응용 자료

환경

퍼지앤트랩 및 QQQ GC/MS를 이용한 물 내 1,4-dioxane 분석

저자

Katherine Castor,
Taiho Kim, Yue-Dong Men,
Cesar Fernandez, and
Mui Koltunov
California Dept of Toxic
Substances Control (DTSC)
Pasadena, CA, USA

Ron Honnold Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA

개요

1,4-dioxane은 인체 발암 가능성이 있으며 미국 전역의 여러 지역의 지하수에서 발견되고 있습니다. 1,4-dioxane의 물리적, 화학적 특성과 작용은 규명하고 처리하기가 까다롭습니다. 대기 중에서는 상대적으로 수명이 짧지만(반감기 1~3일), 1,4-dioxane은 이동성이 높고 환경에서 쉽게 생분해되지 않아 토양에서 지하수로 쉽게 침투되어 오랜 기간 잔류할 수 있습니다.

본 연구에서는 dMRM(dynamic multiple reaction monitoring) 모드의 Agilent 7010B 질량 분석기(MS) 시스템과 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 퍼지앤트랩 시스템을 결합하여 사용하였습니다. Agilent MassHunter 소프트웨어로 1,4-dioxane에 대한 선형 검량선과 분석법 검출 한계(MDL)를 생성했습니다.

Agilent 7010B QQQ GC/MS는 애질런트의 콤팩트한 벤치탑 QQQ(MS/MS) 시스템에서 최고의 감도를 제공하는 버전으로, 전자 이온화(EI) 모드에서 attogram 수준의 검출 한계를 제공합니다. 혁신적인 감도 덕분에 시료 전처리를 최적화하고 주입 횟수를 줄여 유지보수 주기를 늘리며 새로운 수준의 검출 한계를 달성할 수 있습니다.

Atomx XYZ는 Teledyne Tekmar의 가장 진보된 퍼지앤트랩 시스템으로, 오랜 시간 검증된 Atomx 기기 플랫폼을 기반으로 합니다. 농축기의 트랩 냉각이 효율적으로 설계되어 이전 모델에 비해 시료 주기 시간이 최대 14%까지 줄어듭니다. 84-위치의 토양 및 물 자동 시료 주입기와 결합하면 12시간 동안 더 많은 시료를 테스트할 수 있습니다. 혁신적인 수분 제어 시스템(MCS)이 수증기 제거를 60%까지 향상시켜 피크 간섭을 줄이고 GC 컬럼 수명을 늘립니다. 다른 개선 사항 외에도 Atomx XYZ는 정밀 작동 밸브 매니폴드 블록을 도입하여 잠재적인 누출 소스를 줄이고 시스템의 안정성과 견고성을 보장합니다.

물 내 1,4-dioxane을 분석하기 위한 현재의 분석법은 퍼지 효율이 불량하여 검출 한계가 높다는 문제가 있습니다. 그러나 전국적으로 낮은 µg/L 가이드라인이 마련되어 있기 때문에(표 1) 1,4-dioxane에 대한 더 빠른 처리와 더 낮은 농도의 검출을 위해 기존 시료 전처리 절차를 개선하고 더 민감한 기기를 구성해야 할 필요가 있습니다.

서론

1,4-dioxane은 특정 염소계 용매, 페인트 스트리퍼, 그리스 및 왁스에 안정제로 널리 사용되기 때문에 많은 지역에서 발견됩니다. 또한 이 물질은 페인트 스트리퍼, 염료, 그리스, 부동액, 항공기 제빙액 및 일부 소비재를 비롯한 많은 제품에 부산물로 존재합니다. 1,4-Dioxane은 의약품 제조 시 정화제로도 사용되며 PET(polyethylene terephthalate) 제조 시 부산물로 발생합니다.

1,4-dioxane은 지하수 및 먹는 물의 오염물질로 널리 퍼져 있고 잠재적으로 유해한 영향을 미치기 때문에 4차 음용수 오염물질 후보 목록에 포함되어 있으며, 3차 비규제 오염물질 모니터링 규칙(EPA 2009; EPA 2016a)에도 등재되어 있습니다. EPA 위험 평가에 따르면 1,4-dioxane에 대한 1×10^{-6} 암 위험 수준을 나타내는 먹는 물 농도는 0.35µg/L입니다(EPA IRIS 2013). 연방 차원에서 먹는 물에 대한 최대 오염물질 수준(MCL)을 규정하고 있지는 않았지만 (EPA 2012), 여러 주에서 음용수 및 지하수 가이드라인을 마련해 놓고 있습니다(표 1).

표 1. 음용수 및 지하수 가이드라인이 마련되었습니다.

도/시	가이드라인 (µg/L)	소스
알래스카	77	AL DEC 2016
캘리포니아	1.0	Cal/EPA 2011
콜로라도	0.35	CDPHE 2017
코네티컷	3.0	CTDPH 2013
델라웨어	6.0	DE DNR 1999
플로리다	3.2	FDEP 2005
인디애나	7.8	IDEM 2015
메인	4.0	MEDEP 2016
매사추세츠	0.3	MADEP 2004
미시시피	6.09	MS DEQ 2002
뉴햄프셔	0.25	NH DES 2011
뉴저지	0.4	NJDEP 2015
노스캐롤라이나	3.0	NCDENR 2015
펜실베이니아	6.4	PADEP 2011
텍사스	9.1	TCEQ 2016
버몬트	3.0	VTDEP 2016
워싱턴	0.438	WA ECY 2015
웨스트 버지니아	6.1	WV DEP 2009

1,4-Dioxane은 주로 용매로 사용되는 투명한 휘발성 액체이며 연방 및 주 규제 및 보고 요건을 따릅니다. 1,4-Dioxane 은 1987년부터 EPCRA(Emergency Planning and Community Right-to-Know Act) 섹션 313에 따라 독성물질 배출 목록 (TRI) 화학물질로 보고될 수 있습니다. 이 물질은 청정공기법(CAA)에 따라 유해대기오염물질(HAP)로 지정되었으며, CERCLA(Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act)에 따라 유해물질로 취급됩니다. 또한, 이 물질은 안전 음용수(SDWA) 후보 오염물질 목록(CCL)에 등재되었으며 3차 비규제 오염물질 모니터링 규칙(UCMR3)에 이름이 올라 있습니다.

주로 토양과 물에 함유된 1,4-dioxane을 테스트하기 위해 몇 가지 분석법이 개발되었습니다. 이러한 분석법 중 어느 것도 광범위한 시료 클린업 없이 물 내 미량 수준 (ppt)의 1,4-dioxane을 정확하게 검출하기 위한 요건을 충족하지 못하므로 퍼지앤트랩 및 GC/TQ 기술을 사용하는 테스트 분석법의 개발이 요구됩니다.

휘발성 유기 화합물(VOC)의 먹는 물 분석은 표준 US EPA 분석법에 따라 퍼지앤트랩 농도를 사용하여 수행됩니다. 본 연구에서는 퍼지앤트랩과 가스 크로마토그래프/질량 분석기(GC/MS) 파라미터를 수정하여 낮은 퍼지 효율에도 불구하고 1,4-dioxane을 ppt(part-per-trillion) 수준으로 검출하는 강력한 분석법을 개발합니다.

표적 분석물질 1,4-dioxane의 정량은 1,4-dioxane-d_8을 모든 시료, 대조군 및 검량물질에 내부 표준물질로 추가하여 수행됩니다. 1,4-dioxane의 중수소화 유사체는 물리적 및 화학적으로 1,4-dioxane과 동일하게 작용하므로 1,4-dioxane을 재현 가능하고 정확하게 정량할 수 있습니다. 이 분석법의 선형 정량 범위는 0.1µg/L ~ 10µg/L(ppb)입니다. 검출 한계를 낮추기 위해 10mL(퍼지 부피)의 시료 크기가 사용됩니다.

실험

수집 방법

모든 분석은 Atomx XYZ 시스템과 7010B 질량 분석기에서 수행했습니다. 감도와 선택성을 향상시키기 위해 MS/MS를 사용했습니다. 모든 계산에는 MassHunter 소프트웨어를 사용했습니다.

QQQ 분석법이므로 제조사 권장사항에 따라 aurotune으로 튜닝을 수행했습니다. 처음 완전한 autotune을 완전히 마친 후, 배치를 시작하기 전 및/또는 24시간마다 'Check Tune'을 수행하고 통과해야 합니다. Check tune을 통과하지 못하면 보정 조치를 취한 후 완전한 autotune을 수행해야 합니다.

GC 분석법 파라미터는 표 2에 나와 있습니다. Atomx XYZ 분석법의 세부 정보는 표 3에 나와 있습니다. MS 파라미터는 표 4 및 5에 나와 있습니다.

재료

- 부피 플라스크, 클래스 A, 1mL, 10mL 및 50mL, 그라운드 유리 스토퍼 포함
- 분석용 저울
- 가스 타이트 시린지, 필요에 따라 다양한 용량으로 준비
- 40mL 유리 VOA 바이알
- 캡/본드 셉타
- 1mL mininert V-바이알, 뚜껑 포함
- Agilent 121-1324UI: DB-624 UI 컬럼, 20m × 0.18mm, 1.0µm
- Agilent 60µL(직선형, UI) (부품 번호 5190-4047)
- 초고순도 헬륨
- 초고순도 질소
- 메탄올, 퍼지앤트랩 등급
- 탈이온수

표 2. 1,4-dioxane 분석에 사용된 Agilent 7010B QQQ GC 분석법의 파라미터.

GC 주입구 파라미터	
온도	200
압력	14.1psi
셉텀 퍼지 유속	3mL/분
주입구 모드	분할
분할비	200:1
라이너	60µL(직선형) UI(부품 번호 5190-4047)
GC 오븐 파라미터	
컬럼	Agilent DB-624 UI, 20m × 0.18mm, 1.0µm (부품 번호 121-1324UI)
컬럼 유속	0.7mL
분석 시간	18분
초기 온도	35°C
초기 유지 시간	4분
컬럼 램프	15°C/분
램프 최종 온도	240°C
유지 시간	0.333분

표 3. 1,4-dioxane 분석에 사용된 Atomx XYZ 분석법의 파라미터.

Atomx XYZ 분석법	
퍼지 설정	
시료 평형 도달 시간	0분
사전 스위프 시간	0.25분
프라임 시료 충전량	3mL
시료량	10mL
스위프 시료 시간	0.25분
스위프 시료 유속	100mL/분
Sparge Vessel 히터	예
Sparge Vessel 온도	80°C
사전 퍼지 유속	0mL/min
사전 퍼지 시간	0분
퍼지 시간	11.0분
퍼지 유속	40mL/min
퍼지 온도	20°C
MSC 퍼지 온도	30°C
드라이 퍼지 시간	2분
드라이 퍼지 유속	100mL/분
드라이 퍼지 온도	20°C

Atomx XYZ 분석법	
탈착 설정	
물 니들 헹굼량	12mL
스위프 니들 시간	0.25분
탈착 예열 온도	245°C
탈착 시간	2.0분
배출 유속	100mL/분
탈착 온도	250°C
GC 시작 신호	탈착 시작
베이크 설정	
물 베이크 헹굼 횟수	5
물 베이크 헹굼량	12mL
베이크 헹굼 스위프 시간	0.4분
베이크 헹굼 스위프 유속	100mL/분
베이크 헹굼 배출 시간	0.6분
베이크 시간	6분
베이크 유속	200mL/분
베이크 온도	260°C
MSC 베이크 온도	180°C

표 4. 1,4-dioxane 분석에 사용된 Agilent 7010B QQQ MS 분석법의 파라미터.

MS 파라미터	
튠 파일	atunes.eihs.tune.xml
MS 이송 라인 온도	250˚C
헬륨 퀀치(Quench) 유량	2.25mL/min
N_2 충돌 가스	1.5mL/min
이온화원 온도	250˚C
게인 계수	20

표 5. 1,4-dioxane 분석을 위한 Agilent 7010B QQQ MS 화합물별 dMRM 파라미터.

MS dMRM 파라미터		전환	머무름 시간(RT)	왼쪽 RT 델타	오른쪽 RT 델타	충돌 에너지
타겟	1,4-dioxane	88 → 58.1 88 → 56.9	7.64분	0.6분	0.6분	5eV 5eV
내부 표준물질	1,4-dioxane-d_8	96 → 64.1 96 → 61.9	7.58분	0.6분	0.6분	5eV 5eV
Wide/Wide 사중극자 분리능 범위						

검량물질 및 ISTD 준비

20mg/L의 1,4-dioxane과 4mg/L의 1,4-dioxane-d_8 두 가지 원액을 메탄올에 준비했습니다. 20mg/L 1,4-dioxane 용액을 mininert 바이알로 옮겨서 나중에 사용할 수 있도록 냉동실에 보관할 수 있습니다. 4mg/L 1,4-dioxane-d_8 용액을 Atomx 장치의 vessel로 옮기고 모든 검량 농도와 시료에 자동으로 첨가했습니다(10µL).

1,4-dioxane의 검량 용액을 만들기 위해 클래스 A 부피 플라스크와 가스 타이트 시린지를 사용했습니다.

필요한 검량 범위를 포괄하는 일련의 검량 표준물질을 준비했습니다(0.1µg/L, 0.2µg/L, 0.4µg/L, 1µg/L, 2µg/L, 5µg/L 및 10µg/L). 20mg/L 용액의 특정 부피를 가스 타이트 시린지로 50mL 부피 플라스크(탈이온수로 일부 채워짐)에 첨가한 다음 탈이온수를 플라스크 라인까지 채워 검량 농도를 만들었습니다. 준비 및 혼합을 완전히 마친 검량 용액을 40mL VOA 바이알로 옮기고 뚜껑을 닫았을 때 제로 헤드스페이스가 되도록 했습니다.

이 분석의 밸리데이션된 선형 검량 범위는 0.1~10µg/L입니다.

품질 관리 검사에서는 검량선에 대한 평균 감응 계수가 20% 미만의 상대 표준 편차(RSD)를 가져야 합니다. 각 검량점은 실제 값에서 ±30%의 정확도를 가져야 합니다. 정량 한계를 확인할 때 정확도는 실제 값의 ±50% 이내여야 합니다. 정량 한계는 피크로 분류되기 위해 피크 대 피크, 신호 대 잡음(높이) 값이 3:1 이상이어야 합니다.

시료 제조

제로 헤드스페이스로 40mL VOA 바이알에 수용성 시료를 채취했으며 샘플링 날짜로부터 7일 이내에 있는 그대로 분석했습니다. 물 시료의 1,4-dioxane 농도가 높거나 검량 범위를 초과하는 것으로 의심되는 경우, 최대 1:100의 희석 비율로 Atomx 희석 기능을 사용할 수 있습니다.

품질 관리

20개 시료의 각 배치에는 분석법 바탕 시료(MB), 실험실 관리 시료(LCS), 실험실 관리 중복 시료(LCSD), 매트릭스 스파이크(MS) 및 매트릭스 스파이크 중복 (MSD)이 포함됩니다. 배치에 있는 하나 이상의 시료에 대해 중복 시료가 포함됩니다.

데이터를 수집하는 내내 이 분석법에 대한 품질 관리를 모니터링했습니다. 분석법 바탕시료는 검출할 수 없는 농도를 생성하여 캐리오버가 없음을 보장했습니다.

초기 검량(ICAL)을 두 번째 소스(ICV)의 인증된 참조물질을 사용하여 검증했으며 실제 값의 30% 이내였습니다.

1µg/L에서 검량 중간점과 동일한 방식으로 연속 검량 검증(CCV)을 준비했으며, 각 분석 배치의 시작 부분에서 분석하여 실제 값의 20% 이내인 것으로 확인했습니다.

결과 및 토의

Agilent 7010B GC/MS 시스템에 Atomx XYZ 퍼지앤트랩 시스템을 장착한 구성

검량 데이터: 감응 계수의 평균, 원점 무시, 가중치 없음

사용된 7개 농도 R^2 = 0.9997, 평균. RF RSD = 2.87% (그림 1)

- 두 차례의 연속 검량 확인: 정확도 101% 및 98%
- 배치 전체에 걸쳐 여러 바탕 시료를 실행함
- 두 개의 LCS QC: 정확도 98% 및 99.6%

1,4-dioxane에 대한 MDL은 EPA 분석법(EPA 821R16-006)에 기초하여 계산했습니다. MDL은 0.1µg/L의 1,4-dioxane 농도에서 시료(검출할 수 없는 농도의 1,4-dioxane을 함유한 것으로 미리 확인됨)를 스파이크하여 결정했습니다. 스파이크된 시료의 7개 반복시료를 주입하여 얻은 크로마토그램의 예는 그림 2에 나와 있습니다.

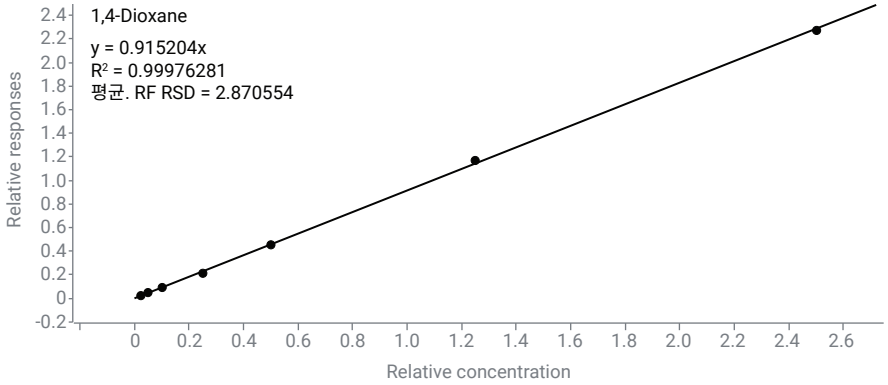


그림 1. Atomx XYZ 퍼지앤트랩 시스템과 결합된 Agilent 7010B GC/MS 시스템에서 1,4-dioxane 분석으로 얻은 검량선.

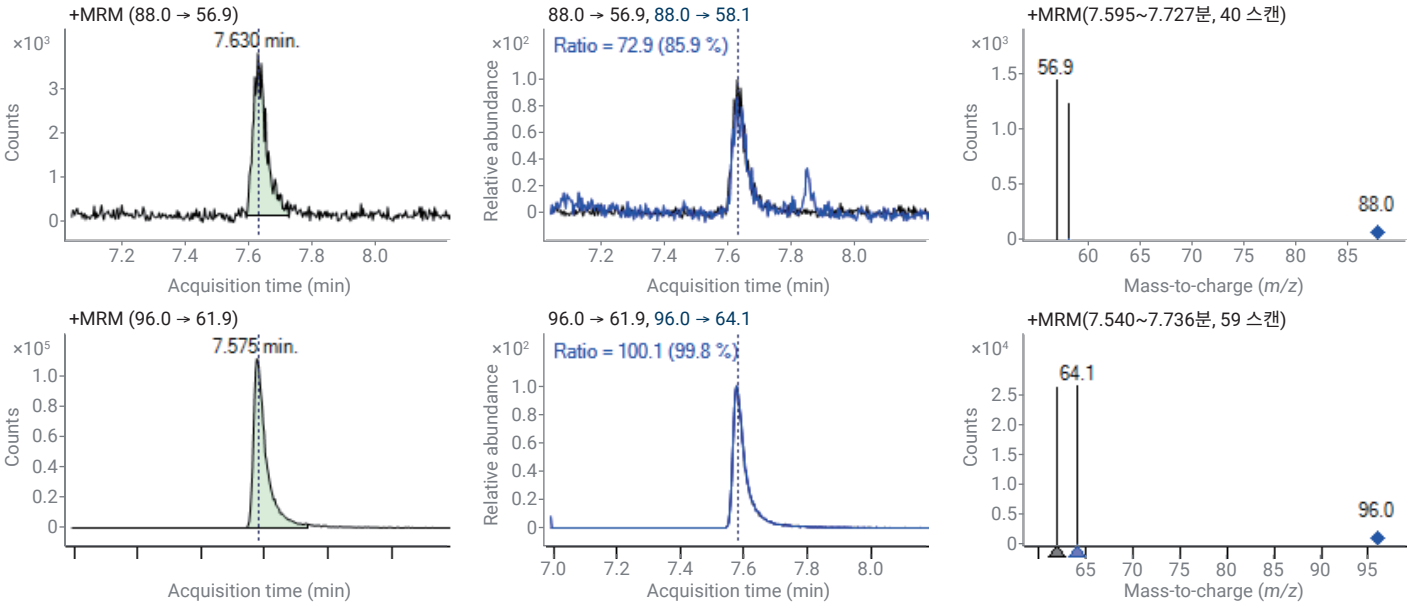


그림 2. Atomx XYZ 퍼지앤트랩 시스템과 결합된 Agilent 7010B GC/MS 시스템에서 1,4-dioxane의 분석법 검출 한계(MDL) 계산에 사용된 (0.1µg/L) 시료 주입 중 하나로 얻은 크로마토그래피의 예.

표 6에 자세히 나타낸 바와 같이 MDL은 0.0198µg/L이었고 감응의 RSD는 7.8%인 것으로 확인되었습니다. 표 7과 같이 안정성 연구를 수행했습니다.

권장 방식

QQQ GC/MS및 퍼지앤트랩을 이용한 물 내 1,4-dioxane 분석에 대한 권장 방식을 표 8에 정리했습니다.

표 6. 분석법 검출 한계는 0.1µg/L 시료를 사용하여 결정했습니다. 계산은 평균 신호 대 잡음비를 9.36으로 하여 Agilent MassHunter 소프트웨어에서 자동으로 수행되었습니다.

이름	머무름 시간(분)	전이(*m/z*)	평균 농도(µg/L)	농도 RSD(%)	분석법 검출 한계(µg/L)	정량 한계(µg/L)	S/N	감응 RSD(%)
1,4-Dioxane	7.633	88.0 → 56.9	0.1288	4.9	0.0198	0.0629	9.36	7.8

표 7. 1.0µg/L 표준물질을 사용하여 지속적으로 검량 및 품질 관리 시료에 대해 실시한 안정성 연구(계산은 Agilent MassHunter 소프트웨어를 사용하여 자동으로 수행).

시료		1,4-Dioxane 결과			
유형	레벨	머무름 시간(분)	감응	계산된 농도(µg/L)	정확도(%)
CC	4	7.64	129123	0.95	95.32
CC	4	7.64	123273	0.92	92.49
CC	4	7.63	81382	1.05	104.92
QC	4	7.64	124063	0.92	92.04
QC	4	7.64	122084	0.93	93.49

표 8. 1,4-dioxane 분석에 권장되는 방식.

기기 측정	주파수	요구 사항	보정
Check Tune	매 배치 전/24시간마다	통과	보정 조치/완전한 Autotune 수행
초기 검량 검증(ICV)	검량 직후	ICV ±30% 실제 값	ICV 재분석, 검량/보정 조치 재실행
연속 검량 검증(CCV)	각 배치 전	CCV ±20% 실제 값	CCV 재분석, 검량/보정 조치 재실행
내부 표준물질(ISTD)	모든 시료, QC, 검량 및 기기 검사에 추가됨		
머무름 시간(RT)	모든 시료에서 평가	ISTD RT ±0.33분 분석물질 RT <10초~중간점 ICAL 또는 첫 번째 CCV	기기 유지보수 검사 및 수행
매트릭스 바탕 시료(MB)	20개 이하 시료의 각 배치마다	분석물질 <LOQ	재준비/재분석/보정 조치
실험실 대조 스파이크 및 중복(LCS, LCSD)	20개 이하 시료의 각 배치마다	LCS/LCSD의 RPD <20%	재분석/보정 조치
매트릭스 스파이크 및 중복(MS, MSD)	20개 이하 시료의 각 배치마다	MS/MSD의 스파이크 회수율 ±30% RPD <20%	재분석/보정 조치
감응이 기준을 통과하지 못하거나 과거 검량에 비해 낮거나 만료 날짜에 도달한 경우 참조물질을 교체합니다.			
CCV가 더 이상 실제 값의 20% 이내로 통과하지 못하거나 유지보수가 수행된 경우 재검량합니다.			

결론

본 연구는 EPA 8260D 퍼지앤트랩 방법을 사용하여 물 내 1,4-dioxane을 측정하는 민감하고 강력하며 선택적인 분석법임을 보여주었습니다. 1,4-Dioxane은 물에 용해되는 문제로 인해 분석하기가 매우 까다롭습니다. MS/MS와 함께 높은 퍼지 온도를 사용하면 실험실 처리량을 저하시키지 않으면서 합리적인 분석 시간 내에 매우 낮은 농도의 1,4-dioxane을 검출할 수 있습니다. 이 간단하면서도 신뢰할 수 있는 분석법은 0.02µg/L(20ppt)의 낮은 검출 한계로 쉽게 정량하고 베이스라인과 구별할 수 있는 뛰어난 감도를 보여주었습니다. 또한 7개의 0.1µg/L 표준에 대한 MDL과 정확성 및 정밀성은 과도한 수분에 의한 간섭을 나타내지 않았습니다. Agilent QQQ MS/MS와 Teledyne Tekmar Atomx XYZ 퍼지앤트랩을 함께 사용하면 검출 한계를 낮추고 시료 매트릭스 간섭을 줄이며 신호 대 잡음비(S/N)를 개선하는 부분에서 적지 않은 이점을 실현할 수 있습니다. 여기에서 설명한 분석법은 물 내 1,4-dioxane 분석을 위한 보다 확실한 솔루션으로 높은 선택성과 감도를 제공합니다.

참고 문헌

1. Technical Fact Sheet – 1,4-dioxane. *United States Environmental Protection Agency*, November **2017**.
2. Integrated Risk Information System: Chemical Assessment Summary for 1,4 Dioxane (CASRN 123-91-1). *United States Environmental Protection Agency*, **2008**.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological profile for 1,4 Dioxane. Atlanta, GA: U.S. *Department of Health and Human Services, Public Health Service*.
4. U.S. EPA. **2006**. Method 8260D (SW-846): Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), *Revision 3*. Washington, DC.
5. Method 522 - Determination of 1,4-Dioxane in Drinking Water by Solid Phase Extraction (SPE) and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS) with Selected Ion Monitoring (SIM)
6. Method 8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
7. U.S. EPA Method 522
8. Modified SW-846 8260 SIM
9. Modified SW-846 8270 SIM
10. Modified SW-846 8270 SIM with isotope dilution

www.agilent.com/chem

연구 용도로만 사용하십시오. 진단 용도로는 사용하실 수 없습니다.

RA44475.6146990741

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021

2021년 10월 22일, 한국에서 인쇄
5994-4285KO

한국애질런트테크놀로지스㈜
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

Agilent
Trusted Answers