

프탈레이트의 빠른 분석

수소 운반 가스 및 미드컬럼 백플러시를 사용하는
Agilent 8850 GC/5977C GC/MSD 이용



저자

Bruce D. Quimby 박사
Agilent Technologies, Inc.

개요

수소 운반 가스 및 Agilent Inert Plus 소스로 구성된 Agilent 8850 GC 시스템과 Agilent 5977C Inert Plus GC/MSD를 결합하여 19종의 프탈레이트를 빠르게 분석했습니다. 8850 GC에서 사용할 수 있는 빠른 오븐 온도 프로그래밍 속도 덕분에 동일한 하드웨어 설정으로 기존 분석법과 신속 스크리닝 분석법을 모두 유연하게 실행할 수 있었습니다. 적절한 컬럼 고정상과 오븐 승온 속도를 선택하여, 4.5분 이내에 프탈레이트를 분리할 수 있었습니다. 미드컬럼 백플러시를 사용하여 비점이 높은 매트릭스 성분을 제거하는데 기존의 긴 베이카아웃 시간을 사용하지 않고, 0.75분 만에 제거할 수 있었습니다. 이를 통해 총 분석 시간을 5.25분으로 단축했습니다. 크로마토그래피 분리능을 높인 기존 분석법에서는 동일한 하드웨어 설정과 더 느린 오븐 온도 프로그램을 사용했으며, 총 분석 시간은 12.25분이었습니다. 동일한 설정에서 두 분석법을 모두 사용할 수 있으므로 동일한 분석 시퀀스에서 빠른 스크리닝 및/또는 확인을 위한 더 높은 분리능의 분석을 수행할 수 있습니다. 19종의 프탈레이트 중 17종에 대해 1-1,000pg 범위에서 검량을 수행했습니다. 기존 분석법에서는 15종에 선형 피팅을 적용하고 2종에는 이차 피팅을 적용하였으며, 4종을 제외한 모든 화합물에서 최저 검량 수준은 1pg이었습니다. 빠른 분석법에서는 5종에 선형 피팅을 적용하고 12종에는 이차 피팅을 적용하였으며, 13종의 화합물에서 최저 검량 수준은 1pg이었습니다. 둘 다 이성질체 혼합물인 디이소노닐 프탈레이트(DINP)와 디이소데실 프탈레이트(DIDP)는 50-20,000pg 범위에서 검량했으며, 두 분석법 모두에서 이차 피팅이 필요했습니다.

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 방출되며 전선 절연재, 어린이 장난감, 포장재, 펜, 튜브 등 다양한 제품에 존재합니다. 현재 많은 국가에서 다양한 제품의 프탈레이트 함량을 규제하고 있습니다. 프탈레이트 분석에 대한 분석 요건은 지역 및 시험 대상 제품에 따라 다르지만, 일반적으로 GC/MS가 선호되는 측정 기법입니다.

실험실에서 분석해야 할 시료가 매우 많을 수 있다는 점을 고려할 때, 보다 심층적인 분석이 필요한 시료의 우선순위를 정하는 데 도움이 되는 빠른 스크리닝 분석법이 유용할 수 있습니다. 또한 동일한 기기 하드웨어 구성으로 성분 확인 및 정량을 위해 더 높은 크로마토그래피 분리능을 제공하는 분석법을 사용할 수 있다면 유용할 것입니다.

이 응용 자료에서는 일반적인 프탈레이트 19종의 분석을 위한 빠른 스크리닝 분석법과 기존 분석법의 개발에 대해 설명합니다. 분석 속도를 높이기 위해 고려한 파라미터는 다음과 같습니다.

- 오븐 온도 프로그램
- 컬럼 디멘션
- 컬럼 고정상
- 운반 가스
- 미드컬럼 백플러시

오븐 온도 프로그램

오븐 온도 프로그래밍 속도를 높이면 분석 시간을 크게 단축할 수 있습니다. 8850 GC는 기존 기기보다 오븐이 작아 훨씬 빠른 온도 프로그래밍 속도를 제공합니다. 빠른 분석법을 사용할 때 필요한 분리를 달성하려면 다른 크로마토그래피 파라미터와 함께 온도 프로그래밍 속도를 최적화하는 것이 중요합니다.

컬럼 디멘션

컬럼의 길이, 직경 및 필름 두께를 최적화하면 분석 시간을 단축하면서 유사한 분리를 달성할 수 있습니다. 예를 들어, 30m × 250μm 직경 × 0.25μm 필름 두께 컬럼 대신 20m × 180μm 직경 × 0.18μm 필름 두께 컬럼을 사용하면 용량이 다소 감소하지만 더 짧은 시간에 유사한 분리를 달성할 수 있습니다. 프탈레이트 분석의 경우 일반적으로 직경 180μm 컬럼의 용량이면 충분합니다.

컬럼 고정상

고정상의 화학적 특성을 이용하여 분석물질의 분리 및 상대적 용리 순서를 조정함으로써 원하는 분리능을 얻을 수 있습니다. 이 경우 일반적으로 프탈레이트에 사용되는 고정상에서는 오븐 승온 속도를 높였을 때 동시 용리가 발생했습니다. 이를 해결할 수 있는 대안으로 극성이 더 높은 고정상을 사용할 수 있음을 확인했습니다.

운반 가스

일반적으로 헬륨은 GC/MS 분석에 가장 적합한 운반 가스로 여겨지지만, 상대적으로 높은 비용과 반복되는 공급 부족으로 인해 수소를 대체 가스로 사용하는 응용에 대한 수요가 증가했습니다. 수소를 운반 가스로 사용할 때의 중요한 장점 중 하나는 크로마토그래피 분리능을 유지하면서 분석 시간을 단축할 수 있다는 것입니다. 예를 들어, 헬륨을 사용하는 직경 250μm 컬럼에서 수소를 사용하는 직경 180μm 컬럼으로 변경하면 동일한 분리를 약 50% 단축된 시간에 달성할 수 있습니다. GC/MS 분석에서의 수소 사용에는 고려해야 할 몇 가지 사항이 있습니다. 'Agilent EI GC/MS 기기의 헬륨-수소 운반 가스 변환' 사용자 가이드'에는 전환 단계가 자세히 설명되어 있습니다. 이 응용 자료에서 조사한 19종의 프탈레이트 분석에 수소 운반 가스를 사용하는 방법은 이전에도 입증된 바 있습니다.²

미드컬럼 백플러시

시료에서 프탈레이트와 함께 추출된 잔류 매트릭스 성분은 컬럼을 오염시키고 후속 분석에서 캐리오버로 인한 고스트 피크를 발생시킬 수 있습니다. 일반적으로 이러한 성분을 제거하려면 분석 후 베이크아웃 시간을 연장해야 합니다. 이 문제는 백플러시 기법을 사용하여 해결할 수 있습니다. 미드컬럼 백플러시에서는 퍼지 가스를 제어할 수 있는 연결부를 GC 컬럼 중간에 삽입합니다. 마지막 분석물질이 용리된 후 주입구 압력을 낮추고 미드컬럼 연결부의 퍼지 가스 압력을 높입니다. 그러면 운반 가스가 컬럼의 전반부에서는 역방향으로, 후반부에서는 정방향으로 흐르며, 이때 유속은 분석 시 유속보다 훨씬 높습니다. 이 과정을 통해 고비점 화합물을 컬럼에서 신속하게 제거하여 분석 후 베이크아웃 시간을 연장할 필요가 없습니다.

실험

이 실험에 사용된 시스템은 프탈레이트 분석에서 수소 운반 가스로 인해 발생할 수 있는 잠재적인 문제를 최소화하도록 구성했습니다. 사용한 주요 파라미터는 다음과 같습니다.

- **수소 가스:** 수분 및 산소 함량 규격이 낮은 자체 공급 수소(순도 99.9999%)를 운반 가스로 사용했습니다.
- **펄스 비분할 주입:** 프탈레이트가 컬럼으로 최대한 전달되도록 사용했습니다.
- **GC 컬럼:** 높은 오븐 승온 속도에서 프탈레이트를 분리하기 위해 Agilent J&W DB-EUPAH 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.14μm(부품 번호 121-9627)를 사용했습니다. 컬럼을 중간에서 절단하고 양쪽 끝을 Agilent purged Ultimate union(PUU)(부품 번호 G3186-60581)에 연결하여 백플러시가 가능하도록 했습니다. 8850 GC의 공압 스위칭 장치(PSD) 모듈을 통해 PUU에 퍼지 가스를 공급하여 유량을 제어했습니다.
- **주입구 라이너:** 유리솜이 포함된 low pressure drop Agilent Ultra Inert 주입구 라이너(부품 번호 5190-2295)는 프탈레이트에 대해 전반적으로 우수한 성능을 제공하는 것으로 확인되었습니다.
- **MSD 전자 이온화(EI) 소스:** 수소 운반 가스로 전환할 때 전자 이온화 소스 하드웨어를 선택하는 것은 중요한 고려 사항입니다.¹ 수소화 반응이 일어날 수 있는 분석물질의 경우 Agilent Hydrolnert 소스를 사용할 것을 적극 권장합니다. 이 소스는 전자 이온화 소스에 일반적으로 사용되는 금속에서 흔히 나타나는 수소와의 촉매 활성을 크게 줄이는 소재로 제작되었기 때문입니다.¹

예를 들어 NIST23 라이브러리와 같은 데이터베이스를 활용해 스캔 데이터를 검색하여 미지 화합물을 식별하는 경우, Hydrolnert 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 소스를 사용하여 분석할 수 있습니다.¹

이 응용에는 19종 분석 대상 프탈레이트가 있습니다. 스펙트럼 충실도(NIST 라이브러리 매치 스코어 기준)와 정량 성능²을 비교한 실험 데이터에 따르면, 9mm 렌즈가 장착된 표준 Inert Plus 소스는 Hydrolnert 소스와 비슷한 결과를 제공했습니다. 따라서 이 분석법에는 Inert Plus 소스를 선택했습니다.

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

표 1. 프탈레이트 분석을 위한 GC 및 MS 조건.

파라미터	값
GC	
GC	Agilent 7693A 자동 시료 주입기가 장착된 Agilent 8850 GC
주입구	분할/비분할 주입구
주입구 씰	Agilent Ultra Inert gold seal(부품 번호 5190-6144)
모드	펄스 비분할
주입 펄스 압력	0.75분까지 25psi
분할 배출구로의 퍼지 유량	0.70분에 50mL/분
주입 부피	1.0μL
시린지	Agilent Blue Line 자동 시료 주입기 시린지, 10μL, 고정형 니들, 23-26/42/콘, PTFE 팁 플런저 포함(부품 번호 G4513-80203)
셉텀	Advanced Green septum, 11mm(부품 번호 8010-0208)
주입구 온도	280°C
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 주입구 라이너, low pressure drop, 유리솜 포함(부품 번호 5190-2295)
컬럼	Agilent J&W BD-EUPAH 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.14μm 각각 10m인 두 구간으로 절단. (부품 번호 121-9627)
운반 가스 및 유량	수소, 컬럼 1 = 0.9mL/분 일정 유량, 컬럼 2 = 1.1mL/분 일정 유량
12.25분 온도 프로그램(°C)	50°C(0.5분 유지), 50°C/분으로 220°C까지(유지 시간 없음), 12.5°C/분으로 300°C까지(1.2분 유지), 분석 후 0.75분
5.25분 온도 프로그램(°C)	50°C(0.5분 유지), 50°C/분으로 200°C까지(유지 시간 없음), 80°C/분으로 300°C까지(1.75분 유지), 분석 후 0.75분
분석 후 백플러시 온도	300°C
분석 후 백플러시 시간	0.75분
분석 후 백플러시 유량	컬럼 1은 7.23mL/분, 컬럼 2는 7.48mL/분.
MSD	
MSD	Inert Plus 소스 및 터보분자 펌프가 장착된 Agilent 5977C GC/MSD
소스	9mm 추출 렌즈(옵션)(부품 번호 G3870-20449)가 장착된 Inert Plus 소스
이송 라인 온도	300°C
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
EM 전압 게인 모드	Gain, 4.5분 분석법의 경우 1.0. 11.5분 분석법의 경우 2.0
모드	SIM
튜닝	ETUNE.U
용매 지연	4.5분 분석법의 경우 1.7분, 11.5분 분석법의 경우 3.0분.

표 2. 연구에 사용된 프탈레이트의 명칭, 약어, CAS 번호, 머무름 시간, 표적 이온 및 정성 이온.

명칭	약어	CAS 번호	표적 이온(m/z)	정성 이온 1(m/z)	정성 이온 2(m/z)	정성 이온 3(m/z)
Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	163	77	194	133
Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	149	177	105	222
Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	149	41	132	189
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	DIBP	84-69-5	149	223	167	104
Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	149	223	205	104
Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	149	176	104	59
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(4-methylpentyl) ester	BMPP	146-50-9	149	251	167	85
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethoxyethyl) ester	DEEP	605-54-9	149	73	104	193
Diamyl phthalate	DPP	131-18-0	149	237	219	104
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dihexyl ester	DHXP	84-75-3	149	104	233	251
Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	149	91	104	206
Bis(2-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	149	193	101	85
Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	149	167	104	249
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	149	167	113	104
Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	149	279	104	261
Bis(2-propylheptyl) phthalate	DPHP	53306-54-0	149	55	167	307
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	DNP	84-76-4	149	293	275	150
Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	293	149	167	
Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-40-0	307	149	167	

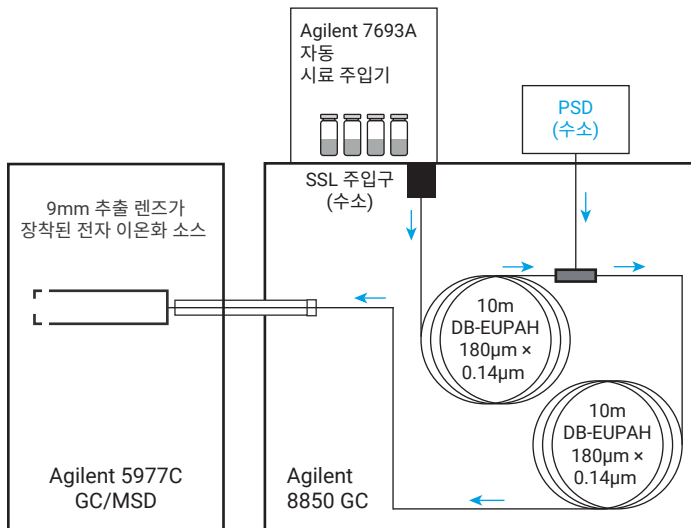


그림 1. Agilent 5977C GC/MSD와 결합된 Agilent 8850 GC의 시스템 구성.

컬럼으로 프탈레이트를 최대한 전달하고 고온 주입구에서 원치 않는 상호 작용을 최소화하기 위해 펄스 비분할 주입이 사용되었습니다. 유리솜이 포함된 low pressure drop Ultra Inert 주입구 라이너(부품 번호 5190-2295)는 이 응용에서 우수한 성능을 보였습니다.

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 Scientific(현재 애질런트)에서 구입했습니다. 이소옥탄 내 각 성분의 농도는 1,000µg/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

컬럼 선택

그림 2는 헬륨 운반 가스와 0.25mm 컬럼을 사용하는 일반적인 GC/MS 분석법으로 17종의 프탈레이트를 분리한 결과를 보여줍니다. 수소 운반 가스와 0.18mm 컬럼을 사용하고 적절한 오븐 승온 속도를 적용하면 절반 미만의 시간에 동일한 분리능을

얻을 수 있습니다. 따라서 원하는 빠른 오븐 승온 분석법에 Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 20m × 0.18mm 컬럼을 사용할 때의 효용성을 평가했습니다.

그림 3과 같이 더 빠른 분석법을 구현하기 위해 오븐 승온 속도를 높이면 이 분석법의 중요한 두 표적 물질인 DEHP와 DCHP가 완전히 동시 용리됩니다.

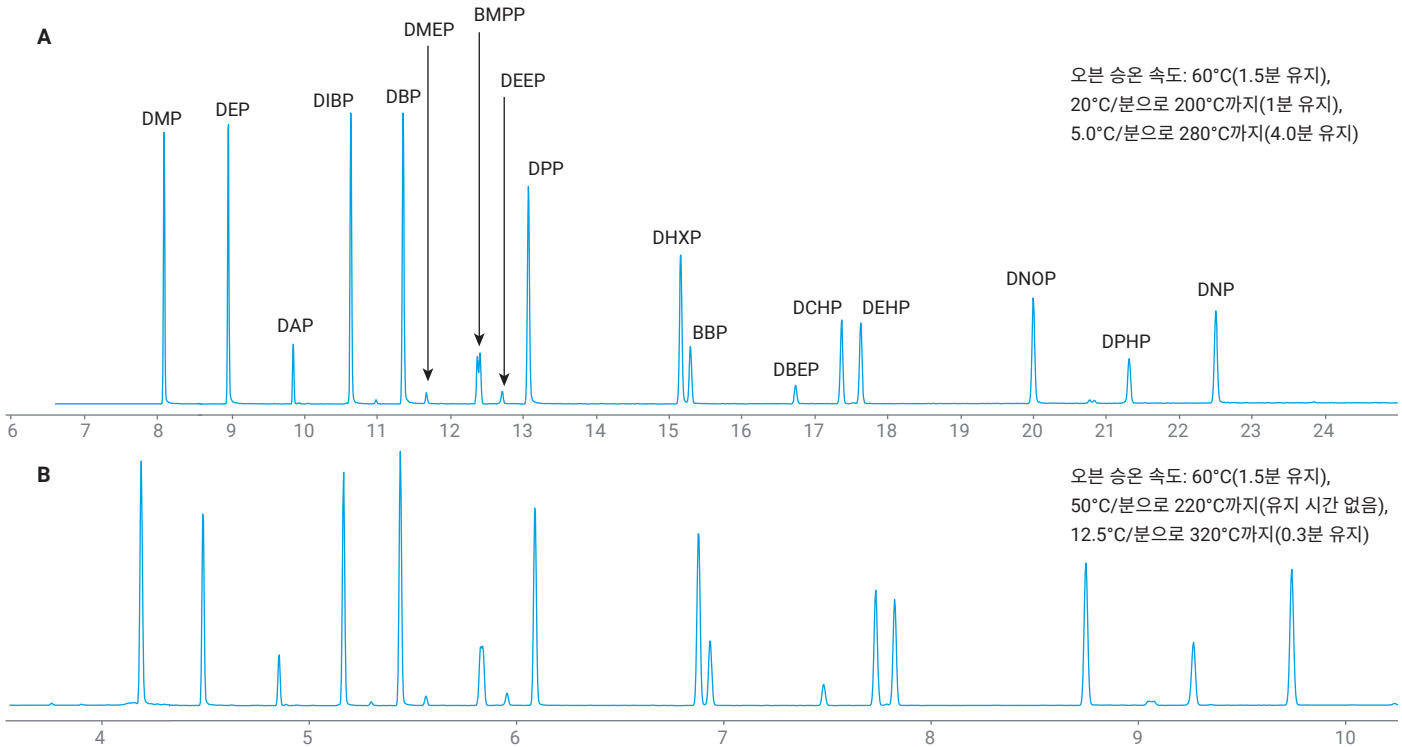


그림 2. 1,000ng/mL 프탈레이트 표준물질. (A) 헬륨 운반 가스를 사용하는 Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 컬럼, 30m × 0.25mm, 0.25µm. (B) 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.18µm. DMP의 경우 SIM m/z 163 정량 이온, 그 외 모든 물질의 경우 SIM m/z 149 정량 이온.

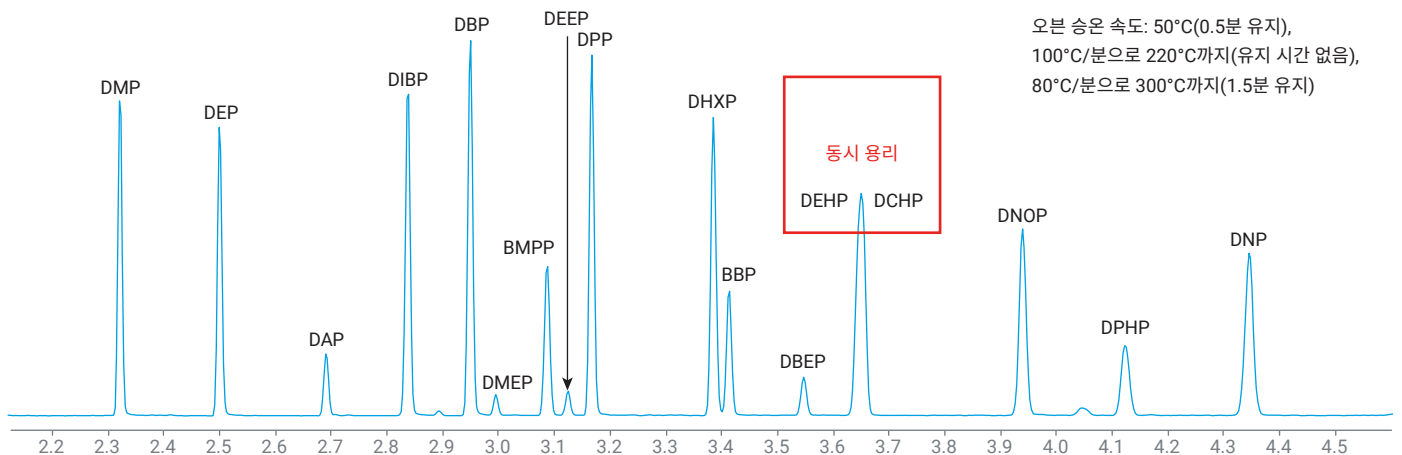


그림 3. 1,000ng/mL 프탈레이트 표준물질. 수소 운반 가스 및 더 빠른 오븐 승온을 사용하는 Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.18µm. DMP의 경우 SIM m/z 163 정량 이온, 그 외 모든 물질의 경우 SIM m/z 149 정량 이온.

이 문제를 해결하기 위해 아릴렌 함량이 높은 Agilent J&W DB-EUPAH 컬럼을 시험했습니다. DB-EUPAH 컬럼은 HP-5ms Ultra Inert 컬럼과 길이 및 직경은 동일하지만 필름 두께는 0.14 μ m로 다소 얇습니다.

그림 4는 더 높은 분리능을 위한 기존 오븐 승온 속도와 매우 빠른 승온 속도를 사용하여 17종의 프탈레이트를 분리한 결과를 보여줍니다.

기존 승온 속도를 사용한 DB-EUPAH 컬럼은 HP-5ms Ultra Inert 컬럼과 유사한 분리능을 제공했지만, 일부 화합물의 용리 순서는 달랐습니다. 빠른 승온 분석법에서는 17종의 프탈레이트가 모두 적절하게 분리되었습니다. 빠른 분석법에서는 DEHP와 BBP의 용리 순서가 역전되었다는 점이 주목할만 합니다. 중간 승온 속도에서는 두 화합물이 동시 용리되므로, 이들을 분리하려면 빠른 오븐 승온 속도가 필요합니다. 따라서 분석법을 추가로 개발하기 위해 DB-EUPAH 컬럼을 선택했습니다.

미드컬럼 백플러시

빠른 분석법에서는 17종의 프탈레이트 중 마지막 분석물질(DNP)이 3.7분 이내에 용리되었습니다. DIDP의 모든 이성질체가 완전히 용리될 수 있도록 오븐 분석 시간을 4.5분으로

연장했습니다. 프탈레이트가 추출되는 시료의 유형을 고려할 때, 컬럼 오염 및 후속 분석에서의 고스트 피크를 방지하려면 비점이 더 높은 매트릭스 성분을 컬럼에서 제거해야 합니다. 이러한 성분을 제거하기 위해 분석 후 베이킹아웃 시간을 연장하는 방법이 흔히 사용됩니다. 분석법의 총 분석 시간이 크게 늘어나는 것을 방지하기 위해 여기서는 대신 미드컬럼 백플러시를 사용했습니다. 분석 중 컬럼의 첫 번째 10m 구간에서는 수소가 0.9mL/분의 유속으로 흐르고, 두 번째 구간에서는 1.2mL/분의 유속으로 흘렀습니다. 추가되는 0.3mL/분의 유량은 PSD를 통해 공급 및 제어했습니다. 분석이 끝난 후 오븐의 온도를 300°C로 유지하고 주입구 압력을 낮춘 다음, PSD를 통해 미드컬럼 연결부에서 퍼지 가스 유량을 높였습니다. 운반 가스는 컬럼의 전반부에서는 7.23mL/분의 유속으로 역방향으로 흐르고, 후반부에서는 7.48mL/분의 유속으로 정방향으로 흘렀습니다. 이러한 유량을 0.75분 동안 유지했으며, 이는 이 구성에서 고비점 매트릭스 성분을 제거하기에 충분했습니다. 다만 이러한 유량을 사용하려면 터보 펌프가 필요합니다.

그림 5와 6은 DB-EUPAH 컬럼과 미드컬럼 백플러시 구성을 사용하여 빠른 분석법과 기존 분석법으로 얻은 크로마토그램을 보여줍니다.

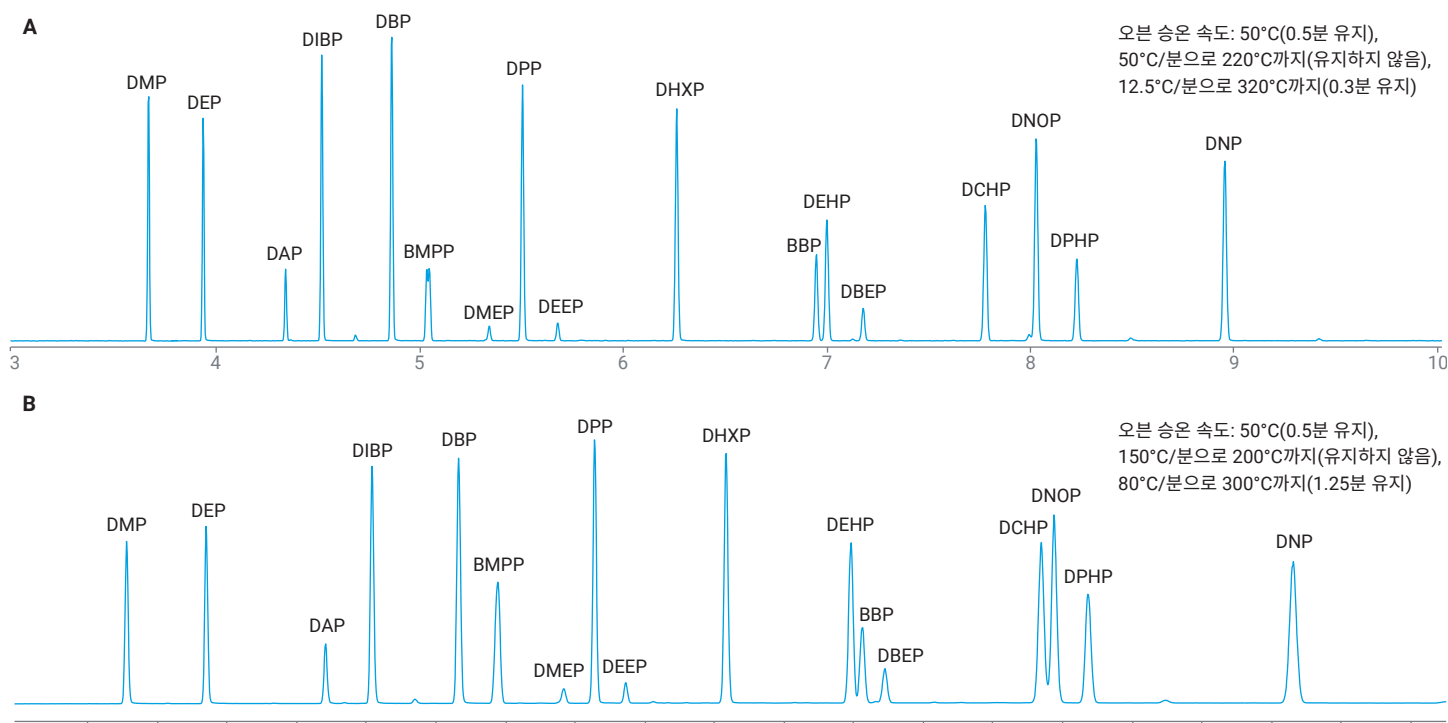


그림 4. 1,000ng/mL 프탈레이트 표준물질. (A) 수소 운반 가스 및 일반 오븐 승온을 사용하는 Agilent J&W DB-EUPAH 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.14 μ m. (B) 동일한 컬럼 및 수소 운반 가스 유량과 빠른 오븐 승온.

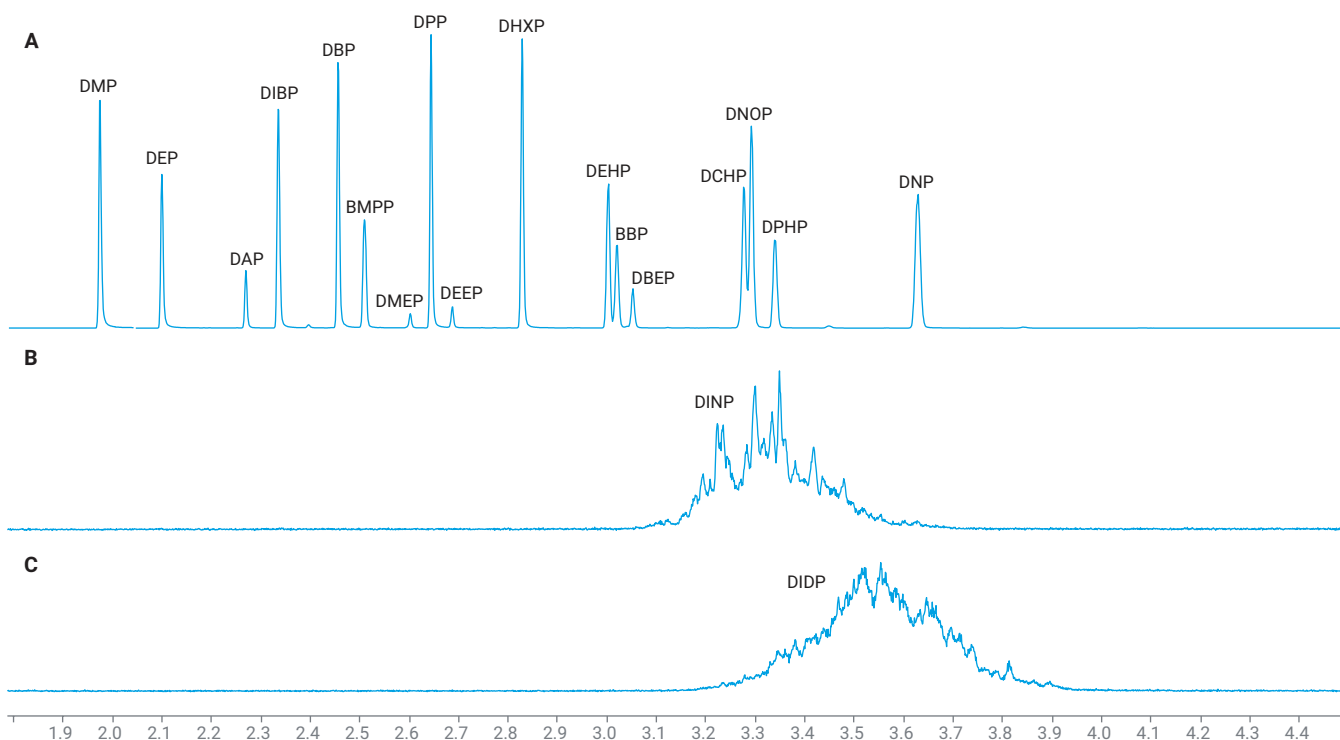


그림 5. (A) 빠른 오븐 승온 분석법을 사용한 1,000ng/mL 17종 프탈레이트 표준물질의 크로마토그램. DMP의 경우 SIM m/z 163 정량 이온, 그 외 모든 물질의 경우 SIM m/z 149 정량 이온. (B와 C) 1,000ng/mL DINP 및 DIDP 프탈레이트 표준물질. DINP의 경우 SIM m/z 293 정량 이온, DIDP의 경우 SIM m/z 307 정량 이온.

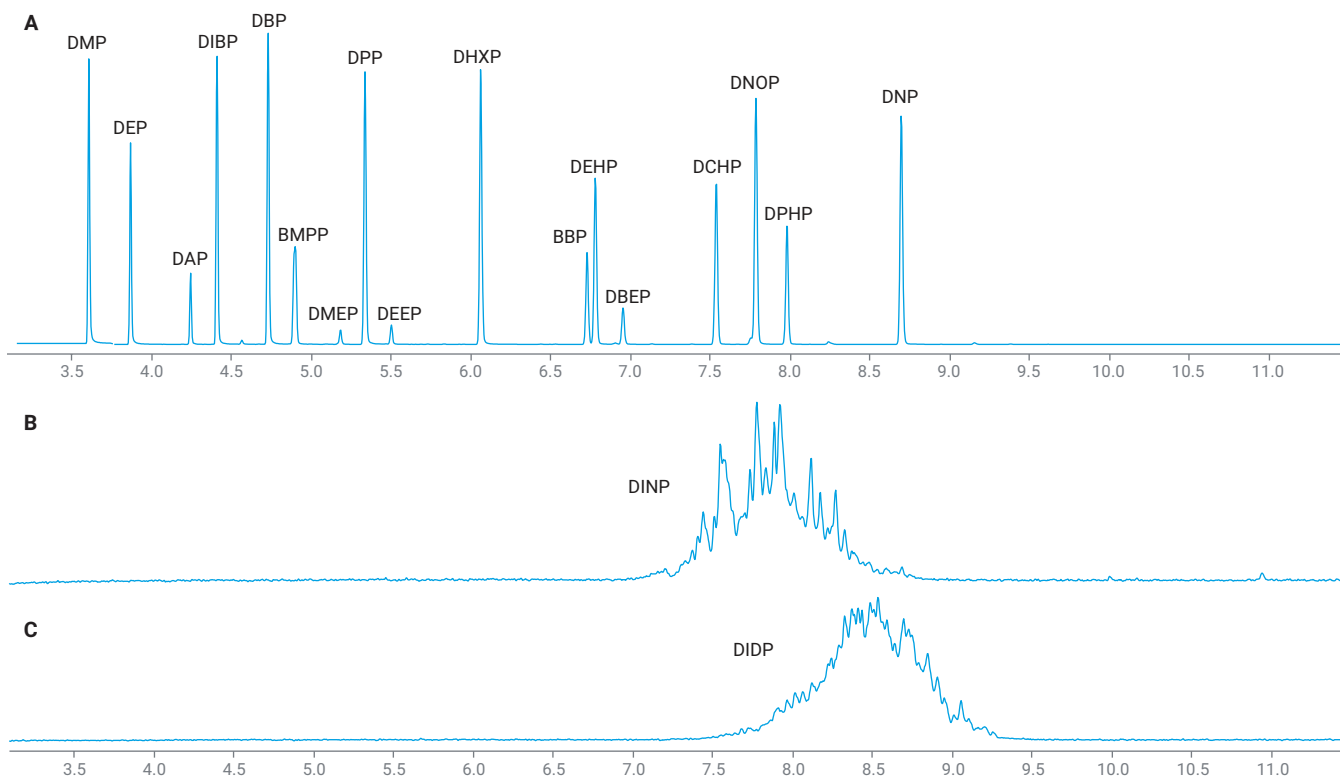


그림 6. (A) 기존 오븐 승온 분석법을 사용한 1,000ng/mL 17종 프탈레이트 표준물질의 크로마토그램. DMP의 경우 SIM m/z 163 정량 이온, 그 외 모든 물질의 경우 SIM m/z 149 정량 이온. (B와 C) 1,000ng/mL DINP 및 DIDP 프탈레이트 표준물질. DINP의 경우 SIM m/z 293 정량 이온, DIDP의 경우 SIM m/z 307 정량 이온.

초기 검량 및 기기 검출 한계

19종의 프탈레이트 중 17종에 대해 1-1,000pg 범위에서 검량을 수행했습니다. 빠른 분석법에서는 5종에 선형 피팅을 적용하고 12종에는 이차 피팅을 적용했으며, 13종의 화합물에서 최저 검량 수준은 1pg이었습니다. DINP와 DIDP는 모두 이성질체 혼합물로서 100-20,000pg 범위에서 검량되었습니다. DINP에는 이차 피팅을 적용했습니다.

상대 표준 오차(RSE) 값이 20% 미만이 되도록 이차 피팅 적용 및/또는 최저 검량 포인트 제거 여부를 결정하는 기준으로 RSE 값을 사용했습니다. 빠른 분석법의 검량 결과는 표 3에 나와 있습니다.

초기 검량이 완료된 후 기기 검출 한계(IDL) 연구를 수행했습니다. 17종 개별 프탈레이트에 대해 1pg 검량 표준물질을 사용하여 8회 분석을 수행했습니다. 계산된 IDL은 수식 1을 적용하여 얻었습니다. 신호 대 잡음비가 더 낮은 화합물의 경우 DAP, DEEP 및 DBEP에는 2.5pg 검량 표준물질을, DMEP에는 5pg 검량 표준물질을 사용하여 각각 8회 반복 분석을 수행했습니다. DINP와 DIDP에 대한 50pg 검량 표준물질을 사용하여 8회의 분석을 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:

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

n = 시험 횟수(8회)

s = 8회 시험 표준 편차

기존 분석법에서도 17종의 프탈레이트 표준물질을 사용하여 1-1,000pg 범위에서 검량을 수행했습니다. 이 분석법에서는 15종의 화합물에 선형 피팅을 적용하고 2종에는 이차 피팅을 적용했으며, 13종의 화합물에서 최저 검량 수준은 1pg이었습니다. DINP와 DIDP는 50-20,000pg 범위에서 검량했으며 이차 피팅을 적용했습니다.

상대 표준 오차(RSE) 값이 20% 미만이 되도록 이차 피팅 적용 및/또는 최저 검량 포인트 제거 여부를 결정하는 기준으로 RSE 값을 사용했습니다. 기존 분석법의 검량 및 IDL 결과는 표 4에 나와 있습니다.

그림 7과 8은 각각 빠른 분석법과 기존 분석법의 검량 곡선을 보여줍니다.

표 3. 1-1,000pg 범위의 11 level SIM 모드 검량에 대한 빠른 분석법 결과.

RT	명칭	CF	CF 하한	CF 상한	CF 가중치	RSE	CF R2	Conc IDL	IDL(pg)
1.982	DMP	2차	1	1000	1/x	10.3	0.999	1	0.23
2.097	DEP	Linear	1	1000	1/x	12.5	0.999	1	0.35
2.267	DAP	2차	2.5	1000	1/x	7.8	0.999	2.5	0.41
2.333	DIBP	Linear	1	1000	1/x	11.6	0.998	1	0.17
2.453	DBP	Linear	1	1000	1/x	5.9	0.999	1	0.36
2.507	BMPP	2차	1	1000	1/x	4.0	0.999	1	0.17
2.600	DMEP	2차	5	1000	1/x	8.4	0.999	5	2.45
2.643	DPP	Linear	1	1000	1/x	8.6	0.998	1	0.15
2.685	DEEP	2차	2.5	1000	1/x	8.4	0.999	2.5	1.32
2.827	DHXP	Linear	1	1000	1/x	10.9	0.998	1	0.19
3.001	DEHP	2차	2.5	1000	1/x	6.0	0.999	1	0.64
3.019	BBP	2차	1	1000	1/x	4.3	0.999	1	0.20
3.050	DBEP	2차	2.5	1000	1/x	6.4	1.000	2.5	0.59
3.274	DCHP	2차	1	1000	1/x	5.2	0.999	1	0.24
3.292	DNOP	2차	1	1000	1/x	3.7	1.000	1	0.26
3.340	DPHP	2차	1	1000	1/x	8.5	0.999	1	0.27
3.628	DNP	2차	1	1000	1/x	5.9	1.000	1	0.28
3.400	DINP	2차	100	20000	1/x	10.2	0.999	50	5.76
3.550	DIDP	Linear	100	20000	1/x	11.9	0.997	50	3.54

표 4. 1-1,000pg 범위의 11 level SIM 모드 검량에 대한 기준 분석법 결과.

RT	명칭	CF	CF 하한	CF 상한	CF 가중치	RSE	CF R2	Conc IDL	IDL(pg)
3.553	DMP	2차	1	1000	1/x	8.0	0.999	1	0.13
3.829	DEP	Linear	1	1000	1/x	5.4	0.999	1	0.51
4.207	DAP	2차	1	1000	1/x	6.0	1.000	1	0.13
4.374	DIBP	Linear	1	1000	1/x	4.9	1.000	1	0.08
4.699	DBP	Linear	1	1000	1/x	11.9	0.999	1	0.25
4.862	BMPP	Linear	1	1000	1/x	5.4	0.999	1	0.17
5.152	DMEP	Linear	2.5	1000	1/x	8.9	0.999	2.5	1.35
5.308	DPP	Linear	1	1000	1/x	7.0	0.999	1	0.07
5.475	DEEP	Linear	2.5	1000	1/x	8.6	0.998	2.5	2.19
6.040	DHXP	Linear	1	1000	1/x	6.2	0.999	1	0.09
6.710	BBP	Linear	1	1000	1/x	5.6	0.999	1	0.15
6.759	DEHP	Linear	2.5	1000	1/x	7.1	0.999	1	0.31
6.937	DBEP	Linear	2.5	1000	1/x	7.5	0.999	2.5	0.85
7.524	DCHP	Linear	1	1000	1/x	5.2	1.000	1	0.15
7.771	DNOP	Linear	1	1000	1/x	3.5	1.000	1	0.21
7.970	DPHP	Linear	1	1000	1/x	4.3	1.000	1	0.15
8.690	DNP	Linear	1	1000	1/x	3.5	1.000	1	0.25
7.900	DINP	2차	50	20000	1/x	3.4	1.000	50	9.3
8.500	DIDP	2차	50	20000	1/x	9.6	0.999	50	5.7

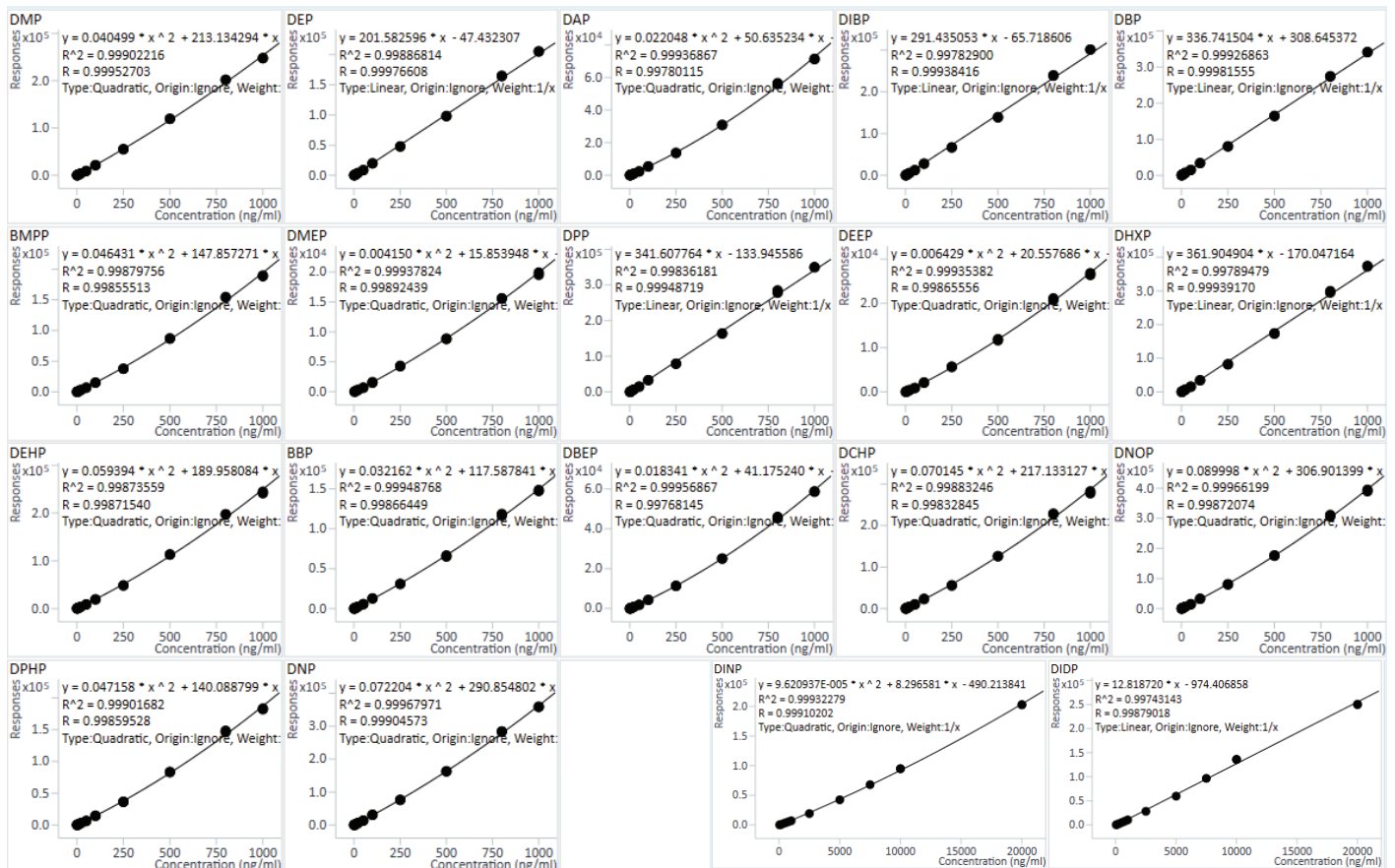


그림 7. 빠른 분석법의 검량 곡선.

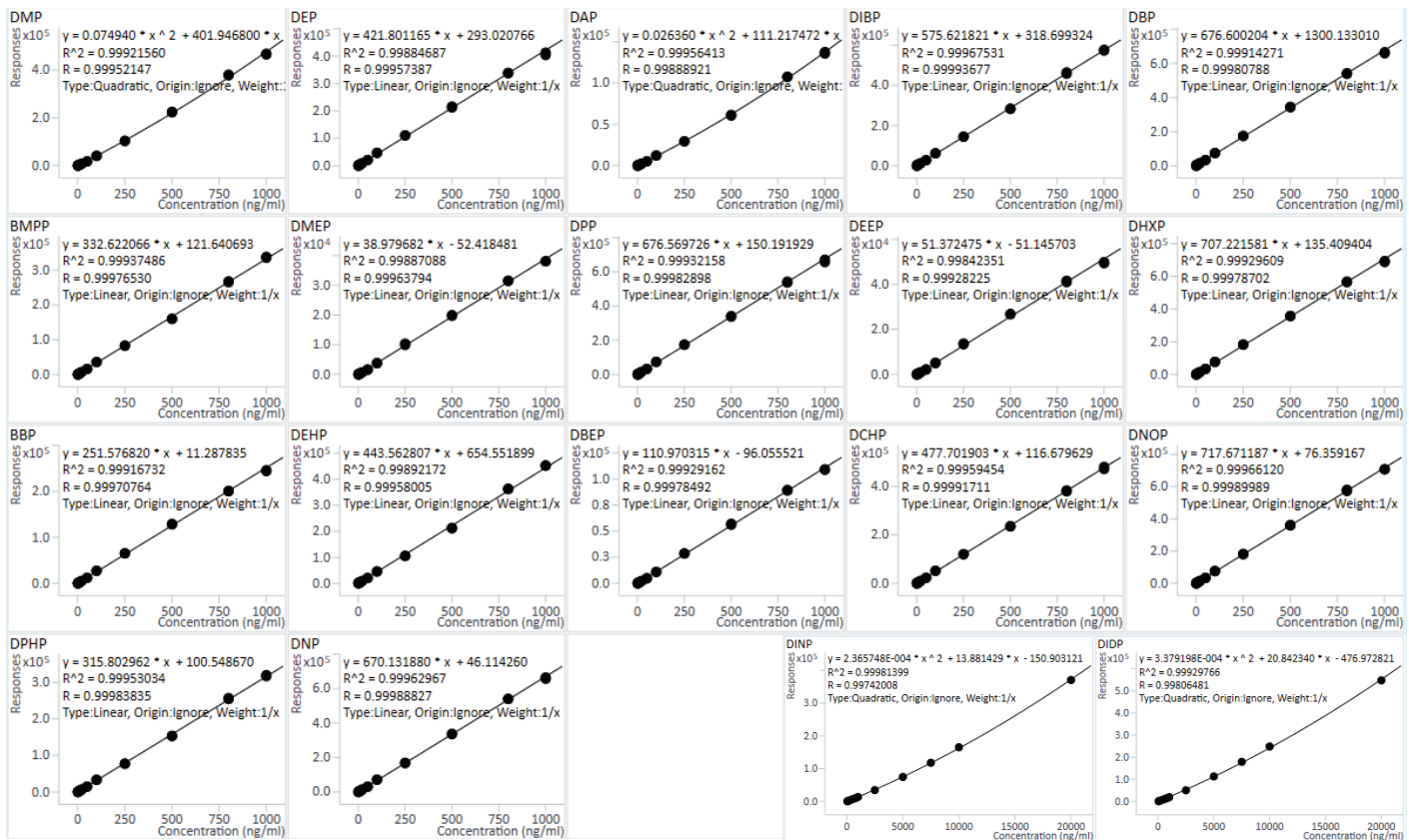


그림 8. 기존 분석법의 검량 곡선.

예: 펜 뚜껑

예를 들어, Agilent 5977C GC/MSD 시스템과 결합된 Agilent 8850 GC를 사용하여 19종의 표적 프탈레이트를 신속하게 스크리닝하기 위해 오래된 펜 뚜껑을 시험했습니다. 펜은 그림 9에 나와 있습니다. 용매로 세척한 공여용 칼로 펜 뚜껑을 얇게 잘라 시료를 채취했습니다. 잘라낸 조각을 1mL의 이소옥탄이 들어 있는 2mL 바이알에 넣었습니다. 바이알을 PTFE 크림프 캡으로 밀봉하고 1분 동안 강하게 볼텍싱했습니다. 추출액 약 50 μ L를 flat-bottomed insert가 들어 있는 자동 시료 주입기 바이알로 옮겼습니다. 폴리우레탄 캡을 제외한 모든 소모품은 참고문헌 2에 설명된 대로 사용 전에 130°C에서 하룻밤 동안 베이킹 처리했습니다.² 바이알을 폴리우레탄 스냅 캡으로 밀봉한 후 추출액을 주입했습니다. 이 절차는 정량 분석을 위한 것이 아닙니다. 19종의 표적 물질 중 어떤 물질이 존재할 가능성이 있어 추가 시험이 필요한지를 신속하게 확인하기 위한 것입니다.



그림 9. 빠른 분석법과 기존 분석법으로 시험한 펜 뚜껑. 사진에서 볼 수 있듯이 뚜껑의 중간 부분을 얇게 잘라 시료를 채취했습니다.

그림 10은 각 분석법으로 얻은 펜 뚜껑의 분석 결과를 보여줍니다.

스크리닝 결과, 펜 뚜껑에 DEHP, DBP, DIBP, BBP 및 DEP가 존재하는 것으로 나타났습니다. 여기에서 검출된 5종의 프탈레이트 중 4종은 참고 자료 3에서도 다른 브랜드의 펜 뚜껑에서 검출되었습니다. DEP는 참고 자료 3에서 표적 물질이 아니었기 때문에 보고되지 않았지만, 실제로 존재했을 가능성은 있습니다.

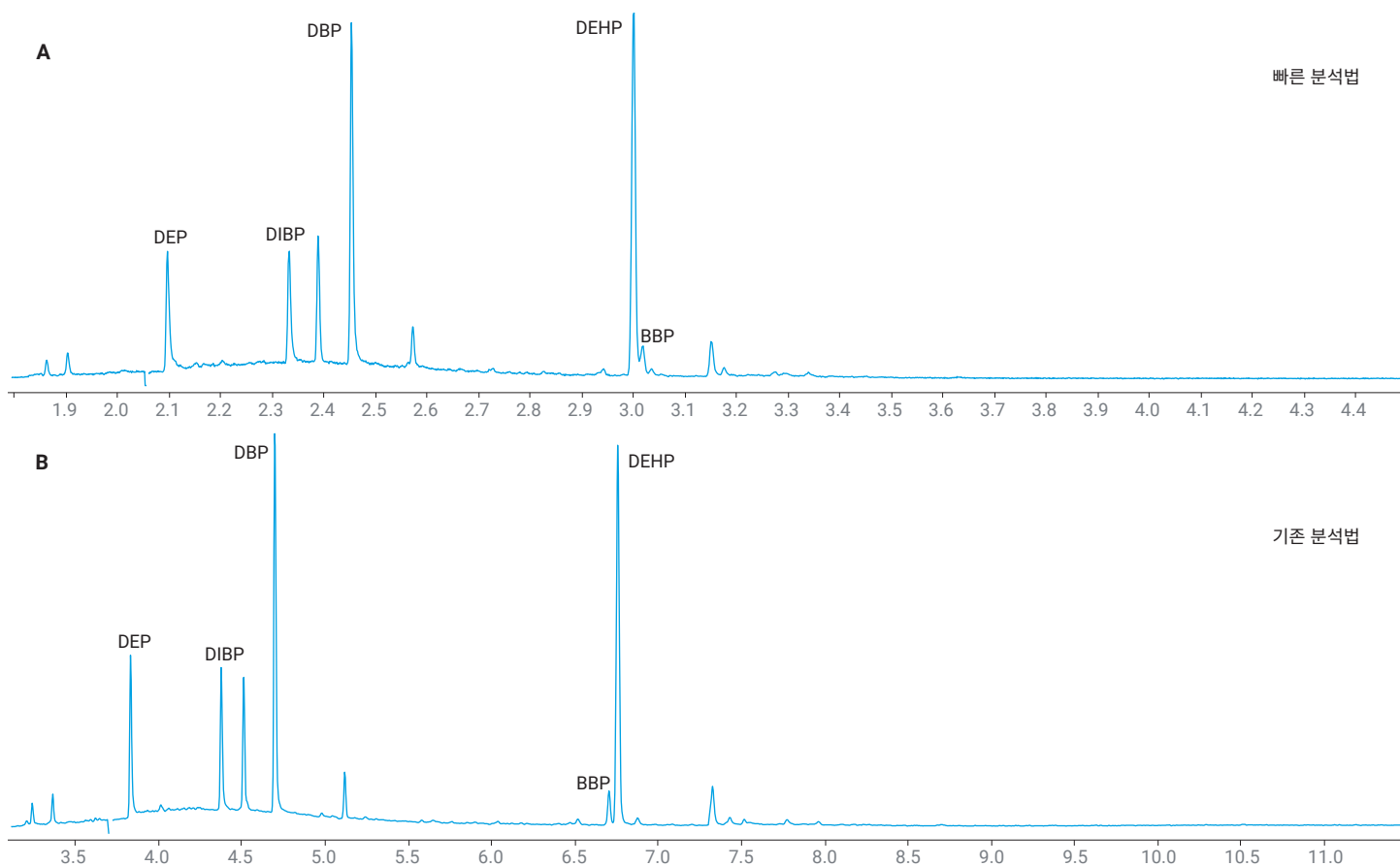


그림 10. 빠른 분석법과 기존 분석법으로 분석한 펜 뚜껑. DMP의 경우 SIM m/z 163 정량 이온, 그 외 모든 물질의 경우 SIM m/z 149 정량 이온.

결론

이 응용 자료에서 설명한 분석법을 사용하면 동일한 하드웨어 설정으로 빠른 GC/MS 분석과 기존 GC/MS 분석을 모두 수행할 수 있습니다. 두 분석법을 모두 사용할 수 있으므로 동일한 분석 시퀀스에서 빠른 스크리닝 및/또는 확인을 위한 고분리능 분석을 수행할 수 있습니다. 짧은 시간 내에 프탈레이트를 적절하게 분리할 수 있는 두 가지 핵심 요인은 Agilent 8850 GC의 탁월한 오븐 승온 성능과 Agilent J&W DB-EUPAH 컬럼의 선택입니다. 또한 미드컬럼 백플러시를 사용하여 고비점 매트릭스 성분을 제거하기 위한 긴 분석 후 베이아웃 시간이 필요하지 않으므로 전체 분석 시간을 더욱 단축할 수 있습니다.

참고 자료

1. Agilent EI GC/MS 기기에서 운반 가스를 헬륨에서 수소로 전환. *Agilent Technologies user 사용자 가이드*, 발행 번호 5994-2312KO, **2022**.
2. Quimby, B. Agilent 5977C GC/MSD와 수소 운반 가스를 이용한 프탈레이트 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-8354KO, **2025**.
3. Bushey, J. Agilent 8890 GC 및 Agilent 5977A GC/MSD를 이용한 프탈레이트 분석. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-0483KO, **2018**.

www.agilent.com

DE-015758

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
2026년 6월 30일, 한국에서 인쇄
5994-9319KO

한국에질런트테크놀로지스㈜
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_jsca@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers