

Agilent 8890/5977C GC/MSD를 이용한 준휘발성 유기 화합물 분석의 감도 향상



저자

Eric Fausett
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료는 기존 감도 수준과 향상된 감도 수준 모두에서 **Agilent 8890/5977C 가스 크로마토그래피/질량 선택적 검출기(GC/MSD)**의 준휘발성 유기 화합물(SVOC) 분석 성능을 평가합니다. GC/MSD 시스템은 처음에 0.2~150 μ g/mL 범위로 검량되었으며, 평가된 76개 분석물질 중 97%가 평균 감응 계수(RF) 곡선 적합성 요건을 충족했습니다. 0.01~10 μ g/mL의 더 낮은 검량 범위를 통해 감도를 향상시키기 위해 분석법을 수정했습니다. 이러한 수정된 조건에서 테스트 화합물의 97%가 평균 RF 적합성에 대한 미국 환경 보호국(US EPA) Method 8270E 기준을 충족하거나 능가했습니다. 이러한 결과는 분석물질의 검출 한계를 낮출 수 있는 가능성을 입증합니다.

서론

준휘발성 유기 화합물(SVOC) 분석은 환경에서 중요 잔류성 오염물질을 평가합니다. 미국 환경 보호국(US EPA)은 가스 크로마토그래피/질량 분석기(GC/MS)를 이용한 이 분석물질의 분석을 위해 분석법 8270E¹에 규정 및 지침을 발표했습니다. SVOC를 하나의 부류로 분석하는 데에는 어려움이 따르며, GC/MS 플랫폼의 성능을 테스트하는 합리적인 분석법으로 이용됩니다. 다양한 형태의 분석물질에는 프탈레이트, 페놀, 니트로사민, 방향족 니트로 화합물, 다환 방향족 탄화수소(PAH) 등이 포함됩니다. 이러한 분석물질은 광범위한 분자량을 가지며 증기압 또한 넓게 분포합니다. 일부 분석물질은 가스 크로마토그래피로 분석하기에 적합한 반면 다른 분석물질은 안정성, 재현성 및 크로마토그래피 무결성과 관련하여 심각한 어려움을 제기합니다.

많은 실험실에서는 원래 20~160µg/mL의 작업 농도 범위를 사용하는 분석법을 확립했으며, 분석에서 동적 범위를 확장하고 감도를 높이려는 요구가 있었습니다. SVOC에 대한 분석 감도를 향상시키려는 데는 여러 가지 동기가 작용합니다. 이러한 동기에는 환경 보호에 대한 중요성 증대와 실험실 지속 가능성 개선이 포함됩니다. 비용 절감과 지속 가능성 목표는 추출량을 줄여 폐기량을 줄이고 용매 사용, 시료 배송, 추출물 준비 및 폐기물 처리와 관련된 비용을 줄이는 식으로 달성할 수 있습니다. 최근 몇 년 사이 현대적인 기기와 개선된 기술을 통해 실험실에서는 다양한 분석법을 개선하여 0.2µg/mL 범위까지 검출 한계를 낮출 수 있었습니다.² 이 응용 자료에서는 Agilent 8890 가스 크로마토그래프(GC)와 결합하여 고감도 Agilent 5977C 질량 선택적 검출기(MSD)를 사용하는 분석법에 대해 자세히 설명합니다. 우선, 0.2~150µg/mL의 작업 범위에 걸쳐 이 시스템이 US EPA 8270E 분석법의 성능 요구 사항을 충족하는 것을 입증했습니다. 그런 다음 이 시스템이 0.01~10µg/mL의 낮은 농도에서 더 넓은 작업 범위에 걸쳐 검량 성능 요건을 충족하는지 확인했습니다. GC/MSD 감도를 향상시키기 위해 적용되는 기법에 대해 논의합니다.

실험

기기 분석법

Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS)가 장착된 Agilent 8890 GC에 시료를 도입했습니다. 이 기기에는 분할/비분할(SSL) 주입구와 내경이 0.25mm이고 필름 두께가 0.25µm인 30m DB-UI8270D 컬럼이 장착되어 있습니다. 유리솜이 포함된 Ultra Inert, 분할, 낮은 압력 강하 라이너가 사용되었습니다.

검출기로 Agilent 5977C GC/MSD가 사용되었습니다. GC/MSD 소스에 사용하기 위해 직경 9mm의 추출 렌즈(품번 G3870-20449)를 선택했습니다. 이 렌즈는 이전 연구^{2,3}에서 선택되었으며, 준휘발성 분석물질에 대해 넓은 동적 범위에 걸쳐 향상된 분석법 성능을 제공할 수 있음을 입증했습니다.

분할 주입 기법이 선택되었습니다. 비분할 주입 모드를 사용하여 분석법 감도를 훨씬 더 높일 수 있지만 분할 주입의 장점이 더 뚜렷합니다. 분할 주입은 좁은 밴드에서 주입구로부터 컬럼으로 분석물질을 도입하는 데 중점을 두므로 특히 조기 용리 분석물질의 경우에 피크 모양과 분리능을 향상시킵니다. 분할 주입의 전체 유량이 높을수록 고온 주입구에서 체류 시간이 줄어들며, 이는 열에 불안정한 화합물을 분석할 때 이점이 될 수 있습니다. 분할 주입의 또 다른 중요한 이점은 GC 컬럼 헤드에서 비휘발성 오염물질의 침착을 줄여 주입구와 GC 컬럼에서 수행되는 유지보수의 빈도를 줄일 수 있다는 것입니다.

표준 분할 주입에 대한 개선으로 펄스 분할 주입이 유리한 것으로 밝혀졌습니다. 펄스 주입 중에는 시료 주입 중 짧은 시간 동안 GC 주입구 압력이 증가합니다. 잠시 후 주입구 압력은 최적의 컬럼 유속을 얻는 데 필요한 수준으로 다시 줄어듭니다. 이 기술은 주입구에서 용매 증기를 억제하는 데 도움이 되며 컬럼에 도입되는 분석물질의 밴드를 더욱 좁히고 분석물질 반응을 향상시킵니다. 또한 펄스 분할의 경우 분할 비율을 낮출 수 있는데, 펄스가 없다면 라이너를 통과하는 흐름이 너무 적어지게 됩니다.

머무름 시간 고정(RTL, Retention time locking)은 분석법에서 머무름 시간 충실도를 보장하는 데 사용되는 또 다른 중요한 도구입니다. 주입구 유지보수 중 SVOC 분석을 위한 일반적인 방법에 따라 분석 컬럼의 헤드를 트리밍하여 기기 성능을 저하시키는 비휘발성 침전물을 제거하는 경우가 많습니다. 이로 인해 발생하는 문제는 트리밍 후 머무름 시간이 바뀔 수 있어 분석 작업자가 모든 분석물질(이 응용 자료에서는 76개)의 머무름 시간을 확인하고 조정해야 할 수도 있다는 것입니다. 머무름 시간 고정을 사용하면 GC/MS 시스템용 Agilent MassHunter 수집 소프트웨어에서 알려진 분석물질을 한 번 주입하여 모든 분석물질의 머무름 시간을 정렬시키는 GC 컬럼 흐름의 미세한 조정을 계산합니다. 이 분석법의 경우, 머무름 시간이 10.93분에서 acenaphthene-d10으로 고정되었습니다. 머무름 시간 고정을 사용하면 여러 기기, 심지어 여러 실험실에 걸쳐 모든 분석물질의 머무름 시간을 조정할 수 있으므로 일관성이 향상되고 데이터 검토키가 단순화됩니다.

초기 기기 파라미터는 이전 애질런트 응용 자료에서 가져왔습니다.^{2,4,5} GC 및 MSD 설정은 표 1에 요약되어 있습니다.

표 1. GC 및 MSD 파라미터.

파라미터	값
GC 설정	
분석 컬럼	Agilent J&W DB-8270D UI, 30m x 0.25mm, 0.25µm(품번 122-9732)
주입 부피	1µL
주입구 온도	280°C 등은
주입 모드	펄스 분할
분할비	10:1 / 25:1
주입 펄스 압력	0.6분까지 30psi
라이너	Ultra Inert 분할, 낮은 압력 강하 유리솜(품번 5190-2295)
오븐 온도 프로그램	40°C, 0.5분 동안 유지 10°C/분으로 100°C까지 승온, 0분 유지 25°C/분으로 260°C까지 승온, 0분 유지 5°C/분으로 280°C까지 승온, 0분 유지 15°C/분으로 320°C까지 승온, 2분 유지
분석 시간	21.6분
평형 시간	1분
운반 가스	헬륨, 일정 유속 1.25mL/분(RT 고정으로 조정됨)
이송 라인 온도	320°C
MSD 설정	
이온화원	9mm 렌즈의 Extractor
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
이온화 모드	EI
용매 지연	2.1분
EMV 모드	게인 계수
게인 계수	0.4 / 0.8
스캔 유형	스캔

시스템 최적화

질량 분석기 튜닝 및 검증

5977C GC/MSD는 Etune 자동 튜닝 알고리즘을 사용하여 PFTBA(perfluorotributylamine)로 튜닝되었습니다. 이 자동 튜닝을 위해 GC/MS 시스템용 MassHunter 수집 소프트웨어의 튜닝 및 진공 제어 화면에 있는 튜닝 메뉴를 선택합니다. Etune은 기존 Atune 알고리즘을 수정한 것으로, 감도를 향상시키기 위해 MS 소스 추출기 렌즈와 이온체에 전압을 적용할 때의 이점을 활용합니다.

분석법 8270E에서는 MS 튜닝의 검증을 요구합니다. 먼저 MassHunter 튜닝 평가 프로그램을 사용했습니다. 이 튜닝 시스템 검증 기능은 소스에 PFTBA를 도입하고 질량 정확도, 질량 분해능 및 동위원소 비율에 대해 제조업체가 권장하는 성능 기준이 충족되는지 확인합니다. 튜닝 평가 보고서의 예가 그림 1에 나와 있습니다.

System Verification - Tune (Detector Optimization) Portion		
Instrument Name	:	
DC Polarity	:	Positive
Filament	:	1
Current Vacuum status	:	High Vacuum: 9.81E-06 Torr Turbo:100%
BasePeak should be 69 or 219		OK
Position of mass 69	69.00	OK
Position of mass 219	219.00	OK
Position of mass 502	502.08	OK
Position of isotope mass 70	70.00	OK
Position of isotope mass 220	220.00	OK
Position of isotope mass 503	503.07	OK
Ratio of mass 70 to mass 69(0.5 - 1.6%)	1.15	OK
Ratio of mass 220 to mass 219(3.2 - 5.4%)	4.48	OK
Ratio of mass 503 to mass 502(7.9 - 12.3%)	9.80	OK
Ratio of 219 to 69 should be > 40% and is	115.32	OK
Ratio of 502 to 69 should be > 2.4% and is	4.49	OK
Mass 69 Precursor (<= 3%)	0.49	OK
Mass 219 Precursor (<= 6%)	0.86	OK
Mass 502 Precursor (<= 12%)	1.66	OK
597x Air and Water Check		
Tue Jan 17 14:50:19 2023	Instrument:	
Testing for a leak in the system		
Ratio of 18 to 69 (<20%)	0.24	OK
Ratio of 28 to 69 (<10%)	0.36	OK
Electron Multiplier Voltage	918	OK
Tune portion of System Verification passed.		

그림 1. 시스템 검증 튜닝 보고서.

그런 다음, 8270 DFTPP(decafluorotriphenylphosphine) 평가 검사를 수행했습니다. 이를 위해 25ng/mL의 DFTPP 튜닝 용액 1µL를 주입하고 8270E 분석법의 섹션 11.3에 설명된 대로 성능 기준을 평가했습니다. 그림 2에 표시된 것처럼 Agilent MassHunter Environmental Quantitative Analysis 소프트웨어에 포함된 튜닝 평가 프로그램을 사용하여 이러한 기준에 따라 시스템 성능을 평가했습니다. 모든 DFTPP 튜닝 질량 비율은 기준 내에 있는 것으로 나타났습니다. Pentachlorophenol 및 benzidine의 테일링 인자는 2 미만이었습니. 4,4'-DDT의 분해도 최소 수준인 것으로 나타났습니다.



그림 2. DFTPP 튜닝 평가 보고서.

시료 전처리

2,000µg/mL의 SVOC 원액 표준물질(품번 US201-1)은 애질런트 제품을 사용했습니다. 초기 검량선 표준물질은 디클로로메탄에 원액과 작업 표준물질을 희석하여 제조했습니다. 14가지 검량 수준을 다음 농도로 제조했습니다. 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100 및 150µg/mL. 표준 검량 곡선의 범위는 0.2~150µg/mL이고 향상된 감도 곡선의 범위는 0.01~10µg/mL였습니다. 2,000µg/mL 내부 표준물질(ISTD) 용액(품번 ISM-560-1) 또한 애질런트 제품을 사용했습니다. 이 용액에는 다음과 같은 6가지 내부 표준물질이 포함되어 있습니다. 1,4-dichlorobenzene-d4, acenaphthene-d10, chrysene-d12, naphthalene-d8, peneanthrene-d10 및 perylene-d12. 이 ISTD 용액을 희석하여 4µg/mL의 농도로 검량 바이알에 첨가했습니다.

분할 비율 및 검출기 게인 설정을 위한 워크플로

최적화해야 하는 첫 번째 파라미터 중 하나는 분할 비율을 결정하는 것입니다. 분할 비율을 너무 낮게 설정하면 특히 조기 용리되는 분석물질의 경우 피크 모양이 좋지 않을 수 있습니다. 낮은 분할 비율에서는 중요한 분석물질 쌍이 잘 분해되지 않을 수도 있습니다. 적절한 분할 비율을 결정하기 위해 benzo[b] 및 benzo[k] fluoranthene의 피크 분해능을 확인합니다. 분할 비율을 너무 높게 설정하면 감도가 줄어들고 운반 가스가 낭비될 수 있습니다. 또한 총 주입구 유량을 20mL/분 이상으로 유지하고 컬럼 압력을 10psi 이상으로 유지하는 것이 좋습니다. 이러한 가이드라인에는 어느 정도 융통성이 있지만 컬럼 압력이 너무 낮게 설정되면 분석물질 '차이 효과'가 높아져 반복 주입의 정밀도가 낮아질 수 있습니다. 초기 데이터 세트의 경우 초기 분할 비율 25:1을 선택하였습니다.

분할 비율이 결정되면 최고 농도 표준물질(150µg/mL)을 분석하여 모든 피크 사이의 충분한 분리능을 확인하고 MS 검출기가 포화되지 않는지 확인합니다. 이 테스트에서 획득한 데이터 파일은 MassHunter Qualitative Analysis 소프트웨어에 로드됩니다.

그런 다음 기본 피크 크로마토그램(BPC)이 데이터 파일에서 추출됩니다. BPC 분석은 MS 검출기의 초기 게인 설정을 결정하는데 사용됩니다. 직선성을 최대화하기 위해 최대 피크 높이는 500만 카운트 이하여야 하며, 이상적으로는 200만 미만이어야 합니다. 이 연구에서는 게인 설정을 0.4로 조정했는데, 이 설정으로 약 170만 카운트에서 가장 높은 피크(di-n-butylphthalate) 높이를 얻었습니다. 검출기 반응이 게인 설정에 따라 선형적으로 확장되므로 이러한 조정을 쉽게 결정할 수 있습니다. 이 목적은 가장 농축된 표준물질의 가장 높은 감응 피크가 검출기 감응의 선형 영역 끝을 넘지 않으면서 상단 근처에 있도록 하는 것입니다. 게인을 너무 높게 설정하면 MS 검출기가 포화되어 검량선의 상단에서 직선성이 손실될 위험이 있습니다. 이 절차는 검출기에 과부하를 주지 않으면서 가장 넓은 동적 범위를 얻는 데 도움이 됩니다.

표준물질 검량이 확립되고 검증되면 다음 단계로, 분석 감도를 높이고 훨씬 낮은 농도에서 분석물질 목록을 검출할 수 있는 향상된 검량을 만듭니다. 앞서 언급했듯이 동적 범위를 설정할 때 최적화해야 할 처음 두 파라미터는 분할비와 검출기 게인 설정입니다. 이번에도 먼저 분할비를 조정합니다. 감도를 높이는 것이 목표였기 때문에 분할비를 줄였습니다. 5:1의 낮은 분할비에서 성공적인 실험이 이루어졌지만, 10:1의 분할비가 주입구에서 최소 20mL/분의 총 유량을 유지해야 한다는 일반적인 지침을 따르는 가장 낮은 분할비이기 때문에 이 비율을 선택했습니다. 분할비가 결정되면 향상된 감도 검량의 최고 농도 표준물질(10µg/mL)을 사용하여 다시 테스트 주입을 실시했습니다. BPC는 이 데이터 파일에서 추출되었으며 새 분석법에 대한 새 게인 파라미터를 0.8로 설정하는 데 사용되었습니다. 새로운 분할비 및 검출기 게인 설정을 통해 새로운 향상된 감도의 분석법이 생성되고 검량이 실행되었으며, 그 결과는 본 응용 자료의 데이터 섹션에서 확인할 수 있습니다.

고감도 분석 개선을 위한 추가 고려 사항

이 응용 자료는 향상된 감도 분석을 위해 기본 분석법을 수정하는 도구로서 5977C MSD의 성능을 입증하는 몇 가지 초기 단계를 수행합니다. 많은 분석물질에 대해 분석 수준을 훨씬 더 낮출 수 있지만, GC 주입구에서 활성화 또는 불안정해지거나 매우 낮은 농도에서 다른 문제를 발생시킬 수 있는 일부 분석물질에는 제약이 따릅니다. 낮은 농도에서 GC 주입구에 계속 포획되는 화합물은 GC/MS 시스템의 MS 검출기에서 분석할 수 없습니다. 8270E 분석법¹의 섹션 1.4.7에는 이러한 분석물질이 나열되어 있으며, 불규칙한 크로마토그래피 거동의 대상이 될 수 있습니다. 분석하기 어려운 분석물질은 더 낮은 농도에서 분석이 더욱 어려울 것으로 예상할 수 있습니다.

또한 여기에 제시된 데이터는 비교 목적으로 낮은 수준과 높은 수준 모두에서 SVOC 분석에 지금까지 수행된 것처럼 GC/MS 스캔 모드에서 수집되었습니다. 선택적 이온 모니터링(SIM) 모드는 매우 높은 감도로 특정 화합물을 검출하기 위해 고려해야 할 강력한 도구입니다. SIM 모드는 미지물질 분석에 적합하지 않지만 크로마토그래피 피크 전체에서 더 많은 포인트를 수집할 수 있습니다. 이 모드는 분석물질을 미리 알고 있는 경우 SIM 모드에서 훨씬 더 나은 감도를 제공합니다.

더 높은 감도가 필요한 경우, 다중 반응 모니터링(MRM) 모드에서 Agilent 7000E QQQ GC/MS 시스템과 같은 QQQ 질량 분석기를 또 다른 기술로 사용할 수 있습니다. MRM 모드는 노이즈를 줄여 표준 MSD로 얻을 수 있는 것 이상으로 감도를 크게 향상시키며, 준휘발성 물질 분석에 매우 성공적인 것으로 나타났습니다.^{5,7}

더 낮은 검출 한계로 분석법을 향상시킬 때 직면하게 되는 추가적인 과제가 있습니다. 이전에는 중요하지 않았던 미량 오염 및 낮은 수준의 간섭 물질이 분석 감도를 높이려고 할 때는 문제로 대두될 수 있습니다. 고려해야 할 몇 가지 주요 가이드라인은 다음과 같습니다.

1. 가열된 영역을 냉각시키는 키패드에 내장된 Agilent 8890 GC 자동 유지보수 절차를 사용하여 유지보수 중 흐름 경로의 기능 저하를 최소화합니다.
2. MS 시스템에 누출이 없도록 유지합니다. GC/MS 피팅에 작은 누출이라도 있으면 소량의 산소가 GC 컬럼으로 유입될 수 있습니다. 이러한 누출은 컬럼 블리딩을 증가시킬 수 있으며, 낮은 수준의 분석 작업에는 그 영향이 더욱 큼니다.
3. 표준물질, 시료 전처리 및 추출 영역을 매우 청결하게 유지하고 시료나 표준물질을 다룰 때 새 장갑을 사용합니다.
4. 시료 및 표준물질 준비에 고순도 용매만 사용하고 이러한 용매는 격리된 장소에 보관합니다.
5. GC 소모품(라이너, 골드 씰, 셉텀 등)을 다룰 때는 장갑 및/또는 핀셋을 사용합니다.
6. 시료 분석 전에 기기 청결도를 확인하려면 정량 한계(LOQ)에서 충분한 양의 바탕 주입과 QC 주입을 사용합니다.
7. 충분한 양의 용매 세척액을 사용하고, 자주 비우고 다시 채웁니다. 유지보수가 되지 않은 경우 GC 시스템에서 낮은 수준의 오염이 자주 발생하는 부분입니다. 7693 자동 시료 주입기에서 시료 중첩이 활성화된 경우, 이전 시료가 실행되는 동안 세척이 수행되므로 추가 세척으로 분석 실행 시간이 늘어나지 않을 수 있습니다.

세척 및 펌프

	PreInj	PostInj	용량(μL)
용매 A 세척:	2	10	최대(8)
용매 B 세척:	2	10	최대(8)
시료 세척:	1		2
시료 펌프:	3		

그림 3. GC 드라이버의 시린지 세척 설정.

결과 및 토의

초기 검량

처음에 76개의 분석물질에 대해 검량이 이루어졌습니다. 규정된 조건 하에서 3- 및 4-methyl phenol 이성질체가 동시 용리됩니다. 이러한 두 화합물은 결합된 결과로 보고됩니다. 검량을 위해 시스템에 0.2~150μg/mL 범위에 걸쳐 11개의 검량 표준물질을 순차적으로 도입했습니다. 76개 분석물 중 5개에 대해 분석법 기준을 충족하기 위해 검량선 작업 범위의 아래쪽에서 검량점 1개를 잘라냈습니다. 검량된 모든 화합물에는 최소 9개의 검량 수준이 포함됩니다.

직선성을 확인하기 위해 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어가 사용되었으며, 포함된 모든 검량점에서 각 분석물질에 대한 평균 반응 인자(RF)의 상대적 표준편차(RSD)를 계산했습니다. 분석법 8270E 섹션 11.7.5에 따라 RSD가 20% 이하인 경우 감응 계수는 일정한 것으로 간주됩니다. 결과는 분석물질의 97%(76개의 검량 화합물 중 74개)가 평균 RF RSD <20%로, 기준이 되는 평균 감응 계수 곡선 적합도를 충족하는 것으로 나타났습니다. 나머지 두 분석물질(2,4-dinitrophen 및 4,6-dinitro-2-methylphenol)은 2차 곡선 적합으로 성공적으로 검량되었습니다. 8270E 목록의 많은 분석물질은 GC 주입구의 활성이나 기타 크로마토그래피 문제로 인해 평균 감응 계수 기준으로 검량하기 어려울 수 있으므로 8270E 가이드라인에 따라 대체 검량 기준을 채택할 수 있습니다. 대체 곡선 적합을 사용하는 경우, 결정계수(R^2)는 0.99보다 커야 합니다. 이러한 두 화합물의 R^2 값은 각각 0.9997 및 0.9992였습니다. 각 분석물질에 대해 상대 표준 오차가 계산되었으며 각 검량선에 대해 20% 미만인 것으로 확인되었습니다. 모든 분석물질에 대한 평균 상대 표준 오차는 9.09%였습니다.

향상된 감도 검량

향상된 감도 검량에는 동일한 76개 분석물질이 포함되었습니다. 이 검량에는 최대 10개의 검량점이 포함되었으며 범위는 0.01~10μg/mL였습니다. 일부 분석물질의 경우, 분석법 기준을 충족하기 위해 곡선 아래쪽에서 최대 3개의 검량점 및/또는 곡선 위쪽에서 1개의 검량점을 잘라냈습니다. 모든 검량선에는 최소 7개의 검량점이 포함되었습니다. 이번에도 분석물질의 97% (검량된 76개 화합물 중 74개)가 평균 RF RSD <20% 기준을 충족했습니다. 동일하게 두 가지 분석물질(2,4-dinitrophenol 및 4,6-dinitro-2-methylphenol)을 2차 곡선 적합으로 검량했습니다. 이러한 화합물의 R^2 값은 각각 0.9991 및 0.9992였습니다. 각 분석물질에 대해 상대 표준 오차가 계산되었으며 각 검량선에 대해 20% 미만인 것으로 확인되었습니다. 모든 분석물질에 대한 평균 상대 표준 오차는 8.66%였습니다.

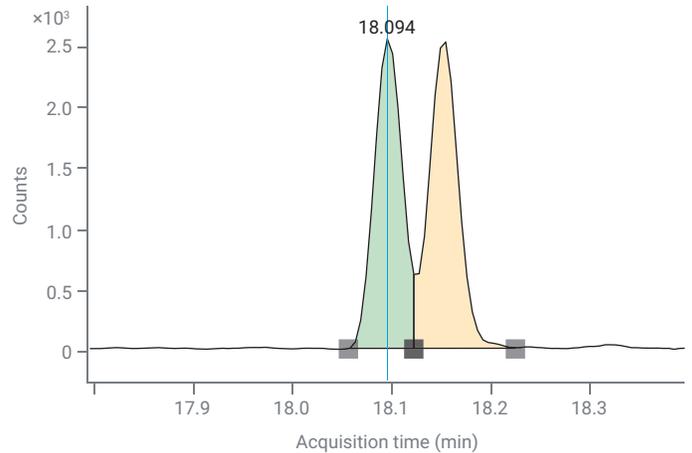


그림 4. 중요한 쌍의 분리를 보여주는 0.05μg/mL의 Benzo[b] 및 benzo[k] fluoranthene.

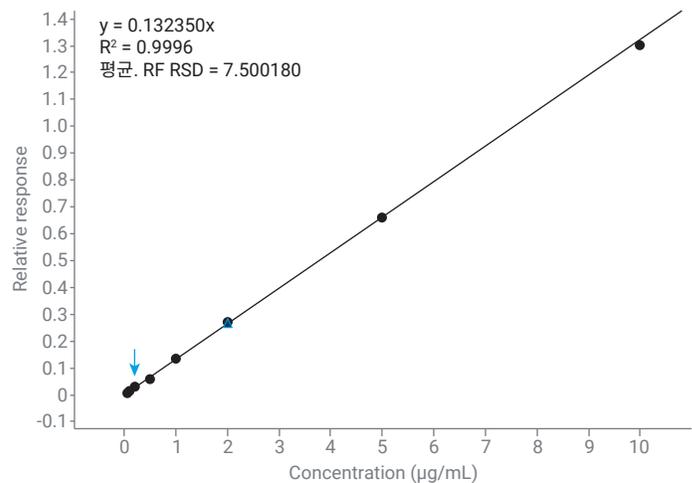


그림 5. NDMA 0.05~10μg/mL에 대한 검량선.

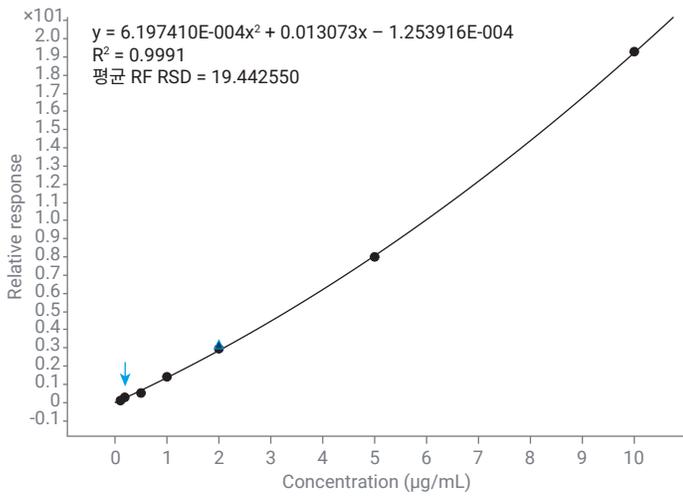


그림 6. 2,4-dinitrophenol 0.1~10µg/mL에 대한 2차 검량선.

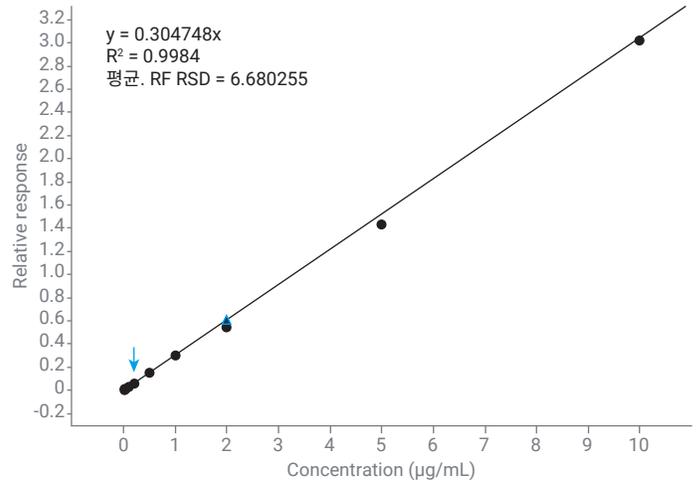


그림 7. Chrysene 0.01~10µg/mL에 대한 검량선.

초기 및 향상된 감도 검량 모두에서 모든 검량점의 정확도는 검량선의 낮은 지점의 경우 이론값의 ±35% 이내, 다른 모든 검량점의 경우 이론값의 ±30% 이내로 계산되었습니다.

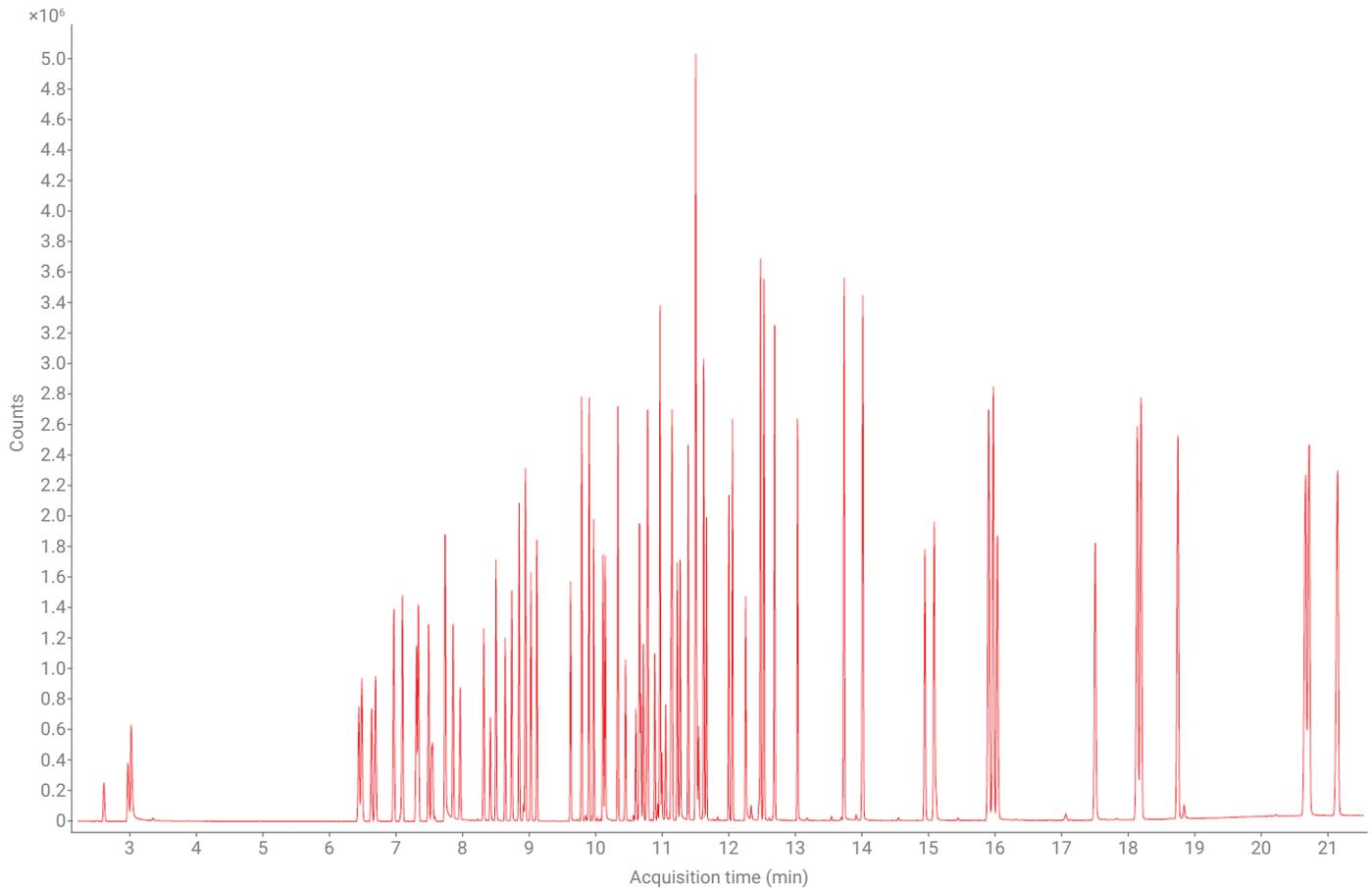


그림 8. 22분 이내의 분리를 보여주는 스캔 모드의 총 이온 크로마토그램.

표 2. 분석물질 곡선 적합도, % RSE 및 검량 범위(다음 페이지에 계속).

화합물	머무름 시간 (분)	초기 검량선				항상된 검량선			
		곡선 피팅	% RSE	R ² (2차인 경우)	검량 범위	곡선 피팅	% RSE	R ² (2차인 경우)	검량 범위
N-Nitrosodimethylamine	2.99	평균 RF	9.28		0.5~150µg/mL	평균 RF	7.50		0.05~10µg/mL
Pyridine	3.04	평균 RF	13.24		0.5~150µg/mL	평균 RF	16.43		0.1~10µg/mL
Phenol	6.44	평균 RF	7.38		0.2~150µg/mL	평균 RF	9.97		0.01~10µg/mL
Aniline	6.49	평균 RF	5.64		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.45		0.01~10µg/mL
Bis(2-chloroethyl) Ether	6.64	평균 RF	6.05		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.89		0.01~10µg/mL
2-Chlorophenol	6.70	평균 RF	5.95		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.20		0.01~10µg/mL
1,3-Dichlorobenzene	6.97	평균 RF	7.67		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.30		0.01~10µg/mL
1,4-Dichlorobenzene	7.10	평균 RF	7.27		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.48		0.01~10µg/mL
Benzyl Alcohol	7.31	평균 RF	8.84		0.2~150µg/mL	평균 RF	9.29		0.02~10µg/mL
1,2-Dichlorobenzene	7.34	평균 RF	7.63		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.64		0.01~10µg/mL
2-Methylphenol	7.49	평균 RF	4.73		0.2~150µg/mL	평균 RF	3.20		0.05~10µg/mL
2,2'-Oxybis(1-chloropropane)	7.55	평균 RF	7.23		0.2~150µg/mL	평균 RF	10.44		0.01~10µg/mL
N-Nitrosodi-n-propylamine	7.74	평균 RF	8.85		0.2~150µg/mL	평균 RF	3.15		0.05~10µg/mL
3/4-Methylphenol	7.74	평균 RF	6.00		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.47		0.01~10µg/mL
Hexachloroethane	7.86	평균 RF	5.59		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.60		0.01~10µg/mL
Nitrobenzene	7.96	평균 RF	4.73		0.2~150µg/mL	평균 RF	2.12		0.05~10µg/mL
Isophorone	8.32	평균 RF	6.42		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.64		0.02~10µg/mL
2-Nitrophenol	8.42	평균 RF	12.45		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.77		0.05~10µg/mL
2,4-Dimethylphenol	8.50	평균 RF	5.69		0.2~150µg/mL	평균 RF	4.92		0.01~10µg/mL
Bis(2-chloroethoxy) Methane	8.64	평균 RF	6.11		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.39		0.01~10µg/mL
2,4-Dichlorophenol	8.74	평균 RF	8.66		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.22		0.01~10µg/mL
1,2,4-Trichlorobenzene	8.85	평균 RF	7.20		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.02		0.01~10µg/mL
Naphthalene	8.94	평균 RF	9.87		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.77		0.01~10µg/mL
4-Chloroaniline	9.03	평균 RF	6.66		0.2~150µg/mL	평균 RF	3.42		0.02~10µg/mL
Hexachlorobutadiene	9.11	평균 RF	6.39		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.18		0.01~10µg/mL
4-Chloro-3-methylphenol	9.62	평균 RF	6.00		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.26		0.01~10µg/mL
2-Methylnaphthalene	9.79	평균 RF	9.12		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.05		0.01~10µg/mL
1-Methylnaphthalene	9.90	평균 RF	9.30		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.36		0.01~10µg/mL
Hexachlorocyclopentadiene	9.97	평균 RF	5.67		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.46		0.01~10µg/mL
2,4,6-Trichlorophenol	10.11	평균 RF	8.07		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.61		0.01~10µg/mL
2,4,5-Trichlorophenol	10.14	평균 RF	7.28		0.2~150µg/mL	평균 RF	12.51		0.02~10µg/mL
2-Chloronaphthalene	10.33	평균 RF	8.81		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.19		0.02~10µg/mL
2-Nitroaniline	10.45	평균 RF	6.20		0.2~150µg/mL	평균 RF	14.39		0.05~10µg/mL
1,4-Dinitrobenzene	10.60	평균 RF	13.96		0.5~150µg/mL	평균 RF	12.08		0.02~10µg/mL
Dimethyl Phthalate	10.65	평균 RF	7.08		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.61		0.01~10µg/mL
1,3-Dinitrobenzene	10.68	평균 RF	12.08		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.64		0.1~10µg/mL
2,6-Dinitrotoluene	10.71	평균 RF	17.16		0.2~150µg/mL	평균 RF	9.50		0.05~5µg/mL
1,2-Dinitrobenzene	10.76	평균 RF	13.09		0.2~150µg/mL	평균 RF	17.02		0.02~10µg/mL

표 2. 분석물질 곡선 적합도, % RSE 및 검량 범위(계속).

화합물	머무름 시간 (분)	초기 검량선				향상된 검량선			
		곡선 피팅	% RSE	R ² (2차인 경우)	검량 범위	곡선 피팅	% RSE	R ² (2차인 경우)	검량 범위
Acenaphthylene	10.78	평균 RF	9.82		0.2~150µg/mL	평균 RF	2.98		0.01~10µg/mL
3-Nitroaniline	10.88	평균 RF	14.47		0.2~150µg/mL	평균 RF	12.14		0.02~10µg/mL
Acenaphthene	10.96	평균 RF	10.03		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.99		0.01~10µg/mL
2,4-Dinitrophenol	10.99	2차	7.81	0.9997	0.5~150µg/mL	2차	11.21	0.9991	0.1~10µg/mL
4-Nitrophenol	11.04	평균 RF	16.02		0.2~150µg/mL	평균 RF	12.91		0.05~10µg/mL
2,4-Dinitrotoluene	11.13	평균 RF	18.18		0.2~150µg/mL	평균 RF	10.95		0.02~5µg/mL
Dibenzofuran	11.14	평균 RF	9.48		0.2~150µg/mL	평균 RF	4.65		0.01~10µg/mL
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	11.22	평균 RF	11.01		0.2~150µg/mL	평균 RF	13.63		0.02~10µg/mL
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	11.26	평균 RF	10.14		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.53		0.02~10µg/mL
Diethyl Phthalate	11.38	평균 RF	11.34		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.82		0.05~10µg/mL
Fluorene	11.49	평균 RF	11.34		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.43		0.01~10µg/mL
4-Chlorophenyl-phenyl Ether	11.50	평균 RF	7.78		0.2~150µg/mL	평균 RF	12.46		0.01~10µg/mL
4-Nitroaniline	11.51	평균 RF	9.78		0.2~150µg/mL	평균 RF	14.04		0.02~10µg/mL
4,6-Dinitro-2-methylphenol	11.54	2차	16.47	0.9992	0.5~150µg/mL	2차	13.36	0.9992	0.05~10µg/mL
Diphenylamine	11.62	평균 RF	10.64		0.2~150µg/mL	평균 RF	9.69		0.05~10µg/mL
Azobenzene	11.66	평균 RF	8.58		0.2~150µg/mL	평균 RF	13.95		0.01~10µg/mL
4-Bromophenyl Phenyl Ether	12.00	평균 RF	5.56		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.92		0.01~10µg/mL
Hexachlorobenzene	12.05	평균 RF	7.91		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.14		0.02~10µg/mL
Pentachlorophenol	12.25	평균 RF	15.66		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.20		0.02~10µg/mL
Phenanthrene	12.47	평균 RF	7.95		0.2~150µg/mL	평균 RF	4.22		0.02~10µg/mL
Anthracene	12.52	평균 RF	7.15		0.2~150µg/mL	평균 RF	4.19		0.01~10µg/mL
Carbazole	12.68	평균 RF	8.57		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.21		0.01~10µg/mL
Di-n-butylphthalate	13.02	평균 RF	7.61		0.2~150µg/mL	평균 RF	9.13		0.02~10µg/mL
Fluoranthene	13.72	평균 RF	6.29		0.2~150µg/mL	평균 RF	5.70		0.01~10µg/mL
Pyrene	14.00	평균 RF	7.80		0.2~150µg/mL	평균 RF	7.30		0.01~10µg/mL
Butylbenzylphthalate	14.93	평균 RF	15.86		0.2~150µg/mL	평균 RF	13.38		0.01~10µg/mL
Bis(2-ethylhexyl) Adipate	15.07	평균 RF	18.31		0.2~150µg/mL	평균 RF	10.74		0.02~5µg/mL
Benzo[a]anthracene	15.89	평균 RF	7.39		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.09		0.05~10µg/mL
Chrysene	15.96	평균 RF	6.76		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.68		0.01~10µg/mL
Bis(2-ethylhexyl) Phthalate	16.02	평균 RF	14.87		0.2~150µg/mL	평균 RF	14.18		0.02~10µg/mL
Di-n-octyl Phthalate	17.48	평균 RF	18.98		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.27		0.01~5µg/mL
Benzo[b]fluoranthene	18.12	평균 RF	5.28		0.2~150µg/mL	평균 RF	6.86		0.01~10µg/mL
Benzo[k]fluoranthene	18.17	평균 RF	5.77		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.92		0.01~10µg/mL
Benzo[a]pyrene	18.73	평균 RF	5.11		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.56		0.01~10µg/mL
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	20.64	평균 RF	4.52		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.24		0.01~10µg/mL
Dibenzo[a,h]anthracene	20.69	평균 RF	6.63		0.2~150µg/mL	평균 RF	8.77		0.01~10µg/mL
Benzo[ghi]perylene	21.12	평균 RF	5.87		0.2~150µg/mL	평균 RF	11.16		0.01~10µg/mL

결론

SVOC 분석을 위해 0.2~150µg/mL의 검량선을 사용하여 Agilent 8890/5977C GC/MSD 시스템을 구성하고 검량했습니다. 5977C MSD는 이러한 기존 수준을 뛰어넘는 성능을 갖추고 있으며 향상된 감도 분석을 수행하도록 구성됩니다. 이를 입증하기 위해 향상된 감도에 맞게 GC/MS 분석법을 변환하는 워크플로와 가이드라인을 제시했습니다. 이러한 구현을 통해 감도 검량선이 0.01~10µg/mL로 향상되었습니다. 두 분석법 모두 테스트를 통해 US EPA 분석법 8270E에 명시된 분석법 검량 기준을 능가하는 것으로 입증되었습니다.

분석법을 향상된 감도 분석에 맞게 전환할 때 성공을 보장하기 위한 몇 가지 주요 기술에 대해 논의했습니다.

1. 머무름 시간 고정을 이용하면 정확한 머무름 시간 재현성이 확보되어 유지보수 후 머무름 시간을 수동으로 조정할 필요가 없어 시간이 절약되고 여러 기기와 실험실에 걸쳐 보다 일관된 데이터를 얻을 수 있습니다.
2. 펄스 분할 주입은 표준 분할 주입으로 얻은 결과보다 감도를 향상시키며 넓은 동적 범위를 분석하는 데 사용할 수 있습니다.
3. 전체 주입구 유속과 주입구에 대한 최소 압력 설정을 고려하여 앞에서 설명한 대로 분할 흐름을 설정합니다.
4. 분석물질 반응을 최대화하려면 기본 피크 크로마토그램(BPC)의 높이가 200~500만 카운트를 초과하지 않도록 합니다.
5. 주입구의 분할 흐름을 조정하면 다음 MS 검출기의 게인 설정을 조정하여 동적 범위를 수정합니다.
6. 향상된 감도 분석의 성능을 향상시키려면 위의 워크플로 섹션에 나열된 지침을 따르십시오.

참고 문헌

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E 미국 환경 보호국, 개정 버전 4, **2018년** 6월.
2. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890 GC with a 5977 Series MSD, *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-1500KO, **2020년**.
3. Anderson, K. A. *et al.* Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Poly Cyclic Aromatic Hydrocarbon Analysis. *J. Chromatog. A* **2015**, 1419, 89-98. Doi:10.1016/j.chroma.2015.09.054
4. Walker, D. EPA Method 8270 for SVOC Analysis on the 5977A Series GC/MSD. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5991-2153EN, **2013년**.
5. Churley, M. *et al.* 5977 Inert Plus GC/MSD의 가장 넓은 검량 범위에 재최적화된 EPA 8270, *Agilent Technologies 응용 개요*, 발행 번호 5994-0350KO, **2018년**.
6. Prest, H. *et al.* A Quick Start to Optimizing Detector Gain for GC/MSD, *Agilent Technologies*, 발행 번호 5991-2105EN, **2013년**.
7. Fausett, E. *et al.* Agilent 7000E QQQ GC/MS를 이용한 US EPA 8270E를 통한 준휘발성 유기 화합물 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-4964KO, **2022년**.

면책고지

데이터의 검토를 위해 EPA 문서를 참조하지만, 본 간행물의 내용은 EPA 검토의 대상이 아니며 저자의 의견은 EPA 정책을 반영하지 않습니다.

표 3. 애질런트 소모품 목록.

소모품	제품 번호
시료 용기	
바이알, 스크류 탑, 갈색, 비활성화됨, 2mL, 팩당 100개	5183-2072
캡, 스크류, PTFE/실리콘 셉텀, 팩당 100개	5040-4681
바이알 인서트, 250µL, 비활성화됨, 팩당 100개	5181-8872
기기 소모품	
시린지, 블루 라인, 10µL, 고정 니들, 23-26s/42/콘, 팩당 6개	G4513-80200
주입구 셉텀, 어드밴스드 그린, 비부착형, 11mm, 팩당 50개	5183-4759
주입구 라이너, Ultra Inert, 분할, 낮은 압력 강하, 유리솜	5190-2295
GC 주입구 씰, 금도금, 와셔 포함, Ultra Inert, 팩당 10개	5190-6145
렌즈, 추출, 9mm	G3870-20449
분리	
J&W DB-8270D Ultra Inert GC 컬럼, 30m × 0.25mm, 0.25µm	122-9732

www.agilent.com

DE12881763

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
 2023년 9월 13일 한국에서 발행
 5994-6338KO

한국애질런트테크놀로지스(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

