

# Application News

No. 01-00573-ENK

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS-2050

## Collision/Reaction Cell이 탑재된 ICPMS-2050을 이용한 EPA 200.8 시험규격의 먹는물 분석

Analysis of Drinking Water by U.S EPA Method 200.8 Using ICPMS-2050 with Collision/Reaction Cell  
Kosuke Naka

### 사용자 활용 포인트

- ◆ ICPMS-2050은 미니토치를 사용하여 아르곤 가스 소모량과 운용 비용을 절약하면서도 정확하고 안정성 높은 분석이 가능하다.
- ◆ Reaction mode 사용하여 셀레늄을 더 높은 감도로 분석 할 수 있다.
- ◆ Preset method의 분석 조건을 이용하면 조건 설정을 위한 복잡한 사전 조사과정을 생략할 수 있다.

### ■ 서론

US EPA(United States Environmental Protection Agency, 이하 EPA) 200.8은 ICP-MS를 이용해 지하수, 지표수, 먹는물 중의 미량원소를 분석하기 위한 시험 규격이다. EPA 200.8 시험규격은 No gas mode의 분석을 기본으로 작성되었지만, 통상의 ICP-MS는 다원자이온과 같은 간섭을 제거하는 Collision/Reaction cell 기술을 갖추고 있다.

본 뉴스레터에서는 일반적인 먹는물 시료와 인증표준물질(Certified reference material, 이하 CRM)을 ICPMS-2050으로 분석하였다. 간섭 제거를 위해 대부분의 원소는 Collision mode에서 측정하였으며, 셀레늄(Se)은 좀 더 높은 감도로 분석하기 위해 Reaction mode에서 측정하였다. 또한 EPA 200.8의 품질관리(이하 QC) 요구사항을 기준으로 첨가회수율과 장시간 안정성도 평가하였다.

본 뉴스레터에서 사용된 분석 조건은 최적화 과정 없이 바로 측정을 진행할 수 있도록 기본 제공되는 Preset method로부터 쉽게 적용시킬 수 있다.



그림 1. ICPMS-2050 / AS-20

### ■ 시료 준비

- CRM: JSAC 0302-4a (The Japan Society for Analytical Chemistry)  
JSAC 0302-4a (하천수 CRM)는 ICPMS-2050의 분석 정확도를 확인하기 위해 사용하였다.
- 먹는물 시료  
먹는물 시료는 1%(v/v)의 질산, 100 µg/L의 금(이하 Au)을 함유하도록 첨가하여 준비하였다.

### ■ 표준 시료

- 검정곡선용 표준용액  
검정곡선 작성용 표준용액은 Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Th, U 혼합 표준용액에 질산과 Au 표준 용액을 첨가하여 준비하였다. Au 표준용액은 EPA 200.8에 따라 용액 중 Hg를 보존하기 위해 첨가하였다. 검정곡선용 표준용액의 농도는 표 1에 나타내었다.

### ● 내부표준용액

내부표준용액은 Li, Sc, Ga, Y, Rh, In, Tb, Ho, Lu, Bi 혼합 표준용액에 질산과 Au 표준용액을 첨가하여 준비하였다. 내부표준용액 농도는 표 2와 같다.

- 검정곡선 검증 (Continuing Calibration Verification, 이하 CCV) 시험 용액  
CCV 시료는 STD4의 농도와 같은 농도로 준비 하였다.

표 1. 검정곡선 작성용 표준용액

원소	농도 (µg/L)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U	0	1	10	50	100
Ag	0	1	10	50	100
Hg	0	0.05	0.5	2.5	5
Na, Mg, K, Ca	0	250	2500	12500	25000
Au	100				
HNO <sub>3</sub>	1 % (v/v)				

표 2. 내부표준 용액

원소	농도 (µg/L)
Li, Sc, Ga	1000
Y, Rh, In, Tb, Ho, Lu, Bi	100
Au	100
HNO <sub>3</sub>	1 % (v/v)

### ■ 기기 구성과 분석 조건

ICP-MS 시스템의 구성은 표 3과 같다. 통상의 플라즈마 토치에 비해 아르곤 가스 소모량이 적어 운용비용을 절약할 수 있는 미니 토치를 이용하였다. 시험용액 조제 시 첨가 작업의 번거로움을 줄이기 위해 내부표준용액은 On-line internal standard kit를 이용하여 측정 시 실시간으로 주입하였다.

사용된 분석 조건은 표 4와 같다. 이 분석 조건은 LabSolutions™ ICPMS의 Preset method에서 선택하여 손쉽게 적용할 수 있다.

표 3. ICP-MS 시스템 구성

System:	ICPMS-2050
Nebulizer:	Nebulizer, DC043
Chamber:	Cyclone Chamber
Torch:	Mini-Torch
Skimmer Cone:	Nickel
Autosampler:	AS-20
Internal Standard Elements:	Online Internal Standard Kit (sample : internal standard = about 9 : 1)

표 4. 분석 조건

RF Power:	1.2 kW
Plasma Gas Flowrate:	9.0 L/min
Auxiliary Gas Flowrate:	1.10 L/min
Carrier Gas Flowrate:	0.45 L/min
Dilution Gas Flowrate:	0.40 L/min
Collision/Reaction Gas:	He / H <sub>2</sub>

■ Collision/Reaction Cell

EPA 200.8은 No gas mode에서의 분석을 기초로 한 시험 규격으로 간섭을 보정하기 위해 이론적인 수식을 사용하도록 하고 있다. 그러나 ICP-MS 분석에서 이론적인 수식으로 보정할 수 없는 간섭이 존재한다. 예를 들어, 먹는물 중 Ca는 <sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 형태로 <sup>60</sup>Ni에 간섭하는데, 이 다원자이온 간섭은 이론적 수식으로 보정할 수 없기 때문에 실제 값보다 더 높게 측정될 수 있다.

He collision과 H<sub>2</sub> reaction은 이러한 다원자 이온의 간섭을 제거하는 효과적인 수단이다. He collision에서는 다원자이온에 He 가스가 충돌함으로써 간섭이 제거된다. 충돌을 이용한 다원자이온의 간섭 제거는 다양한 원소에 적용이 가능하다는 장점이 있지만, 목적 원소와의 충돌도 증가하기 때문에 목적 원소의 신호값도 낮아진다. 반면에 H<sub>2</sub> reaction에서는 다원자이온과 H<sub>2</sub> 가스의 반응에 의해 간섭이 제거된다. 따라서 목적 원소의 신호값 저하를 최소화 할 수 있다. 그러나 H<sub>2</sub> 가스와 반응하지 않는 간섭 이온들은 충분히 제거할 수 없다는 단점이 있다.

본 뉴스레터에서 대부분의 원소는 He collision mode에서 분석하였으나 정확한 분석을 위해 Se은 H<sub>2</sub> reaction을 사용하였다. Se은 일반적으로 질량 대 전하비(m/z) 78에서 분석하지만 <sup>78</sup>Se은 플라즈마를 형성하는 아르곤 가스로부터 생성된 <sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar<sup>+</sup>에 의해 간섭을 받는다. He collision과 H<sub>2</sub> reaction 모두 이 간섭을 제거 할 수 있다. 표 5는 He collision과 H<sub>2</sub> reaction을 각각 이용해 분석한 Se의 기기정량한계 (Instrument detection limit, 이하 IDL)를 비교한 것이다. He collision보다 H<sub>2</sub> reaction을 이용했을 때 Se의 감도 손실이 작아서, 비교적 낮은 IDL을 얻을 수 있었다.

표 5. He Collision 과 H<sub>2</sub> Reaction의 IDL비교

원소	가스 모드	IDL (µg/L)
<sup>78</sup> Se	He Collision	0.2
<sup>78</sup> Se	H <sub>2</sub> Reaction	0.02

■ 검출한계

검정곡선은 표 1에 언급한 표준용액을 이용을 이용해 작성하였다. 검정 곡선으로부터 산출된 IDL과 방법검출한계(Method Detection Limits, 이하 MDL)은 표 6과 같다. EPA 200.8에 따르면, IDL은 검정곡선용 Blank인 STD1을 10회 반복 측정하여 얻은 표준편차(σ)의 3배로부터 산출된다. MDL은 추정된 검출한계의 2배 ~ 5배 농도에 해당하는 양을 첨가한 Blank를 7회 반복 측정하여 얻은 표준편차(σ)로부터 결정된다.

IDL = 3 × σ (STD1) × 검정곡선의 기울기  
 MDL = t × σ (spiked blank) × 검정곡선의 기울기

여기서,  
 t = 99 % 신뢰수준에서 n-1의 자유도로 추정된 Student's t값  
 σ = 반복 측정에 따른 표준편차

표 6. 각 원소의 IDL과 MDL

원소	Cell gas	내부표준 원소	IDL (µg/L)	MDL (µg/L)
<sup>9</sup> Be	No Gas	<sup>45</sup> Sc	0.008	0.03
<sup>23</sup> Na	He	<sup>45</sup> Sc	20	10
<sup>24</sup> Mg	He	<sup>45</sup> Sc	0.8	2
<sup>27</sup> Al	No Gas	<sup>45</sup> Sc	0.01	0.02
<sup>39</sup> K	He	<sup>45</sup> Sc	7	10
<sup>44</sup> Ca	He	<sup>45</sup> Sc	9	30
<sup>51</sup> V	He	<sup>71</sup> Ga	0.02	0.02
<sup>52</sup> Cr	He	<sup>71</sup> Ga	0.009	0.02
<sup>55</sup> Mn	He	<sup>71</sup> Ga	0.009	0.03
<sup>59</sup> Co	He	<sup>71</sup> Ga	0.004	0.007
<sup>60</sup> Ni	He	<sup>71</sup> Ga	0.03	0.03
<sup>63</sup> Cu	He	<sup>71</sup> Ga	0.005	0.006
<sup>66</sup> Zn	He	<sup>71</sup> Ga	0.02	0.06
<sup>75</sup> As	He	<sup>71</sup> Ga	0.03	0.04
<sup>78</sup> Se	H <sub>2</sub>	<sup>71</sup> Ga	0.02	0.05
<sup>98</sup> Mo	He	<sup>103</sup> Rh	0.004	0.004
<sup>107</sup> Ag	He	<sup>103</sup> Rh	0.001	0.007
<sup>111</sup> Cd	He	<sup>115</sup> In	0.01	0.01
<sup>121</sup> Sb	He	<sup>115</sup> In	0.006	0.009
<sup>137</sup> Ba	He	<sup>115</sup> In	0.02	0.04
<sup>202</sup> Hg	He	<sup>209</sup> Bi	0.006	0.005
<sup>205</sup> Tl	He	<sup>209</sup> Bi	0.001	0.003
<sup>208</sup> Pb	He	<sup>209</sup> Bi	0.002	0.003
<sup>232</sup> Th	He	<sup>209</sup> Bi	0.0007	0.001
<sup>238</sup> U	He	<sup>209</sup> Bi	0.0003	0.0009

■ CRM JSAC 0302-4a 분석

작성된 검정곡선을 이용해 CRM JSAC 0302-4a를 정량 분석하였다. 시험 결과는 표 7과 같으며, 인증 값의 (98 - 107) %에 해당하는 회수율을 얻었다. 이 결과는 EPA 200.8의 CRM 회수율 QC 요구사항인 (90 - 110) %를 만족한다. 이를 통해 ICPMS-2050의 정확도를 확인하였다.

표 7. CRM JSAC 0302-4a의 시험 결과 (n = 3)

원소	인증값 (µg/L)	평균 측정값 (µg/L)	회수율 (%)
<sup>9</sup> Be	0.99	0.98	99
<sup>23</sup> Na	3900	4030	103
<sup>24</sup> Mg	3100	3100	100
<sup>27</sup> Al	79	80.1	101
<sup>39</sup> K	470	466	99
<sup>44</sup> Ca	12700	12500	98
<sup>52</sup> Cr	9.96	9.90	99
<sup>55</sup> Mn	5.7	5.65	99
<sup>60</sup> Ni	16.8	18.0	107
<sup>63</sup> Cu	10.2	10.9	107
<sup>66</sup> Zn	10.3	10.8	105
<sup>75</sup> As	5.2	5.32	102
<sup>78</sup> Se	5.0	5.21	104
<sup>98</sup> Mo	0.38	0.382	101
<sup>111</sup> Cd	0.98	1.00	102
<sup>137</sup> Ba	0.89	0.90	101
<sup>208</sup> Pb	9.7	10.2	105

회수율(%) = 평균 측정값 / 인증값 × 100

■ 먹는물 시료와 첨가 회수율 시험

표준용액을 첨가한 것과 그렇지 않은 먹는물 시료를 작성된 검정곡선을 이용해 정량분석 하였다. 산출된 첨가 회수율 결과는 표 8과 같다. 전체 측정 원소에 대한 첨가 회수율은 (94 - 107) % 로 나타났으며, 이 결과는 EPA 200.8의 QC요구사항인 (70 - 130) % 회수율을 만족하였다. 이로써 먹는물의 매질은 ICPMS-2050 분석에 영향을 미치지 않는 것을 확인 하였다.

■ 장시간 안정성

ICPMS-2050의 장시간 안정성을 확인하기 위해 약 7시간 동안 먹는물 시료를 분석하였다. 검정곡선의 유효성을 확인하기 위해 매 10개 시료 마다 CCV를 측정하였다.

분석이 진행되는 동안의 CCV 회수율은 그림 2와 같다. 분석 과정에서 측정된 전체 원소의 CCV 회수율은 EPA 200.8의 QC 요구사항인 (90 - 110) % 범위(빨간 점선) 내로 확인되었다. 만약 CCV 회수율이 (90 - 110) % 범위를 벗어난다면 검정곡선을 다시 작성해야 한다.

분석이 진행되는 동안 내부표준 원소의 회수율은 그림 3과 같다. 측정된 모든 내부표준원소의 회수율은 EPA 200.8의 QC 요구사항인 (60 - 125) % 범위(빨간 점선) 내로 확인되었다. 만약 내부표준원소의 회수율이 해당 범위를 벗어난다면 검정곡선의 재작성이 필요하다.

CCV와 내부표준원소의 회수율 결과를 통해 ICPMS-2050의 장시간 안정성이 양호한 것을 확인 할 수 있다.

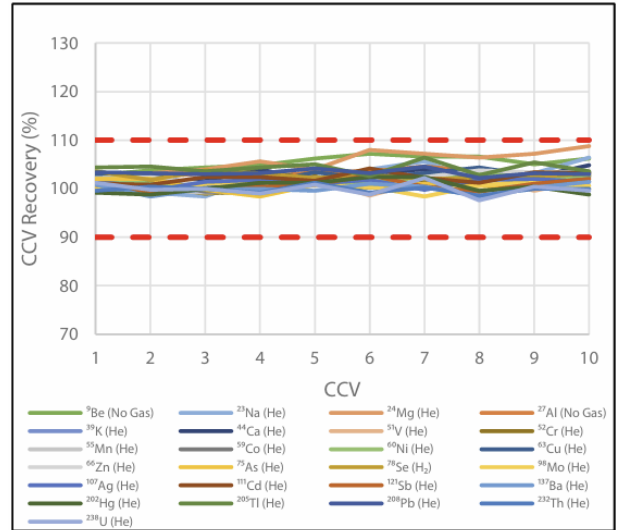


그림 2. 7시간 연속 분석에서의 CCV 회수율

표 8. 먹는물 시료의 첨가 회수율 시험 결과

원소	미첨가 먹는물 시료	STD3 농도 첨가 먹는물 시료			STD4 농도 첨가 먹는물 시료		
	측정값 (µg/L)	첨가농도 (µg/L)	측정값 (µg/L)	회수율 (%)	첨가농도 (µg/L)	측정값 (µg/L)	회수율 (%)
<sup>9</sup> Be	N.D.	10	10.3	103	50	50.0	100
<sup>23</sup> Na	6530	2500	8990	98	12500	19200	101
<sup>24</sup> Mg	9200	2500	11600	(96)	12500	22100	103
<sup>27</sup> Al	8.95	10	18.8	99	50	57.5	97
<sup>39</sup> K	887	2500	3300	97	12500	12800	95
<sup>44</sup> Ca	21200	2500	23700	(100)	12500	32900	94
<sup>51</sup> V	15.8	10	25.9	101	50	64.8	98
<sup>52</sup> Cr	0.591	10	10.8	102	50	50.6	100
<sup>55</sup> Mn	0.866	10	10.8	99	50	50.1	98
<sup>59</sup> Co	N.D.	10	10.6	106	50	51.8	104
<sup>60</sup> Ni	0.20	10	10.6	104	50	51.5	103
<sup>63</sup> Cu	0.256	10	10.9	106	50	53.1	106
<sup>66</sup> Zn	0.33	10	10.9	106	50	52.4	104
<sup>75</sup> As	0.18	10	10.4	102	50	51.2	102
<sup>78</sup> Se	0.13	10	10.5	104	50	50.3	100
<sup>98</sup> Mo	0.135	10	9.7	96	50	50.1	100
<sup>107</sup> Ag	0.017	10	10.3	103	50	50.5	101
<sup>111</sup> Cd	N.D.	10	10.5	105	50	51.8	104
<sup>121</sup> Sb	0.012	10	10.6	106	50	52.0	104
<sup>137</sup> Ba	0.88	10	11.3	104	50	52.4	103
<sup>202</sup> Hg	N.D.	0.5	0.536	107	2.5	2.65	106
<sup>205</sup> Tl	N.D.	10	10.5	105	50	50.6	101
<sup>208</sup> Pb	0.009	10	10.6	106	50	52.1	104
<sup>232</sup> Th	0.0064	10	10.1	101	50	51.0	102
<sup>238</sup> U	0.0458	10	10.4	104	50	52.0	104

N.D. = Not Detected (< MDL)

회수율(%) = (첨가 먹는물 시료 - 미첨가 먹는물 시료) / 첨가 농도 × 100

( ): EPA 200.8에 따르면 첨가 농도가 미첨가 시료 농도의 30 % 미만인 경우 회수율 산출이 요구되지 않는다.

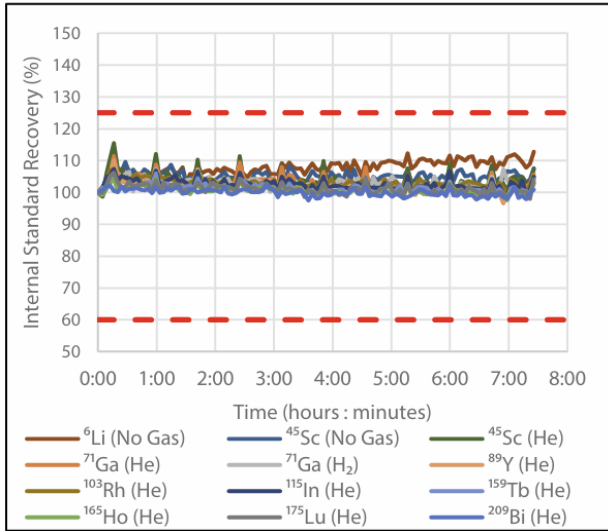


그림 3. 7시간 연속 분석에서의 내부표준원소 회수율

### ■ 결론

본 뉴스레터는 ICPMS-2050을 이용한 먹는물 분석에 대하여 소개하였다. CRM과 첨가시료 분석 결과 양호한 회수율을 얻어 ICPMS-2050의 정확성을 확인하였다. 측정된 모든 원소의 CCV 회수율은 (90 - 110) % 이내였고, 또한, 측정된 모든 내부표준원소의 회수율은 EPA 200.8 QC 요구사항인 (60 - 125) % 이내로 ICPMS-2050의 높은 안정성도 확인되었다.

ICPMS-2050은 미니토치 사용으로 아르곤 가스 소모량과 운용 비용을 줄이면서도 정확한 분석 결과와 높은 안정성을 제공할 수 있다. 또한 분석 조건의 최적화 과정을 생략하고, Preset method에서 제공하는 분석 조건을 불러와 쉽고 빠르게 분석을 시작할 수 있다.

### ■ 참고 문헌

- 1) EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, Revision 5.4

※ LabSolutions는 일본 및 기타 국가에서 주식회사 시마즈 제작소 또는 그 관계사의 상표이다.



Shimadzu Corporation  
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea  
www.shimadzu.co.kr

**For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.**

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.  
The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.  
Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".  
Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.  
The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

01-00573-ENK