

## ORC ICPMS에서의 곡류중의 셀레늄 분석 수학적 보정을 이용한 Br의 간섭제거

조헌홍 · 박용남\*

한국교원대학교 화학교육학과

(접수 2011. 3. 5; 수정 2011. 3. 5; 게재확정 2011. 3. 9)

### Analysis of Selenium in Grain with ORC Collision-Removal of Br Interference using Mathematical Calibration

Heon-Hong Cho and Yong-Nam Pak\*

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education, Cheongwon 363-791, Korea

(Received March 5, 2011; Revised March 5, 2011; Accepted March 9, 2011)

**요 약.** 팔중극자 반응셀 유도결합플라즈마 질량분석법(ORC ICPMS; Octapole Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)에서 동위원소 희석법을 이용하여 곡류 중의 셀레늄을 정확히 분석하였다. 충돌기체는 헬륨보다 수소가 더 효율적이었고 최적 흐름속도는  $4.0 \text{ mL min}^{-1}$  이었다. ORC는 다원소 이온화학종들의 간섭을 충분히 제거하였으나 시료매트릭스에 브롬이 존재하는 경우, 충돌기체인  $\text{H}_2$ 에 의해  $\text{BrH}^+$ 가 생성되어  $m/z$  80, 82에 방해할 주었다. 브롬의 화학적 제거는 매우 어려웠으며  $^{82}\text{Se}$ 의 신호세기에 대한 수학적 보정을 사용하고 동위원소 희석법을 적용하였다. 정확도를 검증하기 위하여 표준검정 물질(NIST SRM 1566, 1567)을 분석한 결과, 좋은 일치도를 얻었고, 이를 바탕으로 실제시료인 곡류 중의 셀레늄을 분석하여 계산한 결과, 백미  $0.034 \pm 0.001 \mu\text{g g}^{-1}$ , 현미  $0.059 \pm 0.002_5 \mu\text{g g}^{-1}$ , 흑미  $0.029 \pm 0.001_4 \mu\text{g g}^{-1}$  그리고 보리  $0.034 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$ 를 얻었다. 셀레늄 분석에 대한 검출한계( $3\sigma$ )는  $0.012 \text{ ng g}^{-1}$  이었다.

**주제어:** 셀렌, 팔중극자 ICPMS, 동위원소 희석법, 수학적 보정, 곡물, 브롬의 간섭제거

**ABSTRACT.** The concentration of selenium in grain samples was determined using isotope dilution method in ORC-ICPMS. The experimental conditions were optimized to  $\text{H}_2$  mode and the flow rate was  $4.0 \text{ mL min}^{-1}$ . ORC in  $\text{H}_2$  mode proved to eliminate most of polyatomic interferences except  $\text{BrH}^+$  when Br is present in sample matrix. Chemical removal of Br was very difficult and the mathematical correction was successfully employed. The fraction of  $\text{BrH}^+$  generated from Br at the current experimental condition was 14.1%. The signal on  $m/z$  82 was corrected and calculated for isotope dilution. The analytical reliability of the propose method was successfully evaluated by analyzing the certified standard reference material NIST SRM 1566 and 1567. The method was applied to real samples and the results are  $0.034 \pm 0.001 \mu\text{g g}^{-1}$  for white rice,  $0.059 \pm 0.002_5 \mu\text{g g}^{-1}$  for brown rice,  $0.029 \pm 0.001_4 \mu\text{g g}^{-1}$  for black rice, and  $0.034 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$  for barley. The detection limits ( $3\sigma$ ) for Se was  $0.012 \text{ ng g}^{-1}$ .

**Keywords:** Selenium, ORC ICPMS, Isotope dilution, Mathematical correction, grain, Br interference

## 서 론

셀레늄은 인체에 필수적인 극미량원소로<sup>1,2</sup> 환경, 의학 그리고 생명과학에서 많은 관심의 대상이 되는 원소이다.<sup>3,4</sup> 적절한 양의 셀레늄섭취는 노화방지, 갑상선기능, 생식능력, 세균 감염방지 등에 작용하는 단백질과 결합하여 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있고 셀레늄 결핍은 심장병, 관절염, 암, 에이즈와 연관이<sup>7,8</sup> 있는 것으로 보고되고 있다. 하지만 과량을 섭취하면 탈모나 손톱, 발톱의 손실, 간 기능 및 순환계 장애 등을 일으키므로 적정량의 섭취가 매우 중요하다. 각 나라마다 차이는 있지만, 성인 1일 권장량이  $50\text{-}200 \mu\text{g}$  정도의 미량이며 또한 기준치보

다 조금만 더 섭취하여도 독이 된다. 따라서 음식물이나 의약품등에 포함된 셀렌의 함량을 정확히 분석하기 위한 정량분석법이 요구되고 있지만 셀렌은 매우 낮은 농도로 분포되어 있으며 간섭이 심하여 정확한 분석이 쉽지 않으며 더 정확한 분석법의 개발 필요성이 대두되고 있다.

식품 중 셀레늄을 분석하는 방법은 주로 중성자 방사화 분석법(NAA; neutron activation analysis),<sup>9,10</sup> 원자흡수분광법(AAS; atomic absorption spectrometry),<sup>11</sup> 고온 흑연 전기로에서 원자화 시키는 전열 원자흡수분광법(ETAAS; electrothermal atomic absorption spectrometry),<sup>12,13</sup> 수소화물을 생성시켜 AAS로 분석하는 HG(Hydride Generation) AAS법,<sup>14</sup> 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICPMS)<sup>9,15,16</sup> 등이 있다.

그 중 ICPMS법은 다양한 시료 중에 존재하는 극미량 다원소의 동시 분석이 가능하며 분석 시간을 줄일 수 있고 ng kg<sup>-1</sup> 수준의 낮은 검출한계와 높은 정확도로 측정할 수 있다. 또한 검출기의 직선성이 넓어 다양한 농도 범위의 측정을 할 수 있고, 스펙트럼이 단순하여 결과 해석 및 간섭에 대한 예측이 쉬운 장점이 있다.

더욱이 최근에는 다양한 분리분석 장비와 ICPMS를 결합시킴으로써 분리분석 및 중분화정량<sup>17-20</sup>이 가능하게 되었다. 현재 많은 연구들이 생명과학과<sup>21,22</sup> 연계하여 활발히 진행되고 있으며 또한, 토양 중 셀레늄의 분포<sup>23</sup>라던가 자국산 농축해산물 또는 식품에서의 셀레늄의 분포,<sup>24,25</sup> 셀레늄함량과 자국민의 질병과의 관계 등<sup>26</sup> 다각적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편 국내에서도 셀레늄에 대한 관심이 높아지고 있으며 연구가<sup>27-30</sup> 진행되고 있지만 아직까지 미진한 상태이다. 국내에서 시판되고 있는 셀렌식품보조제들과 셀렌관련 의약학연구들을 볼 때에 셀레늄에 관한 정확한 분석방법은 기초적인 연구로서 감도 높은 정확한 분석방법의 개발이 매우 절실하게 요구되고 있다.

ICPMS를 사용하여 셀레늄을 분석 하는 데는 몇 가지 복잡한 어려움이 있으며, 특히 분석대상 원소와 함께 존재하는 공존원소에 의해 발생하는 간섭현상이 많고 Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> dimer등의 다원소 화학종들에 의한 방해가 크다. Table 1 에는 셀레늄 동위원소들에 대한 자연상태 동위원소 존재비와 ICPMS에서의 주된 분광학적 방해를 나타내었다.

하지만 비교적 최근에 개발된 CRC(Collision Reaction Cell) 기술은 ICPMS의 분광학적 방해인 다중이온 동중간섭에 좋은 개선책을 보여 주고 있으며, 본 연구에서는 CRC의 충돌기체로 H<sub>2</sub>를 사용함으로써 방해물질들을 거의 제거 할 수 있었다. 본 연구에서도 여러 충돌기체를 적용하고, 최적인 기체와 조건을 찾을 수 있었다. 하지만 충돌기체의 사용은 새로운 문제를 야기할 수 있는데 특히 시료의 매트릭스에 포함된 여러 원소들 특히, 브롬같은 경우에는 미량이라 할지라도 충돌기체인 H<sub>2</sub> 기체와 반응하여 BrH<sup>+</sup>를 형성하여 m/z 80와 82에 큰 간섭을 일으키므로

이에 대한 보정이 필요하게 된다. 본 연구에서는 충돌셀 이용 시, 시료의 매트릭스에 의한 브롬의 간섭을 수학적 으로 보정하고 동위원소 희석법을 적용하여 여러 곡류에서의 셀렌의 미량함량을 정확하게 분석할 수 있었다.

## 실 험

### 기기 및 시약

ICPMS는 ORC가 장착된 Agilent사(Tokyo, Japan)의 모델 7500ce를 사용하였고, hot plasma mode의 shield torch를 사용하였다. 아르곤은 99.995% 순도(Samsung Oxygen, Chungbuk, Korea)를 사용하였고, 분석조건은 매 실험마다 1 ng g<sup>-1</sup> tuning 용액(Li, Y, Tl, and Ce)을 사용하여 최적화 하였다. 실험에 사용한 모든 기구는 산세척 후 초순수로 세척, 건조하여 사용하였다. 시약 조제에 사용된 증류수는 Millipore Direct-Q System(Millipore, USA)으로 18.2 MΩ의 초순수를 사용하였고, 모든 시약은 고밀도 PE(Polyethylene) 병과 테플론 비이커를 사용하였다. 별도로 기술되지 않는 시약들은 가능한 한 최고 순도의 분석급 또는 이와 동일한 순도로 제품을 사용하였고, 실험에 사용된 셀레늄 표준용액은 NIST SRM 3149(Se standard stock solution 10.11±0.02 mg g<sup>-1</sup>)를 2% HNO<sub>3</sub>에 묽혀 사용하였다. 질산은 시그마 알드리치사의 순도 99.999%의 재증류한 질산(70%)을 초순수에 묽혀 사용하였고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 동우반도체약품의 전자시약급 31%를 시료분해에 사용하였다. 동위원소희석 질량분석법에서 spike는 <sup>82</sup>Se enriched isotope (Oak Ridge Material Lab, USA)를 사용하였다(<sup>82</sup>Se > 97.17 ±0.12). 표준물질은 NIST SRM 1567(wheat flour 1.1±0.2 μg g<sup>-1</sup>)와 NIST SRM 1566 (oyster tissue 2.06±0.15 μg g<sup>-1</sup>)를 사용하였고 실제시료는 충북지역에서 재배된 곡류(백미, 현미, 흑미, 보리)를 건조한 후 분말화하여 사용하였다.

### 시료 전처리

셀렌은 휘발성이 강하므로 산으로 시료를 분해 할 때에 저온에서 처리하여야 휘발하지 않고 전량 회수 할 수 있다는 선행 연구<sup>31</sup>의 결과에 따라 비교적 낮은 온도에서 가열처리 하였다. 먼저 시료를 0.5~1.0 g 가량 취하여 Teflon 비커에 넣고 고순도 질산을 15.0 mL 가한 후, 시계접시를 덮고 120 °C~140 °C 정도를 유지하면서 hot plate에서 5시간 정도 가열 분해시켰다. 3시간 방랭 후, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3.0 mL를 가하여 2시간 정도 더 가열 분해시키고 실온까지 식히고, 2% 질산으로 묽힌 다음 필터(PVDF syringe filter, 13 mm, 0.45 μm, Whatman)를 사용하여 2회 필터하였다. 검정곡선에 사용된 표준용액은 Se 표준용액으로부터 무게법으로 희석하였다.

**Table 1.** Isotopic Abundances of Se isotopes and potential spectroscopic interferences in ICPMS

Isotope	Natural abundances (%)	Potential Interference
<sup>74</sup> Se	0.89	<sup>37</sup> Cl <sup>2+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S <sup>+</sup> , <sup>74</sup> Ge
<sup>76</sup> Se	9.36	<sup>36</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> S <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sub>2</sub> <sup>14</sup> N <sup>+</sup>
<sup>77</sup> Se	7.63	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>36</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>
<sup>78</sup> Se	23.78	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sub>2</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>80</sup> Se	49.61	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>1</sup> H <sup>79</sup> Br <sup>+</sup> , <sup>80</sup> Kr <sup>+</sup>
<sup>82</sup> Se	8.73	<sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sup>81</sup> Kr <sup>+</sup> , <sup>81</sup> BrH <sup>+</sup>

### 실험과정

정밀한 동위원소 희석법을 사용할 때에 ICPMS 기기의 최적조건을 찾고 유지하는 것은 매우 중요하므로 상당시간을 최적조건을 찾고 유지하는데 사용하였다. 안정된 기기조건은 보다 정확하고 정밀도가 높은 결과를 가져오므로 시료 분석 전에 항상 최적조건을 찾고 기기를 안정화시켰다. 먼저 자동으로 최적화 조건을 찾은 후 다시 수동으로 파라미터들을 변화시켜 감도와 간섭, 그리고 SBR(signal to background ratio)을 고려한 최적상태를 선택하였다. 매 실험초기에 tuning 용액으로 기기의 파라미터를 조절하여 최적조건으로 만들어 준 다음 각 시료 사이에 바탕용액(2% HNO<sub>3</sub>)과 Se 10 ng g<sup>-1</sup>의 신호세기를 주기적으로 모니터링 하여 안정화 되었다고 판단될 때에 시료를 분석하였다.

먼저 IDMS(isotope dilution mass spectrometry)을 적용하기 전에 Se의 각 동위원소에 대한 검출한계(limit of detection, LOD)를 측정하고, 검정곡선법(external curve calibration)으로 시료의 대략적인 농도를 측정하였다. 이를 바탕으로 동위원소 희석법에 사용되는 두 개의 동위원소의 신호세기의 비율이 1에 근접하도록 혼합해야 할 시료의 질량과 spike 용액의 질량을 결정하였으며 동위원소를 spike 한 이후, 평형이 이루어지도록 충분히 혼들어 주었다. Se 표준용액과 spike 용액의 동위원소비를 확인하고, mass bias correction을 수행하였다. 시료는 각각 적분시간 0.3초/point, 반복횟수 3회, m/z 74-83 까지 측정 하였다. 충돌기체의 흐름속도에 따라 신호가 달라지는데 H<sub>2</sub> mode에서 흐름속도와 신호대 바탕값의 비의 관계를 살펴본 결과,

**Table 2.** Optimized ICPMS operating conditions using H<sub>2</sub> as collision gas(H<sub>2</sub> mode)

Plasma		
RF Forward Power	1450	W
Carrier Gas	0.85	L min <sup>-1</sup>
Makeup Gas	0.20	L min <sup>-1</sup>
Nebulizer Flow Rate	0.8	mL min <sup>-1</sup>
Collision/reaction cell		
H <sub>2</sub>	4.0	mL min <sup>-1</sup>
Cell Entrance	-26	V
QP Focus	-8	V
Cell Exit	-38	V
OctP RF	180	V
OctaP Bias	-18	V
QP Bias	-15	V
Total analysis mode		
Isotopes	74,76,77,78,79,80,81,82	
Integration time	0.3	s/point
points/mass	3	
Repetition	3	

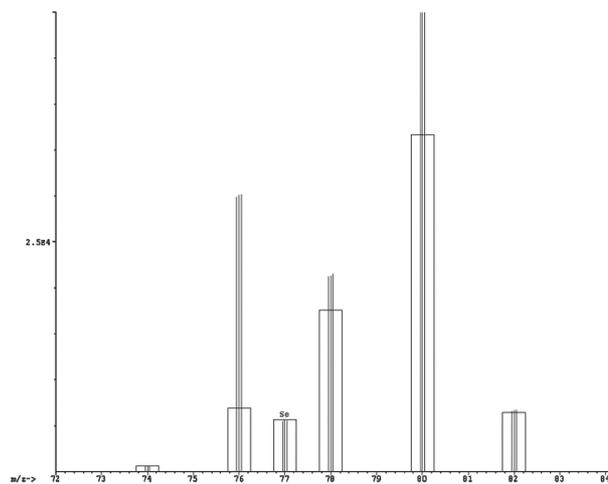
흐름속도가 4.0 mL min<sup>-1</sup> 일 때 가장 큰 값을 보여주었고 Table 2에 H<sub>2</sub> mode 에서의 최적화된 조건을 나타내었다.

### 결과 및 고찰

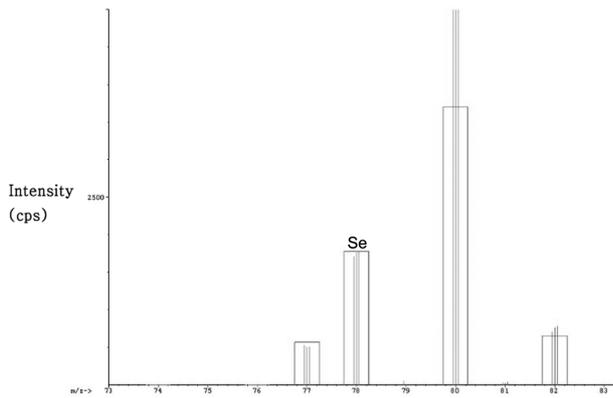
ICPMS를 이용한 셀레늄 분석에 있어서 중요한 것은 분광학적 간섭을 제거하거나 보정하여야 하는 것이다. 주로 플라즈마 기체인 Ar과 Ar화합물들에 의한 방해와 산화물에 기인하는데 반응/충돌셀(CRC) 기술의 발달로 인해 방해에 대한 문제들이 많이 해결되고 있다. 본 연구에서는 일차적으로 He(He mode) 및 H<sub>2</sub> gas(H<sub>2</sub> mode)를 충돌기체로 사용하여 분광학적 방해를 제거하고 이차적으로는 수학적 보정법을 이용하여 interference를 보정한 뒤 동위원소 희석법을 적용하였다.

Fig. 1은 충돌기체를 사용하지 않은 일반모드에서의 순수한 Se 10 ng g<sup>-1</sup>에 m/z에 대한 신호세기를 나타낸 것이다. 세 개의 세로선(III)은 한 m/z에서 측정된 신호세기이며 네모칸은 그 동위원소의 자연동위원소 존재비를 나타낸 것이다. 매트릭스가 없는 표준 셀레늄임에도 불구하고 실제 측정된 신호세기는 Ar과 관련된 화합물들의 간섭으로 자연동위원소 존재비에서 상당히 벗어나고 있다. 따라서 일반모드에서의 셀레늄 정량분석은 정확하지 못하며 상당한 오차가 있을 것으로 예측할 수 있다.

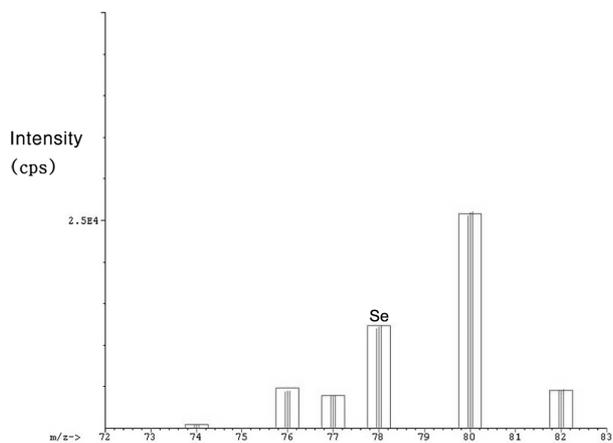
Fig. 2는 충돌기체를 헬륨으로 사용한 He mode에서의 Se 10 ng g<sup>-1</sup>에서의 m/z vs 동위원소신호세기 그림으로 분광학적 방해가 상당부분 제거되어 자연상태 동위원소 존재비에 근접한 것을 알 수 있다. 하지만 아직도 m/z 80, 82에는 interferences들이 나타나고 있다. 또한 신호세기가



**Fig. 1.** Mass spectrum of 10 ng g<sup>-1</sup> Se in Ar ICPMS without any collision gas(no-gas mode). Three lines for each mass indicate measured intensities while the truncated box is for natural abundances. It shows significant deviations from the spectral interferences especially on 76 and 80 mostly due to Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>.



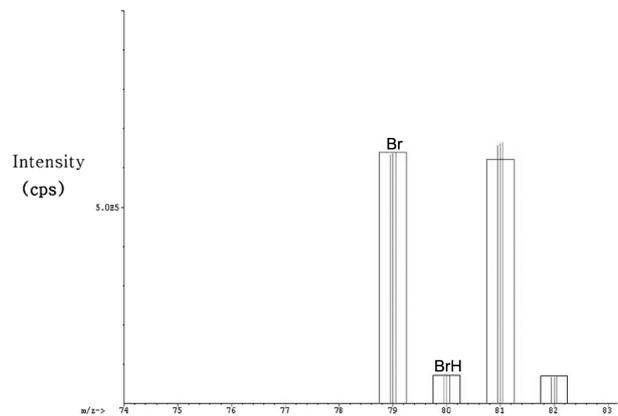
**Fig. 2.** Mass spectrum of 10 ng g<sup>-1</sup> Se when He is used as a collision gas. Measured intensities(three lines) are matched close, but not exactly, to the natural isotope abundances. The signal is also quite reduced compared with the one in no-gas mode.



**Fig. 3.** Mass spectrum of 10 ng g<sup>-1</sup> Se when H<sub>2</sub> is used as a collision gas. Measured intensities match well with the natural isotopic abundances and the signal is not reduced much.

상대적으로 낮아 SBR이 작고, RSD(relative standard deviation) 또한 커 극미량의 분석에 한계가 있을 것으로 판단된다. Fig. 3은 H<sub>2</sub> mode에서 Se 10 ng g<sup>-1</sup>(동위원소 m/z 74, 76, 77, 78, 80, 82)에 대한 신호세기를 나타낸 것으로 분광학적 방해가 제거되어 자연상태 동위원소 존재비가 정확하게 일치하는 것을 알 수 있으며 셀레늄 분석에 있어서 충돌기체로 H<sub>2</sub> gas 사용하면 보다 정확한 정량을 할 수 있을 것이다.

하지만 실제시료의 분석에서는 <sup>80</sup>Se와 <sup>82</sup>Se는 자연존재 동위원소 존재비를 많이 벗어나는데 이는 시료내의 Br과 충돌기체의 반응으로 BrH<sup>+</sup> m/z 80, 82가 생성되기 때문이다. 특히, <sup>80</sup>Se 또는 <sup>82</sup>Se를 IDMS에서 사용할 때에는 큰 오차를 가져오게 되므로 셀레늄의 정확한 정량을 위해서는 Br에 의한 간섭을 제거하는 것은 필수적이라고 할 수 있다. 일차적으로는 매트릭스의 Br을 제거하는 방법이 있는



**Fig. 4.** Mass spectrum of 100 ng g<sup>-1</sup> Br in H<sub>2</sub> mode. BrH<sup>+</sup> generated from the reaction Br + H<sub>2</sub> is shown on 80 and 82.

데 본 연구에서도 화학적인 방법으로 고체상 추출법을 사용하였다. 수지상에 흡착된 Ag 이온을 포함한 관에 시료를 통과시켜 AgBr형태로 침전시켜 제거하였는데 낮은 농도의 Br에 대하여서는 완전히 제거하지 못하였다. 또한 음이온 교환수지를 이용한 제거방법을 사용하였으나 어느 정도까지는 제거할 수 있었지만 역시 완전히 제거하는 것이 어려웠고 잔존하는 Br에 의한 간섭신호를 보여주었다. 특히, Br은 10 ng g<sup>-1</sup>의 낮은 농도에도 1,000 cps 정도(m/z 82의 경우, 대개 5 ng g<sup>-1</sup> 근처의 셀레늄농도에 해당함)의 높은 간섭신호를 보여주므로 결국 수학적 보정을 하여야 정확한 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 Br에 의한 m/z 80, 82의 간섭을 보여준다. 충돌기체를 사용하지 않은 일반 mode와 수소충돌기체를 사용한 H<sub>2</sub> mode의 비교해보면 일반 mode에서는 Br의 농도증가에 따라 m/z 80, 82의 신호가 증가하지 않으므로 BrH<sup>+</sup>의 생성이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있으나 H<sub>2</sub> mode에서는 Br의 농도증가에 따라 m/z 80, 82에서 신호는 직선으로 증가함을 보여주고 있으며, 결국 Br의 농도에 따른 BrH<sup>+</sup>의 생성이 정량적관계임을 보여주고 있다.

본 연구에서는 spike solution으로 <sup>82</sup>Se을 사용하므로 <sup>81</sup>BrH<sup>+</sup> 생성에 의한 간섭을 반드시 보정한 신호값을 적용하여야 한다. 즉, 수정 <sup>82</sup>Se의 신호세기는 <sup>82</sup>Se 측정신호세기에서 <sup>79</sup>Br에서 <sup>80</sup>BrH<sup>+</sup> 생성된 분율을 계산하여 보정한 다. 분율을 계산할 때에 <sup>79</sup>Br과 <sup>81</sup>Br의 신호 중, <sup>79</sup>Br의 신

**Table 3.** Fraction of BrH generated by Br+H<sub>2</sub> under the current experimental conditions

Br (ng g <sup>-1</sup> )	Intensity(cps)				Fraction	
	m/z 79	80	81	82	80/79	82/81
10	7,259	1,030	7,507	982	0.141	0.131
100	66,136	9,280	68,798	8,854	0.141	0.129
1000	644,429	90,890	670,314	93,843	0.141	0.140

호를 사용하였는데 이는  $^{79}\text{Br}$ 가  $^{81}\text{Br}$ 보다 간섭을 적게 받기 때문이다. Table 3에서 보여주듯이 Br의 농도를  $10\text{ng g}^{-1}$ 에서  $1,000\text{ ng g}^{-1}$ 까지 변화시키면서  $^{79}\text{Br}$ 에서  $^{80}\text{BrH}^+$  생성된 분율을 조사하여보면 14.1%가 되고 이것을 바탕으로 보정인자( $M_c$ )를 결정하였다. 다만 보정인자는 ICPMS 상태와 조건에 따라 달라질 수 있다.

$$^{82}\text{Se}_N = ^{82}\text{Se}_R - M_c (^{79}\text{Br}_R \times ^{81}\text{Br}_N / ^{79}\text{Br}_N)$$

단,  $^{82}\text{Se}_N = \text{Net } ^{82}\text{Se cps}$

$^{82}\text{Se}_R = \text{Raw } ^{82}\text{Se cps}$

$^{79}\text{Br}_R = \text{Raw } ^{79}\text{Br cps}$

$^{79}\text{Br}_N = ^{79}\text{Br Natural abundance}$

$^{81}\text{Br}_N = ^{81}\text{Br Natural abundance}$

$M_c = \text{Correction factor}$

보정식을 사용하여 셀레늄의 각 동위원소에 대한 검출한계를 구한 결과,  $^{78}\text{Se}$ 에 대하여  $\text{H}_2$  mode에서  $0.012\text{ ng g}^{-1}$ 의 검출한계를 얻었다.  $^{78}\text{Se}$ 동위원소비가 23.78%로서  $^{80}\text{Se}$ 의 49.61% 보다 작지만  $m/z$  78에서 간섭과 바탕값이 작으므로 더 작은 검출한계를 보여주며 셀레늄 검량의 동위원소로 사용하였다.

본 연구의 정확도를 조사하기 위하여 표준물질들(NIST SRM 1566, NIST SRM 1567)에 대한 동위원소 희석법을 적용하여 분석하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 측정값들은 기준값과 매우 잘 일치하며 현재 표준편차값이 약 1% 정도인 정밀도를 보여주고 있다. 이에 따라 같은 실험방법으로 실제시료인 곡류(백미, 현미, 흑미, 보리)중의 셀레늄의 총량을 정량하였고 그 결과를 Table 5에 실었다. 이 값들은  $0.029\sim 0.057\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  수준으로서 중국<sup>32</sup>에서 연구된 쌀( $0.014\pm 0.004\sim 0.039\pm 0.018\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ )의 경우와 비교해 보면 비슷한 결과를 보여준다. 한편, 국내에서 연구된 최근의 결과<sup>33</sup>는  $0.15\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  정도의 값을 보여주는데 본 연

**Table 4.** Analysis of NIST SRMs(Wheat flour NIST1566 and Oyster tissue NIST 1567)

Material	Certified value ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Found <sup>a</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
NIST SRM1566	$2.06\pm 0.15$	$2.02\pm 0.02_5$
NIST SRM1567	$1.10\pm 0.20$	$1.20_5\pm 0.01_5$

<sup>a</sup>mean  $\pm$  SD, repetition n = 3

**Table 5.** Concentrations of Se measured in grains of Korea

Sample	Found Conc. ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
White Rice	$0.034_0 \pm 0.001_0$
Brown Rice	$0.056_8 \pm 0.002_5$
BlackRice	$0.028_8 \pm 0.001_4$
Barley	$0.034_1 \pm 0.001_8$

mean  $\pm$  SD, repetition n = 3

구의 결과와 비교해 볼때에 비교적 높은 값으로서 이 것은 산지의 토양에 따라 매우 달라질 수 있다고 생각된다.

## 결론

동위원소희석법을 적용하여 ICPMS에서 곡류의 셀레늄 총량을 정량하였다. 매트릭스에 존재하는 Br의 방해를 제거하기 위해 충돌기체를 연구한 결과, 충돌기체를 사용하지 않거나 He mode에서는 여러 가지 분광학적 방해로 인해 셀레늄을 정량하기 어려웠으나  $\text{H}_2$ 를 사용하면 충분히 간섭을 제거할 수 있었다. 하지만  $\text{H}_2$  충돌기체 사용에 의한  $\text{BrH}^+$ 의 방해가 생기며 Br을 제거시키기 위한 다양한 화학적 방법을 시도하였으나 성공적이지 못하였고 수학적 보정식을 적용한 결과 정확한 정량적 결과를 얻을 수 있었다.  $^{82}\text{Se}$ 을 spike로 선택하고  $^{82}\text{Se}$ 와  $^{78}\text{Se}$ 의 신호를 사용하여 동위원소 희석법에 의한 정량을 하였다.  $^{82}\text{Se}$ 의 신호세기는  $\text{BrH}^+(m/z\ 80, 82)$ 의 생성으로 인한 방해를 보정한 뒤, 이를 바탕으로 표준시료와 실제시료를 정량분석할 수 있었다. 기존의 방법(No-gas mode, 보정식 미적용)을 적용하였을 때는 Br에 의한 영향으로 상당한 오차를 나타냈으나, 연구된 방법에 의해 정확한 정량을 할 수 있게 되었다. 더 낮은 농도의 시료를 분석할 때에는 감도의 개선이 요구되며 수소화물 분석법이 이용될 수 있다. 또한, 총량 분석이 아닌 셀렌의 화학종에 따른 정량분석도 필요하며 이 부분은 현재 연구가 진행 중이다.

## 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 기초연구사업(KRF 313-2008-2)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Levander, O. A. *Ann. Rev. Nutr.* **1987**, *7*, 227.
2. Wada, O.; Kurihara N.; Yamazaki N. *Jpn. J. Nutr. Assess.* **1993**, *10*.
3. Tinggi, U. *Toxicol. Lett.* **2003**, *137*, 103.
4. Raman, M. P. *The Lancet* **2000**, *356*, 233.
5. Uden, P. C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 422.
6. Huttinen, J. K. *Biomed. Environ. Sci.* **1997**, *10*, 220.
7. Fox, J. M. *Methods Find. Exp. Clin. Pharmacol.* **1992**, *14*, 275.
8. Baum, M. K.; Posner, G. S.; Lai, S. *J. Acquired Immune Defic.* **1997**, *15*, 370.
9. Silejkovec, Z.; Van Elteren, J.; Woroniecka, U. D. *Biol. Trace Elem. Res.* **2000**, *75*(1-3), 139.
10. Onning, C. *Food Chem.* **1999**, *68*(2), 133.
11. Taylor, A.; Barnch, S.; Fisher, A.; Halls D.; White, M. J.

- Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16(4), 421.
12. Vinas, P.; Pardo-Martinez, M.; Hernandez-Cordoba, M. *Anal. Chim. Acta.* **2000**, 412(1-2), 121.
13. Narukawa, T. *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 12, 1919.
14. Matek M.; Blanusa, M. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **1998**, 49(4) 301.
15. Zbinden P.; Andrey, D. *At. Spectrosc.* **1998**, 19(6), 214.
16. B'Hymer, C.; Caruso, J. A. *J. Chromato. A.* **2006**, 1114, 1.
17. Tastet, L.; Schaumloffel, D.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. *Talanta* **2008**, 75, 1140.
18. Peachey, E.; Cook, K.; Castles, A.; Hopley, C.; Goenaga-Infante H. *J. Chromato. A* **2009**, 1216, 7001.
19. Infante, H. G.; Hearn, R.; Catterick, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 957.
20. Ohta, Y.; Kobayashi, Y.; Konishi, S.; Hirano, S. *Chem. Res. Toxicol.* **2009**, 22, 1795.
21. B'Hymer, C.; Caruso, J. A. *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*; 2000, Vol. 33, pp 211.
22. McShane, W.; Pappas, R. S.; Paschal, D. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2007**, 22, 630.
23. *UK Science Report SC050021/Selenium SGV: Soil Guide-line value for selenium in soil* Bristol; Environment Agency: 2009.
24. Alzate, A.; Fernandez, A.; Perez-conde, M. C.; Gutierrez, A. M.; Camara, C. *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, 55, 9776.
25. Mounicou, S.; Dernovics, M.; Bierla, K.; Szpunar, J. *Talanta* **2009**, 77, 1877.
26. Bendahl, L.; Gammelgaard, B. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2005**, 20, 410.
27. Yoon, C. H.; Jung, K. H.; Hong, J. K. *J. of the Korean Soc. for Environ. Anal.*, **2002**, 5(1), 1.
28. Cho, S. I.; Kim, M. J.; Kim, Y. H.; Min, Y. G.; Kim, Y. S. *Anal. Sci. Technol.*, **2006**, 19(3), 203.
29. Song, H. J. Master's Thesis, Yeonsei Univ., 2006.
30. Park, K. S. Doctoral's Thesis, Kyunghee Univ., 2000.
31. Park, K. S.; Kim, S. T. *Anal. Sci. Technol*, **2001**, 14(6), 465.
32. Chen, L.; Yang, F.; Xu, J.; Hu, Y.; Ahang, Y.; Pan, G. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 5128.
33. Jung, J. O. Master's Thesis, Korea Nat'l Univ. of Ed., 2009.
-