

Agilent 5977C GC/MSD와 수소 운반 가스를 이용한 프탈레이트 분석



저자

Bruce D. Quimby 박사
Agilent Technologies, Inc.

개요

Agilent 8890 GC와 Agilent Inert Plus Extractor EI 소스가 장착된 Agilent 5977C Inert Plus GC/MSD를 이용하여 수소 운반 가스로 19종 프탈레이트를 분석했습니다. 이 응용 자료에 설명된 분석법으로 뛰어난 피크 모양, 분해능 및 감도를 얻을 수 있었습니다. 수소 운반가스와 내경 180 μ m의 Agilent J&W HP-5ms 컬럼을 사용하면 헬륨과 250 μ m 컬럼을 사용하는 경우에 비해 분석 시간이 약 절반으로 단축됩니다. 프탈레이트 14종의 검량선은 1-1,000pg 범위에서 선형성을 나타냈습니다. Bis(2-methoxyethyl)(DMEP)는 2.5-1,000pg 범위에서 검량 되었으며 2차 곡선을 나타냈습니다. Bis(1-butoxyethyl)(DBEP)는 1-1,000pg 범위에서 검량 되었으며 마찬가지로 2차 곡선을 나타냈습니다. Bis(2-ethylhexyl) (DEHP)는 2.5-1,000pg 범위에서 선형성을 나타냈습니다. 이성질체의 혼합물인 디이소노닐(DINP)과 디이소데실(DIDP)은 50-20,000pg 범위에서 선형성을 나타내었고, 검량되었습니다. 사용된 소모품과 사용 전 준비 과정에 대한 세심한 관리가 논의되었으며, 이는 가장 낮은 보정 수준에 도달하는 데 중요합니다.

소개

플라스틱은 현대 사회에서 흔히 볼 수 있으며 수천 가지 용도로 사용됩니다. 유연성, 투명성, 내구성 등 플라스틱의 기계적 특성을 특정 용도에 맞게 조절하기 위해 프탈산 에스테르를 플라스틱 제형에 첨가하는 경우가 많습니다. 이러한 화합물은 혼합된 플라스틱과 공유 결합되지 않아 환경으로 쉽게 방출됩니다. 이러한 물질은 전선 절연체, 어린이용 장난감, 포장재, 의료 기기, 펜, 투브 등 광범위한 제품에 사용됩니다. 현재 많은 국가에서 다양한 제품의 프탈레이트 함량을 규제하고 있습니다. 프탈레이트 분석에 필요한 분석 요건은 지역과 테스트 대상 제품에 따라 다르지만, 일반적으로 GC/MS가 선호되는 측정 기법입니다.

GC/MS 분석에 수소와 헬륨을 운반 가스로 사용하는 방법이 이전 문헌에서 소개되었습니다. 예를 들어, 폴리머 재료에 존재하는 7가지 프탈레이트를 헬륨 운반 가스를 사용하여 GC/MS로 성공적으로 분석하고 50-1,000ng/mL 범위에서 보정했습니다.¹ 헬륨 운반 가스와 Agilent JetClean 자체 세척 이온화원을 사용하여 10-1,000ng/mL 범위에서 17가지 프탈레이트에 대한 검량 성능과 125-10,000ng/mL 범위에서 2가지 이성질체 혼합물 (DINP 및 DIDP)에 대한 검량 성능을 자세히 설명했습니다.² 수소 운반 가스, Agilent HydroInert 소스 및 백플러싱을 사용하여 200-5,000ng/mL의 검량 범위에서 전기 케이블 시료의 10가지 프탈레이트를 분석했습니다.³ 많은 실험실에서 GC/MS 분석을 위해 헬륨에서 수소 운반 가스로의 전환을 고려하고 있는 만큼, 수소 운반 가스를 사용한 프탈레이트의 저농도(< 10ng/mL)에서의 성능을 평가할 필요성이 있습니다.

이 응용 자료는 GC 운반 가스로 수소를 사용하는 SIM(Selected ion Monitoring) 모드의 GC/MS를 설명합니다. 헬륨은 GC/MS 분석에 가장 적합한 일반적인 운반 가스이지만, 높은 가격과 반복적인 헬륨 부족으로 인해 수소를 사용하는 응용에 대한 요구가 커졌습니다. GC/MS 분석에서의 수소 사용에는 고려해야 할 몇 가지 사항이 있습니다.

첫째, 수소는 반응성 기체로 주입구, 컬럼, 때로는 질량 분석기 전자 이온화(EI) 소스에서 분석 결과에 영향을 줄 수 있는 화학 반응이 발생할 수 있습니다. 고온의 GC/MS에서 분석물질과 수소 사이에 화학 반응 문제가 없는지 확인하는 것이 중요합니다.

둘째, 안정적인 깨끗한 수소 가스 공급원의 사용은 필수입니다. 99.9999% 이상의 사양을 갖추고 물과 산소에 대한 불순물 기준이 낮은 수소 발생기가 자주 사용됩니다. 수분 필터를 수소 발생기와 함께 사용하는 것이 매우 바람직합니다. 크로마토그래피용이나 연구용 수소 실린더도 잘 작동합니다. 또한, 인화성 또는 폭발성 가스를 사용하는 작업자는 적절한 가스 취급 및 사용에 대한 실험실 안전 과정을 수강하는 것이 좋습니다.

추가로 GC/MS 응용의 경우, 수소로 전환할 때 가스 크로마토그래프 및 질량 분석기의 하드웨어 변경이 필요할 수 있습니다. "Agilent EI GC/MS 기기에서 운반 가스를 헬륨에서 수소로 전환 사용자 가이드"⁴에 변환 단계가 자세히 설명되어 있습니다. 여기에는 주입구 라이너, 컬럼, 진공 펌프 및 EI 소스의 선택이 포함됩니다. 크로마토그래피 조건 및 주입 용매도 조절해야 할 수 있습니다.

수소 운반 가스 사용의 이점 중 하나는 EI 소스 세척의 필요성이 감소한다는 것입니다. 분석 중 낮은 유량의 수소를 소스로 지속적으로 공급하는 Agilent JetClean 기술을 사용하는 경우에도 비슷한 개선 효과가 관찰됩니다.^{3,5,6,7} 수소 운반 가스의 두 번째 장점은 크로마토그래피 분해능을 유지하면서 분석 시간을 줄일 수 있다는 점입니다.

프탈레이트는 비교적 내구성이 높은 화합물이므로 최적화된 분석법을 사용하고 본 응용 자료에 설명된 권장 사항을 따르면 수소 운반 가스로 분석할 수 있습니다.

실험

이러한 실험에 사용한 시스템은 프탈레이트 분석에서 수소 운반 가스의 잠재적인 문제를 최소화할 수 있도록 구성하였습니다. 사용한 주요 파라미터는 다음과 같습니다.

수소 가스: 순도 99.9999%, 물 및 산소 불순물 기준이 낮은 수소를 운반 가스로 사용했습니다.

펄스 비분할 주입: 컬럼으로 프탈레이트를 최대한 많이 이동시키기 위해 사용됩니다.

GC 컬럼: J&W HP-5ms Ultra Inert 컬럼(20m × 0.18mm 내경, 0.18µm, 부품 번호 19091S-577UI)을 사용하여 최적의 가스 유량과 주입구 압력을 유지했습니다.

주입구 라이너: Agilent Ultra Inert mid-frit 라이너(부품 번호 5190-5105)는 피크 모양과 비활성 측면에서 우수한 성능을 나타냈습니다.

MSD EI 소스: 수소 운반 가스로 전환할 때 EI 소스 하드웨어를 선택하는 것은 중요한 고려 사항입니다.⁴ 수소화 반응을 거치는 분석물의 경우, HydroInert 소스가 강력히 권장됩니다. 이 이온화원은 일반적으로 전자 이온화 소스에 사용되는 금속에서 흔히 볼 수 있는 수소와의 촉매 활성을 크게 감소시키는 재질로 구성되어 있기 때문입니다.^{4,8,9}

예를 들어 NIST 라이브러리와 같은 데이터베이스를 활용해 스캔 데이터를 검색하여 미지 화합물을 식별하는 경우, HydroInert 소스가 가장 적합한 선택이 될 수 있습니다. 그러나 GC/MS로 분석되는 화합물의 상당수는 수소와의 반응을 나타내지 않으며, 선택적으로 6mm 또는 9mm 추출 렌즈가 장착된 표준 Inert Plus Extractor EI 소스를 사용하여 분석할 수 있습니다.⁴ 처음으로 수소 도입을 평가하는 실험실이라면 이것이 비용 효율적인 옵션을 제공합니다. 분석 대상 화합물의 수가 관리 가능한 수준인 경우, 선택적으로 9mm 렌즈가 장착된 표준 Inert Plus Extractor EI 소스로 성능을 평가해 보는 것이 좋습니다.

이 응용에는 19종 분석 대상 프탈레이트가 있습니다. NIST 라이브러리 매치 스코어에 기초한 스펙트럼 충실도와 정량적 성능을 비교한 실험 데이터에 따르면, 이 경우 9mm 렌즈가 장착된 표준 Inert Plus Extractor EI 소스가 HydroInert 소스와 비슷한 결과를 보였고, 따라서 이 분석법에 선택되었습니다.

그림 1은 이 실험에서 사용한 시스템 구성입니다. 기기 작동 파라미터는 표 1과 2에 나와 있습니다.

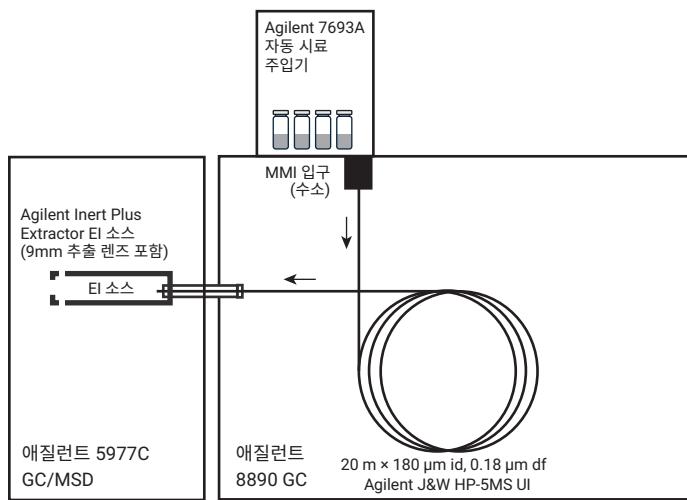


그림 1. 시스템 구성.

표 1. 프탈레이트 분석을 위한 GC 및 MS 조건.

분석법 파라미터	
GC	Agilent 7693A 자동 시료 주입기 및 트레이가 장착된 Agilent 8890 GC
주입구	멀티모드 주입구(MMI)
모드	펄스 비분할
주입 펄스 압력	0.90분까지 25psi
분할 배출구로의 퍼지 유량	1.0분에 50mL/min
주입량	1.0μL
시린지	10μL, PTFE 팁 플러저, 이중 테이퍼 니들(G4513-80203)
셉텀	11mm Advanced Green (부품 번호 8010-0208)
주입구 온도	280°C
주입구 라이너	애질런트 범용 Ultra Inert mid-frit 라이너(부품 번호 5190-5105)
컬럼	Agilent J&W HP-5MS UI 20m × 0.18mm 내경, 0.18μm 필름 두께 (부품 번호 19091S-577UI)
컬럼 온도 프로그램(°C)	60°C(1.5분 유지), 50°C/min로 220°C까지 승온, (유지 없음), 12.5°C/min로 320°C까지 승온(0.3분 유지)
운반 가스 및 유량	수소, 0.9mL/min 일정 유량
MSD	Agilent 5977C Inert Plus GC/MSD
소스	Agilent Inert Plus Extractor EI 소스, 9mm Extractor 렌즈 옵션 포함(G3870-20449)
이송 라인 온도	280°C
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
EM 전압 개인 모드	Gain, 1.0
모드	SIM
튜닝	ETUNE.U

표 2. 연구에 사용된 프탈레이트의 명칭, 약어, CAS 번호, 머무름 시간, 타겟/정성 이온.

머무름 시간	명칭	약어	CAS 번호	타겟 m/z	Q1 m/z	Q2 m/z	Q3 m/z
4.177	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	163	77	194	133
4.530	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	149	177	105	222
4.896	Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	149	41	132	189
5.206	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	DIBP	84-69-5	149	223	167	104
5.480	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	149	223	205	104
5.602	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	149	176	104	59
5.876	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(4-methylpentyl) ester	BMPP	146-50-9	149	251	167	85
5.993	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethoxyethyl) ester	DEEP	605-54-9	149	72	104	193
6.128	Diamyl phthalate	DPP	131-18-0	149	237	219	104
6.915	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dihexyl ester	DHXP	84-75-3	149	104	233	251
6.971	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	149	91	104	206
7.515	Bis(2-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	149	193	101	85
7.767	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	149	167	104	249
7.858	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	149	167	113	104
8.777	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	149	279	104	261
9.292	Bis(2-propylheptyl) phthalate	DPHP	53306-54-0	149	55	167	307
9.779	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	DNP	84-76-4	149	293	275	150
8-10.3	Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	293	149	167	
8.5-10.7	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	307	149	167	

컬럼으로 프탈레이트를 최대한 전달하고 고온 주입구에서 원치 않는 상호 작용을 최소화하기 위해 필스 비분할 주입이 사용되었습니다. Ultra Inert mid-frit 라이너는 이 응용에 적합합니다. Mid-frit 라이너는 주입된 액체 시료에 열을 전달하고 컬럼에 들어가기 전에 이를 기화시킵니다. MMI(multimode inlet) 온도 프로그래밍 주입구가 사용되었지만, 본 분석에서는 280°C에서 등온으로 작동되었습니다. 따라서 분할/비분할 주입구도 적용 가능합니다.

프탈레이트 검량 표준물질은 두 개의 별도 검량 세트로 준비했습니다. 첫 번째 세트에는 19종 프탈레이트 중 17종이 포함되었고 두 번째 세트에는 DINP와 DIDP 프탈레이트 이성질체가 포함되었습니다.

15가지 성분의 맞춤형 프탈레이트 혼합물은 Ultra(현재 애질런트)에서 구입했습니다. 이소옥탄 내 각 성분의 농도는 1,000 μ g/mL였습니다. 디알릴 프탈레이트(DAP), DINP 및 DIDP는 애질런트에서 순수한 형태로 구입했습니다. 순수한 bis(2-propylheptyl) phthalate(DPHP)는 Millipore Sigma에서 구입했습니다.

다음 11가지 농도 수준에서 17종의 프탈레이트에 대한 검량 표준물질을 준비했습니다: 이소옥탄 내 1, 2.5, 5, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 800 및 1,000ng/mL. DIDP 및 DINP 이성질체에 대한 검량 표준물질을 다음 11가지 농도 수준으로 이소옥탄에 용해시켰습니다: 50, 100, 250, 500, 750, 1,000, 2,500, 5,000, 7,500, 10,000 및 20,000ng/mL. 화합물 식별은 표 2와 그림 2를 참조하세요. 모든 정량 분석은 Agilent MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 버전 11.1을 사용하여 수행되었습니다.

결과 및 토의

그림 2는 50ng/mL 검량 표준물질의 DMP의 경우 m/z 163, 나머지 17개 검량 성분의 경우 m/z 149의 SIM 크로마토그램을 보여줍니다. 여기서 사용된 파라미터를 사용하면 매우 우수한 피크 모양이 얻어집니다. 그림 3은 1,000ng/mL DINP 및 DIDP 프탈레이트 표준물질에 대한 SIM 크로마토그램을 보여줍니다. 수소 운반 가스와 더 작은 직경의 컬럼을 결합한 덕분에 현재 분석법의 분석 시간(14.5분)은 헬륨과 250 μ m 컬럼을 사용했을 때의 약 절반으로 줄어들었습니다.²

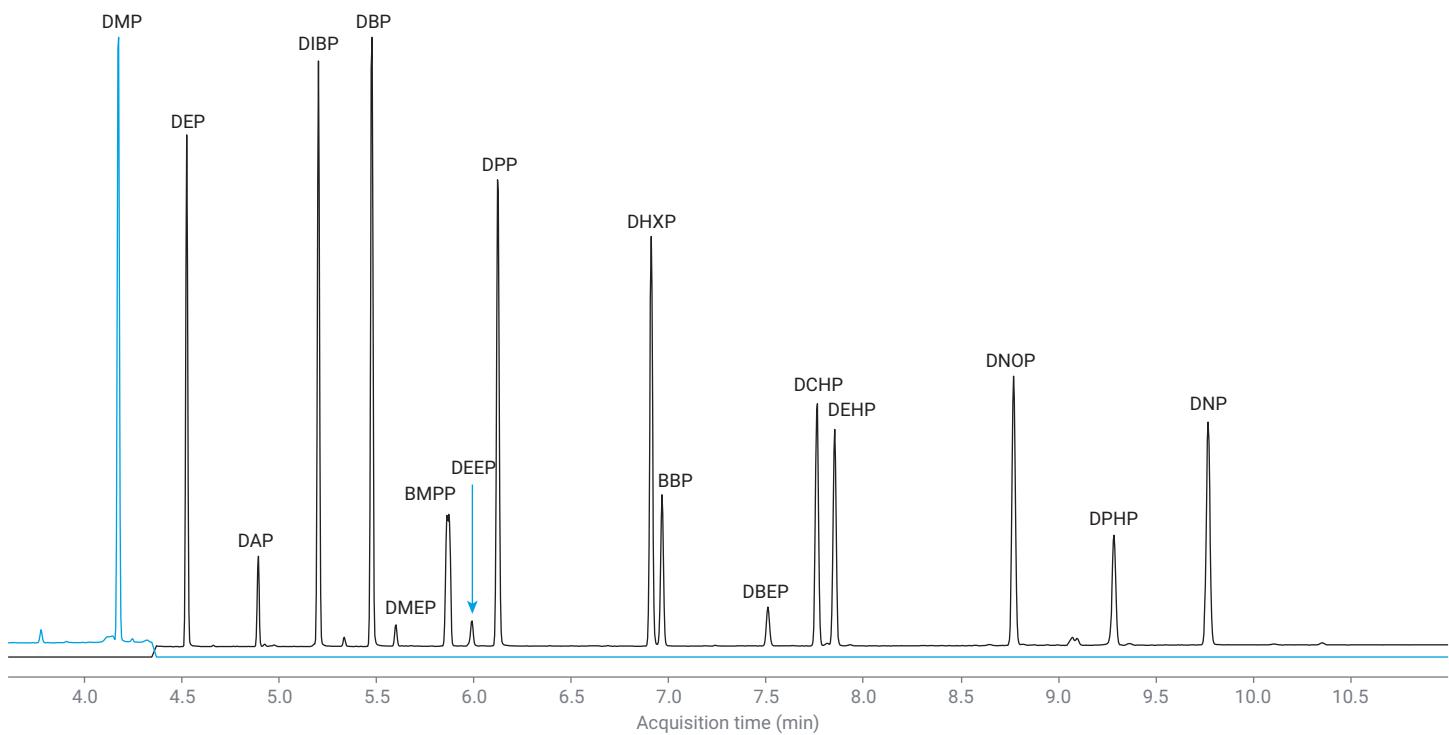


그림 2. 50ng/mL 프탈레이트 표준물질. 파란색 트레이스: DMP에 대한 SIM m/z 163 정량 이온. 검정색 트레이스: 기타 모두에 대한 SIM m/z 149 정량 이온.

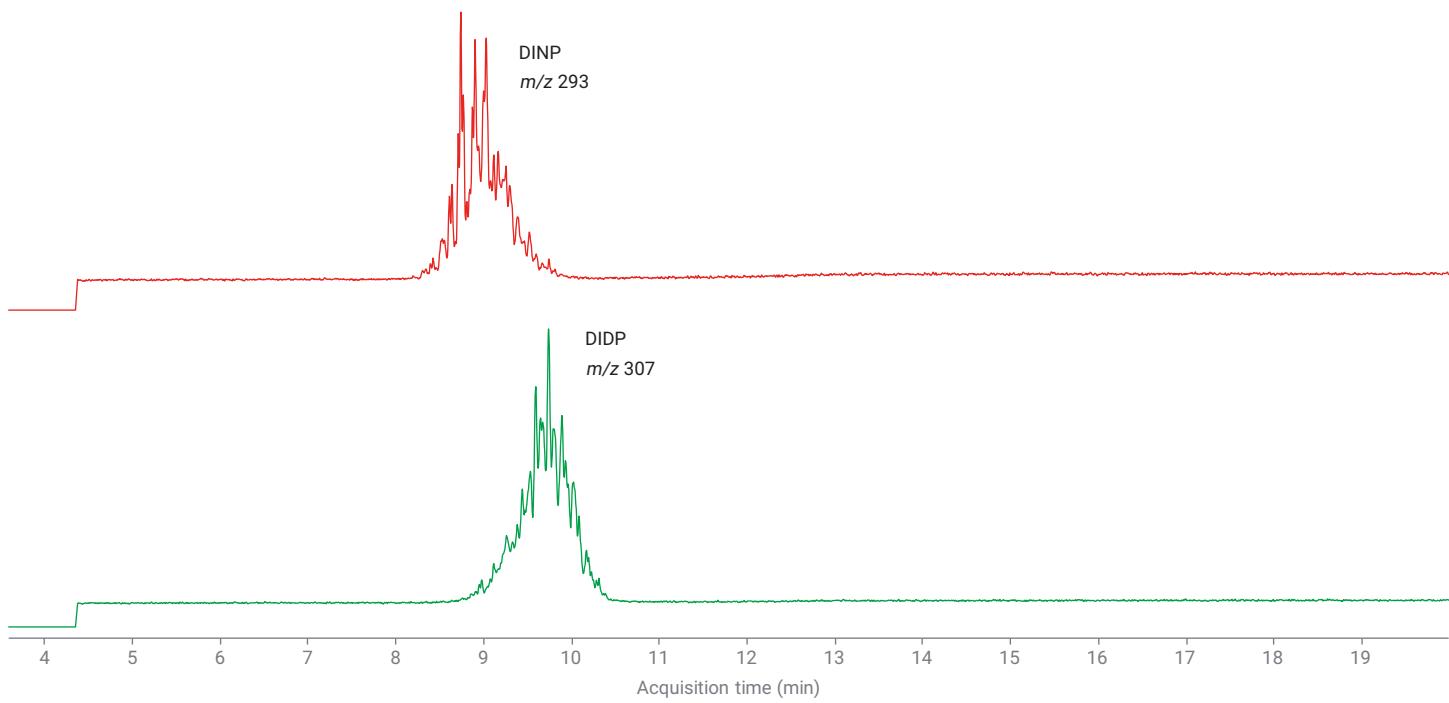


그림 3. 1,000ng/mL DINP 및 DIDP 프탈레이트 표준물질.

간섭 및 오염

여기에서 사용된 GC/MS 분석법의 감도는 낮은 pg 수준(ng/mL)에서 17종 개별 프탈레이트를 확인하기에 충분합니다. 그러나 초기에는 간섭과 오염으로 인해 가장 낮은 농도에서의 검량이 제한되었습니다. 간섭은 실리콘 피크로 확인되었고, 오염은 사용된 소모품과 유리기구에서 발견되는 낮은 수준의 일반적인 프탈레이트로 인해 발생했습니다.

그림 4는 이소옥탄 용매 블랭크를 처음 실행할 때 발생하는 문제의 예를 보여줍니다.

4.3분에 끝나는 파란색 트레이스는 DMP의 SIM 정량 이온입니다. 블랭크에 몇 개의 피크가 존재하지만 DMP와 분리되어 방해를 일으키지 않습니다.

검정색 SIM m/z 149 트레이스에서는 여러 가지 문제가 드러납니다. 1,2-벤젠디카르복실산(DIBP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디에틸프탈레이트(DEP)에 대해서는 상당한 응답이 나타났으며, DEHP와 DPHP에 대해서는 약한 응답이 확인되었습니다. 또한, 스캔 데이터를 사용하여 실록산(Si로 표시)으로 식별된 일련의 피크도 관찰됩니다. DPHP 피크는 작으며, 이전 주입으로 인해 넓어진 실록산 고스트 피크에 의해 가려져 있습니다.

각 검량 표준물질 또는 블랭크 이소옥탄 약 75 μL 분취량을 400 μL 의 실란화된 평평한 바닥 유리 인서트가 있는 자동 시료 주입기(부품 번호 5183-2086) 바이알에 넣었습니다. 유리기구 오븐에서 130°C로 하룻밤 동안 바이알, 바이알 인서트, 바이알 셉템 및 일회용 파스퇴르 피펫(분취에 사용)을 베이킹하면 블랭크에 있는 프탈레이트 오염물질의 상당 부분이 제거되는 것으로 나타났습니다.

그러나 간섭을 일으키는 실록산은 여전히 두드러졌습니다. 처음에 사용된 바이알 셉템은 시료액과 접촉하는 하단에 PTFE 층이 있는, 1mm 두께의 실리콘 고무로 구성된 일반적인 샌드위치 유형이었습니다(부품 번호 5185-5820). 자동 시료 주입기 시린지 니들이 셉템을 뚫을 때마다 미세한 실리콘 고무 입자가 시료에 침전된다는 사실을 확인했습니다. 그 후 용매에 의해 입자가 내 실록산이 용출되었습니다.

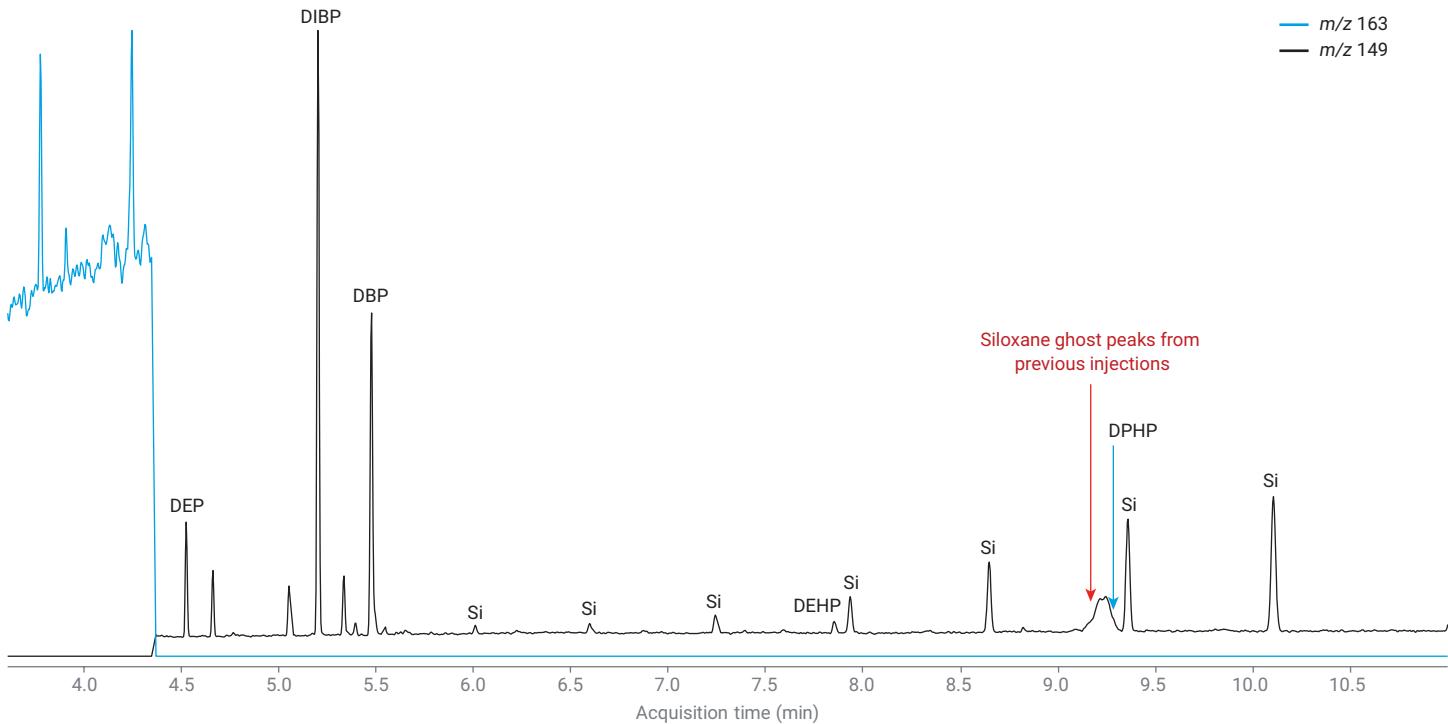


그림 4. 이소옥탄 용매 블랭크에서 처음 관찰된 간섭 및 오염물질의 예. 파란색 트레이스: DMP에 대한 SIM m/z 163 정량 이온. 검정색 트레이스: 기타 모두에 대한 SIM m/z 149 정량 이온.

그림 5는 동일한 바이알에서 수행된 두 번의 연속적인 블랭크 용매 실험 결과를 보여줍니다. 주입 파라미터는 주입당 한 번만 니들이 셉텀을 뚫고(시료 세척 없음) 대신 4번의 시린지 펌프를 사용하도록 설정되었습니다. 두 번째 주입에서는 두드러진 실록산 응답이 관찰되었습니다. 오븐 온도를 320°C 까지 확장하고 최종 유지 시간을 7.3분으로 연장하여 실록산 피크가 얼마나 더 용출되는지 확인했습니다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, 적어도 20분 동안 용출이 계속되었습니다. GC 실행이 13분에 끝났을 때 넓어진 고스트 피크가 나타난 이유가 여기에 있습니다.

그림 5는 첫 번째 실행에서 매우 작은 실록산 응답을 보여주지만, 그 응답은 가변적이며 때로는 가장 낮은 검량 표준에 간섭을 일으킬 수 있습니다. 따라서 두 개의 대체 바이알 캡을 평가했습니다. 그림 6은 테스트한 폴리우레탄 스냅 캡과 PTFE 크림프 캡을 보여줍니다.

두 종류의 캡 모두 실록산 피크가 나타나지 않았고 프탈레이트 오염 수준도 매우 낮았습니다. 폴리우레탄 스냅 캡은 탄성체로 되어 있어 니들로 찔리도 다시 밀봉되므로 시료에서 여러 번 주입할 수 있습니다. 그러나 용매 호환성에는 제한이 따릅니다. 예를 들어, 이소옥탄 용매에서는 좋은 성능을 보였지만, 디클로로메탄을 사용하면 팽창하여 밀봉이 풀리는 현상이 나타났습니다.

A 폴리우레탄 스냅 캡



캡: 5181-1512

바이알:
5182-0545

B PTFE 크림프 캡



캡: 5182-0871

바이알: 5181-3376

그림 6. 대체 애질린트 바이알과 캡이 실록산 간섭을 줄이는지 테스트했습니다. (A) 폴리우레탄 캡과 스냅 캡 바이알. (B) 알루미늄/PTFE 크림프 캡 및 크림프 캡 바이알.

첫 번째 분석

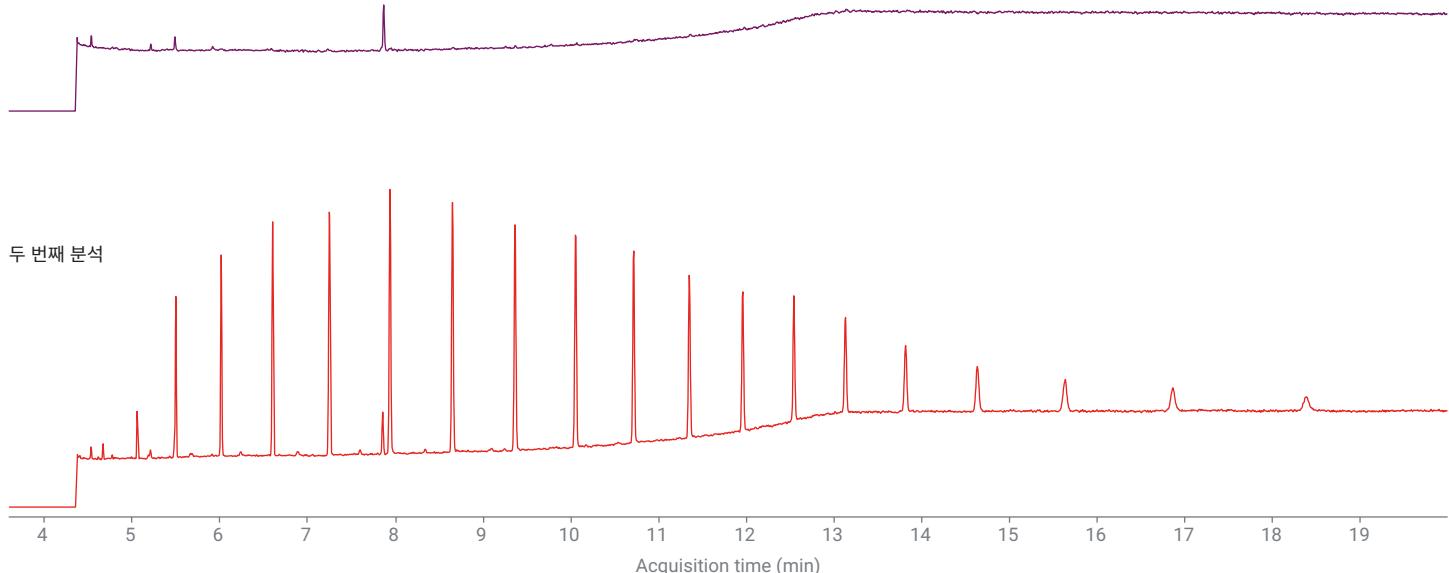


그림 5. SIM m/z 149에서 바이알 셉텀으로부터의 실록산 간섭을 보여주는 순차적 이소옥탄 용매 블랭크 주입.

PTFE 크림프 캡도 좋은 성능을 보였습니다. PTFE는 탄성이 매우 낮아 니들을 찌르면 캡이 다시 밀봉되지 않습니다. 바이알당 한 번의 주입을 사용하는 것이 가장 좋습니다. 필요한 경우 증발 문제를 줄이기 위해 즉시 반복 주입을 실시해야 합니다. PTFE 크림프 캡의 장점 중 하나는 다른 소모품과 함께 130°C의 유리기구 오븐에서 하룻밤 동안 베이킹 할 수 있다는 것입니다. PTFE 크림프 캡은 상대적인 비탄성으로 인해 완벽하게 밀봉되지 않으므로 장기간 시료 보관에는 권장되지 않습니다.

프탈레이트(및 기타) 오염의 또 다른 가능한 원인은 그림 7에 표시된 Agilent 7693A 자동 시료 주입기의 니들 지지체 인서트 (G4513-40525)입니다. 시간이 지남에 따라 지지체는 고농도 표준물질 및/또는 고매트릭스 시료의 잔류물로 오염될 수 있습니다. 메탄을 약 20mL가 담긴 바이알에 넣고 흔들어 섞은 후 밤새 담가두는 식으로 지지체를 세척할 수 있습니다. 담가둔 후에는 다시 설치하기 전에 완전히 자연 건조시켜야 합니다. 니들 지지체는 소모품이므로 적어도 1년에 한번 교체해야 하며, 많이 사용하면 더 자주 교체해야 할 수도 있습니다. 본 연구에서는 이전에 설명한 대로 새로운 니들 지지체를 세척한 후 설치했습니다.

그림 8은 베이킹한 소모품, 폴리우레탄 캡 및 새로 세척한 니들 지지체를 사용하여 1ng/mL(1pg) 검량 표준물질 및 블랭크에 대해 얻은 SIM m/z 149 크로마토그램을 보여줍니다. 두 크로마토그램의 스케일은 동일하지만, 명확성을 위해 블랭크를



그림 7. Agilent 7693A 자동 시료 주입기의 자동 시료 주입기 니들 지지체 인서트.

오프셋시켰습니다. 아직도 소량의 오염이 눈에 띄지만, 그 양이 훨씬 적어 낮은 ppb 농도까지 검량이 가능할 것으로 보입니다. PTFE 크림프 캡을 사용하는 경우에도 비슷한 결과를 얻었습니다. 그림 9는 동일한 실행에서 얻은 SIM m/z 163 크로마토그램을 보여주며, DMP의 블랭크 수준도 매우 낮은 것으로 나타났습니다.

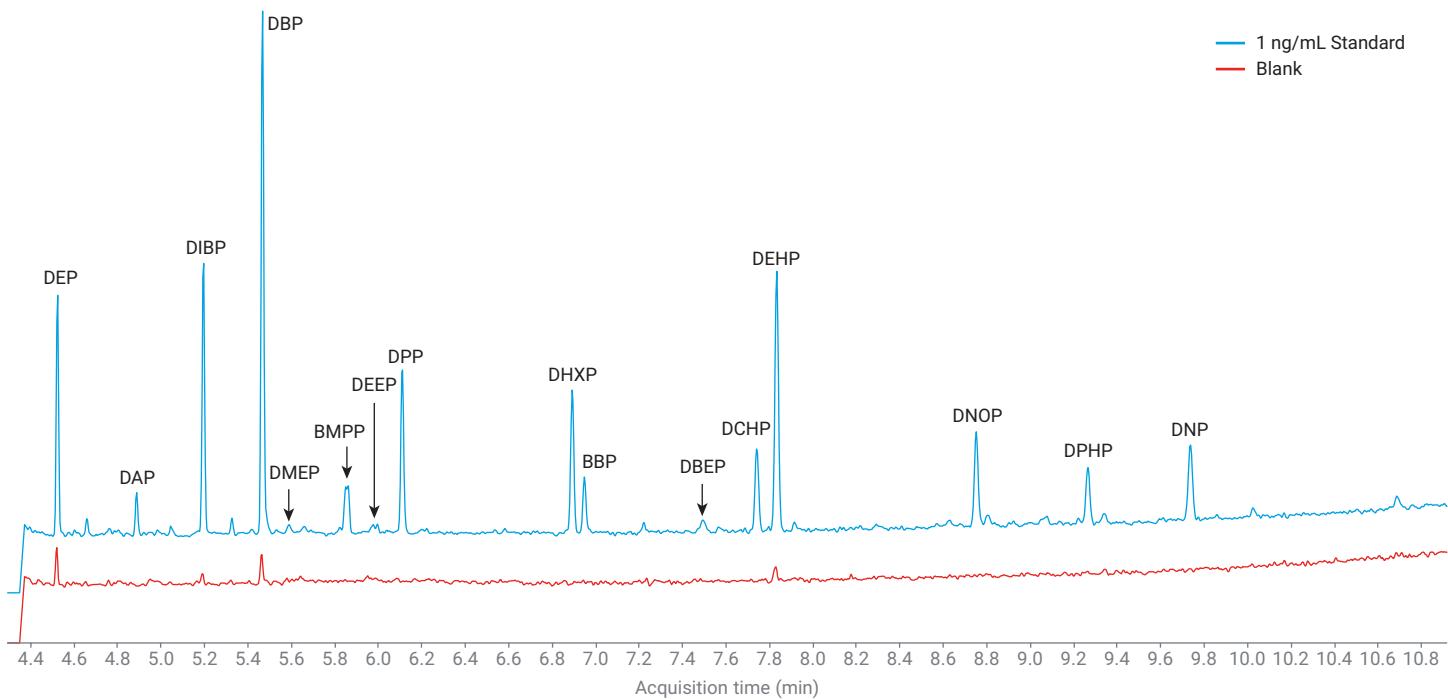


그림 8. 베이킹한 소모품, 폴리우레탄 캡 및 새로 세척한 니들 지지체를 사용하여 1ng/mL 검량 표준물질 및 블랭크에 대해 얻은 SIM m/z 149 크로마토그램.

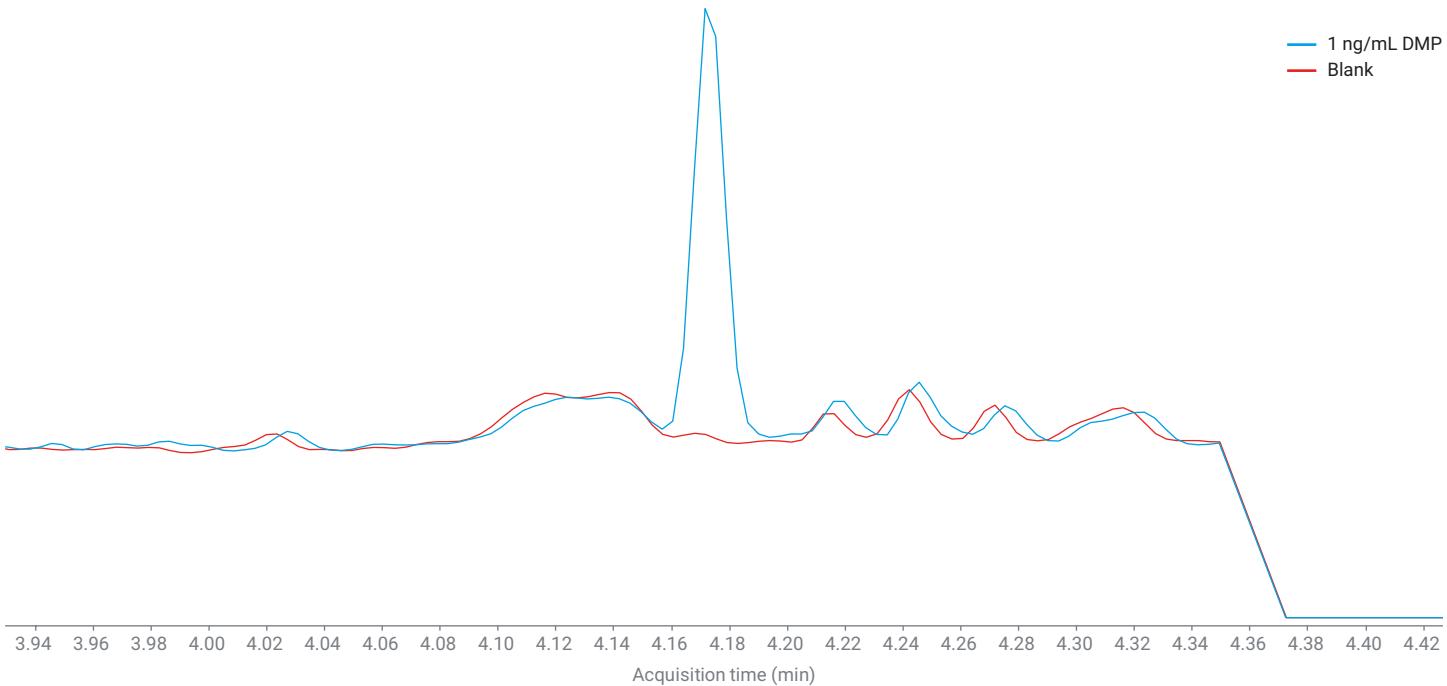


그림 9. 베이킹한 소모품, 폴리우레탄 캡 및 새로 세척한 니들 지지체를 사용하여 1ng/mL 검량 표준물질 및 블랭크에 대해 얻은 SIM 163 크로마토그램(DMP).

초기 검량

1-1,000pg 범위에서 14종 개별 프탈레이트에 대한 검량선은 선형적이었습니다. DMEP는 2.5-1,000pg 범위에서 검량되었으며, 2차 곡선이 필요했습니다. DBEP는 1-1,000pg 범위에서 검량되었으며 마찬가지로 2차 곡선이 필요했습니다. DEHP는 2.5-1,000pg/L 범위에서 선형적이었습니다. 표 3과 그림 10 및 11은 17종 프탈레이트에 대해 1-1,000pg 범위에서 11개 레벨에 대해 얻어진 검량 결과와 50-20,000pg 범위에서 DINP 및 DIDP에 대한 별도 검량 결과를 보여줍니다.

필요한 경우 상대 표준 오차(RSE) 값을 사용하여 2차 곡선을 선택하거나 가장 낮은 검량점을 제거하여 RSE 값이 20% 미만이 되도록 했습니다.

기기 검출 한계

초기 검량이 완료된 후 기기 검출 한계(IDL) 연구를 수행했습니다. 17종 개별 프탈레이트에 대해 1pg 검량 표준물질을 사용하여 8회의 시험을 수행했습니다. 계산된 IDL은 수식 1을 적용하여 얻었습니다. 신호대 잡음비가 낮은 화합물(DMEP 및 DEEP)의 경우 2.5pg 농도에서 8회의 시험을 수행했습니다. DINP와 DIDP에 대한 50pg 검량 표준물질을 사용하여 8회의 시험을 수행했습니다. 계산된 IDL을 표 3에 나타내었습니다.

수식 1. IDL 계산 공식.

$$IDL = s \times t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \times 2.998$$

여기서:

$t(n - 1, 1 - \alpha)$ = 자유도가 $n - 1$ 인, 99% 신뢰 수준에 대한 t 값

n = 시험 횟수(8회)

s = 8회 시험 표준 편차

표 3. 1-1,000pg 범위에서 11 레벨 SIM 모드 검량 결과.

화합물 분석법								
머무름 시간	명칭	CF	CF 하한	CF 상한	CF 가중치	RSE	CF R2	농도 IDL (ppb)
4.175	DMP	Linear	1	1,000	1/x	9.5	1.000	1 0.20
4.524	DEP	Linear	1	1,000	1/x	9.9	0.999	1 0.21
4.892	DAP	Linear	1	1,000	1/x	11.6	0.999	1 0.23
5.200	DIBP	Linear	1	1,000	1/x	7.3	0.999	1 0.60
5.471	DBP	Linear	1	1,000	1/x	5.4	1.000	1 0.60
5.594	DMEP	Quadratic	2.5	1,000	1/x	14.1	0.999	2.5 0.40
5.865	BMPP	Linear	1	1,000	1/x	7.7	0.999	1 0.17
5.985	DEEP	Linear	1	1,000	1/x	14.9	0.998	2.5 0.56
6.119	DPP	Linear	1	1,000	1/x	10	0.999	1 0.16
6.899	DHXP	Linear	1	1,000	1/x	11.1	0.999	1 0.19
6.955	BBP	Linear	1	1,000	1/x	11.3	0.999	1 0.18
7.498	DBEP	Quadratic	1	1,000	1/x	14.3	0.999	1 0.73
7.751	DCHP	Linear	1	1,000	1/x	11.7	0.999	1 0.26
7.841	DEHP	Linear	2.5	1,000	1/x	9.6	0.999	1 0.61
8.758	DNOP	Linear	1	1,000	1/x	11.3	0.999	1 0.27
9.274	DPHP	Linear	1	1,000	1/x	10.1	0.999	1 0.30
9.745	DNP	Linear	1	1,000	1/x	11.8	0.999	1 0.31
8.754	DINP	Linear	50	20,000	1/x	11.3	0.998	50 7.08
9.762	DIDP	Linear	50	20,000	1/x	11.7	0.998	50 7.13

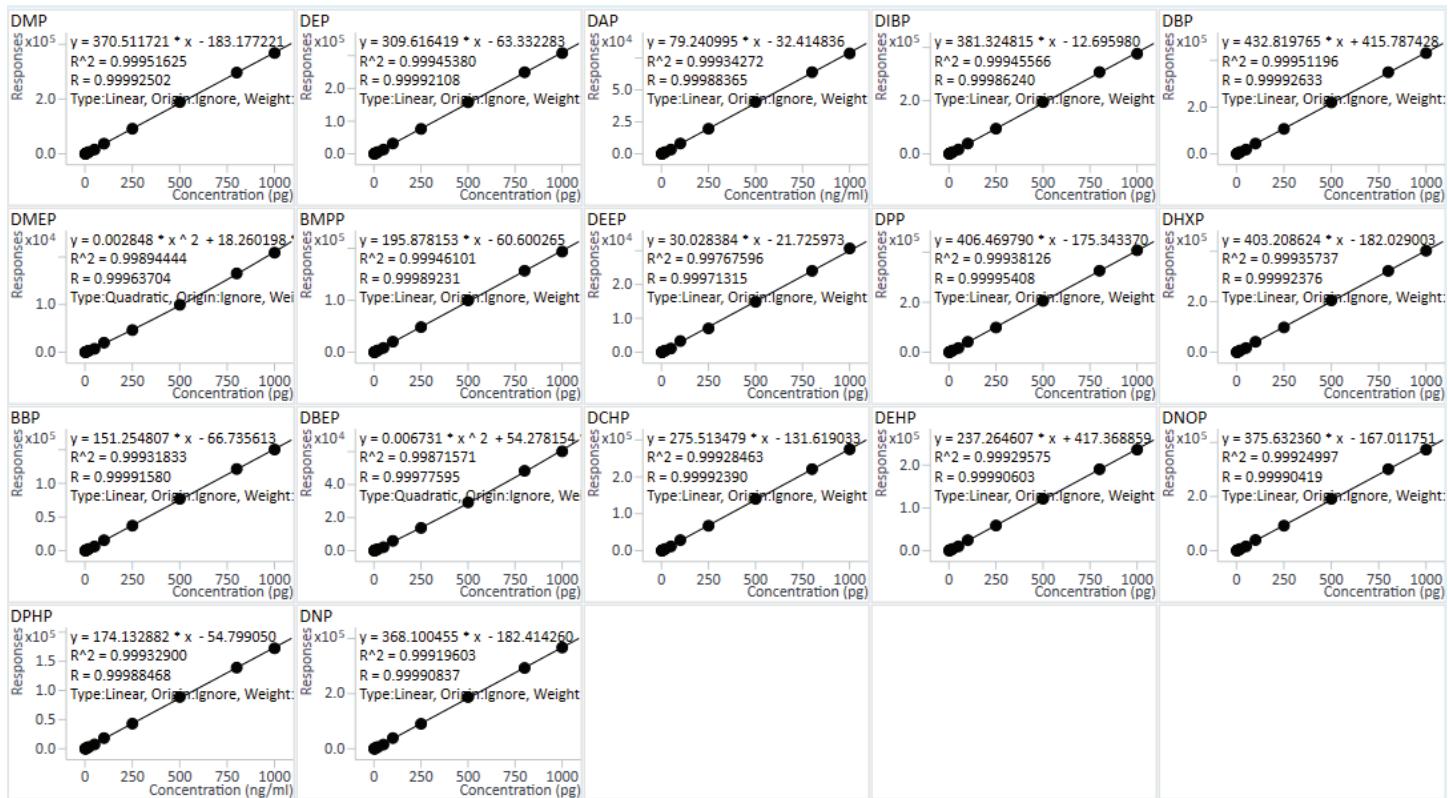


그림 10. 17종 개별 프탈레이트에 대해 1-1,000pg 범위에서 11 레벨 SIM 모드 검량으로 얻은 검량 곡선.

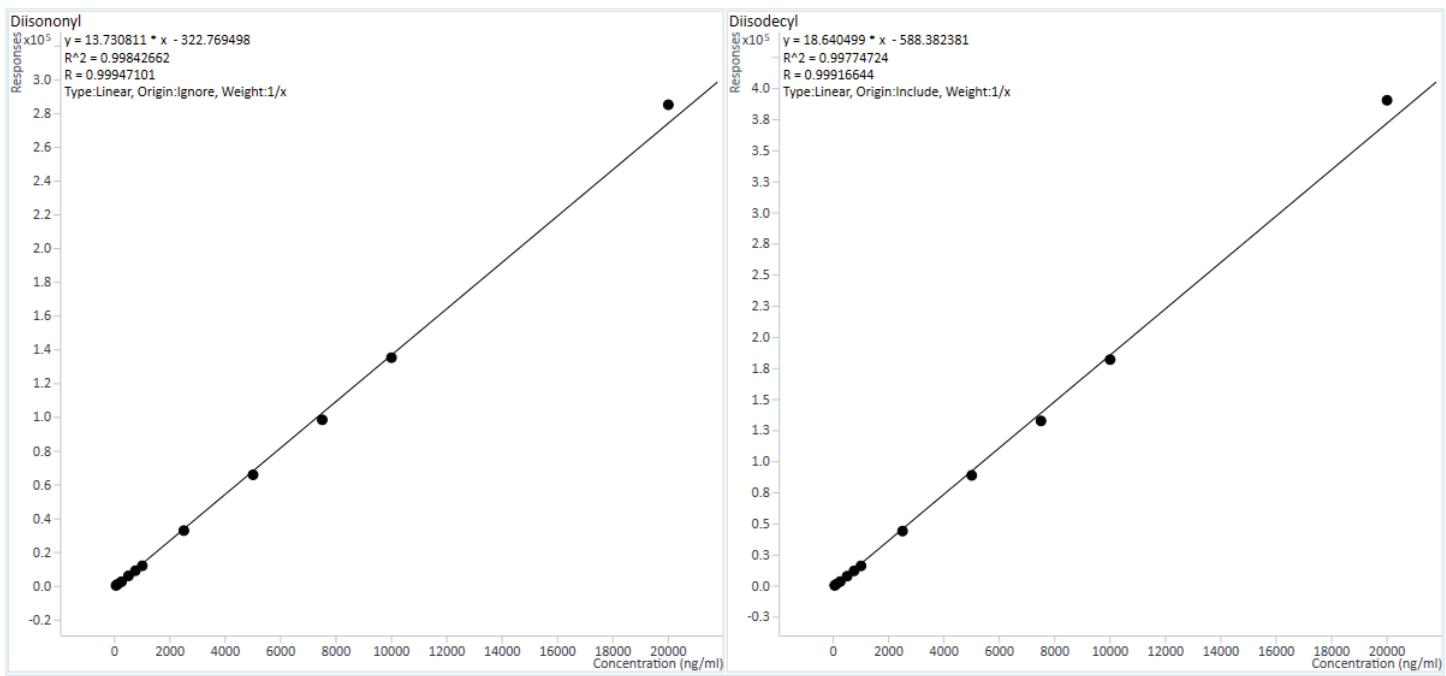


그림 11. DINP 및 DIDP에 대해 50-20,000pg 범위에서 11 레벨 SIM 모드 검량으로 얻은 검량 곡선.

결론

Agilent 5977C GC/MSD와 8890 GC를 이 응용 자료에서 설명한 분석법과 함께 사용하면 뛰어난 피크 모양, 분해능 및 감도를 얻을 수 있습니다. 수소 운반 가스와 Agilent J&W HP-5ms 180 μ m 직경 컬럼을 결합함으로써 헬륨에 비해 분석 시간을 단축할 수 있었습니다. 1-1,000pg 범위에서 프탈레이트 14종에 대한 검량선은 선형적이었습니다. DMEP와 DBEP에는 2차 곡선이 필요했고, DMEP와 DEHP는 2.5-1,000pg 범위에서 검량했습니다. DINP와 DIDP는 선형 적합을 통해 50-20,000pg 범위에서 검량했습니다. 가장 낮은 검량 수준에 도달하려면 사용하는 소모품과 사용 전 준비에 특별히 주의를 기울이는 것이 중요합니다.

참고 자료

1. Bushey, J. Agilent 8890 GC 및 Agilent 5977A GC/MSD를 이용한 프탈레이트 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, **2018**, 5994-0483KO.
2. Zhang, J. Agilent 8890 GC 및 Agilent JetClean을 장착한 MSD를 이용한 GB 5009.271-2016 분석법을 따른 프탈레이트 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, **2019**, 5994-0656KO.
3. Dao, D. L.; Tran, M. T.; Phan, X. D.; Pham, Q. T.; Nguyen, T. L.; Ho, T. D.; Srisawang, B. Analysis of Phthalate with Hydrogen Carrier Gas. *Agilent Technologies 응용 자료*, **2024**, 5994-7215EN.
4. Agilent EI GC/MS 기기에서 운반 가스를 헬륨에서 수소로 전환. *Agilent Technologies 사용자 가이드*, **2022**, 5994-2312KO.
5. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. 까다로운 매트릭스의 PAH에 대한 최적화된 GC/MS 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, **2019**, 5994-0499KO.
6. Anderson, K. A.; Szelewski, M. J.; Wilson, G.; Quimby, B. D.; Hoffman, P. D. Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*. **2015**, 1419, 89–98. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.054
7. Quimby, B. D.; Prest, H. F.; Szelewski, M. J.; Freed, M. K. In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems. US 8,378,293 B1, **2013**.
8. Agilent Inert Plus GC/MS System with HydroInert Source. *Agilent Technologies 기술 개요*, **2022**, 5994-4889EN.
9. Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. Mass Spectrometry Ion Source. US 12,033,843 B2, **2024**.

www.agilent.com

DE-006223

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 5월 7일, 한국에서 인쇄
5994-8354KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DFT타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers