응용 자료

환경

Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러를 사용한 토양 및 퇴적물의 휘발성 유기 화합물 분석

저자

Jie Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co., Ltd, China

개요

본 응용 자료는 Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러, 8860 GC 및 5977B GC/MSD 시스템을 사용한 토양 및 퇴적물의 휘발성 유기 화합물 분석에 대해 설명합니다. 반복성, 직선성, 검출 한계, 정량 한계 및 분석법 회수율에 대한 시스템 성능은 우수한 것으로 평가되었습니다. 면적 반복성은 1.0~4.3% 범위이며, 석영 모래 바탕 시료의 LOD 및 LOQ는 각각 0.51~1.21µg/kg과 1.7~4.1µg/kg이었습니다. 스파이크 농도, 50 및 125µg/kg에서의 토양 시료 회수율은 각각 78.2~125.9%와 71.7~108.7%였습니다. 모든 성분에 대한 R^2는 0.996 이상으로 우수하며, 시험한 농도 범위의 직선성은 탁월합니다. 시험 결과는 중국 표준 HJ 642-2013의 요건을 그 이상으로 충족했습니다.

서론

휘발성 유기 화합물(VOC)은 많은 산업에서 용매 또는 화학 중간체로 널리 사용됩니다. 산업 폐기물로 누출되거나 배출되는 VOC는 폐수가 흐르는 토양과 퇴적물을 오염시킵니다. 수많은 VOC가 환경에 악영향을 미치고 토양 정화 비용이 많이 든다는 점을 고려할 때, '오염 및 정화의 중요성'에 대한 결정은 정확한 VOC 측정을 기반으로 해야 합니다. 중국에서는 토양 오염 방지법이 2018년 8월 31일 전국인민대표대회에서 토양 오염 문제를 해결하기 위한 최초의 포괄적인 기본법으로 통과되어, 토지 사용권자에게 새로운 의무와 잠재적인 책임을 부과했습니다. 이 법률에 따라 토지 사용권자는 정부가 토양 오염의 위험을 확인하였다면 토양 상태 조사를 실시해야 합니다.

헤드스페이스와 퍼지앤트랩 분석법은 토양 및 퇴적물의 VOC 오염 측정에 사용되며, 사용 분석법은 시료 농도에 따라 달라집니다. 정적 헤드스페이스 분석법은 간편한 운용과 뛰어난 반복성을 특징으로 하며, 자동 시료 주입기를 사용할 수 있어 캐리오버를 최소화합니다.

중국 표준 HJ 642-2013은 헤드스페이스 GC/MS를 이용하여 토양 및 퇴적물의 VOC를 측정하기 위한 환경 보호 표준으로, 헤드스페이스 분석법을 이용한 토양 및 퇴적물의 VOC 처리에 대한 가이드라인을 제공합니다.

8697 헤드스페이스 샘플러는 HJ 642-2013 표준 요건에 따른 분석을 위해 토양 및 퇴적물의 VOC를 GC 또는 GC/MSD 플랫폼에 도입할 수 있는 플랫폼입니다. 8697 헤드스페이스 샘플러는 사용자 경험을 개선하고 진단 기능을 확장하기 위해 개발된 스마트 기능을 갖추고 있습니다. 8697 헤드스페이스 샘플러는 통합된 통신 기능으로 8860, 8890 및 Intuvo 9000 GC를 비롯한 애질런트 스마트 GC와 연결됩니다. 사용자는 스마트 GC 또는 워크스테이션의 브라우저 인터페이스에 액세스하여 헤드스페이스 파라미터를 구성하거나 설정할 수 있습니다. 이전의 헤드스페이스 제품에 비해, 8697 헤드스페이스 샘플러는 GC의 브라우저 인터페이스로 실행할 수 있는 보다 자동화된 진단 기능을 갖추고 있습니다. 사용자가 실행하는 이 진단 프로세스의 도움으로 8697 헤드스페이스 샘플러의 상태와 시료 분석 준비 여부를 쉽게 알 수 있습니다. 브라우저 인터페이스에서 확인할 수 있는 텍스트 또는 이미지 형식의 명확한 지침은 헤드스페이스의 유지보수 또는 문제해결을 보다 간단하게 합니다. 스마트 유지보수와 진단 기능 외에도 8697 헤드스페이스 샘플러는 평형 시간 동안, 모든 시료에 대한 정밀한 온도 제어를 위해 48개의 바이알 용량과 12개의 에어바스 바이알 오븐을 갖춰 대부분의 상업적인 시험 실험실에서 요구하는 일반적인 시료 처리량을 충족합니다.

이 응용 자료에서는 중국 표준 HJ 642-2013에 따라 8697 헤드스페이스/8860 GC/5977B GC/MSD 플랫폼으로 토양의 VOC를 분석했습니다. VOC 분석에 대한 시스템의 우수한 성능을 입증하기 위해 표적 VOC 36종에 대한 직선성, 반복성, LOD 및 LOQ를 평가했습니다.

실험

화학 및 표준물질

원액: 1,000mg/L, 메탄올에 휘발성 유기 화합물(VOC) 36종을 첨가한 혼합물; 2,000mg/L, 메탄올에 fluorobenzene, chlorobenzene-d_5 및 1,2-dichlorobenzene-d_4를 첨가한 내부 검량 표준물질; 2,000mg/L, 메탄올에 toluene-d_8 및 4-bromofluorobenzene을 첨가한 대체 표준물질을 사용하였습니다.

매트릭스 개질제: 유기물 없는 물 500mL를 인산을 이용해 pH ≤2로 만들고 분석 등급의 염화나트륨으로 포화했습니다.

작업 용액: 작업 용액은 VOC 및 대체 표준물질 원액을 혼합하여 메탄올로 10mg/L까지 희석했습니다. 나중에 사용하기 위해, IS 원액은 메탄올로 50mg/L까지 희석했습니다.

검량 표준물질 제조 및 토양 시료 전처리

석영 모래 2g을 칭량하고 모래와 매트릭스 개질제 5mL를 20mL 헤드스페이스 바이알에 첨가했습니다. VOC/대체 표준물질과 IS 작업 용액을 분취하여 개질제 용액에 빠르게 스파이크한 다음, 바이알을 즉시 밀봉하고 흔들어 표준물질을 잘 혼합했습니다. 최종 검량 표준물질은 약 4, 10, 20, 50 및 100µg/L로 제조하고, 내부 표준물질을 50µg/L 농도로 스파이크했습니다.

토양 시료를 20mL 시료 바이알에 2g으로 칭량했습니다. 매트릭스 개질제 5mL를 첨가한 다음 50µg/L, IS를 스파이크했습니다. 그런 다음 바이알을 신속하게 밀봉하고 흔들어 잘 섞었습니다.

기기 및 분석 조건

8860 GC에는 분할/비분할 주입구를 장착하였습니다. 8697 헤드스페이스 샘플러로 시료의 VOC를 추출하고 GC로 전달했습니다. 시료 바이알의 헤드스페이스에 있는 가스는 8697 이송 라인을 통과하고 분할/비분할 주입구로 도입되어 분석 컬럼에서 분리됩니다. 그런 다음, 비활성 추출 이온화원으로 구성된 5977B GC/MSD를 사용하여 분석했습니다.

Agilent MassHunter Acquisition 소프트웨어 버전 10.0으로 데이터를 수집했습니다. 피크 식별 및 정량에는 MassHunter Qualitative Analysis 버전 B.08.00과 MassHunter Quantitative Analysis 버전 B.08.00을 사용했습니다.

분석 조건은 표 1과 같습니다.

결과 및 토의

HJ 642-2013에 따라, MS 데이터 유효성 및 신뢰성 보장을 위해 MSD 성능을 매일 점검해야 합니다. MSD를 튜하고, 질량 스펙트럼 품질에 대한 HJ 642-2013 요건에 따라 100µg/mL, BFB 표준물질 5µL를 담은 20mL 바이알의 헤드스페이스 가스 분석으로 튜 결과를 확인했습니다. 표2는 튜을 평가한 결과입니다.

표 1. Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러/8860 GC/5977B GC/MSD 시스템의 분석 조건

파라미터	설정 값
주입구 온도	250°C
라이너	4mm id Ultra Inert inlet liner, split(p/n 5190-2295), glass wool removed
컬럼 유속	일정 유속, 1.2mL/분
분할비	10:1
오븐 프로그램	40°C(2분), 8°C/분 속도로 90°C까지 승온(4분), 6°C/분 속도로 200°C까지 승온(10분)
컬럼	Agilent J&W DB-624 GC column, 60m×0.25mm, 1.40µm(p/n 122-1364)
MSD 이송 라인	230°C
MS 이온화원	280°C
MS Quad	150°C
게인 계수	1
드로아웃 플레이트	6mm
8697 루프 크기	1mL
바이알 가압 가스	He
HS 루프 온도	100°C
HS 오븐 온도	80°C
HS 이송 라인 온도	110°C
바이알 평형 시간	50분
바이알 크기	20mL, PTFE/silicone septa(p/n 8010-0413)
바이알 진탕	Level 7, 136회 진탕/분, 가속 530cm/S²
바이알 채우기 모드	기본 값
바이알 채우기 압력	15psi
루프 채우기 모드	맞춤형
루프 가압 속도	20psi/분
루프 최종 압력	9psi
루프 평형 시간	0.1분
운반 가스 제어 모드	GC 운반 가스 제어
추출 후 배기	켬

표 2. MSD E튠 결과 적합성 평가

표적 질량	상대 질량	하한 %	상한 %	상대 존재비 %	원시 존재비	통과/실패
95	95	100	100	100	96,889	통과
96	95	5	9	7.3	7,109	통과
173	174	--	2	0	0	통과
174	95	50	--	64.3	62,325	통과
175	174	5	9	7.4	4,612	통과
176	174	95	105	96.3	60,018	통과
177	176	5	10	6.6	3,981	통과

검량 표준물질에 대한 데이터는 Selected Ion Monitoring(SIM) 모드로 수집했습니다. 그림 1의 총 이온 크로마토그램(TIC)은 20µg/L, 표준물질에 대한 분리 및 검출을 보여줍니다.

기기 반복성은 분석물질의 절대 감응을 기초로 확인했습니다. HJ 642-2013은 정량에 ISTD 분석법을 사용하기 때문에 시스템의 직선성 성능은 절대 면적 감응 대신 분석물질의 정량 농도를 기반으로 검증하였습니다. 6개 바이알의 20µg/L, 검량 표준물질로 반복성 평가를 실행했습니다. VOC 38종(즉, 분석물질 36종 및 대체 표준물질 2종)의 감응 RSD%는 1.0~4.3% 범위(그림 2)로 우수한 샘플링 및 검출 정밀도를 나타냈습니다. 기기 직선성은 실제 시료의 10~250µg/kg, 분석 물질에 상응하는 석영 모래 2g을 대조 매트릭스로 사용하여 4~100g/L의 매트릭스 개질제 5mL로 평가했습니다. 모든 표적 성분은 회귀 공식의 상관 계수(R^2)가 0.996 이상으로 우수한 직선성을 나타냈습니다. 크로마토그램의 처음, 중간 및 마지막 부분에서 용리되는 대표적인 화합물 4종에 대한 검량선은 그림 3과 같습니다. 직선성 결과는 6mm MSD 드로아웃 플레이트 (drawout plate)로 얻었습니다. 3mm 드로아웃 플레이트로는 R^2가 0.99 미만인 화합물이 몇 종이 있었으며, 이는 HJ 표준 요건을 충족하지 못했습니다.

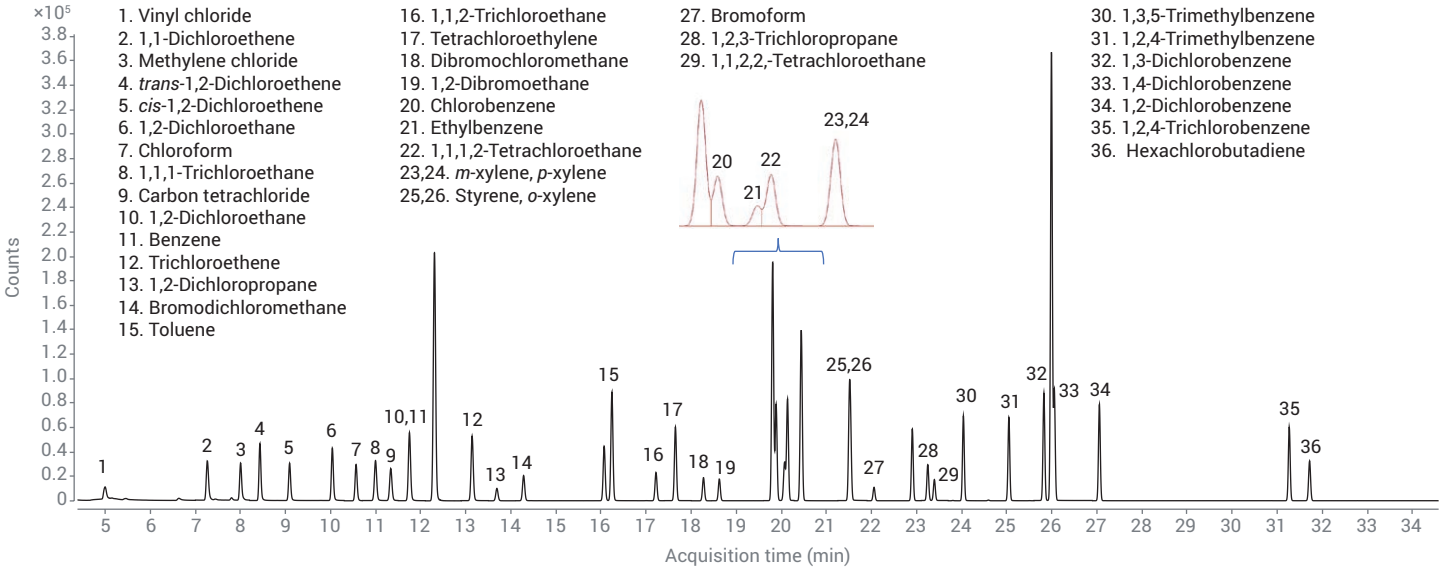

그림 1. 매트릭스 개질제 5mL의 20µg/L, VOC 표준물질에 대한 TIC SIM

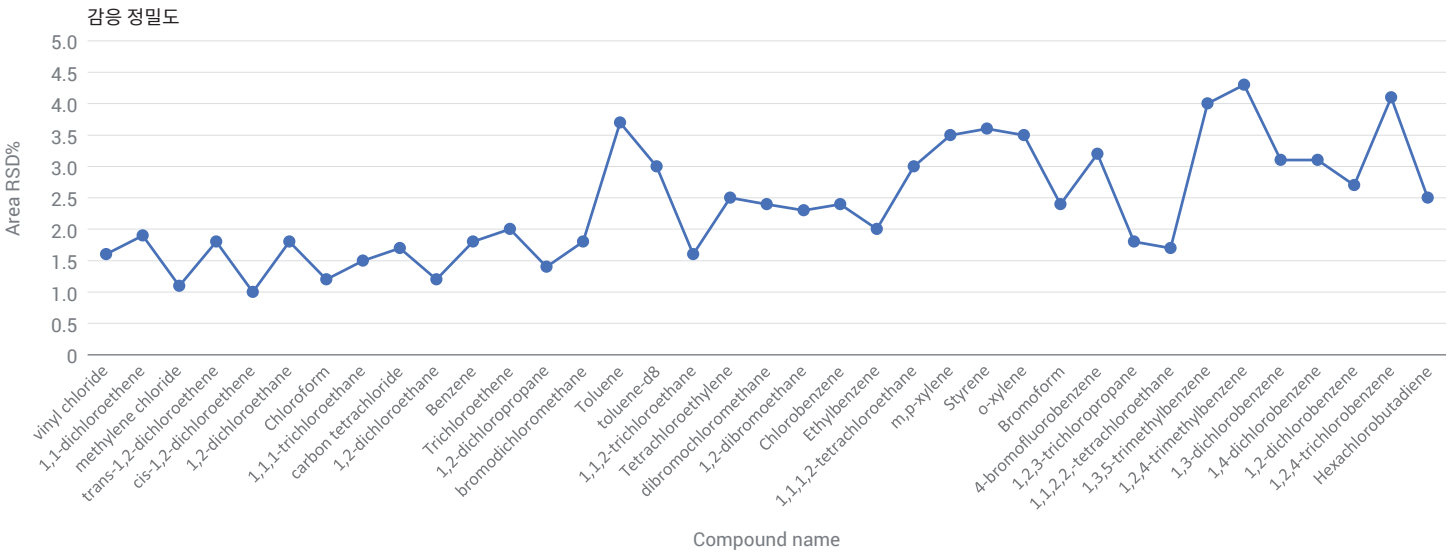

그림 2. 매트릭스 개질제 5mL 내 20µg/L, 검량 표준물질의 6개 바이알에 대한 면적 정밀도

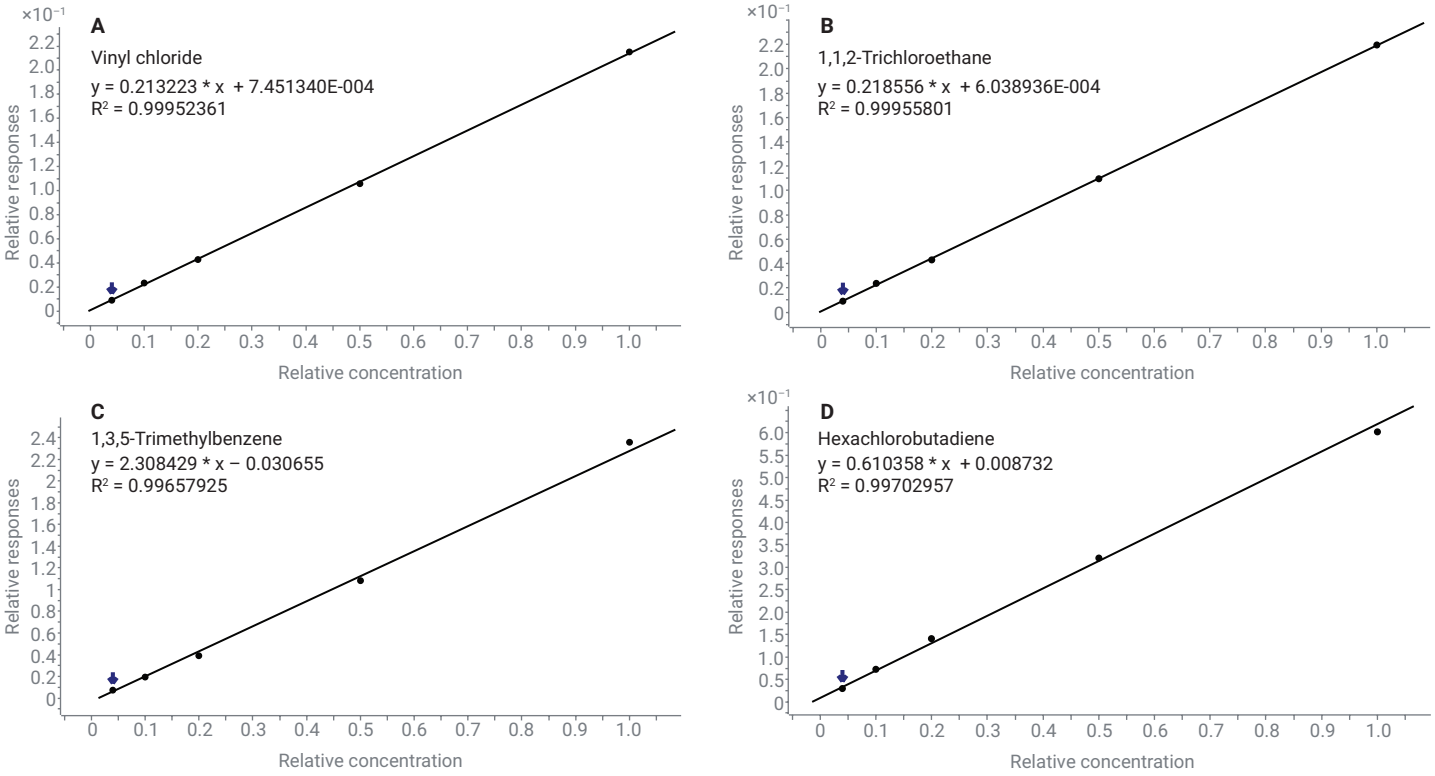

그림 3. 대표 화합물에 대한 검량선: (A) R^2=0.9995, Vinyl chloride; (B) R^2 =0.9995, 1,1,2-trichloroethane; (C) R^2 =0.9965, 1,3,5-trimethylbenzene; (D) R^2=0.9970, hexachlorobutadiene

10mg/L, 검량 표준물질(토양 시료의 50, 125µg/kg VOC에 상응) 20 및 50µL를 스파이크한 실제 토양 시료 2g으로 분석법 회수율 성능을 시험했습니다. 스파이크하지 않은 토양 시료로 바탕 시험을 수행하고 스파이크한 시료와 바탕 시료와의 차이로 회수율을 계산했습니다. 토양 바탕 시료 하나와 스파이크한 토양 시료 두 개의 크로마토그램은 그림 4입니다. 대체 표준물질의 회수율은 다음과 같았습니다:

- 50µg/kg에서 toluene-d_8의 경우 103.5% 및 4-bromofluorobenzene의 경우 109.7%
- 125µg/kg에서 toluene-d_8의 경우 93.6% 및 4-bromofluorobenzene의 경우 95.9%

이는 실제 시료의 대체 표준물질 회수율에 대한 표준 요건을 충족했습니다. 표적 VOC 36종의 회수율은 50µg/kg에서 78.2~125.9%이고 125µg/kg에서 71.7~108.7%였습니다 (그림 5). 회수율은 HJ 642-2013 표준의 기준 결과와 동등한 성능을 나타냈습니다.

표적 VOC 36종과 대체 표준물질 2종에 대한 기기 검출 한계(IDL)는 바이알 8개의 4µg/L, 표준물질에 대한 정량 정밀도를 기반으로 계산했습니다. IDL에 기초하여 바탕 석영 모래로 변환한 분석법의 LOD와 LOQ (µg/kg 단위)는 실제 토양 또는 퇴적물 시료에 대한 LOD 및 LOQ의 참조로서 표 3 (부록)에 나타냈습니다. 석영 모래의 VOC에 대한 LOD 및 LOQ는 0.51~1.21µg/kg과 1.7~4.1µg/kg 사이였으며, HJ 642-2013 분석법에 명시된 한 자릿수 µg/kg 농도의 표적 VOC 화합물을 검출하기에 충분했습니다.

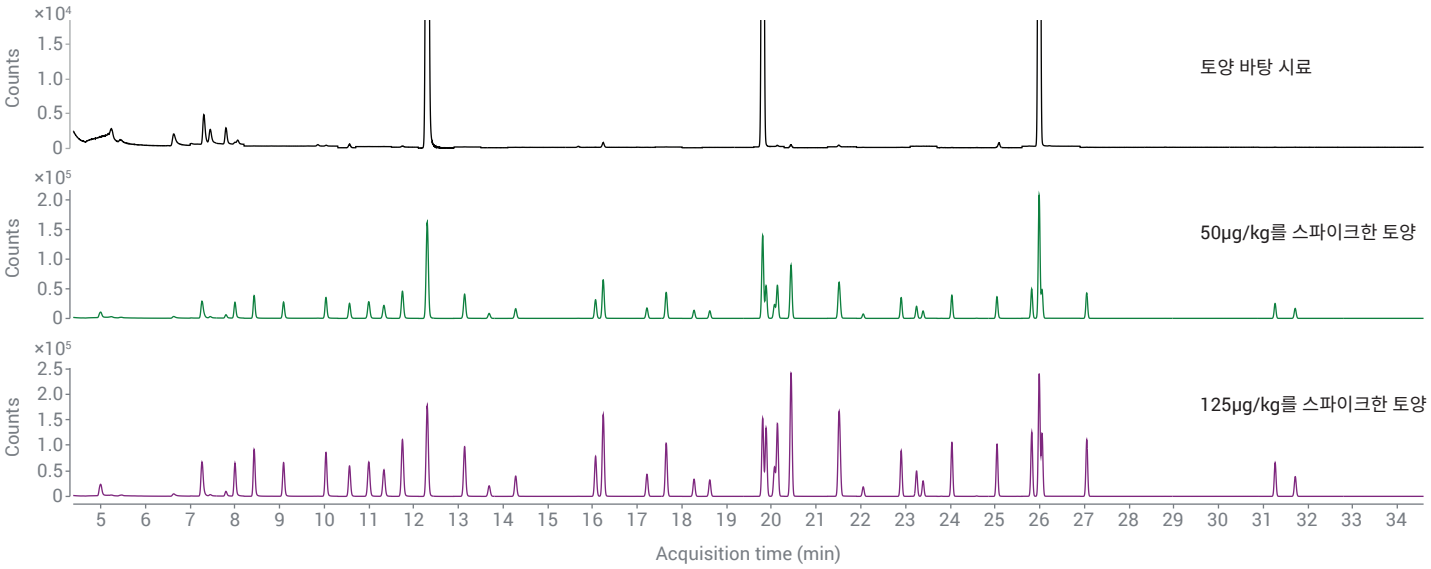

그림 4. 토양 바탕 물질 및 스파이크한 토양 시료에 대한 TIC

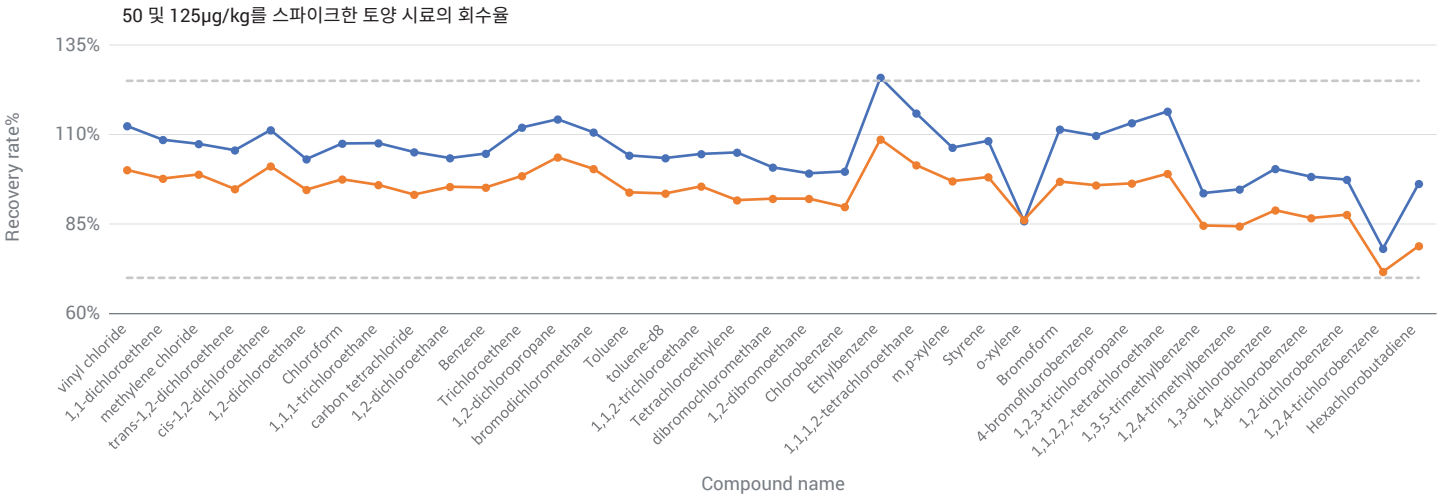

그림 5. 스파이크한 토양 시료의 회수율

결론

본 응용 자료는 8697 헤드스페이스 샘플러가 토양과 퇴적물의 VOC를 '식별 및 정량을 위한 GC'에 도입하는 훌륭한 도구임을 입증하였습니다. 8697 헤드스페이스 샘플러와 8860 GC 및 5977B GC/MSD 시스템의 결합은 VOC 38종에 대한 감응 정밀도 1.0~4.3%를 입증하여 탁월한 반복성을 제공하였습니다. 시험한 농도 범위(4~100µg/L)의 표적 화합물에 대한 검량선은 모든 상관 계수가 0.996 이상으로 만족스러운 직선성을 나타냈습니다. 기술한 시스템으로 얻은 LOD 및 LOQ는 HJ 642-2013 표준에 명시된 것과 동일한 성능을 보여주었습니다. 50 및 125µg/kg을 스파이크한 토양 시료의 회수율은 78.2~125.9%와 71.7~108.7% 이었으며, 8860 스마트 GC와 결합한 8697 헤드스페이스 샘플러는 신뢰할 수 있고 정확한 실제 토양 및 퇴적물 시료의 VOC 분석을 제공할 수 있음을 입증하였습니다.

참조

1. Chinese Environmental Protection Industry Standard HJ 642-2013: Soil and Sediment–Determination of Volatile Organic Compounds–Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Chinese Ministry of Environmental Protection (published on 21 January 2013).

부록

표 3. 적용한 작동 조건에서의 기기 직선성, LOD, 면적 정밀도 및 회수율

화합물명	RT/분	CF 공식	CF R^2	감응 RSD%	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	회수율	
							50µg/kg	125µg/kg
Vinyl chloride	4.997	y = 0.213223 * x + 7.451340E-004	0.9995	1.6	1.22	4.05	112.4%	100.1%
1,1-Dichloroethene	7.271	y = 0.280056 * x + 0.002079	0.9994	1.9	0.62	2.06	108.5%	97.7%
Methylene chloride	8.004	y = 0.251349 * x + 0.002364	0.9992	1.1	0.73	2.43	107.4%	98.9%
trans-1,2-Dichloroethene	8.435	y = 0.287348 * x + 0.002651	0.9991	1.8	0.83	2.77	105.6%	94.8%
cis-1,2-Dichloroethene	9.093	y = 0.397743 * x + 0.003192	0.9994	1	0.62	2.05	111.3%	101.2%
1,2-Dichloroethane	10.040	y = 0.297696 * x + 0.002091	0.9994	1.8	0.75	2.48	103.1%	94.6%
Chloroform	10.566	y = 0.369739 * x + 0.005035	0.9992	1.2	0.60	1.99	107.5%	97.5%
1,1,1-Trichloroethane	10.999	y = 0.329690 * x + 0.002463	0.9995	1.5	0.62	2.06	107.6%	96.0%
Carbon tetrachloride	11.336	y = 0.318289 * x + 0.002059	0.9996	1.7	0.57	1.89	105.1%	93.3%
1,2-Dichloroethane	11.746	y = 0.193792 * x + 0.001507	0.9993	1.2	0.74	2.45	103.4%	95.4%
Benzene	11.750	y = 1.051625 * x + 0.006656	0.9996	1.8	0.72	2.41	104.7%	95.2%
Trichloroethene	13.141	y = 0.360773 * x + 0.002391	0.9996	2	0.65	2.15	112.0%	98.5%
1,2-Dichloropropane	13.689	y = 0.291754 * x + 8.914385E-004	0.9998	1.4	0.65	2.16	114.3%	103.7%
Bromodichloromethane	14.281	y = 0.338244 * x + 0.001356	0.9997	1.8	0.65	2.15	110.6%	100.4%
Toluene	16.069	y = 1.164353 * x + 0.001734	0.9997	3.7	0.85	2.85	104.2%	93.9%
Toluene-d8	16.243	y = 0.883187 * x - 1.193050E-004	0.9995	3	0.83	2.76	103.5%	93.6%
1,1,2-Trichloroethane	17.217	y = 0.218556 * x + 6.038936E-004	0.9996	1.6	0.67	2.24	104.6%	95.5%
Tetrachloroethylene	17.652	y = 0.384694 * x + 0.002042	0.9997	2.5	0.68	2.26	105.0%	91.7%
Dibromochloromethane	18.272	y = 0.287628 * x + 6.739824E-004	0.9992	2.4	0.71	2.38	100.8%	92.1%
1,2-Dibromoethane	18.622	y = 0.236576 * x + 2.992586E-004	0.9991	2.3	0.82	2.74	99.2%	92.1%
Chlorobenzene	19.884	y = 1.062315 * x + 0.003659	0.9997	2.4	0.68	2.28	99.7%	89.8%
Ethylbenzene	20.071	y = 0.587171 * x + 0.002820	0.9995	2	0.61	2.04	125.9%	108.7%
1,1,1,2-Tetrachloroethane	20.135	y = 2.915519 * x – 0.001669	0.9997	3	0.62	2.06	115.9%	101.5%
m,p-Xylene	20.442	y = 2.580795 * x – 0.023563	0.9983	3.5	0.70	2.34	106.4%	97.0%
Styrene	21.510	y = 1.204945 * x – 0.009297	0.9989	3.6	0.69	2.29	108.2%	98.1%
o-Xylene	21.537	y = 1.637392 * x – 0.019908	0.9974	3.5	0.79	2.64	85.9%	86.2%
Bromoform	22.055	y = 0.350684 * x + 1.159518E-005	0.9990	2.4	0.78	2.61	111.5%	96.9%
4-Bromofluorobenzene	22.902	y = 0.892720 * x + 0.002945	0.9998	3.2	0.75	2.49	109.7%	95.9%
1,2,3-Trichloropropane	23.249	y = 0.801680 * x + 0.002143	0.9994	1.8	0.75	2.48	113.2%	96.4%
1,1,2,2,-Tetrachloroethane	23.397	y = 0.617940 * x + 0.001429	0.9995	1.7	0.74	2.48	116.5%	99.1%
1,3,5-Trimethylbenzene	24.037	y = 2.308429 * x – 0.030655	0.9966	4	0.72	2.41	93.7%	84.6%
1,2,4-Trimethylbenzene	25.046	y = 2.284967 * x – 0.033058	0.9963	4.3	0.82	2.74	94.7%	84.4%
1,3-Dichlorobenzene	25.823	y = 1.737283 * x + 0.007524	0.9997	3.1	0.68	2.26	100.4%	88.9%
1,4-Dichlorobenzene	26.054	y = 1.710684 * x + 0.009649	0.9997	3.1	0.73	2.45	98.2%	86.7%
1,2-Dichlorobenzene	27.052	y = 1.626089 * x + 0.010158	0.9995	2.7	0.64	2.12	97.4%	87.6%
1,2,4-Trichlorobenzene	31.265	y = 1.080196 * x + 0.006445	0.9996	4.1	0.95	3.17	78.2%	71.7%
Hexachlorobutadiene	31.715	y = 0.610358 * x + 0.008732	0.9995	2.5	0.51	1.69	96.3%	78.9%

www.agilent.com/chem

DE4429.2920023148

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 3월 10일, 한국에서 인쇄
5994-3073KO

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