

Agilent 8890/5977 GC/MSD와 캐니스터 샘플링을 이용해 주변 공기 중 65가지 휘발성 유기 화합물 분석

HJ 759-2023 표준의 요구 사항을 완전히 충족하는 스캔
모드와 SIM 모드를 모두 사용하는 분석법

저자

Youjuan Zhang 및 Yu-tian Xu
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

Jun Lu
Markes International
Shanghai, China

개요

이 응용 자료에서는 가스 샘플링에 캐니스터를 사용하는 방법을 소개합니다. 대기 중 또는 반도체 클린룸 내의 휘발성 유기 화합물(VOC)을 분석하기 위해 Agilent 5977 SQ 질량 선택적 검출기(MSD)와 Markes Multi-Gas 열 탈착(TD) 장치가 장착된 Agilent 8890 가스 크로마토그래프(GC)에 시료를 도입했습니다. 선형성, 재현성 및 검출 한계 결과는 중국 분석법 HJ759-2023의 요구 사항을 완전히 충족했습니다. 이 분석법은 환경 실험실과 반도체 클린룸 모두에서 참고 분석법으로 널리 이용되고 있습니다. 65개 화합물 모두의 선형 상관 계수는 0.991보다 컸으며, 화합물의 86%가 0.999보다 큰 값을 나타냈습니다. 스캔 모드의 재현성 결과는 0.3-6.8%로 다양했고, SIM 모드의 결과는 1.1-6.7% 범위였습니다. 샘플링 용량은 300mL이었으며, 스캔 모드의 경우 검출 한계는 0.013-0.113nmol/mol, SIM 모드의 경우 검출 한계는 0.002-0.013nmol/mol이었습니다.

소개

VOC는 매우 자극적이고 유해한 일반적인 유형의 유기 오염물질로 환경에 중대한 영향을 미칩니다. 대기 환경 내의 VOC 조성은 복잡하며, 공기 중 광화학 스모그 형성에 중요한 영향을 미칩니다. VOC에 대한 연구는 국내외적으로 큰 관심사가 되었고, 많은 국가에서 대기질 모니터링을 위한 일련의 규정을 발표했습니다. 중국, 유럽, 미국 등지에서 환경 내 VOC의 검출은 도시, 지역, 국가의 환경 감시소뿐만 아니라 일부 제조 기업에도 핵심 프로젝트입니다. 웨이퍼 공장과 같은 이러한 제조업체에서는 클린룸 내 VOC를 엄격히 제어해야 합니다. 현재, 반도체 기술이 급속히 발전하고 칩 생산이 나노미터 규모로 진입함에 따라, 생산 환경에 대한 요구 사항도 점차 더 높아지고 있습니다. 클린룸 환경에서 분자 수준의 대기 오염물질 제어는 점차 더 시급한 문제가 되고 있으며, VOC는 엄격하게 제어해야 하는 분자 수준의 대기 오염물질 중 하나입니다. 클린룸에서 VOC가 발생하는 주요 원인으로는 실내 장식재, 장비 자재, 세척제, 실외 공기 등이 있습니다.¹ 주변 공기 중의 VOC 오염물질은 반도체 웨이퍼 표면의 오염, 연결 전선의 부식 등 제품 품질을 위협하는 다른 문제를 일으킬 수 있습니다. 따라서 VOC 오염물질은 웨이퍼의 산업적 발전과 수율에 영향을 미치는 주요 요인이 되었습니다.

열 탈착 가스 크로마토그래피/질량 분석법(TD-GC/MSD)은 주로 환경 모니터링 연구실과 반도체 산업 클린룸에서 주변 공기 중 VOC를 분석할 때 사용됩니다. 시료를 수집하는 일반적인 방법에는 두 가지가 있습니다. 샘플링의 한 유형은 흡착관을 사용하여 시료를 수집하고 농축한 다음 TD-GC/MSD 시스템을 통해 분석하는 것입니다. HJ 734-2014² 분석법은 흡착관과 TD-GC/MSD를 사용하여 24가지 VOC를 검출하는 방법을 명시하고 있습니다. Markes International에서는 흡착관 샘플링 방법을 사용하여 뛰어난 성능 결과를 보여주는 HJ734 분석법을 기반으로 한 응용 자료를 출판했습니다.³ 또 다른 방법은 시료 수집을 위해 미리 진공 처리된 용기를 사용하고, 사전 농축을 위해 저온 응축을 사용하는 것입니다. HJ759-2023⁴ 표준은 캐니스터를 사용하여 주변 공기 중 65가지 VOC를 샘플링하고 판별하는 방법에 대한 자세한 설명을 제공합니다.

본 연구에서는 HJ759-2023 분석법을 참고로 캐니스터 샘플링을 이용하여 65가지 VOC의 정성 및 정량 분석을 실시하였습니다. 뛰어난 선형성, 높은 정밀도, 뛰어난 재현성 결과가 입증되었으며, 이는 전체 유로의 불활성, 높은 감도 및 TD-GC/MSD 시스템 전체의 내구성을 보여줍니다.

실험

이 연구는 전자 이온화(EI) 소스를 갖춘 5977 SQ GC/MSD에 결합된 8890 GC에서 수행되었습니다. Markes Multi-Gas 열 탈착 시료 도입 및 사전 농축 시스템이 사용되었으며 여기에는 다음 세 가지 모듈이 포함되어 있습니다.

- CIA Advantage-xr(CIA): 캐니스터 자동 시료 주입기
- Kori-xr: 물 제거 모듈
- Unity-xr: 열 탈착 기기

우선, CIA로 Unity 트랩에 세 가지 내부 표준물질(ISTD)을 도입했습니다. 그 다음, 시료를 가열된 이송 라인과 CIA Advantage를 거쳐 Kori로 전달하여 물을 제거했습니다. 마지막으로, 시료를 Unity의 집중 콜드 트랩에 흘려 사전 농축시켰습니다. 최종적으로, Unity 트랩을 고온에서 탈착하고, 분석을 위해 65개 VOC와 3개 ISTD를 모두 GC/MSD에 주입시켰습니다. 그림 1은 결합 시스템의 유로를 보여줍니다. 표 1과 2는 시스템에 사용되는 기기 조건과 소모품을 보여줍니다.

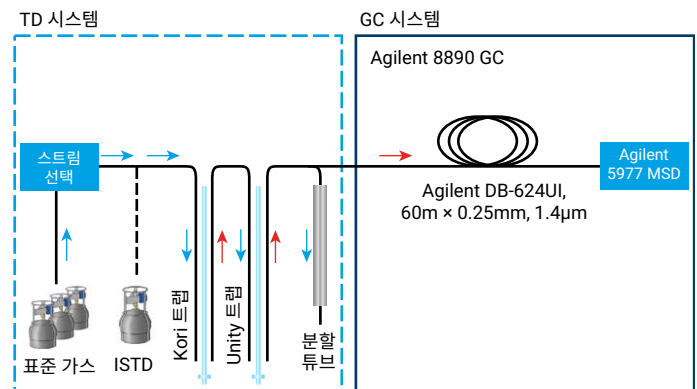


그림 1. Markes TD와 Agilent 8890/5977 GC/MSD 시스템의 유로를 개략적으로 나타낸 그림입니다.

표 1. TD 파라미터.

파라미터	값
기기	Multi-Gas UNITY-xr, Multi-Gas CIA Advantage xr, Kori-xr
콜드 트랩	Markes HJ 759(품번 U-HJ759-KXR)
일반	
유로 온도	120°C
샘플링 라인 온도	120°C
사전 샘플링	
시료 퍼지 시간	0.1분
시료 퍼지 유량	50mL/분
내부 표준 볼륨	30mL
샘플링	
시료량	30-300mL
샘플링 유량	20, 50mL/분
사후 샘플링 퍼지	
사후 샘플링 퍼지 시간	4분
사후 샘플링 퍼지 유량	50mL/분
CIA 사후 샘플링 퍼지 유량	50mL/분
Kori 설정	
Kori 트랩 저온	-30°C
Kori 트랩 고온	300°C
트랩 설정	
트랩 퍼지 시간	1분
트랩 퍼지 온도 상승	10°C
트랩 퍼지 유량	50mL/분
트랩 저온	-25°C
트랩 고온	250°C
트랩 탈착 시간	3분
흡착 분할 유량	2mL/분

표 2. GC 조건.

파라미터	값
Agilent 8890 GC	
컬럼	Agilent DB-624 UI, 60m × 0.25mm, 1.4μm(품번 122-1364 UI)
운반 가스	헬륨, 일정 유량 1mL/분
오븐 프로그램	35°C(5분), 5°C/분으로 150°C까지 승온(7분), 10°C/분으로 200°C까지 승온(4분)
Agilent 5977 MSD	
이온화원 온도	230°C
사중극자 온도	150°C
튠 파일	Atune.u
수집 유형	스캔/SIM, m/z 스캔 범위 35-500
게인 계수	1
추출기 렌즈	6mm

본 연구에서 가스 표준물질은 Zhongce Standards Technology Co., Ltd.(Chengdu, China)에서 구입했습니다. 한 실린더에는 65가지 VOC의 혼합 표준물질이 들어 있었으며, 각 물질의 농도는 약 1μmol/mol이었습니다. 다른 실린더에는 4가지 화합물이 들어 있었는데 그 중 3가지는 ISTD(bromochloromethane: ISTD 1; 1,4-difluorobenzene: ISTD 2; chlorobenzene-d₅: ISTD 3)였고, 네 번째 화합물은 4-bromofluorobenzene(BFB)였습니다. 모든 물질의 농도는 약 1μmol/mol이었습니다. 전체 시스템, 특히 질량 분석기가 최적의 조건에서 작동하는지 알아보기 위해 튜닝 평가 중에 BFB가 주입에 필요했습니다. 이 두 가지 표준 가스 실린더는 모두 질소를 밸런스 가스로 사용했습니다.

65 VOCs 표준 가스 제조

검량선을 생성하기 전에 1μmol/mol 표준 가스를 각각 0.5, 5 및 20nmol/mol로 희석하여 용기에 보관해야 했습니다. HJ 759 분석법의 요구 사항에 따라 실제 시료를 가능한 한 모방하기 위해 표준 가스를 가습해야 했습니다. 최종 희석 후 캐니스터 내 표준 가스의 상대 습도는 50%였습니다. 따라서 캐니스터를 세척한 후, HJ 759 부록 B의 가습 방법에 따라 일정량의 탈이온수를 캐니스터에 첨가했습니다. 그런 다음 고순도 질소(순도 99.999%)를 희석 가스로 사용하는 정적 희석 시스템을 통해 1μmol/mol 표준 가스를 목표 농도 수준으로 희석했습니다. 표 3과 4에 나와 있듯이, 스캔 모드에서 목표 농도는 각각 5 및 20nmol/mol이었습니다. SIM 모드에서 목표 농도는 각각 0.5 및 5nmol/mol이었습니다. 그런 다음 CIA로 다양한 용량을 펌핑하여 다양한 농도의 검량 수준을 얻었습니다.

표 3. 스캔 모드를 위한 65가지 VOC의 검량 혼합물 준비.

스캔	5nmol/mol			20nmol/mol		
시료량(mL)	30	60	150	60	150	300
검량 수준(nmol/mol)	0.5	1	2.5	4	10	20

표 4. SIM 모드를 위한 65가지 VOC의 검량 혼합물 준비.

SIM	0.5nmol/mol			5nmol/mol		
시료량(mL)	60	150	300	60	150	300
검량 수준(nmol/mol)	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5

ISTD 가스 준비

고순도 질소를 사용하여 1 μ mol/mol ISTD를 50nmol/mol로 직접 희석했습니다. 시스템에 펌핑된 시료량은 HJ 759 분석법에 자세히 설명된 대로 300mL였습니다. CIA를 통해 시스템에 30mL을 펌핑하면 300mL 시료에 분포된 내부 표준물질의 해당 농도는 5nmol/mol이 됩니다.

HJ 759 분석법의 요구에 따라 시료 수집을 위해 캐니스터를 사용해야 합니다. 65가지 VOC 중 일부는 극성이 높아 쉽게 흡착되었습니다. 따라서 부동태화된 캐니스터를 사용해야 했습니다. 또한 캐니스터를 사용 전에 철저히 세척하여 극성 또는 고비점 화합물의 자체 흡착을 줄여야 했습니다. 고순도 질소로 채워진 캐니스터를 준비하는 것이 좋습니다. 각 배치의 시료를 실행하기 전에 캐니스터와 시스템에 대한 블랭크 검사를 수행해야 합니다.

1단계 - 샘플링

분석물을 포커싱 트랩에 농축하기 전에 시료를 건조 트랩에 통과시켜 선택적으로 물을 제거합니다.

2단계 - 트랩 퍼지

포커싱 트랩의 온도 프로그래밍된 퍼지를 통해 포획된 모든 분석물을 유지하면서 잔류물을 제거할 수 있습니다.

3단계 - 탈착

포커싱 트랩은 역류하는 운반 가스에서 빠르게 가열되어 분석물을 GC 컬럼에 주입합니다. 이와 동시에 다음 시료를 위한 건조 트랩이 재생성됩니다.

결과 및 토의

TD 파라미터 최적화

실제 시료의 습도를 시뮬레이션하기 위해 전처리 중에 표준 가스도 50% 가습 처리했습니다. UNITY-CIA Advantage-xr Kori-xr 기기에는 기체상 시료의 습도를 효과적으로 관리하기 위해 Dry Focus3이 사용되어 확실한 결과를 보장하고 GC 컬럼의 수명을 연장하며 MSD의 소스 세척 시간을 연장합니다.

Dry Focus3은 습한 시료를 건조, 초점 맞추기 및 주입하기 위한 3단계 완전 자동화 프로세스입니다. 그림 2는 3단계 과정을 보여줍니다. 2단계에서는 콜드 트랩의 온도 프로그래밍된 퍼지를 이용하여 HJ 759에 필요한 강력한 흡착제로 인해 유지되는 잔류물을 제거합니다. 잔류 수분의 양이 적더라도 질량 분석기의

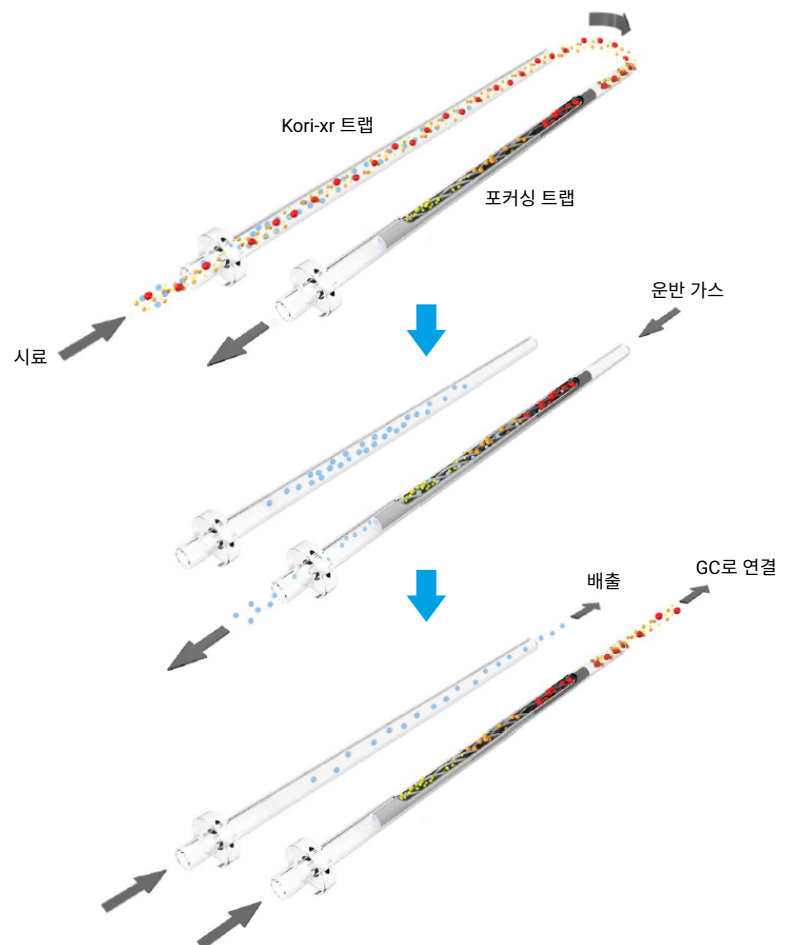


그림 2. 이 개략도는 Dry Focus3의 전체 과정을 보여줍니다.

이온화 효율에 영향을 미쳐, 물과 함께 용출되는 표적 화합물에 심대한 영향을 미칩니다. 이 연구에서는 -25°C에서 분석물을 포획하여 표적 화합물의 검출 감도를 보장하는 한편, 고온 퍼지를 최적화하여 잔류 수분을 제거했습니다. 퍼지 온도가 높을수록, 그리고 시간이 길어질수록 높은 휘발성의 표적물이 빠져나와

Unity 트랩에서 소실되는 시간이 더 빨라집니다. 퍼지 온도가 너무 낮거나 시간이 너무 짧으면 효과적인 물 제거가 이루어지지 않습니다. 그림 3과 4는 10°C의 최적화된 고온 퍼지 조건과 1분 동안 50mL/분의 퍼지 유량을 나타내며, 이는 가장 휘발성이 큰 표적 분석물의 보존과 효율적인 물 제거 간에 균형을 이룹니다.

— 트랩 퍼지 온도를 10°C에서 1분간 상승
— 트랩 퍼지 온도 상승을 사용하지 않음

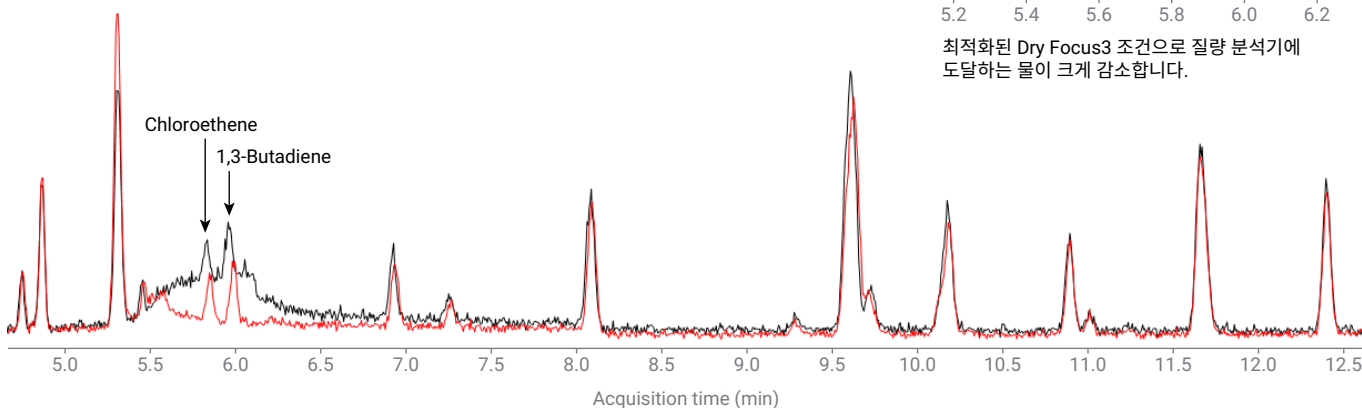


그림 3. "트랩 퍼지 온도 상승 활성화" 기능을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 스캔 모드(m/z 35에서 스캔)에서 크로마토그램을 비교한 결과입니다. 물 검사의 경우, m/z 12에서 스캔합니다.



그림 4. TD 소프트웨어에서 "트랩 퍼지 온도 상승" 기능을 활성화합니다.

스캔 모드 결과

스캔 모드는 특정 정량 분석과 함께 알려지지 않은 화합물의 결합된 정성 분석에 사용됩니다. 라이브러리 검색 기능을 사용하면 알려지지 않은 피크의 질량 스펙트럼을 라이브러리의 표준 질량 스펙트럼과 비교하여 대략적인 정성 결과를 얻을 수 있습니다. 그림 5는 65개 VOC에 대해 전체 스캔 모드에서 얻은 2.5nmol/mol 표준 가스의 전체 이온 크로마토그램(TIC)입니다. 모든 화합물 피크가 날카롭고 대칭적입니다. 1,4-dioxane 및 isopropanol과 같은 일부 극성 화합물의 경우, 시료의 상대 습도가 50%일 때에도 피크 모양이 그대로 유지됩니다. 대부분의 화합물은 기준선 분리가 이루어졌지만, 소수의 화합물은 동시 용출되었습니다. 정량화 과정에서 다양한 정량 이온을 선택할 수 있기 때문에 정확한 정성 및 정량 분석에는 영향을 미치지 않습니다. 그림 5에는 65개 VOC와 3개 ISTD 외에도 BFB 피크가 있습니다. 이는 BFB가 표준 가스 실린더에 세 가지 내부 표준물질로 준비되었기 때문에 BFB의 피크를 스캔 모드에서 볼 수 있기 때문입니다. 반면, SIM 모드에서는 표적 물질과 ISTD 물질의 이온들만 포집되었기 때문에 SIM 모드에서는 TIC에서 BFB 피크를 찾아볼 수 없었습니다(그림 7).

검량선은 0.5-20nmol/mol의 6가지 농도 수준에 대한 ISTD 분석법을 기반으로 생성되었습니다. 모든 화합물에 대해 가장 좋은 선형성을 얻기 위해 6mm 드로아웃 플레이트가 사용되었습니다. 모든 검량 수준의 각 성분에 대해 ISTD 분석법을 통해 평균 상대 반응 계수(RRF)를 결정했습니다. 분석한 모든 물질에 대해 상대 표준편차(%RSD) 백분율에 대한 RRF는 28% 미만이었습니다. 선형 곡선 피팅과 관련하여 상관 계수(R^2)는 표 5에서 볼 수 있듯이 각 성분에 대해 최소 0.994인 것으로 나타났습니다.

반복성은 0.5nmol/mol(낮음), 2.5nmol/mol(중간), 10nmol/mol(높음) 농도 수준에서 8회 반복 실험하고 면적의 상대 표준 편차(RSD)를 계산하여 평가했습니다(그림 6). 표 5는 전체 면적 %RSD가 0.3-6.8%임을 보여줍니다. 중간 및 높은 농도 수준에서 대부분 화합물의 면적 %RSD는 3% 미만이었습니다. 농도가 낮으면 피크 면적이 작아 RSD가 약간 더 커지며, 대부분 화합물의 %RSD는 3-4% 사이입니다.

이 연구에서는 0.5nmol/mol 표준 가스로 8회 반복 시험을 수행하여 분석법 검출 한계(MDL)를 결정했습니다. 선형 방정식을 사용하여 각 화합물의 농도를 계산한 후 표준 편차를 계산하고 3을 곱하여 MDL을 결정했습니다. 연구 결과, 65가지 VOC에 대한 계산된 검출 한계는 표 5에 나타난 바와 같이 0.013-0.113nmol/mol 범위인 것으로 나타났습니다.

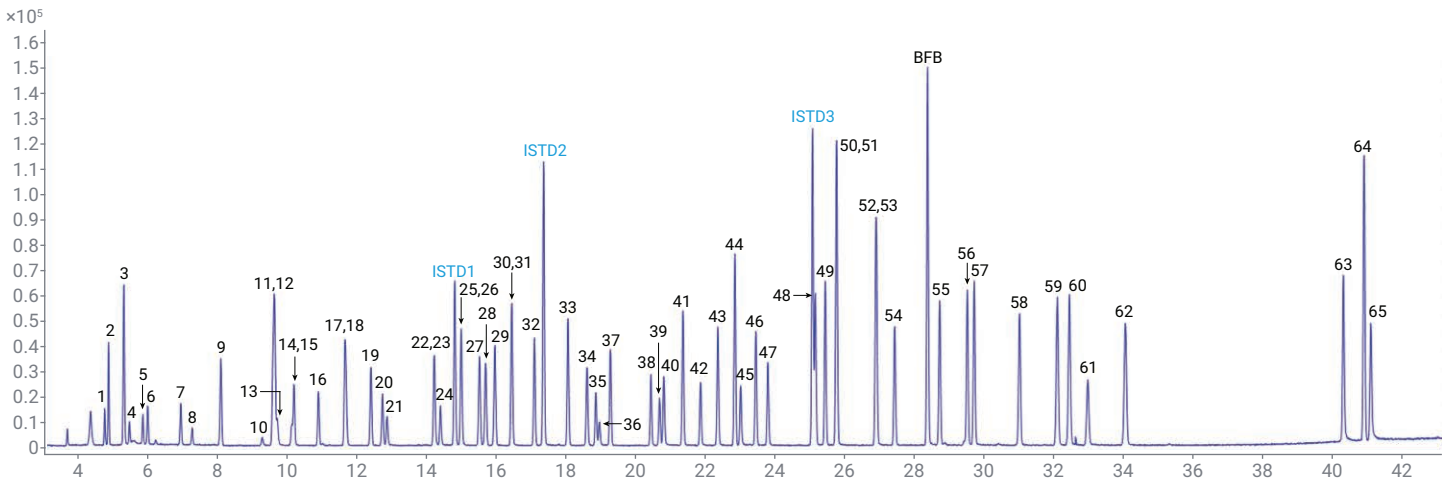


그림 5. 스캔 모드에서 2.5nmol/mol 농도의 65개 VOC에 대한 총 이온 크로마토그램.

표 5. 스캔 모드에서 65개 VOC에 대한 선형성, 반복성 및 MDL 결과(다음 페이지로 계속).

번호	이름	RT	m/z	RRF %RSD	CF R2	면적 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
						낮음	중간	높음		
1	Propene	4.813	41	5.7	0.9984	1.9	1.5	1.5	0.039	1
2	Dichlorodifluoromethane	4.929	85	3.1	0.9996	2.9	0.9	0.6	0.032	1
3	1,1,2,2-Tetrafluoro-1,2-dichloroethane	5.36	134.9	3.3	0.9993	2.7	1.2	0.7	0.041	1
4	Chloromethane	5.515	50	8.1	0.9956	6.3	2.5	2.8	0.113	1
5	Chloroethene	5.921	62	3.4	0.9996	2.7	0.8	0.9	0.040	1
6	1,3-Butadiene	6.045	54	4.3	0.9997	5.1	1.9	1.7	0.072	1
7	Bromomethane	7.00	94	7.2	0.9941	5.1	0.8	1.1	0.069	1
8	Chloroethane	7.331	64	3.6	0.9997	4.4	1.7	0.5	0.056	1
9	Trichlorofluoromethane	8.134	101	3.6	0.9995	2.3	0.3	0.6	0.039	1
10	Acrolein	9.325	56.1	8.6	0.9997	6.6	2	2.2	0.067	1
11	1,1-Dichloroethylene	9.63	96	5.0	0.9997	3.6	1.4	1.4	0.050	1
12	1,2,2-Trifluoro-1,1,2-trichloroethane	9.671	150.9	2.8	0.9995	2.9	1.3	1.3	0.047	1
13	Acetone	9.762	58	2.2	0.9999	4.1	1.5	2	0.064	1
14	Isopropyl alcohol	10.187	45	7.5	0.9988	4.6	1.3	1.9	0.056	1
15	Carbon disulfide	10.236	76	3.1	0.9997	2	0.8	0.6	0.023	1
16	Dichloromethane	10.937	84	3.8	0.9996	3.4	1.6	1	0.041	1
17	trans-1,2-Dichloroethylene	11.693	96	4.3	0.9996	5.1	1.6	1.3	0.072	1
18	Methyl tert-butyl ether	11.73	73	9.0	0.9997	3.1	1.6	2.2	0.033	1
19	n-Hexane	12.435	57	6.1	0.9997	2.8	1.4	1.6	0.033	1
20	1,1-Dichloroethane	12.766	63	3.9	0.9995	2	1.4	1	0.039	1
21	Vinyl acetate	12.9	43	13.2	0.9996	4.3	1.3	2.2	0.044	1
22	cis-1,2-Dichloroethylene	14.246	96	4.1	0.9997	2	1.3	1.7	0.027	1
23	2-Butanone	14.272	72	8.6	0.9997	6.8	1.3	2.3	0.068	1
24	Ethyl Acetate	14.433	43	10.1	0.9998	5.3	2	1.4	0.059	1
25	Trichloromethane	15.02	83	4.5	0.9998	1.7	0.7	0.8	0.041	2
26	Tetrahydrofuran	15.038	72	12.3	0.9997	5.8	1.3	1.7	0.058	1
27	1,1,1-Trichloroethane	15.548	97	3.1	0.9998	3.3	0.7	2.4	0.048	2
28	Cyclohexane	15.721	84	5.9	0.9997	2.8	1.9	3.3	0.027	2
29	Carbon Tetrachloride	15.983	116.9	3.3	0.9997	3	1.1	3.2	0.031	2
30	1,2-Dichloroethane	16.471	62	4.4	0.9999	3.1	1.2	1	0.048	2
31	Benzene	16.471	78	5.3	0.9998	1.2	0.5	1.6	0.031	2
32	Heptane	17.117	43	6.8	0.9998	4.1	1.4	2.1	0.046	2
33	Trichloroethylene	18.081	130	5.9	0.9999	2.9	1.1	1.6	0.042	2
34	1,2-Dichloropropane	18.627	63	2.7	0.9999	3.3	1.7	1.7	0.039	2
35	Methyl methacrylate	18.888	100.1	17.4	0.9991	4.8	1.7	2.8	0.058	2
36	1,4-Dioxane	18.995	88	11.3	0.9951	3.5	2.3	2	0.058	2
37	Bromodichloromethane	19.296	83	4.0	0.9999	3.1	1.1	1	0.041	2
38	cis-1,3-Dichloropropene	20.459	75	6.7	0.9996	3	0.7	2	0.045	2
39	Dimethyl disulfide	20.709	94	17.2	0.9978	3.8	2.1	3.1	0.027	2
40	Methyl isobutyl ketone	20.839	43	8.6	0.9991	3.2	1.7	2.1	0.040	2
41	Toluene	21.376	91	4.4	0.9999	1.4	1.1	1.7	0.027	2
42	trans-1,3-Dichloropropene	21.882	75	8.5	0.9997	2.9	1.2	2.2	0.036	2
43	1,1,2-Trichloroethane	22.38	96.9	3.2	0.9997	1.7	1.1	1.4	0.032	2
44	Tetrachloroethylene	22.863	165.8	5.6	0.9997	1.6	0.8	1.7	0.046	2
45	2-Hexanone	23.042	43	12.4	0.9989	3.7	1.2	1.9	0.047	2

번호	이름	RT	m/z	RRF %RSD	CF R2	면적 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
						낮음	중간	높음		
46	Dibromochloromethane	23.467	128.8	4.5	0.9998	1.7	1	1.6	0.029	2
47	1,2-Dibromoethane	23.815	106.9	3.9	0.9999	2.6	1.8	1.6	0.041	2
48	Chlorobenzene	25.169	112	3.2	0.9999	1.4	1.2	1.6	0.019	3
49	Ethylbenzene	25.455	91	6.9	0.9998	2.5	0.8	1.7	0.020	3
50,51	m,p-Xylene	25.778	91	8.9	0.9998	2.4	0.8	1.4	0.013	3
52	o-Xylene	26.898	91.1	9.3	0.9998	3.1	0.8	2.1	0.027	3
53	Styrene	26.924	104	15.3	0.9997	3.4	0.4	1.4	0.027	3
54	Bromoform	27.449	173	6.2	0.9997	3.2	1.3	2.1	0.036	3
55	1,1,2,2-Tetrachloroethane	28.735	83	6.4	0.9997	3.3	1.1	2.4	0.034	3
56	p-Ethyltoluene	29.528	105.1	17.6	0.9996	1.8	1.7	2.2	0.016	3
57	1,3,5-Trimethylbenzene	29.729	105.1	19.6	0.9997	3.1	1.7	1.9	0.024	3
58	1,2,4-Trimethylbenzene	31.029	105	22.3	0.9996	4.7	1.3	2.3	0.029	3
59	1,3-Dichlorobenzene	32.115	146	8.4	0.9998	3.4	1	1.8	0.032	3
60	1,4-Dichlorobenzene	32.46	146	9.3	0.9998	3.8	0.9	2.2	0.032	3
61	Benzyl chloride	32.984	91	27.8	0.9988	3.2	1.4	2.6	0.024	3
62	1,2-Dichlorobenzene	34.065	145.9	10.3	0.9997	3.6	0.6	2.4	0.036	3
63	1,2,4-Trichlorobenzene	40.312	179.9	11.4	0.9992	4.7	2.6	2.3	0.054	3
64	Hexachlorobutadiene	40.908	224.8	11.3	0.9996	4.6	1.4	1.6	0.046	3
65	Naphthalene	41.101	128	22.4	0.9986	4.9	2.4	2	0.042	3

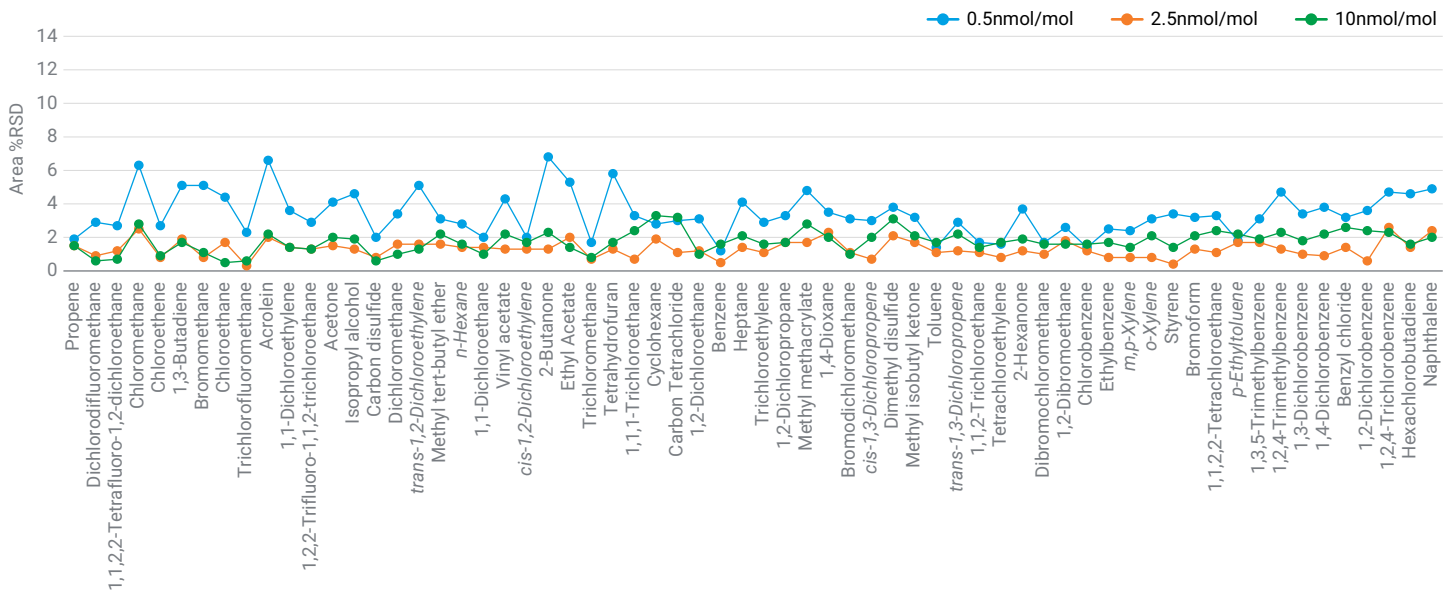


그림 6. 스캔 모드의 낮음, 중간, 높음 검량 수준에서 65개 VOC에 대한 반복성 결과.

SIM 모드 결과

SIM 모드에서는 정의된 화합물 목록을 사용하여 표적화된 고감도 분석을 수행합니다. SIM 모드에서는 미리 표적 물질을 그룹화하고, 각 표적 물질의 특성 이온을 입력하여 수집 방법을 수립해야 합니다. 그림 7은 SIM 모드에서 수집된 1nmol/mol 표준 가스의 TIC입니다. 관심 대상 이온만 수집되므로 크로마토그램에는 표적 물질의 크로마토그래피 피크만 나타납니다. 따라서, 스캔 모드에 비해 SIM 모드에서 수집된 데이터는 간섭 피크가 적고, BFB 피크를 볼 수 없습니다. SIM 모드에서는 스캔 모드 데이터와 마찬가지로 모든 화합물 피크가 날카롭고 대칭적이어서 TD/GC/MSD 시스템 전체의 뛰어난 불활성과 TD에서 GC로의 빠른 주입을 보여줍니다.

SIM 모드에서는 포괄적인 분석법 평가도 수행했습니다. SIM 모드의 선형 범위는 0.1-5nmol/mol로, 스캔 모드의 농도보다 약 5배 낮습니다. 이 선형 범위 내에서 분석한 모든 물질의 RRF %RSD는 22% 미만이었습니다. 화합물 중 84%의 상관 계수 값이 0.999보다 컸으며, 나머지 16%의 화합물은 모두 0.99보다 컸습니다. 이는 HJ759-2023 분석법에 명시된 요구 사항을 완전하게 충족하는 결과입니다. 분석법의 정밀도와 기기의 안정성을 검증하기 위해 0.1nmol/mol(낮음), 0.5nmol/mol(중간), 2.5nmol/mol(높음) 표준 가스 농도를 8회 측정했습니다. 모든 화합물의 피크 면적 %RSD는 7% 미만이었으며, 평균 %RSD 값은 2.3%였습니다(그림 8 참조). MDL은 0.1nmol/mol 표준 가스를 8회 반복 시험하여 측정했습니다. SIM 모드에서 모든 화합물의 MDL 값은 0.002-0.013nmol/mol 범위에 있었으며, 이는 이 시스템의 매우 높은 감도를 보여줍니다. 모든 성능 결과를 표 6에 나타내었습니다.

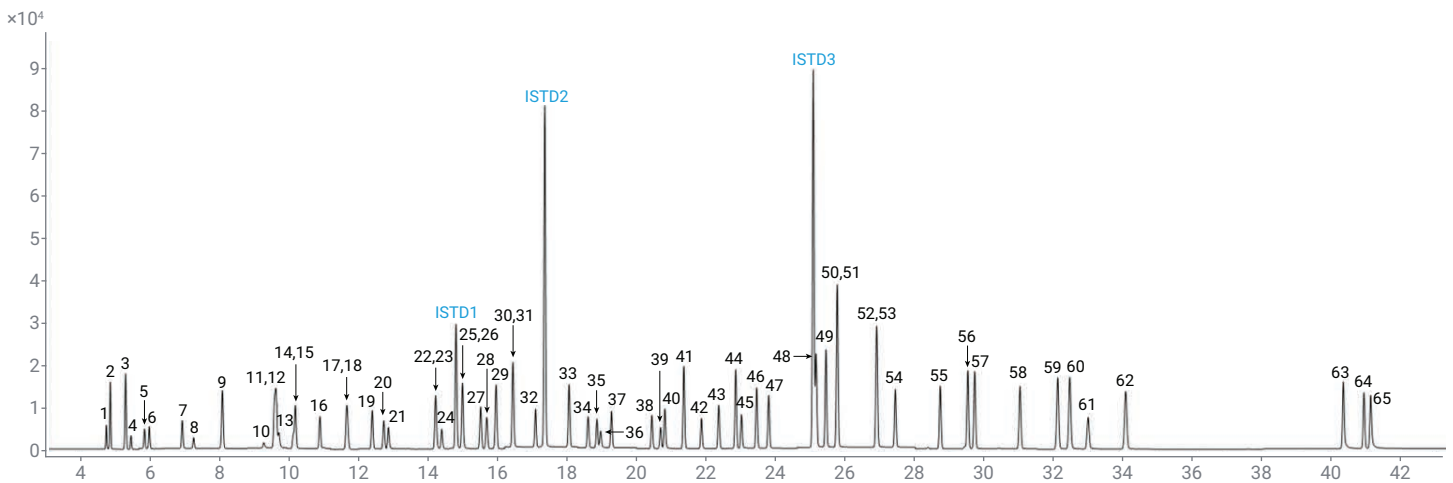


그림 7. SIM 모드에서 1nmol/mol 농도의 65개 VOC에 대한 총 이온 크로마토그램.

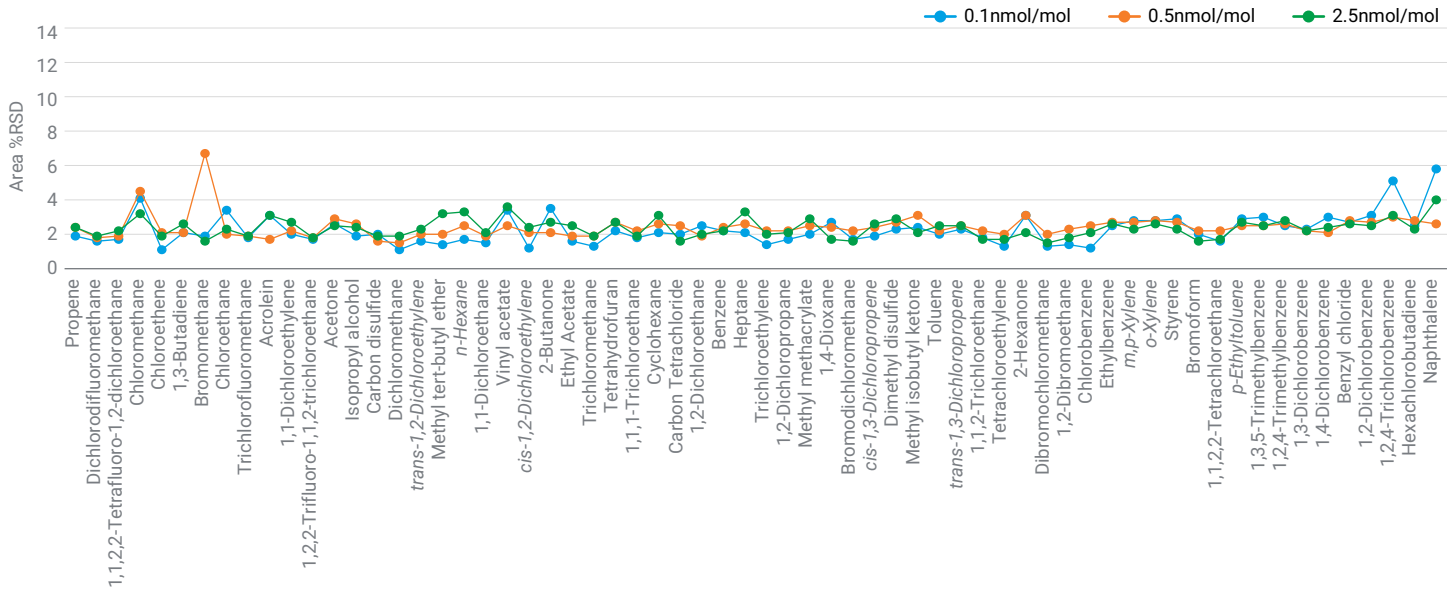


그림 8. SIM 모드의 낮음, 중간, 높음 검량 수준에서 65개 VOC에 대한 반복성 결과.

표 6. SIM 모드에서 65개 VOC에 대한 선형성, 반복성 및 MDL 결과(다음 페이지로 계속).

번호	이름	RT	RRF %RSD	CF2	면적 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
					낮음	중간	높음		
1	Propene	4.618	5.0	0.9999	1.9	2.4	2.4	0.004	1
2	Dichlorodifluoromethane	4.729	3.1	0.9999	1.6	1.8	1.9	0.002	1
3	1,1,2,2-Tetrafluoro-1,2-dichloroethane	5.171	2.5	0.9999	1.7	1.9	2.2	0.002	1
4	Chloromethane	5.46	16.0	0.9989	4.1	4.5	3.2	0.013	1
5	Chloroethene	5.725	2.8	0.9999	1.1	2.1	1.9	0.003	1
6	1,3-Butadiene	5.865	2.9	0.9998	2.1	2.1	2.6	0.004	1
7	Bromomethane	6.824	7.0	0.9998	1.9	6.7	1.6	0.004	1
8	Chloroethane	7.149	3.0	0.9998	3.4	2	2.3	0.007	1
9	Trichlorofluoromethane	7.947	3.0	0.9998	1.8	1.9	1.9	0.003	1
10	Acrolein	9.202	10.1	0.9998	3.1	1.7	3.1	0.012	1
11	1,1-Dichloroethylene	9.5	3.4	0.9999	2	2.2	2.7	0.003	1
12	1,2,2-Trifluoro-1,1,2-trichloroethane	9.532	2.9	0.9997	1.7	1.8	1.8	0.004	1
13	Acetone	9.654	21.6	0.9999	2.6	2.9	2.5	0.009	1
14	Isopropyl alcohol	10.081	9.3	0.9981	1.9	2.6	2.4	0.006	1
15	Carbon disulfide	10.105	5.8	0.9999	2	1.6	1.9	0.006	1
16	Dichloromethane	10.824	7.6	0.9998	1.1	1.5	1.9	0.004	1
17	trans-1,2-Dichloroethylene	11.597	3.5	0.9999	1.6	2	2.3	0.003	1
18	Methyl tert-butyl ether	11.648	5.5	0.9996	1.4	2	3.2	0.003	1
19	n-Hexane	12.35	18.5	0.9999	1.7	2.5	3.3	0.007	1
20	1,1-Dichloroethane	12.689	4.0	0.9996	1.5	1.9	2.1	0.002	1
21	Vinyl acetate	12.827	7.9	0.9996	3.4	2.5	3.6	0.008	1
22	cis-1,2-Dichloroethylene	14.177	4.0	0.9998	1.2	2.1	2.4	0.003	1
23	2-Butanone	14.221	5.1	0.9996	3.5	2.1	2.7	0.011	1
24	Ethyl Acetate	14.384	5.7	0.9997	1.6	1.9	2.5	0.005	1
25	Trichloromethane	14.966	3.4	0.9997	1.3	1.9	1.9	0.003	2

번호	이름	RT	RRF %RSD	CF2	면적 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
					낮음	중간	높음		
26	Tetrahydrofuran	15.005	5.7	0.9996	2.2	2.7	2.7	0.007	1
27	1,1,1-Trichloroethane	15.495	2.5	0.9999	1.8	2.2	1.9	0.005	2
28	Cyclohexane	15.665	3.5	0.9999	2.1	2.6	3.1	0.004	2
29	Carbon Tetrachloride	15.932	2.7	0.9998	2	2.5	1.6	0.005	2
30	1,2-Dichloroethane	16.428	8.1	0.9998	2.5	1.9	2	0.007	2
31	Benzene	16.428	6.0	0.9996	2.2	2.4	2.2	0.005	2
32	Heptane	17.079	3.0	0.9997	2.1	2.6	3.3	0.003	2
33	Trichloroethylene	18.041	3.4	0.9998	1.4	2.2	2	0.003	2
34	1,2-Dichloropropane	18.594	3.9	0.9998	1.7	2.2	2.1	0.004	2
35	Methyl methacrylate	18.867	6.7	0.9986	2	2.5	2.9	0.003	2
36	1,4-Dioxane	18.981	15.3	0.9913	2.7	2.4	1.7	0.008	2
37	Bromodichloromethane	19.265	3.4	0.9999	1.7	2.2	1.6	0.004	2
38	cis-1,3-Dichloropropene	20.437	4.8	0.9998	1.9	2.4	2.6	0.002	2
39	Dimethyl disulfide	20.684	10.0	0.9980	2.3	2.7	2.9	0.003	2
40	Methyl isobutyl ketone	20.83	9.1	0.9992	2.4	3.1	2.1	0.004	2
41	Toluene	21.36	5.5	0.9999	2	2.2	2.5	0.004	2
42	trans-1,3-Dichloropropene	21.87	6.2	0.9998	2.3	2.5	2.5	0.005	2
43	1,1,2-Trichloroethane	22.362	4.5	0.9997	1.8	2.2	1.7	0.005	2
44	Tetrachloroethylene	22.851	4.6	0.9997	1.3	2	1.7	0.003	2
45	2-Hexanone	23.04	9.7	0.9993	3.1	3.1	2.1	0.007	2
46	Dibromochloromethane	23.45	4.1	0.9999	1.3	2	1.5	0.003	2
47	1,2-Dibromoethane	23.801	4.1	0.9999	1.4	2.3	1.8	0.003	2
48	Chlorobenzene	25.161	4.4	0.9998	1.2	2.5	2.1	0.003	3
49	Ethylbenzene	25.447	5.4	0.9998	2.5	2.7	2.6	0.005	3
50, 51	m,p-Xylene	25.767	9.2	0.9997	2.8	2.7	2.3	0.004	3
52	o-Xylene	26.897	8.9	0.9996	2.8	2.8	2.6	0.005	3
53	Styrene	26.921	13.1	0.9992	2.9	2.7	2.3	0.004	3
54	Bromoform	27.445	5.2	0.9999	2	2.2	1.6	0.004	3
55	1,1,2,2-Tetrachloroethane	28.731	3.3	0.9999	1.6	2.2	1.7	0.003	3
56	p-Ethyltoluene	29.528	11.7	0.9987	2.9	2.5	2.7	0.004	3
57	1,3,5-Trimethylbenzene	29.73	14.4	0.9988	3	2.5	2.5	0.005	3
58	1,2,4-Trimethylbenzene	31.03	13.4	0.9978	2.5	2.6	2.8	0.004	3
59	1,3-Dichlorobenzene	32.113	6.6	0.9999	2.3	2.2	2.2	0.003	3
60	1,4-Dichlorobenzene	32.459	7.6	0.9999	3	2.1	2.4	0.005	3
61	Benzyl chloride	32.993	13.4	0.9978	2.7	2.8	2.6	0.004	3
62	1,2-Dichlorobenzene	34.07	5.9	0.9999	3.1	2.7	2.5	0.006	3
63	1,2,4-Trichlorobenzene	40.318	12.0	0.9992	5.1	3	3.1	0.013	3
64	Hexachlorobutadiene	40.912	7.4	0.9997	2.5	2.8	2.3	0.006	3
65	Naphthalene	41.107	16.5	0.9978	5.8	2.6	4	0.012	3

그림 9는 스캔 모드와 SIM 모드에서 계산된 MDL 결과를 보여줍니다. 스캔 모드에 비해 SIM 모드의 감도 결과는 약 10배 정도 향상되었으며, 이는 예상한 바와 일치합니다. 따라서 분석에 알려진 미량 성분을 정량화하는 과정이 포함되는 경우 SIM은 감도를 높이는 데 좋은 선택입니다.

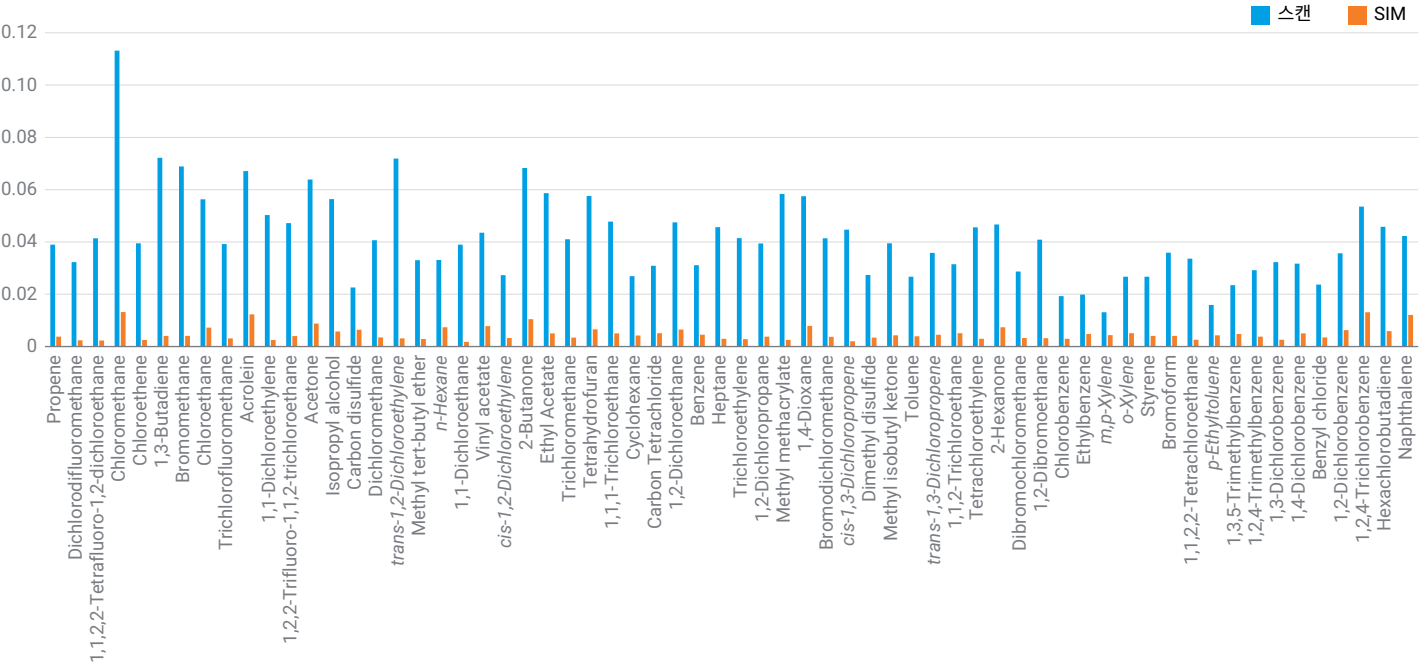


그림 9. 스캔 모드와 SIM 모드에서 65개 VOC에 대한 MDL 결과.

결론

Multi-Gas CIA Advantage-xr TD가 장착된 Agilent 8890/5977 GC/MSD 시스템은 대기 중 65가지 VOC를 분석하기 위한 강력한 분석 절차를 제공합니다. 이 시스템은 대기질 모니터링 실험실과 반도체 클린룸에서 여러 VOC를 동시에 분석할 수 있는 고효율, 고감도 솔루션을 제공합니다. 사용자는 다양한 응용 요구 사항에 따라 스캔 또는 SIM 모드에서 데이터를 수집할 수 있으며, 이는 애질런트 기기의 유연성을 보여줍니다. 이 시스템을 사용하면 스캔 모드와 SIM 모드 모두에서 뛰어난 분석 성능을 얻을 수 있으며, 이는 HJ 759-2023 분석법에 명시된 요구 사항을 완벽히 충족합니다.

참고 자료

1. GB/T25915.8-2021 Cleanrooms and Associated Controlled Environments Part 8: Classification of Air Cleanliness by Chemical Concentration (ACC).
2. HJ 734-2014 Stationary Source Emission – Determination of Volatile Organic Compounds–Sorbent Adsorption and Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry Method.
3. The Monitoring of Organic Waste Gas VOCs Emitted by Fixed Pollution Sources is Sampled With Adsorption Tubes and Analyzed by Thermal Desorption/Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method, Which Complies with the Chinese Environmental Protection Standard HJ 734-2014.
4. HJ 759-2023 Determination of 65 Volatile Organic Compounds–Collected in Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry.

www.agilent.com

DE-000635

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024, 2025
2025년 2월 11일, 한국에서 인쇄
5994-7723KO

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