

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВЫМОРАЖИВАНИЕМ (ОБЗОР)

А.А.Русинова, Ю.М.Полежаев, А.И.Матерн
Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Описано применение вымораживания для концентрирования растворов при подготовке их к анализу. Показана возможность использования для этой цели и обратного процесса – оттаивания замороженных растворов.

Русинова Анна Анатольевна - аспирантка кафедры аналитической химии Уральского Государственного технического университета.

Область научных интересов: концентрирование и анализ растворов.

Имеет научную публикацию.

Полежаев Юрий Михайлович - заведующий кафедрой аналитической химии Уральского Государственного технического университета, доктор технических наук, профессор.

Область научных интересов: химия, технология и анализ веществ и материалов на основе редких металлов.

Автор свыше 420 научных и методических публикаций, в том числе 48 авторских свидетельств, 2 монографий и 2 учебных пособий.

Матерн Анатолий Иванович - декан химико-технологического факультета Уральского Государственного технического университета. Кандидат химических наук, доцент.

Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических объектов, исследование сорбционных материалов.

Автор свыше 50 научных и методических работ, в том числе 2 учебных пособий.

1. Сущность метода

Многие примеси в природных и очищенных сточных водах присутствуют в следовых количествах, что вызывает необходимость концентрирования проб при выполнении анализа. Широко практикуемые в настоящее время термические методы концентрирования могут вести к деструкции нестойких соединений, конденсации и полимеризации веществ, сорбции их на стенках сосудов и т. п. В связи с этим необходима разработка методов концентрирования, не ведущих к изменению качественного и количественного состава анализируемого объекта. Одним из них является вымораживание.

Вымораживание - это выделение в твердом виде компонента раствора или газовой смеси при

охлаждении [1].

Метод концентрирования вымораживанием заключается в том, что при замерзании части раствора растворенные компоненты остаются в жидкой фазе, которая соответственно ими обогащается [2]. Он пригоден для концентрирования всех соединений, обладающих удовлетворительной растворимостью при низкой температуре. В последнее время вымораживание нашло применение для опреснения природных вод [3].

2. Сравнительная оценка метода

В результате исследований [3] выявлены определенные технологические и энергетические преимущества опреснения воды методом искусственного вымораживания перед другими мето-

дами и даже перед таким хорошо изученным и отработанным методом, как дистилляция.

Как известно, процессы опреснения воды вымораживанием и дистилляцией происходят путем разделения однородного раствора соленой воды на две фазы: пресный лед и маточный раствор в одном случае, соленую воду и пар - в другом. Вымораживающий процесс опреснения воды протекает при низких температурах, поэтому резко снижается коррозионное воздействие на технологическое оборудование, а это позволяет применять более дешевые конструкционные материалы. При этом не образуется накипь, что также имеет важное значение. Малые значения теплоты кристаллизации воды по сравнению с теплотой парообразования обуславливают энергетические преимущества вымораживающего процесса перед дистилляцией.

3. Применение вымораживания

Значительные успехи в области холодильной техники уже сейчас делают целесообразным применение вымораживания для совершенствования процессов очистки бытовых и промышленных сточных вод [4, 5] (в том числе радиоактивных [6, 7]) с целью использования очищенной воды в системе оборотного водоснабжения, для обезвоживания и отмывки труднофильтруемых осадков в химической технологии, для улучшения свойств коагулятов в лабораторной практике [8, 9], для получения высокочистых кристаллов из расплавов [10], а также для концентрирования фруктовых соков, пива, экстрактов кофе и других пищевых продуктов [3].

Все более широкое применение находит вымораживание как метод предварительного концентрирования растворов перед дальнейшим их анализом, особенно в случае определения летучих химически активных органических соединений.

4. Физико-химические основы метода

Концентрирование вымораживанием состоит из двух основных этапов: кристаллизации и сепарирования. На первом этапе часть находящейся в растворе воды под действием низких температур превращается в лед, на втором - в концентрат и кристаллы льда, которые имеют разный удельный вес, разделяются под действием внешнего давления или центробежных сил.

Целью этапа концентрирования вымораживанием (кристаллизации) является получение суспензии, содержащей пригодные для сепарирования крупные, одинаковые по размеру кристал-

лы льда с малой удельной поверхностью. На этом этапе происходит образование зародышей кристаллов и их увеличение. Возникают как бы "клетки", содержимое которых состоит из чистой воды, а стенки - из ионов солей (рассола).

В первую очередь замерзает чистая вода внутри "клеток". По мере роста кристалл непрерывно вытесняет окружающий его слой раствора, который все более "загрязняется" солями, т.е. повышается минерализация раствора. Если рост кристаллов будет происходить медленно, то силовое поле будет успевать отжимать от кристалла ионы солей к границам поля. При быстром замораживании (при больших переохлаждениях раствора) растущие кристаллы могут либо захватывать соли из окружающего слоя, либо солевые оболочки соседних кристаллов могут сливаться и образовывать более крупный кристалл с межкристаллическим включением рассола (интермицеллярное включение). Поэтому замораживание рекомендуется проводить при малых переохлаждениях [11], что достигается путем интенсивного перемешивания.

Условия образования и рост кристаллов определяются степенью переохлаждения воды ниже температуры кристаллизации, числом центров кристаллизации, динамическим состоянием воды, ее чистотой и отводом теплоты кристаллизации. Чем выше переохлаждение воды, тем больше возникает ядер кристаллизации, тем интенсивнее будет идти процесс замораживания.

Было доказано [12], что скорость роста льда из водных растворов электролитов может быть непосредственно связана со структурными характеристиками жидкой фазы, а также гидратационной постоянной (числом молекул воды, которые находятся во взаимодействии с ионом и составляют его гидратную оболочку). Чем больше гидратационная постоянная, тем медленнее идет процесс кристаллизации.

На основании данных работы [12], где представлены скорости кристаллизации некоторых переохлажденных растворов, отнесенные к скорости кристаллизации чистой воды при температуре -10°C , и даны значения гидратационных постоянных, можно сделать следующие выводы:

1. Медленнее всего замерзают фториды. Эффект торможения кристаллизации среди анионов убывает в следующем ряду: $\text{F}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^-$ (гидратационная постоянная уменьшается).

2. Среди простых катионов положение, аналогичное фтору, занимает литий. Здесь рассматриваемый эффект убывает в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$ вместе с гидратационной постоянной, если ис-

пользовать новые значения этой величины [13].

3. Основным исключением из правила является аномально высокая (6.2 см/сек) скорость кристаллизации фторида аммония вследствие изоморфного вхождения в лед ионов NH_4^+ и F^- происходит образование твердых растворов NH_4F во льду в широком интервале концентраций. Фторид аммония, вероятно, единственное вещество, образующее твердые растворы структурного замещения во льду в отличие от примесного вхождения в лед других электролитов [14].

Известно, что многие растворы, в том числе и водные, при замораживании могут образовывать стеклообразную или кристаллическую фазы. Изучение условий образования таких фаз имеет большое значение для криобиологии и криомедицины и, кроме того, важно для правильной интерпретации результатов исследования межмолекулярных взаимодействий в замороженных растворах [15].

В зависимости от соотношения между скоростью охлаждения раствора и скоростью кристаллизации его различных компонентов при замораживании могут образовываться кристаллы, аморфная фаза (стекло) или же их смесь [16].

Для определения фазового состояния замороженных растворов может использоваться метод, основанный на анализе спектров ЭПР небольших количеств парамагнитных частиц (меток), специально вводимых в исследуемую систему [17].

5. Факторы, влияющие на эффективность процесса

Основными факторами, способными влиять на эффективность процесса вымораживания, являются: температурный режим (определяющий скорость протекания процесса), интенсивность перемешивания, начальная концентрация раствора, конечный объем концентрата, концентрация неорганических ионов в растворе, pH водного раствора [18-20]. Однако точки зрения разных авторов по поводу влияния названных факторов существенно различаются.

Оптимальная рабочая температура для проведения эксперимента рекомендуется от -10 до -12 °C.

У авторов работ [21] и [22] наблюдаются расхождения в выводах о целесообразности использования перемешивания. Например, при вымораживании растворов фенола, ацетона, диэтилдитиофосфата никеля было показано [21], что при быстром вымораживании с интенсивным перемешиванием в бане с сухим льдом потери концентрируемых органических веществ составля-

ют 60-70 %, причем для разных соединений процент потерь различен. Однако модель процесса вымораживания, предложенная в работе [22] (по исследованию концентрирования растворов фенолов), а также результаты работ [23, 24] опровергают этот вывод.

Многими авторами изучалось влияние на эффективность вымораживания природы концентрируемых органических соединений. В работах [19, 21] сделан вывод, что природа вещества, степень диссоциации его молекул их размеры и молекулярная масса, расположение и число заместителей не влияют на эффективность извлечения органических соединений в процессе вымораживания [22]. Присутствие органических веществ в виде сложных смесей также не сказывается на степени извлечения индивидуальных компонентов.

Одним из факторов, оказывающим существенное влияние на эффективность вымораживания, является ионная сила раствора. Высказывается мнение [25], что высокий солевой фон вымораживаемого раствора способствует извлечению органических соединений в жидкую фазу за счет высаливающего эффекта. Существует и обратное мнение [26], что присутствие в растворе значительных количеств неорганических солей приводит к снижению эффективности извлечения.

В работах [22, 26] утверждается, что начальная концентрация не влияет на эффективность процесса, но в публикации [27] показано, что вымораживание эффективно лишь для разбавленных растворов органических соединений. При вымораживании концентрированных растворов происходит захват вещества, о чем свидетельствует мутный, непрозрачный лед. К факторам, влияющим на степень извлечения органических соединений вымораживанием, Бейкер [22] относит величину конечного объема концентрата, который для изученных условий эксперимента не мог быть менее 30 мл независимо от величины начального объема, варьируемого от 100 до 400 мл. Автор объясняет это механическими факторами, то есть ухудшением перемешивания раствора.

Было показано [22], что ионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} не влияют на эффективность вымораживания органических лигандов, способных к комплексообразованию с ними. На примере м-крезола было показано [24], что на эффективность вымораживания не влияет величина pH раствора.

6. Методы осуществления процесса

Описано множество методик процесса вымораживания [21, 22, 26-31].

В простейшем варианте [21] процесс ведут в сосудах, помещенных в морозильную камеру холодильника при -12°C или баню с сухим льдом. Предварительно сосуды устанавливают в углубления в пенопласте, выложенные на дне и по бокам ватой, чтобы процесс образования льда шел только в одном направлении (снизу вверх). Авторы [21] рекомендуют использовать конусообразный сосуд, расширяющийся кверху, для снижения давления образующегося льда на наклонные стенки и предотвращения разрушения сосуда.

Вариант вымораживания в наклонно расположенной вращающейся вокруг своей оси колбе, помещенной в охлаждающую смесь из льда и соли при -12°C , предложен в работах [22, 26, 28]. Исследуемые растворы предварительно охлаждали до температуры замерзания без образования зародышей, а потом подвергали моментальному замораживанию. Первоначально наблюдали сильный разброс результатов, который удалось ликвидировать путем введения в качестве затравки капли воды, замораживаемой перед внесением в колбу предварительно охлажденного раствора. Вся процедура вымораживания занимала около 20 мин. Охлаждающим агентом может быть не только смесь льда и соли, но также и некоторые органические вещества, имеющие низкую температуру кипения и высокое давление пара. Например, насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды, в молекуле которых содержится не более четырех атомов углерода, пропан, оксид углерода (IV), жидкий аммиак, а также фреоны -12, -13, -22 [27, 29].

В новом варианте [29] вымораживание проводится в сочетании с экстракцией. Для этого пробу воды доводят до температуры, близкой к температуре замерзания, и при интенсивном перемешивании каплями вводят жидкий *n*-бутан с температурой -20°C (соотношение образец : *n*-бутан = 3 : 1). При постоянном перемешивании охлаждение проводят до тех пор, пока вся вода не перейдет в твердое состояние. Во время этого процесса органические компоненты пробы попадают в фазу *n*-бутана. Избыток экстрагента вымывает из закристаллизовавшейся воды вещества с гидрофильными группами. Жидкую фазу, содержащую *n*-бутан и органические вещества, отделяют, затем *n*-бутан испаряют при 0°C . В качестве экстрагента можно применять не только *n*-бутан (температура кипения -0.5°C), который пригоден для экстракции многих легколетучих компонентов, но и другие низкокипящие экстрагенты, например изобутан и пропан. Лучшими, как считают авторы [29], будет тот экстрагент, ко-

торый, наряду с удовлетворительной степенью обогащения, обладает, во-первых, низкой температурой кипения, а во-вторых, малым эффектом "буксировки", то есть захвата экстрагированного вещества при испарении.

Еще одной разновидностью концентрирования вымораживанием является способ "зонной плавки" [27]. Процесс осуществляется в длинной стеклянной трубке, расположенной под углом 45° , вращающейся вокруг своей оси и передвигающейся со скоростью 5 см/ч, что приближается к эффективной скорости вымораживания. Трубка, закрытая с одного конца и суженная с другого, имеет длину 75 см, диаметр 15 ± 0.5 мм и изготовлена из стекла "Пирекс". Через каждые 10 см по длине образца расположены 6 нагревателей, так что каждые 2 ч на дне трубки образуется новая расплавленная зона, которая через 12 ч пересекает всю длину образца. Образец длиной 60 см может быть подвергнут зонной плавке за 12 ч. После заполнения трубки водным раствором она запаивается со стороны узкого конца. Добавление небольшого объема подходящего растворителя к верхней части образца позволяет экстрагировать из водного раствора содержащиеся в нем органические вещества. Возможно выполнение эксперимента и таким образом: вначале получают бензольные экстракты водных растворов органических соединений, а потом эти экстракты подвергают зонной очистке. Преимущество описанного способа заключается в том, что, во-первых, бензол замерзает легче, а во-вторых, при замерзании бензола исключается поломка трубки, как случается при замерзании воды.

В отечественной литературе [23, 24, 30, 31] описано вымораживание, получившее название метода направленной кристаллизации. Оно выполняется с помощью специальных установок, обеспечивающих постепенное погружение пробирок с концентрируемым раствором в камеру с охлаждающей жидкостью, так что в пробирках происходит медленный рост кристалла льда снизу вверх, а жидкая фаза обогащается концентрируемым веществом. Так, например, в [22, 23] процесс ведется без затравки льда и до тех пор, пока весь концентрируемый раствор не замерзнет. Затем верхняя часть слитка обрабатывается отмеренным количеством горячей воды, и образовавшаяся жидкость сливается. В другом случае процесс ведут, пока не закристаллизуется примерно 90 % концентрируемого раствора [30, 31]. Оставшуюся часть анализируют.

Максимальное извлечение органических веществ в концентрат наблюдается при постоянной

температуре в камере и небольших скоростях погружения. При этом граница раздела фаз плоская. Сувеличением скорости погружения поверхность раздела искривляется и коэффициент извлечения снижается. Авторы [30, 31] делают вывод, что визуальное наблюдение за формой поверхности раздела фаз позволяет осуществлять контроль за процессом кристаллизации, и рекомендуют проводить направленную кристаллизацию с такой скоростью погружения, при которой коэффициент извлечения достигает предельного значения $0,94 \pm 0,03$ и не зависит от доли закристаллизовавшейся фазы.

В ряде случаев более эффективным является применение метода фракционного плавления (оттаивания) [32]. Так при концентрировании разбавленного тилазина (исходная концентрация 0,5 %) методом фракционного плавления, в результате четырехкратного процесса, концентрация тилазина была повышена в 50 раз. При этом коэффициент извлечения составил 0,7.

7. Количественные характеристики концентрирования вымораживанием

Эффективность концентрирования характеризуется величинами коэффициентов извлечения K_n и обогащения $K_{об}$ [33], а также степенью концентрирования y [34]. Коэффициент извлечения, показывающий полноту извлечения примеси в концентрат, определяют по уравнению

$$K_n = (C_a / C) (1 - g) = (1 - g)^k, \quad (1)$$

где C – концентрация примеси на фронте кристаллизации; C_a – концентрация примеси в жидкой фазе (концентрате); $k = C / C_a$ – коэффициент распределения; g – доля закристаллизовавшейся фазы.

Две другие из указанных величин позволяют оценить возможность повышения чувствительности определения и вычисляются по формулам:

$$K_{об} = 1 / (1 - g), \quad (2)$$

$$y = C_a / C_0, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация примеси.

Взаимосвязь y , K_n и $K_{об}$ выражается соотношением

$$y = K_n \cdot K_{об}, \quad (4)$$

Как следует из соотношения (1), количественное извлечение примеси в концентрат возможно

лишь при низких значениях коэффициента распределения. Анализ, проведенный в работе [35], показал, что для $K_n = 0,9$ при десятикратном обогащении необходимо, чтобы k был не более 0,04, а для более высоких коэффициентов обогащения k должен быть еще ниже, что практически бывает очень редко.

Распределение микрокомпонента между фазами описывается уравнением [36]

$$C = k C_0 (1 - g)^{k-1} = k C_a, \quad (5)$$

где обозначения те же, что и в уравнениях (1) и (3).

8. Разделение суспензий лед - жидкость

Процесс разделения суспензий лед - жидкость (сепарирование) является существенно более сложным по сравнению с процессом кристаллизации. Теоретически сепарирование необходимо проводить без разбавления концентрата тающим льдом [3]. В том случае, когда кристаллы льда имеют высокую степень чистоты и не содержат растворенных веществ или интермицеллярных включений, эффективность всего процесса концентрирования вымораживанием определяется качеством этапа разделения.

Эффективность разделения суспензии на кристаллы льда и концентрат зависит в основном от размеров образующихся кристаллов льда и вязкости концентрата. Эффективность сепарирования E_s , по определению Гендриксона [3], описывается уравнением

$$E_s = Y - (X_c - X_1) / (X_c - X_0),$$

где Y – массовая доля льда в суспензии перед разделением;

X_c , X_1 – содержание растворенных веществ в концентрате суспензии и кристаллов льда после разделения;

X_0 – начальное содержание растворенных веществ.

Все величины в масс. %.

9. Проблемы, требующие решения

Следует отметить, что, несмотря на очевидность идеи и простоту осуществления концентрирования примесей вымораживанием растворителя, этот метод не гарантирует неизменности качественного состава исследуемого объекта. Вследствие повышения концентрации примесей и возрастания солевого фона возможно выделение некоторых веществ в отдельную фазу, твер-

дую или жидкую. В таких случаях вывод о равномерности потерь концентрируемых примесей, видимо, не вполне справедлив. Возможно также изменение состава образца в результате неодинаковой сорбции веществ на поверхности льда, что будет особенно заметно при образовании дендритных структур, когда поверхность льда резко увеличивается. Не вполне ясен вопрос о влиянии степени диссоциации растворенного вещества на его концентрирование вымораживанием. В большинстве экспериментов, описанных в литературе, тепло отводится к хладагенту, находящемуся вне замораживаемого раствора. Мало описаний экспериментов, когда хладагент смешивается с замораживаемым раствором. Не уделено

должного внимания эффектам разделения растворенных компонентов при вымораживании многокомпонентных растворов, концентрированию плавлением (оттаиванием) замороженных растворов.

Эффективность концентрирования вымораживанием и оттаиванием замороженных растворов, преимущества этих вариантов перед другими способами концентрирования побуждают к расширению использования холода в аналитической практике.

Развитие холодильной техники, достигнутое за последние десятилетия, облегчает решение указанных вопросов и стимулирует проведение исследований в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. Т.1. М.:Советская энциклопедия, 1988. 623 с.
2. Стадник А.С., Дедков Ю.М. Вымораживание как метод концентрирования примесей в водах // Химия и технология воды. 1981. Т.3, № 3. С.227-233.
3. Пап Л. Концентрирование вымораживанием. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 96 с.
4. Johnson W.E. State-of-the-art-of freezing processes, their potential and future // Desalination. 1976. V.19, №1/3. P.349-358.
5. Schroeder P.J., Chan A.S., Khan A.R. Freezing processes-standard of the futur// Desalination. 1976. V.21, № 2. P.125-136.
6. Вольхин В.В., Штольц А.К., Досик Э.М. Обработка жидких отходов, содержащих некоторые радиоактивные изотопы//Радиохимия. 1962. Т.4, № 2. С.220-226.
7. Вольхин В.В., Сальникова В.А. Извлечение палладия из промывных вод гальванического производства путем их замораживания // Сборник науч. тр. Пермск. политехн. ин-т. 1963. № 14. С.127-132.
8. Пономарев Е.И., Золотавин В.Л., Вольхин В.В. Действие замораживания на объем коагулятов гидроокисей алюминия и хрома в присутствии электролитов // Сборник науч. тр. Пермск. политехн. ин-т. 1963. № 14. С.119-126.
9. Вольхин В.В., Коблова А.А., Пономарев Е.И. Осаждение гидроокиси родия из очень разбавленных растворов путем их замораживания // Ж. прикл. химии. 1963. Т. 3, № 6. С.212-214.
10. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. 384 с.
11. Колодин М.В. и др. Современные методы опреснения воды. Аш, 1967. 180 с.
12. Розенталь О.М. Связь структурных свойств ионных растворов с льдообразованием // Журн. структ. химии. 1973. Т.14, № 5. С.797-801.
13. Zindemeyer G.S., Chalmers B. Growth Rate of Ice Dendrites in Aqueous Solutions // J. Chem. Phys. 1966. V.45. P.2807.
14. Мальцева Н.А., Ояри П.У., Самойлов О.Я. Гидратация катионов щелочных металлов в разбавленных водных растворах // Журн. структ. химии. 1971. Т.12, № 5. С.910-912.
15. Вишневская Г.П., Гумеров Ф.М. Особенности стеклования водных растворов нитрата хрома по данным ЭПР и парамагнитной релаксации//Доклады Академии наук СССР. 1978. Т.239, № 5. С.1121-1124.
16. Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Изучение структуры замороженных растворов при помощи парамагнитной метки // Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1970. № 7. С.1524-1528.
17. Вишневская Г.П., Гумеров Ф.М., Ягфаров М.Ш. Изучение фазового состава замороженных водных растворов $Mn(NO_3)_2$ методами калориметрии и ЭПР // Журн. физ. химии. 1979. Т. LIII, № 3. С.609-612.
18. Gross G.W. The Workman-Reynolds effect and ionic transfer processes at the ice solution interface //J. Geophys. Res. 1965. V.70, № 10. P.2291-2300.
19. Black A.P., Christman R.F. Chemical characteristics of fulvic acids // J. Amer. Water Works. Assoc. 1963. V.55, № 8. P.897-912.
20. Kobayashi S., Lee G.F. Freeze concentration of dilute aqueous solutions // Anal. Chem. 1964. V.36, №11. P.2197- 2198.
21. Лурье Ю.Ю., Журавлева А.В., Тетерников Л.И. Изучение возможности количественного определения малых концентраций органических веществ в сточных водах после концентрирования вымораживанием// III Всесоюзное совещ. по аналит. контролю пром-сти сточ. вод (Ростов на Дону, 4-6 окт. 1972). М.:1972. С.10.
22. Baker R.A. Trace organic contaminant concentration by freezing. I. Low inorganic aqueous solution // Water Res. 1967. V.1, № 1. P.61-77.

23. Бланк А.Б., Чепурная В.Г. Концентрирование сульфатов при направленной кристаллизации водных растворов иодида цезия // Журн. аналит. химии, 1972. Т. 27, № 10. С.2035-2039.
24. Кристаллизационное аналитическое концентрирование микрокомпонентов. 8. Спектрофотометрическое определение меди и железа в иодиде цезия после кристаллизационного концентрирования/Бланк А.Б., Чепурная В.Г., Эксперияндова Л.П., Вакуленко В.Я. // Журн. аналит. химии, 1974. Т.29, № 9. С.1705-1714.
25. Barduhn A.J., Rose A., Sweeny R.F. A study of freezing and gas hydrate formation // Presented Amer. J. Chem. Eng. National Meeting, Houston, Texas. 1965. P. 3-5.
26. Baker R.A. Trace organic contaminant concentration by freezing. II. Inorganic aqueous solution // Water Res. 1967. V.1, № 1. P.97-113.
27. Бланк А.Б., Чепурная В.Г. Кристаллизационное аналитическое концентрирование микрокомпонентов. Концентрирование примесей лития и рубидия при нормальной направленной кристаллизации иодида цезия в водных растворах // Журн. аналит. химии, 1974.Т.29, № 4. С.1006-1008.
28. Baker R.A. Trace organic contaminant concentration by freezing. III. Ice washing // Water Res. 1969. V.3, №6. P.717-730.
29. Swoboda P.A.T. Freeze concentration of dilute aqueous solutions of volatile flavour compounds //Gas. Chromatography. 1966. V.10, № 2. P.344-352.
30. Концентрирование органических примесей из водных растворов методом направленной кристаллизации/ Бондаренко В.Ф., Собина Н.А., Хейфец Л.Я., Слепцов Г.В. // Проблемы охраны вод. Харьков, 1977. Вып.7. С.25-29.
31. Влияние некоторых факторов на кристаллизационное концентрирование примесей в воде /Бондаренко В.Ф., Собина Н.А., Хейфец Л.Я., Слепцов Г.В. // Проблемы охраны вод. Харьков. 1977. Вып.8. С.85-86.
32. Исследование концентрирования водных растворов методом вымораживания/ Гельперин Н.И., Носов Г.А., Васильев С.К., Правниченко В.В. //Всесоюзная конференция по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей, (Черкассы, 14-16 мая 1985 г.). Черкассы, 1985. С.140-142.
33. Пейзулаев Ш.И., Коновалов Э.И. Некоторые вопросы применения зонной плавки для получения аналитических концентратов // Журн. аналит. химии, 1963. Т.18, № 10. С.1155-1160.
34. Киргинцев А.Н., Пыльнева Н.А. Концентрирование примесей при направленной кристаллизации // Журн. аналит. химии, 1968. Т.23. С.336.
35. Бланк А.Б., Афанасиади Л.И. Кристаллизационное аналитическое концентрирование микрокомпонентов. Сообщение 1. // Журн. аналит. химии, 1970. Т.27. С.2087.
36. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир,1970. С.28.

* * * * *