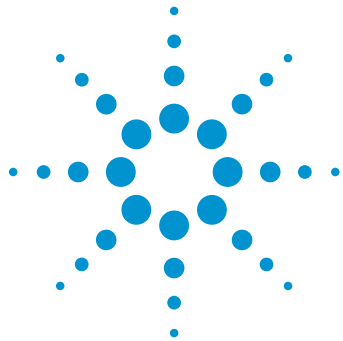




고감도 UHPLC-Triple Quadrupole 시스템에서 최적화된 MS 주기 시간을 이용한 물 속의 개인위생용품 (PPCP) 검출 처리량 향상

응용 자료

환경

저자

Behrooz Zekavat, Thomas Glauner,
Craig Marvin, André Santos,
Tarun Anumol, and
Jerry Zweigenbaum
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA

서론

약품 및 개인위생용품(PPCP)은 지표수를 오염시킵니다. 지표수에 PPCP가 존재하면 야생 동물에 부정적인 영향을 미치게 됩니다. 미량의 PPCP는 액체 크로마토그래피/탠덤 질량 분석(LC/MS/MS) 전에 시간이 많이 소요되는 SPE를 사용해야 하기 때문에 높은 처리량의 화합물을 분석하기에 까다롭습니다. 게다가 PPCP는 화합물 유형과 화학적 속성이 매우 다양합니다. 따라서 높은 처리량의 종합적인 분석을 위해서는 양이온화 및 음이온화 기능을 사용하는 고감도 MS 기기를 사용해야 합니다.

이 응용 자료에서는 SPE 없이 물 시료의 직접 주입을 가능하게 하는 동시에 PPCP 분석 처리량을 증가시키기 위해 ion funnel이 장착된 Triple Quadrupole 질량 분석기에서 최적화된 MRM 간 지연 시간을 사용하는 수정된 소프트웨어 및 펌웨어를 평가합니다.

지표수 시료 중의 0.5ng/L인 낮은 농도의 32개 후보 PPCP에 대한 스크리닝과 정량 분석에서 높은 정확도 및 정밀도의 결과를 제공합니다.



Agilent Technologies

실험

시료 전처리

일부 PPCP의 순수 표준물질(EPA 분석법 1694의 32개 화합물 및 이전에 보고된 물 오염물질)은 Sigma (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)에서 구입하였습니다. 검량 표준물질은 0.1ng/L ~ 1,000ng/L 농도 범위에서 Milli-Q 물로 전처리 하였습니다. 독일의 두 곳의 다른 강에서 채취한 지표수 (시료 2A 및 3A)와 하수 처리 시설에서 채취한 폐수 시료(시료 4A)를 포함하는 3가지 다양한 출처의 물 시료 중의 PPCP를 정량 분석하였습니다. 시료 전처리는 각 시료의 분취액을 0.22mm의 필터에 통과시켜 시료 바이알로 여과하는 과정으로 구성되었습니다. 그 후 분석을 위해 LC/MS/MS 시스템에 40μL를 직접 주입하였습니다. 극성 전환 모드에서 MRM을 사용하여 PPCP를 검출하였습니다.

LC/MS/MS

Agilent Jet Stream(AJS) 이온화원이 장착된 Agilent 6495 Triple Quadrupole 질량 분석기와 함께 Agilent 1290 Infinity II UHPLC 시스템을 이용하여 UHPLC-MS/MS 분석을 수행하였습니다.

결과 및 토의

물 시료 중의 PPCP에 대한 신속한 LC/MS/MS 분석

전처리한 PPCP 표준물질을 사용하여 UHPLC/MS/MS 분석법에 대한 초기 최적화를 진행하였습니다. 그림 1은 20ng/L에서 물 속의 선택된 32가지 PPCP의 오버레이된 MRM 크로마토그램을 보여줍니다. 대부분 화합물은 시료 농축 없이 0.5ng/L의 낮은 농도로 검출할 수 있습니다.

표 1. Agilent Jet Stream 소스가 장착된 Agilent 6495 Triple Quadrupole LC/MS

파라미터	설정
건조 가스 온도 및 유속	250°C 및 16L/분
분무기 압력	40psi
Sheath 가스 온도 및 유속	400°C 및 12L/분
캐필러리 전압	3kV(양)/3kV(음)

표 2. Agilent 1290 Infinity UHPLC 조건

파라미터	설정														
컬럼	Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18, 2.1 × 50mm														
컬럼 온도	60°C														
주입량	40μL														
자동 시료 주입기 온도	4°C														
니들 세척	15초(80% ME0H/20% water)														
이동상	A) Water(0.03% formic acid) B) Acetonitrile														
유속	0.5mL/분														
용매 그레디언트 (분석 후 = 1분)	<table> <tr> <th>시간(분)</th><th>%B</th></tr> <tr> <td>0.0</td><td>15</td></tr> <tr> <td>0.5</td><td>15</td></tr> <tr> <td>6.0</td><td>60</td></tr> <tr> <td>6.1</td><td>100</td></tr> <tr> <td>6.4</td><td>100</td></tr> <tr> <td>6.5</td><td>15</td></tr> </table>	시간(분)	%B	0.0	15	0.5	15	6.0	60	6.1	100	6.4	100	6.5	15
시간(분)	%B														
0.0	15														
0.5	15														
6.0	60														
6.1	100														
6.4	100														
6.5	15														

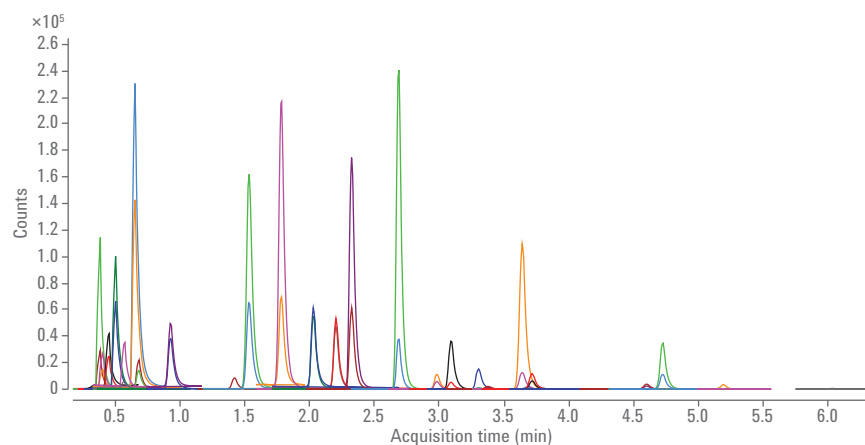


그림 1. Agilent 6495 QQQ LC/MS에서 분석한 20ng/L 혼합물을 40mL 주입했을 때 일부 PPCP의 오버레이된 MRM 크로마토그램 실행은 6분 내에 완료되었습니다.

모니터링된 대부분의 PPCP MRM 전이(transition)는 5ms의 측정 시간(dwell time)과 비교해 0.5ms의 측정 시간으로 검출할 수 있었고, 신호 손실은 최소화되었습니다. 그림 2는 최적화된 MRM 간 지연을 사용하여 수집한 측정 시간(dwell time)이 0.5ms와 5.0ms일 때 venlafaxine 및 carbamazepine의 오버레이된 MRM 크로마토그램을 보여줍니다. 그림 2의 데이터는 측정 시간(dwell time)이 짧을 때 이온 신호를 유지하기 위해 적절한 MRM 간 지연 시간 사용의 중요성을 보여줍니다.

물 속의 약물 및 개인위생용품(PPCPs) 분석의 정확도와 정밀도

PPCP의 정확도와 정밀도는 0.5ng/L ~ 1,000ng/L의 농도 범위에서 평가하였습니다.

그림 3은 낮은 0.5ng/L의 정량 한한(LLOQ)부터 높은 1µg/L의 최대 정량 한계(ULOQ) 범위에 속하는 최대 11개의 표준물질 농도를 평가한 diclofenac(음이온 모드) 및 venlafaxine(양이온 모드)에 대한 검량 플롯을 보여줍니다. 정확도와 정밀도는 각 수준에서 10회 반복 주입을 통해 계산하였습니다. 뛰어난 분석 정밀도(LLOQ에서 RSD% < 10%) 및 평균 정확도(85 ~ 112%)가 확인되었습니다.

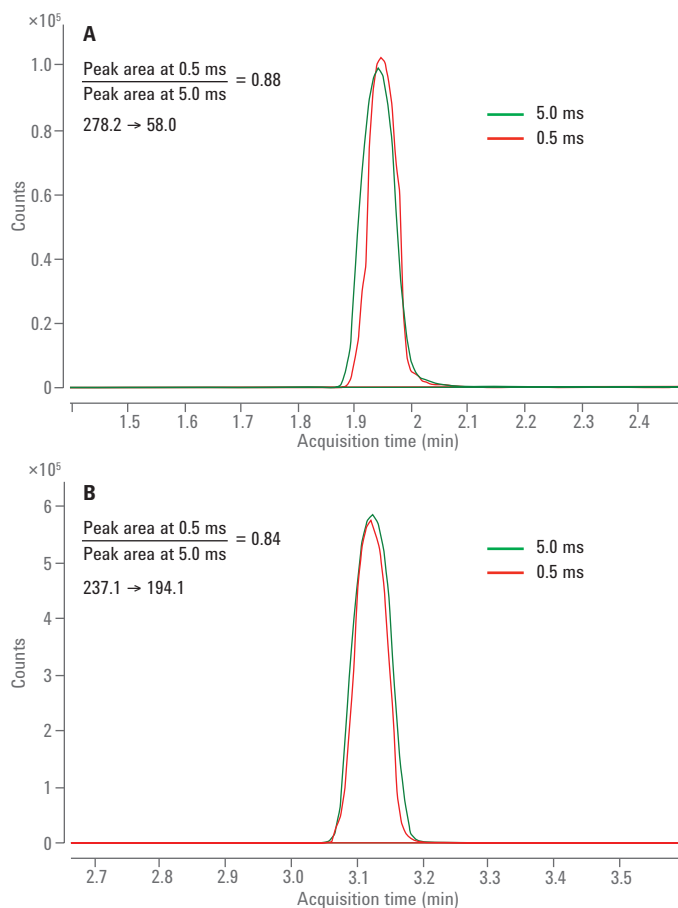


그림 2. 최적화된 MRM 간 지연 시간을 사용하여 측정 시간(dwell time)이 0.5ms 및 5.0ms일 때 venlafaxine(A) 및 carbamazepine(B)(100 ng/L)의 오버레이된 MRM 크로마토그램

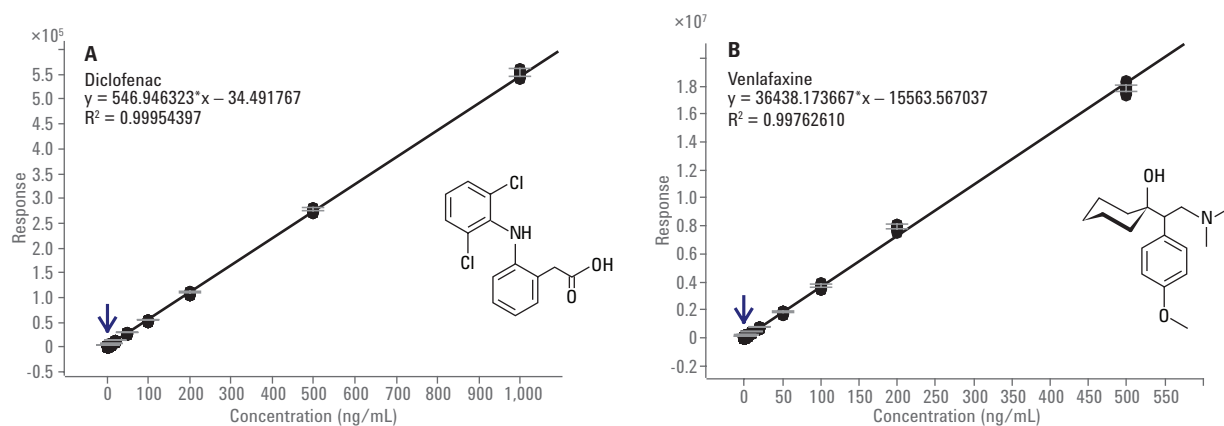


그림 3. 정량 정확도 및 피크 영역 RSD에 대해 평가한 물의 diclofenac(음이온 모드) 및 venlafaxine(양이온 모드)에 대한 검량 플롯

그림 4는 이 연구에서 0.5ng/L로
평가한 두 가지 PPCP 예의 오버레이된
MRM 크로마토그램을 보여줍니다.
분석물질에서 수 ng/L 농도의
atrazine(4A) 및 diltiazem(4B)의
정량 이온 및 정성 이온 모두에 대해
재현성 있는 감응(RSD% <10%)이
관찰되었습니다.

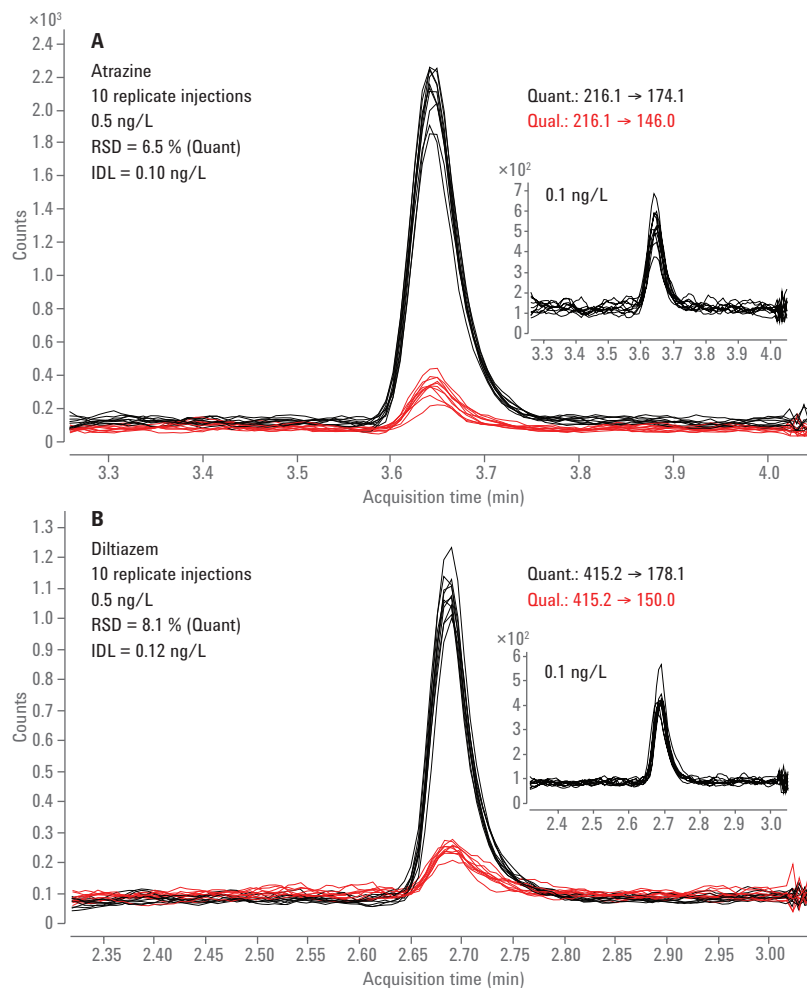


그림 4. 0.5ng/L 수준에서 10회 반복 주입했을 때 atrazine(A) 및 diltiazem(B)의 오버레이된 MRM 크로마토그램

지표수 시료 중의 PPCP 스크리닝

그림 5는 이 연구에서 소개한 UHPLC/MS/MS 분석법을 사용하여 3가지 지표수 시료를 분석한 PPCP 스크리닝 결과를 보여줍니다. 그림 5의

데이터는 분석한 3가지 물 시료에 대한 다양한 PPCP 프로파일을 보여줍니다. 이 데이터를 사용하여 지표수 오염의 원인을 식별하거나 정수 처리장의 효율성을 모니터링할 수 있습니다.

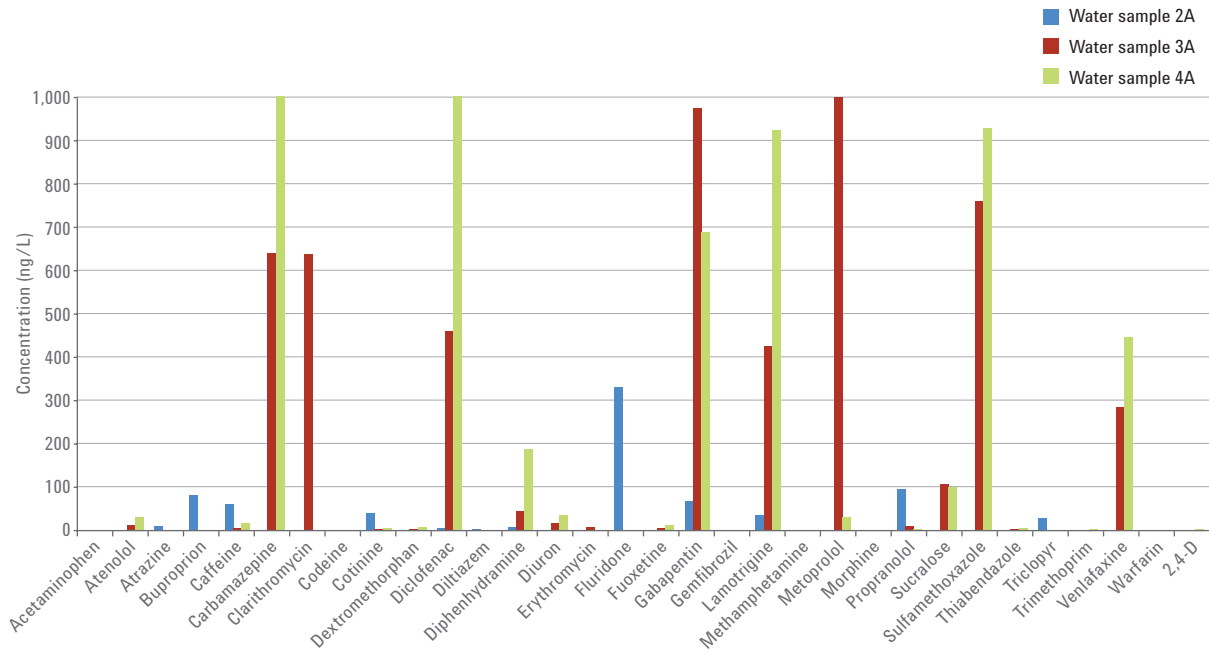


그림 5. 3가지 지표수 시료에 대한 PPCP 스크리닝 결과 요약

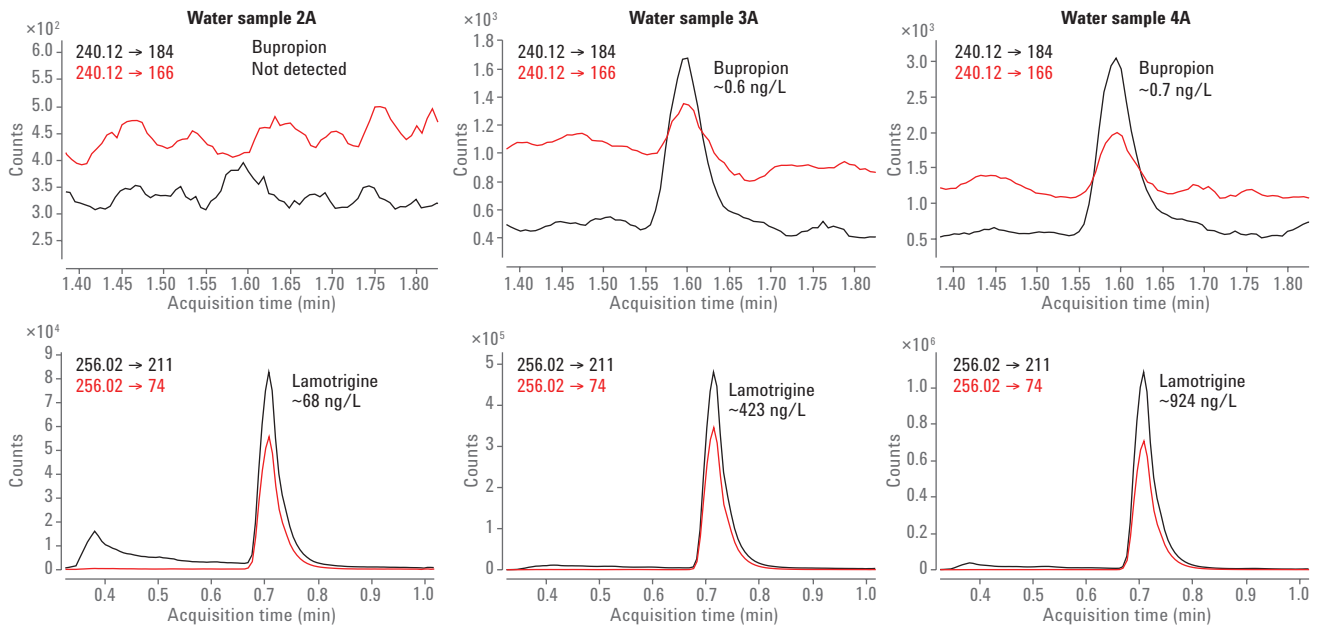


그림 6. 분석한 지표수 시료에서 검출된 2가지 PPCP의 MRM 크로마토그램 예

결론

최적화된 MRM 간 지연 시간을 사용하여 0.5ms에 불과한 짧은 측정 시간(dwell time)을 사용할 수 있었고, 분석물질 신호 손실을 최소화하였습니다.

대용량 주입(LVI), UHPLC, 짧은 MRM 측정 시간(dwell time)을 함께 사용해 6분 내에 32가지의 모든 PPCP를 높은 처리량으로 분석할 수 있었고, 지표수 분석의 중요한 고려사항인 낮은 정량 한계를 충족할 수 있었습니다.

이 연구에서 보고하는 극성 전환 UHPLC/MS/MS 분석법을 사용하면 분석물질을 많은 시간이 소요되는 SPE 사전 농축 없이 높은 정량 정확도와 정밀도를 바탕으로 물 시료 중의 ESI 양이온/음이온 모드에서 이온화되는 후보 PPCP를 신속하게 스크리닝 할 수 있습니다.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2016
2016년 12월 23일, 한국에서 인쇄
5991-7299KO

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



Agilent Technologies