

## Agilent ICP-MS MassHunter를 사용한 2가 전하 이온 간섭의 보정 단순화

빠르고 자동화된  $M^{2+}$  보정 루틴으로 Zn, As 및 Se에 대한  
데이터 정확도 개선



### 저자

Tetsuo Kubota

Agilent Technologies, Inc.

### 서론

현재 거의 모든 사중극자 기반 ICP-MS 시스템은 충돌/반응 셀(CRC) 기술을 이용해 동중원소 간섭을 제어하며, 이 중에서 가장 널리 사용되는 기술 중 하나가 헬륨 충돌 모드(He 모드)입니다. He 모드에서는 운동 에너지 판별(KED)을 이용해 CRC에서 많은 분석물질 이온에 일반적으로 발생하는 동중원소 이온 간섭을 해결합니다. 그러나 KED는 몇 가지 중요한 원소에 영향을 미치는 2가 전하 이온 간섭( $M^{2+}$ )을 처리할 수 없기 때문에 수소( $H_2$ )와 같은 반응 셀 가스가 대신 사용되는 경우가 많습니다. 그러나 높은 수준의 시료 처리량을 유지하기 위해 많은 실험실에서는 가능하면 두 번째 셀 가스를 사용하지 않는 것을 선호합니다. 또한 일부 시설은 반응 가스와 관련된 안전 문제로 인해 실험실에서 사용할 수 있는 가스 종류에 제한이 따를 수 있습니다.

바륨(Ba) 및 희토류 원소(REE)는 2차 이온화 전위가 비교적 낮아 플라즈마에서 2가 전하 이온을 쉽게 형성합니다. 사중극자 질량 필터는 질량 대 전하비( $m/z$ )에 따라 이온을 분리하므로 이러한  $M^{2+}$  이온은 실제 질량의 절반으로 나타납니다. 따라서  $Ba^{2+}$  및 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd) 및 디스프로슘(Dy)의  $REE^{2+}$  이온은  $m/z$  65 및 82 사이로 나타나 아연(Zn), 비소(As) 및 셀레늄(Se)의 단일 전하 이온과 중첩될 수 있습니다. 예를 들어,  $^{150}Nd^{2+}$  및  $^{150}Sm^{2+}$ 은  $^{75}As^+$ 를 간섭하고  $^{156}Gd^{2+}$  및  $^{156}Dy^{2+}$ 는  $^{78}Se^+$ 를 간섭하며  $^{132}Ba^{2+}$ 는  $^{66}Zn^+$ 를 간섭할 수 있습니다.

대부분의  $M^{2+}$  이온은 상대적으로 강도가 낮으므로 문제가 되지 않습니다. 그러나 시료에 고농도의 Ba 또는 REE가 포함된 경우, 2가 전하 이온 간섭이 카운트 수에 상당한 기여를 하면서 위양성 결과가 보고될 수 있습니다. Ba, Nd, Sm, Gd 및 Dy의 동위원소를 모니터링하면 Zn, As 및 Se에서  $M^{2+}$  이온의 잠재적인 간섭을 추정하고 방정식을 이용해 보정할 수 있습니다. 그러나 이러한 타입의 2가 전하 이온 보정에는 여러 단계가 필요하고 설정하는데 시간이 많이 걸립니다. 단일 전하 이온을 사용하여 2가 전하 이온의 생성률을 추정하는 방법도 이온화 조건이 변하는 경우(예: 상이한 시료 매트릭스로 인해) 오류가 발생하기 쉽습니다. 따라서 2가 전하 이온을 직접 모니터링하는 자동화된 접근법으로 분석을 간소화하고 정확성을 향상시킬 수 있습니다.

### 간섭 보정 방정식

ICP-MS 기기에 사용되는 사중극자 질량 필터는 질량 대 전하비 ( $m/z$ )에 따라 이온을 분리합니다.  $^{66}\text{Zn}^+$  및  $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 의  $m/z$ 는 66으로 같기 때문에 사중극자 질량 필터로 이 둘을 구별할 수 없습니다. He 모드에서  $^{132}\text{Ba}^{2+}$  제거에 효과적이지 않지만  $m/z$  66에서  $^{132}\text{Ba}^{2+}$  기여의 강도를 계산할 수 있습니다. Ba는 여러 동위원소( $^{130}\text{Ba}$ ,  $^{132}\text{Ba}$ ,  $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{136}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  및  $^{138}\text{Ba}$ )를 가지고 있으며 이들은 모두 플라즈마에서 2가 전하 이온을 형성합니다. 2가 전하 이온의 생성률은 모든 동위원소에 대해 일정하므로  $M^{2+}$  이온은 단일 전하  $M^+$  이온과 동일한 자연 동위원소 존재비로 형성됩니다.  $^{135}\text{Ba}^{2+}$ 는  $m/z$  67.5에서 나타나므로 단일 전하 이온과 직접 중첩되지 않습니다. 동위원소 존재비를 바탕으로 ( $^{132}\text{Ba}$ :  $^{135}\text{Ba}$  = 0.1: 6.59),  $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 는  $^{135}\text{Ba}^{2+}$ 보다 0.0152배 더 적게 생성됩니다. 이 정보와 함께 그림 1a와 같이 보정 방정식을 사용하여  $^{135}\text{Ba}^{2+}$ 의 카운트와 알고있는 동위원소 존재비를 바탕으로  $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 의 카운트를 계산할 수 있습니다. 그런 다음 방정식을 적용하여  $^{66}\text{Zn}^+$ 에 미치는  $^{132}\text{Ba}^{2+}$ 의 기여도를 감소할 수 있습니다.

$^{66}\text{Zn}$ 에 대한 간섭 보정 방정식

$$\text{Mc}(66) = \text{M}(66) - \text{M}(67.5) \times 0.0152$$

(Mc(X)는 질량 X의 보정된 카운트이고 M(X)는 질량 X의 측정된 카운트입니다)

마찬가지로,  $^{75}\text{As}^+$  및  $^{78}\text{Se}^+$ 에 영향을 미치는 2가 전하 이온 간섭을 그림 1b 및 1c에 제공된 정보를 이용하여 계산하고 보정할 수 있습니다.  $^{75}\text{As}^+$ 의 경우,  $^{145}\text{Nd}^{2+}$  및  $^{147}\text{Sm}^{2+}$ 가 각각  $m/z$  72.5 및 73.5에서 측정됩니다.  $^{78}\text{Se}^+$ 의 경우,  $^{155}\text{Gd}^{2+}$  및  $^{163}\text{Dy}^{2+}$ 가 각각  $m/z$  77.5 및 81.5에서 측정됩니다.

$^{75}\text{As}$ 에 대한 간섭 보정 방정식

$$\text{Mc}(75) = \text{M}(75) - \text{M}(72.5) \times 0.6747 - \text{M}(73.5) \times 0.4923$$

$^{78}\text{Se}$ 에 대한 간섭 보정 방정식

$$\text{Mc}(78) = \text{M}(78) - \text{M}(77.5) \times 1.3841 - \text{M}(81.5) \times 0.0024$$

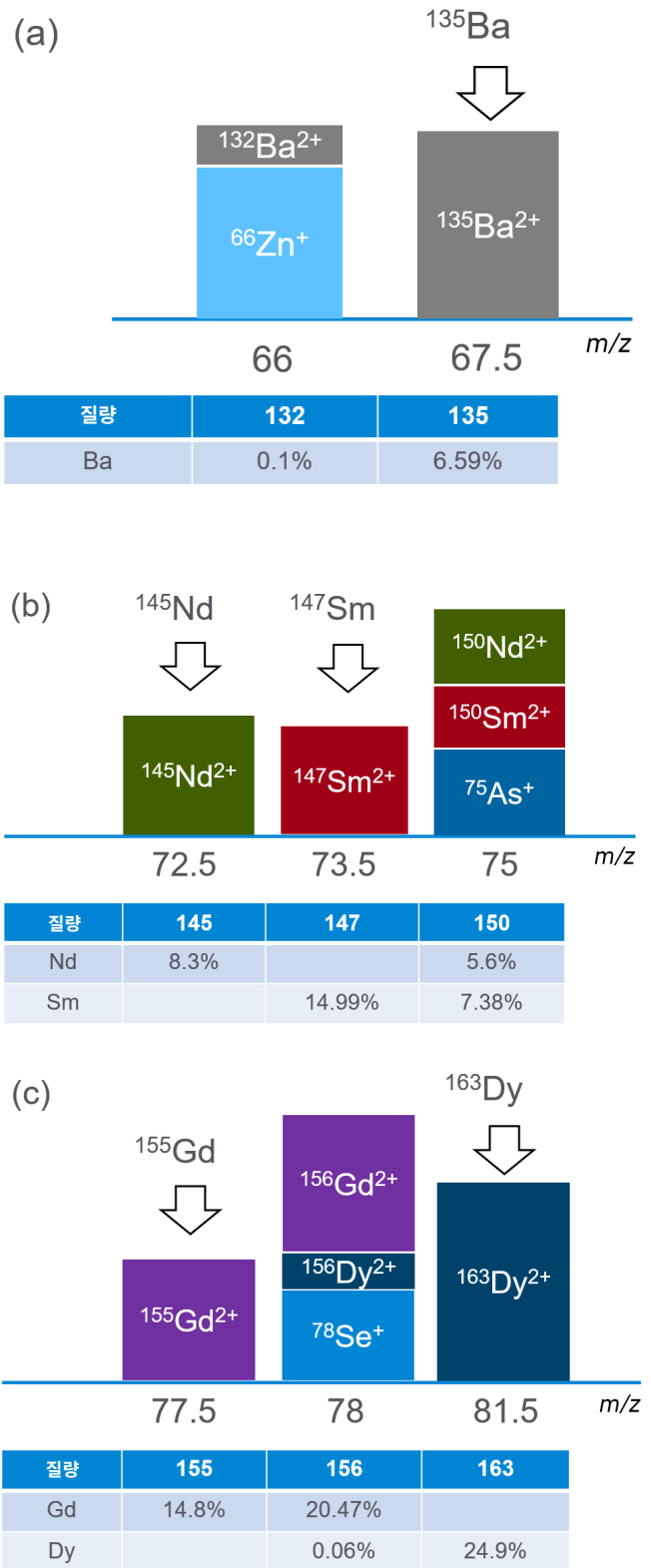


그림 1. (a)  $^{66}\text{Zn}$ , (b)  $^{75}\text{As}$  및 (c)  $^{78}\text{Se}$ 에 대한 2가 전하 이온 간섭과 (a) Ba, (b) Nd 및 Sm, 그리고 (c) Gd 및 Dy에 대한 상대적 동위원소 존재비를 나타낸 표

### 좁은 피크 모드

일반적으로 ICP-MS 측정에서 사중극자는 약 0.7u의 피크 폭으로 작동하므로 절반 질량의 피크(예:  $m/z$  67.5에서  $^{135}\text{Ba}^{2+}$ )는 인접 피크( $m/z$  67 및 68)의 “꼬리”와 중첩됩니다. Agilent ICP-MS 시스템에 사용되는 고성능 쌍극선형 사중극자를 통해 분석자는 소프트웨어에서 “좁은 피크 모드”를 사용하여 “+ 0.5u”를 선택할 수 있습니다. 이러한 설정은 피크 중첩 없이  $m/z = 67.5, 72.5, 73.5, 77.5$  및  $81.5$ 에서의 이온 측정을 지원합니다.

Agilent ICP-MS 시스템은 보다 높은 분해능 조건에서 높은 이온 전달을 제공하는 쌍극선형 사중극자를 사용합니다. 사중극자 성능은 Agilent ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 자동화된 “2가 전하 이온 보정” 도구와 결합됩니다. 이 도구를 사용하면 분석자가  $M^{2+}$  간섭 수준을 정기적으로 모니터링하고 데이터를 자동으로 보정할 수 있습니다.

### 실험

#### 기기 및 배치 설정

2가 전하 이온 보정은 ICP-MS MassHunter 버전 4.5(또는 그 이상) 소프트웨어 및 Advanced Acquisition 모듈과 함께 작동하는 Agilent 7800 ICP-MS 및 Agilent 7900 ICP-MS에 적합합니다. ICP-MS MassHunter에서 새로운 분석법을 설정할 때 Method Wizard를 이용하면 일련의 질문과 옵션을 따라가며 간단하게 작업을 마칠 수 있습니다.

이 연구에서는 표준 시료 주입 시스템이 장착된 7800 ICP-MS를 사용했습니다.  $M^{2+}$  보정을 위한 모든 분석법 배치 파라미터와 설정은 Method Wizard에서 “REE $^{2+}$  Correction”을 선택하여 자동으로 지정했습니다. 소프트웨어가 그림 2 및 3과 같이 자동으로 좁은 피크 모드인 +0.5u와 보정 방정식을 적용했습니다.

Tune Mode		#1: No Gas	#2: He			
Quick Scan		<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>			
Stabilization Time [sec]		0	5			
Resolution		Standard	Narrow Peak			
Mass	Element Name	Monitor	+0.5 u	IntegTime /Mass [sec]	+0.5 u	IntegTime /Mass [sec]
66	Zn	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input type="checkbox"/>	1.0000
67		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0000
72	Ge	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0.5000	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0000
73		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0000
75	As	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input type="checkbox"/>	1.0000
77		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input checked="" type="checkbox"/>	3.0000
78	Se	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input type="checkbox"/>	3.0000
81		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N/A	<input checked="" type="checkbox"/>	3.0000

그림 2. 좁은 피크 모드 및 +0.5u의 자동 설정을 보여주는 ICP-MS MassHunter 스크린샷

데이터 수집 후 Zn, As 및 Se와 관련된 보정 방정식이 배치 결과에 자동으로 적용되었습니다.

Batch Table: FullQuant		Sample Type: <All>	Analyte: 78 Se [He]				
<b>Correction Equation(s)</b> 66 Zn [He]: $Mc(66) = M(66) * 1.0000 - M(67.5) * 0.0152$ 75 As [He]: $Mc(75) = M(75) * 1.0000 - M(72.5) * 0.6747 - M(73.5) * 0.4923$ 78 Se [He]: $Mc(78) = M(78) * 1.0000 - M(77.5) * 1.3831 - M(81.5) * 0.0024$							
FullQuant	Rjct	Type	Sample Name	CPS	CPS RSD	CPS	CPS RSD
1	<input type="checkbox"/>	Sample	water1	8005.11	0.2	266.67	0.0
2	<input type="checkbox"/>	Sample	water2	8008.78	0.2	266.67	0.0

그림 3. Zn, As 및 Se에 대한 보정 방정식의 자동 적용을 보여주는 ICP-MS MassHunter 스크린샷

#### 좁은 피크 모드에서 피크 분해능

그림 4에서 볼 수 있듯이 좁은 피크 모드에서 전체 질량과 절반 질량의 피크가 명확하게 분리됩니다. 우수한 피크 분해능으로 피크 중첩 없이 요구되는 모든  $m/z$  설정에서 이온을 측정할 수 있습니다.

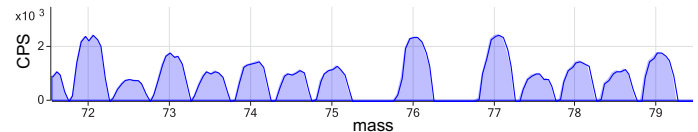


그림 4. 좁은 피크 모드에서 피크의 모양과 분리를 보여주는 ICP-MS 질량 스펙트럼

#### 2가 전하 이온 보정 모드 평가

$M^{2+}$  이온이 있는 상태에서 Zn, As 및 Se 분석에 2가 전하 이온 보정 모드를 사용했을 때의 성능을 테스트하기 위해 보정을 적용했을 경우와 적용하지 않았을 경우의 데이터를 수집했습니다. 7800 ICP-MS 작동 파라미터를 표 1에 나타냈습니다.

표 1. ICP-MS 작동 파라미터

파라미터	$M^{2+}$ 보정 미적용	$M^{2+}$ 보정 적용
플라즈마 모드	범용	
렌즈(V)	자동 조정	
헬륨 셀 가스 유속(mL/분)	4.3	
분해능	표준	좁은 피크

## 시료 전처리

전자(EL) 등급 HNO<sub>3</sub> 와 Zn, As, Se, Ba, Nd, Sm, Gd 및 Dy의 1,000mg/L 단일 원소 표준물질을 일본의 Kanto Chemicals에서 구입했습니다. Zn, As 및 Se에 대해 0, 0.1, 1, 5 및 10ppb의 5 포인트 검량 표준물질을 준비했습니다. M<sup>2+</sup> 중첩이 발생하는 일반적인 시료 타입에서 분석물질과 매트릭스 원소의 상대적 농도를 재현하기 위해 3개 세트의 스파이킹 시료를 전처리했습니다. Ba는 5ppb Zn 표준 용액에 0, 50, 500 및 5000ppb로 스파이킹했습니다. 5ppb As 표준물질은 Nd 및 Sm과 함께 0, 0.5, 5 및 50ppb로 스파이킹했습니다. Gd 및 Dy는 5ppb Se 표준 용액에 0, 0.5, 1 및 5ppb로 첨가했습니다. 10ppm <sup>6</sup>Li, Sc, Ge, Y, In, Tb 및 Bi를 포함한 애질런트 내부 표준물질(ISTD) 혼합물(제품 번호 5183-4681)을 1ppm으로 희석했습니다. ISTD 용액은 온라인 혼합 커넥터를 사용하여 스파이킹된 시료와 혼합했습니다. 모든 블랭크, 표준물질 및 시료에는 1% HNO<sub>3</sub>가 포함되었습니다.

## 결과 및 토의

### Zn, As 및 Se에 대한 M<sup>2+</sup> 간섭

Zn, As 및 Se는 2가 전하 이온 보정을 사용 및 사용하지 않고 Ba 및 REE를 포함하는 스파이킹 시료에서 측정했습니다. Zn, As 및 Se에 대한 스파이크 회수율 결과를 각각 그림 5 ~ 7에 나타냈습니다.

그림 5는 2가 전하 이온 보정을 사용 및 사용하지 않았을 때 최대 500ppb의 Ba 존재 하에서 Zn(± 10%)에 대해 우수한 회수율 결과를 보여줍니다. 이러한 결과는 이러한 농도 수준에서 플라즈마에 2가 전하 Ba 이온이 거의 형성되지 않았음을 보여줍니다. 그러나, 보정하지 않았을 때 5000ppb Ba 스파이크 농도에서 <sup>132</sup>Ba<sup>2+</sup>가 <sup>66</sup>Zn에 상당한 간섭을 일으켰습니다. 이는 Zn의 스파이크 회수율이 130%인 것으로 알 수 있습니다. 자동화된 2가 전하 이온 보정 루틴을 사용하여 5000ppb Ba 매트릭스에서 Zn에 대해 우수한 정확성을 얻었습니다. 96%의 회수율 결과가 보정 방법의 효과가 우수함을 보여줍니다.

Zn 5ppb + Ba 스파이크

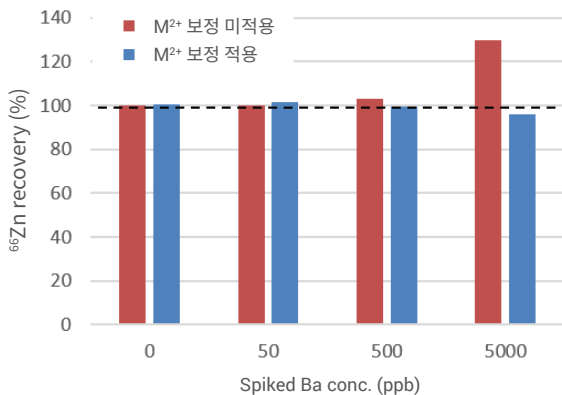


그림 5. 2가 전하 이온 보정을 적용했을 때(빨간색 막대)와 2가 전하 이온 보정을 적용하지 않았을 때(파란색 막대)의 <sup>66</sup>Zn 회수율 결과

그림 6에서 볼 수 있듯이 보정이 없으면 Nd 및 Sm의 50ppb 스파이크가 As에 간섭을 일으켜 예상보다 높은 결과(148%)가 얻어졌습니다. 2가 전하 이온 보정을 적용하여 정확한 As 측정 결과를 얻었습니다(회수율 106%).

As 5ppb + Nd 및 Sm 스파이크

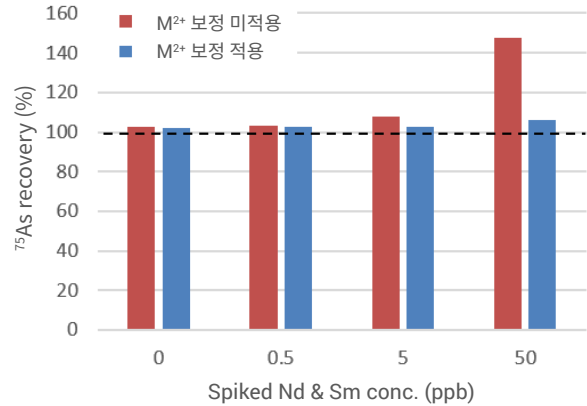


그림 6. 2가 전하 이온 보정을 적용했을 때(빨간색 막대)와 2가 전하 이온 보정을 적용하지 않았을 때(파란색 막대)의 <sup>75</sup>As 회수율 결과

Se 측정 정확성은 그림 7과 같이 상대적으로 낮은 농도의 Gd 및 Dy 영향을 받습니다. 보정이 없을 때는 5ppb의 Gd 및 Dy가 있는 상태에서 5ppb Se에 대해 낮은 정확성(회수율 215%)이 얻어졌습니다. 그러나 2가 전하 이온 보정을 적용했을 때는 Se에 우수한 정확성을 얻었습니다(회수율 107%).

Se 5ppb = Gd 및 Dy 스파이크

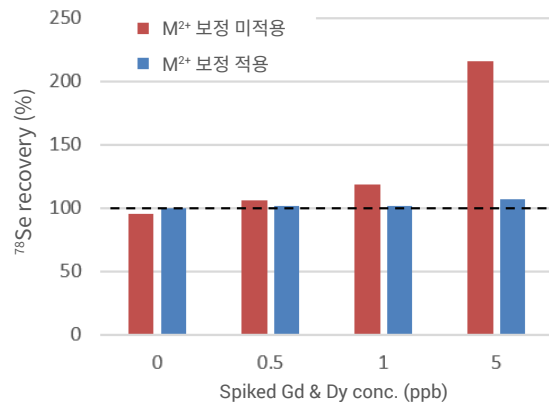


그림 7. 2가 전하 이온 보정을 적용했을 때(빨간색 막대)와 2가 전하 이온 보정을 적용하지 않았을 때(파란색 막대)의 <sup>78</sup>Se 회수율 결과

Ba/REE 매트릭스 원소가 있는 상태에서 Zn, As 및 Se에 대해 우수한 스파이크 회수율을 얻었습니다. 이는 ICP-MS MassHunter의 2가 전하 이온 보정 기능이 이러한 측정의 정확성을 향상시켰다는 사실을 명확하게 보여줍니다. 이 연구는 또한 상당한 M<sup>2+</sup> 기여로 이어진 각 매트릭스 원소 농도가 Ba(5000ppb), Nd 및 Sm(50ppb), Gd 및 Dy(5ppb)에 대해 서로 달랐음을 보여줍니다. 2가 전하 간섭의 영향은 동위원소 존재비, 그리고 단일 전하 분석물질과 2가 전하 간섭물질 간의 감도 차이에 따라 달라집니다.

## 결론

이 연구에서는 Agilent 7800 또는 7900 ICP-MS 및 ICP-MS MassHunter 소프트웨어를 사용하여 2가 전하 이온 간섭을 보정하는 간단한 방법을 설명했습니다. Ba 또는 REE로 인한 M<sup>2+</sup> 이온 간섭은 Zn, As 및 Se의 정확한 측정에 영향을 미쳐 보고 결과에 오류를 일으킬 수 있습니다. ICP-MS MassHunter의 Method Wizard에서 “REE<sup>2+</sup> Correction”을 선택하면 M<sup>2+</sup> 간섭을 유발하기에 충분한 Ba 또는 REE를 포함할 수 있는 미지 시료를 실시간으로 보정할 수 있습니다.

7800 ICP-MS를 사용하여 다양한 농도의 잠재적 간섭물질을 포함하는 일련의 시료에서 Zn, As 및 Se를 측정했습니다. 2가 전하 이온 보정 분석법은 M<sup>2+</sup> 간섭 수준을 측정하고 데이터를 자동으로 보정합니다. 이 방법의 효과는 모든 매트릭스 시료에서 Zn, As 및 Se에 대한 회수율이 우수했다는 사실로 입증됩니다.

표준 보정 방정식을 정의하고 업데이트하기 위한 일련의 수작업 대신 Agilent ICP-MS 사용자는 ICP-MS MassHunter의 2가 전하 이온 보정 도구만 사용하면 됩니다. 2가 전하 이온 보정 기능은 M<sup>2+</sup> 간섭 보정 프로세스를 완전히 자동화함으로써 잠재적인 분석법 오류를 줄여 작업자 시간을 절약하고 데이터 품질을 개선합니다.

## 추가 정보

2가 전하 이온 보정을 위해서는 다음 옵션이 필요합니다.

- Agilent 7800 ICP-MS 또는 Agilent 7900 ICP-MS
- 7800 또는 7900용 ICP-MS MassHunter
- 7800 및 7900용 Advanced Acquisition 소프트웨어 (제품 번호 G5713A)

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

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
2019년 11월 21일, 한국에서 인쇄  
5994-1435KO

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)