ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 14, No. 1, 8-14, 2001
Printed in the Republic of Korea

환경시료 중 ^{90}Sr의 분석을 위한 분리농축법 연구

원미숙★ · 조규봉 · 윤장희 · 이대원* · 심윤보****
기초과학지원연구소 부산분소, *부산대학교 물리학과, **부산대학교 화학과
(2000. 8. 17 접수)

Studies on the Separation and Concentration Method of ^{90}Sr in the Environmental Samples

Mi Sook Won★, Kyu Bong Cho, Jang Hee Yoon, Dae Won Lee* and Yoon Bo Shim****
Pusan Branch, Korea Basic Science Institute, Pusan 609-735, Korea
**Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
***Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
(Received August 17, 2000)

요 약: 환경 시료인 토양, 우유, 해수, 해조류, 어패류, 솔잎 및 해저토 중에 존재하는 ^{90}Sr의 농도를 결정하기 위한 새로운 형태의 분리농축법을 확립한 후 ICP-AES를 사용하여 각 분석과정을 검토하였다. 처리 과정을 단축시킨 발연 질산법 및 이온교환수지법을 혼합한 새로운 형태의 분석과정으로 ^{90}Sr의 농도를 정량한 결과 효과적으로 Ca를 완전히 제거할 수 있었으며, 발연질산법 만을 사용했을 경우보다 스트론튬의 회수율이 약 10% 이상 높게 나타났다. 이 방법은 토양, 우유, 해조류, 어패류, 솔잎, 및 해저토 등 환경 시료들 중의 ^{90}Sr 결정에 적용할 수 있음을 확인하였다. 분석 결과, 토양 중의 ^{90}Sr 농도가 가장 높았으며 모든 시료 중의 ^{90}Sr의 농도는 환경 기준치 이하로 나타났다.

Abstract: New process to determine ^{90}Sr in the environmental samples was established by investigating the existing methods. The environmental samples included soil, milk, seaweed, fishes and clams, pine needles, and marine sediment. Using the developed method combined with fuming nitric acid and ion exchange resin, which could be reduced the treatment step, we could be removed Ca effectively for the determination of ^{90}Sr. The recovery yield of ^{90}Sr in this method was 10% higher than those of using the fuming nitric acid only. This method could be applied to all environmental samples we choose. The content of ^{90}Sr in soil was the highest value in the tested environmental samples.

Key words: ^{90}Sr, fuming nitric acid, ion exchange resin, environmental sample

1. 서 론

스트론튬(Sr)의 방사성 동위원소는 여러 가지가 알려져 있으나 그 중 ^{90}Sr는 반감기가 가장 길며, 물질의 방사능 오염의 척도로 사용되고 있다. 환경 시료 중에 존재하는 Sr 동위원소 중 ^{90}Sr의 농도를 결정하기 위해서는 방사화학적 농축, 분리가 선행되어야 한다. 그러므로 많은 연구자들이 Sr을 효과적으로 분리하고 분리된 Sr로부터 방사성 동위 원소인 ^{90}Sr를 분리하는 방법을 연구해 왔다.[1-4]

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)51-510-2986 Fax : +82-(0)51-516-2984
E-mail : mswon@comp.kbsi.re.kr

H. H. Willard와 E. W. Goodspeed는 발연질산법으로 Sr 및 Ca의 용해도 차이에 의한 연속 추출에 의하여 스트론튬을 화학적으로 분리하였으나 발연질산의 독성 및 취급상의 문제로 인하여 다른 방법들이 연구되었다.[5] H. V. Veiss 등은 potassium rhodizonate를 이용하여 pH 변화에 의하여 Sr과 Ca를 분리하였으며,[6] Lloyd P. Gregory는 우유시료 등에 발연질산과 양이온 교환수지를 이용하여 Sr과 Ca를 분리한 결과 좋은 결과를 얻은 바 있다.[7]

또한 crown ether가 개발되면서 양이온의 선택계수 차이를 이용하여 Sr로부터 Ca를 분리하려는 연구들이 행해졌다. Toshimasa Kimura 등은 dicyclohexyl 18-crown-6을 이용하여 액체-액체 추출로 미량의 스트론튬을 분리하였으며,[8,9] 질산 용액으로부터 스트론튬을 분리하기 위하여 E. Philip Horwotz 등은 crown ether 유도체를 사용한 연구를 행하였다.[10]

스트론튬은 많은 방사성 동위원소를 가지고 있으므로 순수한 ^{90}Sr의 분석을 위해서는 ^{90}Y로 핵변환시킨 후 ^{90}Y를 분리하여 간접적으로 ^{90}Sr의 농도를 결정하는 방법을 사용하고 있다. 따라서 ^{90}Sr로부터 ^{90}Y를 분리하는 방법이 개발되었으며, 철공침법과 옥살산 침전법을 이용하여 ^{90}Sr로부터 ^{90}Y을 추출하는 방법 이외에 이온교환수지를 이용한 방법이 Los Alamos[11]에 의하여 연구되었다. N. A. Talivie와 Robert J. Demint는 양이온 교환수지와 EDTA를 이용하여 분리하였고,[12] ammonium 2-methyllactate 용출액을 사용하여 칼럼에서 Y만을 분리하였다. 또한, C. M. Wai 등은 ionizable crown ether를 입힌 paper를 사용하여 ^{90}Sr과 ^{90}Y을 분리하였으며,[13] 이와 비슷한 ionizable crown ether를 이용하여 Donald J. Wood 등은 용매 추출로 ^{90}Sr로부터 ^{90}Y을 분리하였다.[14] 화학적인 분리에 의하여 ^{90}Sr의 농도를 결정하는 방법은 많은 시간이 요구되는 단점을 가진다. 그러므로, 몇몇 연구자들은 빠른 시간 내에 ^{90}Sr의 농도를 결정하는 방법에 대하여 연구하였으며, 이 중 Ke B. Yatslmirskii 등은 반응속도론적 방법을 사용하였으며,[15] Jay W. Grate 등은 연속주입분석법으로 ^{90}Sr의 분석 시간을 단축한 바 있다.[16]

본 연구에서는 단축된 발연질산법과 양이온 교환수지를 병행한 방법을 사용하여 여러 가지 환경 시료의 분석을 행하여 발연질산 처리시의 문제점을 줄일 수 있었으며, 모든 분석 과정을 ICP-AES로 검증하여 각 분석 과정에서 발생되는 정확도에 대한 검증을 행하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 장치

양이온 교환수지는 Dowex 2×8-100 (100-200 mesh, H^+)를 Aldrich Co.에서 구입하여 일반적인 정제법에 따라 정제하여 사용하였으며, 1.5 M 질산 용액은 88% 질산 128 mL에 증류수를 첨가하여 700 mL로 만든 후 암모니아수를 첨가하여 pH 7.0으로 조절한 후 증류수로 1 L로 희석하여 사용하였다. 실험에 사용한 모든 운반체는 Aldrich Co.의 99.999% 순도 시약을 사용하여 제조하였다. 이온교환 칼럼은 직경 1.5 cm, 7.0 cm를 사용하였으며, 각 원소의 농도를 결정하기 위하여 미국 Thermo Jerrell Ash사의 IRIS ICP-Atomic Emission Spectrometer를 사용하였다. 각 원소의 분석 조건은 radio frequency power; 1150 W, nebulizer pressure; 30 psi, auxiliary flow; 0.5 L/min, 시료 주입속도; 2.0 mL/min이었으며, 파장은 Sr; 421.552 nm, Mg; 280.270 nm, Ba; 233.527 nm, Y; 371.030 nm, Ca; 317.933 nm에서 측정하였다. 최종 방사능 측정은 β-선 계수기 (model XLB, Tennelec사)를 사용하였으며, P-10 기체를 사용하는 2π gas flow proportional counter를 검출기로 1,485 V에서 작동시켜 ^{90}Y의 양을 측정하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 환경 시료의 전처리 과정

1) 토양 및 해저토 시료

① 시료를 500°C의 전기로에서 3시간 이상 가열하여 유기 물질을 분해시킨 후, ② Sr 운반체와 염산을 넣고 가온하여 추출한다. ③ 추출물을 여과한 후 여액에 수산화나트륨을 넣어 pH가 10 이상이 되도록 조절하고 탄산나트륨을 가하여 Sr과 Ca 등을 탄산염 형태로 침전시켜 분리한다. ④ 탄산염을 녹인 용액에 옥살산을 첨가한 후 암모니아로 pH 4.0-4.2로 조절하여 Sr과 Ca 등을 옥살산염 형태로 분리한다. ⑤ 침전물의 상등액에 일부의 Sr이 존재하므로 Ca 운반체를 첨가하여 옥살산염을 재침전시켜 Sr을 완전히 분리한다. ⑥ 침전을 발연질산으로 녹인 후, 냉각하면서 수시간 방치하여 질산스트론튬 침전을 얻는다. ⑦ 양이온교환

수지 칼럼에 Ca과 Sr을 흡착시킨 후 1.5 M 젖산으로 용출하여 Ca과 Sr을 완전히 분리시킨다. ⑧ 용출액 중의 Ra와 Ba를 제거하기 위하여 크롬산 칼륨, 바륨 운반체와 아세트산암모늄을 첨가하여 크롬산 바륨을 침전 분리시킨 후 Sr을 탄산염 형태로 분리한다. ⑨ 탄산스트론튬을 묽은 염산에 녹인 후 Fe (III) 운반체를 가하여 수산화철 침전으로 scavenging한 후, 10-14일간 방치하여 ^{90}Sr, ^{90}Y 사이의 방사평형이 이루어지도록 한다. ⑩ 이 용액에 다시 Fe (III) 운반체를 가하여 수산화철로 공침시켜 ^{90}Y를 분리하고, ⑪ 적외선으로 건조시킨 후 β선으로 계측하므로써 ^{90}Sr을 정량한다.

이 과정을 아래의 *Fig.* 1에 나타내었다.

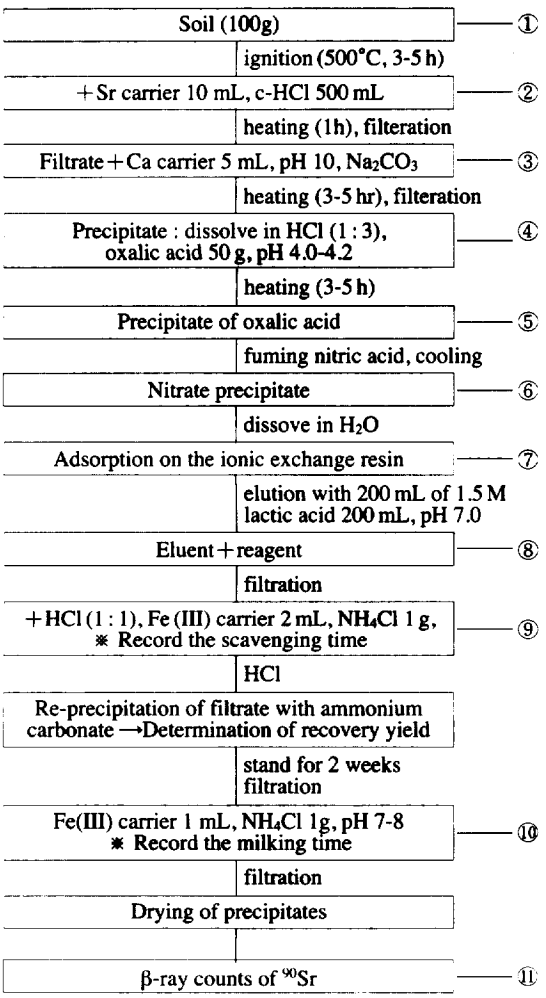

Fig. 1. Pretreatment scheme of soil for the determination of ^{90}Sr.

2) 해수

① 해수 시료에 Sr 운반체와 수산화나트륨을 넣어서 pH 10 이상으로 조절하고, 탄산나트륨을 가하여 Sr과 Ca 등을 탄산염 형태로 침전시켜 분리한다. ② 침전을 염산에 녹이고, 옥살산을 가한 후 암모니아로 pH 4.0-4.2로 조절하여 Sr과 Ca을 옥살산염 형태로 분리한다. 침전물의 상등액에 일부의 Sr이 존재하므로 Ca 운반체를 가하여 옥살산염을 재침전시키므로서 Sr을 완전히 분리한다. 침전을 발연 질산으로 녹인 후, 냉각하면서 여러 시간 방치하여 질산스트론튬 침전물을 얻는다. ③ Ca을 완전히 제거하기 위하여 미리 준비한 양이온 교환수지 칼럼에 Ca와 Sr을 흡착시키고, 1.5 M 젖산으로 용출하면서 Ca을 Sr으로부터 완전히 분리시킨다. ④ 그리고 용출액에서 Ra와 Ba을 제거하기 위하여 크롬산칼륨, 바륨 운반체와 아세트산암모늄을 넣어서 크롬산바륨을 침전분리시킨 후 Sr을 탄산스트론튬으로 회수한다. ⑤ 탄산스트론튬을 묽은 염산에 녹인 후 Fe (III) 운반체를 가하여 수산화철 침전으로 처리한 후 10-14일 방치하여 ^{90}Sr과 ^{90}Y 사이의 방사 평형이 이루어 지도록한다. 이 용액에 Fe (III) 운반체를 가하여 수산화철로 공침시켜서 ^{90}Y을 milking하고, ⑥ 적외선등 아래서 건조시킨 뒤, β-선을 계측함으로써 ^{90}Sr을 정량한다.

3) 생물 시료

⑦ 농산물, 곡류, 야채류, 솔잎, 우유 등을 건조한 후 가루로 만들어 500°C의 전기로에서 3-5시간 가열하여 유기물질을 분해시켜 회분 시료를 만든다. ⑧ 여기에 Sr 운반체와 염산을 넣고 가온 추출한다. ⑨ 추출물을 여과지로 여과 후 수산화나트륨을 가하여 Sr과 Ca 등을 탄산염 형태로 침전시켜서 분리한다. 이 후의 전처리 과정은 해수시료의 전처리 과정과 동일하다. *Fig.* 2에 해수 및 생물 시료 중 포함된 ^{90}Sr 분석시 전처리 과정을 나타내었다.

2.2.2. ^{90}Sr의 농축, 분리, 측정

^{90}Sr의 측정은 ^{90}Sr를 옥살산염이나 탄산염 형태로 침전시켜 발연질산법과 이온교환법으로 Ca과 분리한다. 크롬산염으로 침전시켜 Ba과 Pb, Ra 등과 분리시키고 수화된 Fe (III) 산화물로 다른 방해 방사성 핵종을 제거한다. 그 후 마지막으로 탄산염 형태의 Sr 침전을 얻는다. 시료 중 ^{90}Sr의 함량은 ^{90}Sr의 β-선 세기가 약하므로 ^{90}Sr의 딸핵종인 ^{90}Y의 양을 측정하여 계

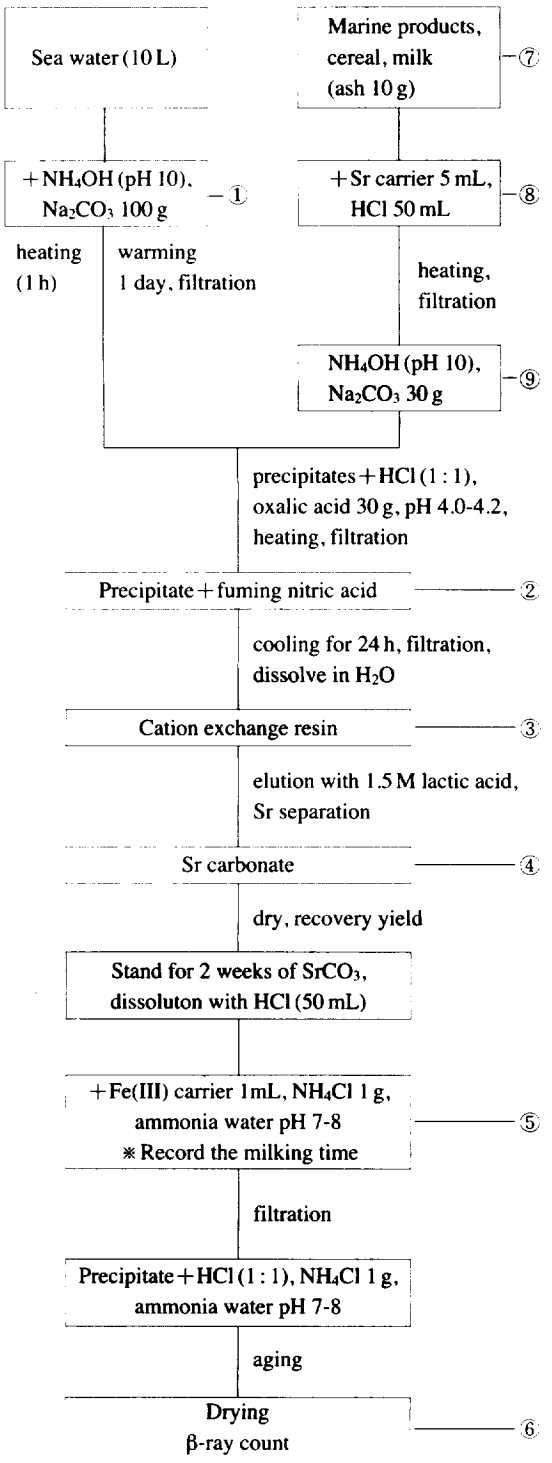

Fig. 2. Pretreatment scheme of the sea water and biological samples for the determination of ^{90}Sr.

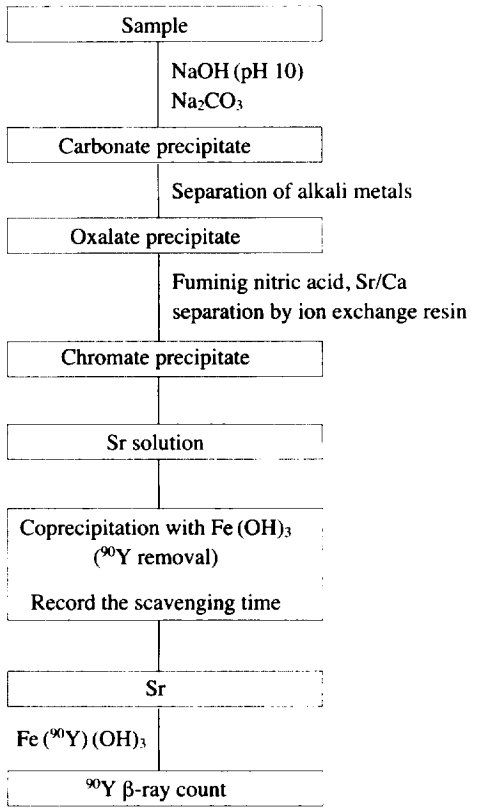

Fig. 3. Scheme of total processes for the determination of ^{90}Sr.

산한다. ^{90}Sr의 농축, 분리, 측정의 전체적인 과정을 *Fig.* 3에 나타내었다.

2.2.3. 각 분리 단계에서의 금속 회수율 측정

각 분리 단계에서의 금속 회수율 측정은 표준물 첨가법으로 행하였으며, 각 금속의 농도 측정은 SPEX 사의 1,000 mg/L의 ICP용 표준용액을 사용하여 적당한 농도로 희석한 후 검량선을 작성하여 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양시료의 분석

발연질산과 양이온 교환수지 컬럼을 이용한 분석법으로 여러 가지 환경 시료 중에 포함된 ^{90}Sr의 농도를 결정하기 위하여 *Figs.* 1, 2, 3의 과정에 의하여 분석과정의 검정을 행하였다. 토양 시료의 전 분석과정을

검정하여 다른 시료에 적용하였으며 발연질산의 농도는 70%로 고정하여 모든 시료를 처리하였다. 회화된 시료를 염산으로 추출하여 발연질산으로 처리 시 각 과정의 알칼리 토금속들의 상대적인 회수율을 조사하여 *Table* 1에 나타내었다. 토양 시료는 발연 질산으로 처리하기 전에 다량 함유된 Fe를 제거하여야 한다. Fe를 제거하는 방법에는 NaOH, 또는 NH_4OH를 이용하여 수산화물 침전을 형성시킨 후 여액의 농도를 결정하여 알칼리 토금속들의 회수율을 조사하는 방법과, 옥살산염으로 이용하여 용해도 차이에 의하여 회수율을 조사하는 방법이 있다. 옥살산염을 사용하는 경우, 알칼리 토금속들은 철 침전이 생기기 전에 형성되므로 알칼리 토금속의 회수가 가능하다. NaOH와 NH_4OH를 각각 사용하여 Fe를 제거한 후 알칼리 토금속들의 회수율을 조사한 결과 NH_4OH를 사용했을 때가 NaOH를 사용한 경우보다 더 높은 회수율을 나타내었으며, 그 중 Sr은 80%의 회수율로 다른 원소들보다 높은 회수율을 나타내었다. 본 연구에서는 옥살산염으로 Fe를 제거하여 알칼리 토금속들의 회수율을 조사하였다. 참고로 발연 질산의 농도에 약간의 변화가 있을 수 있으므로 질산염 형성시 $Sr(NO_3)_2$의 형성율은 약 90%임을 ICP/AES로 확인하였다. 각 단계에서 얻어진 원소들은 ICP-AES로 농도를 확인하고, 최종 회수율은 전 단계의 전처리 과정의 회수율을 기준으로 하여 계산하였으며 Ca은 최종 회수율이 79.16%로 가장 높은 값을 나타내었으며, Sr의 경우 62.70%로 다소 회수율이 저조하나 표준편차가 3.4%로 비교적 재현성있는 결과를 얻을 수 있었다.

3.2. Sr과 Ca의 분리

Sr 용액에 존재하는 Ca은 발연질산법으로 일차 제거한 후 양이온 교환 수지 칼럼을 통과시켜 완전히 제거하였다. 정제하여 충진한 양이온 교환 수지의 색은 연한 청록색이며 질산염 용액을 통과시키면 색이 변하지 않는다. 그러나 pH 7.0으로 조절한 1.5 M 젖산 용액을 사용하여 Sr과 Ca을 분리시키면 수지의 색이 오렌지색으로 바뀌며 수지의 색이 완전히 변할 때 Ca이 용리된다. 칼슘이 완전히 분리되는 것을 포화 옥살

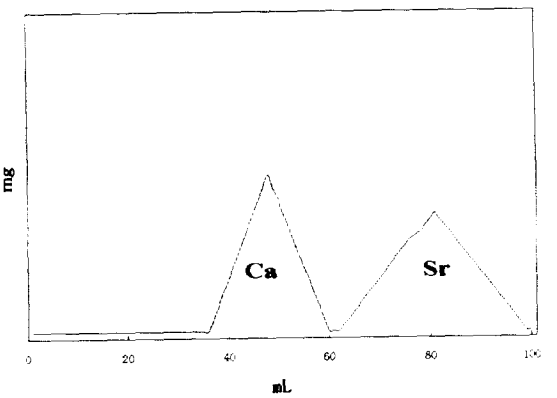

Fig. 4. Separation curve for Sr and Ca through the ion exchange column with 1.5 M lactic acid eluent, pH 7.0.

Table 1. Recovery yields of alkali metals for the pretreatment processes of the soil (%)

Elements / Treatment	Mg	Ca	Sr	Y	Ba
Amount of addition			100 mg		
Extraction with HCl (1 : 1) [1]	96.67±1.5	84.66±1.7	99.60±1.3	66.36±4.2	90.19±2.8
Carbonate[2]	32.41±2.3	95.40±1.2%	98.53±3.2	82.07±2.1	97.93±1.0
1st Oxalate/carbonate[3]	7.03±3.5	99.00±1.4	77.61±4.1	99.00±1.7	37.20±5.1
Amount of addition		250 mg			
1st+2nd Oxalate/carbonate[4]	59.42±2.6	99.00±2.7	91.47±1.6	99.00±2.5	43.59±2.9
Nitrate (70%)[5]		–	90.00±3.4		
Final recovery yield	13.08±2.4	79.16±1.9	62.70±3.1	53.38±2.4	14.32±3.1

[1] HCl (1 : 1) extraction: Recovery yield (%) for 10 times of 10 g of soil.
[2] Carbonate: Recovery yield for the HCl extraction.
[3] 1st oxalate: Recovery yield for the carbonate extraction.
[4] 1st+2nd oxalate/carbonate: Recovery yield of 1st and 2nd oxalate for the carbonate.
[5] Nitrate: Recovery yield for the oxalate.

산 용액으로 확인한 후 나머지 용액은 Sr의 결정을 위하여 모두 회수하였다. 용리 시간에 따른 Ca과 Sr의 분리도를 *Fig.* 4에 나타내었다. Ca의 양이 300 mg 이상, Sr의 양이 200 mg 이상인 경우 두 원소의 분리 봉우리가 겹쳐졌으며, 용리 속도가 2 mL/min 이상인 경우에도 완전한 분리가 일어나지 않았다. 그러나 Sr과 Ca의 양이 각각 300 mg, 200 mg 이하인 경우 용리 속도를 2 mL/min 이하로 조절하면 용리 곡선의 겹쳐짐은 0.02-0.1% 정도이며 거의 완전한 분리 효율을 얻을 수 있었다. 실제시료는 용리액 100 mL을 사용하여 Sr과 Ca를 분리하였다.

3.3. Sr의 회수율

이상의 분석 과정의 검증에서 얻은 조건을 토양, 우유, 해수, 어패류, 솔잎, 그리고 해저토와 같은 여러 가지 환경 시료에 적용하여, 스트론튬의 회수율을 조사하였으며 그 결과를 *Table* 2에 나타내었다. 회수율의 검증은 실제 시료의 십분의 일의 양을 취하여 시료 중에 포함된 Sr의 양을 ICP-AES로 결정하였다. 토양, 생우유, 그리고 솔잎 등은 71.3-72.3%로 비슷한 회수율을 나타내었으며 해수와 해조류는 64.9와 68.5%이 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 해저토는 57.9%로 회수율이 가장 낮았으며 어패류의 경우 80.5%로 가장 회수가 잘되는 시료임을 알 수 있었다. 각 환경 시료에서의 Sr의 회수율의 표준 편차는 생우유의 경우 ±3.7로 가장 재현성 있는 회수율을 얻을 수 있었으며, 해수의 경우 ±9.5%로 가장 크게 나타났다. 본 연구에서 사용한 방법을 사용하는 경우, 발연질산법 만을 사용한 H. H. Willard와 E. W. Goodspeed[5]의 회수율과 비교하여 보면 약 10% 정도 높은 회수율을 얻을 수 있었다.

3.4. 실제 환경 시료 분석

여러 가지 실제 환경 시료들인 토양(건조 무게 100 g), 우유(2 L), 해수(10 L), 해조류(500 g), 어패류(생체 무게 1 kg), 솔잎(1 kg) 및 해저토(건조 무게 100 g)을 취하여 *Figs.* 1, 2, 3에 나타낸 과정에 의하여 처리하였다. 최종 회수된 ^{90}Sr의 양은 β-선 계측기로 결정하여 측정 최대값과 최소값을 *Table* 3에 나타내었다. 해저토 중 ^{90}Sr의 농도가 최대값 28.8 Bq/kg으로 가장 높은 값으로 얻었으며, 우유 시료 중 농도는 0.04 Bq/L로 가장 낮은 값으로 측정되었다. 참고로 물 및 공기에 대하여 ^{90}Sr의 환경 기준값을 나타내었다.

Table 2. Recovery yields of Sr in the environmental samples

	Soil	Raw milk	Seawater	Seaweed	Fishers/ shellfishes	Pine needles	Sea bottom soil
Quantity of the sample	100 g dry[1)]	2 L	10 L	500 g dry	1 kg raw[2)]	1 kg raw	100 g dry[1)]
Amount of addition[3)]	100 mg	50 mg	50 mg	50 mg	50 mg	50 mg	50 mg
Recovery yield (%)	72.3±5.4	71.3±3.7	68.5±9.5	64.9±6.2	80.5±6.9	72.1±7.6	57.9±5.4

[1)] Dry: dried weight.
[2)] Raw: raw object.
[3)] Amount of addition : total amounts of Sr retained below 200 mg for the Sr carrier and stable Sr in the sample.

Table 3. Measured values of ^{90}Sr in the environmental samples

Sample	Measured value		Environmental limit value
	Highest value	Lowest value	
Soil	27.6 Bq/kg	0.16 Bq/kg	
Raw milk	0.04 Bq/L	0.02 Bq/L	
Seawater	8×10^{-5} Bq/L	0.00008 Bq/L	Water : 11.1 Bq/L
Seaweed	0.6 Bq/kg	0.14 Bq/kg	
Fishers/shellfishes	0.18 Bq/kg	0.03 Bq/kg	Air : 11.1×10^{-8} Bq/L
Pine needles	0.32 Bq/kg	0.03 Bq/kg	
Sea bottom soil	28.8 Bq/kg	0.14 Bq/kg	

4. 결 론

본 연구에서는 발연질산법과 이온교환수지를 병행한 전처리법을 사용하여 다양한 환경 시료 중에 함유된 ^{90}Sr의 농도를 결정할 수 있는 분석법을 개발하였다. 각 과정의 정확도를 ICP-AES로 검증하였으며, 이 방법에서는 Lloyd P. Gregory의 방법[7]과는 달리 발연질산 처리 과정을 3회에서 1회로 단축시켜 다량의 환경 시료 처리 시 고농도의 산 취급에 대한 위험 부담을 줄이고 처리 시간 및 처리 비용을 절감시킬 수 있었다. 또한 양이온교환수지를 이용하여 고농도의 Sr을 Ca으로부터 완전히 분리할 수 있어 기존의 전처리법에 비하여 효율적으로 환경 시료에 함유된 ^{90}Sr를 결정할 수 있었다.

이 연구는 부산대학교 기성회 지원 연구비에 의하여 수행된 결과입니다.

참고문헌

1. Don B. Martin, *Anal. Chem.*, **51**(12), 1068 (1979).
2. W. Smuluk W. A. Lada, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **50**(1-2), 169-178 (1979).
3. E. Philip Horwotz, M. L. Dietz and D. E. Fisher, *Solvent extraction ion exchange*, **8**(1), 208 (1990).
4. R. G. Shuler, C. B. Bowers, Jr. J. E. Smith, Jr., V. Van Brunt and m. W. Davis, Jr. *Solvent extraction ion exchange*, **3**(5), 567-604 (1985).
5. H. H. Willard and E. W. Goodspeed, *Ind. Eng. Chem., Anal. ED.*, **8**, 414 (1936).
6. H. V. Veiss and W. H. Shipman, *Anal. Chem.*, **29**(12), 1764-1766 (1957).
7. Lloyd P. Gregory, *Anal. Chem.*, **44**(12), 2113-2114 (1972).
8. Toshimasa Limura,* Kiyoshi Iwashima and Tatsujiro Ishimori, *Anal. Chem.*, **51**(8), 1113-1116 (1979).
9. Toshimasa Limura,* Kiyoshi Iwashima, Tatsujiro Ishimori and Hiroshi Hamachuchi, *Chem. Letters*, 563-564, 1977.
10. E. Philip Horwotz,* M. L. Dietz and D. E. Fisher, *Anal. Chem.*, **63**, 522-525.
11. Los Alamos, N. M. *Anal. Chem.*, **34**(352), (1962).
12. N. A. Talvitie and Robert J Demint, *Anal. Chem.*, **37**(12), 1065-1067 (1965).
13. C. M. Wai* and H. S. Du, *Anal. Chem.*, **62**, 2412-2414 (1990).
14. Donald J. Wood, S. Elshani, H. S. Du and N. R. Natale, *Anal. Chem.*, **65**, 1350-1354 (1993).
15. Ke B. Yatslmirskii and P.E. Strizhak, J., *Anal. Chem.*, **52**(6), 573-575 (1997).
16. Jay W. Grate,* T. Rebert Strebin,* and Jiri Janatat Oleg Egorov and Jaromir Ruzicka, *Anal. Chem.*, **68**, 333-340 (1996).