역상분리관을 이용하는 이온크로마토그래피시스템에서 사용후핵연료의 연소도 측정

Burnup determination of spent nuclear fuel samples using the reversed phase column coupled to cation exchange column

조기수, 전영신, 김정석, 이창헌, 김종구, 김원호 한국원자력연구소 대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

C18 역상 분리관과 1-eicosylsulfate(C₂₀H₄₁SO₄)를 흡착하여 만든 양이온교환 분리관을 동시에 사용하여 사용후 핵연료중 희토류 원소 및 악니나이드 원소의 분리방법을 연구하였다. C18 분리 관에서 우라늄의 흡착거동을 검토한 후 이를 다량의 우라늄과 미량의 플루토늄을 분리하는데 적 용하였다. C18 분리관에 1-eicosylsulfate 를 흡착하여 만든 흡착 분리관으로 희토류 원소를 개별 분리하였다. 위의 두 분리관을 결합한 시스템(coupled column)에서 a-hydroxyisobutyric acid(a -HiBA) 용리액을 단계적 농도구배법(stepwise gradient elution)을 적용하여 U, Pu 및 Nd를 동시 에 분리하였다. 본 시스템을 이용하여 사용후 핵연료 중 U, Pu 및 Nd를 각각 분리하였으며 분취 된 각 성분 원소를 질량분석법으로 정량하여 연소도 측정자료로 이용하였다.

Abstract

A chromatographic system using the reversed phase column coupled to cation exchange column was designed for the determination of burnup of the spent nuclear fuel samples. A C18 column was studied for the adsorption behavior of uranyl ions on the reversed phase and it was applied for the separation of uranium and plutonium in spent nuclear fuel sample solutions. The cation exchange column was prepared by coating 1–eicosylsulfate($C_{20}H_{41}SO_{4}^{-}$) onto C18 column and it was also used for the separation of lanthanides in the nuclear fuel samples. An individual separation of lanthanides and plutonium in uranium matrix samples was performed by the stepwise gradient elution of a-hydroxyisobutyric acid(a-HiBA) as an eluent using the couple column chromatography. This system was applied for the separation after determination of these elements by mass spectrometry.

1. 서 론

사용후핵연료중 핵분열생성물질 및 악티나이드 원소의 정량은 핵연료의 화학적 특성을 연구하는 데 중요한 항목중의 하나이다. 이들 원소중 Nd 는 사용후 핵연료의 화학적 연소도를 측정하는데 지표원소로 이용되는 대표적인 원소이며, 그림 1 에서 보는 바와 같이 U 및 Pu 의 함량 또한 연 소도 측정에 필수적인 항목이다. 일반적으로 음이온교환수지를 이용하여 이들 해당 원소를 개별 분리한 후 질량분석법으로 각각의 원소 및 핵종을 정량하여 연소도를 측정하는 방법이 널리 이용 되고 있다[1,2]. 그러나 이 방법은 분리시간이 많이 소요되고 또한 분리조작이 번거러운 단점이 있 다. 최근에는 고성능 액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography) 를 이용하



여 사용후핵연료 중 희토류원소 및 타 금속원소들을 분리하여 연소도를 측정하거나 또는 핵연료 제조공정의 품질관리에 이용되고 있다[3,4]. 그외 C18 역상 분리관 및 흡착 이온교환체를 직렬로 연결한 결합분리관(couplede column)에서 u-hydroxyisobutyric acid(HiBA) 용리액을 사용하여 우라늄 매질 시료중 미량의 희토류 원소 및 전이원소들을 분리한 보고가 소개되었다[5]. 즉 역상 분리관에서 시료중 우라늄 매질을 일차로 제거하고 희토류원소는 양이온교환체에 흡착한 후 다시 농도가 다른 용리액을 양이온 교환 분리관에 통과시켜 흡착된 희토류 원소를 개별 분리하였다. 본 연구에서는 이들 역상 및 양이온 교환체를 동시에 사용하는 크로마토그래피 시스템을 사용후 핵 연료의 연소도 측정에 활용하고자 하였다. 우선 C18 역상 분리관에 대한 우라늄 흡착용량 (capacity)를 측정하여 적정 시료 주입량을 예측하고자 하였다. 또한 우라늄을 포함하는 악티나이 드 원소가 흡착된 C18 역상 분리관에 유기물을 일정비율 포함하는 용리액을 통과시켜 우라늄의 탈착거동을 검토하였다. 그리고 1-eicosylsulfate를 C18 역상 분리관에 흡착하여 양이온 교환체를 제조하였으며, 이를 희토류 원소의 분리거동 연구에 사용하였다. 다량의 우라늄 매질시료 중 함유 된 미량의 희토류 원소를 분리하기 위하여 위의 두 종류의 분리관을 연결한 시스템에서 용리액의 농도를 단계적으로 변화시키는 농도 구배법(stepwise gradient elution)으로 U, Pu 및 Nd를 동시 에 분리하고자 하였다. 최종적으로 본 크로마토그래피 시스템을 사용후 핵연료 용액시료에 적용하 여 연소도 측정에 필요한 성분원소를 분리하므로 보다 신속하고 정확하게 연소도를 측정하고자 하였다.

2. 실 험

기기 및 시약

Ion chromatographic system 은 Metrohm 사의 709 IC Pump, 733 IC Separation center (switching valve), 812 IC Injection valve, 816 IC Eluent selector, 752 Peristaltic pump unit, 762 IC Interface 및 Bishoff 사의 Lambda 1010 UV/Vis Detector 로 구성되었으며, IC Net 2.1 Metrodata software program을 PC 로 작동하게 하였다. Arsenazo III(2.2-[1.8-dihydroxy-3.6disulfo-2.7-naphthalene-bis-(azo)]dibenzene arsonic acid)(Sigma GR) 발색제는 752 Peristaltic pump unit을 사용하여 0.5 mL/min 유속으로 주입하였다. 0.01 M Urea(Ishizu pharmac. Co Ltd) 가 되도록 Arsenazo III 발색제(1.5x10⁻⁴M)를 제조하였으며 성분원소의 검출은 658 nm에서 흡광 도를 측정하였다. 역상 분리관으로는 LC-18 column(15cmx0.46cm, 5µm particle size, Supelco Co.)을, 양이온 교환 분리관으로는 같은 LC-18 분리관에 1 L 의 흡착용액(1x10⁻⁴ M C₂₀H₄₁SO⁻₄ in 25% acetonitrile in water)을 통과시켜 만든 흡착 분리관을 각각 사용하였다. 용리액으로 사용 된 a-hydroxyisobutyric acid(a-HiBA) 는 Aldrich Chemical(99%) 사 제품이었으며, 양이온 교 환용 쓰인 1-eicosylsulfate 는 Sigma Chem. Co 제품이었다. 유기용매로 흡착제로 Acetonitrile(Kanto, GR), Methanol(Oriental Chem. Ind)를 각각 사용하였으며, Milli-Q Water System(Millipore Co)을 통과시킨 deionized water를 사용하였다. 그리고 우라늄 및 희토류 원소 표준용액은 Spex 사의 원용액(10000 µg/mL 또는 1000 µg/mL)을 각각 적절히 희석하여 사용하 였다. Solenoid switching valve(Cole-Parmer Instrument P/N# 98300-02, 12V DC)를 사용하여 분 리된 성분원소를 각각 분취하였다. 그리고 동위원소 비 측정에 사용된 질량분석기는 Finnigan Mat 262(Finnigan Mat Co) 였다.

실험과정

역상분리관에 우라늄이 흡착되는 거동을 검토하기 위하여 우라늄의 농도 변화(100 µg/mL~ 6000 µg/mL)에 따른 머무름 시간을 측정하여 분리관의 흡착용량(column capacity)을 측정하였다. 그 림 2 와 같은 크로마토그래피 시스템을 구성하여 회토류 및 악티나이드 원소의 분리실험을 수행 하였다. 시료매질은 a-HiBA 매질이었으며 이때 매질의 농도는 시료 중 함유된 우라늄과 충분히 착물을 만들 수 있도록 0.1M a-HiBA(pH 3.0) 로 하였다. 희토류 원소를 포함하는 우라늄 매질 의 시료를 주입하고 용리액인a-HiBA 는 표 1 에서와 같이 단계적 농도 구배법(stepwise gradient elution)을 에 따라 변화시켰다. 즉, 0.025M a-HiBA(pH 3.8) 용리액을 역상 분리관과 양 이온교환 분리관에 연속적으로 동시에 통과시켰으며, 이때 우라늄은 역상 분리관에 흡착되고 희토 류 원소들은 양이온 교환체에 흡착된다. 다음으로 0.1M a-HiBA(pH 3.8) 용리액을 양이온교환 분리관에 통과시켜 흡착된 희토류 원소들을 개별 분리하였다. 마지막으로 0.1M a-HiBA-25% CH₃OH(pH 3.8) 용리액을 역상 분리관에 통과시켜 우리늄을 용리하였다. 다지막으로 0.1M a -HiBA-25% CH₃OH(pH 3.8)[5] 용리액을 역상 분리관에 충분히 통과시켜 잔존하는 우라늄을 탈 착하여 시스템의 평형이 원상태가 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

역상분리관에서 uranyl-aHiBA 착물의 흡착거동

사용후 핵연료중 핵분열생성물질로 존재하는 희토류원소를 정량하기 위해서는 우선 다량의 우라 늄 매질로부터 이들 원소를 분리하여야 한다. 특히 연소도 지표원소인 Nd는 Nd-148의 함량을 정



Fig. 2 Schematic of coupled-column chromatographic system for the separation of uranium, plutonium and lanthanides in spent nuclear fuel sample solutions

<u>Table 1. Stepwise gradient elution of U, Pu and lanthanides in spent nuclear fuels sample</u> <u>solutions</u>

Time(min)	Eluent	Reversed Phase column	Cation Exchange column
0-6	0.025 M 🖬 – HiBA	U/Pu adsorption	Lanthanides adsorption
6-25	0.1M a-HiBA	_	Lanthanides separation
25-37	0.1Ma-HiBA-25%CH ₃ OH	U/Pu separation	_
37-42	0.1Ma-HiBA-25%CH ₃ OH	U washing	_

량하여야 하므로 다른 희토류 원소들로부터 개별 분리 및 분취하여 질량분석을 하여야 한다. 다량 의 우라늄 매질을 미량의 다른 성분원들로부터 분리하는 방법으로는 용매추출법, 침전법, 이온교 환법 등이 있지만, 연소도 측정에 필요한 U 및 Pu를 다시 개별분리하기 위해서는 크로마토그래피 방법이 효율적이다. 즉, 역상분리관에 일차로 우라늄 등의 악티나이드 원소를 흡착한 후 다시 적 당한 용리제를 통과시켜 2차로 분리하는 것이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 C18 역상분리관 에 우리늄이 흡착되는 거동을 조사하고 아울러 분리관 흡착용량을 측정하므로 최적 시료 주입양 을 예측할 수 있었다[6,7]. 그림 3, 4에서 보는 바와같이 우라늄의 양을 0.01 mg에서 0.6 mg 까지 주입한 후 n-HiBA 용리액으로 우라늄을 용리하였을 때 우라늄 양이 증가할수록 머무름 시간이 짧아졌다. 그리고 용리액의 농도에 따라 피크의 모양이 서로 다른 양상을 보여주고 있는데 용리액 의 농도가 클 경우(0.25Ma-HiBA) 피크의 뒷 부분이 점점 높아졌으며, 용리액의 농도가 낮았을 때는(0.025Ma-HiBA) 피크의 앞 부분이 높아졌다. 이와같은 현상은 역상에 흡착되는 UO2²⁺-a HiBA 착물이 용리액 중에 중성으로 존재하는a-HiBA 와의 경쟁반응에 의해 나타나는 용매효과 (solvent effect) 로 설명되고 있다[6,7]. 그리고 주입량이 증가할수록 머무름시간이 감소하는 것은 과부하(overloading) 현상으로 설명되며, 최적 분석조건(analytical condition)에서의 머무름 시간으 로부터 감소되는 머무름시간 정도를 이용하여 흡착율(loading factor)를 구하고, 다시 주입 시료량 으로 부터 흡착용량을 구하는 관계식이 보고되어 있다[6,7].

$$L_{f} = \left[1 - \left[(t_{f} - t_{o} - t_{p})/(t_{R,o} - t_{o})\right]^{1/2}\right]^{2}$$
(1)

$$Capacity = \frac{C_{mo}V}{L_{f}}$$
(2)

여기서, L_f 는 loading factor, t_f 는 shock front peak 의 머무름 시간, t_o 는 용매피크의 머무름 시 간, t_p 는 시료주입 시간, t_{ro} 는 분석조건에서의 시료피크의 머무름 시간, C_{mo} 는 주입시료의 농도 그리고 V 는 주입시료의 부피이다. 그림 3, 4 의 크로마토그램으로 부터 얻어진 머무름 시간과 주 입 시료량(C_{mo}V) 을 위 (1), (2) 식에 적용하여 분리관의 흡착용량을 구하였다. C18 분리관(3 µm 입자)에서 흡착용량은 용리액의 농도에 따라 16 ~ 20 mg U 으로 나타났다. 그리고 본 연구에서 시료적용 시 5 µm 입자의 C18 분리관을 사용하였는데 이 경우 3 µm 입자의 분리관 보다 다소 적은 흡착용량을 보일 것으로 생각되나, 본 실험에서 주입한 우라늄 양이 최대 0.6 mg 이므로 0.025M α-HiBA 용리액 조건에서는 분리관의 흡착용량이 충분한 것으로 생각된다. 흡착된 우리 늄을 낮은 농도의 0.025M α-HiBA 용리액으로 용리할 경우 UO2²⁺-αHiBA 착물의 강한 흡착력 때문에 피크 tailing 과 함께 오랜시간(~ 40min)이 소요되었다. 따라서 메타놀 등의 유기물을 용리 액에 첨가하므로 물질이동이 빨라 피크가 sharp 할 뿐 아니라 용리시간을 단축시킬 수 있다[5]. 본 연구에서는 0.1M αHiBA-25% CH₃OH 용리액으로 7분이내에 우라늄을 완전히 용리하였다.

흡착분리관에서 회토류 원소의 분리

회토류 원소의 분리는 양이온교환수지에서 n-HiBA 용리액을 사용하는 것이 가장 효과적인 것으 로 알려져 있다. 특히 흡착용량(column capacity)이 큰 분리관을 사용할 경우 피크가 broad 하고 머무름 시간이 길어 분해능이 좋지 않은 단점이 있다. 따라서 역상분리관에 알킬 chain 이 비교적 짧은(C6 ~ C8) 이온쌍 형성제(ion pairing reagent)를 용리액에 첨가하는 동적계(dynamic system) 를 이용하거나 알킬 chain 이 긴(C20 ~ C40) 이온쌍 형성제를 역상 분리관에 흡착하여 만든 흡착 분리관(permanently sorbed ion exchanger)을 사용하므로 분해능을 높이고 용리시간을 단축시킬 수 있다. 이것은 첨가하는 이온쌍 형성제의 양을 조절하므로 흡착용량을 조절할 수 있기 때문이다



8,9]. 특히 이와 같이 분리관 흡착용량을 조절할 수 있는 이온교환체(modified ion exchanger) 는 방사성시료에 이점이 있다. 즉, 방사분해(radiolysis)에 의해 이온교환 작용기가 손상되었을 경우 이를 비교적 손쉬운 방법으로 보충할 수 있다. 본 실험에서는 1-eicosylsulfate (C₂₀H₄₁SO₄)를 C18 분리관에 흡착하여 양이온 교환체를 만들었다[8]. 이때 흡착된 이온교환 용량은 ~ 0.1 meq/column 이었으며, 이것은 시판되는 이온교환체의 용량(Dowex resin ~ 4 meq/g) 보다 매우 낮고 또 지지 체(silica) 표면에만 이온교환체가 흡착되어 있으므로 물질 이동이 빨라 우수한 분해능을 얻을 수 있다. 그림 5 에는 0.1M a-HiBA(pH 3.8) 용리액으로 13 개의 회토류 원소를 분리한 크로마토그 램을 나타내었으며, 그림 5에서 보는 바와 같이 40 pg의 회토류 원소들이 모두 우수한 분해능으 로 개별 분리되었다. 그리고 단계적 농도구배법으로 우라늄 없이 회토류 원소만을 분리한 결과 그 림 6과 같이 나타났는데 전 회토류 원소가 우수하게 분리되었지만 바탕 값이 일정치 않다. 이것은 용리액 농도변화(stepwise gradient)에 따라 흡광도가 변화하기 때문으로 생각된다.

Coupled columns 에서 우라늄 및 희토류 원소의 분리

역상분리관과 양이온교환체를 결합한(coupled column) 크로마토그래피 시스템에서 표 1에 나타낸 용리조건(stepwise gradient elution)으로 우라늄 매질중의 희토류 원소와 우라늄을 동시에 분리하 였다. 초기단계에 시료 주입후 0.025Ma-HiBA 용리액을 6분 동안 통과시켜 시료를 흡착하였는데 이 시간은 역상 분리관에 흡착된 우라늄 착물이 용출되는 시간을 고려한 것이다. 그림 4에서 보는 바와같이 동일 용리조건에서 시료주입 후 약 8분 후에 우라늄이 용출되었다. 그리고 시료주입량이 1000 µL 일 때 용매피크가 나타나는 시간이 약 4분 정도였다. 따라서 우라늄을 흡착할 수 있는 최적시간을 4분에서 8분 사이인 6 분으로 결정하였다. 그리고 같은 시간에 양이온 교환 분리관에 는 희토류 원소들이 흡착된다. 이것은 양이온 교환체에 흡착된 희토류 원소들이 묽은 용리액



Fig. 5 Chromatogram of 13 lanthanides for burnup measurement

Colum : C18 coated with C₂₀SO₄ (15x0.46cm, 5 μ m particle size), Eluent : 0.1M α -HiBA, pH 3.8, Sample injected ; 2 ppm each lanthanide, Sample loop 20 μ L, Detection ; 658 nm after post-column reaction with Arsenazo III, Flow rate ; 1 mL/min



(0.025Ma-HiBA)에서는 중성 또는 음의 Ln-HiBA 착물이 거의 만들어지지 않으므로 이 시간동안 에는 회토류 원소들이 거의 용리되지 않기 때문이다. 다음단계로 농도가 높은 0.1Ma-HiBA 용리 액을 통과시켜 약 20분 이내에 전 회토류 원소들을 개별 분리하였다. 마지막으로 25% CH₃OH 이 함유된 0.1Ma-HiBA 용리액으로 흡착된 우라늄을 약 10분 이내에 용리하였다. 이것은 유기물 이 첨가되므로 흡착된 중성의 착물이 쉽게 탈착되기 때문이다. 이 조건에서 Pu이 U 보다 먼저 용 리되는데 이것은a-HiBA 와 PuO₂²⁺ 의 착물의 안정도 상수가 UO₂²⁺보다 크기 때문이다[10]. 그림



Fig. 7 Chromatogram of 13 lanthanides in U matrix for burnup measurement. Colum : C18(15x0.46cm, 5µm particle size) and cation exchange column : C18 coated with C20H41SO4 (15x0.46cm, 5µm particle size), Stepwise gradient elution : $0.025M\alpha$ -HiBA, pH 3.8 through reverse phase column and cation exchange column for 0 - 6 min, 0.1 M α -HiBA, pH 3.8 through cation exchange column for 6 - 25 min. and 75% 0.1M α -HiBA - 25% MeOH, pH 3.8 for 25 - 35 min. through reversed phase column, Sample injected; 2 ppm each of Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd and Eu and 4ppm Sm, 20 ppm Nd, 6 ppm Pr, 12 ppm Ce and 6 ppm La, and 5000 ppm U, Sample loop 50 µL, Detection ; 658 nm after postcolumn reaction with Arsenazo III, Flow rate ; 1 mL/min

7 에는 5000 µg/mL 의 우라늄 매질 시료에서 희토류원소 및 U 의 분리 크로마토그램을 각각 나 타내었다. 그림 7 에서 보는 바와같이 Nd 는 약 16분에서, U은 약 30분에 각각 용리되었으며 약 40 분 이내에 전 분리과정을 마칠 수 있었다. 그리고 질량분석에 간섭영향을 줄 수 있는 동중원소 (isobar)의 영향을 보기 위해 Nd 및 U 피크 부분을 분취하여 질량분석한 결과 인접 원소들에 의 한 간섭영향은 발견할 수 없었다. 그리고 희토류원소 분리시 순차적 농도구배법(linear gradient elution)을 사용하지 않고 단계적 농도구배법을 사용한 것은 본 연구의 목적인 연소도측정은 희토 류 원소중 Nd 만 분취하면 가능하므로 전 희토류 원소를 개별 분리할 필요가 없을 뿐 아니라 단계적 용리법이 재현성이 높기 때문이다.

PWR 사용후 핵연료의 연소도 측정

본 크로마토그래피 방법으로 사용후핵연료중 Nd 및 U를 분리하고 해당성분을 분취하여 질량분석 을 한 다음 연소도 값을 구하였다.



Fig. 8 Separation of lanthanides from uranium matrix, and collection of Nd and uranium fractions in spent nuclear fuel sample solution for burnup measurement. Sample name : J14E11(No4)-sample 1, Columns : C18(15 x 0.46cm, 5µm particle size) and AS coated column, Stepwise gradient elution: 0.025M α -HiBA, pH 3.8 through reversed phase and cation exchange column for 0 - 6 min, 0.1 M α -HiBA, pH 3.8 through cation exchange column for 6 - 25 min. and 0.1M α -HiBA - 25% MeOH, pH 3.8 for 25 - 37 min. through reversed phase column, Sample injected ; 0.1M HiBA matrix of pH 3.0, 1000 µL, Detection ; 658 nm after post-column reaction with Arsenazo III, Flow rate ; 1 mL/min

Table 2 Comparison of burnup determined between two methods

			Unit : MWD/MTU
Method Sample	Coupled Column Liquid Chromatography(A)	Anion Exchange Chromatography(B)	Difference 100(A-B)/B
J14E11(No 4)	36686.4±408.9(1S, n=2)	36200	1.3 %

동위원소희석 질량분석법(IDMS)[1]으로 시료중 U, Pu 및 Nd-148을 정량하기 위해서는 시료 및 시료에 spikes(U-233, Pu-241, Nd-150) 가 첨가된 시료에 대해 각각 크로마토그래피로 해당 성분 을 분리하여야 한다. 이 경우 분리관에 미량으로 잔존하는 성분원소(memory effect)에 의한 간섭 영향을 줄이기 위해 충분히 분리관을 세척한 후 다음 시료를 주입하여야 한다. 그림 8 에 사용후 핵연료 시료에 대한 분리 크로마토그램을 나타내었는데 희토류 원소 및 U, Pu 가 잘 분리되었다. 시료 주입량은 1000 μL 였으며 이때 우라늄의 농도는 약 150 μg/mL 으로 생각된다. 표 2 에 기존의 음이온 교환법에 의한 연소도값과 본 방법으로 분리한 다음 측정한 연소도 값을 서로 비 교하였다. 두 방법간의 차이가 1.3% 이내에서 서로 일치하였다. 그리고 본 방법으로 측정한 연소 도 값에 대한 재현성을 구해본 결과 ±1.1%(1S)에서 일치하였다

4. 결 론

역상 및 양이온교환 분리관을 결합하여 사용하는 coupled column liquid chromatography 시스템 으로 사용후 핵연료 시료용액 중 희토류 원소 및 악티나이드 원소를 신속하게 분리할 수 있었다. 본 분리시스템은 사용후 핵연료의 연소도 측정에 필요한 Nd, U 및 Pu을 보다 신속하고 정확하게 분리할 수 있어 연소도 측정법 개선에 기여할 것으로 생각됨. 향후 본 방법을 더욱 보완하여 Np 등 기타 악티나이드 원소 및 핵분열생성 물질을 정량하는데 적용하고자 한다.

본 연구는 원자력 중장기 연구개발기금으로 수행되었다.

참고문헌

- 1. ASTM E 321-75, Part 45(1975).
- 2. R.M. Abernathey, G.M.Matlack and J.E.Rein: IAEA-SM-149/37/1972.
- C. H. Knight, R. M.Cassidy, B. M. Recoskie, L. W. Green, Anal. Chem., 56(3), 474– 478(1984).
- 4. R. M. Cassidy, S. Elchuk, L.W. Green, C.H. Knight, F. C. Miller and B. M. Recoskie, J. Radioanal. and Nucl. Chem., 139(1), 55–64(1990).
- 5. Charles A. Lucy, Lutifye Gureli and Steve Elchuk, Anal. Chem., 65(22), 3320-3325(1993).
- 6. Sadroddin Golshan-shirazi and George Guiochon, Anal. Chem., 60, 3264-2374(1988).
- 7. Sadroddin Golshan-shirazi and George Guiochon, Anal. Chem., 61, 462-467(1989).
- 8. R. M. Cassidy, S. Elchuk, Anal. Chem., 54(9), 1558-1563(1982).
- 9. S. Elchuk, Charles A. Lucy, Kerry I. Burns, Anal. Chem., 64(20), 2339-2343(1992).
- 10 D. D. Perrin, "Stability Constants of Metal-9on Complexes", Part B Organic Ligands, Pergamon Press, 1979.