



ICP-MS로 식품 시료 분석의 생산성 향상

응용 자료

식품 검사

저자

Sebastien Sannac, Jean Pierre
Lener and Jerome Darrouzes

Agilent Technologies
Paris, France



서론

식품 안전을 보장하고 인간의 건강을 보호하기 위해서는 다양한 식품 유형의 원소 구성에 대한 특성 규명이 필요합니다. 식품별 원소의 농도 범위가 크게 차이 나기 때문에, 시료의 특성 규명에는 다양한 기법이 사용되어 왔습니다. 본 연구에서는 Agilent ICP-MS를 사용하여 단일 구성으로 필요한 모든 원소를 측정할 수 있는 가능성을 조사했습니다. 극미량 원소와 주요 원소를 동시에 측정할 수 있는 부분 원인은 검출기는 Agilent 7700 ICP MS를 위해 10^9 배 및 Agilent 7800 ICP-MS를 위해 10^{10} 배를 제공하기 때문입니다.

플라즈마 및 시료 매트릭스에 의해 발생하는 간섭은 식품 분석에서의 또 다른 과제입니다. 본 연구에서 그러한 간섭을 제거하기 위해, 단일 세포 가스인 헬륨의 사용을 조사했습니다.

Agilent 7800 ICP-MS에
대해 검증됨



Agilent Technologies

또한 시료 처리량을 늘리기 위해 불연속 샘플링 시스템의 사용도 평가하였습니다. Agilent ISIS-DS 불연속 샘플링 시스템의 분석 실행 중에 주입 및 세척 시간을 최소화하여 분석 시간을 단축할 수 있는 능력을 평가하였습니다.

실험

표준물질 및 시료 전처리

본 연구의 일환으로 4가지 인증 표준물질(CRM)을 분석하였습니다. 여기에는 NIST SRM 1548a (전형적인 음식, 미국), NIST SRM 2976(홍합 조직), NRC DORM3(어류 조직, 캐나다), NIST SRM 8415 (전란) 등이 포함되어 있습니다. 각 CRM 시료 250mg을 마이크로웨이브 장치를 사용하여 3mL의 질산과 1mL의 과산화수소로 소화시켰습니다 (프로그램 상세 내역은 표 1에 기재). 탈이온수를 첨가하여 소화된 시료를 50mL의 용액을 제조하였습니다. 얻은 시료에는 최대 5g/L의 매트릭스가 포함되어 있습니다. 6% HNO₃ / 0.5% HCl로 다원소 용액을 희석하여 1 ~ 50µg/L(주요 원소의 농도를 100배 증가), 수은용으로는 0.5 ~ 5µg/L로 검량 표준물질을 제조하였습니다. 시료에 대한 표준물질의 매트릭스가 일치하지 않아도 됩니다.

표 1. 식품 CRM 시료의 마이크로웨이브 분해를 위한 프로그램 상세 내역

단계	시간(분)	출력(W)
1	10	280
2	5	0
3	10	550
4	5	0
5	6	720
6	7	0
7	10	280

기기

3세대 Octopole Reaction System(ORS³) 탑재 및 표준 시료 주입 시스템(MicroMist glass concentric nebulizer, Peltier 냉각 석영 스프레이 챔버 및 2.5mm 내경 주입기를 사용한 석영 토치)을 장착한 Agilent 7700x ICP-MS를 모든 측정에 사용하였습니다. 산화율을 0.8%(CeO⁺/Ce⁺)로 설정하였으며,

플라즈마에서 우수한 시료 분해 및 최소의 매트릭스 영향을 나타냈습니다. 간섭 억제를 위해 ORS³는 헬륨 충돌 모드(He 모드)에서만 작동되었으며, 이는 운동 에너지 판별 기능(KED)을 사용하여 광범위한 플라즈마 및 매트릭스 기반 다원자 종을 제거하는데에 효과적입니다. 표 2에 기기 운용 조건을 요약하였습니다.

표 2. Agilent 7700x ICP-MS 작동 파라미터

파라미터	값
플라즈마 출력	1550W
플라즈마 가스 유량	15.0L/분
보조 가스 유량	1.0L/분
운반 가스 유량	0.89L/분
희석 가스 유량	0.15L/분
시료 깊이	8.0mm
스프레이 챔버 온도	2°C
KED	3V
헬륨 가스 유량	4.5mL/분

반응 셀 가스 대비, 헬륨 모드는 식품 분석에 몇 가지 중요한 이점을 제공합니다.

- He 모드는 반응성 다원자 뿐만 아니라 모든 다원자 간섭을 효과적으로 제거할 수 있습니다.
- He는 비활성이기 때문에 매트릭스와 상관없이 새로운 간섭이 생성하지 않습니다.
- 반응 셀 가스와는 달리, He는 어떤 분석물질과도 반응하지 않으므로 일관되고 예측 가능한 감도를 유지합니다.

He 모드로 다원자 간섭에 영향 받지 않는 원소도 분석할 수 있습니다. 그러나 검출 한계를 높이기 위해, 셀에 가스 없이(No-gas 모드) 분석하였습니다. 시료를 분석하는 동안, 시스템은 수요에 따라 no gas와 He 모드 사이에서 자동으로 전환하므로, 주어진 시료에 대한 다중 분석 필요 없이 최적의 조건에서 모든 원소를 측정할 수 있습니다. 전환 모드에 필요한 이전 시간은 매우 빠르기(~5초) 때문에 높은 처리량은 큰 영향을 받지 않습니다.

ISIS-DS 불연속 샘플링 시스템

그림 1은 Agilent ISIS-DS 시스템의 기본 운용을 나타내며, 이 시스템은 초기 분석법 개발 이후 처리량을 개선하기 위해 사용되었습니다. 고속 ISIS 펌프(P1)를 사용하여 시료를 시료 루프에 빠르게 빨아들이고, 온라인 내부 표준물질을 가진 바탕 운반 가스는 지속적으로 nebulizer(P2)에 펌핑됩니다. 그런 다음 6-포트 밸브를 회전하여 운반 가스를 루프에 통과시켜 시료를 nebulizer 앞에 밀어 넣습니다. 동시에 자동 시료 주입기 프로브는 행굼 위치로 이동하고 다음 시료 분석 전에 행굼을 시작합니다. ISIS-DS는 이 분석에 몇 가지 이점을 제공합니다.

- 시료 주입 및 행굼 시간을 크게 감소하여 분석을 가속화합니다.
- ICP-MS 콘과 렌즈의 시료 매트릭스에 대한 총 노출을 최소화하여 장기 안정성을 향상시킵니다.
- 시료 경로에서 연동 펌프 튜빙을 제거하여 캐리오버를 감소합니다.
- 시료 주입 시스템 유지보수 및 세척 빈도를 감소합니다.

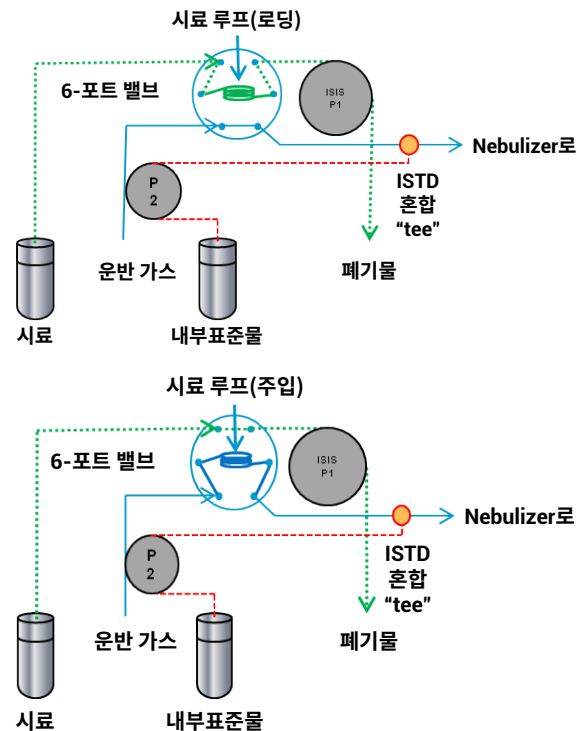


그림 1. Agilent ISIS-DS 불연속 샘플링 장치의 세부 기능 정보

결과 및 토의

검량

표 3은 검량선에서 얻은 자세한 정보를 표시하고, 그림 2는 전형적인 원소 선택에 대해 얻은 검량선을 보여줍니다. 주요 원소(Ca, K, Mg, Na)를 5mg/L까지 검량하였으며, 극미량 원소는 최대 50µg/L까지 측정하였습니다. 이 그림은 ng/L 수준(ppb)의 검출 한계의 시스템 감도를 강조합니다.

표 3. 검량선 상세 내역. R은 선형 계수를 표시합니다. DL은 바탕의 3 시그마로 계산된 검출 한계 값입니다.

질량	원소	튜닝 단계	R	DL(ppb)
23	Na	He	0.99998	0.16
24	Mg	He	0.99991	0.031
27	Al	He	0.99987	0.23
39	K	He	0.99989	1.8
44	Ca	He	0.99999	5.7
47	Ti	He	0.99975	0.041
51	V	He	0.99985	0.013
52	Cr	He	0.99992	0.0038
55	Mn	He	0.99991	0.0018
56	Fe	He	0.99996	0.021
59	Co	He	0.99997	0.0014
60	Ni	He	0.99996	0.0039
63	Cu	He	0.99997	0.103
66	Zn	He	0.99989	0.017
75	As	He	0.99983	0.0084
78	Se	He	0.99979	0.038
95	Mo	No gas	0.99998	0.0022
107	Ag	No gas	1.00000	0.016
111	Cd	No gas	1.00000	0.0007
118	Sn	No gas	1.00000	0.0028
121	Sb	No gas	0.99999	0.0005
137	Ba	No gas	1.00000	0.0020
201	Hg	No gas	0.99960	0.0030
208	Pb	No gas	1.00000	0.0013

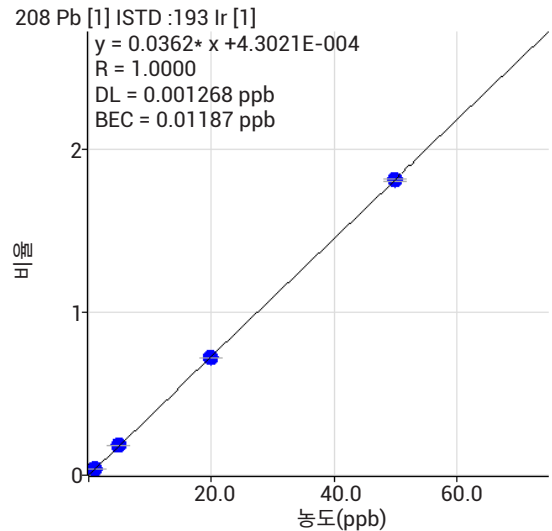
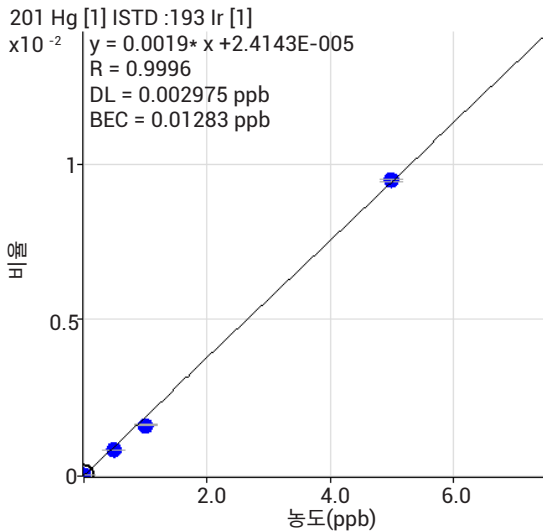
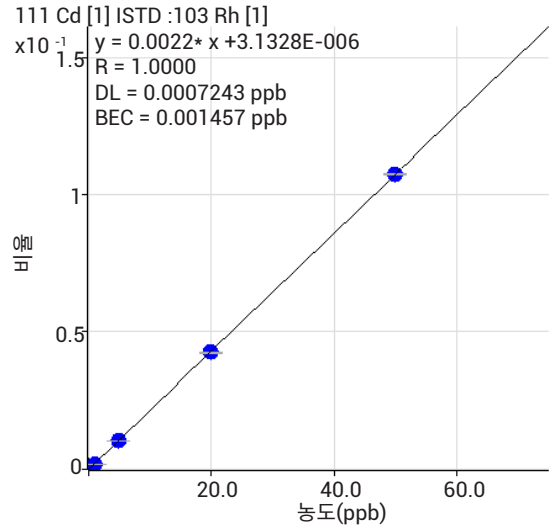
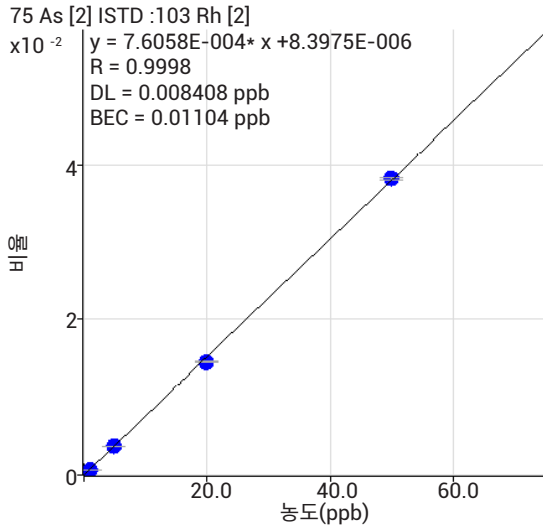
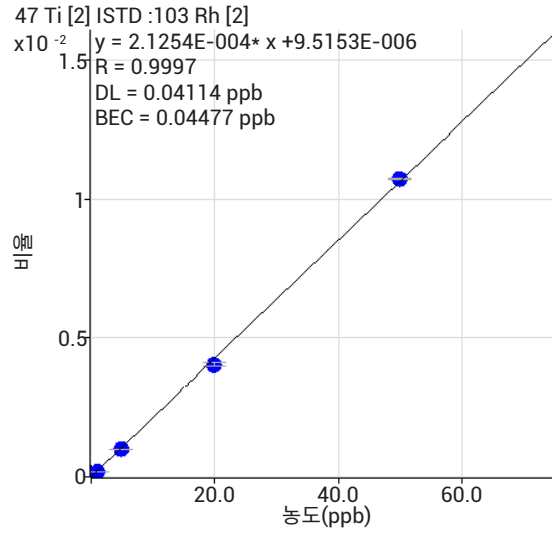
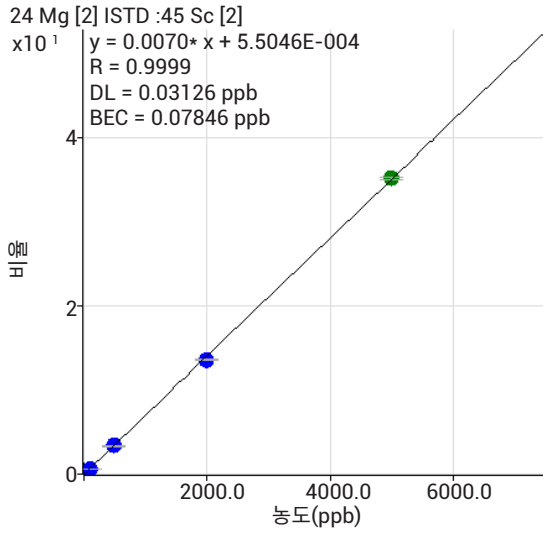


그림 2. 식품 CRM 시료 분석 동안에 얻은 전형적인 검량선

간섭 억제

단독으로 He 모드 사용 시의 간섭 관리 효과를 평가하기 위해 초기 측정을 수행하였습니다. 사용 가능한 경우, 표준물질 내 각 원소의 여러 개 동위원소를 모니터링 및 비교하였습니다. 결과는 표 4에 표시되어 있습니다.

표 4. 동일한 원소의 동위원소 간의 측정 농도 비교(µg/L)

	DORM3	SRM2976	SRM8415	SRM1548a
24 Mg	2781.99	22407.90	1501.30	2717.79
26 Mg	2749.48	23311.89	1531.20	2660.32
차이 (%)	1	-4	-2	2
43 Ca	6249.01	35189.24	10744.70	7489.41
44 Ca	6511.34	34589.19	11192.78	7532.89
차이 (%)	-4	2	-4	-1
47 Ti	142.90	21.38	43.91	10.91
49 Ti	152.40	22.49	42.85	11.40
차이 (%)	-7	-5	2	-5
52 Cr	6.72	2.65	2.16	0.57
53 Cr	6.74	2.58	1.99	0.42
차이 (%)	0	3	8	27
56 Fe	1150.83	990.14	576.99	182.53
57 Fe	1109.94	966.56	564.96	180.04
차이 (%)	4	2	2	1
60 Ni	4.46	4.39	1.11	5.48
62 Ni	4.45	4.45	1.10	5.44
차이 (%)	0	-1	1	1
63 Cu	49.67	19.86	15.23	11.61
65 Cu	49.50	19.83	15.16	11.60
차이 (%)	0	0	0	0

표 4에서 볼 수 있듯이, 동위원소 간에 탁월한 일치성이 나타났고, 이는 He 모드를 사용하는 다양한 매트릭스에서 다중 간섭을 효과적으로 억제할 수 있음을 입증하였습니다. 반대로, SQ ICP-MS에서 여러 동위원소의 알려지지 않은 간섭에 동시에 H₂ 또는 NH₃와 같은 반응 가스를 사용할 수 없습니다. 여러 동위원소를 사용하여 원소를 정량함으로써 결과를 비교할 수 있습니다. 우수한 일치성은 보고된 농도가 간섭에 영향을 받지 않았음을 나타내는 데이터를 검증하였습니다. 7700/7800 ICP-MS는 헬륨 가스만을 사용하여 여러 동위원소에서 다중 간섭을 효율적으로 억제할 수 있는 독특한 기능을 갖추고 있습니다.

분석법 밸리데이션

표 5는 각 CRM에 대해 측정값과 인증값을 비교한 최종 결과의 요약입니다.

주요 원소(Ca, K, Mg 또는 Na), 간섭 원소(As, Se, Fe...) 및 비간섭 원소(Hg, Pb...)를 포함한 모든 CRM의 모든 원소는 인증값과 탁월한 일치성을 보였습니다. 이는 Agilent 7700x ICP-MS를 사용하여 단일 분석을 실행하는 동안, 매우 광범위한 농도에 걸쳐 다양한 식품 유형에서 광범위한 원소를 측정할 수 있음을 명확하게 증명합니다.

식품 분석에 대한 불연속 샘플링의 응용

ISIS-DS를 추가하기 전에 위에서 설명한 분석법은 시료당 5분의 분석 시간을 요구합니다. ISIS-DS를 이용한 불연속 샘플링을 추가하면, 시료당 총 분석 시간이 1.2분으로 단축되었습니다. ISIS-DS 시스템은 시료당 분석 시간을 현저하게 단축하였지만, 시스템의 다른 성능 속성, 즉, 간섭을 제거하기 위해 He 모드를 사용한 다양한 식품 매트릭스의 극미량 원소, 주요 원소 또는 간섭 원소를 동시에 측정하는 능력은 영향 받지 않았습니다. 표 6은 ISIS-DS 분석법에 사용한 파라미터의 요약입니다.

표 5. 인증된 표준물질의 모든 분석 원소에 대한 측정값과 인증값의 비교(단위: mg/kg, * 단위: %)

	SRM 1548a 전형적인 음식		SRM 2976 혼합 조직		DORM3 어류 조직		SRM 8415 전란	
	결과	인증값	결과	인증값	결과	인증값	결과	인증값
Na	8459	8132 +- 942	3.4	3.5 +- 0.1*	-	-	0.317	0.377*
Ca	1869	1967 +- 113	0.73	0.76 +- 0.03*	-	-	0.235	0.248*
Mg	603	580 +- 26.7	0.48	0.53 +- 0.05*	-	-	297	305
K	6684	6970 +- 125	0.99	0.97 +- 0.05*	-	-	0.319	0.319*
Al	73.5	72.4 +- 1.52	140	134 +- 34	-	-	563	540
As	0.21	0.20 +- 0.01	14.9	13.3 +- 1.8	6.61	6.88 +- 0.30	0.015	(0.01)
Cd	0.035	0.035 +- 0.0 15	0.79	0.82 +- 0.16	0.284	0.290 +- 0.020	0.001	(0.005)
Cu	2.57	2.32 +- 0.16	4.09	4.02 +- 0.33	15.9	15.5 +- 0.63	3	2.7
Cr	-	-	0.54	0.50 +- 0.16	2.15	1.89 +- 0.17	0.42	0.37
Fe	40.4	35.3 +- 3.77	204	171 +- 4.9	368	347 +- 20	114	112
Ni	1.21	0.369 +- 0.023	0.90	0.93 +- 0.12	1.42	1.28 +- 0.24	-	-
Pb	0.12	0.044 +- 0.009	1.14	1.19 +- 0.18	0.39	0.395 +- 0.050	0.059	0.061
Se	0.259	0.245 +- 0.028	1.76	1.80 +- 0.15	-	-	1.45	1.39
Sn	14.3	17.2 +- 2.57	0.12	0.096 +- 0.039	0.10	0.066 +- 0.012	-	-
Zn	23.3	24.6 +- 1.79	144	137 +- 13	47.5	51.3 +- 3.1	65.8	67.5
Hg	-	-	0.104	0.061 +- 0.0036	0.412	0.409 +- 0.027	-	-

표 6. ISIS-DS 분석법 파라미터

파라미터	값
로드 시간	12초
로드 속도	1.0rps
프로브 행굼 시간	6초
프로브 행굼 속도	0.2rps
사후 행굼 시간	10초
사후 행굼 속도	0.5초

결론

다양한 매트릭스 구성, 매우 광범위한 원소 농도 및 매트릭스 기반 간섭의 발생 가능성으로 인해, 식품 매트릭스는 특히 단일 분석 기법을 사용하는 원소 분석에서의 복잡하고 까다로운 시료입니다. Agilent 7700x ICP-MS는 표준 구성으로 작동하며 no gas 모드와 He 모드만 사용하여 식품 인증 표준물질의 범위에서 모든 인증 원소를 쉽고 정확하게 측정할 수 있습니다. ppt(ng/L) 범위의 검출 한계에서 우수한 감도를 제공하는 동시에 높은 ppm 범위의 원소를 측정할 수 있는 충분한 측정 범위(dynamic range)를 유지할 수 있는 것으로 입증되었습니다. ISIS-DS를 통한 불연속 샘플링의 사용은 분석법의 성능에 전혀 악영향을 미치지 않으며, 동시에 시료당 분석 시간을 5분에서 1.2분으로 단축할 수 있습니다.

Agilent 7800 ICP-MS에
대해 검증됨



본 자료에서 제시된 결과는 7700x를 사용하여 얻었지만, 7800 ICP MS의 성능도 검증되었으며 ISIS3을 이용하면 더 빠를 수 있습니다.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2017

2017년 6월 21일 발행

발행물 번호: 5991-0107KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies