한국환경위생학회지, 제26권 제4호(2000)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 26, No. 4, pp 75~81(2000)

해조류중 흔적량 망간의 전열원자흡수 분광광도법 정량을 위한 매트릭스 개선에 관한 연구

최종문† · 강동수*
동해대학교 소방안전관리학과
*동해대학교 환경공학과

Matrix Modification for Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Manganese in Seaweeds

Jong Moon Choi† and Dong Soo Kang*
Department of Fire Protection & Security Management, Tonghae University, Tonghae, Kangwon 240-150, Korea
**Department of Environmental Engineering, Tonghae University, Tonghae, Kangwon 240-150, Korea*
(Received 17 October 2000 ; Accepted 25 November 2000)

ABSTRACT

A matrix modification was studied for the determination of trace manganese in several seaweeds by electrothermal atomic absorption spectrophotometry(ETAAS). The type and quantity of modifiers were investigated to realize the efficient modification. Palladium was chosen as a single modifier. By the addition of palladium(5 μg/ml) to 2 ng/ml manganese solution, the temperatures were raised from 1,000°C to 1,200°C for the charring and from 2,100°C to 2,200°C for the atomization as well as the sensitivity and reproducibility were improved. With such optimum conditions, the trace amount of manganese in several seaweeds(laver, tangle and brown seaweed) could be determined by a calibration curve method, and good recoveries of more than 96% were also obtained in the samples in which a given amount of manganese was spiked. The detection limit of this method was about 0.048 ng/ml.

Keywords : matrix modification, manganese, seaweeds, electrothermal Atomic absorption spectrophotometry, palladium, calibration curve method

I. 서 론

산업의 발달은 인류의 삶을 풍요롭게 하였으나 우리의 환경을 전반적으로 악화시켰다. 지금까지는 자연의 자정능력으로 인해 폐해가 나타나지 않았지만 이제는 그 한계를 초과하게 되어 환경오염이란 인류가 통제하기 어려운 현실에 도달해 있다. 따라서 오염의 결과가 심각한 중금속의 경우 이에 대해 낮은 허용기준을 설정하는 등 효과적으로 대처를 하고 있지만 망간과 같이 만성적인 중독에 의해서만 신경계통의 질환을 야기하는 중금속들은 독성이 없거나 적은 것으로 잘못 판단되어 아직까지 규제대상이 되지 못하고 있다.[1] 앞으로는 망간에 대해 철저한 영향평가와 아울러 정확한 분석이 필요하다고 본다. 망간은 다른 금속과는 달리 광산 등에서 채광으로 얻기 보다는 해저 퇴적층의 망간괴에서 얻으므로 이미 해수 중에는 망간의 양이 많을 것이고, 해조류를 다량 섭취하는 우리의 식생활 문화로 인해 망간이 인체에 유입되어 신체 장기에 다량 축적되어 있을 가능성이 상당히 높다고 하겠다.

그러나 해조류 중 흔적량의 망간을 정량하기 위해서는 해수에 존재하는 다양한 염류로부터 야기되는 방해효과를 극복해야 한다. 이런 방해효과를 피하기 위해 사용하는 방법으로는 공침,[2] 재결정,[3] 용매추출,[4] 이온교환수지법[5] 등이 이용되지만 이 방법들은 실험 절차가 복잡하고, 시간이 많이 걸릴 뿐만 아니라 오염의 소지가 크기 때문에 효율성이 떨어진다. 따라서 직접 분석하는 것이 더 정확한 결과를 얻는데 유리하지만 이

†Corresponding author : Department of Fire Protection & Security Management, Tonghae University, Tonghae, Kangwon 240-150, Korea
Tel: 033-521-9900(229), Fax: 033-521-9407
E-mail: jonchoi99@orgio.net

미 언급한 바와 같이 다양한 염류에 의한 방해를 반드시 극복해야 한다.

지금까지 망간분석에 사용한 장비를 보면 ICP-AES나 ICP-MS 등 고가의 장비를 이용한 예가 있으나 보통의 실험실에 비치하기 어려울 뿐만 아니라 매트릭스가 복잡할 경우 시료도입부의 오염에 의한 기억효과로 인해 분석자체가 불가능하다는 문제가 있다. 그러나 흑연로를 이용한 전열 원자흡수 분광광도기를 이용한 분석법은 미량의 시료를 사용하고도 재현성과 감도가 탁월한 결과를 얻을 수 있고, 대부분의 분석실에 비치되어 있을 만큼 보편화되어 있어 각광을 받고 있다. 특히 매트릭스 개선법[6]이라는 실험절차가 간단하고 편리한 직접 분석법이 개발된 후 이 방법을 이용한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

이와 같은 매트릭스 개선법을 이용하여 시료에 흔적량 존재하는 망간을 분석한 예는 다음과 같다. Ediger[7]는 매트릭스가 복잡한 해수 시료를 분석할 때 질산암모늄을 사용하면 해수의 나트륨이온은 질산이온과, 염소이온은 암모늄이온과 반응하여 각각 질산나트륨과 염화암모늄이란 휘발성 화합물로 변하여 미리 제거되기 때문에 회화단계에서 연기가 발생하여 나타나는 높은 바탕흡수를 제거할 수 있다고 하였다. Tominaga 등[8]은 해수중 흔적량의 망간등을 분석할 때 아스코빈산을 개선제로 첨가하면 나트륨, 칼륨 및 염화철(III)의 방해를 줄일 수 있다고 보고하였다. Ohta 등[9]은 생체시료중 망간을 직접 분석할 때 몰리브덴 로를 이용하였다. Sturgen 등[10]은 염화나트륨 매트릭스에서 망간을 비롯한 8가지 원소를 분석할 때 L'vov 형태의 흑연로와 팔라듐을 개선제로 이용하여 실험하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 분석원소의 원자화 효율이 좋지 않거나 시료의 매트릭스가 복잡한 경우 개선제를 사용하지 않고 분석하면 재현성이 떨어져 정량하기가 까다롭기 때문에 다양한 염류가 존재하는 해수중 흔적량 존재하는 망간의 정량은 불가능하다고 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 아직까지 인체에 치명적 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있으나 장기간 신체에 축적되어 만성 신경계통질환을 야기하는 망간을 앞으로 규제 대상이 될 경우를 대비하여 신속정확한 분석방법을 확립하고자 이전 연구[11-13]를 바탕으로 실험하였다. 즉, 개선제로 가장 효율이 좋게 나타난 팔라듐을 매트릭스 개선제로 선택하여 수용액 중 흔적량 존재하는 망간을 전열 원자흡수 분광광도법으로 정량하였다. 이를 위해 우선 매트릭스 개선제로 첨가하는 팔라듐의 최적농도 조건과 이에 따른 망간의 회화 및 원자화 온도 변화를 포함한 가열 프로그램의 변화를 최적화하였다. 마지막으로 모든 측정조건이 최적화되면 응용시료로 해조류(김, 다시마, 미역)를 선택하여 본 연구의 타당성을 검토하였다.

II. 실 험

1. 시약 및 장비

본 실험에서 사용한 모든 시약들은 일급 이상의 것을 사용하였고, 수용액 제조에 사용한 증류수는일차 증류수를 Milli-Q system(Milli-Q system, Millipore Co., USA)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

망간 표준용액 미국 NIST(National Institute of Standard and Technology)의 10,000 μg/ml SRM (Standard Reference Material)(10% 질산 포함)을 탈염수로 묽혀 100 μg/ml 용액으로 만들어 갈색 유리병에 담아 보관하고, 필요할 때마다 용액을 탈염수로 묽혀 사용하였다.

팔라듐 표준용액 미국 Sigma-Aldrich 사의 원자흡수 분광광도법 분석용 1,000 μg/ml 표준용액을 사용하였다.

원자흡수 분광 광도기 HGA-400 프로그램장치를 결합시킨 원자흡수 분광광도기(Perkin-Elmer Model 2380)를 사용하였고, 기기 조건은 Table 1과 같다. 사용한 흑연로는 pyrolytically-coated graphite tube(Perkin-Elmer Co.)를 이용하였다. 시료용액은 micropipet (Gilson Co., p100)을 이용하여 10 μl 씩 수동으로 주입하였다.

2. 실험방법

시료용액의 제조 10 ml 부피 플라스크에 일정량의 망간 표준용액을 취하여 넣은 후 개선제로 팔라듐을 5 μg/ml가 되도록 가하고, 표선까지 탈염수로 묽혀 망간의 농도가 2 ng/ml 가 되도록 시료 용액을 제조하였다. 그리고 이 용액 10 μl를 micropipet으로 분취하여 흑연로에 주입하고, Table 2에 주어진 가열 프로그램으로 원자화시켜 흡광도를 3회 측정하여 이를 평균한 값을 이용하였다

Table 1. Instrumental operating parameters

Wavelength	279.1 nm
Slit width	0.7 nm
Lamp current	20 mA
Signal mode	Absorbance
Inert gas	Argon
Replicates	3
Tube type	Pyrolytically-coated tube

Table 2. Heating program

Step	Temp. (°C)	Ramp. time (sec)	Hold. time (sec)	Baseline (sec)	Read time (sec)	Stop flow (sec)
1	100	5	5			
2	X^a	X^a	X^a	9(X^b)		
3	X^a	X^a	3		X^a	4
4	2,700	3	3			

X^a: variable values according to the concentration of palladium modifier.
X^b : (Ramp time + Hold time)-1.

시료의 익힘과정 본 연구를 위해 사용하는 해조류 시료(김, 미역, 다시마)는 남해 지역에서 제조하여 시판되는 것을 직접 구입하여 잘게 썬 다음 100°C의 오븐에서 2일간 건조한 후 desiccator에서 실온으로 식혔다. 이를 화학 저울에서 1 g을 정확히 달아 케달 플라스크에 넣고, 진한 질산 5 m*l*와 과산화수소 5 m*l*를 넣고 가열하면서 고체 시료가 완전히 녹고, 투명한 용액이 될 때까지 두 가지 산화제를 번갈아 가하면서 익힘을 수행하였다. 용액을 실온까지 식히고, 100 m*l* 부피 플라스크에 넣어 탈염수로 표선까지 묽혀 시료를 제조하였다(만일 잔류물이 존재하면 다시 익힘을 수행하였다).

III. 결과 및 고찰

1. 개선제에 의한 회화 및 원자화 온도의 변화

이전 연구 결과[11-13]에 의하면 분석원소에 대해 적당한 개선제를 사용하면 분석원소의 물리적 성질이 변화하여 뚜렷한 개선 효과가 나타나는 것을 알 수 있다. 그런데 본 연구에서 고려하는 망간은 휘발성 원소가 아니므로 매트릭스 개선제를 사용하지 않더라도 회화단계의 온도는 대략 1,000°C가 가능하므로 낮은 온도에서 미리 휘발하는 손실이 발생하지 않는다. 그러나 단순히 분석원소의 특성이 비휘발성이라는 점 때문에 시료의 매트릭스에서 야기되는 영향으로부터 자유로울 수 없다. 즉, 시료의 매트릭스가 휘발성이라면 분석원소가 함께 휘발할 가능성이 있고, 또 해수처럼 매트릭스가 복잡하여 고온에서 장시간 회화(charring 또는 ashing)를 진행시킨 다면 분석원소의 손실이 발생할 지도 모르며 또 분석결과의 재현성에 치명적인 문제를 야기할 가능성이 크다. 따라서 이런 문제점을 보완하기 위해 매트릭스 개선제의 사용은 반드시 필요하다. 본 연구에서는 개선제로 팔라듐을 사용하여 개선제를 사용하지 않았을 때와 비교하여 시료의 매트릭스를 파괴하고 보다 많은 원자화를 유도하기 위한 회화 및 원자화 온도의 변화에 대해 고려하였다.

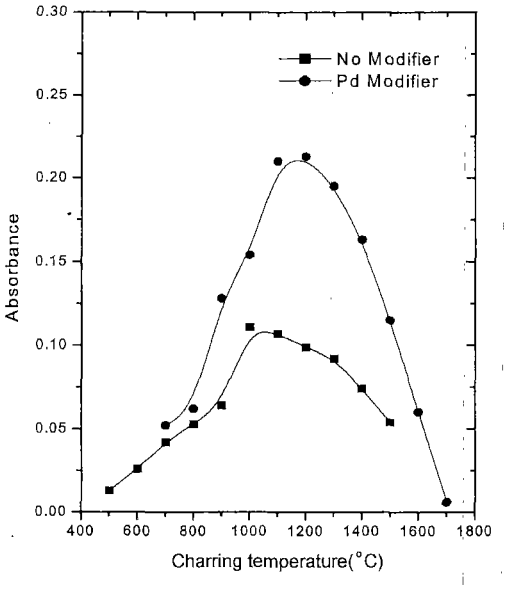

Fig. 1. The effect of matrix modifier on the charring temperature of manganese. The absorbances were measured at the atomization temperature of 2,200°C (Concentration : Mn 2 ng/m*l*, Pd modifier 5 μg/m*l*).

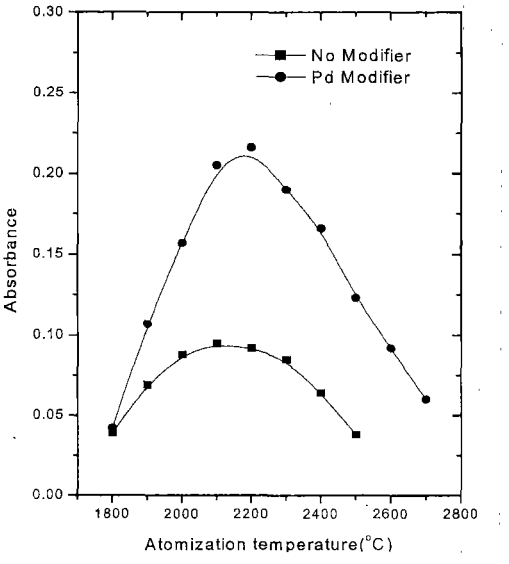

Fig. 2. The effect of matrix modifier on the atomization temperature of manganese. The absorbances were measured at the optimum charring temperature according to the type of modification (Concentration : Mn 2 ng/m*l*, Pd modifier 5 μg/m*l*).

우선 실험방법에서 제안한 절차에 따라 개선제를 혼합시키지 않고 제조한 것과 개선제를 혼합(팔라듐의 농도 : 5 μg/ml)한 시료용액을 사용하여 망간의 회화 온도와 원자화 온도 및 흡광도가 어떻게 영향을 받는 가를 검토해 보았다(Fig. 1, 2).

그 결과, Fig. 1에서 보듯이 개선제를 사용하지 않은 망간만 존재하는 경우에도 최고의 흡광도를 주는 회화 온도는 약 1,000℃로 나타났다. 1,000℃ 정도의 회화온도라면 보편적인 매트릭스에 대해서는 일반적으로 충분히 사용할 수 있는 정도의 고온이지만 시료의 매트릭스는 분석자가 임의로 선택할 수 있는 것이 아니므로 어떤 매트릭스에서도 적용시킬 수 있는 회화 온도가 선택되어야 한다. 특히 본 연구에서와 같이 응용시료로 해조류를 선택하게 되면 다양한 염류로 인해 800~1,000℃에서 심한 연기를 발생하여 상대적으로 바탕흡수가 높아지는 결과를 초래하므로 검출한계를 높이는 문제를 야기할 수 있다. 그런데 개선제인 팔라듐이 첨가되면 망간의 회화온도가 200℃ 정도 더 고온으로 증가하였고, 감도 역시 약 2배 정도 증가함을 알 수 있었다. 이는 이전의 연구결과[14]에서 나타난 것처럼 분석 원소인 망간과 개선제인 팔라듐이 합금을 형성하여 물리적 성질을 변화시켜 지연효과가 나타날 뿐만 아니라 원자화 효율도 증가시킨다고 볼 수 있다.

또 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 개선제가 없을 경우 최고의 흡광도를 주는 원자화 온도는 2,100℃이지만 개선제가 첨가되면 2,200℃로 100℃ 더 고온으로 증가하였고, 감도 역시 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 이것 역시 망간과 개선제인 팔라듐이 합금을 형성하여 망간의 물리적 성질이 변화[14]했기 때문으로 생각된다.

따라서 개선제를 사용하지 않고 망간을 분석할 때 회화 온도는 1,000℃, 원자화 온도는 2,100℃로 하였고, 개선제로 팔라듐을 5 μg/ml 사용한 경우는 회화 온도 1,200℃, 원자화 온도는 2,200℃로 하여 실험하였다.

2. 가열 프로그램의 변화

본 연구는 전열 원자흡수분광법으로 망간을 쉽고, 정확하게 분석하기 위해 팔라듐 개선제를 사용하여 분석할 수 있는 최적 조건을 구하는 것이므로 개선제가 사용되면 가열 프로그램의 조건이 변화할 수 있어 이에 대한 조사해 보았다.

특히 이런 검토를 하면 실제 분석에 직접 응용할 수 있는 유용한 결과가 나타날 것으로 예측되어 분석 단계에서 가장 문제가 되는 회화 및 원자화 단계의 온도까지 올리는 시간(ramping time)과 이 온도에서 지속하는 시간(holding time), 그리고 원자화 단계에서 일정시간 후 흡광도를 측정하는 시간(reading time)만을 검토하였다. 그 외에 건조단계(용매를 제거하는 단계)와 원자화 단계의 지속시간, 기억효과를 제거하기 위한 소각단계에 대한 고려는 하지 않았다. 다만 이때 개선제를 사용하지 않은 경우 회화 온도는 1,000℃, 원자화 온도는 2,100℃, 개선제를 사용할 경우는 각각 1,200℃, 2,200℃로 하고 실험하였다. 그런데 이에 대한 예비실험 결과 시간에 따른 망간의 흡광도 변화는 개선제의 사용유무에 관계없이 감도의 차이만 있을 뿐 경향성의 차이는 없었으므로 그림에는 팔라듐 개선제를 사용한 결과만을 표시하였다.

먼저 매트릭스의 제거와 원자화 효율을 높이기 위해 필요한 회화 온도 상승시간에 대한 것은 1초에서 30초까지 고려해본 결과 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 4초까지는 증가하였으나 이후 일정한 흡광도를 나타내었다. 이는 망간의 상대적인 비휘발성 때문으로 예상되며 시료의 매트릭스에 따라 회화 온도까지 올리는 시간을 분석에 유리하게 선택할 수 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 분석 결과의 정확도에 영향을 주지 않는 범위에서 가능한 분석시간의 단축을 위해 상승시간을 5초로 선택하였다.

원하는 회화 온도에 도달한 후 이 온도를 지속하여 매트릭스를 파괴하기 위해 필요한 시간을 1초에서 30초까지 고려하였다(Fig. 4). Fig. 4에서 볼 수 있듯이

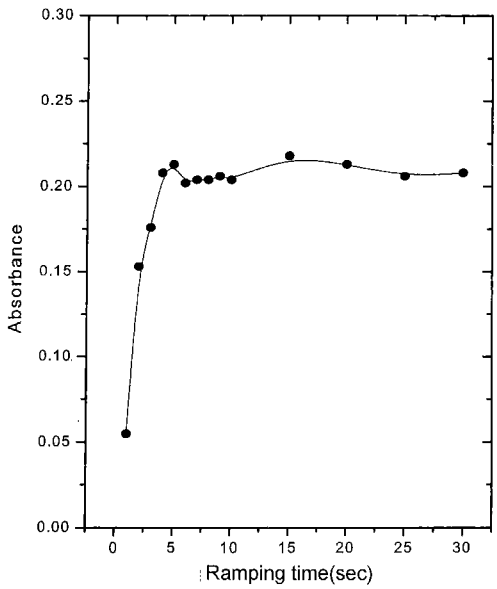

Fig. 3. The effect of ramping time for Mn absorbance at the charring step (Concentration : Mn 2 ng/ml, Pd modifier 5 μg/ml).

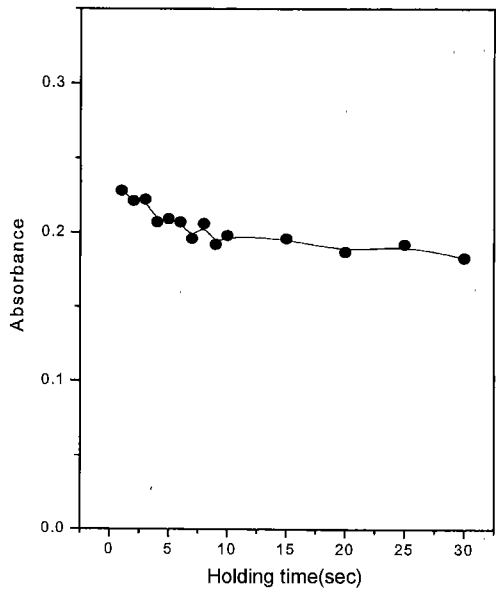

Fig. 4. The effect of holding time for Mn absorbance at the charring step (Concentration : Mn 2 ng/ml, Pd modifier 5 μg/ml).

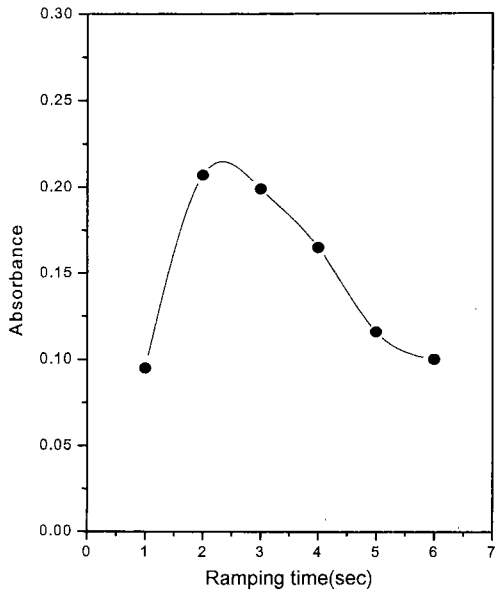

Fig. 5. The effect of ramping time for Mn absorbance at the atomization step (Concentration : Mn 2 ng/ml, Pd modifier 5 μg/ml).

지속시간에 대해서 망간의 흡광도는 15초까지는 거의 일정한 값을 주었으나 이후 서서히 감소하는 경향을 보여 주었다. 이 경향 역시 시료의 매트릭스에 따라 지속시간을 다양하게 변화시킬 수 있으므로 상승시간의 선택에 대해 고려한 것처럼 지속시간을 5초로 선택하여 실험하였다.

가열 프로그램 중 분석결과에 가장 큰 영향을 주는 단계는 역시 원자화 단계일 것이다. 따라서 원자화 상승시간이 지나치게 짧아지면 원자화 효율이 나빠져 흡광도의 재현성이 나쁜 결과를 얻게 된다. 그러나 반대로 상승시간이 너무 길게 되면 최적 온도에 도달하기 이전에 대부분의 망간원자는 이미 원자화가 진행되어 측정된 흡광도는 작아질 것이다. Fig. 5에는 원자화 온도까지 올리는 시간을 1초에서 6초까지 고려한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 원자화 온도 상승시간은 2초에서 가장 높은 흡광도를 주었고, 이후 급격히 흡광도가 감소하는 현상을 관찰하였다.

마지막으로 흡광도 측정시간을 0초에서 3초까지 고려한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 원자화 온도에 도달하는 순간이 최대 흡광도를 나타내었고 그 이후에는 급격히 흡광도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 원자화 온도에 도달하는 순간 존재하는 망간이 모두 원자화되는 것으로 원자화 효율이 0초에서 가장 좋은 것을 알 수 있었다.

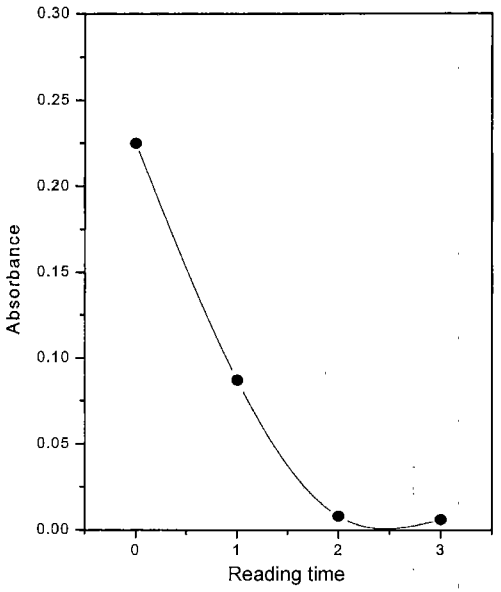

Fig. 6. Reading time effect of Mn absorbance at the atomization step (Concentration : Mn 2 ng/ml, Pd modifier 5 μg/ml).

따라서 가열프로그램은 회화 온도에 도달하는 시간은 5초, 지속시간 5초, 원자화 온도에 도달하는 시간은 2초, 흡광도 측정은 0초에서 수행하였다.

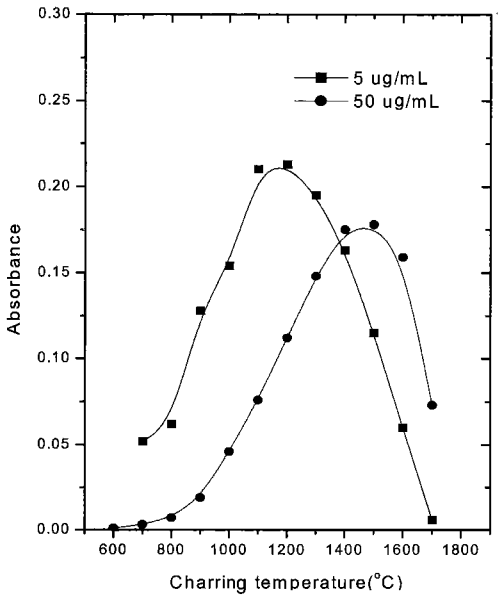

Fig. 7. Concentration effect of Pd modifier on the charring temperature. The absorbances were measured at the optimum atomization temperature according to the concentration of Pd modifier (Concentration : Mn 2 ng/ml).

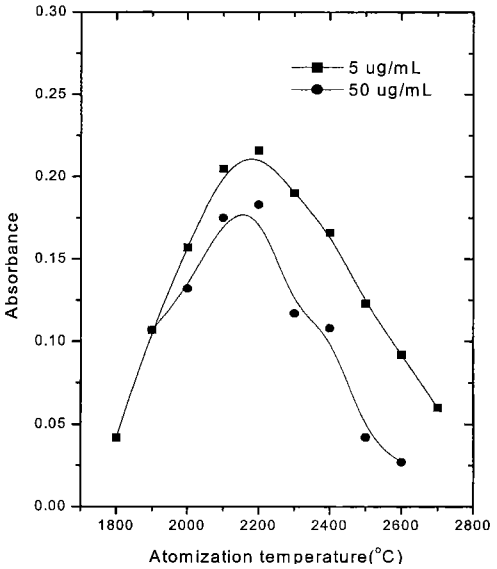

Fig. 8. Concentration effect of Pd modifier on the atomization temperature. The absorbances were measured at the optimum charring temperature according to the concentration of Pd modifier (Concentration : Mn 2 ng/ml).

3. 팔라듐 농도에 따른 흡광도의 변화

Schlemer 등[15]의 보고에 의하면 개선제를 이용한 분석방법에서는 사용하는 개선제의 농도가 증가할수록 회화 및 원자화 온도가 증가하는 등 개선효과는 사용하는 개선제의 농도에 비례해서 나타난다고 하였다. 하지만 사용하는 개선제의 농도가 증가할수록 지연효과로 인한 흡광도 감소와 지나친 고온으로 인해 흑연로의 수명을 단축시키는 경향 뿐만 아니라 개선제에 의한 기억효과가 나타날 수도 있으므로 적당한 양을 사용해야 한다.

따라서 팔라듐 개선제의 농도를 5, 50 μg/ml 를 사용하여 각각 회화 및 원자화 온도의 변화를 고찰하였다(Fig. 7, 8).

Fig. 7과 8에서 볼 수 있듯이 Schlemer 등[15]이 언급한 것과 같이 팔라듐의 농도가 50 μg/ml 가하면 5 μg/ml 때 보다 원자화 온도의 변화없이 회화 온도만 약 300°C 증가함을 볼 수 있었지만 흡광도는 감소하는 결과를 얻었다. 이는 이미 서론에서 언급한 것처럼 팔라듐이 분석원소인 망간과 합금을 형성하여 물리적 성질이 변화한 결과[14]로 생각된다. 그런데 개선제인 팔라듐의 농도를 5 μg/ml로 선택해도 회화 온도 1,200°C, 원자화 온도 2,200°C를 주므로 이를 실제 보편적인 시료에 적용하더라도 문제가 없을 것으로 예상된다.

4. 실제 시료에의 응용

이상과 같이 검토한 최적 조건을 바탕으로 실제 시료에 적용시킬 수 있는 지를 알아보기 위해서 10 ml 부피 플라스크에 농도가 0.1~2 ng/ml까지 망간을 가하고, 이에 개선제를 가하지 않거나 개선제로 팔라듐을 5 μg/ml 되게 가하여 표준 용액을 준비하고, 망간의 흡광도를 측정하여 흔적량 망간 분석을 위한 검정곡선을 작성하였다.

작성된 검정곡선에서의 직선성은 개선제를 사용하지 않은 때에는 직선성이 r = 0.93으로 재현성이 좋지 않아 응용시료 분석에 이용할 수 있는 정도는 아니었다.그러나 개선제로 팔라듐을 5 μg/ml 사용할 때에는 직선성은 r = 0.999로 대단히 좋은 것으로 보여 주었다(Fig. 9). 또 검정곡선으로부터 바탕흡수 신호에 대한 표준편차의 3배에 해당하는 흡광도로 구한 검출한계는 개선제를 사용하지 않았을 때는 재현성이 좋지 않아서 구할 수 없었고, 개선제를 사용할 때는 0.048 ng/ml로서 시료중 극미량 존재하는 망간을 충분히 검출할 수 있을 것으로 판단된다.

끝으로, 본 실험방법의 응용성을 보기 위해 해조류에 극미량 존재하는 망간을 정량하였다. 우선 실험방법에서 제안한 것과 같이 익힘을 수행한 시료를 일정량 취

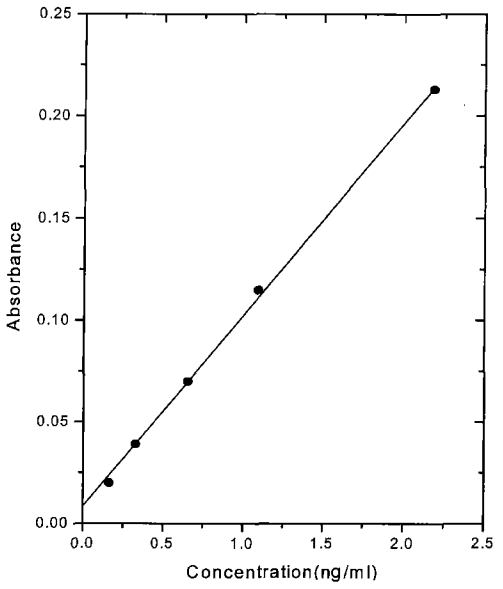

Fig. 9. Calibration curve.

Table 3. Analytical results of manganese in real samples

Unit : μg/m*l*

Sample	Spiked	Found	Recovery(%)
Laver	0	5.49	
	3	8.67	106
Tangleweed	0	2.27	
	3	5.33	102
Brown seaweed	0	0.21	
	1	1.17	96

하여 팔라듐 개선제를 가한 후 분석한 결과를 Table 3에 수록하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 김에서는 5.49, 다시마는 2.27, 미역에서는 0.21 μg/m*l*이 검출되므로서 예측했던 것보다 해조류에는 비교적 많은 양의 망간이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 결과의 신뢰도를 평가하기 위해 실제 시료에 기지의 양을 첨가하여 회수율을 측정해 본 결과 96% 이상의 회수율을 얻을 수 있었다. 이로서 본 연구에서 제시한 방법은 여러 시료중 흔적량 존재하는 망간을 정확히 분석할 수 있는 방법으로 널리 응용이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1) 나규환, 이장훈, 이종화, 정명규, 감상규, 황갑수 공저 : 환경독성학 개론, 동화기술, p. 279, 1997.

2) Boyle, E. A. and Edmond, J. M. in "Analytical Methods in Oceanography", T. R. P. Gibb, Jr., Ed., *Adv. Chem. Ser.*, **147**, 44, 1975.

3) 김영상, 최종문 공역 : 흔적량 무기분석을 위한 농축기술, 자유아카데미, p. 78, 1995.

4) Hassan, S. S. M.: "Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry", Ellis Horwood Ltd., p. 272, 1984.

5) Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Desaulniers, A., and Russell, D. S.: Determination of Iron, Manganese, and Zinc in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.*, **51**(14), 2364-2369, 1979.

6) 김영상, 최종문, 최희선 : 흑연로 AAS에서 흔적량 준금속의 분석을 위한 매트릭스의 개선, 화학세계, **32**(11), 1161-1168, 1992.

7) Ediger, R. D.: Atomic Absorption Analysis with the Graphite Furnace using Matrix Modification, *At. Absorpt. Newsl.*, **14**, 127-130, 1975.

8) Tominaga, M. and Umezaki, Y.: Evaluation of Interference Suppressors in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **148**, 285-291, 1983.

9) Ohta, K., Itoh, S., Kaneco, S., and Mizuno, T.: Direct Determination of Manganese in Biological Materials Using Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with a Molybdenium Tube Atomizer, *Anal. Sci.*, **8**, 423-426, 1992.

10) Sturgeon, R. E., Willie, S. E., Luong, V. T. and Berman, S. S.: Application of Platform and Palladium Modification Techniques with Furnace Atomization Plasma Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 19-23, 1991.

11) Choi, J. M., Choi, H. S., and Kim, Y. S.: Matrix Modification for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Volatile Elements(I). Determination of Trace Lead by Graphite Furnace Atomization, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**(3), 204-212, 1995.

12) Choi, H. S., Choi, J. M., and Kim, Y. S.: Matrix Modification for Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Volatile Elements(II). Determination of Trace Grmanium by Electrothermal Atomization, *J. Kor. Chem. Soc.*, **40**(2), 109-116, 1996.

13) Kim, Y. S., Choi, J. M., and Kim, Y. M.: Matrix Modification for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Volatile Elements(III). Trace Bismuth, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**(4), 435-442, 1995.

14) Kim, Y. S. and Choi, J. M.: X-Ray Diffractometric Study on Modification Mechanism of Matrixes for Electrothermal AAS Determination of Volatile Lead and Bismuth, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **21**(1), 56-60, 2000.

15) Schlemmer, G. and Welz, B.: Palladium and Magnesium Nitrates, a more Universal Modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Spectrochim. *Acta*, **41B**, 1157-1165, 1986.