

가압분무기의 성능 평가와 특성 비교

박창준* · 한명섭 · 송선진* · 이동수*

한국표준과학연구원 물질량표준부

*연세대학교 화학과

(2002. 1. 25 접수)

Analytical Performance Evaluation of Pneumatic Nebulizers and Comparison of Their Characteristics

Chang Joon Park*, Myung Sub Han, Sun Jin Song*, Dong Soo Lee*

Division of Chemical Metrology and Material Evaluation, Korea Research Institute
of Standards and Science, P.O. BOX 102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, Korea

(Received Jan. 25, 2002)

요 약 : 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)와 유도결합 플라즈마 원자방출분광기 (ICP-AES)를 이용하여 상업적으로 유통되고 있는 4 종의 분무기(Meinhard, ESI PFA, Cross-flow, Babington)와 한국표준과학연구원(KRISS)에서 직접 제작한 분무기인 KRISS Inert 분무기와 KRISS conespray 분무기의 성능을 평가하였다. 각 분무기의 압력, 시료주입량의 변화에 따른 시료주입 효율을 조사하였으며 ICP-MS와 ICP-AES에 연결하였을 때 시료주입량의 변화에 따른 감도, 안정성, 바탕선 세기, 산화물과 수소화물의 생성 비율을 조사하였다. 시료의 종류, 시료 양의 제한성, 분석기기의 종류, 분석 원소에 따라 가장 적합한 분무기를 선택해야 높은 감도, 낮은 바탕값, 안정한 신호세기 등의 좋은 분석결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The analytical performance of four commercially-available pneumatic nebulizers(Meinhard, Cross-flow, Babington, ESI PFA) was evaluated using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and ICP-mass spectrometry (ICP-MS) instruments. The performance of an inert concentric nebulizer and a modified conespray nebulizer, made in Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), is compared with that of the four commercial nebulizers. Variation of sample introduction efficiency was investigated as carrier argon pressure and sample uptake rate were changed. Variation of sensitivity, signal stability, blank intensity and oxide/hydride ratios were also studied when the nebulizers were connected to the ICP-MS and ICP-AES instruments. It was found that good analytical result such as high sensitivity, low blank, stable signal and so on can be obtained with judicious selection of the nebulizer depending on the type of sample, sample amount, type of analytical instrument and analyte.

Key words : pneumatic nebulizer, sample introduction efficiency, ICP-MS, ICP-AES, sensitivity, sample uptake rate

1. 서 론

유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)나 원자방출

분광기(ICP-AES)를 사용하여 분석하는 시료의 형태는 희석이 쉽고 시료의 조작이 용이한 액체가 일반적으로 사용된다. 액체시료는 고온의 플라즈마에서 탈용매화, 휘발, 원자화 그리고 이온화되기 쉽게 하기 위해 분무기를 사용하여 미세한 분무로 바꾸어 주어야 한다. 플라즈마에서 이온화된 화학종은 질량분석기나 원자 방

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-5362 Fax : +82+(0)42-868-5042

E-mail : cjpark@kriss.re.kr

출 분광기를 통하여 검출기에서 측정된다. ICP-MS와 ICP-AES를 사용하는 분석의 감도와 재현성은 이 분무 생성의 효율과 재현성에 절대적인 영향을 받게 되므로 시료의 주입은 매우 중요한 과정이라 할 수 있다.¹ 일반적으로 유도결합플라스마에 시료용액을 주입하는 장치는 가압분무기와 초음파 분무기가 사용되며 특수한 시료의 주입에 electrothermal vaporizer² 그리고 수소화물 발생 장치³도 또한 이용된다. 그 중에서 가압분무법은 사용이 간편하고 값이 저렴하여 가장 많이 이용되고 있다.

분무기의 시료주입 효율을 측정한 방법은 filter collection method^{4,5}, Cascade impactor^{6,8}, 그리고 silica gel collection^{9,10} 방법 등의 직접적인 방법이 있고 플라즈마로 주입되지 못하고 spray chamber를 통하여 흘러 버리는 분무의 질량으로 그 분무기의 효율을 판단하는 간접적인 방법이 있는데 이 두 방법을 비교한 결과⁹ 여러 가지 이유로 직접적인 방법으로 더 정확한 효율을 얻을 수 있었다. 본 논문에서는 silica gel collection 방법을 응용하여 실리카겔 대신 흡습성이 강한 염화칼슘을 사용하여 건조관을 만들어서 각 분무기의 효율을 무게법으로 측정하였다. Meinhard (type C) 분무기의 최적조건에서 시료주입 효율을 측정한 결과 다른 논문¹⁰과 유사하게 시료주입량이 증가함에 따라 시료주입 효율이 떨어졌고 시료 주입량이 0.1 mL로 매우 적을 때의 효율이 14% 정도였다. 시료 전달 효율은 용매의 종류¹¹, 시료 주입량, 운반기체의 압력 등의 변수에 따라 민감하게 변화하였다. 현재 시판되고 있는 세 종류의 concentric 분무기 (Meinhard, ESI PFA, Glass Expansion), Cross-flow 분무기, 그리고 용해되어 있는 고체 함량이 많은 시료와 slurry 시료의 분무에 사용되는 Babington 분무기의 시료주입 효율을 한국표준과학연구원에서 자체 제작한 KRISS Inert 분무기와 conespray 분무기와 함께 비교하였다. 또한 각 분무기를 유도결합플라스마 질량분석기와 원자방출분광기에 연결하여 시료 주입량, 운반기체의 압력을 변화시켰을 때의 신호세기의 변화와 분무기의 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

시료주입효율의 측정을 위해 자체적으로 만든 건조

관을 사용하였다. 이 건조관은 내경 약 0.8 cm, 길이 약 15 cm 정도의 타이콘 튜브의 내부에 약 4 g의 흡습성이 강한 자갈 형태의 염화칼슘을 채워 가스가 통과하기 용이한 종이로 출구를 감싸고 파라 필름을 이용하여 스프레이 챔버와 고정시켰다. 약 10 분 동안 용액을 주입하여 용액 병의 질량 감소와 건조관의 질량 증가를 사용하여 시료주입 효율을 측정하였다. 각 분무기를 고분해능 ICP-MS (ELEMENT, Finnigan MAT, Bremen, Germany)와 ICP-AES (Thermo Jarrel-Ash, Polyscan 61E)에 연결하여 시료 주입량 혹은 운반가스 압력의 변화에 따른 감도, 안정성, 바탕선 세기, 산화물과 수소화물의 비율 등을 측정하였으며 세부적인 기기 동작 및 데이터 처리 조건은 Table 1 및 2와 같다.

Table 1. Operating conditions and data acquisition parameters for ICP-MS

ICP-	
RF power (W)	1300
Argon gas flow rates (L/min)	
Coolant	13.3
Auxiliary	1.0
Carrier	1.2
Sample introduction	
Spray chamber	Double-pass Scott type
Sampler and skimmer cones	Copper cones
Data acquisition	
Resolution mode	Low (m/Δm = 300)
No. of passes	1000
Mass window (%)	5
Search window(%)	100
Integration window(%)	100
Sample per peak	200
Sample time/s	0.01
Settling time/s	0.1

본 실험에서 사용한 분무기 종류는 Table 3에 나열하였는데 concentric 분무기로는 Meinhard A형과 Meinhard C형 그리고 PFA 분무기(Elemental Scientific, USA)와

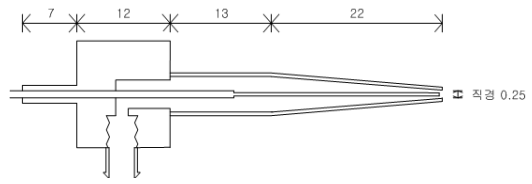
한국표준과학연구원에서 제작한 KRISS Inert 분무기가 있다. Cross-flow 분무기는 TJA에서 구입한 분무기를 사용하였고 용해되어 있는 고체의 양이 많은 용액과 slurry 시료의 분무에 사용되는 high-solids 분무기로는 V-groove Babington 분무기와 한국표준과학연구원에서 제작한 KRISS conespray 분무기를 사용하였다. Fig. 1 에는 표준과학연구원에서 제작한 KRISS Inert 분무기와 conespray 분무기의 도면을 나타내었다.

Table 2. Operating conditions and data acquisition parameters for ICP-AES

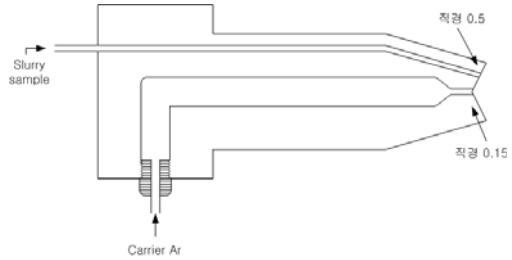
Spectrometer	0.75 m vacuum monochromator 0.75 m vacuum polychromator (grating : 2400 grooves/mm)
ICP	
RF generator	27.12 MHz free running type
RF power	950 W
Torch	demountable
Spray chamber	Baffle type
Ar flow rate (L/min)	Coolant : 13 Auxiliary : 1.0 Carrier : 0.8
Observation height	15 mm

Table 3. Pneumatic nebulizers tested in this work

Type	Name	Gas orifice diameter(mm)
Concentric nebulizer	Meinhard C (TR-50-C1)	0.26
	Meinhard A (TR-32-A3.2)	0.46
	ESI PFA nebulizer(<60 psi, 0.1 mL/min)	0.28
	KRISS inert nebulizer(45 psi, 0.1 mL/min)	0.25
Cross-flow nebulizer	TJA Cross flow nebulizer	0.18
High-solids nebulizer	V-groove Babington	0.18
	KRISS conespray	0.15



(a) KRISS Inert 분무기



(b) KRISS conespray 분무기

Fig. 1. Schematic diagram of KRISS Inert and conespray nebulizers (unit : mm).

2.2. 시약 및 재료

유도결합 플라즈마 질량분석기에 연결하여 분무기의 성능 조사를 위한 표준용액은 5 ng/mL 농도의 Co, In, La 그리고 U 혼합용액을 사용하였고 또 유도결합 플라즈마 원자방출분광기에 연결한 분무기의 성능 조사를 위해서는 5 µg/mL 농도의 Al, Cd, Cu, Mn 그리고 Zn 혼합표준용액을 사용하여 분무기 별로 비교하였다. 시료주입 효율의 측정을 위한 용액은 탈이온수를 사용했으며 흡습성 재료로 염화칼슘(85%, 동양화학)을 사용하였다.

2.3. 시료주입 효율의 측정 방법

각 분무기의 시료주입 효율을 조사하기 위하여 분무기와 spray chamber를 통과한 수분의 양을 무게법으로 측정하였다. 실험 방법은 분무기와 spray chamber를 연결하고 약 10 분 이상의 시간동안 일정한 운반기체 압력에서 일정한 양의 물을 주입시킨다. 건조관은 spray chamber를 통하여 분무기에 연결되어 있어 분무기에 의해 생성된 분무 중 큰 분무는 제거되고 작은 크기의 분무(약 10 µm이하)만 통과하기 때문에 이러한 장치를 사용하여 각 분무기에 대한 시료주입 효율을 직접적으로 측정할 수 있다. 이 때 spray chamber를 통과한 분무는 건조관을 통과하면서 염화칼슘에 의하여 흡수되므로 이 건조관의 무게변화를 측

정하여 주입된 양에 대한 효율을 계산한다. 각각의 경우에 대하여 최소 10 분 이상의 시간동안 측정하였고 주입하는 양이 낮은 경우에는 15 분 이상 시간을 늘려서 측정하였다. 각각 3회씩 측정하여 평균한 값을 사용하였다. 시료주입량의 영향을 조사하기 위해 압력이 약 30 psi일 때 시료주입량을 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 mL/min로 변화시키며 그 때의 시료주입 효율을 측정하였다. 운반기체 압력의 영향을 조사하기 위해서는 Meinhard A형, Meinhard C형, KRISS Inert, 그리고 ESI PFA에 대해서는 시료 주입 양을 0.3 mL/min로 사용하였고, Babington과 KRISS conespray의 경우는 1 mL/min의 시료 주입 양을 사용하여 압력을 15, 30, 45, 60 psi로 변화시키면서 각 분무기의 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료주입 효율 측정 결과

7 종의 분무기에 대해서 운반기체의 압력을 30 psi에 고정시키고 시료 주입량은 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 mL/min으로 변화시켰을 때의 시료주입 효율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 시료주입량을 0.1 mL/min에서 0.5 mL/min로 증가시킬 때 시료주입 효율은 급격히 감소함을 볼 수 있다. 그 후 시료주입 효율은 완만하게 감소한다. 시료주입량이 증가하면서 효율이 내려가는 이유는 분무들이 서로 충돌하여 질량이 커져서 spray chamber를 통과하지 못하기 때문인 것으로 생각된다. Meinhard C가 가장 좋은 효율을 보여주었고 KRISS Inert, Meinhard A 그리고 ESI PFA도 좋은 효율을 보여준다. KRISS conespray와 Babington은 용해되어 있는 고체의 양이 높은 시료용액을 분무시킬 때 분무기가 막히지 않도록 만들어져 있기 때문에 시료주입 효율이 다른 분무기들에 비해 낮은 것을 알 수 있다. 또 Cross-flow 분무기는 시료주입량이 0.5 mL/min 이하인 영역에서는 효율이 다른 분무기에 비해 낮아 시료주입량이 1 mL/min 이상인 경우에는 KRISS Inert와 ESI PFA보다 효율이 더 좋아지는 것을 볼 수 있다. Fig. 3에는 Fig. 2의 실험조건에서 각 시료주입량에 대하여 1분 동안에 실제로 spray chamber를 통과하는 분무의 양을 나타내었다. 시료주입량이 0.1 mL/min인 경우 시료주입효율은 9~14%로 높지만 실제로 주입된 양은 분당 약 0.01 mL로 낮다. 시료주

입량을 증가시키면 효율은 낮아지지만 실제로 주입되는 분무의 양은 꾸준히 조금씩 증가함을 볼 수 있다.

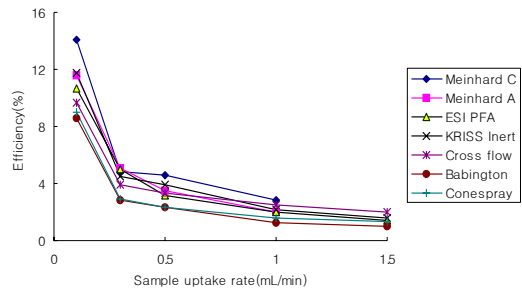


Fig. 2 Aerosol transport efficiency vs. sample uptake rate (30 psi).

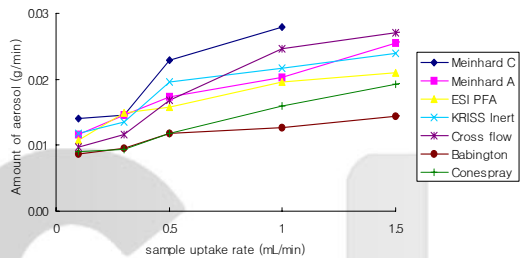


Fig. 3. Amount of aerosol through spray chamber vs. sample uptake rate (30 psi).

시료주입 효율에 영향을 주는 다른 요인으로 운반기체 압력의 영향을 조사한 결과를 Fig. 4 및 5에 나타내었는데 운반기체 압력을 15 psi 간격으로 올릴 때 시료주입 효율의 변화를 관찰하였다. Fig. 4에서는 시료주입량을 0.3 mL/min에 고정시키고 분무효율을 측정하였는데 운반기체의 압력이 높아질수록 효율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 운반기체의 압력이 높아질수록 큰 폭으로 효율이 좋아지는 분무기는 Meinhard C, KRISS Inert, 그리고 ESI PFA로 고효율 분무기는 좋은 효율을 위해서 높은 압력이 필요하였다. Meinhard A는 nozzle 직경이 비교적 커서 효율이 크게 관찰되었고 Cross-flow 분무기는 앞의 실험에서와 같이 0.3 mL/min 정도의 낮은 시료주입량에서 효율이 떨어졌다. Fig. 5는 1 mL/min 시료주입량에서 운반기체 압력의 증가에 따른 Babington 분무기와 KRISS conespray 분무기의 분무효율의 변화를 표시하였는데 Babington 분무기를 개량한 KRISS conespray의 효율이 더 좋게 나타났으며

앞의 Fig. 2 및 3의 결과와 잘 일치하였다. Babington은 시료용액의 흐름이 직선적인 반면에 KRISS conespray는 곡면을 따라 여러 방향으로 흐를 수 있어서 분무의 효율이 개선되었다.

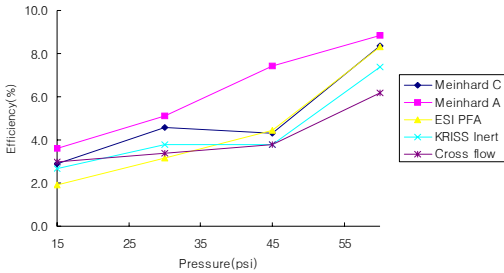


Fig. 4. Aerosol transport efficiency vs. pressure (concentric and cross-flow, 0.3 mL/min).

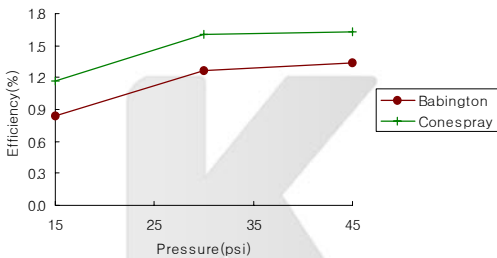


Fig. 5. Aerosol transport efficiency vs. pressure (high-solids nebulizer, 1 mL/min).

3.2. ICP-MS에서의 성능비교

각 분무기를 ICP-MS에 연결하여 감도, 안정성, 산화물과 수소화물의 비율을 통하여 그 특성을 비교하였다. Fig. 6는 분무기 별로 운반기체의 압력을 30 psi에 두고 In의 감도를 시료주입량에 따라 비교한 그래프이다. Meinhard C는 nozzle의 직경이 작아서 높은 유속으로 시료를 주입하기 어려우므로 1.5 mL/min까지 측정했다. Cross-flow는 시료의 유속이 클수록 큰 폭으로 좋아졌고 ESI PFA와 KRISS Inert는 약 1 mL/min에서 최대값을 보여주었고 그 이후에는 안정적인 신호세기를 보였다. 앞의 실험과 마찬가지로 시료주입량이 적은 영역에서는 Cross-flow가 좋지 못하였다. Fig. 7은 분무기 별로 시료주입량 중 최대감도를 비교한 것이다. 여기서 사용한 분무기는 ICP-MS에서 많이 사용되는 분무기이며 시료를 많이 주입해야 하는 Babington

과 KRISS conespray는 제외하였다. 각 분무기의 시료 주입량은 Meinhard C는 0.5 mL/min, Meinhard A, ESI PFA, KRISS Inert는 1 mL/min, 그리고 Cross-flow의 경우는 3 mL/min에서 측정된 결과로 Cross-flow가 가장 좋은 감도를 보여주었고 ESI PFA와 KRISS Inert는 비슷한 정도의 감도를 볼 수 있었다. 시료주입량으로 볼 때 Meinhard C가 가장 적은 양으로 좋은 결과를 보여주었고 Cross-flow는 감도는 좋지만 시료 소모량이 많았다. Fig. 8은 각 분무기를 1 mL/min의 속도로 시료를 주입하면서 약 20 분 정도 연속으로 분무했을 때의 산화물과 수소화물의 비율을 나타낸 그래프이다.

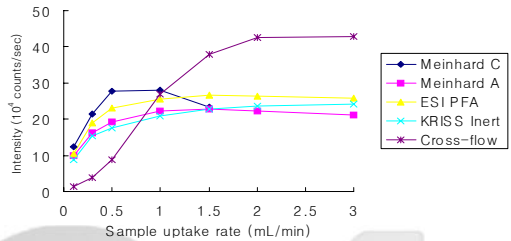


Fig. 6. ICP-MS signal of In vs. sample uptake rate (30 psi).

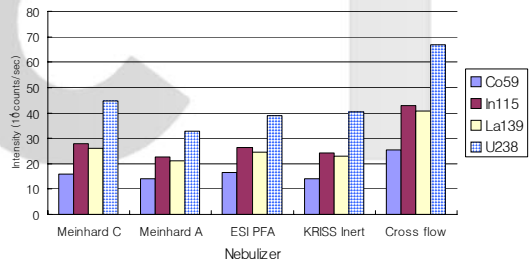


Fig. 7. ICP-MS signal counts at optimum carrier flow rate and sample uptake rate (30 psi).

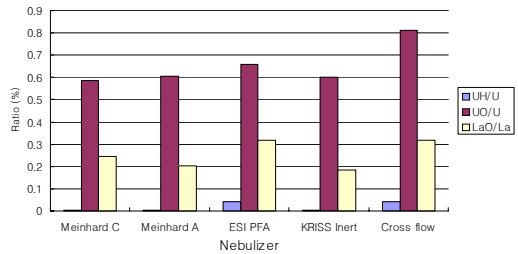


Fig. 8. Oxide and hydride ratios by ICP-MS (30 psi, 1 mL/min).

산화물과 수소화물의 생성은 분광간섭을 일으키므로 적게 생성되는 것이 바람직하며 생성된 분무의 크기가 클 수록 더 많이 생성되므로 이 비율을 측정하는 것은 분무된 에어로졸의 크기를 가늠할 수 있는 자료가 된다. 많은 시료를 주입해 주어야 하는 Cross-flow는 산화물과 수소화물의 비율이 높았고 Meinhard C, KRISS Inert는 낮은 생성비율을 보여주었다. Fig. 9는 각 분무기의 같은 조건에서 신호세기의 안정성을 상대 표준편차로 나타낸 그래프이다. 아르곤 가스의 속도를 최적화하고 약 20 분 동안 연속으로 측정된 신호세기의 안정성은 Meinhard C, Meinhard A, 그리고 KRISS Inert의 결과가 좋았고 Cross-flow는 재현성이 떨어짐을 볼 수 있었다. 따라서 Cross-flow의 경우 시료주입량이 많을 경우 감도는 좋지만 시료 소모량이 많고 산화물, 수소화물 생성비율이 높으며 안정성이 떨어져 ICP-MS에서는 적당한 분무기가 아님을 알 수 있었다. 그러나 Meinhard C와 A, ESI PFA 그리고 KRISS Inert는 산화물과 수소화물의 비율이 낮았고 안정성, 시료 소모량의 면에서 ICP-MS에 적당한 분무기로 판정되었다.

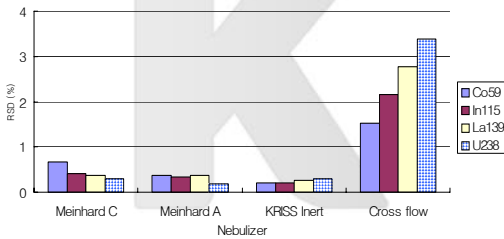


Fig. 9. Comparison of ICP-MS signal stability by ICP-MS.

3.3. ICP-AES에서의 성능 비교

ICP-AES를 이용하여 각 분무기에 대하여 압력의 영향, 감도 그리고 안정성을 조사하였다. Fig. 10은 운반기체 압력을 15 psi부터 40 psi까지 5 psi 간격으로 올릴 때 각 분무기의 Mn(II) 감도 변화를 보여준다. 각 분무기에서 최대 감도가 나타난 운반기체 압력과 시료주입량은 Table 4에 나타내었다. ICP-MS에서 좋은 감도를 보여준 Cross-flow, KRISS Inert가 비교적 좋았고 KRISS conespray도 ICP-MS와는 다르게 좋은 감도를 보여주었다. Babington의 경우 최적 시료주입량인 5 mL/min에서 ESI PFA와 비슷한 감도를 보여주었다. Meinhard의 경우는 다소 낮게 나왔는데 정확히

최적화가 되지 않은 상태에서 측정했다고 여겨진다. Fig. 11은 각 분무기별로 최대감도를 비교한 그래프이고 Fig. 12는 그때의 신호세기의 안정도를 상대표준편차로 보여주는 그래프이다. Cross-flow 분무기가 ICP-MS 실험결과와 마찬가지로 좋은 감도를 보여주었고 Babington 분무기와 KRISS conespray 분무기의 감도가 다른 분무기와 비슷하였으나 KRISS conespray가 Babington보다 감도와 안정성 면에서 좋아 앞의 시료 주입효율 실험이나 ICP-MS를 이용한 실험과 결과가 잘 일치하였다. ICP-MS에서 낮은 감도를 보였던 Babington이나 KRISS conespray가 ICP-AES에서 좋은 감도를 보이는 이유는 ICP-AES에서는 산화물 이온과 수소화물 이온 생성이 문제가 되지 않으므로 상대적으로 큰 분무도 통과시키는 spray chamber를 사용했기 때문인 것으로 생각된다. Table 5에는 ICP-AES에서 측정된 각 원소의 파장과 이온선/원자선이 나타나 있다.

Table 4. Nebulizer conditions for ICP-AES at 950 W

Nebulizer	Carrier Ar pressure (psi) ^a	Sample uptake rate (mL/min)
Meinhard C	15	1.2
Meinhard A	15	1.2
ESI PFA	25	1.2
KRISS Inert	15	1.2
Cross flow	25	1.2
Babington	25	5 ^b
KRISS conespray	25	1.2

^a Optimized pressure for each nebulizer

^b Optimized sample uptake rate

Table 5. Wavelength of each element used for ICP-AES

Element	wavelength (nm)	Atomic line/Ionic line
Al	308.215	Atomic line
Cd	228.802	Atomic line
Cu	324.754	Atomic line
Mn	257.610	Ionic line
Zn	213.856	Atomic line

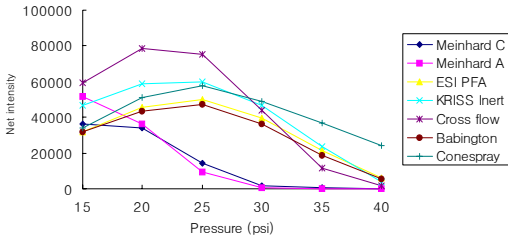


Fig. 10. ICP-AES intensity of Mn vs. carrier Ar pressure (Mn II 2576.10 Å).

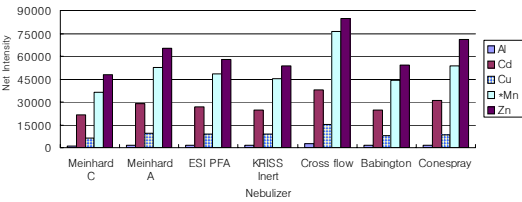


Fig. 11. Comparison of ICP-AES intensities.

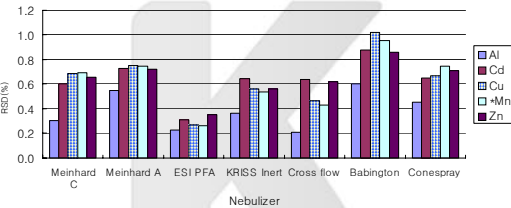


Fig. 12. Comparison of ICP-AES signal stability.

4. 결론

유도결합 플라즈마의 액체시료 주입법인 가압분무법을 몇 종류의 분무기를 비교하여 연구하였다. 시중에서 판매되는 Meinhard C, Meinhard A, ESI PFA, TJA Cross-flow, Babington을 한국표준과학연구원에서 제작한 KRISS Inert, KRISS conespray 분무기와 함께 감도 및 특성을 비교하였다. 시료주입 효율에서는 Meinhard, ESI PFA, KRISS Inert가 대체로 좋게 나왔다. Babington과 KRISS conespray는 효율이 다른 분무기에 비해 떨어졌으며 Babington을 개량한 KRISS

conespray의 효율이 Babington 보다는 높게 나왔다. Cross-flow는 낮은 시료주입량에서는 효율이 좋지 않다가 시료주입량이 높아질수록 큰 폭으로 증가하였으나 시료 소모량이 많고 안정성과 산화물, 수소화물의 비율 면에서 나빠서 ICP-MS에서는 적합한 분무기가 아니라고 생각된다. ICP-AES를 이용한 실험에서는 ICP-MS에서 감도가 낮았던 Babington, KRISS conespray 분무기가 다른 분무기와 비슷한 감도를 보였는데 이것은 산화물과 수소화물 생성이 문제가 되지 않는 ICP-AES에서는 상대적으로 큰 분무를 통과시키는 spray chamber를 사용했기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험의 결과 시료의 종류, 시료량의 제한성, 사용하는 분석기기, 그리고 분석원소에 따라 가장 적합한 분무기를 선택해야 높은 감도, 낮은 바탕값 등의 좋은 분석결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 613(1988).
2. C. J. Park and G. E. Hall, *J. of Anal. At. Spectrom.*, **3**, 355-361(1988).
3. C. J. Park, S. J. Song and D. S. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **14**, 410(2001).
4. K. W. Olson, W. J. Jr Haas and V. A. Fassel, *Anal. chem.*, **49**, 632(1977).
5. A. Gustavsson, *Spectrochim Acta*, **41B**, 291(1986).
6. D. D. Smith and R. F. Browner, *Anal. chem.*, **54**, 533(1982).
7. J. W. Novak Jr. and R. F. Browner, *Anal. chem.*, **52**, 287(1980).
8. P. A. Ripson and L. D. Galan, *Spectrochim Acta*, **36B**, 71(1981).
9. A. Gustavsson, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 291-294(1986).
10. H. Liu, R. H. Clifford, S. P. Dolan and A. Montaser, *Spectrochim Acta*, **51B**, 27(1996).
11. G. Kreuning and F. J. Maessen, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 677-688(1987).