2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

기체 크로마토그래피를 이용한 수소동위원소/헬륨 동시분리

Separation of Hydrogen Isotopes/Helium Using Gas Chromatography

김광락, 백승우, 이성호, 안도희, 정흥석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

수소동위원소 시설 또는 핵융합로 연료 주기에서는 계통 운전과 제어를 위해 수소동위원소 그리고 헬륨의 효율적인 분석수단이 대단히 중요하다. 정량분석을 목적으로 –196°C 에서 수소 동위원소/헬륨 혼합물의 크로마토그래피 분리실험을 수행하였다. 네온 및 부분 비활성 알루미나를 각각 캐리어 및 고정상 컬럼으로 사용하였다. 열전도도 검출기에 의해 He, H_2 그리고 D_2 순으로 완전히 분리된 크로마토그램을 확인할 수 있었다. 그리고 이성질체 피크의 억제와 분리·용리 시간이 단축되어 실제 수소동위원소의 분리 및 분석기술에 적용할 수 있는 비교적 우수한 분리조건을 얻었다.

Abstract

In the hydrogen isotope facility and the fuel cycle of the fusion reactor, an effective means for analyzing hydrogen isotopes and decay product(helium) of tritium is very important from the viewpoint of system operation and control. Chromatographic separation of the hydrogen isotopes/helium mixture was carried out by gas chromatograph at −196°C for quantitative analytical purpose. Neon and partially deactivated alumina were employed as the carrier gas and the fixed column, respectively. The chromatogram with complete separation was observed in order of He, H_2 and D_2 by the thermal conductivity detector. In addition, fairly good separation conditions were obtained in a shorter retention time without any appearance of nuclear spin isomers for the practical applications of the hydrogen isotope separation and analysis.

1. 서 론

삼중수소를 함유하는 수소동위원소 시설의 운용이나 취급 또는 핵융합 소재 관리기술 분야에서는 기체 크로마토그래피 분리법이 중요한 분석기술 중 하나로 활용되고 있다. 수소 이성질체 분리까지 가능한 이 기술은 적절한 고정상의 선택과 고정상 표면에 금속에 의한 비활성화 처리로 수소 동위원소 정량법이 가능하게 되었다.

기체 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용한 수소동위원소 분리 및 분석기술은 1959 년 Gant 와 Yang [1] 그리고 Carter 와 Smith [2,3] 등이 protium, deuterium 및 tritium 혼합기체의 분리된 크로마토그램을 얻은 이후, 몇몇 연구자들은 분리효율의 개선과 분리·용리시간(retention time)의 단축을 위한 고정상(stationary phase)의 개발과 분석조건의 최적화에 대한 연구를 수행하여 왔다[4–7]. 수소동위원소 및 이들 이성질체들에 대한 다양한 분리 및 분석기술분야 중에서도, 기체 크로마토그래피 의한 고정상에서의 수소 동위원소 분리 기술들은 수소동위원소 취급시설에서 수소동위원소나 이성질체의 정량분석 이외에 핵융합 소재로 활용하기 위한 농축법으로도 응용되어오고 있다 [4,8–10]. Grant 와 Yang[1]은 tritium 을 약 1atom% 함유하는 기체 혼합물중 hydrogen, tritium hydride 등을 –161℃의 헬륨 캐리어 조건 하에서 molecular sieve 고정상을 사용하여 분리능을 시험하였고, Smith 와 Carter[2]는 tritium 이 10^{-4} 몰분율로 존재하는 미량의 tritium 함유 기체혼합물을 –196℃의 헬륨 및 수소 캐리어 조건하에서 크로마토그래피 분리를 시도하여 분리능을 향상시켰다.

수소동위원소 분리용 기체 크로마토그래피에 사용된 초기의 고정상 충전물로서 Moore 와 Ward[2]는 ferric chloride 용액을 알루미나의 세공에 적당하게 침투시켜서 분리용 고정상으로 사용하였다. Genty 와 Schott[5]는 고정층 컬럼의 부분적인 비활성화(deactivation)를 위하여 CO_2 로 고정상을 처리하였다. 이러한 고정층의 비활성화는 분리의 질적 정도를 높이는 수단으로서 중요한 단계인 것으로 알려져 있다. 만약 고성능의 분리효율을 지니는 고정상이 필요할 경우에는, 우선적으로 알루미나 고정상의 완전한 활성화가 선행되는 동시에 미세 세공 활성표면에서의 카본 등에 의한 부분적인 비활성화가 요구됨을 보고하였다. 이를 위하여, Saeki 등[8]은 CO_2 가 컬럼에서 포화되는 정도를 알기 위하여 컬럼을 처리할 때 유출기체를 $BaCl_2$ 용액에 bubbling 시켜 $BaCO_3$ 침전형성의 유무를 분석하여 확인하였다. 한 동안 ferric hydroxide 로 코팅된 알루미나는 수소동위원소 분석용 고정상으로 널리 사용되어 오다가, 근래에 Yamanishi 등[7]에 의하여 이들에 대한 분리·용리 시간을 더욱 줄이면서 이성질체 분리피크를 효과적으로 없애기 위해 manganese chloride ($MnCl_2$)로 코팅된 알루미나를 개발하여 JAERI (일본 원자력연구소)에서 핵융합소재인 삼

중수소의 농축법 [9–10]으로 활용해오고 있다. 이 고정상에서는 manganese chloride 에 의한 부분 비활성화 처리에 의해 수소동위원소 이성질체인 ortho 및 para 의 핵스핀간에 커다란 상호변환속도 특성을 이용하면 이성질체의 분리를 없앨 수 있기 때문이라고 보고한 바 있다[7].

본 연구에서는 수소동위원소 이성질체 분리를 억제하고 분리·용리 시간을 단축하기 위하여, $MnCl_2$로 코팅된 알루미나 고정상을 액체질소온도 분위기(–196℃)로 유지하고 기체 크로마토그래피에서 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector, TCD)에 의한 수소동위원소/헬륨의 분리·용리실험을 수행하였다. 보다 정밀한 크로마토그램을 얻기 위해 기체 크로마토그래피 분석장치의 일부를 수정하여 설치하였고, 기지의 용적과 분압을 가진 기체시료를 분리컬럼으로 주입할 수 있는 진공 시료주입장치를 제작하여 기본적 분리실험을 수행함으로써 최적의 분리조건을 얻고, 헬륨을 포함한 수소동위원소 동시 분리에 대한 기초기술을 확보하고자 하였다.

2. 이 론

기체 크로마토그래피 고정상 컬럼의 분리능을 평가할 때 HETP(height equivalent to a theoretical plate)와 피크 분해능(peak resolution)이 사용된다. 소정의 길이(L, cm)를 가진 고정상 분리컬럼의 HETP 는 분리되는 성분의 체적 체류시간(V_{Ri}, min)과 시간으로 나타낼 수 있는 분리성분의 피크폭(W_i, min)과 다음과 같은 관계식을 가지고 있다.

$$HETP = \frac{L}{N_i} \tag{1}$$

$$N_i = 16\left(\frac{V_{Ri}}{W_i}\right)^2, \qquad (i = 1,2,3,....,n) \tag{2}$$

여기에서, n 은 피크의 수 그리고 i 는 성분 피크를 나타낸다.

분리된 크로마토그램을 얻었을 경우 두 성분의 분리계수는 다음식과 같이 각 성분의 체류시간과 관계가 있다.

$$a_{1,2} = \frac{V_{R1} - V_o}{V_{R2} - V_o} \tag{3}$$

여기에서, V_o는 고정상에 흡착되기 전의 시료의 주입시점 즉, 시작 시간이다.

두 성분의 용리된 피크 1 과 피크 2 사이에 피크 분해능(R_{12})은 다음식으로 정의 된다.

$$R_{12} = 2\left(\frac{V_{R2} - V_{R2}}{W_1 + W_2}\right) \quad (4)$$

여기서, V_{R1}과 V_{R1}는 피크 1과 2의 체적 체류 시간이고, W_1과 W_1은 시간으로 나타내는 피크 1과 2의 피크 폭이다.

기체 크로마토그래피 이동상으로 일정한 부피의 시료를 펄스 주입할 때 이때 시료의 온도(t, °C)와 진공도를 알면 표준상태(0°C, 760Torr) 조건에서 순수한 시료의 부피를 이상기체 상태방정식으로 구할 수 있다.

$$V_{sampler}(ml \text{ at STP}) = \frac{P_{sample}(Torr.)}{760} \times \frac{273.15}{273.15 + t_{room}} \times V_{sampler}(ml) \quad (5)$$

3. 실 험

본 기체 크로마토그래피는 열전도도 검출기를 이용하여 고정상 흡착 후에 분리·용리된 수소 동위원소/헬륨의 열저항치를 전위차 피크로 출력하여 혼합기체의 부피 분율로 환산하여 측정할 수 있도록 되어 있다. 이것을 응용하면 분리피크의 면적으로부터 각각의 수소 동위원소/헬륨의 분압을 측정할 수가 있거나 역으로 기지의 분압으로부터 각각의 조성을 구할 수 있다.

정성 및 정량적인 표준 분석자료를 마련하기 위해서는 우선적으로 기체 크로마토그래피의 분리컬럼에 일정한 대기압 이하의 압력과 체적을 유지할 수 있는 시료주입장치가 필요하며, 이와 연계할 수 있는 진공설비를 마련하였다. 이 진공 시료주입 장치는 시료주입용적(3.2 ㎖) 내에서 순수한 수소동위원소와 헬륨 시료들이 일정한 분압을 유지하도록 하기 위한 것이다. 이러한 장치를 위해 다기관(manifold) 초진공 설비를 제작하고 초진공(10^{-6} Torr.) 및 일반진공에 대한 측정장치(10^{-2} – 1000 Torr)를 부착하였다.

그리고 캐리어 기체에 함유할 수 있는 불순물(특히 수소성분)을 제거하기 위하여 –196℃분위기의 molecular sieve column trap 을 기체 크로마토그래피의 압력조절기 전단에 부착하여 불순물을 제거하였다. 그림 1은 기체 크로마토그래피부, 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector, TCD) 및 액체질소온도 분위기(–196℃)의 고정상으로부터 크로마토그램을 얻기 위해 일부 수정하여 설치한 분석장치의 계통도이다. 사용한 기체 크로마토그래피 장치는 국내 (주)도남인스트루먼트사의 DS6200 GC 모델을 사용하였고 여기에 별도의 고성능 Microvolume TCD 모듈(Valco Instruments Co. Inc.)을 사용하였다. 그림 2는 시료주입 장치 계통도를 보여주고 있다.

고정상의 분리 컬럼은 수소 이성질체 분리 피크의 억제와 분리·용리 시간을 단축할 수

있다고 알려진 10% 함량의 염화망간($MnCl_2$)으로 부분 비활성화 시킨 알루미나를 3m 충전시켜 마련하였다. 컬럼 준비순서는 아세톤으로 빈 컬럼을 세척하고 헬륨을 흘러 보내면서 아세톤을 증발시켜 없앤 후, 분리컬럼(ID:1.7mm, L:3m)과 기준컬럼(ID:1.7mm, L:3m)에 각각 고정상 충전물로써 일본 Shimadzu 사의 활성 알루미나에 약 10%의 manganese chloride($MnCl_2$)가 입혀진 충전물 분말(60–80mesh)을 채웠다. 캐리어 기체의 불순물을 제거하기 위한 정화컬럼은 molecular sieve 5A (60–80mesh)를 내경 5mm, 길이 1m 의 컬럼에 충전시켜 사용하였다. 모든 충전물들을 활성화하기 위하여 약 150℃ 분위기에서 24 시간 동안 헬륨 캐리어 기체를 통과시키면서 불순물들을 탈착시켜 날려보냈다.

기체 크로마토그래피 분석조건으로 적용된 열전도 검출기의 필라멘트 온도를 230℃ 검출기 블록의 온도를 10℃로 설정하였다. 이동상 캐리어 기체로써 수소와 열전도도 차가 비교적 큰 고순도 네온을 준비하였다. Neon 캐리어 기체의 유량은 분리컬럼과 기준컬럼에 1–100 ㎖/min 범위 내에서 변화시켰다.

본 실험에서는 고순도 수소(99.999%)와 연구용 안정동위원소 기체 생산업체인 미국 ISOTEC Inc.의 고순도 중수소기체(1A 실린더, 표준상태 5,000 리터)를 사용하였으며 보증된 화학적 순도와 질량분광분석기로 측정한 동위원소 순도는 표 1 과 같다.

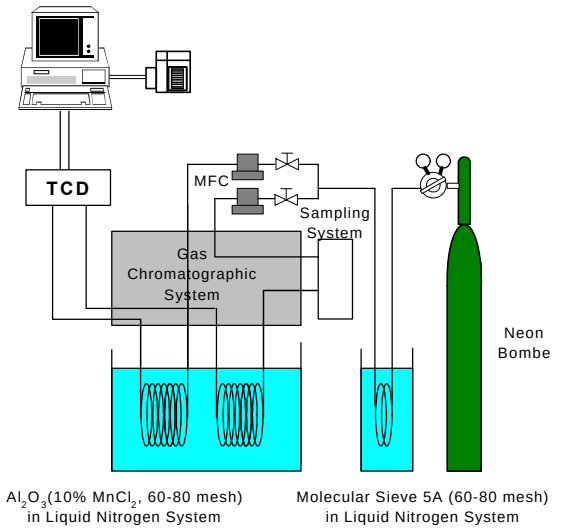

그림 1. 기체 크로마토그래피에 의한 수소 동위원소/헬륨 동시측정 장치 흐름도

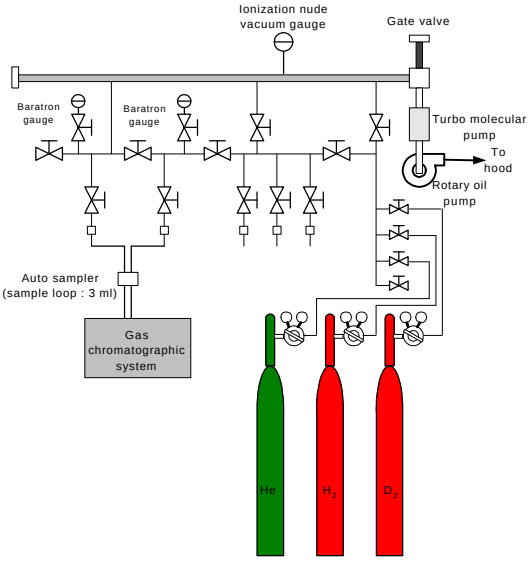

그림 2. 기체 크로마토그래피를 위한 진공 시료주입 장치

표 1. 중수소의 화학 및 동위원소 순도

Chemical purity	99.998 %	
Gas chromatographic analysis	Ar/O_2 N_2 CO CO_2 THC	< 3 ppm < 3 ppm < 3 ppm < 2 ppm < 2 ppm
Water content	< 1 ppm	
Isotopic enrichment		
Mass spectroscopic analysis	H D	0.1 atom % 99.9 atom %

4. 결과 및 고찰

가. 초저온 고정상에서 수소동위원소의 이성질체 분리

비활성 표면처리가 안된 –196°C 조건의 활성 알루미나 컬럼은 헬륨 또는 네온 캐리어 이동상에서 hydrogen (H_2)과 deuterium (D_2)의 핵스핀 이성질체들이 분리된 피크를 얻을 수 있다. 활성 알루미나 컬럼은 –196°C 조건에서 hydrogen 과 deuterium 의 분리효율은 우수하나 ortho–hydrogen (o-H_2)과 hydrogen deuteride (HD)은 피크가 중첩이 되어 분리가 안되며 이들의 분리계수가 이 조건에서 거의 1 인 것으로 알려져 있다. Hydrogen 피크는 hydrogen deuteride (HD)와 deuterium (D_2)피크들과 비교해 볼 때 유효 명료한 피크를 얻을 수 있다. 그래서 ortho–hydrogen (o-H_2)과 hydrogen deuteride (HD)은 피크 중첩을 극복하기 위하여 알루미나 표면의 촉매특성으로 용리시간이 평형상태가 아닌 개개의 이성질체에 대한 예측된 용리시간 사이에 놓이게 되는 하나의 피크로 ortho–para 상호변환을 컬럼을 따라서 진행을 상대적으로 빠르게 할 수 있다. 이 결과 ortho–hydrogen 은 hydrogen deuteride (HD)에 영향을 끼치지 않게 되어 hydrogen (H_2)과 hydrogen deuteride (HD) 그리고 deuterium (D_2)의 분리된 개별 피크를 얻을 수가 있다.

Ferric oxide 로 코팅시켜 이산화탄소로 처리된 알루미나 컬럼에 헬륨 또는 네온 캐리어 기체를 쓰면 우수한 분리특성을 보여주는 것이 알려져 있으며 이것은 피크후미의 지연특성을 없애주고 알루미나상의 미량의 이산화탄소를 흡착하므로 본질적인 대칭형에 가까운 분리피크를 얻을 수가 있다고 알려진 것[2,4]은 같은 원리에 기초한 것이다. 완전히 결합수가 탈착되고 활성화된 상태의 고정상은 para– 및 ortho–hydrogen 의 화학평형(p-H_2 ↔ o-H_2)을 충분히 유도하여 분리특성을 나타낸다. 반면 거대 분자량 화학종이 피크후미를 단축시키는 것은 고정상의 미세 세공내로 침투할 수 없기 때문이다. 그래서 ortho– 및 para–hydrogen 의 상호변환특성(interconversion : p-H_2 ↔ o-H_2)이 있으나 hydrogen–deuterium 교환반응 특성이 없는 조건일 때, 고정상에서 서로 상이한 흡착 친화력을 가진 물질 화학종은 고정상의 활성화를 조절하면 이들의 이성질체 분리가

억제된 완전한 분리가 가능하다. 피크상으로 먼저 나오게 되는 para–hydrogen 은 ortho–hydrogen 과 화학평형을 이루고 있으나 피크 선단의 이동이 느린 반면 피크 후단은 빠르게 진행되어 결국 분리가 억제된다. 피크들중 분리 생성된 하나의 순수한 hydrogen 의 피크는 ortho– 그리고 para–hydrogen 의 분리가 되지 않았음을 의미하고 수소 동위원소의 정량이 가능함을 시사한다. 그림 3 은 활성알루미나 고정상에서 나타났던 분리된 이성질체가 $MnCl_2$ 로 부분 비활성화된 알루미나상에서는 분리가 억제된 것을 보여주고 있다.

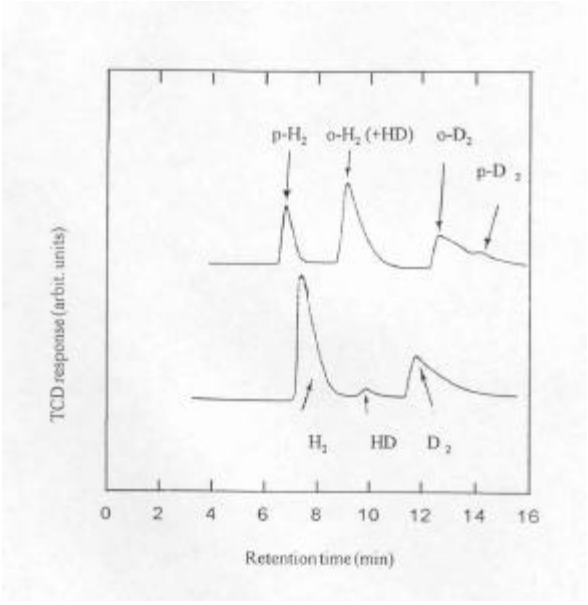

그림 3. 고정상의 부분 비 활성처리 전후의 크로마토그램

나. 헬륨(He), 수소(H_2) 및 중수소(D_2) 혼합시료 분리특성

사용된 미세 체적형 열전도도 검출기의 감도는 검출기 블록의 온도와 필라멘트 온도의 차이에 비례하므로 최대의 감도를 위해 셀 온도를 100°C 그리고 필라멘트 온도를 약 230°C로 설정하였다. 그림 4는 1–100㎖/min의 캐리어 유량조건에서 3.2㎖의 시료 루프에 30–60torr.의 He–H_2–D_2의 혼합기체를 이동상 캐리어에 주입하여 –196℃의 컬럼에서 분리되어 얻은 캐리어 기체 유량별 크로마토그램을 보여주고 있으며, 표 2에 자세한 분리결과를 나타내고 있다. 시료주입 후 제일 먼저 He이 그리고 H_2, D_2순으로 분리된 피크를 얻을 수 있었다. 그림 5와 같이 캐리어 기체의 유량이 증가할수록 용리시간은 감소함을 나타내는데 10㎖/min 이하의 유량조건에서는 장시간의 용리 거동을 나타내었다. 분석에서 소요되는 분리·용리 시간은 캐리어 기체의 유량을 증가시킴으로 단축시킬 수가 있으나 이러한 유량을 유지시키기 위해서는 분리 컬럼의 압력강하가 증가하게 된다.

그림 6은 식(3)에 의해 정의된 이들 세3성분의 상호 분리계수를 1–100㎖/min의 캐리어 유량조건에서 변화를 살펴보았다. 헬륨과 수소 동위원소간의 분리계수는 비교적 큰 값을 보여주었다. 마찬가지로 여러 가지 캐리어 유량조건에서 식(1)에 의해 정의된 HETP값을 그림 7에 나타내었다. 헬륨은 수소 동위원소보다 높은 분리능을 나타내어 낮은 HETP값을 보여주었다.

표 2. He-H_2-D_2 혼합물 시료와 이들의 크로마토그래피 분리결과

No.	Carrier gas flow rate (㎖/min)	Sample mixture pressure (torr)	He		H_2		D_2	
			Retention time	Peak area (%)	Retention time	Peak area (%)	Retention time	Peak area (%)
1	5	34.25	8.2	32.4	22.7	31.8	29.7	35.8
2	10	43.88	4. 6	38.1	12.5	30.2	16.6	30.2
3	30	61.82	1.9	26.4	5.2	27.4	6.6	46.2
4	50	51.35	1.4	13.2	4.2	14.5	5.3	72.2
5	80	41.36	1.1	13.1	3.1	14.5	4.0	72.3

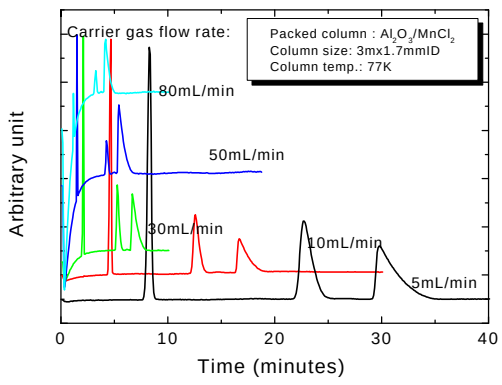

그림 4. He-H_2-D_2 혼합시료의 크로마토그램

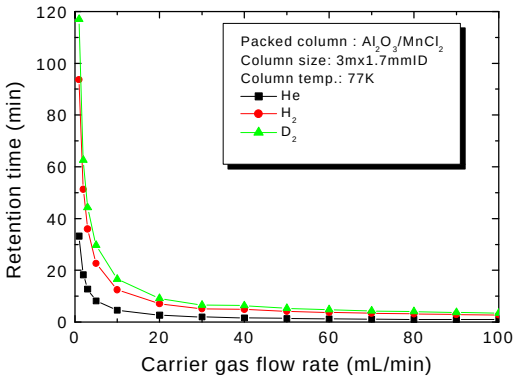

그림 5. He-H_2-D_2 혼합시료의 용리시간

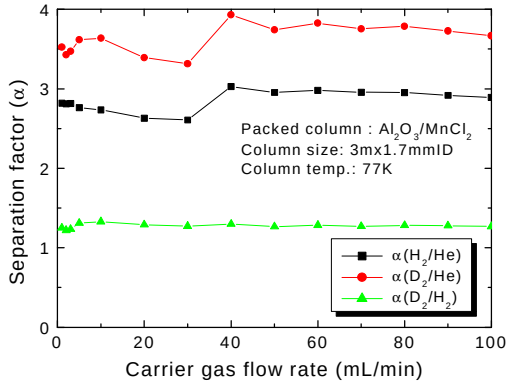

그림 6. He-H_2-D_2 혼합시료의 분리계수

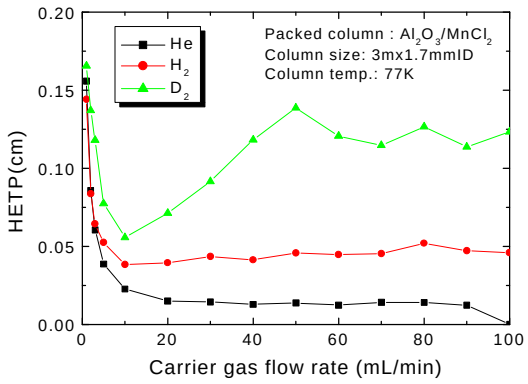

그림 7. He-H_2-D_2 혼합시료의 HETP

다. 수소 동위원소/헬륨 정량분석

수소동위원소 이성질체 ortho– 및 para–hydrogen의 분리가 완전히 배제된다면 순수한 hydrogen과 deuterium의 혼합물은 오직 두개의 분리된 피크만 생성이 되며, 시료가 초저온 컬럼을 통과하면서 hydrogen-deuterium 동위원소 교환반응 가능성이 배제된다. 그러나 높은 온도조건의 스텐레스스틸 컬럼은 이것이 촉매가 되어 활성화 에너지를 얻어 동위원소 교환반응 가능성 때문에 정확한 정량은 불가능하다. 부분 비활성 초저온 고정상에서 이성질체 분리효과를 배제할 수 있어 hydrogen과 deuterium의 평형 혼합물의 ortho–와 para–hydrogen의 비율에 관한 체계가 없어도 수소 동위원소의 미지시료를 정량하는데 쉽게 이용될 수 있다. 본 실험에서는 고순도 D_2 시료내 HD형태의 동위원소 보증순도이외에 별다른 HD성분의 증가는 관찰할 수가 없었다. 이렇게 하여 분리된 He, H_2 그리고 D_2에 대한 피크들로부터 정량분석을 위한 검정곡선을 얻을 수가 있다. 여러가지 압력을 변화시킬 수 있는 일정한 부피를 가진 순수한 He, H_2 그리고 D_2의 시료는 고정상 분리 컬럼을 통과하여 표준상태의 주입된 시료의 부피와 이에 상응하는 피크의 넓이함수에 의하여 기본 검정곡선식을 마련할 수가 있다.

표 3은 3.2㎖의 시료루프에서 주입된 D_2시료의 압력과 표준상태에서 환산된 시료부피를 나타내었고 80㎖/min의 캐리어 유량조건에서 시료를 주입했을 때 이에 상응한 생산된 피크의 체류시간과 면적을 보여주고 있다. 그림 8은 각각 시료의 크로마토그램을 보여주고 있는바 D_2시료 주입량이 많을수록 피크의 생성이 조기에 나타나고 D_2시료 주입량이 적을수록 피크의 생성이 나중에 나타나 결국 같은 시간에 피크가 종료되는 특이한 현상이 관찰되었다. 그리고 그림 9는 표준 검정곡선을

보여주고 있다. 여기에서, 가로축은 TCD출력피크의 면적(μV·min)을 나타내며 세로축은 샘플 루프에 주입된 D_2시료의 표준상태에서의 용적(㎖)을 나타낸다.

표 3. 검정곡선을 위한 표준시료 조건과 크로마토그래피 출력

Sample no.	Carrier gas flow rate (㎖/min)	Sample pressure (torr)	Sample volume at STP (㎖)	Peak retention time (min)	Peak area (μV· min)
1	80	341.42	1.36747	5.473	17035505
2	80	225.21	0.902021	5.892	11003105
3	80	207.43	0.830807	6.006	10198761
4	80	152.21	0.609638	6.304	7447713
5	80	119.56	0.478867	6.567	5768269
6	80	89.11	0.356907	6.853	4257457
7	80	64.46	0.258178	7.181	3064323
8	80	34.93	0.139903	7.692	1622760

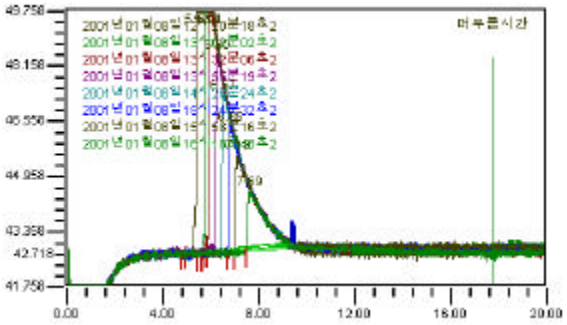

그림 8. 표준 D_2 시료의 크로마토그램

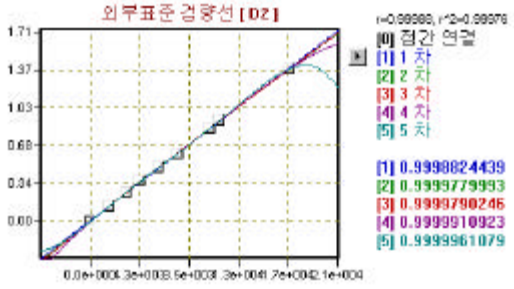

그림 9. 표준 D_2 시료에 의한 검정곡선

5. 결 론

트리튬의 붕괴 생성물인 헬륨과 이원자 분자 형태의 수소동위원소 기체를 초저온 부분 비활성화 처리된 알루미나 고정상에서 크로마토그래피 분리실증을 수행하였다. 상용 기체 크로마토그래피 분석기에서 고정상 분리 컬럼 분위기를 액체질소

온도(–196℃)로 유지하고 고순도 He, H_2 그리고 D_2의 수소동위원소 기체를 대상으로 특별히 제작된 진공 시료 주입기를 통해 네온 캐리어 기체에 펄스 주입하여 열전도도 검출기에 의한 분리된 크로마토그래피 피크를 얻었다. 실험결과 염화망간으로 부분 비활성화 처리돤 초저온 알루미나 고정상은 주입된 He–H_2–D_2의 혼합기체를 완전히 분리·용리시켰으며 이성질체 분리가 억제된 순수한 H_2과 D_2의 분리된 피크를 관찰할 수 있었다. 그리고 진공시료 주입기를 통해 수소 동위원소/헬륨을 일정한 체적으로 주입하여 얻은 피크 출력으로 선형 검정곡선을 얻을 수 있었다. 부분 비활성화 처리된 알루미나 고정상은 기체 크로마토그래피 분리에서 이성질체 영향을 억제하고, 단축된 용리 시간의 비교적 우수한 수소동위원소 분리조건을 실증할 수 있었으며 장차 수소동위원소 취급 및 관리기술을 위한 기초를 마련하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행 되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. L. Gant and K. Yang, *Science*, 129, 1548 (1959)
2. W. R. Moorer and H. R. Ward., *J.Am.Chem.Soc*., 80, 2909 (1958)
3. E. H. Carter, Jr., and H. A. Smith, *J.Phys.Chem.*, 67, 1512 (1963)
4. G. F. Shipman, *Anal. Chem.*, 34(7), 877 (1962)
5. C. Genty and R. Schott, *Anal. Chem.*, 42(1), 7 (1970)
6. D. K. Warner, R. E. Sprague and D. R. Bohl, *MLM-2356* (1976)
7. T. Yamanishi and H. Kudo, *J.Chromatogr*., 475, 125 (1988)
8. M. Saeki, T. Hirabayashi, Y. Aratono, T. Hasegawa and E. Tachikawa, *J.Nucl.Sci.Tech.*, 20(9), 762 (1983)
9. M. Tanase, K. Kurosawa, M. Fujie, H. Sugai, S. Okane and M. Kato, *Fusion Technology*, 14, 1090 (1988)
10. M. Tanase, M. Kato, K. Kurosawa, S. Motoishi, S. Okane and H. Sugai, *J.Nucl.Sci.Tech.*, 25(2), 198 (1988)