

Agilent Sintered Frit Liner를 이용한 가스 크로마토그래피/질량 분석으로 준 휘발성 유기화합물 분석

저자

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

개요

가스 크로마토그래피/질량 분석(GC/MS)은 환경 시료의 준 휘발성 유기화합물을 분석하는 데 널리 사용됩니다. 토양 또는 폐수와 같은 환경 매트릭스 중 일부는 다수의 비휘발성 화합물을 포함하고 있기 때문에, 매트릭스의 복잡성에 따라 적합한 라이너를 선택하는 것은 GC/MS 시스템의 수명을 연장하고 기기 가동 중단을 방지하는 데 매우 중요합니다. Agilent Sintered Frit Liner는 주입구 유지보수 수행 전에 GC/MS 시스템의 수명을 연장시키는 이점을 제공하며, 탁월한 재현성을 자랑합니다.

서론

GC/MS는 준 휘발성 유기화합물(SVOC) 분석에서 선호되는 분석 테크닉으로 여겨집니다¹. 정부의 규제 기관들은 환경 및 산업 매트릭스 내 오염물로 규정한 SVOC에 대한 측정 방법과 성능 평가 기준을 수립했습니다. 예를 들어 미국 환경보호국(U.S. EPA) 분석법 8270(버전 8270D 및 8270E)에는 고형 폐기물, 토양, 공기, 물 추출물의 GC/MS 분석 대상이 되는 200개 이상의 화합물 목록이 포함되어 있습니다^{2,3}. 분석법 8270에는 산성, 염기성, 중성 화합물 등 다양한 종류로 분류된 SVOC 및 다환방향족 탄화수소(PAH)를 지정하고 있습니다. 이 분석법에서는 또한 SVOC의 정량 분석을 위한 상세한 사양 및 요건도 규정해 놓았습니다.

GC/MS 내의 중요 소모품은 GC 주입구 라이너입니다. 깨끗한 비활성 GC/MS 시스템의 유지보수는 주입구, 특히 주입구 라이너에서부터 시작됩니다. 비활성화된 라이너를 사용하는 것은 주입구 내 피크 저하를 방지하는 좋은 방법입니다. 비활성화 충전재로 제조된 라이너는 큰 표면적을 통해 더 우수한 증기 압력을 제공하며, 토양과 같은 복잡한 비활성 매트릭스로부터 GC 컬럼과 MS 소스를 보호하는 장벽 역할을 합니다. 유리솜은 일반적으로 사용되는 충전재이지만, 라이너의 충전재로 사용하면 사용 과정에서 활성 부위를 다시 생성하여 피크의 신호가 줄어들거나, 또는 4,4'-DDT와 같은 민감한 화합물의 변성 등을 야기할 수 있습니다. Sintered Frit Liner는 유리솜 라이너와 동일한 증기화 공간을 제공하고 복잡한 비휘발성 매트릭스의 오염을 방지하는 역할을 하면서도, 유리솜 분해로 인한 피크 신호 저하와 같은 잠재적 문제를 발생시키지 않습니다.

이 응용 자료에서는 Sintered Frit Liner가 라이너의 교체 전 수명을 연장시키고 여러 라이너 중에서도 탁월한 재현성을 유지하는 성능에 대해 서술합니다. 높은 재현성은 여러 번의 라이너 변경 및 컬럼 트리밍을 거쳐도 동일한 검량선을 사용할 수 있도록 합니다.

실험

Nitrophenol부터 PAH에 이르는 여러 화합물 종류로 구성된 산성, 염기성, 중성 화합물의 혼합물로서, 97개의 표적 화합물과 surrogate를 포함한 원액 표준물질을 선정했습니다. 회수 및 검량에는 6개 중수소화처리된 PAH의 내부 표준물질 혼합물을 사용하였습니다. 원액 표준물질을 dichloromethane으로 희석하여 200µg/mL의 작업 표준물질을 제조하였습니다. 작업 표준물질은 그 후 표적 성분과 surrogate의 검량 표준물질로 사용하기 위해 다음과 같은 농도로 희석하였습니다. 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100µg/mL. 그런 다음 각 검량 표준물질에 40µg/mL의 내부 표준물질을 첨가했습니다. 연구에 사용된 화합물은 표 1과 같습니다. 표 1의 화합물 번호는 표적 및 surrogate 머무름 순서에 근거하여 부여하였고, 표 마지막에는 머무름 순서대로 내부 표준물질을 나열하였습니다. 화합물 번호는 그래프 확인이 용이하도록 부여하였습니다.

Benzidine, pentachlorophenol, 4,4'-diphenyltrichloroethane(4,4'-DDT), decafluorodiphenyltrichloroethane (DFTPP)이 혼합된 25µg/mL의 튜닝 표준물질을 사용해 MS 검량과 튜닝 설정을 얻었습니다.

분석법 8270의 분석을 위해, 실험실에서 일반적으로 다루는 매트릭스 잔여물의 대표로 ESC Lab Sciences에서 생산한 dichloromethane이 포함된 토양 추출물의 혼합물을 사용했습니다.

표 1. 표적 성분, surrogate, 내부 표준물질

번호	화합물
1	N-nitrosodimethylamine
2	2-Picoline
3	Methanesulfonic acid, methyl ester
4	2-Fluorophenol (surrogate)
5	Methanesulfonic acid, ethyl ester
6	Phenol-d ₅ (surrogate)
7	Phenol
8	Aniline
9	Bis(2-chloroethyl) ether
10	2-Chlorophenol
11	1,3-Dichlorobenzene
12	1,4-Dichlorobenzene
13	Benzyl alcohol
14	1,2-Dichlorobenzene
15	2-Methylphenol (o-cresol)
16	Bis(2-chloro-1-methylethyl) ether
17	Acetophenone
18	p-Cresol
19	N-nitroso-di-n-propylamine
20	Hexachloroethane
21	Nitrobenzene-D ₅ (surrogate)
22	Nitrobenzene
23	1-Nitrosopiperidine
24	Isophorone
25	2-Nitrophenol
26	2,4-Dimethylphenol
27	Bis(2-chloroethoxy)-methane
28	Benzoic acid
29	2,4-Dichlorophenol
30	1,2,4-Trichlorobenzene
31	Naphthalene
32	2,6-Dichlorophenol
33	m-Chloroaniline
34	Hexachlorobutadiene
35	N-nitrosobutylamine
36	4-Chloro-3-methyl-phenol
37	2-Methylnaphthalene

번호	화합물
38	Hexachlorocyclopentadiene
39	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene
40	2,4,6-Trichlorophenol
41	2,4,5-Trichlorophenol
42	2-Fluorobiphenyl (surrogate)
43	1-Chloronaphthalene
44	2-Chloronaphthalene
45	o-Nitroaniline
46	Dimethyl phthalate
47	2,6-Dinitrotoluene
48	Acenaphthylene
49	m-Nitroaniline
50	Acenaphthene
51	2,4-Dinitrophenol
52	4-Nitrophenol
53	Pentachlorobenzene
54	2,4-Dinitrotoluene
55	Dibenzofuran
56	1-Naphthalenamine
57	2,3,4,6-Tetrachlorophenol
58	2-Naphthalenamine
59	Diethyl phthalate
60	Fluorene
61	4-Chlorophenyl phenyl ether
62	p-Nitroaniline
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol
64	Diphenylamine
65	Azobenzene
66	2,4,6-Tribromophenol (surrogate)
67	Phenacetin
68	4-Bromophenyl phenyl ether
69	Hexachlorobenzene
70	Pentachlorophenol
71	4-Aminobiphenyl
72	Pentachloronitrobenzene
73	Pronamide
74	Phenanthrene

번호	화합물
75	Anthracene
76	Dibutyl phthalate
77	Fluoranthene
78	Benzidine
79	Pyrene
80	p-Terphenyl-d14 (surrogate)
81	p-Dimethylaminoazobenzene
82	Benzyl butyl phthalate
83	3,3'-Dichlorobenzidine
84	Benz[a]anthracene
85	Chrysene
86	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
87	Di-n-octyl phthalate
88	Benzo[b]fluoranthene
89	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene
90	Benzo[k]fluoranthene
91	Benzo(a)pyrene
92	3-Methylcholanthrene
93	Dibenz[a,j]acridine
94	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
95	Dibenz(a,h)anthracene
96	Benzo[ghi]perylene
97	1,4-Dichlorobenzene-d4(내부 표준물질)
98	Naphthalene-d ₈ (내부 표준물질)
99	Acenaphthalene-d ₁₀ (내부 표준물질)
100	Phenanthrene-d ₁₀ (내부 표준물질)
101	Chrysene-d ₁₂ (내부 표준물질)
102	Perylene-d ₁₂ (내부 표준물질)

기기 분석법

Agilent 7890B GC는 비활성 EI 이온화원 및 30m DB-8270D Ultra Inert 컬럼과 함께 단일 MS 유동 경로로 구성하였습니다. EPA 8270에 대한 이전의 연구에서는 9mm drawout plate를 테스트하였습니다⁴. 이전 실험에 근거해, 이 연구에서도 9mm drawout plate를 사용하였습니다. 표 2에는 사용된 GC/MS 장비 및 소모품이 요약되어 있습니다. GC 및 MSD 분석법 파라미터(표 3)는 약 24분이 소요되는 분석법을 제공하고, 이성질체 쌍에 요구되는 분리능을 유지하고, 스캔 범위나 스캔 속도 등의 분석법 파라미터에서 EPA 8270 가이드라인을 준수하도록 최적화되었습니다. Frit을 갖춘 Agilent Ultra Inert splitless single-taper liner가 EPA 8270 테스트에 사용되었습니다(그림 1).

기기

표 2. GC와 MSD 기기 및 소모품

파라미터	값
GC	Agilent 7890 GC
MS	Inert EI 이온화원을 이용한 Agilent 5977 GC/MSD
Drawout Plate	9 mm (p/n G3870-20449)
시린지	Agilent Blue Line 10 µL PTFE-tip plunger tapered syringe (G4513-80203)
컬럼	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (p/n 122-9732)
라이너	Agilent Ultra Inert splitless single-taper liner with frit (p/n 5190-5112)
Inlet Septum	Agilent Advanced Green, nonstick 11 mm septum (p/n 5183-4759 for 50 pack)
Autosampler	Agilent 7650A 자동 시료 주입기
바이알	Agilent A-Line certified amber (screw top) vials; 100/pk (p/n 5190-9590)
바이알 인서트	Agilent deactivated vial inserts; 100/pk (p/n 5181-8872)
바이알 스크루 캡	Agilent screw caps, PTFE/silicone/PTFE septa, cap size: 12 mm; 500/pk (p/n 5185-5862)

기기 조건

표 3. GC 및 MSD 기기 조건

파라미터	값
주입 부피	1 µL
주입구	분할/비분할 280°C; 펄스 비분할 30psi, 0.6분까지 0.6분에서 50mL/분 퍼지 선텀 퍼지 전환, 3mL/분
컬럼 온도 프로그램	40°C (0.5분간 유지), 10°C/분, 100°C까지, 25°C/분, 260°C까지, 5°C/분, 280°C까지, 15°C/분, 320°C까지(2분간 유지)
운반 가스 및 유속	헬륨, 1.30mL/분, 일정 유속
이송 라인 온도	320°C
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
스캔	35~500 m/z
게인 계수	0.4
임계값	0
A/D samples	4



그림 1. Sintered frit을 갖춘 Ultra Inert splitless single taper liner

결과 및 토의

분석법 8270에 따르면, GC/MS는 시료 분석 전에 정량 분석 적합성을 평가하기 위한 테스트를 통과해야 하며, 특히 데이터가 규제 보고에 쓰일 경우에는 이것이 더욱 중요합니다. 적합성 테스트에는 DFTPP, 4,4'-DDT, pentachlorophenol, benzidine 등이 함유된 DFTPP 튜닝 표준물질을 사용해 MSD 튜닝과 유동 경로 비활성을 인증하는 것이 포함됩니다. DFTPP는 질량 분석기의 이온화 성능 및 검출을 검증하는 데 사용됩니다. 유동 경로 비활성 테스트에는 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD의 분해 용액이나 미포함 용액을 사용하였습니다. 시스템 비활성 연구에는 Benzidine과 pentachlorophenol 화합물을 사용하였으며, benzidine 피크 테일링은 염기성 반응을, pentachlorophenol 피크 테일링은 산성 반응을 의미합니다. 8270 분석법의 성능 평가 기준이 충족되지 않으면, 시스템은 분석에 부적합한 것이며 유지보수 절차가 필요합니다.

그림 2는 25µg/mL 튜닝 표준물질의 크로마토그램을 나타냅니다. 분석법 8270은 50µg/mL 농도를 권장하며 감도가 높은 기기를 사용할 경우 더 낮은 농도까지 사용할 수 있다고 서술하고 있습니다. 이 연구에서는 컬럼의 과부하를 피하고 피크 대칭성 측정에 영향을 주지 않도록 25µg/mL를 선택하였습니다. 표 4에는 분석법 8270D에 명시된 비율 및 범위와 함께 측정된 DFTPP 이온 비율이 나열되어 있습니다. 분석법 8270E에서 보고된 이온의 수는 EPA 분석법 525의 이온 수와 일치하도록 변경되었으며, 분석법 525의 이온 수가 표 4에 나온 바와 같이 더 적습니다³. 측정된 모든 비율은 요구되는 한계 안에 존재하는 안전한 수치로 나타났습니다. Pentachlorophenol과

benzidine 화합물에 대한 시스템의 산/염기 활성을 확인하기 위해 테일링 인자(TF)를 사용하였습니다. 분석법 요구 사항에 준하여, 추출한 정량 이온에 대해 피크 높이 10%에서 측정된 TF는 2.0 이하여야 합니다. Pentachlorophenol의 TF는 1.0, benzidine은 0.9로, 모두 요건을 충족했습니다.

4,4'-DDT의 분해 백분율로 시스템 비활성도를 시험하였습니다. 4,4'-DDD 및 4,4'-DDE 추출 이온의 면적 합계는 4,4'-DDT 면적의 20%를 넘지 말아야 시스템 적합성 통과가 가능합니다. 분해 백분율은 Sintered Frit Liner를 갖춘 시스템의 초기 시작 시 0.9%로 측정되었습니다.

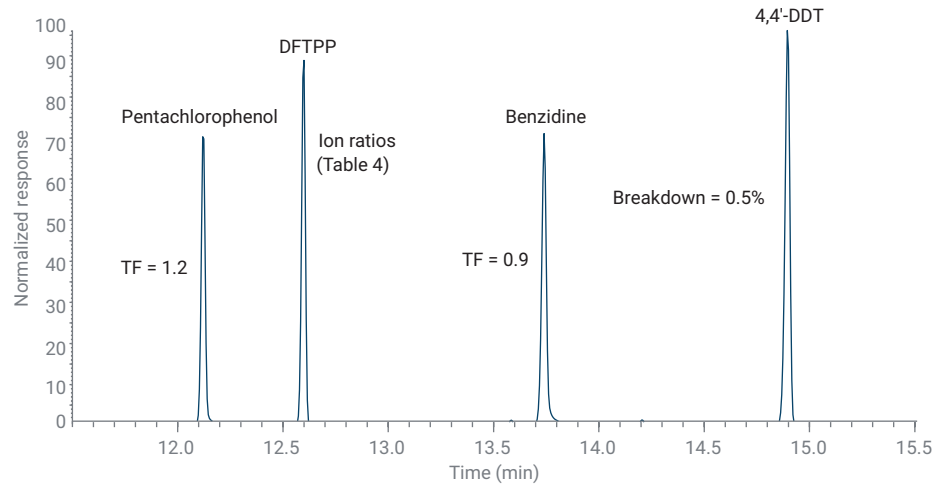


그림 2. Agilent 7890 GC, 5977 MSD 결합 시스템에서 Agilent Ultra Inert sintered frit liner와 분석법 8270을 이용한 DFTPP 튜닝 혼합물의 총 이온 크로마토그램

표 4. DFTPP 튜닝 검사

표적 질량	Relative to Mass	Lower Limit %	Upper Limit %	Relative Abundance %	Pass/Fail
51	198	10	80	27.4	Pass
68	69	0	2	1.7	Pass
70	69	0	2	0.5	Pass
127	442	40	60	41.0	Pass
197	442	0	1	0.7	Pass
198	442	50	100	74.7	Pass
199	198	5	9	6.8	Pass
275	442	10	30	28.8	Pass
365	198	1	100	4.1	Pass
441	442	1	100	84.9	Pass
442	442	100	100	100	Pass
443	442	17	23	19.4	Pass

시스템 비활성과 MSD 튜닝을 확인하는 것에 더해, 분석법 8270은 크로마토그래피 분리능이 구조 이성질체 쌍을 인접하게 용리해야 한다고 서술하고 있으며, 이와 같은 사례로는 benzo(b)fluoranthene와 benzo(k)fluoranthene이 있습니다. 만약 이들 이성질체가 보고되면, 2개의 구조 이성질체 사이 피크 골(vally)은 이성질체 피크의 평균 최대 높이의 50%를 넘을 수 없습니다.

시스템과 분석법 파라미터의 이성질체 분리 성능을 측정하기 위해 Benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene을 선택하였습니다. 기타 구조 이성질체 또한 인접 용리되는 이성질체로 식별되어 분리능 검토에 사용되었으며, 구체적으로는 benz[a]anthracene과 chrysene, phenanthrene과 anthracene, 1-naphthalenamine과 2-naphthalenamine이 분석되었습니다. 그림 3A는 benzo(b)fluoranthene 및

benzo(k)fluoranthene으로 분석한 분리능을 보여주며, 피크 골(vally)은 평균 높이의 25% 미만으로 나타나 분리능 기준을 만족합니다. 그림 3B-D는 다른 이성질체 쌍의 분리를 보여주며, 모든 쌍들은 베이스라인과 완전히 분리되었거나 거의 분리되었습니다. 시스템 적합성 테스트 통과 후, 검량 데이터를 수집하였습니다. 그림 4는 24분이 소요되는 분석법에서 표적 화합물, surrogate 및 ISTD의 분리를 보여줍니다.

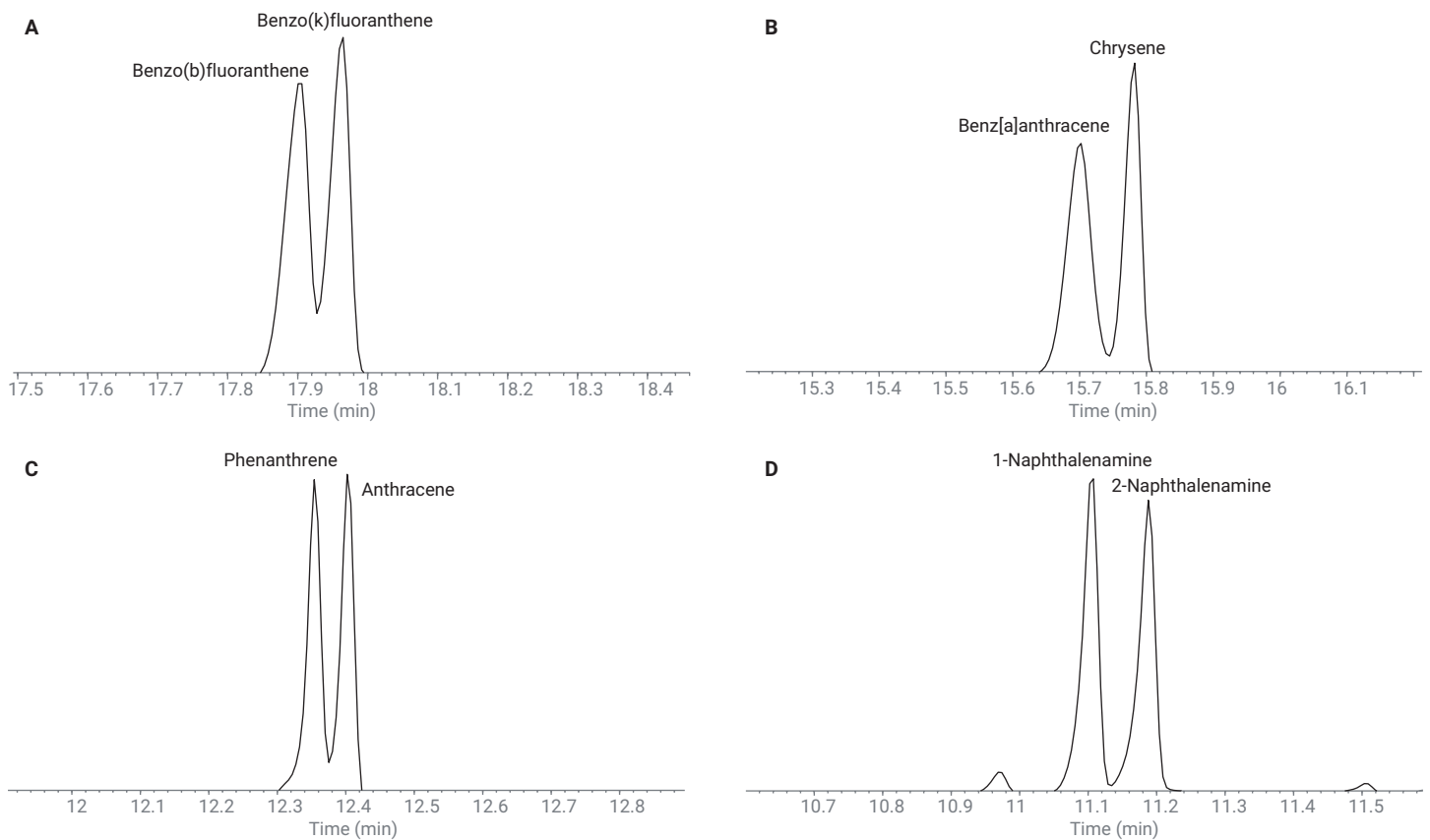


그림 3. 이성질체 쌍의 추출 이온 크로마토그램: (A) benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene, 252 m/z ; (B) benz[a]anthracene 및 chrysene, 228 m/z ; (C) phenanthrene 및 anthracene, 178 m/z , (D) 1-naphthalenamine 및 2-naphthalenamine, 143 m/z .

검량 요구 사항

분석법 8270의 지속적인 요건 충족을 위한 가장 어려운 요구 사항은 아마도 검량일 것입니다. 표적 성분 목록에는 다양한 분석 물질 등급에 해당되는 산성, 염기성, 중성 분자들이 포함되어 있습니다. 그림 4는 전체 혼합물의 크로마토그램을 보여줍니다. 선택한 분석물질의 검량 종류 및 범위는 주로 GC/MS 기기의 감도와 화합물 특성에 기초합니다. 일부 화합물은 표면 활성, 온도, 검출 효율성 면에서 더 민감하며, 그 결과 정량 분석에는 일부 검량 방법의 적용이 필요하였습니다. 가장 간단하면서도 널리 적용되는 검량 방법은 평균 반응 인자를 사용합니다. 분석법에 따라, 최소 5개의 표준물질 레벨을 측정해야 하며, 반응 인자의 상대 표준 편차(RSD)는 $\pm 20\%$ 이내여야 합니다. 그림 5는 97개 화합물 중 93개에 대해 얻은 백분율 RSD를 보여주며, 범위는 13개 검량 레벨 사용 시 0.1~100 $\mu\text{g/mL}$ 였습니다. 93개 화합물의 평균 RSD는 10.25%이었습니다.

활성이 높거나 불안정한 일부 화합물의 반응 인자는 농도 레벨에 따라 변화하는 경향이 있으며, 특히 dinitrophenol 화합물이 그러했습니다. 이들 분석 물질에 대해 분석법 8270은 커브 피팅(curve fitting)으로 검량을 수행할 수 있도록 허용합니다. 분석법은 상관 계수(R)가 0.99보다 커야 하며, 최저 표준물질의 연산 농도가 실제 농도의 $\pm 20\%$ 이내여야 한다고 규정하고 있습니다. 표 5는 $1/x$ 무게 인자로 무게

선형 최소 제곱 회귀(weighted linear least squares regression)를 사용한 97개 화합물 중 나머지 4개 화합물에 대한 검량 결과를 보여주고 있습니다. 모든 사례에서 지정된 검량 기준이 충족되었으며, 이 때의 검량 범위는 가장 넓은 측정 범위(dynamic range)를 제공하며 선형 모델 기준을 만족하였습니다. 측정 범위가 좁아지거나 더 높은 차원의 검량 모델을 사용할 경우, 백분율 편차는 더 낮아질 것입니다.

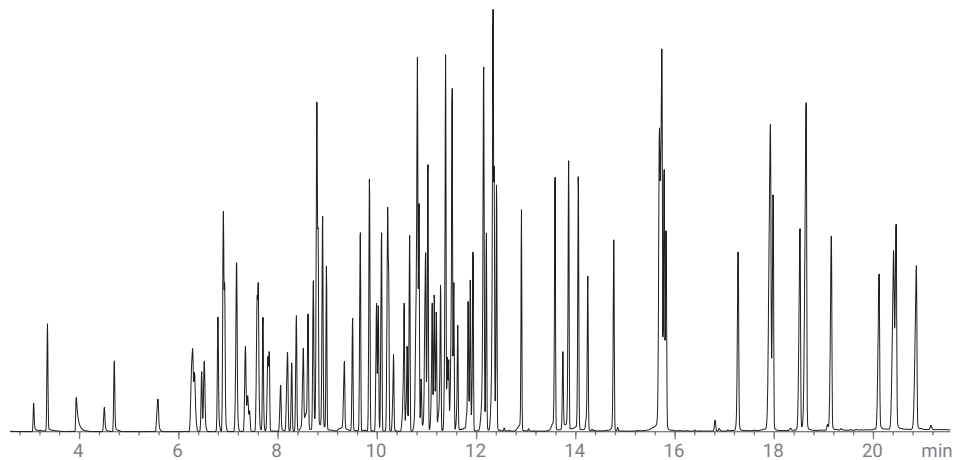


그림 4. 표적 화합물 및 surrogate(표적 화합물과 surrogate는 10ng/ μL), 그리고 내부 표준물질(40ng/ μL)의 분리를 보여주는 총 이온 크로마토그램

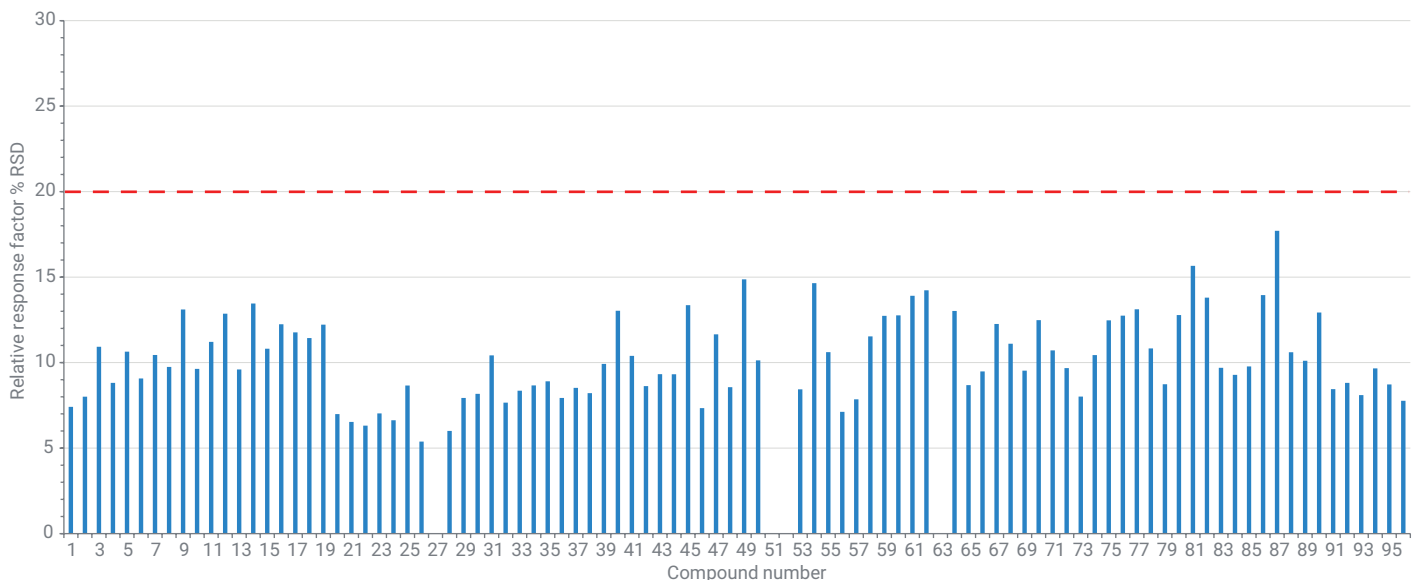


그림 5. 0.1~100 $\mu\text{g/mL}$ 에서 평균 검량 반응 인자의 %RSD. 분석법 8270E에서 규정한 반응 인자의 %RSD 한계는 빨간색 점선으로 표시되어 있습니다. 반응 인자에 대한 자세한 정보는 부록에 수록되어 있습니다.

매트릭스 연구/Sintered Frit Liner의 재현성

Sintered Frit Liner의 내구성을 측정하기 위해 매트릭스 주입 및 성능 확인을 반복 수행하였습니다. 일반적으로 환경 테스트 실험실에서는 라이너 교체나 컬럼 트리밍과 같은 예방적 유지보수를 정기적으로 수행하여 컬럼과 이온화원 오염을 방지함으로써, 시스템 적합성과 검량 무결성을 유지합니다. 이 연구에서는 적합성 또는 검량이 실패할 때까지 매트릭스 시료를 주입한 후, 라이너 교체 등 수정 유지보수 작업을 통해 수용 가능한 성능으로 되돌리는 전략을 사용하였습니다.

이 테스트 연구에서는 10회 매트릭스 주입을 통해 성능을 확인하였으며, 그 중 3회에서 분석법 8270E와 관련된 사양을 측정하였습니다.

- **QC:** 정확한 DFTPP 튜닝 비율, 2.0 미만의 pentachlorophenol과 benzidine의 테일링 인자 및 20% 미만의 4,4'-DDT 분해 백분율
- **CCV:** 중간점 검량 drift는 10% 이상의 표적 화합물에서 $\pm 20\%$ 이내로 측정됨
- **ISTD:** 내부 표준물질 피크 면적 drift가 2 이내인지 검증

첫 번째 매트릭스 세트를 주입하기 이전에 시스템 및 frit을 갖춘 라이너에 대해 이전 섹션에서 서술한 시스템 적합성 테스트를 수행했으며, 표 1에 표시된 화합물 및 표 2에 표시된 분석법 8270D 파라미터를 이용해 검량을 수행했습니다.

표 5. 무게 최소 제곱 회귀(weighted least squares regression)를 이용한 검량 결과

화합물 번호	화합물	R ²	검량 범위 (µg/mL)	최저 레벨 표준물질의 차이 백분율($\pm 30\%$ 필수)
27	Benzoic acid	0.9983	0.5~100	20.0
51	2,4-Dinitrophenol	0.9989	0.5~100	8.0
52	4-Nitrophenol	0.9958	0.2~100	-5.0
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	0.9964	0.5~100	-14.0

연구 결과

QC 결과

이 연구에서는 총 260가지의 매트릭스 주입과, 바탕 용매 및 QC 확인 물질을 포함한 총 370회의 주입을 통해 10개의 라이너를 테스트하였습니다. 이 과정에서 모든 매트릭스 주입 이전에 QC와 CCV 확인을 수행하였습니다. QC와 CCV 확인은 매 10회 시료 주입 완료 이후에도 수행하였으며, 전체 절차는 효율성을 위해 20개 매트릭스 주입으로 묶었습니다. 20개 매트릭스 주입의 각 시퀀스 후에는 QC와 CCV 결과를 검토하였습니다. QC와 CCV 결과 확인이 성공적으로 수행되면 다음 배치의 20개 매트릭스 시퀀스가 수행되며 QC와 CCV 확인이 실패할 때까지 반복됩니다. DDT % 분해율이 20%를 넘으면, 라이너와 셉텀(septum)을 교체하고, dichloromethane을 적신 면봉으로 주입구와 turn-top을 신속하게 닦습니다. 그 후 시스템에서 QC 및 CCV 확인을 다시 수행합니다. 매번 라이너를 교체한 뒤, 분해 백분율은 20% 이하로 떨어져 평균 0.9%를 나타냈으며, 가장 높은 초기 분해율은 1.7%, 가장 낮은 초기 분해율은 0.4%였습니다. Sintered Frit Liner 사용 시, DDT % 분해 한계(20%)에

도달하거나 초과하는 데 평균 23회 매트릭스 주입이 수행되었습니다. 라이너 내에 축적된 잔여물은 4,4'-DDT 분해물일 가능성이 높는데, 그 이유는 라이너 교체 후 해당 분해물의 수치가 20%보다 훨씬 낮은 값으로 회복되었기 때문입니다(그림 6). 컬럼 트리밍은 그래프에 나타나 있으며, 일반적으로 3회 frit 라이너 데이터 세트 후에 수행되었습니다.

QC 시료는 또한 테일링 인자 추적을 위해 pentachlorophenol과 benzidine을 포함하고 있습니다. 그림 7은 라이너 설치 및 각 세트당 10회의 매트릭스 주입 이후에 측정된 pentachlorophenol과 benzidine의 테일링 인자를 보여줍니다. 50~80회 매트릭스 주입에서 pentachlorophenol 테일링 인자는 1.1에서 1.6으로 상승해 한계인 2.0에 가까워졌습니다. 컬럼 트리밍 및 새 라이너 교체 후 테일링 인자는 1.0으로 회복되었습니다. 약 220~240회 매트릭스 주입에서 pentachlorophenol 테일링 인자 상승 후 컬럼을 트리밍하였습니다. 테일링 인자는 라이너 교체와 컬럼 트리밍 이후 0.8로 떨어졌습니다. 평균적으로 pentachlorophenol의 테일링 인자는 1.06이었으며, benzidine은 0.94였습니다.

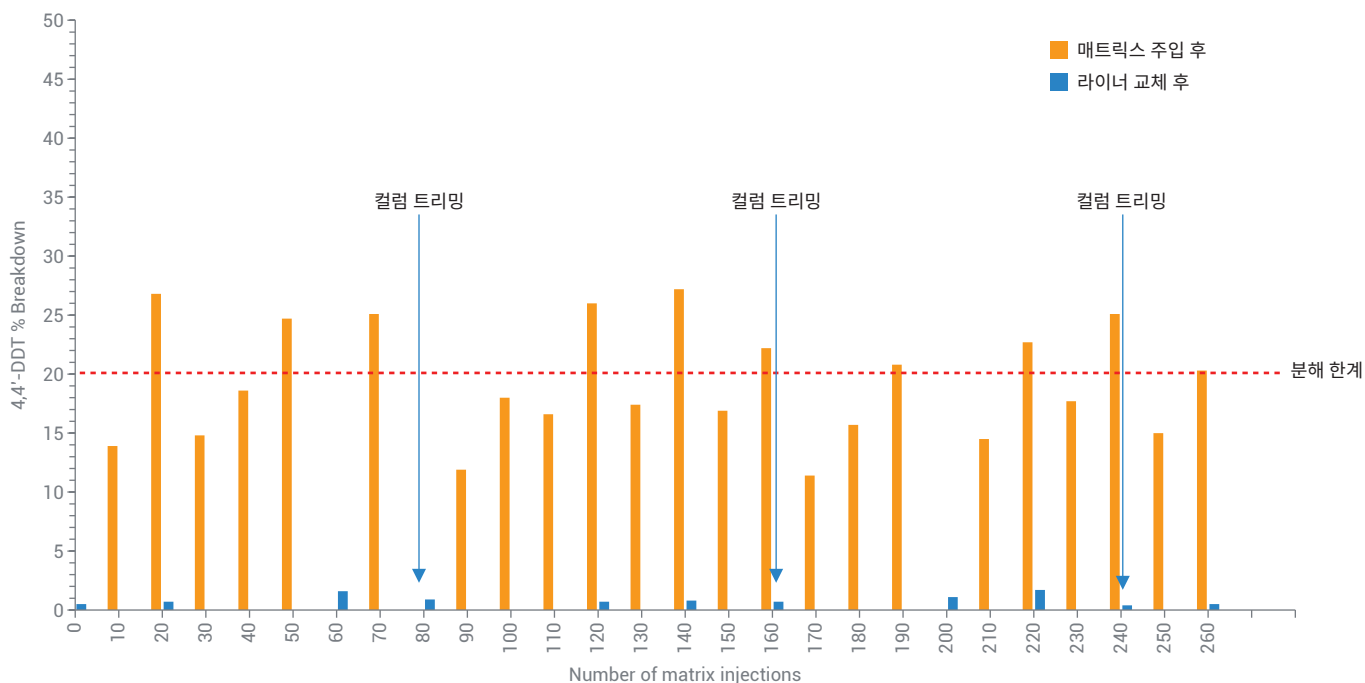


그림 6. 라이너 교체 후(파란색) 및 매트릭스 주입 후(오렌지색) 4,4'-DDT의 분해 및 회수 분석법 8270E의 분해 한계는 빨간색 점선으로 강조 표시되어 있습니다. 컬럼 트리밍은 각 해당 매트릭스 주입 횟수에 화살표로 표시되어 있습니다.

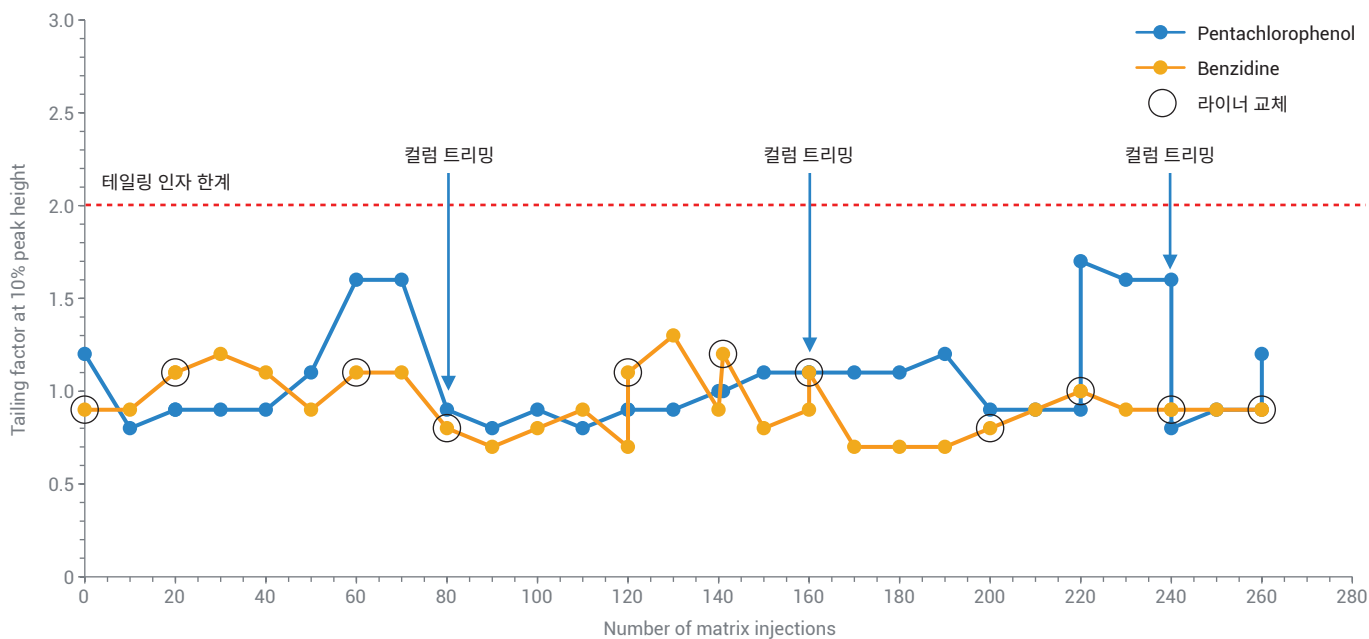


그림 7. 라이너 교체 및 컬럼 트리밍 후 pentachlorophenol(파란색)과 benzidine(오렌지색)의 테일링 인자 측정. 분석법 8270E의 테일링 인자 한계는 빨간색 점선으로 강조 표시되어 있습니다. 라이너 교체 시점은 검정색의 빈 원으로 표시되어 있으며, 매트릭스 주입 횟수에 따른 라이너 교체를 간편하게 확인할 수 있도록 benzidine 테일링 인자 측정 결과와 함께 표시하였습니다. 컬럼 트리밍은 해당 매트릭스 주입 횟수에 화살표로 표시되어 있습니다.

CCV 결과

분석법 8270에 따르면, 12시간마다 검량선 중간 지점에서 표준물질을 주입하여 검량을 확인해야 합니다. 검량선이 유효하려면 계산된 농도가 실제 농도의 $\pm 20\%$ 이내여야 합니다. 화합물 중 20% 이상이 검량 확인에 실패한 경우, 시스템은 부적합한 것으로 간주되며 시정 조치를 취해야 합니다. 이 연구에서 96개 표적 성분 및 surrogate 또는 $\pm 20\%$ 한계 외부의 9개 이상 화합물에 대한 시정 조치 수행 한계는 10%의 실패율로 낮아졌습니다. 그림 8은 CCV 결과를 나타내며, DDT % 분해 한계 통과

시점의 주입 횟수와 동일하거나 그 이전일 때에도 CCV 실패 결과를 얻지 못했습니다. 라이너 2에서, 30회 매트릭스 주입 후 9개 화합물이 분석법의 사양을 벗어났으며, 연구의 한계에 가깝게 다가갔습니다. 부록 표 3에는 라이너 설치 뒤 각 라이너가 DDT % 분해 한계인 20%에 도달하거나 이를 초과하자 CCV 한계를 벗어난 화합물이 나와 있습니다. 라이너를 교체할 때마다 검량에 실패한 화합물의 수가 본 연구의 한계인 10% 미만으로 줄어들거나 유지되었습니다. 대부분의 경우에 라이너 교체는 화합물의 검량 실패 횟수를 감소시킵니다. 단, 200회

이상의 매트릭스 주입 후 라이너 교체 시에는 예외입니다. 라이너를 적시에 교체하지 않은 매트릭스 주입에서도 실패율은 여전히 본 연구에서 지정한 한계인 10%보다 훨씬 아래이지만, 이 확률은 매트릭스가 컬럼으로 이전됨에 따라 이전에 언급한 값보다는 높을 수 있습니다. 컬럼 교체는 CCV 실패율을 4-aminobiphenyl과 benzidine, 2개의 화합물로 낮추었습니다. 이 2개 화합물은 모두 초기 검량보다 높은 반응을 보였고, 이는 CCV 실패 원인이 유동 경로 또는 이온화원 문제가 아닌 컬럼의 문제에 국한된다는 것을 나타냅니다.

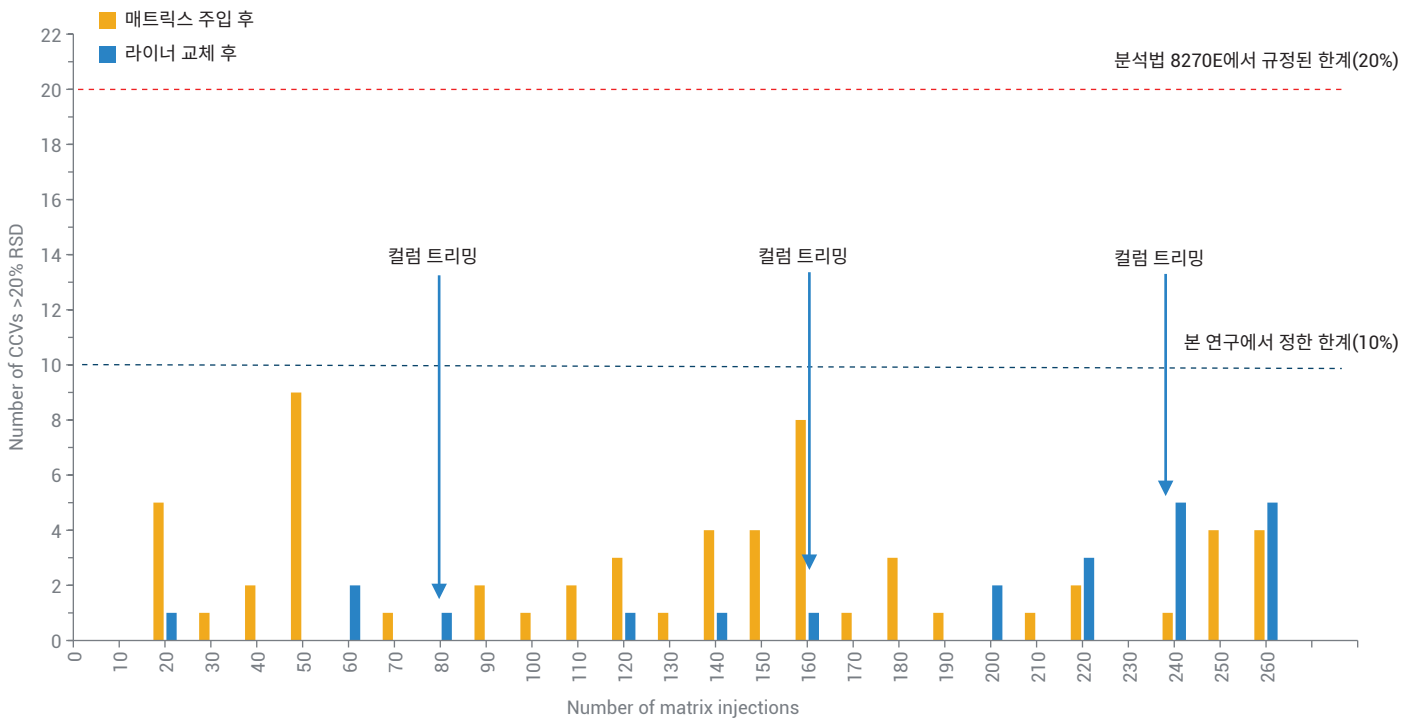


그림 8. 라이너 교체 후(파란색) 및 매트릭스 주입(주황색) 후 CCV 실패 횟수. 8270E 분석법 한계는 빨간색 점선으로 강조 표시되어 있으며, 본 연구의 한계는 파란색 점선으로 강조 표시되어 있습니다. 컬럼 트리밍은 해당 매트릭스 주입 횟수에 화살표로 표시되어 있습니다.

ISTD 결과

분석법 8270에서는 면적 normalization 수행 시 내부 표준물질의 검량 면적 인자가 2(50~200%)를 벗어나면 안 된다고 서술합니다. 만약 이 검량 면적 요소가 2를 초과하면, 시스템은 부적합한 것으로 간주되며 시정 조치를 취해야 합니다. 일반적으로 내부 표준물질 반응의 저하는 이온화원 오염과 관련 있습니다. 그림 9는

260회 이상 주입에서 내부 표준물질의 표준화된(normalized) 면적을 보여줍니다. 연구를 진행하는 동안, 내부 표준물질 면적은 명시된 범위 내에 있었습니다. 라이너 2의 경우(매트릭스 주입 20~50), 매트릭스를 30회 주입하고 DDT %가 20%를 넘어서는 순간에 ISTD 표준화된(normalized) 면적은 1.25로 꾸준히 상승되었으며(그림 6), CCV 실패는 9개 화합물로 늘었습니다

(그림 8 및 부록 표 A3). 새 라이너 설치 후, 표준화된(normalized) 면적은 약간 줄어들었으나 여전히 ISTD의 면적 경계 내에 머물렀습니다. 시간이 지남에 따라 표준화된(normalized) ISTD 면적이 더 줄어드는 경향이 나타났으며, 지속적인 토양 매트릭스 주입으로 인한 컬럼과 이온화원 오염이 그 원인으로 지목됩니다.

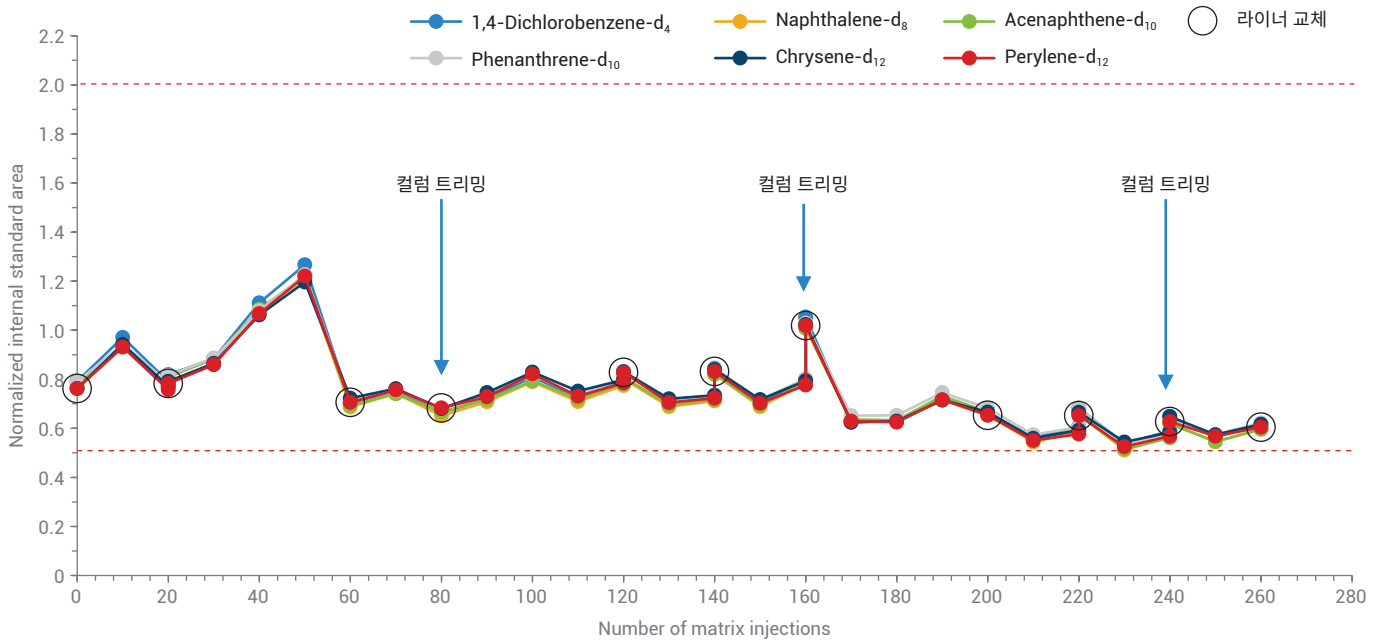


그림 9. 6개 내부 표준물질 화합물의 260회 주입에 걸친 내부 표준물질의 표준화된(normalized) 면적. 라이너 교체 시점은 검정색의 열린 원으로 표시되어 있으며, 매트릭스 주입 횟수에 따른 라이너 교체를 간편하게 확인할 수 있도록 표준화된(normalized) ISTD 면적 측정 결과와 함께 표시하였습니다. 컬럼 트리밍은 해당 매트릭스 주입 횟수에 화살표로 표시되어 있습니다.

결론

이 연구에서는 준 휘발성 유기화합물 분석을 위한 Agilent Ultra Inert splitless single taper frit liner의 적합성을 서술합니다. 이 라이너는 US EPA 분석법 8270E에서 지정한 성능 요건을 쉽게 충족시킵니다. 또한 sintered frit은 매트릭스의 훌륭한 보호막 역할을 하기 때문에 까다로운 매트릭스에 대한 frit liner의 내성이 강해 토양 추출물의 반복 주입을 할 수 있었습니다. Sintered Frit Liner는 또한 유리솜 분해 또는 주입구 내 압력 변화로 인한 유리솜 움직임으로 인한 새로운 활성 부위 형성의 위험을 제거해줍니다. Sintered Frit Liner는 Ultra Inert 비활성화가 라이너 교체 후 낮아진 4,4'-DDT% 분해율(평균적으로 1% 미만)과 연관되어 있음을 보여주며, 10회의 라이너 교체에서 동일한 검량선을 사용할 수 있는 성능을 보여줍니다.

참고 문헌

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
4. Analysis of Semivolatile Organic Compounds Using the Agilent Intuvo 9000 Gas Chromatograph, *Agilent Technologies*, publication number 5991-7256EN, **2016**.

부록 A

부록 표 A1. 0.1~100µg/mL의 표적 화합물 및 surrogate의 머무름 시간, 반응 인자, 평균 반응 인자, % RSD

번호	화합물	RT (분)	농도(µg/mL)													평균	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
1	N-nitrosodimethylamine	3.079	0.346	0.317	0.345	0.376	0.359	0.403	0.341	0.375	0.347	0.361	0.336	0.323	0.311	0.349	7.41
2	2-Picoline	3.940	0.601	0.550	0.631	0.677	0.658	0.739	0.608	0.693	0.667	0.696	0.647	0.627	0.585	0.645	8.01
3	Methanesulfonic acid, methyl ester	4.486	0.364	0.287	0.328	0.347	0.340	0.366	0.351	0.361	0.301	0.309	0.289	0.277	0.268	0.322	10.93
4	2-Fluorophenol (surrogate)	4.684	0.587	0.576	0.662	0.716	0.688	0.791	0.650	0.702	0.717	0.729	0.674	0.651	0.623	0.674	8.81
5	Methanesulfonic acid, ethyl ester	5.556	0.628	0.514	0.570	0.583	0.596	0.612	0.596	0.612	0.514	0.528	0.488	0.473	0.455	0.551	10.64
6	Phenol-d ₅ (surrogate)	6.224	0.890	0.790	0.889	0.939	0.922	1.003	0.929	0.985	0.870	0.886	0.814	0.777	0.742	0.880	9.07
7	Phenol	6.251	1.021	0.758	0.840	0.917	0.916	0.988	1.031	1.073	0.955	0.961	0.885	0.830	0.796	0.921	10.44
8	Aniline	6.299	1.233	1.035	1.152	1.206	1.203	1.281	1.224	1.278	1.084	1.099	1.011	0.967	0.993	1.136	9.75
9	Bis(2-chloroethyl) ether	6.443	0.876	0.722	0.803	0.830	0.830	0.859	0.830	0.842	0.713	0.720	0.663	0.626	0.560	0.759	13.11
10	2-Chlorophenol	6.497	0.883	0.752	0.864	0.900	0.898	0.961	0.901	0.933	0.830	0.841	0.770	0.737	0.700	0.844	9.63
11	1,3-Dichlorobenzene	6.780	1.067	0.929	0.998	1.074	1.050	1.124	1.009	1.040	0.958	0.945	0.864	0.806	0.760	0.971	11.21
12	1,4-Dichlorobenzene	6.920	1.139	0.963	1.052	1.089	1.075	1.136	1.027	1.051	0.961	0.944	0.856	0.792	0.739	0.986	12.86
13	Benzyl alcohol	7.133	0.586	0.493	0.556	0.580	0.578	0.619	0.620	0.651	0.549	0.556	0.512	0.495	0.478	0.559	9.60
14	1,2-Dichlorobenzene	7.160	1.108	0.913	1.001	1.045	1.033	1.082	1.000	1.026	0.909	0.890	0.808	0.751	0.708	0.944	13.46
15	2-Methylphenol (o-cresol)	7.326	0.762	0.607	0.697	0.752	0.751	0.797	0.762	0.794	0.675	0.686	0.629	0.607	0.581	0.700	10.81
16	Bis(2-chloro-1-methylethyl) ether	7.380	0.528	0.409	0.475	0.501	0.489	0.513	0.494	0.523	0.442	0.446	0.409	0.391	0.350	0.459	12.24
17	Acetophenone	7.556	1.310	1.064	1.187	1.260	1.275	1.330	1.297	1.328	1.119	1.129	1.032	0.983	0.938	1.173	11.77
18	p-Cresol	7.572	1.016	0.833	0.943	1.022	1.002	1.082	1.052	1.089	0.920	0.931	0.843	0.808	0.763	0.946	11.43
19	N-nitroso-di-n-propylamine	7.577	0.465	0.349	0.412	0.449	0.439	0.475	0.451	0.476	0.400	0.404	0.369	0.353	0.331	0.413	12.22
20	Hexachloroethane	7.690	0.149	0.146	0.155	0.161	0.165	0.177	0.162	0.168	0.161	0.165	0.153	0.148	0.135	0.157	6.99
21	Nitrobenzene-d ₅ (surrogate)	7.775	0.326	0.277	0.313	0.336	0.336	0.361	0.345	0.358	0.323	0.337	0.319	0.322	0.323	0.329	6.53
22	Nitrobenzene	7.802	0.325	0.278	0.305	0.332	0.330	0.356	0.335	0.345	0.312	0.325	0.305	0.309	0.311	0.321	6.31
23	1-Nitrosopiperidine	8.032	0.161	0.141	0.155	0.171	0.171	0.185	0.175	0.186	0.167	0.175	0.166	0.169	0.171	0.169	7.03
24	Isophorone	8.166	0.573	0.485	0.551	0.589	0.590	0.633	0.611	0.635	0.570	0.597	0.566	0.567	0.573	0.580	6.63
25	2-Nitrophenol	8.267	0.192	0.159	0.188	0.198	0.202	0.221	0.218	0.227	0.203	0.216	0.205	0.213	0.211	0.204	8.66
26	2,4-Dimethylphenol	8.358	0.344	0.282	0.317	0.334	0.334	0.346	0.336	0.351	0.327	0.341	0.321	0.320	0.323	0.329	5.38
27	Bis(2-chloroethoxy)-methane	8.497	0.405	0.347	0.385	0.410	0.410	0.429	0.424	0.430	0.386	0.401	0.382	0.379	0.382	0.398	6.00
28	Benzoic acid	8.551	Linear Regression														
29	2,4-Dichlorophenol	8.594	0.310	0.261	0.296	0.321	0.327	0.350	0.344	0.358	0.323	0.334	0.312	0.310	0.307	0.319	7.93
30	1,2,4-Trichlorobenzene	8.706	0.414	0.356	0.383	0.397	0.399	0.415	0.398	0.404	0.361	0.369	0.343	0.331	0.328	0.377	8.17
31	Naphthalene	8.802	1.251	1.054	1.138	1.176	1.177	1.240	1.155	1.169	1.035	1.048	0.964	0.931	0.907	1.096	10.42
32	2,6-Dichlorophenol	8.888	0.329	0.280	0.315	0.325	0.329	0.354	0.338	0.344	0.308	0.316	0.294	0.288	0.281	0.316	7.66
33	m-Chloroaniline	8.888	0.445	0.374	0.427	0.452	0.459	0.486	0.472	0.488	0.431	0.442	0.413	0.397	0.386	0.436	8.36
34	Hexachlorobutadiene	8.973	0.246	0.209	0.229	0.239	0.237	0.248	0.236	0.240	0.213	0.220	0.202	0.196	0.192	0.224	8.67
35	N-nitrosobutylamine	9.321	0.195	0.149	0.182	0.194	0.198	0.216	0.208	0.219	0.201	0.209	0.198	0.201	0.203	0.198	8.90
36	4-Chloro-3-methylphenol	9.492	0.268	0.233	0.263	0.280	0.289	0.309	0.309	0.320	0.287	0.302	0.286	0.285	0.286	0.286	7.93
37	2-Methylnaphthalene	9.653	0.783	0.668	0.738	0.772	0.782	0.808	0.787	0.791	0.707	0.719	0.664	0.642	0.633	0.730	8.52
38	Hexachlorocyclopentadiene	9.835	0.262	0.208	0.238	0.251	0.259	0.268	0.270	0.280	0.250	0.254	0.240	0.227	0.224	0.249	8.21
39	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	9.840	0.434	0.371	0.393	0.407	0.411	0.425	0.410	0.412	0.365	0.368	0.342	0.327	0.316	0.383	9.92
40	2,4,6-Trichlorophenol	9.974	0.235	0.190	0.219	0.228	0.249	0.273	0.260	0.288	0.257	0.298	0.288	0.282	0.300	0.259	13.03
41	2,4,5-Trichlorophenol	10.011	0.246	0.213	0.235	0.271	0.257	0.277	0.286	0.269	0.248	0.221	0.288	0.282	0.300	0.261	10.39
42	2-Fluorobiphenyl (surrogate)	10.075	1.620	1.390	1.548	1.586	1.596	1.655	1.556	1.579	1.413	1.403	1.318	1.322	1.301	1.484	8.62

			농도(μg/mL)														
번호	화합물	RT (분)	1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)	평균	% RSD
43	1-Chloronaphthalene	10.198	2.674	2.248	2.509	2.578	2.573	2.679	2.560	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
44	2-Chloronaphthalene	10.198	2.673	2.249	2.509	2.578	2.573	2.679	2.559	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
45	o-Nitroaniline	10.316	0.323	0.263	0.334	0.371	0.378	0.416	0.421	0.443	0.401	0.421	0.407	0.420	0.425	0.386	13.36
46	Dimethyl phthalate	10.525	1.387	1.180	1.407	1.473	1.457	1.527	1.483	1.493	1.361	1.381	1.335	1.226	1.372	1.391	7.34
47	2,6-Dinitrotoluene	10.589	0.257	0.220	0.275	0.295	0.305	0.331	0.339	0.347	0.330	0.310	0.293	0.302	0.297	0.300	11.65
48	Acenaphthylene	10.642	1.980	1.718	1.991	2.052	2.056	2.176	2.105	2.099	1.893	1.874	1.774	1.711	1.705	1.933	8.56
49	m-Nitroaniline	10.755	0.208	0.188	0.236	0.275	0.279	0.307	0.312	0.323	0.296	0.303	0.285	0.276	0.264	0.273	14.87
50	Acenaphthene	10.835	1.545	1.272	1.360	1.385	1.386	1.434	1.354	1.350	1.229	1.213	1.153	1.111	1.110	1.300	10.13
51	2,4-Dinitrophenol	10.867	Linear Regression														
52	4-Nitrophenol	10.931	Linear Regression														
53	Pentachlorobenzene	10.963	0.706	0.595	0.645	0.676	0.672	0.694	0.661	0.665	0.606	0.598	0.557	0.564	0.557	0.631	8.43
54	2,4-Dinitrotoluene	11.001	0.317	0.280	0.346	0.402	0.413	0.459	0.459	0.467	0.429	0.429	0.413	0.362	0.361	0.395	14.65
55	Dibenzofuran	11.011	1.956	1.664	1.830	1.895	1.879	1.977	1.865	1.819	1.665	1.628	1.539	1.471	1.430	1.740	10.61
56	1-Naphthalenamine	11.092	1.148	1.019	1.139	1.184	1.200	1.236	1.035	1.113	1.000	1.047	1.005	1.073	1.077	1.098	7.12
57	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	11.140	0.329	0.299	0.345	0.362	0.362	0.390	0.392	0.403	0.371	0.376	0.354	0.348	0.341	0.359	7.85
58	2-Naphthalenamine	11.177	1.231	0.987	1.212	1.257	1.215	1.230	0.846	1.084	0.948	1.072	1.031	1.068	1.077	1.097	11.53
59	Diethyl phthalate	11.257	1.763	1.370	1.631	1.502	1.518	1.588	1.501	1.499	1.377	1.372	1.224	1.184	1.131	1.435	12.74
60	Fluorene	11.364	1.515	1.239	1.418	1.468	1.471	1.528	1.453	1.432	1.297	1.250	1.149	1.065	1.042	1.333	12.76
61	4-Chlorophenyl phenyl ether	11.370	0.749	0.635	0.718	0.723	0.735	0.750	0.713	0.705	0.641	0.614	0.561	0.507	0.486	0.657	13.91
62	p-Nitroaniline	11.380	0.251	0.223	0.287	0.313	0.323	0.352	0.361	0.372	0.340	0.286	0.281	0.305	0.283	0.306	14.23
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	11.418	Linear Regression														
64	Diphenylamine	11.493	2.231	1.880	2.185	2.239	2.271	2.379	2.257	2.244	2.013	1.955	1.790	1.635	1.550	2.048	13.02
65	Azobenzene	11.530	0.647	0.556	0.629	0.666	0.679	0.715	0.695	0.806	0.726	0.708	0.685	0.656	0.638	0.678	8.68
66	2,4,6-Tribromophenol (surrogate)	11.610	0.167	0.140	0.163	0.175	0.173	0.189	0.191	0.193	0.173	0.179	0.164	0.152	0.150	0.170	9.48
67	Phenacetin	11.803	0.283	0.240	0.287	0.319	0.322	0.359	0.365	0.370	0.336	0.347	0.302	0.302	0.280	0.316	12.26
68	4-Bromophenyl phenyl ether	11.867	0.261	0.228	0.254	0.266	0.268	0.276	0.274	0.273	0.243	0.242	0.227	0.199	0.196	0.247	11.10
69	Hexachlorobenzene	11.921	0.336	0.294	0.316	0.327	0.334	0.345	0.335	0.333	0.299	0.296	0.279	0.263	0.258	0.309	9.53
70	Pentachlorophenol	12.124	0.158	0.139	0.164	0.179	0.185	0.205	0.213	0.216	0.193	0.191	0.178	0.168	0.165	0.181	12.48
71	4-Aminobiphenyl	12.129	0.781	0.682	0.779	0.805	0.786	0.836	0.755	0.834	0.751	0.742	0.687	0.603	0.589	0.741	10.71
72	Pentachloronitrobenzene	12.140	0.104	0.091	0.107	0.116	0.114	0.125	0.126	0.126	0.112	0.112	0.105	0.102	0.100	0.111	9.68
73	Pronamide	12.188	0.352	0.300	0.362	0.387	0.394	0.420	0.407	0.394	0.357	0.358	0.338	0.321	0.309	0.361	10.44
74	Phenanthrene	12.348	1.451	1.198	1.219	1.211	1.248	1.285	1.227	1.218	1.100	1.059	1.021	0.925	0.958	1.163	12.47
75	Anthracene	12.391	1.296	1.120	1.190	1.261	1.272	1.293	1.230	1.169	1.042	0.999	0.917	0.925	0.958	1.129	12.75
76	Dibutyl phthalate	12.899	1.503	1.172	1.285	1.318	1.341	1.435	1.427	1.372	1.225	1.193	1.099	1.013	0.968	1.258	13.12
77	Fluoranthene	13.573	1.281	1.155	1.248	1.315	1.317	1.399	1.370	1.311	1.170	1.146	1.072	1.028	0.993	1.216	10.83
78	Benzidine	13.734	0.467	0.433	0.482	0.438	0.394	0.452	0.368	0.438	0.350	0.427	0.427	0.437	0.451	0.428	8.74
79	Pyrene	13.846	1.415	1.300	1.397	1.447	1.476	1.540	1.502	1.432	1.276	1.233	1.102	1.053	1.062	1.326	12.78
80	p-Terphenyl-d ₁₄ (surrogate)	14.044	1.000	0.876	0.968	1.028	1.018	1.111	1.036	1.051	0.963	0.981	0.924	0.863	0.854	0.975	8.01
81	p-Dimethylaminoazobenzene	14.231	0.224	0.188	0.246	0.277	0.274	0.319	0.311	0.333	0.311	0.331	0.322	0.311	0.318	0.290	15.66
82	Benzyl butyl phthalate	14.755	0.445	0.394	0.472	0.517	0.511	0.599	0.598	0.629	0.591	0.627	0.609	0.583	0.600	0.552	13.80
83	3,3'-Dichlorobenzidine	15.665	0.419	0.355	0.404	0.448	0.458	0.495	0.476	0.503	0.473	0.488	0.456	0.426	0.403	0.446	9.69
84	Benz[a]anthracene	15.686	1.535	1.610	1.409	1.407	1.393	1.487	1.365	1.395	1.258	1.341	1.263	1.185	1.188	1.372	9.28
85	Chrysene	15.761	1.254	1.134	1.220	1.228	1.257	1.325	1.230	1.220	1.098	1.131	1.073	1.012	0.920	1.162	9.78
86	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	15.814	0.666	0.571	0.689	0.783	0.809	0.882	0.895	0.939	0.890	0.908	0.863	0.784	0.715	0.799	13.95
87	Di-n-octyl phthalate	17.253	0.948	0.867	1.044	1.185	1.234	1.393	1.439	1.559	1.454	1.535	1.493	1.441	1.448	1.311	17.71

			농도(μg/mL)													평균	% RSD
번호	화합물	RT (분)	1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
88	Benzo[b]fluoranthene	17.874	1.270	1.076	1.203	1.300	1.342	1.438	1.385	1.488	1.469	1.535	1.480	1.518	1.588	1.392	10.60
89	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	17.879	0.517	0.439	0.507	0.546	0.556	0.607	0.598	0.630	0.598	0.623	0.614	0.610	0.628	0.575	10.11
90	Benzo[k]fluoranthene	17.933	1.215	1.089	1.217	1.303	1.284	1.428	1.311	1.375	1.237	1.145	1.087	0.938	0.924	1.196	12.93
91	Benzo(a)pyrene	18.489	1.119	0.945	1.072	1.176	1.159	1.298	1.240	1.319	1.223	1.275	1.216	1.194	1.214	1.189	8.45
92	3-Methylcholanthrene	19.120	0.529	0.475	0.545	0.575	0.588	0.644	0.637	0.665	0.615	0.633	0.603	0.599	0.591	0.592	8.82
93	Dibenz[a,j]acridine	20.077	0.838	0.738	0.842	0.887	0.909	0.997	0.960	1.018	0.937	0.955	0.906	0.905	0.890	0.906	8.10
94	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	20.355	1.065	0.935	1.021	1.071	1.097	1.208	1.172	1.238	1.158	1.215	1.314	1.289	1.244	1.156	9.66
95	Dibenz(a,h)anthracene	20.414	1.067	0.945	1.050	1.108	1.130	1.232	1.196	1.245	1.134	1.111	1.034	0.998	0.968	1.094	8.72
96	Benzo[ghi]perylene	20.810	1.089	0.956	1.039	1.106	1.005	1.210	1.137	1.177	1.084	1.069	0.996	0.977	0.956	1.061	7.76

표 A2. 선형 회귀법을 이용한 표적 성분의 머무름 시간 및 계산된 농도

			농도(μg/mL)												
번호	화합물	RT (분)	1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)
28	Benzoic acid	8.551	NA	NA	0.6	0.68	0.86	NA	4.3	8.8	19	37	51.7	77.1	97.3
			y = 0.004829x - 0.002393, weighting 1/x, R² = 0.9983												
51	2,4-Dinitrophenol	10.867	NA	NA	0.54	0.82	0.99	1.8	4.8	10.6	18.8	36.5	50.5	76.5	102.2
			y = 0.00522x - 0.001372, weighting 1/x, R² = 0.9989												
52	4-Nitrophenol	10.931	NA	0.19	0.4	0.68	0.85	1.9	4.9	9.6	18.5	30.2	45.1	76.4	99.7
			y = 0.007200x - 8.81888 × 10 ⁻⁴ , weighting 1/x, R² = 0.9958												
63	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	11.418	NA	NA	0.43	0.74	0.96	2.2	5.7	11.9	21.5	34.8	46.9	77.8	96.5
			y = 0.005832x - 2.620849 × 10 ⁻⁴ , weighting 1/x, R² = 0.9964												

표 A3. 라이너를 설치하거나 라이너가 4,4'-DDT 분해율 20%에 도달했을 때, CCV (continuing calibration verification mixture) 확인에 실패한(검량선에서 $\pm 20\%$ average RF) 라이너당 화합물명을 표시하였습니다.

CCV 실패 화합물		
라이너 번호	라이너 설치/교체	라이너/시스템이 >20% DDT 분해율에 도달했을 때 CCV에 실패한 화합물
Liner 1	-	Bis(2-chloro-1-methylethyl)ether 2,4-Dinitrophenol <i>p</i> -Nitroaniline Bis(2-ethylhexyl)phthalate Di- <i>n</i> -octyl phthalate
Liner 2	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2,4,6-Trichlorophenol <i>o</i> -Nitroaniline 2,6-Dinitrotoluene Pentachlorophenol Benzidine <i>p</i> -Dimethylaminoazobenzene Benzyl butyl phthalate Di- <i>n</i> -octyl phthalate Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene
Liner 3	2-Methyl-4,6-dinitrophenol Benzidine	2,4-Dinitrophenol
Liner 4	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	Benzoic acid Pentachlorophenol 2,4,6-Tribromophenol
Liner 5	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2,6-Dinitrotoluene <i>p</i> -Nitroaniline 2,4,6-Tribromophenol Pentachlorophenol
Liner 6	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	<i>o</i> -Nitroaniline 2,6-Dinitrotoluene 2,4-Dinitrotoluene 2,3,4,6-Tetrachlorophenol <i>p</i> -Nitroaniline 2,4,6-Tribromophenol Pentachlorophenol Benzidine
Liner 7	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	Benzoic acid
Liner 8	2-Methyl-4,6-dinitrophenol Benzidine	<i>p</i> -Nitroaniline 2,6-Dinitrotoluene
Liner 9	Benzoic acid 2,4-Dinitrophenol 2-Naphthylamine	Hexachlorocyclopentadiene
Liner 10	Benzoic acid <i>p</i> -Nitroaniline 2-Methyl-4,6-dinitrophenol 2,4,6-Tribromophenol Pentachlorophenol	2,4-Dinitrotoluene <i>p</i> -Nitroaniline 2,4,6-Tribromophenol Pentachlorophenol

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 5월 14일, 한국에서 인쇄
5994-0953KO

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