. In Tabellen sind die Ergebnisse der Extraktionen aus Multielementlösungen dargestellt. — *Talanta* **35**, 594–596 (1988). Dept. Chem., Ind. Inst. Technol., Bombay (IND) W. Czysz

Spectrophotometric determination of trace amounts of tellurium(IV) with tetramethylthiourea. E.A. Terpinski.

A spectrophotometric method for the determination of trace amounts of tellurium(IV) in dilute hydrochloric acid is described. Concentrations of between 0.2 and $7 \mu\text{g ml}^{-1}$ of tellurium(IV) in the final solution can be determined by measuring the absorbance at 382 nm of the complex formed by the reaction of tellurium(IV) with tetramethylthiourea (ϵ = $2.14 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The method is simple, reliable and sensitive. Those foreign ions that interfere in the determination of tellurium(IV) are bismuth(III), selenium(IV), iron(III) and copper(II). — *Analyst* **113**, 1473–1475 (1988). Sci. Testing, Inc., New Brunswick, NJ (USA)

Polarographic trace analysis of chromium. A.A. Patwardhan and A.P. Joshi.

Chromium(III) is determined by differential pulse polarography from a 0.05 M sodium salicylate medium with a minimum determination limit of 0.1 ppm. Cr(III) to Cr(II) reduction peak is obtained at -0.95 V and the second peak corresponding to Cr(II) to Cr reduction appears at -1.394 V vs. Ag/AgCl (saturated KCl); the latter is more prominent and well suited for the determination. Sn(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), As(III) and Bi(III), in 100fold excess, do not interfere. Pb(II), Cr(III) and Bi(III) are determined simultaneously in the mixture. — *J. Indian Chem. Soc.* **65**, 441–442 (1988). Dept. Chem., Univ., Nagpur (IND) M. Katyal

Estimation of isotopic composition of chromium, molybdenum and tungsten by ESR spectroscopy. P.M. Solozhenkin, A.V. Ivanov, Z.R. Baratova and V.B. Klyashorny.

Zur Bestimmung von Cr-, Mo- und W-Isotopen wurde eine ESR-spektrometrische Methode aufgrund der Aufnahme von den zugehörigen Spektren mit dem Radiospektrometer RE-1306 (Arbeitsfrequenz ~ 9 GHz) ausgearbeitet. Die Isotopenzusammensetzung der angegebenen Elemente wurde aufgrund der Komplexe $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}$, MoOCl_5^{2-} und $\text{WO}(\text{Dtc})_3$ (Dtc = Diethylthiocarbamat) bestimmt. Die ESR-Spektren dieser Komplexe ermöglichen, die optimale Auflösung der Isotope von den besprochenen Metallen mit genügend scharfen

Banden ihrer Superfeinstruktur zu erreichen; sie wurden nach vorausgehender Entgasung der zu analysierenden Lösungen in Toluol ($c = 1 \times 10^{-4}$ mol/l) bei 13,3 Pa aufgenommen. Auf diese Weise stellte man folgende Isotopen-Zusammensetzung fest: Cr: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr und ^{54}Cr ; Mo: ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo und ^{100}Mo ; W: ^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W und ^{186}W . Ihre quantitative Vertretung in angereicherten Isotopen ist in einer Tabelle angegeben. Es wurde eine gute Übereinstimmung der ermittelten Resultate mit denjenigen der Massen-Spektrometrie festgestellt. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 660–665 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. Chem. Akad. Wiss., Dushnabe (SU) F. Jancik

Study of equilibria in 0.03 mM molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra. T. Ozeki, H. Kihara and S. Ikeda.

Ultraviolet (UV) spectra of 25 solutions of 0.03 mM sodium molybdate with pH values in the range 5.38–1.97 were analyzed by factor analysis. The presence of three mononuclear molybdate species (monomer, monoprotonated monomer, and diprotonated monomer) is proposed. The UV spectrum of each species was obtained. The formation constants of the two protonated species are $\log \beta = 3.773$ and 7.707 , respectively. It is also demonstrated that the combination of these three species and three other isopolymolybdates (heptamer, protonated heptamer, and octamer) accounts for all of the equilibria in solutions of 0.1 M to 0.03 mM total molybdate concentration from pH 7 to 2. — *Anal. Chem.* **60**, 2055–2059 (1988). Hyogo Univ. Teach. Educ., Shimokume, Yashiro-cho, Kato-gun, Hyogo (J)

Oxidimetric analysis of active fluorine in fluorooxidizers. A.I. Popov, N.E. Fadeeva and Yu.M. Kiselev.

Zur direkten Bestimmung des „aktiven Fluors“ (F_{akt}) in verschiedenen fluorhaltigen Oxidationsmitteln (Fluoride der Seltenerdelemente, Cu, Ag, Co, Ni, Mn, Xe, komplexe Fluoride u. a.) wird ein modifiziertes iodometrisches Verfahren ausgearbeitet, dessen Durchführung von dem Reaktionstyp der zu analysierenden Verbindung abhängt. Man unterscheidet dabei drei Typen von Verbindungen: Diejenige, die sich in wäßriger KI-Lösung bei pH 2–4 unter quantitativen Freisetzung von I_2 gut lösen, oder die sich nur in einem Gemisch von konz. $\text{HCl}/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{AlCl}_3/\text{KI}$ unter quantitativen Freisetzung von I_2 lösen, und zum Schluß solche, die mit wäßriger KI-Lösung so reagieren, daß sie außer I_2 -Freisetzung auch Wasser unter Entweichen von O_2 (bzw. anderen Gasen) teilweise zersetzen; in diesem Fall kann F_{akt} auch durch gasvolumetrische Erfassung der entweichenden Gase in einer speziellen Apparatur (s. Abb.) bestimmt werden. Als Beispiel wird die Analyse des $\text{XeF}_4/\text{XeF}_3$ -Gemisches angeführt. Ausführliche Arbeitsweisen sowie die erzielten Ergebnisse von allen genannten fluorhaltigen Verbindungen s. Original. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 465–471 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lomonosov Univ., Moskau (SU) F. Jancik

Determination of nanogram amounts of iodine by chemisorption on metals and subsequent isotope dilution. Application to biological reference materials. M. Mantel.

Iodine was determined at nanogram concentrations by chemisorption on gold and subsequent isotope dilution. Detection limits of 1 ppb for natural waters and 50 ppb for biological materials were obtained. The method was applied to the determination of iodine in the biological reference materials SRM 1577 bovine liver, IAEA A-11 milk powder and IAEA H-8 horse kidney. — *Analyst* **113**, 973–975 (1988). Soreq Nucl. Res. Center, Israel Atom. Ener. Com., Yavne (IL)

Some observations on the use of 2-oximinodimedone dithiosemicarbazone as a spectrophotometric agent for the determination of iodate and bromate. F. Salinas, J.C. Jiménez Sánchez and J.M. Lemus Gallego.

3 Mol of 5,5-dimethyl-1,2,3-cyclohexanetrione-2-oxime-1,3-dithiosemicarbazone (I) are oxidized by 1 mol of IO_3^- (0.2–5 mg/l) or BrO_3^- (0.16–3.6 mg/l) in acid media to give yellow colour, molar absorptivity = $30000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 400 nm. *Procedure.* To 15 ml test soln add 5 ml of 0.1% soln of (I) followed by 1.5 ml HClO_4 (70%). Make up to 25 ml with H_2O measure absorbance after 24 min (IO_3^-) or 45 min (BrO_3^-). — *Microchem. J.* **37**, 145–148 (1988). Dept. Anal. Chem., Univ. Extremadura, Badajoz (E) J.S. Dunnett

Spectrophotometric analysis of a periodate-iodate-bromate mixture by means of 3,4-dihydroxybenzaldehyde guanylhydrazone (3,4-DBGH). E. Kavlentis.

3,4-Dihydroxybenzaldehydguanylhydrazon wird durch Periodat, Iodat und Bromat zu einer gelben Verbindung oxidiert, die bei 420 nm gemessen wird. Die Oxidation durch Periodat und Bromat erfolgt rasch, die Reaktionszeit bei Iodat beträgt 30 min. Die Farbe des gebildeten Reaktionsproduktes ist 1 h stabil. Ein Gemisch dieser drei Anionen läßt sich folgendermaßen bestimmen: bei pH 6,0 (Ammoniumacetat-Puffer) wird IO_4^- angezeigt, in 0,1 M HClO_4 $\text{IO}_4^- + \text{IO}_3^-$ und in 20% HClO_4 $\text{IO}_4^- + \text{IO}_3^- + \text{BrO}_3^-$ gemessen. Periodat kann mit dieser Methode im Bereich von 1–30 ppm, Iodat im Bereich von 0,5–16 ppm und Bromat im Bereich von 0,4–14 ppm quantitativ bestimmt werden. — *Analisis* **16**, 253–255 (1988). Dept. Chemistry, Univ. Thessaloniki (GR) W.H. Mennicke

Stripping voltammetric determination of traces of technetium with a glassy carbon electrode coated with tri-n-octylphosphine oxide. J.M. Torres Llosa, H. Ruf, K. Schorb and H.J. Ache.

Zur Bestimmung von Spuren Technetium werden Tc(VII) und Tc(IV) aus 3 M salzsaurer Lösung durch TOPO, das als dünne Schicht an der Oberfläche einer Glaskohlenstoff-Elektrode aufgebracht ist, komplexiert. Bei der anschließenden Differentialpulse-Kathoden-Strippingvoltammetrie ab 0 V tritt der Tc(VII) -Peak bei -350 mV (vs. Ag/AgCl) auf. Nach einer Anreicherungszeit von 10 min wird so eine Nachweisgrenze von $1,8 \times 10^{-8}$ M Tc(VII) erreicht. Tc(IV) ergibt einen Ablösepeak nahe dem Tc(VII) -Peak. Man kann ihn für eine ungefähre Abschätzung des $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(IV)}$ -Verhältnisses benutzen. Äquimolare Mengen Uran(VI) stören das Verfahren. — *Anal. Chim. Acta* **211**, 317–323 (1988). KFA Karlsruhe, Inst. Radiochemie, D-7500 Karlsruhe W. Czysz

Analytical applications of furnace atomisation non-thermal excitation spectrometry (FANES) and molecular non-thermal excitation spectrometry (MONES). Part 2. Determination of technetium-99 by FANES and electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry. K. Dittrich, T. Glaubauf, H. Fuchs and K. Mauersberger.

The determination of trace amounts of ^{99}Tc was performed using electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry (ETA-AAS) and furnace atomisation non-thermal excitation spectrometry (FANES). The thermal and chemical conditions were optimised. Tube-wall atomisation and matrix modification with 0.05 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in 0.1 M HNO_3 [forming $\text{Ni}(\text{TeO}_4)_2$] gave the best analytical results. The detection limits for ^{99}Tc were 85 and 90 pg by ETA-AAS and FANES, respectively. — *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 89–92 (1988). Sect. Chem., Karl-Marx-Univ., Leipzig (DDR)

Extraction and spectrophotometric determination of rhenium with thiocyanate and hydroxamic acids. I. Sharma and A.K. Chakraborty.

The sensitivity and selectivity of Re(VII) estimation by the standard thiocyanate method are improved by adding salicyl, cinnamoyl and anthranilo hydroxamic acids and subsequently extracting the mixed ligated complexes with methyl isobutyl ketone and determining Re in the organic phase spectrophotometrically. The λ_{max} , molar absorptivities and optimum ranges are respectively: 450 nm, $4,8 \times 10^4$, 0.67–3.20 ppm for salicyl; 455 nm, $4,9 \times 10^4$, 0.62–3.60 ppm for cinnamoyl; 470 nm, $8,6 \times 10^4$, 0.27–1.60 ppm for anthranilo-hydroxamic acids. In the determination by these systems, Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , EDTA, Ag^+ , Be, Mg, Ca, Ba, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn, Cd, Hg^{2+} , Al, Ga^{3+} , In^{3+} , As^{3+} , Cr^{3+} , Au^{3+} , Pb^{4+} and Ge^{4+} do not interfere while I^- , NO_3^- , MoO_4^{2-} and Pt-metals do. — *Indian J. Chem.* **27A**, 271–273 (1988). Dept. Chem., Jadavpur Univ., Calcutta (IND) M. Katyal

Polarographic determination of iron(II) and iron(III) complexes with EDTA. G. Visalakshi, S.V. Narasimhan and K.S. Venkateswarlu.

Verf. beschreiben ein Verfahren zur separaten Bestimmung der EDTA-Komplexe von Fe(II) und Fe(III) in einem Acetat-gepufferten Medium bei pH 4,0. Die polarographischen $E_{1/2}$ -Werte liegen bei $-0,105$ bis $-0,112$ V vs. GKE. Die Auswertung der Polarogramme erfolgt mit Hilfe des von den Verf. entwickelten Computerprogramms Craft-1 (Techn. Rep. BARC-1236, 1984). Man erhält lineare Eichkurven für jeden Oxidationszustand zwischen 0 und 1,0 mM. Eine Arbeitsvor-

schrift für die Vermeidung der Oxidation von Fe(II) an Luft wird gegeben. — Anal. Chim. Acta **212**, 335–339 (1988). Water Chem. Div., Bhabha Atom. Res. Centre, Bombay (IND) W. Czysz

Spectrophotometric determination of iron(II) and iron(III) based on differences in reaction rates of complex formation. S. Abe and M. Endo.

A simple spectrophotometric method that requires no computational kinetic data-fitting process is developed. For differential determination of Fe(II) and Fe(III) in aqueous samples, we utilize the fact that the aerial oxidation of Fe(II), which proceeds first order in acetate buffer media, is suppressed by decreasing the pH; it requires about one day for complete Fe(II) oxidation at pH 4. In the present method, Fe(III) is measured spectrophotometrically as Fe(III)-Tiron complex. The recommended procedure is as follows: a mixture of 20 ml of 1 M acetate buffer (pH 4) and 5 ml of 5% Tiron is diluted to $(50-x)$ ml with water. The reaction is started by addition of x ml of sample solution ($x = 2\sim 25$ ml). The absorbance of Fe(III)-Tiron complex at 680 nm (isosbestic point) is measured immediately and after standing one day. The absorbance values at the beginning (A_0) and at equilibration (A_e) correspond to Fe(III) and Fe(II + III) concentrations, respectively. The molar absorptivity of Fe(III)-Tiron complex is 2.01×10^3 l mol⁻¹ cm⁻¹ and it obeys Beer's law at 1~30 ppm of Fe. No precise pH preadjustment is required for the sample solutions. The method is applied to Fe-rich groundwaters. The problem of sample deterioration during storage is discussed; the behavior of Fe(II,III) in acidified solutions with sulfuric acid is shown. — Bunseki Kagaku **37**, 466–470 (1988) (Japanisch, mit engl. Zus.fass.). Dept. Appl. Chem., Univ., Yamagata (J)

Spectrophotometric determination of iron(III) with oxime, semicarbazone and thiosemicarbazone of 3-methoxysalicylaldehyde. D.P. Goel, S.S. Gupta and N.R. Bannerjee.

Fe(III) reacts with oxime, semicarbazone and thiosemicarbazone of 3-methoxysalicylaldehyde (o-vanillin) to form coloured complexes suitable for spectrophotometric determination of the metal. With o-vanillin-oxime, two complexes: blue (λ_{\max} 550 nm, ϵ 4000, pH 2.0–5.1) and red (λ_{\max} 580 nm, ϵ 4010, pH 6.0–8.0) are formed which are extractable in CHCl₃ or CCl₄. In determination of 1.5 ppm Fe(III) using the red complex, the following ions (in ppm) do not interfere: Cl⁻, Br⁻ (1000); SO₄²⁻ (600); I⁻ (400); Pb (260); S₂O₃²⁻ (200); Ce³⁺ (104); Th⁴⁺ (100); Zn (60) and Cd (50). With o-vanillinsemicarbazone a yellow complex (λ_{\max} 550 nm, ϵ 5360, pH 4.0–5.7) and with o-vanillinthiosemicarbazone, a yellowish green complex (λ_{\max} 590 nm, ϵ 5060, pH 5.8–7.0) are formed. All the complexes contain metal and the ligand in 1:2 ratio. — J. Indian Chem. Soc. **65**, 607–608 (1988). St. Stephen's College, Delhi (IND) M. Katyal

Simultaneous determination of iron(III) and total iron by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Tiron. R. Kuroda, T. Nara and K. Oguma.

Two flow injection analysis systems have been developed for the simultaneous spectrophotometric determination of iron(III) and total iron using Tiron as the colour developing reagent. The first system uses a single detector with two flow cells aligned with the same optical path to yield two peaks corresponding to iron(III) and total iron in the sample. The sample throughputs is high (60 samples h⁻¹) with a precision of 0.35% for iron(III) and 0.55% for total iron. The second system is a multi-detection system which allows 30 samples to be analysed per hour with the advantage of much simpler instrumentation. — Analyst **113**, 1557–1560 (1988). Lab. Anal. chem., Fac. Engin., Univ., Chiba (J)

High-performance liquid chromatographic separation of iron, bismuth, indium and thallium by pre-column chelation with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulphopropylamino)phenol. Y. Shijo and T. Shimizu.

The reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of several metal chelates with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulphopropylamino)phenol (5-Br-PAPS) on a C₁₈-bonded stationary phase using methanol-water mixtures as the mobile phase is reported. The Fe(III)-, Bi(III)-, In(III)- and Tl(III)-5-Br-PAPS chelates were separated in about 20 min using a LiChrosorb RP-18 column (125 × 4 mm i.d.) with methanol-water (65 + 35) as the mobile phase containing 1×10^{-4} M 5-Br-PAPS, 0.06 M butylamine and 0.05 M

chloracetate buffer (pH 3). Visible detection limits at 580 nm are established in the range 0.1–1.2 ng of metal, except for Tl(III), which cannot be determined owing to degradation of the chelate on the column. — Analyst **113**, 1201–1203 (1988). Dept. Environ. Chem., Fac. Engin., Univ., Utsunomiya-shi (J)

Spectrophotometric determination of cobalt(II) through geometrical variation of cobalt(II) compounds. M.I. Khalil and H.M. Al-Swaidan.

Use of the [CoCl₄]²⁻ colour system in conc. HCl is made in spectrophotometric determination of Co(II) through the geometrical variation of its compounds into the tetrahedral entity. The deep blue soln. shows λ_{\max} at 621, 660 and 690 nm (ϵ 1.05×10^3). Beer's law is obeyed from 6.0–50.0 ppm of Co(II) concentration. The method is applied to determine Co(II) in CoCO₃·2H₂O, Co(SCN)₂, CoSO₄·7H₂O and Co(CH₃COO)₂·4H₂O (recovery 90–100%). — Procedure. Dissolve an accurately weighed (0.1 g) cobalt compound in 10 ml water. Add 10 ml of 2 M NaOH dropwise to obtain a colourless supernatant liquid. Filter, wash and dissolve in warm 8 M HCl. Make the volume 100 ml with the acid. Measure the absorbance at 690 nm. — Oriental J. Chem. **4**, 263–266 (1988). Dept. Chem., Coll. Sci., Univ., Riyadh (Saudi Arabia) M. Katyal

Solvent extraction of Co(III) with 1,2,3-benzotriazole into n-butanol. M. Sivam and Z.R. Turel.

The extraction coefficient value of Co(III) between n-butanol and aqueous 5% solution of 1,2,3-BT in 2 M sodium acetate-acetic acid buffer showed a maximum value of E = 280 at pH 8.5. The effect of various other parameters on the extraction coefficient of Co(III) such as solvents, anions, cations etc. has also been studied. The stoichiometry of the metal:reagent determined by the method of stoichiometric extraction and slope-ratio method was found to be 1:2. The separation factors studied for most of the elements were found to be better than 10³. — J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. **127**, 261–268 (1988). Nucl. Chem. Div., Inst. Sci., Bombay (IND)

Rapid optical resolution of anionic metal complexes by gel permeation chromatography. M. Strašák and S. Bystrický.

Die schnelle optische Auflösung anionischer Metallkomplexe durch Gelpermeationschromatographie auf einer Sephadex G-10-Säule wird beschrieben. [Co(EDTA)]⁻, [Co(EBV)CO₃]⁻, [Co(IPDTA)]⁻ und [Co(DBTA)]⁻-Komplexe können auf einer Sephadex G-10-Säule mit Wasser als Elutionsmittel in ihre Isomeren getrennt werden. Die aufgetrennten Komplexe können durch ihre Absorptions- oder ihre Zirkular-Dichroismus-Werte bestimmt werden. Die optische Auflösung ist für die EDDS- und EBV-Komplexe besser als für die EDTA-Komplexe. Dieses bequeme Verfahren der Auftrennung auf Molekularsieb Sephadex G-10 mit Wasser als Elutionsmittel kann zur partiellen Auflösung racemischer Aminosäuren und verwandter Verbindungen in Form der Co(III)-Komplexe eingesetzt werden. — J. Chromatogr. **450**, 284–290 (1988). Dept. Anal. Chem., Fac. Pharm., Comenius Univ., Bratislava (CS) R.H.S.

Simultaneous determination of cobalt and nickel by first-derivative spectrophotometry. J.A. Murillo, J.M. Lemus, A. Muñoz de la Peña and F. Salinas.

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Cobalt und Nickel in Gemischen durch Auswertung der ersten Ableitung der Spektren wird beschrieben. Das Verfahren beruht auf der spektralphotometrischen Aufnahme der Spektren der roten Komplexe aus den Metallionen mit 1-Hydroxy-2-carboxyanthrachinon in alkalischen Ethanol/Wasser-Gemischen. Dazu werden die Probelösungen mit 7,5–45 µg Co und 5,0–30 µg Ni mit Wasser verdünnt, 4 ml 2×10^{-3} M ethanolsche 1-Hydroxy-2-carboxyanthrachinonlösung und 0,40 ml 2,0 M Ammoniaklösung zugesetzt und dann mit Ethanol auf 10 ml verdünnt. Dann wird der Co-Gehalt durch Messung des Signals der ersten Ableitung bei 510,5 nm und für Co bei 494,5 nm gemessen. Das Verfahren ist im Bereich von 0,75–4,5 µg Co und 0,50–3,0 µg Ni pro ml einsetzbar. Eine statistische Auswertung der experimentellen Ergebnisse wird vorgenommen. — Analyst **113**, 1439–1442 (1988). Dept. Anal. Chem., Univ. Extremadura, Badajoz (E) R.H.S.

Influence of ruthenium forms in solution on its atomic absorption determination. V.N. Pichkov and O.V. Rudnitskaya.

Ru-Formen beeinflussen wesentlich das analytische Signal (AS) bei seiner AAS-Bestimmung in der Luft/Acetylen-Flamme aufgrund der analytischen Linie bei 349,9 nm. Die höchsten AS-Werte ($A = 0,17 - 0,32$) werden bei Zerstäubung der Lösungen von Chlor-, Nitroschlor- und Nitrosnitratruthenium-Komplexen in die Flamme erreicht; Nitro-, Nitrosnitro- und Aminorutheniumkomplexe sowie Ru-Sulfat liefern dagegen die niedrigsten AS-Werte ($A = 0,04 - 0,05$). Dies gilt sowohl in der Reduktions- als auch Oxidationsflamme. In der Oxidationsflamme sind die AS-Werte wesentlich niedriger. Der Einfluß von Mineralsäuren, Na- und NH_4 -Salzen sowie anderen Verbindungen ist spezifisch für einzelne Ru-Bestimmungsformen in der Lösung. HCl vermindert den AS-Wert von Chlor- und Nitroschlorkomplexen, vergrößert dagegen den von Nitrosnitratrutheniumkomplexen; Na-Salze vermindern den AS-Wert von Chlor-, Nitroschlor- und Nitrosnitratrutheniumkomplexen 2–3mal, vergrößern dagegen den AS-Wert von Ru-Sulfat ~ 17 mal. Zusatz von CuSO_4 bzw. CdSO_4 oder ihren Gemischen zu der zu bestimmenden Ru-Probeflösung beseitigt den störenden Einfluß der übrigen Platinmetalle und vergrößert zugleich wesentlich die Empfindlichkeit der AAS-Ru-Bestimmung. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 677–679 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Inst. feine chem. Technol., Moskau (SU)
F. Jancik

Luminescence determination of ruthenium in the form of tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) complex in the phase of a silica-based sulfonic acid exchanger. I.R. Zmievskaia, V.I. Fadeeva, T.I. Tikhomirova and G.V. Kudryavtsev.

Die optimalen Bedingungen der Bildung des Tris(1,10-phenanthrolin)-Ru(II)-Komplexes während der Ru(IV)-Sorption auf dem Sorbens $\text{SiO}_2/(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ aus wäßrigen Lösungen bei pH 6–8 in Anwesenheit von 1,10-Phenanthrolin wurden mittels photoakustischer Spektroskopie, Diffusionsreflexion und Lumineszenzspektrometrie untersucht. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse wurde das Verfahren der quantitativen Ru-Bestimmung mittels der Lumineszenz ausgewählt; Nachweisgrenze 7×10^{-4} $\mu\text{g/ml}$, Volumen der zu analysierenden Lösung 20 ml, 0,1 g Sorbens. Die beschriebene Ru-Bestimmung wird durch einen 100fachen Os-Überschuß nicht gestört. *Aufstellung der Eichkurve.* 0,2–0,5 μg Ru(IV), 2 ml 2×10^{-2} M 1,10-Phenanthrolin-, 2 ml 5%ige $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ - und 2 ml 20%ige NaCl-Lösung werden in 40 ml-Meßreagensgläsern mit Wasser auf 15 ml ergänzt, mit 2 M NaOH auf pH 6,0 eingestellt, mit Wasser auf 20 ml verdünnt, durchgemischt, mit 0,1 g Sorbens vermischt und auf einem mechanischen Vibrator 2 min bei $98 \pm 1^\circ\text{C}$ geschüttelt. Das Sorbens wird abfiltriert und zwischen Filterpapierblättern getrocknet. Die Lumineszenzintensität (LI) wird mit einem geeigneten Fluorimeter bei entsprechenden Wellenlängen der Spektrenanregung und Lumineszenz (A.P. Golovanov u. Mitarb.: *Zh. Anal. Khim.* **39**, 1658 (1984)) gemessen und die Eichkurve mit Hilfe der Werte LI/c_{Ru} aufgestellt. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 680–684 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Lomonosov Univ., Moskau (SU)
F. Jancik

Influence of iridium(IV) and (III) on coulometric potentiostatic determination of rhodium(III) in alkaline medium. N.A. Ezerskaya, I.N. Kiseleva and L.K. Shubochkin.

Während der potentiostatischen coulometrischen Bestimmung von Rh(III) in alkalischem Medium unter Verwendung der Pt-Elektrode ($E = 0,4$ V) (Bezugselektrode GKE) erhöhen sich in Gegenwart von Ir(III, IV) die Reststromwerte auf den Kurven Strom/Zeit. Dieses Phänomen wird nicht beobachtet, wenn die genannten Ionen unter denselben Bedingungen getrennt oxidiert werden. Die Ursache dieses Phänomens liegt wahrscheinlich in der Bildung des gemischten bimetalischen Komplexes Rh/Ir. Die Bildung des genannten Komplexes wird auch durch cyclische Voltammetrie sowie spektralphotometrische Messungen bei 300–500 nm bestätigt. Der störende Einfluß von Ir auf die coulometrische Rh(III)-Bestimmung wird noch erhöht, wenn salzsaure Probelösungen Ir in Form seines Aquachlorkomplexes enthalten. Aus diesem Grund soll das Verhältnis von Rh:Ir mindestens 100:1 entsprechen. Bei diesem Verhältnis kann Rh(III) mit einem s_r -Wert von höchstens 0,005 coulometrisch bestimmt werden. — *Zh. Anal. Khim.* **43**, 685–688 (1988) (Russisch, mit engl. Zus.fass.). Kurnakov Inst. Allg. Anorg. Chem., Akad. Wiss., Moskau (SU)
F. Jancik

2 PARTICULAR PRODUCTS AND FIELDS OF APPLICATION

2.1 Inorganic industrial products

Determination of trace amounts of praseodymium by third-derivative molecular absorption spectrophotometry. R. Sukumar, T.P. Rao and A.D. Damodaran.

A third-derivative molecular absorption spectrophotometric procedure is described for the determination of trace amounts of praseodymium (Pr). The procedure is based on the reaction of praseodymium with Bromopyrogallol Red (BPR) in acetate-buffered medium. The influence of various instrumental parameters and reaction conditions on the colour development of the BPR-Pr complex has been investigated. The proposed method is free of interference from up to 100-fold amounts of other rare earth elements (except yttrium, lanthanum and neodymium). In conjunction with ion-exchange separation, the proposed method has been applied to the determination of praseodymium in aluminium metal samples. — *Analyst* **113**, 1061–1064 (1988). Reg. Res. Lab. (CSIR), Trivandrum 695019 (IND)

Determination of indium in a matrix of cadmium, mercury and tellurium by ion-exchange chromatography and graphite furnace atomic absorption spectrometry. F.W.E. Strelow and E. Norval.

A method is described for the ion-exchange separation on a single column of microgram and sub-microgram amounts of indium from a matrix consisting of gram amounts of cadmium, mercury and tellurium and subsequent measurement of the indium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The sensitivity and precision obtained, and the inherent possibility of considerable sample pre-concentration, make the technique suitable for the determination of indium in real $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ (CMT) samples. — *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 183–186 (1988). Nat. Chem. Res. Lab., Council Sci. Ind. Res., Pretoria (ZA)

Determination of arsenic in selenium metal or in the presence of high levels of selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry. A. Kuldivere.

Selenium(IV) interferes strongly in the determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry. The interference occurs in the gas phase in the heated quartz cell. Selenium(VI) is only very slightly reduced to hydrogen selenide by sodium tetrahydroborate(III), so arsenic at levels below 1 ppm could be determined in analytical-reagent grade selenium metal by oxidising selenium(IV) to selenium(VI). The oxidation was performed using potassium permanganate in sulphuric acid medium immediately before the determination of arsenic as arsenic(V). The same procedure was applied to the determination of arsenic in geochemical samples that had been synthetically enriched with selenium(IV) to high levels. The mechanism of the interference is considered. — *Analyst* **113**, 277–280 (1988). Geol. Survey Norway, N-7002 Trondheim (N)

Separation of manganese, cobalt, nickel and copper from gram amounts of tellurium by cation-exchange chromatography in hydrochloric acid/acetone media. F.W.E. Strelow.

Spuren Mn(II), Co(II) und Ni(II) sowie geringe Mengen (bis 20 mg) dieser Elemente werden von Gramm-Mengen Tellur durch Kationenaustausch-Chromatographie an kleinen Säulen (3 g) mit makroporösem AG MP-50-Harz oder etwas größeren Säulen (5 g) mit mikroporösem AG 50W-X8-Harz abgetrennt. Die Spurenkonzentrationen werden aus 70% Aceton enthaltender 0,5 M HCl sorbiert, während Tellur die Säule durchläuft und quantitativ im Eluat erscheint. Nach Elution der adsorbierten Spurenelemente mit 3,0 M HCl werden diese durch AAS bestimmt. Kupfer(II) wird analog abgetrennt, doch ist hierfür eine größere Säule (10 g AG MP-50) erforderlich. Die Trennungen sind scharf und quantitativ. Es bleiben nur μg -Mengen Te in der Spurenelementfraktion zurück, wenn von einer 3-g-Probe Telluroxid ausgegangen wird. Von derartigen Proben werden 10 μg -Mengen der Spurenelemente mit Standardabweichungen (RSD) $< 1\%$ bestimmt. Beispiele werden beschrieben. — *Anal. Chim. Acta* **212**, 191–199 (1988). Nat. Chem. Res. Lab., Pretoria (ZA)
W. Cysz