

직독식 원자방출분광기를 이용한 철강종의 성분원소 분석

金永曉* · 鄭燦伊 · 金善太 · 崔範錫†

한국과학기술연구원 특성분석센터

†경희대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 5. 2 접수)

A Direct Reading Atomic Emission Spectrometer for Chemical Analysis in the Iron and Steels

Young Man Kim*, Chan Yee Jeong, Sun Tae Kim, and Beom Suk Choi†

Advanced Analysis Center, KIST, Cheongryangri, Seoul 130-650, Korea

†Department of Chemistry, Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea

(Received May 2, 1994)

요 약. 직독식 원자방출분광기로 철강 재료중의 구성원소를 매트릭스 보정법으로 신속히 분석하는 방법에 대하여 연구하였다. 선형과 비선형법으로 매트릭스 보정계수를 구하였으며 이때 구한 매트릭스 계수는 서로 차이가 있지만 이들의 계수를 이용하여 구한 분석결과는 비교적 잘 일치하였다.

ABSTRACT. A method to determine the iron and steels employing a Direct Reading Atomic Emission Spectrometer was investigated. Matrix effect was removed by two correction methods which utilize linear and curvilinear functions. Although two methods gave different sets of matrix correction coefficients, the analytical results by the two methods gave the same results. The analytical results obtained by the present work were well agreed with those obtained by inductively coupled plasma spectrometry.

서 론

금속 재료를 분석하기 위해서는 원자흡수 분광광도법(Atomic Absorption Spectrophotometry)과 유도결합플라즈마 원자방출분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)이 주로 이용되지만 이 방법들은 시료를 분해시켜 용액으로 만들어야만 분석이 가능하므로 생산 현장에서 이용할 때 작업이 번거롭고 긴 분석시간을 요하는 단점이 있다. 반면에 직독식 원자방출분광법(Direct Reading Atomic Emission Spectrometry)을 사용하면 고체 시료를 직접 분석할 수 있는 장점이 있으나 매트릭스 영향이 크기 때문에 정확도와 정밀도가 떨어져 생산 현장에서 직접 이용하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 시료를 용해시키지 않고 분석이 가능한 직독식 원자방출분광기를 사용하고 매트릭스를 보정하여 정확도와 정밀도를 높이는 방법에 대해

연구하였다.

전기방전을 이용하는 원자방출 분광법에서는 시료를 짧은 시간 동안 들뜨게 하여 분석할 때 시료의 화학적 조성과 물리적 성질에 따라 들뜸조건이 크게 다르다³⁴. 또한 이와 같은 매트릭스 외에도 전극 간격이나 주어진 전압과 전류에 따라 들뜸조건이 달라지게 된다⁵⁶. 일반적으로 직류 아아크⁷⁻⁹는 내화성시료의 분석에 높은 감도를 갖지만 정확도가 나쁘다. 반면에 교류 스파이크^{10,11}는 감도가 떨어지지만 재현성이 좋아 정량분석에 이용된다. 본 연구에서는 일정 전류를 공급해 줄 수 있는 교류 스파이크를 이용하여 철강 소재의 분석시 정확도를 높이고자 하였다.

매트릭스 영향을 보정하는 일반적인 방법은 표준물 첨가법과 내부표준물법이 많이 이용되고 있다. 그러나 이 방법들은 매트릭스 원소의 영향을 하나씩

보정하므로 소수의 매트릭스 원소만을 보정할 때는 적합하지만 여러 원소의 영향을 동시에 보정할 때는 효과적인 방법이 되지 못한다. 특히 본 연구에서 취급한 철강시료는 표준물 첨가법이나 내부표준물법을 이용하여 분석하기는 더욱 곤란하다. 여러 원소로 구성된 매트릭스에서 방해 영향을 동시에 보정할 경우에는 기본매개변수법과 실험계수법을 이용한다. 본 연구에서는 실험계수법을 이용하여 매트릭스 원소의 동시 보정을 시도하였다.

철강 재료중 low alloy steel, stainless steel, tool steel, carbon steel 등은 모두 Fe-base이긴 하지만 매트릭스가 각기 달라 각각의 독립된 표준시료를 사용하여 분석하여야만 정확도가 높은 직독식 분광 분석을 할 수 있다. 이러한 제한된 표준시료의 사용으로 산·학·연에서 직독식 원자방출분광법의 이용에 한계가 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위하여 위에 언급한 모든 종류의 Fe-base 표준시료 15개를 활용하여 하나의 매트릭스 셋트를 개발하였다. 이 매트릭스 셋트를 이용하면 시료의 매트릭스 농도범위에 구애받지 않고 동시에 적용할 수 있는 매트릭스 보정법^{12,13}에 대해 연구하였다.

이를 위하여 매트릭스 보정계수를 구하고, 보정계수를 이용하여 표준시료를 분석한 후 이 방법의 이용 가능성을 조사하였다.

실 험

Table 1. Operating conditions of optical emission spectrometer

Optical system	0.75 meter Paschen-Runge Type (Vacuum)
Grating grooves	2,400 grooves/mm
Excitation source	ECWS
Detector	Hamamatsu side R300
Slits	Entrance slit 25 μm Exit slit 50 μm
Carrier gas	Ar (99.9999%), 25 psi
Power	2 BK-80%=6.0 Ampere
Pre integration time	15 sec
Integration time	20 sec
Electrode gap	3 mm
Electrode	W counter electrode ↔ plate (self electrode)

표준시료. 본 실험에서 매트릭스 보정계수를 구하기 위하여 사용한 표준시료는 미국의 National Institute of Standards and Technology(NIST)와 일본의 Japanese Standards of Iron and Steel(JSS)사의 철강 표준시료이다. 매트릭스가 조금씩 다른 NIST사의 SRM 12종과(1226, 1286, 1761, 1762, 1763, 1764, 1224, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155), JSS사의 SRM 3종(620-1, 624-1, 625-1)을 선정하여 매트릭스 보정계수를 구하였다.

분석장치 및 기기. 정량분석에 사용한 직독식 원자방출분광기는 Thermo Jarrell Ash사의 Atom Comp 81로서 Electronically Controlled Waveform Source(ECWS)가 부착된 기기이다. 이 장치의 작동 조건은 Table 1과 같다.

스펙트럼선은 타원소의 방해영향과 방출세기/바탕세기 비를 고려하여 Table 2와 같이 선정하였다. 시료는 측정실에 들어갈 수 있도록 절단기로 가로 6 cm, 세로 6 cm, 높이 4 cm 이내로 절단 후 60 mesh짜리 aluminum oxide(Al₂O₃) sand paper가 부착된 벨트형 연마기 위에서 연마한 후 시료로 사용하였다. 시료는 시료 지지대에 밀착시키고 아르곤을 25 psi로 불어 넣으면서 텅스텐 상대전극을 사용하여 방전시간, 방전 빈도수, R.F. power을 변화시키면서 가장 이상적인 들뜸조건을 선정하였다.

매트릭스 보정식. 본 연구에서 사용한 매트릭스 보정식은 다음과 같다.

$$SIR = A_0 + A_1C_i + A_2C_i^2 + A_1 \sum_{j=1} k_j C_j \quad (1)$$

Table 2. Analytical lines of elements for iron and steel

Element	Wavelength (Å)
C	1930.93
Cr	2989.19
Ni	2437.89 ^a
V	3102.30
P	1782.26 ^a
S	1807.31
Si	2516.12
Cu	3247.54
Mo	2020.30
Mn	3482.91

^aSecond order.

이 식에서 Standardized Intensity Ratio(SIR)은 주성분인 Fe로 표준화된 상대 세기비이며, A_0 는 절편이고, A_1, A_2 는 기울기이다. C_i 는 분석하고자 하는 원소 i 의 농도이고, C_j 는 분석원소에 매트릭스 영향을 주는 다른 j 원소의 농도이며, K_{ij} 는 분석원소 i 에 대한 j 원소의 매트릭스 보정계수이다.

매트릭스 보정을 위한 점량선 작성시 두 가지 방법을 사용하였다. 첫번째 방법은 선형방법을 택하므로써 식 (1)에서 A_2 가 영으로 된다. 또 다른 한 가지 방법은 비선형 방법으로 매트릭스 보정을 하여 선형 방법에서 얻은 매트릭스 계수와 분석결과를 서로 비교하였다(Table 5 참조).

결과 및 고찰

Discharge frequency와 R.F. power가 들뜸 조건에 미치는 영향. 철강속에 함유된 분석원소에 대하여 discharge frequency(2~4 break)와 R.F. power를 최대치의 40~80%로 변화시키면서 시간에 따른 방출선의 세기를 측정함으로써 각 원소의 들뜸 조건을 조사하였다¹⁴⁻¹⁶. 시료를 연마하여 2 break에서 0~100초까지 열분해시키면서 측정하였다. 대표적인 분석원소인 Ni 2437.89 Å 선의 방출스펙트럼을 보면

Fig. 1과 같다.

2 break 40%(2.1 Ampere, Fig. 1(a))의 경우 처음 수 초 동안 Ni이 방출되다가 시간이 길어지면 방출 세기가 급격히 떨어지다가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 R.F. power가 40%(2.1 Ampere)로 약함에 기인한다. 이때 최대 방출세기도 14 Counts Per Second(CPS)로 아주 약하였다. 2 break 60%(3.3 Ampere, Fig. 1(b))에서도 40%보다는 방출선의 세기는 증가하지만 Fig. 1(a)의 경우와 같이 Ni선의 방출은 수초 동안에 이루어진 후 시간이 증가함에 따라 방출세기는 감소하다가 증가하는 것을 볼 수 있다. 2 break 80%(6.1 Ampere, Fig. 1(c))의 경우에는 상대적으로 처음부터 끝까지(모든 시간영역에서) 방출세기가 균일하고 안정된 그리고 강한 방출 세기를 보이고 있다. 3 break 40%(2.2 Ampere, Fig. 2(a))인 경우 Ni의 방출세기는 시간이 경과함에 따라서 서서히 증가함을 볼 수 있을 뿐 봉우리가 완만한 극대점을 얻을 수 없었다. 3 break 60%(3.4 Ampere, Fig. 2(b))의 경우를 보면 처음 수 초 동안은 좋은 방출세기를 나타내다가 시간이 경과함에 따라서 균일성이 없는 방출세기를 낸다. 3 break 80%(5.6 Ampere, Fig. 2(c))의 경우는 처음 몇초 동안은 들뜸이 없다가 점차적으로 긴시간 영역에서 들뜨게 된다.

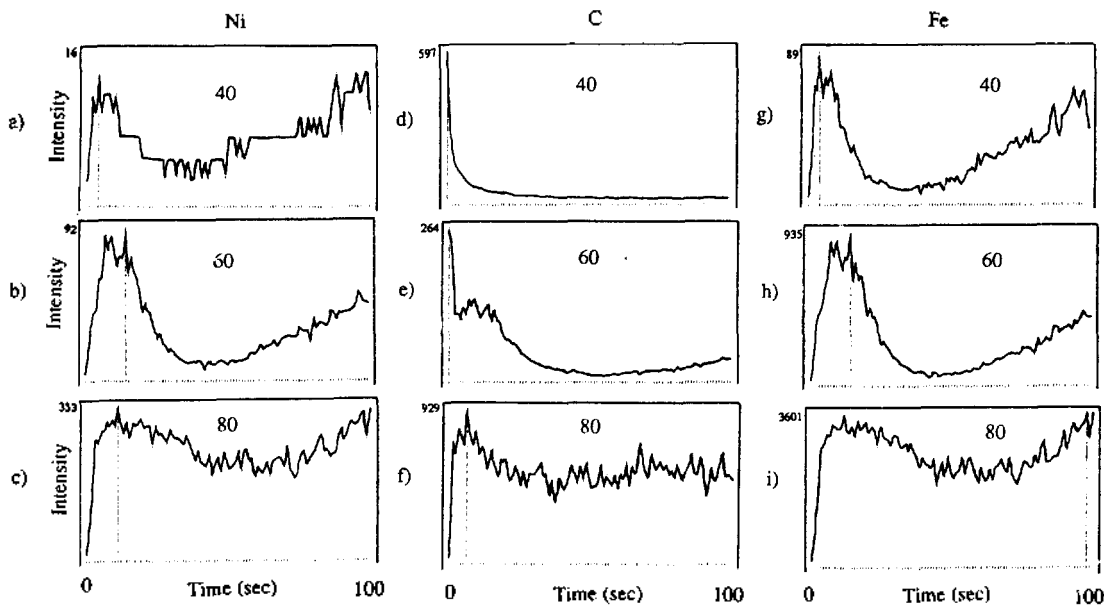


Fig. 1. Effect of R.F. power (40, 60, 80%) on the emission intensities as a function of time (Break : 2).

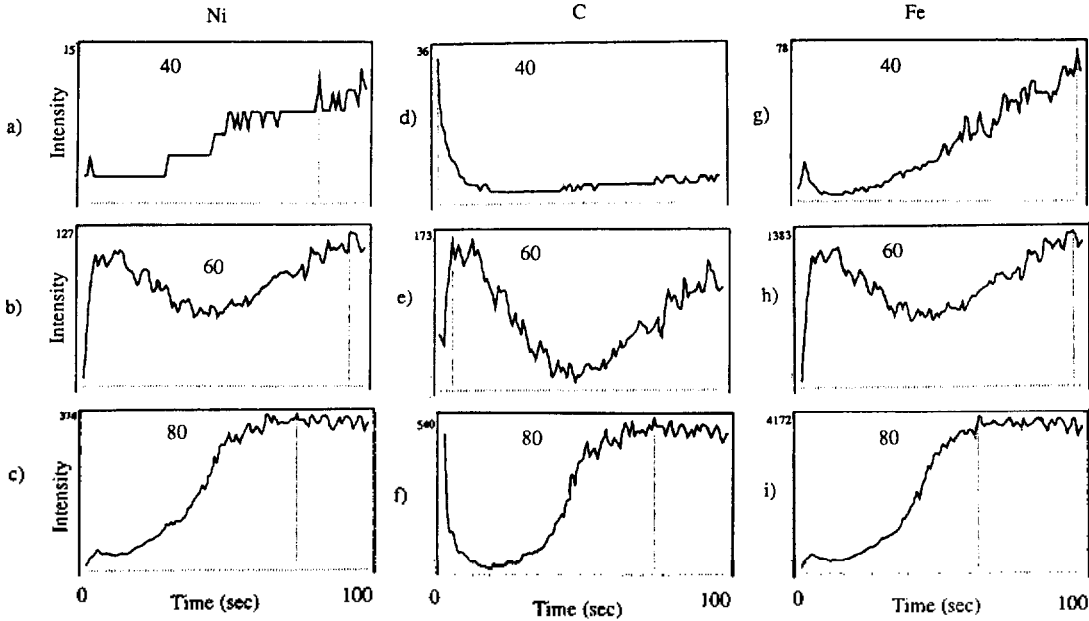


Fig. 2. Effect of R.F. power (40, 60, 80%) on the emission intensities as a function of time (Break : 3).

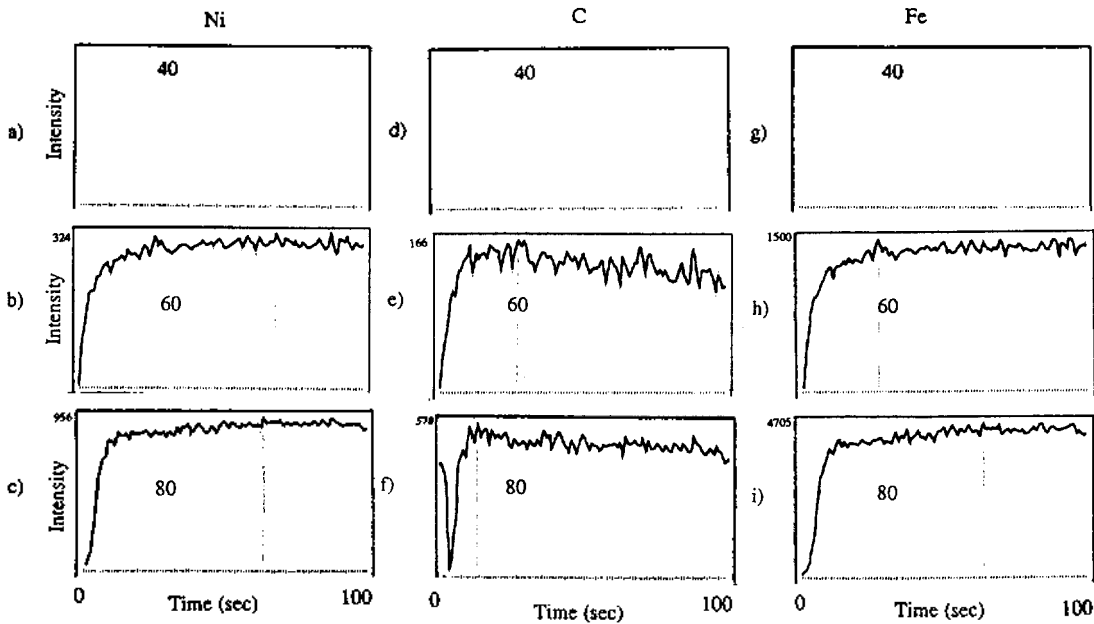


Fig. 3. Effect of R.F. power (40, 60, 80%) on the emission intensities as a function of time (Break : 4).

4 break 40%(0.0 Ampere, Fig.3(a))인 경우 Ni, C, Fe들은 거의 방출이 되지 않고 있다. 60%, 80%로 R.F. power를 올리면 일정한 방출 세기를 (Fig.3(b), (c))를 나타내고 있으나 2, 3 break의 방출세기에

비하여 아주 약해 본 연구에서는 더 이상 고려하지 않았다.

위와 같은 조건으로 주성분 원소인 Fe의 2730.74 Å선과 부성분 원소인 C의 1930.93 Å선을 시간

따라 측정된 방출스펙트럼(Fig. 1, 2(d)~(i))을 보면 Ni의 경우와 마찬가지로 2 break 80%(Fig. 1(i), (f))가 비교적 봉우리가 완만한 극대점을 그리면서 일정한 방출세기를 내고 있다. 따라서 본 연구에서는 방전 주파수를 2 break 80%로 설정하였다.

매트릭스 보정계수의 계산. 철강 표준시료의 OES의 표준화된 상대세기비(SIR)와 표준시료의 함량을 이용하여 식 (1)에 따라 선형 및 비선형방법으로 매트릭스 계수를 계산하였다. 식 (1)을 풀 때 10성 분계에 대한 매트릭스 계수와 상수 A_0 , A_1 , A_2 를 구하기 위해서는 최소한 13개 이상의 표준시료가 필

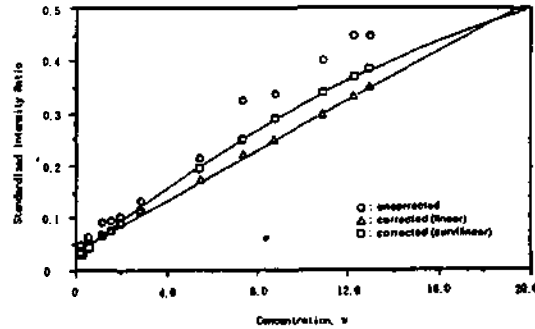


Fig. 4. Calibration curves plotted from uncorrected and corrected OES intensities (Ni).

Table 3. Matrix coefficients from iron and steel reference materials (Linear)

Analytical element Matrix element	C	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Mn
C	-	0.0219	0.0204	0.1952	-0.0386	-2.3847	0.6099	-0.0001	-0.3739	0.1400
P	5.2933	-	-0.3593	-4.3216	1.4220	35.8205	6.6595	0.2793	4.4410	-3.0135
S	-1.9702	0.0003	-	2.8955	1.6724	7.5784	-15.0694	0.1497	-1.9928	1.8564
Si	0.3337	-0.0481	-0.0472	-	0.0222	4.7851	-1.5275	0.0245	0.3749	-0.5852
Cu	0.1615	-0.0194	-0.0203	-0.1241	-	2.6879	-1.3157	0.0374	0.1984	-0.1734
Ni	-0.0257	0.0044	0.0026	0.0439	0.0031	-	0.1029	0.0046	-0.0401	0.0249
Cr	-0.0024	0.0013	0.0018	0.0088	0.0041	-0.0331	-	-0.0013	0.0034	0.0283
V	-0.8379	0.1341	0.1090	0.5769	-0.1766	-13.8949	3.7205	-	-1.2806	0.8302
Mo	0.0068	-0.0089	-0.0066	0.0262	0.0321	0.6825	0.1045	-0.0077	-	0.0167
Mn	0.0071	-0.0018	0.0013	0.0620	-0.0051	0.5852	-0.1368	0.0134	0.0470	-
A_0	0.0350	0.0037	0.0008	0.0920	0.1174	0.0405	0.0271	-0.0235	0.0350	0.0425
A_1	0.2070	0.1320	0.2299	0.2858	0.6174	0.0329	0.0536	1.8664	0.2068	0.1514

Table 4. Matrix coefficients from iron and steel reference materials (Curvilinear)

Analytical element Matrix element	C	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Mn
C	-	0.0177	0.0225	0.2843	0.0372	-2.2739	0.4445	0.0123	-0.0834	0.3555
P	3.2448	-	-0.3656	-6.4338	-1.0887	7.6006	-12.1625	-0.1973	1.4229	-5.0822
S	-1.2107	-0.0731	-	3.9331	0.3633	2.2937	5.4147	0.0325	-0.3702	0.7398
Si	0.2370	-0.0305	-0.0515	-	-0.1510	0.9498	-0.7858	-0.0353	0.1837	-0.8235
Cu	0.1236	-0.0114	-0.0238	-0.2323	-	0.3787	-0.1894	-0.0159	0.0957	-0.2716
Ni	-0.0136	0.0032	0.0034	0.0628	0.0097	-	0.0949	0.0025	-0.0066	0.0544
Cr	-0.0025	0.0015	0.0023	0.0115	0.0038	0.0141	-	0.0013	-0.0015	0.0299
V	-0.5723	0.0887	0.1131	0.9672	0.3029	-2.7744	1.3586	-	-0.6890	1.5268
Mo	0.0028	-0.0048	-0.0058	0.0256	-0.0216	0.2304	0.0155	-0.0036	-	-0.0142
Mn	0.0115	-0.0004	0.0024	0.0909	0.0038	0.3677	0.1961	-0.0045	0.0436	-
A_0	0.0262	0.0044	0.0028	0.1109	0.1031	0.0330	0.0143	-0.0092	0.0173	0.0777
A_1	0.2611	0.0801	0.0613	0.1794	2.3134	0.0395	0.0576	2.3140	0.2682	0.0745
A_2	-0.0532	3.0345	3.2178	0.1404	-0.0054	-0.0006	-0.0003	-0.9341	-0.0254	0.0390

Table 5. Analytical results of iron and steel samples

Element	Sample	NIST STD 1222		MBH STD HS 4B			Sample 1			
	Method	NIST	This work		MBH	This work		Other	This work	
			L	C		L	C		L	C
C		0.43	0.45	0.41	1.00	1.04	1.05	0.047	0.050	0.055
P		0.013	0.016	0.016	0.011	0.015	0.016	0.030	0.034	0.040
S		0.022	0.021	0.022	0.012	0.014	0.014	0.23	0.26	0.26
Si		0.24	0.26	0.26	0.11	0.13	0.13	0.27	0.21	0.23
Cu		0.097	0.10	0.11	0.03	0.02	0.04	0.47	0.45	0.47
Ni		0.51	0.46	0.48	0.05	0.05	0.05	9.03	8.91	8.82
Cr		0.48	0.43	0.49	3.73	3.83	3.80	18.0	17.9	18.2
V		0.005	0.005	0.007	0.46	0.50	0.51	0.074	0.081	0.082
Mo		0.18	0.16	0.18	0.42	0.45	0.48	0.16	0.15	0.16
Mn		0.78	0.82	0.83	0.13	0.15	0.09	1.74	1.70	1.72

Element	Sample	Sample 2		Sample 3			Sample 4			
	Method	Other	This work		Other	This work		Other	This work	
			L	C		L	C		L	C
C		1.03	1.01	1.01	0.045	0.042	0.050	0.20	0.22	0.20
P		0.040	0.045	0.050	0.025	0.025	0.028	0.019	0.040	0.032
S		0.035	0.037	0.036	0.006	0.009	0.004	0.026	0.027	0.028
Si		0.18	0.17	0.15	0.62	0.63	0.62	0.26	0.30	0.29
Cu		0.30	0.33	0.28	0.20	0.18	0.19	0.16	0.19	0.20
Ni		1.99	2.02	2.06	9.12	9.09	9.20	0.006	0.010	0.011
Cr		0.22	0.20	0.22	19.1	19.2	19.2	0.07	0.09	0.10
V		0.053	0.056	0.061	0.11	0.11	0.13	0.01	0.014	0.017
Mo		0.10	0.097	0.12	0.12	0.15	0.15	0.04	0.01	0.01
Mn		0.68	0.70	0.68	1.24	1.28	1.28	0.80	0.85	0.87

Element	Sample	Sample 5		Sample 6			Sample 7			
	Method	Other	This work		Other	This work		Other	This work	
			L	C		L	C		L	C
C		0.12	0.11	0.11	0.60	0.63	0.59	0.95	0.95	1.00
P		0.024	0.026	0.027	0.020	0.030	0.022	0.008	0.008	0.010
S		0.020	0.028	0.025	0.012	0.011	0.010	0.016	0.014	0.013
Si		0.92	0.87	0.84	0.63	0.65	0.65	0.24	0.26	0.26
Cu		0.11	0.08	0.15	0.51	0.47	0.49	0.022	0.020	0.020
Ni		8.40	8.36	8.51	0.21	0.24	0.24	0.051	0.070	0.063
Cr		17.7	17.1	17.9	0.50	0.47	0.51	0.95	0.90	0.97
V		0.15	0.15	0.15	0.30	0.31	0.31	0.10	0.013	0.010
Mo		1.05	0.99	1.00	0.50	0.52	0.55	0.20	0.20	0.21
Mn		0.72	0.70	0.71	1.08	1.13	1.05	0.95	0.98	0.99

L: analytical results by linear method, C: analytical results by curvilinear method, Other: analytical results by AA, ICP and wet method.

요하다. 이때 더 많은 표준시료를 사용하면 더 좋은 매트릭스 계수들을 얻을 수 있다고 보고되어 있다¹⁷. 본 연구에서는 15개의 표준시료를 사용하였으며 10 성분계중 C를 분석할 때는 분석원소 C의 SIR(C의 방출세기/Fe의 방출세기 비)에 대하여 9개 원소에 의한 영향인 9개의 매트릭스 계수들을 식 (1)에 의해 구하였다. 이때 9개 매트릭스 계수는 각각 K_{CP} , K_{CS} , K_{CSi} , K_{CCu} , K_{CNi} , K_{CCr} , K_{CV} , K_{CMn} , K_{CMn} 들로 나타낸다. 이와 같은 방법으로 15개의 표준시료를 3, 4...16, 17로 표시하고 식 (1)의 SIR에 대입하여 매트릭스 계수를 구하였다. 이때 선형방법으로 구한 매트릭스 계수와 A_0 , A_1 값은 Table 3과 같다. 위와 같은 방법으로 비선형방법으로도 각 원소에 대한 매트릭스 계수와 상수(A_0 , A_1 , A_2)를 구하여 Table 4에 실었다.

준비된 표준시료로 측정된 방출세기와 매트릭스 계수를 이용하여 보정한 새기를 해당 원소 Ni의 함량에 대해 검정곡선을 도시하였다(Fig. 4). 보정된 검정곡선은 모두 상관성이 좋아서 한 선상을 통과하고 있다. 그러나 측정세기를 그대로 사용하여 도시한 검정곡선은 도시점들이 한 선상에서 크게 벗어나고 있다.

Table 3, 4에서 보면 선형 및 비선형 방법에 의해 구한 매트릭스 계수값은 상당히 달라진다. Table 3, 4의 매트릭스 계수 중 원소 Ni만을 비교하여 보면 K_{NiP} 는 35.8205, 7.6006, K_{NiW} 는 -13.8949, -2.7744로 선형과 비선형 방법에 따라 크게 변한다. 따라서 매트릭스 계수는 특별한 물리적인 의미를 갖지 못하는 수학적인 한 세트가 되어 있음을 알 수 있었다.

시료의 분석결과. 철강 표준시료와 미지시료 중의 성분원소의 함량을 구하기 위하여 한 시료당 4번씩 방출세기를 측정하여 SIR값을 계산하고, 앞에서 구한 매트릭스 계수(Table 3, 4)을 식 (1)에 대입하여 연립방정식을 풀었다. 각 세트의 매트릭스 계수를 이용한 분석결과는 Table 5와 같다. 분석결과의 정밀도는 대부분 3% 이내로써 재연성이 매우 좋았다. 그러나 Table 5에서 보는 바와 같이 분석결과의 정확도는 시료중 분석성분의 농도가 큰 경우(약 0.1% 이상)는 약 10% 정도 이내이고 농도가 작은 성분의 경우도 정확도는 떨어지지만 본 방법의 정확도와 정밀도를 고려할 때 비교적 만족할 만한 결

과를 얻을 수 있었다.

본 실험에서 사용한 두 방법의 결과를 비교하면 Table 5에서 보는 바와 같이 선형 방법이나 비선형 방법에 따른 분석결과는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 두 방법 모두 함량이 작은 원소에서는 오차를 나타내고 있으나 본 방법에 의한 분석 결과는 충분히 받아들일 수 있다고 판단된다.

결 론

직독식 원자방출분광법으로 철강 재료중의 구성 원소를 매트릭스 보정법으로 신속히 분석하는 방법에 대해 연구하였다. 표준시료를 이용하여 선형방법 및 비선형방법에 의해 구한 매트릭스 계수에는 차이가 있지만 두 방법에 의한 분석결과는 비교적 잘 일치함을 보였다.

본 방법은 시료를 용해시키지 않아도 되므로 분석시간을 단축할 수 있으며, 매트릭스 보정법을 이용함으로써 검정곡선법이나 다른 분석법보다 간편하고 신속하게 비교적 정확한 분석결과를 얻을 수 있다. 또한 본 연구에서는 매트릭스의 농도범위가 비교적 큰 표준시료를 사용하였으므로 low alloy steel, stainless steel, tool steel, carbon steel 등 모든 종류의 철강시료의 분석에 이용 가능하다.

분석결과의 정확도는 시료중 분석성분의 농도가 큰 경우(약 0.1% 이상) 약 10% 이하였으며 농도가 작은 성분도 본 방법의 정확도와 정밀도를 고려할 때 비교적 만족할 만하였다.

인 용 문 헌

1. Rogers, J. C. *Electric Furnace Proceeding* 1975, 149.
2. Hodger, R. J.; Belcher, C. B. *Appl. Spectrosc.* 1975, 29, 163.
3. Knott, A. C.; Mills, J. C.; Belcher, C. B. *Can. J. Spectrosc.* 1978, 23, 105.
4. Kovacic, N.; Budic, B.; Hudnik, V. *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, 4, 33.
5. Petrakiev, A.; Oroeshkov, T. *Can. J. Spectrosc.* 1989, 34, 118.
6. P. E. Walters, *Spectrochim. Acta* 1990, 45B, 351.
7. Fijalkowski, J. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986, 324,

- 519.
8. Bosko, V.; Pavlovic, B. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986**, *324*, 698.
 9. Kuznetsova, A. I.; Chumakova, N. L. *Zh. Anal. Khim.* **1988**, *43*, 2183.
 10. Mork, B. J.; Scheeline, A. *Spectrochim. Acta* **1989**, *44B*, 1297.
 11. Nimbe, H.; Kurosaki, M.; Kasai, S. *Bunseki Kagaku* **1988**, *37*, T133.
 12. Kuczumow, A.; Helsen, J. A. *X-Ray Spectrom.* **1990**, *19*, 289.
 13. Bettinelli, M.; Taina, P. *X-Ray Spectrom.* **1990**, *19*, 227.
 14. Mehdi, T.; Legrand, P. B.; Dauchot, J. P.; Wautelet, M.; Hecq, M. *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 1023.
 15. Sainz, M. A.; Coleman, D. M. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 553.
 16. McDonald, J. T.; Williams, J. C. Jr. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 697.
 17. Kim, Y. M.; Choi, B. S.; Lee, K. M.; Kim, S. T.; Lee, C. W. *J. of Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 63.