

## ICP-MS의 기초와 응용

박 창 준

한국표준과학연구원 무기분석연구실

### 1. Instrumentation

#### 1.1. 이차방전

ICP-MS에서 load coil의 형태는 ICP-AES와는 반대로 접지부분이 sampler orifice쪽이고 안쪽은 positive와 negative voltage로 rf generator의 주파수에 따라 반복적으로 변화한다. 이러한 voltage의 반복적인 변화는 torch 안에 유도전류를 생성시켜 플라즈마를 생성시키는 원동력이지만 동시에 플라즈마와 load coil 간의 capacitance에 의하여 플라즈마도 똑같은 주파수로 변화하는 potential을 갖게 된다. 결과적으로 load coil의 안쪽 끝이 negative일 때는 플라즈마는 positive, 그리고 load coil의 안쪽 끝이 positive일 때는 플라즈마는 negative potential을 갖는다. 이렇게 생성된 plasma potential은 100V 이상으로서 접지된 sampling orifice에서 심한 방전을 일으키게 된다. 이러한 방전을 이차방전(secondary discharge) 혹은 orifice-linked discharge라고 한다. 이차방전은 플라즈마 안에서의 이온상태와는 전혀 다르게 더 많은 2가 이온들과 orifice 재질로부터 나오는 이온들을 생성시킨다.

플라즈마 sampling에서는 부수적으로 발생되는 플라즈마 정류현상이 이차방전을 더 심하게 만든다. 즉 플라즈마 potential이 negative로 내려갔을 때 가벼워서 기동성이 좋은 플라즈마 안의 전자들은 접지상태의 sampler orifice 쪽으로 끌려가서 없어지므로 플라즈마에는 상대적으로 무거운 양이온들이 과다하게 남게 된다. 반대로 플라즈마 potential이 positive로 바뀌었을 때는 무거운 양이온들이 sampler orifice plate로 끌려가는 양은 상대적으로 극히 적고 대부분은 끌려 없어지기 전에 플라즈마 potential은 다시 negative로 바뀌게 된다. 따라서 이러한 과정이 반복되면 플라즈마 potential은 항상 positive가 된다(positive plasma offset po-

tential). rf generator의 주파수가 높을수록 정류현상에 의하여 생기는 플라즈마 potential은 더 큰 positive값을 갖는다.

Fig. 1에는 플라즈마와 load coil, 그리고 sampler cone간의 equivalent circuit를 나타내었다.

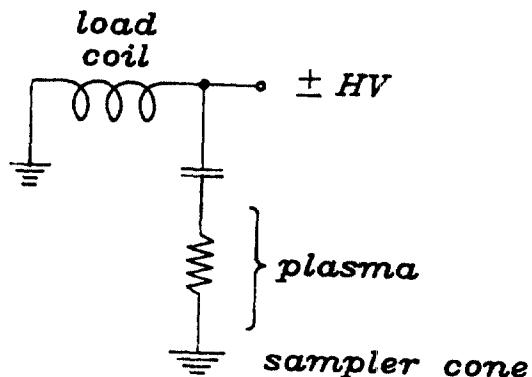


Fig.1. Equivalent circuit of plasma, load coil and sampler cone

#### 1.2. Interface

ICP-MS를 개발할 때 처음으로 만나는 기본적인 기술적 문제점은 대기압 하에서 작동하는 ICP에서 생성된 이온들을 어떻게 하면 플라즈마 안의 이온상태 그대로 재현성 있게  $10^{-5}$  torr 이하의 질량 분석기 안으로 넣어 주느냐 하는 것이다. Plasma sampling에 관한 최초의 논문은 1980년에 발표된 아이오와 주립대학의 Sam Houk의 것으로서, 플라즈마를 0.05mm orifice를 통해 diffusion pump에 의해 유지되는  $10^{-4}$  torr의 진공용기 속으로 넣는 것이었다. 냉각수에 의해 냉각되는 sampling orifice의 표면에는 플라즈마와는 상태가 전혀 다른

boundary layer가 형성되는데, orifice가 0.05mm로 작을 경우 질량분석기 안으로 들어가는 이온들은 플라즈마 보다 온도가 현저히 낮은 boundary layer를 통과하게 되므로 공존원소에 의한 심한 간섭효과와 함께 심각할 정도로 많은 이온들이 oxide와 hydroxide로 변화하게 되며 uranium의 경우 거의 모두 oxide로 변화한다는 것이 보고되어 있다. 따라서 플라즈마는 더 큰 sampling orifice를 통과하여 플라즈마 상태 그대로, 즉 continuum flow로 질량분석기 안으로 들어오도록 설계되어져야 하며 continuum flow를 얻기 위하여는 플라즈마 입자의 mean free path와 sampling orifice 직경의 비율이 0.01보다 작아야 한다. 플라즈마의 온도가 7500K인 경우 orifice 직경이 0.16mm보다 커야 continuum flow를 얻게 되나 시료용액 중 salt의 양이 1000ppm 이상으로 높을 때 작은 sampling orifice의 경우 잘 막히게 된다. 실험에 의하면 sampling orifice는 0.4mm보다 커야 이러한 막히는 문제가 없다. 그러나 대기압하의 플라즈마를 이렇게 큰 orifice를 통하여 질량분석기 안으로 바로 넣을 수 없으므로 ICP-MS는 두 개의 orifice로 구성되는 interface를 통하여 넣어 주도록 설계되어 있다. 첫번째 orifice인 sampler는 0.4mm 이상으로 무한정 커질 수 있는 것이 아니고 orifice의 최대 직경은 첫째로 interface의 압력이 2 torr 이하로 유지되어야 한다는 것과 둘째로 orifice를 통하여 interface 안으로 들어가는 gas의 양이 torch 안으로 넣어준 argon gas의 양보다 더 많아 공기가 진공용기쪽으로 들어가도록 해서는 안 된다는 조건에 의하여 한정된다. 따라서 약 7 L/s의 pumping speed를 갖는 rotary pump를 사용할 경우 sampler orifice의 최대 직경은 약 1mm가 된다.

Sampler orifice는 orifice의 크기뿐 아니라 cone의 각도도 sampling되는 이온에 중요한 영향을 준다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 sampling되는 플라즈마 가스의 일부분은 cone 표면의 boundary layer를 타고 들어오게 된다. 따라서 일부분의 플라즈마 가스는 boundary layer에서의 가스상태 혹은 표면반응에 의하여 이온상태가 뜨거운 플라즈마 상태와는 다르게 변하여 interface 안으로 들어가게 된다. Cone의 각도가 작을수록 boundary layer를 통과하는 플라즈마의 가스는 줄어들게 된다. 따라서 sampler orifice는 대부분 꼭지부분의 외각이 약 120°이며 밑 부분의 외각은 약 160°인 이단각으로 만들어진다.

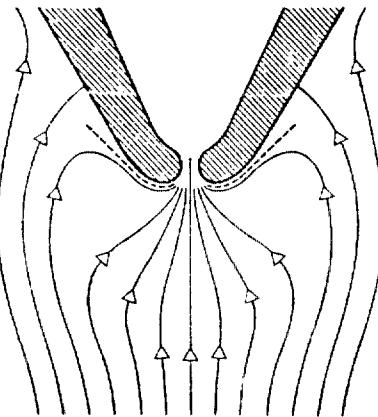


Fig. 2. Flow field around sampling cone

두번째 orifice는 skimmer라고 하여 skimmer orifice의 크기는 진공용기 안의 압력에 미치는 영향이 상당히 크므로 주어지는 pumping system의 용량에 따라 정확히 정해져야 한다. Sampler와 skimmer의 재료는 열전도율이 좋으며 부식이 잘 되지 않는 순도 99.5% 이상의 nickel, aluminum 혹은 백금으로 만드는데, 용액 중 nickel 불순물을 분석할 때는 aluminum으로 만든 orifice를, 반대로 aluminum을 분석할 때는 nickel로 만든 것을 사용하는 것이 좋다.

Sampler orifice를 통과한 플라즈마 가스는 약 1 torr의 interface로 들어오면 급속히 냉각되면서 플라즈마 안의 이온들의 농도에 큰 변화가 없이 확산하는 초음속 가스 jet을 형성하며, 이 초음속 jet은 interface 안의 background 가스들에 의하여 shock(barrel shock + Mach disk)을 형성한다. Sampler와 skimmer 두 orifice의 간격은 플라즈마 안의 이온들을 질량분석기 안으로 통과시키는 interface의 효율성에 큰 영향을 미친다. 만약 skimmer orifice가 Mach disk 뒤에 위치하면 (Fig. 3a) 상당한 이온들을 background gas 입자들과의 충돌로 잊어버리게 된다. Barrel shock과 Mach disk 안을 zone of silence라고 하며 Fig. 3b와 같이 skimmer 끝이 이 안에 위치하면 shock에 산란되지 않은 이온빔을 얻을 수 있다.

Ashkenas와 Sherman의 연구에 의하면 Mach disk의 위치는 다음과 같이 주어진다.

$$X_m/D = 0.67 (P_0/P_1)^{1/2}$$

여기서,  $X_m$  = sampler orifice와 Mach disk간의 거리

$D$  = sampler orifice의 직경  
 $P_0$  = ICP의 압력(대기압)  
 $P_1$  = interface 안의 압력

gas beam 안으로 침투해 들어가 질량분석기 안으로 들어가는 이온들은 플라즈마 안의 순수한 상태가 되지 못한다.

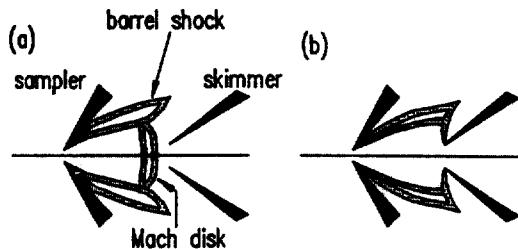


Fig. 3. Shock formation in the interface

영국 Surrey 대학의 Gray는 5개의 다른 interface pressure(1.8, 3, 5, 8, 10 torr)에 대하여 사진으로 Mach disk의 위치를 구했는데, 위의 이론에 의하여 계산한 값과 일치한다고 보고하였다. 또한, Campargue의 연구에 의하면 sampler-skimmer간의 거리는  $X_m$ 의 약  $2/3$  거리에서 최대 beam intensity를 얻으며 skimmer가 Mach disk 안에 있더라도  $0.7X_m$  거리 뒤에 위치하면 interface 안의 background gas가 확산하는 plasma

### 1.3. 이온렌즈 system

Interface를 통과한 이온들은 이온렌즈에 의하여 집속되어 질량분석기 안으로 들어가게 된다. 대부분의 ICP-MS system은 초기의 Elan 250 system을 제외하고 모두 이온렌즈의 중간에 differential aperture가 있어 진공 system을 둘로 나누어 주는 역할도 한다. Skimmer orifice 뒤에서부터 differential aperture까지의 진공 용기부분은 대개 약 600~1000 L/s의 평균속도를 갖는 pump에 의하여 약  $10^{-4}$  torr로 유지되고 differential aperture로부터 검출기까지는 약 150~300 L/s의 평균 속도를 갖는 펌프에 의하여 약  $2 \times 10^{-6}$  torr로 유지한다. Fig. 4에는 VG와 Perkin Elmer Sciex 두 ICP-MS의 이온렌즈 system이 나타나 있다. 두 system 모두 이온렌즈의 중간에 photon stop이 있어 플라즈마로부터 오는 자외선이 검출기에 도달하여 noise를 일으키는 것을 막아 준다. Photon stop의 크기는 그 뒤의 혹은 앞의 differential aperture의 크기에 따라 결정된다.

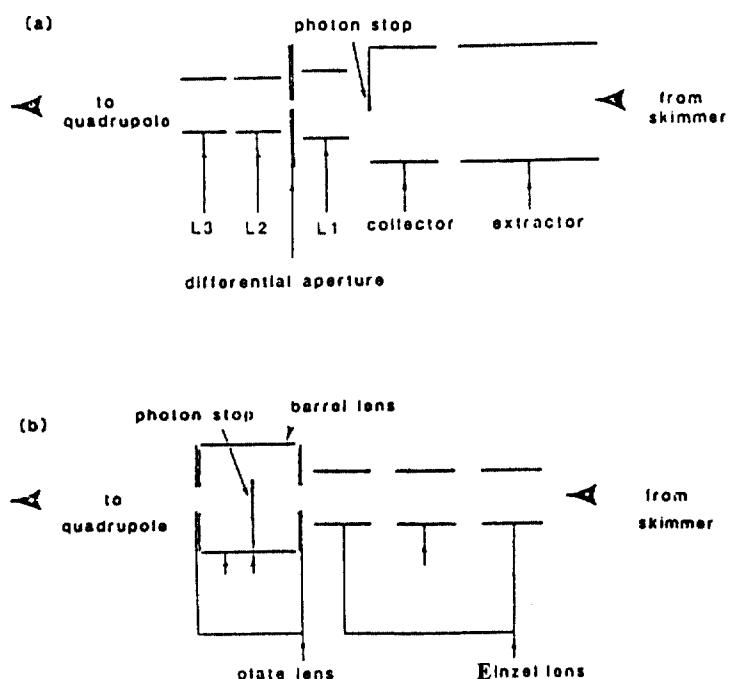


Fig. 4. Typical ion lens systems (a) VG Plasma Quad (b) Sciex Elan

### 1.4. 검출기

#### (1) Channel electron multiplier

현재 판매되는 상업용 ICP-MS는 프랑스의 Nermag 제품을 제외하고는 모두 continuous dynode 형태의 channel electron multiplier(CEM)를 detector로 사용한다. CEM은 유리 표면에 특수막을 입힌 것으로서  $10^8 \sim 10^9$  ohm의 저항을 갖는다. CEM은 약  $90^\circ$  가까이 구부러진 것을 사용하는데, 이것은 이차전자들이 많은 CEM channel 안에서 진공용기 안의 잔류가스가 이온화되어 생긴 양이온들이 전자의 흐름과 반대로 올라가면서 channel 입구인 첫번째 dynode에 충돌하여 생기는 전자들이 noise를 일으키는데, 이러한 ion feedback 현상은 곡면의 channel인 경우, 이온들이 CEM의 입구 까지 올라가는 것을 막아줌으로써 제거된다.

질량분석기를 통과한 이온이 CEM의 입구인 첫번째 dynode에 충돌하면 이차전자들이 튀어나오고 channel을 통과하면서  $10^6 \sim 10^8$ 개의 전자들로 증폭된다. CEM이 작동되는 mode에는 analog mode와 pulse counting mode의 두 가지가 있다. Galileo Electro-Optics사의 4700 series는 analog mode에서, 그리고 4800 series는 pulse counting mode에서 사용되도록 제작된 것이다. Analog CEM과 pulse counting CEM의 주된 차이는 CEM의 output pulse height distribution에서 볼 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 두 CEM의 전형적인 pulse height distribution을 보여준다. 여기서 G는 average gain을 나타낸다.

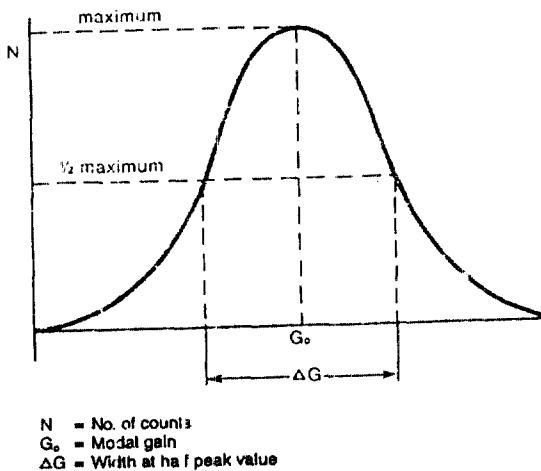


Fig. 5. Pulse height distribution for a pulse-counting CEM

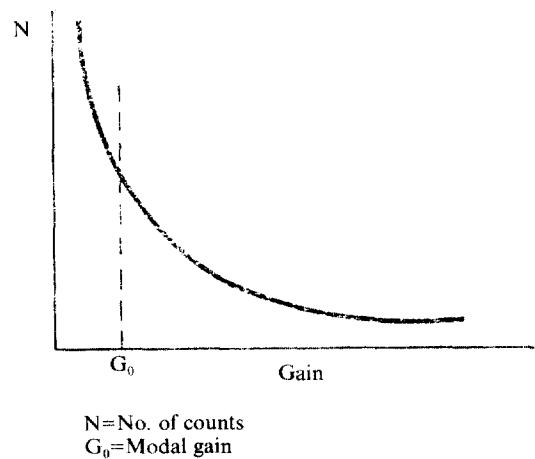


Fig. 6. Pulse height distribution for an analog CEM

Pulse counting CEM의 pulse height distribution은 Gaussian form이며 평균 gain이 analog CEM보다 훨씬 높다. 또한 analog CEM의 output pulse는 낮은 gain에 많이 몰려 있고 전체적으로 널리 퍼져 있다. Table 1은 4700 series와 4800 series CEM의 gain과 bias current의 특성을 보여준다.

Table 1. Characteristics of CEM 4700 and 4800

CEM type	Gain at 2300V	Gain at 3000V	Bias current at 3000V ( $\mu$ A)
4700 series	$8 \times 10^5$	$3 \times 10^6$	40
4800 series	$3 \times 10^6$	$10^8$	20

Analog mode에서의 CEM의 output current는 signal과 noise 모두의 총체적인 전류량을 측정한다. 그러나 pulse-counting mode에서는 discriminator를 사용하여 noise level보다 큰 signal pulse의 갯수를 측정함으로써 noise를 효과적으로 제거할 수 있게 된다. 따라서 pulse counting mode는 analog mode보다 더 높은 signal-to-noise ratio를 얻게 된다.

CEM의 channel을 통과하는 이차전자들의 전류가 continuous dynode, 즉 저항 film을 따라 흐르는 bias current의 약 10%에 이르게 되면 continuous dynode의 실제적인 저항은 줄어들어 CEM의 input과 output 사

이에 걸려지는 voltage도 줄어들게 되어 gain이 줄어든다. 이런 현상을 “sag”이라고 하는데, 이것이에 의하여 CEM의 최대 count rate는 한정되며 또한 CEM의 linear dynamic range도 한정된다.

### (2) CEM 취급 시 주의사항

CEM은 최대 3500V까지 bias potential을 걸어줄 수 있으며 10<sup>-5</sup> torr보다 좋은 진공상태에서 bias potential을 걸어 주어야 한다. CEM은 오래될수록 최대 gain을 주는 bias potential이 증가하게 된다. 따라서 가끔 bias potential을 변화시켜 보면서 signal의 증가를 기록하여 signal이 최대가 되기 시작하는 그 bias potential에서 작동을 시켜야 한다. 필요 이상으로 높은 bias potential을 걸어주면 CEM의 수명이 단축된다. 3000V 이상으로 bias potential을 올려도 signal의 증가가 없으면 그 CEM은 수명이 다하였다고 볼 수 있다.

CEM은 성능의 저하 없이 반복적으로 대기압하의 공기에 노출시킬 수 있으나 먼지, 유기물질 등이 닿지 않도록 주의해야 하며 새로운 CEM으로 갈아 끼울 때는 먼지가 생기지 않는 장갑을 끼고 깨끗이 세척한 도구를 사용하여야 한다. 만약 CEM이 pump oil 등으로 오염이 되었다면 끓는 온도의 isopropyl alcohol에 5분간 담그고 난 후 다시 ultrasonic cleaner에서 1분간 세척한 후 100°C에서 30분간 진공건조시킨다.

모든 CEM은 초기에 표면에 흡착되었던 가스들이 제거되는 과정을 겪게 된다. 만약 이 기간 중 많은 이온들이 CEM에 들어오게 되면 gain이 10배 이하로 떨어지는 복구불능의 성능저하를 가져온다. 따라서 새로운 CEM으로 교체하였거나 CEM이 대기압하의 공기에 장시간 노출되었을 때는 gain은 약 10<sup>7</sup> 이하, 그리고 count rate는 약 50,000 이하에서 6~10시간 작동시켜 주는 preconditioning 과정이 필요하다

### (3) Scintillation/photomultiplier detector

CEM의 경우 초당 10<sup>7</sup>개 이상의 이온들이 CEM에 들어오게 되면 CEM은 영구적인 손상을 입어 gain은 급속히 줄어든다. 또한 보통의 분석조건에서도 CEM의 수명은 1년 정도이며 count rate가 대략 10<sup>6</sup> 이상이 되면 CEM의 반응은 linear하지 않게 된다. 수명이 훨씬 길고 linear dynamic range가 10<sup>2</sup> 정도 연장될 수 있는 것으로 scintillation 형태의 이온 검출기가 있는데 프랑스의 Delsi-Nermag ICP-MS system은 “Coniphot”이라는 이름의 scintillation 형태의 이온검출기를 사용한다.

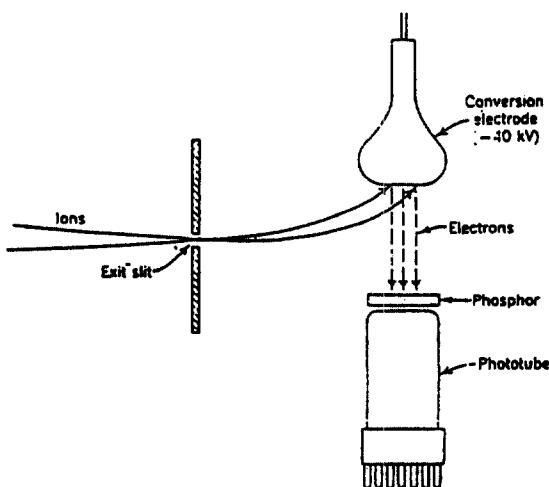


Fig. 7. Scintillation/photomultiplier ion-counting scheme (Daly, 1960)

Fig. 7에는 Daly가 처음으로 고안한 검출기의 schematic diagram이 나타나 있다. 질량분석기를 통과한 양이온들은 -40kV의 conversion electrode에 충돌하고 이때 나오는 이차전자들은 섬광체로 가속되어 충돌하면 photoelectron이 나오고 낮은 gain의 phototube를 연결하여 noise level  $4 \times 10^{-20}$  A을 갖는 이온검출기가 된다. 좋은 섬광체는 decay time이 3ns로서 짧으므로 최대 count rate는 약  $10^8$  sec<sup>-1</sup> 정도가 된다. ICP-MS가 작동되는  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공도에서는 -40kV의 고전압을 걸어줄 수 없으므로 Delsi-Nermag의 Coniphot 검출기에서는 -5kV의 conversion electrode를 이용하여 여기에서 나온 이차전자들은 micro channel plate에서 증폭된 후 섬광체인 scintillator에서 전자파를 발생시킨다. 이 전자파는 light guide를 통해 대기압하의 photomultiplier(PMT)에서 검출된다. PMT에서 나오는 전류는 gain이 10<sup>7</sup> V/A인 current to voltage converter를 통해 signal로 표시된다.

Conversion electrode로는 (1) 충돌하는 한 개의 이온 당 방출되는 이차전자의 갯수가 많아야 하며 (high secondary electron yield), (2) 낮은 열전자 방출, 그리고 (3) 높은 안전도와 (4) 높은 work function을 갖는 물질이 사용되는데, 대개 얇은 막의 alumina를 coating한 금속이 많이 이용된다.

### (4) Faraday 검출기

CEM과 scintillation 형태의 검출기는  $10^{-19} \sim 10^{-13}$

A(즉  $1\sim10^6$  counts/s)의 signal을 측정하는 데 사용되며  $10^{-15}\sim10^{-8}$  A의 높은 signal의 측정은 Faraday 검출기를 이용한다.

Faraday 검출기의 장점으로는 :

- (1) 높은 이온 beam에 의하여 검출기가 손상받지 않는다.
- (2) calibration은 일정하다.
- (3) CEM에 비하여 매우 낮은 mass discrimination을 준다.

따라서 matrix에 대하여 전혀 정보가 없는 새로운 시료를 분석할 때는 Faraday 검출기를 사용하는 것이 안전하다. 단점으로는 DC amplifier 회로를 사용해야 하므로 amplifier의 반응속도가 약 100 ms 정도로 느린 것이다.

Faraday와 CEM 두 검출기가 이온 beam의 세기에 따라 자동으로 전환된다면 이러한 검출기의 linear dynamic range는  $10^{-19}\sim10^{-8}$  A로서 약  $10^{11}$ 이 된다. 실제로 Turner Scientific에서 제작한 Sola라는 이름의 ICP-MS는 자동으로 변환되는 Faraday + CEM 검출기를 장착하고 있다(Fig. 8).

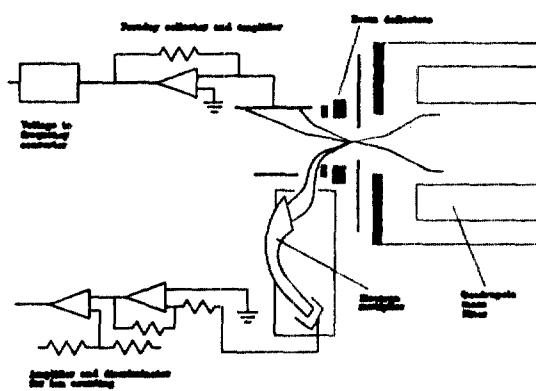


Fig. 8. Detector system of Sola ICP-MS

## 2. Problem areas in ICP-MS

### 2.1. spectral interference

ICP-MS에서 발견되는 spectral interference는 대부분 2가 이온과 polyatomic 이온에 의한 것이다. 예를 들면  $^{138}\text{Ba}$ 의 2가 이온에 의하여  $^{69}\text{Ga}$  이온이 spectral interference를 받게 된다. 실제로 이차이온화 포텐셜이

Table 2. Oxide, hydroxide, and doubly charged ion interferences in order of increasing mass.

Mass	Elements	Interferences
20	Ne(90.9)	$^{40}\text{Ca}^{2+}$
21	Ne(0.26)	$^{42}\text{Ca}^{2+}$ , $^{43}\text{Ca}^{2+}$
	Ne(8.82)	$^{43}\text{Ca}^{2+}$ , $^{44}\text{Ca}^{2+}$
23	Na(100)	$^{45}\text{Sc}^{2+}$ , $^{46}\text{Ca}^{2+}$
24	Mg(78.8)	$^{48}\text{Ca}^{2+}$
40	Ar(99.6), Ca(97.0)	$^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$ K(0.01)
41	K(6.91)	$^{25}\text{Mg}^{16}\text{O}$
42	Ca(0.64)	$^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}$ , $^{84}\text{Sr}^{2+}$
43	Ca(0.14)	$^{86}\text{Sr}^{2+}$ , $^{87}\text{Sr}^{2+}$
44	Ca(2.06)	$^{87}\text{Sr}^{2+}$ , $^{88}\text{Sr}^{2+}$
56	Fe(91.7)	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$
58	Ni(67.7), Fe(0.33)	$^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$
59	Co(100)	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$
60	Ni(26.2)	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$
61	Ni(1.25)	$^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}$
62	Ni(3.66)	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ , $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$
63	Cu(69.1)	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$
64	Zn(48.9), Ni(1.16)	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ , $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$
65	Cu(30.9)	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ , $^{130}\text{Ba}^{2+}$
66	Zn(27.8)	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$ , $^{50}\text{V}^{16}\text{O}$ , $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$ , $^{132}\text{Ba}^{2+}$
67	Zn(4.11)	$^{51}\text{V}^{16}\text{O}$ , $^{134}\text{Ba}^{2+}$ , $^{135}\text{Ba}^{2+}$
68	Zn(18.6)	$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$ , $^{135}\text{Ba}^{2+}$ , $^{136}\text{Ba}^{2+}$ , $^{137}\text{Ba}^{2+}$ , $^{136}\text{Ce}^{2+}$
69	Ga(60.2)	$^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}$ , $^{137}\text{Ba}^{2+}$ , $^{138}\text{Ba}^{2+}$ , $^{138}\text{Ce}^{2+}$ , $^{138}\text{La}^{2+}$ , $^{139}\text{La}^{2+}$
70	Ge(20.5), Zn(0.62)	$^{54}\text{Cr}^{16}\text{O}$ , $^{139}\text{La}^{2+}$ , $^{140}\text{Ce}^{2+}$ , $^{141}\text{Pr}^{2+}$
71	Ga(39.8)	$^{141}\text{Pr}^{2+}$ , $^{142}\text{Ce}^{2+}$ , $^{142}\text{Nd}^{2+}$ , $^{143}\text{Nd}^{2+}$
72	Ge(27.4)	$^{143}\text{Nd}^{2+}$ , $^{144}\text{Nd}^{2+}$ , $^{144}\text{Sm}^{2+}$ , $^{145}\text{Nd}^{2+}$
73	Ge(7.76)	$^{145}\text{Nd}^{2+}$ , $^{146}\text{Nd}^{2+}$ , $^{147}\text{Sm}^{2+}$
74	Ge(36.6), Se(0.87)	$^{147}\text{Sm}^{2+}$ , $^{148}\text{Nd}^{2+}$ , $^{148}\text{Sm}^{2+}$ , $^{149}\text{Sm}^{2+}$
75	As(100)	$^{149}\text{Sm}^{2+}$ , $^{150}\text{Sm}^{2+}$ , $^{150}\text{Nd}^{2+}$ , $^{151}\text{Eu}^{2+}$
76	Se(9.02), Ge(7.77)	$^{151}\text{Eu}^{2+}$ , $^{152}\text{Sm}^{2+}$ , $^{152}\text{Gd}^{2+}$ , $^{153}\text{Eu}^{2+}$
77	Se(7.58)	$^{153}\text{Eu}^{2+}$ , $^{154}\text{Sm}^{2+}$ , $^{154}\text{Gd}^{2+}$ , $^{155}\text{Gd}^{2+}$
78	Se(23.5), Kr(0.35)	$^{155}\text{Gd}^{2+}$ , $^{156}\text{Gd}^{2+}$ , $^{156}\text{Dy}^{2+}$ , $^{157}\text{Gd}^{2+}$
79	Br(50.5)	$^{157}\text{Gd}^{2+}$ , $^{158}\text{Gd}^{2+}$ , $^{158}\text{Dy}^{2+}$ , $^{159}\text{Tb}^{2+}$

80	Se(49.8), Kr(2.27)	$^{159}\text{Tb}^{2+}$ , $^{160}\text{Gd}^{2+}$ , $^{160}\text{Dy}^{2+}$ , $^{161}\text{Dy}^{2+}$	161 Dy(18.9) $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}$
81	Br(49.5)	$^{161}\text{Dy}^{2+}$ , $^{162}\text{Dy}^{2+}$ , $^{162}\text{Er}^{2+}$ , $^{163}\text{Dy}^{2+}$	162 Dy(25.5), Er(0.14) $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$
82	Kr(11.6), Se(9.19)	$^{163}\text{Dy}^{2+}$ , $^{164}\text{Dy}^{2+}$ , $^{164}\text{Er}^{2+}$ , $^{165}\text{Ho}^{2+}$	163 Dy(25.0) $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$
83	Kr(11.6)	$^{165}\text{Ho}^{2+}$ , $^{166}\text{Er}^{2+}$ , $^{167}\text{Er}^{2+}$	164 Dy(28.2), Er(0.14) $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}$ , $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}$
84	Kr(56.9), Sr(0.56)	$^{167}\text{Er}^{2+}$ , $^{168}\text{Er}^{2+}$ , $^{168}\text{Yb}^{2+}$ , $^{169}\text{Tm}^{2+}$	165 Ho(100) $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$
85	Rb(72.2)	$^{169}\text{Tm}^{2+}$ , $^{170}\text{Er}^{2+}$ , $^{170}\text{Yb}^{2+}$ , $^{171}\text{Yb}^{2+}$	166 Er(33.4) $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$ , $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$
86	Kr(17.4), Sr(9.87)	$^{171}\text{Yb}^{2+}$ , $^{172}\text{Yb}^{2+}$ , $^{173}\text{Yb}^{2+}$	167 Er(22.9) $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}$
87	Rb(27.8), Sr(7.04)	$^{173}\text{Yb}^{2+}$ , $^{174}\text{Yb}^{2+}$ , $^{175}\text{Lu}^{2+}$	168 Er(27.1), Yb(0.14) $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}$ , $^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}$
88	Sr(82.5)	$^{175}\text{Lu}^{2+}$ , $^{176}\text{Lu}^{2+}$ , $^{176}\text{Yb}^{2+}$	169 Tm(100) $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}$
100	Ru(12.6), Mo(9.62)	$^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}$	170 Er(14.9), Yb(3.03) $^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}$ , $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}$
101	Ru(17.1)	$^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	171 Yb(14.3) $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}$
102	Ru(31.6), Pd(0.96)	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$	172 Yb(21.8) $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$ , $^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}$
103	Rh(100)	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^1$ , $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$	173 Yb(16.1) $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$
104	Ru(18.6), Pd(11.0)	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$	174 Yb(31.8), Hf(0.18) $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}$ , $^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}$
105	Pd(22.2)	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1$ , $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$	175 Lu(97.4) $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$
106	Pd(27.3), Cd(1.21)	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$	176 Yb(12.7), Hf(5.2), Lu(2.59) $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}$ , $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}$
107	Ag(51.8)	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$	177 Hf(18.5) $^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}$
108	Pd(26.7), Cd(0.88)	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$	178 Hf(27.1) $^{162}\text{Dy}^{16}\text{O}$ , $^{162}\text{Er}^{16}\text{O}$
109	Ag(48.2)	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$	179 Hf(13.8) $^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}$
110	Cd(12.4), Pd(11.8)	$^{94}\text{Zr}^{16}$ , $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	180 Hf(35.2), W(0.14), Ta(0.01) $^{164}\text{Dy}^{16}\text{O}$ , $^{164}\text{Er}^{16}\text{O}$
111	Cd(12.8)	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	181 Ta(99.9) $^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}$
112	Cd(24.1), Sn(0.95)	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	182 W(26.3) $^{166}\text{Er}^{16}\text{O}$
113	Cd(12.3), In(4.28)	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	183 W(14.3) $^{167}\text{Er}^{16}\text{O}$
114	Cd(28.9), Sn(0.65)	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$	184 W(30.7), Os(0.02) $^{168}\text{Er}^{16}\text{O}$ , $^{168}\text{Yb}^{16}\text{O}$
116	Sn(14.2), Cd(7.58)	$^{100}\text{Mo}^{15}\text{O}$ , $^{232}\text{Th}^{2+}$	185 Re(37.1) $^{169}\text{Tm}^{16}\text{O}$
117	Sn(7.57)	$^{234}\text{U}^{2+}$ , $^{235}\text{U}^{2+}$	186 W(28.6), Os(1.59) $^{170}\text{Er}^{16}\text{O}$ , $^{170}\text{Yb}^{16}\text{O}$
118	Sn(24.0)	$^{235}\text{U}^{2+}$	187 Re(62.9), Os(1.64) $^{171}\text{Yb}^{16}\text{O}$
119	Sn(8.58)	$^{238}\text{U}^{2+}$	188 Os(13.3) $^{172}\text{Yb}^{16}\text{O}$
146	Nd(17.2)	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$	189 Os(16.1) $^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}$
147	Sm(15.1)	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$	190 Os(26.4), Pt(0.01) $^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}$ , $^{174}\text{Hf}^{16}\text{O}$
148	Sm(11.4), Nd(5.73)	$^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}$	191 Ir(38.5) $^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$
149	Sm(14.0)	$^{132}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$	192 Os(41), Pt(0.78) $^{176}\text{Yb}^{16}\text{O}$ , $^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}$
150	Sm(7.47), Nd(5.62)	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}$	193 Ir(61.5) $^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$
151	Eu(47.8)	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$	194 Pt(32.9) $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
152	Sm(26.6), Gd(0.21)	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}$ , $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$	195 Pt(33.8) $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
153	Eu(52.2)	$^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$	196 Pt(25.2), Hg(0.15) $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{180}\text{W}^{16}\text{O}$ , $^{180}\text{Ta}^{16}\text{O}$
154	Sm(22.4), Gd(2.23)	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$ , $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ , $^{138}\text{La}^{16}\text{O}$	197 Au(100) $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$
155	Gd(15.1)	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ , $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	198 Hg(10.0), Pt(7.19) $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$
156	Gd(20.6), Dy(0.05)	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	199 Hg(16.8) $^{183}\text{W}^{16}\text{O}$
157	Gd(15.7)	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$	200 Hg(23.1) $^{184}\text{W}^{16}\text{O}$
158	Gd(24.5), Dy(0.09)	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ , $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$	202 Hg(29.8) $^{186}\text{W}^{16}\text{O}$
159	Tb(100)	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$	248 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$
160	Gd(21.6), Dy(2.29)	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}$ , $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}$	250 $^{234}\text{U}^{16}\text{O}$
			251 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$
			254 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$

Table 3. Summary table of major background species for H<sub>2</sub>O(5% nitric acid), 5% sulfuric acid, and 5% hydrochloric acid with corresponding element masses.

Mass	elements	H <sub>2</sub> O(5% HNO <sub>3</sub> )	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% HCl
12	C(98.89)	<sup>12</sup> C		
13	C(1.11)	<sup>13</sup> C		
14	N(99.63)	<sup>14</sup> N		
15	N(0.37)	<sup>15</sup> N		
16	O(99.76)	<sup>16</sup> O		
17	O(0.04)	<sup>16</sup> OH		
18	O(0.20)	<sup>16</sup> OH <sub>2</sub>		
19	F(100)	<sup>16</sup> OH <sub>3</sub>		
20	Ne(90.92)	<sup>18</sup> OH <sub>2</sub>		
21	Ne(0.26)	<sup>18</sup> OH <sub>3</sub>		
22	Ne(8.82)			
23	Na(100)			
24	Mg(78.8)			
25	Mg(10.15)			
26	Mg(11.05)			
27	Al(100)			
28	Si(92.21)	<sup>14</sup> N <sup>14</sup> N, <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O		
29	Si(4.7)	<sup>14</sup> N <sup>14</sup> NH, <sup>12</sup> C <sup>16</sup> OH		
30	Si(3.09)	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O		
31	P(100)	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> OH		
32	S(95.02)	<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	<sup>32</sup> S	
33	S(0.75)	<sup>16</sup> O <sup>16</sup> OH	<sup>33</sup> S, <sup>32</sup> SH	
34	S(4.21)	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	<sup>34</sup> S, <sup>33</sup> SH	
35	Cl(75.77)	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> OH	<sup>34</sup> SH	<sup>35</sup> Cl
36	Ar(0.34), S(0.02)	<sup>36</sup> Ar	<sup>36</sup> S	<sup>35</sup> ClH
37	Cl(24.23)	<sup>36</sup> ArH	<sup>36</sup> SH	<sup>37</sup> Cl
38	Ar(0.06)	<sup>38</sup> Ar		<sup>37</sup> ClH
39	K(93.08)	<sup>38</sup> ArH		
40	Ar(99.6) Ca(96.97), K(0.01)	<sup>40</sup> Ar		
41	K(6.91)	<sup>40</sup> ArH		
42	Ca(0.64)	<sup>40</sup> ArH <sub>2</sub>		
43	Ca(0.14)			
44	Ca(2.06)	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O		
45	Sc(100)	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> OH		
46	Ti(7.99), Ca(0.003)	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	<sup>32</sup> S <sup>14</sup> N	
47	Ti(7.32)		<sup>33</sup> S <sup>14</sup> N	
48	Ti(73.98), Ca(0.19)		<sup>34</sup> S <sup>14</sup> N, <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O	
49	Ti(5.46)		<sup>33</sup> S <sup>16</sup> O	<sup>35</sup> Cl <sup>14</sup> N
50	Ti(5.25), Cr(4.35), V(0.24)	<sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O	
51	V(99.76)			<sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O
52	Cr(83.76)	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH
53	Cr(9.51)			<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> OH
54	Fe(5.82), Dr(2.38)	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N		<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> OH
55	Mn(100)	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> NH		

56	Fe(91.66)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
57	Fe(2.19)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$
58	Ni(67.77), Fe(0.33)	
59	Co(100)	
60	Ni(26.16)	
61	Ni(1.25)	
62	Ni(3.66)	
63	Cu(69.1)	
64	Zn(48.89), Ni(1.16)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$
65	Cu(30.9)	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$
66	Zn(27.81)	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$
67	Zn(4.11)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
68	Zn(18.57)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
69	Ga(60.16)	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{33}\text{S}^{36}\text{S}$
70	Ge(20.51), Zn(0.62)	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
71	Ga(39.84)	$^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
72	Ge(27.4)	$^{36}\text{Ar}^{36}\text{Ar}$
73	Ge(7.76)	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}$
74	Ge(36.56), Se(0.87)	$^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}$
75	As(100)	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}$
76	Ge(7.77), Se(9.02)	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
77	Se(7.58)	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}$
78	Se(23.52), Kr(0.35)	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$
79	Br(50.54)	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{ArH}$
80	Se(49.82), Kr(2.27)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
81	Br(49.46)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$
82	Kr(11.56), Se(9.19)	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
83	Kr(11.55)	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$
84	Kr(56.9), Sr(0.56)	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$

낮은 Ba과 몇 개의 희토류원소만  $M^{2+}/M^+$  비율이 1% 이상이어서 2가 이온에 의한 spectral interference 문제는 심각하지 않고 대부분의 spectral interference는 polyatomic 이온들에 의하여 일어난다. Table 2에는 각 원소에 대하여 2가 이온 및 polyatomic 이온들에 의하여 spectral interference를 줄 수 있는 원소들이 열거되어 있다.

시료용액의 용매는 ICP-MS의 background spectra 형성에 중요한 영향을 준다. 용매인 물과 질산은 거의 같은 background spectra를 주며 염산 및 황산에 비하여 상대적으로 적은 background peak를 준다. Table 3에는 물과 5% 질산용액, 5% 황산, 그리고 5% 염산에 의하여 생성될 수 있는 polyatomic 이온들과 spectral interference를 받는 원소들이 열거되어 있다. 고체시료를

산에 용해하여 ICP-MS로 분석할 때는 가능하다면 질산으로만 용해하는 것이 상대적으로 간단한 background spectrum을 주므로 바람직하다.

## 2.2. Matrix에 의한 interference

ICP-MS의 matrix에 의한 interference는 ICP-AES보다 심하다. 이것은 ICP-MS의 경우 플라즈마 가스가 직경 약 1mm의 sampler와 skimmer 두 orifice를 통과하여 질량분석기 안으로 들어가서 이온렌즈를 통과한 후 질량 분석기로 들어가기 때문에 이 과정에서 상대적으로 많은 양의 공존원소에 의한 극미량 측정원소 이온의 전행에 대한 간섭효과가 있기 때문이다. 이러한 간섭효과는 측정원소대 공존원소의 상대비율보다는 공존원소의 절대적인 양이 더 중요하게 작용한다. 실제로

ICP-MS를 이용하여 분석하는 시료용액 중 공존원소의 농도는 절대로 1000ppm을 넘지 않도록 해야 하며 정확한 측정을 위해서는 100ppm 이하로 해주는 것이 바람직하다. 용액 중에 용해된 전체 고체의 농도가 1000ppm을 초과하면 sampler와 skimmer orifice에 흡착되는 고체의 양이 증가하고 이것은 급격히 ICP-MS의 감도를 감소시킨다. 또한 10~100ppm의 상대적으로 낮은 농도의 공존원소도 space charge effect에 의하여 전기적으로 밀어내는 힘이 서로 양이온간에 작동하므로 심한 간섭효과를 주게 된다. 이 경우 간섭을 일으키는 원소가 무겁고 측정원소가 가벼울 때 이러한 간섭효과는 최대가 되며 반대로 측정원소가 우라늄같이 무겁고 간섭을 일으키는 원소가 가벼울 때는 간섭효과가 적다. 이러한 원소간의 간섭효과를 줄이기 위하여는 ICP-MS의 감도가 허용하는 한 시료용액을 묽혀 사용하는 것이 좋겠고 측정원소와 간섭원소를 분리시킬 수 있으면 더욱 바람직하겠다. 또한 ICP-MS의 제작회사들은 새로운 이온렌즈의 개발로 이러한 간섭효과를 줄일 수 있는 연구를 수행하고 있다.

### 3. applications

#### 3.1. 동위원소비율 측정

ICP-MS에 의한 동위원소 비율은 신속하게, 그리고 약 0.1~1%의 정밀도로 측정할 수 있기 때문에 여러 분야에서 중요하게 사용된다. 그러나 ICP-MS는 내장되어 있는 이온렌즈에 따라 약간씩 다른 질량차별효과를 준다. 이러한 질량차별효과의 일반적인 형태는 두 개의 동위원소 비율을 측정할 때 가벼운 질량의 동위원소 존재비가 무거운 것보다 작게 나타나는 것이다. 이것은 확실히 중요한 동위원소 비율을 정확하게 측정해야 할 때 아주 어려움을 주고 더우기 system의 작동조건이 조금씩 바뀔 때마다 동위원소비율이 변한다면 더 어렵게 된다. 이러한 질량차별효과는 근본적으로 이온렌즈를 통과하는 동안 생긴다. ICP-MS의 interface인 sampler와 skimmer orifice를 통과한 후 이온들은 질량의 크기에 관계없이 거의 모두 같은 속도(초음속)를 얻게 된다. 이것은 결과적으로 무거운 질량의 이온들이 더 높은 이온에너지를 갖는다는 것을 말한다. Skimmer cone 뒤에는 이온렌즈로 들어가기 전 많은 양의 양이온들이 있고 이를 양이온들은 space

charge 영향에 의하여 다른 양이온으로부터  $e^2/r^2$ 만큼 밀려나는 힘을 받게 된다. 따라서 가해지는 가속도는 질량 m의 이온의 경우  $e^2/mr^2$ 에 비례하게 되어 가벼운 이온들은 무거운 이온보다 더 빨리 축방향에서 직각방향으로 밀려나서 이온렌즈를 통과하지 못하게 되는 확률이 높게 된다. 이 경우 이온렌즈를 통과하는 시간이 길수록 이러한 질량차별효과는 더 심해지게 된다. 따라서 정확한 동위원소비율 측정을 위하여는 모든 ICP-MS system에 존재하는 질량차별 정도를 NIST의 동위원소비율 표준기준물(isotopic standard)을 이용하여 보정해 주어야 한다.

#### 3.2. 동위원소회석법

질량분석기에 의한 동위원소비율 측정의 가장 성공적인 응용 중의 하나로 꼽히는 것이 동위원소회석법에 의한 극미량분석이다. 동위원소들은 질량만 다르고 물리적, 화학적 성질이 비슷하므로 극미량 성분 정밀분석에서 가장 좋은 내부표준물로 이용될 수 있다. 따라서 알고 있는 양의 농축된 안정한 동위원소를 시료를 얻자마자 바로 넣어 주면 시료 취급 중 혹은 분석전 처리 중 발생하기 쉬운 측정원소의 손실 또한 분석시 matrix effect에 의한 오차는 모든 동위원소에 똑같이 영향을 미치므로 동위원소비율 측정에 의한 마지막 분석결과에는 거의 영향을 미치지 않으므로 분석실험에서 이용할 수 있는 가장 우수한 calibration 방법 중의 하나이다. 동위원소회석법은 인정된 동위원소 2개 이상을 가지는 원소에 대해서만 적용할 수 있는데, 주기율표의 원소 중 약 80% 정도가 동위원소회석법에 의한 정확한 극미량성분 분석이 가능하다.

동위원소회석법은 오래 전부터 지질연대의 측정과 핵공학에 응용되어 왔었는데, 약 10여년 전부터 환경, 생화학, 의학, 그리고 금속공학에서의 분석문제를 해결하기 위하여 많이 이용되고 있고, 특히 미국의 국립표준원에서는 thermal ionization 질량분석기와 spark source 질량분석기를 이용한 무기물의 극미량성분 검증에 많이 이용하였다. 카나다의 국립연구원(National Research Council)에서는 ICP-MS를 이용하는 동위원소회석법으로 해양생체 표준기준물(NOAA), 강물 표준기준물(SLRS-1), 바닷물 표준기준물(CASS-1)의 검증에 사용하였다. 카나다의 지질조사소에서는 광물시료 중 subppm 함량의 W와 Mo를 측정하는 데 동위원

소회석법과 내부표준법, 그리고 ICP-AES에 의한 external calibration의 3가지 검정방법을 이용하여 분석한 결과를 비교하였는데, 이 중 동위원소회석법이 가장 좋은 정밀도와 함께 matrix effect에 의하여 영향을 받지 않는 가장 좋은 정확도를 제공하였다.

$a_j$ 는 시료중 동위원소 j의 존재비( $a_j > a_k$ )  
 $b_j$ 는 농축동위원소중 j의 존재비  
 $M_1$ 는 시료중 측정원소의 평균질량  
 $M_2$ 는 농축동위원소의 평균질량

식 (1)을 변형시키면

$$R = \left( a_j + b_j \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{Y}{c \cdot W} \right) / \left( a_k + b_k \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{Y}{c \cdot W} \right) \quad (2)$$

식 (2)로부터 구하고자 하는 측정원소의 농도 c를 유도해낼 수 있다

$$c = \frac{Y}{W} \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{b_j - R \cdot b_k}{R \cdot a_k - a_j} \quad (3)$$

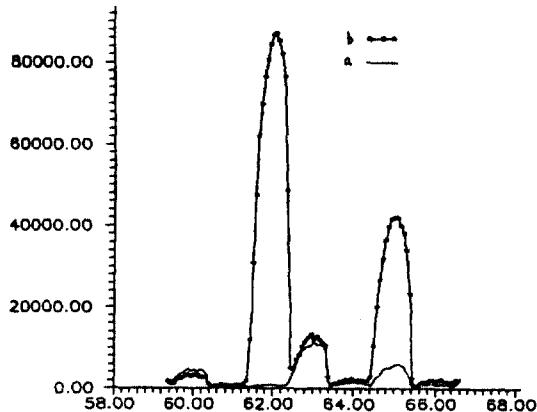


Fig. 9. Illustration of isotope dilution calibration (a: before spiking, b: after spiking)

동위원소회석법의 기본원리는 알고 있는 양의 측정원소의 농축동위원소를 시료에 넣어 주어서 변화된 동위원소비율을 측정하여 시료 중 측정원소의 농도를 계산해 해는 것이다. Fig. 9에는 1% 금시료 용액으로부터 얻은 Ni과 Cu의 동위원소 peak들과 여기에  $^{62}\text{Ni}$ 와  $^{65}\text{Cu}$  농축 동위원소를 spike시킨 용액으로부터 얻은 동위원소 peak들이 있다. 농축 동위원소를 침가시킨 혼합 시료용액은 충분한 시간이 흘러 혼합 시료용액이 평형상태에 도달한 다음 변화된 동위원소비율을 측정하는데, 동위원소 j와 k의 비율 R은 원래 시료용액 중 존재하던 동위원소 j의 갯수와 농축 동위원소 중 존재하는 j의 갯수의 합과, 같은 방법으로 더한 동위원소 k의 갯수의 비율로써 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$R = \frac{(a_j \cdot c \cdot W / M_1 + b_j \cdot Y / M_2)}{(a_k \cdot c \cdot W / M_1 + b_k \cdot Y / M_2)} \quad (1)$$

여기서 Y는 시료에 넣어준 농축동위원소의 무게  
 W는 고체시료의 무게 혹은 액체시료의 부피  
 c는 시료중 구하고자 하는 측정원소의 농도

#### 4. ICP-MS Applications bibliography

##### GEOLOGICAL APPLICATIONS

###### Rare Earth Elements in Rocks and Minerals

1. The Application of Inductively Coupled Mass Spectrometry to the Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials. W. Doherty and A. Vander Voet, *Can. J. Spectrosc.* **30**, 135-141(1985).
2. An Internal standardization Procedure for the Determination of Yttrium and the Rare Earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. W. Doherty, *Spectrochim. Acta Part B* **44B**, 263-280(1989).
3. Effects of Operating Conditions on the Determination of the Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. H.P. Longerich *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **42B**, 75-92(1987).
4. Determination of the Rare-earth Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. F. Lichte *et al.*, *Anal. Chem.* **59**, 1150-1157 (1987).
5. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma source Mass Spectrometry. A.R. Date and D. Hutchison, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 269-276(1987).
6. Precise Determination of Rare Earth Elements in Geological Standard Rocks by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. T. Hirata *et al.*, *Anal. Sci.* **4**, 637-643(1988).
7. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : A New Technique for the Rapid or Ultra-trace Determination of Trace Elements in Geological Materials. T. Hirata *et al.*, *Anal. Sci.* **4**, 645-650(1988).

- nation of the Rare-Earth Elements in Geological Materials. K.E. Jarvis, *Chem. Geol.* **68**, 31-39(1988).
8. Laser Ablation for the Direct Elemental Analysis of Solid Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. T. Mochizuki *et al.*, *Anal. Sci.*, **4**, 403-409 (1984).
  9. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. K.E. Jarvis, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 563-570 (1989).
  10. Avoidance of Spectral Interference on Europium in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Sensitive Measurement of the Doubly Charged Ion. K.E. Jarvis *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 743-747(1989).
  11. Slurry Nebulization Technique for Direct Determination of Rare Earth Elements in Silicate Rocks by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. T. Mochizuki *et al.*, *Anal. Sci.* **5**, 311-317(1989).
  12. Determination of Rare Earth Elements in Japanese Rock Standards by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Y. Balaram *et al.*, *At. Spectrosc.* **11**, 19-23(1990).

#### Platinum Group Elements in Rocks and Minerals

1. The Potential of Fire Assay and Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry for the Determination of Platinum Group Elements in Geological Materials. A. R. Date *et al.*, *Analyst* **5**, 1217-1222(1987).
2. Determination of Platinum, Palladium, Ruthenium and Iridium in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporisation. D.C. Gregoire, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 309-314(1988).
3. Effects of Concentrated Matrices on the Determination of Trace Levels of Platinum and Gold in Aqueous Samples Using Solvent Extraction-Zeeman Effect Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. S.A. Wood *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **229**, 227-238(1990).

#### Other Trace Elements in Rocks and Minerals

1. Determination of Trace Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. A. R. Date and A.L. Gray, *Acta Part B* **40B**, 115-122(1985).
2. The Determination of Trace Elements in Geochemical Exploration Samples by ICP-MS. A.R. Date and D. Hutchison, *Spectrochim. Acta Part B* **41b**, 175-181(1986).
3. The Influence of Polyatomic Ion Interferences in Analysis by Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. A.R. Date *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **42B**, 3-20(1987).

4. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Analysis of Iron Ores. A.R. Date *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 653-658(1988).
5. Determination of Tungsten and Molybdenum at Low Levels in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. G.E.M. Hall *et al.*, *J. anal. At. Spectrom.* **2**, 189-196(1987).
6. Analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporisation. Part 1. Determination of Molybdenum and Tungsten. C. J. Park and E.M. Hall, *J. anal. At. Spectrom.* **2**, 473-480(1987).
7. analysis of Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporisation. Part 2. Determination of Thallium. C.J. Park and G.E.M Hall, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 355-361(1988).
8. application of Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Uranium and Thorium in tourmalines. C.J. Kantipuly *et. al.*, *Chem. geol.* **69**, 161-176(1988).
9. Application of Inductively coupled Plasma Mass Spectrometry to the simultaneous Determination of chlorine, Bromine and Iodine in the National Bureau of Standards Reference Material 1648 Urban Particulate. A.R. Date and M.E. Stuart. *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 659-665(1988).
10. Rock analysis Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : A Review. C. Riddle *et al.*, *Geostand. Newslet.* **12**, 203-242(1988).
11. Application of a Dual-Mode Detection system for ICP-MS. Part 1. Determination of Majors, Minors, and Traces in Geostandards R.C. Hutton *et al.*, *appl. Spectrosc.* **44**, 238-242(1990)
12. The Analysis of Geological Samples by Slurry Nebulisation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. K.E. Jarvis and J.G. Williams, *Chem. Geol.* **77**, 53-63(1989).

#### Trace Elements in Natural Waters

1. Determination of W and Mo in Natural Spring Waters by ICP-AES and ICP-MS : Application to South Nahan ii River Area, N.W.T., Canada. G.E. M. Hall *et al.*, *J. Geochem. Explor.* **30**, 63-84(1988).
2. Stable Isotope Dilution Analysis of Hydrologic Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. J.R. Garbarino and H.E. Taylor, *Anal. Chem.* **59**, 1568-1575(1987).
3. Simultaneous Determination of Major and Trace Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry/Optical Emission Spectrometry. J.R.

Garbarino *et al.*, *Anal. Chem.* **61**, 793-796(1988).

#### Isotope Ratio Determinations

- Studies in the Determination of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A.R. Date and Y.Y. Cheung, *Analyst* **112**, 1531-1540(1987).
- Determination of Boron Isotope Ratios in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D.C. Gregoire, *Anal. Chem.* **59**, 2479-2484(1987).
- Osmium Isotope Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A.P. Dickin *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 337-342(1988).
- Determination of Osmium and Osmium Isotope Ratios by Microelectrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. T. Hirata *et al.*, *Anal. Chem.* **61**, 2263-2266(1989).
- Sample Introduction Techniques for the Determination of Osmium Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D.C. Gregoire, *Anal. Chem.* **62**, 141-146(1990).
- Application of Isotope Ratios Determined by ICP-MS to Earth Science Studies. D.C. Gregoire, *Prog. Anal. Spectrosc.* **12**, 433-452(1989).
- Determination of Rubidium by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry as an Alternative to Thermal Ionization Mass Spectrometry. D.B. Ward and Mike Bell, *Anal. Chim. Acta* **57**, 157-162(1990).

### ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

#### Trace Elements in Natural Waters

- Determination of Trace Metals in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Preconcentration on Silica-Immobilized 8-Hydroxyquinoline. J.W. McLaren *et al.*, *Anal. Chem.* **57**, 2907-2911(1985).
- Determination of Trace Metals in an Open Ocean Water Reference Material by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Beauchemin *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 305-308(1988).
- Determination of Trace Metals in a River Water Reference Material by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Beauchemin *et al.*, *Anal. Chem.* **59**, 778-783(1987).
- The Analysis of Acid Precipitation Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D.W. Boomer and M.J. Powell, *Can. J. Spectrosc.* **31**, 104-109(1986).

- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Trace Elements in Surface Waters Subject to Acidic Deposition. J.M. Henshaw *et al.*, *Anal. Chem.* **61**, 335-342(1989).
- Determination of Trace Metals in Reference Water Standards by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with On-Line Preconcentration. D. Beauchemin and S.S. Berman, *Anal. Chem.* **61**, 1859-1862(1989).
- Minimization of Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using On-Line Preconcentration. E.M. Heithmar *et al.*, *Anal. Chem.* **62**, 857-864(1990).
- Characterization and Optimization of HPIC for On-Line Preconcentration of Trace Metals with Detection by ICP-Mass Spectrometry. D.W. Boomer *et al.*, *Talanta* **37**, 127-134(1990).
- Determination of Gold at Femtomolar Levels in Natural Waters by Flow Injection Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry. K.K. Falkner and J.M. Edmond, *Anal. Chem.* **62**, 1477-1481(1990).
- Determination of Mercury in Natural Samples at the Sub-Nanogram Level Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Reduction to Elemental Mercury. C. Haraldsson *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **221**, 77-84(1989).

#### Trace Elements in Marine Sediments

- Determination of Trace Metals in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. J.W. McLaren *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 277-281(1987).
- Application of Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Analysis of Marine Sediments. J.W. McLaren *et al.*, *Anal. Chem.* **59**, 610-613(1987).
- Analysis of the Marine Sediment Reference Material PACS-1 by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : J.W. McLaren *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **43B**, 413-420(1988).

#### Trace Elements in Biological Tissues

- Determination of Trace Metals in Marine Biological Reference Materials By Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Beauchemin *et al.*, *Anal. Chem.* **60**, 687-691(1988).
- Use of External Calibration for the Determination of Trace Metals in Biological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Beauchemin *et al.*, *J. anal. At. Spectrom.* **3**, 775-780(1988).
- Determination of Trace Elements in a Marine Reference Material of Lobster Hepatopancreas (TORT-1)

- Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. P.S. Ridout *et al.*, *Analyst* **113**, 1383-1386(1988).
4. Analysis of Biological Reference Materials, Prepared by Microwave Dissolution, Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. J.K. Friel *et al.*, *Analyst* **115**, 269-273(1989).

#### Trace Element Speciation

1. Identification and Quantitation of Arsenic Species in a Dogfish Muscle Reference Material for Trace Elements. D. Beauchemin *et al.*, *Anal. Chem.* **60**, 2209-2212(1988).
2. Determination of Arsenic Species by High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Beauchemin *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 285-289(1989).
3. Determination of Organomercury in Biological Reference Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Flow Injection Analysis, D. Beauchemin *et al.*, *Anal. Chem.* **60**, 2587-2590(1988).
4. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Atomic Emission Spectrometry Coupled to High-Performance Liquid Chromatography for Speciation and Detection of Organotin Compounds. H. Suyani *et al.*, *J. Chromatog. Sci.* **27**, 139-143(1989).
5. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry as a Detector for Micellar Liquid Chromatography : Speciation of Alkyltin Compounds. H. Suyani *et al.*, *Appl. Spectrosc.* **43**, 962-967(1989).
6. Helium Microwave-Induced Plasma Mass Spectrometry for Capillary Gas Chromatographic Detection : Speciation of Organotin Compounds. H. Suyani *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 777-782(1989).
7. Applications of ICP-MS in Marine Analytical Chemistry. J.W. McLaren *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**, 721-728(1990).

#### Isotope Ratio Determinations

1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Lead Isotopes. T.A. Hinnens *et al.*, *Anal. Chem.* **59**, 2658-2662(1987).

#### Other Applications

1. Determination of Uranium in Environmental Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. W. Boomer and M. J. Powell, *Anal. Chem.*, **59**, 2810-2813(1987).
2. Determination of Tin in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A. Brzezinska-Paudyn and J.C. VanLoon, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **331**, 707-712(1988).

3. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Measurement of Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples. A Review. Yasuhito Igarashi *et al.*, *Anal. Sci.* **6**, 157-164(1990).
4. Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Platinum in Airborne Particulate Matter. Hitoshi Mukai *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 75-80(1990).
5. Assessment of ICP-MS for Routine Multielement Analysis of Soil Samples in Environmental Trace Element Studies. Ross Dolan *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **336**, 99-105(1990).

#### CLINICAL AND HEALTH APPLICATIONS

##### Stable Isotope Tracer Studies

1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Applied to Isotopic Analysis of Iron in Human Fecal Matter. B.T.G. Ting and M. Janghorbani, *Anal. Chem.* **58**, 1334-1340(1986).
2. Application of ICP-MS to Accurate Isotopic Analysis for Human Metabolic Studies. B.T.G. Ting and M. Janghorbani, *Spectrochim. Acta Part B* **42B**, 21-27(1987).
3. Accurate Measurement of Stable Isotopes of Lithium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. X.F. Sun *et al.*, *Analyst* **112**, 1223-1228(1987).
4. Accurate Measurement of Stable Isotopes of Magnesium in Biological Materials with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. S. Schuette *et al.*, *Analyst* **113**, 1837-1842(1988).
5. Measurement of Stable Isotopes of Bromine in Biological Fluids with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. M.Janghorbani *et al.*, *Analyst* **113**, 405-411(1988).
6. Comparison Between Radioactive Isotope Chromium-51 and Stable Isotope Chromium-50 Labels for the Determination of Red Blood Cell Survival. M. Dever *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 361-363(1989).
7. Isotopic Composition of Copper in Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. T.D.B. Lyon and G.S.Fell, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 135-137(1990).

##### Trace Elements in Biological Fluids and Tissues

1. Evaluation of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Simultaneous Multi-Element Trace Analysis in Clinical Chemistry. T.D.B. Lyon *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 265-271(1988).
2. Elimination of Chloride Interference on the Determination of Selenium in Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. T.D.B. Lyon *et al.*, *J. Anal.*

- At. Spectrom.* **3**, 601-603(1988).
3. Determination of Iron, Cobalt, Copper, Zinc, Rubidium, Molybdenum, and Cesium in Human Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. H. Vanhoe *et al.*, *Anal. Chem.* **61**, 1851-1857(1989).
  4. Determination of Thorium and Uranium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Internal Standardisation. Y. Igarashi *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 571-576(1989).
  5. Inductively Coupled Plasma Spectrometry in the Study of Childhood Soil Ingestion. Part 1. Methodology. X. Wang *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 727-735(1989).
  6. Inductively Coupled Plasma Spectrometry in the Study of Childhood Soil Ingestion. Part 2, Recovery. a. Lasztity *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 737-742(1989).
  7. Identification of Potential Environmental Sources of Childhood Lead Poisoning by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Verification and Case Studies. M. Viczán *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 293-300(1990).
  8. Use of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Assessing Trace Element Contamination in Blood Sampling Devices. A. Paudyn *et al.*, *Sci. Total Environ.* **89**, 343-352(1989).
  9. Determination of Iodine and Bromine in Plasma and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. P. Allain *et al.*, *Analyst* **115**, 813-815(1990).
  10. Feasibility of the Direct Analysis of Urine by Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry for Biological Monitoring of Exposure to Metals. K.J. Mulligan *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 301-306(1990).
  11. Determination of Strontium in Human Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Neutron Activation Analysis: A Comparison. C. Vandecasteele *et al.*, *Talanta* **37**, 819-823(1990).

#### Trace Elements in Foods

1. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Trace Metal Determination in Foods. S. Munro *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 211-219(1986).
2. Characteristics of Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Trace Metal Analysis. J. R. Dean *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 349-354(1988).
3. The Elemental Composition of Herbal Remedies: Analysis by ICP-MS and FAAS. J. Thompson and N.I. Ward, *J. Micronutr. Anal.* **6**, 85-96(1989).

#### Isotope Ratio Determinations

1. Selection of Mode for the Measurement of Lead Isotope Ratios by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and its Application to Milk Powder Analysis. J.

- R. Dean *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 369-374(1987).
2. Measurement of Total Lead Concentrations and of Lead Isotope Ratios in Whole Blood by Use of Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. H.T. Delves and M. J. Campbell, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 343-348(1988).

#### Trace Element Speciation

1. Studies of Metalloprotein Species by Directly Coupled High-Performance Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. J.R. Dean *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 607-610(1987).
2. Application of High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Investigation of Cadmium Speciation in Pig Kidney Following Cooking and in Vitro Gastrointestinal Digestion. H.M. Crews *et al.*, *Analyst* **114**, 895-899(1989).
3. Speciation of Mercury Using Liquid Chromatography with Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D.S. Bushee, *Analyst* **113**, 1167-1170(1988).
4. Speciation of Arsenic in Urine Using High-Performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection. D. Heitkemper *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 279-284(1989).
5. Speciation of Arsenic by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Y. Shibata and M. Morita, *Anal. Sci.* **4**, 107-109(1989).
6. Liquid Chromatography with an Inductively coupled Plasma Mass Spectrometric Detector for Simultaneous Determination of Gold Drug Metabolites and Related Metals in Human Blood. S. G. Matz *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 767-771(1989).
7. Determination of Thimerosal in Biological Products by Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection. D.S. Bushee *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 773-775(1989).

#### Miscellaneous

1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Analysis of Metals on Membrane Filters. D.J. Northington *et al.*, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **48**, 977-979(1987).

### INDUSTRIAL AND MISCELLANEOUS APPLICATIONS

#### Metalurgical samples

1. Metal Oxide Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of Nickel-Base Alloys. C.W. McLeod *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* **41B**, 169-174(1986).

2. Trace Analysis of Natural Alloys by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Application to Archaeological Native Silver Artifacts. H.P. Longerich et al., *Spectrochim. Acta Part B* **42B**, 101-109(1987).
3. Analysis of Solutions Containing High Levels of Dissolved Solids by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. R.C. Hutton et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 547-550(1988).
4. Determination of Gallium in Pure Aluminum by Isotope Dilution Analysis with Solvent Extraction Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A. Makishima et al., *Appl. Spectrosc.* **44**, 91-95(1990).
5. Determination of Trace Elements in Zirconium Base Alloy by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. S.K. Luo and F.C. Chang, *Spectrochim. Acta Part B*, **45B**, 527-535(1990).

#### **Coal, Oil and Petroleum Products**

1. Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 7. Analysis of Coal Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. L. Ebdon et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 753-761(1988).
2. Trace Element Analysis of Organic Solutions Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. D. Hausler, *Spectrochim. Acta Part B*, **42B**, 63-73(1987).
3. Application of Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry to the Determination of Trace Metals in Organics. R.C. Hutton, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 259-263(1986).

#### **Nuclear Materials**

1. Isotopic Ratio Measurements with an Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometer. G.P. Russ III and J.M. Bazan, *Spectrochim. Acta Part B*, **42B**, 49-62(1987).
2. Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Production Control of Aerospace and Nuclear Materials. G.L. Beck and O.T. Farmer, *J. Anal. At. Spectrom.* **3**, 771-773(1988).

#### **Industrial Catalysts**

1. Feasibility of Solid Sample Introduction by Slurry Nebulisation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. J.G. Williams et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 469-472(1987).
2. Precision and Accuracy Attainable with Isotope Dilution Analysis Applied to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Theory and Experiments. A.A. van Heuzen et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 483-489(1989).

#### **Chemicals**

1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of Ultrapure Acids. P. J Paulsen et al., *Anal. Chem.* **60**, 971-975(1988).
2. Determination of Impurities in Electronic Grade Quartz : Comparison of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Other Analytical Techniques. Heinrich Baumann and Jiri Pavel, *Mikrochim. Acta* **3**, 413-422(1989).