

레이저 공명이온화에 의한 극미량 납의 정량 (I). 이온화 경로에 따른 검출한계의 변화

宋奎鏞* · 李秉勳 · 李鍾敏

한국원자력연구소 원자분광학연구실
(1992. 3. 16 접수)

Determination of Trace Lead by Laser Resonance Ionization Spectroscopy (I). Dependence of Detection Limit on Ionization Schemes

Kyuseok Song*, Jong Hoon Yi, and Jongmin Lee

Department of Atomic Spectroscopy, Korea Atomic Energy Research Institute,
P.O. Box 7, Taedok danji, Taejeon 305-606, Korea

(Received March 16, 1992)

요 약. Time-of-Flight(TOF) 질량분석기가 설치된 분광분석장치를 이용하여 레이저 공명이온화 분광법으로 극미량의 납을 정량하였다. 납에 대한 극미량 분석을 위해 단색 2광자 공명이온화, 2색 2광자 공명이온화 및 3색 3광자 공명 이온화의 세 가지 광이온화 경로가 시도되었다. 이 때, 첫번째 들뜬준위는 바닥준위로부터 283.3 nm의 파장에 해당하는 $6p7s(^3P_1)$ 준위를 공통적으로 사용하였다. 이들 이온화경로를 통해 여러가지 농도의 납 표준용액을 사용하여 0.1 μg 에서 1 pg의 영역에 해당하는 검정곡선을 얻었다. 검정곡선으로부터 얻은 본 분석법의 검출한계는 2색 2광자 공명이온화 및 3색 3광자 공명이온화의 경우 각각 20 및 10 pg 이었다. 또한 각각의 이온화 경로에 따른 이온화 효율도 함께 비교 검토하였다.

ABSTRACT. Lead has been determined by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS) through one-color-two-photon ionization, two-color-two-photon ionization and three-color-three-photon ionization in a vacuum chamber equipped with Time-of-Flight(TOF) mass spectrometer. In all cases, the first excited state chosen was $6p7s(^3P_1)$ state and the transition was at 283.3 nm in wavelength from the ground state. By using various concentrations of lead standard solutions, the calibration curve is obtained in the range of 0.1 μg to 1.0 pg in both ionization schemes. The detection limit was estimated as 20 pg for the two-color ionization, while 10 pg for the three-color ionization experiment.

서 론

레이저에 의한 공명이온화 분광학(Resonance Ionization Spectroscopy: RIS)은 레이저 기술개발의 발전에 의해 가능하게 된 새로운 분광학 분야로서, 분광분석에도 응용되어 우수한 감도와 선택성을 갖는 극미량 분석법으로 점차 각광을 받고 있다¹⁻⁵. 이는 산업의 고도화에 따라 극미량으로 존재하는 중금속 원소들을 검출할 필요성이 여러 산업 분야에서 대두되었기 때문이다. 납(Pb)은 대표적인 중

금속으로서 많이 연구되어온 원소이다⁶⁻¹¹. Moore 등은 납의 바닥준위($6p^2\ ^3P_0$)로부터 $6p7s(^3P_1)$ 들뜬 준위로 납 원자들을 전이시킨 후 동일한 파장의 레이저를 이용하여 이온화 시키는 방법에 대하여 연구하였다⁶. Feary 등은 바닥준위에서 $6p7p(^3P_0)$ 들뜬준위로 2광자 전이시킨 후, 또 하나의 동일한 파장의 레이저 빔을 이용함으로써, 납과 비스무스의 혼합시료에서 납 원자들만을 이온화 시켜서 선택적으로 정량하는데 성공하였다⁷. 납 시료의 분석에

이용된 다른 방법으로는 Travis 등이 수행한 laser enhanced ionization(LEI) method를 들 수 있다⁹. 이때 시료의 원자화는 고온의 불꽃에 의하여 이루어졌다. 그 밖에도 Chekalin 등이 수행한 불꽃원자화와 3색광이온화를 함께 이용한 납의 정량(검출한계: 0.15 pg/ml), Turk 등이 수행한 LEI를 이용한 불꽃분광법에 의한 납 시료의 분석에 관한 연구 등이 발표되었다^{10,11}, 그러나 이들 불꽃에 의한 분석법은 thermal ion들이 많이 발생하여 검출한계를 나쁘게 하며, 많은 양의 시료가 분석에 요구되고 동위원소에 대한 선택성이 없다는 것 등의 단점들을 갖고 있다.

이에 비하여 공명이온화 질량분석법(Resonance Ionization Mass Spectrometry: RIMS)은 매우 적은 양의 시료를 사용하고, 빛의 산란 등에 의한 잡신호가 적어서 다른 분석방법보다 감도가 훨씬 뛰어난(형광 분석법의 100~1000배) 분석법임이 알려졌다^{5,12,13}. 또한 공명이온화 질량분석법은 여러가지 물질이 섞여있는 혼합시료 중에서 특정물질만을 정량하고자 할 때에도 레이저 뿐만 아니라 질량분석기를 이용한 동위원소 선택성을 갖기 때문에 분석의 감도 및 선택성이 높다. 본 연구에서는 이러한 여러가지 장점들을 지닌 RIMS 분석장치의 설계제작, 이를 이용한 납의 극미량 분석, 광이온화 구도(photoionization scheme)가 검출한계에 미치는 영향에 관한 실험 등을 수행하였다.

실 험

실험장치. 본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 시료의 기체화를 위한 atomizer, 진공상자, 레이저 시스템, Time-of-Flight(TOF) 질량분석기, 데이터 저장 및 분석 시스템 등으로 구성되어 있다. 진공상자는 mechanical pump(펌핑속도: 200 liter/min)에 의하여 보조되는 4인치 터보펌프(Alcatel, model Cff 100)와 oil mechanical pump(펌핑속도: 300 liter/min)에 의하여 backing되는 4인치 확산펌프(펌핑속도: 500 liter/sec)로 펌핑되어, 원자화장치의 필라멘트 가열 중에도 6×10^{-7} torr 정도의 진공이 유지되도록 하였다. 레이저 시스템은 펌핑레이저(Lumonics model HY750 Nd:YAG 레이저)와 두 개의 색소레이저(Lambda Physik model FL-3002와 Lumonics mo-

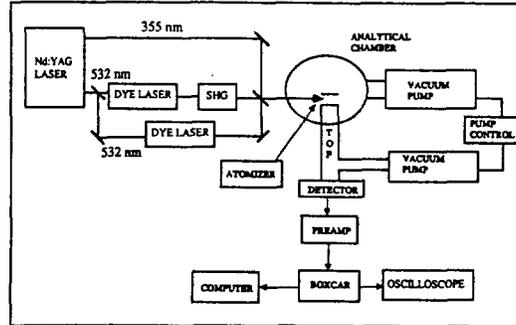


Fig. 1. Schematic diagram of resonance ionization mass spectrometry (RIMS) experimental setup.

del HD-300)로 구성되었다. 레이저 시스템의 반복율은 10 Hz이며 색소레이저에 사용된 색소는 Rhodamine 6G와 Rhodamine 610이었다. TOF 질량분석기는 Wiley and McLaren type으로¹⁴ 자체 제작하였으며 전극간의 거리는 약 10 mm이었고, repeller plate와 deflector에 걸어준 전압은 각각 2000 V와 2200 V이었다. 레이저에 의하여 생성된 이온은 비행관을 통하여 이온검출기에 검출되었으며, 이온의 전체 비행 거리는 약 100 cm이었다. 본 분석장치의 질량분해능은 150이었다. 이 TOF 질량분석기에 사용된 Channeltron (Galileo, CEM4816B) 이온검출기는 통상 2000 V 정도의 전압을 걸어주어서 analogue mode로 사용하였다. Channeltron에 검출된 이온신호들은 Hewlett Packard사의 model 54501A oscilloscope에 의하여 관측되었다. 또한 이들 이온신호들은 fast preamplifier (Stanford Research, model SR240)로 증폭되어 원하는 원소 신호만 Boxcar averager/integrator(Stanford Research, model SR250)에 의하여 적분되었다. 전체적인 시스템의 triggering은 펌핑레이저 출력의 일부를 고속 photodiode로 포착하여 발생된 펄스신호에 의하여 조정되었다. Boxcar에 의하여 적분된 신호는 analog to digital converter에 의하여 컴퓨터로 전달되었으며 컴퓨터는 데이터의 저장 및 분석에 사용되었다. 본 실험장치는 또한 gate valve를 사용하여 주 진공상자와 원자증기 발생장치를 격리시킴으로서 여러가지 시료의 신속한 교환을 용이하게 하였다.

원자증기의 발생. 레이저를 이용한 공명이온화 분광분석에서는 중성원자 및 분자를 레이저를 이용하

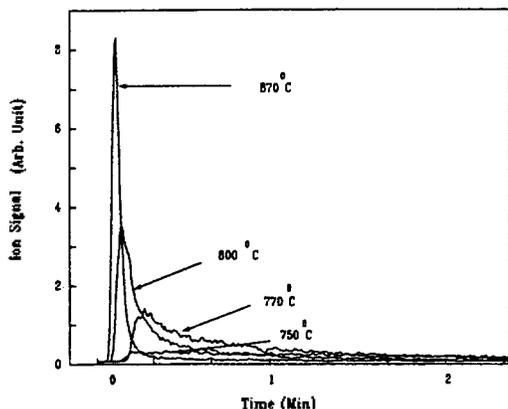


Fig. 2. Plot of Pb-ion signal strength dependence on the filament temperature.

여 광이온화 시키기 위해 시료를 기체상태로 만들어야 한다. 본 연구에서 사용된 atomizer는 저항가열형으로서 Fig. 2에 그 구조도가 나타나 있다. 실험에 사용된 시료는 질산용액에 녹인 1000 ppm(part per million)의 납 표준용액(Aldrich)을 1, 10, 100 ppm, 1 ppb(part per billion), 10 ppb, 100 ppb로 각각 희석시켜서 만든 표준용액이었다. 각 표준시료를 10 μ l씩 micropipet으로 취하여 레늄 필라멘트에 올려놓은 다음, 시료 중의 용매(질산용액)를 증발시키기 위하여 적외선 램프를 수 분동안 시료에 조사시켰다. 시료 중의 용매가 증발된 후 필라멘트를 진공상자 속에 넣고 전류를 필라멘트에 흘려주어 가열하였다. 필라멘트를 가열할 때 고려하여야 할 것 중의 하나가 가열 온도이다. 이는 좋은 신호대 잡음비(S/N)를 얻기 위하여, 그리고 적당한 시간내에 분석을 수행하기 위하여 가열온도가 중요한 역할을 하기 때문이다. Fig. 3은 필라멘트의 온도에 따른 납 이온신호의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 온도가 높으면 이온신호의 강도는 높으나 분석시간이 매우 짧고, 온도가 매우 낮은 경우에는 분석시간은 연장시킬 수 있으나 이온신호의 양이 분석시스템에 상존하는 잡신호의 양과 거의 비슷하여, 두 경우 모두 분석에 이용하기에는 적당하지 않다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 시료의 원자화 방법으로 필라멘트의 단계적인 가열 방식을 택하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 필라멘트의 온도를 낮은 온도에서 높은 온도로 단계적으로 증가시켜 분석함으로써 최적의 이온신호를 얻을

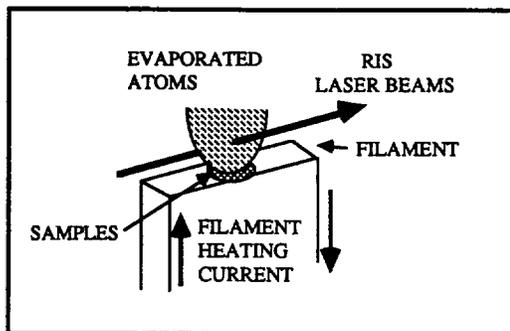


Fig. 3. Schematic diagram of thermal heating type atomizer.

수 있었다.

결과 및 고찰

레이저를 이용하여 납을 이온화 시키는 이온화 경로에는 여러가지가 있으나 이온화 효율을 높이기 위하여는 전이확율이 높은 준위를 이용하여야 한다. 납의 들뜬준위는 $6p^2(^3P_0)$ 준위이며, 첫번째 들뜬준위로는 $6p7s(^3P_1)$ 준위가 사용되었다. 이 준위는 현재까지 알려진 여러 들뜬준위 중 본 실험에 사용된 색소레이저 발진가능 파장 영역에서는 가장 광이온화 단면적이 크다($f_{abs}=0.17$). 이때의 사용파장은 283.3 nm이었다. 분석에 이용된 세 가지의 납의 공명이온화 경로가 Fig. 4에 나타나 있다.

2단계 이온화의 경우. 납의 첫번째 이온화 준위는 $7.4167 \text{ eV}(59818.6 \text{ cm}^{-1})$ 이므로 283.3 nm 광자 두 개를 흡수하면 납은 이온화된다. Fig. 5는 283.3 nm만을 사용하여 납을 단색 2광자 이온화 시켰을 때의 공명이온화 신호이다. 레이저의 에너지가 약할 경우에는 Fig. 5a에서 보는 바와 같이 매우 작은 이온신호만이 나타났고, 레이저 에너지가 클 경우에는 Fig. 5b에서의 같이, 납 이온신호뿐만 아니라 다른 잡신호의 크기도 증가하여 납 이온신호의 상대적인 선택성이 작게 된다. 이들 잡신호들은 진공상자 속에 있는 유기화합물들에 의한 것으로 추정되는데, 이는 대부분의 유기물질들이 두 개의 283.3 nm 광자를 흡수하면 쉽게 이온화되기 때문이다. 또한 283.3 nm 레이저를 이용하여 납이 단색 다광자 이온화가 될 경우, 740 mJ/cm^2 의 포화에너지가 필요한데, 이 에너지를 사용할 경우 잡신호의 양은 크게 증가하게

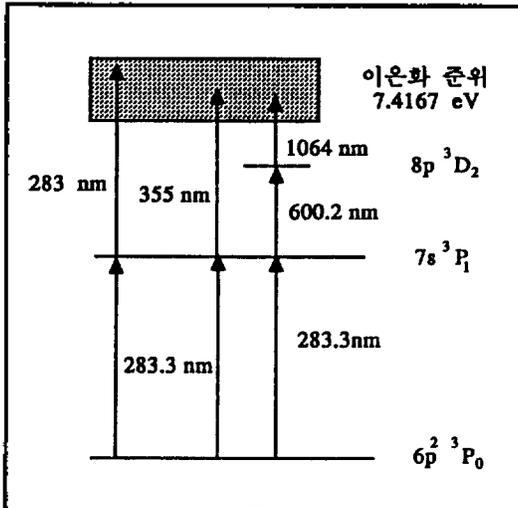


Fig. 4. Resonance ionization paths for Pb.

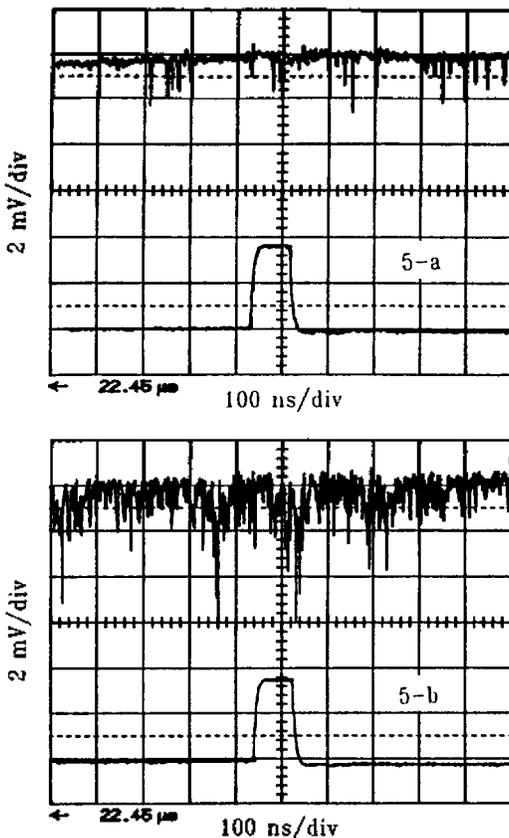


Fig. 5. TOF mass spectrum of Pb with one-color-two-photon (283.3 nm + 283.3 nm) ionization. The low part signal of each figure is the Boxcar gate.

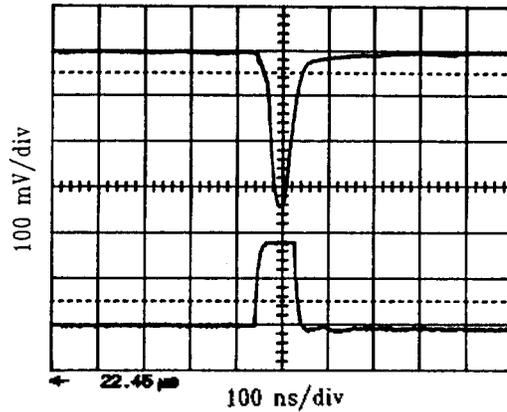


Fig. 6. Mass spectrum of Pb ionized with two-color-two-photon (283.3 nm + 355 nm) ionization.

된다¹⁵. 따라서 본 실험에서는 납 이온신호를 증대 시키고 동시에 잡신호의 양을 감소시키기 위하여 283.3 nm의 에너지를 포화에너지까지 낮추고, Nd:YAG 펌핑레이저의 제 3 고조파인 355 nm를 추가로 시료기체에 조사하여 2색 2광자 공명이온화를 실현 하였다. Fig. 6은 2색 2광자 공명이온화 시켰을 때의 질량스펙트럼으로서, 그림에서 보는 바와 같이, 납의 이온신호가 283.3 nm만을 사용하였을 경우보다 약 400배 정도 증가하였다. 이러한 조건하에서 oscilloscope에 나타나 있는 납 이온신호에 Boxcar의 gate를 맞추고 색소레이저의 파장을 변화시키면, Fig. 7과 같이 $6p^2(^3P_0) \rightarrow 6p7s(^3P_1)$ 전이의 분광 스펙트럼이 얻어진다. 이 분광 스펙트럼의 선폭은 약 20 GHz 이었으나, 색소레이저의 선폭이 약 14 GHz인 것을 감안하면 분광 스펙트럼의 선폭이 레이저 선폭에 의하여 제한되었음을 알 수 있다.

납 이온신호를 극대화시키면서 잡신호의 양을 극소화시키기 위하여는 레이저의 에너지를 최적화시켜야 한다. 최적에너지를 구하기 위하여 파장이 283.3 nm 및 355 nm의 레이저 에너지에 따른 납 이온신호의 변화를 측정하였다. Fig. 8은 283.3 nm 레이저에 대한 실험결과인데 낮은 에너지에서도 쉽게 전이가 포화됨을 알 수 있다. 포화에너지 이상의 에너지를 추가로 시료에 공급하면 Fig. 5에서 보듯이 이온신호의 증가보다 잡신호의 증가가 훨씬 우세하여 결국 S/N비가 작아지게 된다. 이와는 달리 355 nm 레이저의 경우에는 35 MW/cm^2 의 에너지 강도

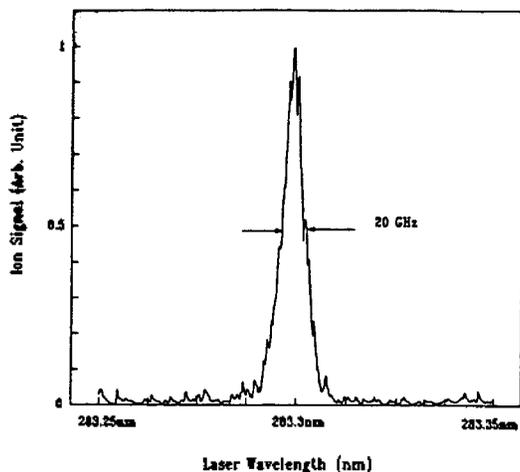


Fig. 7. Resonance ionization spectrum for $6p^2(^3P_0) \rightarrow 6p7s(^3P_1)$ transition of Pb.

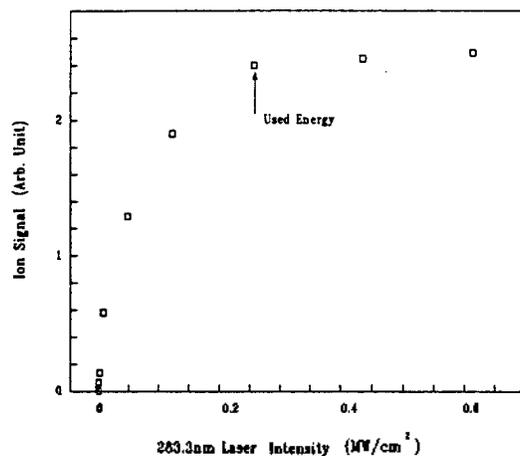


Fig. 8. Power dependence plot of Pb ion signal for 283.3 nm light in the case of two-color-two-photon ionization (Laser energy VS. Ion signal).

에서도 전이의 포화가 일어나지 않는 것을 Fig. 9를 통하여 알 수 있다. 이는 두 전이의 전이확율이 서로 다르기 때문이다. 이러한 여러가지 실험들을 통하여 최적의 분석조건을 결정한 후, 각각의 납 표준시료에 대한 이온 신호를 측정하였다. Fig. 10은 앞에서 언급한 단계적 필라멘트 가열 방법을 이용하여 10 ppm의 납 표준시료를 2색 2광자 공명이온화(283 nm + 355 nm) 시켰을 때의 분석 신호이다. Fig. 11의 검정곡선은 표준시료의 농도를 달리하며 동일한 방

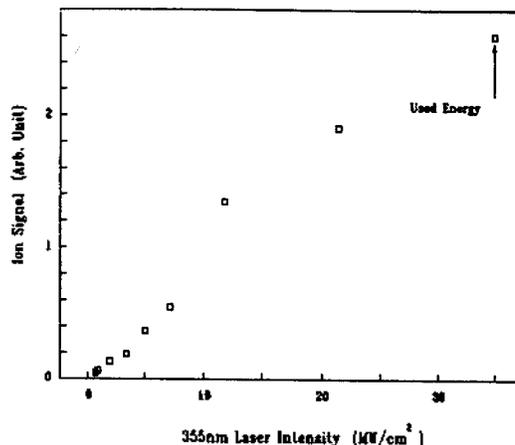


Fig. 9. Power dependence plot of Pb ion signal for 355 nm light in the case of two-color-two-photon ionization.

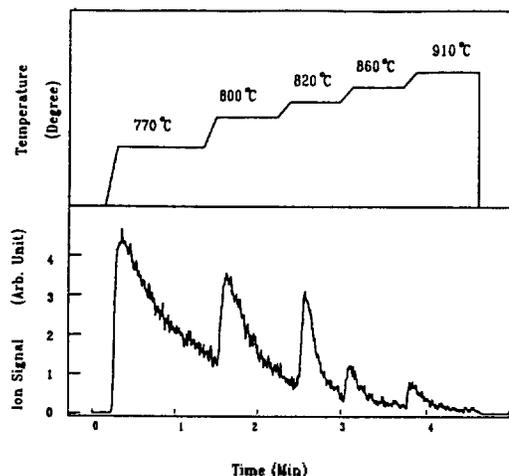


Fig. 10. Pb ion signal by stepwise filament heating with 10 microliter of 10 ppm Pb sample for two-color-two-photon ionization.

법으로 납의 분석 신호를 여러번 반복 측정하여 얻은 것이다. 이 검정곡선에서 잡신호 양의 3배에 해당하는 부분(3σ)으로부터 산출한 납의 검출한계는 20 pg이었다.

3단계 이온화의 경우. 3색 3광자 이온화에 사용되는 레이저의 파장들은 각각 283.3 nm, 600.2 nm 및 1064 nm이다. 이들 레이저 파장 중 600.2 nm는 $6s7s(^3P_1)$ 들뜬준위에서 $6s8p(^3D_2)$ 들뜬준위의 전이에 사용되었으며, Nd:YAG 레이저의 fundamen-

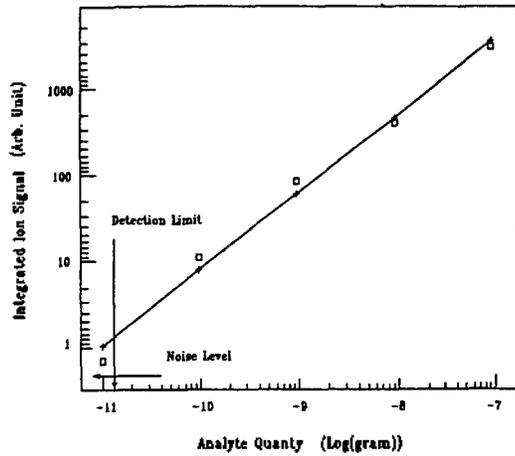


Fig. 11. Calibration curve for the two-color-two-photon (283.3 nm + 355 nm) ionization of Pb.

tal인 1064 nm는 여기된 납 원자들을 이온화 시키는데 사용되었다. 2단계 이온화의 경우와 마찬가지로 각각의 레이저 에너지에 따른 납의 이온신호를 관찰하였으며, 이들 결과는 Fig. 12와 Fig. 13에 각각 나타나 있다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 600.2 nm와 1064 nm의 경우에는 전이가 포화되는 것을 알 수 있다. 3색 3광자 이온화를 이용하여 측정된 납의 이온신호는 2색 2광자 이온화의 경우보다 훨씬 크나 시료의 준비 과정 중에 발생하는 시료 오염의 영향이 분석감도의 증가로 인하여 두드러지게 된다. 이때 시료의 오염은 필라멘트의 공기중의 먼지 등에 포함된 납에 의하여 발생한다고 추정된다. 본 연구에서는 이들에 의한 시료오염의 영향도 잡신호의 일종으로 규정지어서 검출한계를 계산하였다. 따라서 실제 분석에 이용될 수 있는 이온신호만 고려하여 계산된 납의 검출한계는 약 10 pg으로서 2색 2광자 이온화의 경우보다 2배 정도 좋은 검출한계를 나타내는 것을 알 수 있었다.

검출한계. 본 연구에서 얻은 납의 검출한계는 3색 3광자 이온화(283.3 nm + 600.2 nm + 1064 nm)의 경우엔 10 pg으로 가장 낮고, 2색 2광자 공명이온화(283.3 nm + 355 nm)의 경우엔 20 pg으로 3색 3광자 이온화의 경우에는 못 미치나 극미량 분석에 이용할 수 있는 정도이지만, 단색 2광자 이온화(283.3 nm + 283.3 nm)의 경우에는 분석에 사용하지 못할 정도로 높은 것으로 밝혀졌다. 이는 크게 두 가지 이유 때

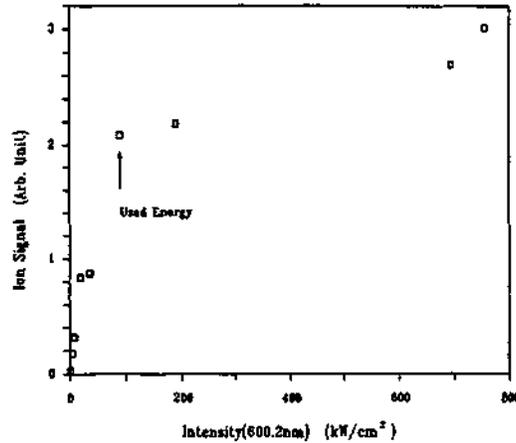


Fig. 12. Power dependence plot of Pb ion signal for 600.2 nm light in the case of three-color-three-photon ionization.

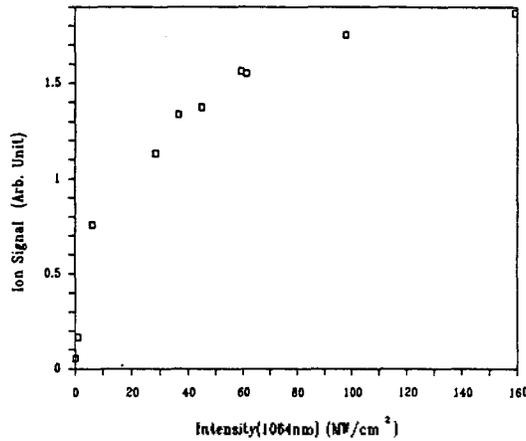


Fig. 13. Power dependence plot of Pb ion signal for 1064 nm light in the case of three-color-three-photon ionization.

문이라고 추정되며, 첫째는 각 이온화 경로의 전이 확률의 차이에 따른 문제이고, 둘째는 잡신호 양의 많고 적음에 기인한다고 볼 수 있다. 우선 이온화 경로의 전이확률에 따른 문제의 경우, 이온화 과정에서 보면 최종 이온화 준위의 에너지가 이온화 준위에 가까울 수록 전이확률이 큰 것으로 알려졌다. 따라서 2색 2광자 이온화의 경우 두 광자에너지의 합이 63467 cm^{-1} 로서 3색 3광자 이온화의 경우(61360 cm^{-1})보다 이온화 준위(59818.6 cm^{-1})로부터 더 멀리 떨어져 있기 때문에 이온화 확률이 상대적으로

낮으리라고 추정된다. 또한 2색 2단계 광이온화의 경우 이온화 시키는 레이저 빔(355 nm)의 에너지가 포화에너지 보다 적어서 전체적인 이온의 양이 적은 것도 하나의 요인이 된다고 할 수 있다. 그러나 각 이온화 경로에서의 잡신호의 양을 고려하면 광이온화 경로에 따른 분석감도의 변화에 대하여 좀 더 구체적으로 이해할 수 있다. 본 연구와 같은 공명 이온화의 경우 발생하는 잡신호의 원인으로는 네 가지를 들 수 있다. 첫째는 앞에서 언급하였듯이 residual gas 중에서 이온화 포텐셜이 낮은 유기화합물이 이온화되고 이온화된 원소 중에서 그 질량이 남의 질량과 비슷함에 따라서 생기는 경우이고, 둘째는 분석용기 내에 존재하는 남 혹은 시료 채취 중에 오염된 남의 양이 시료내의 남보다 많아서 낮은 농도의 시료에 대한 실험을 할 경우에 오염된 남의 신호가 시료 중의 남의 이온신호 보다 커서 생기는 잡신호에 의한 경우이고, 셋째는 진공용기 속에 존재하는 drift ion이나 우주선 등에 의한 신호가 시간상으로 남 이온신호의 위치와 겹쳐서 생기는 경우이며, 그리고 넷째는 전기적인 잡신호에 의한 경우이다. 3색 3광자 이온화의 경우에는 사용된 레이저의 파장이 길어서 쉽게 residual gas들을 이온화시킬 수 없고, 사용된 레이저의 에너지가 적어서 잡신호의 양이 감소하여서 2색 2단계 이온화보다 더 좋은 검출한계를 갖는 것이라 추정된다.

따라서 본 분석시스템의 검출한계를 더욱 더 향상시킬 수 있는 방법들을 요약하면 다음과 같다. 우선 레이저의 반복율을 100 Hz로 10배 증가시키면 그만큼 분석감도가 향상되며, 이는 원자의 thermal velocity에서 계산하면 레이저의 반복율이 10 kHz로 되어야 모든 원자가 레이저와 상호작용할 수 있기 때문이다. 다음, 시료의 기체화를 본 연구에서 사용한 continuous type이 아닌 레이저와 같은 반복율을 갖는 펄스형으로 제작할 경우에도 시료가 이온화될 확률이 증가할 것이다. 또한 잘 collimated된 원자 빔을 만들어서 사용하면 원자빔의 속도분포가 한 방향으로 집중되므로, 레이저와 상호작용 할 수 있는 확률이 증가하여 시료의 이온화 효율이 증가하고 질량분석기의 분해능도 매우 향상되기 때문에 여러 가지의 남의 동위원소들에 대한 고감도 분석이 용이하게 이루어지리라 기대된다. 현재 TOF 질량분

석기의 분해능을 향상시키기 위한 연구와 다른 원소의 정량도 빠르고 용이하게 할 수 있는 연구가 진행 중이며, 또한 새로운 형태의 시료 기체화용 atomizer를 제작하여 시험하는 연구도 진행중에 있다.

결 론

자체 설계제작된 레이저 공명이온화 분석시스템을 이용하여, 여러가지의 공명이온화 경로에 따른 남의 극미량 정량에 관한 실험을 수행한 결과, 3색 3광자 이온화(283.3 nm+600.2 nm+1064 nm)의 경우에는 분석감도가 뛰어나고, 2색 2광자 광이온화(283.3 nm+355 nm)의 경우에는 3색 3광자 이온화의 경우 보다는 낮은 분석감도를 나타내며, 단색 2광자 광이온화(23.3 nm+283.3 nm)의 경우에는 이온화 효율이 낮고 잡신호의 양이 증가하여 극미량 분석에 이용하기에는 부적합한 이온화 경로임이 밝혀졌다. 본 연구에서 얻은 남의 검출한계는 3색 3광자 공명이온화를 이용할 경우 1.0×10^{-11} g, 2색 2광자 공명이온화를 이용할 경우엔 2.0×10^{-11} g 이었다. 이와같이 공명이온화 분광분석에 있어서는 이온화 경로에 따라서 검출한계가 달라지므로 보다 낮은 검출한계를 얻기 위하여는 이온화 확률이 큰 이온화 경로를 사용하여야 하며, 남의 경우에는 3색 3광자 공명이온화(283.3 nm+600.2 nm+1064 nm)를 이용하면 보다 낮은 검출한계를 얻을 수 있다. 본 연구에서 얻은 검출한계는 다른 분석법(예를 들면 형광 분석법)을 이용한 결과에 비하여 상응한 감도를 나타내는 것이며, 더욱 효과적인 이온화를 위하여는 여러종류의 잡신호를 제거하여 분석신호의 S/N를 향상시키고, 자동이온화 준위(autoionization state)를 최종 이온화 단계로 사용하면 분석장치는 현재 보다 좋은 감도를 얻을 수 있을 것이다. 이에 대한 연구와 더불어 고신뢰도의 정량분석 방법을 확립하기 위하여 다른 원소들이 함께 섞여있을 때 나타나는 matrix effect에 대한 연구가 현재 수행중에 있다.

인 용 문 헌

1. W. Demtroeder, "Laser Spectroscopy", Springer-Verlag, 1981.

2. H. Haken, "Light", Vol. 1, Waves, Photons, Atoms, North-Holland, 1981.
3. V. S. Letokhov, "Laser Photoionization Spectroscopy". Academic Press Inc., 1987.
4. G. S. Hurst and M. G. Payne, "Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy", Adam Hilger, 1988.
5. V. S. Letokhov, "Laser Analytical Spectrochemistry". Adam Hilger, 1986.
6. L. J. Moore, J. D. Fassett, and J. C. Travis, *Anal. Chem.*, **56**, 2770 (1984).
7. B. L. Feary, C. M. Miller, M. W. Rowe, J. E. Anderson, and N. S. Nogar, *Anal. Chem.*, **60**, 1786 (1988).
8. J. E. Vera, M. B. Leong, N. Omenetto, B. W. Smith, B. Womack and J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta.*, **44B**, 939 (1989).
9. G. C. Turk, J. R. Devoe and J. C. Travis, *Anal. Chem.*, **51**, 1890 (1979).
10. N. Chekalin, A. Marunkov, and I. Vlasov, "Resonance Ionization Spectroscopy" 1988, edited by T. B. Lucatorto and J. E. Parks, p.175, Institute of Physics, Bristol and references therein.
11. G. C. Turk, J. C. Travis, J. R. DeVoe, and T. C. O'Haver, *Anal. Chem.*, **50**, 817 (1978).
12. G. I. Bekov, A. S. Yegorov, V. S. Letokhov, and V. N. Radayev, *Nature*, **302**, 410 (1983).
13. G. I. Bekov, V. S. Letokhov, V. N. Radayev, G. N. Baturin, A. S. Egorov, A. N. Kursky, and V. A. Narseyev, *Nature*, **312**, 748 (1984).
14. W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955).
15. E. B. Saloman, *Spectrochim. Acta.*, **43B**, 37 (1990).