

먹는물 중 에피클로로히드린 분석

Tekmar Atomx XYZ P&T, Agilent 8890 GC 및
Agilent 5977C GC/MSD 사용

저자

Amy Nutter
Teledyne LABS
Simone Novaes-Card
Agilent Technologies, Inc.

개요

에피클로로히드린(ECH)은 약물 및 폴리머 생산에 다용도로 사용되는 출발 물질이며, 유기 합성 반응의 용매 및 살충제로도 사용됩니다. ECH 기반 폴리머 파이프는 먹는물 생산에 널리 사용됩니다. 극심한 반응성과 독성으로 인해 많은 국가에서 먹는물에 허용되는 ECH의 양에 제한을 두기 시작했으며, 여기에는 100ppt(조분율)의 제한을 요구하는 새로운 유럽연합 지침 2020/2184가 포함됩니다. 많은 유럽 국가에서는 이를 넘어 이 제한의 3분의 1 수준을 유지할 것을 권장하므로 최소 검출 한계(MDL)는 30ppt입니다.

미국에서 먹는물 중 휘발성 유기 화합물(VOC) 분석은 표준 미국 환경 보호국(EPA) 분석법을 사용하여 퍼지앤탱크(P&T) 농도로 수행됩니다. 유럽에서는 대부분의 먹는물 검출 한계가 정적 헤드스페이스로 달성되지만, 요구되는 30ppt MDL에 도달하기 위해 본 응용 연구에서는 P&T를 사용합니다. 먹는물 시료는 매트릭스 및 분석 파라미터를 수정하여 다양한 EPA 분석법으로 준비했습니다. 시료 전처리는 Teledyne LABS Tekmar Atomx XYZ P&T 농축기를 사용하여 수행했으며, 분석에는 Agilent 8890 가스 크로마토그래프 (GC)와 Agilent 5977C GC/MSD를 사용했습니다. 검량 데이터, MDL, 중간점 검량 확인, 그리고 $n = 40$, 30ppt ECH 시료의 정확도 및 정밀도도 제시했습니다.

소개

Tekmar Atomx XYZ는 Teledyne LABS의 가장 진보된 P&T 시스템으로, 오랜 시간을 두고 검증된 Atomx 기기 플랫폼을 기반으로 합니다. 농축기의 트랩 냉각이 효율적으로 설계되어 이전 모델에 비해 시료 주기 시간이 최대 14%까지 줄어듭니다. 84-위치의 토양 및 물 자동 시료 주입기와 결합하면 12시간 동안 더 많은 시료를 테스트할 수 있습니다. 혁신적인 수분 제어 시스템(MCS)이 수증기 제거를 향상시켜 피크 간섭을 줄이고 GC 컬럼 수명을 늘립니다. 다른 개선 사항 외에도 Atomx XYZ는 정밀 작동 밸브 매니폴드 블록을 도입하여 잠재적인 누출 소스를 줄이고 시스템의 안정성과 견고성을 보장합니다.

실험

시료 전처리

두 가지 작업용 검량 표준물질을 시중에서 판매되는 ECH 표준물질을 사용하여 메탄올에 100ppb(10억분율) 및 500ppb 농도로 준비했습니다.

8포인트 선형 검량선($R^2 \geq 0.995$)은 10ppt-500ppt 범위에서 작성했습니다. ECH에 대한 상대 반응 계수(RRF)는 다음 내부 표준물질을 사용하여 계산했습니다: 1,4-difluorobenzene. 내부 표준물질은 시중에서 판매되는 1,4-difluorobenzene 표준물질을 200ppb 농도로 메탄올에서 제조했습니다. 그런 다음, 5 μ L를 5mL 시료마다 혼합하여 200ppt의 농도를 얻었습니다.

MDL을 계산하기 위해 30ppt 표준물질 7개를 준비했습니다. 또한, 중간점 검량 확인의 정확도 및 정밀도 계산을 위해 100ppt 표준물질 7개를 준비했습니다.

모든 검량, MDL 및 중간점 검량 확인 표준물질을 표 1의 Tekmar Atomx XYZ 조건에 따라 분석했습니다. GC/MS 조건은 표 2에 나와 있습니다.

기기 조건

표 1. Tekmar Atomx XYZ P&T 를 분석법 조건.

파라미터	값
대기	
밸브 오븐 온도	140°C
이송 라인 온도	140°C
시료 마운트 온도	90°C
물 히터 온도	90°C
시료 컵 온도	20°C
토양 밸브 온도	50°C
대기 유속	10mL/분
퍼지 준비 온도	40°C
탈착	
메탄올 니들 린스	꺼짐
물 니들 린스 용량	7.00mL
스위프 니들 시간	0.25분
탈착 예열 온도	245°C
GC 시작 신호	탈착 시작
탈착 시간	1.00분
배출 유속	300mL/min
탈착 온도	250°C
퍼지	
시료 평형 도달 시간	0.00분
사전 스위프 시간	0.25분
프라임 시료 충전량	3.00mL
시료량	5.00mL
스위프 시료 시간	0.25분
스위프 시료 유속	100mL/분
Sparge Vessel 히터	꺼짐
퍼지 시간	11.00분
퍼지 유속	40mL/분
퍼지 온도	20°C
MCS 퍼지 온도	20°C
드라이 퍼지 시간	0.50분
드라이 퍼지 유속	100mL/분
드라이 퍼지 온도	20°C
베이크	
메탄올 유리 린스	꺼짐
물 베이크 린스	2
물 베이크 린스 용량	7.00mL
베이크 린스 스위프 시간	0.25분
베이크 린스 스위프 유속	100mL/분
베이크 린스 배출 시간	0.40분
베이크 시간	2.00분
베이크 유속	200mL/분
베이크 온도	260°C
MCS 베이크 온도	200°C
트랩	
Vocarb 3000 (K)	
냉각기 트레이	
꺼짐, 10°C	
퍼지 가스	
질소	

결과 및 토의

선형 검량선, MDL 및 중간점 검량 확인 표준물질 데이터를 표 3에 나타내었습니다. 그림 1은 ECH에 대한 검량선을 보여줍니다. 또한, 표 4에 표시된 데이터를 사용하여 장기간(40개 시료, 30ppt 저농도 검량 확인 표준물질) 검증 연구를 수행했습니다.

표 2. Agilent 8890 GC 및 Agilent 5977C GC/MSD 시스템 조건.

파라미터	값
8890 GC 조건	
컬럼	Agilent DB-624 UI, 20m × 0.18mm, 1μm 필름, 컬럼내 가스유량: 0.8mL/분
오븐 프로파일	40°C, 1분 유지 12°C/분 속도로 130°C까지 승온 40°C/분 속도로 220°C까지 승온, 1분 유지 분석 시간: 11.75분
주입구	200°C, 30:1 분할 세텀퍼지 유량: 0.5mL/분, 16.53psi 운반 가스: 헬륨
5977C GC/MSD 조건	
온도	이송 라인: 250°C 소스: 230°C 사중극자: 150°C
SIM	1,4-Difluorobenzene 이온: 114 Epichlorohydrin 이온: 57,49,62 용매 지연: 3.50분 측정 시간: 100
전류	게인 계수 15, BFB 자동 튜닝

표 3. 에피클로로히드린 검량, 분석법 검출 한계(MDL) 및 중간점 검량 확인 표준물질 데이터.

화합물	검량 (10-500ppt)				분석법 검출 한계 (n = 7, 30ppt)			중간점 검량 확인 (n = 7, 100ppt)	
	RT(분)	확인 이온	검량 유형	직선성 (R ² ≥ 0.995)	MDL (ppt)	정밀도 (≤ 20%)	정확도 (± 30%)	정밀도 (≤ 20%)	정확도 (± 30%)
1,4-Difluorobenzene (IS)	4.44	114							
Epichlorohydrin	5.43	57	Linear	0.9997	4.4	4.7	99	3.0	93

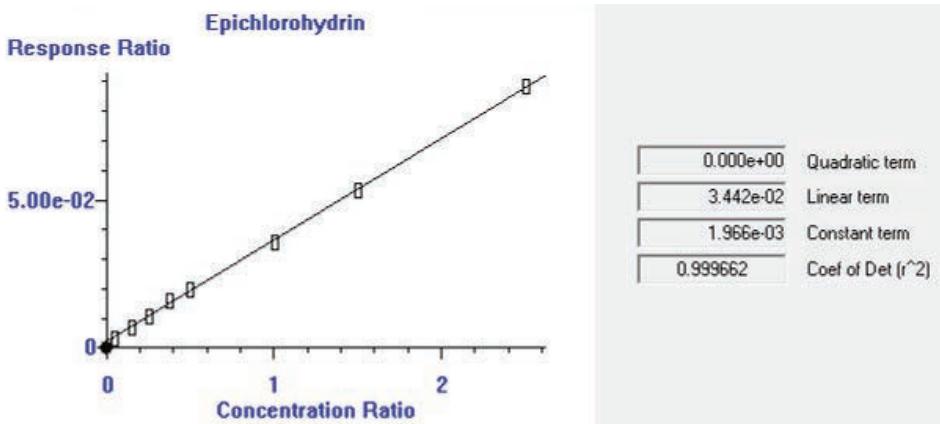


그림 1. 결정 계수(R² ≥ 0.995)를 보여주는 10-500ppt의 에피클로로히드린 검량선 피팅입니다.

표 4. 에피클로로히드린 장기 검량 확인 데이터.

화합물	장기 검량 확인 (n = 40, 30ppt)	
	정밀도 (≤ 20%)	정확도 (± 20%)
Fluorobenzene(IS)		
Epichlorohydrin	4.3	92

그림 2은 확인 이온 $57m/z$ 와 두 개의 2차 이온 $62m/z$ 및 $49m/z$ 를 사용하는 SIM 모드에서 물 속의 30ppt ECH 표준물질 분석 결과를 보여줍니다. 그림 3은 확인 이온 $57m/z$ 와 두 개의 2차 이온 $62m/z$ 및 $49m/z$ 를 사용하는 SIM 모드에서 물 속의 100ppt ECH 표준물질 분석 결과를 보여줍니다. 그림 4는 ECH에 대한 장기간 검량 확인 표준물질 연구의 결과를 보여줍니다.

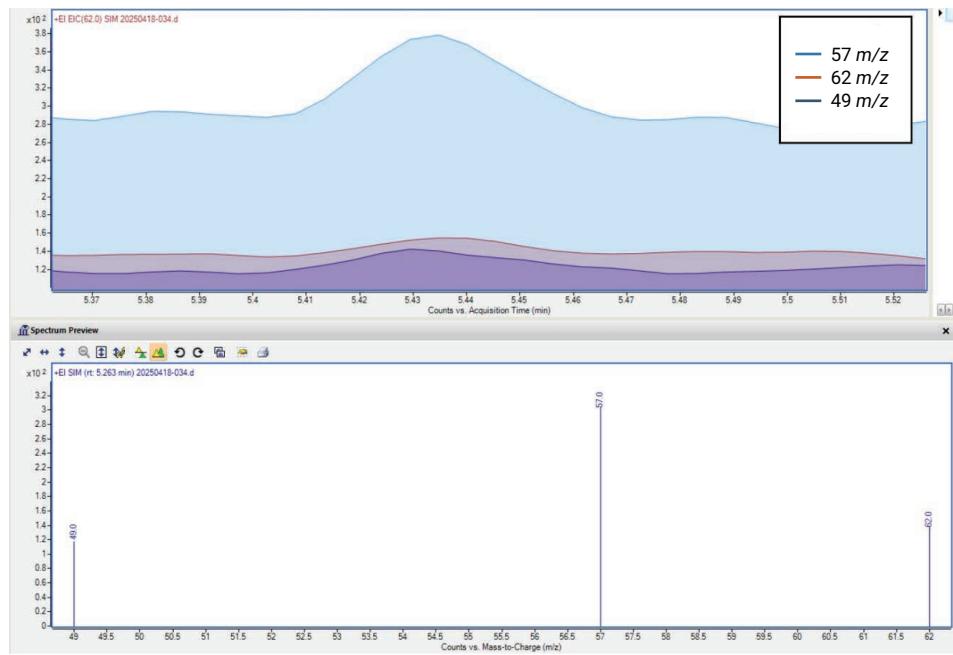


그림 2. 확인 이온($57m/z$)과 두 개의 2차 이온(62 및 $49m/z$)을 포함하는 먹는물 시료의 30ppt 에피클로로히드린 표준물질에 대한 총 이온 크로마토그램입니다.

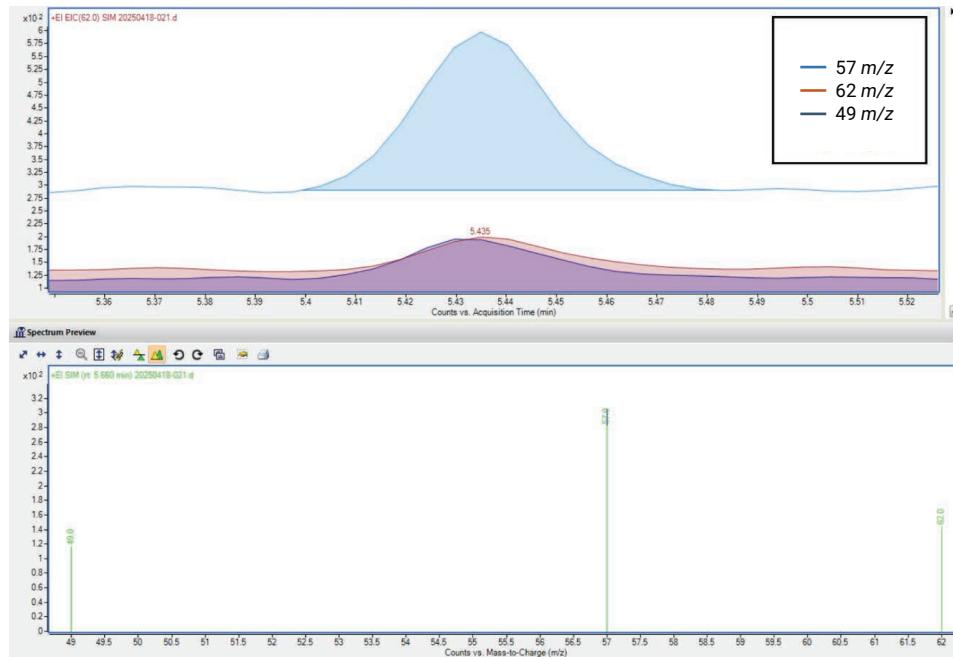


그림 3. 확인 이온($57m/z$)과 두 개의 2차 이온(62 및 $49m/z$)을 포함하는 먹는물 시료의 100ppt 에피클로로히드린 표준물질에 대한 총 이온 크로마토그램입니다.

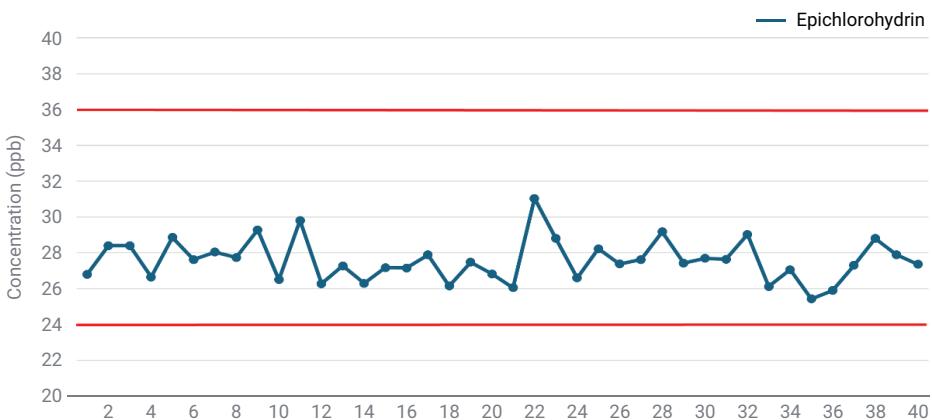


그림 4. 먹는물 시료 중 30ppt 에피클로로히드린 표준물질에 대한 장기 연구 결과($n = 40$). 빨간색 선은 지속적인 검량 확인 표준물질에 대한 $\pm 20\%$ 정확도 분석법 요구 사항을 나타냅니다.

결론

이 연구는 Agilent 8890 GC 및 Agilent 5977C GC/MSD를 사용하여 검출을 수행할 때 Teledyne LABS Tekmar Atomx XYZ P&T 농축기가 먹는물 시료 중 저농도의 ECH를 처리할 수 있는 성능을 입증합니다. 10-500ppt의 검량선 직선성은 초기 검량선 검증을 포함하여 분석법 요건을 통과했습니다. 10ppt 표준물질은 실제 값의 $\pm 50\%$ 이내에서 정량 하한(LLQO)을 통과했고, 다른 모든 검량 수준(LLOQ 초과)은 $\pm 30\%$ 이내에서 통과했습니다. 검량선에서 가장 높은 지점 다음의 블랭크는 LLOQ의 절반 이하를 유지하여 분석법 교차 오염 요구 사항을 통과했습니다. 또한, 이 응용 연구는 30ppt ECH 표준물질 40개 시료를 사용한 장기 연구에서 4.3%의 정밀도와 92%의 회수율 정확도를 달성하여 견고한 것으로 입증되었습니다.

참고 자료

1. Lucentini, L.; Ferretti, E.; Veschetti, E.; Sibio, V.; Citti, G.; Ottaviani, M. Static Headspace And Purge-and-Trap Gas Chromatography for Epichlorohydrin Determination in Drinking Water. *Microchemical Journal* **2005**, 80(1), 89–98.
2. Mattioda, C. Low-Level Analysis of Epichlorohydrin in Drinking Water by Headspace Trap-GC/MS. Perkin Elmer Field Application Report 2008.
3. Sram, R. J.; Landa, L.; Samkova, I. Effect of Occupational Exposure to Epichlorohydrin on the Frequency of Chromosome Aberrations in Peripheral Lymphocytes. *Mutat. Res.* **1983**, 122(1), 59.
4. Council Directive of 83 November 1998. Official Journal of the European Communities 1998, No. 330/32.