

ICP-QQQ 및 통합형 고급 밸브 시스템을 이용한 해수 직접 분석

Agilent 9500 ICP-QQQ 및 AVS MS를 사용한 빠르고 견고한 환경 분석



저자

Aimie Zou, Michiko Yamanaka,
Naoki Sugiyama

Agilent Technologies, Inc.

소개

해수 속 미량 원소는 해양 생지질화학적 순환에 중요한 역할을 하며, 해양 생산성, 생태계 건강 및 지구 기후 조절에 영향을 미칩니다.^{1,2} 많은 미량 원소는 극히 낮은 농도로 존재하지만 생물학적 과정에 필수적이며, 중금속을 포함한 또 다른 미량 원소들은 산업 활동 및 해안 개발로 인한 오염의 지표 역할을 합니다. 따라서 광범위한 원소의 정확한 측정은 환경 모니터링, 해양학 연구 및 규제 준수에 매우 중요합니다. EPA 분석법 200.8은 자연수에서 미량 금속을 분석하는 데 널리 이용되는 품질 관리(QC) 프레임워크를 제공합니다.³ 하지만 해수의 높은 염도와 Na, Mg, Cl, S와 같은 주요 성분으로 인해 이온화 억제와 함께 As에 대한 $ArCl^+$, Cu에 대한 $ArNa^+$, Zn에 대한 SO_2^+ 의 간섭과 같은 다원자 간섭을 포함하여 기존 ICP-MS 분석에서 어려움이 초래됩니다. 이러한 문제를 극복하려면 고차원적인 간섭 제거 기술과 높은 감도가 필요합니다. 삼중 사중극자 ICP-MS(ICP-QQQ)는 MS/MS 구성을 통해 이러한 한계를 해결합니다. Agilent ICP-MS/MS 분석법은 반응 화학을 정밀하게 제어하고 간섭을 제거하여, 염류 복합 혼합물에서 정확한 정량 분석을 보장합니다.

Agilent 9500 QQQ ICP-MS는 독자적인 듀얼 셀 시스템(DCS)을 통해 향상된 충돌/반응 셀(CRC) 기술을 사용함으로써 정확하고 효율적인 해수 분석을 지원합니다. 이 제품의 뛰어난 성능은 주로 고급 헬륨 모드(AHM)에서 나옵니다. 이 고급 충돌 모드는 운동 에너지 판별(KED)과 충돌 유도 분해(CID)를 조합하여 탁월한 질량 간섭 제거 기능을 제공하므로 염도가 높은 복합 혼합물에서도 정확한 정량 분석을 보장합니다.⁴ 또한, 에어 셀 모드는 빠르고 효과적인 질량 이동 반응을 지원하여 까다로운 간섭을 극복할 수 있는 유연성을 제공합니다.⁵ 9500은 AHM을 에어 셀 모드와 완벽하게 통합함으로써 워크플로를 간소화하고 해수 중 여러 원소의 극미량 분석에서 신뢰할 수 있는 결과를 제공합니다.

본 연구에서는 AVS MS가 장착된 9500 ICP-QQQ를 사용하여 온라인 역희석법을 통해 두 가지 해수 인증 표준물질(CRM)과 싱가포르에서 채취한 시료에 포함된 26개 원소를 정량 분석했습니다. EPA 분석법 200.8의 성능 요구 사항에 따라 이 분석법을 평가했습니다.

실험

시료 및 표준물질

분석법의 정확도를 검증하기 위해 NIMJ CRM 7204-a(National Metrology Institute of Japan) 및 NIMA MX014(National Measurement Institute of Australia)의 두 가지 해수 CRM을 분석했습니다. 싱가포르에서 채취한 실제 해수 시료를 대상으로 매트릭스 첨가 회수율 테스트를 수행했으며, 분석 전에 농축된 질산(HNO₃)으로 산성화시켰습니다.

검량 표준물질은 애질런트 다원소 및 단일원소 표준물질(범위는 표 1 참조)을 2% HNO₃와 0.5% 염산(HCl, v/v) 용액을 사용하여 제조했습니다. 이 용액은 희석제와 운반체 역할도 했으며, 내부 표준물질(ISTD) 혼합물 제조에도 사용되었습니다. ⁶Li, Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi를 각각 10ppm 함유하는 애질런트 ISTD 혼합물을 5ppb로 희석하여 분석 중에 온라인으로 주입했습니다.

표 1. 원소 및 검량 범위.

원소	검량 범위(ppb)
Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Tl, Pb, Th, U	0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 50
Fe	0, 1, 2, 5, 10, 50, 100
Hg	0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1

기기 구성

모든 분석은 ICP-MS를 위한 통합형 애질런트 고급 밸브 시스템(AVS MS, 시료 루프 = 0.25mL)이 장착된 Agilent 9500 ICP-QQQ와 Agilent SPS 4 자동 시료 주입기를 사용하여 수행했습니다. 본 연구에서는 해수 직접 분석 시 미량 원소를 높은 감도로 간섭 없이 측정하기 위해 자동 튜닝을 이용하여 AHM 및 에어 셀 모드를 최적화했습니다.

표준 시료 주입 시스템은 u-렌즈, 유리 동심형 네블라이저, 석영 스프레이 챔버 및 토치, 니켈 도금 Ni/Cu 샘플러 콘, 그리고 니켈 스키머 콘으로 구성되었습니다.

플라즈마 안정성을 유지하기 위해 일반적인 플라즈마 조건을 사용했습니다. 본 연구에서는 귀중한 CRM의 소비를 줄이기 위해 UHMI를 사용하지 않았습니다. 또한, 통합 AVS MS 밸브 시스템은 온라인 역희석에 맞게 구성되어 플라즈마에 주입된 용액을 약 15배 희석시켰습니다. 이러한 희석은 시료 라인(파란색/주황색)에는 더 가는 튜빙을, ISTD 라인(흰색/흰색)에는 더 넓은 튜빙을 선택함으로써 이루어졌습니다.

통합 온라인 역희석 분석법은 튜닝 및 시료 전처리 과정을 간소화하여 워크플로를 단순화하고 대용량 분석의 생산성을 향상시킵니다. 또한 이 시스템은 희석하지 않은 해수를 수백 번 주입해도 뛰어난 안정성을 제공하므로 까다로운 염분 매트릭스의 장시간 분석에 이상적입니다. 9500 ICP-QQQ의 운영 조건은 표 2에 요약했습니다.

표 2. Agilent 9500 ICP-QQQ의 운영 조건.

파라미터	AHM	에어 셀
플라즈마 모드	기본 기능	
RF 전력(W)	1550	
샘플링 깊이(mm)	12	
네블라이저 가스 유속(L/분)	1.15	
보조 가스 유량(L/분)	0	
희석 가스 유량(L/분)	0	
셀 가스 유량(mL/분)	14	0.4
KED(V)	+10	-5

결과 및 토의

AHM 및 에어 셀 모드

해수 분석은 높은 염분 함량으로 인해 ICP-QQQ 분석에 상당한 어려움을 야기합니다. Ar 플라즈마, 염화물 함량 및 매트릭스 원소에서 수많은 다원자 간섭이 초래되기 때문입니다. 예를 들어, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 는 m/z 51에서 V와 간섭을 일으키고, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ 는 m/z 59에서 Co와 간섭을 일으키며, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 는 m/z 75에서 As와 간섭을 일으킵니다.

이러한 간섭 문제를 해결하기 위해 표 3에 자세히 설명된 바와 같이 9500 ICP-QQQ를 이용해 AHM 또는 에어 셀 모드에서 모든 원소를 정량화했습니다. AHM은 기본 He 유속이 14mL/분이며, KED 및 CID를 통해 많은 다원자 간섭을 효과적으로 줄이기 때문에 대부분의 분석물질 분석에 사용되었습니다. AHM에서 분석된 모든 원소(^9Be 및 ^{238}U 포함)에 대해 1 ppt 미만의 MDL이 얻어졌으며, 이는 저질량 및 고질량 원소 모두에 대해 고감도가 유지됨을 보여줍니다. Cu, V, Zn, Se 및 As와 같은 원소의 경우, 에어 셀 모드가 사용되었습니다. 셀에 0.4mL/분의 속도로 공기를 주입하여 MS/MS 질량 분석 및 질량 이동 전략을 정밀하게 구현할 수 있었습니다.

이러한 기능을 갖춘 9500 ICP-QQQ는 복잡한 해수 혼합물에서 미량 원소에 대한 효과적인 간섭 제거와 탁월한 MDL을 보장합니다.

표 3. Agilent 9500 ICP-QQQ 분석법 파라미터 및 MDL.

분석물질	셀 모드	Q1 질량	Q2 질량	적분 시간(초)	MDL(ppb)
Be	AHM	—	9	0.3	0.0000
Cr	AHM	—	52	0.3	0.006
Mn	AHM	—	55	0.3	0.008
Fe	AHM	—	56	0.3	0.003
Co	AHM	—	59	0.3	0.003
Ni	AHM	—	60	0.3	0.001
Cu	공기	63	63	1	0.005
V	공기	51	67	1	0.001
Zn	공기	66	66	1	0.037
Ga	AHM	—	71	0.3	0.0002
Se	공기	78	78	1	0.012
Zr	AHM	—	90	0.3	0.003
As	공기	75	91	1	0.006
Mo	AHM	—	95	0.3	0.002
Ag	AHM	—	107	0.3	0.002
Cd	AHM	—	111	0.3	0.0001
Sn	AHM	—	118	0.3	0.008
Sb	AHM	—	121	0.3	0.002
Te	AHM	—	128	0.3	0.005
Cs	AHM	—	133	0.3	0.004
Ba	AHM	—	138	0.3	0.002
Hg	AHM	—	201	0.3	0.009
Tl	AHM	—	205	0.3	0.0002
*Pb	AHM	—	208	0.3	0.001
Th	AHM	—	232	0.3	0.002
U	AHM	—	238	0.3	0.0001

*Pb = ^{206}Pb + ^{207}Pb + ^{208}Pb

해수 CRM 및 실제 해수 시료의 분석 결과

고염 매트릭스에서 미량 원소 측정의 분석법 정확도를 평가하기 위해 NIMJ CRM 7204-a와 NIMA MX014 두 가지 CRM과 싱가포르 해수 시료를 분석했습니다. 각 CRM의 중복 시료를 측정하고 평균 농도와 회수율을 계산했습니다. 해수 시료의 경우, 회수율을 평가하기 위해 모든 분석물질을 5ppb(Hg의 경우 0.2ppb) 농도로 첨가했습니다. 또한 정확도 평가 범위를 넓히기 위해 인증되지 않은 원소들을 CRM에 추가했습니다.

표 4는 CRM(인증된 원소 및 인증되지 않은 원소의 첨가물)과 첨가물이 함유된 해수 시료에 대한 정량 결과와 회수율을 보여줍니다. 모든 분석물질의 회수율은 90-110% 범위였으며, 이는 AHM 및 에어 셀 모드를 사용하여 해수를 직접 분석할 때 9500 ICP-QQQ의 신뢰성을 확인시켜 줍니다.

표 4. 해수에 대한 정량 분석 결과 및 CRM 인증 원소와 첨가물의 회수율.

분석물질	실제 해수 시료		NMIJ CRM 7204-a: 해수 내 미량 원소		NMIA MX014: 해수 내 미량 원소	
	측정된 농도 (µg/kg)	스파이크 회수율 (%)	인증값 (µg/kg)	회수율** (%)	인증값 (µg/kg)	회수율** (%)
Be	< MDL	102	NA	101	NA	108
Cr	0.100	99	9.4 ± 0.5	100	2.613 ± 0.075	99
Mn	0.328	97	9.3 ± 0.4	98	1.48 ± 0.16	100
Fe	2.366	100	9.7 ± 0.6	94	21.7 ± 0.32	96
Co	0.009	98	NA	98	2.864 ± 0.068	100
Ni	< MDL	99	9.8 ± 0.8	100	3.66 ± 0.10	99
Cu	0.570	96	9.6 ± 0.7	99	2.9 ± 0.25	101
V	0.991	107	NA	99	4.76 ± 0.12	99
Zn	1.276	98	12.6 ± 1.7	98	NA	94
Ga	0.012	96	NA	93	NA	95
Se	0.125	102	9.7 ± 0.9	98	3.06 ± 0.26	102
Zr	0.024	105	NA	100	NA	108
As	1.312	104	10.9 ± 0.9	104	2.96 ± 0.26	103
Mo	7.275	106	NA	103	NA	107
Ag	0.191	94	NA	91	NA	92
Cd	0.010	103	3.1 ± 0.2	99	1.318 ± 0.034	99
Sn	< MDL	103	NA	103	NA	100
Sb	0.161	107	NA	102	NA	109
Te	< MDL	102	NA	101	NA	106
Cs	0.216	100	NA	98	NA	104
Ba	7.075	102	NA	95	NA	104
Hg	< MDL	100	NA	91	0.433 ± 0.010	97
Tl	0.012	104	NA	99	NA	106
*Pb	0.011	99	9.4 ± 0.5	99	2.467 ± 0.065	106
Th	0.019	105	NA	109	NA	110
U	2.258	107	NA	107	NA	107

*Pb = ²⁰⁶Pb + ²⁰⁷Pb + ²⁰⁸Pb

**인증된 원소의 회수율 및 인증되지 않은 원소의 첨가.

안정성

ICP-MS를 이용한 해수 분석에서 가장 큰 어려움 중 하나는 기기의 안정성을 장기간 유지하는 것입니다. 해수는 염도와 총 용존 고형물(TDS) 수준이 높아 시료 주입 시스템, 콘 및 이온 광학 장치에 염분이 잘 침착되기 때문에 신호 변동, 감도 저하 및 백그라운드 노이즈 증가 문제가 생깁니다. 이러한 축적물이 쌓이면 장시간 작동 시 검량의 신뢰성이 떨어집니다. 잦은 청소와 최적화된 행굼으로 이러한 영향을 완화할 수 있지만 가동 중단 시간도 동시에 길어집니다. 따라서 기기의 안정성은 높은 처리량의 시료 분석에 필수적입니다.

본 연구에서는 희석하지 않은 해수를 100회 연속 주입하여 9500 ICP-MS의 안정성을 테스트했습니다. 내부 표준물질(5ppb)을 온라인으로 첨가하였고, 실행 전 과정에 걸쳐 회수율을 모니터링했습니다. CCV 표준물질(대부분의 분석물질은 2ppb, Hg는 0.2ppb)을 10개 시료마다 측정했습니다.

그림 1은 전체 배치 실행 동안 AHM 및 에어 셀 모드에서 얻어진 ISTD 회수율(Li, Sc, Ge, Y, In, Bi)을 보여줍니다. 모든 회수율은 80-120% 범위 내에 있었으며, 이는 7시간 동안 변동이 거의 없었음을 나타냅니다.

그림 2는 CCV 회수율이 ±10% 이내로 EPA 200.8 기준을 충족함을 보여줍니다. 이러한 결과는 9500 ICP-MS가 희석하지 않은 해수 시료를 장시간 분석할 때 탁월한 매트릭스 내성과 신뢰할 수 있는 정량 분석 기능을 제공한다는 사실을 보여줍니다.

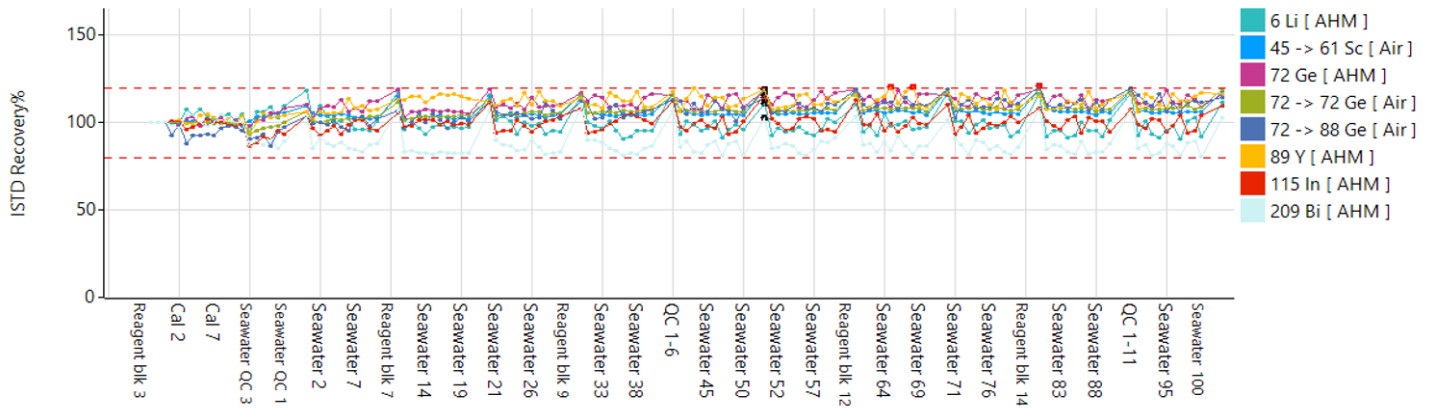


그림 1. 희석하지 않은 해수 시료를 100회 주입하는 동안 ISTD의 안정성.

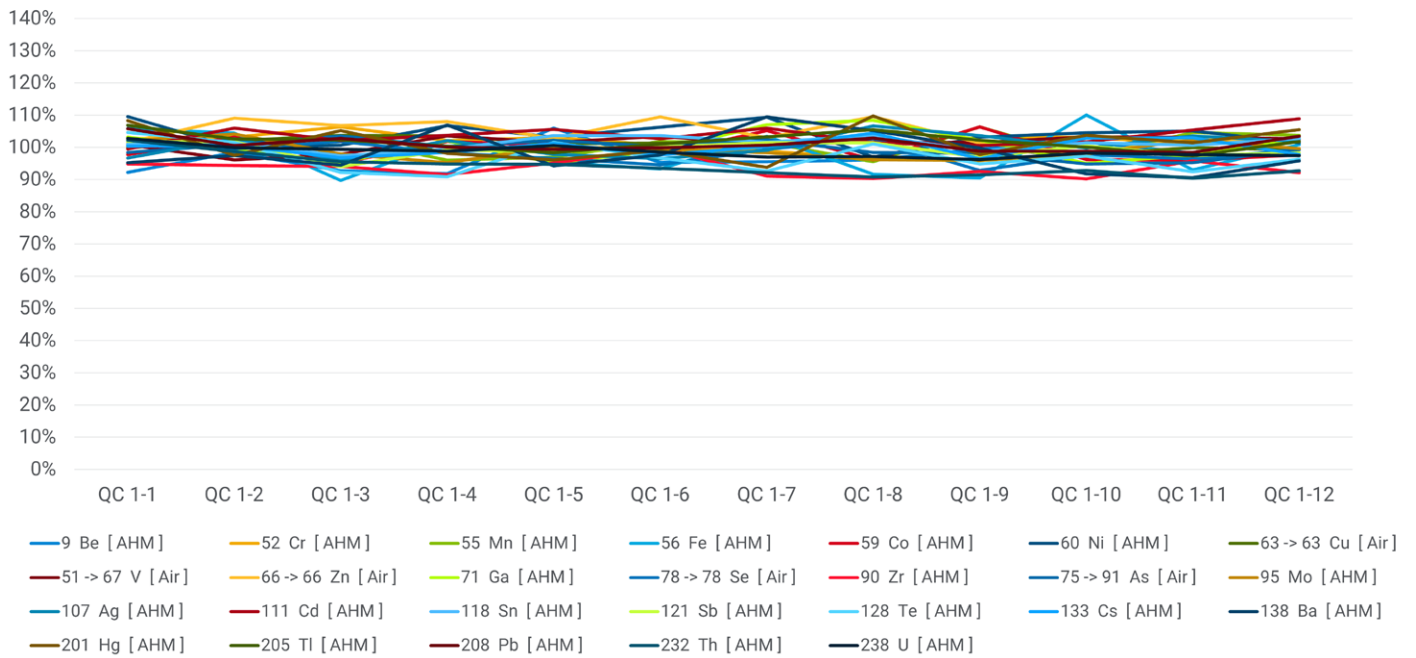


그림 2. 실제 해수 시료의 100회 연속 측정에서 얻은 CCV 회수율.

결론

ICP-MS를 이용한 전통적인 해수 분석은 염도가 높은 복합 혼합물 효과를 해결하기 위해 희석 및 매트릭스 분리와 같은 광범위한 시료 전처리가 필요한 경우가 많습니다. 이러한 추가 단계는 처리 시간과 오염 위험을 모두 증가시킵니다. 본 연구에서 개발한 분석법은 온라인 역희석 방식을 이용하여 해수를 직접 분석함으로써 수동 전처리 과정을 없애고 신속한 대량 처리를 가능하게 합니다. 온라인 희석 모드에서 Agilent 9500 ICP-QQQ와 AVS MS를 사용한 워크플로를 구현한 결과, 26개 원소에 대해 ppt 수준의 MDL을 달성했으며, 우수한 정확도(CRM 및 첨가 시료에 대해 90-110% 회수율)와 130회 이상의 분석에서 장기적인 안정성을 보여 EPA 분석법 200.8 QC 요건을 충족했습니다.

9500 ICP-QQQ 분석법의 주요 장점:

- 효과적인 간섭 제거: 고급 가스 모드(AHM 및 에어 셀 모드)를 이용해 고염도 매트릭스에서 발생하는 다원자 종을 제어했습니다.
- 높은 처리량: 자동 온라인 희석 및 원활한 가스 전환을 통해 시료당 140초 만에 분석을 완료할 수 있었습니다.
- 견고한 안정성: 최적화된 린스 프로토콜을 통해 희석하지 않은 해수 시료 100회를 주입하는 7시간 동안의 실험 과정에서 일관된 ISTD 회수율과 기기 성능을 보였습니다.

이 워크플로는 빠르고 안정적이며 고품질의 해수 분석을 제공하므로 데이터 무결성을 저하시키지 않으면서 효율성을 극대화하려는 환경 모니터링 및 해양 연구 실험실에 이상적입니다.

참고 자료

1. Tagliabue, A.; Weber, T. Novel Insights into Ocean Trace Element Cycling from Biogeochemical Models, *Oceanography*, **2024**, Volume 37, 131–141
2. Jeandel, C.; Chase, Z.; Hatje, V. Marine Biogeochemistry of Trace Elements and Their Isotopes, *Elements*, **2018**, 14, 6
3. U.S. EPA. 1994. Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.4. Cincinnati, OH, <https://www.epa.gov/esam/epa-method-2008-determination-trace-elements-waters-and-wastes-inductively-coupled-plasma-mass> (accessed April 2026)
4. Dual-Cell System (DCS) and Advanced Helium Mode (AHM), 애질런트 발행물, [5994-8985EN](#)
5. Air Cell Mode of the Agilent 9500 ICP-QQQ with Dual-Cell System, 애질런트 발행물, [5994-8987EN](#)

이 응용 연구에 사용된 제품

애질런트 제품

제품 유형	설명	부품 번호
시료 주입 시스템	Quartz sample introduction system for 9500 ICP-MS	M5150-67107
	MicroMist nebulizer for 9500 ICP-MS	M5150-67024
인터페이스	ICP-MS sampler cone for 9500 ICP-MS, Ni tip with Cu base	M5150-67000
	Nickel skimmer cone for 9500 ICP-MS with u-lens	M5150-67005
	Extraction-Omega lens assembly, u-lens, stainless steel base	M5150-67022
튜브 키트	Easy-fit peristaltic-pump tubing, PVC, white/white, 1.02 mm id, for internal standard	5005-0020
	Easy-fit peristaltic-pump tubing, PVC, blue/orange, 0.25 mm id, for sample	5005-0021
	Easy-fit peristaltic-pump tubing, beige thermoplastic, yellow/blue, 1.52 mm id, for drain	5005-0022
	Sample loop for ADS 2/AVS MS, 0.25 mL, 1.00 mm id	5005-0420
	AVS MS preconfigured tubing kit for 9500 ICP-MS	M5171-67001
용기 키트	Diluent/carrier 6 L bottle kit, includes a 6 L can, GL45 StaySafe cap, fittings, and venting valve	5005-0435
	Diluent 2 L PFA bottle kit for ICP-MS, includes 2 L PFA bottle, GL45 StaySafe cap, fittings, and venting valve	5005-0436
	Waste container kit, includes a 10 L waste can, S60 StaySafe cap, fittings, and acid vapor filter	5005-0437
화학 표준물질	Internal standard mix	5183-4681
	Multi-element calibration standard 2A	8500-6940
	Zirconium (Zr) single element standard, 1000 µg/mL	ICP-040
	Molybdenum (Mo) single element standard, 1000 µg/mL	ICP-042
	Tin (Sn) single element standard, 1000 µg/mL	ICP-050
	Antimony (Sb) single element standard, 1000 µg/mL	5190-8244
	Tellurium (Te) single element standard, 1000 µg/mL	5190-8533
	Thorium (Th) single element standard, 1000 µg/mL	5190-8539

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

DE-012938

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
2026년 4월 8일, 한국에서 발행
5994-8988KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_jsca@agilent.com

