

동위원소희석 질량분석법에 의한 1000 µg/g 염소 표준용액 중 브롬 불순물 분석

박창준^{1*} · 서정기¹ · 송현주² · 이동수²

¹한국표준과학연구원 물질량표준부, ²연세대학교 화학과
(2005. 9. 21. 접수, 2005. 12. 5. 승인)

Determination of bromine in 1000 µg/g Cl standard solution by ID-ICPMS

Chang Joon Park^{1*}, Jung Kee Suh¹, Hyun-Joo Song² and Dong Soo Lee²

¹Division of Chemical Metrology and Material Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O.BOX 102, Yuseong, Daejeon 305-600, KOREA

²Department of Chemistry, Yonsei University

(Received September 21, 2005, Accepted December 5, 2005)

요 약 : 1000 µg/g 염소 표준용액 중 미량 브롬 불순물 분석을 위해 동위원소희석 질량분석법을 이용하였다. 염소 표준용액 제조에는 비교적 불순물이 적은 KCl 염이 사용되었기 때문에 고농도의 염소 표준용액 중 미량 브롬 불순물 분석은 다량의 K와 Cl 매트릭스로 인한 분광간섭 및 매트릭스효과로 인해 측정이 어렵다. 따라서 브롬을 고농도의 공존원소로부터 분리하기 위해 AG2-X8의 음이온교환수지를 사용하였으며, 브롬 측정 시 ICP-MS의 RF power는 1500 W로 올리고 운반기체유량은 0.77 L/min로 내려서 ArArH⁺ 분자이온에 의한 바탕값을 낮추었다. 1000 µg/g 염소 표준용액 중 불순물 브롬을 표준물 첨가법으로 분석한 결과는 43.7 ng/g이며, 이온교환수지 처리과정의 재현성 문제로 인한 불확도를 줄이기 위해 동위원소희석법을 사용하여 측정된 결과는 41.2 ng/g(RSD 1.6%)로서 잘 일치하였다.

Abstracts : The isotope dilution method was used for the determination of Br impurity in 1000 µg/g Cl standard solution. Since relatively pure KCl salt was used for the preparation of the Cl standard solution, the Br impurity determination suffers from both spectral and non-spectral interferences due to the presence of a large amount of K and Cl matrices. AG2-X8 anion-exchange resin was employed to separate the Br analyte from the matrices, and RF power was raised to 1500 W and nebulizer gas flow rate was lowered to 0.77 L/min to reduce background from the ArArH⁺ molecular ions. The Br impurity in the 1000 µg/g Cl standard solution was determined to be 43.7 ng/g with the standard addition method. The analytical result was in good agreement with 41.2 ng/g (RSD 1.6%) determined by the isotope dilution method to lower uncertainty from poor reproducibility of the anion-exchange process.

Key words : Br impurity, Cl standard solution, anion-exchange, standard addition, isotope dilution

★ Corresponding author

Phone : +82-042-868-5362 Fax : +82-042-868-5802

E-mail: cjpark@kriss.re.kr

1. 서 론

할로겐원소는 바닷물, 토양, 바위 등의 환경 곳곳에 존재하기 때문에 섭취하는 식품 중에도 자연적으로 들어있지만 인위적으로 첨가되어지기도 한다. 그 예로 요오드는 가축 사료에 보충되는 영양물에 첨가되어 유제품에 함유되기도 하고,¹ 맥아 제조 과정에 사용되기도 하는 Br은 이 과정을 통해서 만들어지는 식품 안에서 함량이 높아지기도 한다.¹ 이로 인해 식품 중에 들어있는 할로겐 원소가 건강에 미치는 잠재적인 영향을 조사하기 위해 1997년 영국에서는 다양한 식품군 안의 I와 Br의 양을 조사하기도 하였다.¹ 그러나 Br은 I와 다르게 반드시 몸에 필요한 원소도 아니며, 오히려 과량으로 섭취했을 경우 정신적인 불안, 요독증, 임파선질환 등이 야기될 수 있고,^{2,3} 특히 Br이 산화되어 형성되는 BrO_3^- 은 발암성 물질로 분류되어 있다. BrO_3^- 는 음용수 정화 방법 중 하나인 오존살균에 의해서 Br⁻이 산화되어 형성되는데,⁴ 오존살균이 음용수 안의 박테리아, 세균과 같은 미생물을 제거하는데 효과적인 방법임에는 틀림없지만 발암물질이 생성된다는 단점도 가지고 있다.

이러한 Br을 정량하기 위한 방법으로 이온 크로마토그래피 외에 유도결합 플라즈마 질량분석법이 사용되지만, Br의 높은 이온화포텐셜 (11.814 eV)에 의한 낮은 이온화효율과 Br의 두 동위원소인 ^{79}Br , ^{81}Br 이 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ 분자이온의 분광간섭을 받기 때문에 수돗물과 같이 비교적 매질원소의 농도가 낮은 시료에 대해서도 Br의 검출이 어렵다. 좀 더 정확하게 Br의 분석이 가능한 중성자활성분석법도 강한 방사능을 내는 원소들에 의한 간섭이 존재하여 어려움이 있다.¹ 유도결합 플라즈마 질량분석법에 의한 미량 Br 검출에서 분자이온에 의한 분광간섭 문제를 해결하기 위해서 He을 buffer gas로 사용하여 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ 간섭분자이온을 제거하는 collision cell 방법이 사용되었으며,⁵ Activated alumina column을 사용하여 BrO_3^- 를 매질원소와 분리하여 정량 분석한 결과도 발표되었다.⁶ 플라즈마의 온도를 낮추어서 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ 간섭분자이온을 제거하는 cool plasma 방법은 높은 이온화포텐셜을 갖는 Br 이온도 함께 제거되므로 적용할 수 없다.

본 연구에서는 1000 $\mu\text{g/g}$ 염소 표준용액을 시료로 사용하여 그 안에 미량으로 존재하는 불순물 브롬을 동위원소희석 질량분석법으로 정량하였다. 1000 $\mu\text{g/g}$ 염소 표준용액의 농도인증에 silver coulometry가 이용되는데, 표준용액 중에 불순물 브롬이 존재하게 되면 AgCl과 함께 AgBr로 침전하게 되므로 브롬 불순물 농도의

정확한 분석은 염소 표준용액의 농도 인증에 있어 매우 중요한 항목이다. 브롬의 동위원소희석법 적용을 위해서 본 연구에서는 복잡한 collision cell 혹은 reaction cell 방법에 의해 분자이온을 제거하는 대신에 ICP-MS의 RF power와 운반기체유량을 조정하여 ArArH^+ 분자이온 존재로 인한 바탕값을 낮추는 방법을 사용하였다. 또한 염소 표준용액의 제조에는 음이온 불순물이 적은 KCl 염이 사용되는데 표준용액에 다량으로 공존하는 K가 플라즈마 안의 Ar^+ 이온과 결합해 생성되는 $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}$, $^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}$ 분자이온이 Br의 두 동위원소 ^{79}Br , ^{81}Br 에 동중간섭을 주므로 음이온교환수지를 사용하여 Br 측정원소를 K와 Cl 매질원소로부터 분리하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

Br 신호제기와 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 동위원소비율 측정을 위해 ICP/MS (ELAN DRC 6100 Plus, PerkinElmer SCIEX)를 사용하였으며, 세부적인 기기 동작 및 데이터 처리 조건은 Table 1과 같다. 표준용액을 제조하고, 시료에 동위원소를 첨가하기 위한 모든 질량은 교정된 화학저울 (Mettler AX205, Swiss)을 사용하여 측정하였다. 매질시료로부터 미량의 불순물 Br을 분리시키기 위한 적합한 칼럼을 찾을 수 없어서 Fig. 1과 같이 polyethylene(PE) 재질로 된 3 mL 용량의 dropper 등근 머리 부분을 1/5 정도 잘라내고 내경 0.6 cm, 길이 8 cm인 dropper 끝부분 바닥에 PE frit disk 받침을 두어 AG2-X8(Bio-Rad Laboratories) 음이온교환수지를 슬러리 형태로 채웠다. 그리고 칼럼에 1.5 M 질산용액 3 mL와 탈이온수 5 mL를 차례로 흘려서 칼럼을 세척하도록 한다. 이렇게 만

Table 1. ICP-MS operating conditions and data acquisition parameters

RF power (W)	1500
Sample uptake rate (mL/min)	0.3
Argon gas flow rates (L/min)	
Coolant	17.00
Auxiliary	1.20
Nebulizer	0.77
Torch	Elan standard quartz torch
Nebulizer	Meinhard concentric type
Spray chamber	Cyclonic type made of glass
Sampler cone	Nickel
Skimmer cone	Nickel
Lens voltage	10.00

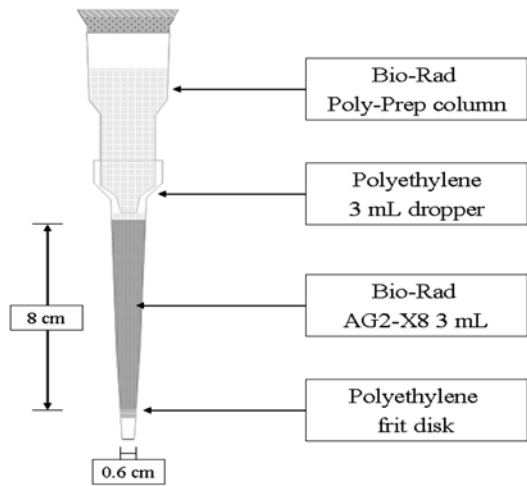


Fig. 1. Preparation of AG2-X8 column.

든 칼럼에 1000 µg/g 염소 표준용액을 흘리면 K는 양이온으로, Br과 Cl은 음이온으로 존재하기 때문에 음이온교환수지를 통과하면서 Br과 Cl은 칼럼에 흡착되고 K는 흡착되지 않고 흘러나간다.

2.2. 시약 및 재료

실험에 사용된 모든 기구와 용기는 산세척 후 탈이온수로 침적 및 세척하여 건조하였다. 브롬 표준용액과 염

소 표준용액은 한국표준과학연구원의 분광분석용 1.0 g/kg 표준용액을 무게법으로 희석하여 조제하였다. 순수는 순수제조장치(Milli-Q Element, Millipore, USA)를 통과하여 얻은 탈이온수를 사용하였다. HNO₃와 NH₄OH는 동우반도체 시약의 반도체용 시약을 사용하였으며, 특히 HNO₃는 sub-boiling still 장치를 사용하여 재정제하여 사용하였다. 농축동위원소는 US Services(Summit, USA)의 ⁸¹Br(90.27% 농축도)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음이온 교환법의 최적화

1000 µg/g 염소 표준용액 중에 존재하는 브롬 불순물의 농도는 매우 낮고 브롬의 낮은 이온화효율에 의한 낮은 감도 때문에 1000 µg/g 염소 표준용액을 희석하지 않고 분석하였다. 1000 µg/g 용액을 전처리과정 없이 바로 ICP-MS에 주입하는 것은 매질원소에 의한 분광간섭 외에 분무기와 torch injector 그리고 sampler orifice와 skimmer orifice의 점진적인 막힘에 의한 신호세기의 불안정 때문에 정확한 측정이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 음이온교환수지를 사용하여 1000 µg/g 용액 중에 존재하는 매질원소 K와 Cl을 제거한 후 브롬을 측정하여 KAr 분자이온에 의한 분광간섭과 매질효과 그리고 신호세기의 불안정 문제를 해결하였다.

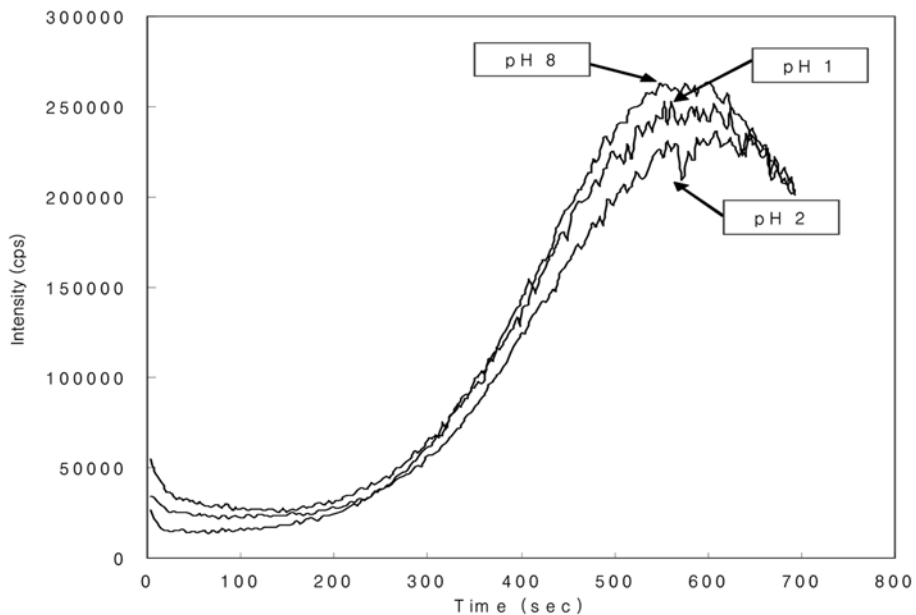


Fig. 2. Effect of solution pH on bromine elution.

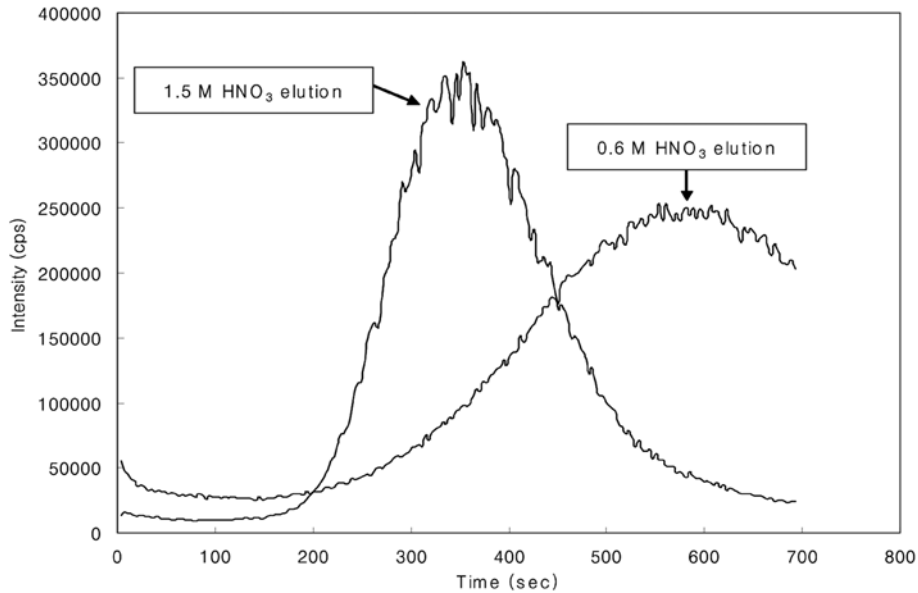


Fig. 3. Effect of eluent nitric acid concentration on bromine elution.

KCl matrix 존재에서 음이온교환법에 의한 미량 불순물 브롬의 분리를 위한 최적조건을 찾기 위하여 100 $\mu\text{g/g}$ KCl 용액에 1 $\mu\text{g/g}$ 브롬 표준용액을 첨가한 용액을 4개 제조하고, 이 용액에 HNO_3 와 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 각각 약 1, 2.5, 5.5, 8로 조정하였다. 이 때 100 $\mu\text{g/g}$ KCl 용액 그대로의 pH는 약 5.5였다. pH를 조정 한 용액을 칼럼 4개에 각각 흘려준 후에 탈이온수와 0.6 M 질산용액을 흘려서 칼럼을 씻어낸다. 이 과정을 통해서 매질로부터 브롬이 분리되는데, 음이온교환수지에 흡착되지 못한 양이온 K는 탈이온수를 흘리는 과정에서 제거가 되고, 칼럼에 흡착되어 있던 음이온 Cl은 0.6 M 질산용액을 흘리면서 대부분 제거된다. 위와 같은 방법을 통해 매질에 존재하던 공존원소 K와 Cl로부터 Br을 분리시킨 후, 0.6 M 질산용액을 용리액으로 하여서 음이온교환수지에 흡착되어 있던 Br을 탈착시킨 chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 것과 같이 칼럼에 흘려주는 용액의 pH는 매질로부터의 Br 분리에 큰 영향을 주지 않는다. 즉 Br 분리를 위하여 KCl 원액의 pH는 조정하지 않아도 결과에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다. Fig. 3은 질산의 농도에 따라 Br이 탈착되는 정도의 차이를 보여주고 있다. 위에서 조제한 KCl 용액과 Br 표준용액의 혼합용액을 pH 1로 조정하여 각각 칼럼에 흘려주고 0.6 M, 1.5 M 질산용액으로 탈착시킨 chromatogram을 나타내었다. 질산용액의 농도가 1.5 M일 때 Br은 짧은 시간

안에 높은 신호세기를 나타내며 탈착된다는 장점이 있으나 고농도의 질산용액을 다루어야 한다는 단점이 있으며, 반대로 용리액의 질산농도가 0.15 M 정도로 낮을 때에는 Br이 제대로 탈착되지 않는 것을 볼 수 있었다. 따라서 계속되는 실험에서는 음이온교환수지에 흡착되어 있는 Br을 탈착시키는 용리액으로 0.6 M 질산용액을 사용하였다.

100 $\mu\text{g/g}$ KCl 용액과 1 $\mu\text{g/g}$ Br 표준용액을 첨가하여 만든 혼합용액의 pH를 1, 2.5, 4, 8로 조정하여 칼럼을 통과시킨 후 0.6 M 질산용액으로 탈착시켜 얻은 용액의 브롬 신호세기를 1 $\mu\text{g/g}$ 브롬 표준용액의 신호세기와 비교하여서 회수율을 계산하였다. Table 2에는 칼럼에 흘려준 각 용액의 pH에 대한 브롬의 회수율을 나타내었다. Table 2의 결과는 Fig. 2의 결과와 비슷하게 KCl 용액의 pH에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, pH 1 용액의 회수율이 가장 높은 것으로 보였으므로 향후 시료에서의 브롬 분석에서 칼럼에 흘려주는

Table 2. Recovery efficiency for Br collection through AG2-X8 column

Solution pH	Recovery efficiency (%)
1	82.0
2.5	72.0
4	72.8
8	71.5

용액의 pH는 모두 1로 조정하도록 하였다.

3.2. 표준물 첨가법에 의한 1000 µg/g KCl 용액 중 브롬 정량

1000 µg/g KCl 용액을 같은 양으로 나누어 담아서 4 개를 만든 후 첫 번째 용액에는 아무 것도 넣지 않고, 두 번째 용액에는 1 µg/g 브롬 표준용액을 0.2 mL 첨가하고, 세 번째 용액에는 0.4 mL 첨가한 후 여기에 각각 0.6 M 질산용액을 첨가하여 용액의 pH를 약 1로 조정하였다. AG2-X8 음이온교환수지를 채운 칼럼 4개를 준비하여 위에서 준비한 3개의 용액을 각각 흘려준 다음 매질이온을 제거하고, 마지막으로 0.6 M 질산용액을 용리액으로 사용하여 Br을 탈착시킨 용액을 받았다. 나머지 하나의 칼럼에는 시료만 흘려주지 않은 조건에서 모든 과정을 동일하게 처리하여 칼럼 바탕용액을 만들었다.

Fig. 4에는 위와 같은 방법으로 해서 얻어진 Br의 탈착된 용액을 ICP-MS로 분석한 표준물 첨가곡선을 나타내었다. 첨가곡선의 데이터 세 개는 각각 칼럼 바탕용액 세기를 빼준 것이다. 이 곡선의 X축과 만나는 곳의 브롬 농도가 구하고자 하는 값이며, 이 때 1000 µg/g KCl 용액 중에 존재하는 브롬 불순물 농도는 43.7 ng/g 이었다. 표준물 첨가법에 사용된 세 개 용액의 음이온 교환수지 통과효율이 조금씩 다를 수 있으므로 Fig. 4에서 데이터 세 개를 least-square fitting한 곡선의 상관계수는 0.9688로 조금 낮았다. 이 세 개의 결과로서 얻을 수 있는 브롬의 최대값과 최소값을 계산하면 표준물

첨가법으로 구한 농도는 최대 85.0 ng/g 이며, 최소 31.1 ng/g이다.

3.3. 브롬 분석을 위한 ICP-MS 최적 조건

동위원소희석법의 적용을 위해서는 ⁷⁹Br과 ⁸¹Br 2개의 동위원소를 모두 측정해야 하므로 Br의 질량 79와 81에 존재하는 ArArH 분자이온에 의한 간섭을 줄여야 한다. ArArH 분자이온으로 인한 바탕값을 낮추기 위해서 운반기체유량과 RF power의 조건을 변화시켜 브롬 신호세기가 현저히 내려가지 않으면서 바탕값은 충분히 낮아지는 측정조건을 구하였다.

Fig. 5에는 운반기체유량을 0.89 L/min으로 고정시킨 후, RF power를 변화시켜 얻은 브롬 신호세기와 바탕값의 변화를 나타내었다. Fig. 5에서 브롬 용액의 신호세기는 바탕값을 빼준 세기이며, RF power를 정상값인 1350 W에서 1500 W로 올려 측정된 것의 바탕값이 가장 낮음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 6에는 Fig. 5의 측정결과를 바탕으로 RF power를 1500 W로 고정시켜 놓은 후, 운반기체유량을 변화시켜 얻은 브롬 신호세기와 바탕값의 변화를 나타내었다. Fig. 5와 동일하게 Br 용액의 신호세기는 바탕값을 빼준 세기이며, 측정결과 ⁷⁹Br과 ⁸¹Br 각 동위원소의 signal-to-background 비율은 운반기체유량이 정상값인 0.89 L/min보다 작은 0.77 L/min일 때 가장 크게 나타났다. 따라서 ⁷⁹Br과 ⁸¹Br 측정에서 ArArH 분자이온 바탕값을 낮추기 위해서 RF power를 1500 W로 올리고 운반기체유량은 0.77 L/min으로 낮추어서 측정하였다.

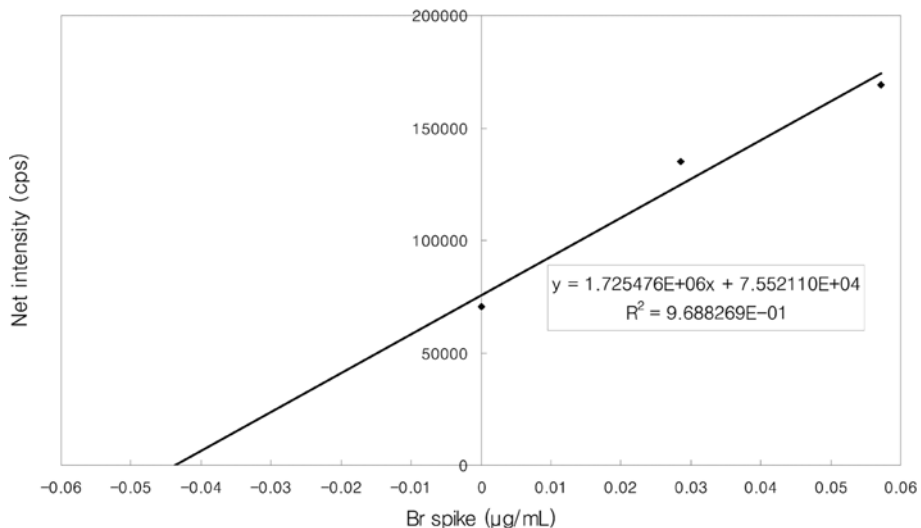


Fig. 4. ⁷⁹Br standard-addition curve for the determination of Br in 1000 µg/g KCl standard solution.

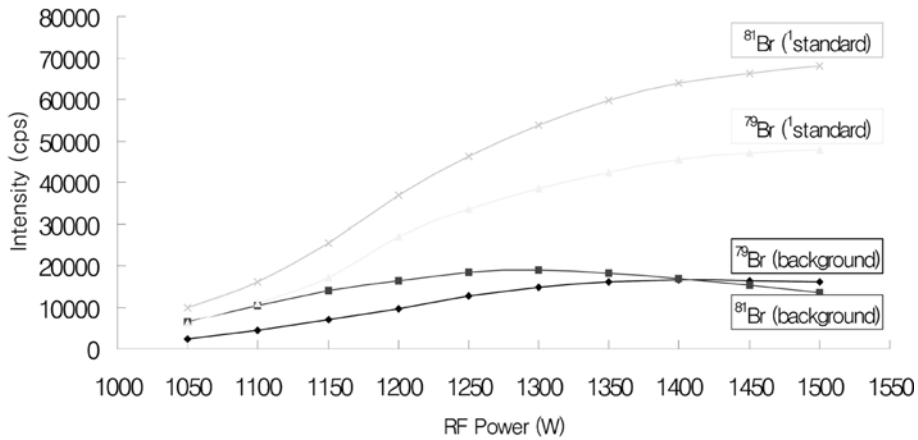


Fig. 5. Effect of RF power on bromine intensity.

(Nebulizer gas flow rate = 0.89 L/min, Br standard solution is a mixture of 50 ng/g Br standard and ^{81}Br spike solution.)

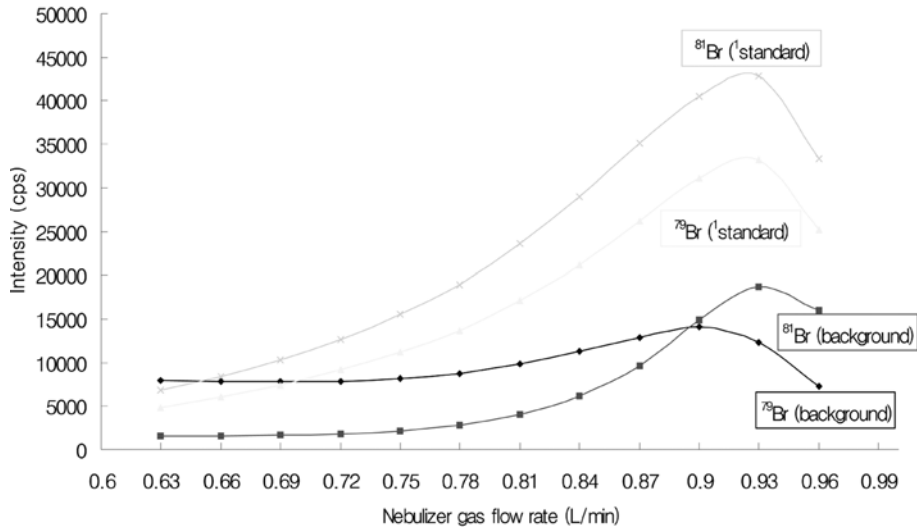


Fig. 6. Effect of nebulizer gas flow rate on bromine intensity.

(RF power = 1500 W, Br standard solution is a mixture of 50 ng/g Br standard and ^{81}Br spike solution.)

3.4. 동위원소희석법에 의한 1000 $\mu\text{g/g}$ KCl 용액 중 브롬 정량

브롬의 음이온교환수지 칼럼 통과효율은 같은 용액과 같은 칼럼에 대해서도 매 번 약간씩 달라질 수 있다. 이러한 이유 때문에 표준물 첨가곡선의 상관계수는 0.9688로 좋지 않았다. 따라서 표준물첨가 곡선법으로 얻은 1000 $\mu\text{g/g}$ KCl 용액 중 브롬 농도 43.7 ng/g의 불확도는 상당히 높아서 동위원소희석법을 사용하여 측정값의 불확도를 낮추고자 하였다. Fig. 7에 나타낸 것과 같이 동위원소희석법은 알고 있는 양의 농축동위원소를

시료에 첨가하여 시료에 존재하는 측정원소와 첨가한 동위원소 간에 평형이 이루어지게 한 후 변화된 동위원소의 비율을 측정하여 원소의 농도를 계산하는 방법이다. 동위원소희석법을 사용하면 동위원소의 평형이 이루어진 후의 모든 시료 전처리과정에서 오는 시료의 손실이나 나쁜 재현성도 마지막 결과에 거의 영향을 주지 않기 때문에 작은 불확도의 좋은 결과를 얻을 수 있다. 음이온교환수지를 이용하여 매질을 제거하고 동위원소희석법을 사용하여 브롬을 정량하는 분석절차는 Fig. 8에 자세히 설명되어 있다. 약 7g의 1000 $\mu\text{g/g}$ KCl 시

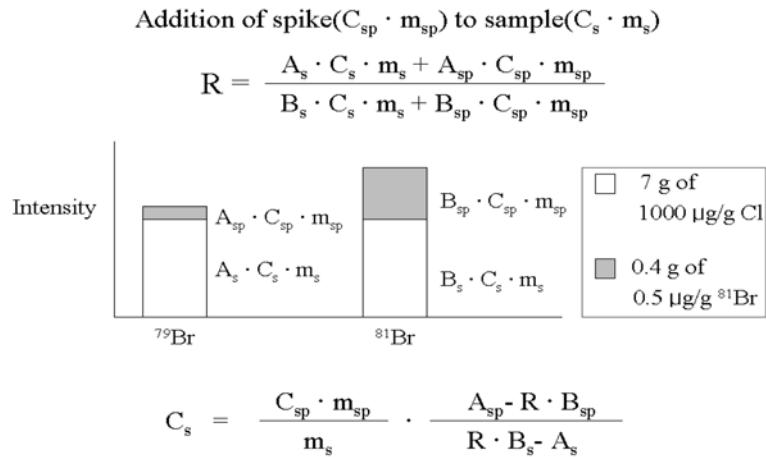


Fig. 7. Isotope dilution equation.

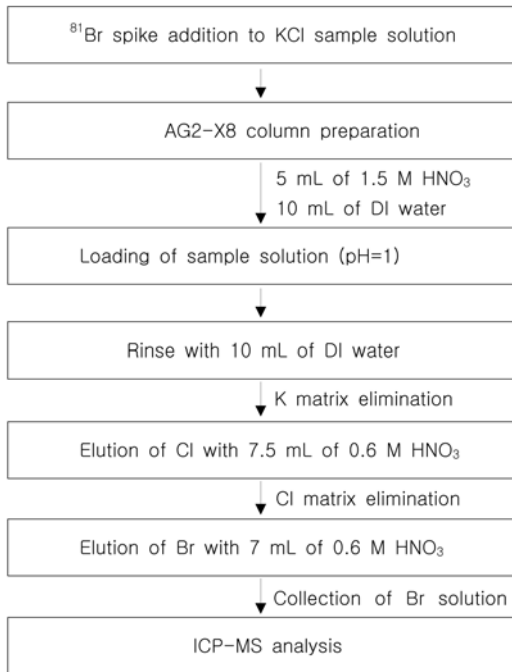


Fig. 8. Sample preparation procedure.

Table 3. Determination of bromine in 1000 µg/g Cl standard solution by isotope dilution method

Sample aliquot	Determined concentration (ng/g)	Concentration determined by standard addition (ng/g)
1	44.0	
2	44.1	
3	43.3	
4	42.6	
Mean ± SD	43.5 ± 0.7	
Blank	2.3	
Mean-Blank	41.2	43.7

용액에 첨가한 농축동위원소의 농도를 정확히 결정하는데 사용되며, 동시에 분석과정 중에 규칙적으로 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 동위원소 비율을 측정함으로써 ICP-MS 기기의 질량차별효과의 변동을 보정하여준다. 위에서 만든 3가지 종류의 용액은 첨가한 ^{81}Br 농축동위원소와 평형이 이루어지도록 잘 혼합해 준 후 측정하였다.

모든 용액의 준비가 끝나면 표준물첨가법 때와 같이 제작되고 세척된 AG2-X8 음이온교환수지 칼럼을 준비하여 농축동위원소를 첨가한 용액 4개와 바탕용액을 통과시켜서 동일한 방법으로 간섭원소를 제거하고 Br 탈착용액을 병에 받아 ICP-MS로 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 동위원소비율을 측정하였다. 측정결과는 Table 3에 나타난 것과 같이 41.2 ± 0.7 ng/g으로써 표준물 첨가법으로 얻은 결과와 비슷하며 4개 시료의 측정값 RSD는 1.7%로 표준물 첨가법에 의해 얻은 결과와 비교하여 매우 좋은 재현성을 얻을 수 있었다.

료용액 4개를 나누어 담고, 각각에 $0.5 \mu\text{g/g}$ 의 ^{81}Br 농축동위원소를 첨가한 후 0.6 M 질산용액을 넣어 용액의 pH가 약 1이 되도록 조정하였다. 그리고 $0.5 \mu\text{g/g}$ ^{81}Br 농축동위원소 용액의 pH를 1로 조정하여서 바탕용액을 만들고, 마지막으로 $1 \mu\text{g/g}$ Br 표준용액에 $0.5 \mu\text{g/g}$ ^{81}Br 농축동위원소를 첨가하여 1% 질산용액으로 묽힌 spike calibration용액을 만들어준다. 이 용액은 시료

4. 결 론

1000 $\mu\text{g/g}$ 염소 표준용액 중의 미량 불순물 브롬의 정확한 정량을 위해서 유도결합 플라즈마 질량분석법을 사용하였다. 염소 표준용액 중에 다량으로 공존하여 간섭을 일으키는 매질원소 K와 Cl로부터의 브롬 분리에 AG2-X8의 음이온교환수지의 사용이 효과적이었지만, 시료가 음이온교환수지를 통과하는 효율이 약 72%-82%로 차이가 있어서 표준물첨가법에 의한 브롬 측정의 불확도가 높았다. 따라서 ^{81}Br 동위원소를 시료용액에 첨가하여 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 동위원소비율을 측정하는 동위원소희석법을 적용하였으며, Br의 동위원소비율을 측정할 때 ICP-MS의 RF power를 기본값보다 높이고, 운반기체유량은 낮춤으로서 ArArH 분자이온에 의한 바탕값을 낮출 수 있었다. 동위원소희석법에서는 음이온교환수지를 사용하는 전처리 과정의 회수율 변동이 Br 측정값에 영향을 미치지 않아 측정결과의 RSD는 약 1.6%로 낮았다. 본 연구의 결과로 동위원소희석 질량분석법을 이용

하여 1000 $\mu\text{g/g}$ 염소 표준용액 중에 존재하는 불순물 브롬의 정확한 분석이 가능하였다.

참고문헌

1. M. Rose, P. Miller, M. Baxter, G. Appleton, H. Crews and M. Croasdale, *J. Environ. Monit.*, **3**, 361(2001).
2. X. Hou, C. Chai, Q. Qian, C. Li and K. Wang, *Fresenius J. Anal Chem*, **357**, 106(1997).
3. A. Seubert, G. Schminke, M. Nowak, W. Ahrer and W. Buchberger, *Journal of Chromatography A*, **884**, 191(2000).
4. A. Dudoit and S. A. Pergantis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 575(2001).
5. A. Seubert and J. Godfrey, Application Note, December, 18(2001).
6. A. R. Elwaer, C. W. McLeod and K. C. Thompson, *Analyst*, **123**, 981(1998).