

연속적 공침 선농축-수소화물 발생법을 이용한 ICP-AES에서의 비소의 감도 개선

김창규·박용남*
한국교원대학교 화학교육과
(2004. 9. 20 접수)

Continuous Coprecipitation Preconcentration-Hydride Generation for Arsenic in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Chang-Gyu Kim and Yongnam Pak*

Department of Chemistry, Korea National University of Education, Cheong-Won, Chung Buk, Korea 363-791
(Received September 20, 2004)

요약. 본 연구에서는 연속흐름 주입법에 의한 공침농축과 수소화물발생을 결합하여 유도결합 플라즈마 원자방출분광법에서 비소 이온을 고감도로 분석할 수 있는 방법을 개발하고 산화수에 따라 As^{3+} 와 As^{5-} 를 분리하여 분석하였다. 미량의 비소시료는 In 공침제와 함께 공침되고 필터에 걸러진 후, 강산을 침전용해제로 사용하여 용리시켰다. 용리된 비소는 수소화물 발생장치에 들어가고 환원제와 혼합된 후 수소화물이 되어 ICP로 주입된다. 현재의 연속적 공침 농축-수소화물 발생법은 ICP를 단독으로 사용했을 때 보다 약 70배 정도의 감도를 높일 수 있었고, 이것은 공침농축이나 수소화물 발생법을 단독으로 사용한 것보다 각기 7배 및 10배 정도 높았다. 이것은 부피 0.3 mL의 1.0 ppm 용액에 대한 결과이며 만일 시료부피를 증가시킨다면 감도는 더욱 개선될 것이다. 시료의 측정횟수는 10 회/hr 이며 검출한계는 $0.020 \mu\text{g L}^{-1}(3\sigma)$ 이고 정밀도는 7-10%이다. 또한, 시트르산을 이용하여 비소의 화학종간의 수소화물 발생의 차이를 만들어 시료내의 As^{3+} 와 As^{5-} 이온을 분리정량해 낼 수 있었다.

주제어: 비소, 수소화물 발생법, 연속적 선농축-수소화물 발생법, 유도결합플라즈마

ABSTRACT. In a stream of aqueous sample, trace arsenic ions were quantitatively coprecipitated and detected in ICP-AES through hydride generation. In was used as a coprecipitating reagent. The precipitate was collected on a filter and dissolved by HCl. The eluted As was sent into the reaction coil to generate hydrides and analyzed by ICP. With optimal conditions, and with a sample of 0.3 mL, an enrichment of 70 was obtained with the sampling speed of 10/hr. When compared with coprecipitation and hydride generation technique, the sensitivity was increased by 7 and 10 times, respectively. The limit of detection limit(3σ) was $0.020 \mu\text{g L}^{-1}$ and the precision was 7-10%. Separation of As^{3+} and As^{5-} were possible using citric acid in hydride generation.

Keywords: Arsenic, Hydride Generation, Continuous Preconcentration-HG, ICP

서론

최근 들어서 기기분석화학에서는 더 높은 감도와 정확도를 가진 분석법들이 요구 되고 있는데 이는 미

량의 원소라 할지라도 생체나 환경에 매우 중요한 요인이 될 수 있기 때문이다. 따라서 최근 활발하게 진행되고 있는 환경, 생체, 반도체등의 분야에서의 극미량 분석에서는 기존의 ICP(Inductively Coupled Plasma)

나 AA(Atomic Absorption) 같은 단일기기만으로 직접 분석이 어려운 경우가 자주 발생한다.

또한 무기, 생의학, 식품, 환경, 재료 등의 분야에서는 원소가 어떤 상태로 존재하느냐를 결정하는 것이 매우 중요하게 인식되고 있기 때문에 한 원소에 대한 여러 화학적 상태를 구분하는 화학종 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 비소의 생물 화학적 작용 및 그 독성을 살펴보면, As^{3+} 이 효소 단백질 중의 -SH, cystine 등 황을 함유한 -NH와 매우 강한 친화력이 있기 때문에 효소 계통의 정상적인 신진대사에 큰 영향을 준다. 반면, As^{5+} 의 친화력은 작아 생화학작용과 독성작용이 현저하게 낮으며 As^{3+} 의 독성은 As^{5+} 보다 60 배나 크다고 보고된 바 있다.¹ 이러한 비소의 화학종에 따른 독성으로 인하여 현재 우리나라에서는 음용수나 하천에 관계없이 모든 수질에 대하여 비소 환경기준치를 50 ppb 이하로 적용하고 있고, 미국 노동안전 위생국에서는 As^{3+} 에 대해 10 ppb 이하, As^{5+} 에 대해 500 ppb 이하의 수질 기준치를 적용하고 있다.

따라서 비소의 경우에 극미량 분석과 화학종에 따른 분석의 필요성이 매우 증대되고 있으며 많은 연구들^{2,3}이 보고되고 있다. 특히 최근에는 액체 크로마토그래피(HPLC: High Performance Liquid Chromatography)와 유도결합 플라즈마 질량 분석기(ICPMS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)를 이용한 HPLC-ICPMS 방법⁴⁻¹⁰이 비소나 다른 금속화학종의 극미량 분리분석에 매우 각광받고 있다. 모세관 전기 영동법(Capillary Electrophoresis) 또한 ICP-MS와 연결^{10,11}하여 비소의 화학종 연구에 쓰인 바 있다. 하지만 이런 방법들은 고가의 장비가 필요하다. 따라서 좀더 일반적인 싸고 간편한 방법으로 극미량의 원소들을 분석할 필요성이 생기게 되었다. 본 연구에서는 연속적인 선농축법을 사용하고 동시에 수소화물 발생법을 이용하여 ICP에서 비소를 민감하게 분석하는 방법을 대상으로 연구하였다. 또한 수소화물 발생시에 적당한 산을 사용하여 As^{3+} 와 As^{5+} 의 분리정량을 하였다.

시료의 선농축법에는 용매를 단순 증발시키는 증발법, 용매추출법¹², 공침농축법¹³⁻¹⁵, 이온교환수지 등의 칼럼을 이용한 농축법 등이 있지만, 이 중 공침농축법은 비교적 간단하게 많은 원소들을 한꺼번에 농축시킬 수 있는 장점이 있다. 시료 속의 극미량 원소들

은 모두 공침제와 함께 침전되고 회수되어져 10배 이상의 농축이 가능¹⁴하여 기기의 감도를 증진시킬 뿐만 아니라 매트릭스의 분리를 가져올 수 있다. 특히 시료의 전처리 과정이 간단하고, 시간이 적게 소모될 뿐만 아니라, 기구사용으로 인한 오염의 위험이 적은 장점들을 지닌 연속흐름주입법¹³(continuous flow injection method)을 사용하였다.

한편, 감도를 증진시키기 위해 가장 각광 받고 있는 방법 중의 하나인 수소화물발생은 시료에 적당한 환원제를 반응시켜 수소화물을 생성하게 된다. 시료의 도입효율이 증가 할 뿐 아니라, 기체 상태로 시료가 주입되므로 감도가 증가하는 등의 장점¹⁶을 보이고 있다.

공침-선농축법과 수소화물발생장치 모두 on-line 방법을 사용할 수 있기 때문에 연속흐름주입법을 사용하여 짧은 시간 안에 많은 시료를 분석 할 수 있고, 미량 시료에 대한 농축도 가능하다. 또한 침전 용해제에서 사용되는 염산이 수소화물 발생법에 사용될 수 있으므로 연속적으로 이 기술들을 접목하는 것이 가능하다. 따라서 Hansen¹은 처음으로 La과 Hf를 침전제로 이용하여 비소를 농축시킨 후 수소화물 발생법을 이용하여 원자흡수 분광법으로 검출한 바 있다. 본 연구에서는 공침제로써 In을 사용하고 ICP에서 정량분석을 연구하였다. In은 ICP에서 방출되는 분석선들이 La보다 훨씬 더 간단하여 분광간섭의 위험이 적고 높은 순도의 표준불을 얻을 수 있는 이점들이 있다. 동시에 공침제를 시료에 함께 넣어 off-line으로 사용할 경우에도 La과 달리 침전효율이 마찬가지로 본 연구에 더욱 적합하였다.

실 험

Fig. 1에 도식적으로 실험의 개략적 방법을 나타내었다. 침전제와 완충용액 그리고 산 및 H_2O 를 연속적으로 흐르게 하기 위해서 연동펌프가 이용되었다. 또한 수소화물 발생장치에도 원만한 흐름을 위해 연동펌프를 이용하였다. 반응코일은 내경 0.8mm의 PTFE(polytetrafluoro ethylene)관을 나선형으로 감아서 사용하였고 필터는 막필터로써 PVDF 0.45 μm 이 사용되었다. 수소화물 발생장치는 Perkin Elmer사의 수소화물 발생장치를 사용하였다. 장치 각 부분의 모든 연결은 내경 0.8 mm의 PTFE관을 사용하였다.

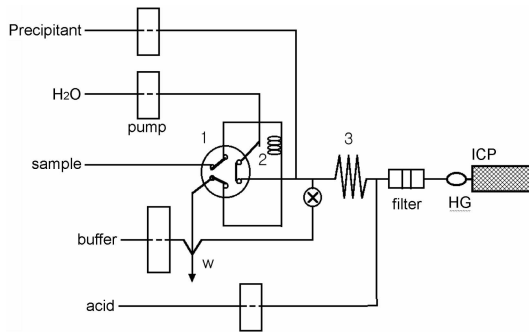


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up 1: injection valve 2: sample loading coil, 3: reaction coil, HG: hydride generator, w: waste.

기기 및 시약

검출기로서는 ICP(Plasma 1000, Perkin Elmer) 원자 방출분광법을 사용하여 분석하였고 조건과 분석원소의 파장은 플라즈마의 최적화 이 후, 신호대 잡음의 비(S/N)가 가장 큰 것을 선택하였다. 표준용액은 As^{3+} 의 경우에 As_2O_3 , As^{5+} 의 경우에는 99.99% Na_2HAsO_4 시약을 1000 ppm 보관용액으로 만든 후 적절한 농도로 묽혀 사용하였다. 완충용액은 $NaHCO_3$, 5.0 g 과 Na_2CO_3 , 4.2 g을 증류수로 녹여 1 L가 되게 하였다. 이 완충 용액으로 시료의 pH를 9.5정도로 유지시켰다. 공침제인 In은 순도 99.999%의 Indium 분말(United Mineral & Chemical) 1.00 g을 소량의 정제 HNO_3 로 녹인 후 2% HNO_3 로 1 L가 되게 하여 보관 용액을 만든 후에 필요에 따라 적절한 농도로 묽혀 사용하였다. 수소화물 발생에 사용된 $NaBH_4$ (Junsei Chemical, Japan)는 98% Extra Pure급 5.0 g을 100 mL 초순수에 녹여 적당한 농도로 묽혀

사용하였다. 모든 증류수는 18.2 M Ω 의 초순수를 사용하였고 모든 시약은 고밀도 폴리에틸렌병과 PTFE병을 사용하여 미량 중금속 성분이 용기 벽에 흡착하는 것을 최소화 하였다.

실험방법

연동펌프를 이용하여 용액을 연속적으로 흘려주면서 1)시료 장착 2)시료 농축 3)침전용해 4)수소화물 발생의 네 단계를 통해 시료를 농축하고 수소화물을 발생시켜 ICP로 분석하였다. 선농축의 단계는 기존의 논문들^{17,18}에서 잘 설명되어져 있으므로 여기에서는 차이점만 설명하고자 한다. 시료 장착에서는 장치에 시료를 주입하고 H_2O 와 완충용액, 그리고 공침제의 흐름량을 1:1:1이 되게 흘려보낸다. 그 뒤에 공침제의 흐름범위안에 시료가 잘 혼합되도록 시료를 주입한다. 용액이 완충용액과 합쳐지면서 침전이 생성되며 미량의 비소는 공침된다. 반응코일을 지나며 공침이 형성된 후 필터에 걸리지만 산 용해제를 넣어서 비소가 용리된 후 직접 수소화물 발생장치로 흘러들어간다. 농축된 시료는 $NaBH_4$ 와 반응하여 수소화물을 생성하여 ICP로 들어간다. 시료에는 공침제의 농도가 필요한 만큼 되도록 In 용액을 미리 가한다. 농축의 최적조건과 공침제의 농도, 침전용해제로 사용한 산의 종류와 농도, 흐름속도, 환원제의 농도 등에 관한 최적 조건을 발견하기 위한 실험의 결과는 Table 2에 보인 것과 같다. As^{3+} 와 As^{5+} 의 분리정량을 위해서는 적당한 산(세프르산이나 아세트산)을 환원제와 같이 혼합하여 사용하면 수소화물 발생의 효율이 달라지고 각 각의 정량분석이 가능하게 된다.

Table 1. The optimum ICP operating conditions used for the experiment of coprecipitation preconcentration-hydride generation of As

R.F. power	1100 W
Carrier gas flow	0.8 l. min ⁻¹
Auxiliary gas flow	1.0 l. min ⁻¹
Plasma gas flow	16 L min ⁻¹
Viewing height	8 mm
PMT voltage	600 V
Wavelength	228.809 nm

Table 2. The optimum experimental conditions used for the experiment of coprecipitation preconcentration-hydride generation of As in ICP

Total flow rate	1.7 ml min ⁻¹
Sample concentration	1.0 ppm As
Indium concentration	400 ppm
Dissolving solution	6 M HCl
Sample volume	0.3 mL
Reaction coil length	2 m
Filter type	HA type membrane filter supported by a paper filter

토의 및 결과

먼저 공침제의 농도에 관한 연구를 시도하였다. 공침제는 시료에 미리 가해지나 용액이 산성이므로 침전이 형성되지 못한다. 반응코일에서 완충용액과 혼합되면 pH가 9.5가 유지되면서 $\text{In}(\text{OH})_3$ 침전이 만들어지고, 미량비소는 공침된다. 선행연구에 따라 300 ppm 일 때, 가장 좋은 결과를 얻을 것이라 예상하였으나, 400 ppm 일 때 가장 좋은 피크를 얻었다(Fig. 2). La를 공침제를 사용하였을 때에는 결과의 정밀성이 매우 떨어지게 되었고 In과 비교시, 비소에 대한 공침 효율이 40% 이하로 떨어짐을 볼 수 있었다. La, Ga, In 등의 여러 공침제 중 In을 택하게 된 것은 ICP에서 In가 분석시료의 선을 방해하는 것이 다른 회수제에 비해 적기 때문이다. 또한 La의 경우, As^{3+} 와 As^{5+} 의 공침 차이가 크나 In의 경우는 마찬가지였다. 공침제를 시료에 미리 넣어 실험하는 off-line의 경우와 on-line의 경우도 La은 차이가 있으나 In은 차이가 없는 것으로 보고된 바 있다.¹¹⁾

pH 조절은 NaOH와 완충용액을 사용하여 비교하였다. 그 결과, 같은 조건에서 같은 농도의 시료를 농축하여 얻은 피크의 형태를 볼 때 완충용액에 의한 것이 더 날카롭고 재현성이 있었다(Fig. 3). Buffer의 경우 침전이 생성됨에 따라 pH의 변화가 거의 없어서 전체 시료가 흐르는 동안 균일한 침전이 얻어지는 반면 NaOH의 경우 3개 채널에서 흐르는 용액이 합쳐지면서 뭉쳐지는 현상과 침전 형성시 pH의 급격한 변화에 의해 침전이 충분하게 형성되지 못했기 때문으로 생각된다.

침전용해제로는 셀산이 효율적이었고 HCl, H_2SO_4 ,

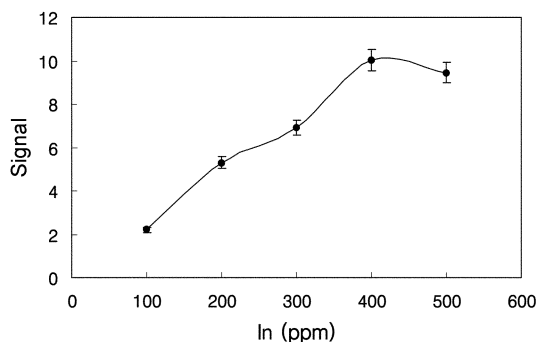


Fig. 2. The effect of In concentration on the efficiency of As coprecipitation.

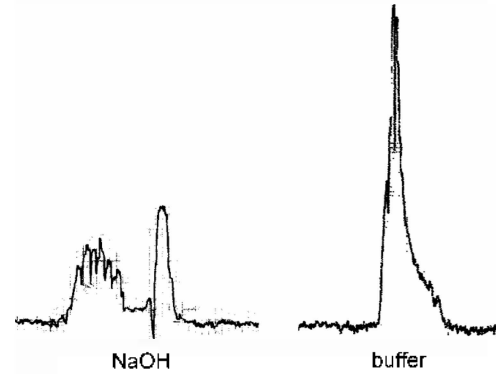


Fig. 3. Comparison of precipitating agents NaOH and buffer on the As coprecipitation. Buffer shows a complete collection of As while NaOH shows insufficient coprecipitation. The first peak in NaOH shows that As is not collected and the second peak(eluted with HCl) shows incomplete precipitation.

HNO_3 세 종류의 산을 여러 농도로 실험 해 본 결과, 결과는 거의 동일하였으나 정밀성에서 염산이 약간 우위를 보였다. 또한 수소화물 발생과 연관시켜 볼 때 염산의 경우가 가장 이상적이었다. 농도에 따른 결과를 보면(Fig. 4) 5 M 일 때에 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 반응코일에서의 흐름속도는 매우 중요하다. 흐름속도가 변하면 공침제의 농도, 침전용해제의 농도, 반응시간, back pressure 등, 실험 전반에 걸쳐 영향을 주기 때문에 최적 조건을 구하고 일정하게 유지 시켜주는 것이 중요하다. 반응코일에 흐르는 용액의 흐름속도를 변화시키 본 결과 1.7 ml. min^{-1} 일 때 가장 좋은 결과를 얻었다(Fig. 5). 더 낮은 흐름속도에서는 반응코일을 지나는 도중 침전이 벽

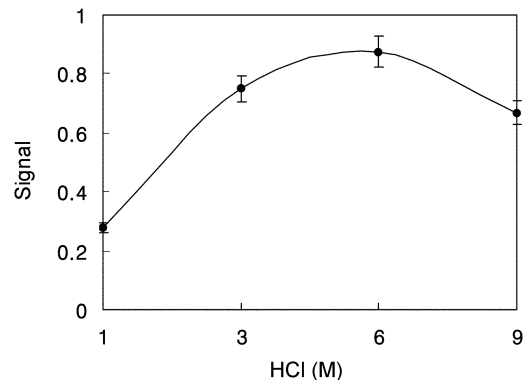


Fig. 4. The effect of HCl as a precipitate dissolving reagent.

편에 붙어버리는 현상이 생겼고, 더 높은 속도에서는 반응이 완료되지 않거나 필터에 강한 back pressure가 생겨 결과가 좋지 못했다.

필터의 경우, 0.45 μm 친수성 막필터와 종이필터 (Advantec # 2)를 사용하여 실험하였다. 막필터는 back pressure가 상대적으로 크고 친진용해제로 사용되는 강산에 찢어지는 경우가 있었으며, 종이필터 1장의 경우 침전물이 빠져나가는 것이 많아 신호가 낮았고 3장의 경우 필터가 두꺼워 dead volume이 증가하여 신호가 넓게 퍼지게 되었다. 본 실험에는 막필터 뒤에 종이필터를 지지체 겸 필터로써 사용하였다.

NaBH_4 의 농도를 0.1% - 2.0%로 조절하며 실험한 결과, 1.0% 이상의 농도에서 안정적으로 수소화물을 발생 시켰으나 2.0% 이상의 농도로 주입할 경우 ICP는 매우 불안정해졌다. 이는 높은 농도에서 다량의 수소가스 발생으로 인해 플라즈마가 불안정해지게 된다(Fig. 6). NaBH_4 는 강한 환원제이기 때문에 실험 직전 만들어 사용해야 오차를 줄일 수 있다. 수소화물

발생에서는 낮은 시료운반 기체흐름량이 높은 신호를 보여 줄 것으로 기대하였고 결과 또한 Fig. 7에서 보여주듯 예상대로였다. 시료 운반기체량에 비해서 발생하는 수소화물의 양이 많다면 신호는 당연히 클 것으로 기대된다. 그러나 낮은 흐름에서는 매우 높은 오차를 보여주며 이 것은 수소화물 기체의 발생이 부드럽게 잘 일어나고 있지 않고 오히려 격렬한 반응으로 일어남을 뜻한다고 볼 수 있다. 실제의 실험에서는 안정된 신호를 보여주는 높은 흐름을 선택하여 사용하였다.

본 방법의 분석적 특성을 조사하기 위하여 As^{3+} 표준용액에 대하여 검정곡선을 작성해 보았고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 선농축법-수소화물발생법을 사용한 결과는 매우 직진성이 좋은($r = 0.9998$) 검정곡선을 얻을 수 있었다. 또한 공침-선농축법에 수소화물발생을 도입한 결과 1.0 ppm에 대하여 0.3 mL의 시료부피를 사용하였을 때, 최적조건에 따라 실험한 결과 70 배의 감도개선 효과를 얻었다. 현재로서는 20

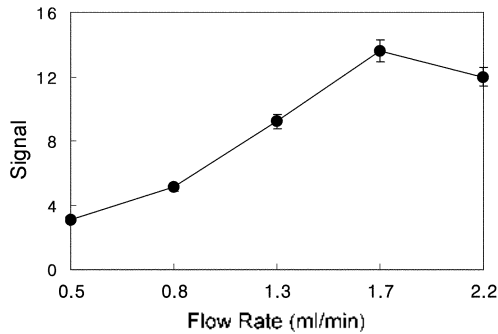


Fig. 5. The effect of total flow rate(sample and buffer) on the signal.

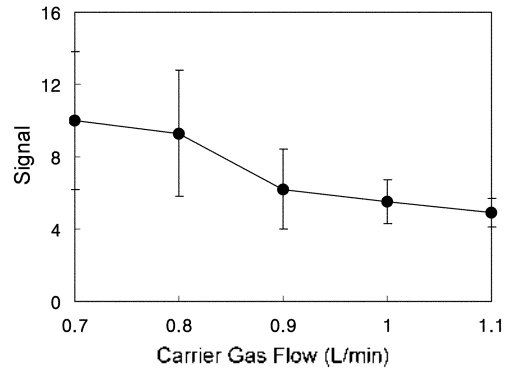


Fig. 7. The effect of carrier gas flow rate in hydride generation.

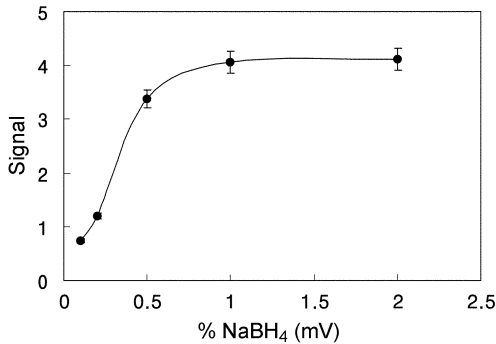


Fig. 6 The effect of NaBH_4 concentration on arsine generation.

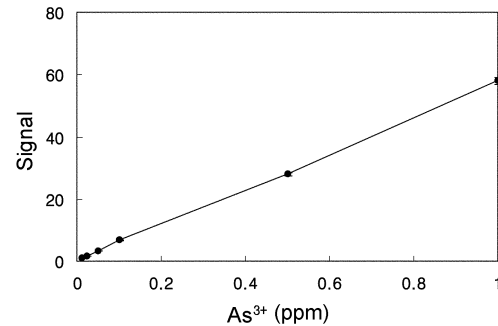


Fig. 8. Calibration curve of As^{3+} in coprecipitation preconcentration-hydride generation.

ppb 이하의 검출한계를 얻을 수 있었지만 만일 시료의 부피를 더 증가시킨다면 감도는 더욱 증가하게 되고 검출한계 또한 개선될 것으로 생각된다.

수소화물 발생법에서 염산을 사용하는 경우, 비록 As^{5+} 이 반응속도론적으로 As^{3+} 보다 좀 낮아도 산화수에 상관없이 모두 수소화물이 형성된다. 그러나 염산 대신 아세트산이나 시트르산을 사용할 경우 As^{3+} 와 As^{5+} 의 수소화물 생성율이 현저하게 달라지는데, 대부분 As^{5+} 가 수소화물 생성율이 크게 떨어지게 된다. 이러한 점을 이용하여 염산으로 전체 비소의 양을 분석한 뒤, As^{3+} 을 정량 분석하여 As^{3+} 와 As^{5+} 를 분리해 낼 수 있다. 화학종 분리에 대하여 아세트산과 시트르산(Fig. 9 & Fig. 10)을 비교해 본 결과, 시트르산에서 As^{5+} 의 검출량이 아세트산보다 더 적고, 농도에 따른 안정성 또한 높았다. 따라서 적당한 농도의 시트르산을 사용할 경우 As^{3+} 만을 선택 분석할 수 있다.

본 실험의 정확도를 알아보기 위해 NIST(National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD)에서 제작된 굴조직 표준물질(NIST SRM 1566b)과 탄광의 비산재(SRM 1633b)에 대하여 분석하였다. 굴조직과 비산재 모두 비소의 산화수에 따른 함량비가 달랐고 Table 3에서 보여진 것처럼 굴조직의 경우 전체 비소의 농도는 문헌값은 7.65 ppm이었으나 실험 결과는 7.1 ppm 이었고 그 중 As^{3+} 의 농도가 4.1 ppm, As^{5+} 의 농도가 3.0 ppm 이었다. 또한 탄광의 비산재의 경우 전체 비소의 농도는 125 ppm(문헌값 136 ppm) 이었고, 그 중 As^{3+} 의 농도는 33 ppm, As^{5+} 의 농도는 92 ppm 로써 서로 다른 함량의 비소화학종분포를 보여주었다. 실험값은 문헌치보다 약간 적게 나타났는데 이는 시료의 준비과정이나 공침선농축과정 또는 수소화물의 발생시 손실이 조금 있었던 것으로 생각된다. 이 실험은 비소가 공침되고 회수 및 용해 과정, 그리고 수소화물발생의 단계를 거치게 되므로

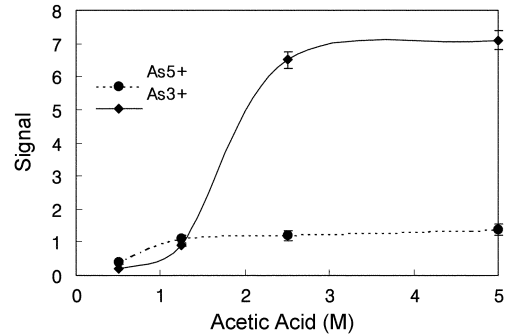


Fig. 9. Separation of As^{3+} and As^{5+} in hydride generation using acetic acid.

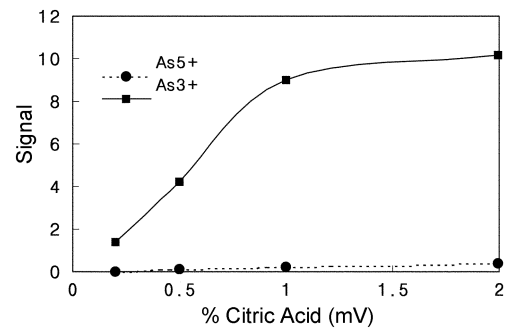


Fig. 10. Separation of As^{3+} and As^{5+} in hydride generation using citric acid.

각 부분에 대한 회수율이 정확히 조사되어야 할 것이다.

결론

본 연구에서 공침-수소화물발생법으로 비소를 민감하게 검출할 수 있었으며 빠르고 간편한 방법으로 감도를 70배 이상 개선시킬 수 있었다. 현재는 0.3 mL의 시료에 대하여 적용하였지만 시료의 부피를 더 늘린다면 감도는 수 백배가 증가될 수 있다. 또한 복잡

Table 3. Arsenic determination(n=5) for the certified samples(NIST SRMs) with coprecipitation preconcentration-hydride generation in ICP

	certified*	determined	As^{3+}	As^{5+}
	(total, $\mu\text{g/g}$)	(total, $\mu\text{g/g}$)		
Oyster tissue(1566b)	7.65 ± 0.65	7.1 ± 0.9	4.1 ± 0.5	3.0 ± 0.4
Coal fly ash(1633b)	136.2 ± 2.6	125 ± 10	33 ± 2	92 ± 8

*NIST certifies only for the total quantity

한 매트릭스화합물의 경우라 하더라도 공침과 수소 화불발생을 통하여 매트릭스가 분리되므로 또 다른 장점을 지니게 될 것으로 기대된다. 또한 비소의 산화수에 따라 분리가능하므로 본 연구는 화학종 연구에까지 확장가능할 것이다.

참고문헌

1. Fowler. B. "Biological effects of Arsenic", Elsevier, Amsterdam, (1983)
2. Matusiewicz, H.; Mroczkowska, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 751.
3. Feng, Y.; Cao, J. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 211.
4. Neilson, S.; Sloth, J. J.; Hansen, E. H. *Talanta*, **1996**, *867*, 880.
5. Ellwood, M.; Maher, W. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 197.
6. Heitkemper, D.; Vela, N.; Stewart, K.; Westphal, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 299.
7. He, B.; Fang, Y.; Jiang, G.; Ni Z. *Spectrochim. Acta*, **2002**, *57B*, 1705.
8. Suner, M.; Devesa, V.; Munoz, O.; Velez, D.; Montoro, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 390.
9. Xie, Q.; Kerric, R.; Irving, E.; Liber, K.; Abou-Shakra, F. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 1037.
10. Casiot, C.; Donard, O.; Potin-Gautier, M. *Spectrochim. Acta*, **2002**, *57B*, 173.
11. Kollensperger, G.; Nurmi, J.; Stinger, G.; Fitz, W.; Wenzel, W. *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 1042.
12. Vijayalakshmi, S.; Prabhu, R.; Mahalingam, T.; Matheus, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 565.
13. Hiraide, M.; Ito, T. *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 804.
14. Mizuike, A.; Hiraide, M. *Anal. Chim. Acta*, **1983**, *148*, 305.
15. Kyaw, T.; Fujiwara, T.; Inoue, H. *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 203.
16. Wang, X.; Viczian, M.; Laszity A.; Bams, R. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *3*, 821.
17. Yeon, P.; Yoon, Y.; Oh, S.; Nam, S.; Pak, Y. *Bull. of Korean Chem. Soc.*, **2004**, *25*, 1156.
18. Yeon, P.; Huh, G.; Pak, Y. *Bull. of Korean Chem. Soc.*, **1998**, *19*, 766.
19. Nielson, G.; Hansen, E. *Analyst*, **1996**, *121*, 31.