

치환크로마토그래피에서 온도와 용리액의 흐름속도가 란탄족 원소들(La : Ce, Ce : Pr, Pr : Nd)의 분리에 미치는 영향

河英龜 · 宋基勳[†]

서울대학교 자연과학대학 화학과

[†]해군사관학교 교수부

(1994. 5. 23 접수)

The Effect of Temperature and Flow Rate of Eluent on the Separation of Adjacent Lanthanides (La : Ce, Ce : Pr, Pr : Nd) with Displacement Chromatography

Young-Gu Ha and Kihoon Song[†]

Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]Korea Naval Academy, Chinhae 645-797, Korea

(Received May 23, 1994)

요 약. 이웃하는 란탄족 원소의 분리에서 온도와 흐름속도의 영향을 치환크로마토그래피로 연구하였다. 일렬로 연결된 두 컬럼에 Amberlite 120 양이온 교환수지를 채워서 충전용과 분리용으로 나누어 사용하였다. 보유이온은 H⁺ 이온, 흐름용액은 0.012 M과 0.015 M의 EDTA 용액을 사용하였다. 실험중에는 관의 온도를 90°C로 유지하였으며 이온교환수지 관 속에 생기는 기포를 줄이기 위해 일정한 압력을 걸었다. 용출액은 ICP-AES로 직접 분석하였다. 이 실험에서 란탄족 원소쌍 La : Ce, Ce : Pr, Pr : Nd에 대한 분리인자는 각각 4.6, 2.8, 1.9이었으며 이것은 25°C에서 이론적으로 얻은 것보다 큰 값이다. 흐름속도를 2.5 ml/min에서 1.5 ml/min로 줄이면 이론단해당높이(HETP)도 1.60 cm에서 0.88 cm로 줄었다. 따라서 용리액의 흐름속도를 줄이고 온도를 높이므로써 분리효율을 증가시킬 수 있었다. 이 실험에서 99.9% 이상의 순수 란탄족 원소에 대한 회수율은 49~77%이었다.

ABSTRACT. The effects of temperature and flow rate of eluent on the separation of adjacent lighter lanthanide pairs (La : Ce, Ce : Pr, Pr : Nd) have been studied with displacement chromatography. Two serial columns packed with Amberlite 120 cation exchange resin are used for loading and separation. The retaining ion is H⁺ ion and the eluent is 0.012 M and 0.015 M of EDTA solution. The columns and the eluent are maintained at the temperature of 90°C and pressurized to reduce vaporizing in the ion-exchange resin column. The eluted solution is analyzed directly with ICP-AES. The separation factors of the lanthanide pairs, La : Ce, Ce : Pr, and Pr : Nd, are 4.6, 2.8, and 1.9, respectively and are higher than that from theoretical calculation at 25°C. When the flow rate is reduced from 2.5 ml/min to 1.5 ml/min, the HETP is reduced from 1.60 cm to 0.88 cm. The separation efficiency can be improved at lower flow rate of eluent and higher operating temperature. The recoveries of pure lanthanides than 99.9% are 49~77% from this separation.

서 론

란탄족 원소들은 4f 궤도에 전자가 위치하는 특

성으로 화학적 성질이 비슷하기 때문에 이들의 분리 및 정제가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 최근

란탄족 화합물은 촉매, 자석, 초전도체, 전자제품, 형광물질(color TV), 고온도 자기, 마이크로 웨이브용 재료, 원자로의 감속재, 강철재료, 중성자 포집재료, 전극 등에 활용도가 크게 증가하고 있다. 따라서 고순도의 란탄족 원소들을 다량 분리하는데 많은 관심이 모아지고 있다. 그러나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 일반적으로 이웃하는 란탄족 원소들은 착물 킬레이트제와의 안정도 상수 차이가 크지 않으므로 화학적 분리가 까다롭다. 따라서 분리에 관계되는 요인들의 최적 조건을 찾음으로서 이들 원소간의 분리효율을 높이고자 하는 노력이 이루어지고 있다^{1,3,4}. 분리에 관계되는 요인들로서, 이론단 해당 높이(HETP)와 분리인자(α)는 서로 독립적으로 분리효율에 영향을 주고, 또한 HETP는 화학종의 교환속도와 접촉하는 시간의 함수이므로 용리액의 흘림속도, 농도, pH, 수지입자의 크기, 착물 킬레이트제의 종류에 관계될 뿐 아니라, 온도와 보류이온 등과도 연관이 있다. Powell⁵은 실온에서 금속이온을 보류이온으로 하였을 때 침전을 막으며, 최대의 분리효율을 얻을 수 있는 조건으로 pH 8.4에서 EDTA 농도가 0.015 M 이하여야 한다고 제안한 바 있다.

본 실험에서는 Bastnesite(Ce: 28~75%, La: 20~46%, Pr 및 Nd: 10% 이상)와 우리나라의 유일한 Lanthanides 공급 자원인 Monazite(Ce: 20~35%, La: 10~16%, Pr: 1~3%, Nd: 5~10%)에 많이 들어있고 서로 이웃하는 원소인 La와 Ce, Ce와 Pr 그리고 Pr과 Nd를 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)를 이용하여 치환크로마토그래피로서 분리하였

다. 분리관 온도를 90°C 로 높이고 용리액의 흐름속도 및 농도를 변화시키는 실험을 통하여 분리인자 값과 HETP를 계 고 이를 실온에서의 이론값과 비교함으로써 이들이 분리효율에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

시약 및 기구. 실험을 위하여 수지는 Amberlite 120 plus 양이온 교환수지를 보류이온은 H⁺를 사용하였고, 착물 킬레이트제로서는 pH 8.4인 EDTA 용리액을 사용하였다. EDTA(H form)는 Shinyo Pure Chemical사 일차표준급 시약을, La₂O₃는 Aldrich Chemical Company의 순도 99.9% 시약을 Ceric Ammonium Nitrate (NH₄)₂Ce(NO₃)₆는 Hayashi pure Chemical Industries의 일차표준급 시약을 Pr₆O₁₁와 Nd₂O₃는 Johnson Matthey Chemicals의 순도 99.99% 시약을 사용하였고 사전조작으로 EDTA는 110°C 에서 2시간 구운 후에 La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃는 각각 600°C 에서 1시간 구운 후에 건조기에 말려서 사용하였다. 증류수는 Nano pure 증류장치로부터 만든(17.5 M Ω) 초순수 증류수를 사용하였고 pH 측정은 Digital pH Meter(Fisher Model 525)를 사용하였다. 용출액에 들어있는 란탄족 원소는 ICP-AES (Plasmascan 8410, Labtam)로 분석하였다. ICP-AES의 재원파 측정 조건은 Table 1과 같다. 각 성분들의 분석을 위하여 파장은 Meggers 등⁶이 Copper arc를 이용하여 NBS Tables(National Bureau

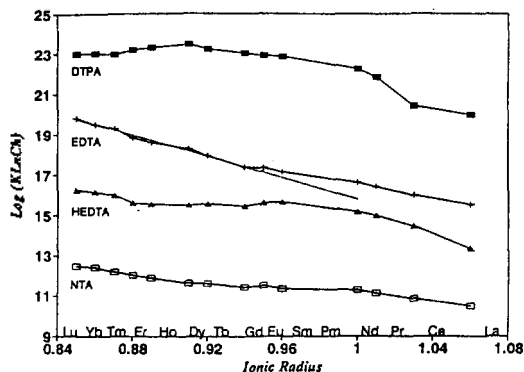


Fig. 1. Stabilities of lanthanides for various chelating agents as a function of cationic radius.

Table 1. Operating conditions and experimental parameters for ICP-AES

Model: Plasmascan 8410 (Australia Labtam)
Forward power: 1.2 kW
Flush time: 35 sec
Integration time: 10 sec
Viewing height: 13 mm
Nebulizer flow: 3.0 ml/min
Coolant flow: 4.0 ml/min
Auxiliary flow: 2.5 ml/min
Slit width: 20 μ m
PMT volts: 900
Pump (Gilson) speed: 800
Pump tubing: Yellow-Yellow

Standards)에 작성한 분광과장파 Bowmans⁷이 ICP를 이용하여 작성한 분광과장에서 공통적으로 분광 세기가 크고 각 원소들끼리 분광간섭이 없는 것을 선택하였다(La: 379.478, Ce: 413.380, Pr: 390.844, Nd: 410.225).

실험장치 및 방법. Fig. 2와 같이 Water jacket이 붙은 2개의 유리관(충전용: ID 1.52 cm×30 cm, 분리용: 1.52 cm×50 cm)에 Amberlite 120 plus 양이온 교환수지를 각각 15 cm와 40 cm씩 채운 다음, 위 아래로 배치하고 두 관을 실리콘 고무 튜브로 연결하였다. 2 M에 해당되는 산(La: Ce, Ce: Pr 혼합물 일 경우: 질산, Nd: Pr 혼합물일 경우: 염산)을 흘려넣어 이온교환수지를 모두 H⁺-bed로 만든 다음, 증류수를 흘려 Cl⁻ 이온 또는 NO₃⁻ 이온을 완전히 제거하였다. 연동(peristaltic) 펌프를 이용하여 충전 용관에 일정비율의 란탄혼합용액이 포화가 되도록 0.6 ml/min의 속도로 역충전하였다. EDTA 용액을 일정한 속도로 흘리고, 원하는 시간 동안 일정량의 용출액을 각각 모을 수 있도록 분획분취기(fraction collector)를 설치하였다. 이때 90°C에서 관 안에서 암모니아 가스 및 용존산소로 인해 발생하는 기포를 제거하기 위하여 용리에 사용할 EDTA 용액을 88°C로 예열한 후 연동펌프를 이용하여 관 안에 일정한

압력이 유지되도록 밀어 넣었다.

결과 및 고찰

EDTA가 ICP 분광 분석에 미치는 영향. ICP-AES를 이용하여 미량의 중금속 분석을 하기 위하여는 사전농축(HPLC^{8,9}, 이온교환^{10,11}, 용매추출¹²) 단계를 거친다. 또한 용매가 유기물질인 경우는 유기물질이 plasma 세기에 영향을 미칠 수 있다. 그러나 여러 유기용매 시료를 ICP에 직접 주입한 분석 결과가 발표^{13,14}되었지만 EDTA의 경우는 찾아볼 수 없었다. 따라서 본 실험에서 분리된 용출액 속의 란탄족 원소들을 ICP로 직접 분석하기 위하여 여분으로 존재하는 유기물질인 EDTA가 플라즈마 세기(intensity) 변화에 미치는 영향을 사전 검토하였다. EDTA 농도 0.00, 0.001, 0.005, 0.010, 0.100 M에 대한 각각의 La 농도 0, 10, 100, 300, 500 ppm 용액의 분광세기를 관측한 결과 Fig. 3에서와 같이 같은 La 농도에 대한 세기는 EDTA의 농도가 증가할수록 증류수에서 보다 다소 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 세기 감소 경향은 분광간섭¹⁴이나 EDTA 용액의 휘발성에 의한 화학적 간섭보다는 점성도, 밀도 등에 의한 물리적 간섭의 영향으로 보인다. 그러나 Fig. 4에서와 같이 여러 EDTA 용액의 농도(0~0.1 M)에서 La의 세기는 La의 농도가 증가(0~500 ppm)에 따라, 농도와 세기간에 양호한 비례관계를 보였다. 따라서 위의 두 결과로부터 표준용액의 EDTA 농도를 0.0015 M로 고정하여 실험에 따른 란탄족 원

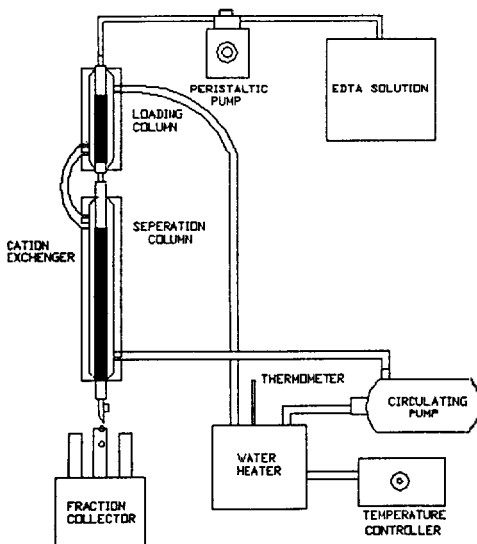


Fig. 2. Schematic diagram of an Ion-exchange separation apparatus.

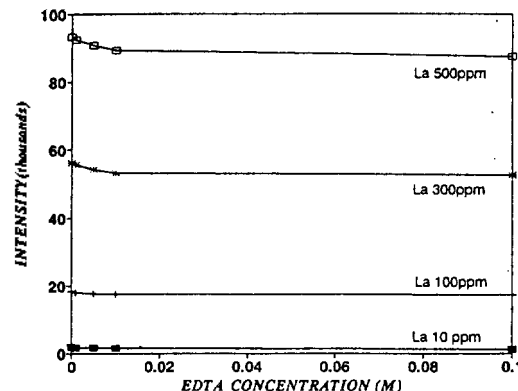


Fig. 3. Intensity-EDTA conc. diagram at each La conc.

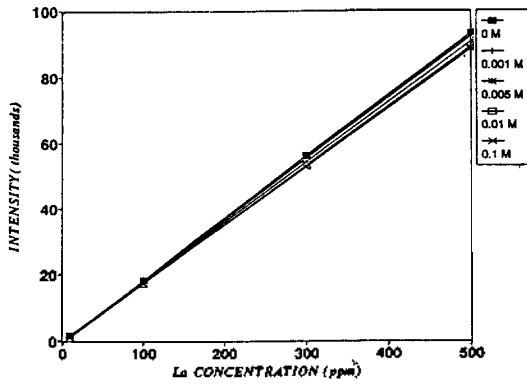


Fig. 4. Intensity-La conc. diagram at each EDTA solution.

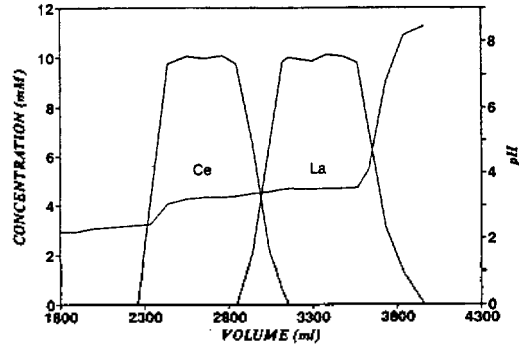


Fig. 6. Chromatogram of Ce-La mixture at mole ratio Ce:La 0.48:0.52 and flow rate 1.8 ml/min using 0.015 M EDTA eluent.

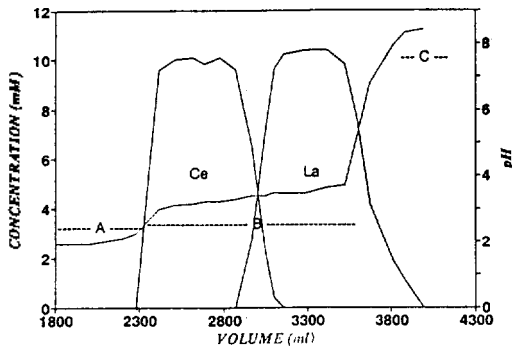


Fig. 5. Chromatogram of Ce-La mixture at mole ratio Ce:La 0.48:0.52 and flow rate 1.5 ml/min using 0.015 M EDTA eluent.

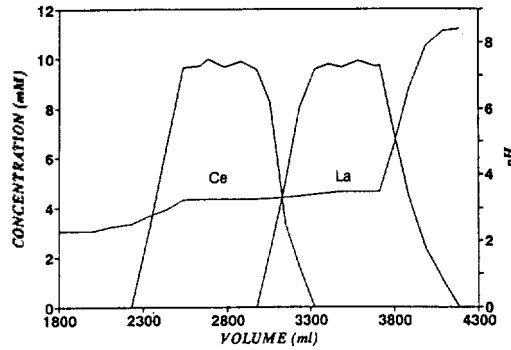


Fig. 7. Chromatogram of Ce-La mixture at mole ratio Ce:La 0.50:0.50 and flow rate 2.5 ml/min using 0.015 M EDTA eluent.

소들의 검정곡선을 작성하였고 그 결과는 양호한 직선성을 보였다. 또한 관에서 나오는 용출액을 10 배로 묽힌 후에 직접 ICP에 주입하여 증류수에 비하여 1% 미만의 분광세기 오차 범위내에서 란타늄 원소를 정량분석하였다.

HETP 및 분리인자 측정. 본 실험에서는 Powell과 Spedding^{7,15}이 치환크로마토그래피로서 두 성분 혼합용액 분리시 제안한 바 있는 다음의 기본 식을 이용하여 90°C에서 분리인자 α 와 HETP를 계산하였다.

$$v = \frac{1 + (\alpha - 1)N_0}{\alpha - 1} \quad (1)$$

$$\log \frac{(Ln_1/Ln_2)_m}{(Ln_1/Ln_2)_n} = m \cdot \log \alpha = \frac{\log \alpha}{h} \cdot L \quad (2)$$

각 혼합물의 용출액을 분석하여 작성한 용리곡선 (La:Ce Fig. 5~7, Ce:Pr Fig. 8, Pr:Nd Fig. 9)으로부터 정류상태조건에서의 최소한의 치환거리와 혼재구간의 거리를 이용하여 v 를 계산하였고, 식 (1)을 사용하여 분리인자(α)를 계산하였다. 또한 식 (1)에서와 같이 크로마토그램에서 혼재구간의 한 기준점으로부터 $\log\{(Ln_1/Ln_2)_m/(Ln_1/Ln_2)_n\}$ 의 값들과 L (cm)값들을 최소자승법을 써서 기울기 $\log \alpha/h$ 를 구하였고(Fig. 10, 11), α 값과 기울기로부터 h 값을 계산하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

온도와 EDTA 용액의 흐름속도 및 농도가 분리 효율에 미치는 영향. 실험결과에서 얻은 분리인자(α)값과 비교하기 위하여 Ln-EDTA 킬레이트 형성에 대한 열량측정 자료(calorimetric data)¹⁶를 이용하여 이론값 α 를 계산하였고 Ln-EDTA 킬레이트

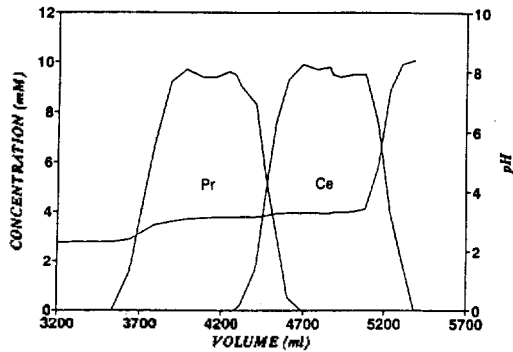


Fig. 8. Chromatogram of Pr-Ce mixture at mole ratio Pr:Ce 0.50:0.50 and flow rate 1.3 ml/min using 0.012 M EDTA eluent.

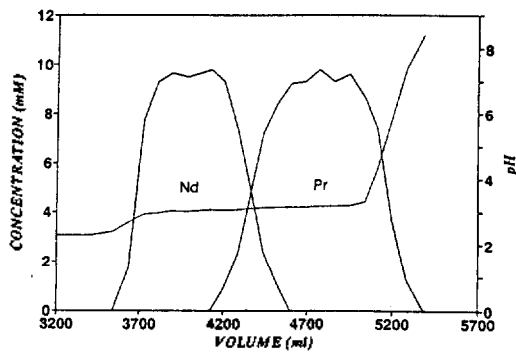


Fig. 9. Chromatogram of Nd-Pr mixture at mole ratio Nd:Pr 0.47:0.53 and flow rate 1.4 ml/min using 0.012 M EDTA eluent.

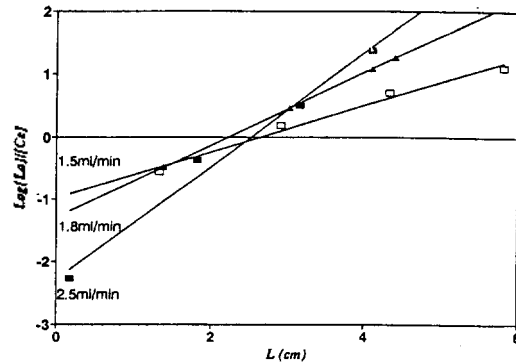


Fig. 10. $\text{Log}[La]/[Ce]$ - L (cm) plot at each elution velocity.

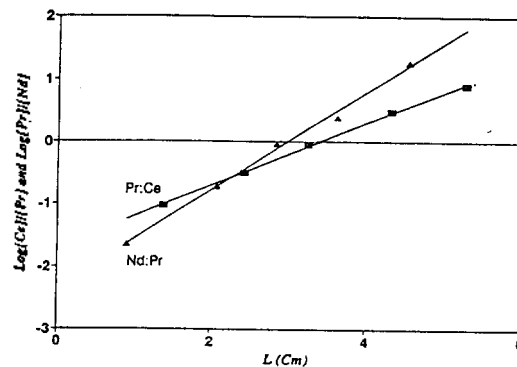


Fig. 11. $\text{Log}[Ce]/[Pr]$ and $\text{Log}[Pr]/[Nd]$ - L (cm) plot.

안정도상수에 대한 자료^{17,18}를 이용하여 이론값 α 를 계산하였다. 일반적으로 판크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리할 경우에 온도를 증가시키면 이론단 해당높이(HETP)는 감소하고, 분리인자는 증가하여 분리효율이 개선되는 것으로 알려져 있으나^{19,20} 용리액의 종류에 따라서 오히려 분리효율이 감소하는 경우가 있다²¹. 본 실험에서는 Table 3에서와 같이 전반적으로 온도를 높임으로 인하여 분리인자가 증가하였고 분리효율도 개선된 것을 알 수 있다.

이러한 이유는 먼저 관내의 온도가 상승됨으로서 EDTA(H-form)의 용해도가 크게 증가되었고, 따라서 H_4Y 침전이 생성되지 않고 EDTA가 Ln과 안정된 결합을 할 수 있었기 때문이며 필름확산(film diffusion) 현상에 의하여 이온교환수지의 보다 깊은 곳까지 이온교환 평형이 일어났기 때문으로 볼 수 있다.

또한 온도 증가에 따른 분리효율의 증가는 Ln과 EDTA의 결합관계와도 관계가 있다. Powell²⁰이 언급한 바와 같이 Ln-EDTA는 육배위결합으로서, 질소 2개와 카르복실기에 있는 산소 4개 즉 총 6개와 결합하고 나머지는 3개의 물분자와 결합한다. 이때 결합에 참여하지 않은 카르복실기의 산소와 결합에 참여한 물분자의 수소 사이에 약한 수소결합을 이룬다. 여기서 온도를 높이면 란탄족 원소-EDTA 킬레이트 결합에 있어서 내부의 수소결합이 약화되어 착물의 안정도가 감소하게 되고, 안정도상수들은 Fig. 1에서와 같이 무거운 란탄족 원소-EDTA 킬레이트로부터 연장된 직선상에 위치하게 될 것으로 예상된다. 결국 분리인자값도 증가하게 된다. 이러한 현상은 Powell이 92°C에서 Dowex 50-X8 수지를 이용하여 실험한 결과 Gd:Eu의 α 값이 1.1에서 1.4로, Eu:Sm α 값이 1.4에서 1.7로 증가된다고 한 것과

Table 2. The results of the separation of lanthanides mixture with different flow rates at 90°C

Adjacent Ln Pair	EDTA Conc.(M)	Flow rate (ml/min)	v	N_0	α	h (cm)
La-Ce	0.015	2.5	0.79	0.50	4.5	1.60
	0.015	1.8	0.76	0.48	4.6	1.10
	0.015	1.5	0.75	0.48	4.7	0.88
MEAN of α						4.6(\pm 0.3)
Ce-Pr	0.012	1.3	1.06	0.50	2.8	0.56
Pr-Nd	0.012	1.4	1.55	0.47	1.9	0.57

v =the minimum number of displacements of the sorbed mixture required for the separation. N_0 =mole fraction of the first component in the binary mixture. α =separation factor. h =height equivalent to a theoretical plate in centimeters.

같은 현상이다.

온도 증가를 통한 분리효율의 개선은 또한 HETP값의 감소로서 설명할 수 있다. 세로확산(longitudinal diffusion)을 무시할 수 있는 일반적인 액체 크로마토그래피의 경우 온도가 높을수록 수지 입자내에서 확산속도가 증가되어 HETP는 감소하게 된다. Table 2에서와 같이 흐름속도 또한 HETP에 영향을 미친다. 이는 액체크로마토그래피에서 나타나는 전형적인 현상으로서 지표분자가 관을 통해서 용리되는 과정에서 앞이나 뒤로 확산되는 현상인 세로확산이 거의 없기 때문이다.

한편 Table 2에서 보는 바와 같이 La:Ce의 경우와 Ce:Pr, Pr:Nd의 경우 흐름속도는 거의 같으나 HETP 차이가 큰 이유는 Ce:Pr 및 Pr:Nd의 HETP값이 흐름속도 뿐만 아니라 농도의 영향을 받은 것으로 생각된다. 즉, 란탄족 원소와 EDTA간 결합은 1:1 결합이므로 수지에 흡착된 란탄족 원소를 분리하기 위하여는 용액의 흐름속도와 무관하게 란탄족 원소와 접촉할 수 있는 용매중에 있는 EDTA의 입자수가 관계된다. 그런데 단위시간 동안 유입되는 EDTA의 분자 수는 같은 농도일 경우에는 흐름속도가 클수록, 같은 흐름속도일 경우에는 농도가 진할수록 많으므로, 흐름속도의 차이가 크지 않으면 농도가 높을수록 HETP는 감소될 것이다. 따라서 Ce:Pr, Pr:Nd의 경우 각각 0.56 cm, 0.57 cm로서 La:Ce의 0.88 cm보다 작은 값을 보인다.

Table 3. The results of the separation of lanthanides mixture with different flow rates at 90°C

Adjacent Ln Pairs	calcd α_{Ln2}^{Ln1}	$\alpha_{Ln2}^{Ln1} = K_{Ln2}/K_{Ln1}$			obsd α_{Ln2}^{Ln1}
	298°K	298°K			
La-Ce	1.78	3.02 ^b	4.68 ^c	3.02 ^d	4.6(\pm 0.3)
Ce-Pr	2.09	2.63	2.29	2.46	2.8
Pr-Nd	1.95	1.62	2.04	1.83	1.9

^aCalcd from calorimetric data¹⁶, ^bCalcd from data of stability constant¹⁸, ^cCalcd from data of stability constant¹⁷, ^dAverage value of "b" and "c" data.

또한 농도는 분리 소요시간 및 용액 소모량과도 관계가 있다. 본 실험에서는 0.015 M EDTA 용액을 사용하여 흐름속도를 각각 2.5, 1.8, 1.5 ml/min로 하여 La:Ce 혼합물을 분리하였을 때 각각 27.9시간, 37.1시간, 45.0시간이 소요되었고, 분리를 위하여 약 4l의 EDTA 용액이 소모되었다. 그러나 0.012 M EDTA 용액으로 흐름속도를 각각 1.3 ml/min, 1.4 ml/min로 하여 Ce:Pr 및 Pr:Nd 혼합물을 분리하였을 때는 각각 69.6시간, 64.6시간이 소요되었고, 분리를 위하여 약 5.5l의 EDTA 용액이 소모되었다. 란탄족 원소를 99.9% 이상의 순도로 분리할 수 있는 양은 처음 충전된 란탄족 원소를 기준으로 La:Ce 혼합물의 경우는 흐름속도 2.5 ml/min에서는 La: 58.8%, Ce: 71.5%, 1.8 ml/min에서는 La: 67.7%, Ce: 72.9%이었고, 1.5 ml/min에서는 La: 71.7%, Ce: 77.1%이었다. Ce:Pr 혼합물의 경우는 1.3 ml/min에서 Ce: 65.7%, Pr: 66.4%이었고, Pr:Nd 혼합물의 경우는 1.4 ml/min에서 Pr: 49.0%, Nd: 49.8%이었다. 이러한 결과는 흐름속도를 줄이면 HETP도 줄어서 분리정도도 개선되고 있음을 보인다.

이와 같이 90°C 실험조건에서 H⁺를 보유이온으로 하고 EDTA 용액(pH 8.4)을 용리액으로 가벼운 란탄족 원소쌍을 분리한 실험결과 관내의 흰침전 발생을 저지할 수 있었고 EDTA의 회수가 용이하였을 뿐 아니라 분리효율은 온도가 증가할수록, 흐름속도가 감소할수록 개선되었음을 확인하였다. 또한 용리액의 농도가 감소함에 따라 HETP가 감소함이 예측되었다.

란탄족 원소들의 분리에 따른 pH 변화. 실험에서 관으로부터 나오는 각 용출액의 pH를 측정하여 부

피에 따른 pH의 변화를 도식한 결과 Fig. 9에서와 같이 크게 세 구간으로 구분되어 나타나는 현상을 보였다. 이는 치환크로마토그래피에서만 볼 수 있는 현상으로서 column내에서 수지상의 H^+ 와 란탄족 원소가 서로 치환되며 분리되는 과정을 통하여 EDTA의 조성이 변화되어 생긴 결과이다. 초기에 나오는 용출액은 상대적으로 흐름이 빠른 H_3Y^- 가 H_2Y 를 형성하여 관을 빠져 나오게 되므로 이때 용출액의 pH는 낮게 나타난다(Fig. 5에서 A구간) 실험결과 이때의 pH는 1.8~2.5로 측정되었다. 그 다음 나오는 용출액은 pH가 다소 증가된 상태에서 란탄족 원소가 분리되어 나오는 구간이며, 이때 용액의 pH는 거의 변화가 없이 일정한 정도의 작은 증가 추세를 보인다(Fig. 5에서 B구간). 이때의 pH는 3.1~3.5로 측정되었다. 분리가 완료되면서 용출액의 pH는 점차 증가하며, 완료된 후에는 처음 용출액의 pH와 같게 된다(Fig. 5에서 C구간). 이때의 pH는 처음 사용한 용출액의 pH와 같은 8.4로 측정되었다. 따라서 본 실험에서는 용출액에 있는 란탄족 원소를 분석하기 전에 용출액의 pH 대 부피의 그래프를 작성하여 pH 변화 정도를 관측하였고 이러한 pH 변화 특성을 이용하여 란탄족 원소의 분리된 상태를 정성적으로 예측할 수 있으므로 실험결과 처리에 도움이 되었다.

인 용 문 헌

- Spedding, F. H.; Powell, J. E.; Wheelwright, E. *J. J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 12.
- YoungGu Ha *Proc. Coll. Natur. Sci., SNU* **1981**, *6*, 85.
- Tompkins, E. R.; Khym, J. X.; Cohn, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2769.
- Harris, D. H.; Tompkins, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2792.
- Powell, J. E. *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*; Eyring, L., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1964; p 69.
- Meggers, W. F.; Coliss, C. H.; Scribner, B. F. *National Bureau of Standards Mpnography*; Department of National Bureau of Standards, U. S., 1961, 32- Part 1.
- Boumans, P. W. J. M. *Spectrochim. Acta* **1981**, *B36*, 169, 6.
- Saba, C. S.; Einsentraut, K. *J. Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1927.
- Whaley, B. S.; Snable, K. R.; Browner, R. F. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 162.
- Crock, J. G.; Lichte, F. E.; Riddle, G. O.; Beech, C. L. *Talanta* **1986**, *33*, 601.
- Crock, J. G.; Lichte, F. E. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1329.
- Sugimae, A. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *121*, 331.
- Miyazaki, A.; Kimura, A.; Bansho, K.; Umezaki, Y. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *144*, 213.
- Boorn, A. W.; Browner, R. F. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1402.
- Powell, J. E.; Burkholder, H. R.; James, D. B. *J. Chromatogr.* **1968**, *32*, 559.
- Mackey, J. L.; Powell, J. E.; Spedding, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2047.
- Wheelwright, E. J.; Spedding, F. H.; Schwrzenbach, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *75*, 4196.
- Schwzenbach, G.; Gut, R.; Andevogg, G. *Helv. Chem. Acta* **1954**, *37*, 937.
- Hagiwara, Z.; Noguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 401.
- Powell, J. E.; Burkholder, H. R. *J. Chromatogr.* **1967**, *29*, 210.
- Marhol, M. *Comprehensive Analytical Chemistry*; Shehla, G., Elsevier Press: Czechoslovakia, 1982; XIV, p 209.