

물시료 대용량 현장추출을 위한 PUF-ACF-PUF 방식의 소형 포집장치 개발과 적용 : I. 다이옥신류

문부식 · 김윤석 · 김용연 · 최재원[†]

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

Development of Compact PUF-ACF-PUF Large Volume Field Sampler for On-site Water Sampling : I. Dioxin

Bushik Moon, Younseok Kim, Yongyeon Kim, and Jaewon Choi[†]

Water Analysis & Research Center, Kwater, San 6-2, Daeduck Gu, Daejeon 306-711, Korea

Received October 9, 2009/Accepted December 31, 2009

Compact type large volume filtration system using polyurethane foam (PUF) and active carbon felt (ACF) was developed for the field sampling of persistent organic pollutants (POPs). To overcome clogging by particles in compact sampler, exception of GFF in front of PUF plug was unavoidable. Active carbon felt (ACF) layers were added between PUF slices to make up trap efficiency. Recovery tests in the lab using tap and surface water resulted in corresponding ranges of QA/QC of the accredited method for PCDD/Fs. Next, field applications for 100L volume were carried out using compact large volume sampler (LVS) with triplicates and TEQs were compared with the concentrations by conventional LVS (FS-142K model). Similar concentrations for real samples were observed between newly developed compact LVS and commercial LVS. The compact sampler would be useful as a complementary options in field water sampling.

Key words: PCDD/F, field large volume sampler, PUF, ACF, POP

1. 서 론

스톡홀름협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, POPs)에서는 잔류성유기오염물질(이하 POPs) 12종을 규제물질로 규정하고, 국제적 규모의 모니터링(GMP: Global Monitoring Program) 및 관리정책을 시행중에 있으며 신규 POPs가 추가되어 관리목록의 범위가 확장되고 있다.¹⁻³⁾ 따라서, POPs 물질들에 대한 환경 노출량을 평가하고 국제협약에 능동적으로 대응하기 위하여 국내 및 국제적으로 인정받을 수 있는 다양한 매체별 미량 측정분석방법이 지정되거나 개발되어 사용 중이다.

먹는물이나 하천수에서 POPs는 극미량으로 존재하기 때문에, 이를 분석하기 위해서 대용량의 시료 농축

과정이 필요하다. 그러나, 기존의 액상시료 추출법인 액추출이나, 고상추출을 통한 전처리 방법으로는 대용량의 시료 적용에 한계가 있다. 따라서, 극미량 분석을 위한 방법검출한계를 개선하기 위해 고분해능 질량분석방법의 도입과 함께, 일본에서는 폴리우레탄폼(PUF)을 흡착 재질로 이용한 수질용 대용량 포집장치(large volume sampler, LVS)가 수질의 다이옥신 측정분야에 적용되고 있다.⁴⁾ 대용량 시료 포집 장치의 장점은 현장에서 대량으로 흡착여과하여 다지점의 물시료를 직접 운반 없이 포집재만을 실내로 운반하여 측정하는 현장추출 방식을 실현한 점이다. 이러한 방법을 적용 시 일본의 구후생성의 수도환경부가 제시한 분석방법의 목표정량한계는 정수 0.0005~0.01 pg/L, 원수 0.005~0.1 pg/L에 이른다.⁵⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-2055, Fax: 82-42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

현재 일본을 중심으로 상용화 되어 있는 수질의 다이옥신용 대용량 포집장치는 입자를 분리하기 위해 147~530 mm에 이르는 대구경 유리섬유여지 또는 여지를 전단에 장착하고 후단에는 직경 100 mm 전후의 PUF를 4단으로 채용하는 방식을 따르고 있기 때문에 고가의 장비구입 및 소모품 비용과 유지비용을 발생한다. 또한 대형 SUS를 기반으로 제작되어 있어서 장비의 현장운반과 샘플링 조작에 일인 조작이 곤란하고 다지점 포집시에 현장에서의 유지보수가 어려우며 하천수 포집시에 별도의 발전시설을 필요로 하는 등 여러 한계점이 지적되어 왔다.

본 연구는 정수장과 하천 등 다양한 현장에서 간편한 조작과 유지보수 기능을 가지고 대용량의 물시료 포집에 적용할 수 있는 컴팩트형 대용량 물시료 포집장치 개발을 목적으로 하였다. 잔류성 유기오염물질 중에서 일차적인 적용 대상 화합물로 다이옥신류를 선정하였으며 제작한 포집장치는 시료 포집용 내부표준물질을 이용한 회수율 테스트를 거쳐 동일한 환경시료에 대해 개발 제품과 기존 대용량 포집장치를 통해 얻어진 TEQ를 비교하여 성능을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

분석에 사용한 아세트론, 디클로로메탄, 헥산, 톨루엔 등 유기용매(Merck, CA, USA와 J.T. Baker, NJ, USA) 및 황산, 무수황산나트륨, 실리카겔 혼합형 활성탄 등 시약(Wako, Tokyo, Japan)은 잔류농약등급 및 다이옥신 등급을 사용하였으며, 표준물질은 EPA 1613⁶⁾ 규격의 검량선용, 정량용, 시린지 첨가용 표준원액(labelled compound stock solution, clean up standard spiking solution, internal standard spiking solution, precision and recovery stock solution)을 구입하였다(Wellington, Toronto, Canada). 대용량 시료포집장치의 대상 물질 흡착 재질로 사용한 폴리우레탄폼(PUF)은 직경 30 mm, 길이 80 mm로 국내에서 제작(미성과학, 대전)하였으며, 활성탄 섬유(Activate Carbon Felt, ACF)는 SIBATA(Tokyo, Japan)제품을 사용하였다.

2.2. 컴팩트형 포집장치 고안 및 제작

본 연구에서 포집장치 개발과 관련하여 고려한 첫째 요소는 소형·경량형으로서 양호한 포집 능력을 가지는 것으로 본 장치를 이용하여 정수의 경우 300 L, 원

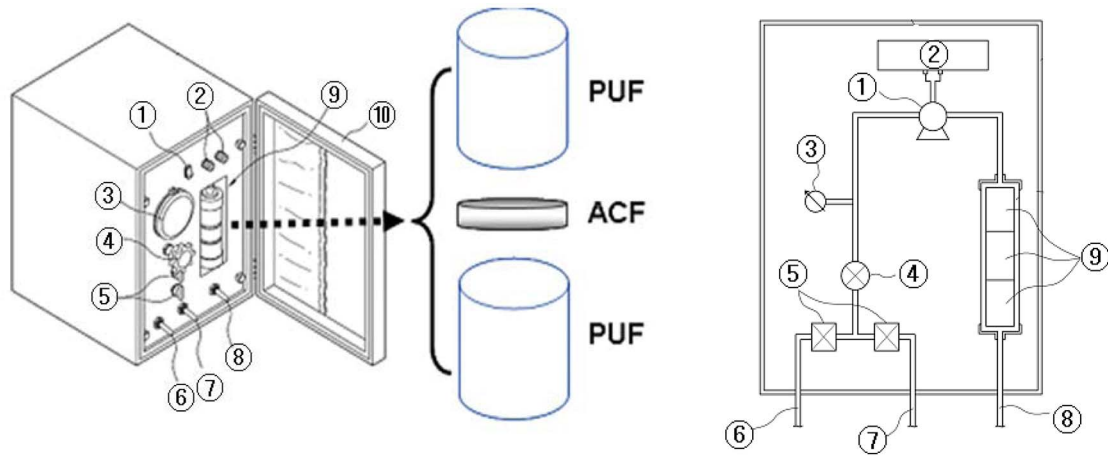
수 또는 하천 호소수의 경우 5~20 L 정도를 포집량의 범위로 고려하였다. 따라서 장치는 일반 승용차로도 다양한 현장으로 운반 가능한 크기와 무게를 고려하였다. 이 때 소형화에 따른 포집능력 저하는 활성탄 섬유(ACF)로 보완하도록 구성하였다. 두 번째 요소는 정수장 조사 시 수도꼭지의 압력을 이용하는 방식과 함께 하천에서 별도의 발전시설 없이 차량 배터리(12 V)의 전압을 이용해서 20 L 정도의 시료 채취가 용이한 펌프 내장형으로 제작하는 것이었다. 이를 위해 유입수 경로를 고압 및 저압용으로 별도 유로로 구성하고 시료 환경에 따라 단속 밸브로 변환하는 방식을 채택하였다. 유량계 전단에는 조절 밸브를 장착하여 유속의 세부 조절이 가능하도록 하였고 PUF 카트리지는 탈부착 방식을 채용하여 기존 포집장치와는 달리 다지점의 대용량 포집 조사 시에 유지관리에 편의성을 부여하였다. PUF 카트리지의 재질은 기존 포집장치가 SUS를 채용하였으나, 본 장치는 이 부분을 테플론 재질로 제작하여 다지점 조사용 교환 카트리지를 소지하고 현장에서 작업 시에 장치의 경량화와 비용 절감 효과를 고려하였다. 위와 같은 사항을 고려하여 시작품 모델 제작과 보완 과정을 거쳐 최종적으로 Fig. 1과 같은 개념도를 바탕으로 컴팩트형 대용량 포집장치를 제작하였다.

전원, 전원연결수단, 유량계, 유속조절밸브, 단속밸브, 고압수 공급부, 저압수 공급부, 배출부, 추출부, 커버 최종적인 포집장치의 구성을 요약하면 다음과 같다. 정수장 등에서 수도꼭지의 압력수를 공급하기 위한 고압수 공급부와 하천수 포집을 고려하여 배터리 전원을 공급받는 내장형 펌프로 가동하는 일정 압력 미만의 시료 공급용 저압수 공급부로 분리하였다. 여기에 수도꼭지수와 하천수를 선택적으로 통과시키도록 하는 단속 밸브를 설치하고 유량계는 저속형(Flomec, USA) 모델을 장착하였다. 하천수와 같은 저압수 통과 시 압력을 가하는 펌프에 전원장치를 연결하였고 장치 외부에 조작 스위치를 설치하였으며 포집용 PUF 카트리지를 거쳐 단일 배출부로 여과수를 배수하도록 구성하였다. 흡착재질의 구성은 PUF-ACF-PUF 순서의 샌드위치 방식을 선정하였으며 본 연구에서는 총 2개의 PUF와 3장의 ACF를 채용하였다.

2.3. 시료의 추출, 정제 및 기기분석

2.3.1. 시료의 추출과 컬럼 크로마토그래피

일정량의 시료 포집 후 PUF 및 ACF는 실내 풍건하여 수분을 제거하고 가압용매 추출장치인 ASE 300



①전원, ②전원연결수단, ③유량계, ④유속조절밸브, ⑤단속밸브, ⑥고압수 공급부, ⑦저압수 공급부, ⑧배출부, ⑨추출부, ⑩커버

Fig. 1. Structure of developed compact sampler with PUF-ACF-PUF filtration cartridge.

Table 1. GC-HRMS conditions for the analysis of PCDD/Fs

Condition for GC(Thermo, Trace GC2000)	
GC capillary column SP-2331 (Supelco, CA, USA), 60 m×0.25 mm I.d., 0.2 μm film thickness	
Ramp of oven temp.	
Injection port temp.: (255°C)	
120°C(3 min) → (20°C min ⁻¹) → 220°C(0 min) → (2.0°C min ⁻¹) → 260°C(28 min)	
Injection mode : splitless mode	
Carrier gas : high-purity helium, above 99.9999%	
Gas flow mode: constant flow (1.0 ml min ⁻¹)	
Condition for HRMS(Thermo Finnigan, MAT95XP)	
Ionizing current: 0.5 mA	Accelerating voltage: 5.0 kV
Ionizing energy: 42 eV	Ion multiplier voltage: 1.8 kV
Ion source temp.: 255°C	Resolution: R > 10,000 (10% valley)
Measurement of mass: selected ion monitor(SIM) using perfluorokerosene(PFK)	
[¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-TCDD/F, PeCDD	M ⁺ , (M+2) ⁺
[¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-PeCDFE, Hx-OCDD/F	(M+2) ⁺ , (M+4) ⁺

(DIONEX, CA, USA)을 사용하여 시료를 추출하였다. 추출조건은 EPA method 3545-A(2007)의 지침⁷⁾을 참고하여 160°C의 오븐온도에서 1,500 psi 압력으로 톨루엔을 사용하여 2회 추출하였다.⁸⁾ 추출한 시료를 질소기류로 농축한 다음 정제 과정은 다층실리카겔 컬럼과 활성탄 컬럼을 탠덤방식으로 적용하였다. 이때 사용한 가압 펌프는 DAC 695(GL science, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 허용 유속 범위 0.1~5 mL/min에서 추출액 정제 시의 유속은 2.5 mL/min로 설정하였다.

2.3.2. 기기분석

정제 작업을 거쳐 농축한 시료는 가스크로마토그래프

-고분해능 질량분석장치(GC-HRMS)에서 정성·정량을 실시하였으며 사용 기종은 Trace GC2000-Finnigan MAT95XP(Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)이었다. 질량 교정 물질은 PFK(perfluorokerosene)를 사용하였으며, 분해능 10,000 이상에서 측정하였다(Table 1). 기기분석 후, 검출된 선택이온의 면적비, 체류시간, 질량교정용 표준물질의 상태 등을 JIS K 0312(2005)⁴⁾와 EPA method 1613(1994) 절차⁶⁾를 참고로 확인하였다. 확인한 선택이온에 대하여 동위원소 회석법으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동위원소 표준물질을 이용한 회수율 평가

본 연구는 사전 검토단계에서 흡착재질로 선정된 PUF-ACF-PUF 포집방식의 회수율을 검증하였다. 포집재는 직경 30 mm, 길이 80 mm의 PUF 두 장 사이에 ACF를 3매 삽입한 형태를 가지며 제 1번 PUF에 첨가한 표준물질은 다이옥신 공정시험법에서 배가스 채취장비에 첨가하는 시료채취용 동위원소 표준물질인 ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD를 1 ng 첨가하였다. 매트릭스 시료로서 실험실 수도물 105 L(A)와 한강수계 하천수 각 10 L(B,C) 를 사용하였으며 시료량을 고려한 첨가 농도 범위는 0.1~0.01 ng/L 이다. 각 시료의 유속 범위는 수도꼭지수 1.5~2.0 L/min, 하천수는 각각 수동펌프와 전동펌프를 이용하여 1 L/min이하 및 3 L/min를 초과하는 범위로 설정하여 포집하였다. 각 시료는 포집 종료 후, 전처리는 JIS K 0312 절차에 따라 실시하였으며 GC-HRMS에서 기기분석을 실시하였다. 그 외 포집 시험에 관한 조건을 Table 2에 요약하였다.

각 시료의 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수도꼭지에 연결하여 직접 105 L를 포집한 경우, 회수율은 94.3%(Fig. 2의 A), 하천수를 수동펌프로 10 L 포집 시 83.2%(Fig. 2의 B), 전동펌프를 사용하여 하천수를 고유속 조건에서 10 L 포집 시 92%로 나타났다(Fig. 2의 C). 본 결과로부터 PUF-ACF-PUF 포집방식에서 유속 범위가 최대 3.6 L/min 이하 조건에서 회수율 허용범위를 만족하는 시료 포집이 가능함과 환산 농도가 0.1~0.01 ng/L이므로 기존의 액-액추출에 의한 10 L 용량의 하천수 추출 절차 및 고가-고중량의 대형 샘플러를 사용한 시료포집/추출과정을 경량/소형화 장치로 대체할 수 있는 가능성이 시사되었다. 또한 ACF와 함께 적용한 국산 PUF가 수중의 다이옥신 포집에 적합한 것으로 판단하였다.

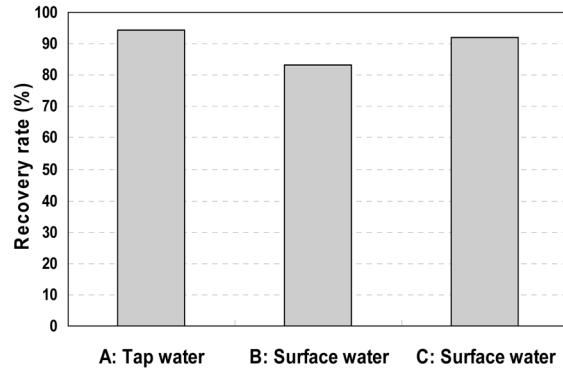


Fig. 2. Recovery rates of ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD for tap and surface water.

3.2. 현장 시료 적용을 통한 개발 포집장치의 성능 평가

본 연구에서 고안한 컴팩트형 대용량 포집장치의 실제 시료에 대한 성능평가를 위하여 동일 시료에 대해 시판의 대형 LVS를 동시에 적용하여 실측 농도, 회수율 및 상대표준편차 등을 비교하였다. 시판 LVS는 흡착재로서 직경 100 mm의 PUF가 총 4단으로 구성되어 있으며, 본 연구에서 개발한 컴팩트 LVS는 3.1에서 적용한 동일한 구성의 포집재를 적용하였다. 시험은 동일 시료에 대해 2.5~3 L/min 범위의 유속에서 각각 100 L씩 포집하였으며, 컴팩트 LVS는 3회 반복 포집하였고 시판 LVS는 이전에 성능 평가를 실시⁹⁾ 하였으므로 본 시험에서는 1회만 포집하였다. 시료 포집의 세부사항과 회수율, 변동계수 등을 Table 3 및 Fig. 3에 나타내었다.

시료의 분석결과, 본 연구의 컴팩트 LVS와 시판 LVS는 각각 3회 및 1회 측정에서 내부표준물질의 회수율 범위가 77~102%, 82~91%로 나타나 양 시험간의 전처리 과정은 정도관리의 범위를 만족하였다. 실제 측정값의 범위는 시판 LVS의 TEQ를 100%로 볼 때 컴팩트 LVS는 110~164% 범위로 다소 상회하는 경향을

Table 2. Preliminary spiking test with tap and surface water.

Sample ID	Filtration cartridge	Matrix (volume)	Filtration method	Flow rate (L/min)
Sample A		Tap water (105 L)	Tap pressure	1.5~2.0
Sample B	PUF-ACF(3)-PUF	Surface water (10 L)	Manual pump	< 1.0
Sample C		Surface water (10 L)	Electrical pump	3.4~3.6
Applied Method	Spiking standard (volume) : ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD (1ng) Spiking location : 1st PUF Sample extraction : ASE 300 with toluene (2 times) Analytical method : JIS K 0312 (2005)			

Table 3. Details of validation test of field sample application

Condition	COMPACT-LVS (this study)	Commercial LVS (reference)
Filtration media	PUF-ACF-PUF (30 mm, ID)	PUF (4 layers) (90 mm, ID)
Sample volume	100 L	100 L
Flow rate	< 3.0 L/min	2.5~3 L/min
Sorbent extraction	ASE 300 (160°C, 1,500 psi)	
Analytical method	JIS K 0312 and EPA1613	
CV (%)	20.7 (n=3)	-
Recovery (%)	77~102	82~91

보였으며 평균 TEQ는 134%, 상대표준편차는 20.7% 였다(Fig. 3). 3회의 반복 포집결과 중에서 164%(1차 포집시료)를 제외하면 상대표준편차는 9.4%로서 현장 시료 100 L 포집임을 고려하면 컴팩트 LVS는 기존 포 집장치의 성능과 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단 하였다.

3.3. 고찰

지금까지 연구 사례에 의하면 하천수 또는 해수의 다 이옥신 분석에 PUF를 포집재질로 하여 현장에서 시료 를 추출하는 방법이 스웨덴¹⁰⁾, 일본¹¹⁾ 등에서 적용한

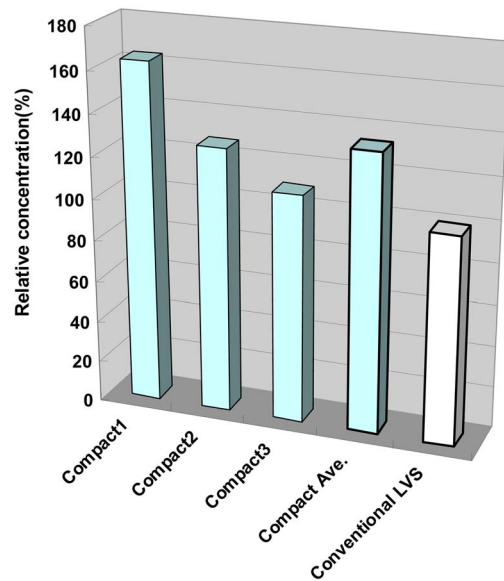
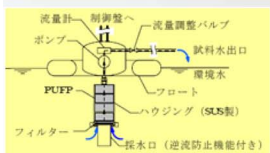


Fig. 3. Relative TEQs between COMPACT-LVS (n=3) and conventional LVS(n=1) for real sample.

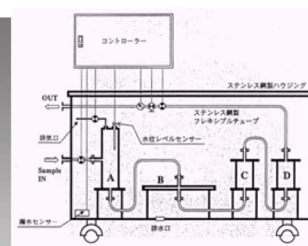
바 있다. 또한 유기염소계 농약의 포집을 위해 ACF를 병행한 사례도 해양¹²⁾에서 적용되어 왔다. 이와 함께 최근에 공식 매뉴얼에 등재된 사례로서 일본의 폐수용 다이옥신 측정 시험규격인 JIS K 0312(2005)⁴⁾에서 허 용한 대용량 포집장치를 배경으로 시판된 제품들은 모

- LVS for reservoir**
- High cost
 - Electric power
 - Reservoir/site limited



Typical LVS

- High cost
- Electric power
- High weights (truck)
- Complex maintenance



LVS for ambient water

- Middle/low cost
- No electric power*
- Light weights (small car)

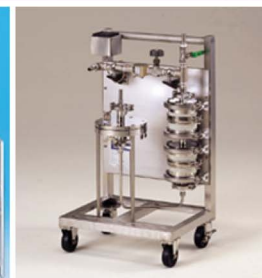


Fig. 4. Strong and weak points of commercially available PUF based large volume sampler.

두 대형 장치로 구성되어 있다(Fig. 4).

이들의 공통적인 한계점은 고가의 장치 구입 비용과 높은 소모품 비용을 요구하는 모델들로서 복잡한 구조로 인한 유지 보수가 어렵기 때문에 1대를 이용한 다지점 샘플링은 현실적으로 불가능하다. 이러한 대형 모델의 또 하나의 단점으로서 적용 범위가 다이옥신에 국한되어 있는 점이며 POPs 물질에 적용을 위해서는 활성탄의 비용이 필수적¹³⁾이나, 대구경의 활성탄 혼합 PUF는 제작이 까다롭고 대구경 활성탄 섬유 역시 상용화된 제품이 거의 없다는 한계점이 있다.

한편, 포집장치의 경량화·컴팩트화와 관련한 사전 검토단계로서 시판의 LV(S(FS-142K, Advantec, Tokyo, Japan)를 이용하여 성능 평가를 통해 현장에서 필요한 최소한의 시스템으로 재구성한 사례⁹⁾를 참고하면 다이옥신 대용량 포집을 위한 적정 PUF는 기존 4개에서 2개로 절감이 가능하였으며 이에 따른 포집장치 소형화가 가능하였다.

이러한 사전 연구를 통해 본 연구는 소형 PUF를 기본 포집 재료로 하되 ASE 혹은 일반적인 속슬렛 추출기에서 연동하여 사용이 가능한 사이즈를 고안하였다. 소형화와 함께 내장펌프 장착으로 고압, 저압의 환경에서 적용 가능하므로 수도꼭지와 하천 환경에서 발전 시설없이 포집이 가능한 점이 특징이며 현장에서 일인 조작이 쉽고 유지보수의 편의성으로 다지점 조사가 용이한 점도 부수적 특징이다. 또한 포집재 소형화에 따른 파과 현상을 보완하고자 활성탄 펠트를 샌드위치 방식으로 장착하였고 다이옥신을 대상으로 실시한 성능 평가 결과는 시판 LV와 동등한 것으로 나타났다. 일반적으로 인증표준물질(CRM)을 이용한 실험실내 반복 측정의 편차가 TEQ 농도로 30% 전후의 범위에서 분포

하는 것을 고려하면 실제 시료에 대한 3회 반복 포집의 평균 측정값이 시판 제품의 측정값에 대해 134%에 해당하는 범위라면 대등한 성능을 가진 것으로 평가할 수 있을 것이다. 아직 PUF-ACF-PUF 구성에서 세부 단계별 포집 효율을 검토하지 않았으므로 보완 재질로 추가한 활성탄 섬유의 포집 기여율은 확인되지 않았으나 본 포집방식의 활용도를 높이기 위해 향후 POPs 물질에 대한 세부적인 적용성 검토를 추가하여 전개할 필요가 있다. 또한 포집부 카트리지의 재질은 조사 목적에 따라 폴리에틸렌, 테플론, SUS등의 재질로 교체하는 것이 가능하므로 다양한 물리화학적 특성을 가진 화합물에 적용 가능성이 기대된다.

4. 결 론

이상과 같이 외국에서 시판된 기존의 다이옥신 전용 대용량 포집장치들의 단점, 한계점을 개선하고 소형·경량이며, 동등한 포집 성능과 편의성 및 확장성을 갖춘 컴팩트 대용량 포집장치 개발과 성능 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소형 포집부로 고안한 PUF-ACF-PUF 방식을 이용한 수도꼭지수(고압수)와 하천수(저압수)의 표준물질 첨가 실험결과 83.2~94.3% 범위의 우수한 회수율을 나타내었다.
2. 실제 시료에 대한 적용 결과, 개발한 COMPACT-LV는 회수율 77~102%에서 3회 반복 포집을 실시한 분석 결과가 시판 제품의 측정값에 대해 평균 134%인 것으로 나타나 동등한 성능을 가진 것으로 판단하였다.
3. 따라서 개발한 COMPACT-LV의 포집재 구성은 우수한 회수율과 대용량 포집에 따른 방법검출한계 개

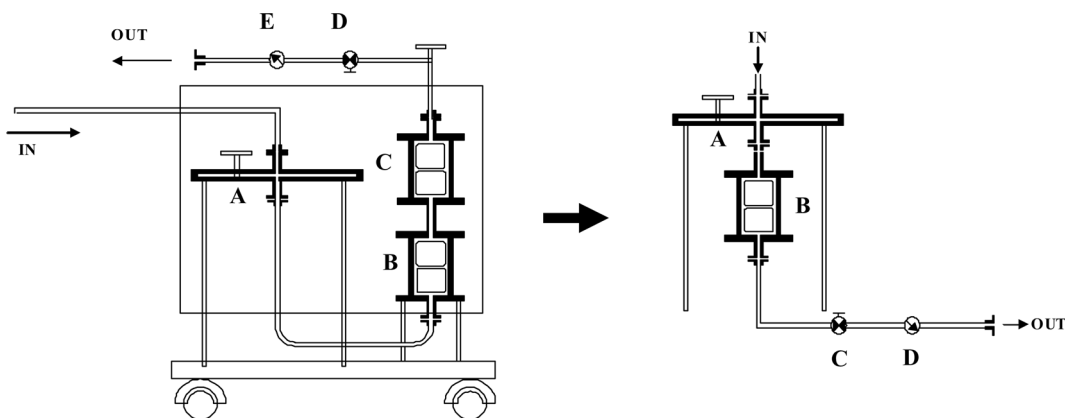


Fig. 5. Simplification of commercially available large volume sampler.

선 효과 및 저비용 고효율 분석의 장점을 가지는 것으로 판단되었다. 향후에도 독자적인 소형 모델 최적화와 성능 시험을 통해 적용 범위 확장성의 평가가 필요하다.

참고문헌

1. Final Act of the Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Program Chemicals, UNEP, Geneva, Switzerland. **2001**, 445.
2. K. Breivik, V. Vestreng, O. Rozovskaya, J.M. Pacyna, *Environmental Science & Policy*. **2006**, 9, 663-674.
3. R. Lohmann, K. Breivik, J. Dachs, D. Muir, *Environmental Pollution*, **2007**, 150(1), 150-165.
4. JIS K 0312, Japanese Industrial Standards Committee (JIS), Tokyo, Japan, **2005**. 43-44.
5. Analytical Manual for Dioxins in Raw and Tap Water, Ministry of Health and Welfare of Japan (MHW), Tokyo, Japan, **1999**. 29.
6. Method 1613, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, **1994**.
7. <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/3545a.pdf>
8. J.W. Choi, J.H. Lee, B.S. Moon, K.H. Baek, *J. Chromatography. A*, **2007**, 1157, 17-22.
9. J.W. Choi, J.H. Lee, B.S. Moon, K. Kannan, *J. Environ. Monit.*, **2008**, 10, 961-965.
10. R. Gotz, P. Enge, P. Friesel, K. Roch, L. O. Kjeller, S. E. Kulp and C. Rappe, *Chemosphere*, **1994**, 28, 64.
11. H.K. Kim, H. Masaki, T. Matsumura, T. Kamei and Y. Magara, *Water. Res.*, **2002**, 36, 4861.
12. M. Kunugi, A. Harashima, K. Fujimori, T. Nakano, CGER-REPORT, ISSN 1341-4356, **2000**, 137.
13. M. Kunugi, K. Fujimori, T. Nakano, *BUNSEKI KAGAKU*, **2006**, 55(11), 835-845.