

고분해능 7250 GC/Q-TOF를 이용한 음이온 화학 이온화(CI) 및 저에너지 EI로 단쇄염화파라핀(SCCP) 분석

저자

Sofia Nieto and
Matthew Curtis
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA, USA

Pierre Dumas
Institut National de Santé
Publique du Québec (INSPQ),
QC, Canada

개요

Agilent 7250 시리즈 고분해능 Accurate Mass GC/Q-TOF를 사용해 가장 까다로운 화합물 그룹 중 하나로 꼽히는 단쇄염화파라핀(SCCP)을 음이온 화학 이온화(NCI) 및 저에너지 전자 이온화(LE-EI)를 모두 포함한 통합적인 접근법으로 분석하였습니다.

이번 연구에서는 SCCP 분석에서 Agilent GC/Q-TOF의 LE-EI와 NCI 모드의 적합성을 평가하는 데 초점을 두고 각 기술의 이점에 대해 소개합니다.

서론

염화파라핀(CP)은 $C_{10} \sim C_{30}$ 의 알케인 길이와 일반적으로 30%~75%의 다양한 염화 정도를 가진 폴리염화 알케인의 복합 혼합물입니다. CP는 탄소 사슬 길이에 따라 짧은 사슬($C_{10} \sim C_{13}$), 중간 사슬($C_{14} \sim C_{17}$), 긴 사슬(> C_{17})로 분류됩니다. CP, 특히 짧은 사슬 CP(SCCP)는 생물학적으로 축적되어 환경에 지속적으로 잔류할 수 있습니다^{1,2}. 이들은 금속 가공 과정에서 윤활유와 냉각제의 구성 성분이자, 플라스틱 및 기타 재료(페인트, 고무 제형, 접착제 및 실린트 등)의 난연제로 많이 사용됩니다³.

이러한 화합물의 분석은 자체 간섭요인 외에도 PCB, toxaphene과 같은 복잡한 여타 산업용 매트릭스 성분 간섭으로 인해 매우 까다롭습니다. 따라서 고분해능 MS 기술의 사용을 강력히 권장합니다⁴. SCCP 분석은 높은 선택성 요건은 물론, 높은 감도를 갖춘 기술을 필요로 합니다. 이것이 바로 애질런트 고분해능 GC/Q-TOF가 까다로운 화합물 분석에서 빛을 바라는 이유이며, 특히 2가지 이온화 기술인 CI와 저에너지 EI를 결합할 수 있는 면에서 더욱 그렇습니다.

본 응용 자료에서는 SCCP 분석 시 Agilent GC/Q-TOF의 2가지 보완적인 수집 모드인 음이온 CI와 저에너지 EI의 장점에 대해 다룹니다.

실험

시료

순수한 SCCP 동족체는 표 1에 정리된 바와 같이 Dr. Ehrenstorfer GmbH(독일), Chiron(노르웨이), Cambridge Isotope Laboratories(미국)에서 구입하였습니다. 51%, 55.5%, 63%의 염소와 혼합한

표준 SCCP 혼합물은 Dr. Ehrenstorfer GmbH(독일)에서 구입하였습니다. 가장 높은 농도의 표준물질 SCCP의 최종 총 농도는 5ng/ μ L였습니다. 동위원소 표지 $1,5,5,6,6,10$ -hexachlorodecane($^{13}C_{10}$)는 Cambridge Isotope Laboratories(미국)에서 구입하였으며, 내부 표준물질로 사용하였습니다.

데이터 수집 및 처리

표준 SCCP 혼합물과 순수한 동족체 표준물질의 분석은 Agilent 7890B GC 시스템과 저에너지 EI 이온화원 및 상호 교환 가능한 CI 이온화원을 장착한 고분해능 Agilent 7250 GC/Q-TOF를 사용하여 수행하였습니다. 데이터는 음이온 CI(메탄을 시약 가스로 사용)와 저에너지 EI(22eV) 모두에서 수집하였습니다. 표 2는 GC/Q-TOF 수집 파라미터를 나타냅니다.

GC 분리는 Agilent 30m \times 0.25mm, 0.25 μ m 필름 두께의 DB-5ms 캐필러리 컬럼에서 1.2mL/분의 헬륨을 운반 가스로 사용해 수행하였습니다. 전체 스펙트럼 수집 데이터는 5Hz 조건하에, 50~650m/z의 질량 범위에서 수집하였습니다. 40% 메탄 가스는 NCI용 시약 가스로 사용되었습니다.

데이터는 Agilent MassHunter Quantitative and Qualitative Analysis 소프트웨어 버전 10을 이용해 처리하였습니다.

표 1. 순수 동족체 표준물질 목록

개별 SCCP 동족체			
C	H	Cl	염소 위치
10	18	4	2, 5, 6, 9 + 1, 2, 9, 10 ^a
10	17	5	1, 2, 5, 6, 9 (2 en) ^a
10	16	6	1, 1, 1, 3, 9, 10 ^b - 1, 5, 5, 6, 6, 10 ^c - 1, 2, 5, 6, 9, 10 (2 en) ^a
10	15	7	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10 및 1, 2, 5, 5, 6, 9, 10 ^a
10	14	8	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ^a
10	13	9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ^a
11	20	4	1, 1, 1, 3 + 1, 2, 10, 11 ^b
11	18	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 ^b
11	16	8	1, 1, 1, 3, 9, 11, 11, 11, 11 ^b
12	22	4	1, 1, 1, 3 ^b
12	20	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 ^b
12	18	8	1, 1, 1, 3, 10, 12, 12, 12, 12 ^c
13	24	4	1, 1, 1, 3 ^b
13	22	6	1, 1, 1, 3, 12, 13 ^b
13	20	8	1, 1, 1, 3, 11, 13, 13, 13 ^b

SCCP 동족체는 다음 조직에서 구입하였습니다.

^a Dr. Ehrenstorfer GmbH, 독일

^b Chiron, 노르웨이

^c Cambridge Isotope Laboratories, 미국

표 2. Agilent GC/Q-TOF 수집 파라미터

GC 및 MS 조건	NCI	저에너지 EI
컬럼	Agilent DB-5ms UI, 30m \times 0.25mm, 0.25 μ m	
주입 부피	1 μ L	
주입 모드	비분할	
주입구 온도	280°C	
오븐 온도 프로그램	1분간 40°C 유지, 25°C/분으로 320°C까지 승온, 9.8분간 유지	
운반 가스	헬륨, 1.2mL/분, 일정 유속	
이송 라인 온도	290°C	
질량 범위	m/z 50~650	
스펙트럼 수집 속도	5Hz	
사중극자 온도	150°C	
이온화원 온도	150°C	
전자 에너지	200eV	22eV
방출 전류	40 μ A	1 μ A

결과 및 토의

메탄을 시약 가스로 사용해 음이온 CI 모드에서 얻은 SCCP 스펙트럼

SCCP의 NCI 조각화 패턴은 순수 동족체 표준물질을 이용해 평가하였습니다. HES 호환 CI 이온화원 및 메탄 시약 가스를 사용해 얻은 SCCP의 NCI 스펙트럼은 낮은 수준의 조각화를 나타냈습니다. $[M^-]$, $[M-HCl^-]$, 그리고 소수의 경우에, $[M-H^-]$ 가 우세 이온이었습니다(그림 1). 탄소 골격에서의 현저한 조각화는 발견되지 않았으며, 다른 이온(예를 들어 $[M-2Cl^-]$)은 이 조건 하에서 발견되더라도 낮은 비율로 존재하였습니다. 이는 NCI Q-TOF를 사용한 별도의 연구에서 보고된 바와는 다른데, 그 연구에서는 $[M-2Cl^-]$ 와 $[M-Cl^-]$ 이 우세 이온이었습니다⁵. 조각화 패턴은 염소의 수에 따라 다르게 나타났으며, 동족체의 염소 함량이 높을수록 $[M^-]$ 양이 늘어나는 경향을 보였습니다. 대부분의 SCCP 동족체에서 우세한 분자 이온이 존재하는 것은 정량 및 정성 분석에서 특정 이온을 사용할 수 있도록 해주기 때문에 큰 장점이 됩니다.

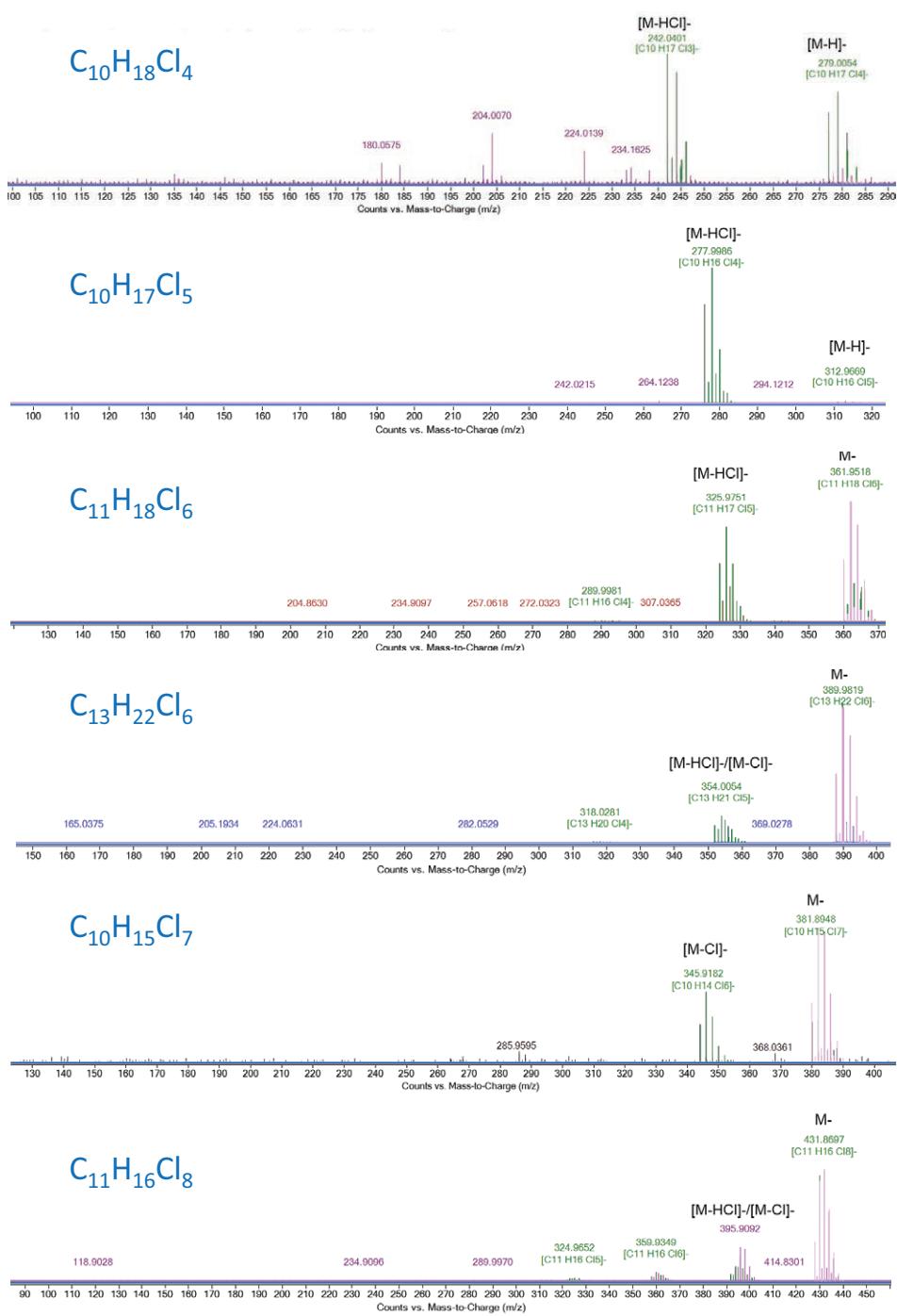


그림 1. 개별 동족체 표준물질에 대해 얻은 NCI 스펙트럼 사례

표준 SCCP 혼합물의 NCI 분석

순수 동족체 표준물질의 스펙트럼 평가 후, 염소 함량이 51%, 55.5% 및 63%인 복합 SCCP 혼합물을 분석하였습니다.

그림 2는 염소 함량이 55.5%인 SCCP 혼합물에 대한 accurate mass 추출 이온 크로마토그램(EIC)의 사례를 보여줍니다. C₁₀~C₁₃의 탄소 사슬 길이와 5~8개의 염소 원자를 가진 동족체는 쉽게 관찰할 수 있었습니다. 간소화의 목적으로 존재비가 가장 높은 종만을 표시하였습니다. 감응은 염소 수의 영향을 주로 받았으며, 탄소 사슬 길이의 영향은 상대적으로 적었습니다.

표준 SCCP 혼합물 내 SCCP의 정량은 가용 순수 동족체 표준물질을 사용해 수행하였으며, 4개의 검량 포인트에 기반을 두었습니다(그림 3). SCCP 혼합물에서 식별된 몇 가지 높은 존재비의 동족체는 순수 동족체 표준물질 내에는 존재하지 않았고(그림 2, 표 1), 따라서 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 10의 *inherit calibration reference* 기능을 사용하여 동일한 염소 수와 가장 유사한 탄소 사슬 길이를 갖춘 동족체 표준물질에 기반하여 미 몇몇 동족체의 양을 추정하였습니다.

표 3은 SCCP 혼합물의 NCI 정량 결과를 요약하여 보여줍니다. 개별 동족체 표준물질의 검량에 기반한 정량 결과는 51%, 55.5%, 63%의 Cl_i를 함유한 SCCP 혼합물에서 각각 약 71%, 93%, 78%였습니다.

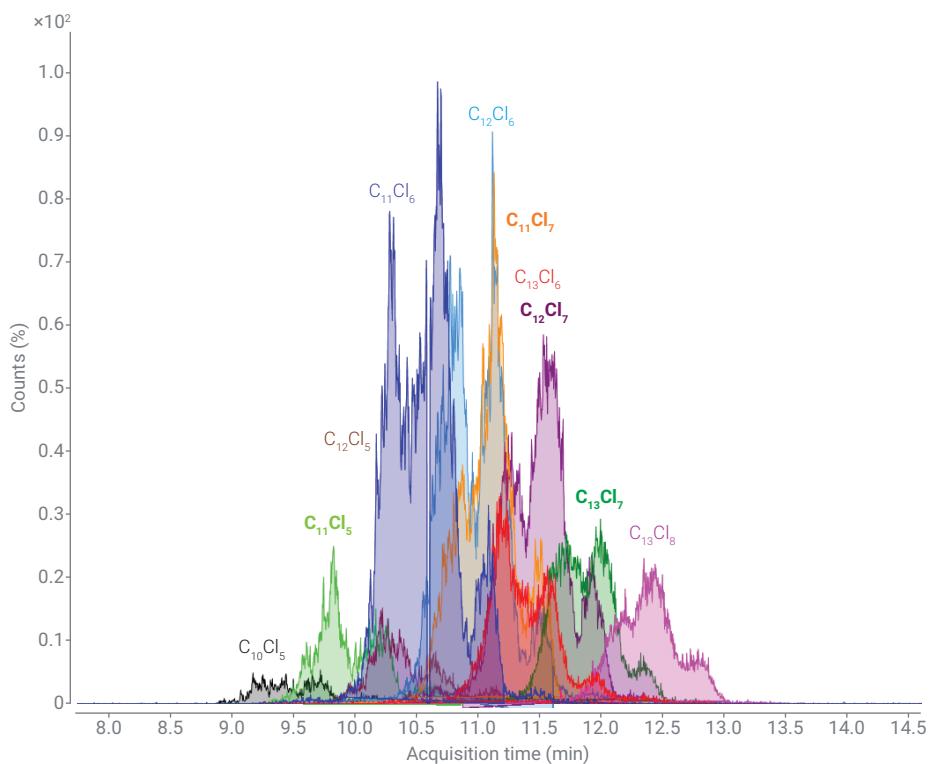


그림 2. 55.5% Cl를 포함한 표준 SCCP 혼합물 내에서 식별된 존재비가 가장 높은 동족체의 EIC 오버레이. EIC는 ±20ppm accurate mass 범위를 사용해 추출하였습니다. C₁₁Cl₅, C₁₁Cl₆, C₁₂Cl₇ 및 C₁₃Cl₇ 동족체(굵은 글씨체)는 순수 동족체 표준물질 내에 존재하지 않았습니다.

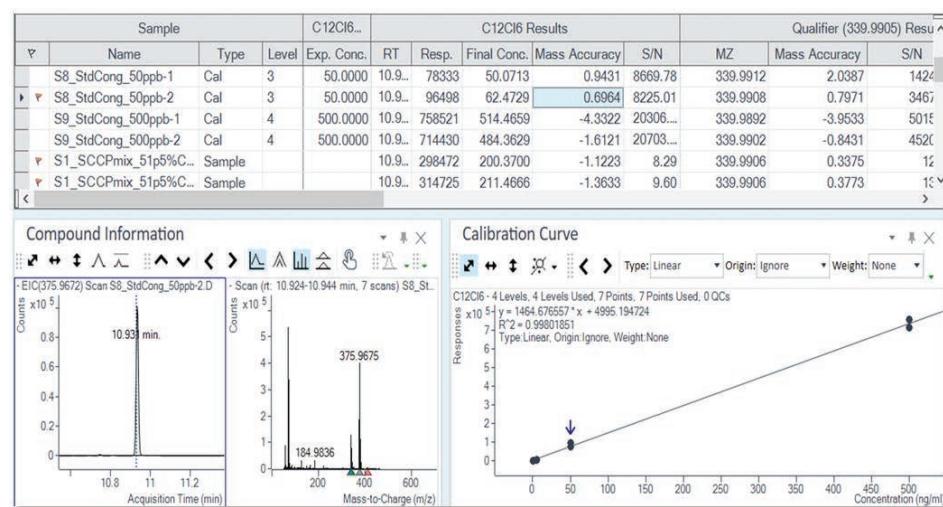


그림 3. NCI 내 순수 동족체 표준물질(C₁₂Cl₆)에 기반한 검량선 사례

SCCP의 저에너지 EI 분석

낮은 염소 함량을 가진 SCCP 동족체의 정량 정확성과 검출 감도를 향상시키기 위해 저에너지 EI 접근법을 사용하였습니다. 전통적인 70eV EI는 높은 수준의 SCCP 분자 조각화를 유발할 수 있기 때문에, 개별 식별에 충분한 고유의 이온 클러스터를 제공하지 못합니다. 10~25eV의 범위에서 여러 저 전자 에너지 설정을 평가하여 최적값을 확정하였습니다. 이들 분석물질은 전자 에너지가 22eV일 때 최적의 스펙트럼 기울기 및 신호 감응 조합을 보였습니다.

저에너지 EI 데이터는 음이온 Cl⁻에 비해 높은 수준의 SCCP 분자 조각화 정도를 보였습니다(그림 4). 그러나 이 기술은 염소 함량이 낮은 SCCP 종에 대해 향상된 검출 감도를 제공합니다(특히, 염소 원자가 5개 미만인 동족체, 예: C₁₀Cl₄, 그림 5).

표 3. 51%, 55.5%, 63% Cl⁻를 포함한 SCCP 혼합물의 NCI 정량 결과. 파란색으로 강조하여 표시된 것은 동일한 염소 원자 수의 동족체 표준물질에 기반하여 추정한 양입니다.

동족체	RT 범위(분)	농도, ppb			%		
		51%	55.5%	63%	51%	55.5%	63%
C ₁₀ Cl ₄	8.8~9.1	115.5	193.7	23	2.3	3.9	0.5
C ₁₀ Cl ₅	9~10.3	106.1	135.3	84.3	2.1	2.7	1.7
C ₁₀ Cl ₆	9.6~10.8	5.9	15.3	41.7	0.1	0.3	0.8
C ₁₀ Cl ₇	10.1~11.2	0.9	6.7	51.6	0.02	0.1	1
C ₁₀ Cl ₈	10~11.3	2.5	4.4	38	0.05	0.1	0.8
C ₁₁ Cl ₄	9.2~10	189.2	96.2	36.6	3.8	1.9	0.7
C ₁₁ Cl ₅	9.5~10.5	364.6	340.7	89.4	7.3	6.8	1.8
C ₁₁ Cl ₆	10~10.8	342	614.5	330.3	6.8	12.3	6.6
C ₁₁ Cl ₇	10.5~11.7	70.4	353.2	825.9	1.4	7.1	16.5
C ₁₁ Cl ₈	11~12.5	3.3	25.4	210.6	0.1	0.5	4.2
C ₁₂ Cl ₄	9.4~10.5	290.7	129.8	11.1	5.8	2.6	0.2
C ₁₂ Cl ₅	10~11.2	351.3	253.7	31.3	7.0	5.1	0.6
C ₁₂ Cl ₆	10.3~11.5	205.9	240.2	46.8	4.1	4.8	0.9
C ₁₂ Cl ₇	10.9~12.1	331.9	733.3	763.7	6.6	14.7	15.3
C ₁₂ Cl ₈	11.4~12.6	9.5	49.3	167.3	0.2	1	3.3
C ₁₃ Cl ₅	10.1~11.3	218.8	126.5	12.3	4.4	2.5	0.2
C ₁₃ Cl ₆	10.8~11.8	200.9	161.9	26.1	4	3.2	0.5
C ₁₃ Cl ₇	11.4~12.5	642.3	865.9	497.4	12.8	17.3	9.9
C ₁₃ Cl ₈	11.9~13	84.9	287.8	628.2	1.7	5.8	12.6
합계				70.7	92.7	78.2	

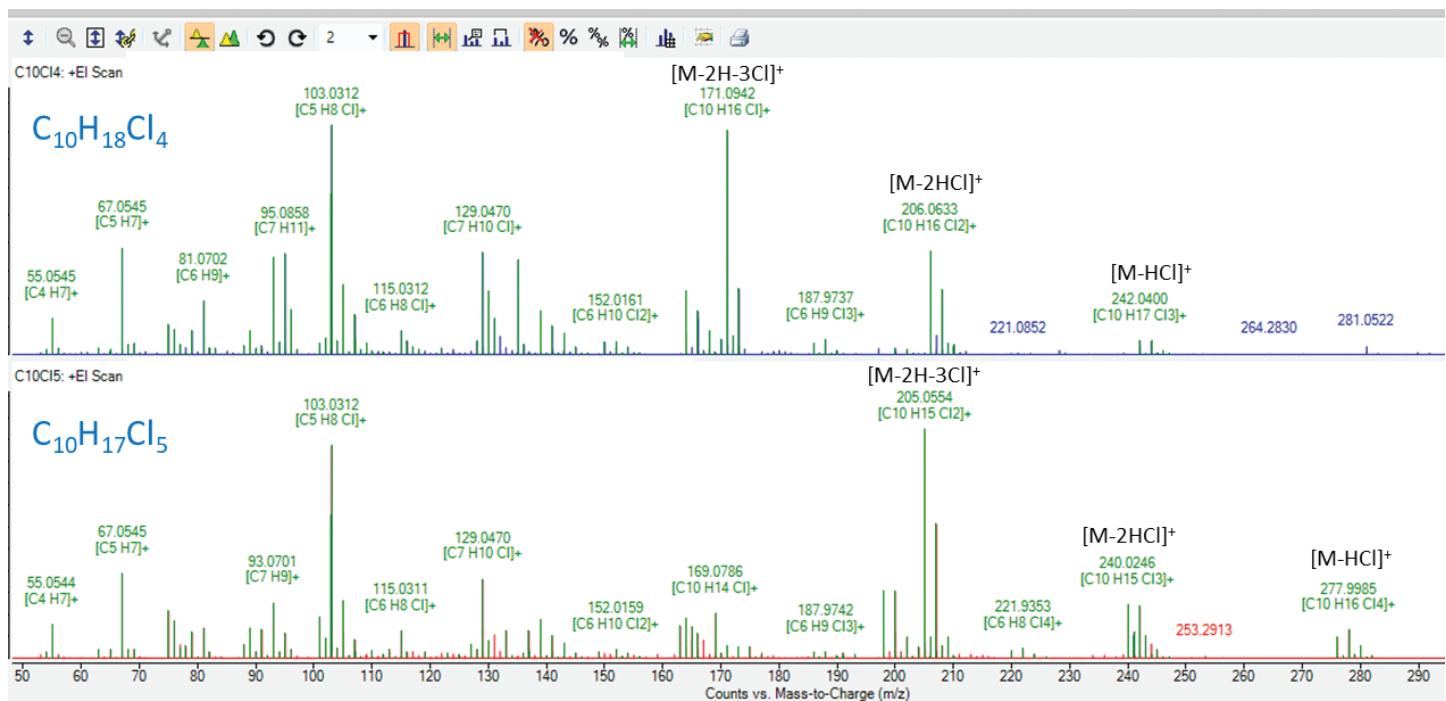


그림 4. 22eV 이온화를 사용한 C₁₀Cl₄ 및 C₁₀Cl₅ 동족체에 대한 저에너지 EI 스펙트럼의 조각 분자식 사례

그림 6은 저에너지 EI 모드를 사용한, 55.5% CI SCCP 내 $C_{10}Cl_4$ 동족체의 정량분석 결과입니다. 55.5% CI SCCP 혼합물 내 이 동족체의 추정된 양은 4.0%이며, 이는 NCI에서 얻은 정량 결과와 비슷합니다.

낮은 전자 에너지 값을 사용하는 것은 HCl의 즉각적인 손실로 인해 조각화를 더 이상 감소시키지 않았습니다. 그러나, 저에너지 EI는 염소 함량이 상대적으로 낮은 SCCP 종의 식별과 정량 결과 신뢰성을 향상시키는 데 도움이 되었습니다.

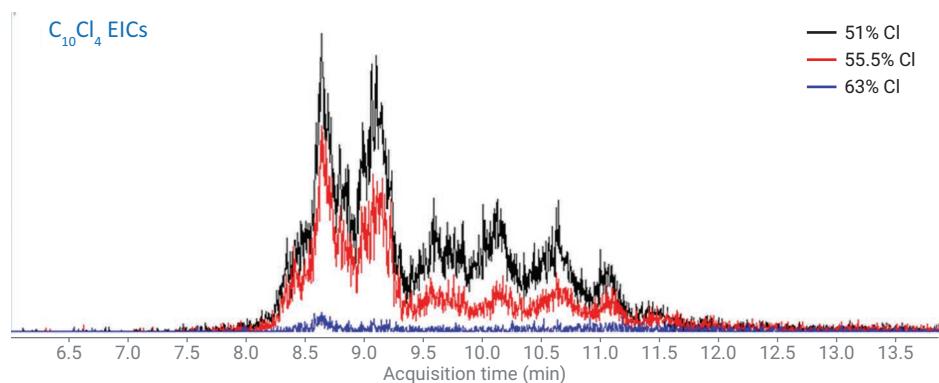


그림 5. 상이한 %CI SCCP 혼합물의 $C_{10}Cl_4$ 동족체에 대한 저에너지 accurate-mass 추출 이온 크로마토그램 오버레이

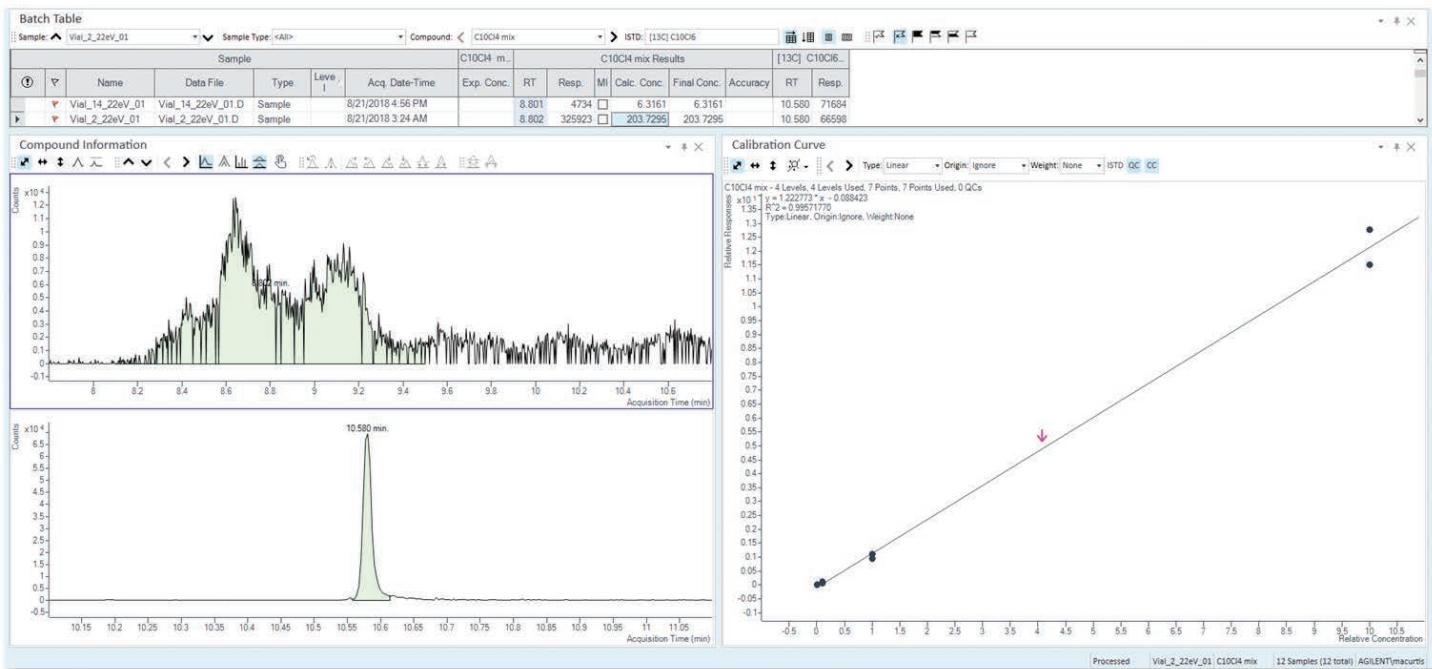


그림 6. 저에너지 EI를 이용해 순수 동족체 표준물질의 검량선에 기반하여 계산된 55.5% CI 혼합물 내 $C_{10}Cl_4$ 동족체의 농도

결론

저에너지 EI 이온화원과 상호 교환 가능한 CI 이온화원을 장착한 Agilent 7250 GC/Q-TOF 시스템에서 음이온 CI와 저에너지 EI 모드를 사용해, 높은 선택성과 감도로 염화 정도가 다양한 SCCP 동족체를 분석하였습니다.

음이온 화학 이온화 기술은 낮은 수준의 조각화를 나타내기 때문에 SCCP 스펙트럼을 크게 간소화할 수 있고, 저에너지 EI는 염소 함량이 낮은 SCCP 종에 대해 향상된 감도를 보였습니다.

참고문헌

1. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Short-chained chlorinated paraffins: Risk Profile: Document UNEP/POPS/POPRC.2 **2017**.
2. Houde, M. et al. Bioaccumulation and Trophic Magnification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Food Webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42(10), 3893-9.
3. Chlorinated Paraffins Industry Association (CPIA). Chlorinated Paraffins: A Status Report. **2009**.
4. Zencak, Z. et al. Evaluation of Four Mass Spectrometric Methods for the Gas Chromatographic Analysis of Polychlorinated *n*-Alkanes. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1067, 295-301.
5. Gao, W. et al. Quantification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples by Gas Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2016**, 1452, 98-106.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 10월 10일, 한국에서 인쇄
5994-1429KO

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

