

지류포장재에서의 수은 정량분석을 위한 전처리 방법 연구

고승태 · 이태주 · 박지현 · 김형진[†]
(2010년 12월 7일 접수: 2010년 12월 22일 채택)

Study on the Pre-treatment for Quantitative Analysis of Mercury in Paper Packaging Materials

Seung-Tae Ko, Tai-Ju Lee, Ji-Hyun Park and Hyoung-Jin Kim[†]
(Received December 7, 2010: Accepted December 22, 2010)

ABSTRACT

Paper packaging materials are essential in protection and transportation of commercial or industrial products. Raw materials for packaging paper production are mainly obtained from various grades of waste paper. For this reason, the recycled fibers from waste paper would probably have possibility of containing heavy metals. This study was focused on the development of optimum pre-treatment method for the quantitative analysis of mercury. The optimum pre-treatment for open digestion system were obtained at the treatment conditions of acid combination with HNO₃/HCl/H₂O₂ or HNO₃/H₂SO₄ at 80 °C. The optimum pre-treatment conditions in closed digestion system were determined by the acid combination with HNO₃/HCl/H₂O₂/HF in microwave at 320 W for 20 min. The recovery rate in open digestion system was 85 ~ 94% and in closed digestion system was indicated as about 100%. Therefore, the closed system is superior than the open system in pre-treatment method for the quantitative analysis of mercury, and the detected mercury contents in the sample of KOCC, AOCC and kraft sack paper were measured below 1 ppm.

Keywords : Paper packaging material, quantitative analysis of mercury, pre-treatment

1. 서론

우리나라는 2008년 기준 세계시장에서의 수출 순

위는 12위를 기록하였으나, 2009년에는 세계 9위로
수출액 2,940억 달러를 기록하였다. 이와 같은 수
출시장 성장 요인으로서 지식경제부에서는 환율상

• 국민대학교 임산생명공학과 (Dept. of Forest Products & Biotechnology Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail ; hyjikim@kookmin.ac.kr

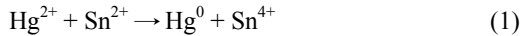
승 등의 외적요인과 더불어 반도체, 휴대전화, 디스플레이 등 주요 수출품목에 의한 높은 기술경쟁력과 같은 내적요인이 작용하였기 때문인 것으로 분석하고 있으며, 이로써 우리나라의 수출 시장은 향후 더욱 활발해질 것으로 기대하고 있다. 한편 유럽연합, 미국, 중국 등을 중심으로 세계 여러 나라에서는 수입품에 의한 자국의 환경오염을 방지하기 위해서 다양한 환경 규제를 제정·발효하고 있다. 또한 생산제품의 회수처리, 유해물질 사용제한 등의 조건을 제품 생산자의 의무사항으로 이행토록 요구하고 있으며 의무를 이행하지 않을 시에는 벌과금 혹은 제품 수출통제 등과 같은 수단을 가해 새로운 무역 장벽을 형성하고 있다. 이러한 환경규제 대상 중에는 제품을 비롯한 제품을 포장하고 있는 포장재에 대해서도 동일하게 적용된다. 그 예로써 1994년 유럽연합에서 발표한 “Directive 94/62/EC of the European Parliament and the Council of 20 December 1994 on packaging and packaging waste”는 2001년 6월부터 유럽 지역에 출시된 포장재 및 포장재 부품에 존재하는 4대 중금속(납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬)의 농도 합을 중량비 기준 100 ppm을 초과해서는 안 된다고 규정하였다¹⁾. 그러나 오늘날 각 산업분야에서 4대 중금속에 대한 규제가 점차 강화되고 있는 추세로 볼 때 향후에는 현재의 제한 기준보다 보다 낮아질 가능성이 있는 것으로 판단된다. 따라서 세계 수출시장 순위 9위에 달하는 우리나라로서는 제품 및 포장재에 존재하는 4대 중금속 함량 분석 및 중금속 저감 기법에 더욱 주의를 기울여야 할 것으로 사료된다.

포장재의 종류에는 지류, 플라스틱, 유리, 알루미늄, 목재 등 다양한 종류가 존재하며, 이 중 지류포장재는 재활용 가능한 친환경적 재료로서 포장재료 중 약 43%를 차지하고 있다. 이와 함께 현재 국내 지류포장재 산업은 현재 약 2조원으로 세계 10위권에 이르고 있으며, 국내 총 종이 생산량 중 약 45% 이상을 지류포장재가 점유하고 있는 대규모 산업이다. 또한 우리나라는 2009년 기준 폐지 회수율 89.9% 및 폐지 사용량 900 백만 톤에 이를 정도로 섬유상 원료의 재활용률은 매우 높다²⁾. 폐지로부터 재활용된 재생섬유는 지류포장재 생산 시 지중에 따라 약 60~80%까지 다량 투입되어 원료 절감 및 생산비용 저감을 이루며 지류포장재 산업의 발전 원동력이 되었다. 그러나

재생 섬유는 이미 수차례의 재활용 공정을 거쳐 섬유 자체의 물리적 특성이 저하되었을 뿐만 아니라 폐지 유통과정 및 초지공정에서 유입된 중금속을 비롯한 각종 유해 물질이 최종 제품에까지 잔존할 가능성이 높을 것으로 판단된다. 또한 지류포장재를 가공할 때 사용되는 접착물질 및 포장재 표면에 그림, 사진, 글씨 등을 인쇄하기 위해 사용된 잉크 성분에서도 중금속이 함유될 수 있을 것으로 예상된다.

4대 중금속 중 수은은 휘발성이 강한 특징을 지니고 있으며, 휘발성 증기는 맹독성이며, 인체에 유입될 경우 신진대사에 의해 배출되지 않고 누적되어 소뇌나 연수 등을 마비시켜 신경계통에 치명적인 손상을 유발한다³⁾. 수은에 의한 대표적인 피해사례로서 1956년 일본 미나마타 시에서 메틸수은이 포함된 어패류를 섭취한 주민들에게 집단적으로 발병하여 사회적 문제로 부각된 바 있다⁴⁾. 그 외에도 중국, 아마존 강 유역 등에서도 비슷한 경우가 발생하면서 수은에 대한 경각심을 일깨우고 폐기 처리 및 제품에 존재하는 수은 함량 분석의 중요성이 대두되었다.

지류포장재의 중금속 분석은 시료와 산을 혼합한 후 대기 중에서 가열하여 시료를 분해(Open digestion system)하거나 혹은 시료와 산을 혼합한 후 밀폐된 용기 내에서 microwave를 이용하여 시료를 분해(Closed digestion system)하는 전처리 과정을 거친 후 기기 분석을 실시하는 것이 일반적인 방법이다⁵⁾. 그러나 수은은 강한 휘발성으로 인해 상온에서도 기화되는 특성을 지니고 있으므로 지류포장재에 존재하는 수은의 분석과정은 시료의 채취 및 전처리 단계에서부터 신중을 기해야 하며, 전처리 공정을 대기 중에서 실시할 경우 가열 분해 과정에서 기화되어 손실될 가능성이 매우 크므로 더욱 주의를 기울여야 한다. 전처리를 마친 수은은 CVAAS (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry)를 이용하여 분석하는 것이 일반적이다. CVAAS는 극미량의 수은을 정량할 수 있는 방법으로서 전처리를 거치면서 Hg²⁺ 형태로 변환된 수은 이온을 SnCl₂와 같은 환원제로 환원시켜 원자 수은 증기를 만든다(Eq. 1). 그리고 Hg HCL(Hollow Cathode Lamp)에서 방출한 radiation이 지나가는 optical path에 수은 증기를 통과시킴으로써 수은 원자의 흡광을 발생시키는 방법이다⁶⁻⁸⁾.



본 연구에서는 지류에 존재하는 수은 함량 분석을 위한 전처리 방법을 탐색하기 위해 다양한 종류의 산을 이용하여 open digestion system과 closed digestion system에서 전처리를 실시한 후 수은 분석기로 수은의 회수율을 분석하여 수은 분석에 적합한 전처리 방법을 탐색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

지류포장재에 존재하는 수은 함량을 분석하기 위해 앞서 최적의 전처리 방법을 탐색하고자 전처리 산과 수은 표준 용액과 함께 BKP(Bleached Kraft Pulp)를 open digestion system과 closed digestion system에서 전처리를 실시하고 수은의 회수율을 분석하였다. Open digestion system의 전처리 산의 제조에는 질산, 염산, 황산, 과산화수소수를 사용하였으며, closed digestion system에는 질산, 염산, 과산화수소수, 불산, 황산, 시트르산, 메탄올을 사용하였다.

희석수 및 세척수는 HPLC급 초순수를 이용하여 전처리에 사용된 시약의 성상을 Table 1에 나타

냈다. 또한 수은 표준용액(Kanto Chemical, Japan)은 0.1 mol/L 초산 매트릭스로 이루어진 1000 ppm 농도의 제품을 사용하였다. Open system과 closed system의 회수율 분석을 통해 우수한 회수율을 나타내는 전처리 방법 및 전처리 산 조합을 이용하여 지류포장재 KOCC(Korean Old Corrugated Container), AOCC(American Old Corrugated Container), 사료포대(Kraft sack paper)의 수은 함량을 분석하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 Open digestion system에 의한 전처리 과정

수은은 상온에서 휘발성이 매우 높은 중금속이므로 지류 시료에서 유기물 분해 전처리 과정을 대기 중에서 개방된 상태로 실시할 경우 시료에 존재하는 수은의 대부분이 손실될 가능성이 높다⁹⁾. 따라서 수은의 기화를 방지하기 위해 둥근바닥 플라스크에 BKP 1 g (o.d)과 수은 표준용액 및 전처리 산(Table 2)을 혼합한 후 환류 응축기를 장착하고 가열분해를 실시하였다. 전처리가 완료된 시료는 공기 중에서 충분히 방랭한 후 초순수를 이용하여 100 mL까지 희석하고 0.45 μm 필터로 여과를 실시하여 잔존하는 유기물 및 이물질을 제거하였다. Open digestion system에 의한 전처리 시 가열분해 온도를 80 ℃와 150 ℃로 조절하

Table 1. Specifications of reagent for pre-treatment

Reagents	Concentration, %	Density, g/mL	Boiling Point, ℃
Water	-	1.00	100
Nitric acid	69 - 70.0	1.41	83
Hydrochloric acid	35 - 37.0	1.18	110
Hydrogen peroxide	35.0	1.10	126
Hydrogen Fluoride	49.0	1.13	120
Sulfuric acid	95.8	1.20	317

Table 2. Mixing conditions of acid for pre-treatment in open digestion system

Mixing conditions of acid	Dosage volume, mL			
	HNO ₃	H ₂ O ₂	HCl	H ₂ SO ₄
O- I	20	3	3	-
O- II	15	-	-	-
O- III	15	-	-	5
O- IV	15	-	-	10
O- V	15	-	-	15

Table 3. Mixing conditions of acid for pre-treatment in closed digestion system

Mixing conditions of acid	Dosage volume, mL					
	HNO ₃	H ₂ O ₂	HCl	HF	0.2M citric acid	50% methanol
C- I	8	1	1	-	-	-
C- II	7	1	1	1	-	-
C-III	7	1	1	-	1	-
C-IV	7	1	1	-	-	1
C- V	6	1	1	-	-	-
C-VI	6	1	1	1	1	-
C-VII	6	1	1	1	-	1
C-VIII	6	1	1	-	1	1
C-IX	5	1	1	1	1	1

여 가열 분해 온도에 따른 수은의 회수율을 분석하고 이를 통해 수은 분석을 위한 지류포장재의 전처리 온도를 결정하였다.

2.2.2 Closed digestion system에 의한 전처리 과정

Closed digestion system에 의한 수은 회수율을 분석하기 위해 PTFE 재질의 용기에 BKP 0.5 g (o,d)과 수은 표준용액 및 전처리 산(Table 3)을 투입한 후 microwave를 이용하여 320 W로 20분 간 전처리를 실시하였다. 시료 분해가 완료되면 PTFE 용기의 뚜껑을 열지 않은 채로 공기 중에서 충분히 방랭시켜 전처리 시 고압으로 상승한 용기 내 압력을 낮춘 후 뚜껑을 개봉하였다. 분해된 시료 용액을 초순수를 이용하여 50 mL까지 희석하고 0.45 μ m 필터로 여과를 실시하여 잔존하는 유기물 및 이물질들을 제거하였다.

Closed digestion system에서의 시료 전처리 시에는 시료에서 유리된 수은 이온이 밀폐된 용기 내에서 산 가스와 함께 증기 상태로 존재하다가 반응이 정지된 후 방랭하는 동안 온도와 압력이 떨어지면서 산 가스와 함께 응축되어 다시 용액으로 변환된다. 만약 방랭이 이루어지지 않은 상태에서 PTFE 용기를 개봉하면 산 가스와 함께 수은이 외부로 방출되어 손실되므로 충분한 방랭을 실시하였다. 방랭 시간을 단축하기 위한 방법으로서 용기의 뚜껑을 개봉하지 않은 채로 냉수에 담가 두었다가 개봉하였다¹⁰⁾.

2.2.3 기기 분석 및 회수율 분석

전처리가 완료된 시료는 수은분석기 (Mercury

analyzer, Model-CETAC, Parma company, USA)를 이용하여 수은 함량을 분석하고 회수율을 분석하였으며, 수은분석기기의 구동 조건은 Table 4와 같다.

각각의 전처리 과정 마지막 단계에서 초순수에 의해 시료를 100배 희석하였으므로 기기 분석 시 측정된 수은 함량(ppm)에 100배를 곱하여 실제 시료에 존재하는 수은 함량을 계산하였고, 최종 수은 함량의 단위는 mg/kg으로 나타났다. 각각의 전처리 방법에서의 수은 회수율은 다음 공식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{Recovery rate, \%} = \frac{M_{Total} - M_{KOCC}}{M_{Std}} \times 100 \quad (2)$$

M_{Total} : KOCC와 수은 표준용액을 함께 전처리한 시료의 측정값

M_{KOCC} : KOCC를 전처리한 시료의 측정값

M_{Std} : 전처리 시 투입한 수은 표준용액의 수은 함량

Table 4. Operation conditions of mercury analyzer

Specification	
Type	Cold vapor AA or AFS
Wavelength	253.6 nm
Carrier gas (N ₂ or Ar)	20-350 mL/min or less than
Sample uptake rate	5-7 mL/min or less than
Analysis temperature	125°C or less than
Light source	Hg vapor Lamp
Detector	Twin solid state silicon type or fluorescence type
Optics	Triple beam or one beam with fluorescence detector
Detection range	< 0.2 ppt or less than

3. 결과 및 고찰

3.1 Open digestion system에 의한 수은 회수율

Fig. 1은 open digestion system에서 5 종류의 혼합산(Table 2)을 이용하여 BKP를 80℃로 전처리 과정을 실시하였을 때의 수은 회수율 결과이다. 혼합산 O-I 조건의 수은 회수율은 각각 약 85%의 회수율을 나타냈으나 O-II 조건은 80% 미만으로서 다소 낮은 회수율을 나타냈다. 황산을 이용한 전처리의 경우 혼합산 O-III 조건은 약 105%, O-IV 조건은 약 160%, O-V 조건은 약 90%의 회수율을 나타냈다. 황산을 투입함에 따라 불안정한 회수율 측정 결과가 나타났으며 이러한 결과는 황산에 의해 황화물(S²⁻)과 수은이 결합하여 안정된 형태로 변화하여 기기 분석 시 예상치 못한 분광학적 간섭을 일으킨 결과로 사료된다¹⁰⁾. 따라서 open digestion system에 의한 지류포장재의 수은 함량 분석을 위해서는 혼합산 O-I 조건이 적합한 것으로 사료된다.

Fig. 2는 Fig. 1의 결과에서 우수한 회수율을 나타낸 O-I 과 O-V의 혼합산 조건을 이용하여 가열 분해 온도를 80℃와 150℃로 각각 조절하여 전처리를 실시한 후 분석한 수은 회수율 결과이다. 질산-염산-과산화수소를 조합한 O-I 조건은 전처리 온도 80℃에서 약 85%의 회수율을 나타냈으나 150℃에서는 약 18%로 회수율이 급격히 감소하였다. 또한 질산-황산을 조합한 O-V 조건은 전처리 온도 80℃에서 약 94%의 회수율을 보였으나 150℃에서는 약 11%로 감소하였다. 온도 조건 변화에 의한 회수율 결과의 차이는

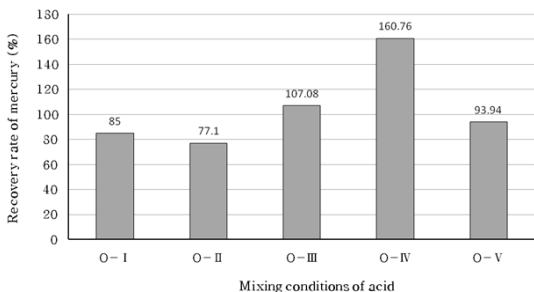


Fig. 1. Changes in recovery rate of mercury by open digestion system at 80℃.

가열분해 온도가 높을수록 산과 시료의 반응이 빠르게 진행되었기 때문에 사료되며, 시료의 유기물이 빠르게 분해됨에 따라 산 가스의 발생량이 증가하게 되고 reflux condenser 만으로는 산 가스를 액화시켜 잔류시키기에는 한계가 있어 산 가스와 함께 기화된 수은 이온이 외부로 방출되어 손실된 결과로 사료된다. 이는 결국 open digestion system에서 고온으로 시료를 전처리할 경우 reflux condenser 만으로는 수은의 기화를 억제하기 어렵다고 판단된다.

3.2 Closed digestion system에 의한 수은 회수율

Table 5는 microwave를 이용한 closed digestion system에서 혼합산 조합에 따른 수은 회수율 결과이다. 총 9 종류의 혼합산을 이용하여 전처리를 실시한 결과 open digestion system에 비해 높은 수은 회수율을 얻었다. 이는 open digestion system의 경우 reflux condenser에 의해 대기 중에서 장시간 전처리를 실시하는 동안 기화에 따른 수은의 손실이 발생하였지만 밀폐된 용기 내에서 단시간에 전처리를 실시하는 closed digestion system에서는 수은의 손실이 거의 없었음을 의미한다. 9 종류의 혼합산 조건 중 특히 C-I, C-II, C-VI, C-VIII 조건의 회수율은 약 100%로서 가장 높게 분석되었다. 혼합산 C-I 조건은 질산, 염산, 과산화수소를 조합한 산이며, C-II 조건은 질산, 염산, 과산화수소에 시료의 무기물을 완전히 분해하기 위하여 불산을 첨가한 혼합산 조합이다. 또한 C-VI 조건은 질산, 염산, 과산화수소, 불산과 함께 시료에 존재하는 Fe³⁺의 마스크제로 작용하는 시트르산

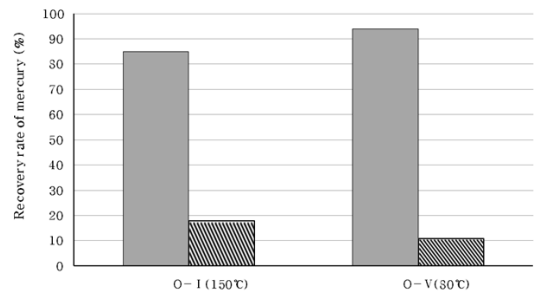


Fig. 2. Changes in recovery rate of mercury by pre-treatment temperature.

Table 5. Recovery rate of mercury by closed digestion system.

Mixed acid	Recovery rate of mercury(%)
C- I	102.96
C- II	98.95
C-III	110.50
C-IV	92.00
C- V	94.50
C- VI	100.10
C- VII	95.50
C- VIII	101.00
C- IX	86.55

을 첨가한 조합이다¹¹⁾. 또한 C- VIII 조건은 질산, 염산, 과산화수소, 시트르산과 함께 시료에서 수은의 용출을 보조하는 메탄올을 첨가한 혼합산 조건이다. 이상과 같이 4 종류의 혼합산 조건은 모두 비슷한 회수율을 보였으나 전처리 완료 후 시료의 분해 정도, 조작의 간편성 등을 고려한 결과, C- I 과 C- II 조건이 가장 효율적인 혼합산 조건으로 판단된다. 따라서 지류포장재에 잔존하는 수은 함량을 분석하기 위해서는 질산, 염산, 과산화수소, 불산으로 구성된 혼합산을 이용하여 closed digestion system에 의한 전처리를 실시하는 것이 수은의 손실을 최소화하면서 짧은 시간 내에 분석을 할 수 있는 방법인 것으로 사료된다.

Open digestion system의 O- I 과 O- V 혼합산 조건에서 각각 85%와 94%의 최대 수은 회수율을 얻었지만 closed digestion system에서는 C- I, C- II, C- VI, C- VIII 혼합산 조합 시 약 100%의 보다 높은 회수율을 얻었다. 그러나 open digestion system에서 80℃로 가열 분해를 할 경우 종이 시료를 완전히 분해하기에는 다소 낮은 온도이므로 전처리를 약 24 시간 이상 실시해야 하는 단점이 존재한다. 따라서 지류포장재에 잔존하는 수은을 분석하기 위한 전처리 방법으로서 단시간 내에 전처리가 가능하고 수은 손실 가능성이 낮은 microwave를 이용한 closed digestion system을 이용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 또한 closed digestion system의 혼합산 중에서 전처리 완료 후 시료의 분해 정도, 조작의 간편성, 수은 회수율 등을 고려한 결과 C- II 조건이 가장 효율적인 혼합산

Table 6. Mercury contents in paper packaging materials by closed digestion system (repeat 10 times)

Mercury contents, mg/kg		
KOCC	AOCC	Kraft sack paper
0.40	0.73	0.85

으로 판단되어 지류포장재에 적용하여 전처리를 실시한 다음 수은 함량을 분석하였다.

Table 5는 microwave에 의한 closed digestion system에서 혼합산 C- II 조건을 사용하여 분석한 KOCC 및 AOCC, 사료포대에 잔존하는 수은 함량으로서 모두 1 mg/kg 미만으로 측정되어 극미량만이 잔존함을 알 수 있었으며, 3 지류에서 모두 90% 이상의 안정적인 회수율을 유지하였다. 지류포장재 시료에 잔존하는 수은 함량은 약 1 ppm 이하로 극미량이었으나 근원적으로 지류포장재에의 수은 유입 경로에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

지류포장재에 잔류하는 수은 함량을 분석하기 위한 전처리 방법으로서 대기압 하에서 실시하는 open digestion system과 가압 하에서 실시하는 closed digestion system에 혼합산 조합 조건을 달리하고 BKP와 수은 표준 용액을 사용하여 시편을 제작한 다음 수은의 회수율을 분석하였다. Open digestion system은 가열분해 온도 80℃에서 질산+염산+과산화수소 혹은 질산+황산의 혼합산 조건에서 가장 우수한 회수율을 나타냈다. Closed digestion system에서는 적용한 대부분의 혼합산에서 안정된 회수율을 나타냈으며 그 중 질산+염산+과산화수소+불산의 혼합산 조건일 경우 100%에 근접한 회수율 결과를 나타냈다. 수은 함량 분석법의 경우 전처리 방법에 있어서는 전처리 시간 및 회수율 측면에 있어 closed digestion system을 적용하는 것이 적절할 것으로 판단되며, 지류포장재 시료에 적용했을 경우 안정적인 회수율을 나타냈다. Closed digestion system으로 지류포장재를 전처리 하였을 경우 수은 함량은 약 1 ppm 이하로 측정되었다.

사 사

본 연구는 청정생산기술개발사업(2007-A033-042, 지류 포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석 기법 표준화)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

인용문헌

1. EU, 2004/12/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 February 2004 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste (2004).
2. 한국제지공업연합회 통계정보, (2010).
3. J. M. Ombaba, Total mercury determination in biological and environmental standard samples by gold amalgamation followed by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 53(28):195-200 (1996).
4. M. Morita, J. Yoshinaga, J. S. Edmonds, The determination of mercury in environment and biology samples, *Pure and Applied chemistry*, 70(8):1585-1615 (1998).
5. 김선태, 원자 분광법을 위한 시료 전처리, 자유아카데미, pp.118-150 (2004).
6. 김선태, 원자 분광법을 위한 시료 전처리, 자유아카데미, pp.34 (2004).
7. L. Prester, D. Jureša, M. Blanuša, Decomposition of fish samples for determination of mercury, *Arh hig rada toksikol*, 49(4):343-348 (1998).
8. B. M. Adair, G. P. Cobb, Improved preparation of small biological samples for mercury analysis using CVAAS, *Chemosphere*, 38(12):2951-2958 (1999).
9. M. Lodenius, E. Tulisalo, Open digestion of some plant and fungus materials for mercury analysis using different temperatures and sample size, *The science of the total environment*, 176:81-84 (1995).
10. C. Y. Zhou, M. K. Wong, L. L. Koh, Y. C. Wee, Comparison of acid mixtures in high-pressure microwave digestion methods for the determination of the total mercury in sediments by cold-Vapor atomic absorption spectrometry, *Analytical science*, 12(3):471-476 (1996).
11. Margetinová J, Houserová-Pelcová P, Kubán V., Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction, *Anal Chim Acta*, 615(2): 115-123 (2008).