

## 陰 Ion 交換樹脂에 의한 稀土類元素의 溶離行動에 관한 研究

丁梧鏞 · 金一斗 · 李啓水\* · 車基元\*\*†

조선대학교 문리과대학 화학과

\*진남대학교 자연과대학 화학과

\*\*인하대학교 이과대학 화학과

(1983. 5. 27 접수)

### The Elution Behavior of Rare Earth Elements in Diethylene Triamine N, N, N', N', N''-Pentaacetic Acid by Anion Exchange Resin

Oh Jin Jung, Il Doo Kim, Gyou Soo Lee\* and Ki-Won Cha\*\*†

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 500, Korea

\*Department of Chemistry, Jun nam National University, Kwangju 500, Korea

\*\*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 162, Korea

(Revised May 27, 1983)

요 약. DTPA 용액의 pH와 농도를 변화 시키면서 음이온 교환수지관을 이용해서 희토류 원소들을 분리하는 연구를 하였다. 희토류 원소들의 가장 좋은 분리조건은 0.025M DTPA, pH 8.35이었으며 희토류 원소들의 용리순서는 Sm을 제외하고 희토류 원소들의 원자번호 순서와 일치하였다. 0.025M-DTPA, pH 8.35에서 분리한 인접 희토류 원소들의 분리값은 3.03~1.25이었으며 그중 Ce/Pr이 3.03으로 최대값을, Eu/Gd은 1.25의 최소값을 각각 갖는다. 0.025M-DTPA 희토류 원소들을 용리하였을때, pH 8.0~8.6의 넓은 범위에서 비교적 좋은 분리현상을 보였다.

**ABSTRACT.** The separation of the rare earth elements with diethylene triamine N, N, N', N', N''-pentaacetic acid (DTPA) as eluent was carried out at different pH and concentrations by using anion exchange resin column. The rare earth elements were absorbed on the upper of the resin column and the best condition of the separation behavior was 0.025M of DTPA at pH 8.35. The elution order of the rare earths was in the order of the atomic number of the rare earth elements except samarium. The resolution of adjacent rare earth elements that have been separated with 0.025M-DTPA as eluent, was from 3.03 to 1.25 at pH 8.35. Resolution of Ce-Pr was maximum value in 3.03 and Eu-Gd was minimum in 1.25 at condition mentioned above, respectively. The resolution of rare earth elements separated with 0.025M DTPA eluent was very good at pH range of 8.0~8.6.

#### 1. 서 론

희토류 원소를 분리하는 방법으로는 여러가지

방법이 알려져 있다<sup>1~7</sup>. 분별결정법으로 희토류 원소들을 분리하였으며, 용매 추출법<sup>8</sup>이 Fischer 등에 의해 시도되었다. Lange<sup>9</sup> 등에 의하여 크

로마토그래피법이 희토류 원소 분리에 최초로 사용되었다. 대부분의 이온교환 크로마토그래피법들은 희토류 금속이온(이하  $R^{3+}$ 으로 표시)들과 용리액들간의 착물 안정도상수 차를 이용하여 희토류 원소들을 분리하고 있다.  $R^{3+}$ 과 킬레이트제 사이에 생성되는 착물의 안정도상수는 희토류 원소들의 흡착 능력에 관계되기 때문이다. 이에 대한 연구는 Schwarzenbach<sup>10</sup>, Zenzi<sup>11</sup>, Yamabe<sup>12</sup>, Suvls<sup>13</sup>, Spedding<sup>14</sup>, Boyd<sup>15</sup>, Karol<sup>16</sup>, Brunisholz<sup>17</sup>, Cvjectcanin<sup>18</sup>, Tetssu<sup>19</sup>, Powell<sup>20</sup>, Ikeda<sup>21</sup>, Kokang<sup>22</sup>, Nelon<sup>23</sup>, 차<sup>24</sup> 들에 의하여 음이온 및 양이온 교환 크로마토그래피법에 의해서 희토류 원소들의 용리현상을 밝힌 바 있다. 특히 Spedding<sup>25</sup>, Tompkins<sup>26</sup>, Moller<sup>27</sup> 등은 합성수지, 용리액 및 희토류 원소들간의 평형연구를 하여 많은 기초 자료를 제공하고 있다.

크로마토그래피법에 의해서 희토류 원소들을 분리할때 용리액의 pH, 농도, 유속, 금속이온의 크기와 형태, 컬럼의 반지름과 길이에 관한 다양한 연구들이 Tompkins<sup>26</sup>에 의해 수행된 이래 Spedding<sup>28</sup>, Mayer<sup>29</sup>들이 수지상에서 희토류 착물에 대한 반응성과 평형연구를 하였다.

교환수지에 의한 희토류 금속들의 분리는 서로 다른 안정도를 갖는 음이온으로 하전된 착물을 생성할 수 있는 능력에 주로 의존한다. Dybanski<sup>30</sup>들은 EDTA를 사용하여 희토류 원소들을 단계적으로 분리하였다. EDTA는 희토류 원소들을 분리하는데 훌륭한 킬레이트로 사용되고 있다. 희토류 원소와의 킬레이트의 안정도상수가 대단히 큰 DTPA<sup>35</sup>를 사용하여 희토류 원소들을 분리하는 연구결과들이 있지만 단편적인 분리에 지나지 않는다<sup>31</sup>.

본 연구에서는 DTPA를 용리액으로 사용하여 용리액의 농도와 pH에 따른 희토류 원소들의 용리행동을 검토하여 희토류 원소들을 분리하고 음이온 교환 수지상에서 각 인접하는 희토류 원소들의 분리정도를 나타내는 분리값(resolution)를 결정하였다.

## 2 실험

시 약, 희토류 원소들의 용리곡선 실험을 하

는데 필요한 희토류 산화물 ( $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ )는 sigma 제품을 사용하였고 수지는 Dowex 1-X8(150~200mesh) 음이온교환수지를 사용하였다. 킬레이트제로는 DTPA(Diethylene triamine N, N, N', N', N'-pentaacetic acid)를 사용하였으며 이 DTPA는 증류수에 녹여 0.025M로 조제하였다. Perchloric acid와 oxalic acid는 Wako와 Shinyo 제품을 사용하였다.

기 기, pH미터는 Corning 제 model 5를, La 및 Ce를 분석하기 위한 X-선 형광분석기는 Rigaku 제의 model P-3를 사용하였다. Pr, Nd, Sm, Eu, Gd를 정량하기 위하여 원자흡광도계 및 자외선-가시선 흡광도계는 각각 simadzu 제 AA-625와 UV-240형을 사용하였다.

수지통 준비, Dowex 1-X8(150~200mesh)를 500ml 비이커에 넣고 증류수를 부어 잘 저은 후 2~3분간 방치하여 경사법으로 위에 뜬 부유물을 제거하였다.

수지통은 3.14cm<sup>2</sup>×120cm의 파이렉스관을 사용하였다. 유속을 조절할 수 있는 stopcock를 수지통 위와 아래에 장치한 다음 미세입자를 제거한 Dowex 1-X8(100~200mesh) 수지를 기포 발생이 생기지 않도록 주의하면서 수지통에 수지의 높이가 120cm 되게 채워 넣었다. 이온수지관은 용리하려는 용액으로 미리 평형시킨 다음 사용하였다.

시료용액 조제,  $R_2O_3$ (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)와  $CeO_2$ 의 희토류 산화물들의 무게를 정확히 달아서 300ml의 사기접시에 넣고 진한  $HClO_4$  5ml를 각각 가하여 열판에서 250±5°C로 가열하여 용해시키고 탈염수를 가하여 가용성 염을 녹인 후  $NH_4OH$  용액을 가하여 중성시료 용액으로 조절하고 희석하여 0.1M 용액으로 했다.

혼합물의 희토류 용리액에서 각 희토류의 정량, X-선 형광분석에 의한 La 및 Ce 정량 분취된 용출액에서 얻은 희토류 산화물 0.1g에 1g의 cellulose 분말을 혼합하여 만든 시편을 X-선으로 들뜨게 하여 EDDT 결정회절발 단색화 장치로 분석한 La 및 Ce의 형광 스펙트럼은 Fig. 1

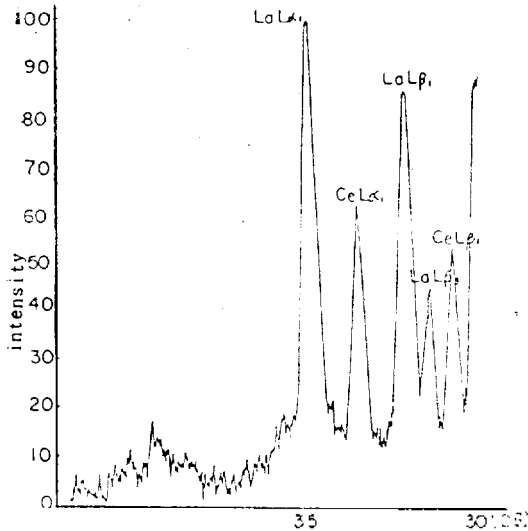


Fig. 1 X-Ray fluorescence Spectrum of La and Ce.

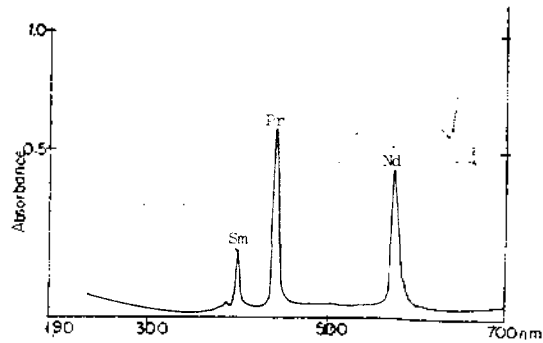


Fig. 2. Spectrum of the mixing solution ( $10^{-3}M$ — $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  and  $Sm^{3+}$ ).

과 같다.

Fig. 1을 보면  $2\theta$  값이 35, 33에서  $La-L\alpha_1$ ,  $Ce-L\alpha_1$ 선이 나타나며 32, 31에서  $LaL\beta_1$ ,  $CeL\beta_2$ 의 선이 나타난다. 따라서 두 원소의 분석선의  $2\theta$  값은 35와 33을 택하여 정량하였다.

Pr, Nd, Sm은 각각 444, 578 및 401nm의 파장에서 정량하였고 Eu, Gd은  $N_2O$ 와  $C_2H_2$  기체를 사용하여 494.4, 368.4nm에서 원자흡광 분석법으로 정량하였다.

Fig. 2는 Pr, Nd, Sm의 각각의 최대흡수 파장을 나타낸 스펙트럼이며, 흡광도 측정시 Nd의 분석파장은 Pr의 방해가 약간 있었으나 Stewart<sup>32</sup>의 방법으로 보정하였다. Pr의 분석파장에서는 Sm의 간섭이 약간 있었으나 Pr의 함량이 비교적 큰 분획물의 흡수 곡선상에서 Sm의 주봉우리가 없으므로 보정할 필요가 없다.

Fig. 3은 Eu과 Gd의 원자흡수분석에 대한 검량선이다. 원자흡수분석의 파장에서 Sm과 Pr에 대해서 최대흡광 파장에서 방해 현상이 거의 없으며 Eu와 Gd은 방해가 약간 있었으나 Stewart 방법<sup>32</sup>에 따라 보정하였다.

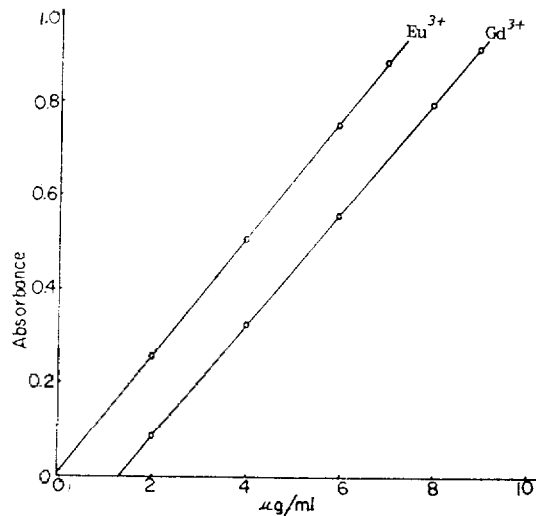


Fig. 3. Atomic absorption calibration curves of  $Eu^{3+}$  and  $Gd^{3+}$ .

(1) 용리액 농도에 따른 분리곡선. 개개의 희토류 원소의 용리곡선을 얻으려면 많은 시간이 걸리므로 0.1M의 각 희토류원소 5ml씩 7개의 원소가 혼합된 35ml의 희토류 원소들에 1.4g의-DTPA를 가하여 얻은 착이온 용액을 각 용리액으로 평형시켜는 수지통 상단에 흡착시킨 후 여러가지 농도의 DTPA 용액을 pH 8.3으로 맞춘 용리액(0.035, 0.025 및 0.015 M DTPA)으로 0.5ml/min의 유속으로 수지에 흡착된 희토류 금속들을 용리시킨 다음 50ml씩 분취한 용출액에 들어있는 희토류를 oxalate로 침전시켜  $R_2O_3$ 로 바꾸어서 그 무게를 달아 용

### 3. 결과 및 고찰

#### 희토류 원소들의 분리곡선

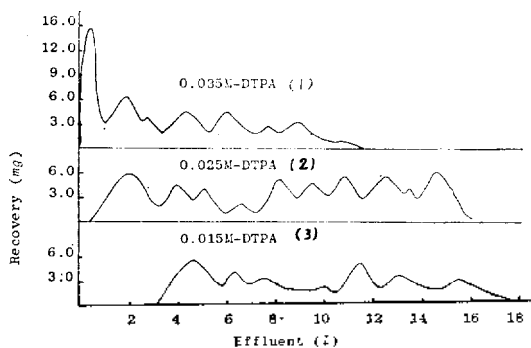


Fig. 4. Separation curves of  $R_2O_3$  on a anion resin column. Column :  $3.14cm^2 \times 120cm$ ; Flow rate :  $0.5ml/min$ ; pH : 8.3.

리액 농도변화에 따른 희토류 원소들의 분리곡선을 얻은 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4를 보면 0.035M DTPA 용액으로 희토류 원소들을 분리하여 얻은 분리곡선은 모든 희토류가 1.8l에서 전부 용리되었다. 동일 실험 조건에서 0.015M DTPA 용액을 용리액으로 사용하였을 경우 3.2l~17.9l 이내에서 전 희토류가 용리되어 나왔으며 0.035M DTPA를 사용한 분리곡선보다 좋은 분리결과로 보여진다. 동일 실험조건에서 0.025M DTPA로 희토류들을 분리한 곡선을 보면 16l 이내에서 전 희토류들이 용리되어 나왔으며 대략 10부분으로 분리되었으며 가장 좋은 분리현상을 보여준다.

#### (2) pH 변화에 따른 희토류 원소의 용리곡선.

Fig. 4에서는 DTPA 용리액의 농도는 0.025M이 적당함을 알았다. 여기서는 용리액의 pH에 따라 용리곡선이 어떻게 변하는가를 알기 위해 0.025M의 DTPA의 pH를 변화시켰다. 각 희토류 산화물 0.2g씩을 달아서 전체 1.4g을 1M  $HClO_4$  용액 10ml에 녹인후 증발시키고 탈염수로 전체 부피를 10ml로 채운다. 따로 DTPA 2g를 물에 녹여 희토류원소를 녹인 용액에 가하고 전체 부피를 20ml로 한 다음 pH를 조절한 후 pH를 조절한 0.025M DTPA 용리액으로 미리 평형시켜는  $3.14cm^2 \times 120cm$  수지통의 상단에 흡착시키고 각 pH의 0.025M DTPA 용리액으로 수지에 흡착된 희토류 원소들을 용리시켜 분석한 결과는 Fig. 5와 같다.

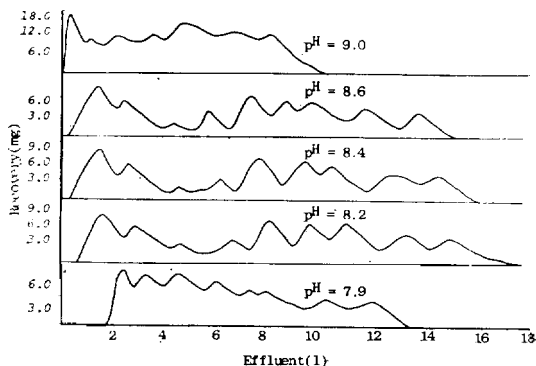


Fig. 5. Elution Curves of rare earth elements with 0.025M DTPA at different pH values. Column :  $3.14cm^2 \times 12cm$ ; Flow rate :  $0.5ml/min$ .

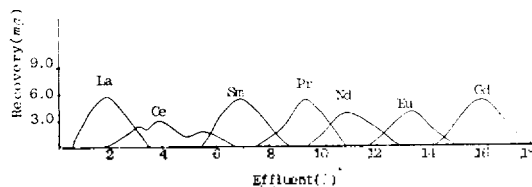


Fig. 6. Elution curve of La, Ce, Sm, Pr, Nd, Eu and Gd at pH 8.35. Eluent : 0.025M DTPA; Column :  $3.14cm^2 \times 120cm$ ; Flow Rate :  $0.5ml/min$ .

Fig. 5에서 0.025M DTPA를 pH 8.4로 조절 한 용리액을 사용하였을때 0.3l~16.5l 범위에서 전 희토류들이 분리되었고 이 용리현상은 다른 pH 값에서보다 좋은 분리도를 보여주고 있고 pH=9.0과 pH=7.9에서는 뭉쳐나오는 경향이 있다.

#### 각 희토류 원소의 용리곡선

Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 보면 용리액 농도는 0.025M이 가장 적절하고 pH는 8.35~8.40이 가장 적당함을 알았다. 따라서 각 원소의 용리행동을 이런 조건에서 얻기 위하여 각각의 0.2g의  $R_2O_3$ 을 1M  $HClO_4$  용액 10ml로 녹인 다음 DTPA를 0.2g 가하고 증류수로 전체 부피를 20ml로 한 다음 pH를 8.3으로 맞추고 이 용액을 pH 8.35의 0.025M DTPA 용리액으로 미리 평형시켜는 수지통 상단에 흡착시킨 다음 pH 8.35의 0.025M DTPA 용리액으로 용리하여 얻은 각 희토류 원소의 용리 결과는 Fig. 6과 같다.

Table 1. Analytical data of the oxides obtained in each fraction of Fig. 4-2

Effluent (l)	Wt. of Oxides (mg)	Analytical data (%)						
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.5- 1.0	8.1	100	—	—	—	—	—	—
1.1- 1.5	27.8	100	—	—	—	—	—	—
1.6- 2.0	43.5	100	—	—	—	—	—	—
2.1- 2.5	51.6	92	8	—	—	—	—	—
2.6- 3.0	26.8	46	44	—	—	—	—	—
3.1- 3.5	12.5	2	98	—	—	—	—	—
3.6- 4.0	36.5	—	100	—	—	—	—	—
4.1- 4.5	33.8	—	100	—	—	—	—	—
4.6- 5.0	20.6	—	100	—	—	—	—	—
5.1- 5.5	17.4	—	98	2	—	—	—	—
5.6- 6.0	13.8	—	95	5	—	—	—	—
6.1- 6.5	20.2	—	63	37	—	—	—	—
6.6- 7.0	19.8	—	45	55	—	—	—	—
7.1- 7.5	26.7	—	5	95	—	—	—	—
7.6- 8.0	35.2	—	2	98	—	—	—	—
8.1- 8.5	50.3	—	2	96	2	—	—	—
8.6- 8.5	49.7	—	—	58	42	—	—	—
9.1- 9.5	42.5	—	—	37	61	2	—	—
9.6-10.0	57.3	—	—	2	88	13	—	—
10.1-10.5	55.2	—	—	—	58	40	2	—
10.6-11.0	72.3	—	—	—	25	63	12	—
11.1-11.5	58.2	—	—	—	20	68	12	—
11.6-12.0	50.5	—	—	—	7	80	15	—
12.1-12.5	50.7	—	—	—	—	3	92	5
12.6-13.0	52.3	—	—	—	—	2	93	5
13.1-13.5	28.5	—	—	—	—	2	85	13
13.6-14.0	40.5	—	—	—	—	2	30	68
14.1-14.5	47.3	—	—	—	—	—	18	82
14.6-15.0	56.5	—	—	—	—	—	12	88
15.1-15.5	32.8	—	—	—	—	—	5	95
15.6-16.0	15.4	—	—	—	—	—	2	98
16.1-19.5	8.6	—	—	—	—	—	2	98

Fig. 6의 결과를 보면, 희토류 원소의 용리순서는 La-Ce-Sm-Pr-Nd-Eu-Gd의 순이었다. 각 원소들은 Sm을 제외하고 희토류 원소의 원자번호의 순서와 일치한다. 이러한 용리현상은 ED-TA 용리액으로 용리시킨 결과와 같다<sup>33</sup>.

희토류 원소와 DTPA 간의 안정도 상수는 원자번호가 증가함에 따라 증가하고 있다. 따라서  $S_m$ 이 Pr 및 Nd보다 먼저 용리된다는 사실은 분포계수가 킬레이트의 안정도상수에만 의존하지는 않음을 알 수 있다. Fig. 6의 결과는 Fig. 4-2에서

본 pH 8.3의 0.25M DTPA 용리액으로 희토류 혼합물을 용리시켜 얻은 산화물의 분석치를 나타낸 Table 1과 비슷하다.

Table 1의 결과를 보면 16.5l 이내에서 7종의 희토류 혼합시료의 각 원소들이 용리되며 La 및 Ce는 8.2l 이내에서 분리되었고 그 분리 폭이 넓은 용리현상을 보여주며 분리 회수율은 99% 이상이었다. Fig. 6에서는 전 희토류가 18l 이내에서 용리되며 La 및 Ce은 7l 이내에서 용리된다. 이와 같이 같은 조건에서 각 희토류 원소

Table 2. Resolution value of rare earth elements at different pH values of 0.025M DTPA with single anion exchange resin column

Elements separated	pH 8.35	pH 8.0	pH 8.6	Elements separated	pH 8.35
(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)
La/Ce	2.98	1.96	1.57	La/Ce	2.98
Ce/Pr	3.58	2.38	2.05	Ce/Sm	3.03
Pr/Nd	1.75	1.43	1.05	Sm/Pr	1.54
Nd/Sm	2.35	1.72	1.47	Pr/Nd	1.96
Sm/Eu	1.86	1.45	1.27	Nd/Eu	1.67
Eu/Gd	1.25	1.06	0.93	Eu/Gd	1.25

(1) Order of atomic number; (2) Order of separation.

의 용리곡선과 혼합 회토류의 분리곡선이 약간의 차이가 남을 알 수 있다.

인접해 있는 회토류 원소들의 분리값 (Resolution Value)

Fig. 6과 같은 결과를 각 pH에서 얻어 아래식에 대입하여 인접해 있는 회토류 원소와 분리되는 순서에 따른 원소들의 분리값들을 계산한 결과는 Table 2와 같다.

$$|R| = \frac{2[V_m(\text{Ln}_{(1)}^{3+}) - V_m(\text{Ln}_{(2)}^{3+})]}{W(\text{Ln}_{(1)}^{3+}) + W(\text{Ln}_{(2)}^{3+})}$$

$V_m(\text{Ln}_{(1)}^{3+})$ : 회토류 2 ion의 용출용우리까지의 부피,  $W(\text{Ln}_{(2)}^{3+})$ : 회토류 (2)ion의 용우리의 점선높이.

Table 2에서 pH 8.35의 분리값이 다른 pH에서의 값보다 크고 Ce/Pr의 분리값은 3.03으로 최대치를, Eu/Gd의 값은 1.25으로 최소치를 나타내고 있으며 분리되는 순서에 따른 회토류 원소들의 분리값의 크기는 Ce/Sm, La/Ce, Pr/Nd, Nd/Eu, Sm/Pr 및 Eu/Gd 순으로 나타났으며 pH 값이 8.6 일때는 분리값이 좋지 못하다. 이상의 결과로 보아 pH는 8.35로 유지하는 것이 DTPA로 회토류를 분리할때 가장 좋음을 알 수 있다.

## 인 용 문 헌

- G. B. Wengert, R. C. Walket, M. F. Louchs and V. A. Stenger, *Anal. Chem.*, **24**, 1636 (1952).
- H. Flaschka, *Mikrochim. Acta.*, **55**, 157 (1955).
- G. Muto and Miyama, *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 809 (1958).
- V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **46**, 996 (1974).
- H. Onishi and V. B. Chales, *Anal. Chem.*, **35**, 1887 (1963).
- R. H. Heidel and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **30**, 176(1958).
- Young Gu Ha, P. D. Silva and V. A. Fassel, *J. Nat. Sci. Seoul Nat. Univ.* (1978).
- W. Fisher, W. Dietz and O. Jubermann, *Naturwissenschaften*, **25**, 348 (1937).
- E. Lange and K. Nagel, *Z. Elektrochem.*, **42**, 210 (1936).
- G. Schwarzenbach and W. Biederman, *J. Heiv. Chem. Acta.*, **34**, 576 (1951).
- Zenzi Hagiwara, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 31, 2933~2949 (1969).
- T. Yamabe, K. Yamagata and M. Seno, *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 772 (1968).
- J. P. Surls, Jr. and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 62 (1957).
- F. H. Speeding and J. E. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2545 (1954).
- G. E. Boyd, J. Schubert and A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2818 (1947).
- Paul J. Karol, *J. Chromatogr.*, **89**, 346 (1974).
- G. Brunisholz and R. Roulet, *ibid.*, **75**, 101 (1973).
- N. Cvjecticanin, *ibid.*, **74**, 99 (1972).
- Tetsu Hayashi and Takeo Yamabe, *ibid.*, **87**, 227 (1973).
- F. H. Spedding and J. E. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2550 (1954).
- Tsuneno Shimizu and Kiyoshi Ikeda, *J. of Chromatogr.*, **85**, 123 (1973).
- L. Kogang and R. Rather, *ibid.*, **62**, 449 (1971).
- Y. Marcus and F. Nelson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 77 (1959).
- S. S. Kim, K. W. Cha and H. C. Lee, *J. Korean Inst. Mineral and Mining Engineers*, **15**, 157 (1978).
- F. H. Speeding, E. I. Rulmer, T. A. Butler and J. E. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2319

- (1950).
26. E. R. Tompkins, J. X. Khym, W. E. Cohn, *ibid.*, **69**, 2769 (1947).
27. T. Moeller, D. E. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus and W. F. Randall, *Chemical Reviews*, **65**, 1 (1964).
28. F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gadrow and N. R. Sleight, *ibid.*, **69**, 2777 (1947).
29. W. Mayer and E. R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2866 (1947).
30. R. Dybenzynski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **4**, 531 (1959).
31. E. J. Wheelwright, E. P. Roberts, N. L. Upson, L. J. Kirby and J. R. Myers, *Accession No. 43411, Report No. BNWL-SA-877(1966): Chem. Abst.* 66 8162t (1967).
32. C. C. Stewart and D. Kato, *Anal. Chem.*, **30**, 165 (1958).
33. Ki Won Cha, Jung Hae Lee and Young Gu Ha, *Korean Chem. Soc.*, **24**, 3 (1980).
34. Pecsok, Shields, Cairns and Mcwilliam, "Modern Methods of Chemical Analysis," 2nd Ed., P. 51, 1976.
35. R. Harder and S. Chaberek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 197 (1959).