

Agilent 8890 GC 및 Agilent JetClean을 갖춘 MSD를 이용한 GB 5009.271-2016 분석법의 프탈레이트 분석

저자

Jie Zhang
Agilent Technologies Co. Ltd
Shanghai

개요

식품의 프탈레이트 분석은 이러한 화합물에 대한 소비자 노출 방지를 위해 필수이며, 이들 화합물의 일부는 발암성입니다. 본 응용 자료는 Agilent 8890 GC와 Agilent 5977B MSD를 연동 사용하여 중국 식품안전 국가표준 GB 5009.271-2016 분석법에 따라 프탈레이트를 분석하였습니다. 결과로 시스템 조합의 우수한 반복성 및 감도를 입증합니다.

서론

플라스틱은 음식을 보다 오랫동안 신선하게 유지하기 위해 사용됩니다. 프탈레이트와 같은 일부 화학물질은 플라스틱에 첨가되어 그것을 보다 부드럽고 유연하게 만들어 다른 모양으로 만드는 것을 더욱 쉽게 합니다. 그러나, 플라스틱을 식품 포장재나 용기로 사용한다면 이러한 첨가제는 식품으로 침출될 것입니다. 일부 프탈레이트는 사람의 건강에 해롭습니다. 예로써, di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)는 환경 호르몬으로 발암 물질입니다. 다른 프탈레이트는 인간의 생식이나 발달에 영향을 줄 수 있습니다. 따라서, 이러한 화학물질의 섭취를 통제하고 프탈레이트 관련 건강 위험에서 소비자를 보호하기 위한 식품의 프탈레이트 시험이 필요합니다.

GB 5009.271-2016¹ 분석법은 식품의 프탈레이트 분석에 대한 중국 표준입니다. 시료 제조, 정성/정량 분석법, 분석법 정밀도 및 검출 한계 등의 요건을 기술합니다. Agilent 7890 GC 시스템은 프탈레이트 분석에 널리 사용되는 플랫폼입니다². 8890 GC의 출시와 더불어, MSD 검출을 이용한 프탈레이트 분석은 반복성, 감도 및 직선성의 면에서 뛰어난 성능을 입증하였습니다.

실험

장비

본 연구는 분할/비분할 주입구가 설치된 8890 GC와 JetClean 자동 세척 이온화원을 갖춘 Agilent 5977B MSD로 수행하였습니다. Agilent 7693A 자동 시료 주입기 또한 사용하였습니다.

화학물질

프탈레이트 16개 성분 혼합물 (CDGG-111846-01-1mL)은 ANPEL Laboratory Technologies(Shanghai) Inc. 에서 구입하였습니다. 각 성분의 농도는 hexane용매의 1,000ng/μL였습니다.

세 종류 단일 성분 표준물질, di-isooctyl phthalate(DINP), diallyl phthalate(DAP) 및 diisodecyl phthalate(DIDP)은 ANPEL Laboratory Technologies(Shanghai) Inc. 에서 구입하였습니다. 그 농도는 CH₂Cl₂의 DIDP 1,000ng/μL와 hexane 및 순수 DAP의 DINP 100ng/μL이었습니다. 그런 다음, DAP는 16성분 혼합물에 hexane의 500ng/μL로 용해합니다.

검량 표준물질은 GB 5009.271-2016 요건에 따라, 프탈레이트 17종을 7가지 농도로 제조하였습니다. hexane 용매의 10, 20, 50, 100, 200, 500 및 1,000ng/mL. DIDP 및 DINP 동위원소는 8가지 농도로 hexane에 용해하였습니다. 125ng/mL, 250ng/mL, 500ng/mL, 1ng/μL, 2.5ng/μL, 5ng/μL, 10ng/μL 및 20ng/μL.

표 1. 기기 조건

GC 시스템	8890A GC
S/SL 주입구	280°C, 모드: 비분할; 분할 버림 퍼지 유속: 0.5분에서 60mL/분
라이너	Splitless, Ultra Inert, no wool(p/n 5190-2292)
송온 프로그램	60°C(1.5분), 20°C/분으로 220°C까지(1분 유지), 5°C/분으로 280°C까지(4분 유지)
운반 가스	헬륨
컬럼	1.2mL/분, 일정 유속 모드, Agilent J&W HP-5ms, 30m×0.25mm, 0.25μm(19091S-433)
MSD	5977B GC/MSD
JetClean 이온화원 온도	320°C
MS 사중극자	180°C
GC/MS 인터페이스	280°C
JetClean	수집 및 세척 모드, H ₂ : 0.13mL/분
수집 유형	SIM
게인 계수	0.5

결과 및 토의

GB 5009.271-2016 분석법으로 프탈레이트 18종을 시험했습니다. 17성분은 동일 분석으로 시험하고, DINP 동위원소는 별도의 분석으로 시험하였습니다. DIDP는 EU 및 EPA 분석법으로 분석한 어린이 완구

및 육아 용품의 주요 프탈레이트 7종 중 하나로 대상에 추가되었습니다. DIDP 및 DINP는 동일 실행으로 분석하였습니다. MSD는 선택 이온 모니터링(SIM) 모드로 운용하였으며, 표 2는 각 표적 성분의 정량 및 정성 이온 목록입니다.

표 2A 정량 및 정성 이온, MDL, 정량 한계(LOQ), 프탈레이트 1-17에 대한 머무름 시간(RT)/면적 정밀도

피크 번호	이름	RT/분	RT RSD%	정량 이온	정성 이온 (s)	50ppb 면적 RSD%	1ppm 면적 RSD%	MDL (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	*LOQ (mg/kg), 실제 시료
1	DMP	8.119	0.001	163	77,194,133	4.3	2.4	6.24	21.55	0.22
2	DEP	8.984	0.001	149	177,105,222	4.3	2.3	6.24	21.53	0.22
3	DAP	9.880	0.011	149	41,132,189	4.6	2.6	6.71	23.17	0.23
4	DIBP	10.685	0.001	149	223,104,167	4.5	2.1	6.51	22.49	0.23
5	DBP	11.41	0.010	149	223,205,104	4.6	2.1	6.68	23.06	0.23
6	DMEP	11.733	0.013	149	59,104,176	3.8	2.1	5.48	18.93	0.19
7	BMPP	12.473	0.009	149	167,85,251	4.6	2.2	6.66	22.99	0.23
8	DEEP	12.783	0.008	149	72,104,193	4.3	2.2	6.35	21.92	0.22
9	DPP	13.150	0.008	149	234,219,104	4.6	1.9	6.67	23.04	0.23
10	BBP	15.392	0.006	149	104,251,233	4.3	2	6.20	21.4	0.21
11	DHXP	15.249	0.012	149	91,104,206	4.7	1.8	6.86	23.68	0.24
12	DBEP	16.834	0.010	149	85,101,193	4.7	1.9	6.76	23.35	0.23
13	DCHP	17.485	0.007	149	104,167,249	4.4	2	6.42	22.15	0.22
14	DPHP	17.829	0.009	225	77,104,153	3.8	1.8	5.44	18.79	0.19
15	DEHP	17.725	0.012	149	167,279,113	4.5	1.9	6.54	22.58	0.22
16	DNOP	20.105	0.010	149	261,104,279	4.7	1.7	6.76	23.33	0.23
17	DNP	22.595	0.011	149	275,167,293	4.3	1.7	6.17	21.29	0.21

* LOQ: 이는 8890 GC와 JetClean MSD로 검출 가능한 실제 시료의 프탈레이트 값입니다. 각 성분에 대한 기기 LOQ는 나타나지 않았습니다. 실제 시료의 프탈레이트 농도 계산은 결과 및 토의 내용을 참조하십시오.

표 2B 정량 및 정성 이온, MDL, LOQ 및 프탈레이트 18, 19번에 대한 RT/면적 정밀도

피크 번호	이름	RT/분	정량 이온	정성 이온 (s)	250ppb 면적 RSD%	1ppm 면적 RSD%	MDL (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	*LOQ (mg/kg), 실제 시료
18	DINP	19.00~22.8	293	149,167	8.1	2.0	60	207	2.07
19	DIDP	20.3~24.7	307	149,167	5.2	2.3	37	127.7	1.28

* LOQ: 이는 8890 GC와 JetClean MSD로 검출 가능한 실제 시료의 프탈레이트 값입니다. 각 성분에 대한 기기 LOQ는 나타나지 않았습니다. 실제 시료의 프탈레이트 농도 계산은 결과 및 토의 내용을 참조하십시오.

그림 1은 17종 프탈레이트 혼합물 100ng/mL에 대한 SIM 합산입니다. 그림 2는 DINP(m/z 293) 및 DIDP(m/z 307) 1,000ng/mL의 추출 크로마토그램입니다.

8890 GC와 5977B GC/MSD 연동 시스템의 반복성은 17성분 검량 표준물질 50 및 1,000ng/mL의 8회 주입으로 평가하였습니다. 표 2A는 RT 및 면적 RSD%입니다. RT 정밀도는 0.013% 미만이며, 면적 정밀도는 5% 미만입니다. RT 및 면적 정밀도는 탁월했으며, 8890 GC 시스템의 우수한 반복성을 입증하였습니다. 표 2B는 DINP와 DIDP, 250 및 1,000ng/mL에 대한 면적 RSD%입니다. DINP 및 DIDP는 250ng/mL 농도 수준에서 기기 LOQ에 상당히 근접한 값을 보입니다. 이 농도에서, DINP와 DIDP의 면적 정밀도는 8.1%와 5.2%로, 5%보다 높았지만, 여전히 허용 가능합니다. 실제 시료에서 10mg/kg인 1,000ng/mL(표 2B와 같이 ~2%)의 동위원소 면적 정밀도는 훨씬 우수했습니다. GB 5009-271.2016 분석법에 명시된 DINP LOQ 요건은 9ng/kg입니다. 따라서, 8890A GC 및 5977B GC/MSD 연동 시스템의 10mg/kg, 2% 정량 정밀도는 GB 분석법 정밀도 요건을 충족하였습니다.

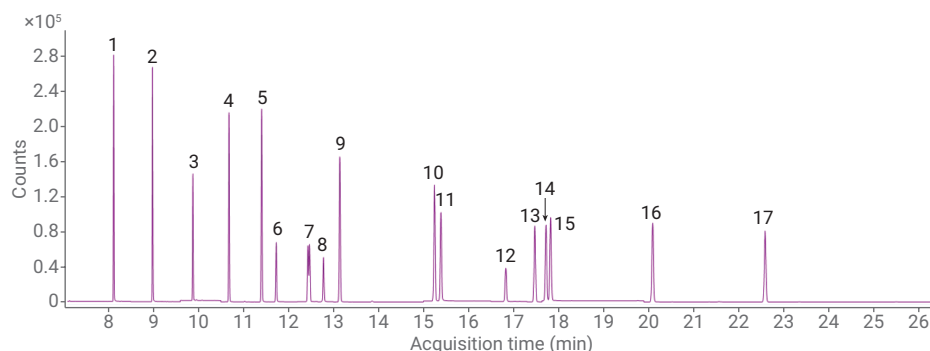


그림 1. 프탈레이트 17종 100ng/mL의 SIM 합산

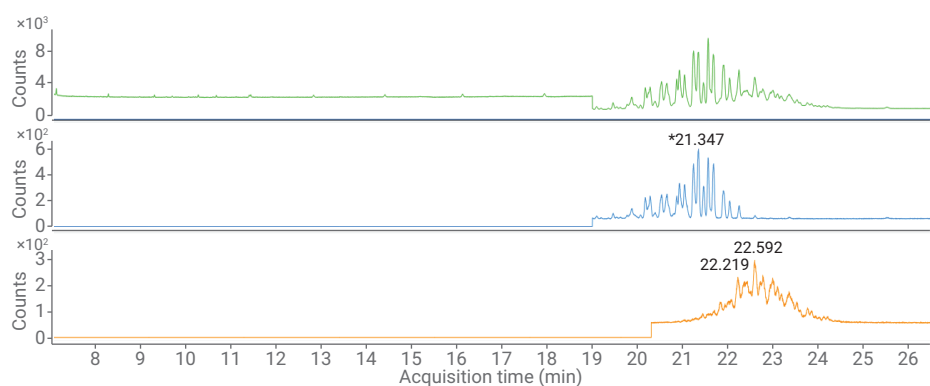


그림 2. DINP 및 DIDP의 SIM 합산, DINP(293)의 EIC 및 DIDP(307) 1,000ng/mL

GB 5009.271-2016 분석법은 표적 프탈레이트를 ESTD법으로 정량합니다. 요구하는 농도 범위로 각 성분의 검량선을 작성하였습니다. 표 3은 19종 화합물에 대한 CF 공식 및 회귀 계수이며, 그 중 11개 성분은 CF $R^2 > 0.999$, 모든 분석물질은 CF

$R^2 > 0.995$ 를 가집니다. 이는 우수한 시스템 직선성을 입증하고, 검량 농도 범위의 정량 정확도를 보장합니다. 그림 3은 DEHP, DBP 및 DINP의 대표적인 검량선입니다. 그림 4는 17종 프탈레이트에 대한 직선성 크로마토그램입니다.

19종 프탈레이트의 최소 검출 한계(MDL)는 100ng/mL(17 성분)와 250ng/mL(DINP 및 DIDP)의 면적 정밀도에 기초하여 계산하였습니다. 표 2A와 같이, 17종 프탈레이트의 MDL은 10ng/mL 미만이며, DINP 및 DIDP의 MDL은 각각 60과 37ng/mL이었습니다.

표 3. 프탈레이트 19종에 대한 CF 공식 및 회귀 계수

번호	이름	CF 공식	CF R^2
1	DMP	$y = 199.504382 \cdot x + 695.067257$	0.9982
2	DEP	$y = 185.904431 \cdot x + 1099.377738$	0.9976
3	DAP	$y = 48.068831 \cdot x + 376.812846$	0.9992
4	DIBP	$y = 232.335499 \cdot x + 3964.550726$	0.9961
5	DBP	$y = 266.384785 \cdot x + 5378.384109$	0.9959
6	DMEP	$y = 14.884421 \cdot x - 32.446533$	0.9993
7	BMPP	$y = 57.737792 \cdot x + 173.986931$	0.9983
8	DEEP	$y = 25.819984 \cdot x - 66.764028$	0.9958
9	DPP	$y = 266.152211 \cdot x + 523.721885$	0.9990
10	BBP	$y = 93.545344 \cdot x + 142.589035$	0.9993
11	DHXP	$y = 246.701295 \cdot x + 448.673543$	0.9991
12	DBEP	$y = 35.263473 \cdot x - 37.645718$	0.9993
13	DCHP	$y = 149.824348 \cdot x + 338.494432$	0.9990
14	DPHP	$y = 152.579320 \cdot x + 338.765271$	0.9990
15	DEHP	$y = 131.034535 \cdot x + 904.491548$	0.9993
16	DNOP	$y = 206.143514 \cdot x + 183.612878$	0.9993
17	DNP	$y = 189.772836 \cdot x + 121.872605$	0.9992
18	DINP	$y = 10.362 \cdot x + 408.24$	0.9983
19	DIDP	$y = 11.212 \cdot x + 733.4$	0.9981

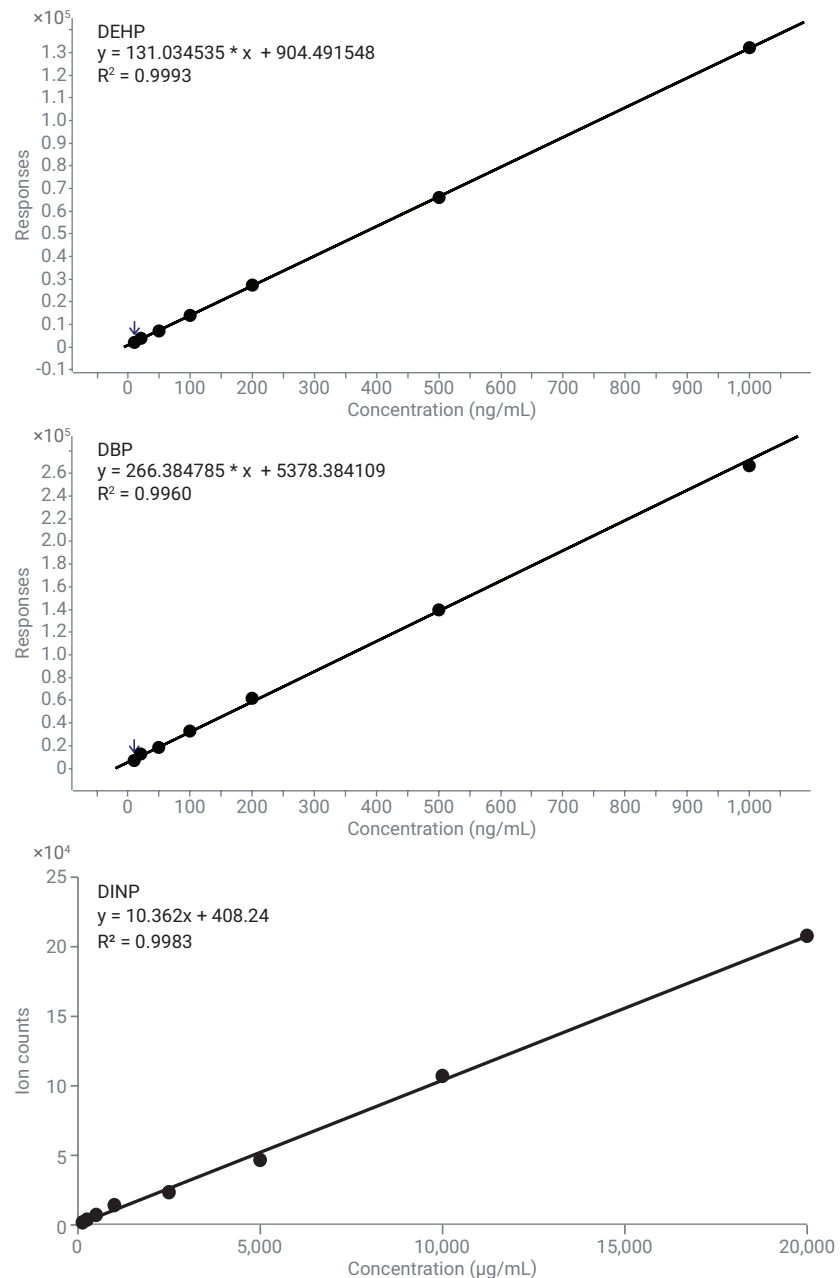


그림 3. DEHP, DBP 및 DINP의 검량선

GB 5009.271-2016 분석법에 기술된 시료 제조 방법을 참조하여, 보통 실제 시료 0.5 또는 1g을 추출 용매 5 또는 10mL로 추출한 다음, 세척한 추출물을 GC/MS 시스템에 주입하고 분석합니다. 실제 시료의 프탈레이트 농도는 다음 공식으로 계산합니다.

$$X = \rho \times \frac{v}{m} \times \frac{1,000}{1,000}$$

X=실제 시료의 프탈레이트 농도(mg/kg)

V=최종 시료량(mL)

m=시료 무게(g)

ρ = 검량선으로 계산한 프탈레이트 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

기기 MDL 및 상기 공식에 근거하여, 8890 GC와 5977B GC/MSD 연동 시스템의 프탈레이트 18종(DIDP는 GB 5009.271-2016 분석법에서 요구하지 않으므로 미포함)에 대한 LOQ는 GB 5009.271-2016 분석법의 정량 한계 요건 보다 크게 낮았습니다.

본 응용 자료에는 JetClean 구성의 온라인 수집 및 세척 모드를 적용하였습니다. 이 기능의 사용으로, 수소 가스 흐름이 0.13mL/분으로 이온화원으로 흘러들어 실제 매질 오염에서 이온화원을 보호하였습니다. 전체 검량 범위의 직선성 향상을 위해 9mm drawout plate를 사용하였습니다. 본 응용 자료는 기기 성능에 초점을 두어, 실제 시료 분석은 없었습니다. 프탈레이트 분석에 대한 8890 GC와 5977B GC/MSD의 유효성 및 견고성을 추가 입증하기 위해 실제 시료 분석을 진행할 예정입니다.

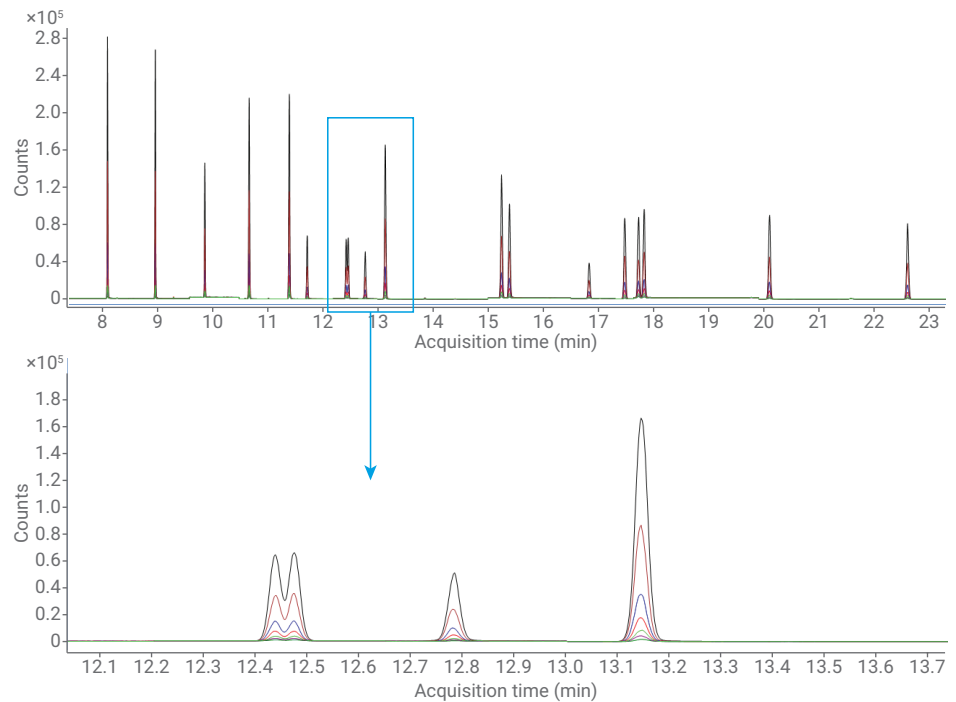


그림 4. 프탈레이트 17종 10~1,000ng/mL의 SIM 합산 직선성

결론

8890 GC와 5977B GC/MSD 연동 시스템은 프탈레이트 19종에 대한 높은 재현성, 감도 및 정확한 식별을 제공하며, 이는 탁월한 기기 RT/면적 정밀도와 충분히 낮은 MDL로 입증되었습니다. 프탈레이트 17종에 대한 선형 회귀 공식은 10~1,000ppb 범위에서 $R^2 > 0.995$ 를 생성합니다. 100ppb~20ppm 범위에서 DINP 및 DIDP의 선형 회귀 공식은 $R^2 > 0.998$ 을 보였습니다. 이는 8890 GC와 5977B GC/MSD 연동 시스템의 우수한 직선성을 입증합니다. JetClean 수집 및 세척 모드를 사용하여, 매질 오염에서 이온화원을 보호하였고, GB 5009.271-2016 분석법의 검출 한계 요건을 충족하는 프탈레이트에 대한 감도 높은 검출 성능을 제공하였습니다.

참고 문헌

1. GB 5009.271-2016: Determination of Phthalates in food.
2. Feng Shuang; Hom Brian J. Sensitive and Reproducible Phthalate analysis using the Agilent 5977 series GC/MSD, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-1810EN, **2013**.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 2월 1일, 한국에서 인쇄
5994-0656KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국에틸렌테트라플로로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr