

카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지관에 의한 3가와 6가 크롬의 분리

鄭龍淳[†] · 李康禹 · 黃淙淵 · 李鎔文*

충북대학교 화학과, *제약학과

(1994. 5. 16. 접수)

Separation of Chromium(III) and Chromium(VI) by Carboxymethylated Polyamine-Polyurea Resin Column

Yong Soon Chung[†], Kang Woo Lee, Jong Youn Hwang and Yong Moon Lee*

Department of Chemistry, *Department of Manufacturing Pharmacy, Chungbuk National University, Cheongju
360-763, Korea

(Received May 16, 1994)

요약 : 아세트산과 숙신산이 결합된 폴리아민-폴리우레아(CPPI와 SAPPI) 수지는 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(PPI) 고분자와 클로로 아세트산 또는 클로로 숙신산의 반응으로 각각 합성되었다. 이 수지들은 적외선 분광광도법 및 원소분석법으로 구조를 확인하였다. 이 수지들에 대한 3가와 6가 크롬의 흡착특성은 용액의 pH를 변화시키면서 배치법에 의하여 분포계수(K_d)를 측정하여 조사하였다. 3가와 6가 크롬은 이온교환반응으로 폴리아민-폴리우레아 수지에 흡착되는 것으로 생각되었다. 이들의 최적 분리조건을 발견하고, 단지 pH를 변화시키는 단계적 용리법에 의하여 이들을 SAPPI 수지관(내경 0.6cm, 길이 10cm)으로 분리하였다. 또한 6가 크롬은 CPPI 수지관에 의하여 50배의 농축인자로 농축할 수 있었다.

Abstract : Acetic acid and succinic acid bonded polyamine-polyurea(CPPI and SAPPI) resins were synthesized from the reaction of polyethylenimine-polymethylenepolyphenylene isocyanate(PPI) resin as matrix polymer and chloroacetic acid and chlorosuccinic acid respectively. These resins were confirmed with infrared spectrometry and elemental analysis. The adsorption characteristics of the chromium(III) and dichromate(or chromate) ions on the resins were studied by measuring distribution coefficients(K_d) with changing pH of the solution. It was thought that these ions were adsorbed by ion exchange mechanism. Chromium(III) and dichromate ion could be separated with stepwise elution method by changing pH of the eluent using SAPPI resin packed column(0.6cm(i. d.)×10cm(L.)). Also, dichromate ion could be preconcentrated with CPPI resin column by a concentration factor of 50.

Key words : Succinic acid, carboxymethylated polyamine-polyurea resin, chelating resin, separation of chromium(III) and chromium(VI)

1. 서론

미량 중금속 이온을 농축·분리하기 위한 유용한 흡착제로 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(PPI) 고분자를 토대로 한 킬레이트 수지들이 사용되고 있다.^{1~10,12} PPI 고분자를 토대로 한 킬레이트 수지들의 작용기로는 CS_2 ^{1~7}, monochloroacetic acid⁸, iminodiacetic acid⁹, rubeanic acid¹⁰ 등이었다.

PPI 고분자를 토대로 미량 중금속의 농축에 사용되는 킬레이트 수지들의 장단점을 살펴보면 다음과 같다. PPI 고분자에 CS_2 가 결합된 poly(dithiocarbamate)(PDTC) 수지는 중금속 이온에 대하여 흡착능이 크기 때문에 미량 중금속의 농축 및 분리·정량에 널리 사용되고 있다. 그런데 이 수지와 중금속 이온과의 착물 형성은 대단히 안정하여 흡착된 중금속 이온을 회수하기 위해서는 진한 질산과 진한 황산의 혼합액^{3,4} 또는 50% 과산화수소⁶ 소량을 가하고 200°C에서 삭임(digestion)⁵시켜야 하는 과정이 필요하므로 시간이 많이 소요된다. 카르복시메틸화된 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(CPPI) 수지¹¹는 흡착된 중금속 이온들을 썬 산으로 용리시켜 회수할 수 있는 잇점이 있지만 선택성이 적다는 단점이 있다.⁹

3가와 6가 크롬의 농축 및 분리정량은 PDTC 수지와 PAAO(poly(acrylamidoxime)) 수지를 사용하여 농축하고 진한 질산과 진한 황산을 가하여 삭임시키는 방법¹²으로 Mianzhi와 그의 공동 연구자에 의하여 수행되었다. 이 연구에서도 삭임시키는 과정이 필요하였다.

본 연구에서는 PDTC의 단점인 삭임 과정을 생략할 수 있는 CPPI와 SAPPI 수지에 의하여 3가와 6가 크롬의 흡착현상을 조사하고, 최적 분리조건을 발견한 다음, 단지 pH 조건을 변화시키는 단계적 분리방법에 의하여 이들을 분리하였다. 또한, 두 수지 중 6가 크롬의 농축 가능성이 있는지를 조사하고, 그 수지에 의하여 몇 배의 농축 가능성이 있는지를 조사하였다.

크롬 도금폐수 중 3가와 6가 크롬의 분리정량이나 환경 중 독성 금속인 6가 크롬이 검출한계 이하로 있을 때의 농축성량은 환경보전을 위하여 중요한 일이라 생각되어 본 연구는 3가와 6가 크롬의 분리정량과 6가 크롬의 농축에 목적을 둔 것이다.

2. 실험

2. 1. 기기 및 시약

합성된 킬레이트 수지의 확인을 위하여 분석에 사용된 적외선 흡수 분광기는 일본 Nicolet사 모델 5DX FT-IR이었고, 원소분석기는 영국의 Carlo Elba사 모델 E. A. 1108이었다. 시료 용액 중 크롬의 분석은 일본 Hitachi사의 모델 Z-8000 원자 흡수 분광광도기를 사용하여 수행하였다. 시료 용액의 pH 측정은 미국 Cole Palmer사 Chemcadet 모델 5984 pH 미터를 사용하였고, 분포계수(K_d)의 측정을 위하여 시료 용기의 진탕에 사용한 진탕기는 한국의 동우화학상사 모델 0747이었다. SAPPI 수지관에 의한 3가와 6가 크롬의 분리 및 농축시 용리액을 용리시키기 위하여 사용한 페리스탈 틱펌프는 한국의 맨하탄상사 모델 1303P2였다.

매트릭스 고분자인 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(PPI) 고분자(질소 함량 : 12.2mM/g, 60~100 메쉬)는 본 연구자들의 전보^{9,10}에 보고된 방법으로 합성하였고, 단계적 용리법에 의한 3가와 6가 크롬의 분리시 사용한 수지관은 직경 0.6cm, 길이 15cm인 파이렉스 유리관으로서 끝을 유리솜으로 막고 수지를 채워 제조하였으며, 사용하기 전에 4시간 동안 0.5mL/min의 유속으로 증류수를 흘려 주어 깨끗이 하고, 분리에 사용하였다.

숙신산을 비롯한 그 외의 시약들은 Aldrich사 또는 Tokyo Kasai사에서 구입한 1급 또는 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 크롬 표준용액은 Aldrich사에서 판매하는 1,000ppm 원자흡광 표준 시료 용액이며, 이것을 0.1M 아세트산암모늄 용액으로 적당한 농도가 되도록 묽혀서 사용하였다. 증류수는 Buchi Fontavapor사 모델 210 증류수기로 1차 증류한 것을 Waters사 초순수 제조장치를 통과시켜 사용하였다.

2. 2. CPPI와 SAPPI 수지의 합성 및 분석

PPI 고분자 및 CPPI 수지는 본 연구자들의 앞 보고서^{9,10}에 보고된 방법으로 합성하였고, PPI 고분자에 숙신산을 결합시킨 수지(이후 SAPPI로 표기)는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 즉, 클로로숙신산 10g을 증류수 100mL에 용해시킨 다음, PPI 고분자 5g을 가하고 탄산나트륨을 가하여 pH를 8.5로 조절하였다. 자석젓개가 장치된 실리콘 오일 수조 안에 위에서 준비

한 반응 혼합물이 포함된 콘니칼 비커를 담그고 수조 중의 실리콘 오일의 온도를 80~90℃가 되도록 조절하면서 콘니칼 비커의 내용물을 자석젓개로 저어 주었다. 반응이 진행됨에 따라 두 물질의 축합반응으로 염화수소가 발생되어 pH가 내려가면 탄산나트륨을 가하여 중성 또는 약염기성으로 반응액의 pH를 조절하여 주었다. 반응액의 액성은 pH 시험지(Tokyo Kasai사)를 사용하여 검사하였고, pH가 변하지 않을 때까지 반응시켰다. 킬레이트 수지를 감압 여과하고, 2M 질산 50mL와 증류수 500mL로 세척하여 공기 중에서 건조시켰다.

합성된 SAPPI 수지의 작용기인 카르복시기가 PPI 고분자에 결합된 양은 다음과 같이 결정하였다. 50mL의 0.1M 수산화나트륨 용액에 SAPPI 수지 1.0g을 가하고 1시간 동안 저어 준 다음, 수지를 여과하고, 증류수 25mL로 세척한 액도 그 여과액에 합한 다음, 반응하고 남아 있는 수산화나트륨의 양을 0.1M 염산으로 적정하는 역적정법으로 결정하였다.

2. 3. 크롬의 흡착특성 및 흡착용량

CPPI와 SAPPI 수지에 대한 3가와 6가 크롬의 흡착 특성은 용액의 pH를 변화시키면서 분포계수(distribution coefficient, K_d)를 측정하여 조사하였다. K_d 값은 본 연구자들의 전보¹¹⁾와 같은 방법으로 측정하였다. 즉, 용액 중 크롬의 농도는 원자 흡수 분광광도법(AAS)에 의하여 표준용액의 농도와 대조하여 정량하였다. 수지에 흡착된 크롬의 흡착농도는 처음 가하여 준 농도(10ppm)로부터 여액 중에 남아 있는 농도를 감하고 K_d 식에 대입하여 K_d 값을 구하였다.

$$K_d = \frac{\text{Adsorbed chromium, mg}/0.1\text{g, resin}}{\text{Remained chromium, mg}/20\text{mL, solution}}$$

수지에 대한 6가 크롬의 흡착용량은 분포계수값으로부터 발견한 최적의 pH에서 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 최적 pH로 조절된 2,000ppm의 6가 크롬용액 20mL와 수지 50mg을 작은 병에 넣고 밀봉한 다음, 진탕기에서 1시간 동안 진탕하여 평형시켰다. 수지를 여과하고 최적 pH의 완충용액으로 세척하여 공기 중에서 건조시켰다. 건조된 수지 30mg을 칭량하여 끓어 유리솜으로 채워진 분리관(내경 0.6cm, 길이 10.0cm)에 채운 후, 0.1M 아세트산암모늄 용액(pH 9.0) 100mL로 용리시키고, 용리액 중 크롬의 농도를 AAS

로 정량한 후, 흡착용량(mg/g, resin)으로 계산하였다. 실험에 사용한 완충용액은 0.1M 아세트산암모늄 용액에 진한 암모니아수 또는 아세트산을 가하여 원하는 pH로 조절하여 사용하였다.

2. 4. 3가와 6가 크롬의 분리 및 농축

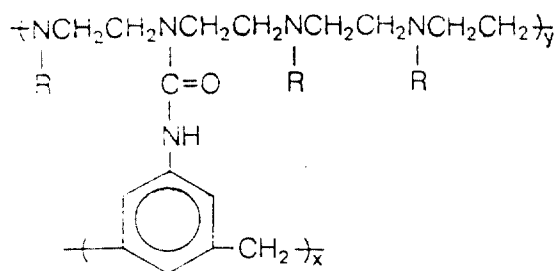
SAPPI 수지관(내경 0.6cm, 길이 6.0cm)에 각 40ppm의 3가와 6가 크롬의 혼합용액 1.0mL을 주입하여 수지에 흡착시키고, pH 5.0의 완충용액 12mL로 먼저 3가 크롬을 용리시킨 후, 연속적으로 pH 9.0의 완충용액으로 6가 크롬을 용리시켰다. 수지관을 통하여 용출되는 용출액을 3~5mL씩 순서대로 받고, 각각의 용리액 중 크롬의 흡광도를 AAS로 측정하여 3가와 6가 크롬의 분리 크로마토그램을 작성하였다.

한편, 6가 크롬의 농축은 500mL의 메스플라스크에 10ppm의 6가 크롬용액 10mL를 넣고 pH 5.0의 완충용액을 가하여 표선을 맞춘 후, 페리스탈틱 펌프를 사용하여 이 용액을 CPPI 수지관(내경 0.6cm, 길이 4.0cm)에 0.4~0.6mL/min의 속도로 통과시켰다. 완충용액 10mL로 수지관을 세척하고, 수지관에 농축된 6가 크롬은 pH 9.0의 완충용액 10mL로 회수하여 AAS로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. CPPI와 SAPPI 수지의 확인

폴리아민-폴리우레아(PPI) 고분자의 아미노기 및 이미노기의 수소와 클로로아세트산 및 클로로숙신산의 염소가 반응하여 염화수소로 용액에 떨어져 나오므로써 반응액의 액성이 산성으로 되는 것을 pH 시험지로 확인할 수 있었다. 이러한 액성의 변화는 수지의 합성반응이 잘 진행된다는 증거가 되었고, PPI 고분자 뼈대에 아미노 아세트산, 아미노 숙신산, 이미노 아세트산 및 이미노 숙신산기가 작용기로 결합된 것을 Fig. 1에 나타내었다. PPI 고분자와 클로로숙신산의 반응으로부터 합성된 SAPPI 수지의 IR 스펙트럼과 매트릭스 고분자인 PPI 수지의 IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. SAPPI 수지의 IR 스펙트럼을 살펴보면 카르복시기에 의하여 1680, 1440 및 1390cm⁻¹의 흡수 피크가 나타나는데, 특히 1390cm⁻¹의 큰 흡수 피크는 EDTA의 IR 스펙트럼에서 나타나는 것과 같은 쯔비터 이온(zwitter ion) 피크로 해석할 수 있고, 이것은



- R : -H : Polyamine-polyurea(PPI) resin
 -CS₂ : Poly(dithiocarbamate) resin
 -CH₂COOH : CPPI resin
 -CHCOOH : Succinic acid bonded polyamine-polyurea resin (SAPPI resin)
 |
 CH₂COOH

Fig. 1. Proposed structures of PPI backbone chelating resins.

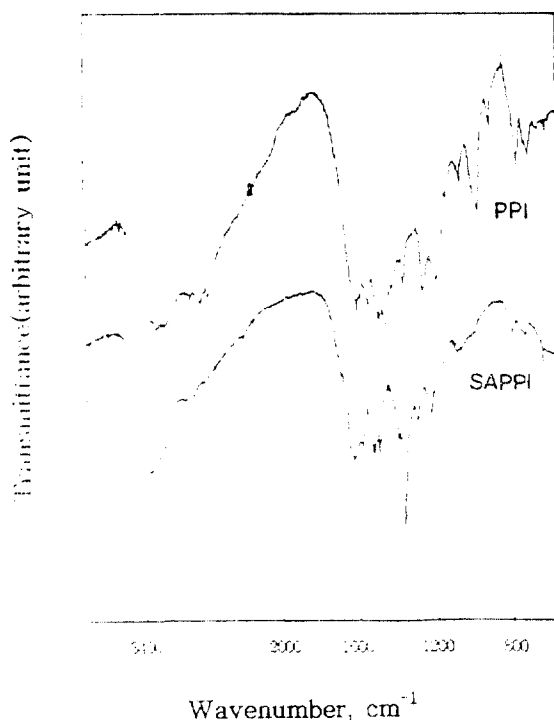


Fig. 2. IR spectra of the PPI and SAPPI resin.

카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지의 특징이다.⁹⁻¹¹ 즉, 쯔비터 이온 중의 카르복시 이온의 대칭 신축 진동띠는 1710~1550cm⁻¹에서 나타나고, 그것의 대칭쌍이 1410~1390cm⁻¹에서 나타난다는 설명¹³과

일치한다. CPPI 수지의 IR 스펙트럼은 나타내지 않았지만 SAPPI 수지와 CPPI 수지는 카르복시메틸화된 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트 킬레이트 수지로서 두 수지의 IR 스펙트럼은 비슷하였다.

SAPPI 수지와 비교하기 위하여 PPI 및 CPPI 수지의 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. CPPI 수지보다는 SAPPI 수지에서의 탄소 함량이 큰 것은 CPPI 수지의 경우에는 작용기로 한 개의 카르복시기에 있는데 비하여 SAPPI 수지는 작용기로 두 개의 카르복시기가 결합되어 있기 때문이다. 한편, 산·염기 역적정법에 의하여 측정된 SAPPI 수지 중의 카르복시기의 함량은 1.4~1.6mmol/g으로 CPPI 수지 중의 값(0.7~0.8 mmol/g)⁸의 2배임을 알 수 있었다.

Table 1. Elemental analysis data of PPI, CPPI and SAPPI resin

Chelating resin	Element, %		
	C	H	N
PPI polymer	52.0	7.73	17.8
CPPI	47.9	6.17	15.4
SAPPI	48.6	6.23	15.7

이상의 결과로부터 CPPI와 SAPPI 수지는 본 연구자들이 목적인 대로 합성되었음을 알 수 있었다.

3. 2. CPPI와 SAPPI 수지들에 의한 크롬의 흡착

Fig. 3에는 용액의 pH 변화에 따른 CPPI와 SAPPI 수지에 대한 3가와 6가 크롬의 K_d값 변화현상을 나타내었다. 두 킬레이트 수지에 대한 3가와 6가 크롬의 흡착성은 유사하며, 3가 크롬의 K_d값은 염기성에서 증가됨을 알 수 있다. 그런데, 3가 크롬이 염기성에서 증가된 흡착을 나타내지만 3가 크롬은 염기성에서 용해도의 한계 때문에 대단히 작은 농도(1.0ppm)로 용해한 용액에서 K_d값을 측정된 것이고, 그 값은 작은 편이다. 3가와 6가 크롬 모두 CPPI 수지보다는 SAPPI 수지에서 큰 K_d값을 나타낸 것은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 CPPI 수지보다 SAPPI 수지에서 고분자 매트릭스 각각의 질소 원자에 결합한 카르복시메틸기가 더 많기

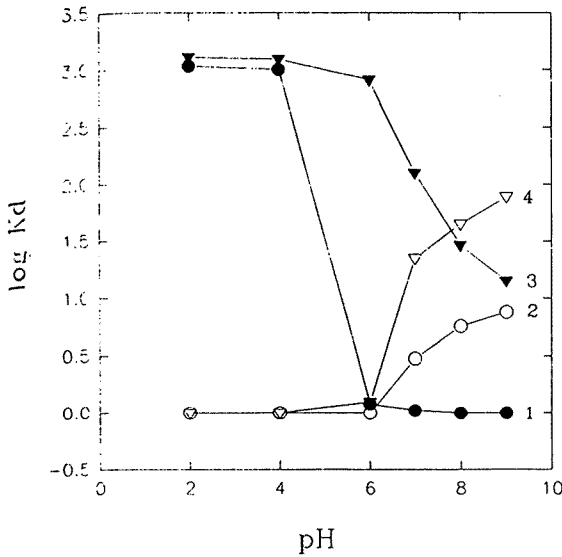


Fig. 3. Effect of pH on the log K_d of Cr(III) and chromate ion by CPPI and SAPPI resin^a. ^aMetal solution : 10ppm, 20mL; Resin taken : 100mg. 1 : Cr(VI) on CPPI, 2 : Cr(III) on CPPI, 3 : Cr(VI) on SAPPI, 4 : Cr(III) on SAPPI.

때문이라 생각되었다.

또한 6가 크롬이 pH 6.0 이하의 산성 용액에서 SAPPI 수지와 CPPI 수지에서 큰 K_d 값을 나타내고, 염기성 용액에서는 대단히 작은 K_d 값을 나타내거나 K_d 값이 0이 됨을 알 수 있다(Fig. 3). 이것은 중크롬산 이온이나 크롬산 이온이 음이온이기 때문에, 또한 매트릭스 고분자의 질소가 산성 용액 중에서는 (+)의 하전을 띠고 염기성에서는 하전을 띠지 않으므로 중크롬산 이온이 산성 용액 중에서 이들 수지에 강하게 흡착되는 것이라 설명할 수 있다.

Table 2에는 6가 크롬과 더불어 같은 방법으로 pH 9.0에서 측정된 몇 가지 금속들의 CPPI 수지와 SAPPI 수지에 대한 흡착용량을 실었다. 3가 크롬의 흡착용량은 3가 크롬의 용해도가 최적 흡착조건인 pH 9.0에서 대단히 작기 때문에 실험을 생략하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 6가 크롬의 흡착용량은 pH 5.0에서 CPPI 수지에 대하여 0.385mmol/g이고, SAPPI 수지에 대하여 1.392mmol/g으로 CPPI 수지에 비하여 SAPPI 수지가 대단히 크다. 이것은 K_d 값의 크기 순서와 일치하고, 작용기로 결합되어 있는 아세트산보

Table 2. Metal capacity(mmol/g) of the CPPI and SAPPI resin^a

Metal ion	pH	Capacity	
		CPPI	SAPPI
Cd(II)	9.0	0.694 ^b	0.417
Co(II)	9.0	0.343 ^b	0.648
Cr(VI)	5.0	0.385	1.392
Cu(II)	9.0	0.837	0.726
Mn(II)	9.0	0.203 ^b	0.343
Ni(II)	9.0	0.504 ^b	0.623
Pb(II)	9.0	0.434 ^b	0.137
Zn(II)	9.0	0.434 ^b	0.373

^a Solution : 0.1M ammonium acetate, ^b from reference 5.

다 숙신산이 흡착에 미치는 영향이 크기 때문이라 생각되었다. 즉, 매트릭스 고분자의 질소에 (+) 하전을 크게 하고, 긴 팔(Fig. 1)에 의한 킬레이트의 용이성이 있다고 설명되는 효과라고 생각되었다.

3. 3가와 6가 크롬의 분리와 방해이온 효과

6가 크롬은 산성 용액에서 카르복시메틸화된 수지(CPPI와 SAPPI 수지)에 대하여 큰 K_d 값을 나타내고, 염기성 용액에서는 대단히 작은 K_d 값을 나타내는 성질(Fig. 3)과 3가 크롬은 산성 용액에서 0에 가까운 K_d 값을 나타내는 성질을 이용하여 3가와 6가 크롬을 분리하였다. 내경 0.6cm인 파이렉스 유리관에 60~100 메쉬의 SAPPI 수지를 10cm 높이로 충전하고, 각 40ppm의 3가와 6가 크롬 수용액 1.0mL를 수지 위에 흡착시킨 후, 처음에 pH 5.0의 용액으로 3가 크롬을 용리시키고, 다음에 pH 9.0의 용액으로 6가 크롬을 용리시킨 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. 회수율은 각각 95~100%를 나타내었다.

방해이온이 진한 농도로 존재할 때에도 3가와 6가 크롬의 분리가 가능할지를 검토하기 위하여 칼슘(II), 구리(II) 및 철(III) 이온이 각각 1,000ppm과 2,000ppm으로 존재하는 용액 중에 3가와 6가 크롬을 각각 40ppm이 되게 가하고, SAPPI 수지관을 통과시켜 회수한 결과를 Table 3에 나타내었는데, 어느 경우이건 이들 이온의 방해를 받지 않고 좋은 회수율로 분리할 수 있음을 알 수 있었다.

SAPPI 수지관에 의한 6가 크롬의 흡착과 회수율

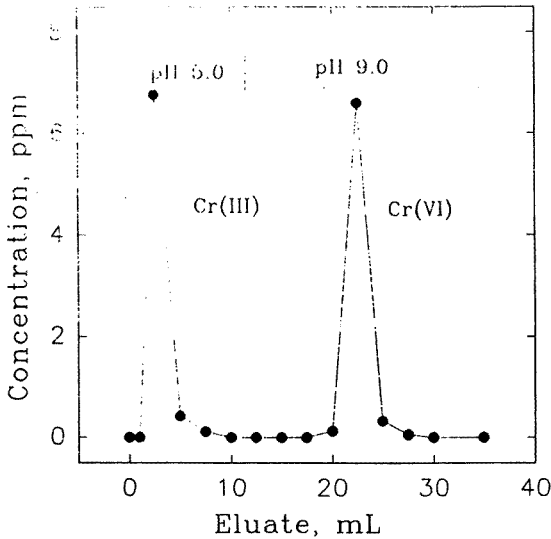


Fig. 4. Separation of Cr(III)(40 μ g) and chromium (VI)(40 μ g) by stepwise elution^a. ^aFlow rate : 0.2~0.4mL/min., column(0.6cm(i.d.) \times 10.0cm(L.)) packed with SAPPI resin.

Table 3. Effect of foreign ion on the separation of chromium(III) and dichromate ion

Foreign ion	Added, mg	Recovery, %	
		Cr(III)	Cr(VI)
Ca(II)	1,000	95.5	99.0
	2,000	98.0	101.0
Cu(II)	1,000	102.0	97.0
	2,000	94.0	96.0
Fe(III)	1,000	96.0	95.0
	2,000	95.0	100.0

대단히 좋은 편이었으나, 2배 농축하고, 회수할 때에도 회수율은 75~80%로 감소함을 발견하였다. 그러므로 6가 크롬의 농축이 필요한 경우에는 50배의 농축과 95~105%의 회수가 가능한 CPPI 수지관으로 pH 3.0에서 농축하는 것이 필요하였다. SAPPI 수지관에 의한 6가 크롬의 농축효과가 감소되는 이유는 비대칭으로 결합한 숙신산이 6가 크롬과 안정도가 대단히 큰 킬레이트를 형성하기 때문에 결합이 형성된 다음에는 pH의 변화만으로는 용리가 어려운 것으로 생각되었

다. pH 9.0에서의 K_d 값이 CPPI 수지보다 큰 것도 이 현상과 일치된다고 생각되었다.

4. 결론

클로로아세트산 또는 클로로숙신산을 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아네이트(PPI) 고분자에 결합시킨 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아(CPPI와 SAPPI) 킬레이트 수지는 반응 중 염화수소의 생성에 의한 액성의 변화, 그리고 적외선 분광법 및 원소분석법으로 분석하여 합성이 잘 되었음을 확인하였다. SAPPI 킬레이트 수지에 3가와 6가 크롬이 흡착할 때에는 3가 크롬의 경우 염기성에서 작은 흡착을 보여 주었고, 6가 크롬은 산성에서 큰 K_d 값을 나타내었다. SAPPI 수지에 대한 크롬의 선택성은 우수하였고, 단계적 용리법으로 고농도의 칼슘(II), 구리(II) 및 철(III) 이온에 의하여 방해받지 않고 3가와 6가 크롬을 분리할 수 있었다. 6가 크롬은 CPPI 수지관에 의하여 pH 3.0에서 50배 농축할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1991년도 한국과학재단 일반 기초연구비(과제번호 : 911-0304-041-2) 지원의 일부로 수행한 것입니다.

참고문헌

1. R. M. Barnes and J. S. Genna, *Anal. Chem.*, **51**(7), 1069(1979).
2. D. S. Hackett, *Diss. Abstr. Int. B*, **37**, 4430(1977).
3. A. Miyazaki and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **53**(2), 299(1981).
4. A. Miyazaki and R. M. Barnes, *Ibid.*, **53**(2), 364(1981).
5. Zs. Horvath and R. M. Barnes, *Ibid.*, **53**(4), 525(1986).
6. Y. S. Chung and R. M. Barnes, *J. Anal. Atomic Spectrometry*, **3**, 1097(1988).
7. Z. Myanzhi and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, **38B**, 259(1983).
8. Zs. Horvath and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **58**(7), 1352(1986).
9. Y. S. Chung, S. H. Oh, K. W. Lee, and T. H. Lee, *Anal. Sci.*, **7**(Supplement), 1525(1991).

10. Y. S. Chung, K. W. Lee, J. Y. Hwang, and K. S. Lim, *Anal. Sci. & Tech.*, **6**(5), 435(1993).
11. Y. S. Chung, K. W. Lee, Y. S. Yoon, and K. S. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**(2), 212(1992).
12. Z. Mianzhi, and R. M. Barnes, *Spectrochimica, Acta*, **38B**, 259(1983).
13. Wilson and Wilson's, *Comprehensive Analytical Chemistry*, G. Svehia Ed., p. 6 Elsevier, Amsterdam, 1976.