

이이스트 고정 bio컬럼을 이용한 Sb의 화학종분리 및 연속적 수소화물발생법에 의한 감도개선

이정옥 · 권효식[†] · 박용남*

한국교원대학교 화학교육학과

[†]충북대학교 사범대학 과학교육학부

(접수 2010. 9. 17; 수정 2010. 10. 27; 게재확정 2010. 10. 27)

Separation and Sensitive Determination of Sb Species using Yeast Bonded Bio-column with Continuous Hydride Generation

Jeong-Ok Lee, Hyoshik Kwon[†], and Yong-Nam Pak*

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education, Cheongwon 363-791, Korea

[†]School of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea. *E-mail: pakyn@knue.ac.kr

(Received September 17, 2010; Revised October 27, 2010; Accepted October 27, 2010)

요약. 매우 작은 유리구슬(직경 100 μm 이하)위에 이이스트를 공유결합시킨 bio컬럼을 제작하여 Sb^{3+} 와 Sb^{5+} 를 선택적으로 분리하고 연속적 수소화물 발생법을 이용하여 감도를 개선하였다. 최적 용리조건은 용리액 0.8 M 질산으로 흐름속도 1.0 mL min^{-1} 이며 수소화물 발생의 최적조건은 HCl 2 M, 환원제로 NaBH_4 3% (w/v), 흐름속도는 0.83 mL min^{-1} , 수소화물을 운반하는 아르곤기체의 흐름속도는 50 mL min^{-1} 이었다. 이러한 조건에서 두 화학종의 분리시간은 각각 112초와 354초였다. 200 μL 의 시료를 사용하였을 때 감도는 10 여배 개선되었고 검출한계는 Sb^{3+} 및 Sb^{5+} 에 대하여 각각 3.0 ppb와 7.0 ppb 이었다. 표준시료를 제작하여 분석한 결과, 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

주제어: 안티몬 화학종, 이이스트 고정 bio컬럼, HPLC-수소화물 발생법

ABSTRACT. Yeast is immobilized upon 100 μm CPG(controlled pore glass bead) to separate Sb^{3+} and Sb^{5+} . Continuous hydride generation is performed after the bio-column. The optimum conditions are 0.8 M nitric acid as an eluent with the flow rate of 1.0 mL min^{-1} and the optimum conditions for the generation of hydride are 2 M HCl, 3% (w/v) NaBH_4 with the flow rate of 0.83 mL min^{-1} , Ar carrier gas flow rate of 50 mL min^{-1} . Two species are separated at 112 and 354 seconds each. The sensitivity is enhanced by 10 times for 200 μL of sample and the detection limits are 3.0 ppb and 7.0 ppb for Sb^{3+} and Sb^{5+} , respectively. When compared with the standard samples, this method showed accurate results.

Keywords: Bio-column, Speciation of Sb, Yeast covalent bonded column, HPLC-Hydride generation

서론

안티몬 화합물은 유리, 도기, 화학촉매제, 납땀 등에 이용되고 있고, 합금으로서 배터리 격자나 케이블 외장 생성에 사용되는 등 오랫동안 응용산업에 광범위하게 사용되어 왔다. 안티몬은 독성이 매우 강하고 단백질 대사를 방해하는 등 인체에 유해한 생물학적인 작용을 일으키기 때문에 많은 관심을 받고 있는 원소이다. 노출될 경우 호흡기 장애, 소화기 장애, 피부염, 진폐증 등을 일으킬 수 있다.¹

안티몬은 산화상태에 따라서 유해도가 다르며 +3가 화학종이 +5가 보다 대략 10배 정도 독성이 더 강하다고 알려져 있다.^{2,3} 무기 화학종이 유기화학종 보다 독성이 더 강하며 국제 암연구기구는 안티몬 삼산화물(Sb_2O_3)을 발암물질로 규

정하고 있다.⁴ 이러한 안티몬을 검출하고 분리하는 방법을 개발하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔지만 대부분의 연구⁵⁻¹⁰들은 안티몬 화학종의 분리가 아닌 전체 안티몬 화학종을 검출하는 연구를 수행하였다. 하지만 안티몬은 화학종에 따라 다양한 독성을 갖고 있으므로 화학종을 분리하는 연구가 반드시 필요하다. 최근에는 소화액이나 토양에서의 안티몬 화학종 연구 등 다양한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.¹¹

안티몬 화학종을 분리하여 동시에 정량하는 연구는 나노 크기의 TiO_2 를 이용하여 분리하는 방법¹² 등이 개발되었으나 이온교환 크로마토그래피를 이용하는 경우가 보편적이다. Smichowski 등¹³은 음이온 교환수지 컬럼을 이용하여 안티몬 화학종을 분리하고 후에 컬럼 길이를 보완하여 흐름지연 시간이나 피크의 떠남힘을 개선한 연구¹⁴를 발표되는 등,

HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용한 연구가 보편적이다. 최근의 가장 강력한 기술은 HPLC-ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)를 이용하여 화학종을 연구하는 것¹⁵이며 또한 감도를 개선하기 위해서 수소화물 발생법(HG;Hydride Generation)을 사용한 HPLC-HG 방법들도 이용¹⁶⁻¹⁸되고 있다. 하지만 화학종의 분리연구는 대개 이온교환컬럼을 사용하고 있으며 bio컬럼을 Sb의 화학종 연구에 이용한 연구는 아직 나타나고 있지 않다.

Bio컬럼은 리간드나 킬레이트제를 사용하는 화학적 컬럼¹⁹과는 달리 해조류나 여러 자연적인 물질을 사용하여 만든다. Bio물질을 분해시키면 세포벽 등에 존재하는 다양한 여러 작용기(아민, 카르복시산등)들이 노출되고 이 들을 고착화시켜서 화학종의 분리에 이용하는 것이다. 장점으로는 제작이 용이하고 물질에 따라 다양한 흡착 또는 분배의 효과를 보여준다. 여러 작용기들이 작용하므로 한 개의 작용기내지 메커니즘을 가지는 화학적 컬럼에 비해 여러 화학종들을 분리하는데 효과적일 수 있다. 하지만 정확한 메커니즘은 밝히기가 힘든데 그 이유는 사용되는 물질들의 작용기들이 다르며 분해시킬 때 어떤 작용기들이 어떤 형태로 노출이 되고 또 고착화 과정에서 어떻게 배열될지 여러 변인들이 많이 존재하기 때문이다. Maquieira²⁰는 유리에 고정된 박테리아 및 이이스트를 이용한 충전제, Holcombe^{21,22} 등은 고정된 바닷말(algae)을 이용한 충전제를 사용하여 시료를 분석하는 등 다양한 컬럼 충전제의 개발에 관한 연구들이 보고되고 있다.

본 연구에서는 이이스트를 표면의 구멍크기가 일정한 작은 유리구슬에 공유결합시킨 컬럼을 이용하여 안티몬을 분리한 뒤, 연속적으로 수소화합물을 발생시켜 민감하게 분석하였는데 기체시료 주입법은 시료 주입 효율이 높고 용매가 주입되지 않기 때문에 높은 감도를 얻을 수 있었다. 본 연구는 우선 간단하게 원자흡수분광법을 이용하였으나 다른 여러 분광학적 방법 ICP-AES(Atomic Emission Spectrometry) 또는 ICP-MS등에도 그대로 적용²³될 수 있다.

실험 및 방법

Fig. 1에 장치의 개략도를 나타내었는데 먼저 용리액을 연동펌프를 이용하여 컬럼으로 넣어준다. 시료는 injector를 통해 컬럼으로 들어가 화학종의 분리가 일어나며 용리된 안티몬 화학종들은 수소화물 발생장치를 통해 수소화물로 전환된

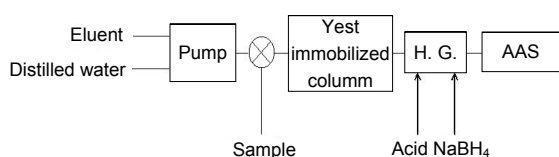


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up (H. G.: Hydride Generator, AAS: Atomic Adsorption Spectrometry).

뒤, AAS로 들어가게 된다.

장치의 모든 연결 부분은 내경 0.8 mm의 PTFE(polytetrafluoroethylene) 튜브 또는 Tygon[®] 튜브를 사용하였다. 시료는 6-채널 밸브의 시료주입기(Rheodyne[®])를 이용하여 일정량을 주입하였다. 충전제를 충전한 길이 4.7 cm, 지름 0.45 cm의 컬럼을 사용하였고, 이동상은 질산을 사용하여 흐름속도는 1.0 mL/min에서 실험을 수행하였다. 수소화물 발생장치는 Perkin Elmer사의 발생장치를 사용하였으며, gas membrane은 Schleicher & Schuell(Berlin, Germany)사의 membrane filter(1.0 μm, Ø 25 mm)를 사용하였다.

Fig. 2 에는 시료장착모드(A)와 시료주입모드(B)를 보여주고 있는데 시료장착모드에서는 먼저 증류수를 연속적으로 흘려주면서 반응코일에 남아있는 것들을 세척해 낸다. 다음 시료 주입기의 밸브의 위치를 Load 위치에 두고 시료를 주입하고 증류수와 buffer의 흐름량을 1:1로 하여 흘려보낸다. 그 후에 용리액을 흐름범위에 맞게 보내면 안티몬은 컬럼내에서 분리된 후 NaBH₄와 만나 기체수소화물을 생성하고 운반기체인 Ar와 함께 AAS로 들어가게 된다.

작은 유리구슬CPG(Controlled Pore Glass) 위에 이이스트를 고정시키는 반응은 문헌²³에 따라 반응시켜 만들었다. 본 연구에서 사용된 불꽃 원자흡수분광기는 국산 Analab 9100A (Sunil, Daejun)를 사용하였으며 원자분광기로부터 출력된 신호를 기록계로 측정하였다. 원자 분광기의 가동 조건은 Table 1에 나타내었다.

표준물은 Sb(III)와 Sb(V)의 경우, 각각 C₄H₄KO₇Sb와 KSb

Table 1. Flame-AAS operation conditions used for the experiment

Wavelength	215 nm
Slit	0.2 nm
Lamp current	4.0 mA
Air flow rate	6.0 L min ⁻¹
Acetylene flow rate	1.5 L min ⁻¹

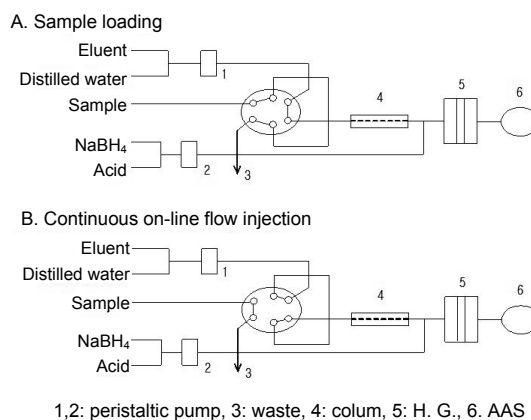


Fig. 2. Sample loading(A) and injection mode(B) for the on-line hydride generation.

(OH)₆를 사용하여 6 M HCl에 녹여 1000 ppm되게 만들어서 사용하였다. 안티몬 표준물질은 Sigma사의 analytical reagent 급의 시약을 사용하였다. 완충용액은 NaHCO₃/Na₂CO₃ 및 CH₃COOH/CH₃COONa를 증류수에 녹여 시료의 pH를 조절하였고 정제된 진한 HNO₃를 초순수에 적당히 묽혀 사용하였다. NaBH₄ 시약은 Junsei Chemical 사의 98% Extra Pure급 시약을 3% (w/v)로 조제하여 사용하였다.

시약 조제에 사용된 증류수는 Pure-Water System(Millipore Direct Q, MA, USA)으로 18 MΩ·cm의 초순수를 사용하였고 모든 시약은 고밀도 PE 병과 Teflon Beaker를 사용하여 미량 중금속 성분이 용기 벽에 흡착하는 것을 최소화하였다. 시약을 담은 용기는 10% HNO₃ 용액에 하루정도 담가둔 후 실험하기 직전에 초순수로 씻어서 사용하였다.

안티몬 화학종 분리를 위한 최적조건을 알아내기 위하여 안티몬 화학종의 분리에 영향을 미치는 용리액의 종류, 용리액의 농도, pH, 수소화물 발생에 영향을 미치는 산의 농도, 환원제의 농도, 아르곤 운반기체의 흐름속도 및 액체흐름속도에 관해 실험하였다.

결과 및 고찰

최적조건 구하기

용리액 및 조건

안티몬은 비소 및 셀렌과 유사한 화학적 성질을 가지므로, 유리구슬 위에 이스트를 고정시킨 컬럼으로 비소 화학종을 분리한 선행연구²³에 기초하여 용리액은 HCl 및 HNO₃ 및 H₂SO₄를 사용하였으며, 각각에 대하여 0.1 - 1 M 농도로 제조하여 시료 1 ppm의 피크 높이를 측정하였다. Sb³⁺와 Sb⁵⁺는 HNO₃를 사용하였을 경우 비교적 잘 용출되었으며 Fig. 3에서 보듯이 0.8 M 이상의 농도에서는 산의 종류에 관계없이 대부분의 이온이 용출됨을 알 수 있었다. 또한 안티몬 이온의 종류에 상관없이 산에 대한 용출 경향성은 비슷하였다.

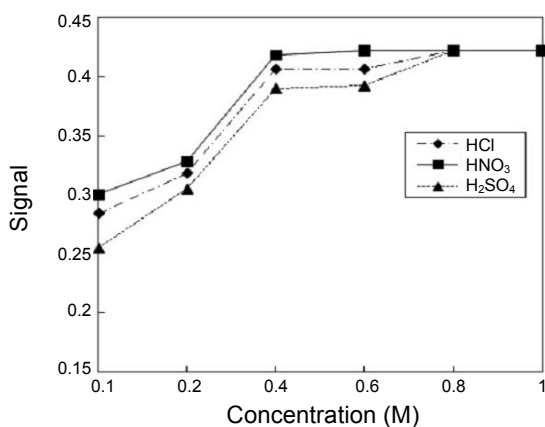


Fig. 3. Effect of acid type and concentration in eluting Sb(III). The behavior of Sb(V) is similar to Sb(III).

용리액으로는 HNO₃를 선택해서 0.2 - 1.4 M 용액을 제조한 후 흐름속도는 1 mL min⁻¹으로 하여 pH=5 에서 안티몬 화학종들의 머무름 시간에 대한 거동을 조사하였다. Sb⁵⁺ 이온의 경우 용리액의 농도와 상관없이 비슷한 머무름 시간을 보였으며 Sb³⁺ 이온은 낮은 용리액의 농도에서는 머무름 시간이 매우 길었으나 0.6 M 이상의 농도에서는 비슷한 머무름 시간을 가졌다. Fig. 4에서 보는 것처럼 용리액의 농도가 0.6 M 이상일 때 안티몬 화학종들은 충분히 분리가 될 뿐 아니라 용리시간이 변화가 적으므로 0.8 M을 사용하였다.

수소화물 발생조건

수소화물을 발생시키는 조건중에 시료용액의 산성도 조정이 매우 중요하다. 김선태 등²⁴에 의하면, 염산의 경우, As, Bi, Sb는 1 - 9 M이 수소화물을 효율적으로 발생시키는 최적 농도 범위이다. 수소화물 발생을 위한 최적의 산 농도를 찾기 위하여 0.5 M - 6 M 범위의 농도로 실험하였는데 1.0 M 정도까지는 증가하나 약 1.5 M 이상에서는 거의 일정한 흡광도 값을 나타내었으므로 염산의 농도가 2 M일 때의 값을 선택하여 수행하였다.

NaBH₄는 제조 후 공기 중의 수분과 쉽게 반응하므로 방치 시간에 따라서 수소기체의 발생량에 영향을 끼친다. 용액을 바로 제조하여 사용하는 경우 격렬한 수소기체의 발생으로 인하여 일정량의 환원제를 운반하지 못하고 환원제가 흘러가는 라인 안에 다량의 기체와 함께 운반되므로 수소화물 발생에 영향을 미쳐서 감도를 떨어뜨리게 된다. 또 너무 오래 방치해 두면 환원제로서의 기능을 수행하지 못하므로 이러한 문제를 해결하기 위하여 제조 후 12시간이 지났을 때의 용액을 사용해 실험을 수행하였다.

적합한 NaBH₄의 농도를 선택하기 위하여 1 - 5% w/v 범위의 농도로 분석하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 3% 에서 가장 높은 신호를 나타내었으며 그 이후에는 별 변화가 없었고 화학종에 따라서 별다른 차이를 보이지 않았다.

발생한 수소화물을 기체-액체 분리장소로 이동하게 하기

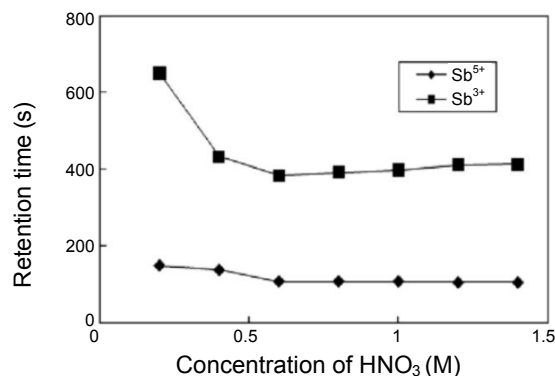


Fig. 4. Effect of nitric acid concentration on retention times of antimony species. (at pH 5.5 and 1 mL min⁻¹ flow rate).

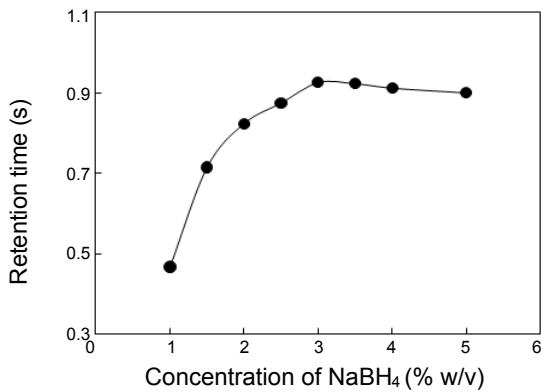


Fig. 5. Effect of NaBH₄ concentration on Sb hydride generation.

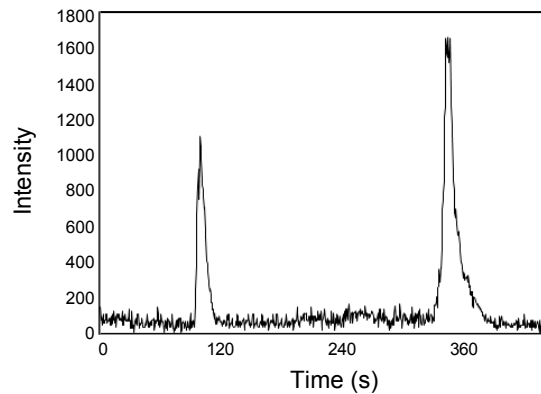


Fig. 8. Separation of Sb³⁺ (112 sec) and Sb⁵⁺ (354 sec) for 1 ppm each.

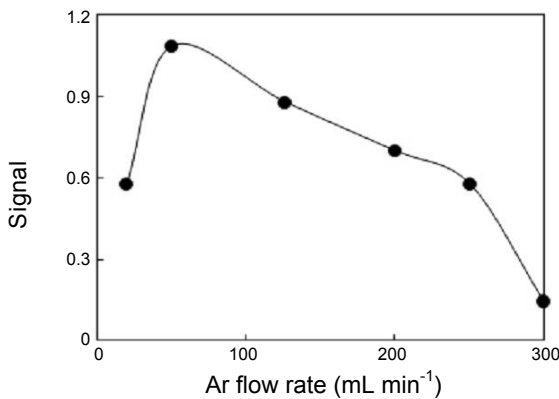


Fig. 6. Effect of Ar carrier flow rate on signal. Dilution takes effect on the high flow rate while effective transport is more important in the low flow rate.

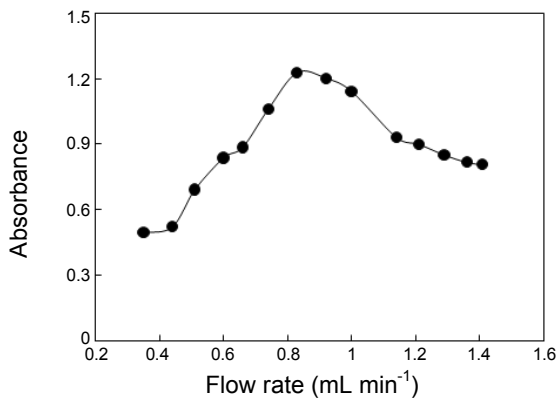


Fig. 7. Effect of reductant (NaBH₄ and HCl) flow rate on signal.

위하여 사용되는 아르곤 흐름속도는 20 - 330 mL min⁻¹의 범위의 흐름속도를 사용하였다. Fig. 6에서 보는 것처럼 아르곤은 50 mL min⁻¹의 흐름속도일때 최고 흡광도 값을 보였다. 흐름속도가 너무 적으면 수소화물을 효과적으로 운반하기 힘

Table 2. The optimum conditions used for the experiment

HPLC :	
Column	Yeast Immobilized CPG column (length 4.7 cm, diameter 0.45 cm)
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹
Injection volume	200 μL
Hydride generation :	
NaBH ₄ solution concentration	3% (w/v)
NaBH ₄ + HCl flow rate	0.85 mL min ⁻¹
HCl solution concentration	2 M
Ar Carrier gas flow rate	50 mL min ⁻¹

드며 흐름속도가 너무 크면 희석효과에 의하여 흡광도가 감소하는 것으로 보인다.

흡광도 값은 HCl과 NaBH₄의 흐름속도의 영향도 크게 받는다. 반응코일에서 수소화물을 발생을 안정적으로 하여 검출기로 보내기 위해 HCl과 NaBH₄의 흐름속도를 조절해 주는 흐름속도는 0.35 - 1.41 mL min⁻¹ 범위에서 수행하였다. Fig. 7에서 보는바와 같이 흐름속도가 0.85 mL min⁻¹ 근처일때 최댓값을 얻었다. 펌프의 액체흐름속도와 아르곤 운반기체 흐름속도를 잘 맞춰야 발생한 수소화물을 drain으로의 손실이 없이 AAS로 보낼 수 있다. 이와 같이 안티몬 화학종의 분리 분석을 위한 최적조건을 얻었고 그 결과를 Table 2에 보였다.

이러한 최적조건 하에서 정확도를 검증하기 위하여 표준시료를 분석 하였다. 시중에는 판매되는 표준시료가 없으므로 실험실에서 Sb³⁺와 Sb⁵⁺를 포함하는 표준용액을 제조하여 검증을 수행하였다. Sb³⁺와 Sb⁵⁺ 표준용액은 1,000 ppm을 만들고 이 표준용액을 묽혀 안티몬 화학종의 농도에 따른 흡광도 값을 측정하였다. 먼저 화학종의 분리에 대한 검증으로서 Sb³⁺와 Sb⁵⁺를 각 1 ppm으로 만들어 용리거동을 조사하였다. 머무름 시간은 pH와 산의 종류 등에 따라 변하지만 현재의 조건에서 Sb³⁺와 Sb⁵⁺에 대하여 각각 112초와 354초로 충분히 분리가 잘 이루어짐을 볼 수 있었다(Fig. 8). 결론적으로 본 이

Table 3. Determination of Sb(III) and Sb(V) in standard mixtures ($\mu\text{g/mL}$)

Standard Mixtures		Found ^a	
Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)
4.0	1.0	3.7 ± 0.3	1.0 ± 0.2
3.0	2.0	2.8 ± 0.3	2.0 ± 0.2
2.5	2.5	2.4 ± 0.4	2.5 ± 0.3

^aMean of five determination with standard deviations.

이스트 고착 bio컬럼으로 Sb화합종을 분리할 수 있을 뿐 아니라, 수소화물 발생법을 적용시키더라도 충분한 분리가 이루어질 수 있었다.

Sb의 화학종에 따른 수소화물의 발생감도는 다르므로 정량분석시 각각의 표준용액을 사용하여야 정확한 결과를 얻을 수 있다. 만들어진 표준용액으로 이이스트 고정컬럼 분리-수소화물 발생실험을 행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 결과를 살펴보면 두 화학종은 분리가 잘 일어날 뿐 더러, 정확한 정량분석이 가능함을 알 수 있는데 Sb³⁺는 94%, Sb⁵⁺는 99%의 좋은 일치도를 보이고 있다. 다만 정밀도를 나타내는 표준편차의 값이 10 - 15%로서 AAS 만 사용할 때보다 커짐을 볼 수 있는데 이는 컬럼에서의 분리 및 특히 수소화물 발생법에 의한 불확도가 증가하기 때문이다. 수소화물 분석법을 이용할 때의 검출한계를 구하면 신호가 바탕잡음의 3배일 때를 기준으로 하여 Sb³⁺ Sb⁵⁺는 각각 3.0 ppb 는 7.0 ppb 이며 본 실험장치에서 용액을 직접 분무하였을 때보다 각각 10배정도의 감도가 개선되었다. 시료의 주입량을 늘리면 발생하는 수소화물의 양이 증가하여 신호가 증가하게 되며 검출한계는 일부 개선될 것으로 기대된다. 이것은 본 연구에서 컬럼에서의 분리 및 수소화물발생과정을 함께 연속적으로 사용하므로 각각의 경우보다 잡음이 증가하며 바탕값 또한 증가하기 때문이다. 그러므로 시료의 주입량에 따라 신호는 증가하며 어느 정도까지 검출한계의 개선이 될 것이다. 그러나 신호값이 충분히 크면 신호 대 잡음비는 개선되지 않으므로 시료의 주입량과 검출한계는 무관할 것이다. 또한 시료의 주입량이 증가하면 피크는 넓어지며 분리도는 감소하게 된다.

결론

본 연구에서는 직경 100 μm 이하의 유리구슬에 이이스트를 결합시킨 bio컬럼을 사용하여 안티몬을 화학종에 따라 분리시킨 뒤 연속적인 수소화물 발생법을 도입하여 감도를 증가시키고 Flame-AAS로 분석하였다. 현재의 크로마토그래피-수소화물발생 방법으로 안티몬 화학종을 분석하여 용액

을 직접 분무한 때보다 약 10배의 감도가 개선되었다. 현재의 기본 연구에서는 이이스트 bio-column에 대한 최적조건의 확립과 기본적인 분석특성을 연구하였고 앞으로 많은 실제 시료에 대한 분석과 다른 금속들에 대한 연구가 진행되어야 한다고 생각된다. 또한 컬럼의 용량과 방해요인들이 추후에 연구되어야 할 것으로 생각된다.

REFERENCES

- Iffland, R. In *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, Seiler, H. G.; Sigel, H. ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.
- Elinder, D. G.; Friberg, L. In *Handbook on the Toxicology of Metals*, Friberg, L.; Nordberg, G. F.; Vouk, V. B. ed.; Elsevier: Amsterdam, 1979; p 283.
- Lawreys, R. R.; Hoet, P. *Industrial Chemical Exposure, Guidelines for Biological Monitoring*; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 1993, 2nd edn. p 19.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC Monograph, Vol. 47, IARC, Lyon, 1989, p 291.
- Versieck, J.; Cornelis, R. *Trace Elements in Human Plasma or Serum*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1989.
- Welz, B. *Atomic Absorption Spectrometry*; VCH: Weinheim, 1985, 2nd edn.
- Bowman, J.; Fairman, B.; Catterick, T. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 313.
- Smith, M. M.; White, M. A.; Wilson, H. K. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 349.
- Uggerud, H.; Lund, W. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 405.
- Costantini, S.; Giordano, R.; Rizzica, M.; Benedetti, F. *Analyst* **1985**, *110*, 1355.
- Denys, S.; Tacka, K.; Cabochea, J.; Delalaina, P. *Chemosphere* **2009**, *74*, 711.
- Zheng, F.; Qian, S.; Li, S.; Husang, X.; Lin, L. *Anal. Sci.* **2006**, *22*, 1319.
- Smichowski, P.; Madrid, Y.; Guntinas, M. B.; Cámara, C. J. *Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 815.
- Zhang, X.; Cornelis, R.; Mees, L. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 205.
- Caruso, J. in *Handbook of Elemental Speciation*, ed.; Cornelis, R., Crews, H., Heumann, K. Eds.; Wiley: New York, 2003.
- Krachler, M.; Emons, H. *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 281.
- Wei, C.; Liu, J. *Talanta* **2007**, *73*(3), 540.
- Tian, Y.; Chen, M.; Chen, X.; Wang, J.; Hirano, Y.; Sakamoto, H.; Setsu, I. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 48.
- Yaman, M.; Gucer, S. *Analusis* **1995**, *23*, 168.
- Maquieira, A.; Elmahadi, H. A. M.; Puchades, R. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1462.
- Maham, C. A.; Holcombe, J. A. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1933.
- Abercrombie, F. N.; Silvester, M. D.; Cruz, R. B. *Ultratrace Metal Analysis in Biological Sciences and Environment*; Adv. Chem. Ser. 172; American Chemical Society: Washington, DC, 1979; pp 10-26.
- Koh, J.; Kwon, Y.; Pak, Y. *Microchemical Journal* **2005**, *80*, 195.
- Kim, S. T.; Im, Y. R.; Park, K. S.; Jung, J. H. *Analytical Science & Technology* **2000**, *13*, 2.