

## 글로우방전 원자흡수시스템의 구성 및 최적화에 관한 연구

金孝珍\* · 張惠珍 · 李桂浩<sup>†</sup> · 趙正映<sup>‡</sup> · 李聯範<sup>§</sup> · 金夏爽<sup>§</sup>

동덕여자대학교 자연과학대학 약학과

<sup>†</sup>충남대학교 자연과학대학 화학과

<sup>‡</sup>서울대학교 자연과학대학 약학과

<sup>§</sup>서울대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 11. 9 접수)

## Design and Optimization of Glow Discharge Atomic Absorption Spectrometry System

Hyo Jin Kim\*, Hae Jin Chang, Gae Ho Lee<sup>†</sup>, Jung Hwan Cho<sup>‡</sup>,  
Ki Beom Lee<sup>§</sup>, and Hasuck Kim<sup>§</sup>

*Department of Pharmacy, Dongdoug Women's University, Seoul 136-714, Korea*

*<sup>†</sup>Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

*<sup>‡</sup>Department of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

*<sup>§</sup>Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

(Received November 9, 1993)

**요 약.** 금속시료를 직접분석하기 위하여 원자흡수법에 의한 글로우방전시스템을 구성하였다. 방전이 일어나는 양극과 음극은 가공성 세라믹을 이용한 arrestor에 의해 분리하였으며, 방전에 영향을 미치는 전류 및 전압, arrestor의 형태, 가스 압력 그리고 가스 흐름 등을 개인용 컴퓨터와 ADC/DAC board 및 RS-232를 사용하여 자동적으로 제어될 수 있도록 하였다. 여러가지 방전에 미치는 실험변수들을 변화시키면서 시료손실 속도, 원자흡광도 등의 변화를 측정하였으며, sputtering된 후의 시료 표면을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

**ABSTRACT.** A glow discharge atomic absorption system for the direct analysis of conducting solid samples has been designed and constructed. An arrestor made of machinable ceramic which is a main component for confining the discharge between cathode and anode is modified to have a better stability in discharge. Discharge voltage or current, shape of arrestor, pressure, and gas flow rate can be controlled by an ADC/DAC board with a personal computer. The effect of discharge parameters such as discharge voltage, pressure, and gas flow rate on the sample loss rate, absorbance, and the surface morphology of sample by SEM has been studied to find optimum discharge conditions.

### 서 론

최근 글로우방전에 의한 고체 시료의 직접 분석법에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 연구들은 기존의 Grimm 형태의 방전방식을 이용한 실제 시료의 분석법 또는 새로운 형태의 글로우방전 source를 개발하는 연구들이 주를 이루고 있다. 그 중에서도 Gough<sup>1</sup>는 방전가스를 시료 표면과 평형

하게 넣어줌으로서 sputtering된 시료 원자들의 재석출(redeposition)을 줄이는 장치를 소개하였다. Bernhard<sup>2</sup>에 의하여 상품화된 Atomsources(Analyte Co., Medford, OR)는 이를 다시 변형하여 시료 표면과 70도의 각도로 여섯 개의 구멍을 통하여 가스를 넣어줌으로서 방출 시료의 재석출을 줄이며 이를 기존의 원자흡수분광기의 버너 대신 장착하여 원자

흡수법에 의한 분석이 가능하게 하였다. 이러한 Atomsources는 시료의 재석출 뿐만 아니라 전류와 전압과의 관계, 시료 손실량 등에서 기존의 Grimm 형태에 비하여 많은 차이가 보고되었다. 또한 Piepmeier와 Kim<sup>3</sup> 등은 가스 흐름이 방전에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며 이전까지는 방전의 변수로서 중요시되지 않던 가스 흐름이 방전에 중요한 영향을 끼치는 것을 보고하였다. Blades와 Bank<sup>4-8</sup>는 Atomsources를 원자방출법에 의한 source로 개발하기 위한 일련의 연구를 수행하였다. 그러나 중성원자의 과도한 방출과 가스 흐름에 의한 저온효과 때문에 자체흡수 문제가 Atomsources의 방출원으로서의 개발에 많은 한계점으로 지적되었다. Chakrabarti<sup>9-11</sup> 등은 Atomsources의 형태를 딴 글로우방전 장치를 개발하였으며 가스 흐름이 시료손실 속도, 원자 흡광도 및 원자 방출에 큰 영향을 끼친다는 사실을 재확인하였다.

본 연구는 이러한 연구를 바탕으로 Atomsources를 변형하여 종래 노즐과 arrestor 부분이 쉽게 움직여서 sputtering되는 시료 표면의 위치가 달라지는 등 재현성이 저하되는 단점을 보완하도록 변형하였다. 또한 가스 흐름을 자동적으로 제어하기 위하여 가스흐름조절기(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하였으며 전체적인 시스템 운용이 개인용 컴퓨터에 의하여 이루어지도록 하였다. 여러가지 방전에 미치는 실험변수 즉, 방전 전류, 전압, 압력 및 가스 흐름을 변화시키면서 방출 속도, 원자 흡광도 등을 측정하였으며, sputtering된 후의 시료표면을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

실 험

**글로우방전 분광분석기 장치.** 글로우방전 분광 분석기의 구성은 크게 글로우방전부, 광 측정장치부 및 이를 조절하는 자동화 회로 부분으로 나뉘며 Fig. 1은 이의 개략도이다. 글로우방전장치는 글로우방전 장치내의 진공을 유지시키기 위하여 450 l/min 용량의 Varian(Lexinton, MA) 로터리 진공 펌프(Model SD450), 일정한 양의 아르곤 가스를 주입하기 위하여 MKS(Andover, MA)사의 가스흐름조절기(Model 247C), Balzer(Fürstentum, Liechtenstein)

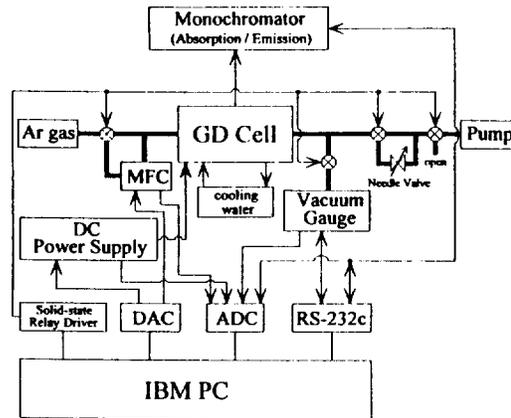


Fig. 1. Schematic diagram of glow discharge atomic spectroscopy. □ : 3-way solenoid valve, ○ : needle valve, MFC: mass flow controller.

사의 진공측정장치(Model TPG 300), 방전을 유지시키기 위한 직류 전원부(Imace, Seoul; 최대 2000 V, 150 mA), 시료가 뜨거워짐을 방지하기 위한 냉각수의 순환부분 등으로 구성되어 있다. 광 측정부로는 Spex(Edison, NJ)사의 분광분석기(Model 1000M)를 사용하여 방출 스펙트럼에서 나오는 여러가지 방전 현상을 연구하도록 하였으며, 원자 흡수용으로 사용할 때에는 광원으로 속빈 음극 램프를 사용하였다. 글로우방전 장치의 전류, 전압, 솔레노이드 밸브의 작동 및 방전시간 등은 IBM-PC를 사용하여 ADC/DAC board(PCL 812, Advantech), RS-232, Solid State Relay 등의 hardware와 이를 조절할 수 있는 프로그램을 Quick Basic 언어로 작성하여 자동적으로 조절되도록 하였다.

**글로우방전 cell 장치의 제작.** 글로우방전부는 크게 시료가 sputtering되는 몸체부분, 일정한 압력을 유지하기 위한 감압램프 및 압력 게이지 부분과 전원을 공급하는 부분 등으로 나뉜다. Fig. 2은 글로우방전 몸체 부분의 개략도로서 음극, 양극, 노즐, arrestor, 몸체, 지지대, 석영창 등으로 구성되어 있다. A는 음극 부분이며 시료의 뜨거워짐을 방지하기 위한 냉각수가 순환할 수 있도록 하였다. B는 시료이며 뒤쪽으로부터 나사 모양의 지지대와 앞면의 O-ring의 밀착에 의하여 진공이 유지되도록 하였다. 방전전에 시료 표면은 회전 벨트위의 SiC 연마용지(180 grit)에서 처리하였으며, 다시 메탄올로 닦아

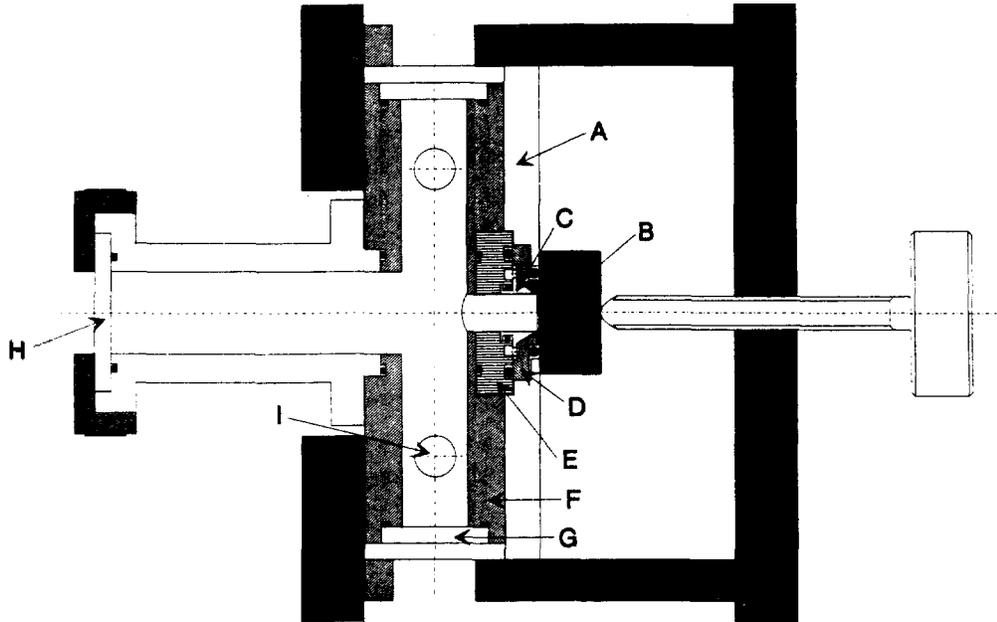


Fig. 2. Schematic diagram of modified six-jet glow discharge cell. A: anode, B: cathode(sample), C: 6-jet nozzle, D: arrestor, E: supporter, F: Teflon body, G: atomic absorption window, H: atomic emission window, I: vacuum port.

주었다. C는 6-jet 노즐이라고 불리며 6개의 작은 홈이 파여져 있어 이곳을 통하여 가스가 시료 표면과 충돌하도록 하였다. 시료와 충돌하는 가스의 각도는 표면에 대하여 70도이다. D는 노즐과 결합되는 arrestor 부분으로서 재질은 가공성 세라믹(Macor)이며 매우 정밀한 가공이 요구된다. 즉 노즐과 결합시에는 거의 다른 곳으로는 가스가 흐르지 않고 노즐의 작은 홈을 통하여만 흘러야 하기 때문이다. E는 양극으로서 노즐을 정확하게 지지하여 주는 역할도 한다. F는 테프론으로 이루어진 몸체 부분이며, G의 수정창을 이용하여 원자 흡수를 측정하고 H를 통하여는 원자 방출법을 이용하여 시료를 분석한다. I는 방전 용기와 진공 펌프의 연결 통로이다.

**가스주입부 및 감압부.** 방전에 필요한 아르곤 가스를 글로우방전관으로 주입하기 위한 가스 주입부와 방전관 안의 압력을 일정하게 유지하는 것은 글로우방전에서 가장 중요한 부분 중에 하나이다. 아르곤 가스 통으로부터 글로우방전관까지의 연결 부위에 관한 개략도는 Fig. 1에 포함하여 나타내었다. 필요에 따라서는 고순도 아르곤 가스이지만, 아르곤

에 함유되어 있는 수분을 제거하기 위하여 수분흡착필터(LabClear, RGF-125-400)를 중간에 설치하였다. 아르곤 가스통에서 나온 가스는 3-way 솔레노이드 밸브에 의하여 한쪽은 가스흐름조절기를 통과하고 다른 부분은 바로 글로우방전관으로 통과하도록 고안하였다. 여기에 사용한 솔레노이드 밸브는 CKD사의 NC(normal close, AG43-02-5) 형태로서 전원이 통하지 않을 경우에는 가스가 직접 글로우방전관으로 주입된다. 그리고 110 V 교류전원이 들어오는 경우에는 가스는 가스흐름조절기를 통하여 흐르도록 하였다. 즉 글로우방전을 처음 작동시 또는 시료를 교환한 후에는 시료에 부착되어 있는 여러 가지 이 물질이나 습기 등을 제거해 주기 위하여 flushing이 필요한데 이때에는 솔레노이드의 전원을 끄므로서 아르곤 가스통으로부터 많은 양의 가스가 글로우방전관으로 흐르도록 하였다. 그리고 직접 가스흐름조절기를 통하지 않는 경우는 한꺼번에 많은 양의 가스가 가스흐름조절기를 통하여 흐를 때 생길 수 있는 부작용을 막고 가스흐름조절기를 보호하기 위함이다. 여기서 사용한 솔레노이드 110 V 교류

전원에 의하여 동작하므로 컴퓨터의 프로그램에 의하여 작동하기 위하여 Advantech사의 PCLD-786 (SSR & Relay Driver Board)를 사용하였다. 연결에 사용한 관은 1/4" 구리관이며 각 연결부위에는 Swagelok® 제품과 필요시 자주 결합과 분해를 하여야 할 부분은 UltraTorr® 연결관을 사용하였다. 특히 글로우방전관의 양극 부분이 고전압이고 음극은 접지와 연결되어 있으므로 양극과 가스 주입부와의 절연을 위하여 중간에 1/4" 테프론관을 사용하였다.

글로우방전관에 일정한 압력을 유지하기 위하여 진공 펌프, 압력조절밸브 및 압력측정장치의 개략도 마찬가지로 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 글로우방전관으로부터 1/2" Ultratorr® 연결관을 사용하였으며 1.0 cm 아래에 1/2" Tee를 사용하여 한쪽은 TPG300 진공 게이지와 연결하였다. 진공 게이지 앞부분에는 갑작스런 압력의 변화에 대하여 압력 게이지를 보호하기 위하여 3-way 솔레노이드 밸브를 NC 형태로 연결하였다. 1/2" Tee의 한쪽 부분은 진공 펌프쪽으로 연결되어 있다. 즉 전원이 통하는 경우에는 직접 진공 펌프와 연결되어, 1/4" needle valve를 통하여 펌핑 속도를 조절할 수 있도록 하였다. 따라서 가스 흐름을 변화시키면서도 독립적으로 글로우방전관 안의 압력을 일정하게 유지할 수 있으며 이는 본 글로우방전장치의 가장 큰 특징 중의 하나이다. 진공 펌프와 연결되기 바로 직전에는 갑작스러운 정전시 펌프의 오일이 역류하는 것을 방지하기 위하여 NC type 3-way 솔레노이드 밸브를 연결하였으며 한쪽은 대기에 노출시켰다. 진공용 연결 부분은 1/2" 구리관을 사용하였으며 여기에 사용한 솔레노이드 밸브의 작동을 위하여 PCLD-786 SSR & Relay Driver Board 중 channel 1-3을 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**가스 압력 및 흐름.** 본 글로우방전 분광분석기의 가장 큰 특징 중의 하나는 방전의 안정성에 가장 큰 영향을 미치는 인자들인 전류, 압력, 가스 흐름 등을 컴퓨터에 의하여 정확하게 조절되는 점이다. 특히 가스 흐름은 가스흐름조절기를 통하여 정확하게 조절함으로써 분석 특성이 매우 향상되었으며 방전에 미치는 가스 흐름의 영향에 관하여 실험을 하였다.

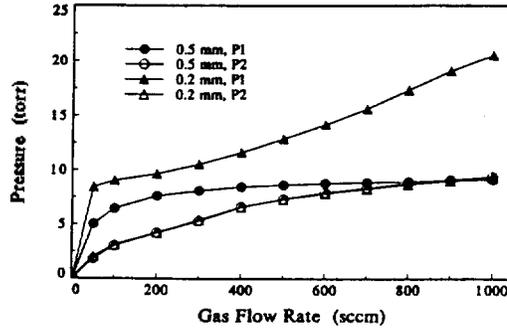


Fig. 3. Effect of gas flow rate on the pressure of GD cell. P1: pressure of gas inlet, P2: pressure of discharge cell.

글로우방전으로 유입되는 가스 흐름과 방전관내의 압력과의 관계를 조사하기 위하여 가스 유입지점의 압력(P1)과 방전관으로부터 진공 펌프쪽으로 20 cm 아래쪽에서의 압력(P2)을 동시에 두 개의 압력센서를 이용하여 측정하였다. Fig. 3은 6-jet 형태의 가스 노즐 중 간격이 0.5 mm와 0.2 mm인 것을 사용하여 가스 흐름을 0에서 1,000 sccm으로 변화시키면서 P1과 P2를 각각 측정한 결과이다. 0.5 mm 간격인 노즐을 사용하여 두 압력을 측정하였을 때, 예상한 대로 P1의 압력이 P2의 압력에 비하여 높았지만 그 차이는 0에서 500 sccm의 범위에서는 3 mbar 정도 내외, 500에서 1,000 sccm까지의 범위에서는 거의 차이가 나지 않았다. 0.2 mm 간격인 경우 0에서 1,000 sccm 가스 흐름에서 5 mbar 이상의 압력 차이가 나고 있으나 일반적인 예상보다는 적은 압력 차이가 나고 있다. 또한 특이한 사항은 0.5 mm 간격인 노즐의 P1값이 0.2 mm 간격의 노즐의 비하여 동일한 가스 흐름에서 낮은 압력을 보여주나 방전관내의 압력인 P2의 값은 거의 차이가 나지 않는 점이었다.

**여러 압력 조건 및 가스 흐름에서의 전류와 전압 특성 곡선.** 글로우방전에서는 주어진 압력에서 전류와 전압과의 관계는 음극 시료의 sputtering에 가장 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 일정 압력에서 가스 흐름의 변화는 글로우방전에 있어서 전류와 전압의 관계에 영향을 주지 못하는 것으로 알려져 왔다. Fig. 4는 3.4 mbar 압력에서 구리 시료를 사용하여 가스 흐름을 0, 50, 100 sccm로 변화를 시키면서 방전시

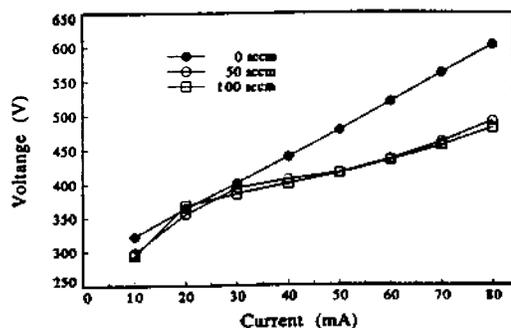


Fig. 4. Effect of gas flow rate on voltage-current relationship. Pressure; 3.4 mbar, sample; copper plate.

방전 전류에 대한 방전 전압의 변화를 나타낸 그림이다. 0에서 30 mA의 전류에서는 가스 흐름의 유무와는 상관없이 전류와 전압의 관계는 큰 차이가 없었다. 그러나 전류가 40 mA 이상인 경우 동일 전압에서 가스 흐름이 없었을 때보다 가스 흐름이 50이나 100 sccm였을 때 더욱 낮은 전압이 측정되었다. 즉 450 V의 방전전압에서 가스 흐름이 없었을 경우 40 mA의 전류가 흘렀으나, 100 sccm의 가스 흐름에서는 70 mA의 방전전류가 관찰되었다. 이것은 가스 흐름이 없을 경우에 비하여 가스 흐름이 양극과 음극 사이에 존재하는 경우 지역적으로 높은 압력이 형성됨으로서 일종의 압력 효과에 의한 전류와 전압의 관계 곡선이 이루어지기 때문이라고 생각된다. 그리고 50과 100 sccm일 때의 전류, 전압 관계 곡선의 변화는 큰 차이가 없었으나 100 sccm 가스 흐름에서 일정 전압에서 더욱 많은 전류가 흐르며, 그 이유 또한 국부적인 압력증가 현상으로 설명되어질 수 있을 것이다.

**시료손실 속도 측정.** 전류, 전압, 압력 또는 sputtering 시간이 sputtering에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 실험 조건에서 시료손실 속도를 구하였다. Fig. 5는 구리 시료를 방전 전압이 400 V, 방전 전류가 40 mA, Ar이 100 sccm으로 흐르며 5.3 mbar의 압력을 유지하면서 30초부터 20분까지 sputtering 시간을 변화시키면서 시료 손실량을 구한 결과이다. 시료 손실량은 처음 4분까지는 매우 불안정한 형태를 보여주나 5분 이후에는 거의 직선적으로 비례하여 증가하였다. 처음 몇분간의 불안정한 변화는 presputtering에서 오는 불안정한 sputtering이나 총 무게

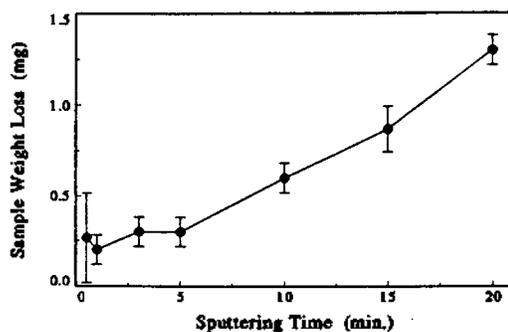


Fig. 5. Effect of sputtering time on sample weight loss. The discharge conditions are 40 mA, 400 V and 5.3 mbar using copper sample.

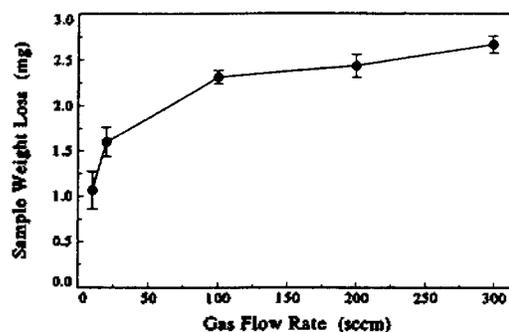


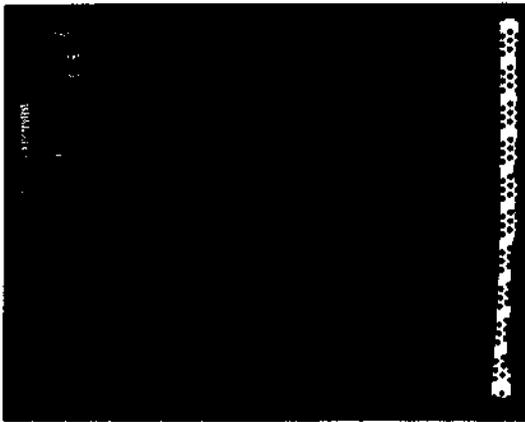
Fig. 6. Effect of gas flow rate on sample weight loss. The discharge conditions are 65 mA, 10 min sputtering time and 4.5 mbar using copper sample.

손실량이 0.5 mg보다 적으므로 무게 측정시의 측정 오차 때문이다.

Fig. 6은 4.5 mbar에서 가스 흐름의 변화에 대한 구리 시료의 손실량을 측정된 값이다. 글로우방전에서 시료 손실량의 변화는 방전 전류나 압력에 따라 변화하며 동일 압력과 동일 전류에서 가스 흐름의 변화에 대한 시료 손실량의 변화는 예측하기 힘들다. 4.5 mbar에서는 가스 흐름을 10에서 100 sccm로 증가시켰을 때 시료 손실량도 ~1.0 mg에서 ~2.3 mg으로 약 2.3배 정도 증가하였다. 이는 Fig. 4의 방전 전류와 전압의 관계를 고려하여 볼 때 동일 전류와 동일 압력에서 가스 흐름의 증가는 방전 전압을 감소시키며 따라서 시료 손실량이 감소되어야 한다. 그러나 가스 흐름이 10에서 100 sccm으로 증가할 때 시료손실량이 증가하는 사실은 글로우방전에서 가스 흐름이 10에서 100 sccm으로 증가할 때



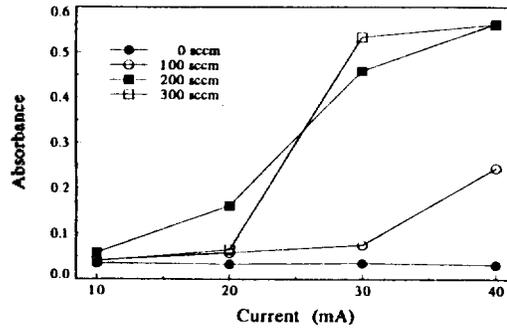
(a)



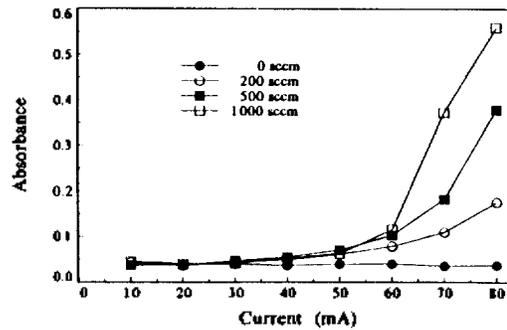
(b)

Fig. 7. SEM images of sputtered sample surface. Gas flow rates are 100 sccm (a) and 200 sccm (b).

시료손실량이 증가하는 사실은 글로우방전에서 가스 흐름의 영향이 단순한 압력의 증가 이상의 현상을 동반한다는 것을 보여준다. Banks와 Blades<sup>9</sup> 등은 가스흐름의 증가로 시료의 redeposition이 줄어들기 때문이며 가스흐름이 100 sccm 이상 되었을 때 시료손실량이 줄어드는 것은 부분적인 압력증가로 인한 sputtering 이온의 에너지 감소 때문이라고 설명하였다. 따라서 글로우방전에서는 압력이나 전압 뿐만 아니라 가스의 유량도 정확하게 조절되어야함을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 8. Effect of gas flow rate on Cu absorbance with six-jet nozzle. (a) 3.6 mbar. (b) 9.6 mbar.

**SEM에 의한 표면 관찰.** Sputtering된 구리 시료의 표면을 관찰하기 위하여 주사형 전자현미경을 이용하여 시료 표면을 조사하였다. Fig. 7은 6-jet 노즐 형태를 가지고 100 및 200 sccm의 가스 흐름에서 300 mA, 4 mbar에서 10분간 sputtering시키고 난 후의 시료 표면 모습이다. 그림에서 오른쪽 부분은 방전에 노출되지 않은 시료 표면의 모습이고 아래 부분은 방전에 노출되어 sputtering이 일어난 부분이다. 그리고 sputtering된 시료 표면 중에서도 가운데 부분의 시료 표면이 sputtering이 더욱 현저하였는데, 이 지역은 가스 흐름이 직접 맞닿는 부분이다. 200 sccm 가스 흐름에서 sputtering된 시료 표면은 거의 원모양으로 한 곳에 집중되어 sputtering이 일어났으나, 100 sccm 가스 흐름에서의 시료 표면은 상대적으로 넓은 지역이 sputtering되어 있다.

**원자흡수분포의 변화.** Fig. 8(a)은 6-jet 가스 노즐 형태를 가지고 3.6 mbar의 압력에서 0, 100, 200, 300 sccm 가스 흐름과 방전 전류를 10에서 40 mA로

변화시키면서 구리 시료의 흡수과장인 327.4 nm를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 흡광도를 측정한 지점은 시료 표면으로부터 1.8 cm 떨어진 지점이었는데 가스 흐름이 없었을 경우에는 전류의 변화에 대하여 흡광도 변화가 없었으며 가스 흐름이 100에서 200 sccm로 증가시에는 전류가 증가할 수록 흡광도는 급격하게 증가하였다. 증가량은 100 sccm에 비하여 200 sccm일 때가 더욱 현저하였다. Fig. 8(b)는 동일한 노즐 형태에서 압력을 9.6 mbar로 변화시켰을 때의 흡광도의 변화이다. 어떠한 압력이던 가스 흐름이 없었을 경우에는 전류의 증가에도 불구하고 흡광도가 변하지 않았으나 가스 흐름의 증가에 따라 흡광도는 증가하였다. 바탕 압력이 증가할 경우 동일 전류에서 방전 전압이 낮아지므로 sputtering이 적게 되고 따라서 낮은 흡광도를 나타낸다. 이 경우에도 60 mA 이상의 방전 전류에서는 가스 흐름이 증가할 수록 흡광도가 증가하였다. Fig. 6에 의하면 시료손실량이 가스흐름이 100 sccm이 될 때까지 증가하다가 그 이후에는 감소함에도 불구하고 원자흡광도가 증가하는 이유는 기체흐름의 증가시 원자들이 측정 지역까지 운반이 잘 되기 때문이다.

## 결 론

Atomsource를 변형한 원자 흡수용 글로우방전 분광분석기를 설계 제작하였으며 방전에 미치는 실험 변수들에 대한 연구를 수행하였다. 지금까지 글로우방전에서 가스 흐름의 양은 방전에 영향을 미치지 않는다고 보고되었으나 일정한 압력에서 시료손실 속도의 측정, 흡광치의 변화, SEM을 통한 시료 표면의 sputtering 양상을 종합해 볼 때 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 방전 및 결과를

분석하는 시스템을 컴퓨터를 통하여 자동화시킴으로서 사용자가 간단하게 조작할 수 있도록 고안하였다. 이러한 방전에 미치는 인자들과 이들의 최적 실험 조건에 관한 연구는 압력, 전류, 가스 흐름 등의 조건을 자동화시킴으로서 실제 시료의 분석시 최적 조건을 자동적으로 찾을 수 있는 바탕이 될 수 있을 것이다.

이 연구는 부분적으로 91년도 한국과학재단 핵심 전문연구 연구비(913-0304-006-2)와 교육부 기초과학연구비(BSRI-92-312) 및 서울대 발전기금(대우재단) 지원에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Gough, D. S. *Anal. Chem.* 1976, 48, 1926.
2. Bernhard, A. E. *Spectroscopy* 1987, 2, 24.
3. Kim, H. J.; Piepmeier, E. H. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2040.
4. Banks, P. R.; Blades, M. W. *Spectrochim. Acta* 1989, 44B, 1117.
5. Banks, P. R.; Blades, M. W. *Spectrochim. Acta* 1991, 46B, 501.
6. Banks, P. R.; Blades, M. W. *Spectrochim. Acta* 1992, 47B, 1203.
7. Banks, P. R.; Blades, M. W. *Spectrochim. Acta* 1992, 47B, 1287.
8. Banks, P. R.; Blades, M. W. *Spectrochim. Acta* 1992, 47B, 1435.
9. Chakrabarti, C. L.; Headrick, K. L.; Hutton, J. C.; Back, M. H. *Spectrochim. Acta* 1991, 46B, 183.
10. Chakrabarti, C. L.; Headrick, K. L.; Hutton, J. C.; Back, M. H. *Spectrochim. Acta* 1993, 46B, 193.
11. Pavski, V.; Chakrabarti, C. L.; Hutton, J. C.; Back, M. H. *Spectrochim. Acta* 1993, 48B, 413.