

Target Transformation Factor Analysis에 의한 겹침 X-선 형광 스펙트라의 정량적 해석

金昇源* · 李 澈 · 崔相元† · 姜煥台‡

한양대학교 화학과

†여수수산대학 화학공학과

‡국립문화재연구소

(1992. 4. 28 접수)

A Quantitative Interpretation of the Overlapped X-Ray Fluorescence Spectra by Target Transformation Factor Analysis

Seungwon Kim*, Chul Lee, Sang Won Choi†, and Hyung Tae Kang‡

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

†Department of Chemical Engineering, Yosu Fisheries University, Yosu 550-180, Korea

‡National Research Institute of Cultural Properties, Seoul 110-050, Korea

(Received April 28, 1992)

요 약. 겹쳐 나타나는 X-선 형광 스펙트라에서 얻은 다변수 데이터를 해석하기 위하여 다변수분석법인 인자분석법을 적용하였다. Pb와 As의 피크가 겹쳐 있는 11개 표준시료의 X-선 형광 스펙트라를 파장분산 형기기로 33.50~34.50°에서 측정하였다. 8개 시료의 피크세기로 데이터 매트릭스를 구성하고 AFA(Abtract Factor Analysis)를 수행하였다. 그 결과 인자의 수가 3으로 나타났으며 표준시료에 함유된 8개 원소로 타겟 테스트한 결과 Pb, As 및 Cu로 판명되었다. 농도 기지인 시험시료에서 상기 원소들의 농도를 피크의 겹침에 무관하게 TTFA(Target Transformation Factor Analysis)에 의해 결정하였다.

ABSTRACT. Multivariate analysis such as factor analysis was applied to interpret multivariate data, which were obtained from the overlapped X-ray fluorescence spectra. X-ray fluorescence spectra of 11 reference samples were obtained by the wavelength dispersive spectrometer at a specified range of angle such as 33.50~34.50°. The data matrix was made from the spectra of 8 samples. The results of abstract factor analysis gave three factors. By the target testing with 8 elements contained in the reference samples, the three factors were found to be Pb, As and Cu. The concentration of these elements in the test samples was determined by target transformation factor analysis regardless overlapping individual peaks.

서 론

분석기기에 의해 시료로부터 얻은 스펙트라에서 각 성분원소의 특성피크가 스펙트라의 전 영역에 나타나지만 가장 큰 세기의 피크로부터 시료속에 함유된 성분원소의 함량을 결정하고 있다. 이때 성분원소의 주 피크가 다른 성분원소의 피크와 겹쳐 나타날 때에는 스펙트라의 다른 피크 세기로 성분원소의 함량을 결정하거나 또는 분리조건을 변화시

키는 따위의 화학적 방법과 혹은 다른 기기적 방법으로 피크를 상호분리한 후 성분원소의 함량을 결정해야만 한다. 스펙트라에 대한 정보의 손실을 막고 겹침스펙트라의 분리 및 해석을 위하여 다변수분석법(multivariate analysis) 중 인자분석법(factor analysis)이 개발되어 다방면에서 응용되고 있다¹⁻³.

인자분석법은 시료에서 측정된 스펙트라로부터

시료속에 함유된 성분의 수를 결정하는데 적용된다. 성분의 수를 결정하기 위한 인자분석법을 특히 AFA (Abstract Factor Analysis)^{4,5}라 하며 패턴인자법^{6,7} 중에서 주성분분석법^{8,9}과 유사하다. 또한 AFA의 결과를 이용하는 TTFA(Target Transformation Factor Analysis)^{10,11}는 서로 겹쳐 나타나는 스펙트라에 순수한 성분의 스펙트라를 타겟 테스트함으로써 그 성분이 실제 인자인지의 여부를 확인할 수 있고, 스펙트라의 겹침에 무관하게 성분원소의 함량을 결정할 수 있으며 혼합스펙트라를 각 성분별 스펙트라로 분리할 수 있는 방법이다.

용매와 용질의 변화에 따른 양성자의 NMR shift를 측정하여 shift를 일으키는 parameter의 수를 찾고 용매나 용질의 변화에 따른 shift의 정도를 예측하는 연구^{12,13}, 유기물의 가열과정에서 얻은 FT-IR 스펙트라로부터 유기물의 상전이에 관한 연구¹⁴, 혼합물의 FT-IR 스펙트라로부터 잡음(noise)을 제거하여 순수한 스펙트라를 얻는 연구¹⁵ 등에 AFA와 TTFA가 널리 응용되고 있다.

본 연구에서는 여러 시료의 X-선 형광 스펙트라에서 얻은 피크세기로부터 데이터 매트릭스를 만든 다음 AFA와 TTFA를 적용함으로써 시료속에 함유된 성분의 수를 결정하고 X-선 형광 스펙트라에서 그 특성 피크가 상호 겹쳐 나타나는 Pb와 As의 농도를 결정하고자 하였다.

인자분석법(Factor Analysis)

Abstract Factor Analysis(AFA). 시료에서 측정한 스펙트라로부터 데이터 매트릭스를 구성하면 식 (1)과 같이 행 매트릭스 $[R]$ 과 열 매트릭스 $[C]$ 로 표시할 수 있다.

$$[D]=[R][C] \quad (1)$$

데이터 매트릭스 $[D]$ 와 이를 전환시킨 전환매트릭스(transposed matrix) $[D]^T$ 의 곱으로부터 분산-공분산 매트릭스 $[C_0]$ 를 구성하고 식 (2)에 의해 고유벡터의 계수 매트릭스 $[K]$ 를 구한 후 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 에 포함된 행 매트릭스 $[R]$ 과 열 매트릭스 $[C]$ 를 식 (3), (4)에 의해 각각 구할 수 있다¹⁶

$$[K]^{-1}[C_0][K]=\lambda_j \delta_{jk} \quad (2)$$

λ_j : eigenvalue, $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n$

$$\delta_{jk} : \text{Kronecker delta} = \begin{cases} 0 & \text{if } j \neq k \\ 1 & \text{if } j = k \end{cases}$$

$$[R]_{obs}=[U]=[D][K] \quad (3)$$

$$[C]_{obs}=[K]^{-1} \quad (4)$$

$[R]_{obs}$, $[C]_{obs}$ 는 원 데이터 매트릭스에 포함된 추상적인 행과 열 매트릭스으로써 물리적인 의미를 갖지는 않는다. 원 데이터 매트릭스가 포함하고 있는 인자의 수 만한 행과 열로 각각 구성된 $[R]_{obs}$ 와 $[C]_{obs}$ 를 곱해주면 추상적인 데이터 매트릭스 $[D]_{obs}$ 가 계산되고 이는 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 와 거의 같다.

AFA에서 사용한 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 와 계산되어진 데이터 매트릭스 $[D]_{obs}$ 의 관계에는 3가지 오차가 있다¹⁶. 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 에 포함된 오차를 RE(real error)라 하고, $[D]$ 와 $[D]_{obs}$ 의 차이에 기인하는 오차를 XE(extracted error)라 하며 $[D]_{obs}$ 에 포함된 오차를 IE(imbedded error)라 한다. 3가지 오차는 데이터 매트릭스에 포함된 인자의 수, 즉 성분의 수를 결정하는 방법으로 사용되며 식 (5)~(7)과 같다.

$$RE = \left[\sum_{j=n+1}^x \lambda_j / y(x-n) \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$XE = \left[\sum_{j=n+1}^x \lambda_j / yx \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$IE = \left[(RE)^2 - (XE)^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

이 때 λ_j 는 고유값을 나타내며 x 는 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 의 행 또는 열의 수 중 작은 것을 나타내고 y 는 큰 것을 나타낸다. n 은 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 에 함유된 인자의 수를 나타낸다.

여기서 RE는 실험오차를 기초로 한 것으로 RE 값이 실험오차와 일치할 때의 n 을 인자의 수로 결정하는 방법이다. 만약 실험오차를 알 수 없을 때에는 IE값을 이용해 인자의 수를 구하는 방법이 있다. 이것은 인자의 수 n 을 하나씩 증가시켰을 때 IE값이 갑자기 감소하는 때를 인자의 수로 결정하는 방법이다. 이는 실험오차에 대한 사전정보없이 인자의 수를 결정할 수 있고 인자의 수가 결정되면 이 때의 RE값이 실험오차와 거의 일치하므로 실험오차를 찾을 수 있는 방법이기도 하다. 또한 반경

형적인 함수인 IND 함수(indicator function)를 식 (8)과 같이 정의하고 IND 함수값이 최소일 때의 n 을 인자의 수로 결정하는 방법이 있다¹⁷.

$$\text{IND} = \text{RE}/(x-n)^2 \quad (8)$$

또 연속적인 고유값의 비를 식 (9)로 계산하여 그 비가 최대일 때의 n 을 인자의 수로 결정하는 방법이 사용되고 있다¹⁸.

$$\text{successive ratio of eigenvalues} = \lambda_n/\lambda_{n+1} \quad (9)$$

Target Transformation Factor Analysis(TTFA). AFA에서 구한 추상적인 해 $[R]_{\text{abs}}$, $[C]_{\text{abs}}$ 가 물리적 의미를 갖도록 하고 데이터 매트릭스에서 인자로 작용하는 성분을 알아보기 위해서는 TTFA를 수행해야 한다.

TTFA를 수행하기 위해서는 먼저 transformation matrix $[T_f]$ 를 식 (10)과 같이 구성한다.

$$[T_f] = [\lambda]^{-1} [R]_{\text{abs}}^T [\bar{R}] \quad (10)$$

이때 $[\bar{R}]$ 는 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 에 포함되어 있으리라 예측되는 성분의 실제값(농도, 흡광도, 피크세기) 등이다.

Transformation matrix $[T_f]$ 를 이용하여 $[R]_{\text{abs}}$, $[C]_{\text{abs}}$ 는 물리적 의미가 있는 $[\bar{R}]$, $[\bar{C}]$ 로 식 (11), (12)에 의해 전환된다.

$$[\bar{R}] = [R]_{\text{abs}} [T_f] \quad (11)$$

$$[\bar{C}] = [T_f]^{-1} [C]_{\text{abs}} \quad (12)$$

이때 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 에 포함되어 있으리라 예측되는 각 성분의 실제값(true vector) $[\bar{R}]$ 를 타겟 테스트함으로서 물리적 의미가 있는 값(predicted vector) $[\bar{R}]$ 를 계산하였으며 $[\bar{R}]$ 와 $[\bar{R}]$ 사이에는 3가지 오차관계가 성립한다⁴. 3가지 오차는 AET(apparent error in the target test vector), REP(real error in the predicted vector) 및 RET(real error in the target test vector)이며 식 (13)~(15)와 같이 계산된다.

$$\text{AET} = \left[\sum_{i=1}^r \frac{(\bar{r}_i - \bar{r}_i)^2}{r} \right]^{1/2} \quad (13)$$

$$\text{REP} = (\text{RE})_n \cdot (T_f^T T_f)^{1/2} \quad (14)$$

$$\text{RET} = [(\text{AET})^2 - (\text{REP})^2]^{1/2} \quad (15)$$

r 은 원 데이터 매트릭스 $[D]$ 의 행의 수이고 \bar{r}_i 는 인자로서 예측되는 성분의 실제값 $[\bar{R}]$ 에서 i 번째의 값을 나타내며 \bar{r}_i 는 타겟 테스트함으로 예측된 $[\bar{R}]$ 의 i 번째 값을 나타낸다. $(\text{RE})_n$ 은 인자의 수가 n 일 때 AFA에서 계산되어진 RE(real error)값이며 T_f 는 transformation matrix $[T_f]$ 에서 각 성분에 해당하는 transformation vector를 나타낸다.

AET, REP 및 RET를 구하여 예측되는 성분이 실제 데이터 매트릭스 속에 들어있는 인자인지의 여부는 SPOIL값으로 판정한다.

$$\text{SPOIL} = \frac{\text{RET}}{\text{REP}} \quad (16)$$

SPOIL값이 0~3이면 인자이고, 3~6이면 인자일 가능성이 크며 6 이상은 인자가 아닌 것으로 판정한다. 이것은 다소 임의적인 판단기준이나 Malinowski 등에 의해서 많이 응용되고 있다⁴.

미지의 시료로부터 얻은 데이터 $[D]_{\text{samp}}$ 를 사용하여 물리적인 의미가 있는 $[\bar{R}]_{\text{samp}}$ 매트릭스(대개 농도)를 식 (18)로서 계산할 수 있다.

$$[\bar{R}]_{\text{proj}}^T = ([C]_{\text{abs}} [C]_{\text{abs}}^T)^{-1} [C]_{\text{abs}} [D]_{\text{samp}}^T \\ = [\lambda]^{-1} [C]_{\text{abs}} [D]_{\text{samp}}^T \quad (17)$$

$$[\bar{R}]_{\text{samp}} = [\bar{R}]_{\text{proj}} [T_f] \quad (18)$$

실 험

농도를 알고 있는 11개 표준시료를 MBH materials Ltd.에서 구입하였다. 이들 표준시료는 MBH Reference Materials Ltd.에서 제작하였고 MBH Analytical Ltd., Brammer Standard Company Inc. 및 Center Technique des Industries de La Fonderie에서 A.A.S와 ICP로 함유된 성분원소의 농도를 보증하고 있다. 이들 시료는 X-선 형광분석에서 성분의 정성 및 정량분석을 위한 표준물질(standard materials)로 실제 사용되고 있다. 이들 11개 시료에 대하여 Table 1과 같은 조건에서 과장분산형 기기로 X-선 형광 스펙트라를 얻었다. 이때 회절각 2 θ 가 10~64° 범위에서 0.05° 간격으로 각각 2초동안 피크 세기를 측정하였다.

Table 1. Experimental conditions of X-ray fluorescence analysis

Instrument : X-ray fluorescence spectrometer (Rigaku, Model 3511)
Target : ^{45}Rh
X-ray tube voltage : 45 KV
Filament current : 40 mA

본 연구에서는 Pb의 $L_{\alpha 1}$ 의 특성피크가 33.92° , As의 K_{α} 의 특성피크가 33.98° 에서 나타나 두 원소의 정성 및 정량이 곤란하므로 피크가 서로 겹쳐 나타나는 Pb와 As의 두 원소의 정량을 시도하였다. 상기의 실험조건에서 약 0.1° 정도의 피크이동이 나타나므로 이에 무관하게 두 원소의 피크가 상호

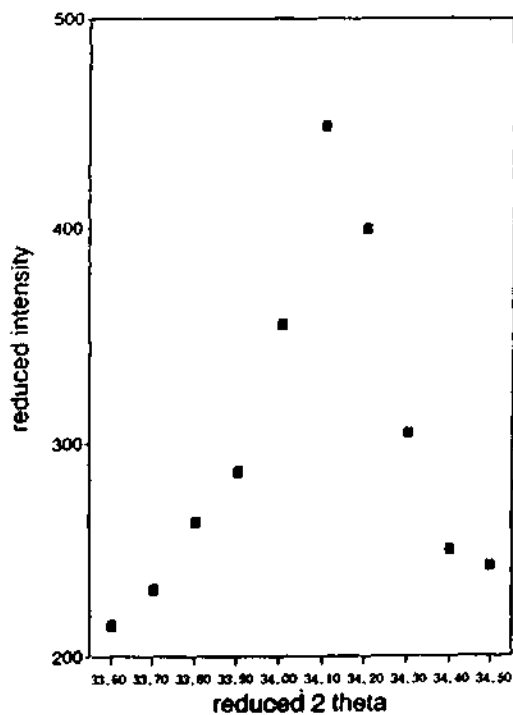


Fig. 1. Reduced X-ray fluorescence spectra at $33.50^\circ \sim 34.50^\circ$ for CC 881 used as a reference sample.

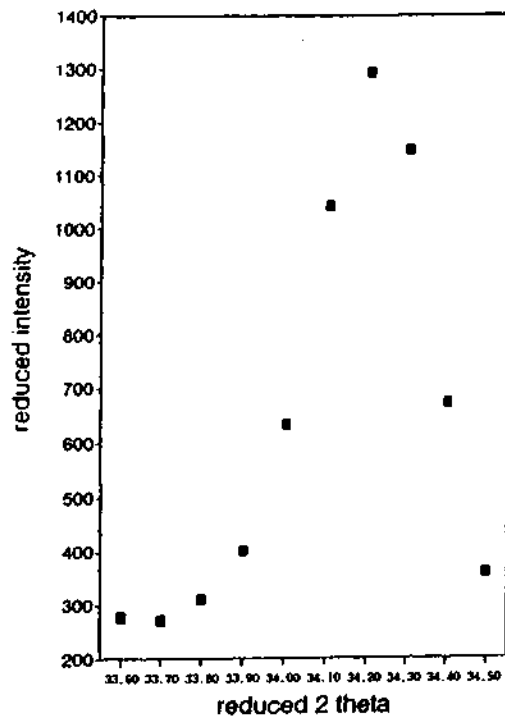


Fig. 2. Reduced X-ray fluorescence spectra at $33.50^\circ \sim 34.50^\circ$ for UE 13-1 used as a test sample.

Table 2. Intensity data of 11 samples. 2θ ($33.50^\circ \sim 34.50^\circ$) was divided into 10 parts

Sample	2θ 33.60	33.70	33.80	33.90	34.00	34.10	34.20	34.30	34.40	34.50
CC 412	203	216	216	235	323	379	310	302	224	184
CC 881	214	231	263	287	355	448	399	305	250	242
CC 937	302	498	989	2072	2945	2671	1375	827	553	375
TB 1 B	166	184	188	256	344	340	301	237	169	189
TB 3 C	163	166	183	182	195	236	212	173	191	187
TB 4 C	172	182	214	167	196	187	184	157	171	189
TB 2 A	161	166	206	208	245	247	222	187	163	170
UE 20-1	249	260	277	524	966	1495	1700	1166	542	438
UE 13-1	276	271	309	402	634	1041	1292	1147	672	360
UZ 50	217	220	238	324	513	824	995	883	515	306
UZ 53	193	203	226	217	222	229	258	241	204	202

점쳐 나타나는 $33.50\sim 34.50^\circ$ 구간의 X-선 세기를 측정된 후 0.1° 간격으로 더하여 환산된 X-선 형광 스펙트라를 얻었다. 표준시료로 사용한 CC881과 시험시료로 사용한 UE13-1에서 측정된 피크의 세기로 부터 얻은 환산된 X-선 형광스펙트라를 Fig. 1, 2에 각각 나타내었다. 11개 시료에서 측정된 피크의 세기로 부터 얻은 환산된 X-선 형광 스펙트라의 데이터를 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

11개 시료로 부터 얻은 회절각에 대한 환산된 X-선 형광 스펙트라의 데이터 중 8개 시료의 스펙트라로 데이터 매트릭스를 구성하였다. 나머지 3개 시료(UE 13-1, UZ 50, UZ 53)는 성분원소의 함량을 알고 있지만 시험시료로 삼아 성분원소의 함량을 계산하고 실제값과 비교토록 하였다. 8개 표준시료의 20에 대한 피크세기로 구성된 데이터 매트릭스로부터 AFA에 의해 고유값을 구하고 RE, IE 및 IND 등을 구하였다. 이를 Table 3에 나타내었으며 연속적인 고유값의 비가 $n=3$ 일 때 최대를 나타내며 또한 $n=3$ 일 때 IE값이 가장 크게 줄어듬으로 인자의 수가 3임을 알 수 있었다. IND 함수도 $n=3$ 일 때 최소값을 가짐을 Fig. 3에 나타내었으며 인자의 수가 3일 때의 RE값으로 부터 실험 오차가 약 12 cps임을 알았다.

$33.50\sim 34.50^\circ$ 구간의 피크의 세기로 구성된 데이터 매트릭스에 Pb와 As의 두 성분원소만이 들어 있으리라 예측되었지만 AFA의 결과는 인자의 수가 3으로 나타났다. 이는 다른 성분원소의 피크가 Pb와 As의 피크와 겹쳐 나타남을 의미한다. 이를 알아보기

위하여 시료에 함유된 8개 성분원소의 실제 농도값을 타겟트 테스트 벡터로 삼아 식 (10)으로 테스트를 하였다. 8개 성분원소의 농도로 테스트한 후 예측된 농도값과 실제 농도값으로 부터 AET, REP 및 RET를 계산하고 SPOIL값을 구하였다. 이 결과를 Table 4에 나타내었으며 Fe, Ni, Sb, Sn 및 Zn는 SPOIL값이 6이상으로 인자일 가능성이 없었다. SPOIL값이 6이하인 Pb, As 및 Cu가 인자로 판명되었으며 Cu의 피크가 Pb와 As의 피크와 겹쳐 나

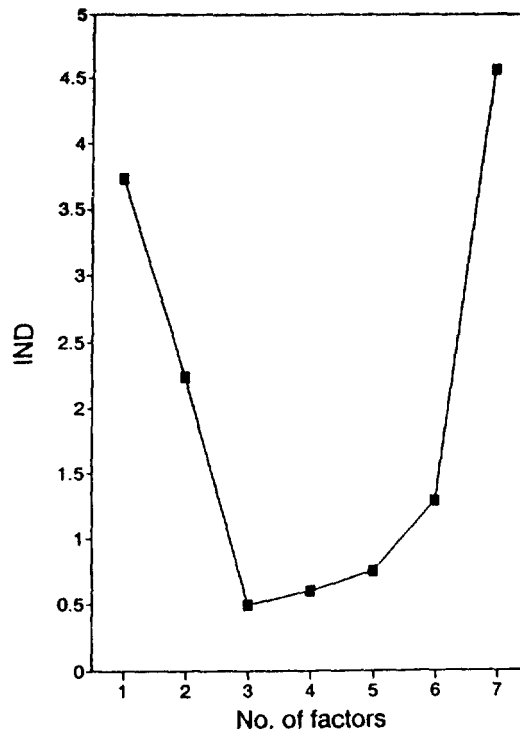


Fig. 3. Plot of IND (indicator function) values for determining the number of factors.

Table 3. Results of abstract factor analysis using intensity data of 8 samples

n	Eigenvalue	Cumulative(%)	λ_n/λ_{n+1}	RE	XE	IE	IND
1	33842340	93.5	17.33	182.9	171.1	64.7	3.733
2	1952431	98.9	5.12	80.5	69.8	40.3	2.237
3	381665	100	97.35	12.3	9.7	7.5	0.492
4	3920.7	100	1.73	9.5	6.7	6.7	0.595
5	2261.6	100	2.69	6.8	4.1	5.3	0.750
6	839.5	100	2.62	5.1	2.6	4.5	1.285
7	320.9	100	1.55	4.6	1.6	4.3	4.557
8	207.7	100					

Table 4. Results of target testing, using concentrations of 8 suspected elements

Element	Pb	As	Cu	Zn	Fe	Ni	Sb	Sn
AET	0.095	0.005	5.932	12.819	0.350	0.086	0.466	3.016
REP	0.047	0.002	2.286	1.373	0.008	0.005	0.010	0.041
RET	0.083	0.004	5.474	12.745	0.350	0.086	0.466	3.016
SPOIL	1.76	2.33	2.40	9.28	46.52	16.69	46.10	73.11

Table 5. Comparison of calculated with known concentration(%)

Sample	Concentration	Element		
		Pb	As	Cu
UE 13-1	Known	0.22	0.23	83.90
	Calc.	0.193	0.227	84.72
	Dev. (%)	12.3	1.3	1.0
UZ 50	Known	0.25	0.19	85.60
	Calc.	0.213	0.186	86.27
	Dev.(%)	14.8	2.1	0.8
UZ 50	Known	0.025	0.01	82.35
	Calc.	0.083	0.046	76.74
	Dev. (%)	232	360	6.8

타남을 알 수 있었다. 이는 제작된 표준시료에 함유된 Cu의 함량이 60% 이상을 차지하여 상대적으로 Cu의 바탕이 세기 때문인 것으로 사료된다.

농도 미지로 간주한 3개 시험시료의 피크세기를 테스트하여 Pb와 As 및 인자로 나타난 Cu의 함량을 결정하였다. 표준시료의 피크세기로 구성된 데이터 매트릭스(8×10)에서 표준시료의 데이터를 고의로 1개 제외한 후 함량을 알고자하는 시험시료의 피크세기를 대입하여 데이터 매트릭스를 다시 만들었다. 다시 만든 데이터 매트릭스에 대하여 AFA를 수행한 결과 인자의 수가 3으로 나타났고 RE값이 표준시료의 데이터 매트릭스를 이용한 결과와 유사함을 확인하였다. 만약 시험시료의 피크세기에 Pb, As 및 Cu 이외의 다른 성분의 특성 피크가 포함되어 있다면 인자의 수가 4 이상을 나타내야만 한다. 이때 7개의 표준시료의 농도는 이미 알고 있다. 7개 표준시료의 농도와 시험시료의 농도를 0(blank)으로 가정하여 타겟 테스트를 하였다. 식 (11)에 의해 예측된 농도값을 계산하고 식 (16)의 SPOIL값을 계산하였다. 다시 예측된 농도값을 시험시료의 농

도로 가정하여 타겟 테스트를 시도하고 또 다른 예측된 농도값과 SPOIL값을 계산하였다. 이러한 계산을 반복하여 SPOIL값이 가장 작게 나타날 때의 농도값을 시험시료의 농도값으로 결정하였다. 이 결과를 Table 5에 나타내었으며 시료 UZ 53은 다소 큰 오차를 나타내고 있으나 다른 시료는 실제 농도값과 일치함을 알 수 있었다.

이와 같은 방법은 혼합물의 스펙트라로부터 데이터 매트릭스를 만들 때 시료의 수가 성분원소 수의 2배수 이상이고 단일성분의 순수한 스펙트라가 없더라도 표준시료의 농도를 알고 있으면 미지 시료의 농도를 결정할 수 있는 방법으로 사용될 수 있다.

본 연구는 1991년도 한국과학재단 박사과정논문 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. M. J. Karson, "Multivariate Statistical Methods", The Iowa State Univ. Press, Ames, 1982.
2. B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **52**, 112R (1980).
3. H. Mark, *Anal. Chim. Acta*, **223**, 75 (1989).
4. E. R. Malinowski and D. G. Howery, "Factor Analysis in Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1980.
5. D. W. Kormos and J. S. Waugh, *Anal. Chem.*, **55**, 633 (1983).
6. L. Uhr, "Pattern Recognition", John Wiley & Sons, New York, 1966.
7. K. Varmuza, "Lecture Notes in Chemistry", Vol. 21, "Pattern Recognition in Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1980.
8. J. Arunachalm and S. Gangadharan, *J. Indian Acad. Forensic Sci.*, **20**, 54 (1981).
9. C. Lee, O. C. Kwun, and H. T. Kang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 73 (1986).
10. E. R. Malinowski and M. McCue, *Anal. Chem.*,

- 49, 284 (1977).
11. P. J. Gemperline, S. E. Boyette and K. Tyndall, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 454 (1987).
 12. P. H. Weiner, E. R. Malinowski, and A. R. Levinstone, *J. Phy. Chem.*, **74**, 4537 (1970).
 13. P. H. Weiner and E. R. Malinowski, *J. Phy. Chem.*, **75**, 3160 (1971).
 14. G. R. Rao and G. Zerbi, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 795 (1984).
 15. S. Kim, "Interpretation of Chemical Data by Factor Analysis", Ph. D. Thesis, Hanyang University, 1991.
 16. P. C. Gillette and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, **36**, 535 (1982).
 17. E. R. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 606 (1977).
 18. D. F. Wirsz and M. W. Blades, *Anal. Chem.*, **58**, 51 (1986).