

글로우 방전을 이용한 혈청과 뇨의 분석기술 개발

이상천 · 최경수 · 손은호 · 심영진
경남대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 10. 31 접수)

Development of Analytical Techniques for Human Serum and Urine by Using Glow Discharge

Sang Chun Lee, Kyung-Soo Choi, Eun-Ho Son and Young-Jin Sim
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 31, 1997)

요 약 : Electrothermal Vaporization-Hollow Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometer (ETV-HCGD-AES)를 이용하여 혈청과 뇨에 함유된 중금속 원소들의 분석을 시도하였다. 먼저 글로우 방전셀을 목적에 맞게 설계하고, 미국 NIST로부터 구입한 표준시료인 혈청과 뇨를 사용하여 미량분석을 위한 기초실험을 수행하였다. 전처리를 하지 않은 시료의 분석에서 새로이 개발한 ETV-HCGD-AES는 수은이나 납 등의 검출에서 ICP-OES보다 상대적으로 전처리가 거의 필요없었으며 감도와 선택성에서도 우수함을 관찰하였다.

Abstract: An electrothermal vaporization-hollow cathode glow discharge-atomic emission spectrometer(ETV-HCGD-AES) has been developed for detecting heavy metals in human serum and urine samples. First of all, we designed a glow discharge cell for atomic emission spectrometry and its analytical performance was studied with the standard reference materials(SRMs) purchased from the NIST. Practically, the ETV-HCGD-AES demonstrated better instrumental sensitivity and selectivity for detecting Hg and Pb in the SRMs, serum and urine, than ICP-OES since the ETV-HCGD-AES was not required the complicate sample digestion procedure, which improved sample transportation efficiency.

Key words: Hollow cathode glow discharge, Atomic emission spectrometry, Urine and serum analysis

1. 서 론

글로우 방전은 1910년경부터 분광학적 광원으로서는 원자 구조의 기초적인 분광학적 연구를 위하여 처음으로 사용되었다.¹⁻³ 저기압 하에서의 글로우 방전 현상에 대한 연구는 J. W. Hittorf, W. Crookes 및 H. Geissler에 의해서 초기에 이루어졌으며 20세기 중반에 hollow cathode discharge(HCD)의 설명이 Friedrich Paschen에 의해서 H₂의 연속 스펙트럼을 연구하여 논문으로 발표되고 이러한 HCD의 개발로 저기압 하에서의 글로우 방전 장치에 혁명적인 이정표를 세웠다.⁴⁻⁷ 그러한 HCD의 상업적인 성공은 선

폭이 좁고 안정된 스펙트럼 띠를 방출할 수 있는 장치로서 원자흡수 분광법(AAS)에서 사용되면서 현재에 이르고 있다고 말할 수 있다. 한편 글로우 방전 장치는 음극 형태가 평평한 것과 속빈관 형태로 상호 보완되어 발전되는데 1967년 Grimm은⁸ 음극 시료를 쉽게 교환할 수 있는 새로운 형태의 글로우 방전 장치를 개발하여 이에 대한 연구가 본격화되었으며 광물이나 금속 분야에서 시료를 전처리하지 않고 직접 분석하는 방법으로 널리 이용되고 있다.^{9,10} 근래에 와서 분석에 활용되는 글로우 방전에 관한 연구는 1973년 Gough,¹¹ 1987년에 Bernhard 등에 의해 새로운 기술적인 보고가 있었으며¹² 특히 국내에서는 H. Kim 등

에 의한 지속적인 연구발표가 있다.¹³ 이외에도 Marcus 등의 지속적인 글로우방전의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.^{7,10} 미량원소의 분석을 위해 본 연구에서 새로이 연구하고 있는 글로우 방전 플라스마 방출 분광 분석법은 현재 상용화되고 표준화되어 있는 미국의 Fassel¹⁴과 영국의 Greenfield¹⁵에 의하여 성공한 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(ICP-OES)^{16,17}와 비교 분석을 통하여 그 특성을 연구하였다.

특히 본 연구에서는 ICP-OES에서의 전처리 과정 등에 의한 혈청과 뇨의 미량분석의 어려움을 극복할 수 있는 Electrothermal Vaporization-Hollow Cathode Glow Discharge(ETV-HCGD)-Atomic Emission Spectrometer(AES)의 개발과 글로우 방전에 의한 아르곤 플라스마 환경하에서의 생체시료인 혈청 및 뇨중의 수은과 납을 측정할 다음 그 결과를 ICP-OES의 실험 결과와 서로 비교하는 것이다. 글로우 방전을 이용하는 것은 전처리를 하지 않은 상태에서 시료를 직접 주입하는 방법을 사용하였고, ICP-OES를 위해서는 진한 질산을 사용하여 테프론 용기로 Hot Plate에서 전처리한 시료를 사용하였다. 글로우 방전에 ETV 시료주입장치를 연결할 경우 시료의 손실을 최대한 줄일 수 있기 때문에 전처리를 하는 것보다 시료 중에 포함되어 있는 기화성 원소의 손실을 줄일 수 있어 특히 수은과 납의 검출이 가능하였음을 알릴 수 있었다.

2. 실험

2.1. 실험 기기 및 시약

본 실험에서는 직류형 HCGD와 Radio Frequency를 이용한 HCGD를 상호 보완적으로 사용하여 분석을 시도하였다. 하지만 본 연구에서는 특히 수은 분석에 상대적으로 유리하고 민감한 직류형 HCGD를 주로 사용하여 실험을 수행하였다. 직류형 HCGD 셀에 사용한 음극관으로는 길이가 4 cm이고 반경이 0.25인 치인 스테인레스 강관이나 탄탈관을 사용하였다. ETV와 글로우 방전 셀은 시료가 효율적으로 운반될 수 있도록 1/8 인치 teflon tube를 사용하였다. 본 실험을 위하여 새로 제작한 HCGD 셀은 계속적으로 아르곤이 흐르도록 제작하였으며 내부의 압력이 대략 2 Torr 정도로 유지하였으며 전원으로는 한국스위칭사의

100 Watt(1000 V, 100 mA) 직류용 전원을 사용하였다. 본 실험에서 관찰한 결과 전류가 50~70 mA 이고 약 400내지 500 V의 전압하에서 대체로 안정한 플라스마가 형성되었다. ETV는 금속 필라멘트(Ta foil, 두께 0.025 mm)를 보트 형태로 만들어 사용하였고, 이때 사용한 전원은 한국스위칭사의 직류전원(Max 30 V, 50 A)를 사용하였다. 시료를 건조하기 위해 1~3 A의 전류를 수 분 동안 공급하고 글로우 방전 셀내의 압력이 초기의 압력으로 유지될 때 기화단계로 전환한다. 이때 20 A에서 50 A 사이의 전류를 수 십초 동안 공급하였다. 글로우 방전 셀에서의 운반 가스로는 초고순도 아르곤 가스를 사용하였고, 이때 압력은 대체로 2~5 Torr까지의 범위를 유지하였다. 이러한 저압을 유지하기 위하여 사용한 진공펌프는 우수진공의 V-180 rotary vane 형(180 L/min)을 사용하였고, 기체의 흐름속도를 측정하기 위하여 Key Instruments사의 Flow Gauge(model #: PC 050CCMDSAR, 0~50 cc/min)를 사용하였다. 흐름속도를 일정하게 유지하기 위하여 Needle Valve를 글로우방전 셀 입구와 출구에 각각 사용하였고, 이때의 흐름속도는 15~30 cc/min으로 사용하였다. 글로우 방전 셀내의 압력을 측정하기 위하여 Granville-Phillips사의 진공 게이지(model: 275 MINI-Convectron)를 사용하였다. 한편, 신호 측정을 위하여 ORIEL INSTRUMENTS Inc.의 초점거리가 125 mm인 단색화장치(1200 L/mm grating)를 사용하였고, 검출계로는 Photodiode Array(PDA)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시료는 미국 NIST사에서 구입한 Standard Reference Materials(SRMs)인 Serum Materials 909b와 Urine Powder 2670이었다.

특히 본 실험에서 비교분석을 위해 사용된 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry(ICP-OES)는 대전 기초과학연구원연구소에 있는 Shimadzu사 ICP-1000III과 경남대학교 공동기기센터의 PERKIN ELMER사의 OPTIMA 3000DV를 사용하였다. ICP-OES 표준용액은 대체로 Aldrich사에서 구입한 AAS용 Standard Solution을 사용하였으며, 대체로 시료 전처리용 시약은 동우반도체약품의 Electronic grade인 산류를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

ETV-HCGD를 이용한 실험전체의 개략도가 Fig. 1에

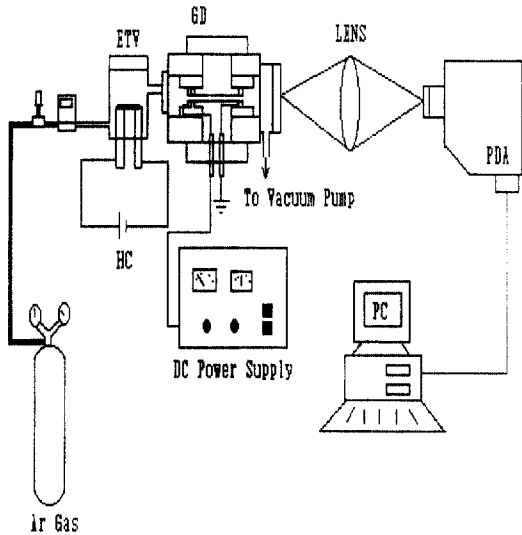


Fig. 1. Schematic diagram of ETV-hollow cathode glow discharge-atomic emission spectrometer (ETV-HCGD-AES).

보여주고 있다. 우선 글로우 방전 셀 내부의 압력을 펌프의 최대 진공 능력까지 진공을 시킨 다음 99.999%의 초고순도 아르곤 가스를 주입하였다. 글로우 방전 셀 내부를 진공상태로 만드는 것은 공기와 공기중의 수분을 제거하기 위함이었다. 이러한 과정을 거치지 않으면 공기중의 질소와 수분의 방출신호로 인하여 실제시료에 의한 방출신호가 겹쳐져 시료 원소의 신호를 분석하는데 어려움이 있었다. 다음으로 본 실험에서 사용한 NIST의 표준시료인 Serum Materials 909b와 Toxic Substances in Urine을 전기열 증기화 장치에 직접 주입하는 방법으로 시료를 주입하였다. 이는 전처리 과정을 생략할 수 있었고 시간의 절약과 시료 손실이 없다는 이점이 있었다. 시료를 ETV에 주입할 때 간편성을 위해 글로우 방전 셀의 한편에 설치한 개폐식 창을 사용하였다. 표준 혈청과 뇨에 포함하고 있는 수분을 제거하기 위하여 우선 필라멘트에 1~3 A의 전류를 수 초동안 공급하므로써 수분을 제거하고 이때 플라즈마의 압력이 약 2~3 Torr 정도 증가함을 관찰할 수 있었다. 수분이 제거되면 다시 안정화된 플라즈마가 되며 이때 정상적인 압력으로 돌아오게 된다. 이때 다시 ETV의 필라멘트에 전류를 20~45 A까지로 공급하여 시료를 기화시켜 유극관내에 생성된 아르곤 플라즈마로 보내 시료에 의한 원소의 방출을 유도하고 생성된 방출 신호는 PDA

를 사용하여 1.5초 간격으로 관측을 하므로써 시료중의 중금속 원소의 신호의 변화를 시간에 따라 관측할 수 있었다.

다음으로 동일한 시료를 사용한 비교분석을 위하여 ICP-OES를 사용하고 이때 필요한 시료 전처리 및 실험방법은 다음과 같다. 일차적으로 혈청과 뇨의 전처리는 대전에 위치한 기초과학지원연구소에서 하였다. 전처리 과정은 일반적으로 많이 알려진 산처리법을 사용하였다. 우선 혈청의 경우에는 증류수 10 mL를 넣었고 뇨의 경우에는 20 mL의 증류수를 넣어 농도를 맞게 하였다. 이것을 혈청은 5 mL를 취하고 뇨는 10 mL를 취하여 전처리 과정을 진행하였다. 먼저 65% HNO₃를 각각의 시료에 3 mL씩 넣고, 유기물이 어느 정도 분해될 때(대략 8~10시간)까지 Hot plate에서 가열하고 다시 65% HNO₃ 2 mL와 70%의 HClO₄ 1 mL를 각각 시료에 첨가하였다. 이때 반응이 격렬히 일어나서 용액이 밖으로 튀 수 있으므로 안전에 유의하였다. 일단 격렬한 반응이 끝날 때까지 기다렸다가 Hot plate 위에 올려서 대략 8~10시간 동안 다시 가열하였다. 그리고 각각의 시료에 무게가 약 25 g이 될 때까지 1% HNO₃를 넣는다. 이러한 과정을 거쳐 ICP-OES에 사용할 수 있는 시료용액을 만들어 원소분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

시료의 전처리에 의한 미량분석이 어려운 수은이나 납의 분석을 위하여 새로운 분석법의 일환으로 ETV-HCGD-AES를 제작하여 그 성능을 관찰하였다. 특히 글로우 방전 내에 시료를 주입하는데 있어 수분을 함유한 시료에서는 수분에 의한 바탕 스펙트럼의 방해 효과 때문에 신호를 판독하는데 많은 어려움이 따르므로 수분을 제거하는데 효율적이고 시료의 운반능력이 탁월한 전기열 증기화 장치를 제작하여 사용하였다. 시료의 경우에는 NIST 사의 Standard Reference Materials(Serum Materials 909b, Toxic Substances in Urine 2670)를 시료로 하여 유도 결합 플라즈마에 사용할 수 있게 전처리 과정을 거친 것과 전처리 과정을 거치지 않은 시료로 구분하여 실험에 사용하였다. 연구 결과는 ICP-OES와 서로 비교하여 분석에 따른 기기적 특성을 살필 수 있었다. 특히 ICP-OES로는 시료의 직접 주입이 불가능하였으며 이

경우 시료의 전처리로 인한 뇨에 함유된 수은과 납의 미량분석에는 어려움이 있었음을 관찰하였다.

3.1. 혈청의 분석 및 비교

직류형 HCGD를 사용하여 혈청의 분석을 수행하였다. 파장과 감도의 변화를 실시간으로 측정하고자 시료 0.02 g을 ETV에 주입하고 ETV-HCGD 셀 내부를 2 Torr로 유지한 후 방전을 시켰다. 이때의 전류 값은 50 mA에서 100 mA까지의 변화를 가지고 전류를 공급하였지만 전류 값에 따라 아른곤 신호들의 세기만 증가시켰고 전기열 증기화 장치에서의 전류는 20~40 A로 변화하면서 공급하였다. 이때 시료가 글로우 방전 셀 내부로 주입될 때 주위의 아른곤 방출 신호에 아무런 영향을 미치지 않음을 관찰할 수 있었다. PDA를 사용한 실험이라 단색화장치의 중심 파장을 650 nm로 설정하였고 시료가 글로우 방전 내로 주입될 때 주위에 영향을 미치지 않도록 하기 위해 전류는 50 mA를 공급하였으며 전기열 증기화 장치에는 25 A, 6 V를 공급하였다. 1.5초의 간격으로 방출신호를 관측하였을 때 Na은 최고 신호의 세기를 십 수초 동안 지속하는 것을 관측하였고, Li의 경우는 4~5초 동안 신호의 세기를 최대로 유지하다가 방출선이 사라지는 것을 관측하였다. Fig. 2에서와 같이 혈청에서는 589.16 nm와 589.76 nm에서 Na의 방출선을 관측하였고, 670.77 nm에서는 Li의 방출선을 관측하였다.

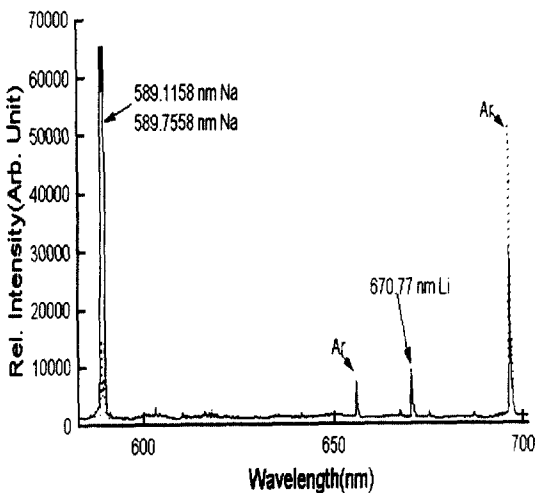


Fig. 2. Emission spectrum of a serum sample by using ETV-dchHCGD-AES. 0.02 g of the sample was injected. Strong Na and Li lines are shown.

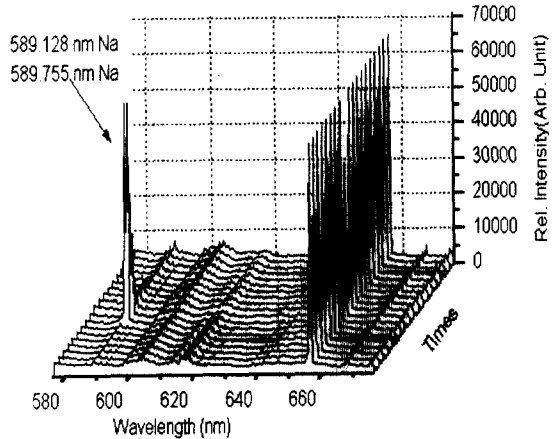


Fig. 3. Emission spectrum of a serum sample by using ETV-rfHCGD-AES. 0.02 g of sample was injected. Strong Na emission line is shown.

글로우 방전의 전원을 변화시킨 rf(Radio Frequency) 글로우 방전의 경우에는 60 W의 전력을 공급하였고, 직류형 글로우 방전과 같이 1.5초의 간격으로 실시간으로 측정한 결과 Na 방출선만이 관측되었고, 신호세기가 최고인 점에서 대략 4~5초 정도의 머무름이 관찰되었다(Fig. 3).

다음으로 전처리 과정을 거친 혈청을 10 µL 채취하여 전기열 증기화 장치에 주입하고 3~5 A의 전류를 수 초 동안 공급하여 준 다음 20 A의 전류와 4 V의 전압을 공급하였다. 이때 흐름기체인 아른곤 가스의 양은 분당 15 cc를 흘려주었고 글로우 방전 셀에 공급한 전류는 70 mA로 유지하였다. 1.5 sec 간격으로 관측하였을 때 전처리를 하지 않은 시료가 670.77 nm에서의 Li의 신호를 관측한 경우와는 달리 전처리를 하였을 때는 이 파장에서 Li의 방출선을 관측할 수 없었다. 이 경우 ICP-OES로 분석한 결과는 대부분의 원소가 검출되었지만 표준시료에서 명시한 값과 분석에서 얻은 값에서 큰 차이를 볼 수 있어 시료의 전처리에서 상당한 오차를 수반할 수 있으며 전처리 후 분석까지 걸린 시간에 따라 시료에서 얻을 수 있는 분석 결과에도 오차가 수반된다는 사실도 관찰할 수 있었다. 이 비교 결과를 위하여 분석한 ICP-OES의 결과는 Table 1에 요약하였다.

3.2. 분말혈 뇨의 분석 및 비교

직류형 HCGD으로 NIST로부터 구입한 분말형태의 표준시료인 뇨의 분석을 시도하였다. 시료의 양은

Table 1. Analytical results of NIST standard serum and urine samples by using ICP-OES (농도단위: ppm)

원소	표준물질 실제농도 (from NIST SRM list)		ICPS-1000III (at KBSI)		Optima 3000DV (at Kyungnam Univ.)	
	serum	urine	serum	urine	serum	urine
Li	18.04	*	11.7	-	14.33	0.2232
Na	3423	2620	2310	2270	2360.96	2504.8
Mg	46.61	63	30.3	53.2	31.20	52.08
P	*	*	142.8	527.7	6.89	25.048
K	245.5	1500	177.9	1390	228.16	1954.24
Ca	141.6	105	101.4	101.7	99.2	98.21
Mn	*	0.33	0.06	0.32	0.149	0.372
Fe	*	*	2.33	0.50	8.58	3.522
Zn	*	*	0.89	0.55	0.248	0.149
S	*	1300	1160	477.4	56.05	25.048
Pb	*	0.109	*	*	*	*
Hg	*	0.105	*	*	*	*

*NIST의 SRM의 data 목록에 없음.

상온에서는 많은 양의 수분을 함유하는 현상이 있기에 일차적으로 건조한 상태에서 천칭 저울로 대략 0.02 g을 측정하여 시료를 주입하였다. 시료를 전기열 증기화 장치에 주입한 후 글로우 방전 셀 내부를 진공 상태로 유지한 후 아르곤 가스를 주입하였고, 이때의 글로우 방전에 사용한 전류는 50~100 mA로 하였고 전기열 증기화 장치에는 20~45 A까지의 전류를 공급

하였다. 중심파장이 405.78 nm에서 음극의 재질이 스테인레스 강을 사용하는 만큼 일단은 스테인레스 강에 포함되어 있는 성분이 이 시료에 포함되어 있는 성분과 일치하는 부분이 있기에 바탕신호와 같이 비교하였다. 글로우 방전에 공급한 전류는 70 mA이고 흐름 기체인 아르곤 가스의 양의 분당 24 cc를 공급하였으며 전기열 증기화 장치에 공급한 전원은 42 A, 8 V를 공급하였다. 크롬이나 망간은 스테인레스에서 나타나는 신호의 세기가 증가함으로써 이 시료에 함유되어 있는 것을 알 수 있었고, 405.78 nm에서는 납의 방출선은 바탕에서는 관찰할 수 없던 신호가 수 초에 걸쳐 관측할 수 있었다(Fig. 5). 그리고 위와 같은 실험 조건에서 435.99 nm의 파장에서는 수은의 방출선을 관측하였다. 이 경우에도 바탕 스펙트럼에서는 수은의 방출선은 관찰할 수 없었다(Fig. 6).

분말인 뇨 시료를 앞에서 기술한 방법으로 ICP-OES를 위하여 전처리하여 이 시료의 농도를 2.48배 묽히고 10 µL를 채취하여 전기열 증기화 장치에 주입하여 실험을 수행하였다. 수분의 제거를 위하여 전열화 장치에 3~5 A의 전류를 수 초 동안 공급하였다. 위의 실험에서와 같은 조건에서 실험한 결과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 물리브렌, 아연과 크롬 등을 관측할 수 있었다. 이때 글로우 방전에 공급한 전원은 70 mA이고 시료 10 µL를 전기열 증기화 장치에 주입한 후 수 초 동안 5 A 이하의 전원을 공급하였으며 흐름

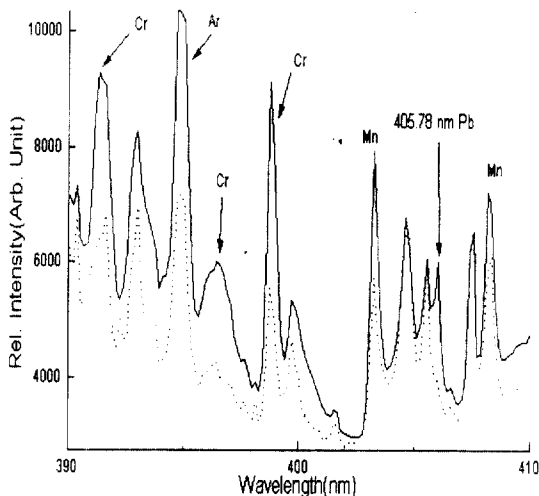


Fig. 4. Emission spectrum of 0.02 g of an urine sample by using ETV-dcHCGD-AES. Emission lines of Pb, Mn and Cr are observed. A dotted line represents a base spectrum.

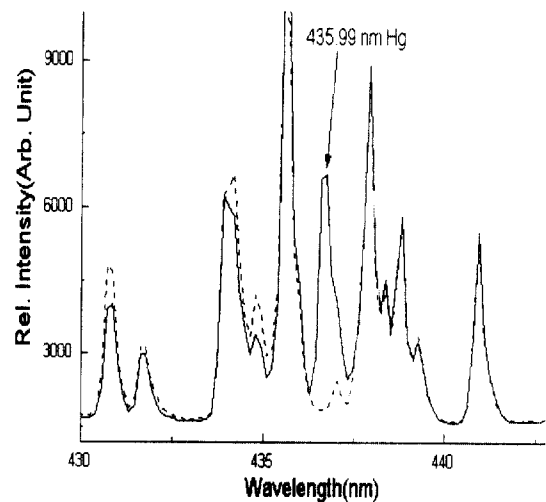


Fig. 5. Emission spectrum of 0.02 g of an urine sample by using ETV-dcHCGD-AES. Hg emission line is shown. A dotted line represents a base spectrum.

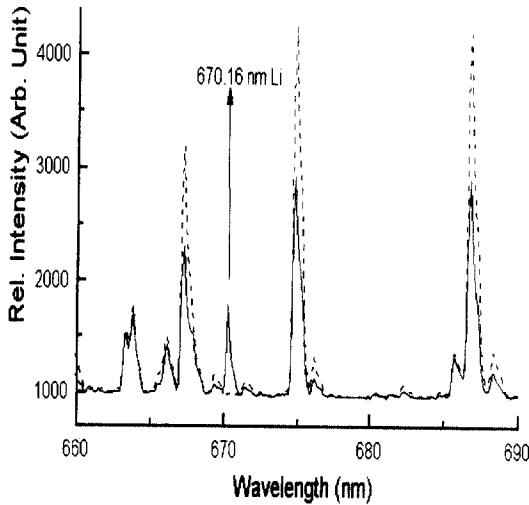


Fig. 6. Emission spectrum of an acid digested serum sample by using ETV-dcHCGD-AES. 10 μ L was injected. Li emission line is shown. A dotted line represents a base spectrum.

기체의 양은 분당 20 cc를 흘려 보냈다. 실험을 위하여 글로우 방전 셀 내의 압력은 약 2~3 Torr를 유지하였고 이후 전기열 증기화 장치에 4.5 V, 20 A의 전원을 수 십초 동안 공급하여 망간의 방출선을 관찰할 수 있었다. 그러나 중금속 원소인 수은이나 납의 방출선은 관측되지 않았다(Fig. 8).

글로우방전을 이용한 분석법과의 비교를 위하여 동

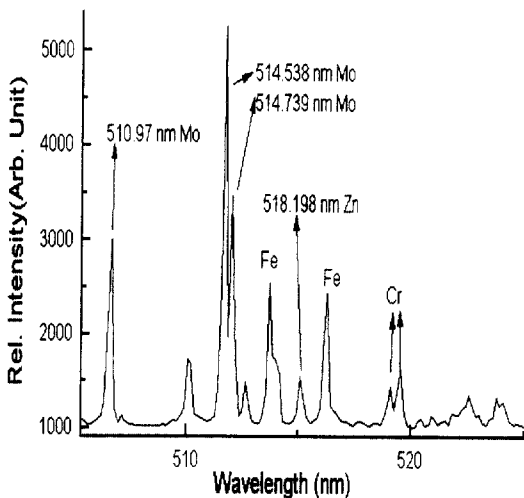


Fig. 7. Emission spectrum of an acid digested serum sample by using ETV-dcHCGD-AES. 10 μ L was injected. Emission lines of Zn, Cr and Mo are shown.

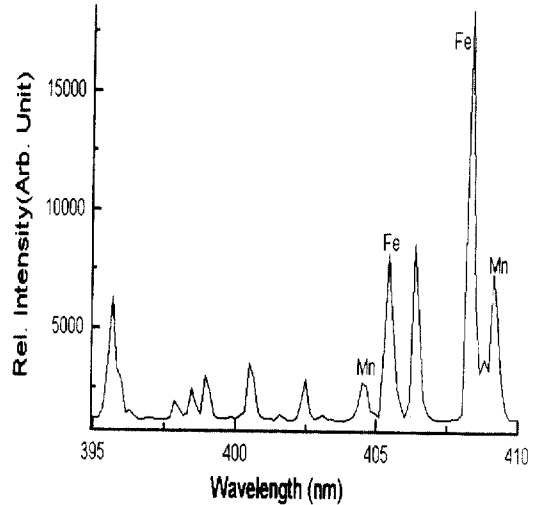


Fig. 8. Emission spectrum of an acid digested urine sample by using ETV-dcHCGD-AES. 10 μ L was used. Mn emission line is shown.

일한 시료를 ICP-OES를 사용하여 분석을 하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 표준물질에 실제로 함유된 원소의 농도와 ICP 실험치와의 오차는 전처리 과정에서 유래된 오차로 볼 수 있다. 이는 주로 전처리 과정에서 사용하는 시약이나 증류수 이외에 시료의 유실 및 절차상의 오차에서 비롯하였다고 판단된다. 특히 ICP-OES의 경우에는 미량으로 노숙에 일부 들어 있는 수은과 납의 분석이 거의 이루어질 수 없음을 관찰하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 분석법인 ETV-HCGD-AES를 이용하여 전처리 과정을 대폭 줄이고 표준시료인 분말형 뇨에 포함되어 있는 수은과 납의 검출에 성공하였다. 본 연구에서 실시한 분석방법은 우선 전처리과정에서 생기는 원소의 손실을 최소한으로 줄일 수 있는 잇점이 있어 실제시료에 소량으로 들어있는 수은, 납 등과 같은 중금속원소의 분석을 가능하게 하였음을 관찰하였다. 본 실험에서 시료를 주입하는데 있어 ETV를 사용하였는데 이 기기에서 개폐식 창을 사용하므로써 같은 실험조건에서 실험을 반복하였지만 정량분석을 수행하기에는 정밀도에 의문이 있어 이 부분의 개선을 추구하고는 중이다. 현재까지는 정성적인 부분의 연구결과만을 재현성 있게 분석하였지만

현재 본 연구실에서 새로 제작한 원자방출분광계용 프로그램 및 시료주입법의 완성이 조만간 이루어지면 정량적인 부분의 실험을 수행할 수 있으리라 기대한다. 더욱이 본 연구에서 관찰한 실험결과로 볼 때 새로운 개념의 ETV-HCGD-AES는 식품이나 환경 시료 등의 현장분석용으로 신속하고 정성적인 분석에 유용하게 응용될 수 있다는 것을 알았으며 특히 ICP-OES로 분석시 오차가 심한 실제 시료의 분석에 상호보조적인 역할을 수행할 수 있다는 장점을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 농림부에서 시행한 농림수산기술개발사업 연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. F. Paschen, *Ann. Phys.*, **50**, 901 (1916).
2. H. Schuler, *Z. Phys.*, **59**, 149 (1929).
3. H. Schuler, and J. E. Keystone, *Z. Phys.*, **72**, 423 (1931).

4. B. Chapman, "Glow Discharge Processes", Wiley-interscience, New York, U. S. A., 1980.
5. A. M. Howatson, "An introduction to gas discharges", Pergamon Press, Elmsford, New York, U. S. A., 1976.
6. V. A. Konovalov and E. S. Frish, *Zh. Tekh. Fiz.*, **4**, 523 (1934).
7. R. Kenneth Marcus, "Glow Discharge Spectroscopies", Plenum Press, New York, U. S. A., 1993.
8. W. Grimm, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 443 (1968).
9. E. H. Piepmeier and L. de Galan, *Spectrochim Acta*, **30B**, 263 (1975).
10. D. Feng and R. K. Marcus, *Spectrochim Acta*, **46B**, 983 (1991).
11. D. S. Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926 (1976).
12. A. E. Bernhard, *Spectroscopy*, **2**, 24 (1987).
13. H. J. Kim and E. H. Piemeier, *Anal. Chem.*, **60**, 2040 (1988).
14. R. H. Wendt and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **37**, 920 (1965).
15. S. Greendfield, L. L. Jones, and C. T. Berry, *Analyst*, **89**, 713 (1964).
16. V. A. Fassel and R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, **46**, 1155A (1974).
17. V. A. Fassel, *Science*, **202**, 183 (1978).