

마이크로파 분해 용기 내로 침투에 의한 은과 왕수의 기억효과

조성일 · 김영상 · 이석근*

한국화학연구원 분석실, *고려대학교 자연과학대학 신소재화학과
(2003. 2. 25. 접수, 2003. 4. 9 승인)

Memory Effect of Silver and Aqua Regia by their Permeation into Microwave Digestion Vessels

Sung-Il Cho, Young-Sang Kim and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology

P. O. Box 107, Yusung, Taejon 305-606, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received Feb. 25, 2003, Accepted Apr. 9, 2003)

요 약 : 높은 온도와 압력의 조건으로 시료를 분해하는 마이크로파 분해 과정에서 분해용기 내로 은과 왕수의 침투에 의한 기억효과에 대해 연구하였다. MDS 180T 프로그램 (180 °C, 220 psi)의 조건으로 은 5 mg을 첨가한 분해용기 내에서 침투 양은 질산과 함께 분해하였을 경우, 0.97 µg/mL 그리고 오일 시료와 함께 분해하였을 경우 0.47 µg/mL을 나타내었다.

Abstract : The memory effect of silver and aqua regia in the vessel by their permeation was studied during the microwave digestion of samples under the operating conditions of high temperature and pressure. The extent of permeation in vessels with the solution containing silver 5 mg has been shown to be 0.97 µg/mL for the digestion of HNO₃ solution and 0.47 µg/mL for the digestion of oil sample under condition of MDS 180T program (180 °C, 220 psi).

Key words : memory effect, microwave digestion, permeation, aqua regia, silver

1. 서 론

대부분의 분석 과정에서 필수적으로 요구되는 것은 시료를 측정장비에 맞는 적절한 형태로 전환시켜주는 전처리 과정인데, 이 과정에서 많은 분석 불확도를 포함하고 있어 분석 과정에서 중요한 단계가 되고 있

다.¹ 마이크로파 분해법은 시료를 분해하는 새로운 전처리 방법으로 1975년도에 소개된 이후로 현재까지 다양한 시료에 적용되고 있으며, 특히 고온 고압을 이용한 빠른 분해와 휘발성 원소의 손실을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있어서 폭넓게 응용되고 있다.²

마이크로파 분해법은 크게 개방형 (open system)과 밀폐형 (closed system) 시스템으로 나누어지며, 그 용도에 따라 사용되는 분해용기의 재질도 차이를 나타내고 있다. 개방형의 경우 주로 석영 재질을 사용하며, 밀폐

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-860-7710 Fax : +82+(0)42-860-7794

E-mail : leesg@pado.kRICT.re.kr

형의 경우 100~300 mL 크기의 밀도가 높으며 마이크로파를 흡수하지 않는 비극성 재질로 고온 고압에서 견딜 수 있는 테프론 소재의 고분자 물질을 사용하고 있다. 이러한 고분자 물질로는 PFA (perfluoroalkoxy)가 사용되어 오고 있으며, 최근에는 고압용으로 TFM (tetrafluorometoxil), PTFE (polytetrafluoroethylene)이 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 물질도 고온 고압에서 견딜 수 있게 제작되었지만, 일반적인 합성 고분자 물질과 같이 처리하는 물질이 확산(diffusion)되거나 침투(permeation)되는 현상을 나타낼 수 있다. 즉 고분자물질의 분자 사이 공간이나 미세한 구멍 사이로 작은 분자들이 확산되거나 침투될 수 있으며, 이러한 구멍이나 공간의 크기는 고분자 물질의 물리적 상태에 의존한다.³ Kingston과 Haswell은 산 증기나 물, 이산화탄소와 같은 중성 분자들이 테프론으로 제작된 마이크로파 분해용기 내에 침투될 수 있으며 이러한 현상은 온도와 압력이 증가하면 가속화된다고 보고하였다.⁴ 그리고 Butterworth-Heinemann는 고분자 물질의 침투와 확산에 관하여 이론적으로 논의하였으며, 여러 고분자 물질에 대한 산소, 이산화탄소, 그리고 질소와 같은 기체의 침투율을 정량적으로 조사하였다.³

본 연구에서는 이전에 연구되었던 논문을 토대로 고분자 용기에 흡착 현상을 일으키는 원소 (Mg, Al, Mn, Cd, Zn, Ag, Pb)^{5,6}와 휘발성이 강한 원소 (As, Se)를 대상으로 분해용기의 침투 현상에 대한 예비실험을 하였다. 그리고 침투율을 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)장비를 이용하여 측정하기 위해 분석대상원소의 농도를 10 µg (1 µg/mL 용액 10 mL 첨가)로 정하였다. 이것은 분석대상원소의 농도가 너무 낮을 경우 (수 ng/mL) 손실되는 양이 분해과정에서 발생하는 침투에 의한 것보다 고온 고압의 조건에 의한 분해용액이 새거나 또는 옮기는 과정에서 계통 오차에 의해 유발될 수 있기 때문이다.

예비실험 결과, 은(Ag)을 제외한 대다수의 분석 대상 원소에서 큰 폭의 침투현상은 나타나지 않았으며, 따라서 본 연구에서는 고분자 용기에 대해 은과 왕수를 이용하여 여러 분해조건에서 발생하는 침투율을 정량적으로 조사하였고, 침투에 의해 다음 분석과정에서 발생할 수 있는 기억효과에 관해서 조사 검토하였다.

2. 실험

2.1. 장치 및 시약

본 실험에 사용된 ICP-AES는 프랑스 Jobin Yvon사의 제품으로 단색화 장치 (모델: JY Ultima C) 및 30개의 원소를 동시에 측정할 수 있는 다색화장치를 갖추고 있다. Microwave digestion oven은 미국 Questron사의 제품 (모델: QLAB 6000)을 사용하였으며, 분해용기는 PFA와 PTFE의 테프론으로 230 °C/625 psi의 조건까지 견딜 수 있도록 제작되었다. 본 실험에 사용된 microwave digestion system (MDS)의 제어방식은 이전에 사용된 여러 방식 (온도제어, 압력제어, 출력제어)중에서 온도와 압력을 동시에 제어할 수 있는 동시 온도 압력 되먹임 제어방식 (simultaneous temperature and pressure feedback control)을 사용하였다.⁴ 이 방식은 프로그램 상의 단계별로 주어진 온도까지 정해진 시간 동안 가열하여 서서히 온도를 상승 유지시켜 시료를 분해하는 방식으로 이차적으로 압력까지 제어하며 시간에 따른 온도와 압력을 모니터링할 수 있어 다른 방식보다 많이 사용되고 있다. Table 1은 실험에 사용된 제어 프로그램의 내용 (MDS 180T: 온도에 의한 제어 프로그램을 말하며, Time to Temp는 정해진 온도까지 주어진 시간 안에 온도를 상승시키는 프로그램 방식을 의미함)을 나타내었다.

실험에 사용된 질산 (69.0~71.0%, electronic grade)은 동우화인켄사의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였

Table 1. Program of the microwave digestion system

Program	Step	Type	Temp (°C)	Power (W)	Ramp (min)	Dwell (min)	T-limit (°C)	P-limit (psi)
MDS 140T	1	Time to Temp	140	500	10:00	20:00	150	450
MDS 160T	1	Time to Temp	140	500	10:00	05:00	150	450
	2	Time to Temp	160	750	10:00	20:00	170	450
MDS 180T	1	Time to Temp	140	500	10:00	05:00	150	450
	2	Time to Temp	180	750	10:00	20:00	190	450
MDS 190T	1	Time to Temp	140	500	10:00	05:00	150	450
	2	Time to Temp	180	750	10:00	20:00	190	450
	3	Time to Temp	190	900	05:00	05:00	200	450

으며, 검정곡선 작성 및 첨가를 위한 표준 은 용액은 SPEX사의 분광분석용 표준용액 (1 mg/L)을 희석하여 사용하였다. 그리고 매트릭스로 첨가하는 오일은 현재 사용 중인 외국 엔진오일 Lubrizol 677A (The Lubrizol Corporation, industrial oils; S: 18%, P: 8.5%, Zn: 9.2%)를 사용하였으며, 실험의 전 과정에서 물은 specific resistance가 18.2 MΩcm⁻¹ 이상의 Millipore Milli-Q system을 통과한 2차 탈염수가 사용되었다.

2.2. 실험 과정

본 연구에서 실험은 다섯 단계로 나누어 실행하였다. 실험 1은 분해용기에 은 5000 µg과 질산 1 mL을 첨가하고, 실험 2는 질산 5 mL, 오일 시료 0.1 g 및 은 5000 µg 첨가하고, 실험 3은 각각의 분해용기에 은을 5, 50, 500, 1000 및 5000 µg이 되게 용액 (각각의 농도에 대해 3개씩의 분해용기를 사용)으로 각각 넣고 질산 1 mL씩을 첨가하였다. 실험 1, 2, 3 모두 MDS 180T 프로그램에 의해 분해한 다음 분해용기 내의 분해용액은 일반적인 방법으로 옮기고 분해용기를 탈염수에 3번 씻어서 완전히 다른 용기로 옮겼다. 다음은 분해용기를 완전히 건조하고 다시 증류수 10 mL와 질산 1 mL 첨가한 다음 MDS 180T 프로그램에 의해 앞의 과정에서 침투된 은을 용출시켜내어 ICP-AES에 의해 용출된 은의 함량을 정량하였다.

그리고 실험 4는 9개의 분해용기에 각각 1000 mg/L 은 용액 5 mL (5000 µg)와 질산 1 mL을 첨가하고, 분해용기를 3개씩 나누어 각각 MDS 140T, 180T 및 190T 프로그램에 의해 분해한다. 그리고 앞의 실험과 같이 분해용기를 완전히 세척 후 건조하여 MDS 180T 프로그램에 의해 은을 용출시킨 다음 ICP-AES로 측정하였다.

실험 5는 6개의 분해용기에 왕수 5 mL를 첨가한 다음 3개는 MDS 180T 프로그램으로 나머지 3개는 190T 프로그램으로 분해하였다. 분해용기를 완전히 세척 건조한 다음 은 용액 (1 mg/L) 10 mL와 질산 0.5 mL 첨가하고 MDS 180T 프로그램에 의해 침투된 염소를 용출시킨다. 용출된 염소 이온에 의해 AgCl 침전이 생성되는데, 이것을 0.2 µm 필터로 거른 다음 용액에 남은 은의 양을 ICP-AES로 정량하였다. 그리고 용출된 염소 농도를 직접 측정하기 위해 같은 방식으로 물 10 mL을 첨가하고 MDS 180T 프로그램으로 염소를 용출시킨 후 IC (ion chromatography)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 은의 침투 실험

고분자 물질 내로 액체나 기체의 확산과 침투현상은 표면에서 주어진 액체나 기체 입자가 고분자 내부와 농도 차이에 의해 자연적으로 평형을 이루기 위해서 분자들 사이의 미세한 공간이나 구멍으로 스며들어가기 때문이며, 이러한 현상의 속도는 고분자 내의 공간의 크기나 침투 분자의 크기에 의존하게 되고 고분

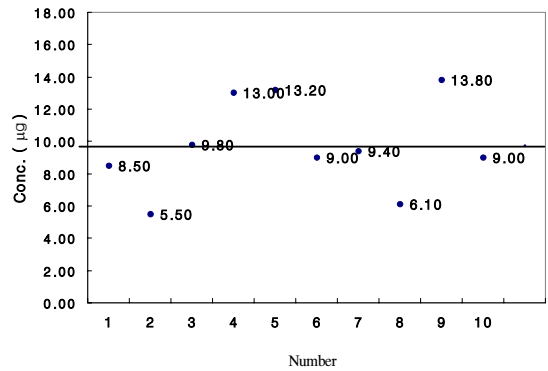


Fig. 1. Distribution of silver concentration permeated into microwave digestion vessel. The process of digestion was carried out using MDS 180T program with Ag(1000 mg/L) 5 mL and HNO₃ 1 mL. Mean : 9.73 g, Standard deviation : 2.85, C.V.(%) : 29.3 %

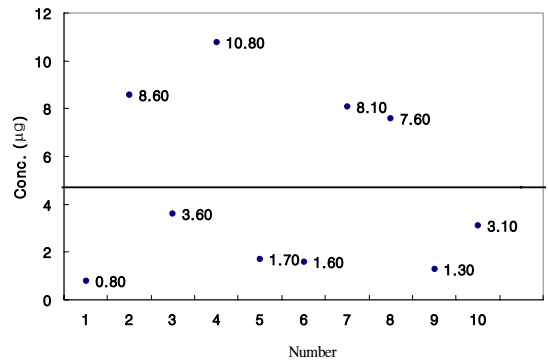


Fig. 2. Distribution of silver concentration permeated into microwave digestion vessel. The process of digestion was carried out using MDS 180T program with Ag(1000 mg/L) 5 mL and HNO₃ 5 mL and lubricating oil 0.1 g. Mean : 4.72 g, Standard deviation : 3.67, C.V.(%) : 77.8 %

자의 물리적 상태나 외부적인 상황에 따라서도 좌우하게 된다.

연구에서 은의 침투 실험은 매트릭스로 물을 사용한 것과 오일을 사용한 것으로 나누어 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1와 2에 나타내었다. 결과를 살펴보면, 은 5 mg을 MDS 180T (180 °C, 220 psi) 프로그램으로 질산과 함께 분해하였을 경우 평균 침투 농도가 9.73 µg (0.97 µg/mL), 그리고 오일시료와 같이 분해하였을 경우 4.72 µg (0.47 µg/mL)으로 측정되었다. 매트릭스를 물로 사용한 것이 오일을 사용한 것보다 전체적으로 평균 은 침투농도 값이 높으며 변동계수 값도 낮게 나타났다. 이것은 오일과 함께 분해하였을 경우, 분해과정에서 물에 비해 오일 성분에 포함된 수%에서 수십%의 S, P, Zn 성분들이 분해되어 같이 존재하게 되고 완전히 분해되지 않았을 경우에는 점도가 높은 잔류 오일까지 함께 남아있게 된다. 따라서 이러한 다른 화학종들과 잔류 오일로 인하여 분해용기의 미세한 공간으로 은의 침투율이 감소될 것으로 판단된다. 그리고 10개의 분해용기를 같은 조건에서 분해하였지만 각각 다른 침투농도를 나타내고 있으며 이러한 결과의 원인으로는 여러 가지가 될 수 있으나 주된 원인으로 마그네트론 (magnetron)에서 발생하는 마이크로파가 모든 분해용기에 동일하게 전달되지 못하기 때문이다. 분해용기의 위치에 따라서 전달 효율이 달라지면 분해용기의 온도와 압력이 변화하여 그 결과 분해효율이 차이를 보이게 된다. 이러한 분해효율의 차이는 분해과정 후 잔류 탄소의 양을 측정함으로써 알 수 있으며, 이러한 연구^{7,8}는 이전에 보고된 바 있고, 국내 논문에서도 마이크로파 분해용기의 휘발성 원소의 침투에 대한 내용을 찾을 수 있다.⁹

3.2. 은 농도에 따른 침투 현상 비교

다양한 시료에서 은의 농도는 매트릭스로 수 십 %에서 수 ng/mL 농도까지 폭넓게 존재한다. 그러므로 은이 고농도 포함된 시료를 분해하였을 경우, 많은 양의 은이 침투 될 것으로 예상되며 이로 인해 다음 분석과정에서 발생할 수 있는 메모리 효과는 더욱 커질 수 있다. Fig. 3는 5~5000 µg의 은 농도 범위에서 각각의 농도에 대해 3개씩 분해용기 준비하여 농도에 따른 침투 현상을 비교하였다. 예상했던 것과 같이 농도가 증가할수록 급격히 침투 현상이 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.3. 온도와 압력에 따른 침투 현상 비교

본 연구에서 세 가지의 MDS 프로그램을 이용하여 온도와 압력에 따른 침투 현상을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적인 마이크로파 분해 용기는 내마모성이나 내열성, 내화확성이 우수한 PFA 나 PTFE와 같은 테프론 재질의 소재를 사용하며 본 연구에서 사용된 분해용기도 더 고온 고압에서 견딜 수 있도록 제작된 테프론 용기를 사용하였다. 그러나 결과에서 보여주는 같이 온도와 압력이 상승하면서 은 침투 농도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 통상

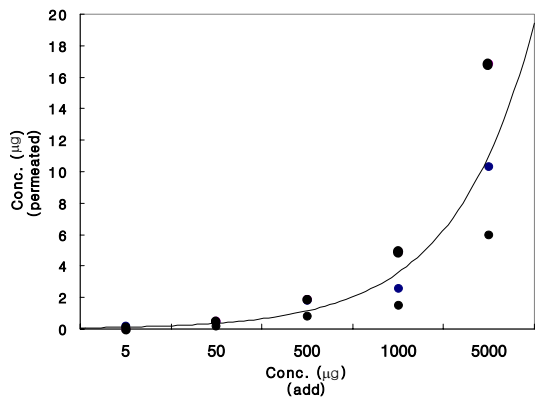


Fig. 3. Permeation of silver as a function of added matrix (Ag) concentration. The process of digestion was carried out using MDS 180T program.

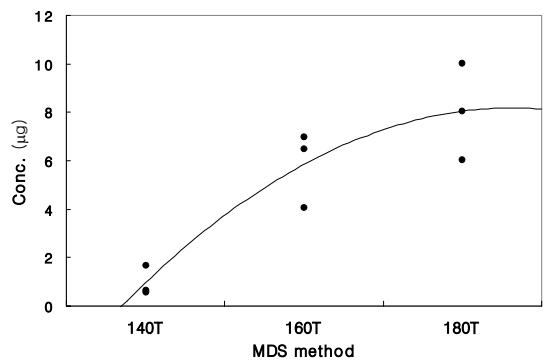


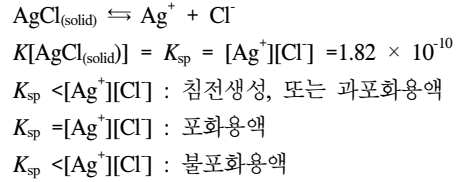
Fig. 4. Permeation of silver as a function of temperature and pressure.; microwave digestion program (temperature-°C, pressure-psi): 140T(140,130), 160T (160,180), 180T(180,220).

마이크로파 분해법을 이용하여 유기물이 많이 함유된 오일이나 식품류의 시료를 분해할 경우, 분해용기 내의 온도와 압력은 180~200 °C/200~250 psi까지 상승하는 것을 감안할 때 이러한 분해 조건에서 은(Ag)은 10 µg 이상 침투 될 것으로 예상된다.

3.4. Ci기체의 영향

시료 전처리에 사용되는 분해산으로는 질산, 염산, 황산 및 플루오르화수소산, 그리고 기타 여러 가지 산을 사용하며, 두 가지 이상의 산을 같이 사용하는 혼합산도 사용된다. 대표적인 혼합산으로 왕수 (HCl : HNO₃ = 3 : 1)를 들 수 있으며, 왕수는 질산과 염산을 혼합하여 염소(Cl₂)와 니트로실염화물 (NOCl, nitrosyl chloride)과 같은 산화제를 만들어 단일산으로는 분해하기 어려운 귀금속들을 쉽게 분해시키고, 염소 이온은 착물을 형성하여 분해된 금속을 안정화시킨다. 마이크로파 분해법에서도 분해하기 어려운 시료를 전처리 할 경우 왕수와 고온 고압을 이용하여 분해하기 때문에 자주 사용되고 있으며 본 실험에서도 왕수를 이용하여 침투 실험을 하였다. 밀폐된 분해용기 안에 왕수를 넣고 온도와 압력을 상승시키면 고분자 (분해용기) 내부로 왕수용액과 생성된 염소 기체의 침투가 발생될 것이며, 온도를 낮추면 고분자의 틈새 공간이 수축하게 되어 침투된 왕수용액과 염소 기체가 포집될 것이다. 그리고 다음 분해과정에서 온도와 압력의 상승으로 외부로 배출되어 처리용액 내에 염소가 존재하게 될 것이다. 용액속의 염소의 형태는 왕수에서 발생하는 염소 (Cl₂) 기체가 다시 수화되거나 왕수용액의 용출에 의해 수용액속에서 다양한 형태 (Cl⁻, ClO₄⁻, ClO⁻, ...)로 존재할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 용출되어 수화된 염소(Cl⁻) 이온과 은(Ag⁺) 이온이 염화은(AgCl) 침전을 형

성할 것으로 예상하고 첨가한 은의 양과 용출과정 후 거른 용액의 은의 양을 통해 염화은 침전의 양을 추정하였다. (Table 2) 그리고 염화은의 용해도 곱을 이용하여 침전형성에 관한 몇가지 사항을 검토하였다.



실험에서 은의 농도가 1 µg/mL 이므로 이것을 M농도로 환산하여,

$$(1 \times 10^3 \text{ g/L}) / (107.87 \text{ g/mol}) = 9.27 \times 10^{-6} \text{ M(mol/L)}$$

을 얻었다. 그러므로

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [9.27 \times 10^{-6}] \times [X] = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$X = 1.963 \times 10^{-5}$$

즉 염소(Cl⁻) 농도가 1.963 × 10⁻⁵ M 보다 크면 침전이 생성된다. 그러므로 1.963 × 10⁻⁵ M을 µg/mL로 환산하면 0.7 µg/mL이므로 염소 농도가 0.7 µg/mL 이상의 농도라면 염화은 침전이 생성될 것이다. 실제적으로 침투된 입자 (염소 기체나 왕수용액 등)를 용출시킨 용액의 염소 농도를 측정하기 위해 IC 장치를 이용하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 염소의 농도는 52 ~ 141 µg/mL 농도 범위로 용액 속에 은의 농도와 비교하여 과량으로 존재함을 알 수 있다. 그러므로 은을 과량으로 존재할 경우 생성될 수 있는 AgClAg⁺는 은 용액의 농도 (1 µg/mL)가 낮기 때문에 생성되기 어려우며 오히려 염소(Cl⁻) 이온이 과량으로 존재하기 때문에

Table 2. Concentration of Ag removed and AgCl_(solid)

Program		Initial concentration (µg)	Final concentration (µg)	Ag removed (µg)	AgCl _(solid) (µg)
MDS 180T	1	10	1.08	8.92	
	2	10	0.81	9.19	
	3	10	0.83	9.17	
average(SD)			0.91(0.15)	9.09	12.1
MDS 190T	1	10	0.38	9.62	
	2	10	0.30	9.70	
	3	10	0.45	9.55	
average(SD)			0.38(0.08)	9.62	12.8

AgCl₂⁻ 및 AgCl₃²⁻의 착이온 생성될 가능성이 높다. Table 3은 AgCl (solid)의 용해도 곱을 이용하여 은(Ag⁺)의 농도에 따른 염소(Cl⁻)의 농도를 나타내었다. 침전이 생성되면서 은의 농도가 감소하여 계속적으로 침전을 형성하기 위해서는 고농도의 염소 이온이 필요함을 알 수 있다. 그리고 Table 2는 왕수를 이용하여 침투 조건(180T와 190T 프로그램)에 따른 은의 회수율을 조사하였다. 그 결과 180T와 190T 프로그램 모두 약 90% 이상 침가한 은이 용출된 염소와 침전을 형성하였으며, 회수된 은의 양을 비교하면 약 5%정도 차이를 보였다. 이것은 190T 프로그램이 180T 프로그램보다 더 높은 온도와 압력의 조건이므로 더 많은 양의 염소 (Cl₂나 왕수용액)가 침투 그리고 배출된 것으로 예상되고 그로 인해 은의 회수량이 더 낮은 값 (평균 회수량, 180T : 0.9 µg, 190T : 0.4 µg)을 얻은 것으로 판단된다. 그리고 염소 이온에 의해 형성된 염화은의 침전의 양을 제외한 용액 속에 존재하는 은의 농도가 약 3~10% 범위를 나타내는 것은 과량으로 염소가 존재할 경우 AgCl₂⁻ 및 AgCl₃²⁻의 착이온 생성으로 Ag (total)의 용해도가 증가할 수 있으며, AgCl (solid)가 아닌 AgCl (aqua)의 형태로도 용액 속에 존재할 수 있기 때문이다.

Table 3. Concentration of Cl⁻ as a function of Ag⁺ concentration

Ag ⁺ , µg/mL	[Ag ⁺], M(mol/L)	[Cl ⁻], M(mol/L)	Cl ⁻ , µg/mL
1	9.27×10 ⁻⁶	1.95×10 ⁻⁵	0.69
0.1	9.27×10 ⁻⁷	1.95×10 ⁻⁴	6.91
0.03	2.78×10 ⁻⁷	6.51×10 ⁻⁴	23.1

- equation : $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.81 \times 10^{-10}$

Table 4. Concentration of Cl⁻ by IC (ion chromatography)

	1	2	3	4	5
Cl ⁻ (µg/mL)	52	141	118	83	64
average (µg/mL)					91.6

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로파 분해용기 내로 은과 왕수의 침투현상과 그 다음의 분석과정에서 유발될 수 있는 메모리 효과에 대해 검토하였다. 은의 침투 결과

는 매트릭스로 물을 사용한 것은 0.2%, 오일과 함께 분해한 것은 0.1%의 침투를 보였다. 오일과 함께 분해하였을 경우 오일성분에 의한 다른 화학종들과 잔류 오일로 인하여 분해용기 내로 은의 침투율이 감소된 것으로 판단된다. 왕수에 의해 염소로 오염된 분해용기를 이용한 메모리 효과에 대한 결과는 은 10 µg(1 µg/mL 용액 10 mL)을 침가하였을 경우 염소의 용출에 의해 90% 이상의 은이 침전을 형성하였다. 따라서 마이크로파 분해용기도 분해하는 과정에서 사용한 분해산 그리고 생성되는 화학종이 고온 고압의 환경에 의해 분해용기 내로 확산과 침투될 수 있으며, 다음 분석과정에서 용출되면서 메모리 효과를 유발할 수 있다. 그러므로 마이크로파 분해법을 이용하여 시료를 전처리 할 경우, 분해 화학종의 침투 및 분해용기의 오염에 의해 유발될 수 있는 메모리 효과를 필수적으로 고려하여야 될 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. Z. Sulcek and P. Povondra, "Methods of Decomposition in Inorganic Analysis", CRC Press, Boca Raton, FL. 1989.
2. K. Lamble and S. Hill, *Analyst*, **123**, 103(1998).
3. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 6nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995.
4. H. M. Kingston and S. J. Haswell, "Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", 291-292, 244-257, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
5. R. Massee and F. J. M. J. Maessen, *Anal. Chem. Acta*, **127**, 181(1981).
6. K. S. Subramanian, C. L. Chakrabarti, J. E. Sueiras and I. S. Maines, *Anal. Chem.*, **50**(3), 444(1978).
7. K. Antoaneta, M. B. Ramon, J. A. Chitra, F. Henry and M. Laura, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 845(1992).
8. L. M. Costa, F. V. Silva, S. T. Gouveia, A. R. A. Nogueira and J. A. Nobrega, *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1981(2001).
9. K. S. Park and S. T. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **14**(6), 465(2001).