

Toepassingen van anorganische ionenwisselaars in door lood, kwik, chroom, cadmium en seleen verontreinigd afvalwater

Inleiding

De natuurlijke ionenwisselaars hebben slechts een beperkt toepassingsgebied omwille van hun kleine weerstand tegen sterke zuren en basen en omdat de polymeerchemie zeer goede, weerstandbiedende en reproduceerbare ionenwisselaars heeft mogelijk gemaakt [1]. Nochtans zijn er enkele domeinen waar deze laatste geen voldoening geven namelijk in stralingsvelden of bij hogere temperaturen. Nieuwe aandacht ging dan ook uit naar natuurlijke verbindingen en synthetische



E. P. MIGNONSIN
Laboratoire d'Application
des Radioéléments
Université de Liège - België



M. GUILLAUME
Laboratoire d'Application
des Radioéléments
Université de Liège - België

anorganische producten met grote stabiliteit en selectiviteit [2 - 10]. De resultaten hiermee bekomen lieten toe deze producten te gebruiken bij analytisch-chemische problemen en speciaal in de radiochemische analyse van sporen onzuiverheden [11 - 21].

De afdeling Nucleaire Chemie van het Euratom onderzoekcentrum te Ispra, het Pierre Suë Laboratorium van CEN te Saclay, het laboratorium voor Activeringsanalyse van de Universiteit van Pavia en het Laboratorium voor de Toepassing van Radioelementen van de Universiteit van Luik hebben hun werkzaamheden gebundeld teneinde de bekomen resultaten te vergelijken en een centraal computersysteem aan te leggen.

Op het gebied van de synthese van anorganische ionenwisselaars werd grote vooruitgang geboekt ondermeer door Godar en medewerkers [22]. Deze onderzoekers slaagden erin op industriële schaal verbindingen te bereiden met scherpe granulometrie (0,1 à 0,5 mm) en analytisch zuiver. Hiervan uitgaande ontwikkelden zij verder goedkope adsorbentia met grote beladingscapaciteiten, die thans worden aangewend voor reiniging van industriële afvalwaters.

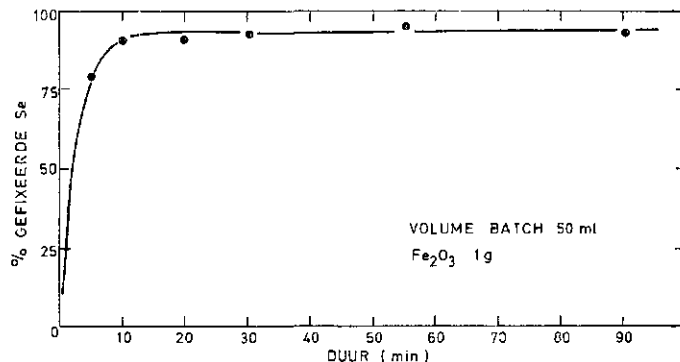
Dit artikel beoogt een samenvatting te geven van de resultaten die met deze nieuwe producten behaald werden in afvalwaterzuivering.

TABEL I

Handelsnaam	Samenstelling	Granulometrie (mm)	Stabiliteit bij 20 °C	Gebruikswijze
Ferrox	Fe ₂ O ₃ , x H ₂ O	0,1 - 0,5	C _{HNO₃} ≤ 0,1 N C _{HCl} ≤ 0,1 N C _{KOH} ≤ 0,1 N	Statisch en dynamisch (batch en kolom)
P 76 PS		poeder (te kiezen)	C _{HCl} ≤ 10 ⁻² N *	Statisch
'Pertitanic'	Pertitaanzuur	0,1 - 0,5	0,1 N ≤ C _{HNO₃} ≤ 14 N 0,1 N ≤ C _{HCl} ≤ 6 N Geconcentreerd ammonia	Statisch en dynamisch
PbS	Loodsulfide	0,1 - 0,5	C _{HNO₃} ≤ 3 N C _{HCl} ≤ 1 N Geconcentreerd ammonia en soda	Statisch
P 37		poeder (te kiezen)	idem PbS	Statisch
P 154 PFS		0,1	H ₂ SO ₄	Statisch
P 154 T		0,1 - 0,5	pH = 2 **	Dynamisch
P 128		korrels (te kiezen)	idem PbS	Statisch en dynamisch

* Bij hoge concentraties stijgt de oplosbaarheid: 27 % van het uitgangspunt zijn reeds oplosbaar in HCl 10⁻¹ N; maar er is geen gevoelige variatie meer van de oplosbaarheid tot concentraties aan HCl van 5 N.

** Gebruiks pH.



Afb. 1 - Kinetika van de retentie van selenium op een anorganisch ionenwisselaar Fe₂O₃ in 0,1 N HNO₃ midden (statisch).

I. Gebruikte producten

Tabel I bevat de gegevens over de gebruikte producten. Hiervan zijn Ferrox, Pertitanic en PbS anorganische ionenwisselaars, terwijl de andere stoffen industrieel toe te passen adsorbentia zijn.

II. Proefvoorwaarden

Er werden twee reeksen retentieproeven uitgevoerd:

— de eerste reeks statische proeven (batch) laat toe voor een gegeven ion de retentiekinetika, de fixatiegrens of, al naargelang het geval, de verdelingscoëfficiënt te bepalen;

— de tweede reeks dynamische proeven (kolom) laat toe de maximale retentiecapaciteit voor het bedoelde ion te meten.

1. Statische proeven

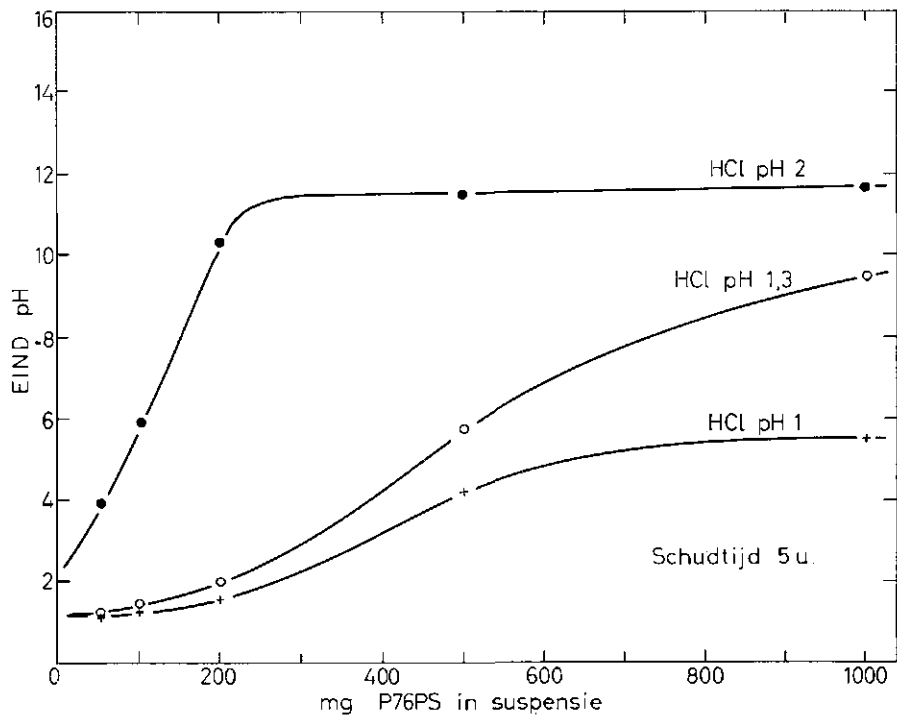
Hierbij wordt gebruik gemaakt van radioactieve tracers.

De proef verloopt als volgt:

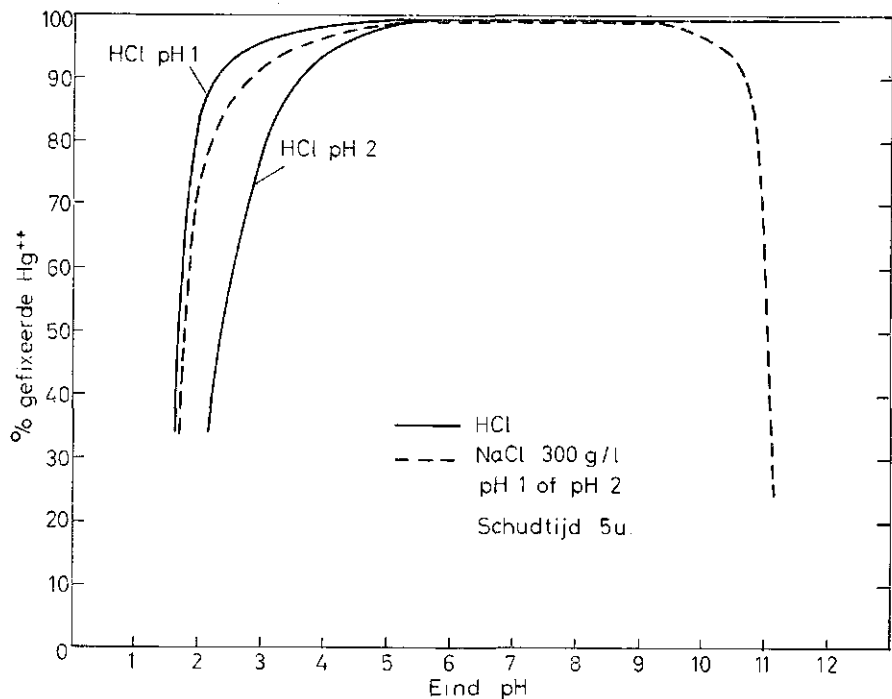
— een reeks proefbuisjes met V (ml) oplossing van m (g) anorganische ionenwisselaar wordt met veranderlijke hoeveelheden van het te bestuderen ion in konstant verhouding met zijn radioactieve tracer gedurende welbepaalde tijd geschud. Uit de metingen van de radioactiviteit van de oplossing na toenemende tijdsduur wordt afb. 1 afgeleid, die de retentie geeft, zijnde de gefixeerde hoeveelheid als functie van de duur.

Hieruit volgt de verdelingscoëfficiënt

$$Kd = \frac{C_e}{C_s} \text{ met } C_e, \text{ de ionenconcentratie o}$$



Afb. 2 - Gedrag van adsorbens P 76 PS in HCl midden: wijziging van de eind pH van enkele HCl oplossingen in functie van de hoeveelheid adsorbens in suspensie (statisch).



Afb. 3 - Wijziging van de retentiegraad van Hg⁺⁺ ionen op adsorbens P 76 PS in functie van de eind pH van enkele oplossingen (statisch).

vaste stof en C_s in de vloeistof.

$$\text{Of nog: } K_d = \frac{V}{m} \left(\frac{A_o - A_E}{A_E} \right) \text{ ml/g,}$$

waarbij A_o de totale radioactiviteit vóór

contact met de fase is en A_E de activiteit na schudden.

Indien een zekere oplosbaarheid van de vaste stof optreedt (zoals bij P 76 PS, P 154 T) wordt de modus operandi:

— aan een reeks proefbuisjes met verschillende pH worden veranderlijke hoeveelheden ionenwisselaar toegevoegd. Na 5 uur schudden is het maximum in de retentiekurve bereikt. De bereikte zuurtegraad wordt gemeten (afb. 2), waarna het maximum van de retentie van een bepaald ion wordt uitgedrukt als functie van de eindwaarde van pH voor een gegeven gewicht aan ionenwisselaar. Zoals merkbaar op afb. 3 vindt men voor de gebruikte adsorbentia een maximum voor hoeveelheden die een basische eindwaarde van pH tot gevolg hebben. Voor dit type sorbenten wordt de verzadiging eveneens onder statische voorwaarden bepaald (afb. 4).

2. Dynamische proeven

Deze dienen ter bepaling van elutie en verzadiging. Een hoeveelheid < 100 µg van een gemerkte oplossing wordt boven in de kolom ingespoten. Voor kolommen van ca. 1 ml wordt met 25 ml geëluëerd. Wanneer retentie wordt vastgesteld, wordt de verzadiging bepaald door oplossingen met gekende concentratie doorheen de kolom te leiden. Aldus wordt de specifieke retentiecapaciteit voor het beschouwde ion gemeten (afb. 5).

III. Meetapparatuur

De meetapparatuur bestaat uit een analyser 400 kanalen met NaI(Tl) 3" x 3" kristal (Harshaw - type 12SW/EW4). De β radioactiviteit wordt na uitdamping gemeten met een G-M teller onder gasstroom, met dunne venster en lage background.

IV. Resultaten

De bekomen resultaten zijn de volgende:

1. Anorganische ionenwisselaar 'Pertitanic' [18].

- a. HNO₃ 0,1 N midden: afb. 6.
- b. HCl 0,1 N midden: afb. 7.

De verzadigingsproeven geven de volgende resultaten:

Ion	Dynamische proeven (mg/g Pertitanic)
Pb ²⁺	140 (H ₂ O pH = 6-7)
Pb ²⁺	14.40 (NaCl 300 g/l pH = 2)

Dynamisch, en voor gelijke uitloopsnelheden, heeft een gelijkaardig produkt, 'P 165 T', een retentiecapaciteit voor lood gelijk aan 400 mg/g bij pH = 4,5 [23].

2. Anorganische ionenwisselaars F₂O₃ [19]

HNO₃ 0,1 N midden [19]: afb. 8. De voornaamste retenties zijn samengebracht in tabel II, in mg per 2 g oxyde.

TABEL II - Retentie in mg/2 g Fe_2O_3 .

Ion	milieu HNO_3 0,1 N	milieu HCl 0,1 N
SeO_4^{2-}	50	80
PO_4^{3-}	10	
SO_4^{2-}	28	
Br^-	13	
Cl^-	28	

TABEL III - Verzadiging voor PbS .

Ion	Statisch mg/g PbS	Dynamisch mg/2,5 g PbS
Cu^{2+}	90 (HNO_3 0,1 N)	150 (HNO_3 0,1 N)
Hg^{2+}	380 (HNO_3 0,1 N) 70 (pH = 6,5)	2100 (HNO_3 0,1 N) 600 (HNO_3 3 N) 1250 (HCl 0,1 N) 500 (HCl 1 N)
SeO_4^{2-}	72 (HNO_3 0,1 N)	45-280 (HNO_3 0,1 N) 50-300 (HCl 0,1 N)

TABEL IV - Sorbenten P 154 PFS - antichroom (H_2SO_4 pH = 2).

Oplossing	Retentiecapaciteit	
	mg CrO_3 /g filter	mg Cr/250 mg filter
CrO_4^{2-} synthetisch	100	13
CrO_4^{2-} industrieel	308	20

3. Anorganische ionenwisselaar PbS [24]

0,1 N HNO_3 en 0,1 N HCl midden [24]:
afb. 9 en 10.

De verzadigingsproeven geven de resultaten
samengebracht in de tabel III.

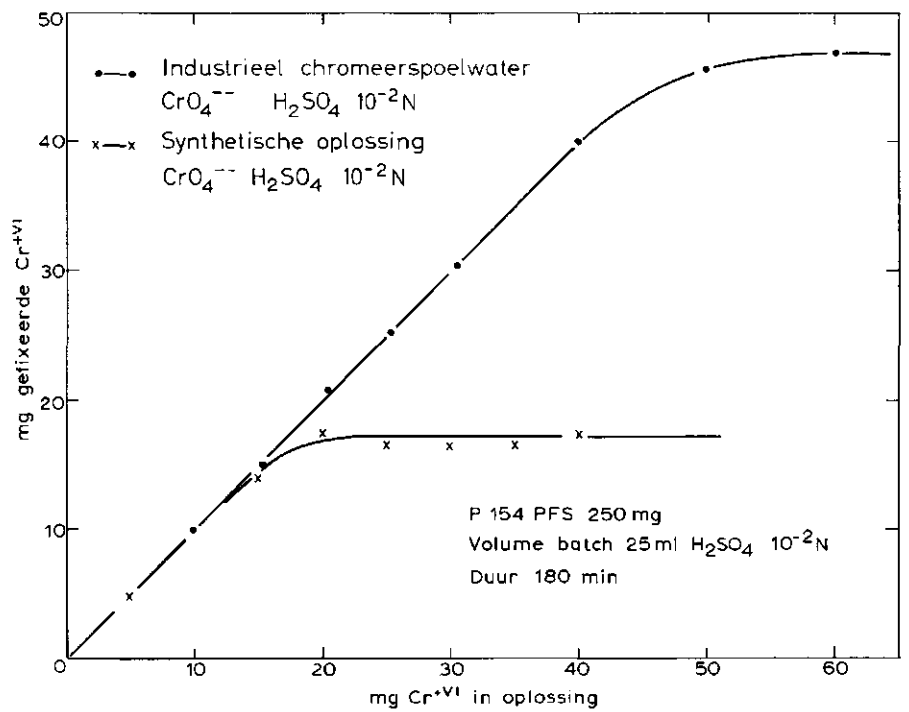
Deze resultaten tonen aan dat het mogelijk
is deze anorganische ionenwisselaar te
gebruiken, enerzijds om kwiksporen in
grote hoeveelheden waterige oplossingen te
binden en dan te bepalen, en anderzijds om
pollutievraagstukken op te lossen. In het
laatste geval wordt er verondersteld dat het
lood in de oplossing zit [23]. Onder deze
voorwaarden is het gebruik van PbS als
kwikfilter slechts mogelijk indien hem een
anti-lood filter toegevoegd wordt, zoals
pertitaanzuur of de ionenwisselaar P 165 T.

4. Anti-pollutie adsorbens P 76 PS [25]

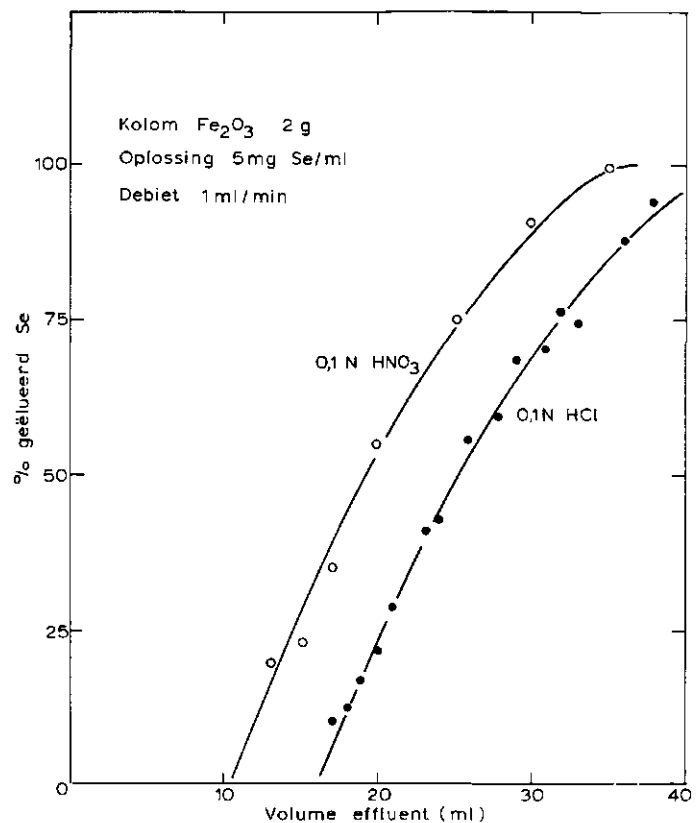
Voor oplossingen met eind pH tussen
5 en 9, zijn de retentiecapaciteiten voor de
kwikionen maximaal: (mg/g P 76 PS):
800 (HCl 0,1 N)
200 ($NaCl$ 300 g/l pH = 1)

5. Anti-pollutie adsorbentia P 154 T, P 37 en P 128 [23]

In de proeven gedaan om de retentie-
capaciteiten van deze adsorbentia te meten
voor bepaalde zware ionen in industriële
afvaloplossingen werden ofwel synthetische
oplossingen (in laboratorium bereid) ofwel
industriële oplossingen gebruikt.



Afb. 4 - Adsorbens P 154 PFS: Retentiekurven van CrO_4^{2-} ionen in functie van de Cr^{+VI} hoeveelheid en van de aard van de chromaat oplossing (statisch).



Afb. 5 - Verzadiging van een Fe_2O_3 kolom met selenium oplossingen in HCl en HNO_3 midden.

PERTITANIC HNO₃ 0,1N

Li	Be																			B	C	N	O	F	
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	
																						●	●		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br						●	●	○	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						○	●	●	
																							○	●	
Cs	Ba	RE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						●	●	●	
																							●	●	●
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											

○ GEEN FIXATIE
 ● VOLLEDIGE FIXATIE
 ◐ GEDEELTELIJKE FIXATIE

afb. 6 - Resultaten van de fixeertesten op anorganisch ionenwisselaar Pertitanic in 0,1 N HNO₃ midden.

PERTITANIC HCl 0,1N

Li	Be																			B	C	N	O	F	
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br						●	●	○	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I						○	●	●	
																							○	●	
Cs	Ba	RE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At						●	●	●	
																							●	●	●
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu											

○ GEEN FIXATIE
 ● VOLLEDIGE FIXATIE
 ◐ GEDEELTELIJKE FIXATIE

fb. 7 - Resultaten van de fixeertesten op anorganisch ionenwisselaar Pertitanic in 0,1 N HCl midden.

a. Adsorbentia P 154 PFS of anti-chroom (H₂SO₄ pH = 2).
 Met de resultaten samengebracht in tabel IV werd een nieuwe behandeling voorgesteld van de afvalwaters komende van chroom-baden.

b. Adsorbentia P 37 en P 128 of anti-kwik. De resultaten tonen de invloed aan van het NaCl-gehalte in de oplossingen, op de retentiecapaciteiten. De retentie vermindert met de zoutconcentratie: van 230 tot 250 mg/g PbS in afwezigheid van NaCl, daalt de retentie tot 70 mg/20 g P 128 voor een zoutgehalte van 300 g/l.

Toepassingen:
 Verder werden in praktische gevallen van waterzuivering volgende resultaten opgetekend:

A. Verwijdering van kwik:
 1. Effluent 17 mg Hg/l, 220 à 300 g NaCl/l, 0 à 5 g NaClO₃/l, < 1 mg Cl₂/l, 4 à 6 mg grafiet/l, pH < 9. Temperatuur: 60 °C. Volume: 5 l. Hoeveelheid sorbent: 3 g P 76 PS. Contacttijd: 30 min. Eindwaarde pH: 10. Eindconcentratie van kwik in behandeld effluent 0,019 mg Hg/l. Hoeveelheid kwik in droog precipitaat > 2% (Hogere beladingen worden bekomen door bisulfiet behandeling van het effluent).

2. Effluent: 100 mg Hg/l, Na₂SO₄ 0,1 N, pH = 2. Volume 100 ml. Hoeveelheid sorbent: 800 mg P 154 PFS. Contacttijd: 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 9. Hoeveelheid kwik in droog precipitaat: 1,2%. Eindconcentratie van kwik in behandeld effluent = 4 mg/l.

B. Verwijdering van lood:
 1. Effluent 1 g Pb/l. Nitraat pH = 4,4. Volume 250 ml. Hoef. sorbent: 375 mg P 184 PS. Contacttijd: 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,3. Hoeveelheid lood in droog precipitaat = 44,2%. Eindconcentratie van lood in behandeld effluent = 0,337 g/l.

2. Effluent 1 g Pb/l. NaHO₃ 1 N, ph = 2. Volume 250 ml. Hoeveelheid sorbent 375 mg P 184 PS. Contacttijd: 4h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,3. Hoeveelheid lood in droog precipitaat: 47%. Eindconcentratie van lood in behandeld effluent = 0,295 g/l.

3. Effluent 1 g Pb/l. Na NO₃ ZN, pH = 4,7. Volume 250 ml. Hoeveelheid sorbent: 375 mg P 184 PS. Contacttijd: 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,9. Hoeveelheid lood in droog precipitaat = 45%.

Eindconcentratie van lood in behandeld effluent = 0,325 g/l.

C. Verwijdering van Cadmium:

1. Effluent 1 g Cd/l. Nitraat pH = 5.

Volume 100 ml. Hoeveelheid sorbent: 600 mg P 154 PFS. Contacttijd: 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,5 - 6. Hoeveelheid cadmium in droog precipitaat: 17 %.

Eindconcentratie van cadmium in behandeld effluent < 0,001 mg/l.

2. Effluent 1 g Cd/l. Nitraat pH = 5.

Volume 100 ml. Hoeveelheid sorbent: 562 mg P 156 PS. Contacttijd 5 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,5 - 6. Hoeveelheid cadmium in droog precipitaat = 19 %.

Eindconcentratie van cadmium in behandeld effluent < 0,001 mg/l.

3. Effluent 1 g Cd/l. Nitraat pH = 5.

Volume 100 ml. Hoeveelheid sorbent: 700 mg P 76 PS. Contacttijd 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 5,5 - 6. Hoeveelheid cadmium in droog precipitaat = 12,8 %.

Eindconcentratie van cadmium in behandeld effluent: 0,104 g/l.

D. Verwijdering van chroom:

Effluent 2,66 g CrO₃/l. pH = 2 door

H₂SO₄ - spoelwater van chromeerbad.

Volume 1 l. Hoeveelheid sorbent = 8,41 g P 154 PFS. Contacttijd: 4 h. Kamertemperatuur. Eindwaarde pH = 7. Hoeveelheid CrO₃ in precipitaat = 27,5 %.

Eindconcentratie van CrO₃ in behandeld effluent: 0,350 g/l.

Bij deze gegevens hoort een belangrijke opmerking, namelijk dat de hoeveelheden van de verontreinigingen in het precipitaat dusdanig groot zijn dat recuperatie lonend wordt.

Deze resultaten tonen een zeer goede verwijdering aan voor kwik, lood, cadmium en chroom, onder de beschreven voorwaarden met werkelijke industriële toestanden.

V. Besluiten

Uit de vermelde resultaten kan besloten worden dat deze anorganische producten voor twee toepassingen bijzonder geschikt zijn:

— in analytische en radioanalytische chemie dank zij hun hoge chemische en stralingsweerstand, hun grote specificiteit en retentiecapaciteiten. Hun gebruik als controle van specifieke verontreinigers is mogelijk door plaatsing in aangepaste dispositieven in rivieren en afvoerbuizen;

— in de waterige milieubestrijding.

Fe₂O₃ HNO₃ 0,1N 20°C

Li	Be													B	C	N	O	F
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
○																●	●	●
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
○	○				●	●	○	○	○	○	○		●	●	●	●		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
○	○				●	○				○		○	●	●	●	●		
Cs	Ba	RE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
○	○				●					●		○		○				
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	○							○										

- GEEN FIXATIE
● VOLLEDIGE FIXATIE
◐ GEDEELTELIJKE FIXATIE

Afb. 8 - Resultaten van de fixeertesten op anorganisch ionenwisselaar Fe₂O₃ in 0,1 N HNO₃ midden

PbS HCl 0,1N

Li	Be													B	C	N	O	F
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
																		○
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
		○			◐					●		○	●	●	●	○		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
○	○					●				●		○		●	●			
Cs	Ba	RE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
○	●		○	○							●	●						
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	○							○										

- GEEN FIXATIE
● VOLLEDIGE FIXATIE
◐ GEDEELTELIJKE FIXATIE

Afb. 9 - Resultaten van de fixeertesten op anorganisch ionenwisselaar PbS in 0,1 N HCl midden.

PbS HNO₃ 0,1 N

Li	Be												B	C	N	O	F
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
○															○	●	●
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
	○	○			○	○	○	○		●	○	○	○	●	●	●	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
○	○					●				●		○			●	●	
Cs	Ba	RE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
○	●		○	○							●	○		○			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf						
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	○							○									

- GEEN FIXATIE
 ● VOLLEDIGE FIXATIE
 ◐ GEDEELTELIJKE FIXATIE

Afb. 10 - Resultaten van de fixeertesten op anorganisch ionenwisselaar PbS in 0,1 N HNO₃ midden.

Dezelfde eigenschappen van specificiteit en retentiecapaciteit gekoppeld aan een redelijke prijs laten waterzuivering toe zonder voorafgaande conditionering. Vooral het onderzoek op deze toepassingen wordt in onze laboratoria intensief voortgezet.

Dankbetuiging

Onze gemeente dank gaat uit naar mevr. M. Fagard en mevr. A. Bernaerts voor hun gewaardeerde hulp bij de uitvoering van de proeven.

Literatuur

- Amphlett, C. B.: *Inorganic Ion Exchangers*. Monograp 2 - Elsevier (1964).
- Zhabrova, G. M., Egorov, E. V.: *Russ. Chem. Rev.* 30 (1961) 338.
- Kraus, K. A., Philips, H. O.: *JACS* 78 (1956) 249.
- Baetsle, L. H., Pelsmakekers, J.: *JINC* 21 (1961) 124.
- Walton, H. F.: *Anal. Chem.* 44 (1972) 257 R.
- Baetsle, L. H., Huys, D.: *JINC* 30 (1968) 639.
- Prospert, J.: *Rapport CEA R. 2835* (1966).
- Amphlett, C. B., Donald, L. A. Mc., Redman, M. J.: *JINC* 6 (1958) 220.
- Jorban, P.: *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 699.
- Michael, N., Fletcher, W. D., Croucher, D. B., Bell, M. J.: *Westinghouse, Rept. CVNA-135* (1961).
- Kraus, K. A. et al: *ORNL 2057* (1955) 136.
- Kraus, K. A. et al: *Proceed. 2nd United*

Nations Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy - Geneva 1958: 28 (1958) P/1832.

- Kraus, K. A.: *ORNL 2004* (1955) 208.
- Girardi, F., Pietra, R., Sabbioni, E.: *Eur. 4287 e* (1969).
- Girardi, F., Sabbioni, E.: *J. Radioanal. Chem.* 1 (1968) 1969.
- Bourrelly, I., Deschamps, N.: *J. Radioanal. Chem.* 8 (1971) 303.
- Batanero, P. S. May, S.: *Bull. Soc. Chim. France* 7 (1971) 2749.
- Mignonsin, E. P., Guillaume, M.: *Modern Trends in Activation Analysis*. Paris (1972).
- Guillaume, M.: *Analysis* 1 (1972) 467.
- Guillaume, M.: *Radiochem. and Radioanal. Letters* (ingezonden voor publicatie).
- Guillaume, M.: *Radiochem. and Radioanal. Letters* (ingezonden voor publicatie).
- Godar, S.: *Catalogue 'Applied Research'* (1972), 29 Herkoliersstraat, 1080 Brussel.
- Guillaume, M.: *Tribune du Cebedeau - Liège* 26 n° 350 (1973) 29.
- Guillaume, M.: *J. Radioanal. Chem.* vol. 14 (1973) 239.
- Guillaume, M.: *Technique de l'Eau* 331 Juillet 1974, 66.

