

## 반도체용 과산화수소 중 음이온 분석을 위한 헤드스페이스 고상마이크로 추출법을 활용한 기체크로마토그래피-질량분석법 개발

윤석환<sup>1</sup> · 김현지<sup>1</sup> · 신호상<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>솔브레인(주), <sup>2</sup>공주대학교

### Determinations of Trace Level Anions in Hydrogen Peroxide for Semiconductor by Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Suk-Hwan Yoon<sup>1</sup>, Hyun-Ji Kim<sup>1</sup>, and Ho-Sang Shin<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Soulbrain Co.,Ltd., Gongdan-Gil, Gongju, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental Education, Kongju National University, Gongju, Korea

Received September 20, 2016/Revised September 23, 2016/Accepted September 26, 2016

An ultrasensitive method to detect trace anions (fluoride, nitrite and nitrate) in hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for semiconductor by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was described. Fluoride, nitrite and nitrate in hydrogen peroxide reacted with pentafluorobenzyl bromide (PFB-Br) in a headspace vial and the formed PFB derivatives were vaporized and adsorbed onto a fiber. The optimal HS-SPME conditions were achieved with a 50/30 μm divinylbenzene-carboxen-polydimethylsiloxan (DVB-CAR-PDMS) fiber, 50 μL of PFB-Br (99%), 100 μL of 10% tetraoctylammonium bromide (10%) as a phase transfer catalyst, an extraction/derivatization temperature of 90°C, a heating time of 50 min, and a pH of 6.0. Under the established conditions, the method detection limits of fluoride, nitrite and nitrate were 2.8-4.0 μg/L in 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions (w/w) and the relative standard deviations were less than 4% at concentrations of 25 and 50 μg/L. The concentrations of anions in five concentrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> had detectable levels of 8.7 to 28.4 μg/L. The method was sensitive, reproducible and simple enough to permit the reliable routine analysis of anions in hydrogen peroxide for semiconductor.

**Key words:** Anions, Hydrogen peroxide, Headspace solid phase microextraction, Gas chromatography-mass spectrometry, Pentafluorobenzyl bromide derivatization

## 1. 서 론

반도체란 상온에서 전기를 잘 통하는 금속과 잘 통하지 않는 절연체와의 중간 정도의 전기저항을 가지는 물질로써 각종 전자제품에서부터 통신기기, 전장 분야에까지 다양하게 사용되고 있으며, 그 기술 또한 발달되어 반도체산업의 고집적화, 고속화, 미세화, 대용량화되고 있는 추세이다. 그에 따라 반도체 공정에 사용되는 다양한 약품들에 존재하는 불순물에 대한 수준이 극미량으

로 요구되고 있는 추세이다. 현재 반도체 소자 제조 공정은 약 400단계의 제조 공정을 가지고 있으며 이들 중 적어도 20% 이상의 공정이 웨이퍼의 오염을 막기 위한 세정공정과 표면 처리 공정으로 이루어져 있다.<sup>1)</sup>

반도체에 있는 오염물질을 제거하는 방법에는 습식세정법과 건식세정법이 있으며 사용되는 시약은 주로 미세입자 제거에 이용되는 ammonium peroxide mixture (APM), 유기물 폴리머 제거에 사용되는 sulfuric acid peroxide mixture (SPM), 금속 불순물을 주로 제거하는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

hydrochloric acid peroxide mixture (HPM), hydrofluoric acid peroxide mixture (FPM)가 있으며 또한 산화막 제거에 이용되는 diluted HF (DHF), buffered HF (BHF), 오존불산 등 과산화수소( $H_2O_2$ )를 포함하지 않는 불소계의 약품도 있다.<sup>1,2)</sup>

반도체공정 중 미세입자 제거에 주로 사용되는 과산화수소는 반도체 광 저항 제거와 wafer 산화 세척제 등의 분야에서 사용되고 있으며, 반도체성능의 증가에 따라 초고순도의  $H_2O_2$ 가 생산되어 판매되고 있다.<sup>3,4)</sup>

현재까지 보고된  $H_2O_2$  중 음이온분석법은 주로 이온 크로마토그래피(IC)법으로 미량농도를 분석하기 위한 다양한 농축방법을 사용하고 있다.<sup>5-8)</sup> 그 중 하나는 IC로 분석하기 위해 백금분해 및 전기적 전처리를 사용한 방법으로 fluoride ( $F^-$ ), chloride ( $Cl^-$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), phosphate ( $PO_4^{3-}$ )에 대한 검출한계가 각각 0.12, 5.12, 1.34, 0.39, 3.49  $\mu g/L$  수준으로 보고되었다.<sup>5)</sup> 다른 문헌에 의하면 모세관 전기이동(capillary zone electrophoresis)을 이용하여 IC 방법으로 수 단위  $\mu g/L$ 까지 분석한 시험법이 알려져 있다.<sup>7)</sup> 현재 반도체급 과산화수소에 존재하는 미량 음이온의 허용농도는 각 항목별 50  $\mu g/L$  이하로 관리되고 있다.

본 연구에서는 과산화수소 시약 중 음이온을 분석하기 위한 방법으로 기존에 사용되던 IC 법이 아닌, 기체 크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용한 방법을 제안하고자 한다. 과산화수소의 특성상 GC-MS에 직접주입이 불가능하므로 새로운 전처리방법을 활용하여 IC 분석과 동일한 수준인  $\mu g/L$  농도까지 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 한다. 다양한 시료 중 음이온을 분석하기 위한 방법으로 알려져 있는 pentafluorobenzyl bromide (PFB-Br) 유도체화방법과<sup>9-12)</sup> 촉매제인 tetraoctylammonium bromide (TOA-Br)를<sup>12)</sup> 활용하여 신속하며 추가적인 전처리가 필요하지 않은 headspace-solid phase microextraction (HS-SPME)로 전처리하여 GC-MS system에서 음이온들을 분리 정량하는데 목적이 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 표준물질, 시약 및 기구

분석을 위해 사용된 물질인 sodium fluoride (99.99%), sodium nitrite (99.999%), potassium nitrate (99.999%), reagent water, PFB-Br (99%), TOA-Br (99%) 그리고 acetone은 모두 SigmaAldrich (St. Louis, MO, USA)사에서 구입해 사용하였다. 실험에서 사용된 SPME fib-

ers는 50/30  $\mu m$  divinylbenzene-carboxen-polydimethylsiloxane (DVB-CAR-PDMS), 100  $\mu m$  polydimethylsiloxane (PDMS), 65  $\mu m$  polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB), 85  $\mu m$  polyacrylate (PA), 60  $\mu m$  polyethylene glycol (PEG) and 85  $\mu m$  carboxen-polydimethylsiloxane (CAR-PDMS)로 모두 Supelco (Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. 모든 Fiber는 적정온도에서 컨디션시킨 후 사용하였다.

### 2.2. 시료의 종류

분석을 위한 반도체급 시약은 30% 과산화수소 시약으로 한솔(주)에서 생산하는 제품을 사용하였으며, 4°C에서 냉장 보관되었다.

### 2.3. 시료의 전처리

순수한 30% 과산화수소는 시료의 전처리를 위해 20 mL headspace vial에 8 mL를 넣어 준비하였다. 50  $\mu L$  PFB-Br (99%)와 100  $\mu L$  TOA-Br 용액(아세톤에 10%), 그리고 내부표준물질로 사용된 100  $\mu L$  2-fluoronaphthalene (아세톤에 0.1 mg/L)을 준비된 8 mL 시료에 첨가하였다. 시료의 pH는 1.0 N 수산화나트륨을 넣어 pH 6으로 조절하여 실험을 진행하였다. 시료의 유도체화 반응 및 추출은 모두 headspace vial에서 이루어져, 바로 GC 컬럼으로 주입되었다.

최적의 유도체화조건을 얻기 위해 반응시간(15, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 min), 반응온도(30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C), 반응시약인 PFB-Br의 적정량(50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L), 촉매로 사용되는 TOA-Br의 적정농도(50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L), 반응 pH(2.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0), 그리고 acetone의 양(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 mL)의 조건을 변화시켜가며 실험을 진행하였다.

위와 같은 실험들을 통해 fluoride ( $F^-$ ), nitrite ( $NO_2^-$ ) 및 nitrate ( $NO_3^-$ )의 최적 유도체화조건을 확립하였다.

### 2.4. 기기조건

모든 실험은 Agilent 7890/7000B GC-MS 기기로 분석하였다. 이온화 방식은 전자충격방식으로 70 eV의 이온화 세기를 사용하였다. SPME Fiber는 Supelco (Bellefonte, PA, USA)사의 것으로, 20 mm DVB-CAR-PDMS로 코팅된 것을 사용하였다. 사용된 20 mL 유리 vial은 Hewlett-Packard (Milan, Italy)것을 사용하였다. 분석을

**Table 1.** Operating conditions of HS-SPME-GC-MS for analysis

Instrument		Conditions	
HS SPME	· agitator station temp.	90°C	
	· agitator time	50 min	
	· agitator speed	500 rpm	
	· vial penetration in mm	22 mm	
	· extraction time	50 min	
	· desorption time	1 min	
GC	· column	DB-17HT (30 m × 0.25 mm I.D. × 0.15 μm F.T)	
	· carrier gas	He at 1.0 mL/min	
	· injection port temp.	250°C	
	· injection mode	split ratio 10:1	
	· oven temp.	10°C/min	20°C/min
MS		50°C (3 min)	→ 220°C → 300°C (3 min)
	· interface temp.	280°C	
	· ionization mode	EI mode	
	· electron energy	70 eV	
	· ion source temp.	230°C	
	· analyzer	Selected Ion Monitoring (SIM)	
	· detection mode	Compound	Selected Ions, m/z
		F-PFB	181, 200
		NO <sub>2</sub> -PFB	46, 227
		NO <sub>3</sub> -PFB	46, 197, 243
	ISTD	147	
	· SIM		

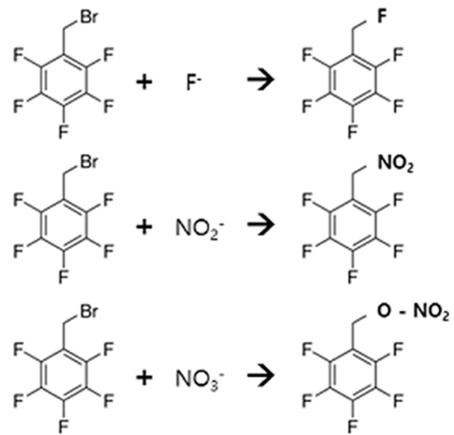
위해 Agilent J&W DB-17ht capillary column (30 m × 0.25 mm I.D. × 0.15 μm film thickness)을 이용하였다. 자세한 기기조건은 Table 1과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

반도체급 시약 안에 있는 음이온을 분석하기 위한 GC-MS법을 개발하기 위해 PFB-Br 유도체화 방법을 개발하였다. PFB-Br을 유도체화 시약으로 사용하여 Br<sup>-</sup> 대신 F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 치환시킨 후 GC-MS로 검출하는 방법으로, 시료의 전처리는 HS-SPME 방법으로 별도의 추출과정 없이 이루어졌다. 실험에서 사용된 유도체화 반응의 개요는 Fig. 1과 같다.

#### 3.1. HS-SPME 조건 확립

효율적으로 F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 분석하기 위한 HS-SPME 전처리를 위하여 SPME Fiber의 종류 및 유도체화 반응조건(반응시간, 반응온도, 반응시약 (PFB-Br)의 적정량, 촉매로 사용되는 TOA-Br의 적정농도, 반응 pH, 그리고 acetone의 양)을 결정하였다. 조건실험을 위해 반도체급 순수한 과산화수소에 음이온의 농도를 10 mg/L



**Fig. 1.** The derivatization reaction of fluoride, nitrite and nitrate with PFB-Br.

되게 표준물질을 첨가하여 시험용시료를 제작하여 진행하였다.

##### 3.1.1. 적정 Fiber의 선택

분석법을 개발하기 위해 SPME Fiber를 200 μm

DVB-CAR-PDMS, 100  $\mu\text{m}$  PDMS, 65  $\mu\text{m}$  PDMS-DVB, 85  $\mu\text{m}$  PA, 60  $\mu\text{m}$  PEG 그리고 85  $\mu\text{m}$  CAR-PDMS, 총 6개의 종류를 동일 조건에서 실험 진행하였다. 이 중 200  $\mu\text{m}$  DVB-CAR-PDMS Fiber를 사용하였을 때 다른 종류의 Fiber보다 1.5~10배 이상의 감도를 나타내었다.

Fiber 사용 시 분석시료에 직접 담금(immersion)법을 사용하게 되면 fiber의 수명이 짧아지고, 쉽게 오염되기에 본 실험에서는 헤드스페이스법으로 추출하는 방식을 택하였으며 실제분석 사용시 평균 100회 사용을 한 후 Fiber의 감도 저하 및 오염으로 인해 교체하였다.

### 3.1.2. 유도체화 조건

최적의 유도체화조건을 얻기 위해 반응 pH (2.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0), acetone의 양(0.5, 1.0,

1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 mL), 촉매로 사용되는 TOA-Br의 적정농도(0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40%), 반응시약인 PFB-Br의 적정량(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%), 반응온도(30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C) 그리고 반응시간(15, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 min)의 조건을 변화시켜 실험한 결과 Fig. 2와 같다.

각 조건들을 실험할 때의 기본 조건은 pH 5, acetone은 1.0 mL를 첨가하였으며, 촉매로 사용되는 TOA-Br는 0.10%, 반응시약인 PFB-Br은 2.0%와 반응온도 80°C 그리고 반응시간 30 min으로 진행하였다.

반응 pH 실험 시, 1 N 염산용액과 1 N 수산화나트륨 용액으로 시료의 수소이온농도를 조절하였으며, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 모두 pH가 산성 또는 염기성일 때보다 중성 조건에서 반응이 활발하게 이루어짐을 확인할 수 있었다. pH 6-8에서 가장 안정적인 반응이 이루어졌다.



Fig. 2. The condition of reaction of fluoride, nitrite and nitrate with PFB-Br.

PFB 반응 시 필요한 acetone의 경우, F<sup>-</sup>은 acetone의 양이 적게 들어갔을 때 측정감도가 가장 높았으나, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에서는 acetone의 양이 2-3 mL 첨가되었을 때 가장 높은 반응성을 보였다. 촉매제인 TOA-Br의 경우 F<sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에서 서로 다른 양상을 보였다. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 경우 TOA-Br이 과량으로 투입 시 반응이 저해되는 반면, F<sup>-</sup>는 과량투입 시 반응이 활발해졌다.

유도체화 시약인 PFB-Br의 경우, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에서는 투입량이 증가함에 따라 생성이온의 감도가 증가하였으나, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 경우 투입량이 적었을 때 감도가 높아지는 현상을 보였다. 현재 반도체용 과산화수소에서 관리하는 이온이 F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 집중되고 있어 PFB-Br은 타겟이온들의 감도를 높이기 위해 2.0%로 시험을 진행하였다.

전체적인 반응을 위한 온도에서는 F<sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에서 모두 동일한 양상을 보였는데, 낮은 온도에서 보다 고온에서 반응성이 더 뛰어났으며, 과산화수소 시료 특성상 가장 높은 온도인 90°C에서 최적의 감도를 나타내었다. 반응시간에서는 적은시간을 진행하였을 때 보다 시간을 늘릴수록 전체적인 반응이 활발하게 이루어졌으나, 시간이 50 min 이상으로 진행되면 오히려 측정물질의 농도가 감소되는 경향을 보였다.

조건실험 결과 pH 6, acetone은 2.5 mL, 촉매로 사

용되는 TOA-Br는 0.10%, 반응시약인 PFB-Br은 3.0%와 반응온도 90°C 그리고 반응시간 50 min으로 결정되었다. 이 중 유도체화시약인 PFB-Br의 농도를 변화시킬 때에 최적양은 2.0%으로 확인되었으나, 시료 중 유도체화 시약을 소모하는 성분의 존재를 대비하여 충분한 양인 3.0%를 주입하였다. 위와 같은 실험으로 얻어진 과산화수소 중의 미량 음이온을 분석하기 위한 HS-SPME의 최적조건으로 실험한 후 GC-MS 크로마토그램은 Fig. 3과 같다.

### 3.2. 정도관리 결과

제조되어 판매되고 있는 반도체용 과산화수소에 표준용액을 첨가하여 정도관리를 실시하였다. 3가지 음이온을 시료 중에 0, 10, 25, 50 및 100 µg/L의 농도와 내부표준물질을 50 µg/L이 되도록 첨가한 다음 검정곡선을 작성한 결과 0.9953~0.9976의 상관계수를 나타내었다. 또 동일한 방법으로 시료 속에서 검출될 수 있는 최소농도의 첨가시료 7개를 준비하여 실험절차에 따라 반복 분석한 후 구한 표준편차에 3.14를 곱한 방법검출한계(MDL)는 F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 각각 2.8 µg/L, 4.0 µg/L, 3.0 µg/L, 표준편차에 10배를 곱한 정량한계는 9.1~12.6 µg/L의 범위를 나타내었다(Table 2).

제조되어 판매되고 있는 반도체용 과산화수소에 분석

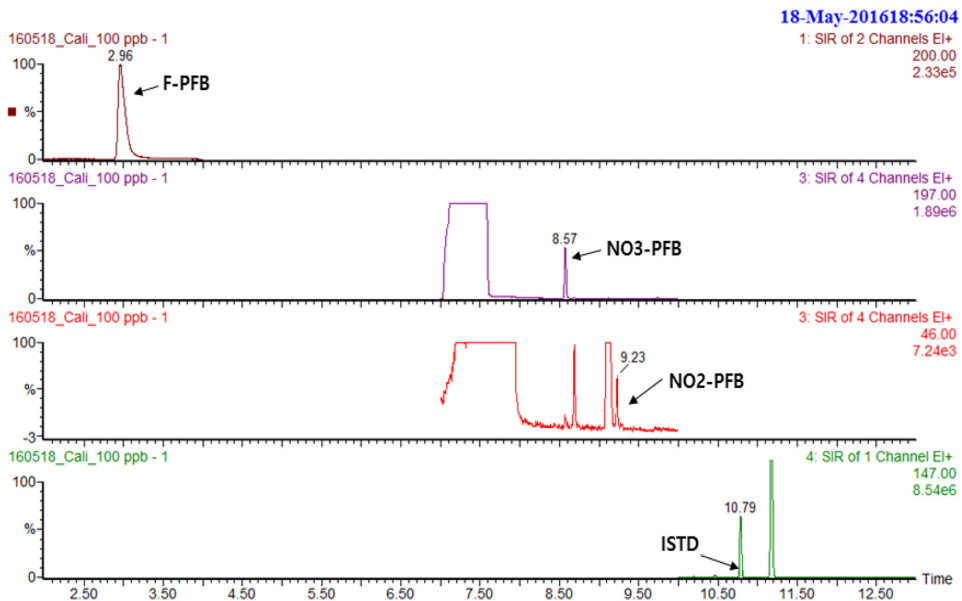


Fig. 3. HS-SPME-GC-MS chromatogram after derivatization of anion in hydrogen peroxide. 2.96:fluoride-PFB, 8.57: nitrate-PFB, 9.23:nitrite-PFB, 10.79:2-fluoronaphthalene.

물질 일정량을 첨가한 시료 5개를 준비하여 위와 동일한 방법으로 정량한 결과로부터 상대표준편차를 구하여 정밀도를 측정하였고, 첨가한 농도에 대한 백분율로 회수율을 구하여 정확도 구한 결과 Table 3과 같다. 반도체급 과산화수소에 일정 농도로 5개의 첨가시료를 준비하여 시험절차대로 분석한 후 정확도는 98~101% 범위 값을 보였고 정밀도는 3.5% 이내를 보여 매우 높은 정밀·정확도를 보였다.

### 3.3. 반도체급 시료 분석 결과

시험절차대로 반도체급 과산화수소의 음이온을 분석하였다. 현재 반도체공정 중 세정작업에 사용되는 과산화수소는 음이온농도 50  $\mu\text{g/L}$ 이하의 농도로 관리되고 있으며 총 5개 시료에 대한 모니터링이 실시되었다. 개발된 분석법으로 30%의 과산화수소를 실험한 결과 검출이온들은  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 경우 8.7~28.4  $\mu\text{g/L}$  이하의 농도로 모두 검출되었다(Table 4).

## 4. 결 론

본 연구는 최근 고집적화되고 있는 반도체 산업에 따라 반도체급으로 사용되고 있는 과산화수소 중 존재하

는 미량음이온을 분석하기 위해 HS-SPME-GC-MS법을 개발하고 실제 사용되고 있는 반도체급 과산화수소에 대한 분석을 실시하였다.

개발된 분석법으로 30%의 과산화수소를 시험한 결과 3.5% 이내의 정밀도와 98~101%의 정확도를 얻었으며, 분석된  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  이온들의 검출한계는 4.0  $\mu\text{g/L}$  이하의 값을, 정량한계는 12.6  $\mu\text{g/L}$  이내를 나타내었다.

실제로 사용되고 있는 반도체급 과산화수소를 분석한 결과 반도체공정내에서 각 항목별 이온의 최저농도로 관리하고 있는 기준인 50  $\mu\text{g/L}$  이하 값으로 모두 검출되었다.

이 연구는 반도체급 시약 중 음이온을 분석하는 HS-SPME-GC-MS 법으로 간단하고 빠른 전처리법이며, 기존 GC-MS 장비로 이온을 분석할 수 있다는 점에서 큰 의의가 있다.

## 참고문헌

- Occupational Safety & Health Research Institute, "Health management assistant for the workers in the semiconductor industry", 2012, 1st Ed., 8-11, Korea.
- SEMIPARK, www.semipark.co.kr, 2016년 5월.

**Table 2.** The limit of detection and limit of quantification, linearities( $r^2$ ) and calibration curves in the hydrogen peroxide of anion

Compounds	Conc. range ( $\mu\text{g/L}$ )	Calibration curves	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
fluoride	10~100	$y = 0.0785x + 4.6774$	0.9953	2.8	9.1
nitrate	10~100	$y = 0.0026x + 0.2479$	0.9968	3.0	9.6
nitrite	10~100	$y = 0.0017x + 0.1781$	0.9976	4.0	12.6

**Table 3.** Precision and accuracy from samples spiked at two concentrations (n=5)

Compounds	Spiked Conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	Intra-day		Inter-day	
		Precision (%)	Accuracy (%)	Precision (%)	Accuracy (%)
Fluoride	25	1.6	99.3	2.4	100.1
	50	1.8	98.8	2.2	98.5
Nitrate	25	1.7	100.4	2.5	99.8
	50	2.3	99.7	2.0	100.5
Nitrite	25	3.3	99.9	3.0	97.9
	50	2.0	98.9	2.7	100.2

**Table 4.** Analytical results of anion in hydrogen peroxide

Compounds	Measured Conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	Mean $\pm$ SD ( $\mu\text{g/L}$ )
fluoride	10.5, 8.7, 13.7, 11.6, 9.1	$10.7 \pm 2.0$
nitrate	16.5, 14.9, 17.5, 14.5, 18.9	$16.5 \pm 1.8$
nitrite	28.4, 15.7, 20.5, 22.6, 17.6	$21.0 \pm 4.9$

3. D. H. Yeum, "The behavior of hydrogen peroxide and ozone as oxidants in semiconductor wet cleaning chemicals", **1999**, University of Hanyang Dissertation, Korea.
4. I. J. Malik and W. C. Krusell, "Particle removal from semiconductor surfaces by chemical-mechanical cleaning: setting the record straight", *Particles on Surfaces: Detection, Adhesion and Removal*, **1999**, 6, 335-352.
5. M. Ye, Y. Zhu, Y. Guo, J. Zhu and J. Li, "Determination of trace anions in hydrogen peroxide by electrolysis treatment", *Journal of Zhejiang University. Science edition*, **2004**, 31, 184-187.
6. B. Zan, J. Zan, H. Ma, S. Wang and S. Ni, "Determination of trace anions in concentrated hydrogen peroxide using ion chromatography", *Analytical Instrumentation*, **2004**, 139, 33-35.
7. T. Meissner, F. Eisenbeiss and B. Jastorff, "Capillary zone electrophoresis and ion chromatography in the low  $\mu\text{g/L}$  range applied to the determination of anions in hydrogen peroxide", *Journal of Chromatography A*, **1998**, 829, 351-357.
8. J. Kerth and D. Jensen, "Determinations of trace anions in hydrogen peroxide", *Journal of Chromatography A*, **1995**, 706, 191-198.
9. D. Tsikas and J. C. Frolich, "Determination of nitrite as pentafluorobenzyl derivative by RP-HPLC and UV detection with and without ion-pair extraction", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1992**, 344, 256-260.
10. D. Tsikas, J. Sandmann, F. M. Gutzki, D. O. Stichtenoth and J. C. Frölich, "Measurement of S-nitrosoalbumin by gas chromatography-mass spectrometry: II. Quantitative determination of S-nitrosoalbumin in human plasma using S-[ $^{15}\text{N}$ ]nitrosoalbumin as internal standard", *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **1999**, 726, 13-24.
11. D. Tsikas, A. Schwarz and D. O. Stichtenoth, "Simultaneous Measurement of [ $^{15}\text{N}$ ]Nitrate and [ $^{15}\text{N}$ ]Nitrite Enrichment and Concentration in Urine by Gas Chromatography Mass Spectrometry as Pentafluorobenzyl Derivatives", *Analytical Chemistry*, **2010**, 82, 2585-2587.
12. X. Yang, C. P. Bondonno, A. Indrawan, J. M. Hodgson and K. D. Croft, "An improved mass spectrometry-based measurement of NO metabolites in biological fluids", *Free Radical Biology & Medicine*, **2013**, 56, 1-8.