

## 극미량성분 정량을 위한 Collision/Reaction Cell ICP-MS의 분석적 응용

조성일\* · 지상운 · 김용하 · 민영근 · 김영상<sup>1</sup>

KT&G 중앙연구원, <sup>1</sup>고려대학교 자연과학대학 신소재화학과  
(2006. 10. 17. 접수, 2006. 10. 18. 승인)

### Analytical application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace elements

Sung-Eel Cho\*, Sang-Un Ji, Yong-Ha Kim, Young-Keun Min and Young-Sang Kim<sup>1</sup>

KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea

<sup>1</sup>Department of Advanced Material Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received October 17, 2006; Accepted October 18, 2006)

#### 1. 서 론

유도결합 플라즈마 질량분석법(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)은 1980년대<sup>1</sup> 초반에 처음으로 상업용 ICP-MS가 소개된 이후로 현재까지 괄목할 만한 발전을 거듭하고 있으며 환경, 지질, 생화학, 의학 그리고 최근에는 반도체 분야에서 반도체 제작에 사용되는 고순도 시약 및 고순도 소재의 품질관리를 위해 광범위하게 활용되고 있다. 과거의 ICP-MS의 발전과정을 살펴보면 1970년대 후반부터 1980년대 초반까지는 초기 ICP-MS의 평가와 실용화 단계이었으며, 80년대 후반에는 상업용 사중극자(Quadrupole) ICP-MS가 도입되면서 활발한 연구가 시작되었다. 90년대 초반에는 분광학적 간섭(spectral interferences)에 대한 관심과 감도(sensitivity)의 향상<sup>2-5</sup>을 토대로 90년대 중반에 들어 ion trap,<sup>6,7</sup> time-of-flight,<sup>8,9</sup> ion cyclotron resonance,<sup>10</sup> quadrupoles in higher stability regions<sup>11-13</sup> 및 multi-collector sector<sup>14-16</sup>와 같은 질량 분석기들이 도입되었다. 그리고 최근 10년간은 glow-discharge mass spectrometry와 ICP-MS 기술

에서 여전히 존재하는 분광학적 간섭(spectral interference)을 줄이거나 제거할 수 있는 반응 기체를 이용한 충돌/반응 셀(collision/reaction cell, CRC) 기술이 활발한 연구되면서 유도결합 플라즈마 질량분석법의 새로운 전환기를 맞이하고 있다.

ICP-MS 기술은 다원소 동시분석과 낮은 검출한계 및 동위원소 비를 측정할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 여전히 극미량의 성분을 정량함에 있어서 많은 원소들이 스펙트럼 간섭(<sup>52</sup>Cr에 대한 <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C, <sup>54</sup>Mn에 대한 <sup>40</sup>Ar<sup>14</sup>N, <sup>56</sup>Fe에 대한 <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O, <sup>80</sup>Se에 대한 <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar 등)에 의해 정확한 정량이 어려운 실정이다<sup>17</sup>. 이러한 스펙트럼 간섭에는 같은 질량을 갖고 있는 동위원소들로부터 발생하는 동중 겹침(isobaric overlap, <sup>114</sup>Sn<sup>+</sup>, <sup>114</sup>Cd<sup>+</sup>)과 다량의 공존원소에 의해 생성되는 분석대상 화학종과 동일한 질량을 갖는 다원자 화학종(polyatomic species)에 의한 간섭(예, <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>, <sup>75</sup>As<sup>+</sup>)이 주를 이룬다. 이러한 다원자 화학종에 의한 간섭은 아르곤 플라즈마로부터 이온들의 결합(예, <sup>40</sup>Ar<sup>2+</sup>, <sup>80</sup>Se<sup>+</sup>), 시료 용액(예, <sup>40</sup>Ar<sup>10</sup>O<sup>+</sup>, <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>)이나 시료 매질(예, <sup>40</sup>Ar<sup>23</sup>Na<sup>+</sup>, <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>)에 의해 발생되며 현재까지 이러

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-866-5409 Fax : +82-(0)42-866-5544

E-mail: chosi33@ktng.com

한 간섭을 줄이기 위해 Cool Plasma 기술,<sup>18</sup> High Resolution Mass Analyzer, 그리고 이원자 동중 겹침 이온들(diatomic isobaric ions)의 형성을 최소화하기 위한 변형된 플라즈마 가스 기술 등이 활용되고 있다.<sup>19,20</sup> 이러한 기술들은 몇몇의 경우에 대단히 중요하게 활용이 되었지만 일반적인 미량분석에서는 결점을 갖는다. Cool plasma conditions의 경우에는 반도체 산업에서 폭넓게 사용되고 있지만 다양하고 고농도의 매질 시료의 경우 매질의 분해 효율이 떨어져 이온화된 분석원소의 신호가 감소함으로써 분석원소들이 낮은 수준으로 존재할 경우에만 적절하게 이용될 수 있다. 혼합 가스 플라즈마 기술은 플라즈마 안으로 주입되는 가스에 의해 새롭게 생성되는 다원자 화학종에 의한 간섭을 유발한다. High resolution mass spectrometers는 사중극자 ICP-MS와 비교하여 가격이 비싸며 작동하는데 복잡하고 다원자 화학종의 간섭을 완전히 제거하기 위해서는 약 10,000 m/Δm 이상의 질량 분해능을 갖추어야 한다.<sup>21</sup>

Collision/reaction cell(CRC) 기술은 유기 질량분석 분야에서 질량분석기 앞에 가스가 채워진 multi pole cell을 위치시켜 가스와 이온/분자간의 상호반응에 의해 쪼개진 분자 이온들의 구조와 정보를 확인할 목적으로 연구되었다.<sup>22</sup> 그러나 현재에는 이러한 연구의 새로운 전환으로 플라즈마를 이온 원으로 하는 ICP-MS 분야에서 간섭 분자이온의 제거를 위한 목적으로 활용되고 있다. 현재 CRC가 장착된 상업용 ICP-MS는 Platform(MicroMass), Elan DRC(PerkinElmer SCIEX), 7500c(Agilent) 및 ExCell(ThermoElemental) 등이다. 그리고 최근에는 Hieftje 등이 octopole collision cell과 time of flight 질량분석기를 이용하여 향상된 분석결과를 얻은 연구결과를 발표하였다.<sup>23</sup> 이러한 CRC의 기술은 아르곤과 매질에서 발생하는 간섭 이온이나 분자들을 현저하게 감소(<10<sup>6</sup>~10<sup>9</sup> cps)시킨다. 이러한 효과는 CRC 안에 주입되는 반응 가스와 분자/이온들이 충돌과 반응에 의해 간섭 이온이나 분자들의 에너지 감소가 이루어지며, intermediate lens의 potential barrier와 multipole의 dc bias의 조절을 통해 낮은 운동에너지를 갖는 이온/분자들을 제거한다.<sup>24,25</sup> 현재까지 다양한 반응 가스에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 연구를 기초로 간섭 효과들을 제거함으로써 정확한 극미량 분석에 활용되고 있다.

따라서 본 총설에서는 과거 10년간 활발히 연구되고 있는 CRC-ICP-MS에 대한 일반적인 원리와 현재

까지 출판된 논문을 기초로 각 분야의 분석에 응용된 사례를 열거하고 본 CRC-ICP-MS 기술의 분석적 응용성을 소개하고자 한다.

## 2. Collision/Reaction Cell Technique의 이론

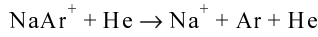
원자질량분석법에서 CRC 기술은 1980년대 후반에 들어 처음으로 GD-MS<sup>26</sup>와 ICP-MS<sup>27,28</sup>에 동시에 보고 되었으며, 이러한 발전은 organic mass spectrometry와 ion physics/chemistry 분야에서 collisional induced dissociation(CID)에 대해 수년 간 연구해온 결과라고 볼 수 있다. 초기의 plasma source MS 연구자들도 collision/reaction processes를 이용하여 간단하게 간섭 이온들을 쉽고 효과적으로 제거할 수 있다는 믿음에서 시작되었다.

그럼 과연 collision/reaction cell(CRC)이란 무엇인가? CRC 기술은 ICP-MS 장비의 기본적인 골격은 유지하면서 interface와 quadrupole mass analyzer 사이에 multi-pole ion guide(쌍을 이루는 금속봉으로 이루어져 있음)가 포함된 셀을 위치시켜 그 안으로 반응가스를 주입하면서 압력이 가해져 셀 안으로 주입되는 이온들과 충돌/반응이 발생된다. 이러한 과정을 통해 간섭을 유발하는 화학종의 변형과 운동에너지의 변화가 일어나게 되며 결국 질량분석기 안으로 주입되지 못하고 제거된다.

셀 안에서 이온들과 가스 분자들 사이의 상호작용은 현재까지 다음과 같은 세 가지의 반응에 의해 설명되어지고 있다. 첫 번째는 이온과 분자들이 반응(ion/molecule reaction)으로 전하 전달(charge transfer)이나 이온 또는 원자의 전달(ion or atom transfer), 두 번째는 충돌에 의한 해리(collisinal dissociation), 마지막으로 kinetic energy discrimination(KED)으로 나눌 수 있다.

### 2.1. 충돌에 의한 해리(Collisinal Dissociation)

셀 안에서 모든 분자들과 이온들의 상호작용은 충돌과정을 통해 이루어지며 이러한 충돌에 의해 에너지 전달(energy transfer)되고 분자화학종들의 토막내기(fragmentation)와 같은 반응이 이루어진다. 일반적인 충돌에 의한 토막내기는 화학종이 갖는 해리에너지(dissociation energy)보다 충돌에 의한 에너지(collision energy)가 클 때 이루어지며 다음과 같은 관계식으로 설명될 수 있다.



$$E_{\text{cm}} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_{\text{lab}} > D_0(\text{Na}^+ - \text{Ar})$$

식에서,  $\text{NaAr}^+$ : polyatomic ion;  $E_{\text{lab}}$ : kinetic energy;  $E_{\text{cm}}$ : collision energy;  $D_0(\text{Na}^+ - \text{Ar})$ : dissociation energy,  $m_1$ : mass of ion,  $m_2$ : mass of gas molecule

위의 관계식에서 반응가스로 헬륨(He)을 사용할 경우  $\text{NaAr}^+$ 의 해리에너지(0.2 eV)보다 헬륨에 의한 충돌에너지가 크므로 다원자 화학종의 분열이 이루어진다. 이러한 원리로  $^{63}\text{Cu}$ 의 분석 과정에서 발생하는 다원자 화학종의 간섭을 제거하는데 사용되어졌다. 이러한 충돌 과정에 의한 간섭의 제거는 다음과 같은 다원자 화학종의 해리에너지와 반응가스 원자에 의한 충돌에너지의 비고를 통해 적절하게 응용할 수 있으며 아래의 표에 해리에너지와 충돌에너지를 정리하였다.

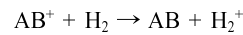
## 2.2. 이온-분자 반응(Ion-Molecule Reaction)

두 번째 셀 안에서의 반응으로 이온과 분자간의 반응을 들 수 있다. 이러한 ion-molecule chemistry에 의한 reaction cell에 대한 접근은 1989년 Douglas와 Rowan 및 Houk가 시도하였다.<sup>26-28</sup> 다양한 형태의 ion-molecule reaction gas들이 존재하지만 ICP-MS나

GD-MS에서 간섭을 감소시키는데 중요한 역할을 하는 gas는 상대적으로 적다. 그리고 발전된 reaction chemistry를 설명하기 위해서는 thermodynamic, kinetics을 고려해야한다. Tanner와 그의 연구자들<sup>29</sup>은 ICP-MS에서 reaction thermodynamic과 kinetic에 대해서 심도있게 연구하였으며, ion thermochemistry의 기초적인 측면은 Lias와 그의 공동 연구자들<sup>30</sup>에 의해 연구되었다. 말하자면, 반응들은 사용되는 반응조건 하에서 열역학적으로 고려되어야한다. 즉, 반응들은 발열반응이어야 한다.

Elemental mass spectrometry에서 중요하고 유용한 반응의 형태는 다음과 같이 열거할 수 있다. Charge transfer, atom transfer, adduct formation 또는 condensation reaction 등이다.

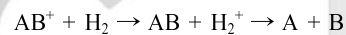
### Charge Transfer



### Atom Transfer



### Adduct formation



Charge transfer의 경우 전하를 가진 화학종이 강하

Table 1. Bond Dissociation and Collision Energy and Helium Cell Gas

Diatomic ion	Isobaric element	Mass[amu]	Dissociation energy[eV]	Collision energy at $E_{\text{lab}} = 17 \text{ eV}$
$\text{N}_2^+$	Si	28	8.78	2.13
$\text{CO}^+$	Si	28	8.35	2.13
$\text{O}_2^+$	S	32	6.66	1.89
$\text{ArH}^+$	K	39	3.4 - 4.04	1.58
$\text{ArC}^+$	Cr	52	0.75 - 0.93	1.21
$\text{ArN}^+$	Fe	54	1.9 - 2.2	1.17
$\text{ArO}^+$	Fe	56	0.31 - 0.68	1.13
$\text{Ar}_2^+$	Se	80	1.24 - 1.33	0.81
$\text{ClO}^+$	V	51	4.65	1.24
$\text{CaO}^+$	Fe	56	3.57	1.13
$\text{NaAr}^+$	Cu	63	0.2	1.01
$\text{MgAr}^+$	Zn	64	0.16	1.00
$\text{ArCl}^+$	As	75	0.72 - 2.2	0.86
$\text{CaAr}^+$	Se	80	0.1	0.81
$\text{SrO}^+$	Ru, Pd	104	4.88	0.63
$\text{ZrO}^+$	Ag	107	7.85	0.61
$\text{BaO}^+$	Sm, Gd	154	4.1 - 5.6	0.43
$\text{LaO}^+$	Sm, Gd	154	8.23	0.43
$\text{CeO}^+$	Gd	156	8.3 - 8.5	0.43

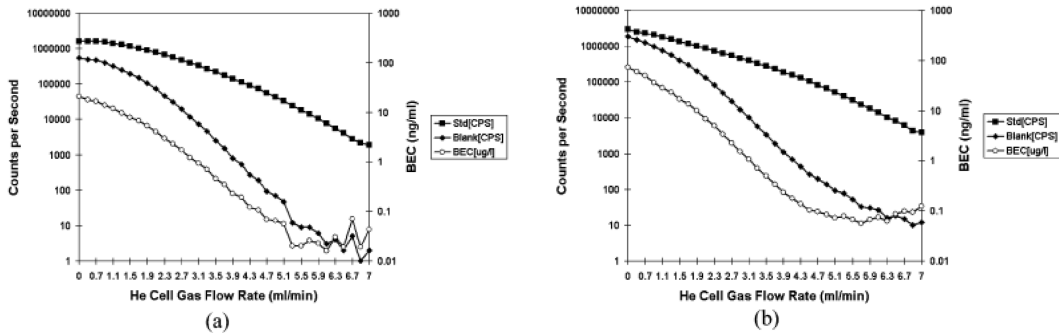


Fig. 1. Attenuation of matrix polyatomic ions in blank and spiked matrix of 1% Cl and 1% C by the flow of He cell gas. (a)  $\text{ClO}^+$  overlaps on V at mass 51 and (b)  $\text{ClOH}^+$  and  $\text{ArC}^+$  overlaps on Cr at mass 52.

게 반응하는 수소에 근접하여 있을 경우 전하가 이동하게 되며 반응 화학종은 전하를 잃게 되고 따라서 진공 시스템에 의해 질량분석기로 진입하지 못하고 제거되게 된다. Atom transfer는 간섭 화학종에게 수소를 첨가하여 환원시킴으로써 중성화되어 새로운 화학종이 생성되며 이후에 energy discrimination에 의해 제거된다. 세 번째 반응은 첨가 반응으로 앞에서 언급한 초기의 반응에 의해 많은 중성 화학종들이 생성되고 이러한 새로운 화학종들은 셀 안에서 불안정한 상태로 존재하여 빠르게 단일 원소로 붕괴된다. 이와 같이 셀 안에서 반응가스와의 반응에 의해 새로운 화학종이 생성되거나 붕괴되는 과정을 통해 간섭화학종의 제거가 이루어진다.

셀에서 생성된 새로운 간섭이온들이 질량분석기로 주입되기 전에 제거하는 방법으로 일반적으로 kinetic energy discrimination(KED) 방법이 많이 사용된다. KED는 질량분석기와 셀 사이에 potential barrier를 이용한다. 이것은 셀의 dc offset potential을 analyzing quadrupole보다 어느 정도 낮게 설정함으로써 작동된다. ICP 내의 빔 이온들은 그들 고유의 운동에너지(kinetic energy)와 궤도를 갖고 있으며 반면에 셀 안에서 생성된 이온들은 일반적으로 더 낮은 운동에너지와 off-axis 궤도를 갖는다. 셀 안에서 생성된 더 낮은 에너지의 이온들은 potential barrier를 극복하지 못하며 결국은 analyzing quadrupole 안으로 주입되지 못한다. 이러한 응용은 quadrupole의 low mass cut-off을 상승시키고 high mass stability edge는 더 낮추었다. 또한 이것은 quadrupole field 안에서 안정된 질량의

2.3. Kinetic Energy Discrimination(KED)

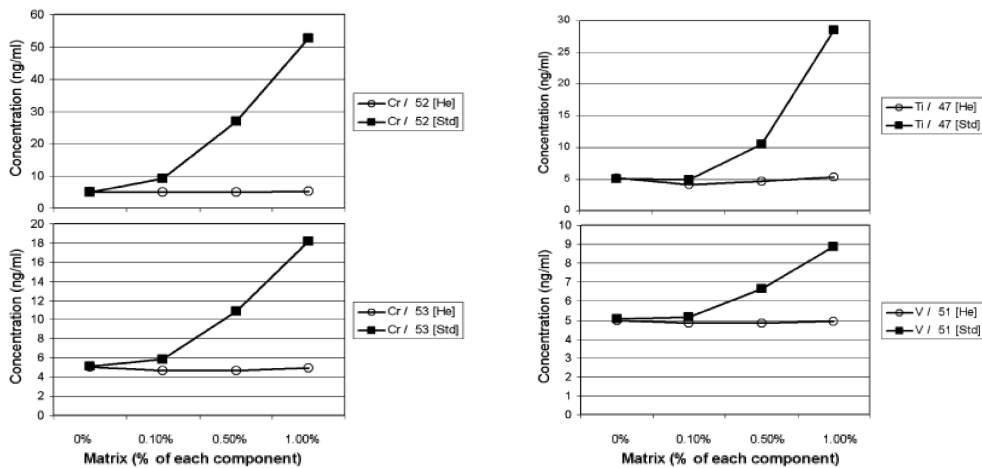


Fig. 2. Measured concentrations (ng/mL) of trace elements in variable matrices in which 5 ng/mL of He cell gas spikes for trace elements. Open circle : addition of He cell gas; Closed square : standard (without cell gas) mode. Matrix component :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl and 1-butanol..

Table 2. Reagent gases used in collision/reaction cell ICP-MS

Collision gases : He, Ne, Xe
Charge exchange gases : H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Xe, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>
Oxidation reagent gases : O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO, CO <sub>2</sub>
Reduction reagent gases : H <sub>2</sub> , CO
Other reaction (adduction) gases : CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> F, SF <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> OH

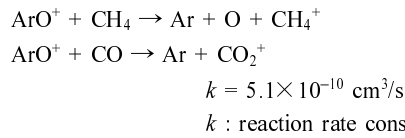
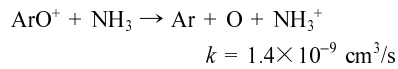
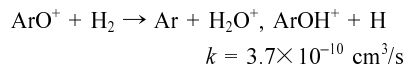
좁은 창(narrow window)을 생성하였다. 추가적인 rf frequencies의 응용은 mass filter devices에도 적용되었다. Yamada 등<sup>31</sup>은 반응가스로 He를 사용하고 collision 이후에 KED에 의해 ArH<sup>+</sup>, ArO<sup>+</sup> 그리고 Ar<sup>2+</sup>의 세기가 4-5 order 정도 감소되는 것을 알았으며, McCurdy 등<sup>32</sup>은 Shield Torch 시스템과 셀 안에서의 KED를 통한 다원소 동시분석에서의 간섭 화학종을 제거할 수 있음을 실험적으로 증명하였다. 그 내용을 살펴보면 Fig. 1은 반응가스로 헬륨을 사용하여 <sup>51</sup>V과 <sup>52</sup>Cr에서 간섭을 유발하는 ClO<sup>+</sup>, ClOH<sup>+</sup> 화학종의 감소시킨 것을 보여주며, Fig. 2는 He gas mode와 non-gas mode에서 각 측정원소의 세기를 측정함으로써 같은 질량을 갖는 간섭 화학종의 방해를 측정하였다. 이와 같이 반응가스로 헬륨을 사용하여 다원소 동시분석에서 각 측정원소와 같은 질량을 갖는 다원자 화학종의 간섭을 감소시킬 수 있음을 보여주었다.

ICP-MS에서 사용되는 반응 가스는 그다지 많지 않으며 대략 가스의 작용에 의해 여섯 가지의 종류로 나눌 수 있다. Table 2는 일반적으로 사용되는 반응가스를 나타내었다. 적합한 반응 가스는 빠른 반응속도,

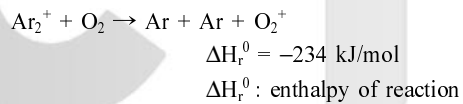
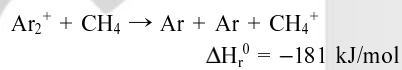
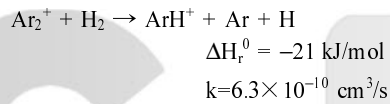
높은 선택성을 갖으며 간섭 이온들의 제거를 통해 높은 신호 대 잡음비를 갖는다.

표에서 나타내는 가스 중에서 He, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 및 CH<sub>4</sub> 등이 주로 사용되며, 이러한 가스에 의한 셀 안에서의 측정 원소와 같은 질량을 갖는 다원자 화학종과의 반응은 다음과 같다.

<sup>56</sup>Fe



<sup>78</sup>Se, <sup>80</sup>Se



이와 같이 반응가스와 간섭 화학종의 반응을 통해 간섭 화학종의 변형이 이루어지며 결국 이러한 변형

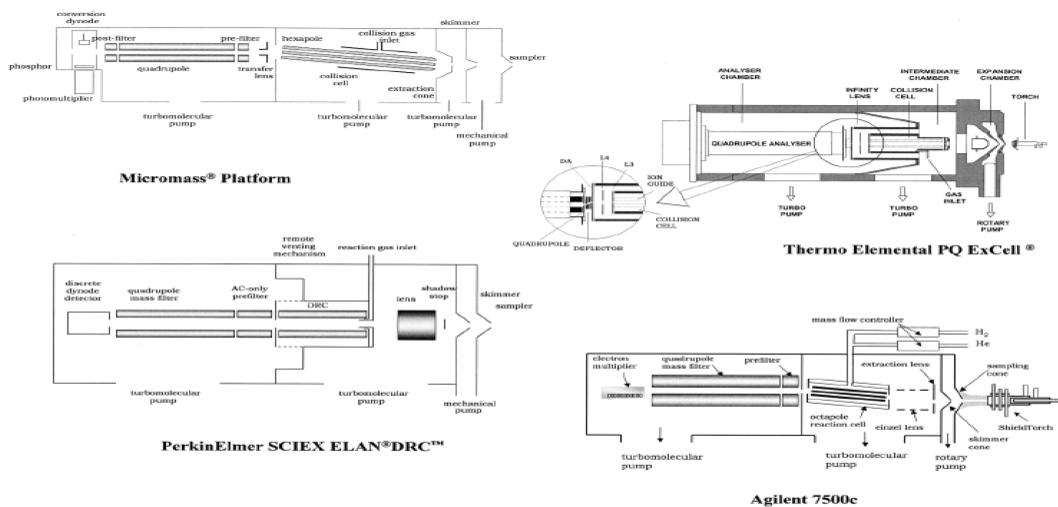


Fig. 3. Schematics of the four cell-based quadrupole analyzer instruments.

에 의해 질량분석기 안으로 주입되지 못하고 제거되게 된다. 많은 연구자들은 여러 반응가스를 이용한 실험을 통해 간섭 화학종의 감소와 분석의 정확성이 향상된 결과를 얻었으며 현재 이러한 연구 결과를 토대로 그 응용범위를 넓혀가고 있다.

### 3. 장치 및 구성

상업용 ICP-MS 장치에서 사용되는 collision/reaction cell의 구조는 물리적인 형태로 rf multipole rods의 수, 길이 직경 그리고 위치에 따라서 다양하며 장치 내에서 셀의 방향과 위치도 각 회사마다 다르게 사용하고 있다. Fig. 3은 현재까지 CRC가 장착된 상업용 ICP-MS의 구조를 나타내었다.<sup>29</sup> 장비들의 셀 안에 위치하는 multipole ion guide는 가장 중요한 요소이며 쌍을 이루는 봉(rod)의 수에 따라서 quadrupoles(4개의 봉), hexapoles(6개의 봉) 그리고 octopoles(8개의 봉)로 나누어진다. 봉의 길이는 초기의 ICP-MS 장치에서는 2 인치 범위 내에서 사용하였으며 그 이후에는 6 인치 (VG Instruments Platform)까지 사용하였다. 그리고 상업용 장비마다 이온 빔의 축에 따라 상대적인 각을 갖는 셀을 사용하였다. 그 이외의 ICP-MS의 구성은 각 회사마다 약간의 차이는 있지만 interface를 구성하는 sampling cone과 skimmer cone, 그리고 이온렌즈 시스템을 거쳐 사중극자 질량분석기로 이루어졌다.

### 4. 극미량 분석에의 응용

CRC 기술은 다양한 분야와 다양한 형태의 시료에 응용되었으며, 특히 환경시료나 생물학적 시료에 대한 분석에 활용도가 높아지고 있다. 현재 ESI(electro-spray ionization)나 MALDI(matrix assisted laser desorption ionization)-TOF와 같은 기술들이 생물학의 연구에 활용되고 있으며 무기물 분석의 분야에서도 전통적인 원자방출분광법을 이용한 분석보다 CRC를 이용한 분석이 증가하고 있다. 따라서 생물학 분야에서도 방향족 탄화수소와 치환을 이루는 유기 화합물 특히 인, 황, 셀레늄 및 독성을 나타내는 비소, 셀레늄, 크롬에 대한 연구가 증가하고 있으며, 철, 구리 및 주석과 같은 전이금속의 생물학적 작용과 기능과 상호작용에 대한 연구도 CRC-ICP-MS의 기술의 도입을 통해 새로운 방향을 제시하고 있다.

CRC 기술과 관련한 연구 논문은 1994년부터 꾸준히 발표되고 있으며, 2000년을 기준으로 현재까지 증

가하여 현재까지 200 여편의 논문이 발표되었다. 본 총설에서는 2000년 이후에 출판된 논문을 중심으로 각각 응용분야와 분석시료 형태에 따라 Table 3에 정리하였다. 대다수의 경우 여러 형태의 시료와 분석 원소들에 대한 CRC 기술의 응용은 전통적으로 간섭을 받는, 즉 측정과정에서의 문제점을 보완 및 해결, 그리고 검출한계를 낮추는데 주안점을 두었다. 그리고 몇몇 논문에서만 다원소 동시분석을 하였으며 대다수의 논문들이 단일 원소에 대한 분석조건 최적화와 시료의 매질, 전처리, 그리고 반응 가스에서 생성되는 다원자 화학종의 간섭을 줄이는데 초점을 맞추었다. 각각의 분야별로 살펴보면 다음과 같다.

생물학적 시료의 분석은 식품, 혈액, 뇨, 세포, 식물, 핵산, 지질, 아미노산, 및 단백질 등과 같은 시료에 응용되었다. 식품의 연구에서 흥미로운 것은 식품 시료 내에서 영양학적 기능을 갖는 원소들과 인체 내에서 독성을 갖는 원소들에 대한 연구가 이루어졌다. 그 예를 살펴보면 우유 분말시료를 USS-ETV(ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization) 통해 직접 CRC-ICP-MS로 주입하여 크롬, 아연, 카드뮴 및 납을 정량하였으며,<sup>33</sup> Remy 등은 SEC(size exclusion chromatography) 기술을 이용하여 모유와 상업용 분유에서 영양성분들을 분리 정량하였다.<sup>34,35</sup> 그리고 혈청이나 뇨와 같은 매질에서 측정과정에서 간섭에 의한 어려움을 갖는 바나듐, 크롬, 철, 비소, 셀레늄 등의 다양한 산화물 또는 유도 화합물을 on-line LC나 off-line LC를 이용하여 직접 분석한 예도 있었다.<sup>36,37</sup> 그리고 on-line HPLC를 이용하여 Se(IV)와 Se(VI)를 분리 정량<sup>38</sup> 하였으며 Selenite, Selenate, Se-Cystine 등과 같은 seleno 화합물을 분리 정량하였다.<sup>39</sup> 인의 분석의 경우, CRC를 이용할 경우 현격한 간섭의 제거를 얻을 수 있으므로 on-line CE나 LC를 이용한 nucleic acid monophosphates의 분리 분석과 1-D electrophoresis gel에 의해 분리된 단백질과 laser ablation에 의해 직접 phospholipids를 분리 정량하였다.<sup>40,43</sup> 아미노산이나 단백질과 결합된 전이금속과 황은 on-line size exclusion LC나 on-line CE를 거친 후에 정량하였다.<sup>44,46</sup> 그리고 단백질 안에서 셀레늄의 기능과 상호작용은 중요하게 되어 이러한 단백질 안에서의 분리는 앞에서 언급한 on-line LC나 LA에 의해 직접 시료를 주입한 후 2-D gel electrophoresis에 의해 분석하였다.<sup>47,48</sup>

환경 분야에서는 공기, 석탄, 재, 바닷물, 물 및 토양 등과 같은 다양한 시료의 분석에 활용하였으며, 현재까지 이 분야의 분석에서는 매질에 따라서 다양한

Table 3. Survey of CRC-ICP-MS applications

Application	Sample	Analyte	CRC gas	Comments	Ref.	
Biological	milk power	Cr, Zn, Cd, Pb	NH <sub>3</sub>	Ultrasonic slurry sampling ETV	33	
	premature human milk, pre-term formula milk	essential species and toxic elements	H <sub>2</sub>	Size exclusion chromatography	34,35	
	Serum	V species	NH <sub>3</sub> et al.	Size exclusion LC	36	
	Urine	Se species	H <sub>2</sub> /He	HPLC	37	
	commercial reagent	Se(IV), Se(VI)	N <sub>2</sub> O/He, H <sub>2</sub> /He	HPLC	38	
	commercial supplement	seleno compounds	H <sub>2</sub> , He	HPLC	39	
	Nucleic acid phosphates	P	He	On-line CE, HPLC	40	
	Phospholipids	P	He	On-line LC	41	
	Protein	P, S	O <sub>2</sub>	Phosphorylation	42	
	Protein, cancer	P, S	O <sub>2</sub>	LA of I-D gels, phosphorylation	43	
	Proteins	S, Fe, Mn	O <sub>2</sub>	Size exclusion LC	44	
	Proteins, fish, liver	S, Cu, Zn, Cd	Xe	On-line CE	45	
	Amino acid	S	O <sub>2</sub>	On-line CE	46	
	Protein, yeast	Se	CH <sub>4</sub>	HPLC, enriched Se-77	47	
	Protein, yeast	SeMet	H <sub>2</sub>	HPLC, IDA(isotope dilution analysis)	48	
	Environmental	Sea-water	13 element	H <sub>2</sub> /He	10× dilution	49
		Sea-water	Cu, Cr, Ni, Mn, V	NH <sub>3</sub>	comparison of ICP-MS	50
water		Cr(III), Cr(VI)	NH <sub>3</sub>	On-line LC	51	
water, urine		Cr	NH <sub>3</sub>	On-line LC	52	
waters		As species	H <sub>2</sub> /He	On-line IC	53	
Sea-water		As species	He	LC, Hydride generation	54	
water		V species	NH <sub>3</sub>	On-line LC	55	
Coal, fly ash		Hg	He	Isotope ratio	56	
rain, sea-water		Se species	O <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	anion exchange chromatography	57	
dust		Pt	NH <sub>3</sub>	catalytic converters	58	
Other category		nickel-based alloys	Se	CH <sub>4</sub>	FIA, hydride generation	59
	Pb buttons	Pt, Pd, Rh	NH <sub>3</sub>	LA	60	
	Soils	I-129/I-127	O <sub>2</sub>	Thermal desorption of soil	61	

분광학적 간섭이 존재함으로 CRC 기술을 이용한 완전한 해결은 이루어지지 않았다. 그러나 몇 가지의 원소의 정량에서는 매우 효과적으로 응용되었으며, 매질의 전처리 없이 회석을 통한 다원소 동시 분석도 이루어졌다. 그 예로 Leonhard 등은 바닷물을 10배 회석을 하여 직접 주입한 후 미량원소를 정량하였으며,<sup>49</sup> Louie 등은 일반적인 quadrupole ICP-MS와 high resolution ICP-MS 그리고 CRC-ICP-MS를 이용하여 바닷물 시료 분석에 대한 결과를 비교 검토하였다.<sup>50</sup> 물에서 크롬의 정량은 LC를 이용하여 Cr(III)와 Cr(VI)를 분리 정량하였으며,<sup>51</sup> 물과 뇨와 같은 매질에서 발생할 수 있는 다원자 화학종의 방해를 NH<sub>3</sub> 반응가스를 이용하여 2-3 order 정도 감소시켰다.<sup>52</sup> 비소의 경우 on-line LC나 IC를 이용하여 물, 바닷물에서 분

리 정량하였다.<sup>53,54</sup> 바나듐은 셀레늄과 유사하게 식물의 영양과 관계가 있으며 독성을 나타내고 성장과도 관계가 있다. 바나듐은 물에서 on-line LC로 분리한 후 정량하였으며,<sup>55</sup> 석탄이나 재에서 수은의 동위원소비에 대한 결정은 금을 이용한 포집장치를 사용하여 전 처리한 후 플라즈마 안으로 열탈착에 의해 주입하여 분석하였다.<sup>56</sup> Wallschlagler 등은 비나 바닷물 시료에서 anion exchange chromatography-hydride generation-ICP-DRC-MS를 이용하여 무기 셀레늄 이온인 selenite, selenate 그리고 selenocyanate를 분리 정량하였으며,<sup>57</sup> Kan 등은 DRC-ICP-MS를 이용하여 먼지 중의 백금분석을 정량하였다.<sup>58</sup>

위에서 언급한 이외의 지질이나 고순도의 물질 등 다른 분야의 분석에도 CRC-ICP-MS의 활용이 이루어

졌지만, 그다지 큰 비중을 차지하지 않았다. 그 중 몇 가지를 살펴보면, 지질이나 고순도 물질에 관한 연구로 철강 시료에서 셀레늄을 정량하였고,<sup>59</sup> 납으로 만든 단추에서 Pt, Pd 및 Rh를 LA로 정량하였으며,<sup>60</sup> 흙에서  $I^{129}/I^{127}$  동위원소 비를 결정하였다.<sup>61</sup>

## 5. 미래의 전망

CRC-ICP-MS 기술은 전통적인 ICP-MS에서 여전히 존재하고 완전히 해결되지 않는 스펙트럼 간섭에 대한 새로운 대안을 제시하였으며, 분석 장비들을 연결하는 interface 기술(on-line)의 발전과 더불어 생물학 분야의 연구에서 그 응용성에 대한 무한한 가능성을 보여주었다. 그러나 현재까지의 연구에서는 특정 원소들의 측정에서만 향상된 결과를 얻었으며 다양하고 복잡한 매트릭스와 그 이외의 많은 측정원소에 대한 분석은 여전히 미흡한 실정이다. 따라서 CRC-ICP-MS 기술은 지난 10년간 빠르게 발전되어 왔듯이 앞으로 활발한 연구를 통해 이러한 문제점 등이 해결될 것으로 판단되며, 생물학 분야에서 그 응용성이 입증된 것처럼 다른 분야로 적용과 실제 산업분야에서의 활용이 급속도로 진행될 것으로 기대해 본다.

## 참고문헌

- R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, **52**, 2283-89(1980).
- I. Feldmann, W. Tittes, N. Jakubowski, D. Stuewer and U. Griessmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1075-1078(1994).
- N. Bradshaw, E. F. Vanhaecke and N. E. Sanderson, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 801-803(1989).
- L. J. Moens, F. F. Vanhaceke, D. R. Bandura, V. I. Baranov and S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 991-994(2001).
- N. M. Reed, R. O. Cairns, R. C. Hutton and T. Takaku, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 881-896(1994).
- C. J. Barinaga and D. W. Koppenaal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **8**, 71-76(1994).
- D. W. Koppenaal, C. J. Barinaga and M. R. Smith, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1053-1058(1994).
- D. P. Meyers, G. Li, P. Yang and G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 1008-1016(1994).
- D. P. Meyers, G. Li, P. Yang and G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 400-410(1994).
- K. E. Milgram, f. M. White, K. L. Goodner, C. H. Watson, D. W. Koppenaal, C. J. Barinaga, B. H. Smith, J. D. Winefordner, A. G. Marshall, R. S. Houk and J. R. Eyler, *Anal. Chem.*, **69**, 3714-3721(1997).
- L. Allen, H. Pang, A. Warren and R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 267-271(1994).
- Z. H. Du, D. J. Douglas and N. Kononkov, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1111-1119(1999).
- Z. H. Du, T. N. Olney and D. J. Douglas, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 1230-1236(1997).
- A. J. Walder, I. Platzner and P. A. Freedman, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 19-23(1993).
- A. J. Walder and P. A. Freedman, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 571-575(1992).
- A. J. Walder, I. D. Abell, I. Platzner and P. A. Freedman, *Spectrochim. Acta, Part B*, **48**, 397-402(1993).
- A. L. Gray, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 1525-1537(1985).
- K. Sakata and K. Kawabata, *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1027-1038(1994).
- J. W. H. Lam and J. W. McLaren, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 419(1990).
- J. W. H. Lam and G. Horlick, *Spectrochim. Acta, Part B*, **45**, 1313(1990).
- P. Marriott, R. Fletcher, A. Cole, I. Beaumont, J. Lofthouse, S. Bloomfield and P. Miler, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1021(1998).
- E. E. Hoffman, J. Charette and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- A. M. Leah and G. M. Heiftje, *Int. J. Mass Spectrom.*, **212**, 49(2001).
- I. Feldmann, N. Jakubowski, C. Thomas and D. Stuewer, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365**, 415(1999).
- I. Feldmann, N. Jakubowski, D. Stuewer and C. Thomas, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365**, 422(1999).
- F. L. King, A. L. McCormack and W. W. Harrison, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 883-886(1988).
- D. J. Douglas, *Can. J. Spectrosc.*, **34**, 38-49(1989).
- J. T. Rowan and R. S. Houk, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 976-980(1989).
- S. D. Tanner and V. I. Baranov and D. R. Bandura, *Spectrochim. Acta. Part B*, **57**, 1361-1452(2002).

30. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1-861(1988).
31. N. Yamada, J. Takahashi and K. Sakata, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1213(2002).
32. E. McCurdy and G. Woods, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 607-615(2004).
33. C. Y. Ho and S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 688-692(2002).
34. R. R. de la Flor St. Remy, M. L. Fernandez Sanchez, J. B. Lopez Sastre and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 616-622(2004).
35. R. R. de la Flor St. Remy, M. L. Fernandez Sanchez, J. B. Lopez Sastre and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1104-1110(2004).
36. C. C. Chery, K. D. Cremer, R. Cornelis, F. Vanhaecke and L. Moens, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1113-1118(2003).
37. J. M. Marchante-Gayon, I. Feldmann, C. Thomas and N. Jakubowski, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 457-463(2001).
38. S. Mazan, N. Gilon, G. Cretier, J. L. Rocca and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 366-370(2002).
39. J. M. Marchante-Gayon, I. Feldmann, C. Thomas and N. Jakubowski, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1093-1102(2000).
40. D. Profrock, P. Leonhard and A. Prange, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 708-713(2003).
41. M. Kovacevic, R. Leber, S. D. Kohlwein and W. Goessler, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 80-84(2004).
42. D. R. Bandura, V. I. Baranov and S. D. Tanner, *Anal. Chem.*, **74**, 1497-1502(2002).
43. D. R. Bandura, O. I. Ormatsky and L. Liao, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 96-100(2004).
44. S. Hann, G. Koellensperger, C. Obinger, P. G. Furtmuller and G. Stingeder, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 74-79(2004).
45. D. Profrock, P. Leonhard and A. Prange, *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 132-139(2003).
46. C. F. Yeh, S. J. Jiang and T. S. Hsi, *Anal. Chim. Acta*, **502**, 57-63(2004).
47. E. H. Larsen, J. Sloth, M. Hansen and S. Moesgaard, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 310-316(2003).
48. L. H. Reyes, F. M. Sanz, P. H. Espilez, J. M. Marchante-Gayon, J. I. Garcia Alonso and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1230-1235(2004).
49. P. Leonhard, R. Pepelnik, A. Prange, N. Yamada and T. Yamada, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 189-196(2002).
50. H. Louie, M. Wu, P. Di, P. Snitch and G. Chapple, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 587-591(2002).
51. Y. L. Chang and S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 853-862(2001).
52. Y. L. Chang and S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1434-1438(2001).
53. Q. L. Xie, R. Kerrich, e. Irving, K. Liber and F. Abou-Shakra, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1037-1041(2002).
54. T. Nakazato, H. Tao, T. taniguchi and K. Isshiki, *Talanta*, **58**, 121-132(2002).
55. H. T. Liu and S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 556-559(2002).
56. R. D. Evans, H. Hintelmann and P. J. Dillon, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1064-1069(2001).
57. D. Wallschlager and J. London, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1119-1127(2004).
58. Suk Fun Kan and Peter A. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 639-643(2004).
59. K. S. K. Danadurai, Y. L. Hsu and S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 552-552(2002).
60. F. Vanhaecke, Martin Resano, E. G. Ruiz, L. Balcaen, K. R. Koch and K. McIntosh, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 632-638(2004).
61. A. V. Izmer, S. F. Boulyga and J. S. Becker, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1339-1345(2003).