

Agilent Intuvo 9000 가스 크로마토그래피를 이용한 준 휘발성 유기화합물 분석

저자

Matthew Giardina, Ph.D.,
Applications Chemist,
Gas Phase Separations
Division,
Agilent Technologies, Inc.

개요

가스 크로마토그래피/질량 분석기는 환경 시료의 준 휘발성 유기화합물을 분석하는 데 널리 사용됩니다. Agilent Intuvo 9000 GC는 발전된 가스 크로마토그래피 기술을 채택하여 준 휘발성 화합물 분석에 많은 이점을 제공합니다. 이 응용 자료는 USEPA 분석법 8270D를 기준으로 준 휘발성 화합물 분석을 위한 Intuvo 9000 GC의 성능을 보여줍니다. 이 연구는 높은 시료 처리량을 가진 환경 실험실에서 기기의 내구성을 확인하기 위해 복합 토양 추출물을 반복적으로 주입하여 Intuvo를 시험하였습니다.

소개

가스 크로마토그래피/질량 분석기(GC/MS)는 준 휘발성 유기화합물(SVOCs) 분석을 위한 분석기술로 널리 사용됩니다¹. SVOC로 분류되는 많은 화합물은 환경 오염물질로 간주됩니다. 규제 권한이 있는 정부 기관은 여러 환경 및 산업 매질(matrix)에서 SVOC 분석법을 확립하고 분석수행기준을 설정했습니다. 예를 들어, 미국 환경 보호청(EUSEPA) 분석법 8270D은 GC/MS 분석에 적합한 고형 폐기물, 토양, 대기 및 수질 추출물에 대한 243개의 화합물 목록을 포함하고 있습니다². 분석법 8270D는 SVOC 정량 분석에 대한 세부 사양 및 요구 사항을 포함하고 있습니다.

Agilent 7890 GC의 내구성과 데이터 품질은 SVOC 분석의 표준이며 이 기기는 전 세계 환경시험 실험실에서 널리 사용되고 있습니다. 신기술 개발에 따른 차세대 GC 기기가 환경 시험에서 SVOC 분석의 엄격한 기준을 만족한다는 증명은 매우 중요합니다.

Agilent Intuvo 9000 GC로 가스 크로마토그래피는 한 단계 더 발전하였으며, SVOC 분석에 최적의 여러 가지 설계 혁신을 가지고 있습니다. Intuvo Flow Technology (IFT)는 Intuvo 컬럼과 Guard Chip의 설치와 교체를 간편하게 합니다. 이들은 미립자와 준 휘발성 화합물로 인한 컬럼과 유동 경로(flow path)의 오염을 방지하는 가드 컬럼 역할을 합니다. 직접 가열 기술은 전력 요구량을 줄이고 보다 빠른 컬럼 냉각을 지원하여 분석시간을 단축합니다.

본 응용 자료는 Intuvo 9000 GC가 벤치마크한 7890 GC의 동일한 머무름 시간, 분리능 및 분석물질 반응을 유지하는 동시에, USEPA 분석법 8270D에 정립되어 있는 엄격한 성능 사양을 쉽게 달성할 수 있음을 입증합니다. 또한, 시스템 내구성은 복합 토양 추출물의 반복 주입으로 입증합니다.

실험

표준물질 및 시료

77개의 타겟 화합물과 surrogate를 포함한 표준물질을 AccuStandard(New Haven, CT)에서 구매했습니다. 표준물질은 산, 염기 및 중성의 대표적인 혼합물로서 선택하였습니다. 표준물질은 Supelco(Bellefonte, PA)에서 구입한 6개 내부 표준물질을 포함한 dichloromethane으로 희석하였습니다. 검량 표준물질에서 타겟 및 surrogate의 공칭(nominal) 농도는 0.1, 0.2, 0.8, 1, 1.6, 2, 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75 및 100µg/mL이었습니다. 각 검량 표준물질의 내부 표준물질 농도는 40µg/mL이었습니다. 연구에 사용된 화합물은 표 1과 같습니다. 표 1의 화합물 번호는 타겟 및 surrogate의 머무름 순서에 근거하여 부여하였고 표 마지막에는 머무름 순서와 상관 없이 내부 표준물질을 나열하였습니다. 화합물 번호는 그래프 확인이 용이하도록 부여하였습니다.

Benzidine, pentachlorophenol, 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane(4,4'-DDT) 및 decafluorotriphenylphosphine(DFT PP)이 혼합된 튜닝(tuning) 표준물질은 AccuStandard에서 구매하였습니다. 튜닝 표준물질은 최종 농도가 25µg/mL가 되도록 dichloromethane으로 희석하였습니다.

분석법 8270에 따라 dichloromethane으로 추출한 토양 복합 혼합물은 ESC Lab Sciences(Mt. Juliet, TN)로부터 기증 받았습니다. 복합 혼합물로 선택한 추출물은 실험실에서 쉽게 접할 수 있는 거대한 매질 잔여물을 포함하고 있습니다.

기기 분석법

Agilent Intuvo 9000 GC는 비활성 E이온화원과 30m 길이 Intuvo DB-5ms Ultra Inert 컬럼과 함께 Agilent 5977B MSD인터페이스인 단일 MS 유동 경로로 구성하였습니다. 데이터 비교를 위해 Agilent 7890 GC 또한, 비활성 E이온화원과 30m 길이 Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert 컬럼으로 5977B MSD에 인터페이스 하였습니다. 7890 GC에는 없는 Intuvo Guard Chip을 제외하고 Intuvo 9000 GC와 7890 GC 모두에서 동일한 분석 파라미터를 사용하였습니다. 연구에 사용된 기기 조건은 표 2와 같습니다.

표 1. 타겟 화합물, surrogate 및 내부 표준물질

번호	화합물	번호	화합물	번호	화합물
1	N-Nitrosodimethylamine	29	Hexachlorobutadiene	57	Pentachlorophenol
2	Pyridine	30	4-Chloro-3-methylphenol	58	Phenanthrene
3	2-Fluorophenol (surrogate)	31	2-Methylnaphthalene	59	Anthracene
4	Phenol-d ₅ (surrogate)	32	Hexachlorocyclopentadiene	60	Carbazole
5	Phenol	33	2,4,6-Trichlorophenol	61	Di-n-butylphthalate
6	Aniline	34	2,4,5-Trichlorophenol	62	Fluoranthene
7	Bis(2-chloroethyl) ether	35	2-Fluorobiphenyl (surrogate)	63	Benzidine
8	2-Chlorophenol	36	2-Chloronaphthalene	64	Pyrene
9	1,3-Dichlorobenzene	37	2-Nitroaniline	65	p-Terphenyl-d ₁₄ (surrogate)
10	1,4-Dichlorobenzene	38	Dimethyl phthalate	66	Butylbenzylphthalate
11	Benzyl alcohol	39	2,6-Dinitrotoluene	67	3,3'-Dichlorobenzidine
12	1,2-Dichlorobenzene	40	Acenaphthylene	68	Benzo[a]anthracene
13	2-Methylphenol	41	3-Nitroaniline	69	Bis(2-ethylhexyl)phthalate
14	Bis(2-chloroisopropyl) ether	42	Acenaphthene	70	Chrysene
15	4-Methylphenol	43	2,4-Dinitrophenol	71	Di-n-octyl phthalate
16	N-Nitrosodi-n-propylamine	44	4-Nitrophenol	72	Benzo[b]fluoranthene
17	Hexachloroethane	45	2,4-Dinitrotoluene	73	Benzo[k]fluoranthene
18	Nitrobenzene-d ₅ (surrogate)	46	Dibenzofuran	74	Benzo[a]pyrene
19	Nitrobenzene	47	Diethyl phthalate	75	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
20	Isophorone	48	4-Chlorophenyl-phenyl ether	76	Dibenzo[a,h]anthracene
21	2-Nitrophenol	49	Fluorene	77	Benzo[g,h,i]perylene
22	2,4-Dimethylphenol	50	4-Nitroaniline	78	1,4-Dichlorobenzene-d ₄ (내부 표준물질)
23	Benzoic acid	51	4,6-Dinitro-2-methylphenol	79	Naphthalene-d ₈ (내부 표준물질)
24	Bis(2-chloroethoxy)methane	52	N-Nitrosodiphenylamine	80	Acenaphthalene-d ₁₀ (내부 표준물질)
25	2,4-Dichlorophenol	53	Azobenzene	81	Phenanthrene-d ₁₀ (내부 표준물질)
26	1,2,4-Trichlorobenzene	54	2,4,6-Tribromophenol (surrogate)	82	Chrysene-d ₁₂ (내부 표준물질)
27	Naphthalene	55	4-Bromophenyl phenyl ether	83	Perylene-d ₁₂ (내부 표준물질)
28	4-Chloroaniline	56	Hexachlorobenzene		

결과 및 토의

Agilent 7980 GC와의 등가성

Intuvo 9000 GC는 유동 경로 및 컬럼 가열 기술과 같은 많은 혁신을 적용하였을 뿐 아니라, 크로마토그래피 머무름 및 반응과 관련하여 7890 GC와 동등한 성능을 제공하도록 설계되었습니다. 이는 7890 GC의 성능을 벤치마크한 환경 시험의 SVOC 분석에서 특히 중요합니다.

첫 등가성 검증으로 표준물질로서 20ug/mL 농도의 타겟, surrogate와 40ug/mL 농도의 내부 표준물질을 준비하였습니다. 30m 길이 Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert 컬럼이 설치된 7890GC와 5977B MSD를 연동하고 30m 길이 Intuvo DB-5ms Ultra Inert 컬럼이 설치된 Intuvo 9000 GC와 5977B MSD를 연동하여 준비한 표준물질을 각각 주입하였습니다. 동일한 컬럼 온도 프로그램과 검출기 조건으로 분석하였습니다(표 2). 그림 1은 두 시스템 모두에서 얻은 표준화(normalized) 된 전체 이온 크로마토그램(total ion chromatogram)입니다. 크로마토그램은 피크 밀도가 높은 영역(12.5분과 16.5분)에서만 살짝 차이를 보여 사실상 구분이 어렵습니다.

표 2. 공통 GC/MS 파라미터

파라미터	값
주입 부피	1µL
주입구	분할/비분할 300°C 0.5분까지 펄스(pulsed) 비분할 60psi 0.5분에서 퍼지(purge) 50mL/분 세텡퍼지(septum purge) 전환 유속 모드 3mL/분
라이너	Agilent Ultra Inert splitless single taper liner with glass wool (p/n 5190-2293)
Intuvo Guard Chip (G4587-60565)	2분간 60°C, 20°C/min으로 260°C까지, 6°C/min으로 330°C까지, 1.333분(표준물질) 또는 10.333분(토양 추출물) 유지
컬럼	Agilent J&W DB-5ms과 Intuvo DB-5ms UI 30m×0.25mm, 0.5µm(p/n 122-5536UI, 7890) 및 122-5536UI-INT, Intuvo)
유량	2mL/min(일정 유량)
컬럼 온도	2분간 40°C, 20°C/min으로 260°C까지, 6°C/min으로 330°C까지, 1.333분(표준물질) 또는 10.333분(토양 추출물) 유지
이송 라인 온도	330°C
Drawout plate	6mm(추가 사항)
이온화원 온도	330°C
사중극자 온도	200°C
스캔	35~550m/z
게인 인자	1
임계값	50
A/D 시료	2

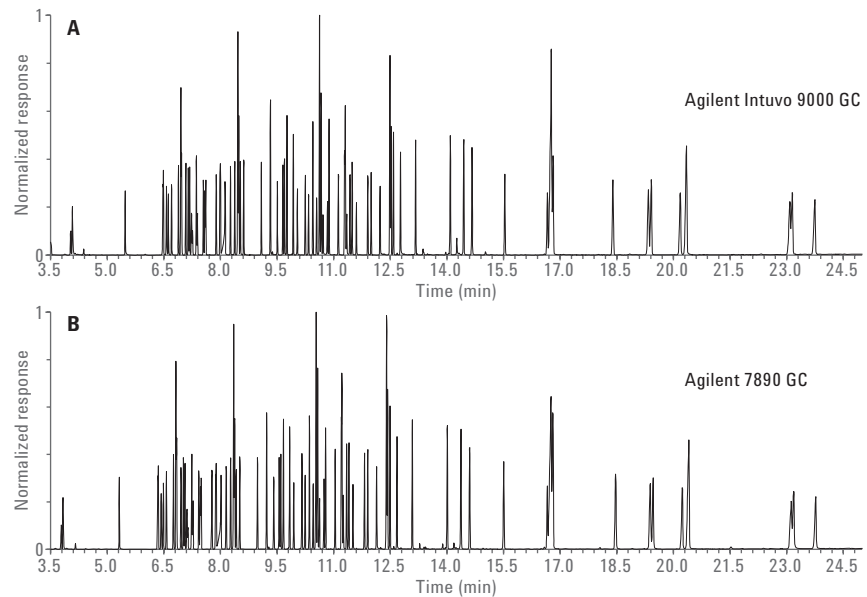


그림 1. Agilent Intuvo 9000 GC(A)와 Agilent 7890 GC(B)의 SVOC 크로마토그램 비교

머무름에 대한 보다 정량적인 비교를 위해 그림 2는 Intuvo 9000 GC 및 7890 GC에 대한 상대 머무름 시간(타겟 및 surrogate의 머무름 시간과 내부 표준물질의 비율)을 그래프로 보여줍니다. 두 기기의 결과는 거의 동일하였습니다. 두 기기 간의 상대 머무름 시간의 평균 차이는 0.0006이었습니다.

그림 2를 보면 처음과 두 번째 용리한 화합물인 N-nitrosodimethylamine과 pyridine은 상대 머무름 시간의 차이가 큰 것을 알 수 있습니다. 이것은 Intuvo Guard Chip의 가드 컬럼 부피가 작기 때문입니다. 그림 3은 7890 GC와 Intuvo 9000 GC의 N-nitrosodimethylamine과 Pyridine에 대한 축을 확장한 전체 이온 크로마토그램입니다. 예상대로, 늘어난 부피로 인해 7890 GC 대비 머무름 시간이 다소 길어진 것을 알 수 있습니다. 그러나, 피크 모양에 미치는 영향은 거의 없었습니다.

분석법 8270D는 근접하여 용리한 구조 이성질체를 별개의 분석물질로 보고하려면 두 개의 피크 간의 그 골(vally)은 이성질체의 평균 최대 높이의 50%를 초과할 수 없다고 규정합니다. 일반적으로 시스템의 이성질체 분리 능력을 측정하기 위해 Benzo[b]fluoranthene과 benzo[k]fluoranthene을 사용합니다. 그림 4는 7890 GC 및 Intuvo GC의 분리능을 보여줍니다. 두 경우 모두, 이성질체 사이의 골은 50% 미만이었습니다.

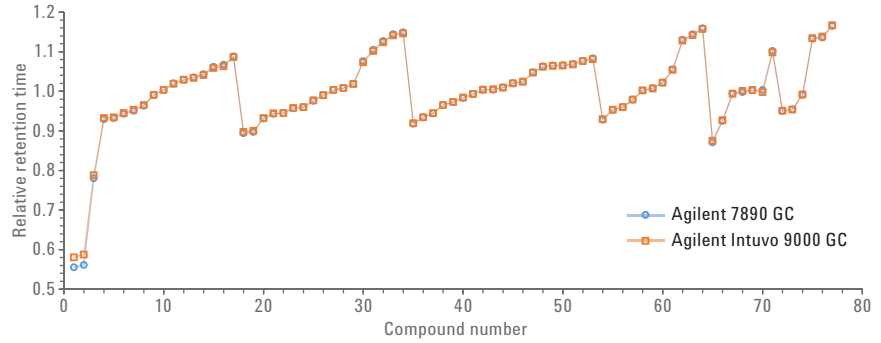


그림 2. Agilent Intuvo 9000 GC와 Agilent 7890 GC의 SVOC에 대한 상대 머무름 시간 비교

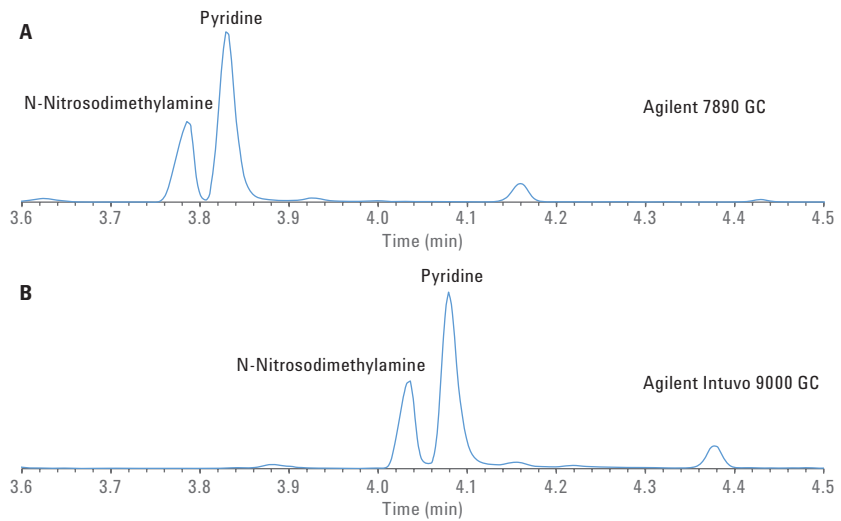


그림 3. Agilent 7890 GC(A)와 Agilent Intuvo 9000 GC(B)의 첫 번째 용리한 SVOC 비교

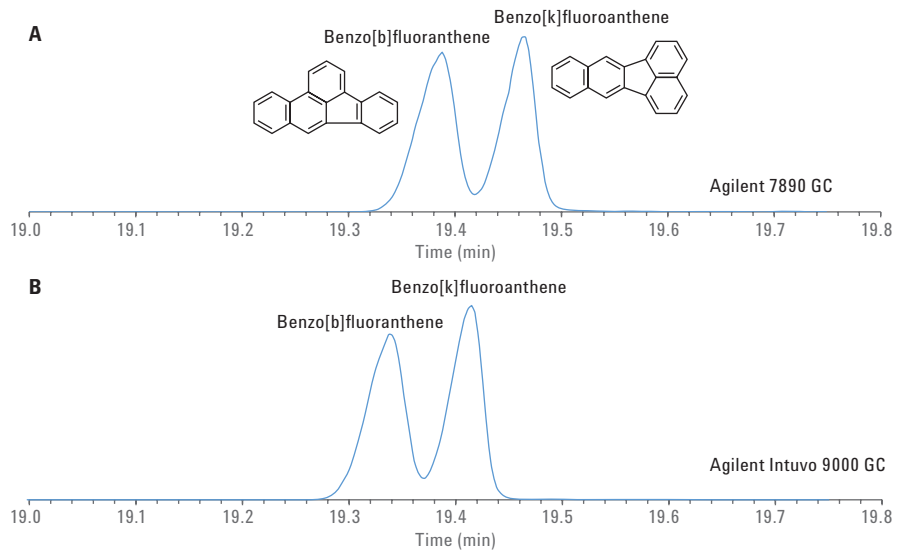


그림 4. Agilent 7890 GC(A)와 Agilent Intuvo 9000 GC(B)의 이성질체 분리능

많은 GC 분석법에서와 같이, 분석법 8270D의 정량은 내부 표준물질에 대한 상대적 반응에 기초합니다. 그림 5는 20µg/mL 표준 물질 주입에 대한 7890 GC와 Intuvo 9000 GC의 반응 인자를 비교하였습니다. 이번에도 결과가 상당히 일치했습니다. 모든 타겟 화합물에 대한 반응 인자의 평균 차이는 4.6%이었습니다.

그림 5를 보면 마지막에 용리한 polyaromatic hydrocarbons (PAHs) indeno[1,2,3-cd] pyrene, dibenzo[a,h] anthracene과 benzo[g,h,i]perylene의 상대 반응은 7890 GC 대비 Intuvo 9000 GC가 다소 높은 것을 알 수 있습니다. 이는 Intuvo 9000 GC의 유동 경로 전체에 열 프로파일 이 일정하여 더 높은 비점의 PAH가 유동 경로를 통과하고 회수율 및 피크 모양을 유지하는 것을 보여줍니다(그림 1).

분석법 8270D의 적합성

GC/MS를 이용한 SVOC 분석의 경우, 특히 데이터가 규제 보고에 사용된다면 데이터를 수집하기 전에 시스템이 정량 분석에 적합한지 검증하는 것이 가장 중요합니다. 분석법 8270D는 GC/MS의 성능 검증을 위해 튜닝 또는 제한 표준물질의 사용을 명시하고 있습니다. 표준물질은 DFTTP, 4,4'-DDT, pentachlorophenol 및 benzidine을 혼합하여 MS 튜닝과 비활성도를 시험합니다.

DFTTP는 질량 분석기의 적절한 이온화 및 검출을 검증하는 데 사용됩니다. 4,4'-DDT의 분해 산물인 4,4'-DDD 및 4,4'-DDE를 확인함으로써 시스템 비활성도를 측정합니다. Benzidine은 염기 활성성 프로브(probe)로 사용하며 pentachlorophenol은 산 활성성 프로브로 사용합니다. 분석법에서 설정한 최소 성능 기준을 충족할 수 없는 경우 시스템은 분석에 부적합한 것으로 간주합니다.

그림 6은 25 µg/mL농도의 튜닝 표준물질에 대한 크로마토그램입니다. 분석법 8270D는 50µg/mL 농도를 권장하며 감도가 높은 기기를 사용할 경우 더 낮은 농도까지 사용할 수 있다는 주의사항을 명시하고 있습니다. 이 경우 컬럼의 과부하를 피하고 피크 대칭성 측정에 영향을 주지 않도록 25µg/mL을 선택하였습니다.

테일링 인자(Tailing factor, TF)는 pentachlorophenol과 benzidine의 산/염기 활성성에 대한 결정 인자로 사용하였습니다. 분석법 8270D의 요구 사항에 준하여 추출한 정량 이온에 대해 피크 높이 10%에서 측정된 TF는 2 이하이어야 합니다. Pentachlorophenol과 benzidine의 경우 측정된 테일링 인자는 각각 1.0과 0.8이었습니다.

4,4'-DDT의 분해 백분율은 시스템 비활성도를 결정하는 데 사용하였습니다. 분석법 8270D에 따르면 4,4'-DDD와 4,4'-DDE에 대한 추출 이온의 합은 20%를 초과하지 않아야 합니다. 분해 백분율은 Intuvo 9000 GC에서 1.4%로 측정되었습니다.

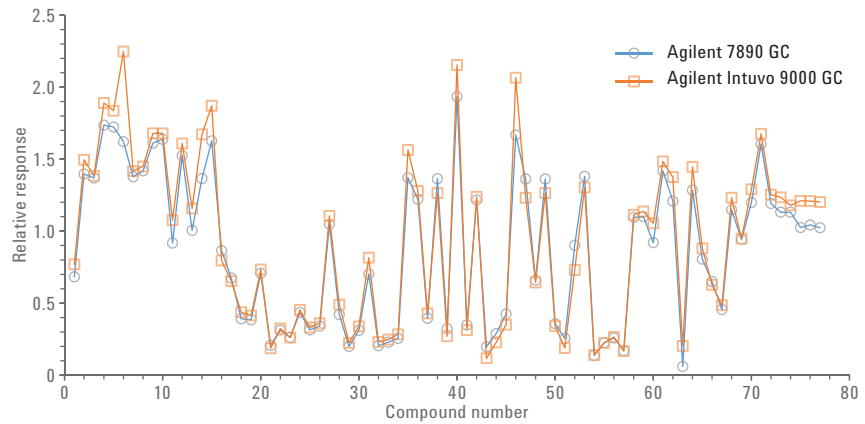


그림 5. Agilent Intuvo 9000 GC와 Agilent 7890 GC의 SVOC에 대한 상대 반응 비교

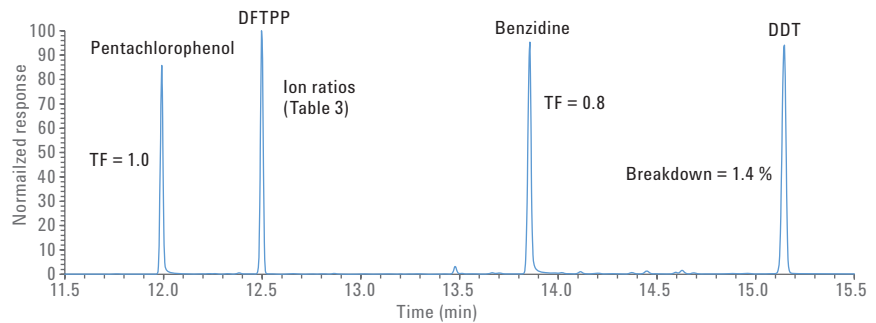


그림 6. 분석법 8270D의 튜닝 혼합물에 대한 Agilent Intuvo 9000 GC 크로마토그램

표 3에는 분석법 8270D에 명기된 비율 및 범위와 함께 측정된 DFTPP 이온 비율이 나열되어 있습니다. 측정된 모든 비율은 요구되는 한계 내에 있습니다.

Intuvo 9000 GC는 분석법 8270D에 명시된 시스템 적합성 매트릭스를 쉽게 통과하였습니다.

검교정 요구 사항

검교정은 분석법 8270D를 만족하고 유지하기 위한 아마도 가장 어려운 요구 사항일 것입니다. 타겟 목록은 다양한 산성, 염기 및 중성 분자로 구성됩니다. 선택한 분석물질의 검교정 종류 및 범위는 주로 기기의 감도와 화합물 특성에 기초합니다. 일부 화합물은 표면 활동성, 가열 조건 또는 검출 효율에 더 민감합니다. 이 때문에 여러 가지 검교정 방법을 정량에 사용할 수 있습니다.

가장 간단하면서도 널리 적용되는 검교정은 평균 반응 인자를 기준으로 합니다. 분석법에 따라, 최소 5개의 표준물질 레벨을 사용해야 하며, 반응 인자의 상대 표준 편차(RSD)는 $\pm 20\%$ 이내여야 합니다. 그림 7은 14개 검교정 레벨을 사용하여 0.1~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위에서 77개 화합물 중 57개 화합물이

%RSD를 충족하는 것을 보여줍니다(8개 검교정 레벨, 4~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위의 23번 benzoic acid 제외). 각 분석물질의 직선 범위를 정확하게 결정하기 위해 총 14개의 검교정 레벨을 사용하였습니다. 57개 화합물의 평균 RSD는 4.98%이었습니다.

표 3. DFTPP 튜닝 검사

타겟 질량	상대 질량	하한 %	상한 %	상대 존재비 %	통과/실패
51	442	10	80	31.1	통과
68	69	0	2	0	통과
70	69	0	2	0.4	통과
127	442	10	80	39.4	통과
197	442	0	2	0	통과
198	442	50	100	84	통과
199	198	5	9	6.1	통과
275	442	10	60	22.4	통과
365	198	1	100	4.2	통과
441	442	0	24	15.4	통과
442	442	100	100	100	통과
443	442	15	24	18.7	통과

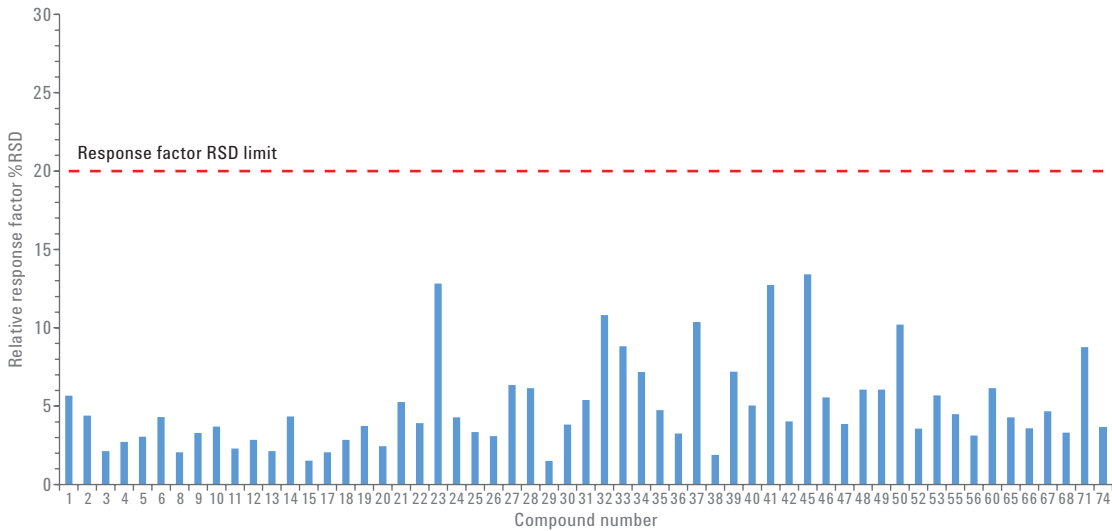


그림 7. 최대 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 검교정에 대한 평균 반응 인자의 %RSD

PAH와 같이 감도가 높은 특정 화합물은 고정상에 과부하를 주고 고농도에서는 검출기를 포화(saturate)시키는 경향이 있습니다. 이 경우, 평균 반응 인자를 이용하여 검교정 기준을 만족하기 위해 검교정 상한 값을 50µg/mL로 낮추었습니다. 그림 8은 12개 검교정 레벨을 사용하여 0.1~50 µg/mL 범위에서 77개 화합물 중 14개 화합물의 %RSD를 나타냅니다(10개 검교정 레벨, 0.8~50µg/mL 범위의 69번 benz[a]anthracene 제외). 14개 화합물의 평균 RSD는 4.10%이었습니다.

반응성이 크거나 불안정한 일부 화합물은 농도 함수에 따라 달라지는 반응 인자를 가지는 경향이 있습니다. 이러한 분석물질의 경우, 분석법 8270D는 검교정의 곡선 맞춤(curve fitting)을 허용합니다. 분석법은 상관 계수(R)가 0.99보다 커야 하며, 최저 표준물질의 연산 농도가 실제 농도의 ±30% 이내여야 한다고 규정하고 있습니다. 표 4는 1/x 무게 인자로 무게 선형 최소 제곱 회귀(weighted linear least squares regression)를 사용하여 77개 화합물 중 나머지 6개 화합물에 대한 검교정 결과입니다. 모든 경우, 명시된 검교정 기준을 충족하였습니다. 검교정 범위는 선형 모델을 사용하여 검교정 기준을 충족하면서 가장 넓은 동적 범위 얻을 수 있도록 선택하였습니다. 동적 범위(dynamic range)가 좁아지거나 더 높은 차원의 검교정 모델을 사용할 경우, 최저 농도 레벨 표준물질의 편차 백분율은 0에 가까울 것입니다.

매질 연구

Intuvo 9000 GC의 내구성 측정을 위해 매질 주입 및 성능 확인을 반복 수행하였습니다. 일반적으로, 환경 시험 실험실은 정기적인 예방 점검(preventative maintenance, 예: Liner 교체, 컬럼 끝단 자름)을 시행합니다. 이는 컬럼 및 소스 오염을 방지하여 장기간 시스템 적합성 및 검교정 무결성을 유지하기 위해 시행합니다.

그러나, 본 연구는 적합성이나 검교정 실패가 발생할 때까지 매질 시료를 주입한 후 교정 유지보수를 통해 기존 성능을 회복하는

시험 전략을 사용하였습니다. 그림 9는 시험 계획에 대한 흐름도입니다.

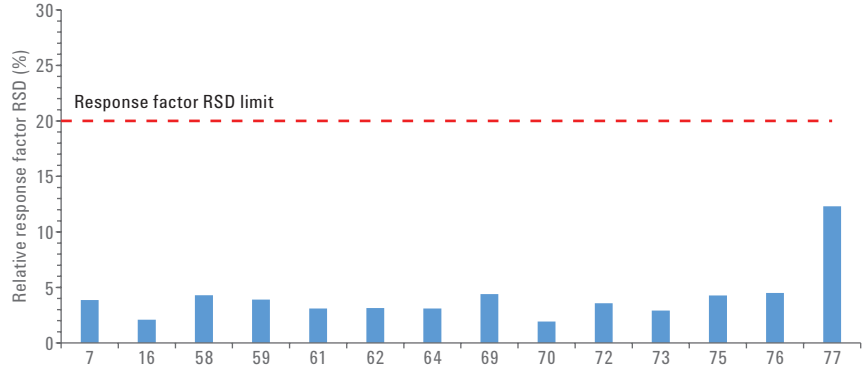


그림 8. 최대 50 µg/mL 검량에 대한 평균 반응 인자의 %RSD

표 4. 무게 최소 제곱 회귀(weighted least squares regression)를 이용한 검교정 결과

화합물 번호	화합물	R ²	검교정 범위 (µg/mL)	최저 레벨 표준물질의 차이 백분율 (±30% 필수)
43	2,4-Dinitrophenol	0.9984	1.6-100	23.9
44	4-Nitrophenol	0.9994	0.8-100	22.9
51	4,6-Dinitro-2-methylphenol	0.9991	0.8-100	-1.3
54	2,4,6-Tribromophenol	0.9997	0.8-100	12.4
57	Pentachlorophenol	0.9992	0.8-100	23.4
63	Benzidine	0.9966	4-100	16.5

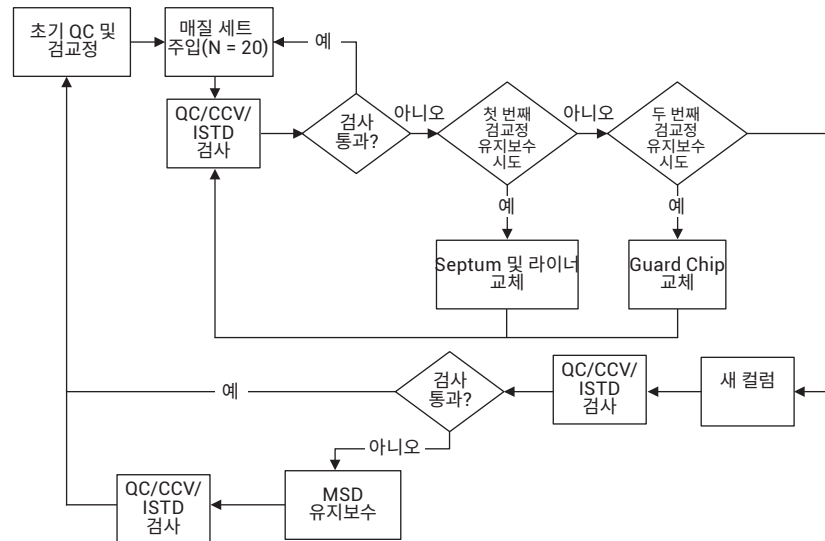


그림 9. 매질 연구 시험 계획

본 시험 연구는 20회 매질 주입 사이의 성능 확인으로 제한하였습니다. 성능 확인은 분석법 8270D에 열거된 사양과 관련된 세 가지 측정법이 있습니다.

- **QC:** 정확한 DFTPP 튜닝 비율, 2 미만의 benzidine과 pentchlorphenol의 테일링 인자 및 20% 미만의 4,4'-DDT 분해 백분율
- **CCV:** 중간점 검교정 drift가 타겟 화합물의 10% 이상일 경우 $\pm 20\%$ 이내여야 함
- **ISTD:** 내부 표준물질 피크 면적 drift가 $\pm 50\%$ 이내인지 면적 검증

연구를 시작하기 위해, 시스템은 표 1에 나열된 화합물과 표 2에 나열된 분석법 8270D의 파라미터로 검교정하였습니다. 매질 시료는 ESC Lab Sciences (Mt. Juliet, TN)가 공급했으며 dichloromethane으로 추출한 후 다양한 토양 시료와 혼합하였습니다. 합성 추출물은 실험실에서 쉽게 볼 수 있는 가장 무거운 매질 시료를 대표하였습니다. 그림 10은 추출물이 불투명하고 상당한 매질 잔여물을 포함하고 있음을 보여줍니다.



그림 10. Dichloromethane 토양 추출물

연구 결과

QC 결과

연구를 진행하는 동안, 총 680회 매질을 주입하였습니다. 각 20회 시료 주입 후의 매질 부하(load)는 4,4'-DDT를 완전히 분해하기에 충분하였습니다. 시험 프로토콜에 따라, 라이너와 Septum을 교체하고, 시스템을 다시 시험하였습니다. 라이너 교체 후 분해 백분율이 20% 미만으로 감소하였습니다(그림 11).

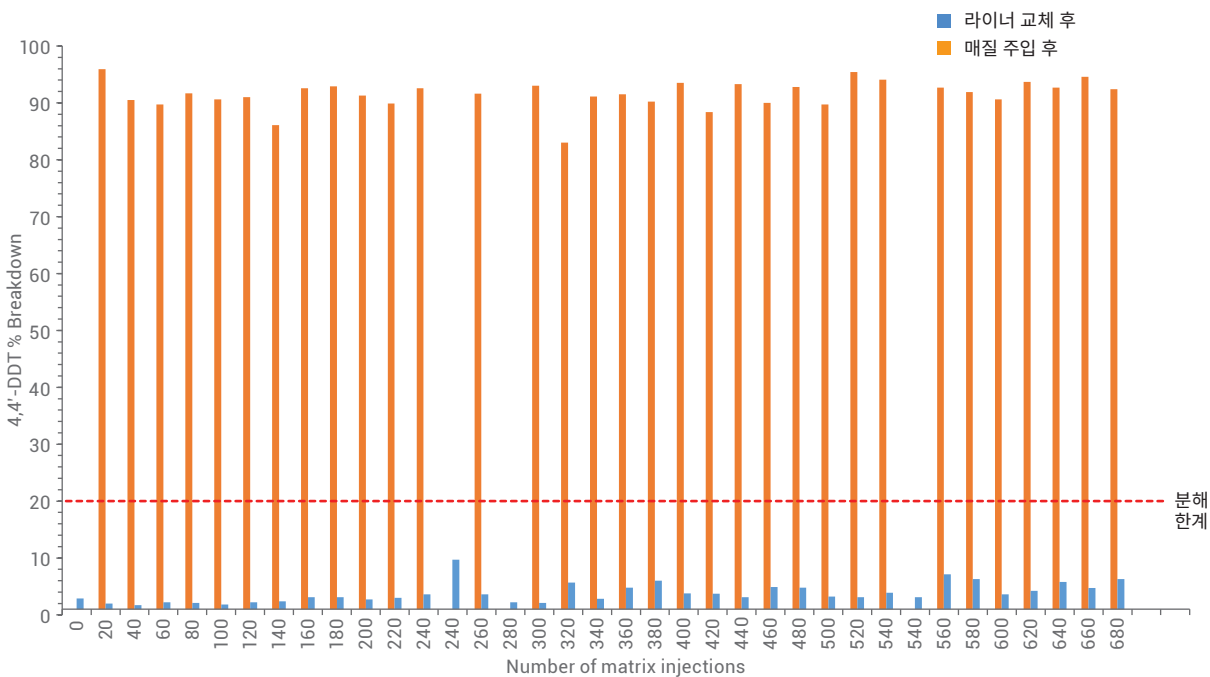


그림 11. 라이너 교체(파란색) 후와 매질 주입(주황색) 후 DDT 분해 및 회수

그림 12는 토양 추출물을 20회 주입한 후의 라이너(liner)를 보여줍니다. 유리솜에 토양 잔여물 층이 침전된 것을 명확하게 확인할 수 있습니다. 라이너 교체 후 분해 백분율이 20% 미만으로 회복됨에 따라, 이 잔여물이 4,4'-DDT 분해의 원인일 수도 있겠습니다. 유리솜 충전은 미립자 오염으로부터 시스템을 보호하기에 충분하였습니다.

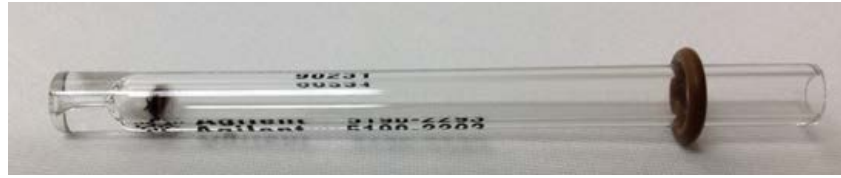


그림 12. 20회 매질 주입 후 유리솜 충전 라이너

QC 시료는 4,4'-DDT 외에도 pentachlorophenol과 benzidine을 포함합니다. 그림 13은 라이너 교체 후 측정된 benzidine 및 pentachlorophenol의 테일링 인자입니다. 180~240회 매질 주입으로, benzidine 테일링 인자는 1.0에서 1.8로 한계 값인 2에 근접하게 증가하였습니다. 라이너 교체만으로 테일링 인자를 낮출 수는 없었습니다. 연구 프로토콜에 따라, Intuvo Guard Chip을 교체하고, 시스템을 다시 시험하자, benzidine의 테일링 인자가 1.2로 낮아졌습니다. 520회 주입 후, benzidine의 테일링 인자가 1.7로 증가하였습니다. 이 경우, 라이너 교체만으로도 테일링 인자를 1까지 낮출 수 있었습니다.

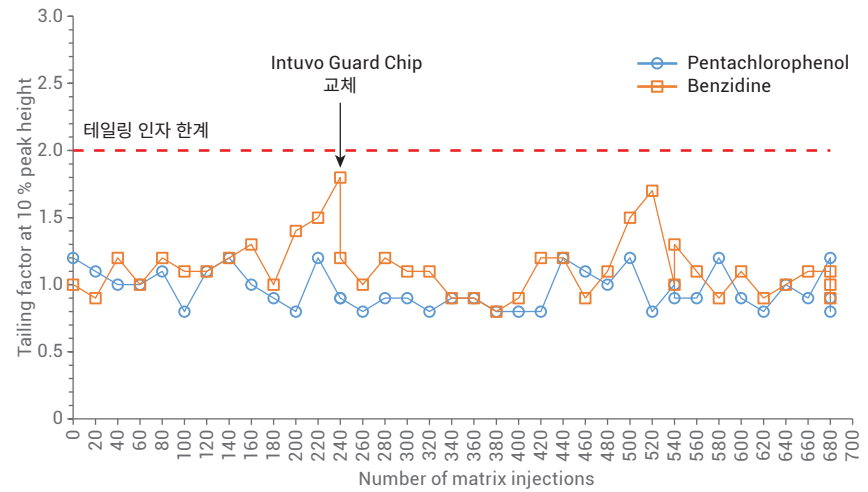


그림 13. 라이너 교체 후 pentachlorophenol 및 benzidine의 테일링 인자 측정

CCV 결과

분석법 8270D에 따르면 12시간마다 검교정 범위의 중간 지점에서 표준물질을 주입하여 검교정을 검증해야 합니다. 곡선(curve)을 검증하려면 연산 농도가 실제 농도의 $\pm 20\%$ 이내여야 합니다. 화합물 중 20% 이상이 $\pm 20\%$ 의 검교정 확인을 실패(fail)한 경우, 시스템은 부적합한 것으로 간주되며 시정 조치를 취해야 합니다. 본 연구에서는 시정 조치 한도가 77개 타겟과 surrogate에 대한 10% 실패율(즉, 7개 화합물 CCV 실패)로 보다 엄격하게 설정하였습니다. 그림 14는 CCV 결과입니다. 20회 매질 주입 후 마다, 검교정에 실패한 화합물의 수가 10% 한도를 초과합니다. 라이너를 교체한 후에는 검교정에 실패한 화합물의 수가 10% 미만으로 줄어들었습니다.

그림 14는 benzidine 테일링 인자에 의한 240회 매질 주입 후 Intuvo Guard Chip 교체 결과를 보여줍니다(그림 13). 그림 14에서 볼 수 있듯이, hexachlorocyclopentadiene이라는 한 화합물은 Intuvo Guard Chip 교체 후에도 CCV 검사에서 실패하였습니다. 오류 백분율은 -31.3%에서 -26.7%로 감소하였지만, Intuvo Guard Chip

교체만으로는 오류 백분율을 20% 미만으로 줄일 수는 없었습니다. 매질에 대한 이 화합물의 감도는 Intuvo Guard Chip 교체 주기를 결정하는 지표로 사용할 수 있습니다. 그림 15는 매질 주입 횟수의 함수로서 hexachlorocyclopentadiene에 대한 CCV 검사 도표를 보여줍니다.

이 데이터에 따르면, 60회 매질 주입 후 1회의 Intuvo Guard Chip 교체를 예방 점검 주기로 추정할 수 있습니다. 추출물이 상당한 매질 잔여물을 포함하고 있다는 점을 고려할 때, 이 Intuvo Guard Chip 교체 주기가 대부분의 토양 매질에 충분할 것으로 추정할 수 있습니다.

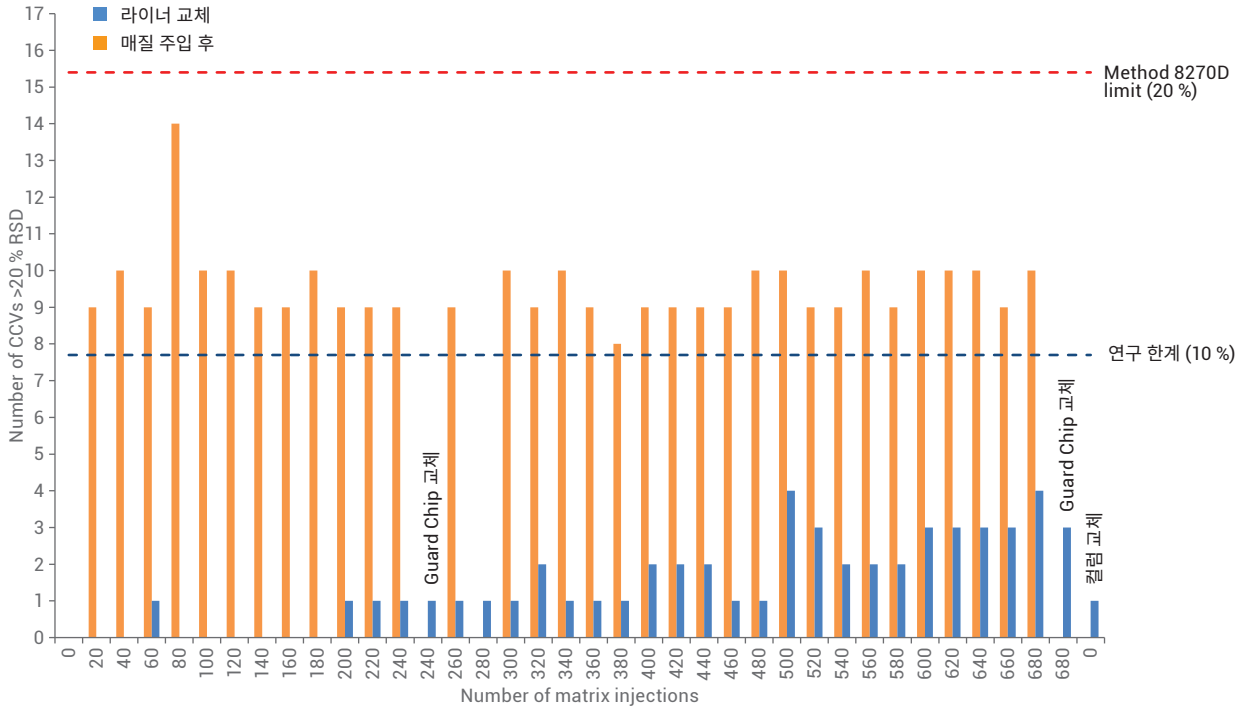


그림 14. 라이너 교체 후(파란색) 및 매질 주입(주황색) 후 CCV 실패 횟수

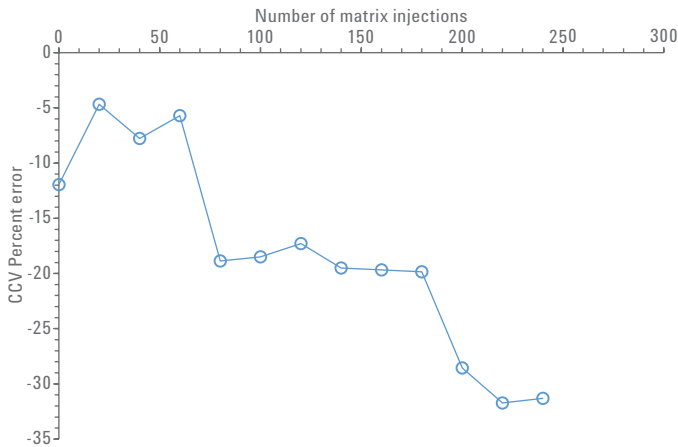


그림 15. Hexachlorocyclopentadiene에 대한 CCV 검사 오류 백분율

무거운 매질 부하로 인한 시스템 오염 수준을 측정하기 위해 매질 주입을 계속하였습니다. 680회 주입으로 10% 임계 값에 도달하지는 않았지만 연구는 종료하였습니다. 그림 14는 680회 주입 후 liner를 교체한 결과, 10개의 CCV 실패가 4개로 크게 감소하였음을 보여줍니다. Intuvo Guard Chip 교체로 CCV 실패가 4개에서 3개로 추가 감소하였습니다. 컬럼 교체로 시스템을 완전히 회복하였습니다. 컬럼 교체 후 유일하게 실패인 화합물은 초기 검교정에서 큰 반응을 보인 benzidine뿐이었습니다 (그림 16). 이는 CCV 실패 원인은 컬럼 뿐이며 유동 경로 또는 이온화원과는 관계가 없음을 나타냅니다.

ISTD 결과

분석법 8270D는 내부 표준물질의 면적 변화가 인자 2를 초과하지 않아야 한다고 요구합니다. 인자 2를 초과할 경우, 시스템은 분석에 적합하지 않으므로 시정 조치를 취해야 합니다. 일반적으로 내부 표준물질의 반응 손실은 이온화원 오염의 결과입니다. 그림 17은 라이너를 교체한 후 680회 주입에서 내부 표준물질의 표준화(normalized)된 영역을 보여줍니다. 연구를 진행하는 동안, 내부 면적은 명시된 범위 내에 있었습니다.

Agilent 7890A GC와의 비교

참고로, 7890A GC와 5977 MSD를 연동하고 그림 9의 프로토콜을 사용하여 세 가지 유사한 매질 연구를 수행했습니다. 결과는 표 5와 같습니다. 흥미롭게도, 5977 MSD와 연동한 7890A GC의 동작은 Intuvo 9000 GC와 상당히 다르게 나타났습니다.

1번과 3번 컬럼의 경우, 50% 이하로 떨어진 ISTD 반응(이온화원 세척으로 복원)과 10% 이상 실패한 CCV 검사(주입구 유지 보수 또는 컬럼 끝단 자름으로도 회복 안됨)로

인한 실패 메커니즘입니다. 2번 컬럼의 경우, CCV 검사 10% 이상 실패의 결과가 실패 메커니즘입니다.

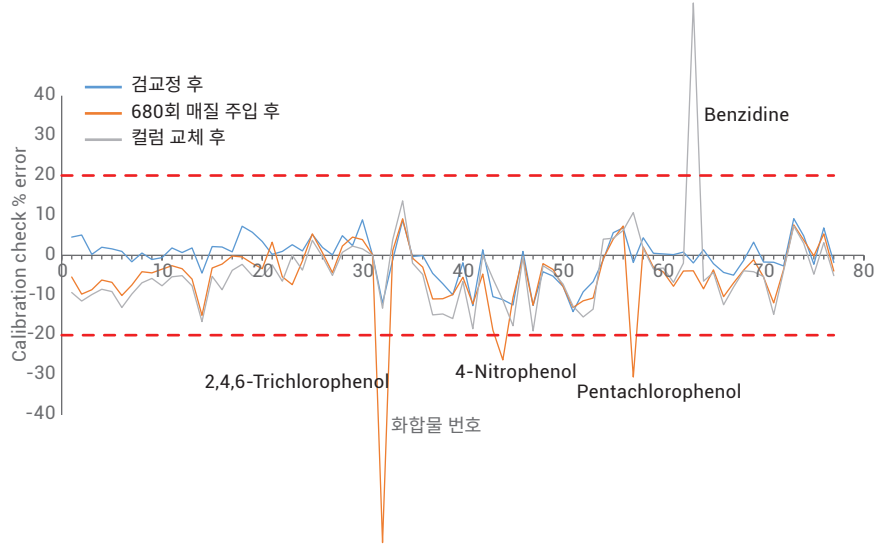


그림 16. 초기 검교정 후, 680회 매질 주입 후 그리고 컬럼 교체 후 검교정 확인

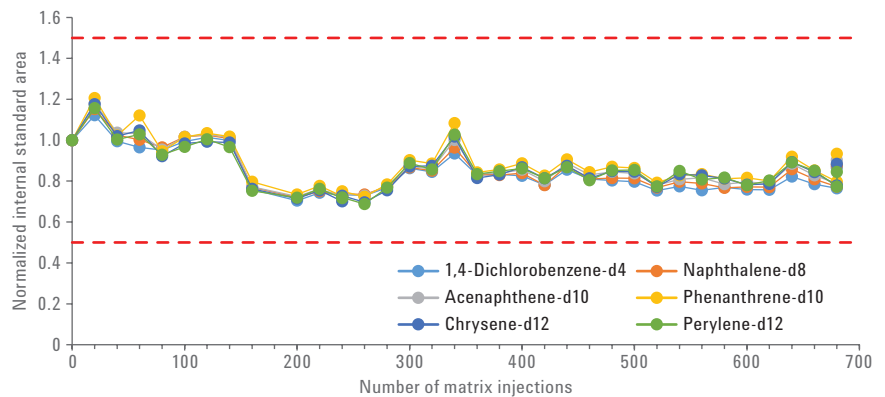


그림 17. 680회 매질 주입에 대한 내부 표준물질 피크 면적 표준화

표 5. Agilent 5977 MSD 연구와 연동한 Agilent 7890A GC의 결과

컬럼 번호	라이너 및 septa 교체 횟수	주입구 씌(seal) 교체 횟수	컬럼 끝단 자름 횟수 (각각 30.5cm)	총 매질 주입 횟수
1	12	2	6	240
2	4	2	5	80
3	6	3	4	120

Intuvo 9000 GC 대비 7890 GC 유지보수의 또 다른 차이점은 7890 GC 컬럼 끝단 자름 대비 Intuvo 9000 GC의 Intuvo Guard Chip이 보다 빠르고 보다 확실하게 교체할 수 있다는 것입니다. 또한 7890 GC의 컬럼 끝단 자름은 컬럼의 충분한 길이를 제거한 후 머무름 시간을 재조정해야 합니다. Intuvo Guard Chip 교체는 이러한 번거로움이 없었습니다. 그림 18은 Intuvo 9000 GC의 Intuvo Guard Chip 교체 후와 7890 GC의 컬럼 끝단 30.5cm를 자른 후의 머무름 시간 변화 비교입니다. Intuvo 9000 GC의 Intuvo Guard Chip을 교체한 후에도 오버레이가 거의 동일한 반면, 7890 GC에서는 컬럼 끝단 자름을 한 후 머무름 시간의 변화를 명확하게 확인할 수 있습니다.

결론

본 연구는 SVOC 분석에 대한 Agilent Intuvo 9000 GC의 적합성을 보여줍니다. Intuvo 9000 GC는 USEPA 분석법 8270D에 명시된 성능 요구 사항을 쉽게 충족할 수 있습니다. Agilent 7890 GC와 비교하여 Intuvo 9000 GC는 상대 머무름 시간 및 상대 반응에서 동등한 결과를 제공했습니다. 또한, 토양 추출물의 반복 주입은 심각한 매질 문제에 대한 Intuvo 9000 GC의 회복력을 입증하였으며 7890 GC에 비해 유지보수가 더욱 간편하였습니다. Intuvo Guard Chip 교체는 컬럼 끝단 자름보다 유지 보수가 간편했으며, 머무름 시간 조정이 필요 없었습니다.

감사의 글

이번 연구에 큰 도움을 준 John Romesburg 교수와 매질 추출물을 기증한 ESC Lab Sciences, 환경 분석에 대한 전문 지식을 제공한 Michael Szelewski 씨에게 감사드립니다.

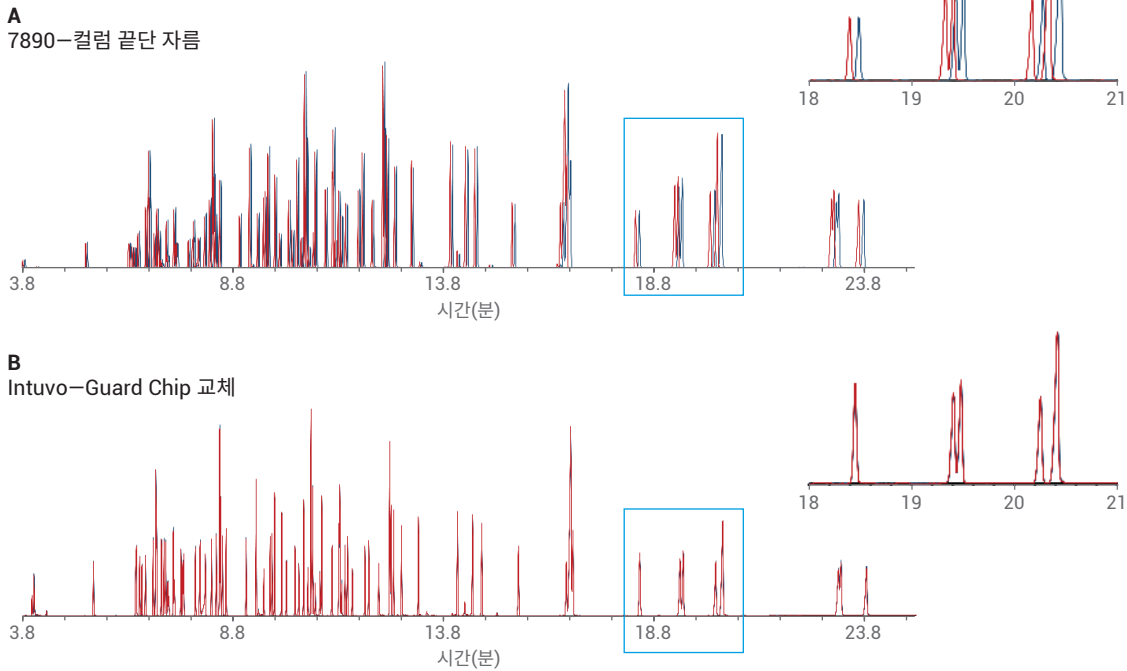


그림 18. Intuvo 9000의 Guard Chip 교체와 7890 컬럼 끝단 자름 비교

참고문헌

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies Based on Gas Chromatography-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry*; Ferrer, I.; Thurman, M. Eds.; Elsevier Oxford, 2013; Vol. 61, 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**.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2016, 2018
2018년 8월 30일, 한국에서 인쇄
5991-7256KO

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