

안정동위원소 비 측정을 위한 MC-ICP/MS 성능 평가 연구

최종우¹ · 유은진¹ · 김종대² · 이강현^{1,†} · 이원석¹ · 한진석¹

¹국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터, ²INA Korea Co., Ltd

Study on Performance Evaluation of MC-ICP/MS for measuring Stable Isotope Ratios

Jong-Woo Choi¹, Eunjin Yoo¹, Jongdae Kim², Khanghyun Lee^{1,†}, Won-seok Lee¹, and Jinseok Han¹

¹Environmental Measurement & Analysis Center, Environmental Infrastructure Research Department,
National Institute of Environmental research, Environmental Research Complex, Incheon, 404-708, Korea

²INA Korea Co., Ltd, Seoul 121-800, Korea

Received February 25, 2013/Revised March 15, 2013/Accepted March 28, 2013

This study was conducted to evaluate the performance of the MC-ICP/MS by using some standard metals to test five items such as sensitivity, mass resolving power, detector noise, mass stability and precision of isotope ratios. The sensitivities ranged from 148 to 578 Vppm⁻¹ in the dry plasma system. The sensitivities were improved as much as 1.2~2.5 times those of previous studies. The resolution ($M/\Delta M$) at 10% peak height was as high as 8352 for ¹⁴²Nd. The mass drift was 30 ppm of the peak range during the 30-minute measurement. Such high resolution and mass stability made it possible to separate purposed analytes from polyatomic interferences more effectively. The noise levels of faraday detectors ($1.5\sim 2.7\times 10^{-5}$ V) and ion counting multipliers (0.01~0.1 cps) were well below the performance standard. Analyzing the isotope ratios of Li, Sr, Nd, Pb and U standard solutions showed that all but Li isotope ratios were in good agreement with those reported in the previous studies. In conclusion, this study may build a new foundation for environmental research by suggesting the use of isotope ratios to trace heavy metal sources and estimate their contributions, which will overcome limitations in the existing methods of residual investigation and modeling.

Key words: Performance, MC-ICP/MS, Isotope ratios, Mass resolving power, Detector noise, Faraday detector, Precision

1. 서 론

오염물질의 정성 및 정량 분석은 오염현상 진단에 기초가 되므로 다양한 정밀분석기기를 이용하여 이루어지고, 환경오염 대책 마련 및 추진의 효과를 확인하기 위한 모니터링 과정에도 그 근간을 이루고 있다. 일반적으로 환경오염물질 측정분석은 미지 물질 분석, 잔류량 조사, 모델링을 통한 오염원 및 기여율 추정 등으로 이루어진다. 그러나 현재의 오염물질 분석 체계에서는 다수의 오염원으로부터 동일한 오염물질이 배출될 경우 오염원과 오염원별 기여율을 산정하는데 한계가 있

다. 따라서 보다 정확한 오염 현상 진단을 위해서는 동일한 오염물질이라 할지라도 기원에 따라 분별할 수 있는 오염원 추적자가 요구된다.

주기율표 상의 화학원소는 대부분 2개 이상의 동위원소를 보유하고 있다. 동위원소는 동일한 화학원소이지만 중성자 수 차이에 의해 질량이 서로 다른 원소를 뜻한다. 한 원소의 자연적인 동위원소 조성비는 대체로 유사하나 방사성 붕괴, 광화학 분해 등과 같은 물리 화학적 반응에 의해 미세한 변화가 발생하며 이를 질량 분별(mass fractionation)이라고 한다.¹⁾ 동위원소의 질량 분별은 자연적인 물리 화학반응 뿐 아니라 광물 제

[†]To whom correspondence should be addressed.

련, 화석 연료 사용 등과 같이 인간 활동에 의해서도 발생하며, 오염원별 질량 분별 정도에 따라 배출되는 오염물질의 동위원소 조성비 차이가 발생하게 된다.²⁾ 따라서 환경 시료 내 오염물질의 안정동위원소 비를 측정하면 오염원 추적에 대한 보다 과학적인 증거를 제시할 수 있으며, 다수의 오염원으로부터 동일한 오염물질이 배출된 경우에 각 오염원의 상대 기여도를 산정할 수 있다.³⁾

동위원소 응용 연구는 1930년대 후반 지질학 분야에서 C, H, N, O, S 등의 가벼운 원소를 대상으로 수행되기 시작하였다.²⁾ 그러나 중금속 동위원소의 경우, C, H, N, O, S에 비해 높은 이온화 에너지를 갖고 있기 때문에 1980년대 초반까지는 분석이 어려웠다. 이후 TIMS(Thermal Ionization Mass Spectrometry)가 개발되면서 비로소 Pb, Th, U 등 방사성 기원 동위원소에 대한 분석이 가능해졌다. 환경 연구 분야에서는 미국, 유럽 등을 중심으로 TIMS를 이용한 Pb 오염물질에 대한 연구가 주로 수행되었으며, MC-ICP/MS (Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)가 개발된 이후에는 Cu, Zn, Se, Cd, Hg 등 다양한 중금속 안정동위원소를 이용하여 오염물질의 발생원 추적, 국가 간 장거리 이동, 유해물질 섭취경로 파

악 등의 연구가 수행되고 있다.²⁾ 그러나 국내에는 고가의 MC-ICP/MS가 일부기관에 한정되어 보유하고 있는 관계로 특히 환경 연구 분야에서의 안정동위원소분석에 대한 연구는 매우 제한적으로 이루어지고 있다.⁴⁾

따라서, 기존의 잔류량 조사 및 모델링의 한계를 뛰어넘는 새로운 차원의 환경오염물질연구 기반을 구축하고자 MC-ICP/MS를 도입하여 분석 감도, 질량 분해능, 검출기의 noise, 질량 안정성 및 안정동위원소 비 측정 정밀·정확도 등에 대하여 기존 문헌에서 제시된 성능과 비교평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. MC-ICP/MS의 구성

본 연구에서 사용된 Nu Plasma II MC-ICP/MS(Nu, UK)의 기기적인 구성은 Figure 1과 같다. 시료 도입부에는 DSN-100 desolvating system(Nu, UK)을 장착하여 시료 특성에 따라 wet plasma system과 dry plasma system을 선택적으로 사용할 수 있도록 하였으며, 추가로 기체 크로마토그래피(Agilent 7890A, UK)를 연결하여 탄화수소와 금속원소가 결합된 형태의 유기금속(organo metal)의 안정동위원소 비도 분석할 수

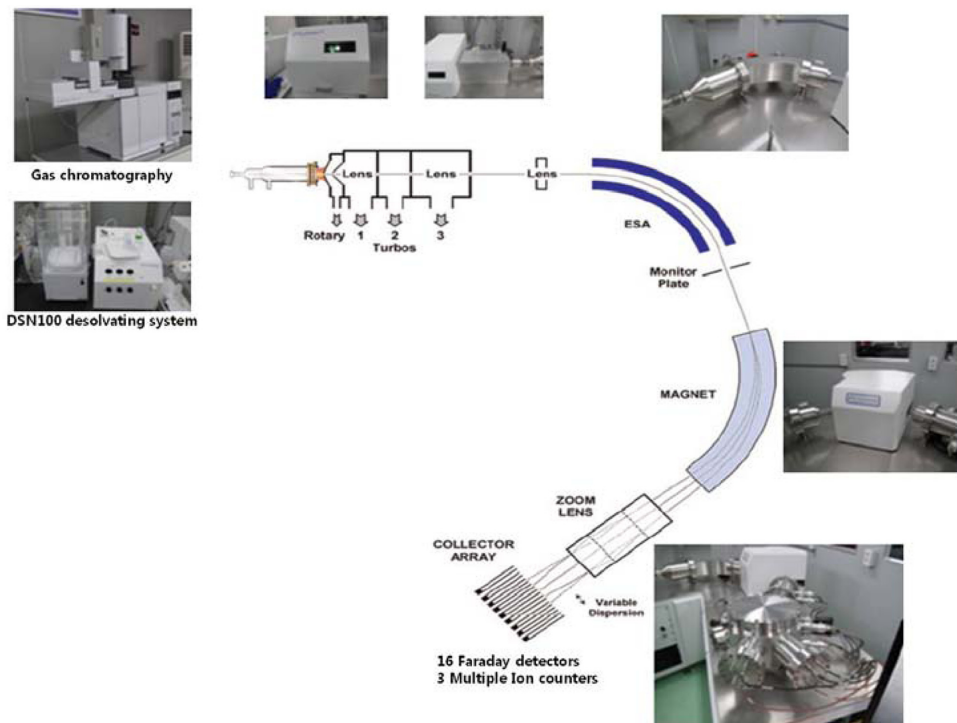


Fig. 1. Schematic of Nu Plasma MC-ICP/MS.

분석감도는 Li, Sr, Nd, Hf, Pb 및 U의 ICP용 단일 표준 용액을 이용하여 분석 원소의 농도가 10 µg/L(dry plasma system)와 100 µg/L(wet plasma system)가 되도록 혼합한 후 각 원소의 안정동위원소 중 최대 조성비를 갖고 있는 ^7Li , ^{88}Sr , ^{142}Nd , ^{180}Hf , ^{208}Pb , ^{238}U 의 분석 감도를 측정하였다.

기기의 질량 분해능은 Low resolution의 경우, Li 단일 표준 용액을 이용하여 측정하였으며, Pseudo resolution과 High resolution은 ^{142}Nd 을 이용하여 측정하였다. Pseudo resolution의 분해능은 5%와 95% 경계면 분해능을 기준으로 측정하였으며, High resolution의 분해능은 10% valley 달성 분해능을 기준으로 측정하였다.

Faraday detector의 noise 수준은 이온 빔을 굴절시켜 검출기에 도달하지 않도록 한 후 5초간 20회 연속 측정된 값의 표준편차로 산출하였으며, Ion counting multiplier는 60초간 dark noise를 측정 후 단위 초당 측정값으로 noise 수준을 산출하였다.

측정 질량의 안정성은 Faraday detector(L4)로 30분간 연속적으로 ^{238}U peak를 모니터링한 후 peak의 질량변동폭을 측정 질량에 대한 백만분율로 산출하였다. 또한, 조성비 안정성은 ^{237}U 의 변동값을 IC0 Ion counting multiplier로 측정 후, L4 Faraday detector로 측정된 ^{238}U 의 값에 대한 백만분율(ppm)로 산출하였다.

안정동위원소 비의 분석 정밀도는 Li, Sr, Nd, Pb 및 U 등 총 5개 원소를 대상으로 각 원소의 동위원소 표준 용액을 이용하여 측정하였다. 분석 정밀도 측정의 분석 조건은 Table 3과 같다.

2.4. 시약 및 기기

본 연구에서는 ultra-pure급 질산(Sigma-Aldrich)과 Millipore system(Bedford, MA, USA)을 통해 생산된 18 MΩ 초순수를 이용하여 바탕용액(blank solution)과

표준 용액을 제조하였다. 실험에 사용된 용기는 10% 염산에서 4시간 이상 산세척을 한 LDPE 재질의 시약병을 사용하였다. 시료 오염에 의한 분석 오차를 최소화하기 위해 용기 세척 및 시약 제조의 전 과정은 Class 1000 청정 부스 내에서 플라스틱 장갑을 착용하고 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석 감도

MC-ICP/MS의 분석 감도는 시료 주입 방식에 따라 차이가 나는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 연동 펌프를 이용하여 시료를 플라즈마에 직접 주입하는 wet plasma 방식은 시료 중의 수분에 의한 영향을 감소시키기 위해 내경이 작은 cone을 사용하며, 이로 인해 검출기에 도달하는 이온 빔의 세기가 상대적으로 약하다. 이에 비해 dry plasma 방식은 desolvating system을 이용하여 시료 중의 수분을 분무 전에 제거하기 때문에 내경이 큰 cone을 사용하며, 따라서 목적 원소에 대해 높은 감도를 얻을 수 있다.⁵⁾ 본 연구에서 wet plasma 방식과 dry plasma 방식으로 측정된 중금속 원소의 분석 감도는 Table 4와 같다.

Wet plasma와 dry plasma 방식 모두 기기 제조사에서 제시하는 성능 기준 대비 1.0~1.7배 높은 분석 감도를 보였다. 특히, dry plasma 방식을 사용한 경우에 wet plasma 방식에 비해 최대 10배까지 높은 감도를 보였다. 기존 연구 결과에서 보고된 바에 따르면 wet plasma 방식으로 분석한 Sr, Pb의 분석 감도가 각각 55⁶⁾, 63⁷⁾ V/ppm였으며, dry plasma 방식으로 분석한 Nd, U 은 121⁸⁾, 245⁹⁾ V/ppm의 분석 감도를 보인 것으로 나타났다. 본 연구에서 측정된 분석 감도 중 wet plasma 방식으로 분석한 Sr, Hf, Pb는 기존의 연구 결과와 유사하거나 약간 낮은 감도를 보인 반면,

Table 3. Analytical conditions for the isotope ratio precision test

Sample	Li	Sr	Nd	Pb	U
	Aldrich Li solution	NBS987	JNDi-1	NBS981	U Nat
Concentration (µg/L)	100	100	75	45	100
Sample introduction ^a	Dry	Dry	Dry	Dry	Wet
Number of determination	15	7	9	8	8
Number of scans	50	50	50	50	50
Integration time (sec)	10	10	10	10	10

^a‘Dry’ represents dry plasma system using DSN-100 desolvating system; ‘Wet’ represents wet plasma system without DSN-100

Table 4. Sensitivity of MC-ICP/MS

Isotope	Abundance (%)	Measured Sensitivity (V)		Wet plasma system ^a		Dry plasma system ^b	
		Wet	Dry	Spec. (Vppm ⁻¹)	Achieved ^c (Vppm ⁻¹)	Spec. (Vppm ⁻¹)	Achieved (Vppm ⁻¹)
⁷ Li	92.4	1.4	1.37	>15	15	>120	148
⁸⁸ Sr	82.6	3.6	2.35	>25	43	>250	284
¹⁴² Nd	27.2	1.3	0.96	>35	48	>300	352
²⁰⁸ Pb	52.3	2.55	3.0	>45	48	>500	573
²³⁸ U	99.3	4.7	4.9	>40	47	>410	493

^aThe Skimmer cone of wide external angle and the sampler cone of 1.15 mm orifice, large interior angle were used

^bThe Skimmer cone of flatter tip and the sampler cone of 0.9 mm orifice, small interior angle were used

^cAchieved sensitivity (Vppm⁻¹) = Measured sensitivity (V) / [Conc. (in ppm) × Abundance]

dry plasma 방식으로 분석한 Nd, U은 기존의 연구 결과에 비해 1.2~2.5배 높은 감도를 보였다(Fig. 2). 이는 본 연구에서 사용된 MC-ICP/MS가 국제적인 수준의 환경 동위원소 연구에서 요구하는 분석 감도 수준을 확보하였음을 시사하는 것으로 볼 수 있다.

3.2. 질량 분해능

대부분의 중금속 원소는 안정동위원소 비 분석 시, $M/\Delta M = 400$ 수준의 Low resolution에서 정밀한 측정이 가능하다. 그러나 Fe, Cr 등과 같이 Ar 화합물의 광학 간섭을 받는 원소의 경우에는 $M/\Delta M = 2000$ 이상의 높은 질량 분해능을 요구하는데, ⁵⁶Fe의 경우 ⁴⁰Ar¹⁶O 화합물의 간섭을 받으며 각각의 이온 빔을 효과적으로 분리하기 위해서는 2500의 질량 분해능이 요구된다.¹⁰ MC-ICP/MS는 source slit, alpha slit, collector slit 등 총 3개의 이온빔 slit이 장착되어 있으며 이들을 조절하여 high resolution, pseudo high resolution으로 질량 분해능을 향상시킬 수 있다.¹¹ 10% valley 분해능으로 산정한 high resolution의 분해능과 5%, 95% 경계면 분해능으로 산정한 pseudo high resolution의 분해능

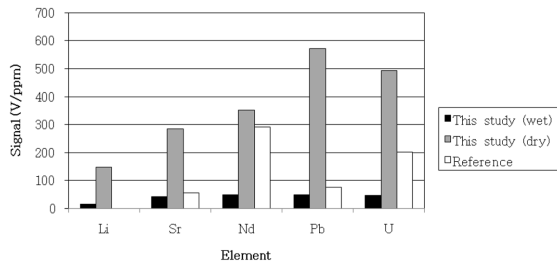


Fig. 2. Comparison between sensitivities of trace metal elements measured in this study and those reported in previous researches.¹⁻⁵ Previous studies analyzed Sr and Pb through Wet Plasma system and Nd and U through Dry Plasma system.

이 각각 5461과 8352로 나타나 제작사에서 제시하는 성능 기준 [$M/\Delta M = 5000$ (high resolution), $M/\Delta M = 7000$ (pseudo high resolution)]보다 높은 분해능을 보여주었다. 또한 본 연구에서 확인한 분석기기의 고분해능은 향후 높은 질량 분해능을 요구하는 원소의 안정동위원소 비 연구¹²)에도 적용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

3.3. 검출기의 noise 수준

검출기의 전기적 noise 수준은 분석기기의 바탕값 개념으로 이해할 수 있다. MC-ICP/MS에는 전류 세기를 측정하는 faraday 검출기와 증폭된 2차 이온을 개수하여 측정하는 ion counting multiplier가 장착되어 있다.

Faraday 검출기의 noise는 전기 회로 상의 저항기에 의해 발생하는 Johnson noise가 주요 원인이다.¹¹ 저항기의 Johnson noise(ΔV)는 Eq. (1)과 같이 산출된다.¹¹

$$\Delta V = \sqrt{\frac{4\kappa_B RT}{t_m}} \quad (1)$$

상기 식에서 κ_B 는 볼츠만 상수를 뜻하며, R 은 저항기의 저항값, T 는 온도, 그리고 t_m 은 측정에 소요되는 integration time을 의미한다. Eq. (1)에 따르면 Faraday 검출기의 noise는 저항 값과 온도의 제곱근에 비례하며 integration time의 제곱근에 반비례한다. 본 연구에서는 $1 \times 10^{11} \Omega$ 의 저항값을 가진 faraday 검출기에 대해 5초간 noise 값을 측정하였으며, noise 수준은 $1.5 \times 10^{-5} \sim 2.7 \times 10^{-5}$ V로 나타났다 (Table 5). 이는 제작사에서 성능 기준으로 제시한 3×10^{-5} V를 잘 만족시키고 있다. 또한 앞에서 확인한 각 원소의 분석 감도를 고려할 때, 50 $\mu\text{g/L}$ 의 분석 시료에 대해 0.6 ppm (²³⁸U)~5.6 ppm (¹⁴²Nd)의 분석 편차가 검출기의 noise에 의해 발생함을 알 수 있다. 현재 국제적으로 환경 시료 내 중금속 안정 동위원소 비의 분석 정밀도가 100 ppm 수준⁶)이므로 본

Table 5. Noise values of 16 faraday detectors (unit: 10^{-5} V)

Faraday cup	H9	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1	Ax	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Noise	1.7	1.8	1.5	1.7	2.1	2.4	2.7	1.8	1.9	1.9	2.3	2.1	2.0	1.9	1.5	1.9

연구에서 확인한 faraday 검출기의 noise 수준은 매우 안정적이었다.

Ion counting multiplier의 측정오차는 기계적인 반응 속도 차이에 의한 dead time, 이온 빔과 전자수 측정값의 선형성 및 dark noise에 기인한다.¹¹⁾ 본 연구에서 측정된 dark noise는 0.01~0.1 cps (counts per second)로 기기 제작사에서 제시한 0.1 cps 이하의 성능 기준을 만족하는 것으로 나타났다(Table 6). 또한 Ion counting multiplier의 분석 감도가 0.1 fg/L의 분석 시료에 대해 수십 만 cps 수준⁶⁾임을 감안할 때 dark noise에 의한 측정 오차는 실제 환경 시료의 안정동위원소 비 분석 시 무시할 수 있는 수준으로 나타났다.

3.4. 측정 질량의 안정성

MC-ICP/MS는 대부분의 중금속 원소에 대해 flat-top 형태의 안정적인 peak를 보인다.¹³⁾ 따라서 측정 질량의 불안정성으로 인한 측정 오차는 상기한 타 항목에 비해 상대적으로 적은 편이다. 그러나 고분해능을 요구하는 특정 원소의 경우 측정할 수 있는 질량 범위가 좁기 때문에 질량 안정성이 필수적으로 요구된다. 본 연구에서 30분간 측정된 질량의 변동폭은 peak 범위의 0.003% 수준이었으며, 이는 기기 제작사 기준(0.005% 이하)을 만족하였다.

Table 6. Dark noise values of 3 ion counting multipliers

Multiplier	IC0	IC1	IC2
Spec. (cps)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Achieved (cps)	0.01	0.016	0.1

3.5. 안정동위원소 비 측정의 정밀 · 정확도

Li, Sr, Nd, Pb 및 U의 안정동위원소 비 측정 결과는 Table 7과 같다. 각 원소의 안정동위원소 비 분석의 정밀도는 0.0008~0.086%로써, 제작사에서 성능 기준으로 제시하는 분석 정밀도에 비해 최대 3배까지 향상된 정밀도를 보였다(Table 7). 또한 Figure 3에 따르면 Sr, Nd, Pb 안정동위원소 비 측정 결과가 기존 문헌의 안정동위원소 비 분석 결과와 분석 오차 범위 내에서 잘 일치하는 것으로 나타났다.^{7, 14-16)} 동위원소 표준용액 확보가 어려웠던 Li와 U은 ICP용 표준용액을 이용하여 분석 정밀도를 확인하였으며, 측정 결과를 각 원소의 자연 조성비와 비교하였다. 분석 결과에 따르면 ²³⁵U/²³⁸U, ²³⁴U/²³⁸U 동위원소 비는 U의 자연 조성비인 0.0072, 0.000054¹⁷⁾와 비교적 잘 일치하였으나 ⁶Li/⁷Li 비는 20.47로 자연 조성비인 12.18¹⁷⁾에 비해 1.7배 큰 값을 보였다(Table 7, Figure 3).

4. 결 론

본 연구에서는 MC-ICP/MS의 기기적인 성능을 분석 감도, 질량 분해능, 검출기의 noise, 질량 안정성 및 표준용액의 안정동위원소 비 측정 정밀 · 정확도 등 5개 항목을 통해 평가하였다. 각 항목별 측정 결과를 살펴보면, 분석 감도의 경우 제작사에서 제시하는 기기 성능 기준에 비해 1.0~1.7배까지 높은 감도를 확인할 수 있었으며, 기존 문헌에서 제시된 기기 분석 감도와 비교해보면 최대 2.5배 이상 향상된 감도를 확보한 것으로 나타났다. 질량 분해능의 경우 최대 $M/\Delta M = 8352$ 의

Table 7. Stable isotope ratios and corresponding precisions of Li, Sr, Nd, Pb and U determined in this study

Element	Analyzed mass	Mean ratio	Precision (%RSD)	Spec. (%RSD)
Li	⁷ Li/ ⁶ Li	20.47	0.02	≤ 0.05
Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.7102	0.0016	≤ 0.0025
Nd	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	1.1419	0.0012	
	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.5121	0.0008	≤ 0.0025
	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	0.3484	0.0009	
Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.9146	0.0019	≤ 0.0020
	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.1665	0.0021	≤ 0.0030
	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	16.9346	0.0060	≤ 0.0100
U	²³⁵ U/ ²³⁸ U	0.0071	0.028	≤ 0.040
	²³⁴ U/ ²³⁸ U	0.000057	0.086	≤ 0.200

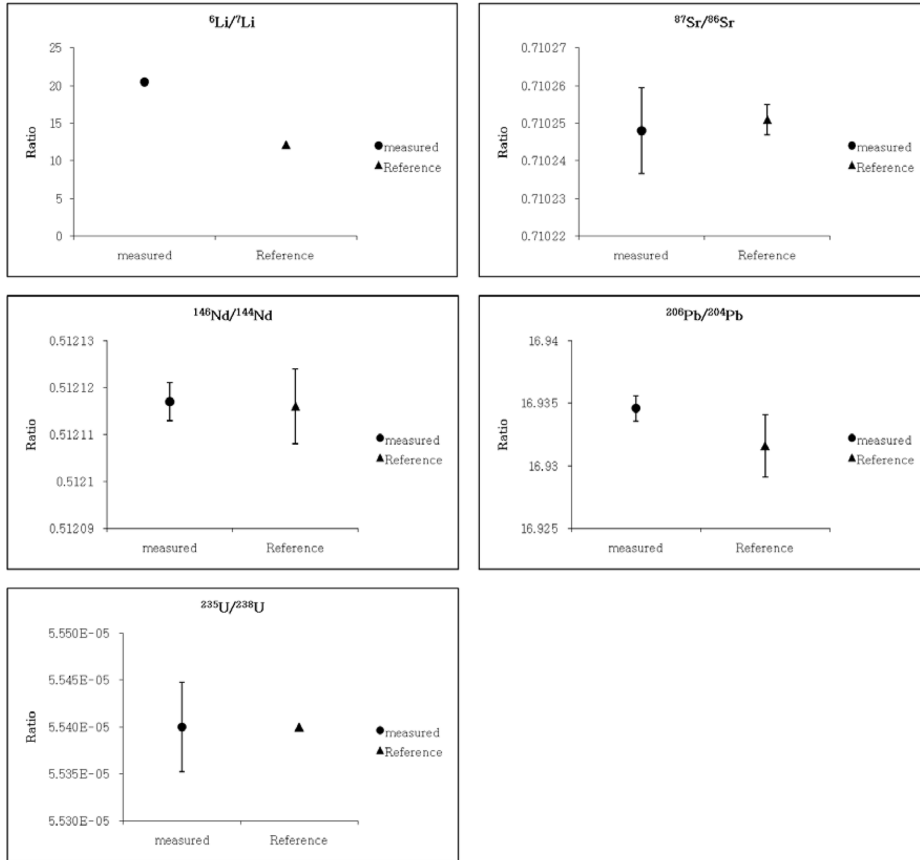


Fig. 3. Comparison between stable isotope ratios determined in this study and previous researches(6,11-14). The reference values of Li and U are natural isotopic composition.

고 분해능으로 분석이 가능한 것으로 확인되었다. 검출기의 noise는 성능 기준에 비해 최대 10배까지 낮은 바탕 값을 보였으며, 이로 인해 극미량의 환경 시료에 대해서도 정밀한 분석이 가능함을 확인하였다. 질량 안정성은 ${}^{238}\text{U}$ 으로 30분간 모니터링 한 결과 측정 peak 변동폭이 전체 peak 범위의 30 ppm 수준인 것으로 나타났다. 따라서 상기한 고 분해능과 질량 안정성을 고려해보면 Fe, Cr 등과 같이 Ar 화합물에 의한 간섭으로 인해 분석이 어려운 것으로 알려진 중금속 원소의 동위원소 비 측정도 가능하였다. 또한, 안정동위원소 비의 분석의 정밀·정확도는 기존 문헌에서 보고된 값과 동등 이상의 값을 보였다. 따라서 향후 적절한 시료 전처리 및 측정값 보정이 병행된다면 다양한 환경 동위원소 연구를 통해 유해 원소의 오염원 추적 및 기여율 산정이라는 환경분야의 새로운 연구분야에서 매우 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김규한, 2010, “동위원소 지구화학”, pp. 4-12, 시그마프레스.
2. M. Baskaran, 2011, “Handbook of Environmental Isotope Geochemistry”, 1st ed., p. 951, Springer, U.S.A.
3. D. L. Phillips and J. W. Gregg, *Oecologia*, 2003, 136, 261-269.
4. 국립환경과학원, 2012, “MC-ICP/MS를 이용한 환경동위원소 분석 핸드북”, p. 124
5. F. Albarède and B. Beard, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2004, 55, 113-152.
6. H. C. Liu, C. F. You, K. F. Huang and C. H. Chung, *Talanta*, 2012, 88, 338-344.
7. A. Cocherie and M. Robert, *Chemical Geology*, 2007, 243, 90-104.
8. M. E. Sánchez-Lorda, S. García de Madinabeitia, C. Pin and J. I. Gil Iburguchi, *International Journal of*

- Mass Spectrometry*, **2013**, 333, 33-43.
9. R. M. Wang and C. F. You, *Talanta*, **2013**, 107, 67-73.
 10. S. Weyer and J. B. Schwieters, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 226, 355-368.
 11. M. E. Wieser and J. B. Schwieters, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2005**, 242, 97-115.
 12. M. R. M. D. Van Acker, A. Shahar, E. D. Young and M. L. Coleman, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 4663-4667.
 13. L. Yang, *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, 990-1011.
 14. T. Miyazaki and K. Shuto, *Geochemical Journal*, **1998**, 32, 345-350.
 15. A. A. G. Srinivasan, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2011**, 299, 27-34.
 16. T. Tanaka, S. Togashi, H. Kamioka, H. Amakawa, H. Kagami, T. Hamamoto, M. Yuhara, Y. Orihashi, S. Yoneda, Y. Asahara, M. Tanimizu, C. Dragusanu, H. Shimizu, T. Kunimaru, K. Takahashi and T. Yanagi, *Abstract Japan Earth and planet. Sci. Joint. Meeting*, **1997**, 455.
 17. M. Berglund and M. E. Wieser, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 397-410.