

# Agilent 7850 ICP-MS를 이용한 식품공전 시험법에 따른 표준인증물질 분석 및 분석법 고찰

## 저자

김도현, 한철우,  
한국애질런트테크놀로지스(주)

오세연,  
Korea Inorganic analysis solution,  
KIS

## 개요

본 실험에서는 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS)을 활용한 식품공전의 중금속 납, 카드뮴, 비소, 구리 분석법에 대해서 실무자가 쉽게 이해하고 실험을 할 수 있도록 참고 자료로 작성하였습니다.

시험과정에 대한 검증을 위하여 표준과학기술연구원(KRIS) 버섯 인증표준물질(CRM, Certified Reference Material)과 FAPAS 자몽 주스와 현미 인증물질을 마이크로웨이브 전처리 방법과 ICP-MS 기기 분석법을 통해 정확도 93~109%, 정밀도 10% 이내로 시험법 검증 기준을 만족하였습니다. 그리고 전처리 바탕용액을 측정하여 계산한 검출한계(LOD, Limit of Detection) 및 정량한계(LOQ, Limit of Quantitation)는 식품 중 다양한 매질의 중금속 기준에 부합되는 충분한 감도를 얻을 수 있었습니다.

특히 ICP-MS 기기에 대한 경험이 많지 않은 실무자가 다양한 기기적 파라미터에 대한 최적화 과정을 기본 설정 메소드로 불러와 간단한 autotune의 실행만으로 분석을 진행할 수 있으며, 복잡하고 다양한 간섭(Interference)을 제거하고 분석할 수 있습니다.

## 서론

식품공전의 중금속 분석법에 따른 전처리 방법과 기기분석, 그리고 분석 결과에 대한 검출한계, 정확도, 정밀도 등 유효성 검증에 대한 효율적인 수행을 위해서는 다음과 같은 주요 사항에 대해서 실무자가 이해할 필요가 있습니다.

시료 전처리 방법은 마이크로웨이브법, 황산-질산법, 용매추출법, 건식회화법으로 구분되어 있으나 전처리 과정 중 발생할 수 있는 다양한 오염 발생으로 인한 오차, 휘발성이 높은 원소에 대한 회수율 저하와 다양한 실험 재료 사용으로 인한 간접 오염 및 실험 용액의 매질의 복잡성 유발 등의 이유로 가장 최근 발간된 식품 중 중금속 시험법 지침서에서는 마이크로웨이브법과 질산분해법을 활용하도록 명시되어 있습니다.

기기 분석법으로는 ICP-MS, ICP-OES, AAS를 사용하여 측정할 수 있습니다. 하지만, 다양한 식품 시료의 매질에 따른 전처리 희석배수 및 장비의 정량한계를 고려하였을 때 가장 권장되는 측정 방법은 ICP-MS입니다. 그럼에도 불구하고 ICP-MS가 갖는 기기적 간섭요인을 고려하지 않고 분석하였을 경우, 다원자 간섭(polyatomic interferences), 동중원소 간섭(isobaric elemental interferences), 시료 매질(sample matrix)의 특성에 의한 이온화 효율 감소 등 다양한 원인에 의하여 정확도 및 정밀도를 저하시키는 요인이 발생할 수 있습니다. 이외에도 하나의 시료 분석이 끝난 후, 시료의 해당 원소가 다음 시료의 측정 결과에 영향을 미치는 메모리 간섭, 시료의 분무 및 전달 과정에 영향을 주는 물리적 간섭, 그리고 측정 대상 질량이 인접한 질량에 의해 영향을 받는 분해능에 의한 간섭이 발생할 수 있으므로 이러한 영향을 최소화할 수 있는 기기적 최적화 튜닝 과정 및 내부표준물질을 적용한 보정방법 등을 도입하여 사용할 수 있어야 합니다.

그리고 매번 반복되는 시료 전처리 과정과 기기분석을 통한 결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위하여 실무자는 주기적인 내부 정도 관리를 수행함으로써 실험 과정의 오차를 최소화하고 정확도와 정밀도를 개선할 수 있는 객관적 지표로 활용할 수 있습니다.

## 실험

### 시료 정보

시료 전처리 및 검량선 작성을 위해 케미탭 전자급 질산을 사용하였으며, 표준용액 제조를 위해 Agilent Multi Element 2A 제품 10ug/mL를 희석하여 사용하였습니다. 정확도, 정밀도 평가를 위하여 표준과학기술연구원(KRISS) 인증표준물질 108-10-011 버섯 분말(원소 분석용), FAPAS T07342QC 현미(Powdered Brown Rice)와 T07360QC 자몽 주스(grapefruit puree) 인증표준물질을 사용하여 회수율 평가를 진행하였습니다.

### 표준액 조제방법

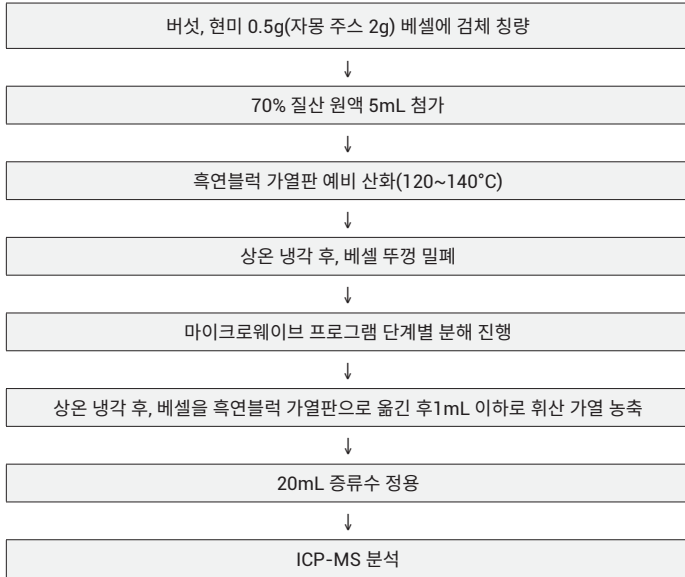
10 ug/mL Multi Element 2A 표준용액을 미리 제조해 놓은 2% 질산(v/v)을 사용하여 납, 비소, 카드뮴, 구리 원소를 1.00, 5.00, 10.00, 20.00, 50.00ug/L 농도로 희석하여 사용하였습니다.

### 시료 전처리 방법

시료 전처리 방법 중 소량의 질산으로도 분해가 가능하고, 휘발성 원소의 손실을 최소화할 수 있으며, 일반 열판가열 방식에 비해 분해 시간을 단축시킬 수 있는 것은 물론, 상대적으로 오염이 적은 마이크로웨이브법을 적용하였습니다. 예비 산화는 오디랩 흑연블럭 가열판을, 마이크로웨이브는 CEM사의 MARS6를 사용하였습니다.

시료의 유기물 함량으로 인하여 마이크로웨이브 분해 과정 중 베셀 압력이 급격하게 높아지는 것을 방지하기 위하여 중금속 지침서에서 권장하는 예비 산화를 하였으며, 또한 마이크로웨이브 분해 과정이 끝난 후 남아있는 질산의 양이 최종 증류수 정용 시 산의 농도가 너무 높아 시료 도입 과정에 물리적 방해 요인으로 작용하는 것을 방지하기 위하여 휘산 농축 과정을 진행하여 최종 질산 농도를 10% 이하로 낮추었습니다. 그리고 20mL로 정용하여 ICP-MS 분석 시, 최종 희석 배수는 버섯, 현미의 경우 40배, 자몽 주스의 경우 10배가 되도록 준비하였습니다.

표 1. 식품공전 9.1.2 중금속 분석법 중 마이크로웨이브법을 이용한 전처리 과정.



### 분석 기기 및 조건

Agilent 7850 ICP-MS와 시료 자동도입장치인 SPS4 오토샘플러를 사용하였으며, 시료 도입부 구성은 마이크로미스트 네불라이저, 석영 재질의 스프레이 챔버, 토치 그리고 니켈 재질의 샘플러 및 스키머콘을 사용하였습니다. 분석 조건은 시료 매질과 응용 분야에 따라 장비 소프트웨어에서 사용자가 쉽고 간단하게 선택할 수 있는 Preset Method 중, High Matrix(고매질)을 선택하였으며, 이 분석 조건은 용존 고형물질(total dissolved solid) 농도가 1%(10,000mg/Kg) 수준의 시료 매질에서도 장시간 연속 분석 시 안정성(long term stability)이 뛰어나며, 높은 염과 용존 고형물질로 인한 다양한 간섭 요인의 영향을 상대적으로 최소화시켜 분석할 수 있는 조건입니다. 이러한 기능의 주된 원리는 선택된 분석법의 기본 튜닝에 UHMI(Ultra High Matrix Introduction)가 적용되는데 ICP-MS 이온화 소스인 플라즈마 전 단계 시료 도입부에서 아르곤을 희석 가스로 주입하여 표준용액과 시료를 설정된 조건으로 희석하여 전달합니다. 희석된 시료 매질은 플라즈마 내에서 고매질로 인한 이온화 억제(ionization suppression) 간섭과 장시간 시료를 분석하는 과정 중 감도 저하 현상을 상당히 줄여 줌으로써 정확도와 정밀도를 개선할 수 있습니다.

ICP-MS에서의 간섭에는 다량의 공존원소가 결합되어 분석 원소의 질량과 겹침 현상을 야기하는 다원자 간섭과 동일한 질량을 갖고 있는 원소로부터 발생하는 동중원소 간섭이 있습니다. 그리고 기본적으로 플라즈마 형성에 사용되는 Ar, 우리 주변의 공기와 물에 포함된 O, H, N, C 등은 ICP-MS의 기본적인 질량 스펙트럼의 바탕 값에 일정 비율이 포함되어 있습니다.

또한 다양한 식품 매질의 시료에서는 기본적으로 Na, K, Mg, Ca, P, S, Cl, Fe, Cu, Zn 등이 상당량 포함되어 있어 식품공전의 중금속 분석 대상 원소에 다양한 간섭을 줄 수 있습니다. 따라서 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 분석 원소에 대한 동위원소 선택 및 기기적 간섭 제거 방법을 최적화하는 과정은 매우 중요합니다. 하지만, 실무자가 이러한 간섭 원인에 대해서 충분히 이해하고 그에 따른 기기 조건의 다양한 파라미터를 하나하나 직접 튜닝하여 최적 조건을 찾기는 매우 어려운 것 또한 현실입니다.

이러한 간섭을 제거하기 위한 다양한 충돌/반응 셀(collision/reaction cell) 기술을 오랜 기간동안 지속적으로 개발해 왔으며, Agilent 7850 ICP-MS에서는 Octopole 반응 셀 시스템(ORS)을 활용한 헬륨가스 간섭 방식을 이용하며 본 실험에서는 위와 마찬가지로 내장된 ICP-MS Preset Method를 그대로 적용하여 분석하였습니다.

표 2. 식품공전 중금속 분석 원소에 대한 다원자 간섭 요인 및 간섭 제거 방식.

원소	분석질량 (m/z)	존재비 (%)	간섭제거방식	다원자 간섭
Pb	208	52.4	헬륨 모드	RuRu, PdPd, ErAr, YbCl, OsO
Pb	207	22.1	헬륨 모드	ErAr, YbCl, IrO
Pb	206	24.1	헬륨 모드	RuRu, RhRh, ErAr, TmCl, TIH, OsO
Cd	111	12.80	헬륨 모드	GaAr, GeCl, SeCl, PdH, MoO
Cd	112	24.13	헬륨 모드	FeFe, GeAr, AsCl, SeCl, ZrO, MoO
Cd	114	28.73	헬륨 모드	GeAr, BrCl, InH, MoO
As	75	100	헬륨 모드	Nd++, Sm++, ArCl, CaCl, CoO
Cu	65	30.85	헬륨 모드	Te++, SS, ArMg, ZnH, TiO
Cu	63	69.15	헬륨 모드	Te++, NaAr, MgCl, SiCl, NiH, TiO

분석 전, 선택된 고매질 시료 적용 Preset Method를 최적화하기 위해 1ug/L 농도의 튜닝 용액으로 소프트웨어 autotune 기능을 실행하였으며, 설정된 ICP-MS 분석 조건은 표3과 같습니다.

표 3. Agilent 7850 ICP-MS에 내장된 Preset Method 조건.

기기 조건 항목	헬륨 가스 단일 모드
플라즈마 모드	High Matrix, (TDS 1% 10,000mg/kg) 수준 적용
RF 출력(W)	1,550
운반 가스(L/min)	0.65
스프레이 챔버 온도(°C)	2
다원자 간섭 제거 분별에너지(V)	3
질량간섭 제거 헬륨가스 유량(mL/min)	5.0
이온 렌즈	autotune 설정 값 적용

참조: 위 조건 이외의 다른 기기 조건 항목은 autotune에 의해 자동 설정됨

## 결과

시험 분석 결과는 중금속 시험법의 검증요소 및 기준 범위에 관한 가이드라인에서 제시하고 있는 다음 검증 요소에 대해서 충족되어야 합니다. 아래 표 4에는 검증요소 항목에 대한 기준 값을 표시하고 있으며, 표 5에는 마이크로웨이브 전처리 방법에 따라 준비된 7개의 각기 다른 바탕 시료를 측정하여 표준편차를 구한 뒤, 그 표준편차에 3.3을 곱한 값을 검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 시험법에 따라 계산하여 ICP-MS 항목별 기준 값과 비교하여 표시하였습니다.

표 4. 중금속 시험법의 검증 요소 및 범위.

검증 요소	기준 범위
정확도(accuracy)	70% ≤ accuracy ≤ 125%
검출한계	Based on 3.3×σ/S of method blanks
정량한계	Based on 10×σ/S of method blanks
직선성(linearity)	Linearity(R <sup>2</sup> ) ≥ 0.99
반복성(RSDr, intra laboratory)	측정농도에 따라, AOAC 참고
재현성(RSDR, inter laboratory)	측정농도에 따라, AOAC 참고
회수율(recovery)	100 ± 20%

표 5. 중금속 기준 및 시험법에 따라 측정하여 구한 검정곡선의 결정계수(R<sup>2</sup>), 검출한계 및 정량한계.

원소	분석질량(m/z)	간섭제거방식	버섯(버섯류) 기준(mg/Kg)	자몽 주스(과, 채주스) 기준(mg/Kg)	현미 <sup>1)</sup> (곡류) 기준(mg/Kg)	결정계수(R <sup>2</sup> )	검출한계(mg/Kg)	정량한계(mg/Kg)
Pb	208	헬륨 모드	0.3	0.05	0.2	0.9998	0.000016	0.000047
Cd	111	헬륨 모드	0.3	0.1	0.1	1.0000	0.000002	0.000007
As	75	헬륨 모드	기준치 없음	기준치 없음	0.2 (쌀에 한한다)	1.0000	0.000013	0.000039
Cu	65	헬륨 모드	기준치 없음	기준치 없음	기준치 없음	1.0000	0.000033	0.000101

<sup>1)</sup> 식품공전 농산물 중금속 기준 중 곡류에서 현미는 제외이며 위 현미의 기준 규격은 곡류임

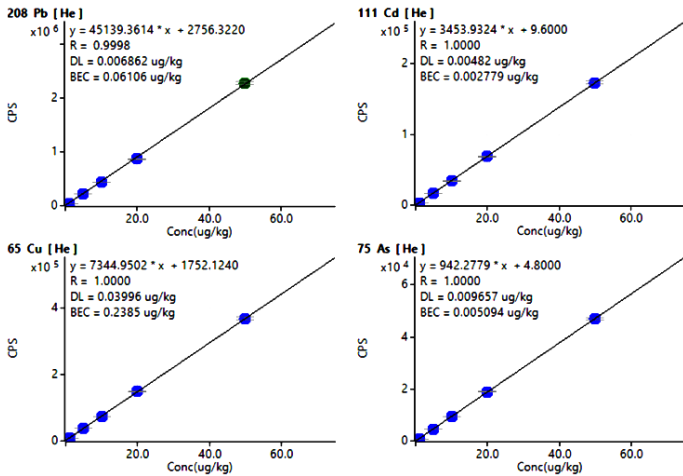


그림 1. ICP-MS 분석 항목별 검량곡선.

정도관리 항목 중 정확도를 평가하는 방법에는 유사한 매질의 인증표준물질을 확보하여 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석한 측정 결과값(C<sub>M</sub>)과 인증값(C<sub>C</sub>)와의 상대 백분율로 계산하였으며, 인증시료를 확보할 수 없는 경우에는 해당 표준물질을 첨가하여 시료를 분석한 분석값(C<sub>AM</sub>)과 첨가물을 첨가하지 않은 시료의 분석값(C<sub>S</sub>)과의 차이를 첨가 농도(C<sub>A</sub>)의 상대백분율 또는 회수율로 구한다. 본 실험에서는 KRISS 버섯 및 FAPAS 자몽 주스, 현미를 사용한 분석 결과를 표 7, 8, 9에 정리하였습니다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

정밀도는 각각의 인증표준물질 7개에 대하여 동일한 전처리 및 분석 절차를 거쳐 측정된 뒤, 평균값(x)과 표준편차(s)로 다음과 같이 구하였습니다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{S}{X} \times 100$$

표 6. KRISS 버섯 인증표준물질에 대한 정확도, 정밀도 측정 결과(N=7).

원소	분석 질량 (m/z)	간섭제거방식	KRISS 버섯 인증값 (ug/Kg)	측정값 평균 (ug/Kg)	정밀도 (%)	정확도 (%)
Pb	208	헬륨 모드	6770	6288	4.3	95
Cd	111	헬륨 모드	1470	1605	2.4	109
As	75	헬륨 모드	인증값 없음	7557	2.3	-
Cu	65	헬륨 모드	인증값 없음	20517	1.9	-

표 7. FAPAS 자몽 주스 인증표준물질에 대한 정확도, 정밀도 측정 결과(N=7).

원소	분석 질량 (m/z)	간섭제거방식	FAPAS 자몽 주스 인증값 (ug/Kg)	측정값 평균 (ug/Kg)	정밀도 (%)	정확도 (%)
Pb	208	헬륨 모드	172	159	4.3	95
Cd	111	헬륨 모드	105	112	2.4	109
As	75	헬륨 모드	인증값 없음	0.23	4.9	-
Cu	65	헬륨 모드	615	643	5.6	105

표 8. FAPAS 현미 인증표준물질에 대한 정확도, 정밀도 측정 결과(N=7).

원소	분석 질량 (m/z)	간섭제거방식	FAPAS 현미 인증값 (ug/Kg)	측정값 평균 (ug/Kg)	정밀도 (%)	정확도 (%)
Pb	208	헬륨 모드	32.1	29.9	4.3	93
Cd	111	헬륨 모드	41.8	44.0	2.4	105
As	75	헬륨 모드	182	197	2.3	108
Cu	65	헬륨 모드	인증값 없음	2884	9.1	-

## 결론 및 고찰

식품공전 중금속 시험법 실무해설서를 참조하여 식품 매질의 특성 곡류 시험법의 선호도가 가장 우선 순위인 마이크로웨이브 전처리 방식과 ICP-MS 기기 분석법을 적용하여 KRISS 버섯 인증표준물질과 FAPAS 인증표준물질을 Agilent 7850 ICP-MS High Matrix Preset Method로 측정하였을 때, 중금속 시험법의 검증요소 기준에 충족한 결과를 얻을 수 있었습니다.

- 기기분석 초보자도 쉽게 사용할 수 있는 Preset Method 기능으로 시료와 매트릭스에 최적화된 분석법을 소프트웨어에서 불러와 쉽게 작성 및 적용할 수 있습니다
- 중금속 모든 항목에 대해서 ICP-MS 헬륨 간섭 제거 한 가지 단일 모드로 분석 가능합니다
- ICP-MS autotune 기능을 통해 다양한 기기분석 파라미터를 최적화 할 수 있기 때문에 높은 속련도를 요구하지 않습니다
- 식품공전 중금속 분석 항목에 대해 충분히 낮은 정량한계를 얻을 수 있습니다
- 인증표준물질에 대한 측정 정확도는 93~109% 수준으로 검증 기준 목표값을 충족합니다.
- 인증표준물질에 대한 측정 정밀도는 2~9% 수준으로 검증 기준 목표값을 충족합니다

## 참고 문헌

1. 식품의 기준 및 규격 고시전문, 식약처 고시 제2021-26호 (2021.3.25).
2. 식품공전 중금속 시험법 실무 해설서, 식품의약품안전평가원, 2011년 4월 발행.
3. 식품 중 중금속 시험법 지침서, 식품의약품안전평가원, 2019년 6월 발행.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE44377.9268287037

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
2021년 8월 10일, 한국에서 발행  
5994-3829KOKR

한국에질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)

