

Application News

No. 01-00574-KR

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS-2050

ICPMS-2050을 이용한 식염 중 미량 금속원소 분석 Analysis of Trace Elements in Table Salt Using ICPMS-2050

Kosuke Naka

사용자 활용 포인트

- ◆ 식염 내의 원소를 장시간 동안 정확하게 분석 할 수 있다.
- ◆ 아르곤 가스 소모량이 적은 미니토치를 사용하므로 운용비용을 줄일 수 있다.
- ◆ Preset method의 분석 조건을 이용하면 조건 설정을 위한 복잡한 사전 조사과정을 생략할 수 있다.

■ 서론

'The codex general standard for contaminants and toxins in food and feed' (이하 Codex)에서는 식품 중 독성 금속의 수준에 대한 요구사항을 제시한다. 유도결합플라즈마 질량분석기 (이하 ICP-MS)는 여러 원소를 고감도로 동시에 정량 분석할 수 있어서, 식품에 포함된 독성 금속 원소를 극미량까지 분석하는 데에 적합하다.

일반적으로 식품은 고염 시료인 경우가 많아, ICP-MS 분석 시 토치나 스키머 콘 같은 인터페이스의 막힘과 비분광학적 간섭을 일으키고, 장시간 안전성에 문제를 일으킬 수 있다.

본 어플리케이션 뉴스에서는 ICPMS-2050 (그림 1)을 이용하여 고염 식품인 식염을 분석하였다. 분석에는 아르곤 가스 소모량이 적은 미니토치를 사용하였으며, 장시간 안정성과 첨가 회수율은 FDA (The Food and Drug Administration) 의 EAM (Elemental Analysis Manual) Section 4.7에 따라 평가하였다.



그림 1. ICPMS-2050 / AS-20

■ 시료 준비

고염시료인 식염을 이용하여 시료의 매질이 ICPMS-2050 분석에 미치는 영향을 평가하였다.

● 미첨가 시료

미첨가 시료는 식염 약 0.2 g에 질산 2.5 mL, 염산 0.25 mL를 첨가하고, 정제수로 용해하여 50 mL 용량으로 조제하였다. 조제된 미첨가 시료의 식염 농도는 약 0.4 %이고, 질산은 5 % (v/v), 염산은 0.5 % (v/v)이다.

● 첨가 시료

첨가 시료는 식염 약 0.2 g에 질산 2.5 mL, 염산 0.25 mL를 넣고, 여기에 Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb의 개별 표준물질을 첨가한 후 정제수로 용해하여 50 mL 혼합 용액을 조제하였다.

● 방법바탕시료 (Method Blank)

방법바탕시료는 질산 2.5 mL, 염산 0.25 mL를 혼합하고, 정제수를 이용해 50 mL 용량이 되도록 하였다.

■ 표준 시료

● 검정곡선용 표준용액

검정곡선 작성용 표준용액은 Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb의 개별 표준물질을 혼합하고, 질산과 염산을 첨가하여 조제하였다. 각 검정곡선 작성용 표준용액의 원소별 농도는 표 1에 나타내었다.

● 내부표준용액

내부표준용액은 Sc, Ge, Rh, Ir, Bi의 개별 표준용액을 혼합하고 질산 5 % (v/v), 염산 0.5 % (v/v) 용액이 되도록 첨가하여 조제하였다. 내부표준용액 내 각 원소의 농도는 2 mg/L이다.

● 초기 검정곡선 검증 (Initial Calibration Verification, 이하 ICV), 연속 검정곡선 검증 (Continuing Calibration Verification, 이하 CCV) 시료

ICV와 CCV 시료는 표 1의 STD3 용액과 동일하게 준비하였다.

● 연속 검정 바탕시료 (Continuing Calibration Blank, 이하 CCB) 시료

CCB 시료는 표 1의 STD1 용액과 동일하게 준비하였다.

표 1. 검정 곡선 작성용 표준용액

| 원소 | 농도(µg/L) | | | |
|------------------------------------|-------------|------|------|------|
| | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 |
| Cr, Ni, As, Se, Mo, Cd, Sn, Tl, Pb | 0 | 1 | 5 | 10 |
| Hg | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 |
| Al, Mn, Cu, Zn | 0 | 10 | 50 | 100 |
| Nitric acid | 5 % (v/v) | | | |
| Hydrochloric acid | 0.5 % (v/v) | | | |

■ 기기 구성과 분석 조건

ICP-MS의 시스템의 구성은 표 2와 같다. 통상의 플라즈마 토치에 비해 아르곤 가스 소모량이 적어 운용비용을 줄일 수 있는 미니 토치를 이용하였다. 시험용액 조제 시 첨가 작업의 번거로움을 덜기 위해 내부표준용액은 On-line internal standard kit를 이용하여 측정 시 실시간으로 주입하였다.

사용된 분석 조건은 표 3과 같다. 이 분석 조건은 LabSolutions™ ICPMS의 Preset method에서 선택하여 손쉽게 적용할 수 있다.

표 2. ICP-MS 시스템 구성

| | |
|-----------------------------|---|
| System: | ICPMS-2050 |
| Nebulizer: | Nebulizer, DCO4 |
| Chamber: | Cyclone Chamber |
| Torch: | Mini-Torch |
| Sampling Cone: | Nickel |
| Skimmer Cone: | Nickel |
| Autosampler: | AS-20 |
| Internal Standard Elements: | Online Internal Standard Kit (sample : internal = about 9 : 1) |

표 3. 분석 조건

| | |
|-------------------------|--------------------|
| RF Power: | 1.2 kW |
| Plasma Gas Flowrate: | 9.0 L/min |
| Auxiliary Gas Flowrate: | 1.10 L/min |
| Carrier Gas Flowrate: | 0.35 L/min |
| Dilution Gas Flowrate: | 0.55 L/min |
| Cell Gas: | He /H ₂ |

■ 정량 분석

검정곡선 작성용 표준용액은 표 1과 같은 농도로 준비하였다. 이 검정곡선을 이용하여 미첨가 시료와, 첨가시료, 방법바탕시료, ICV 시료, CCV 시료, CCB 시료를 정량 하였다.

■ 검출한계 (Detection Limits)

검출한계는 표 4와 같으며, Calibration blank (STD1)를 반복 측정하여 얻은 표준편차(σ)를 이용하여 산출한다. 식염 내 대상 원소 분석의 검출한계는 Codex에서 제시한 참조 수준보다 낮은 결과를 보였다.

표 4. 각 원소의 검출 한계

| 원소 | Cell Gas | 내부표준 원소 | 기기 검출한계 (µg/L) | 식염의 검출한계 (mg/kg) | Codex 참조 수준 (mg/kg) |
|-------------------|----------------|-------------------|----------------|------------------|---------------------|
| ²⁷ Al | H ₂ | ⁴⁵ Sc | 0.09 | 0.02 | - |
| ⁵² Cr | He | ⁷⁴ Ge | 0.1 | 0.03 | - |
| ⁵⁵ Mn | He | ⁷⁴ Ge | 0.07 | 0.02 | - |
| ⁶⁰ Ni | He | ⁷⁴ Ge | 0.09 | 0.02 | - |
| ⁶⁵ Cu | He | ⁷⁴ Ge | 0.09 | 0.02 | - |
| ⁶⁶ Zn | He | ⁷⁴ Ge | 0.2 | 0.04 | - |
| ⁷⁵ As | He | ⁷⁴ Ge | 0.08 | 0.02 | 0.5 |
| ⁷⁸ Se | H ₂ | ⁷⁴ Ge | 0.04 | 0.009 | - |
| ⁹⁵ Mo | He | ¹⁰³ Rh | 0.02 | 0.005 | - |
| ¹¹¹ Cd | He | ¹⁰³ Rh | 0.03 | 0.007 | 0.5 |
| ¹¹⁸ Sn | He | ¹⁰³ Rh | 0.07 | 0.02 | - |
| ²⁰² Hg | He | ¹⁹³ Ir | 0.009 | 0.002 | 0.1 |
| ²⁰⁵ Tl | He | ²⁰⁹ Bi | 0.009 | 0.002 | - |
| sumPb | He | ²⁰⁹ Bi | 0.008 | 0.002 | 1 |

기기검출한계 (IDL, Instrument detection limit): 3σ × 검정곡선 기울기
sumPb : ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb의 합산으로 측정된 값

■ 첨가 회수율 시험

시료의 매질이 분석에 미치는 영향을 평가하기 위해 첨가회수율 시험을 진행하였으며, 결과는 표 5에 나타내었다. 모든 대상 원소에서 (95 - 106) %의 양호한 회수율을 보임에 따라 시료의 매질이 분석에 미치는 영향은 적었음을 확인하였다. 각 원소의 회수율은 EAM Section 4.7에서 요구되는 (80 - 120) % 범위를 만족하였다.

표 5. 첨가 회수율 시험 결과

| 원소 | 미첨가시료 (µg/L) | 첨가농도 (µg/L) | 첨가시료 (µg/L) | 회수율 (%) |
|-------------------|--------------|-------------|-------------|---------|
| ²⁷ Al | N.D. | 10 | 10.5 | 105 |
| ⁵² Cr | N.D. | 1 | 0.99 | 99 |
| ⁵⁵ Mn | 5.47 | 10 | 15.5 | 100 |
| ⁶⁰ Ni | N.D. | 1 | 1.05 | 105 |
| ⁶⁵ Cu | N.D. | 10 | 9.68 | 97 |
| ⁶⁶ Zn | N.D. | 10 | 9.5 | 95 |
| ⁷⁵ As | N.D. | 1 | 1.05 | 105 |
| ⁷⁸ Se | 0.12 | 1 | 1.09 | 97 |
| ⁹⁵ Mo | 0.05 | 1 | 1.10 | 105 |
| ¹¹¹ Cd | N.D. | 1 | 0.96 | 96 |
| ¹¹⁸ Sn | N.D. | 1 | 0.98 | 98 |
| ²⁰² Hg | N.D. | 0.1 | 0.106 | 106 |
| ²⁰⁵ Tl | N.D. | 1 | 1.01 | 101 |
| sumPb | 0.741 | 1 | 1.77 | 103 |

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

N.D. : 불검출, 기기검출한계 (IDL) 미만

■ 장시간 안정성 평가

ICPMS-2050의 장시간 안정성을 확인하기 위해 약 10시간 동안 시료를 분석하였다. 분석은 검정곡선, ICV 시료, 방법바탕시료, 분석시료 순으로 진행하였다. CCV와 CCB 시료는 매 10개 시료 분석 시 마다 측정하였다. 분석 순서는 그림 2와 같다.

ICV와 CCV 시료의 회수율을 그림 3에 표기하였으며, ICV와 CCV 시료 모두 (90 - 110) % 범위(빨간 점선) 이내로 EAM Section 4.7의 요구사항을 만족하였다. CCB 시료에서 모든 대상 원소는 ASQL (Analytical Solution Quantification Level, 30σ × 검정곡선 기울기³⁾) 이하로 확인되었다.

STD1 용액 측정 시 내부표준원소의 신호 세기(Intensity)를 100 %로 하여 시험이 진행되는 동안 내부표준원소의 신호 세기 변화를 그림 4에 나타내었다. 약 10시간의 분석 시간 동안 내부표준원소의 신호 세기의 변화는 EAM Section 4.7에서 요구하는 (60 - 120) % 범위(빨간 점선) 이내로 유지되었다.

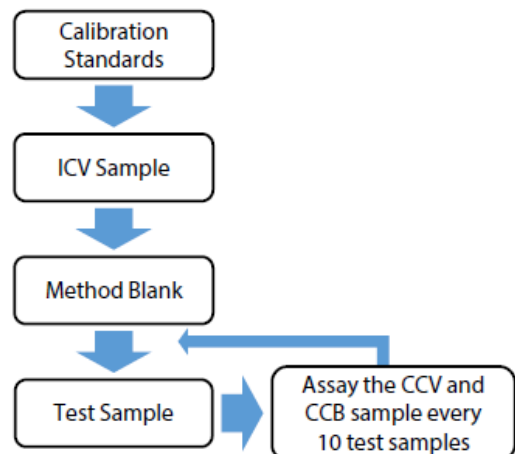


그림 2. 분석 순서

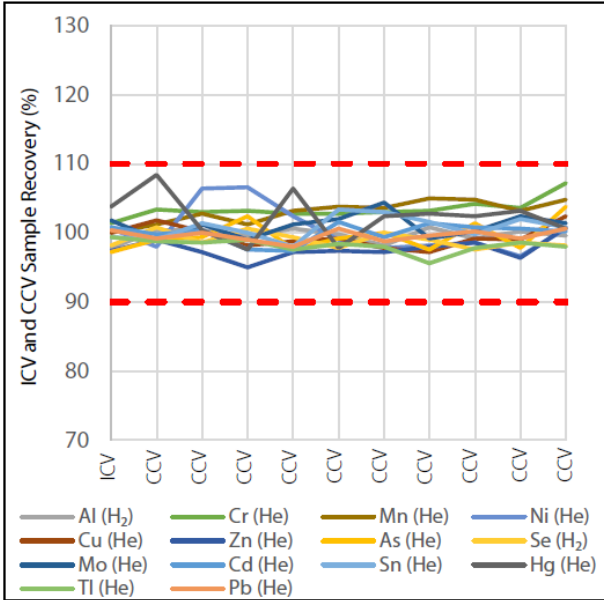


그림 3. ICV와 CCV 시료의 회수율

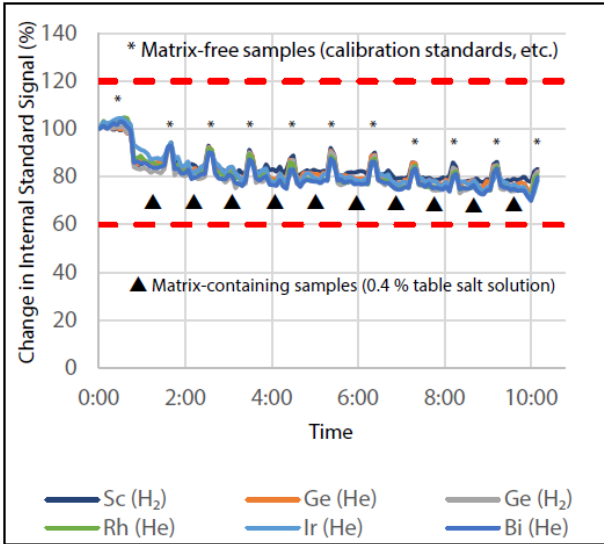


그림 4. 약 10시간 연속 분석에서 내부표준원소의 신호 세기 변화

■ 참고문헌

- 1) Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed(CODEX STAN 193-1995)
- 2) U.S Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, Version 1.2 (February2020)
- 3) U.S Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 3.2 Terminology, Version 3.0 (December2021)

■ 결론

본 어플리케이션 뉴스에서는 미니토치를 장착한 ICPMS-2050을 이용하여 식염 내 극미량 원소를 분석한 사례를 소개하였다. 검출한계는 식염 내 극미량의 원소를 분석하기에 충분한 결과였다. 첨가 회수율 시험에서는 고염 시료에서도 양호한 결과를 나타내어 분석의 정확성을 확인 할 수 있었다. 또한 10시간에 걸친 분석으로 장시간 안정성을 확인하였다.

ICPMS-2050은 높은 감도로 정확하고 안정적인 분석을 수행할 뿐 아니라 아르곤 가스 소모량이 적은 미니토치를 사용하여 운용비용을 줄일 수 있다. 분석 조건 또한 복잡한 최적화 단계를 줄이고, Preset method에 제공된 분석 조건을 이용해 쉽고 빠르게 분석을 시작할 수 있다.

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

01-00574-KR



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.