

## Signal compensation by the light scattering of sample aerosols in ICP-AES

Pyung Hum Yeon and Yong-Nam Pak<sup>★</sup>

*Department of Chemistry Education, Korea National University of Education*

(Received February 21, 2012; Revised July 23, 2012; Accepted July 23, 2012)

### ICP-AES에서 에어로졸의 광산란에 의한 신호의 보정

연평흠 · 박용남<sup>★</sup>

한국교원대학교 화학교육학과

(2012. 2. 21. 접수, 2012. 7. 23. 수정, 2012. 7. 23. 승인)

**Abstract:** Analytical signal from ICP was compensated by the light scattering of sample aerosols. Reference scattering signal was generated by a He-Ne or diode laser, monitored for the amount of aerosol producing and used for the compensation of analytical signals. The result showed that significant improvement in precision could be achieved for the short-term signal (within 1 minute) from 3.4% to 0.9% RSD in signal and 14.9% to 4.2% for the long-term (10 minutes) for Be, Pb and Co. This method is very useful not only for the pulse type but for continuous type signals especially when a nebulizer is unstable. To improve long-term precision, higher stability is required in the scattering cell and detector as well as the reduction of noise from the line between a nebulizer and plasma.

**요약:** 시료 에어로졸에 의한 광산란 신호를 이용하여 ICP 분석신호를 보정하였다. 자체 제작한 초음파 분무기에서 발생하는 에어로졸에 대하여 다이오드나 He-Ne 레이저를 사용하여 광산란신호를 얻고 이를 기준으로 하여 분석신호의 변동에 대하여 보정하였다. 그 결과 Be, Pb 및 Co의 경우에 short-term (1분 이하)에 대한 신호의 RSD가 기존의 평균 3.4%에서 0.9% RSD 이하로 큰 개선이 되었으며, 10분 정도의 long-term 안정도는 14.9%에서 4.2%로 개선되었다. 이 방법은 펄스형태의 시료도입뿐 아니라 연속적 분무에서도 분무기의 안정성이 부족한 경우, 정밀도의 개선에 매우 유용하다. Long-term의 안정도 개선을 위해서는 광산란셀에서의 안정도 및 검출기의 잡음개선과 분무장치와 플라즈마 사이에서의 에어로졸 응축 등에 의한 잡음의 개선이 필요한 것으로 보인다.

**Key words:** ICP, signal compensation, light scattering

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)43-230-3732 Fax : +82-(0)43-232-7176

E-mail : pakyn@knue.ac.kr

## 1. 서 론

정량분석에서 있어서의 정밀도의 개선은 매우 중요한 부분이며 그 중에서 시료도입부분에 의한 정밀도의 개선은 중요하면서도 가장 발전이 더딘 부분이다. 원자분광학에서는 최근의 원자화장장치와 echelle 분광기 그리고 전하결합 검출기(CCD; charge coupled device)와 전하주입검출기(CID; charge injection device)의 개발로 인해 새로운 차원의 발전을 이루었지만 아직 시료도입부분은 “Achilles heel”이라고 할 정도로 분광기의 성능을 제한하고 있다.<sup>1,4</sup> 따라서 최근까지 시료도입의 효율성과 정밀성을 개선시키려는 노력들이 경주되고 있다.<sup>5-7</sup> 중요한 것은 아무리 기기의 발전이 이루어진다 하더라도 시료 도입에서의 효율과 정밀도가 개선되지 않으면 전체 분광법의 성능은 제한적일 수밖에 없을 것이다. 본 연구는 시료도입량에 대한 피드백을 통한 ICP분광법의 정밀도의 개선을 목표로 하고 있다. 물론 이러한 기술은 ICP-AES 뿐 아니라 다른 분광법이나 기술에도 접목이 가능할 것으로 생각된다.

원자분광법에서 신호의 정밀도 개선을 위한 노력들은 여러 형태로 많이 진행되어 왔다. ICP 분광법에서는 플라즈마 자체의 떨림잡음(flicker noise)을 개선하거나 복잡한 매트릭스의 경우, 바탕선인 Ar 선을 모니터링하여 신호의 보정에 사용하는 기술<sup>8,9</sup>이 초기에 도입되기도 하였다. 일반적으로 내부표준물질<sup>10-13</sup>을 사용하면 신호의 정밀도는 개선될 수 있다. Feldman<sup>12</sup>은 내부표준물질을 이용하여 표준물질 시료의 발광선의 비를 사용하여 보정연구 하였고 2-3배의 정밀도를 개선하였다. 최근에 Zachariadis<sup>14</sup>는 ICP-AES에서 Be와 Y를 내부표준물질로 사용하여 복잡한 유기매트릭스에서도 좋은 결과를 보여주었다. 하지만 Horlick<sup>15</sup>은 올바른 선을 선택하지 않으면 정밀도는 더 나빠질 수 있다고 하였다. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)에서는 내부 표준물질을 고를 때에는 mass bias 효과가 생기지 않도록 해야 하므로 비슷한 질량과 비슷한 여기에너지등의 치밀한 사전연구가 요구된다.<sup>16</sup> 또한, 순차적 분광기를 사용하는 경우에 내부표준선과 분석과장을 한꺼번에 볼 수 없으며 과장을 옮기는 시간동안 발생하는 오차는 보정할 수 없다. 이에 따라 좀 더 개선된 방법으로 내부표준물질의 특정한 선(예, Sc)을 분석선들과 항상 동시에 모니터링하는 Myer-Tracy(MT)법<sup>17,18</sup>이 개발되어 상용되고 있다. Marshall<sup>18</sup>은 10% KCl 용액에서 Sc를 내부표준선으로 하는 MT 법을 사용하여 Cu와 Mn의 측정시 정

밀도가 10배까지 개선됨을 보고 하였다.

하지만 내부표준물질법을 사용하기가 곤란한 LA (Laser ablation) ICP-MS에서는 매 회 시료도입량이 일정하지 않으므로 정량분석에 어려운 점이 있다. 같은 매트릭스의 표준물질을 구하기 어려우며 내부 표준물질을 이용할 수 있지만 많은 경우에 고체시료에 내부표준물질을 균질하게 도입하기가 쉽지는 않다. 따라서 여러 연구자들이 정확한 정량분석을 위하여 시료의 도입량과 신호의 상관관계를 이용한 신호의 보정에 매우 큰 관심을 보여왔다. Furuta<sup>19</sup>는 LA에서 발생하는 플라즈마의(Fe 또는 Ni) 세기를 측정하여 LA-ICP-MS에서 측정되는 신호의 보정에 사용하였는데 최대 3-6배 정도의 정밀도 개선을 이루었다. Pang<sup>20</sup>은 충격시 발생하는 음향파를 사용하여 시료도입량을 보정하기도 하였다. 더욱 개선된 방법은 본 연구에서처럼 laser ablation시 발생하는 시료에 대한 산란광을 측정하여 시료도입량을 모니터링하고 신호의 보정에 사용하는 것이다.<sup>21-23</sup>

Tomokazu<sup>22</sup>은 광산란에 의한 보정법을 사용하여 LA/ICP-MS에서 Co, Mo에 대한 RSD 안정도를 7-60%에서 4-18%까지 향상시켰다. 또, Baker<sup>23</sup>은 LA/ICP-MS에서 Sr에 대한 RSD 안정도를 8-20%에서 6-11%까지 보정하였다. 시료입자의 빛 산란에 의한 정밀도개선은 표준시료가 비슷한 크기의 고체시료 입자이어야 비슷한 빛의 산란형태를 보여주고 광산란에 의한 정밀도 개선의 효과가 확실할 것으로 예상된다고 하였다. 액체분무에 의한 에어로졸은 그 크기가 비슷하므로 액체시료의 분무에서는 정밀도가 크게 개선될 것으로 생각된다. LA에서는 신호가 펄스형태이므로 정량적신호를 얻기에 때로는 쉽지 않으나 본 연구에서는 신호가 펄스가 아닌 연속적 형태이므로 더 안정적이다.

본 연구에서는 대표적인 몇 개의 분석신호를 관찰하고 에어로졸에 의한 광산란 신호와의 상관관계를 통해 신호를 보정하였고 정밀도를 개선할 수 있었다. 물론, 시료도입시의 잡음크기가 플라즈마 및 분광기의 잡음보다 클 때에 비로서 이 방법은 의미가 있으며 또는 시료의 도입량이 일정하지 않거나 불안정한 경우에 이 광산란 신호보정법은 정밀도개선에 큰 도움이 될 수 있다. 일상적으로 pneumatic nebulizer (PN) 분무기를 사용하는 원자분광학분야에서는 시료도입에 의한 잡음이 적으므로 본 기술의 의미가 적을 수 있지만, 시료도입량의 증가로 불안정성이 커지는 초음파 분무기라던가 또는 펄스형태의 신호도입을 사용하는

흑연로, LA 및 flow injection에는 의미가 클 수 있다.

만약에 시료도입에 의한 잡음이 전체잡음(분광기 및 플라즈마)보다 작고, 안정적인 광산란 신호를 얻을 수 있다면(전체 잡음보다 크기가 작다면) 분석신호와 cross correlation을 통하여 플라즈마와 분광기의 잡음을 보정할 수도 있을 것이다.

## 2. 실험

### 2.1. 광산란셀

실험의 전체적 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

시료분무기에서 발생한 분무량은 광산란셀을 통해 모니터링되고 그 신호를 분석신호의 보정에 사용하였다.

본 연구를 위해 사용된 광산란장치는 Fig. 2에 개략적으로 나타내었는데 ultrasonic nebulizer (USN)와 산란셀은 자체 제작하여 사용하였다.<sup>24</sup> 광산란셀은 투명한 아크릴판을 재료로 하여 10.0×10.0×40.0 mm의 사각기둥모양으로 제작하였다.

Scattering cell은 외부의 빛이 차단될 수 있도록 검은색 테이프로 여러 겹으로 감쌌다. 셀의 중간에 레이저 빛이 통과할 수 있는 빛의 통로와 빛의 통로에 수직인 방향에 슬릿을 통해 산란된 빛을 검출하도록 하였다. Scattering의 광원은 He-Ne laser (Transverse industries

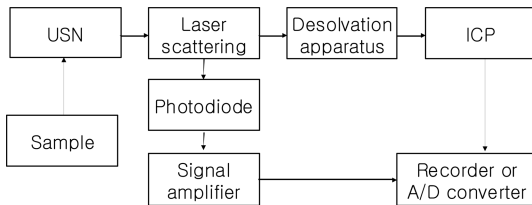


Fig. 1. Block diagram of the experimental set-up for the compensation of signal with scattered light of aerosol.

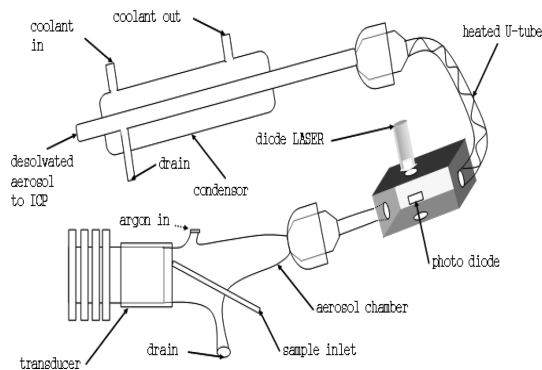


Fig. 2. Schematic diagram of scattering cell and ultrasonic nebulization apparatus.

Table 1. Optimal operating conditions for ICP and nebulization system used in this experiment

Forward power	: 1 kW
Argon gas flow rate	
Outer	: 15 L/min
Auxiliary	: 1.0 L/min
Nebulizer	
Ultrasonic	: 0.7-0.8 L/min
Pneumatic	: 1.0 L/min
Sample flow rate	
Ultrasonic nebulizer	: 2.0-2.5 mL/min
Pneumatic nebulizer	: 1.0 mL/min
Heating temperature	: 140-180 °C
Condenser temperature	: -5.0 °C

Co., Ltd. No 305, wavelength 660-680 nm) 또는 diode laser를 사용하였으며, 검출기로는 광 다이오드를 이용하여 제작 사용하였다. 에어로졸이 통과하는 전체 경로의 길이(진동관에서 플라즈마 토오치까지)는 1.50 m이며 가능한 한 짧게 제작하였다.

### 2.2. ICP와 작동조건

본 연구에서 사용된 ICP와 분무장치의 최적조건을 Table 1에 나타내었다. 최적조건은 Cd를 사용하여 S/N이 가장 좋은 경우를 찾았고 결과 시료흐름속도는 2.0 mL/min, 운반기체흐름속도는 0.7-0.8 L/min을 얻었다. 보조기체 흐름속도와 플라즈마기체 흐름속도는 각각 1.0 L/min, 15.0 L/min을 사용하였다.

USN에서 운반기체흐름속도와 시료도입속도는 독립적으로 최적조건 변수로 작용할 수 있다. 따라서 우선 운반기체속도를 최적화 하였는데 본 연구에서는 PN의 경우 일반적인 조건인 1.0 L/min을 사용하였다. USN을 사용할 경우 신호세기가 최대인 흐름속도를 결정하기 위해 0.4 L/min에서 1.0 L/min 까지 변화시키면서 결정하였다. USN에서 사용되는 탈용매화 장치의 조건은 선행연구자들의 연구결과<sup>25</sup>를 참고하여 냉각수 온도는 -5 °C로 냉각하고 관의 내부온도는 140-180 °C로 고정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. USN의 안정도 조사

먼저 실험에 사용된 자체 제작된 USN의 안정도에 대하여 조사하였다. 신호의 안정도는 2분 이내의 짧은 안정도<sup>26</sup> 및 수 시간의 긴 안정도를 구분하여 측정하

였다. 짧은 안정도는 시료(Cd, Be, Ni, Bi, Pb, Zn, Sn, Tb, Cr 각 10 ppm)를 연속적으로 30회(time/5 sec) 측정하여 신호의 RSD를 구한 것이며 긴 안정도<sup>27,28</sup>는 Cd 10.0 ppm을 7시간 동안 1시간 간격으로 측정하여 얻은 신호의 RSD이다. USN의 짧은 시간의 안정도를 조사해 본 결과, 신호의 상대표준편차는 2.5-4.2%(평균 3.6%)로서 PN의 0.84%에 비하여 4배 정도 더 나쁘다. 이러한 불안정도의 주된 원인은 자체 제작된 출력장치가 불안정하기 때문으로 판단되며 또한 USN에서 ICP까지 도달하는 동안 에어로졸량의 변화가 일어나기 때문이다. 즉 에어로졸이 콘덴서를 통과할 때 응축되는 물방울 속에 다시 시료 에어로졸이 용해되는 현상이 일어날 수 있고, 그 용해되는 정도가 일정하지 않기 때문이다. 또 어떤 화학종들은 콘덴서의 연결부나 관에서 응축되거나 기화되기도 한다. 또 다른 이유로는 분무상자안에서 에어로졸들의 불규칙한 응집과 분무상자벽에 에어로졸이 응축되어지기 때문이다. 그러나 가장 큰 요인은 에어로졸 발생에서의 불안정성으로 생각되며 이 불안정성을 광산란 피드백을 통해 보정하고자 하였다.

긴 시간에서의 안정도는 Table 2에서 보이듯이 RSD가 11.2% 정도로서 매우 크며 상업적 USN과 비교할 수 없다. 이것은 출력장치가 안정하지 못하며 특히 장시간 동안 작동하면서 출력이 불안정하거나 진동전달판의 glass disc 표면이 오염되어지면서 분무효율이 변하기 때문으로 추측된다.<sup>29</sup> 또한 장시간동안 측정은 진동판을 과열시키고 이러한 진동판의 과열은 시료의 에어로졸 형성율을 떨어뜨릴 수 있다. Table 2에서 보듯 시간이 경과됨에 따라 신호의 크기가 처음보다 감소한다.

3.2. Laser Scattering에 의한 신호의 보정

본 연구에서 사용된 광산란 보정법은 초음파 진동

Table 2. Long term stability (%RSD) for USN used in the experiment (10.0 ppm of Cd is used.)

Time (hr)	Signal (arb.)
1	142327
2	162055
3	156096
4	144027
5	147503
6	139646
7	108560
Average	143942
RSD (%)	11.2%

판에서 분무되는 에어로졸의 변화량을 분무상자와 ICP의 플라즈마 사이에 설치한 산란 셀에서 측정하고 이렇게 얻어진 신호를 기준으로 하여 ICP에서 출력되는 시료의 분석신호를 보정해 주는 방법이다.

보정 방법은 먼저 레이저 산란에 의해 얻어진 신호를 ICP에서 얻어진 분석 신호의 크기와 같게 하기 위하여 일정한 비율을 각각의 산란신호에 곱하여 일차 보정된 산란신호를 얻는다. 다음으로 이렇게 얻어진 보정된 산란신호의 평균에 대한 각각의 신호의 편차를 이용하여 분석신호를 보정하였다. 즉 일정시간내의 에어로졸의 평균분무량을 구한 후 이 평균값에 대한 각각의 산란신호에서 편차를 구하고 이 편차만큼을 분석신호에서 가감해 주어 보정하였다.

Short-term에서 광산란에 의한 신호의 보정 전과 후의 변화를 Be, Pb, Co에 대하여 각각 Fig. 3-5에 나타내었는데 산란신호와 분석신호의 변화 모양을 비교하

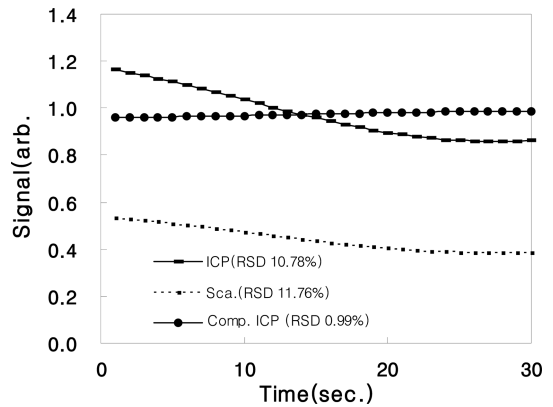


Fig. 3. Compensation of short-term signal by the laser scattering for Be.

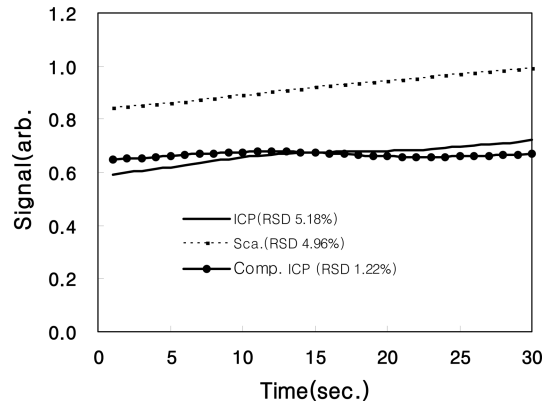


Fig. 4. Compensation of short-term signal by the laser scattering for Pb.

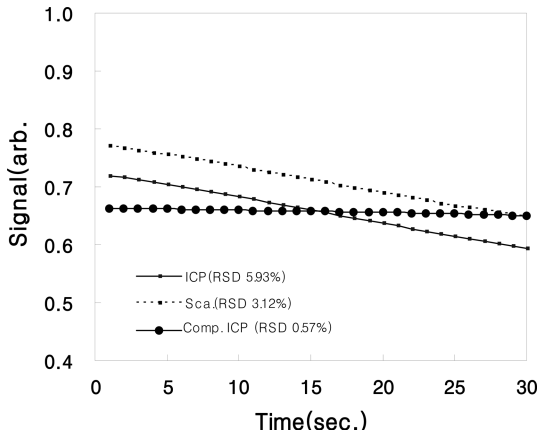


Fig. 5. Compensation of short-term signal by the laser scattering for Co.

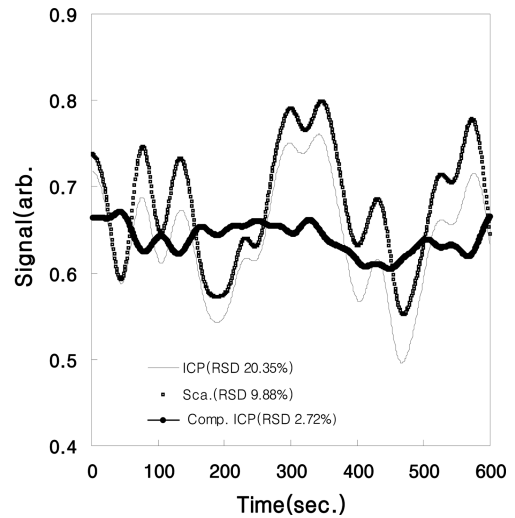


Fig. 8. Compensation of long-term signal by the laser scattering for Co.

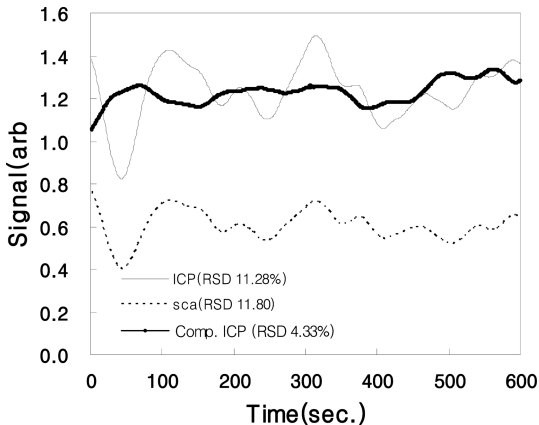


Fig. 6. Compensation of long-term signal by the laser scattering for Be.

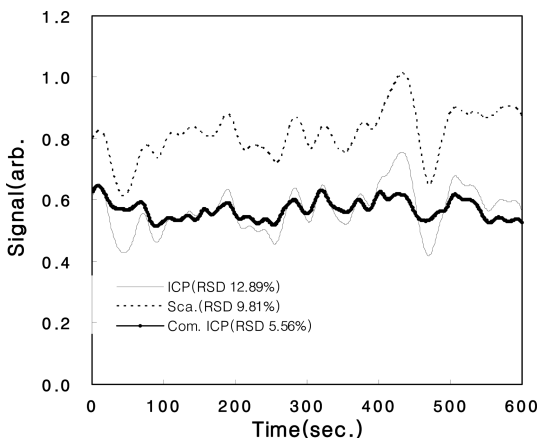


Fig. 7. Compensation of long-term signal by the laser scattering for Pb.

면 거의 같다. 이는 짧은 시간의 분석신호의 변화가 대부분 에어로졸의 생성률 변화에 기인한다는 것을 나타낸다고 할 수 있다. 결과, 에어로졸 발생량에 따른 광산란의 보정은 short-term 안정도의 경우에 Be 1.0%, Pb 1.2%, 그리고 Co 0.6%의 RSD를 나타내어 매우 좋은 안정도 향상을 볼 수 있다(Table 3). 이 3가지 원소들에 대하여 보면 평균 RSD는 0.9%로써 PN의 0.8%에 근접하므로 광산란의 보정이 매우 효과적인임을 알 수 있다.

Fig. 6-8에서는 Be, Pb, Co에 대하여 long-term에서 신호의 보정 전과 후의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 산란 신호와 분석신호의 변화 모양은 비슷하지만 분석신호와 산란신호 차이는 short-term 때보다 일정하지가 않다. 또한 신호의 변화모양도 일치하지 않은 부분도 볼 수 있다. 이러한 불일치의 원인들은 에어로졸 생성량의 변화 이외에 다른 요인들 즉, 산란셀과 연결부분에서의 잡음으로 에어로졸이 불규칙적으로 응축되거나 흡착되기 때문으로 생각된다. Long-term 안정도의 경우 Be은 4.3%, Pb는 5.6%, Co는 2.7%의 RSD를 나타내어 short-term 보다는 개선효과가 떨어지나 그래도 3-7배 이상의 안정도 향상을 얻은 것으로 나타내고 있다(Table 3).

비록 광산란 보정이 long-term에서 3-7배 이상의 좋은 개선효과를 보여주고 있지만 1% 미만의 안정도를 얻지는 못하고 있다. 즉, 짧은 기간에서의 에어로졸의 발생의 변화에 의한 잡음은 보정할 수 있지만 긴 기간으로 볼 때에 에어로졸이 운반되는 동안의 여러 변

Table 3. Improvement of stability with the laser scattering method. (RSD in signal)

Element (wavelength:nm)	Conc.: ppm	Short-term		Long-term	
		Without compensation	With compensation	Without compensation	With compensation
Be (234.86)	5.0	10.8	1.0	11.3	4.3
Pb (220.35)	20.0	5.2	1.2	12.9	5.6
Co (238.89)	10.0	5.9	0.6	20.4	2.7
Average		10.3	0.9	14.9	4.2

화가 많은 경우 즉, 본 연구처럼 에어로졸이 많이 발생하고 탈용매화 장치에 의한 운반과정에서의 변화가 심한 경우에는 운반과정의 오차는 보정할 수 없는 것으로 나타난다.

다른 광산란법과 비교하여 본다면 Laser ablation/ICP-MS에서의 안정도 개선 연구를 한 결과와 비교할 수 있는데, Tanaka, T.<sup>30</sup>은 Co의 경우 5%-18%의 RSD를 얻었다. 물론 이 경우에는 시료가 연속적이 아닌 transient형태의 신호로서 직접 비교할 수는 없다. 물론 용액의 경우와 비교하면 좋겠지만 이 부분의 타 선행연구가 없으므로 직접 비교할 수 없었다.

현재 잡음의 원인들은 reference 신호의 경우 aerosol sample 량의 변화, laser 광원의 drift, 검출기의 잡음, 시료증폭기에서의 잡음, 산란셀에서의 drift들이며 ICP에서의 분석신호의 잡음은 역시 aerosol sample 량의 변화, ICP광원자체의 drift, 검출기의 잡음, 및 분광기에서의 잡음이 있다. ICP에서의 잡음들은 시료 aerosol량의 변화를 제외한다면 1-2% 미만이며 산란광원의 변화 또한 매우 작을 것으로 기대된다. 따라서 대부분의 잡음은 시료의 변화와 산란셀에서의 잡음의 합이라고 할 수 있다. 산란시스템에 대한 long-term 안정도 검사에서 레이저 광원의 안정도는 0.25%, 신호증폭기의 안정도는 1.3%였다.

그런데 분석신호를 산란 기준신호에 따라 보정한다는 것은 시료에 의한 잡음만을 제거하는 것이 되고 따라서 현재 보정되고 있지 않은 long-term drift의 원인은 거의가 산란셀과 연결관에서 발생하는 잡음이라고 할 수 있다. 이러한 결론은 PN을 사용하여 산란신호와 ICP에서의 분석신호의 long-term 안정도를 비교해 볼 때 더 명확해진다. 광산란신호의 RSD는 0.38%이나 분석신호의 RSD는 0.62%였다. 즉, 에어로졸이 플라즈마까지 이동하는 과정속에 즉, 산란셀이나 셀에서 플라즈마까지의 연결관에 시료들이 응축하거나 벽면에 흡착이 일어나기 때문에 RSD가 증가하는 것으

로 생각할 수 있다. 현재 사용되는 USN은 PN보다 셀에서 플라즈마까지의 연결관도 2배정도 길어지므로 정밀도는 감소하며 특히 short-term보다는 long-term에서 신호의 안정도가 감소하는 것으로 보인다.

그러므로 앞으로의 연구에서는 분무상자와 산란셀 제작시 소수성 물질을 사용하고, 그 부피를 최소화하여 응축 또는 흡착되는 에어로졸의 량을 최대한 줄이는 것이 필요한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 제작된 USN의 안정도는 기존의 PN과 비교해볼 때 약 4배 정도 정밀도가 나쁘다. 이러한 신호의 불안정도를 보정하기 위하여 레이저 광산란 보정법을 이용하였다. 이 방법에 의해 short-term의 정밀도는 Be(5 ppm)은 1.0%, Pb(20 ppm)은 1.2%, Co는 0.6% 정도로 매우 좋은 안정도 향상을 얻을 수 있었다. 그리고 long-term의 경우에는 short-term 안정도와 같이 낮은 RSD값을 얻지 못하였지만 광산란 보정법을 사용하기 전과 비교해 볼 때는 3-7배 정도의 안정도 향상을 얻었다. 정밀도의 향상을 위하여서는 산란신호의 검출기에 대한 개선과 탈용매화 장치의 개선을 통하여 long-term 안정도를 향상시키는 것이 우선 필요하다고 생각된다.

즉, 액체 에어로졸의 경우에 산란셀의 설치로 에어로졸의 응집 및 산란셀벽면의 부착으로 신호가 불안정해지므로 발생된 에어로졸이 condenser를 통과하여 마른 뒤의 고체 시료입자의 산란신호를 측정하는 것이 필요하다. 에어로졸의 크기가 감소하므로 신호의 세기는 감소하겠지만 더욱 민감한 검출기인 광전자증배관을 사용하면 될 것이다. 또한, 산란셀을 최대한 플라즈마 가까이 설치함으로써 운반과정도중의 불확실성을 줄이는 것도 정밀도개선에 더욱 도움이 될 것으로 생각한다.

## 참고문헌

1. V. Hans, M. Luc and D. J. Richard, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 815-921 (1994).
2. S. H. Nam, J. S. Lim and A. Montaser, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1357-1364 (1994).
3. S. Greenfield and A. Montaser, 'Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry', 2nd Ed., ch4, 187, A. Montaser, D. W. Golightly, ed., VCH, New York, 1992.
4. R. F. Browner, 'Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy', Part, ch8, 244, P. W. J. M. Boumans, ed., John Wiley, New York, 1987.
5. E. Parades, J. Bosque, J. Mermet and J. Todoli, *Spectrochim Acta B*, **65**, 908-917 (2011).
6. H. Cheng, X. Yin, X. Wang and H. Shen, *Talanta*, **85**, 794-799 (2011).
7. A. Tyburska, K. Jankowski, A. Ramsza, E. Reszke, M. Strzelec and A. Andrzejc, *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**, 210-214 (2010).
8. M. Hoening, H. Docekaloová and H. Baeten, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 195-199 (1998).
9. D. H. Sun, K. W. James and P. M. Thomas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1675-1683 (1997).
10. B. Budic, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 869-878 (1998).
11. G. J. Schmidt and W. Slavin, *Anal. Chem.*, **54**(14), 2491-2495 (1982).
12. F. J. Feldman, *Anal. Chem.*, **42**, 719-725 (1970).
13. H. Uchida, Y. Norjiri, H. Haraguchi and K. Fuwa, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 57-69 (1981).
14. C. Vogiatzis and G. Zachariadis *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 2030-2038 (2011).
15. G. Horlick, *Spectrochim Acta B*, **37**(12), 1037-1046 (1982).
16. F. Fryer, J. Lear, D. Bishop, D. Hare, T. Rawling, L. Kirkup, A. McDonagh and P. Doble, *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 1494-1501 (2011).
17. S. A. Myers and D. H. Tracy, *Spectrochim. Acta B*, **38**, 1227-1234 (1983).
18. J. Marshall, G. Rodgers and W. C. Campbell, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 241-244 (1988).
19. N. Furuta, *Anal. Sci.*, **18**, 1105-1113 (2002).
20. H. Pang, D. R. Wiederin, R. S. Houk and E. S. Yeung, *Anal. Chem.*, **63**, 390-397 (1991).
21. R. J. Watling, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 927-934 (1998).
22. T. Tomokazu, Y. Kensuke, N. Tsutomu and K. Hiroshi, *Anal. Sci.*, **11**, 967-977 (1995).
23. S. A. Baker, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 154-161 (1998).
24. P. Yeon, Y. Cho and Y. Pak, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **20**, 1277-1284 (1999).
25. L. Qinghong and M. B. Ramon, *J. Microchemical.*, **54**, 129-143 (1996).
26. G. H. Vickers, D. A. Wilson and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 749-755 (1989).
27. J. Takahashi and R. Hara, *Anal. Sci.*, **4**, 331-339 (1988).
28. A. R. Date and A. L. Gray, 'The Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry' Ed., 224, Chapman & Hall, London, 1988.
29. P. D. Goulden and D. H. Anthony, *J. Anal. Chem.*, **56**, 2327-2334 (1984).
30. T. Tanaka, K. Yamamoto, T. Nomizu and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, **11**, 967-977 (1995).