

# CCT-ICP-MS의 대기분진내 미량원소분석에 대한 적용성

## Applicability of CCT-ICP-MS for the Determination of Trace Elements in Airborne Particulate Matters

임 종 명 · 이 진 홍\* · 서 만 철<sup>1)</sup>

충남대학교 환경공학과 대기오염연구실,

<sup>1)</sup>한국산업기술대학교 생명화학공학과

(2004년 2월 24일 접수, 2004년 5월 27일 채택)

Joung-Myoung Lim, Jin-Hong Lee\* and Man-Chul Suh<sup>1)</sup>

*Air Pollution Lab., Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

<sup>1)</sup>*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic University*

(Received 24 February 2004, accepted 27 May 2004)

### Abstract

There has been few studies of either domestic or international to apply CCT-ICP-MS for the precise analysis of As and Cr components associated with airborne particulate matter. To date, the use of CCT-ICP-MS is strongly recommended for the accurate analysis of the toxic trace metals; this is because CCT-ICP-MS technique prevents polyatomic spectral interferences involved in the determination of As and/or Cr components. Taking advantage of CCT-ICP-MS technique, the measurements of about 20 metals were undertaken in this study. The standard reference material (NIST SRM 2783) was used for analytical quality control. To improve analytical accuracy and efficiency, we selected nitric acid based on a test of three kinds of acid for microwave digestion method 1) nitric acid, 2) nitric acid and hydrogen peroxide, and 3) nitric acid and perchloric acid. When this method was employed, relative errors to SRM values of Al, As, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, V, and Zn fell below 20%, while those of Ca, Si, and Ti were higher than 20%. The overall results of our study show that the concentrations of As and V determined by CCT-ICP-MS were satisfied with the certificated values within a relative error of 20%, whereas those determined by ICP-MS were 10 times higher than the certificated values.

**Key words** : CCT-ICP-MS, Airborne particulate matters, Toxic trace metals, Relative error

### 1. 서 론

대기 중 부유하는 대기분진 시료에 포함되어 있는

미량금속들은 토양, 자동차, 화석연료의 연소, 생활폐기물 소각로 또는 금속제련 등의 다양한 오염원에서 발생되어 발생원 주변뿐만 아니라 장거리를 이동하여 환경에 영향을 주고 있다. 장기적인 모니터링을 통해 확보한 미량금속의 농도는 오염원의 확인 및 정량적인 평가, 위해도 평가 등에 매우 유용한 정보

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)42-823-7546, E-mail : jinlee@cnu.ac.kr

를 제공한다. 현재까지 대기분진 시료의 미량원소 분석에 FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry), GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), ICP-MS/AES (Inductively Coupled Plasma-Mass/Atomic Emission Spectrometry) 등 주로 파괴분석법이 많이 이용되어 왔다. 이 중 ICP-MS는 다른 분석 방법에 비해 검출한계가 낮고, 따라서 저 농도 분석에 적합하며 동시에 여러 가지 원소를 분석할 수 있기 때문에 파괴분석법 중 가장 유용한 방법으로 평가 받고 있다 (Kim *et al.*, 2002; 이진홍 등, 2002; ORD, 1999). 그러나 ICP-MS는 미량원소 분석에 매우 뛰어난 검출효율과 신속한 분석 능력을 갖고 있지만, 이가이온과 polyatomic 이온에 의한 spectral interference를 갖고 있다. 예를 들면,  $^{138}\text{Ba}$ 의 이가이온에 의하여  $^{69}\text{Ga}$  이온이 spectral interference를 받게 된다. 그러나, 실제로 이차이온화 potential이 낮은 Ba과 몇 개의 희토류원소만이  $M^{+1}/M^{+}$  비율이 1% 이상이어서 이가이온에 의한 spectral interference 문제는 심각하지 않고 대부분의 spectral interference는 polyatomic 이온들에 의하여 일어난다. 이러한 polyatomic spectral interference는 plasma gas(Ar), matrix components, 전처리 과정 중의 solvent acid에 의해 발생하고, 검출한계와 바탕값(BEC, Background Equivalent Concentration)을 크게 높이는 역할을 한다 (Thomas, 2002). 중요한 독성금속들인 As, Cr, Mn, Se, V, Zn 등의 원소들에 대해서 polyatomic 이온에 의한 스펙트럼 방해영향이 커서 정확한 농도분석에 어려움이 있는데 특히, 국내 대기 중 발암 위험도(carcinogenic risk)가 가장 큰 독성원소중 하나인 As은 ICP-MS 분석시 염산을 사용하는 전처리 방법 때문에  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{+}$ 에 의한 큰 분석오차를 갖고 있다.

한편, 최근 외국에서 개발된 CCT (Collision cell technology)는 collision cell에서 polyatomic 이온들을 충돌로써 제거한 후 질량분석기로 유입시킴으로써 polyatomic spectral interference를 대부분 제거 시켜 검출한계와 바탕값을 크게 낮추는 기술이다. Collision cell은 분해과정을 필요로 하는 복잡한 유기물질을 분석하기 위해 MS/MS에서는 많이 사용되어 왔으나, ICP-MS를 사용한 무기원소 분석에서는 King *et al.* (1989)이 polyatomic spectral interference 제거를 위해 처음으로 사용하였다. 또한, Rowan and Houk

(1989)에 의해 저에너지 가스 상태의 충돌을 위한 반응가스로써 Xe과  $\text{CH}_4$ 가 사용될 수 있다는 결과를 얻었다. 하지만, 이후 상업적으로 활용되기 시작한 1997년까지는 별다른 이용이 없었다. 현재는 상업적으로 네 가지 형태 (Platform, Micromass; X-series CCT, Thermo Elemental; Elan 6100 DRC, PE Sciex; 7500c, Agilent Technologies)의 기기가 활용되고 있다. Collision cell을 활용하여 이온 간섭을 제거해 분석감도와 검출한계를 향상시킨 결과는 여러 문헌에서 볼 수 있다 (Bandura and Baranov, 2000; Du and Houk, 2000; Tanner *et al.*, 2000; Tanner and Baranov, 1999). 환경시료에 대한 CCT-ICP-MS의 적용사례를 보면 Godfrey *et al.* (2000)이 고농도의 Na, K, Ca가 함유된 음용수에서 ppb 수준의 As, Cd, Se을 분석하였고 Leonhard *et al.* (2002)은 해수내 미량원소를 분석하였으며 Bandura *et al.* (2001)은 고농도의 Ca 매트릭스에서 Fe을 분석한 사례가 있다. ICP-MS는 동위원소비의 분석을 위해서도 많이 사용되는데, collision cell의 이용으로 더 정확한 분석이 가능해 졌다. Boulyga *et al.* (2002)과 Becker and Dieze (2002)는 collision cell을 이용하여 U의 동위원소 존재비를 정확히 분석하였다. Boulyga *et al.* (2001)은 생체 시료내의 As, Se, Cr 등의 분석에 적용하였고, Mason (2001)은 LA-ICP-MS에 collision cell을 적용하여 지질시료내 미량원소를 분석하였다.

그러나 국내는 말할 것도 없고 국외에서도 아직까지 대기분진내 인체 발암금속(human carcinogens)인 As과 Cr을 포함한 Mn, Se, V 등 독성금속의 정량분석에 CCT-ICP-MS가 적용된 사례가 드물지만, 저농도에서 상대적으로 큰 polyatomic spectral interference를 갖고 있는 As, Cr, Mn, Se, V, Zn에 대한 정확한 분석을 위해 CCT-ICP-MS의 적용은 이제 필수적인 것으로 보인다. 더욱이, 국내 도시대기 중 As과 Cr의 호흡으로 인한 발암 위험도는 호흡시 중금속으로 인한 총 위험도의 90% 이상을 점유하는 것으로 나타나 (장미숙과 이진홍, 2002) 이의 정확한 분석은 대단히 시급한 형편이다. 따라서, 본 연구는 국내에서 처음으로 CCT-ICP-MS의 대기분진내 미량원소분석에 대한 적용성을 시험하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 CCT-ICP-MS

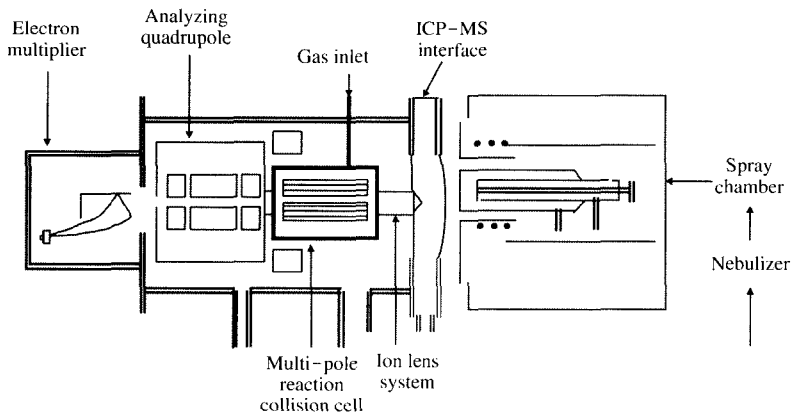
ICP-MS를 사용한 분석에 있어서 표 1에 나타나 있는 spectral interference 문제는 가장 큰 제한점으로 작용한다. 이러한 스펙트럼의 방해 영향을 제거하기 위해서 여러 가지 방법이 사용되어 왔다. 첫 번째는 cold/cool plasma를 사용하는 방법인데, 낮은 온도의 plasma를 사용함으로써 고분자이온의 생성을 억제하는 방법이다. 그러나 이 방법은 매트릭스 영향을 크게 받고 분석조건의 최적화가 힘들며, plasma 온도를 변화시키는데 소요되는 시간이 크다는 단점을 갖고 있어 스펙트럼의 방해 영향을 줄이는데 효과가 크나 분석의 어려움으로 널리 사용되지는 못하고 있다 (Tanner, 1995; Sakata and Kawabata, 1994; Jiang *et al.*, 1988). 두 번째 방법은 고분해능의 질량분석기를 사용하는 것인데, 이 방법은 스펙트럼의 방해 영향을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법 (Wang *et al.*, 1999a; Nakane *et al.*, 1998)이지만 분해능의 증가는 필히 분석 감도의 감소를 가져오므로 매우 좋은 감도를 필요로 하는 시료에는 적합하지 않다.

CCT-ICP-MS의 기본 구성은 다음의 그림 1과 같다. 기본 원리는 plasma에 의해 이온화된 시료는 바로 질량검출기로 가지 않고 multipole (quadrupole, hexapole, 또는 octapole)로 구성되어 있는 collision cell에서 반응성이 아주 좋은 가스와 반응을 하게 된다. 여기서 사용되는 가스는 He, H<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub> 또는, 이들

**Table 1. Some polyatomic combinations that cause the interferences with analyte spectra seen in traditional ICP-MS.**

Interference species	Factor	Isotope
<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> O, plasma gas	<sup>56</sup> Fe
<sup>38</sup> ArH	H <sub>2</sub> O, plasma gas	<sup>39</sup> K
<sup>40</sup> Ar	plasma gas	<sup>40</sup> Cu
<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	plasma gas	<sup>80</sup> Se
<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	HCl, plasma gas	<sup>75</sup> As
<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C	Organics, plasma gas	<sup>52</sup> Cr
<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> O, HCl	<sup>51</sup> V
<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH	H <sub>2</sub> O, HCl	<sup>52</sup> Cr
<sup>14</sup> N <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	HNO <sub>3</sub>	<sup>44</sup> Ca
<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> O	<sup>48</sup> Ti
<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<sup>64</sup> Zn
<sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> N	HNO <sub>3</sub>	<sup>55</sup> Mn

의 혼합물이다. 반응원리를 요약하면 ICP에서 발생 시킨 이온 빔을 가스 (즉, He, H<sub>2</sub>)를 내재시킨 pressurized collision cell에 통과시키면 가스와의 charge transfer (Ar<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub><sup>+</sup> + Ar), proton transfer (ArH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → H<sub>3</sub><sup>+</sup> + Ar), hydrogen atom transfer (Ar<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> → ArH<sup>+</sup> + H) 등의 반응충돌이 일어나게 되고, 원자 이온은 운동에너지를 잃고 열에너지를 갖게 된다. 그렇지만, 충돌을 일으키고 있는 가스는 높은 이온화 포텐셜을 가지고 있으므로 전하 이동을 일으키지 않고 분석 대상 원소 이온을 질량분석기에 유입시켜 정성, 정량분석이 이루어진다. <sup>75</sup>As을 분석할 때 방해이온으로 작용하는 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 이 collision cell내에서 제거 되는 반응과정은 그림 2에 나타나 있다. 다원소 이온(ArCl<sup>+</sup>)이 반응 셀 가스(He)와 충



**Fig. 1. Schematic diagram of collision cell ICP-MS system.**

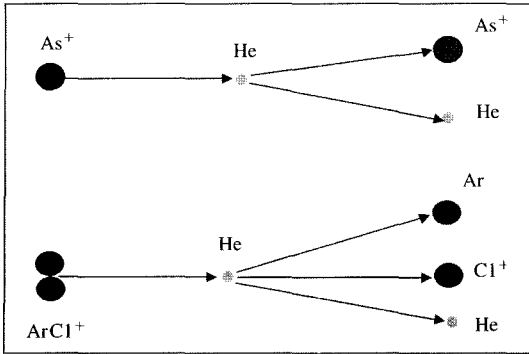


Fig. 2. Removal mechanism of polyatomic ion in collision cell.

들을 일으키면, 조성 원소(Ar)와 이온(Cl<sup>+</sup>)으로 분해되고 그 결과, 방해원소 이온(ArCl<sup>+</sup>)은 현저하게 감소하지만 대상 원소 이온(As)은 반응 셀 가스(He)와 충돌을 일으켜도 대부분 그 영향을 받지 않게 된다. 또한 CCT를 작동시키고 있을 때, plasma는 정상 온도(normal temperature)로 작동하고 있기 때문에 이온화 효율은 매우 높고 바탕값은 매우 낮아지기 때문에 높은 분석 감도를 유지할 수 있다(Thomas, 2002; Feldmann *et al.*, 1999a). 그러므로 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl, <sup>40</sup>Ar, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C, <sup>38</sup>ArH, <sup>40</sup>Ar<sup>15</sup>N, <sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O, <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O 등의 분석방해이온들을 제거하여 <sup>75</sup>As, <sup>40</sup>Ca, <sup>52</sup>Cr, <sup>39</sup>K, <sup>55</sup>Mn, <sup>80</sup>Se, <sup>51</sup>V, <sup>64</sup>Zn에 대해 낮은 검출 한계와 매우 정확한 분석값을 얻을 수 있다.

2.2 기구 및 시약

본 실험에서 마이크로파 분해장치는 Milestone사의 Ethos 1600 모델을 사용하였고, 이 모델은 한번에 최대 10개의 시료를 처리할 수 있다. ICP-MS는 hexapole collision cell이 장착된 미국의 Thermo Elemental사의 X-7 series model을 사용하였다. 시료는 glass 재질의 nebulizer와 spray chamber를 사용하여 전 과정에서 동일하게 1.5 mL/min의 속도로 주입되었다. 일반 ICP-MS 모드에서 분석할 때는 반응가스의 유속을 0 mL/min으로 고정하였고, CCT-ICP-MS 모드에서는 99.999% 순도의 He과 H<sub>2</sub> 가스를 6 mL/min의 속도로 collision cell에 연속적으로 주입하였다. CCT-ICP-MS 모드에서의 ICP, collision cell, 검출기의 작동조건은 다음의 표 2에 나타나 있고, 실

Table 2. Analytical condition of CCT-ICP-MS.

Part	Item (unit)	value
ICP	Sample uptake (mL/min)	1.5
	RF power (W)	1,247
	Nebulizer flow rate (L/min)	0.87
	Auxiliar flow rate (L/min)	0.8
	Plasma flow rate (L/min)	13.1
Analyzer/ Collision cell	Cone lens (V)	1,000
	Hexapole exit lens (V)	320
	Hexapole bias potential (V)	-3.0
	Ion energy (V)	2.4
	Multiplier voltage (V)	500
	H <sub>2</sub> gas flow (mL/min)	6
	He gas flow (mL/min)	6

험의 전 과정은 그림 3에 나타나 있다. 정제수는 이온을 제거한 Milli-Q 시스템 (18 MΩ · cm)을 이용하여 제조된 초순수를 사용하였으며, 시료의 모든 전처리 과정은 클린룸에서 수행되었다. 마이크로파분해를 위해 사용된 산은 71% HNO<sub>3</sub> (semiconductor grade, Dong-Wou Finechem, Korea)와 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (semiconductor grade, Aldrich Chemical Company, Inc. USA), 71% HClO<sub>4</sub> (trace element grade, Fisher ChemAlert, Canada)이었다. 분석에 사용된 표준용액은 다원소 NIST 표준용액을 구입하여 사용하였다.

2.3 시료용해방법

시료 속에 존재하는 화학물질들에 대한 정확한 분석이 필요한데, 정확도(accuracy)는 측정치의 참값에 대한 접근도를 나타내며 측정값에 대한 신뢰도의 척도로써 사용된다. 측정방법은 시료와 매질이 유사한 인증표준물질(CRM, Certified Reference Material)을 시료분석과정과 동일한 과정으로 분석하여 그 값의 인증값과의 근접정도로써 판단하고 일반적으로 상대오차(RE, % relative error)와 상대표준편차(RSD, % relative standard deviation)로 표현된다(Hopke, 1999). 현재 국내에서 대기분진 중 금속원소분석에 대한 정확도평가를 위해 주로 사용되는 인증표준물질은 NIST(NIST, the National Institute of Standards and Technology, USA) SRM(Standard Reference Material) 1648(urban particulate matter)이다. 그러나, 이 인증표준물질은 filter 매질이 아니라는 것과 시료의 균질성을 위해 요구되는 최소량이 100 mg으로 실제 시료의

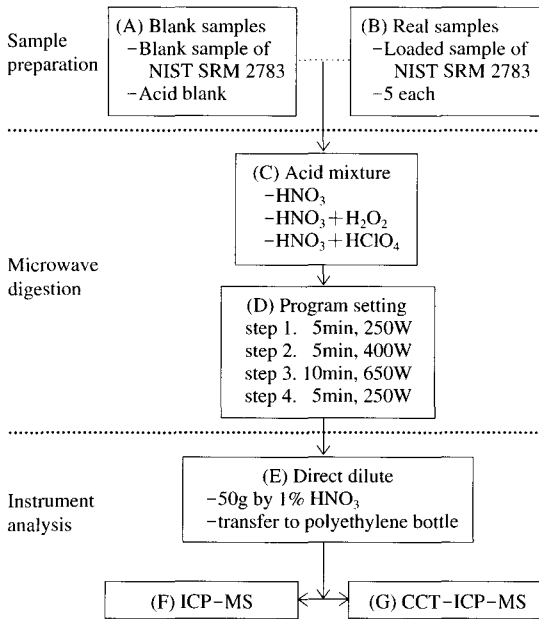


Fig. 3. Flowchart of multiple elemental analysis procedure.

실험과정과 동일한 용해과정으로는 완전한 용해가 불가능하여 실제 시료와 비교할 때 제한점을 갖는다. 이러한 문제점을 줄이고 대기 중 농도와 가장 유사한 인증표준물질로 평가받는 것은 NIST SRM 2783 (urban dust on filter media) 이지만 가격이 매우 비싸다는 단점이 있다. 이 인증표준물질은 polycarbonate membrane상에 대기분진을 도포한 것으로 Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn의 18종에 대한 인증값을 가지고 있고 Si는 참고값을 제시하고 있어, 본 연구를 위해 필요한 22종의 자료들 중 Be, Cd, Se을 제외하면 모두 포함되어 있다.

현재 대다수의 실험실에서 대기분진의 용해방법으로 사용되고 있는 microwave digestion method는 ASTM (American Society of Testing Material) 또는 USEPA (1998)에서 제안하고 있는 방법 (Method 3015A)이지만, 현재 분석하고자 하는 22종 (Al, As, Be, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Ti, V, Zn)에 대해 정확도와 정밀도의 측정이 이루어지지 않고 있는 실정이며 각각 몇몇 원소에 대한 분석방법의 interference 또는 정확도에 대

Table 3. Three kinds of acid for microwave digestion method of NIST SRM 2783.

Method	Mixture ratio	Acid volume	Program
I HNO <sub>3</sub>	-		1st step : 5 min at 250 W 2nd step : 5 min at 400 W
II HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4 : 1	5 mL	3rd step : 10 min at 650 W
III HNO <sub>3</sub> +HClO <sub>4</sub>	4 : 1		4th step : 5 min at 250 W

해서만 제시하고 있을 뿐이다 (Sandroni *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 1999b). 그러므로 수용모델링과 위해도 평가를 위한 정확한 농도를 얻기 위해서는 ICP-MS 분석에 대한 휘발과 용해정도에 따른 음의 효과와 spectral interference에 따른 양의 효과에 대한 최적의 조건을 도출하여야 한다. 현재 사용하고 있는 용해방법은 HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>+HCl, HNO<sub>3</sub>+HCl+ HF, HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> 등의 다양하게 조합된 산을 사용하고 있다. 그러나 이러한 방법들은 각각의 장단점을 갖고 있는데 가장 큰 문제점은 과염소산 또는 염산을 사용할 때 발생한다. 이러한 현상은 염소이온 matrix에 의해 다량의 다분자물질이 생성되어 중요한 원소인 As, Cr, V 등에 양의 효과를 유발하거나 반대로는 염소이온과의 결합으로 인한 휘발로 음의 효과가 발생하기 때문이다. 여기서 CCT-ICP-MS를 사용하여 다분자물질을 제거하면 어느 정도 양의 문제를 해결할 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서 사용된 microwave digestion 방법은 기 발표된 논문 (이진홍 등, 2002)에 자세히 나타나 있는데, microwave digestion 방법을 사용하여 filter에 채취된 대기분진을 용해하는 과정에서 가장 적합한 혼합산을 선택함으로써 CCT-ICP-MS에 의한 분석의 효율과 정확성을 높임과 동시에 CCT-ICP-MS의 장단점을 파악하기 위하여 표 3의 세 가지 방법을 사용하여 동일한 과정으로 인증표준물질 (NIST SRM 2783, urban dust on the filter media)을 용해하고 CCT-ICP-MS와 ICP-MS에 의한 비교분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Collision cell의 효과

Collision cell의 polyatomic spectral interference 제

거 효과를 알아보기 위하여 전처리된 시료를 일반 ICP모드 ( $H_2$ , He gas flow = 0 mL/min)와 CCT모드 ( $H_2$ , He gas flow = 6 mL/min)에서 동일하게 측정하였다. 측정 결과의 일부 질량영역을 다음의 그림 4 ( $m/z$ : 50~56,  $^{51}V$ ,  $^{52}Cr$ ,  $^{55}Mn$ )와 그림 5 ( $m/z$ : 73~83,  $^{75}As$ ,  $^{82}Se$ )에 나타내었다. 사용된 시료는  $HNO_3$ 을 사용하여 인증표준물질 (NIST SRM 2783, loaded filter and blank filter)을 용해한 것이다. 여기서 사용된 blank filter 시료는 loaded filter 시료와 준비부터 전처리, 측정까지 모두 동일한 과정을 거친 것으로 analytical blank이다. 각각의 원소들이 지닌 검출특성이 매우 다양하다는 점을 감안하면 현장시료로부터 관측된 농도가 실험실에서 측정된 바탕농도 (analytical blank)의 2배 이하인 자료는 분석의 불확실성을 배제할 수가 없다. 그러므로 분석값의 analytical blank 값 또한 분석의 정확성의 측면에서 함께 고려되어야 한다. Polyatomic spectral interference가 상대적으로 작게 나타난 Mn의 경우보다 polyatomic spectral interference가 상대적으로 큰 As, Cr, V, Se 등에서 loaded filter 시료와 blank filter 시료의 차이가 더 적은 것을 그림에서 볼 수 있는데, 이러한 현상은 저농도 영역에서 더 심하게 나타나 분석값의 불확실성을 크게 한다.

아래의 그림 4는  $m/z$  50에서  $m/z$  56까지의 질량 영역에서의 loaded filter의 ICP모드 (white area)와 CCT모드 (gray area)에서의 측정 spectrum과 ICP모드에서의 analytical blank (striped pattern area)의 측정 spectrum을 보여주고 있는데, ICP 모드에서 분석된 analytical blank의 면적을 보면 V, Cr에서 모두 loaded filter 분석 피크의 면적과 별 차이를 보이지 않고 있어 ICP모드에서의 분석값의 불확실성이 큰 것을 알 수 있다. 그러나 CCT 모드에서는  $^{35}Cl^{16}O^-$ ,  $^{40}Ar^{12}C^+$ ,  $^{40}Ar^{14}N^+$ 에 의한 간섭 피크가 제거되어 V, Cr, Mn의 피크 (gray area)가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 spectrum 면적의 감소는 대부분의 방해물질들을 제거하고 목적원소의 신호만을 추출한 것이므로 분석 정확도를 높일 수 있다는 것을 보여준다. 그림 5는  $m/z$  73에서  $m/z$  83까지의 질량 영역에서의 결과를 나타내고 있는데, As과 Se의 분석 피크에서 CCT-ICP-MS 사용 시 방해효과가 없어지는 것을 볼 수 있다. As과 Se은 각각  $m/z$ 가 75와 82에서 peak를 찾을 수 있는데, 일반적인 ICP-MS를 사용하면 그림에서 볼 수 있듯이  $ArCl^+$ 와  $ArAr^+$ 의 방해 peak가 72에서 82까지 광범위로 나타나게 된다 (white area). 그러나, CCT-ICP-MS를 사용하면 ( $H_2$  gas flow = 6 mL/min) 이러한  $ArCl^+$ 와  $ArAr^+$ 의 방

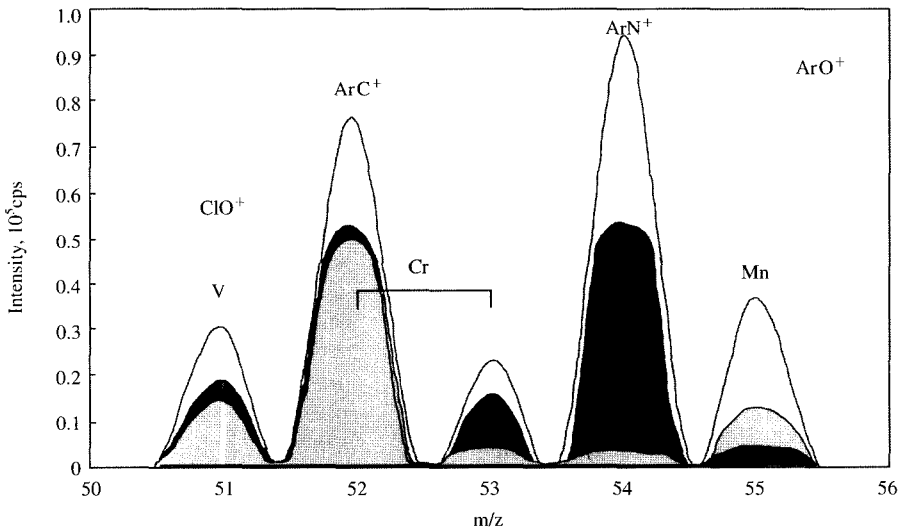


Fig. 4. Reduction of polyatomic interferences in mass range of V, Cr, and Mn by collision cell; ICP mode: white area ( $H_2$ , He gas flow = 0 mL/min), analytical blank: striped pattern area ( $H_2$ , He gas flow = 0 mL/min), CCT mode: gray area ( $H_2$ , He gas flow = 6 mL/min).

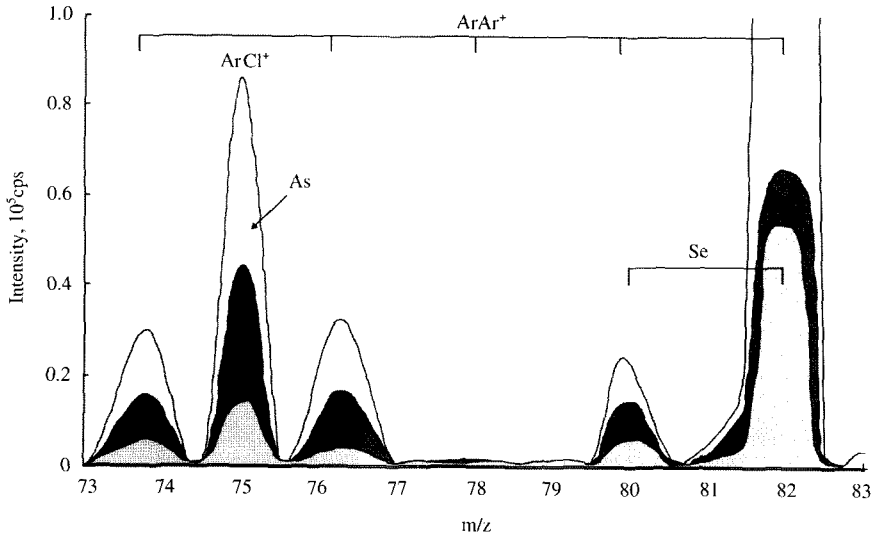


Fig. 5. Reduction of polyatomic interferences in mass range of As and Se by collision cell; ICP mode: white area ( $H_2$ , He gas flow = 0 mL/min), analytical blank: striped pattern area ( $H_2$ , He gas flow = 0 mL/min), CCT mode: gray area ( $H_2$ , He gas flow = 6 mL/min).

해 이온이 collision cell에서 제거되면서 질량분석기로 유입되기 때문에 방해 피크가 없어서 정확한 As와 Se의 농도값(gray area)을 얻을 수 있다. Feldmann *et al.* (1999b)은 1% HCl 매질에 2 ppb As과 Se을 주입하여 ICP 모드와 CCT 모드( $H_2$  gas flow = 6 mL/min)에서의 분석결과를 비교하였는데, m/z가 75와 80의 As과 Se에서 각각 6배와 6,000배의 면적 감소를 보여, 검출한계가 낮아지고 분석정확도를 크게 높인 결과를 보인바 있다.

아래의 그림 6은 인증표준물질(NIST SRM 2783)을 method I의 방법( $HNO_3$  용해)으로 용해한 후 ICP 모드와 CCT 모드에서 측정된 결과의 평균값과 인증값을 보여주는데, 앞에서 전술한 바와 같이, As, V, Se, Si 등의 원소농도가 CCT 모드로 분석했을 때 ICP 모드로 분석한 결과보다 낮게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 이러한 원소이온들에 대해  $^{40}Ar^{35}Cl$ ,  $^{35}Cl^{16}O$ ,  $^{40}Ar^{40}Ar$ ,  $^{14}N^{14}NH$  등의 분석방해 효과가 collision cell에서 제거되어서 대부분 영향을 받지 않았기 때문이다. 특히, Se의 경우 1,722 ng/filter에서 17 ng/filter로 약 100배의 감소를 보였고, As은 27.7 ng/filter에서 14.1 ng/filter로 두 배의 감소를 보였다. 그리고 As의 경우 CCT 모드에서 분석하였을

때 14.1 ng/filter로 ICP 모드에서 분석된 27.8 ng/filter보다 인증값인 11.8 ng/filter에 더 근접함을 볼 수 있다. 또한 Cr과 V도 CCT 모드로 분석하였을 때 각각 812 ng/filter에서 675 ng/filter와 69.4 ng/filter에서 51.8 ng/filter로 감소하고 있고 이 값들 역시, 인증값에 더 근접함을 알 수 있다. Mn의 경우 두 방법의 차이가 크지 않은 것으로 나타났는데, 이는 Mn의 농도가 상대적으로 큰 값을 나타내고 analytical blank의 농도가 작아  $^{40}Ar^{14}NH^+$ 의 영향이 작게 나타난 결과로 ICP 모드와 CCT 모드에서 모두 인증값에 근접하였다. Zn의 분석값은 ICP 모드에서 1,492 ng/filter, CCT 모드에서 1,449 ng/filter로 두 방법에서 큰 차이를 보이지 않았다. Si의 경우는  $^{14}N^{14}NH$ 의 영향에 의해 ICP 모드에서 분석하였을 때 방해원소의 영향으로 높은 농도를 보여 인증값에 더 근접하는 것을 볼 수 있으나 이는 의미가 없는데, Si는 불산을 첨가하지 않으면 잘 녹지 않는 원소로 두 모드에서 모두 정확한 측정이 불가능한 원소이다. 대기분진 시료내에는 Si의 함량이 매우 높게 존재하는데 이러한 Si는 ICP-MS와 같은 파괴분석법으로는 분석하기 어렵다. 그 이유는 불산의 첨가로 Si를 녹일 수는 있으나 가열에 따른  $SiF_4$ 의 휘발작용이 크고, 다른 경

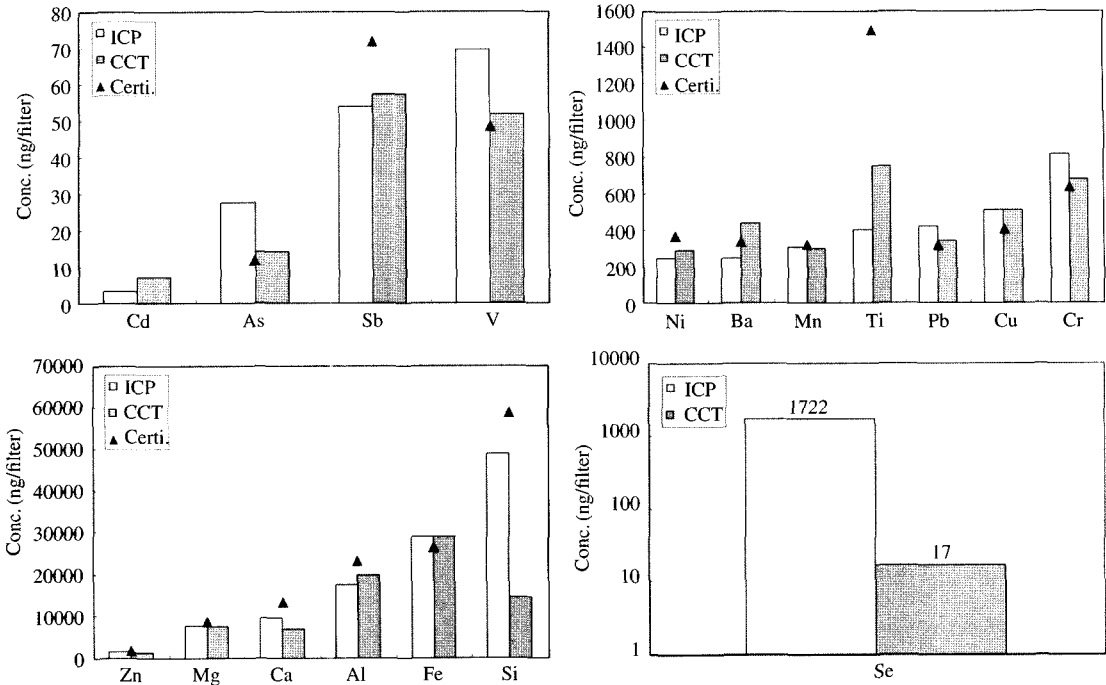


Fig. 6. Comparison of results obtained using both ICP and CCT mode with HNO<sub>3</sub> solution and certified values of NIST SRM 2783.

원소들의 손실을 가져오기 때문이다 (Swami *et al.*, 2001). 반대로 Cd, Sb, Ba, Ti, Al은 CCT 모드로 분석하였을 때 ICP 모드보다 더 높은 값을 나타내는데, 이러한 결과는 바탕값이 낮아져서 analytical blank의 값이 전체적으로 같이 낮아졌기 때문인 것으로 판단되고 이러한 영향으로 인증값에 더 근접한 결과를 보였다.

그림 7은 method II의 방법 (HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)으로 시료를 용해한 후 ICP 모드와 CCT 모드에서 분석한 결과이다. 질산은 매우 강한 산화제이고 온도의 증가에 따라 산화력 또한 증가하지만 유기물질이 많이 포함된 생체시료들의 경우에 과산화수소를 첨가하여 사용한다. 그러나 이 방법으로 용해된 시료의 측정 결과, As은 ICP 모드와 CCT 모드 양쪽에서 모두 검출되지 않았고, Se은 CCT 모드에서만 13.8 ng/filter로 측정되었다. V은 method I의 결과와 같이 CCT 모드에서 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>의 제거로 더욱 정확한 농도가 나타났다. Al, Ca, K, Ti 등의 원소들에 있어서도 질산으로만 용해시켰을 때 이상의 산화력을 보이지 않는 것으로

나타나 과산화수소의 추가사용은 유용하지 않은 것으로 판단된다.

그림 8은 method III의 방법 (HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>)으로 시료를 용해한 후 ICP 모드와 CCT 모드에서 분석한 결과이다. 전처리 과정에서 과염소산의 사용은 분석에 매우 큰 영향을 주게 되는데, 이는 과염소산 또는 염산의 사용에 따른 염소이온의 첨가는 플라즈마 가스인 Ar과의 결합으로 인해 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>을 생성하고 또한 산소이온과 결합하여 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>을 생성한다. 이러한 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>과 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>는 As과 V의 분석 시 polyatomic interference을 크게 나타내게 하고 바탕선 (BEC)을 높이는 결과를 나타내는데, Wang *et al.* (1999b)가 제시한 결과에서도 이러한 경향이 나타나고 있다. Wang *et al.* (1999b)이 인증표준물질 (NIST SRM 1648)을 method III과 동일한 방법으로 용해한 후 ICP-MS로 측정한 결과, As과 V이 인증값보다 각각 약 5배와 8배 이상의 농도를 보이고 있음을 보였다.

두 모드간의 결과를 보면, <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>에 의해 영향



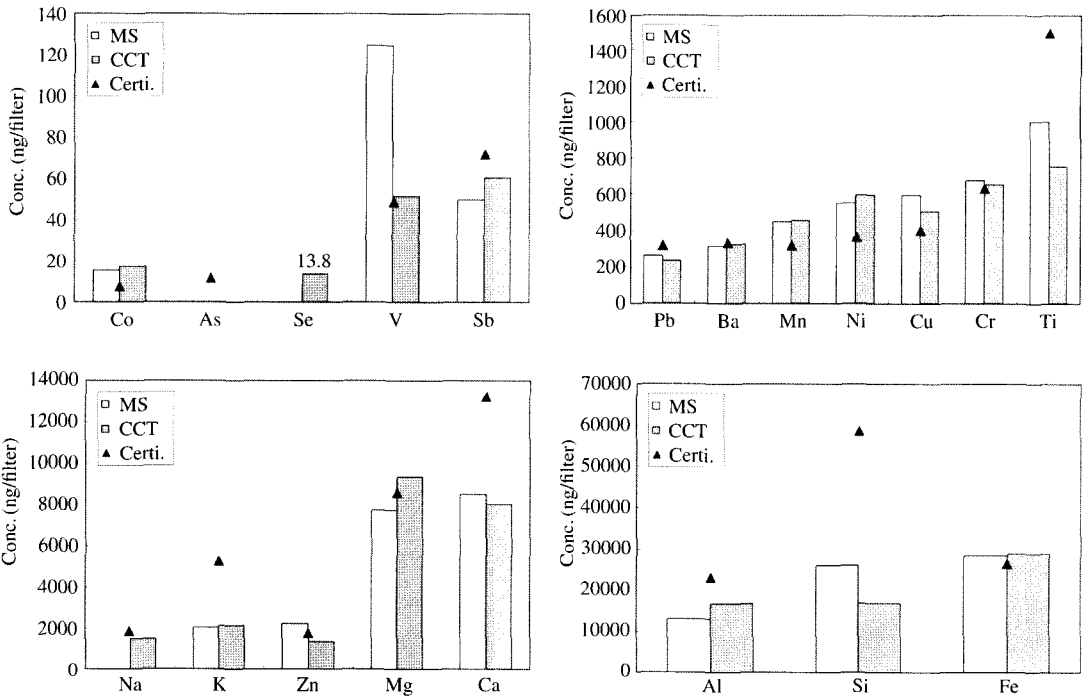


Fig. 7. Comparison of results obtained using both ICP and CCT made with HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution and certified values of NIST SRM 2783.

받는 As은 ICP 모드에서는 바탕선의 상승으로 인해 바탕 피크에 묻혀 검출되지 않았고 CCT 모드에서도 인증값에 비해 약 15배 이상의 높은 농도를 보였다. 이는 method III의 방법으로는 collision cell을 사용해도 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>과 같은 polyatomic ion들의 양이 너무 많이 존재하여 전량 제거되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. Se은 두 모드 모두에서 검출되지 않았고, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>의 영향을 받는 V은 CCT 모드에서 분석했을 때 3,803 ng/filter에서 251 ng/filter로 약 15배 이상의 농도가 감소되었지만 인증값인 48.5 ng/filter보다 5배 이상의 농도값을 보여 CCT-ICP-MS를 사용해도 매질에 인위적으로 염소이온을 첨가하였을 때는 다원소이온이 완전히 제거되지 않음을 알 수 있다. 이러한 양의 효과와 함께 과염소산 또는 염산의 사용은 각 원소의 화합물 형태, 매질, 가열시 온도 및 시간당 온도상승 속도에 따라 다르지만 목적원소와의 결합(CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>)으로 인한 Cr, As, Sb 등의 휘발 문제도 발생시키므로 과염소산의 사용은 분석 정확도의 측면에서 적절하지 않다

(Wang *et al.*, 1996).

### 3.2 분석정확도 평가

표 3의 세 가지 전처리 방법에 따라 NIST SRM 2783을 용해하고 CCT-ICP-MS로 분석했을 때의 정확도와 정밀도를 아래 표 4에 나타내었다. NIST SRM 2783은 여지 바탕값을 공제한 값을 인증값으로 제시하고 있으므로 표 4에 제시된 측정값들은 바탕값을 공제한 값이다. Method I의 상대오차는 Cr, Fe, Mn, Pb, V이 ±10%의 범위, Al, As, Mg, Sb, Zn는 ±20%의 범위에서 나타난 반면, Ba, Cu, Ni이 각각 30%, 26%, -22%로 나타나 상대적으로 좋지 않은 결과를 나타내었다. 또한 Co는 검출되지 않았고, 용해성이 좋지 않은 Si(-75%), Ti(-50%), Ca(-48%) 등의 원소는 인증값보다 40% 이상 작은 분석값을 보였으며 Na와 K은 analytical blank 값이 상대적으로 높게 나타나 유효하지 않은 결과를 나타내었다. 분석값의 정밀도를 나타내는 상대표준편차(RSD, %)는 Cr(43%), Ni(24%), As(19%), Ti(13%)의 경우를 제

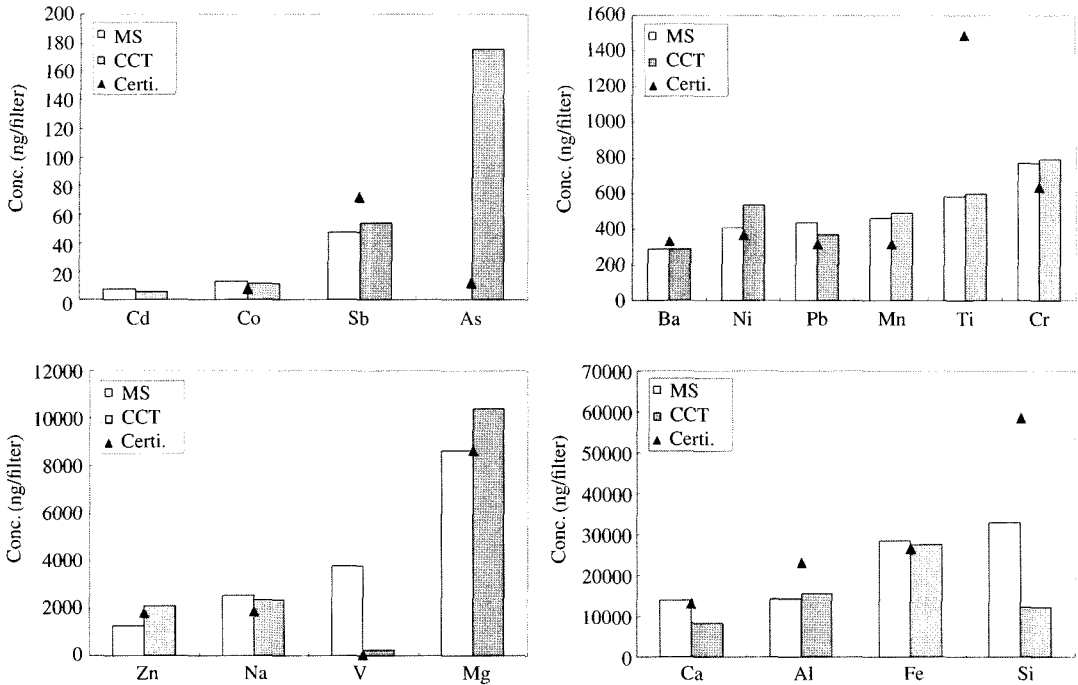


Fig. 8. Comparison of results obtained using both ICP and CCT mode with HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> solution and certified values of NIST SRM 2783.

외하면 전체적으로 10% 미만의 안정적인 결과를 나타내었다. Cr의 상대표준편차가 높게 나타난 이유는 표 4에서 Cr의 인증값이 loaded filter와 blank filter에 대해 각각 135 ng/filter와 70 ng/filter로 여지의 바탕값이 커 분석값에 영향을 주었고 Cr은 또한 용해시키기 어려워 정밀도가 떨어지는 결과가 나온 것으로 판단된다. 향후, Cr에 대한 spike test를 통해 더 정확한 정확도와 정밀도를 구할 예정이다. Method II에서의 상대오차는 Ba, Cr, Fe, Mg, V이 ±10%의 범위, Na, Sb이 ±20%의 범위, Al, Cu, Pb, Zn는 ±30%의 범위에서 나타났다. As은 검출되지 않았고 analytical blank 값이 상대적으로 높은 K은 -60%의 상대오차를 보였다. Si (-71%), Ti (-49%), Ca (-40%)는 method I과 같이 인증값보다 40% 이상 작은 분석값을 보였다. Co (126%), Mn (42%), Ni (62%)은 인증값보다 매우 높은 값을 나타내었다. 상대표준편차를 보면, 전체적으로 Ba, Cu, Fe, Mn, Mg, Pb를 제외하면 모두 10% 이상의 값을 나타내고 있고 특히 Cr의 경우 상대오차는 3%로 좋지만 상대표준편차가 66%로

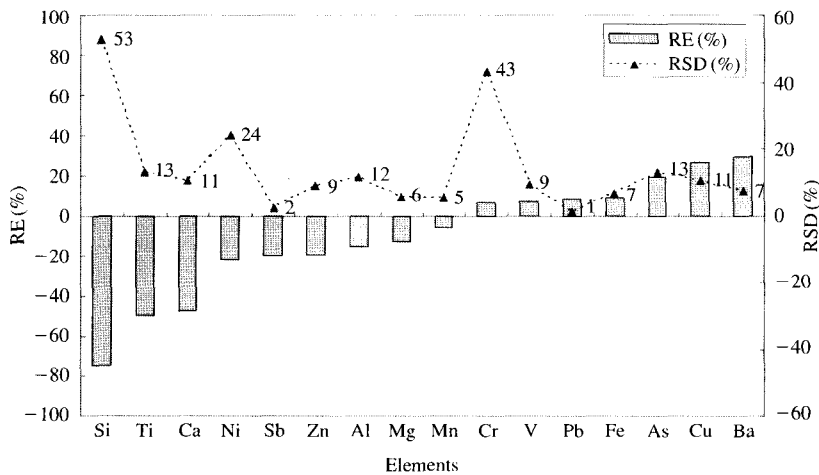
매우 불안정한 값을 보였다. 용매로써 과산화수소를 첨가한 method II는 유기물이 적은 대기분진 시료에 적용시 기대한 만큼 산화력을 크게 증가시키지 않고 오히려 분석값만 불안정하게 만드는 결과를 나타내었다. 과염소산을 첨가한 method III에서의 상대오차는 Fe만 method I, II와 비슷하게 3.7%로 좋은 결과를 보였을 뿐이다. Co, Cr, Mn, Ni의 경우는 25% 이상의 상대오차를 보였으며 As과 V은 각각 1.386%와 419%로 매우 큰 분석오차를 보였다. 또한 Ca, Si, Ti의 용해성이 좋지 않은 원소의 상대오차 또한 다른 방법과 비슷한 수준으로 나타나고 있었다. 그러므로 이렇게 용매로써 염산 또는 과염소산을 넣었을 경우에는 CCT-ICP-MS를 사용하여도 분석 정확도를 향상시킬 수 없으므로 저 농도의 대기분진 시료의 용매로써 염산은 사용할 수 없는 것으로 판단된다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 최적의 용해조건은 method I의 질산만을 사용하는 방법으로 선정하였고, 이 방법의 정확도와 정밀도를 그림 9에 나타내었다. 분석 정확도는 Al, As, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, V, Zn

**Table 4. The recovery and RSD of elements in NIST SRM 2783 digested by three digestion methods (Method I-HNO<sub>3</sub>, Method II-HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and Method III-HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>).**

Elements	Certified value (ng/filter)	Method I		Method II		Method III	
		RE (%)	RSD (%)	RE (%)	RSD (%)	RE (%)	RSD (%)
Al	23210	-15	12	-28	23	-32	3.9
As	12	19	13	ND	-	1386	34
Ba	335	30	7.5	-3.4	7.8	-15	10
Ca	13200	-48	11	-39	41	-38	34
Co	7.7	ND*	-	126	23	46	11
Cr	135	6.4	43	3.0	66	25	33
Cu	404	26	11	25	4.3	NA	-
Fe	26500	9.0	6.8	8.6	3.4	3.7	3.7
K	5280	NA**	-	-60	44	NA	-
Mg	8620	-13	5.6	8.3	1.2	21	32
Mn	320	-5.9	5.2	42	10	54	35
Na	1860	NA	-	-19	35	26	30
Ni	368	-22	24	62	29	46	30
Pb	317	8.1	1.2	-26	2.7	17	29
Sb	72	-20	2.4	-16	9.9	-25	4.0
Si	58600	-75	52	-71	20	-79	24
Ti	1490	-50	13	-49	20	-60	15
V	48.5	6.8	9.4	6.4	26	419	18
Zn	1790	-19	8.9	-22	15	18	71

\* Not detected

\*\* Not available due to high analytical blank level



**Fig. 9. The accuracy and precision of elements in certified reference material (NIST SRM 2783) determined by CCT-ICP-MS with HNO<sub>3</sub> solution.**

의 분석값이 상대오차 20% 이하인 것으로 나타났고, 용해성이 좋지 않은 Si, Ti, Ca 등의 원소는 20% 이상의 상대오차를 나타내었다. 이 방법으로 분석하였을 때 As, Cr은 ICP-MS에서는 인증값보다 큰 농도

값을 보였지만 CCT-ICP-MS를 사용하였을 때는 인증값을 상대오차 20% 범위에서 만족하였다. 그러므로 As과 Cr의 정확한 분석값을 얻기 위해서는 CCT-ICP-MS를 사용하여야 함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 microwave digestion 방법을 사용하여 cellulose filter에 채취된 대기분진을 용해하는 과정에서 가장 적합한 혼합산을 선택함으로써 CCT-ICP-MS에 의한 분석의 효율과 정확성을 높임과 동시에, CCT-ICP-MS의 장단점을 파악하기 위하여 시료와 물리적인 상태, 화학적 조성이 유사한 인증표준물질 (NIST SRM 2783, urban dust on filter media)을 질산, 질산과 과산화수소, 질산과 과염소산의 세 가지 방법을 사용하여 동일한 과정으로 용해하고 CCT-ICP-MS와 ICP-MS에 의한 비교분석을 실시하였다. As, V, Cr, Mn, Se 등에 대해 ICP 모드와 CCT 모드에서의 측정값을 비교한 결과, CCT 모드에서는  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  등의 다원소분자에 의한 간섭 피크를 제거하여 목적원소의 신호만을 추출함으로써 분석 정확도를 높일 수 있었다. 그러나 전처리 과정에서 과염소산을 사용하면 대량의  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 가 생성되고, 이러한 다원소분자는 As과 V의 분석시 polyatomic interference을 크게 하고 바탕선을 높여 As과 V은 CCT 모드에서 측정하여도 인증값 보다 각각 약 15배와 5배 이상의 높은 농도를 보였다. 이는 collision cell을 사용하여도  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 와 같은 다원소이온이 완전히 제거되지 않는 것을 보여준다. 또한 용매로써 첨가된  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ 은 유기물이 적은 대기분진 시료에 적용시 기대한 만큼 산화력을 크게 증가시키지 않고 오히려 분석값만 불안정하게 만드는 결과를 나타내었다. 그러므로 대기분진 시료의 용매로써  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ 의 사용은 적절하지 않다. 세 가지 용해 방법에 따라 인증표준물질 (NIST SRM 2783)을 용해한 후 CCT-ICP-MS를 사용하여 분석하는 방법의 분석정확도를 평가한 결과, 질산만을 사용하는 방법이 가장 좋은 정확도와 정밀도를 보였다. Al, As, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, V, Zn의 분석값이 상대오차 20% 이하인 것으로 나타났고, 용해성이 좋지 않은 Si, Ti, Ca 등의 원소는 20% 이상의 상대오차를 나타냈다. 이 방법으로 분석하였을 때 As, Cr은 ICP-MS에서는 인증값보다 큰 농도값을 보였지만 CCT-ICP-MS를 사용하였을 때는 인증값을 상대오차 20% 범위에서 만족하였다. 그러므로 인체

발암 위험도가 큰 As과 Cr의 정확한 분석값을 얻기 위해서는 CCT-ICP-MS를 필히 사용하여야 하고, 저농도에서 상대적으로 큰 polyatomic spectral interference을 갖고 있는 Mn, Se, V, Zn 등의 독성금속의 정확한 분석을 위해서도 CCT-ICP-MS를 적용하여야 할 것이다.

#### 참 고 문 헌

- 이진홍, 장미숙, 임종명 (2002) 다양한 통계기법을 이용한 대전 1, 2 공단지역의 미량금속원소의 특성연구, 한국대기환경학회지, 18(2), 95-112.
- 장미숙, 이진홍 (2002) 대기중 미량금속의 발암 위험도에 대한 몬테 카를로 분석, 한국대기환경학회지, 18(6), 465-474.
- Bandura, D.R. and V.I. Baranov (2000) Effect of collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements, JAAS, 15(8), 921-928.
- Bandura, D.R., S.D. Tanner, V.I. Baranov, G.K. Koyanagi, V.V. Lavrov, and D.K. Bohme (2001) Ion-molecule chemistry solutions to the ICP-MS analytical challenge, in *Plasma source mass spectrometry*. Edited by G. Holland, S.D. Tanner, The New Millennium, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 130-147.
- Becker, J.S. and H.J. Dieze (2000) Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS, Fresenius, J. Anal. Chem., 368, 23-30.
- Boulyga, S.F., H.J. Dieze, and J.S. Becker (2001) Performance of ICP-MS with hexapole collision cell and application for determination of trace elements in bioassays, Mikrochimica Acta, 137, 93-103.
- Boulyga, S.F., J.S. Becker, J.L. Matusevitch, and H.J. Dieze (2002) Isotope ratio measurements of spent reactor uranium in environmental sample by using inductively coupled plasma mass spectrometry, Int. J. Mass Spectrom., 203, 143-154.
- Du, Z. and R.S. Houk (2000) Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell, JAAS, 15(4), 383-388.
- Feldmann, I., N. Jakubowski, and D. Stuewer (1999a) Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part I: Instrumental aspects and operational optimization, Fresenius, J. Anal. Chem., 365,

- 415-421.
- Feldmann, I., N. Jakubowski, and D. Stuewer (1999b) Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS, Part II: Analytical figures of merit and first applications, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 365, 422-428.
- Godfrey, J., J. Catle, and P. Sigsworth (2000) Multi-element analysis of portable water using VG PQ Excell ICP-MS incorporating collision cell technology (CCT), presented at ninth ISMAS-WS, 114-123.
- Hopke, P.K. (1999) Quality assurance, quality control, and data validation in environmental analysis of airborne particles, in *Elemental analysis of airborne particles*. Edited by S. Landsberger, M. Creatchman, Gordon and Breach Science Publishers, The Royal Society of Chemistry, Texas, pp. 235-271.
- Jiang, S.J., R.S. Houk, and M.A. Stevens (1988) Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 60, 1217.
- Kim, K.H., J.H. Lee, and M.S. Jang (2002) Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea, *Environ. Pollut.*, 118(1), 41-51.
- King, F.L. and W.W. Harrison (1989) Collision-induced dissociation of polyatomic ions in glow discharge mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 89(2), 171-185.
- Leonhard, P., R. Pepelnik, A. Prange, N. Yamada, and T. Yamada (2002) Analysis of diluted-seawater at the  $\text{ngL}^{-1}$  level using an ICP-MS with an octapole reaction cell, *JAAS*, 17(3), 189-196.
- Mason, P.R.D. (2001) Expanding the capabilities of laser ablation ICP-MS with collision and reaction cells, in *Laser-Ablation-ICP-MS in the earth science-principles and applications*. Edited by P. Sylvester, The Mineralogical Association of Canada, Ottawa, pp. 63-81.
- Nakane, K., Y. Uwamino, H. Morikawa, A. Tsuge, and T. Ishizuka (1998) Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 369, 79-85.
- ORD (1999) Compendium methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, Center for Environmental Research Information, USEPA, Office of Research and Development.
- Rowan, J.T and R.S. Houk (1989) Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collisions, *Applied Spectroscopy*, 43, 976-980.
- Sakata, K. and K. Kawabata (1994) Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 49, 1027-1038.
- Sandroni, V., C.M.M. Smith, and A. Donovan (2003) Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis, *Talanta*, 60, 715-723.
- Swami, K., S.D. Judd, and J. Orsini (2001) Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 369, 63-70.
- Tanner, S.D. (1995) Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'Cold' plasma mass spectrometry, *JAAS*, 10, 905-921.
- Tanner, S.D. and V.I. Baranov (1999) A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell, *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, 10, 1083-1094.
- Tanner, S.D., V.I. Baranov, and U. Volkopf (2000) A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) *JAAS*, 15 (9), 1261-1270.
- Thomas, R. (2002) A beginner's guide to ICP-MS: Part IX-mass analyzer: collision/reaction cell technology, *Spectroscopy*, 17(2), 42-48.
- US EPA (1998) Method 3015A, Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts.
- Wang, C.F., J.Y. Yang, and C.H. Ke (1996) Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion, *Analytica Chimica Acta*, 320, 207-216.
- Wang, C.F., C.J. Chin, S.K. Luo, and L.C., Men (1999a) Determination of chromium in airborne particulate matter by high resolution and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 389, 257-266.
- Wang, C.F., C.Y. Chang, C.J. Chin, and L.C. Men (1999b) Determination of arsenic and vanadium in airborne related reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 392, 299-306.