유도결합 플라즈마 발광분광기의 매트릭스 보정법에 의한 구리 중 납, 카드뮴 및 크롬 분석에 관한 연구

주성균*·김 준·정남용·임규철·최영환·김상경 한국의류시험연구원

(2009. 3. 26 접수)

The Study on Analytical Method of Lead, Cadmium and Chromium in Copper Metal by Matrix Matching Method of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer

Joo Sung Kyun*, Kim Joon, Cheong Nam Yong, Lim Kyu Chual, Choi Young Hwan, and Kim Sang Kyung

> Korea Apparel Testing and Research Institute, Seoul, Korea (Received March 26, 2009)

요 약. 일정 농도의 Pb, Cd 및 Cr이 첨가된 합성 Cu표준시료용액 (RMs)을 ICP로 여러 파장에서 Cu매 트릭스 미 보정 검정곡선에 준하여 분석한 결과 모든 원소가 전 파장에서 Cu매트릭스의 영향을 받아 정확도 (Pb 140~1 090%)가 떨어졌다. Pb, Cd 및 Cr의 각각 일정 농도에 Cu의 농도를 변화시켜 분석한 결과 Cu 0.05 wt/v% (0.05 g/100 mL) 이상을 함유하면 실제 Pb, Cd 및 Cr이 첨가된 농도보다 Cu의 농도 가 증가함에 따라 일정함수의 비로 감소하거나 증가하여 Cu매트릭스의 영향이 심함을 볼 수 있었다. Cu매트릭스 보정법에 의한 합성 Cu표준시료용액 (RMs)을 분석한 결과 99.9% 이상의 정확도를 보여 주었다.

주제어: 구리 매칭 방법, 구리 매트릭스 영향, 구리 매칭 검정곡선

ABSTRACT. Analytical results of a fixed concentration of Pb, Cd and Cr in the synthetic copper standard solution (RMs) for using the matrix no matched standard calibration curve at various wavelength by ICP showed that accuracy (140 \sim 1,070% in case of Pb) is very poor at all wavelengths because of the Cu matrix effect. Analytical results of a fixed concentration of Pb, Cd and Cr in the different concentration solutions of Cu showed that found values were on the increase or decrease as the rate of a regular equation as the concentration of Cu was increased. Accuracies by the Cu matching method in the analysis of Pb, Cd and Cr in the synthetic copper standard solution (RMs) were higher than 99.9%.

Keywords: Cu matching method, Cu matrix effect, Matrix matched standard calibration curve

서 론

현재 세계 각국은 자국의 환경을 보호, 보존하 기 위해 환경규제를 강화해가고 있다. 이러한 환 경규제는 WTO (세계무역기구)체제 하에서 자 유무역을 제한하는 기술무역장벽으로 작용하고 있으며, 결국 자국의 환경 보호와 수입 규제를 통한 국내산업 보호 수단으로 이용되고 있다. 환 경규제는 주로 선진국들에 의해 주도 되고 있으 며, 최근 유럽연합은 '폐차처리지침'(Directive 2000/53/EC on End of Life Vehicles) 및 전기 전자 장비 유해물질 사용제한 지침 (RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electric and electronic equipment)을 발효시킴으로써 유 해중금속 (Pb, Cd, Hg, Cr^{+o})이 포함된 자동차 및 가전제품은 EU시장에 판매할 수 없게 되었다.^{1,1} 최근 자동차 및 가전제품엔 많은 구리부품 소재 가 사용되고 있다. 하지만 현재 우리나라에 구리 제품에 대한 시험방법이 없다. 고 순도의 전기동 지금의 분석방법³에서 Pb 성분을 용매추출법과 공침법에 의한 분석법이 소개되고 있으나 구리 금속을 이용한 구리제품에 존재하는 특정유해 중금속의 분석에도 유용한지 그 적합성이 언급 되지 않고 있으며 적용된다 하여도 분석방법이 복잡하고 신속성이 떨어진다. 구리합금에서 양 이온 교황수지를 사용하여 주성분인 Cu와 분리 하여 미량의 Zn를 측정하는 방법¹³이 소개되고 있다. 본 연구에서는 최근 자동차 및 가전제품에 많이 사용되고 있는 구리제품에서 Pb. Cd 및 Cr 의 분석방법의 확립을 위하여 현재 분석 장비로 널리 활용되고 있는 ICP를 이용한 신속, 정확한 분석방법을 확립하고자 하였다. 시료 중 미량원 소를 분석할 때 공존원소의 주성분에 외한 매트 릭스 효과 (Matrix effect)^{4.5.6,13}가 크기 때문에 시 료를 용액 화하여 일반적으로 AAS나 ICP에 의 한 미량성분을 측정할 때 흔히 순수한 혼합 표준 용액만으로 작성한 순수 표준검정곡선 (이후로 매트릭스 미보정 표준검정곡선으로 표기함)에 준하여 직접 측정하는 방법은 정확도가 떨어진 다. 시료의 전처리액의 조성과 똑같이 고농도 매 트릭스를 보정하여 정확성을 높여야 한다. 본 논 문에서는 Cu매트릭스 보정법 (Cu matrix matching method)^{8.9.10.12}에 의한 Pb, Cd 및 Cr의 분석법 재 현성 시험에 앞서 Cu매트릭스 보정법의 필요성 을 입증하고 보정조건을 파악하기 위해 먼저 Cu 매트릭스의 영향시험을 행하였다. Cu금속에 Pb, Cd 및 Cr을 농도변화가 있게 첨가된 Cu합금의

Table	1.	Instrumental	Parameters	for ICF

시편(RMs)을 제조하기가 어려워 용액상태의 표 준용액을 만들어 시험하였다^{69,10,11,12} 고순도 Cu 분말(5N)에 Pb. Cd 및 Cr의 일정농도를 첨가하여 제조한 합성 Cu표준시료 용액(RMs)을 Cu매트 릭스 미보정 표준검정곡선에 준하여 여러 파장 별로 직접 측정 했을 때의 정확성 검토로 주성분 의 영향정도와 직접측정 가능성 및 파장별 방해 정도를 파악하였다. 측정 당시 시료용액에 존재 하는 Cu의 농도 변화에 따른 매트릭스의 영향정 도를 알기 위해 Cu의 농도를 변화시키고 이들 각 각에 Pb. Cd 및 Cr의 일정농도를 첨가하여 제조 된 용액을 Cu매트릭스 미보정 표준검정곡선에 준하여 각각 원소의 전 파장에서 측정한 결과로 Cu매트릭스의 영향 범위를 파장별로 선정하였 고 Cu매트릭스의 보정조건을 선정하였다. Pb. Cd 및 Cr의 저농도 수준에서 농도변화가 있는 보 증된 Cu합금의 표준시료(CRM)가 국내 외에서 도 구할 수 없어 대신 Cu의 일정농도에 Pb. Cd 및 Cr의 농도를 변화시켜 제조한 용액(RMs)을 사용 하여 최적의 측정조건에서 Cu매트릭스 보정법 의 재현성을 검토하였고 이 시험을 통해 최적의 분석방법을 확립 하고자 하였다.

실험 및 방법

시약 및 장치 시약

Pb, Cd 및 Cr의 표준용액은 Accustandard 사 제 품의 ICP 표준용액 1 000 mg/L 표준용액을 필요 농도에 따라 희석하여 사용하였고, 시약은 D. C. Chemical Co.의 전자급 분석용 시약을 사용하였 다. 초고순도 구리분발(5N)은 SIGMA-ALDRICH 사 제품을 사용하였고 희석에 사용된 물은 Millipore Mili-Q(Millipore-Milford, MA, USA)를 사용하여 18 MΩem 이상의 초순수를 사용하였다.

Description	Condition	Description	Condition
RF power Coolant gas flow Carrier gas flow	1 300 watt 15 L/min 0.8 L/min	Uptake rate Nebulizer Sprav Chamber	1.5 mL/min Cross-flow Cyclonic spray
Auxiliary gas flow	0.5 L/min	Detector	SCD

Journal of the Korean Chemical Society

유도결합 플라즈마 발광분광기의 대트릭스 보정법에 의한 구리 중 납. 카드뮴 및 크롬 분석에 관한 연구 295

기기

Perkin-Elmer 사의 model 5300DV ICP를 사용 하였으며 작동조건은 *Table* 1과 같다.

Cu합금 시료의 직접 측정의 경우 정확성 시험.

Table 2와 같이 초고순도 Cu분말 (5N)을 시료 1 g을 취했을 때의 금속 량으로 취하여 질산으로 용해하고 일정농도의 Pb, Cd 및 Cr 표준용액을 첨가하여 합성 Cu표준시료용액 (RMs)을 만든 후 Pb, Cd 및 Cr의 매트릭스 미보정 표준점정곡 선(BT=0, S₁=1.0, S₂=3.0 및 S₃=5.0 mg/L)에 준하 여 Table 3의 파장별⁷로 Pb, Cd 및 Cr을 각각 측정 하고 정확성을 검토하여 직접측정 가능성과 파 장별 매트릭스의 영향정도를 파악하였다.

Cu 농도별 매트릭스 효과 시험

Pb, Cd 및 Cr을 측정 할 때 용액에 존재하는 주 성분인 Cu의 농도에 따른 영향을 파악하기 위해 초고순도 Cu분말 (5N)를 각각 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 및 1.0 g을 취하고 (1+1)질산용액 20 mL로 용해 후 100 mL 부피 플라스크에 넣고 100 mg/L의 Pb, Cd 및 Cr의 혼합표준액 1 mL를 각각 에 첨가하여 측정 예상농도 (1 mg/L)로 하여 회 석하고 매트릭스 미보정 표준검정곡선을 기준 으로 하여 측정하였다.

Cu 매트릭스 보정법 (Cu matrix matching method) 정확성 시험

Cu 매트릭스 보정 표준검정곡선 제조 BT. S₁, S₂ 및 S₃용의 100 mL의 부피 플라스크 각각에 Cu분말 (5N)을 1.0 g씩 용해하여 넣고 Pb, Cd 및 Cr 100 mg/L 혼합표준액을 0, 1, 3 및 5 mL 를 첨가한 후 표선까지 중류수를 가하여 회석하 여 Cu매트릭스 보정 검정곡선용액으로 하였다.

시험

Pb, Cd 및 Cr의 농도 수준별 합성 Cu표준용액 을 Cu매트릭스 보정 표준검정곡선에 준하여 *Table* 3에서 보여주는 각 원소의 파장에서 측정하여 정확성을 검토하고 최적 파장을 선택하였다.

Cu 매트릭스 보정법의 재현성 시험 합성 Cu표준시료용액 (RMs) 제조

Sy1, Sy2, Sy3, Sy4 및 Sy5용의 100 mL 부피 플라스 크 각각에 Cu분말 (5N)을 1.0 g씩 용해하여 넣고 Pb, Cd 및 Cr의 100 mg/L 혼합표준액 0.1, 3, 4 및 5 mL를 각각 마이크로 뷰렛으로 정확히 첨가하 고 표선까지 중류수로 희석하여 Sy1=0.4, Sy2=1.0, Sy3=3.0, Sy4=4.0 및 Sy5=5.0 mg/L 농도의 합성 Cu 표준시료용액으로 하였다.

선택된 각 원소의 최적파장에서 Cu매트릭스 보정 표준검정곡선을 작성하고 Syt, Sy2, Sy3, Sy4 및 Sy5의 합성 Cu표준시료용액 (RMs) 중 Pb, Cd 및 Cr을 10회 반복해서 측정하여 정밀성과 정확 성을 검토하였다.

결과 및 고찰

Cu합금 시료의 직접 측정의 경우

Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 매트릭스 미보 정 표준검정곡선을 기준하여 직접 측정할 때 첨

7	a	b_i	le	2	. (Do	יווו	po	si	ti	011	10	۶f	t	he	s	v	nt	h	eti	i¢.	Ç¢	эp	v	er	st	ar	ıdı	атс	l s	01	lu	ic	m	(l	R.	М	ĺs.
																	-																		~			

Laval		Added o	conc. µg	Mixed STD solution of Db. C.4. Cr.						
Level	Cu	Pb	Cd	Cr	Mixed STD solution of Po, Cd, Cl					
0.4 mg/L	l g	40	40	40	add 4 mLof 10 µg/mL STD					
4.0 mg/L	lg	400	400	400	add 4 mL of 100 µg/mL STD					

Table 3. Selected spectral lines for Pb, Cd and Cd

Element		Wavele		
Cd	226,502	214.440	228.802	361.051
Pb	220,353	217.000	283.306	261.418
Cr	267,716	205.560	283.563	284.325



Fig. 1. Accuracy of 0.4 mg/L in the synthetic copper standard solution by no matching method at detectable wavelengths for Pb, Cd, Cr (A nm: Pb220.353, Cd226.502, Cr267.716, B nm: Pb217.000, Cd214.440, Cr205.560, C nm: Pb283.306, Cd228.802, Cr283.563, D nm: Pb261.418, Cd361.051, Cr284.325)

가된 Pb, Cd 및 Cr 표준액의 농도와 상관없이 각 원소의 모든 파장에서 주성분인 Cu가 발생한 발 광강도 (Emission Intensity)가 농도 값으로 계산 되어 직접측정이 불가능함을 보여준다. Cu의 영 향이 없다면 주성분인 Cu가 없는 매트릭스 미보 정 표준용액처럼 전 파장에서 동일하게 정확하 게 측정되나 Cu고농도 (1 g/100 mL)를 함유하는 Pb, Cd 및 Cr의 저농도 수준 (0.4 mg/L)과 고농도 수준 (4.0 mg/L) 모두 주성분인 Cu의 영향으로 인해 정확성이 없음을 똑같이 보여주고 있다. 저 농도 수준 (0.4 mg/L)과 고농도 수준 (4.0 mg/L)의 매트리스 영향이 동일하게 나타나 4.0 mg/L 경우 의 표현을 생략하였다.

Cu 농도별 매트릭스 효과 시험 Pb의 경우

Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 220.353, 261.418 및 283.306 nm에서는 Cu농도의 중가에 따라 Pb 1.0 mg/L의 측정 예상농도가 일정함수의 비로 상 관있게 (r² = 0.999) 증가하여 측정됨을 보여주고 있고 가장 십한 방해를 받은 217.000 nm는 증가 하다가 Cu 0.5 g/100 mL의 농도부터 다시 측정치 가 일정함수의 비로 감소하는 현상을 보여주고 있다. 첨가된 Pb 표준용액의 농도에 상관없이 고 농도의 Cu가 주는 강한 발광강도에 의한 영향 값 만이 농도에 비례하여 일정하게 나타내고 있다.

Cd의 경우

Fig. 3에서 보여주는 것과 같이 361.051 nm에 서 가장 심한 방해를 받았고 Cu농도의 증가에 따 라 Cd 1.0 mg/L의 측정 예상농도가 일정함수의 비로 상관있게 (r² = 0.99 이상) 감소하여 측정됨 을 보여주고 있다. 나타낸 파장별의 중회귀식에 시료 중 Cu의 농도를 대입하면 Pb 1.0 mg/L의 측 정치를 예상할 수 있다.

Cr의 경우

Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 205.560 nm에 서 가장 심한 방해를 받았고 Cu농도가 증가함에 따라 Cr 1.0 mg/L의 측정 예상농도가 일정함수의 비로 상관있게 (r² = 0.99 이상) 감소하여 측정됨 을 보여주고 있다. Pb, Cd 및 Cr 모두 측정 가능 한 전 파장에서 Cu매트릭스의 영향을 받아 매트 릭스 미보정 표준검정곡선에 준하여 직접 측정



Fig. 2. Analytical result for 1.0 mg/L of Pb as increasing the concentration of Cu at various wavelength for Pb by no matching method.



Fig. 3. Analytical result for 1.0 mg/L of Cd as increasing the concentration of Cu at various wavelength for Cd by no matching method.

하는 것은 불가능함을 보여준다.

Cu 매트릭스 보정법 (Cu matrix matching method) 정확성 시험

Pb의 경우

Fig. 5는 Cu매트릭스 보정 표준검정곡선에 준 하여 Pb 0.4 mg/L의 합성 Cu표준용액의 측정결 과를 파장별로 보여주고 있다. 고농도 수준 (Pb 4.0 mg/L)도 동일한 현상이라 표현을 생략하였 다. Cu 매트릭스의 영향을 가장 많이 받아 재현 성이 좋지 않은 217.000 nm를 제외하고 220.353, 261.418 및 283.306 nm의 전 파장이 가능하며 단 위농도 당 발광강도가 제일 좋은 220.353 nm 파 장이 Cu매트릭스 보정법에 좋았다.

Cd의 경우

Fig. 6은 Cu매트릭스 보정 표준검정곡선에 준



Fig. 4. Analytical result for 1.0 mg/L of Cr as increasing the concentration of Cu at various wavelength for Cr by no matching method.



Fig. 5. Analytical result for 0.4 mg/L of Pb in the synthetic copper standard solution at various wavelength for Pb by Cu matrix matched standard calibration curve.

하여 Cd 0.4 mg/L의 합성 Cu표준용액의 측정결 과를 파장별로 보여주고 있다. Cd 고농도 수준 (4.0 mg/L)도 동일한 현상이라 표현을 생략하였 다. 주성분인 Cu의 영향을 가장 많이 받아 정확 성이 좋지 않은 361.051 nm를 제외하고 228.802, 214.440 및 226.502 nm의 전 파장이 가능했으며 단위농도 당 발광강도가 제일 좋은 214.440 nm 파장이 Cu매트릭스 보정법에 좋았다.

Cr의 경우

Fig. 7은 Cu매트릭스 보정 표준검정곡선에 준

하여 Cr 0.4 mg/L의 합성 Cu표준 용액의 측정결 과를 파장별로 보여주고 있다. Cr 고농도 수준 (4.0 mg/L)도 동일한 현상이라 표현을 생략하였 다. 전 파장이 가능했으며 단위농도 당 발광강도 가 제일 좋은 283.563 nm 파장이 Cu매트릭스 보 정법에 좋았다.

Cu매트릭스 보정법에서 선택된 파장

Pb, Cd 및 Cr 측정 시 Pb는 220.353nm, Cd는 214.440nm Cr은 283.563nm에서 감도와 정확성 이 좋아 적합한 파장으로 선택 되었다.



Fig. 6. Analytical result for 0.4 mg/L of Cd in the synthetic copper standard solution at various wavelength for Cd by Cu matrix matched standard calibration curve



Fig. 7. Analytical result for 0.4 mg/L of Cr in the synthetic copper standard solution at various wavelength for Cr by Cu matrix matched standard calibration curve

Table 4. Precision of matching method for analyzing various concentration of Pb, Cd and Cr in the synthetic copper standard sample solution (RMs).

n=10		Pb			Cd			Cr							
	Av(x)	$SD(\sigma)$	Pr(%)	Av(x)	$SD(\sigma)$	$\Pr(\%)$	Av(x)	$SD(\sigma)$	Pr(%)						
S_{y1}	0.4005	0.0014	99.64	0.4001	0.0014	99.64	0.3991	0.0014	99.64						
S_{y2}	1.0001	0.0015	99.85	1.0005	0.0017	99.83	1.0005	0.0017	99.83						
S_{y3}	3.0005	0.0019	99.94	3.0009	0.0019	99.94	3.0000	0.0022	99.93						
S_{y4}	4.0013	0.0022	99.94	4.0006	0.0021	99.95	4,0004	0.0023	99.94						
S_{y5}	5.0007	0.0020	99.96	0.0021	0.0022	99.96	5.0002	0.0025	99.95						

* Precision(%)=100-(100 · σ/x)

Cu매트릭스 보정법의 재현성 시험

RMs를 10회 반복측정 했을 때 Table 4와 같이 각 성분별, 농도별로 다소 차가 있으나 99% 이상 의 고 정밀도를 보여주어 재현성이 좋았다. Fig. 8에서와 같이 모든 원소가 예측농도와 각 성분의 농도별 실측평균치와의 상관분석 결과



Fig. 8. Accuracy of matching method for analyzing various concentration of Pb, Cd and Cr in the synthetic copper standard sample solution (RMs).

상관계수값(r = $\sqrt{r^2}$ = $\sqrt{0.999,99}$ = 0.999,9) 이 0.999 이상이며 99.9 % 이상 (slope = 0.999 이 상)의 높은 정확성을 보여주었다

결 론

Cu의 매트릭스 효과시험에서 본 바와 같이 매 트릭스 미보정 표준검정곡선에 준하여 주성분 외 Cu중에서 Pb, Cd 및 Cr의 직접측정은 모든 파 장이 주성분인 Cu에 의해 영향을 많이 받아 정확 성이 떨어져 분석이 불가능 하였다. 또한 측정 당시 Cu함량의 변화에 따라 0.05 wt/v % (Cu 5% 의 시료 1.0 g/100 mL)이상부터 Pb, Cd 및 Cr의 일정농도가 측정치를 예측할 수 있을 정도로 일 정함수의 비로 감소하거나 증가함을 보여주어 매트릭스 미보정 표준검정곡선에 준하여 직접 측정하는 것은 불가능함을 보여주었다. 매트릭 스 미보정 표준검정곡선에 준하여 측정했을 때 모든 원소의 전 파장이 측정 불가능 했지만 Cu매 트릭스 보정법에 의한 분석은 Pb의 경우는 217.000 mm를 제외한 220.353, 261.418 및 283.306 nm에 서 측정 가능 하였고 Cd의 경우는 361.051 nm를 제외한 228.802, 214.440 및 226.502 nm에서 측정 가능했으며 Cr의 경우는 283.563, 267.716, 205.560 및 284.325 nm 모두 가능함을 보여주었다. Cu매

트릭스 보정법에서 감도와 재현성이 좋은 파장 은 Pb 220.353 nm, Cd 214.440 nm 그리고 Cr 283.563 nm였다.

Cu매트릭스 보정법의 재현성 시험결과 99.9 %이상의 정밀성과 정확성을 보였다. 따라서 구 리제품 중 Pb, Cd 및 Cr분석에 있어서는 Cu매트 릭스 보정 표준검정곡선을 이용한 방법이 정확 성이 높다고 할 수 있다. 본 시험 결과가 구리제 품에 국한된 제한적인 분석방법이긴 하지만 나 아가 모든 금속에 대하여 똑같은 방법으로 분석 하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

인 용 문 헌

- 1. EU, "Directive 2000/53/EC of The European Parliament and of the Council", 2000.
- EU, "Directive 2002/95/EC Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electric and electronic equipment", 2002.
- 3. KSD 1890 전기동 지금 분석방법.
- 4. 久保田正明, 不破敬一郎, "ICP 發光分析法", 南 條正男, 共立出版株式會社, 東京, 日本, 1988: p 27-28, p 69-70.
- 5. 高橋務, 村山橋一, "液伝試料の 發光分光分析-ICPを 中心として", 學會出版セン ター, 東京, 日本, 1983; p 110-112
- Kunio Takada, Tetsuya Ashing, Tsutomu Syon, Toshiko Itagaki(Sato) and Kazuaki Wagatsuma, "Effect of the Matrix Element on the Deter-

유도결합 플라즈마 발광분광기의 대트릭스 보정법에 의한 구리 중 납, 카드뮴 및 크롬 분석에 관한 연구 301

mination of Tramp Elements in Iron and Steel by ICP-OES" The Usefulness of the matrix Removal, 識と鋼 Tetsu-to-hagane, 2007; Vol.93, No.2.

- R. K. Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson and M. A. Floyd, "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy", ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V., New York, U. S. A., 1991.
- 8. ASTM E 1446-92 "Standard Test Method For Chemical Analysis of Refined Gold by Direct Current Plasma Emission Spectrometry".
- 9. FEI Hao, LU Ju-sheng "Determination of 7 impurity elements in aluminium alloy by ICP" Metallurgical Analysis, August 2004; Vol. 24, No.4
- Feng Yan-Qiu, Li Han-Chao, Zhang Yan-Ru, "Determination of Nd, Al, Ni, Cu, Be, Zn, Mn, Ce and Si in Mg-Alloys by ICP-AES" Chinese Journal

of Spectroscopy Laboratory, 2005; Vol. 22, No.6.

- Ye Xiao- Ying, Li Fan, Pang Xiao-Hui, "Determination of Impurity Elements in Fe-Nd Alloys by ICP-AES" Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, January 2003: Vol. 20, No.1.
- 12. 김상경, 정장현, 조종회, 이현아, "귀금속(금, 백 금)의 미량원소 평가기술", 기술표준원, 2002; p 12-53.
- Leonardo S.G.Teixeira, Jose Oscar N. Reis, Antonio C.S. Costa, Sergio L.C. Ferreira, Maria Das Gracas A. Kom, Jailson B. de Andrade, "ICP_AES determination of small amounts of zinc in copper-base alloy after separation by adsortion of the zinc-TAN complex on Sep Pak C18 cartridges" Talanta 46, 1998; p 1279-1283.