

## 원자흡수분광광도계의 제작 및 분진 중 금속성분 분석 비교

최배진\* · 방명식 · 여인형

동국대학교 화학과

\*선일 인아인스트루먼트 연구실

(2003. 3. 27 접수, 2003. 4. 2 승인)

### Development of AAS and Determination of metals in airborne particles.

Bae-Jin Choi\*, Myung-Sik Bang and In-Hyeong Yeo

Dept Of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

\*Research center of SUNIL INA Instruments co., ltd., 98 Dongwon-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Gyeonggi-do, Korea

(Received Mar. 27, 2003, Accepted Apr. 2, 2003)

**요 약** : 국내와 국외에서 생산된 두 가지 종류의 AAS 기기를 이용하여 대기분진 시료를 분석하였다. 국내에서 생산된 제품의 경우, 단색화 장치의 성능면에서 선택된 파장들에 대한 광량의 세기가 우수하게 관찰되었다. 그리고 원자화장치의 경우, 재현성을 높이기 위하여 미세방울을 제외한 모든 큰 방울을 폐기 잔유물이 남지 않도록 하였다. 기기의 검출부에서는 저역 통과 filter를 사용하여, 데이터의 노이즈를 줄였다. Au 표준 용액을 이용한 검출한계 실험 분석치는 약 0.015  $\mu\text{g/L}$  수준의 높은 감도로서 외국사의 성능과 뚜렷한 큰 차이를 구분하기는 어려웠다. 본 연구진은 이러한 분석기법을 활용하여 서울시내 7개 지역 주요 관측점을 중심으로 2001년부터 2002년 봄까지 일년 동안 대기보전시료를 채취하였다. 이들 시료를 이용하여 분진 중에 결합된 중금속성분의 (Pb, Cu, Mn, Cd, Ni, Fe, Cr, Co, Mg, Al) 농도를 분석하였다.

**Abstract** : We analyzed the concentrations of heavy metals associated airborne particles by using AAS made by both a domestic manufacturer and one of the foreign manufacturer. One model developed by a domestic manufacture showed excellent results in the selected wavelength with an excellent performance of a monochromator. It abandons a big drop except a fine drop to improve reproduction in atomizer, so that no remains should leave. Using the low pass filter we were able to reduce a noise of detection signal. The performance of our equipment was found to be highly compatible with that of a foreign company as we achieved the detection limit of about 0.015  $\mu\text{g/L}$  using a standard solution of Au. The PM samples had been collected from by main observation points in 7 areas of Seoul city from 2001 to the spring in 2002. with these PM sample we analyzed the concentrations of Pb, Cu, Mn, Cd, Ni, Fe, Cr, Co, Mg and Al.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)31-716-5199 Fax : +82+(0)31-715-5648

E-mail : bjchoi@sunil.co.kr

**Key words** : detection limit, monochromator, atomizer, PM sampler

## 1. 서 론

1953년 이전 시점까지는 원소성분의 분석을 위해 비색법이나 발광분광법을 사용하는 것이 대부분이었으나 Walsh가 1955년도에 원자흡광광도법의 이론적 장점을 제안함으로써 원자흡광광도법이 금속성분 분석에 중요한 위치로 자리 잡게 되었다.<sup>1,2</sup> 이것은 기존의 방법에 비해 분석에 소요되는 시간을 획기적으로 단축시키는 것을 가능케 함과 동시에 과거에 시도하기 어려웠던 저농도 물질이 함유된 시료의 분석을 가능하게 하였다. 기존의 방출분석법은 여기된 원자를 세는 방식으로, 감도 및 재현성이 온도에 매우 크게 영향을 받지만, 원자흡수분광광도법은 바닥상태의 원자를 세는 것이므로 온도에 영향을 덜 받게 된다는 장점을 지닌다. 따라서 원자 흡수 분광광도법은 대부분 원소들에 넓은 검출 영역을 가지게 된다. 실질적인 원자 흡수 분광 광도법의 응용은 불꽃 방식과 비불꽃 방식으로 구분이 된다.<sup>3,4</sup>

원소에 대한 정성 및 정량 분석의 측면에서 분광법의 뛰어난 성능이 확인됨으로 산업 및 환경 분야에서 이러한 방법의 응용이 폭넓게 이루어지고 있다. 이미 여러 선진국에서는 오래 전부터 이 분광법을 이용한 기기를 제작하여 널리 사용해오고 있다. 현재 우리나라에서는 일부 연구기관에 의해 연구되어지고 있으나, 현재까지 국내 회사에 의해 설계 및 제작된 기기는 없는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 최근 국내 업체에 의해 개발된 기기에 대한 성능평가를 위해 분석을 수행하였다. 이를 위해 국내사의 기기와 외국사의 기기를 비교 평가하기 위한 직접적인 수단으로 대기 분진 중 중금속 성분을 분석하였다. 비교 분석을 위한 시료물질은 서울시내 7개 지역 주요 관측점을 중심으로 2001년부터 2002년 봄까지 약 1년 동안 채취하였다. 중금속 성분의 농도 분포를 고찰하기 위해 주요 관측점을 중심으로 Pb, Cu, Mn, Cd, Ni, Fe, Cr, Co, Mg 및 Al 성분 등의 농도 분포를 분석하고 기기별로 분석 데이터를 비교하였다.<sup>5,6</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 기기 구성 및 특성

불꽃 원자 흡수 분광 광도계는 광원 (Source), 광학 부품 (Optical component), 원자화장치 (Atomizer), 단색화장치 (Monochromator) 및 검출기 (Detector) 등의 부분으로 구성된다.<sup>1</sup>

#### 2.1.1. 광원

불꽃 원자 흡수 분광 광도계의 광원으로는 HCL (Hollow Cathode Lamp)이 사용되었다. HCL은 원소 고유의 선스펙트럼을 내는 유일한 광원으로, 선스펙트럼의 폭이 좁고, 방출선의 파장이 흡수선의 파장과 동일하다. 그리고 방출선의 세기가 안정하고 강하며, 작동이 간편하며 경제적이다.<sup>15</sup> 그리고 이 기기의 원소의 감도를 높이기 위하여 삼극관을 사용하였다.

#### 2.1.2. 단색화 장치

단색화장치는 최근 가장 보편적으로 사용되는 회절발 (Grating)을 이용한 Czerny-Turner형을 기본으로 설계하였다. 단색화장치의 초점거리 350 mm의 반사경과 1200 grooves 회절발을 사용하여 분해능이 0.01 nm가 되도록 설계하였다. 단색화 장치, 회절발 구동부는 HCL에서 나온 여러 개의 흡수 스펙트럼으로부터 원하는 원자 공명선만을 분리할 수 있는 장치로서 길이가 100 mm이고 피치가 1 mm인 스크류를 가공하고 스크류 양단에 볼 베어링을 삽입, 고정시켜 제자리에서 회전이 가능하도록 설계하여 재현성을 높였다. 그리고 스크류에 이동 스테이지를 부착하여 회전하면 이동 스테이지가 직선운동이 되도록 하였다. 직선으로 움직이게 되어 회절발의 각도가 변화되어 파장을 변화시킬 수 있다. 스크류의 구동은 기어와 스테핑 모터를 이용하였으며 스테핑 모터의 스텝수와 회전각과의 관계를 전자적으로 제어하고 프로그램 상에서 파장으로 변환할 수 있도록 하여 구동하였다.

기기의 슬릿넓이는 입구와 출구의 값이 0.1, 0.2, 0.4, 1 nm로 고정되게 장치하였다.<sup>5,7</sup>

### 2.1.3. 원자화 장치

불꽃원자화장치는 분무기와 혼합식 버너로 사용되며 분무기는 액체 시료를 미세한 안개 또는 에어로졸로 만들어 불꽃 속으로 공급한다. 분무의 효율을 높이기 위하여 혼합식 버너를 사용하여 모세관 끝에서 산화제의 유속에 의해 분무가 된다. 이렇게 생긴 에어로졸은 연료와 혼합되고 일련의 장애물을 통해 흐르는 동안에 미세 방울만이 남게 된다. 이 결과 시료의 대부분인 큰 방울은 혼합 상자 밑에 모여 폐기통에 들어가도록 하였다. 재현성을 높이기 위하여 버너의 크기를 10 cm로 하면 시료주입 속도가 낮고 불꽃을 통한 빛의 통과거리가 긴 이점이 있다. 혼합실에서 혼합용매의 선택적인 증발의 가능성이 있어 위험성을 없애기 위해 압력 제거장치를 장착하였다.<sup>5,7</sup>

### 2.1.4. 검출기

방출된 원소의 방출선은 단색화 장치를 통하여 원소별 고유 파장으로 분광되어 출구 슬릿을 통하여 검출기로 입사된다. 광 검출기로는 Silicon Photodiode, Diode Array, 광증배관 (PhotoMultiplier Tube) 등이 사용되는데, 이 연구에서는 Hamanatsu사의 R928 광증배관을 검출기로 사용하여 방출선의 세기를 측정하였다. R928은 넓은 파장 영역에 걸쳐서 감도가 높고 파장 주사형 분광기에 적합한 제품이다. 광증배관에 걸어 주는 전압은 500 ~ 1000 V 사이이며 10<sup>6</sup>정도의 광전자가 증가한다. 광증배관에 걸어주는 전압의 조절은 전자 제어와 Computer에 의해 자동 조절되며 신호처리 전자회로와 연결된다. 검출기에서 감지된 전류 신호는 전치 증폭기 (Pre-Amp)인 LF356N (TEXAS INSTRUMENT, USA)을 통하여 전압 신호로 변환되고 다시 증폭기 LF356N을 이용하여 최대 10 V까지 증폭되도록 하였다. 광속분할 Chopper가 회전하면서 발생하는 주기적인 펄스신호를 검출하는 광원파 검출기로는 LED 333WRD (Toshiba, Japan) 1개와 Photo-Transistor ST-1KLB (Sigmatex, USA) 2개를 사용하였다. 그리고 저역통과 필터를 3단으로 구성해 노이즈를 제거하였으며, A/D 변환을 위해 직류 (DC) 변환 회로를 삽입하여 직류로 변환시켰다. 증폭기의 최종 단에서 나온 직류 전압 신호는 컴퓨터에 의해 신호처리가 가능하도록 하기 위해 12 bit A/D 변환기인 AD574 (Rohm, Japan)에 연결되도록 설계, 제작을 하였다. 그리고 computer로 입력된 신호는 분석 방법에 따라 소프트웨어적으로 처리가 가능하도록 하였다.<sup>5,7</sup>

## 2.2. 시료분석

### 2.2.1. Au 표준용액의 검출 한계 측정

본 연구에 활용된 AAS 기기의 성능 평가를 위하여 표준용액을 이용하여 시료분석을 실시하였다. 사용한 표준용액은 Au 1,000 µg/L 용액을 희석하여 3개의 표준 시료를 만들었으며 표준 시료의 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다. Au 표준시료는 AAS 분석용 Au 표준시약 (Kanto Chemical Co., Inc., Japan)<sup>16</sup>을 희석하여 만들었다. 각 표준 농도를 0.5, 1.0 및 1.5 µg/L로 만들기 위하여 1,000 µg/L의 표준용액을 적당한 비율로 희석하였다.

Au 분석은 불꽃 원자화장치를 이용하여 분석하였다. 분석 파장은 242.8 nm이었고, 광원 전류는 10 mA, 광증배관 전압은 -300 V DC로 설정하였다. 신호 측정은 1 초 동안 신호를 읽고, 신호처리를 위해 1초 지연한 후 3 회 반복하는 과정으로 실시하였다. 분석에 필요한 조건은 프로그램 상에서 변경이 가능하고, 저장이 가능하여 항상 동일한 조건에서 매번 분석을 할 수 있었다.

시료분석에 앞서 증류수를 이용하여 바탕세기를 측정하였다. 바탕세기 측정 후 시료의 흡광도를 영으로 한 후 제조한 표준시료를 차례로 분무하여 흡광도를 측정하였다. 측정 결과는 컴퓨터에서 자동 처리되어 표준 시료에 대한 검정곡선 결과가 화면에 나타난다. 측정결과 검정곡선의 coefficient of determination (linear regression coefficient: or R<sup>2</sup>)값이 0.999이상으로 거의 직선으로 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 Au에 대한 검정곡선이다. 각 시료에 대한 흡광도를 측정하면 프로그램 상에서 해당농도 위치에 측정된 흡광도가 점으로 나타나고 검정곡선 기울기와 절편 값이 표시된다.

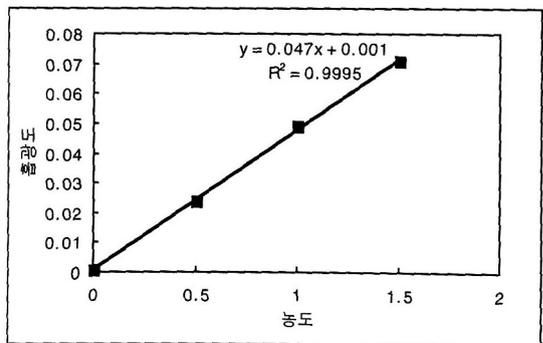


Fig. 1. Calibration Curve of Au.

## 2.2.2. 서울시에 소재한 7개 측정점에서 채취한 대기 중 입자의 중금속 성분 분석

분진 중에 함유된 금속성분을 분석하기 위한 TSP 시료의 채취는 서울시에 소재한 7개 측정점에서 이루어졌으며, 서울시를 동서남북으로 구분한 4개 구역 내 1개 또는 2개의 측정점에서 이루어졌다. 이러한 연구의 세부적인 연구결과는 최와 김<sup>6</sup>에 의해 상세하게 발표된 바 있다. 이러한 분류를 위해, 편의상 서울의 북동쪽 지역을 A, 남동지역을 B, 남서지역을 C, 북서지역을 D 구역으로 나누었다. (1) A 지역에서는 한 개의 측정점인 방학동을 A1, (2) B 지역은 잠실과 방이동을 각각 B1과 B2, (3) C 지역은 구로동과 화곡동 지점을 각각 C1과 C2, (4), D 지역은 남가좌동과 한남동 지점을 각각 D1과 D2로 지정하였다. 각 측정점에서 시료 채취의 시작은 2001년 3월 ~ 2002년 5월 기간 중에 이루어졌다.<sup>9</sup>

시료는 각 관측점에서 실험의 종료 시점까지 매일 간격으로 대략 두 번째 주의 월요일 오전 9시부터 매 24시간 간격으로 토요일까지 연속적인 관측을 하였다. 가능한 모든 지점에서의 시료채취는 동일한 시간대에 하는 것을 원칙으로 하였으나 기기의 문제나 여타 사정으로 인하여 이러한 원칙을 지키지 못한 경우도 가끔씩 발생하였다. 그 결과 지점별로 관측회수에 어느 정도 차이가 발생하였다. 전체적으로 가장 먼저 관측을 시작하여 (2001.3) 가장 늦게 종료한 (2002.5), B1 지점에서는 최대 72회로 가장 많은 관측이 이루어졌다. 반면 가장 측정회수가 작은 A1 지점에서는 최소인 40회까지 관측이 이루어졌다.

모든 시료는 기본 일단위 (24시간)로 1.2 ~ 1.7 m<sup>3</sup>/min의 유속 조건에서 Hi-vol sampler (Shibata, HV-1000N)를 이용하여 채취하였다. 여지는 QM-A (Quartz), EPM 2000 (Glass), Whatman grade 41 (Cellulose, Whatman, USA)를 사용하였다. 채취된 여지는 실험실에서 건조시켜 평량하고 무게를 잰 후, 시료 분석 전까지 데시케이터에 보관하였다. 시료가 채취된 필터는 다음과 같은 순서로 전처리 과정을 거쳤다. 우선 1 차적으로 세라믹 펀칭을 이용하여 전체의 23%를 취하였다.<sup>13</sup> 이를 세라믹가위로 잘게 세분한 후, 질산 50% 증류수 30 mL와 과산화수소수 5 mL를 가하였다. 이를 다시 가열과 여과의 과정을 반복하였고, 최종적으로 농축 처리 후 분석하였다. 최종적으로 국내와 외국사의 원자흡수 분광기를 사용하여 분석한 7가지 성분 (Pb, Cu, Mn, Cd, Ni, Cr, Fe)의 농도자료를 비교하였다. 시료의 정량은 NIST의 표준시료 SRM 1833을 사용하

였다.<sup>11</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 단색화 장치 성능 실험

본 실험에서는 수은(Hg) 광원을 이용하여 단색화 장치의 성능을 평가하기 위한 목적으로 HCL에서 나온 여러 개의 선스펙트럼으로부터 원하는 공명선을 분리하는 실험을 우선적으로 실시하였다. 수은 광원은 다른 원소 광원에 비하여 방출 스펙트럼의 모양이 거의 직선에 가까우며 여러 개의 단색 파장을 방출하므로 단색화 장치의 스펙트럼 분해 정도를 알아보는 데 편리하다. 각 방출선의 파장은 253.7, 435.8, 546.1 nm를 위주로 한 파장대의 스펙트럼도 나타나지만, 상대적으로 세기가 다른 파장에 비해 비교적 높게 나타난다.

단색화 장치를 구성하여 광원을 Hg Lamp를 점등한 후, 단색화 장치 구동부와 연결된 Stepping Motor를 초기 위치에서부터 장파장 방향으로 1 step 간격으로 이동하여 각 step당 검출기로 입사되는 수은 HCL의 방출선의 광량을 측정하였다. 측정된 광량은 전기 신호로 바꾸어 A/D 전환기를 통하여 컴퓨터로 입력된다. 측정 결과를 통하여 대표적인 수은 방출 파장을 확인할 수 있었으며 방출 스펙트럼 파장과 대표 파장의 intensity로 표시하면 253.7 nm 은 6.7 이고 435.8 nm 은 9.1 과 546.1 nm 은 7로 확인되었다.

### 3.2. 검출한계

검출 한계를 계산하기 위하여 용액의 농도는 보통 바탕선 흡광도 범위(약 0.004)에서 10회 이상 측정값의 표준 편차의 3배에 해당하는 원소의 농도를 구하였다. 즉 검출 한계 근처의 농도에서 확률적으로 의미 있는 검출을 할 수 있다는 뜻이나 정량 목적으로 만족할 만큼 재현성은 없다. 검출 한계는 각각 원소에 따라 다르며 같은 원소라도 분석 파장이나 실험 조건에 따라 다르며 기기의 최적 상태에서 모든 원소에 대한 검출한계를 측정해야 정확한 분석을 실시할 수 있다. 검출 한계는 다음과 같은 식으로 정의할 수 있다.<sup>10</sup>

$$\text{검출한계} = (3 \times \text{제조용액농도} \times \text{표준편차}) \div \text{측정농도평균}$$

Table 1 은 Au의 검출 한계를 측정한 결과이다. 검

Table 1. Detection limit of Au

Concentration of Au ( $\mu\text{g/L}$ )					Average	Standard	Detection
					( $\mu\text{g/L}$ )	Deviation	Limit
						( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )
0.115	0.115	0.108	0.110	0.105	0.105	0.007355	0.015 $\mu\text{g/L}$
0.105	0.101	0.092	0.103	0.097			

출 한계 측정을 위하여 0.1  $\mu\text{g/L}$  시료를 제조하였다. 이 시료를 미지 시료 측정 항목에서 흡광도를 측정하고 이 값을 검정곡선 식에 대입하여 시료의 농도를 구하였다. 이 때 흡광도는 약 0.004 ~ 0.005 정도로 측정되었으며, 계산된 농도는 0.1  $\mu\text{g/L}$  전후로 계산되어 검출 한계를 측정할 수 있는 조건에 만족하였다. 측정된 결과로부터 계산한 Au의 검출 한계는 약 0.015  $\mu\text{g/L}$ 이며, 이 결과는 Au 분석의 경우 약 0.015  $\mu\text{g/L}$  정도의 농도까지 분석에 대한 데이터를 신뢰할 수 있다.

### 3.3. 서울시에 소재한 7개 측정점에서 채취한 대기 중 입자의 중금속 성분 분석

본 연구에서는 앞서 설명과 같이, 서울시에 산재한 7대 관측점들을 중심으로 2001년 3월 ~ 5월 기간에서 2002년 3월 ~ 5월 기간까지 측정점 별로 약 12개월의 기간동안 TSP (Total Suspended Particulate)에 결합된 금속 성분에 대하여 국내사 원자분광기와 외국사의 원자분광기를 사용하여 7가지 성분 (Pb, Cu, Mn, Cd, Ni, Cr, Fe)에 대한 농도 분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison of analytical results for airborne particles

Element	Instrument	Sample 1	sample 2	sample 3	Average	Standard deviation
		(ppm)	(ppm)	(ppm)		
Cu	A company	3.27	5.49	6.79	5.18	1.78
	B company	3.3	5.54	6.72	5.19	1.74
Ni	A company	0.14	0.14	0.16	0.15	0.01
	B company	0.22	0.22	0.22	0.22	0.00
Fe	A company	2.8	2.73	3.55	3.03	0.45
	B company	2.84	2.76	3.55	3.05	0.43
Mn	A company	0.79	0.8	0.98	0.86	0.11
	B company	0.75	0.78	0.96	0.83	0.11
Cd	A company	0.02	0	0.01	0.01	0.01
	B company	0.08	0.06	0.08	0.07	0.01
Cr	A company	0.25	0.42	0.26	0.31	0.10
	B company	0.12	0.24	0.13	0.16	0.07
Pb	A company	1.23	0.98	1.22	1.14	0.14
	B company	0.75	0.38	0.26	0.46	0.26

Table 2.에서 확인한 것처럼 전체적으로 국내사의 기기와 외국사의 기기에 대한 분석 결과 큰 차이를 보이지 않았다. Pb와 Cr의 경우 국내사의 기기를 사용한 실험결과가 높은 값을 나타내었다. 좋은 검출 감도를 가지는 것으로 나타내어, Cu, Fe 및 Mn은 국내사와 외국사 모두 거의 동일한 분석 결과를 얻을 수 있었다. 그러나, Ni과 Cd의 경우 국내사 기기를 사용한 경우가 낮은 값의 감도가 낮은 측정 감도가 관측되어 이들 금속에 대한 분석 조건에 재 설정이 요구되어졌다.

금속성분들 간에는 공간적 농도분포의 차이가 존재한다. 본 연구에서 선정된 7대 금속성분들 중에서 Fe, Mn, Pb, Ni가 공간적으로 높은 균질성을 유지하는데 반하여 Cu와 같은 성분은 규칙성 확인하는 것이 곤란할 정도로 복잡한 경향성을 확인할 수 있다. 이것은 선행연구<sup>6</sup>와 유사한 결과를 보여주었다.

금속성분들 간의 공간적 농도분포를 보다 체계적으로 이해하기 위하여 이들 발생원과 소멸원의 관계를 보다 면밀하게 전달할 수 있는 체계적 연구가 수반되어야 할 것이다.

## 4. 결 론

본 연구는 최근 국내 업체에 의해 개발된 기기에 대한 성능 평가와 국내사의 기기와 외국사의 기기를 비교 평가하기 위해 대기 분진 중 중금속 성분을 분석하였다. 단색화 장치의 성능면에서 선택된 파장들에 대한 광량의 세기가 우수하게 관찰되었다. Au 표준 용액을 이용한 검출 한계 실험 분석치가 약 0.015  $\mu\text{g/L}$ 로 높은 감도를 가진다는 것을 확인하였다. 또한 국내사의 기기와 외국사의 기기에 대한 분석 결과에서 보았듯이 큰 차이를 발견할 수 없었다. 주목할만한 점은 Pb와 Cr의 경우 국내사의 기기가 높은 값을 가지는 것으로 좋은 검출 감도를 가지는 것으로 나타났으며, Cu, Fe 및 Mn은 국내사와 외국사 모두 거의 동일한 분석 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 Ni과 Cd의 경우 국내사의 기기를 이용한 분석결과가 낮은 값의 감도가 낮은 측정 감도가 관측되어 이들 금속에 대한 분석 조건에 재 설정이 요구되어졌다.

## 참고 문헌

1. 최주환, 박용성 저, "UV-VIS 및 원자흡수분광분석법", 우용출판사, 225, (1998)

2. 김영상. 성학제 역, "TCP 방출 분광법의 기초와 응용", 자유아카데미, 2, (1997)
3. 이용근. 박정학 공역, 분석화학, 484, (1998)
4. 한국기상학회, 대기과학개론, 288, (2002)
5. 이대운.이원.김영상.김택제.여인영 공저, 기기분석, 대한교과서, 89, (1998)
6. 최배진.김기현, 한국분석과학회, 16. (2) 143-151 (2003)
7. E. Rizzio, L. Bergamaschi, M.G. Valcuvia, Profumo, M. Gallorini, Environment International, 26, 543-549 (2001)
8. O.A. Culicov, M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, O.S. Okina, Journal of the Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 254, (1) 109-115(2002)
9. U.Rahman, M.A. Awan, S.T. Hassan, M.M. Khattak, Journal of the Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 246, (2) 331-336(2000)
10. Jae-Kuk Kim, Young-Ju Kim, Young-Soo Cho, Young-Sang Kim, Yong-Il Lee, Analytical Sciences 2001, 17 Supplement
11. Masahiro Sakata, Kohji Marumoto, Atmospheric Environment, 36 239-246(2002)

