

Octopole Reaction Cell이 장착된 ICP-MS에 의한 분유 중 셀레늄의 정량

조성일* · 김미주 · 김용하 · 민영근 · 김영상*

KT&G 중앙연구원, *고려대학교 자연과학대학 신소재화학과
(2006. 4. 10. 접수, 2006. 5. 14. 승인)

Determination of selenium in milk powder by octopole reaction cell ICP-MS

Sung-Eel Cho[★], Mi-Ju Kim, Yong-Ha Kim and Young-Keun Min and Young-Sang Kim^{*}

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

^{*}Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received April 10, 2006; Accepted May 14, 2006)

요약: Octopole reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer (ORC-ICP-MS)를 이용하여 우유 분말시료 중 극미량의 셀레늄(Se)을 정량하였다. 반응가스로 H₂를 사용함으로써 극미량 측정에서 발생하는 다원자 이온 종들과 공존 원소에 의해 발생하는 분자들의 방해 현저하게 제거하였다. Normal mode에 비해서 H₂ cell gas mode는 정확성과 정밀성을 크게 향상시켰으며, 우유 표준시료의 보증 값에 비해 정량한 결과는 평균 102.7%로 약간 높게 나타났고, 5회 정량한 값에 대한 상대표준편차는 7.6%이었다.

Abstract: The determination of trace selenium in milk powder has been studied by octopole reaction cell(ORC)-ICP-MS. The interferences by polyatomic ions and other concomitant molecular species could be removed remarkably by using H₂ as reaction gas in ORC. Compared to the normal mode (no cell gas), the H₂ cell gas mode improved the accuracy and precision. The quantitative result was average 102.7% and it was slightly higher than certified standard value of milk powder and the RSD was 7.6%.

Key words: Octopole Reaction Cell(ORC)-ICP-MS, Selenium, Milk Powder

1. 서 론

최근 식품 및 식품 관련 제품 중의 극미량으로 함유되어 있는 성분들의 정량은 그 원소의 근원적 이행 경로나 생체 내에서의 작용 등 임상학적인 측면 및

영양학적 관점에서 그 중요성이 증가되고 있다.

셀레늄은 생체 내 필수 미량원로서 항산화작용 뿐만 아니라 갑상선호르몬의 활성화 및 세포의 산화환원에 관여하는 여러 가지 셀레늄함유 단백질의 구성 성분이다.^{1,2} 대표적으로 글루타치온 과산화효소와 같

★ Corresponding author

Phone : +82-42-866-5409 Fax : +82-42-866-5544

E-mail: chosi33@ktng.com

이 셀레늄을 함유하는 효소의 활동을 통해 과산화수소를 파괴함으로써 체내의 조직 과산화물 값을 감소시키는 작용을 하며 최근에는 노화, 암, 바이러스성 감염 등의 예방 및 치료에 효과가 있는 것으로 밝혀져 관심이 커지고 있다. 그러나 정상적인 1일 섭취량(50~200 µg/d)의 범위를 초과하여 과잉으로 섭취하였을 경우 독성을 나타내기도 한다.

식품 중 미량으로 함유된 금속 원소를 분석하는 과정은 식품시료를 분해하는 전처리과정에서 특히 휘발성 원소인 As, Se와 같은 원소의 손실을 유발할 수 있으며 측정과정에서도 그 함유량이 극미량 수준(ng-pg)으로 존재하기 때문에 낮은 감도에 따른 어려움이 있다.³ 현재까지 사용되는 방법은 전열원자흡수분광법(Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, ETAAS), 수소화물생성 원자흡수분광법(Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HGAAS), 유도결합플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) 및 중성자 방사화 분석법(Neutron Activation Analysis, NAA) 등이 사용되어오고 있다.

본 연구에서는 유도결합플라즈마 질량분광법을 이용하여 셀레늄을 정량하였다. ICP-MS의 경우 원자흡수분광법이나 유도결합플라즈마 원자방출분광법과 비교하여 다원소 동시분석과 낮은 검출한계, 그리고 동위원소 비를 측정할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 ICP-MS도 분석상의 몇 가지 해결해야 되는 단점을 갖고 있으며 이러한 단점은 분석 대상 원소와 함께 존재하는 공존원소에 의해 발생하는 간섭 현상들을 수 있다. 대부분의 보고된 간섭 효과들은 초기의 출판된 논문에서 자세히 기술하고 있으며,⁴ 현재까지도 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 유도결합 플라즈마 질량분석법에서 존재하는 간섭 효과들은 크게 비 분광학적 간섭(non-spectroscopic interference)과 스펙트럼 간섭으로 나눌 수 있으며, 비 분광학적 간섭은 일반적인 분광화학 분석법에서 존재하는 시료의 점도나 분무기에서의 분무 효율 변화에 따른 물리적 간섭이나 시료 도입 부분에서 분석 대상 화학종의 손실을 유도하는 화학 반응과 같은 화학적 간섭, 그리고 플라즈마 내에서 쉽게 이온화 할 수 있는 화학종들이 고농도로 존재할 경우 원하는 분석 대상 화학종의 이온화 효율을 감소시킴으로써 유발되는 이온화 간섭 등을 말한다.⁵ 이러한 간섭은 표준물 첨가법이나 동위원소 희석법 등으로 해결될 수 있다. 그러나 스펙트럼 간섭의 경우 시료 내

에 존재하는 공존원소들에 의한 스펙트럼 겹침에 의해 유발되기 때문에 시료 전처리, 또는 수소화물 생성, 전기가열 증발 등의 방법으로 측정대상 원소와 공존원소를 분리 시켜주지 않는 이상은 피해갈 수 없으며, ICP-MS에서 크게 차지하는 간섭 효과라고 할 수 있다. 즉 이러한 스펙트럼 간섭의 주된 원인은 같은 질량을 갖고 있는 동위원소들로부터 발생하는 동중 겹침(isobaric overlap, 예로 $^{114}\text{Sn}^+$, $^{114}\text{Cd}^+$)과 다량의 공존원소에 의해 생성되는 분석대상 화학종과 동일한 질량을 갖는 분자 화학종에 의한 간섭(예, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{75}\text{As}^+$)이다. 이러한 분자 화학종에 의한 간섭은 아르곤 플라즈마로부터 이온들의 결합(예, $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{80}\text{Se}^+$), 시료 용액(예, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$)이나 시료 매질(예, $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$)에 의해 발생되며 이론적으로 가능한 분자 화학종에 의한 간섭을 줄일 수 있는 여러 방법들이 현재 적용되고 있다. 이러한 방법에는 mathematical corrections, aerosol desolvation, matrix elimination, cool plasma conditions 및 high-resolution spectrometer의 사용 등이 있다.

그런데 mathematical correction은 복잡한 구성과 많은 시간을 필요로 하며 시료의 매질이 복잡할 경우 오차를 유발할 수 있다.⁶ 낮은 온도로 spray chamber를 유지하는 aerosol desolvation은 일반적인 상업용 ICP-MS 장비에서 많이 사용되고 있으나 물을 제거하고 더욱더 aerosol의 생성 효율을 증가시키기 위해 ultrasonic aerosol generation 이나 가열 그리고 냉각 장치 등 정교한 장치들을 사용함으로써 가격이 비싸며 사용의 복잡성과 메모리 효과와 휘발성 원소의 손실을 유발할 수 있다.⁷ Cool plasma conditions의 경우에는 반도체 산업에서 폭넓게 사용되고 있지만 다양하고 고농도의 매질 시료의 경우 매질의 분해 효율이 떨어져 이온화된 분석원소의 신호가 감소함으로써 매질 성분들이나 분석원소들이 낮은 수준으로 존재할 경우에만 적절하게 이용될 수 있다.⁸ High resolution mass spectrometer는 사중극자 ICP-MS와 비교하여 가격이 비싸며 작동하는데 복잡하고 분자 화학종의 간섭을 완전히 제거하기 위해서는 약 10,000 m/Δm 이상의 질량 분해능을 갖추어야 한다.⁹

본 연구에서는 이러한 전처리 과정 및 측정과정에서의 단점을 해결하고 분석결과의 재현성과 정확성을 높이기 위해 octopole reaction cell(ORC)이 장착된 ICP-MS를 이용하여 우유 분말 중의 셀레늄(Se)을 정량하였다. ORC 기술은 최근 10년간 생체시료 및 환경시료 등 광범위한 시료 분석에 응용되고 있으며 기

기 제작 회사에 따라 DRC(dynamic reaction cell), ORC(octopole reaction cell) 또는 ORS(octopole reaction system) 등으로 불리고 있다. 이러한 ORC 기술은 ICP-MS 장비의 기본적인 골격은 유지하면서 interface와 quadrupole mass analyzer 사이에 multipole ion guide(쌍을 이루는 금속 봉으로 이루어져 있음)가 포함된 cell을 위치시켜 그 안으로 반응가스를 주입하고 압력이 가해져 cell 안으로 주입되는 이온들과 함께 충돌하고 반응을 일으킴으로써 간섭을 유발하는 화학종을 제거 분리하는 기술이다. Cell 안으로 주입되는 반응가스로는 현재까지 연구되어 오면서 여러 가지가 사용되었지만, 대표적으로 사용되는 가스는 He, H₂, NH₃, CH₄ 등이다. 이러한 가스를 이용하여 방해요인을 제거하는 원리는 크게 3가지로 reaction, collision dissociation 및 kinetic energy discrimination 등이 있으며 자세한 내용은 이전까지 발표된 논문에서 자세히 연구되었다.¹⁰⁻¹⁵

본 연구에서는 ⁷⁸Se, ⁸⁰Se의 동위원소의 측정에 방해하는 이온들(예로 ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar₂)을 제거하기 위해 반응 가스로 수소를 사용하여 최적 조건을 확립하였으며, 두 가지의 전처리 방법에 의한 결과와 비교하여 식품시료 중 휘발성 성분인 셀레늄(Se) 정량분석의 정확성과 정밀성을 검토하였다. 그리고 ORC-ICP-MS를 이용한 식품 중의 극미량 원소의 분석 응용성을 최종 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기기

본 연구에 사용된 ICP-MS는 Agilent 7500C(Agilent Technology, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 장비의 표준 구성은 이전에 발표된 논문에서 자세히 나타나있다.¹⁶ ICP-MS의 시료 주입부는 동축형 분무기(concentric nebulizer)와 냉각 이중 분무상자(cooled double-pass spray chamber)로 구성되어 있으며 시료 주입 속도는 연동 펌프를 사용하여 0.1 mL/min로 하였고, 니켈 sampler와 skimmer cone을 사용하였다. ORC 가스로는 99.9999%의 고순도 H₂를 사용하였으며, 주입은 유량계를 이용하여 조정하였고 연결 관은 오염을 방지하기 위해 스테인레스 강관을 사용하였다.

ORC를 통과한 이온들은 대부분이 ORC 가스나 가스 안에 존재하는 불순물들과 반응하고 새로운 반응물을 유발한다. 그 결과 새롭게 생성된 이온들이 분석 대상 이온에 대해 스펙트럼 방해를 유발할 수 있다.

따라서 이러한 문제를 최소화하기 위해 octopole과 quadrupole mass 사이에서 ORC를 통과한 이온 중 낮은 에너지를 갖는 이온을 제거하기 위해 “potential energy barrier”을 이용하였다.¹⁷ Octopole bias를 $Q_o = -13.2$ V로 고정하고 quadrupole bias를 $Q_p = -16 \sim -5$ V로 조정하면서 신호 대 잡음비가 최대가 되는 조건을 찾아 설정하였다. 최적 조건은 $Q_p = -11.5$ V이며, ICP-MS의 작동 조건을 Table 1에 요약하였다.

우유 분말 시료의 전처리를 위해 사용된 마이크로 분해 장치는 CEM사의 MARS X를 사용하였다.

2.2. 시 약

본 실험의 분해산으로 사용된 질산은 Kanto사(Japan)의 ultra-pure grade를 사용하였으며, 회수율 실험을 위한 표준물질로 NIST(National Institute of Standards & Technology)의 SRM 1549 Non-Fat Milk Powder를 사용하였다. 검정곡선 작성을 위한 셀레늄 표준용액은 Spex사의 분광분석용 표준용액 1 mg/L을 희석하여 사용하였으며 실험 전 과정에서 사용된 증류수는 specific resistance가 18.2 MΩ/cm 이상의 Millipore Mill-Q system을 통과한 탈 이온수를 사용하였다.

2.3. 실험 과정

NIST에서 구입한 SRM 우유 분말 시료 약 0.2 g을

Table 1. Optimun instrumental conditions for ORC-ICP-MS operation

Plama parameters	
Rf power	1500 W
Plasma gas flow rate	15 L/min
Auxiliary gas flow rate	1 L/min
Carrier gas flow rate	1 L/min
Sampler and skimmer	Nickel, 1 and 0.4 mm id
Ion lens setting	Optimised for best sensitivity of 10 g/Li, Co, Y and Tl 1% (v/v) HNO ₃ solution
Reactional/collision cell parameters	
H ₂ gas flow rate	4 mL/min
Octapole bias	-13 V
Q_p bias	-11.5 V
Data acquisition parameters	
Points per peak	3
Integration time (per point)	0.3s
Replicates	3

Table 2. Microwave digestion parameters

First digestion program					
Step	Type	Temp. (°C)	Power (%)	Ramp (min)	Dwell (min)
1	Time to temp	140	60	10	10
2	Time to temp	160	60	10	20
3	Cooling	—	—	—	30
Secondary digestion program					
Step	Type	Temp. (°C)	Power (%)	Ramp (min)	Dwell (min)
1	Time to temp	140	60	10	10
2	Time to temp	180	60	10	20
3	Cooling	—	—	—	30

125 mL 비커에 넣고 질산 10 mL를 가한 후 3~4시간 동안 가열하여 분해하였다. 맑은 용액 상태로 완전히 분해한 다음 50 mL 부피플라스크에 옮기고 표선까지 탈 이온수로 묽혔다. 마이크로파 분해과정의 경우 습식회화법과 동일하게 시료를 취한 후 Table 2에 나타낸 분해 프로그램에 의해서 두 단계로 분해하였다. 완전히 실은까지 냉각 후 분해 용액을 50 mL 부피플라스크에 옮긴 후 표선까지 탈 이온수로 묽혔다. 위의 두 가지 분해법을 이용하여 각각 5개의 시료를 전 처리하였으며, 전처리를 마친 시료용액을 ORC-ICP-MS를 이용하여 이온세기를 측정하였다. 검정곡선은 SPEX 셀레늄 분광분석용 표준용액을 이용하여 순차적으로 희석하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10 ng/mL의 농도로 묽혀서 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료 전처리

시료를 전 처리하기 위하여 일반적으로 건식 회화법과 습식 회화법이 이용되어오고 있는데 최근에는 마이크로파 분해법이 자주 이용되고 있다. 휘발성이 강한 셀레늄과 같은 원소의 분석은 습식회화법과 마이크로파 분해법이 사용되고 있으며 각 분해법에 대한 결과는 시료에 따라 상이한 결과를 내고 있다.¹⁸ 습식회화법의 경우 외부와 접촉하면서 가열하므로 휘발성 원소의 손실이 발생할 수 있지만 마이크로파 분해법의 경우 밀폐된 용기 내에서 분해하므로 외부로부터의 차단을 통해 휘발성 원소의 손실을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.¹⁹ 그러나 최근에는 극미량 (ng-pg) 수준의 원소분석 시에는 마이크로파 분해용기의 내부 공극사이로 측정 원소가 침투하여 오히려 습식회화법보다 높은 감도계수(CV, %) 값을 나타내기도

한다.³ 이러한 결과는 시료와 분해과정에서 사용된 분해산 및 용기내의 압력 등 여러 요인이 작용하는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 습식회화법과 마이크로파 분해법을 사용하여 전 처리하였으며 마이크로파 분해법의 경우 두 가지의 분해 프로그램을 통해 시료를 서서히 분해하여 최대한 휘발성 원소의 손실을 극소화 하였다.

3.2. Reaction/collision condition 최적화

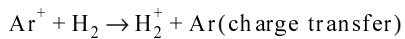
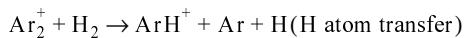
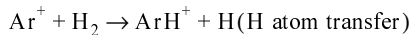
ICP-MS를 이용한 시료 분석과정에서 발생하는 스펙트럼 방해는 대부분이 2가 이온과 분자 이온종 (polyatomic ion species), 및 공존원소에 의한 분자이온의 생성 등이다. 셀레늄 정량에도 Table 3에 나타낸 것과 같이 분자 이온종의 스펙트럼 겹침에 의한 간섭 현상이 발생된다. 특히 ⁷⁸Se과 ⁸⁰Se 동위원소의 경우 동위원소의 존재비율이 높지만 ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar의 방해가 심각하여 일반적으로 셀레늄 측정 시 사용되지 못하였다. 따라서 이러한 방해 요인을 제거하기 위한 ORC의 조건을 최적화할 필요가 있다.

셀레늄 정량에서 발생하는 분자 이온종 및 공존원

Table 3. Natural abundance of the six stable selenium isotopes and potential isobaric and interfering polyatomic ions

Isotope	Abundance		Interferences
	Atom(%)	Mass(%)	
⁷⁴ Se	0.87	0.83	³⁸ Ar ³⁶ Ar ⁺ , ⁷⁴ Ge ⁺
⁷⁶ Se	9.41	9.00	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ₂ ⁺ , ⁷⁶ Ge ⁺
⁷⁷ Se	7.63	7.43	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺
⁷⁸ Se	23.78	23.47	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ⁷⁸ Kr ⁺
⁸⁰ Se	49.63	50.21	⁴⁰ Ar ₂ ⁺
⁸² Se	8.67	9.06	⁴⁰ Ar ₂ H ₂ ⁺ , ⁸² Kr ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴² Ca ⁺ , ⁸¹ BrH ⁺

소에 의한 분자이온 생성을 제거하기 위해 반응 가스로는 수소(H₂)를 사용하였다. 수소 가스의 경우 아르곤 플라즈마로부터 유발되는 Ar⁺, ArC⁺, ArO⁺, Ar₂⁺, C₂⁺, N₂⁺와 같은 화학종을 현저하게 제거하는 것으로 알려져 있으며, 특히 ⁴⁰Ar⁺의 경우 2×10⁹ count per second(cps)에서 2 cps로 현저하게 감소시킬 수 있다고 보고되었다.²⁰ Cell 안에서의 반응은 다음과 같다.



위와 같은 반응을 통해 Ar₂⁺, Ar⁺를 현저하게 감소시키므로써, 스펙트럼 간섭을 일으키는 요인을 제거할 수 있다. 분자 이온종을 제거하기 위한 수소 가스의 최적 조건을 설정하기 위해 증류수를 주입하면서 수소 가스의 주입량을 서서히 증가시키고 m/z 40, 80(⁴⁰Ar, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar)의 스펙트럼 세기를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 수소 가스의 양이 증가하면서 분자 이온종의 세기가 현저하게 감소하고 있으며 거의 0에 가까운 수준까지 떨어지는 것을 볼 수 있다.

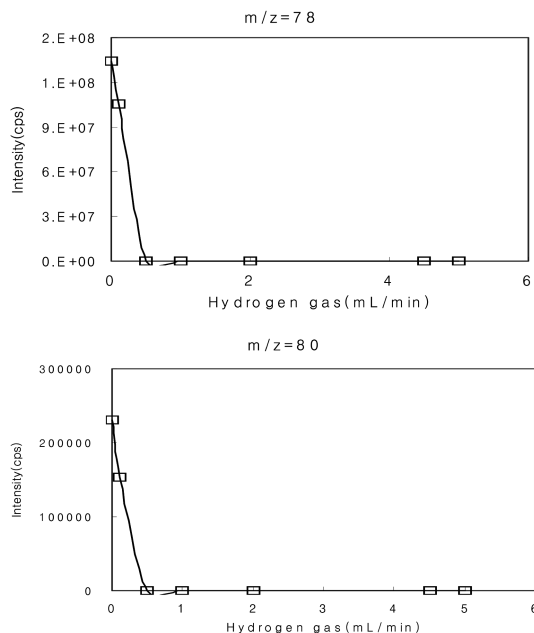


Fig. 1. Reduction of count rates at m/z 78, 80 with increasing H₂ gas flow in distilled water.

3.3. 검정곡선의 비교

본 연구에서는 측정과정에서 발생하는 방해요인의 효과를 비교하기 위해 collision cell을 사용하는 ORC mode와 사용하지 않은 normal mode에서 각각의 검정곡선을 작성하였다(Fig. 2). ORC mode의 경우 분자 이온종의 효과를 거의 제거하여 낮은 바탕 선 세기를 나타내고 있으며, m/z 77, 78 및 80 모두 대체적으로 R₂ 값이 0.99 이상의 높은 직선 성을 나타내었다. 반면에 normal mode의 경우 m/z 77만이 낮은 바탕 선 세기를 나타내고 m/z 78, 80의 경우 대단히 높은 바탕 선을 보여주었다. 이러한 바탕선 세기의 증가는 앞에서 언급한 것과 같이 알곤 플라즈마에서 유발되는 화학종(⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar)에 의한 간섭이며 이러한 경우 낮은 농도로 존재하는 셀레늄이 바탕선에 의해 높게 측정될 수 있으며 측정 결과에 상당한 오차를 유발할 수 있다. Normal mode에서는 m/z 77은 방해요인의 영향을 가장 적게 받는 것을 알려져 있어 셀레늄 정량에서 많이 사용되며 본 연구에서는 바탕선도 증가하는 경향은 나타나지 않았다. 그러나 다른 스펙트럼선과 비교하여 자연 존재비가 낮은 관계로 측정 신호는 가장 낮게 측정됨을 볼 수 있다.

3.4. 표준시료의 Se 분석

앞에서 ORC의 최적조건을 설정하고 m/z 78 스펙트럼선에서 표준시료를 이용하여 정확성과 정밀성 실험을 하였다. 그리고 normal mode에서의 결과와 비교하기 위해 가장 스펙트럼 방해가 적은 m/z 77 스펙트럼을 선택하여 ORC mode와 동일하게 측정하였으며 그 결과는 Table 4에 요약하였다. ORC를 사용하지 않은 normal mode에서는 두 전처리 방법 모두 표준시료의 보증 값과 비교하여 상대적으로 높게 측정되었으며, 5개의 시료의 재현성에도 RSD(%) 값이 27.0, 27.8%로 재현성이 좋지 않았다.

ICP-MS는 분석과정에서 측정원소에 대한 매질 효과도 크게 작용하므로 그 영향을 최대한 줄이기 위해 보통 내부표준물에 의한 상대적 비교나 시료의 주입 방법에서 수소화물 발생법, 및 전열 증발기와 같은 방법을 이용하여 매질과 분석원소를 원천적으로 분리하는 방법을 사용한다. 그러나 이러한 방법을 사용하지 않고 분석 할 경우 특히 낮은 측정농도(0.1~0.5 ng/mL)에서는 매질 효과에 따른 많은 오차가 발생할 수 있다. 본 연구에서도 셀레늄 분석에 사용되는 m/z 77 스펙트럼의 경우 매질 효과가 없는 검정곡선의 측정

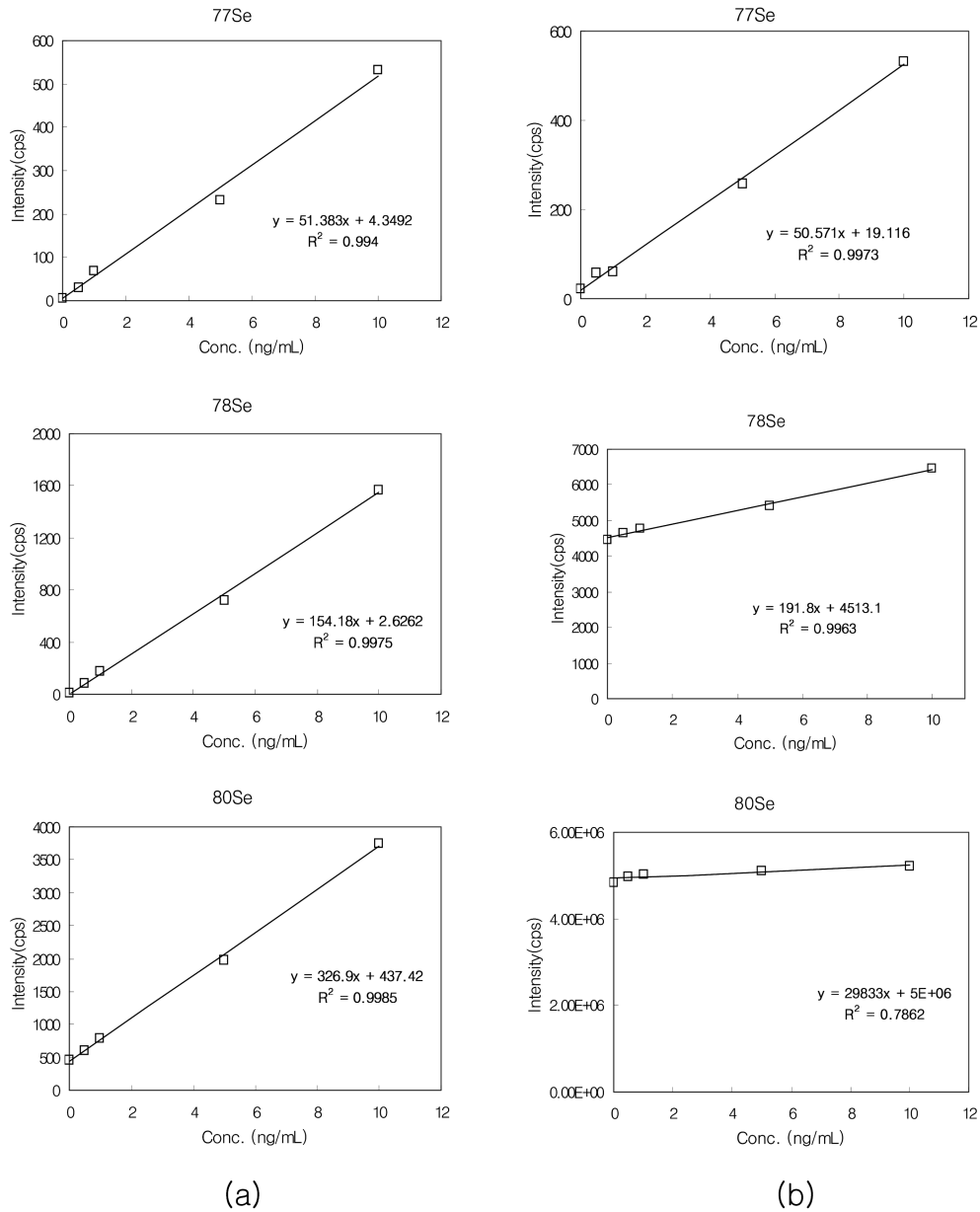


Fig. 2. Comparison of calibration curves for Se isotopes (a) H₂ gas mode, (b) Non-gas mode.

시에는 바탕선의 증가를 보이지 않았으나 실제 시료의 분석 경우 Ar과 염소(Cl)가 결합한 분자이온인 ⁴⁰Ar³⁷Cl에 의한 간섭이 발생됨을 볼 수 있다. 그리고 특히 우유와 같이 염소의 함유량이 1% 이상인 식품 시료의 경우 ⁴⁰Ar³⁷Cl에 의한 더 큰 오차를 발생할 것으로 판단된다. 본 연구 결과에서도 보증 값과 비교하여 측정값이 1.5~2.0 배 결과를 얻었으며 시료간의 정

밀성을 나타내는 RSD도 약 20% 이상의 높은 값을 나타내어 심각한 간섭 현상이 발생됨을 알 수 있다.

ORC mode에서의 결과 값은 normal mode와 비하여 상대적으로 간섭 현상을 받지 않는 것을 알 수 있다. 앞에서 언급했던 것과 같이(reaction/collision condition 최적화) 반응 가스인 수소에 의해 분자 이온종의 형성과 공존원소에 의한 분자이온(⁴⁰Ar³⁷Cl⁺,

Table 4. Comparison of analytical data for SRM 1549 Non-Fat Milk Powder

	H ₂ mode		Non-gas mode		Certified value
	Microwave digestion	wet ashing	Microwave digestion	wet ashing	
1	0.117	0.186	0.130	0.184	0.11±0.01
2	0.115	0.147	0.190	0.233	
3	0.112	0.144	0.223	0.142	
4	0.099	0.128	0.187	0.177	
5	0.122	0.142	0.114	0.108	
Average	0.113	0.150	0.169	0.169	
SD	0.009	0.022	0.046	0.047	
RSD (%)	7.64	14.54	26.99	27.8	
Recovery (%)	102.7	136.2	153.4	153.4	

⁴⁰Ar³⁸Ar⁺, ⁴⁰Ar⁴⁰Ar)의 형성을 현저하게 감소시킴으로써 스펙트럼 간섭을 제거할 수 있다. 전처리 방법의 비교에서는 마이크로파 분해법이 보증 값과 비교하여 더 좋은 정확성과 정밀성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ORC-ICP-MS를 이용하여 우유 분말 시료 중 극미량의 셀레늄 성분을 정량하였다. 일반적인 normal mode와 ORC mode에서 측정하였으며, 그 결과를 비교하여 ICP-MS 측정과정에서 발생하는 간섭 현상에 대해 조사하였다. 그리고 그 결과를 토대로 식품 시료의 분석에 ORC-ICP-MS의 응용성에 대한 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

분석결과에서 normal mode의 경우 상대적으로 다른 스펙트럼보다 간섭이 적은 m/z 77 스펙트럼에서도 실제 시료의 분석에서는 Cl에 의한 공존원소 ArCl의 간섭현상 크게 나타났으며, 그 결과 표준물질의 보증 값과 비교하여 1.5~2.0 배의 높은 결과를 얻었다.

Octopole reaction cell을 사용한 H₂ mode에서는 ICP-MS를 이용한 극미량 성분 분석에서 발생할 수 있는 분자 이온종과 공존원소에 의해 생성되는 분자 이온의 간섭 현상을 효과적으로 제거하여 주었으며, 그 결과 표준 시료의 분석 결과는 RSD(%) 값이 7.6%와 회수율이 102.7%로 안정된 결과 값을 얻어 낮은 농도의 측정에서도 우수한 정확성과 정밀성을 나타내었다.

새로운 ORC-ICP-MS를 이용한 기존 분석법에서 간섭 현상을 줄이기 위한 여러 단계의 전처리 및 주입 방법의 어려움을 개선하고 신속하고 정확하며 정밀성 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 앞으로

다양한 시료의 분석에 광범위하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. P. Rayman, *The Lancet*, **356**, 233-241(2000).
2. M. J. Berry, L. Bannu, J. W. Harney and P. R. Larsen, *EMBO Journal*, **12**, 3315-3322(1993).
3. H. M. Kingsten and S. J. Haswell, "Microwave Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications", American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
4. A. L. Gray, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **324**, 561-570 (1986).
5. A. L. Gray, F. Adams and R. Van Grieken, "Inorganic Mass Spectrometry", John Wiley and Sons, New York, 1988.
6. J. L. M. De Boer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1157 (2000).
7. J. C. Ely, C. R. Neal, J. A. O'Neill, Jr. and J. C. Jain, *Chem. Geol.*, **157**, 219-234(1999).
8. K. Sakata and K. Kawabata, *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1027-1038(1994).
9. P. Marriott, R. Fletcher, A. Cole, I. Beaumont, J. Loft-house, S. Bloomfield and P. Miler, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1021(1998).
10. P. Turner, T. Merren, J. Speakman and C. Haines, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **202**, 28(1997).
11. V. I. Baranov and S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1133(1999).
12. K. Neubauer and U. V?llkopf, *At. Spectrosc.*, **20**, 64-

- 68(1999).
13. S. D. Tanner and V. I. Baranov, *At Spectrosc*, **20**, 45-52(1999).
14. Z. Du and R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 383-388(2000).
15. D. W. Koppenaal, G. C. Eiden and C. J. Barinaga, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 561-570(2004).
16. P. Leonhard, R. Pepelnik, A. Prange, N. Tamada and T. Yamada, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 189-196(2002).
17. I. Feldmann, N. Jakubovski and D. Stuewer, *Frese-nius' J. Anal. Chem.*, **365**, 415(1999).
18. K. S. Park and S. T. Kim, *Anal. Sci & Tech*, **14**(6), 465-470(2001).
19. K. Lambie and S. Hill, *Analyst*, **123**, 103(1998).
20. E. J. McCurdy and D. Potter, "Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis", ed. M. Cullen, Blackwell Publishing, Sheffield, 2003.

K C I