韓國大氣保全學會誌 第5卷 第2號
J KAPRA 5-2(1989) PP.21~29

# 형광 X 선에 의한 대기 부유분진중의 미량 성분의 측정(I)

## —거름종이 표준시료에 의한 부유분진중 금속성분의 형광 X선 분석—

# Determination of Trace Elements in Atmospheric Dust by X-Ray Fluorescence Spectrometry(I)

## X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Metals in Urban Dust using Standard Materials Prepared by Spotted Filter

이 용 근* 맹 현 재* 이 보 경* 황 규 자**
Young-Keun Lee, Hynn-Jae Mang, Bo-Kyoung Lee, Kyu-Ja Whang

## ABSTRACT

The metals present in atmospheric particulate come from various sources; natural or anthropogenic. Among various metals Fe, Zn, Pb, Cu, and Mn are of particular concern in as much as they are not only present in large quantity, but toxic to human body. A simple, fast, and non-destructive analytical method for these metals in atmospheric particulate was developed and the analytical details were described herein. The method involves the measurements of X-ray fluorescence of sample contained in filters and comparing it with those for standards. The standard filters were prepared by applicating premeasured standard solution to the filters and then drying. The accuracy of the method was tested by analyzing standard reference materials and by independently analyzing samples using a different, previously accuracy-proven method, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and comparing the results obtained. Analytical sensitivities and detection limits of the present method were 62.9 , 178.2, 82.9, 146.1, 37.2, 120.3 cps/$\mu$g/cm$^2$ and 39.0, 35.6, 137.5, 125.9, 182.6, 72.8 ng/cm$^2$ for Fe, Zn, Pb, Cu, Mn, and Ni respectively. The method was applied to Seoul atmospheric particulate and some results were reported.

* 연세대학교 이과대학 화학과(Department of Chemistry, College of Science, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

** 숙명여자대학교 약학대학 제약학과(Department of Manufacturing Pharmacy, College of Pharmacy, Sookmyung Women's University, Seoul 140-132, Korea)

## I. 서 론

대기 부유분진중에 흡착 또는 혼재되어있는 여러가지 유해성 물질, 즉 다중고리 방향족 탄화수소(PAHs)와 음이온들 그리고 중금속 성분들은 인체에 심각한 영향을 미치기 때문에 이들에 대한 관심이 점점 커지고 있다. 특히, 대도시 지역에서는 밀집되어 있는 산업활동과 급속하게 증가하는 자동차 교통량으로 인해 다량의 유해성 물질이 방출되고 있어 커다란 문제가 되고 있다.

이들 유해성 물질중에서 금속성분을 분석하는 방법으로 원자흡광 분광법[1-3] 방출분광법[4,5], 중성자 방사화 분석법[6,7], 형광X선 분석법[8-19]이 많이 이용되고 있다. 그 가운데에서도 원자흡광 분광법과 방출분광법은 신속 정확하고 방해이온의 영향을 비교적 덜 받으며 감도가 좋아서 널리 쓰이고 있으나, 시료를 용액화시키는 산분해 과정이 요구되고 이 과정에서 오염의 위험과 시간의 손실이 뒤따르게 된다. 중성자 방사화 분석법은 편리하고 정확한 방법이지만 특수한 장치와 몇몇 금속에 대해서는 감도가 낮아서 시료의 양이 많이 필요하게 된다.

한편, 형광X선 분석법(X-ray fluorescence spectroscopy, 이하 XRF법)은 시료의 전처리가 불필요하여서 손실이나 오염의 위험이 적고, 분석 시간이 짧으며, 광범위한 원소($^{11}$Na ~$^{92}$U)에 적용할 수 있고, 측정 오차가 적어서 분석값의 객관적인 재현성이 있다. 뿐만아니라 실제 환경 시료와 같이 희귀성이 있어서 보존해둘 필요가 있는 시료에 대해서는 비파괴 분석이 가능한 커다른 장점이 있다. 반면에 XRF법은 절대측정이 어려우므로 검량선을 작성하기 위한 표준 시료가 필요하다. 이러한 이유로 유리 섬유 필터나 각종 membrane필터에 포집된 대기분진중의 금속성분의 분석에 대한 많은 측정예와 표준시료 조제법이 보고되어 있다.

Hwang[8]은 대기 부유분진중 Fe를 정량하기 위해서 Millipore membrane필터로 거른 수산화 철(III)침전을 표준시료로 사용하였고, Shono들[9]은 부유분진중의 Ti, Mn, Fe, Zn등을 정량하기 위하여 그들의 acetylacetate용액을 거름종이에 흡수시켜 말린 다음 평량하여 표준시료를 만들었다. Gilfrich들[10]은 금속용액을 커다란 거름종이에 흡수시켜 말린것을 여러 조각으로 잘라내어 각각 측정한 값들의 평균값으로 검량선을 작성하여 대기시료에 적용하였다. 그리고 Tanaka들[11]은 경원소에 대해서는 금속 증착표준시료(Micro Matter사제)를, 중원소에 대해서는 DDTC(Diethyldithiocarbamate) filter cake나 공침전 표준시료를 사용하여서 분석하였다. 그러나 이들의 표준시료는 고가품이거나, 제작하는 과정이 번거로워 보다 간편하고 정확한 표준시료 제작법이 요구되고 있다.

본 연구에서는 형광 X선 분석법으로 대기부유분진중의 금속원소를 보다 간편, 신속하게 분석하기 위하여 대기시료와 비슷한 조성비를 가지도록 Fe, Zn, Pb, Cu, Mn, Ni의 혼합용액을 점적하여 만든 점적거름종이 표준시료로 이들 원소의 검량선을 작성한 결과 좋은 직선성을 얻었으며, 이 표준시료를 이용하여 서울의 대기 부유분진중의 금속원소를 분석한 결과를 유도결합 플라즈마 방출 분광법(Inductively coupled plasma atomic emission spectromety, ICP-AES)이나 유도결합 플라즈마 질량 분석법(Inductively coupled plasma -Mass spectrometry, ICP-MS)의 결과와 비교하여서, 본 방법의 유용성과 정확성을 확인하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 장치

#### 2.1.1 시약 및 거름종이

표준시료 제작에 사용한 금속표준용액은 Wako제 원자흡광용 Fe, Zn, Pb, Cu, Mn, Ni 표준액(1000 ppm)을 사용했다. ICP-AES법으로 측정할 때 사용한 표준기준 물질(Standard Reference Material, SRM)은 NIST (National Institute of Standards and Technology, U.S.A. 종전의 NBS) SRM No. 1648(Urban particulate matter)과 NIES(National Institute for Environmental Studies, Japan Environmental Agency) SRM No. 8 (Vehicle exhaust particulate)이다.

시료의 용해에 쓰인 산은 특급품을 정제한 질산, 플루오르화수소산과 특급품의 과염소산들이며 모든 증류수는 탈염 정제수를 사용했다.

거름종이는 Rigaku사의 micro carry점적거름종이(지름 1.9cm)를 사용하였다.

#### 2.1.2 장치 및 측정 기기

XRF 분석기는 Rigaku사의 X-ray spectrometer system 3070을 사용하였다. 대기시료의 포집은 Shintak사의 S2형 Low volume air sampler를, 시료의 평량에는 Mettler사의 Model HK60형 Electronic Semi-Microbalance(S.D : ±0.1mg)를 사용하였다. 유도결합 플라즈마 방출분광기는 Labtest사의 Model Plasmascan 710을, 유도결합 플라즈마 질량분석기는 VG Elemental사의 VG plasma guad 2를 사용하였다. 실험에 사용한 용기는 금속성분의 오염을 방지하기 위하여 산처리하여 사용하였다.

### 2.2 시료의 포집 및 표준시료 제작

대기 부유분진의 포집장소는 지상 2m정도의 연세대학교 교문수위실 옥상이며 이곳은 10차선 도로와 인접하여 교통량이 많은 곳이다. 이곳에서 1989년 3월 14일과 16일 사이에 각각 24시간씩 Low volume air sampler로 20 $\ell min^{-1}$로 유지하면서 nitrocellulose membrane filter(Toyo TM 300, $\phi$47mm, pore size 3$\mu$m)위에 포집하였다.

표준시료는 일정 농도비의 금속표준용액을 그림 1과 같이 고안된 점적 거름종이에 10$\mu$l씩 5회 점적하여 말렸으며, 각 표준시료에 포함된 금속의 양은 표1과 같다.

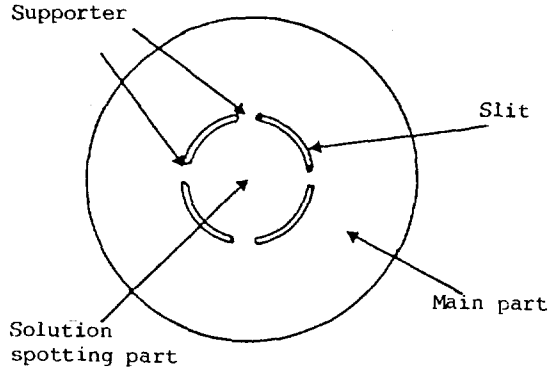


Fig.1 Spot filter

Table 1. Metal contents on each filter paper for standards

| No. | Contents( $\mu$g ) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fe | Pb | Zn | Cu | Mn | Ni |
| 1 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 2 | 0.120 | 0.040 | 0.040 | 0.008 | 0.008 | 0.008 |
| 3 | 3.080 | 1.000 | 1.000 | 0.200 | 0.200 | 0.200 |
| 4 | 15.00 | 5.000 | 5.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 5 | 30.00 | 8.000 | 8.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

2.3 실험법

2.3.1 표준시료 및 대기 부유분진의 형광 X선 분석

제작된 표준시료와 포집된 대기 분진을 전처리 없이 곧바로 표2와 같은 조건에서 X-선 강도를 측정하였다. 공기에 의한 특성 X선의 산란을 막기 위해 X선의 경로는 진공을 유지하였고, 진공중에서 시료의 손실을 막기위해 myler막을 시료 앞뒤에 대고 시료 홀더에 고정하였다. 측정에 사용된 각 금속의 특성X선은 Fe, Zn, Cu, Mn, Ni은 K$\alpha$선을 Pb은 L$\beta$선을 선택하였으며, 필터나 거름종이 자체의 흡수나 산란에 의한 영향들을 보정해주기 위해서 특성 X선 근처의 양쪽에서의 X선 강도를 측정하였다. 각 금속의 특성 X선과 양쪽 바탕의 2$\theta$값은 표3과 같다.

Table 2. Analytical condition for measurement

| | |
|---|---|
| XRF spectrometer | Rigaku 3070 |
| X-ray tube | Target Rh |
| | Voltage 50 Kv |
| | Current 40 mA |
| Atmosphere in X-ray path | Vacuum |
| Analysing crystal | LiF(200) |
| Detector | Scintillation counter |
| Measuring time | peak 40 sec |
| | background 10 sec |

Table 3. Analytical conditions for each element

| Element | Angle(2$\theta$) | | |
|---|---|---|---|
| | Peak | Background | |
| | | low | high |
| Fe | 57.530 | 57.060 | 58.040 |
| Zn | 41.800 | 41.390 | 42.290 |
| Pb | 28.280 | 27.940 | 28.690 |
| Cu | 45.030 | 44.650 | 45.550 |
| Mn | 63.020 | 62.530 | 63.420 |
| Ni | 48.660 | 48.260 | 49.070 |

2.3.2 ICP-AES법과 ICP-MS법에 의한 분석

시료를 산처리하여서 용액으로 만들어 측정하였으며, 산처리 및 분석조건의 신뢰성을 검토하기 위하여 표준기준물질을 같은 조건에서 산분해하여서 그 측정값을 보증값과 비교해 보았다. 산분해하는 방법은 다음과 같다.

먼저 시료를 필터와 함께 50ml 테프론 비이커에 취하고 진한 질산 4ml를 가하여 테프론 뚜껑을 덮은 다음 160℃에서 2시간 정도 가열하였다. 냉각후 과염소산을 2ml가하고 180℃에서 2시간 가열한 다음 맑고 노란 용액이 되면 다시 플루오르화수소산을 1ml가하고 180℃에서 1시간 정도 가열하여 찌게를 완전히 분해한다. 뚜껑을 열고 건고 직전까지 남아 있는 산을 증발시킨다음 실온까지 냉각하고, 0.1N 질산으로 25 ml로 정확하게 묽혔다.

## 3. 결과 및 고찰

3.1 지지체에 의한 영향

시료중 측정원소의 정확한 특성X선 강도를 얻기 위해서는 시료에 대한 1차 X선의 산란이 적어야 한다. 만약 두꺼운 시료의 경우에는 시료로 부터 목적원소의 특성형광 X선과 산란선이 방출되므로 정확한 목적원소의 X선 강도를 얻기 어렵다.

본 연구에서는 이와 같은 바탕값을 감소시켜서 검출 감도를 향상시키기 위해서 몇가지 시료 지지체에 대하여 검토하였다. membrane 필터위에 포집된 부유분진 시료를 그대로 시료 홀더 (Cu-Zn합금에 Cr도금)에 올려 놓았을 때와, 시료밑에 10 mm 두께의 아크릴판이나 지름 4 cm의 속빈 알루미늄컵 (3 mm 두께)을 시료 지지체로 하여 시료홀더속에 넣고 각 측정원소의 X선 강도를 측정한 결과를 표 4 에 나타내었다. 표 4 에서 알 수 있듯이 순도가 높은 속빈 알루미늄컵을 시료 지지체로 사용하였을 때가 바탕값이 가장 작은것을 알 수 있다. 즉, 속빈 알루미늄컵을 시료 지지체로 사용하므로써 X선관으로 부터의 1차 X선의 시료에 의한 산란을 감소시킬 수 있었다. 순도가 높은 알루미늄을 사용하는 까닭은 시료를 투과한 X선이 다시 시료 홀더의 안쪽 벽에 닿아서 시료 홀더로 부터 방출되는 형광 X선을 대부분 흡수하므로서 홀더에서 나오는 형광 X선의 검출을 방지하게 된다. 시료 홀더는 Cu-Zn합금에 Cr을 도금한 것이므로 Cr-K$\alpha$선이 방해할 가능성이 있으나 홀더 안에 순도 높은 알루미늄컵을 시료 지지체로 사용하여서 위와 같은 방해를 방지할 수 있게 된다. 한편, Al-K$\alpha$선도 발생되지만 이는 Cr-Kd선에 비하여 투과력이 작으므로 시료의 뒷쪽에서 투과할 수 없게 된다. 따라서 본 실험에서는 시료 지지체로서 속빈 알루미늄컵 지지체를 사용하여 측정 원소의 X선 강도를 측정하였다.

Table 4. Effect of substrate on XRF analysis

| Element | A | | B | | C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_N$ | $I_P$ | $I_N$ | $I_P$ | $I_N$ | $I_P$ |
| Fe | 1.614 | 1.667 | 0.098 | 0.301 | 0.076 | 0.113 |
| Zn | 13.599 | 13.799 | 0.004 | 0.725 | 0.002 | 0.106 |
| Pb | 0.001 | 0.226 | 0.009 | 3.865 | 0.000 | 0.226 |
| Cu | 0.036 | 0.128 | 0.054 | 0.564 | 0.017 | 0.105 |
| Mn | 0.004 | 0.027 | 0.000 | 0.101 | 0.001 | 0.001 |
| Ni | 0.579 | 1.129 | 0.087 | 0.444 | 0.033 | 0.101 |

Unit : kcps
A : sample holder
B : acryl plate (10 ㎜ thick)
C : aluminium cup (3 ㎜ thick)

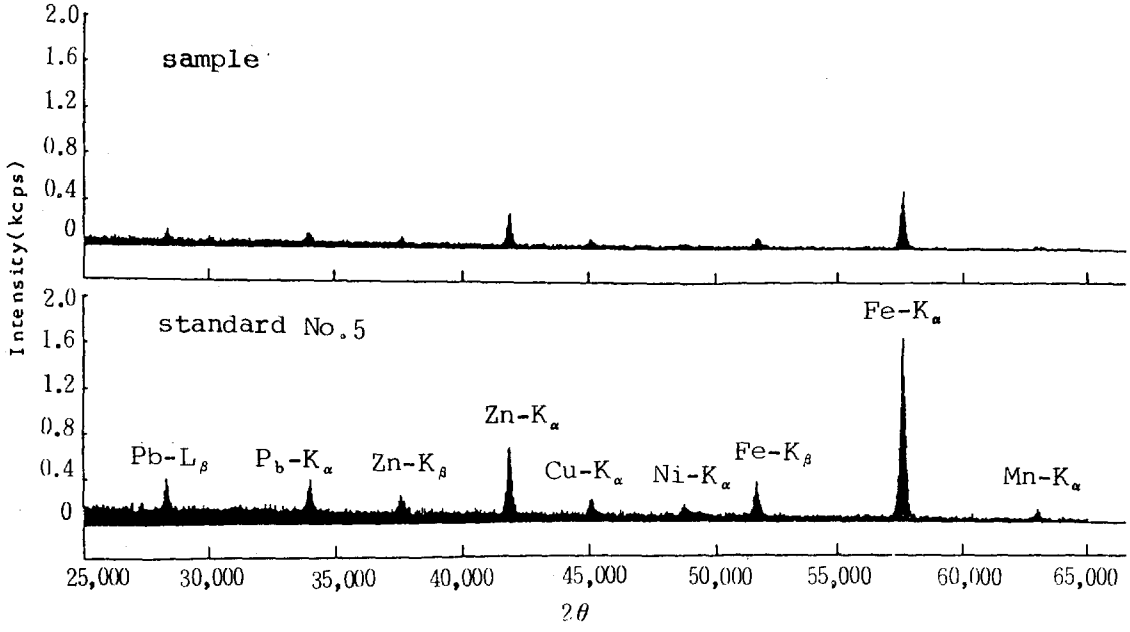


Fig. 2 X-ray spectrum for standard and sample

### 3.2 보정 및 검량선의 작성

시료와 표준시료는 금속의 양이 매우 적고, 두께가 얇을 뿐만이 아니라 금속의 조성비가 서로 비슷하므로 그림 2에 나타냈듯이 그 matrix가 유사하다. 따라서 matrix보정은 필요하지 않았으며, 단지 거름종이나 필터 자체의 흡수나 산란에 의한 바탕값의 보정만이 요구되었다. 바탕보정은 그림3에서 보인 것처럼 $2\theta$에서의 X선 강도(Peak intensity, $I_P$)에서

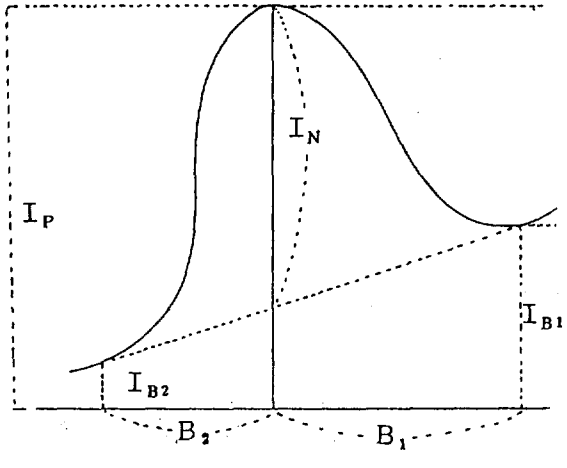


Fig.3 The method for background correction $I_N = I_P - (I_{B1} \cdot B_2 + I_{B2} \cdot B_1) / (B_1 + B_2)$ $I_N$ : Net intensity, $I_P$ : Peak intensity, $I_B$ : Background

양쪽 바탕값(Background intensity, $I_B$)의 중량평균을 빼주었다. 그 결과 검량선의 직선성이 향상되었으며, 특히 미량으로 존재하는 Cu, Mn, Ni에 대해서는 바탕보정을 하지 않으면 큰 영향을 미치게 되므로 미량 금속일수록 바탕보정이 필수적임을 알았다. 보정해준 값(Net intensity, $I_N$)을 가지고 작성한 검량선은 그림 4과 같으며 각각의 금속에 대해서 직선성은 $r > 0.995$이상의 좋은 값을 얻었다.

### 3.3 감도 및 검출한계

본 연구에서 감도(sensitivity)는 표준시료로부터 얻은 특성 X선의 강도(단위 cps)와 표준시료중 금속의 단위 면적당 질량(단위 $\mu g/cm^2$)에 의해 작성된 검량선의 기울기로 정의하였다.[9,7,21] 그 결과는 표5와 같으며, K$\alpha$선을 특성 X선으로 선택한 다섯가지 금속에 대해서는 원자 번호가 증가함에 따라 감도가 커짐을 알 수 있었다. 이것은 원자번호가 증가하면 형광 수율(fluorescent yield)[8,21]이 커져서

Table 5. Sensitivities and limits of detection

| Element | Sensitivity | Limit of detection |
|---|---|---|
| Fe | 62.9 | 39.0 |
| Zn | 178.2 | 35.6 |
| Pb | 82.9 | 137.5 |
| Cu | 146.1 | 125.9 |
| Mn | 37.2 | 182.6 |
| Ni | 120.3 | 72.8 |

Sensitivity : cps/$\mu g/cm^2$
Limit of detection: ng/$cm^2$

금속의 일정양에 대한 X선 강도가 증가하기 때문으로 생각된다. 한편, 중금속인 Pb은 재현성을 얻기 위해 상대적으로 강도가 약한 L$\beta$선을 특성 X선으로 선택하였으므로 감도가 Zn, Cu, Ni보다도 낮았다.

검출 한계는 일반적으로 사용되어온 3$\sigma$법[19,21]으로 다음식을 이용하여 구하였다.

$N_L \geq N_B + 3\sigma_B$

$\sigma_B$ : Standard deviation of background

$N_B$ : Background intensity of a standard

$N_L$ : Limit of detection

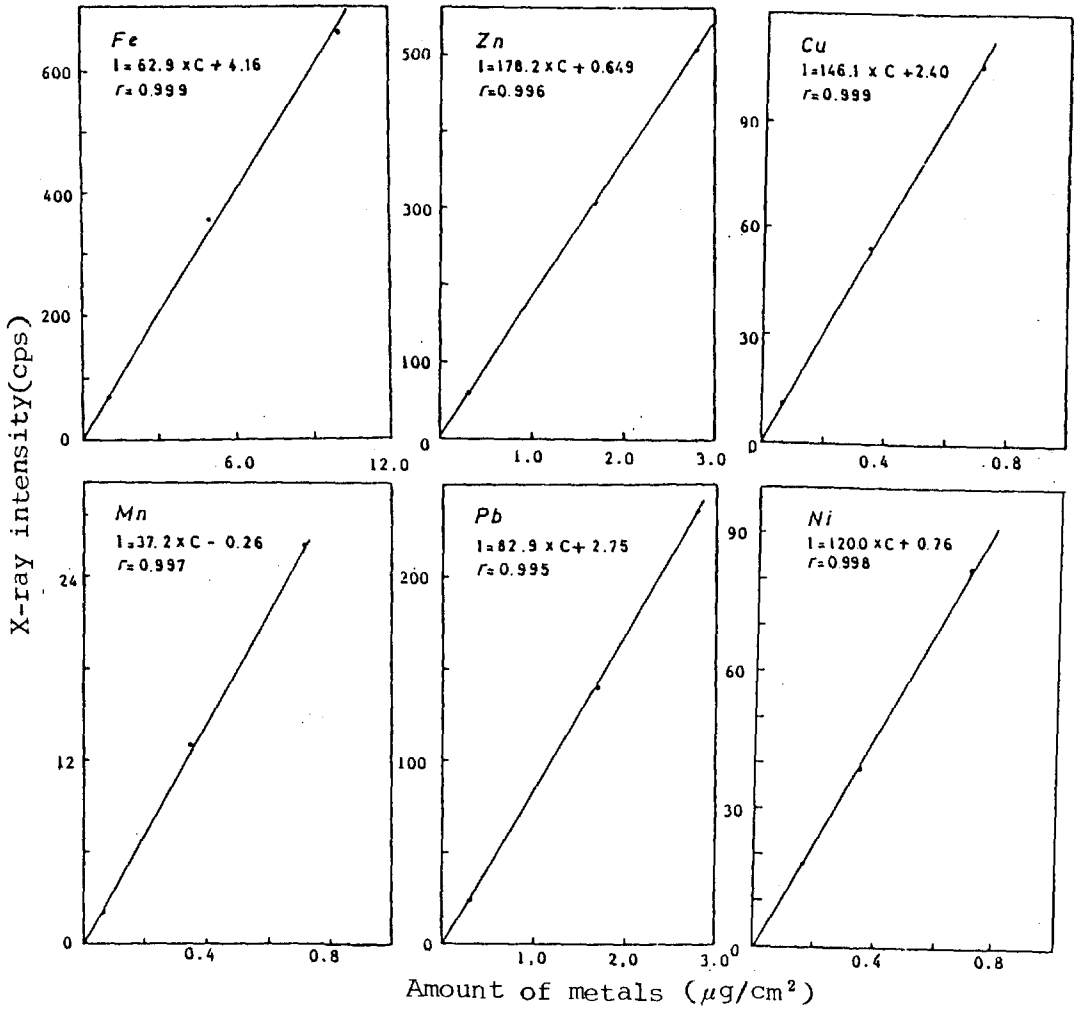


Fig.4 Caliblation curves for Fe, Zn, Cu, Mn, Pb and Ni

검출한계는 감도가 증가함에 따라 향상되는 일반적인 경향과 잘 일치하지만, 또 다른 중요한 요인인 바탕값에 의한 영향도 크게 나타났다. 표 5에서와 같이 Fe의 검출한계가 Pb, Cu보다 더 낮은 것은 Fe의 낮은 바탕값의 영향 때문이다.

### 3.4 형광 X선 분석법과 ICP-AES, ICP-MS에 의한 측정값의 비교

거름 종이 표준시료를 이용한 부유분진중 금속성분의 형광X선 분석값의 신뢰성을 검토하기 위하여 X선 강도의 측정이 끝난 시료를 2.3.2에 따라 산분해하여 ICP-AES나 ICP-MS로 금속의 함량을 측정한 결과를 표 6에 나타내었다.

Table 6. Comparison of XRF results of suspended particulates with ICP

| Element | Sample 1 | | | Sample 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | XRF | ICP | XRF/ICP | XRF | ICP | XRF/ICP |
| Fe | 758 | 803 | 0.98 | 1158 | 1042 | 1.11 |
| Zn* | 203 | 235 | 0.86 | 408 | 428 | 0.95 |
| Pb | 243 | 272 | 0.89 | 496 | 481 | 1.03 |
| Cu | 30 | 26 | 1.13 | 41 | 33 | 1.03 |
| Mn* | 31 | 26 | 1.19 | 49 | 40 | 1.22 |
| Ni | 31 | 37 | 0.84 | 40 | 36 | 1.11 |

Conc. unit : $ng/m^3$

* measured by ICP-MS

또한 산분해 조건을 검토해 보기 위하여 표준기준물질(SRM)로서 NIST No. 1648 과 NIES No. 8을 같은 방법으로 산분해하여 목적원소의 측정값을 그 보증치와 비교하였다. 그 결과는 표 7과 같이 비교적 잘 일치하는 값을 얻었다. 따라서 점적거름종이 표준시료에 의한 형광 X선 분석법은 대기부유분진중 미량금속성분의 보다 신속 간편한 측정법으로 유용함을 확인하였다.

Table 7. Concentrations of metals in SRMs

| Element | NIST[a] | | NIES[b] | |
|---|---|---|---|---|
| | A | B | A | B |
| Fe | 391000±1100 | 36995±2141 | 4850±500** | 4420±44 |
| Zn | 4760±140 | 4517±243 | 1010±40 | 1008±298 |
| Pb | 6650±80 | 6373±383 | 223±3 | 221±7 |
| Cu | 609±27 | 663±119 | 67±1.1 | 67±2 |
| Mn | 860* | 727±39 | 75±6.6* | 67±1 |
| Ni | 82±3 | 80±11 | 19±0.9 | 21±3 |

Conc. unit : $\mu g/g$

a : National Institute of standards and Technology(formerly National Bureau of Standards)

b : National Institute for Enveronmental Studies (Japan Environment Agency)

A : Certified values,

B : The results obtained in this work by ICP-AES

* : Uncertified value, ** May not homogeneous

## 4. 결 론

대기 부유분진중의 미량금속 성분을 X선 형광분석법으로 보다 간편하게 측정하기 위하여 점적거름종이 표준시료를 제작하여 그 유효성을 검토하고 대기 부유분진 시료에 적용하여 그 실용성을 검토하였다.

본 연구에서는 비교적 단시간 내에 특별한 기구를 쓰지않고 표준 시료를 간편하게 조제함으로써 대기 부유분진중의 Fe, Zn, Pb, Cu, Mn 및 Ni의 5가지 금속원소를 신속 간편하고 정확하게 정량할 수 있었다. 한편, 거름종이위에 포집된 대기 부유분진과 같이 분석대상이 되는 시료의 두께가 얇은 경우에 속빈 알루미늄컵을 시료 지지체로 사용하면 Fe, Zn, Pb, Cu, Mn원소에 대한 matrix의 보정이 불필요하였다.

또한 혼합 금속 표준용액을 거름종이에 점적하여 제조된 금속 표준시료로부터 작성된 검량선은 좋은 직선성을 나타내었다. 그리고 XRF법과 ICP-AES법으로 측정한 분석값은 모두 잘 일치 되었으므로 본 법에 의해 대기 부유분진중의 금속성분을 충분히 높은 정밀도로 간편하게 분석할 수 있음을 확인할 수 있었다.

이 논문은 1989년도 한국과학재단 목적기초연구지원( 2차년도 )으로 이루어졌음.

( 원고접수 '89. 9. 4 )

## 참 고 문 헌

1. George T., (1967), Determination of traces of lead in air by atomic absorption spectrometry, Anal. Chem., 39, 4, 427 ~ 432.
2. Burnham, C.D., Moore, C.E., Kanabrocki, (1969), Determination of lead in airborne

particulates in Chicago and cook country, Illinois by atomic absorption spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 3, 5, 472 ~ 475.
3. 이용근 외 3인(1988), 이단 필터 샘플러에 의한 대기 부유분진의 포집 및 금속 성분의 계절별 거동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4, 2, 20~27.
4. Hasegawa, T., Sugimae, A., (1971), Emission spectrographic determination of trace metals in airborne particulates, Bunseki Kagaku, 20, 7, 840 ~ 845.
5. Sugimae, A., Hasegawa, T., (1973), Emission spectrographic determination of trace metals in airborne particulates collected on a membrane filter, ibid, 22, 1, 3 ~ 9.
6. Hammerle, R.H., et al., (1973), Test of X-ray fluorescence spectrometry as a method for analysis of the elemental composition of atmospheric aerosols, Anal. Chem., 45, 11, 1939 ~ 1940.
7. Davis, D.W., et al., (1972), Filter attenuation corrections for the X-ray fluorescence analysis of atmospheric aerosols, ibid, 49, 13, 1990 ~ 1993.
8. Hwang, J.Y., (1970), Determination of atmospheric iron particulates by X-ray fluorescence spectroscopy, Talanta, 17, 1, 118 ~ 121.
9. Shono, T., Shinra, K., (1969), Determination of metals in airborne dust by fluorescent X-ray spectrometry with filter paper technique, Bunseki Kagaku, 18, 1032 ~ 1034.
10. Gilfrich, J.V., Burkhalter, P.G., Birks, L.S., (1973), X-ray spectrometry for particulate air pollution-A quantitative comparison of techniques, Anal. Chem., 45, 12, 2002 ~ 2009.
11. Tanaka, S., Tsubouchi, T., Hashimoto, Y., (1982), Aerosol sampling with two stage filter sampler using nuleopore filters in series and X-ray fluorescence analysis, J. Japan Soc. Air. Pollut., 17, 5, 377 ~ 385.
12. Iwatsuki, M., et al., (1984), X-ray analysis of airborne particulates collected by an Andersen sampler. Compound and elemental distributions vs. particle size of laboratory particulates, Environ. Sci. Technol., 18, 812 ~ 822.
13. Kunugi, M., Murata, M., (1988), Determination of carbon in aerosol by X-ray fluorescence spectrometry, Anal. Sci, 4, 3, 303 ~ 306.
14. Bowman, H.R., Conway, J.G., Asaro, F., (1972), Atmospheric lead and bromine concentration in Berkeley, Calif. (1963 ~ 70), Environ. Sci. Technol. 6, 6, 558 ~ 560.
15. Luke, C.L., et al. (1972) X-ray spectrometric analysis of air pollution dust, ibid, 6, 13, 1105 ~ 1109.
16. 大野勝美 외 5인, (1977), 大氣中浮遊粒子狀物質の螢光X線分析の標準化への檢討, 公害と對策, 13, 2, 20~27.
17. Chakravorty, R., Grieke, R.V., (1982), Coprecipitation with iron hydroxide and X-ray fluorescence analysis of trace metals in water, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 11, 67 ~ 80.
18. Himi, Y., Muramatsu, T., (1977), Determination of metals in airborne dust by fluorescent X-ray spectrometry, J. Japan. Soc. Air. Pollut., 10, 3, 49 ~ 56.
19. Birks, L.S., (1977), Predicting absolute sensitivity and limst of detection for X-ray analysis of pollution samples, Anal. Chem., 49, 11, 1505 ~ 1507.
20. Tertian, R., Claisse, F., (1982), Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis, 301 ~ 302, Heyden, London.
21. Birks, L.S., (1969), X-ray spectrochemical analysis, 2nd ed., 81 ~ 82, Interscience Publishers, London.