

Agilent 7200 시리즈 GC/Q-TOF 시스템을 사용하여 에어로졸 입자의 준휘발성 유기 화합물(SVOC) 스크리닝

응용 자료

환경

저자

Tingting Xu 및 Xiang Li
중국 상하이
푸단 대학

Shifen Xu
Agilent Technologies(Shanghai)사
중국 상하이

Kai Chen
Agilent Technologies사
캘리포니아주 산타클라라

개요

에어로졸 입자에서 흡수된 유기 화합물 조성은 에어로졸에 근거한 공기 오염 연구와 관련하여 중요한 실마리를 제공할 수 있습니다. Agilent MassHunter 소프트웨어 도구와 함께 Agilent 7200 시리즈 Accurate Mass GC/Q TOF MS의 전체 수집(full acquisition) 전자 이온화(electron ionization; EI) 모드를 사용하면 비표적 워크플로를 통해 복잡한 입자 추출 시 매우 다양한 화합물을 스크리닝할 수 있습니다. EI-MS/MS 기능은 product ion 조각의 정확한 질량을 기반으로 알 수 없는 화합물의 구조를 연구하는 데 사용되었습니다.



Agilent Technologies

소개

준휘발성 유기 화합물(SVOC)은 광범위한 분자 구조를 보이고 에어로졸 입자의 형성 및 에어로졸 입자가 미치는 건강 관련 영향과 상관 관계가 있습니다. 미세 에어로졸 입자로 인한 오염에 대해 지속적으로 증가하고 있는 관심과 흡수되는 유기 화합물 다양화에 따라, SVOC 스크리닝은 데이터 분석에 뛰어난 선별성, 감도 및 비표적 워크플로를 요구하는 더욱 까다롭고 복잡한 작업이 되어 가고 있습니다.

Quadrupole Time-of-Flight(Q-TOF) 질량 분석법을 사용한 에어로졸 입자의 유기물 함량 분석에 대한 정확한 질량 접근 방식은 보다 신뢰할 수 있는 식별 기능을 제공하고 실제로 SVOC를 무제한으로 동시에 스크리닝할 수 있습니다. 또한 복잡한 에어로졸 입자 추출 시 표적 화합물 및 알 수 없는 화합물을 스크리닝 및 확인하는 데 사용할 수 있는 이상적인 분석 도구를 제공합니다.

본 응용 자료에서는 고분해능 Agilent 7200 시리즈 GC/Q-TOF 시스템을 사용해 에어로졸 입자에서 흡수되는 SVOC에 대한 비표적 스크리닝 워크플로를 보여 줍니다. 화합물 검색 결과는 NIST 명목(nominal) 질량 스펙트럼 라이브러리를 기준으로 검색한 deconvoluted 질량 스펙트럼을 사용해 얻었습니다. 분자 이온 또는 조각 이온의 정확한 질량은 화합물 공식을 확인하는 데 사용되었습니다. 또한 MS/MS 모드에서 GC/Q-TOF 시스템을 조작해 알 수 없는 화합물의 구조를 조사할 수 있다는 추가 이점이 있습니다.

실험

기기

본 연구는 Agilent 7200A Q-TOF 시스템에 결합된 Agilent 7890B GC 시스템을 사용해 수행되었습니다. 기기 구성은 그림 1에 표시되어 있으며 기기 조건은 표 1에 나와 있습니다. GC 분석을 통해 애질런트 농약 및 환경 오염물질(P&EP) MRM 데이터베이스 3.0(p/n 9250AA)에 포함된 일정한 유속의 Midcolumn Backflush 전체 스크리닝 방법으로 Retention Time Locking(RTL)을 가능하게 합니다.

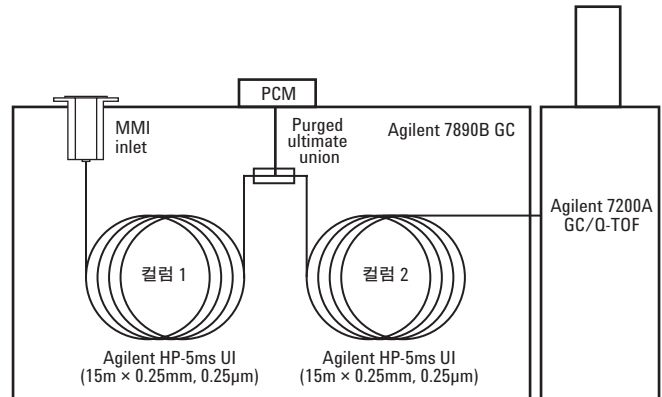


그림 1. Midcolumn Backflush를 보여주는 Agilent 7200 GC/Q-TOF 시스템 Agilent 7890B GC가 Agilent 7200A Q-TOF에 결합되었습니다

표 1. Agilent 7890B GC 및 Agilent 7200A GC/Q-TOF 질량 분석기의 조건

GC 조건	
컬럼	Agilent HP-5ms UI, 15m x 0.25mm, 0.25µm 필름(각각 2개)
운반 가스	헬륨
컬럼 1 흐름	1.0mL/분
컬럼 2 흐름	1.2mL/분
주입 온도	280°C
주입 모드	Splitless
주입량	2µL
오븐 온도 프로그램	1분간 60°C 40°C/분 ~ 120°C, 0분 5°C/분 ~ 310°C, 10분
분석 시간	50.5분
Backflush	5분(분석 후 시간)
이송 라인 온도	310 °C
Q-TOF MS 조건	
이온화 모드	EI
소스 온도	300 °C
Quadrupole 온도	180 °C
질량 범위	50 ~ 500m/z
스펙트럼 수집 속도	5 Hz, 중심 및 프로파일 모드 둘 다에서 수집

시료 준비

에어로졸 입자(PM2.5)는 300L/분의 유속에서 시료 채취기 (중국 광저우)를 사용해 석영 섬유 필터(QFF, Whatman, 5인치 × 8인치)에서 수집되었습니다. QFF는 시료 채취 전/후에 온도와 습도가 제어되는 무균실에서 20°C 및 40%의 상대 습도에서 24시간 동안 안정화되었습니다. 각 QFF의 입자 질량은 감도가 0.001mg인 전자 미량 천칭(electronic microbalance)(미국 일리노이주 Sartorius사)으로 확인하였습니다. 필터(절반)는 70°C에서 48시간 동안 50mL의 디클로로메탄/헥산(1:1, v/v)이 포함된 속슬렛(Soxhlet)으로 추출되었습니다. 추출물은 필터 장치로 필터링되었습니다. 추출물은 회전증발기로 농축된 후 용매를 n-hexane(노말 헥산)으로 교환해 순수 N₂ 스트림에서 2mL로 추가 농축되었습니다.

데이터 분석

데이터는 Agilent MassHunter 정량 분석 소프트웨어(B.07.01)에서 Unknowns Analysis 도구를 사용해 크로마토그래피 피크 deconvolution으로 처리되었고 그 다음에 NIST 14 질량 스펙트럼 라이브러리와 비교해 화합물을 식별했습니다. deconvoluted 피크의 특성은 MassHunter 정성 분석 소프트웨어(B.07.01)에서 정확한 질량 정보와 정확한 질량 도구를 사용해 추가로 확인할 수 있습니다.

Molecular Structure Correlator(MSC) 소프트웨어가 시험적으로 식별된 화합물의 구조를 추가로 연구하는데 사용되었습니다.

결과 및 토의

크로마토그래피 피크 deconvolution 및 라이브러리 검색

데이터는 Unknowns Analysis 소프트웨어에서 100ppm(parts per million)의 정확한 질량 Extraction Window 설정과 50~200의 가변적 머무름 시간대 크기 요소로 크로마토그래피 피크 deconvolution을 사용해 처리되어 가장 많은 성분을 찾았습니다(그림 2). Match Factor 점수가 50보다 큰 NIST 라이브러리와 비교를 통해 알칸, 호판, 케톤, 다환 방향족 탄화수소(PAH), 산화된 다환 방향족 탄화수소(O-PAH), 에스테르 및 헤테로고리 화합물을 비롯하여 약 2,600가지 성분을 식별했습니다. Molecular Formula Generator 및 Formula Calculator 도구는 deconvolution으로 찾은 각 화합물의 특성을 확인하는 데 사용되었습니다. PAH 및 O-PAH의 스크리닝 결과는 다음 텍스트에 예로 나옵니다(그림 3과 4). 다른 화합물질 그룹에 대한 스크리닝에도 유사한 워크플로를 적용할 수 있습니다.

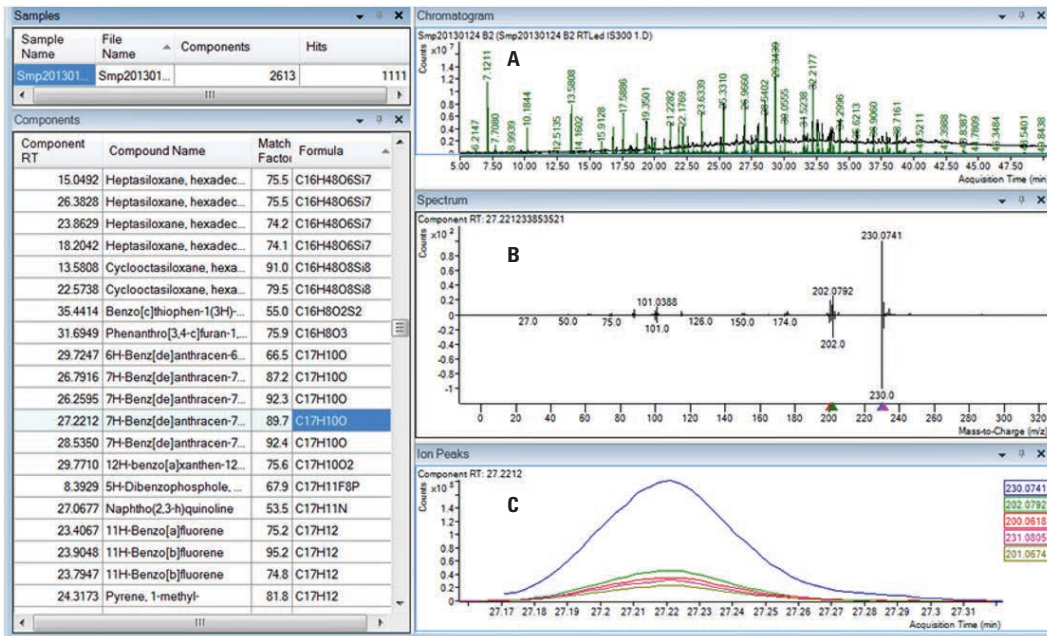


그림 2. Unknowns Analysis 소프트웨어는 크로마토그램 deconvolution을 수행하는 데 사용되었습니다. 총 이온 크로마토그램(TIC)(A), 성분의 Mirror Plot 및 라이브러리 검색 결과 수 스펙트럼(B)과 성분(C)의 중첩된 추출 이온 크로마토그램(EIC)이 표시되어 있습니다.

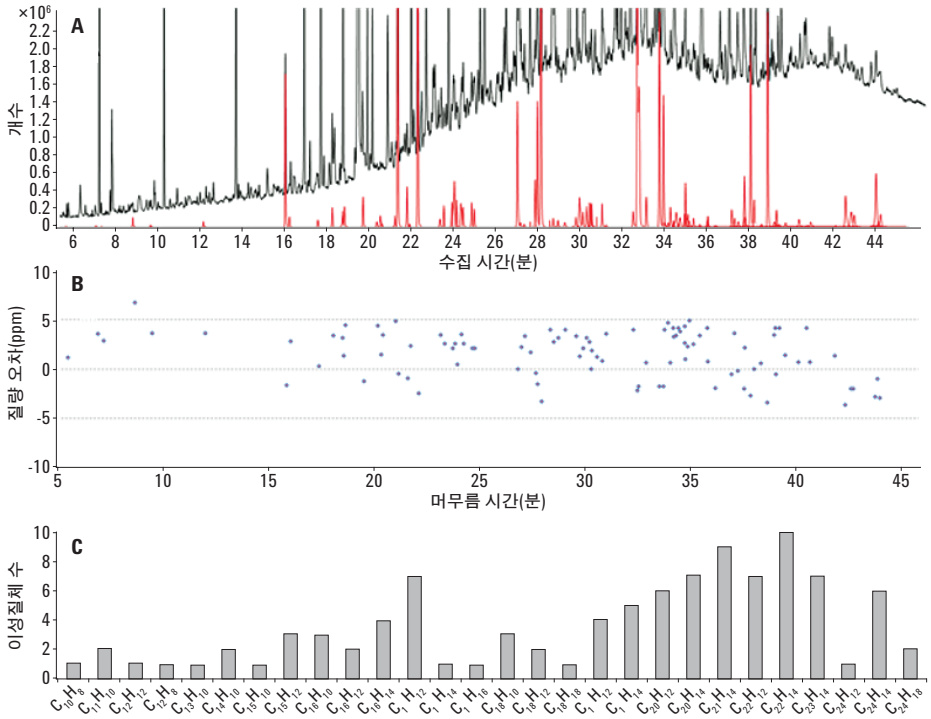


그림 3. PAH의 스크리닝 결과 크로마토그램(A)에서는 TIC(검은색) 및 식별된 PAH(빨간색)의 성분 프로파일과 겹치고, Formula Calculator로 계산한 식별된 PAH의 분자 이온에 대한 질량 오차가 B에 표시되어 있으며 화학식 분포가 C에 표시되어 있습니다

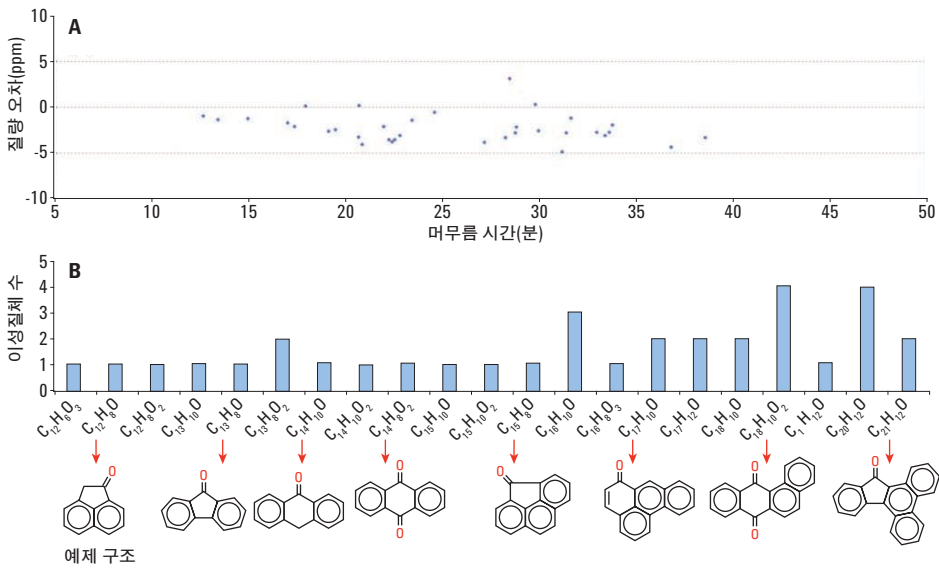


그림 4. 정확한 질량 정보를 사용하여 O-PAH 확인 Formula Calculator를 사용해 계산된, 식별된 O-PAH의 분자 이온 질량 오차가 A에 표시되어 있으며, 화학식 분포 및 예제 구조가 B에 표시되어 있습니다

PAH 및 O-PAH 식별

Unknowns Analysis를 통해 그림 3에 표시된 것처럼 분리되지 않은 복잡한 혼합물에서 동시 용리된 많은 수의 PAH를 식별할 수 있었습니다. 또한 정확한 질량 정보가 5ppm 미만의 질량 오차로 약 100가지 PAH를 확인하는 데 사용되었습니다. P&EP MRM 데이터베이스에는 여러 PAH에 대한 머무름 시간(RT)이 포함되어 있으며 검색 결과를 추가로 확인하는 데 사용되었습니다. 데이터베이스와 시료 간의 RT 차이는 모두 0.03분의 범위 내에 있었습니다. 또한, 양호한 RT 일치로 정확한 질량 정보를 확인 도구로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었습니다. 화학식 분포는 에어로졸 입자 추출 시 10~28개의 탄소 수를 가진 광범위한 PAH를 보여 줍니다.

마찬가지로, 정확한 질량 정보에서 확인된 34가지 성분과 함께 O-PAH 역시 에어로졸 입자의 추출물에서 식별되었습니다. 그림 4는 식별된 모든 O-PAH의 질량 오차와 화학식 분포를 나타냅니다. 그림 4에는 일반적인 몇 가지 O-PAH 구조도 표시되어 있습니다.

MS/MS에서 제안된 알 수 없는 화합물의 구조

크로마토그래피 피크 deconvolution은 그림 5에 표시된 것처럼 알 수 없는 화합물을 발견할 수 없었습니다. NIST 라이브러리에서 이 스펙트럼에 대해 가장 근접한 일치 항목은 $C_{14}H_8N_2O$ 의 화학식을 가진 anthra[1,9-cd]pyrazol-6(2H)-1 이었습니다. 그러나 분자 이온의 오차가 48.62ppm이기 때문에 이러한 잠정적인 일치는 질량 정확도만을 기반으로 쉽게 배제할 수 있습니다. 이는 단위 질량 기기에 비해 Q-TOF에서 얻은 정확한 질량 데이터의 이점을 두드러지게 보여줍니다.

정확한 질량 정보를 사용하여 이 알 수 없는 화합물에 대해 제안된 화학식은 $C_{15}H_8O_2$ 였으며 질량 오차는 2.83ppm 이었습니다. 그러나 이 화학식을 사용하는 화합물이 NIST MS 라이브러리에 없습니다. 7200 GC/Q-TOF의 다른 이점 중 하나는 알 수 없는 물질의 구조적 설명에 매우 중요한 정확한 질량 MS/MS 실험을 수행할 수 있다는 점입니다.

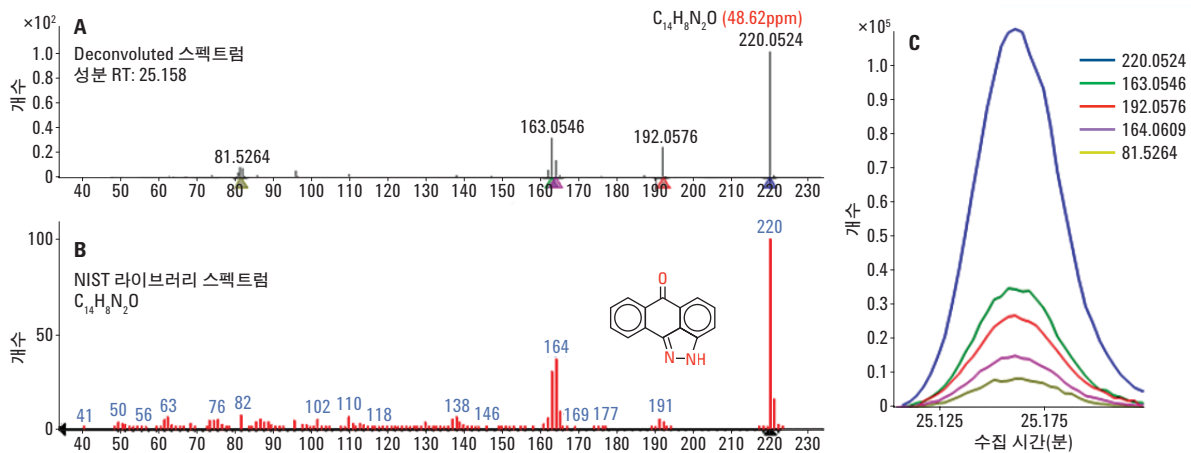


그림 5. 알려지지 않은 화합물과 잠정적인 NIST 라이브러리 매치 간의 질량 스펙트럼 비교(A,B) deconvoluted 이온(C)의 공동 용리 프로파일은 이러한 이온 모두가 동일한 성분에 속해 있음을 확인합니다. 그러나 분자 이온의 오차가 48.62ppm이기 때문에 이러한 화합물은 질량 정확도만을 기반으로 쉽게 배제할 수 있습니다

그림 6은 알 수 없는 화합물의 구조를 제안하기 위해 정확한 질량 조각과 함께 MS/MS 모드를 사용하는 워크플로를 보여줍니다. Formula Generator 도구는 분자 및 주요 조각 이온에 정확한 실험식을 할당하는 데 사용되었습니다. 알 수 없는 화합물의 구조를 제안하기 위해 스펙트럼을 Molecular Structure Correlator(MSC) 소프트웨어에 CEF

파일로 가져왔으며 MSC에서는 ChemSpider 데이터베이스를 검색해 가능한 모든 구조적 이성질체를 찾았습니다. 이러한 유형의 확인이 완전히 확실하지는 않지만 잠정적으로 식별된 O-PAH를 추가로 확인합니다. 그림 7은 MSC 소프트웨어에 나열된 조각을 기반으로 제안된 fragmentation pathway를 보여줍니다.

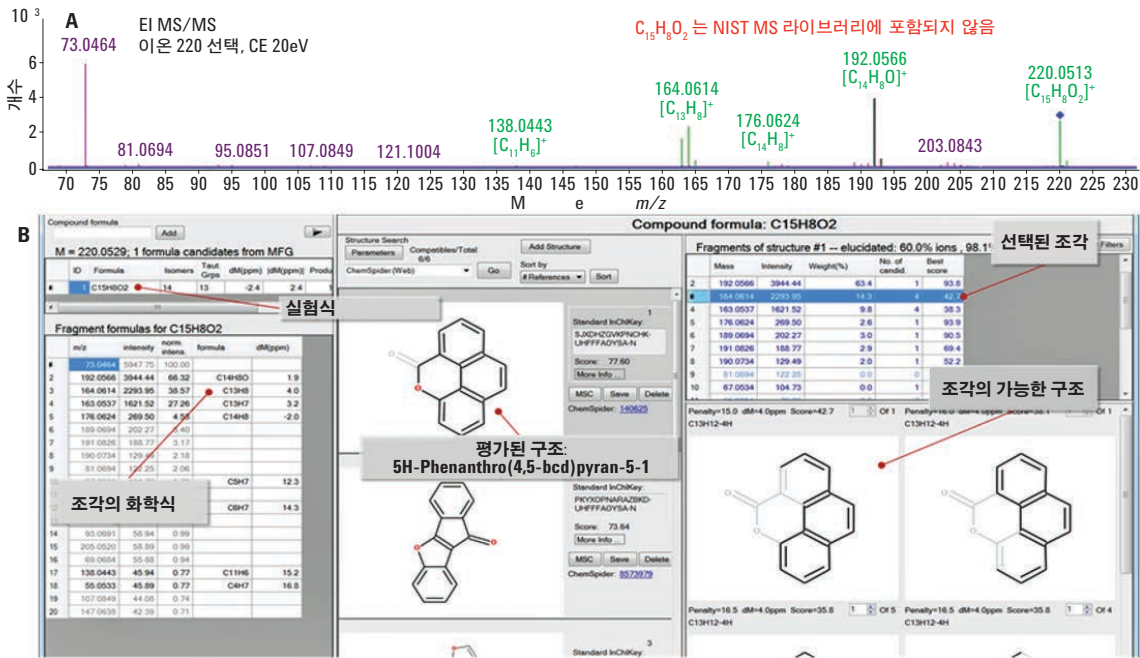


그림 6. MSC 소프트웨어(B)에서 실험식 $C_{15}H_8O_2$ 와 함께 Formula Generator 도구(A) 및 구조 설명 결과를 사용해 MS/MS 스펙트럼에서 생성된 실험식. 각 조각 이온은 제안된 화학식을 생성하기 위해 분석해야 하는 결합 수를 기반으로 한 손해와 함께 제안된 화학식에 해당하는 질량 오차를 기반으로 순위가 결정되었습니다

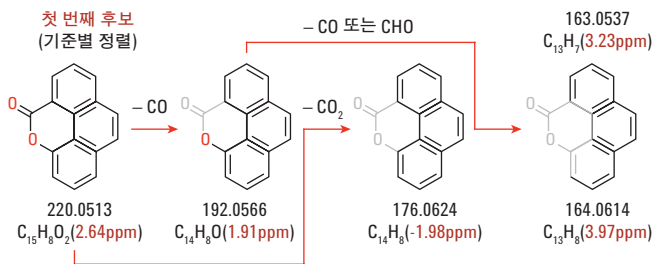


그림 7. MSC 소프트웨어에 나열된 조각을 기반으로 한 $C_{15}H_8O_2$ 후보의 Fragmentation pathway

결과

정확한 질량 정보, 전체 스펙트럼 모드에서의 높은 감도 및 MS/MS 기능과 같은 Agilent 7200 GC/Q-TOF의 여러 기능을 사용해 에어로졸 입자에서 흡수된 SVOC 화합물에 대한 연구가 크게 개선될 수 있습니다. deconvolution, 자동 Fragment Formula Annotation 및 구조 설명과 같은 Agilent MassHunter 소프트웨어의 기능을 사용해 SVOC 스크리닝 시 비표적 접근 방식을 활용할 수 있습니다. 또한 라이브러리 검색에서 화합물 확인 및 알 수 없는 화합물에 대한 구조 제안 역시 중요한 조사 도구입니다.

참조 문헌

1. U. Pöschl. "Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects(대기 에어로졸: 조성, 변화, 기후 및 건강에 주는 영향)" *Angew Chem. Int.*, Ed. **44**, 7520-7540 (2005).
2. L.B. Liu, *et al.* "Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates:(대기 부유물에서의 다환 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)의 분석방법의 개발:) A review" *J. Environ. Sci. (China)*, **19**, 1-11 (2007).

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트의 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹 사이트 (www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

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 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2016

2016년 2월 9일 한국에서 인쇄됨

5991-5899KO

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



Agilent Technologies