

## 수소 운반 가스와 GC/MS/MS를 이용한 색소 함유 식품 내 농약 분석



### 저자

Anastasia A. Andrianova,  
Bruce D. Quimby,  
Limian Zhao  
Agilent Technologies, Inc.

### 개요

본 응용 자료에서는 최대 잔류 허용 기준(MRL)을 충족하는 감도를 유지하는 가운데 수소를 운반 기체로 이용하여 기체 크로마토그래피/triple quadrupole 질량 분석법(GC/TQ)으로 농약을 분석하는 방법을 설명합니다. 본 연구에서는 권장되는 컬럼 구성과 최적 주입 조건을 고찰하고 수소 운반 기체와 함께 사용하도록 개발된 질량 분석기(MS) 전자 이온화(EI) 소스 하드웨어를 선택하는 방법도 설명합니다. 본 연구에서는 20m x 20m (0.18mm x 0.18µm) Agilent HP-5ms UI 중간 컬럼 백플러시 구성을 적용하여 헬륨과 동일한 머무름 시간을 유지할 수 있어 분석법 변환과 관련된 시간을 절약할 수 있었습니다. 수소를 사용한 최적의 조건에서 달성한 크로마토그래피 분리능은 헬륨을 사용했을 때의 분리능을 능가했습니다. 최적화된 주입 조건으로는 용매 배출 모드, 2mm 딥플 라이너, 분석물 보호제 사용 등이 있었습니다. 일반적으로 헬륨과 함께 사용되는 주입 조건으로 수소 운반 가스를 사용할 때와 비교하여 최적화된 조건을 사용할 때 수소에 대한 분석 물질 반응이 평균 10배 향상되었습니다. Agilent HydroInert와 Agilent High Efficiency Source(HES) 모두 수소와 헬륨에서 거의 동일한 스펙트럼이 관찰되었습니다. 그 결과 헬륨과 동일한 다중 반응 모니터링(MRM) 전이 및 충돌 에너지를 사용할 수 있었습니다. 동일한 MRM, 충돌 에너지 및 머무름 시간을 사용할 수 있어 헬륨에서 수소로의 전환이 크게 간소화되었습니다.

이 분석법을 통해 HydroInert 및 HES 소스를 모두 사용하여 색소가 함유된 시금치 매트릭스에서 203개 표적 농약의 90% 이상을 기본 MRL인 10ppb 이하로 정량할 수 있었습니다. 수소를 이용한 분석에서 가장 큰 장애물로 꼽히는, 수소와 반응하기 쉬운 화합물에 대한 분석법 검출 한계(MDL)는 ppb 미만 범위였으며, HES는 감도 향상과 MDL 저하를 실현했습니다. 검량 성능은 광범위한 농도에 걸쳐 SANTE/11312/2021 지침을 충족하는 것으로 입증되었습니다. 203개 표적물질 중 94% 이상의 상대 표준 오차(RSE)는 20% 미만이었습니다. Tecnazene과 같이 수소와 반응하기 쉬운 화합물도 HydroInert 및 HES 소스를 사용하면 각각 0.5~5,000ppb 및 0.1~1,000ppb 범위에서 정확하게 정량할 수 있습니다. 마지막으로, simultaneous dynamic MRM과 전체 스캔 데이터 수집 모드를 실시하여 정확하게 정량하고 화합물을 안정적으로 확인했습니다. 확인은 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent 8890/7000E 및 Agilent 8890/7010C GC/TQ 시스템과의 스펙트럼 매칭을 기반으로 하였습니다.

## 서론

최근 몇 년간 반복되는 헬륨 부족과 가격 상승으로 인해 GC/MS 분석에 수소 운반 가스를 적용하는 사례가 증가하고 있습니다. 헬륨은 GC/MS에 대하여 최적의 운반 가스지만, 수소가 좋은 대안으로 부상했습니다. 분석법을 변환하기 위해 적절한 조치를 취하기만 하면 수소는 크로마토그래피 성능을 높입니다.<sup>1,2</sup> 또한 수소는 재생 가능하고 비용 대비 효율도 좋아 실험실의 지속가능성을 실현할 수 있는 존재이기도 합니다. 그러나 헬륨과 달리 수소는 화학적으로 비활성이 아닙니다. 이 같은 비활성 부족은 문제의 소지가 있습니다. 수소가 표적 분석물질이나 매트릭스 구성요소 또는 용매와 반응할 가능성이 있기 때문입니다. 반응이 일어나면 화합물 분해, 피크 테일링과 같은 크로마토그래피 문제, 질량 스펙트럼의 왜곡된 이온 비율, 라이브러리 매칭 성능 감소, 감도 저하로 이어질 수도 있습니다. 따라서 헬륨에서 수소 운반 가스로 전환하려면 상당한 주의가 필요합니다. **EI GC/MS 기기의 운반 가스를 헬륨에서 수소로 전환하는 안내서**<sup>1</sup>에 헬륨에서 수소 운반 가스로 분석법을 전환하는 방법이 자세히 나와 있습니다. 이 사용자 안내서에는 수소 운반 가스로 성공적으로 전환하는데 필요한 수소 안전에 대한 고려 사항과 절차가 간략히 설명되어 있습니다.

HydroInert 소스 도입 이후, 수소 운반 가스를 이용하는 응용 분야가 여럿 성공적으로 구현했습니다. GC/MS<sup>3</sup> 및 GC/MS/MS<sup>4</sup>를 사용한 준휘발성 유기 화합물, 휘발성 유기 화합물<sup>5</sup>의 분석, GC/MS<sup>6</sup> 및 GC/MS/MS<sup>7</sup>를 사용한 환경 시료의 다환 방향족 탄화수소(PAH) 분석, GC/MS<sup>8</sup>를 사용한 영아용 조제분유 내 PAH 분석, 풍미 및 향 GC/MS 분석<sup>9</sup>, EPA TO-15 분석 등이 대표적입니다.<sup>10</sup> 농약 분석은 헬륨을 운반 가스로 사용하는 경우에도 농약이 다양하고 불안정한데다 매트릭스도 복잡해 여러 모로 쉽지 않은 않습니다. 헬륨 운반 가스를 사용하는 농약 시료 전처리와 GC/MS/MS 분석 방법은 이전 연구에서 설명한 바 있습니다.<sup>11</sup> 본 응용 자료에서는 수소 운반 가스를 사용하여 농약을 분석하면서 성능 저하 없는 고품질 결과를 확보하는 방법을 설명합니다. 식품에서 수소를 사용하여 농약을 분석할 때 필요한 요소는 다음과 같습니다.

- 효과적인 시료 추출 및 매트릭스 클린업(예: QuEChERS 추출 후 Agilent Captiva enhanced matrix removal(EMR) 패스스루 클린업)
- 2mm 딥플 라이너와 온도 프로그래밍이 가능한 멀티모드 주입구(MMI)를 사용한 용매 배출 모드
- 분석물 보호제 사용
- 헬륨 분석법과 동일한 고정상 비율을 가진 Minibore 컬럼(20m × 20m, 0.18mm × 0.18μm)
- 중간 컬럼 백플러시
- 분석법 변환 및 머무름 시간 고정 기술
- 수소와의 소스 반응성이 감소되거나 제거된 EI 소스

이 연구의 새로움에는 표준 Inert Plus Extractor EI 소스, 수소 운반 가스를 사용한 농약 분석용 HydroInert 소스 및 HES를 포함한 여러 EI 소스의 평가를 수반합니다. **Agilent 8890/7000E**와 **Agilent 8890/7010C** 가스 크로마토그래피/triple quadrupole 질량 분석법(GC/TQ) 시스템은 모두 수소 운반 가스로 분석 요구사항을 충족하기에 좋은 제품입니다.

이 분석법을 시금치 QuEChERS 추출물에 든 203개 GC 처리 가능 농약 분석에 적용하여 분석법 감도를 입증했습니다. 달성한 감도는 MRL에서 농약을 정량하기에 충분했습니다. 검량 성능은 최대 4 자릿수의 농도 범위에서 SANTE 11312/2021 지침을 충족하면서 입증되었습니다.<sup>12</sup> 스펙트럼 deconvolution 및 스펙트럼 라이브러리에 대한 검색을 통한 화합물 스크리닝을 위해 동시 다이내믹 다중 반응 모니터링(dMRM) 및 스캔(dMRM/scan) 데이터 수집 모드를 실시하였으며, 정확한 정량을 위해 dMRM 데이터를 적용하였습니다. HydroInert 및 HES 소스와의 소스 내 수소 반응이 감소하거나 사라져 라이브러리 매치 스코어와 비표적 화합물의 신원 확인이 크게 개선되었습니다.

## 실험

### GC/TQ 분석

8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 시스템(그림 1A)을 사용했고 수소 운반 가스로 최고의 성능을 발휘하도록 구성하였습니다. GC는 Agilent 7693A 자동 액체 샘플러(ALS) 및 150-포지션 트레이, 용매 배출 모드에서 작동하는 MMI, 동일한 20m 컬럼(0.18mm × 0.18µm) 둘 사이에 설치된 Agilent purged Ultimate union(PUU)에서 제공하는 중간 컬럼 백플러시 기능, 8890 GC 기체역학 스위칭 기기(PSD) 모듈로 구성하였습니다(그림 1B). 백플러시 기능은 없지만 20m 컬럼 두 개 대신 40m 컬럼을 사용할 수 있습니다. 옵션으로 제공되는 3mm 및 6mm 렌즈를 비롯해 몇 가지 티 소스 구성은 7000E GC/TQ를 이용해 평가하였습니다. 7000E GC/TQ의 최상의 성능은 기본 9mm 렌즈와 함께 HydroInert 소스를 사용할 때 달성되었습니다. 7010C GC/TQ는 표준 HES를 사용할 때 수소 운반 가스를 통해 탁월한 성능을 발휘했습니다. 헬륨에서 수소로의 전환 안내서<sup>1</sup>에 설명된 헬륨에서 수소 운반 가스로 GC/TQ를 전환할 때 모범 사례를 준수하여 안전하고 성공적으로 전환하였습니다. 기기 작동 파라미터는 표 1과 같습니다.

분석법 변환 소프트웨어를 사용하면 사용자가 현재 GC 분석법을 다른 GC 컬럼 구성 및/또는 운반 가스로 복사하면서 상대적 머무름 순서, 즉 피크 용리가 동일한 순서로 유지할 수 있습니다.<sup>13,14</sup> 애질런트 GC 계산기 및 분석법 번역 소프트웨어 페이지에서 다운로드 가능한 GC 도구 중에서 사용할 수 있습니다.<sup>15</sup> 이 연구에서는 분석법 변환 기법을 사용하여 20m × 20m 컬럼 구성에 대해 대략적인 수소 운반 가스 유속을 측정했습니다. 이 분석법 변환은 헬륨 운반 가스를 사용하는 기존 15m × 15m 분석법과 명목상 동일한 머무름 시간, 즉 1의 속도 향상을 얻기 위해 사용하였습니다. 이 유속은 컬럼 1과 컬럼 2의 경우 각각 1 및 1.2mL/분이었습니다. 다음으로 chlorpyrifos methyl에 대한 머무름 시간을 9.143분으로 고정하여 다른 응용 자료<sup>11</sup> 및 GC/MS/MS 잔류 농약 분석 참조 안내서에 설명된 수소와 기존 20분 헬륨 분석법 간의 머무름 시간을 정확하게 일치시켰습니다.<sup>16</sup> Chlorpyrifos methyl은 일반적으로 분석적 어려움이 없고, 농약 크로마토그래피 범위의 중간에서 용리되며, 농약 데이터 프로그램 실험실에서 사용되는 GC로 분석이 가능한 농약의 공정 제어 화합물로 일반적으로 사용되기 때문에 머무름 시간 고정 화합물로 선택됩니다.<sup>16</sup> 머무름 시간 고정은 새로운 컬럼 또는 기기가 이 연구에 사용된 MRM 데이터베이스를 포함한 데이터베이스에 제공된 머무름 시간 또는 기존 분석법과 정확하게 일치하는 머무름 시간을 갖도록 하는 기술로, 이 기술을 이용하면 한 기기에서 다른 기기로, 그리고 전 세계 Agilent GC/MS 및 GC/MS/MS 기기 간에 분석법을 쉽게 복사할 수 있습니다.

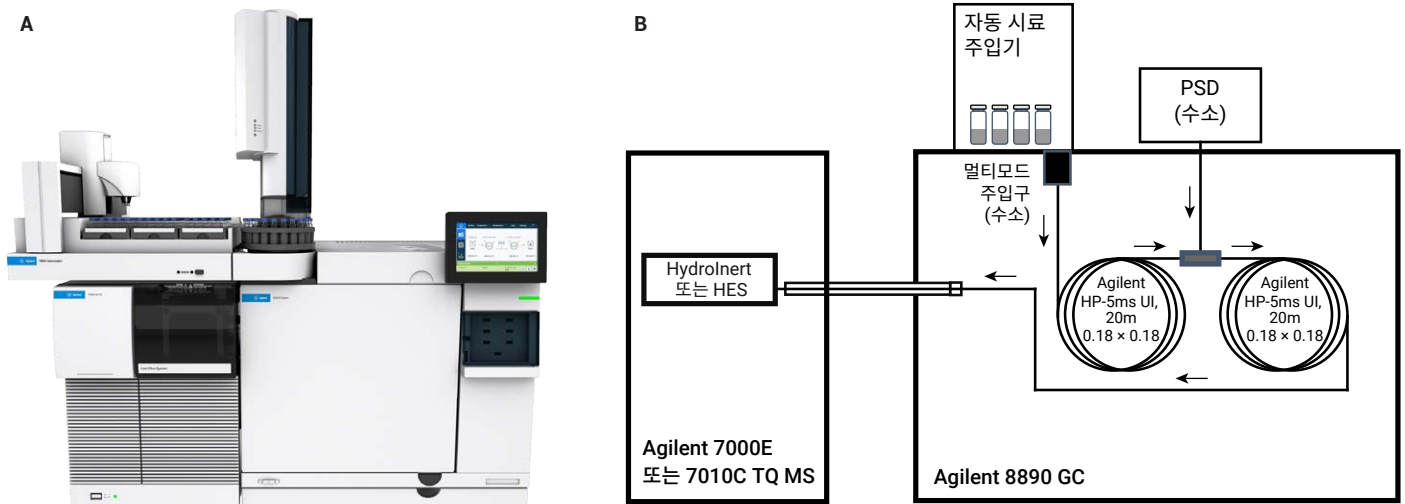


그림 1. Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 시스템(A) 및 시스템 구성(B).

표 1. Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C 가스 크로마토그래피 및 수소 운반 가스를 이용한 농약 분석 시 질량 분석기 조건.

GC		컬럼 2	
모델	빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이가 특징인 Agilent 8890	유형	Agilent HP-5ms UI(p/n 19091S-577UI)
주입구	멀티모드 주입구(MMI)	길이	20m
모드	용매 배출	직경	0.18mm
분할 배출구 퍼지 유속	2.56분에서 60mL/분	필름 두께	0.18µm
셉텀 퍼지 유속	3mL/분	제어 모드	일정 유속
배기 유속	100mL/분	유속	1.2mL/분(머무름 시간 고정 전 공칭)
배기 압력	0.06분까지 5psi	주입구 연결	PSD(PUU)
셉텀 퍼지 유속 모드	전환됨	배출구 연결	MSD
극저온	켜짐(공기)	분석 후 유속 (백플러시 지속 시간)	6.406mL/분
극저온 사용 온도	200°C	<b>MSD</b>	
주입 부피	2.0µL	모델	Agilent 7000E 또는 7010C
L1 에어 캡	0.2µL	소스	HydroInert(G7006-67930) 또는 HES
가스 절약 기능	꺼짐	진공 펌프	고성능 터보
주입구 온도	60°C에서 0.06분, 600°C/분의 속도로 280°C까지	튠 파일	Atunes.eiex.jtune.xml 또는 Atunes.eihs.jtune.xml
분석 후 주입구 온도	310°C	용매 지연	3.75분
분석 후 총 유속	25mL/분	사중극자 온도 (MS1 및 MS2)	150°C
운반 가스	수소	소스 온도	280°C
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 2mm dimpled liner	모드	dMRM; Scan(45~450m/z; 220ms); dMRM/Scan(200ms)
주입구 라이너 부품 번호	5190-2297	He 퀴치 가스	꺼짐
<b>오븐</b>		N <sub>2</sub> 충돌 가스	1.5mL/분
초기 오븐 온도	60°C	충돌 에너지	P&EP 4.0의 헬륨 목록과 동일
초기 오븐 유지 시간	1분	<b>MRM 통계</b>	
승온 속도 1	40°C/분	총 MRM(dMRM 모드)	614
최종 온도 1	170°C	최소 측정 시간	3ms
최종 유지 시간 1	0분	최소 주기 시간	69.8ms
승온 속도 2	10°C/분	최대 동시 MRM	52
최종 온도 2	310°C	EM 전압 게인 모드	10
최종 유지 시간 2	2.25분	<b>스캔 파라미터</b>	
총 분석 시간	20분	스캔 유형	MS1 스캔
분석 후 시간 (백플러시 지속 시간)	1.5분	스캔 범위	45~450m/z
평형 시간	0.5분	스캔 시간	220ms
<b>컬럼 1</b>		Step size	0.1amu
유형	Agilent HP-5ms UI(p/n 19091S-577UI)	임계값	0
길이	20m	EM 전압 게인 모드	1
직경	0.18mm	Agilent MassHunter Workstation	- GC/MS 시스템용 MassHunter Acquisition 소프트웨어 10.2
필름 두께	0.18µm		- MassHunter Quantitative 10.1
제어 모드	일정 유속		- Unknowns Analysis Quantitative Analysis 10.1
유속	1.0mL/분(머무름 시간 고정 전 공칭)		- MassHunter Qualitative 10
주입구 연결	멀티모드 주입구(MMI)		
배출구 연결	PSD(PUU)		
PSD 퍼지 유속	5mL/분		
분석 후 유속(백플러시)	-6.260mL/분		

수소 운반 가스 분석법과 Agilent MassHunter Pesticide & Environmental Pollutant MRM 데이터베이스(P&EP 4, 제품 번호 G9250AA) 간의 머무름 시간을 정확하게 일치시켜 MS 분석법을 원활하게 생성하고 시간을 크게 절약할 수 있었습니다. 이 데이터베이스에는 1,100개가 넘는 화합물 각각에 대한 MRM 전이 최대 9회와 헬륨 또는 수소를 사용한 20분 분석에 대한 머무름 시간이 수록돼 있습니다. P&EP 4 사용으로 표적 다이나믹 MRM(dMRM) 분석법 설정 속도와 편의성이 증가했습니다.

dMRM 모드에서 데이터를 수집한 결과 자동화되고 가장 효율적인 측정 시간 분포로 대규모 다중 분석물질과 좁은 피크의 정확한 정량이 가능했습니다. dMRM 기능 덕분에 MRM 전이 총 614회와 동시 MRM 최대 52개로 농약 203종을 성공적으로 분석할 수 있었습니다. 이뿐만 아니라 dMRM을 사용해 분석물질을 쉽게 추가하고 제거할 수도 있습니다.

전체 스캔 데이터 수집 모드는 수소 운반 가스로 질량 스펙트럼을 평가하고 매트릭스 추출물의 초기 스크리닝에 적용하였습니다. 이 스크리닝을 사용해 소스 내 로딩을 평가하고 QuEChERS 추출 후 시료 클린업 절차의 효율성을 모니터링했습니다. 초기 스크리닝에는 바탕 매트릭스, 대표 시료 또는 매트릭스와 일치하는 검량 표준물질을 사용할 수 있습니다.

또한 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드를 통해 대규모 다중 분석물질 분석을 동시에 표적 정량할 수 있었고 실행 한 번으로 전체 스캔 데이터를 확보해 미지물질 확인과 후향 분석을 할 수 있었습니다.

Agilent MassHunter Workstation 수정 버전 10.1 및 10.2(GC/MS 10.2용 MassHunter Acquisition, Unknowns Analysis을 포함한 MassHunter Quantitative Analysis 10.1 및 MassHunter Qualitative Analysis 10.0 패키지 포함)를 이 연구에 적용했습니다.

### 시료 전처리

시료 전처리 워크플로 차트는 그림 2와 같습니다. 시료 전처리에는 기존 QuEChERS 추출을 통한 시료 추출과 Captiva Enhanced Matrix Removal(EMR) 패스스루(pass-through) 클린업이라는 두 가지 주요 단계가 포함되었습니다. 클로로필 함량이 높은 신선한 매트릭스(시금치)에는 Captiva EMR-High Chlorophyll Fresh와 NH<sub>2</sub>(Captiva EMR-HCF1) 카트리지를 적용했습니다. 새로운 시료 전처리 워크플로는 시료 매트릭스 제거 및 표적 정량 데이터 품질이 모두 개선된 간편한 절차를 시연하였습니다.

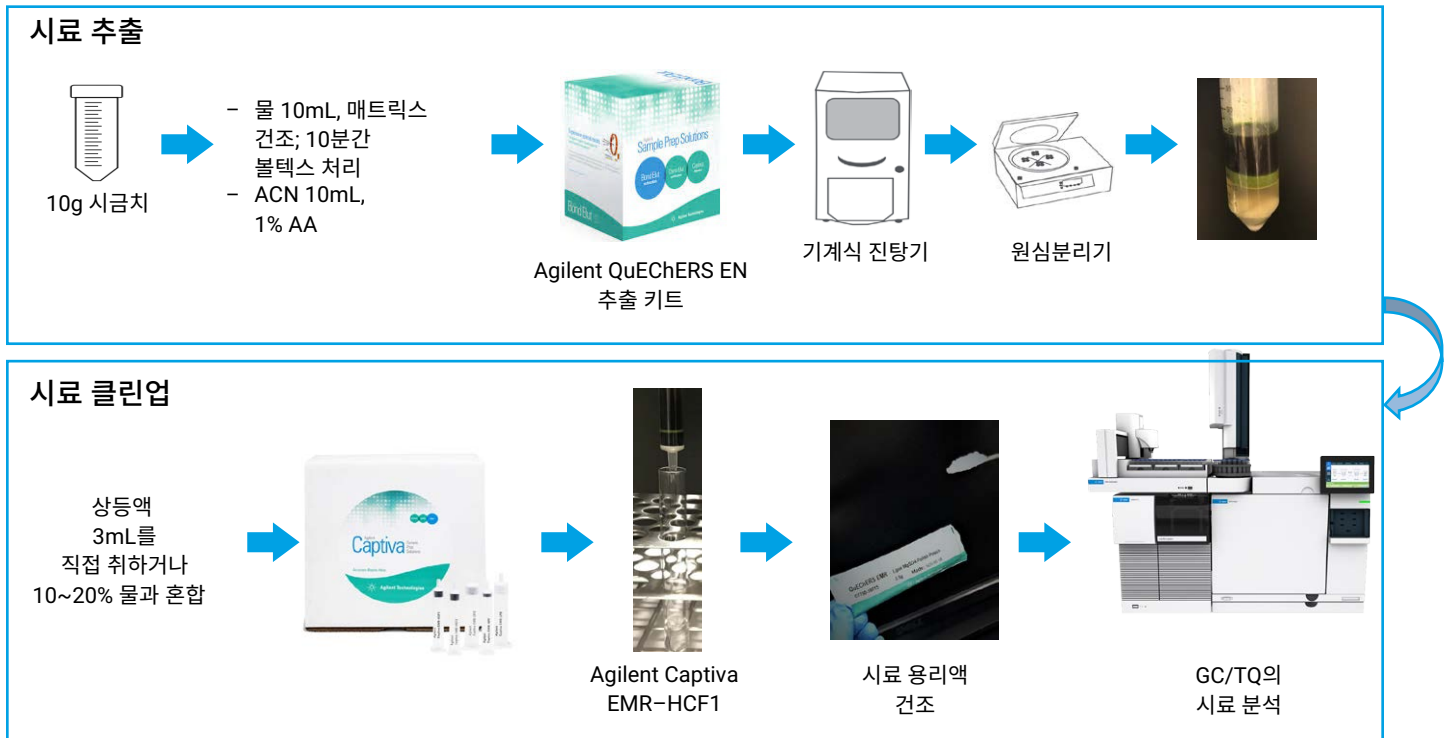


그림 2. 전통적인 방식의 Agilent QuEChERS 추출 및 뒤이은 Agilent Captiva EMR 패스스루 클린업을 통한 시료 전처리 흐름도.

그림 2에 나와 있는 바와 같이 시료는 처음에 기존 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 추출 키트(제품 번호 5892-5650CH)를 이용해 추출하였습니다. 추출에는 균질화된 신선한 시금치(10g)를 사용했습니다. 그 후 10mL의 아세토니트릴(ACN)과 1% 아세트산을 첨가한 후, 추출하였습니다. 추출 후 3mL의 조추출액을 Agilent Captiva EMR-HCF1 카트리지(제품 번호 5610-2088)로 옮겨 패스스루 클린업을 하였습니다. 애질런트 양압 매니폴드 48 프로세서(PPM-48, 제품 번호 5191-4101)를 사용해 Captiva EMR 패스스루 클린업 처리를 하였습니다. 시료 용리액을 수집한 후, 건조 MgSO<sub>4</sub>(애질런트 제품 번호 5982-0102)로 추가 건조했습니다. 이렇게 GC/TQ 분석에 필요한 시료를 준비했습니다.

### 분석물 보호제

모든 시료에 분석물 보호제(AP)를 첨가하여 AP의 원액이 주입된 시료 부피의 10%를 차지하도록 했습니다. AP의 원액은 3-ethoxy-1,2-propanediol(ethylglycerol) 10mg/mL, D-sorbitol 1mg/mL, L-gulonolactone 1mg/mL을 1% 아세트산과 물 12%(v/v)의 ACN에 용해시킨 것으로 구성하였습니다. 이 혼합물은 동료 검토 문헌에서 보고된 바와 같이 가장 유망한 AP 조합으로 밝혀졌습니다.<sup>17</sup> AP는 이전에 제시된 응용 자료에 설명된 대로 Agilent 7693A 자동 액체 샘플러를 사용하여 샌드위치 주입을 통해 추가할 수 있습니다.<sup>18,19</sup> AP를 사용할 때는 시린지 플런저의 끈적임을 방지하기 위해 시린지 세척 용매 중 하나를 ACN/isopropanol 혼합물 1:1(v/v)로 구성할 것을 권장합니다. Polytetrafluoroethylene(PTFE) 팁 플런저 시린지(10µL)(애질런트 제품 번호 G4513-80220) 또한 이러한 측면에서 도움이 되었습니다.

### 매트릭스 보정 검량

0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500, 1,000, 5,000ppb를 포함해 0.1~5,000ppb 범위의 매트릭스 일치 검량 표준물질을 사용해 검량 성능을 평가했습니다. 매트릭스 일치 검량 표준물질은 FDA, USDA, 그 외 세계 각국 정부 기관에서 규제하는 203개의 화합물이 들어 있는 GC 다중 잔류 농약 키트(제품 번호 32562, Restek, Bellefonte, PA, USA)를 이용해 준비하였습니다. ppb(w/v)로 표시된 농도는 주입된 시료의 농약 농도에 해당합니다. QuEChERS 시료 전처리 절차에 따라 희석 계수는 1이 되었습니다. 따라서 시료에서 보고된 ppb 농도는 원래 제품에서 µg/kg에 해당합니다. 바이알의 최종 농도 50ppb에서 표준물질 α-BHC-d6(Agilent QuEChERS IS 표준물질 번호 6, 제품 번호 PPS-610-1)을 표적 농약의 정량을 위한 내부 표준물질로 사용했습니다.

개발된 분석법 검량 성능은 SANTE 11312/2021에 설명된 분석법 검증 및 성능 기준에 따라 HydroInert 및 HES 소스를 모두 사용하여 검증하였습니다.<sup>12</sup> 최대 11단계로 된 다단계 검량을 이용하였습니다. 상대 표준 오차(RSE)의 낮은 값에 따라 직선 또는 2차 곡선 중 적절한 검량 함수를 사용했습니다. 전체 검량 범위에서 정확도를 유지하기 위해 1/x의 가중치를 적용했습니다. 해당 영역의 검량선을 사용하여 계산된 검량 표준물질의 역산 농도와 실제 농도의 편차는 ±20%를 초과하지 않았습니다.

### 분석법 검출 한계

MDL을 추정할 수 있는 방법에는 여러 가지가 있습니다. 이 연구에서 사용된 접근 방식은 측정 시스템의 불확실성을 평가하기 위해 매트릭스와 일치하는 검량 표준물질을 8회 주입하는 것이었습니다.<sup>20</sup> 이 접근법은 Official Journal of the European Communities, 2002년 8월 12일자 Commission Decision, EU<sup>21</sup>의 분석법 성능 및 결과 해석에 관한 Implementing Council Directive 96/23/EC, 미국 EPA Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants에서 권장하고 있습니다.<sup>22</sup> 다중 주입 시험을 위해 선택한 농도는 대부분의 화합물에 대해 1ppb였습니다. 정량 한계가 더 높은 화합물의 경우, 5ppb 농도로 8회 시험했습니다. 계산된 MDL은 방정식 1에 표기된 공식을 적용하여 구하였습니다.

$$MDL = s \cdot t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \cdot 2.998$$

수식 1.

여기서:

$$t(n - 1, 1 - \alpha) = 99\% \text{의 } t \text{ 값, 즉 } 2.998$$

n - 1 자유도의 신뢰 수준

n = 시험 횟수(8회)

s = 8회 시험 표준 편차

실증적으로 측정된 MDL을 평가하고 그 유효성을 확인하기 위해 계산된 MDL < 스파이크 수준 < 10배 계산된 MDL 방정식을 사용했습니다.

## 결과 및 토의

### 수소로 머무름 시간을 유지하면서 크로마토그래피 분리능 향상

수소 운반 가스를 사용한 농약 분석의 타당성을 평가하기 위해 색소가 함유된 시금치 매트릭스에서 GC로 분석 가능한 농약 203종을 평가했습니다. 권장 minibore 컬럼 구성을 사용할 때 크로마토그래피 분리능이 향상되었습니다. 이 구성에서는 수소 운반 가스를 사용하는 20m 컬럼(0.18mm × 0.18μm) 두 개를 이용하였으며, 그 결과 헬륨 운반 가스를 사용하는 기존의 20분 분석과 비교하여 20분 분석이 가능했습니다(그림 3). 수소와 함께 사용되는 오프 프로그램은 헬륨과 동일하다는 점을 주목해야 합니다. 분석법 변환과 머무름 시간 고정을 결합하여 헬륨 운반 가스를 사용한 기존의 20분 분석을 수소 운반 가스로 전환하는 한편 상대 용리 순서를 유지하고 머무름 시간을 정확하게 일치시킬 수 있었습니다. 그림 3에서 크로마토그램의 확대된 부분은 cyfluthrin과 cypermethrin의 크로마토그래피 분리능이 증가했음을 보여주는 증거입니다.

크로마토그래피 분리능의 장점은 매트릭스 간섭을 줄이고 동시 용리 분석물 간의 간섭을 최소화하여 수백 가지 표적물질들 대상으로 복잡한 잔류 농약 분석을 간소화할 수 있다는 것입니다.

헬륨으로 관찰된 머무름 시간을 정확하게 예측하고 일치시킬 수 있게 되면서 시간을 크게 절약하고 헬륨에서 수소로의 전환을 크게 간소화할 수 있었습니다. 이러한 예측 덕분에 헬륨에서 기존 MRM 분석법으로의 변환을 단순화할 수 있고 P&EP 4와 같이 헬륨으로 생성된 데이터베이스의 머무름 시간을 사용할 수 있습니다.

### 개념 증명: 수소를 이용한 빠른 10분 분석

헬륨에서 수소로 분석법을 전환하면 그림 3에 제시된 바와 같이 속도 향상이 1로, 수소를 사용하여 더 빠른 분석을 수행할 수 있습니다. 이전에는 다른 연구에서 발표된 바와 같이 빠른 10분 분석이 헬륨을 사용하여 입증된 바 있습니다.<sup>23</sup> 수소를 사용한 크로마토그래피 분리능과 빠른 분석은 기존의 헬륨을 사용한 20분 분석에서 관찰된 것과 유사했습니다. 헬륨을 사용한 농약의 빠른 분석에 대한 응용 자료<sup>23</sup>에서 설명한 것과 동일한 minibore 10m × 10m(0.18mm × 0.18μm) HP-5ms UI 컬럼 구성을 수소와 함께 사용하였습니다.

수소 및 10m × 10m 컬럼 구성을 사용한 10분 분석에서 관찰된 머무름 시간은 해당 응용 자료에 보고된 10m × 10m 컬럼 구성을 사용할 때 헬륨을 사용한 10분 분석에서 관찰된 머무름 시간과 정확하게 일치했습니다.<sup>23</sup> 이 분석법은 분석법 변환 도구를 사용하여 기존의 20분 분석에서 정밀하게 확장되어 2의 속도 향상을 제공했습니다. 새로운 머무름 시간(RT)은 다음 경험식을 통해 계산하였습니다.  $RT_{new} = RT_{old}/2 + 0.09$ 분. 이 공식은 이 응용 자료에 설명된 10m × 10m 분석법에만 적용됩니다.

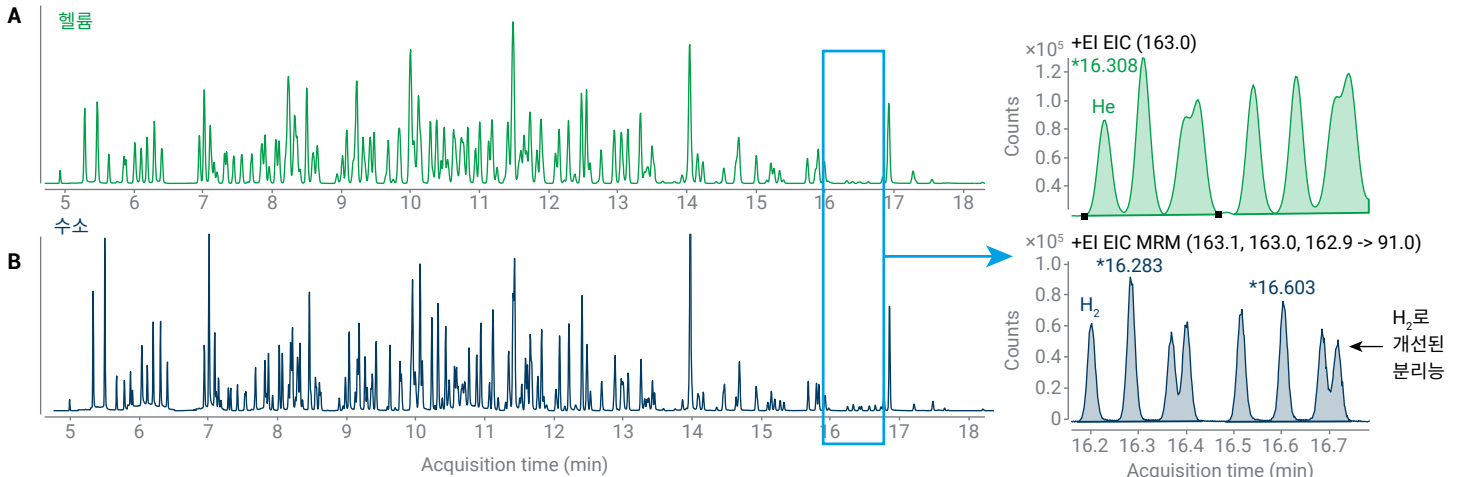


그림 3. (A) 기존 20분 분석법을 이용하여 헬륨 운반 가스로 획득한 203종의 농약, (B) 20m × 20m minibore 구성을 사용하여 20분 분석법을 사용하여 수소로 획득한 203개종 농약의 혼합물에 대한 MRM 크로마토그램.

그림 4는 203종 화합물 중 103종 화합물로 구성된 하위 집합 패널에 대해 획득한 MRM 크로마토그램입니다. Cyfluthrin과 cypermethrin에 대한 분리능은 헬륨 및 기존의 20분 분석에서 관찰된 것과 비슷했습니다(그림 3A). 수소 운반 가스로 크로마토그래피 분리능을 높이면 피크가 더 좁아졌습니다. 따라서 빠른 수소 분석법으로 데이터 속도를 높여야 측정 시간을 단축할 수 있었습니다. 200종 미만의 화합물의 패널을 표적으로 하는 경우에만 빠른 10분 분석을 권장합니다.

다른 연구에서 설명된 농약 분석에 대한 모범 사례<sup>11</sup>에서는 응용 자료 5991-4967EN에 나타난 대로 헬륨을 이용한 10분 분석을 사용하여 시금치 QuEChERS 추출물을 700회 연속 주입하여 높은 분석 견고성을 입증했습니다.<sup>23</sup> 그 결과 100회 주입마다 라이너 및 셉텀 교체 외에 추가적인 시스템 유지 보수가 필요하지 않았습니다. 이 연구에서도 동일한 모범 사례를 구현하여 분석의 견고성을 확인했습니다.

이 연구의 나머지 부분에서는 20m × 20m(0.18mm × 0.18µm) 컬럼 구성을 사용한 수소 운반 가스를 사용한 20분 분석을 사용하였습니다.

### 최적화된 수소 주입

주입 단계는 잔류 농약, 특히 미량 수준에서 잔류 농약의 GC/MS 분석에서 가장 중요하고 취약한 단계로 간주되는 경우가 많습니다. 프로그래밍 가능한 온도 주입 기능이 있는 멀티모드 주입구(MMI)는 일반적으로 열 분해를 크게 줄여야 할 때 이용합니다. 빠른 온도 및 유속 프로그래밍을 통해 컬럼으로 분석물질을 효과적으로 전달할 수 있습니다.<sup>16,24</sup> MMI와 함께 용매 배출 모드를 적용하면 낮은 온도에서 분할 배출구를 통해 대부분의 주입 용매가 제거되므로 주입량을 늘릴 수 있습니다. 용매 배출 모드 적용 결과 2µL의 ACN을 주입할 때 초기 용리 분석물질의 피크 모양이 개선되었습니다.

최적화된 주입 조건은 표 1에 요약되어 있습니다. 60°C의 낮은 온도에서 주입을 시작해 280°C까지 온도를 올리면 표적 분석물질이 모두 휘발되는 한편 GC 컬럼 주입 시 화학적 무결성이 유지됩니다. 배출 유속이 100mL/분으로 높아 용매가 제거되었고 ACN을 더 많이 주입할 때 왜곡될 수도 있는 피크 모양이 개선되었습니다. 또한 실행 후 주입구를 310°C까지 추가로 가열하고 백플러싱을 하여 주입구에 남아있지도 모를 매트릭스 잔류물을 베이킹아웃했습니다. 이를 통해 유지보수 없이 시스템 작동이 가능해졌습니다.

AP를 사용하여 각 주입에서 GC 시스템을 비활성화했습니다. 그 결과 분석물질 피크 강도, 모양 및 머무름 시간의 장기 재현성, 즉 견고성이 향상되었습니다. 또한 AP를 사용하여 매트릭스에 의한 반응 항상 효과와 매트릭스에 의한 반응 감소 효과를 모두 균등화하였습니다.<sup>16</sup>

용매 배출 주입과 주입량 2µL, Ultra Inert 2mm 딥플 라이너(애질런트 제품 번호 5190-2297), AP 사용을 조합하여 까다로운 농약에서도 감도를 높일 수 있었습니다. 실제로 tolclofos-methyl의 경우, 용매의 냉각 비분할 모드에서 1µL를 주입하는 것과 AP를 사용한 QuEChERS 추출물의 용매 배출 모드에서 2µL를 주입하는 것을 비교했을 때 반응이 22배 증가했습니다. 203종 화합물에 대한 평균 반응 증가는 2mm 딥플 라이너를 사용한 AP가 포함된 QuEChERS 추출물의 용매 배출 모드에서 최적화된 2µL 주입과 1µL 주입량의 냉각 비분할 주입을 비교했을 때 10.9배였습니다.

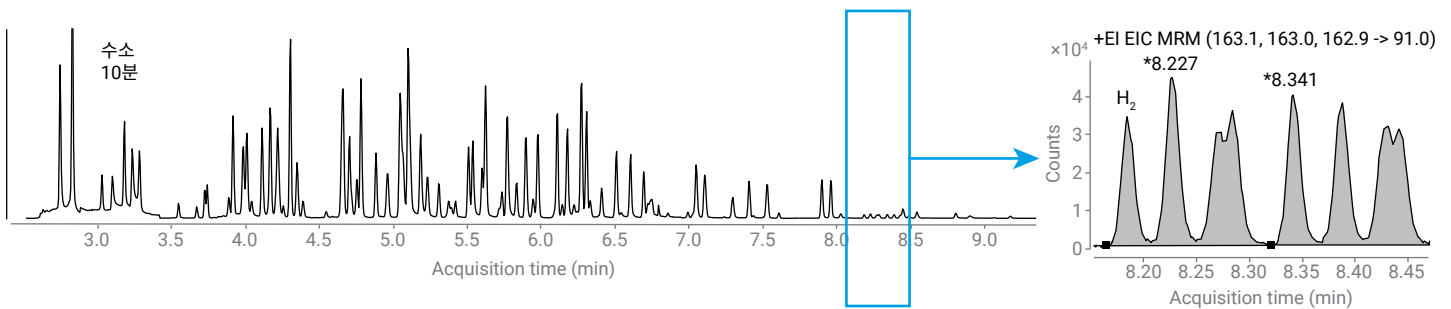


그림 4. 10m × 10m minibore 구성을 이용하여 10분 분석법을 통해 수소로 수집한 103종 농약 혼합물에 대한 MRM 크로마토그램.



## 수소를 사용한 티 소스 고려 사항: 소스 내 반응 제거로 감도 및 스펙트럼 정확도 유지

수소 운반 가스는 크로마토그래피 분리 시 유용할 것으로 예상됩니다. 그러나 수소는 질량 분석기를 사용할 때 검출을 방해할 수도 있습니다. 수소는 비활성이 아니기 때문에 티 소스에서 수소 환원에 취약한 화합물과 반응할 수도 있습니다. 소스 유도 반응성을 제거하지 않는 티 소스를 사용하면 화학적 변형이 발생하여 다음과 같은 결과가 나타납니다.

- 헬륨과 비교한 수소의 스펙트럼 변화
  - 기존 스펙트럼 라이브러리를 화합물 식별에 사용 불가
  - SIM 이온 및 MRM 전이를 포함하여 이전에 개발된 수집 분석법을 수소와 일관되게 사용 불가
- 바람직하지 않고 제어할 수 없는 반응
  - 소스 내 반응이 발생하면 정량적 정확도 및 정밀도 저하 우려
  - 검량 직선성에 문제
- 수소와의 반응 가능성을 화합물별로 검증해야 하는 문제

MRM 데이터 수집 모드에서 GC/TQ를 사용하는 경우, 수소와 함께 스펙트럼에서 감소되는 이온과 존재비가 증가하는 이온을 MRM 전이에서 전구체 이온으로 사용해서는 안 되기 때문에 바람직하지 않은 소스 내 반응은 최소화하거나 없애는 것이 중요합니다. 감소된 이온은 감도를 상당히 훼손시킬 수도 있습니다. 새로 형성된 이온은 소스에서 발생하는 제어되지 않은 화학 반응의 산물이며, 그 속도는 농도에 따라 달라지기도 합니다. 따라서 이 이온은 정량에 사용해서는 안 됩니다. 즉, 헬륨으로 개발된 MRM과 데이터베이스에서 사용할 수 있는 MRM은 수소와 반응하는 화합물에는 사용할 수 없습니다. 소스에서 수소와 반응하는 화합물에 적합한 전구체를 찾는 것은 소스 내 반응이 예측 불가능하고 제어할 수 없기 때문에 매우 어려울 수도 있습니다.

이러한 이유로 수소 사용 시 바람직하지 않은 소스 내 반응을 최소화하거나 방지하려면 HydroInert 및 HES와 같이 소스 반응성이 감소되거나 제거된 티 소스를 사용하는 것이 필수적입니다.

일반적으로 수소 운반 가스는 표준 티 소스의 감도를 2~5배 감소시키는 것으로 알려져 있고 그렇게 예상됩니다.<sup>25</sup> 감도 감소는 신호 감소와 노이즈 증가가 원인일 수 있으며 티 소스에서 수소와 상호 작용하지 않는 화합물의 경우에도 예상되는 현상입니다.

예를 들어, chlorpyrifos-methyl은 수소 운반 기체 때문에 변하지 않는 질량 스펙트럼에서 알 수 있듯이 티 소스에서 수소와 뚜렷한 반응을 일으키지 않습니다. 그림 5A와 B는 3mm 추출기 렌즈가 장착된 Inert Plus Extractor 티 소스를 사용하여 헬륨과 수소로 chlorpyrifos-methyl에 대해 획득한 질량 스펙트럼을 나타낸 것입니다. 두 경우 모두 스펙트럼은 미러 플롯에 표시된 라이브러리 스펙트럼과 대체로 유사하여 라이브러리 매치 스코어가 양호합니다. 그림 5C는 헬륨(위쪽)과 수소로 획득한 chlorpyrifos-methyl에 대한 정량 및 정성 MRM 전이를 나타낸 것입니다. 7000E GC/TQ를 사용하면 기존 또는 HydroInert 티 소스를 사용하는 수소 운반 가스를 통해 시금치 추출물에서 chlorpyrifos-methyl을 5pp에서 안정적으로 검출할 수 있습니다. 신호 대 잡음비 측면에서 관찰된 감도는 헬륨에서 관찰된 감도와 비슷하지만 약간 감소했습니다. 7010C GC/TQ의 검출 한계는 7000E보다 낮아서 헬륨과 수소 모두에서 chlorpyrifos-methyl을 0.5ppb에서 검출할 수 있었습니다. 테스트한 MS 티 소스에서 모두 검출 한계에 가까운 수소에서 신호 대 잡음비의 감소가 관찰되었으며 농도가 높을수록 덜 뚜렷하게 나타났습니다. HES의 경우 chlorpyrifos-methyl에 대한 감도가 0.5ppb에서 약간 감소하는 것으로 나타났습니다(그림 5C). 수소를 사용한 스펙트럼이 헬륨을 사용한 스펙트럼처럼 보이는 다른 화합물에서도 비슷한 성능이 관찰되었습니다.

요약하면, 티 소스에서 수소와 반응하지 않는 화합물은 수소로 검출할 수 있었습니다. 검출 한계에 가까운 낮은 레벨에서 신호 대 잡음비의 감소는 헬륨과 비교했을 때 수소의 경우 2~5배였습니다. HES가 장착된 7010 GC/TQ는 7000E GC/TQ보다 더 민감했습니다.

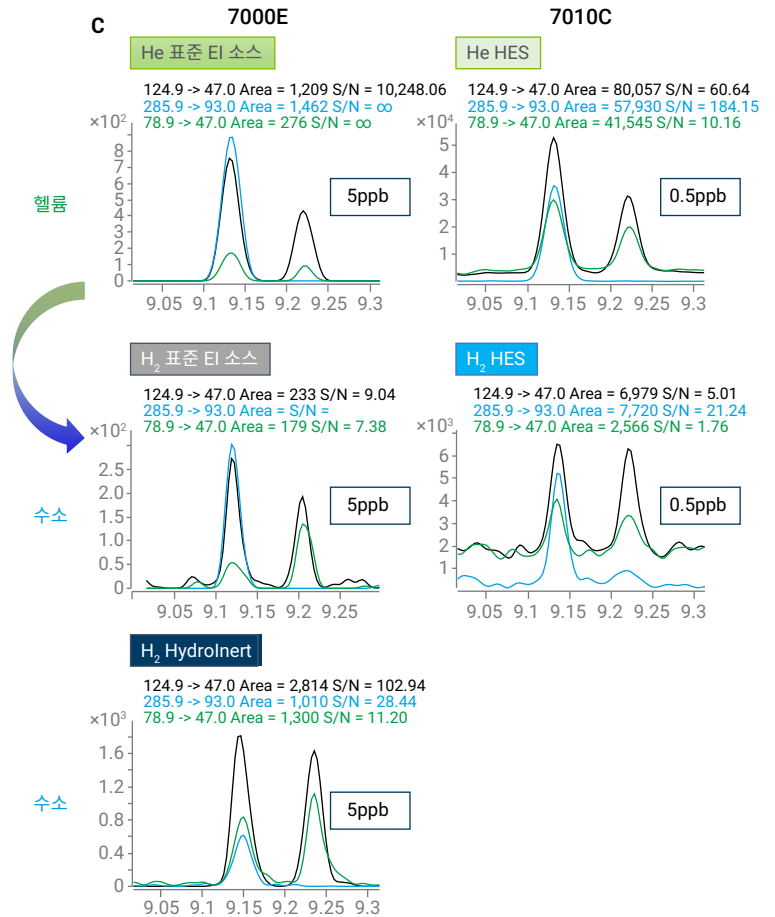
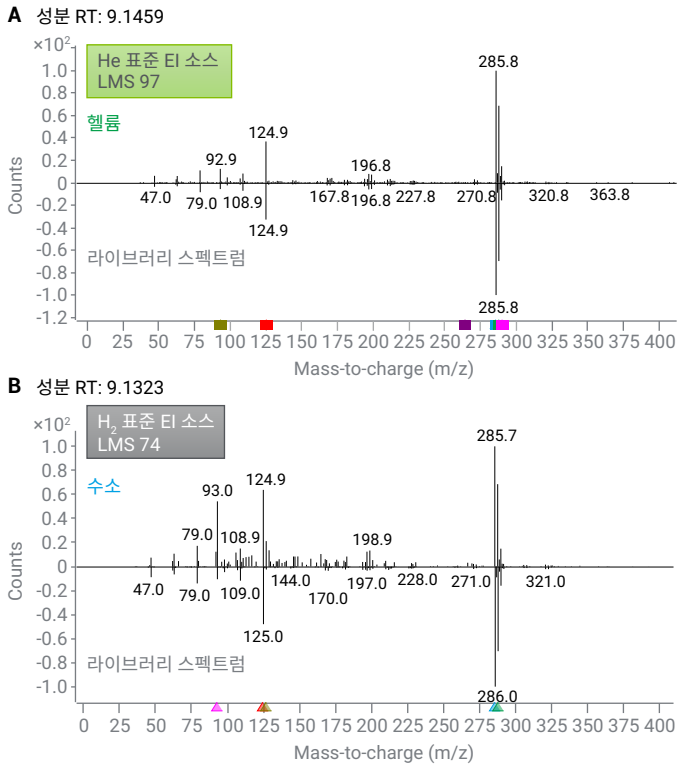
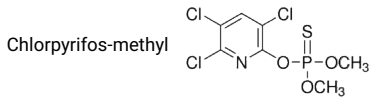


그림 5. 표준 티 소스, HydroInert 및 HES를 사용하여 헬륨과 수소로 획득한 chlorpyrifos-methyl에 대한 질량 스펙트럼 및 MRM 크로마토그램.

Chlorpyrifos-methyl과 달리 수소 운반 기체와 반응하기 쉬운 화합물의 정량은 기존 티 소스로는 방해가 됩니다. 예를 들어, tecnazene은 261m/z, 231m/z, 215m/z, 203m/z, 161m/z (그림 6A와 비교한 그림 6B)의 변화된 이온 비율과 59의 낮은 라이브러리 매치 스코어에서 알 수 있듯이 기존 티 소스에서 수소화 과정이 나타납니다. 니트로 화합물은 열, 수소, 금속 표면이 존재할 때 수소화에 취약한 것으로 알려져 있으며, 이 요소가 모두 표준 티 소스에 존재합니다. 231m/z와 낮은 261m/z가 많이 보이는데, 이는 tecnazene이 소스에서 tetrachloroaniline으로 전환되었음을 나타냅니다. 이 전환은 소스에서 발생하는 것으로 확인됩니다. tetrachloroaniline에서 잘 분리되는 tecnazene의 머무름 시간에서 질량 스펙트럼이 관찰되기 때문입니다. 소스 내 전환에 대한 자세한 내용은 HydroInert 소스의 기술 개요에서 확인할 수 있습니다.<sup>26</sup> 결과적으로 261m/z, 259m/z 및 215m/z의 감소는 수소 운반 가스와 함께 표준 티 소스를 사용할 때 헬륨에 비해 감도가 100배

손실되는 결과로 이어집니다. 그림 6E는 표준 티 소스를 사용할 경우 수소로 tecnazene을 검출할 수 있는 최저 농도가 50ppb임을 보여주고 있습니다. 감도가 크게 감소하기 때문에 표준 티 소스로는 기본 MRL인 10ppb에서 tecnazene을 분석할 수 없습니다.

표준 티 소스와 달리 HydroInert 및 HES 소스는 소스 반응성을 줄이거나 제거하므로 수소와의 바람직하지 않은 소스 내 반응을 최소화하거나 방지할 수 있습니다. 이는 각각 94와 93의 높은 라이브러리 일치 점수가 도출하는 HydroInert(그림 6C) 및 HES(그림 6D)를 사용하여 수소로 관찰한 스펙트럼과 헬륨으로 획득한 라이브러리 스펙트럼의 우수한 매칭을 통해 입증됩니다. 원형 질량 스펙트럼을 보존할 수 있기 때문에 헬륨과 동일한 MRM 전이를 사용할 수 있었습니다. 수소를 사용한 감도는 시금치 QuEChERS 추출물에서 0.5ppb의 tecnazene을 HydroInert로, 0.1ppb의 tecnazene을 HES로 검출하기에 충분했습니다(그림 6E).

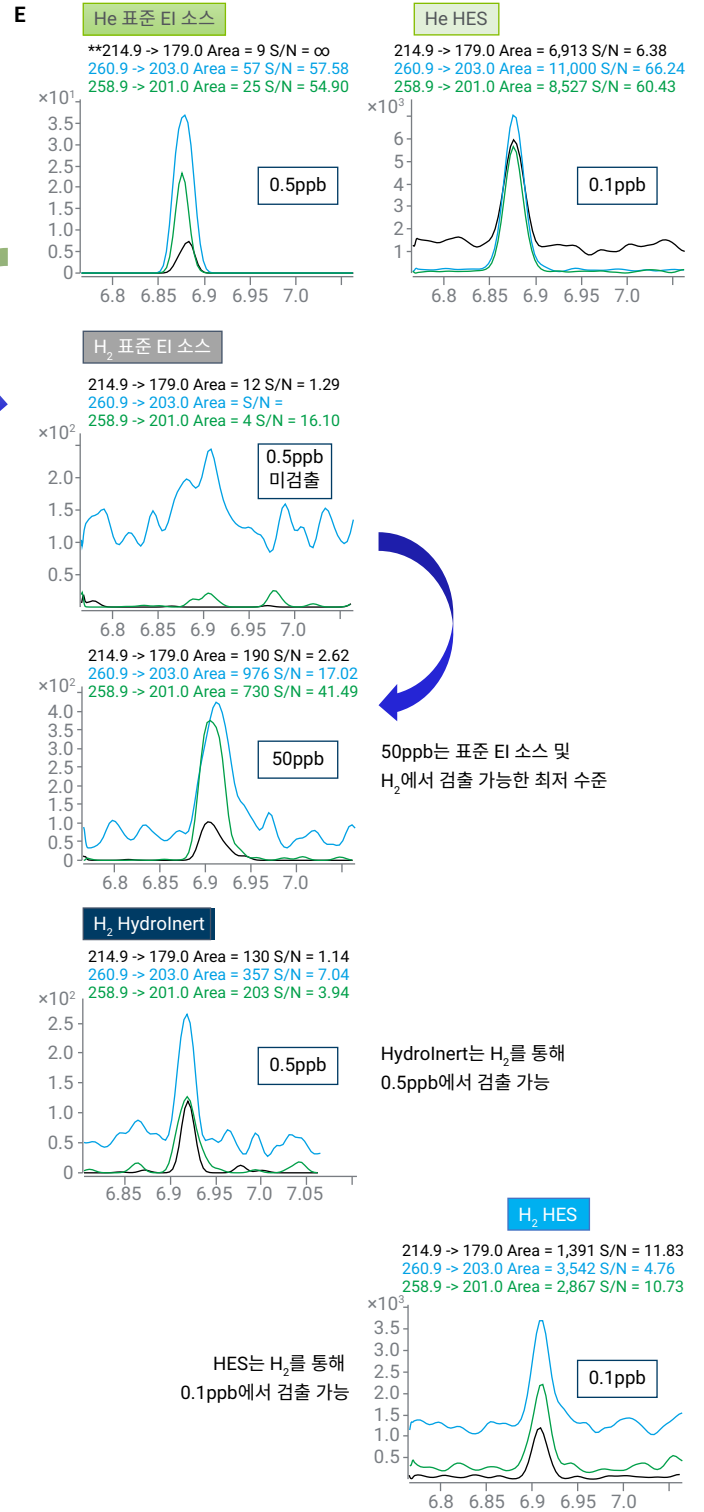
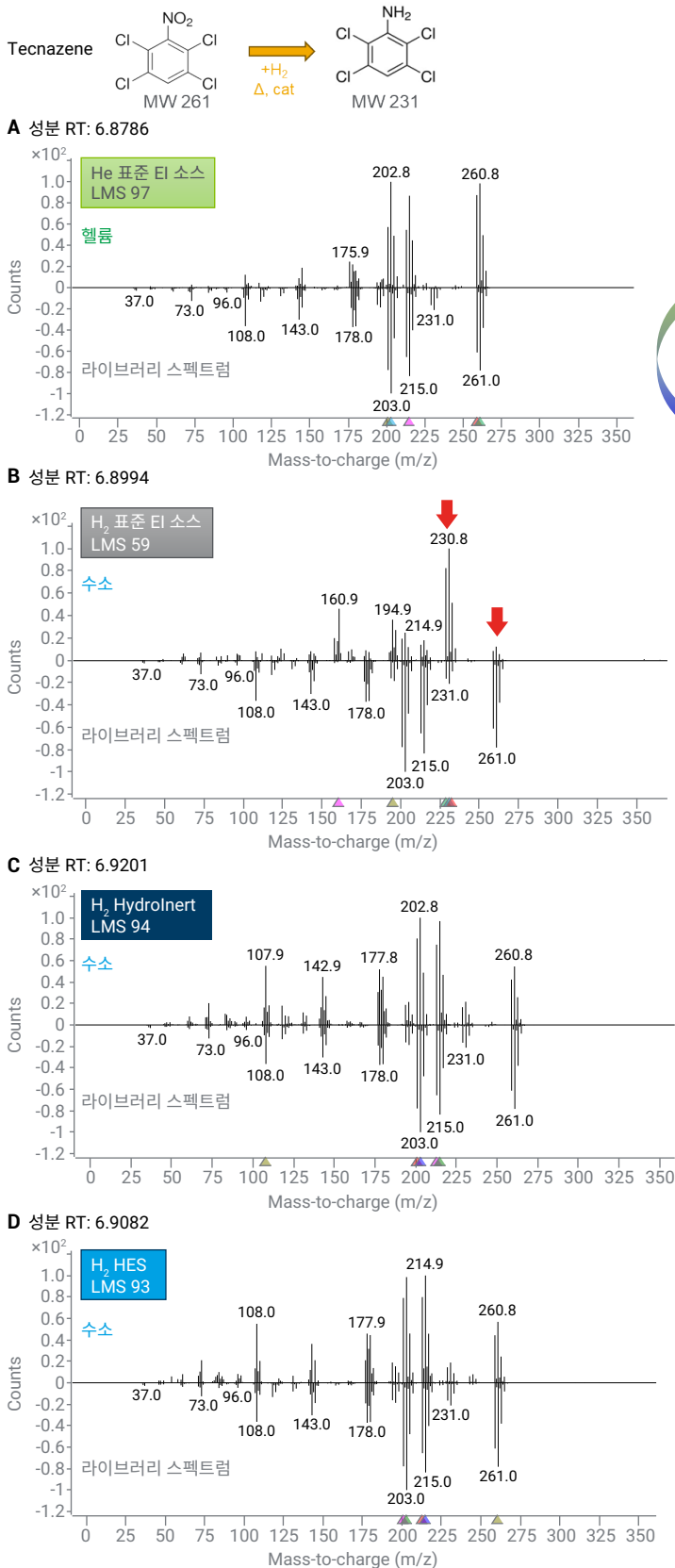


그림 6. 표준 티 소스, Hydrolnert 및 HES를 사용하여 헬륨과 수소로 획득한 tecnazene에 대한 질량 스펙트럼 및 MRM 크로마토그램.

본 연구에서는 다양한 티 소스 구성을 평가했습니다. 표준 Inert Plus Extractor 티 소스의 옵션으로 제공되는 더 큰 직경의 추출기 렌즈(6 및 9mm)는 Hydrolnert 소스만큼 장점이 뚜렷하지는 않는 것으로 나타났습니다. Hydrolnert에 사용할 수 있는 렌즈 포트폴리오 중 기본 9mm 렌즈는 3 및 6mm Hydrolnert 렌즈와 비교했을 때 스펙트럼 정확도 및 감도 측면에서 수소 운반 기체에서 최고의 성능을 제공하는 것으로 나타났습니다. HES는 소스 변형이 필요하지 않았습니다.

수소 운반 가스를 사용할 때 소스 내 반응을 방지할 수 있기 때문에 Hydrolnert와 HES 모두 GC/TQ를 통한 농약 분석이 가능한 것으로 확인되었습니다. Hydrolnert 소스는 표준 티 소스보다 더 비활성인 재료로 제조되어 수소 운반 가스와 함께 작동하도록 특별히 개발된 것입니다. Hydrolnert는 7000E GC/TQ와 함께 사용할 수 있으며 7000C, D 및 E GC/TQ의 대체 소스로도 구입할 수 있습니다. Hydrolnert는 기술 개요 **Hydrolnert 소스가 포함된 Agilent Inert Plus GC/MS 시스템**에서 설명한 대로 헬륨 운반 가스와 함께 사용해서는 안 됩니다.<sup>26</sup> HES 소스는 Hydrolnert와 유사하게 소스 내 반응을 최소화하는 것으로 확인되었습니다. 그러나 Inert Plus Extractor 소스 설계와 달리, 표준 HES는 비활성이라는 장점이 있고 스펙트럼 정확도를 유지하며 수소 운반 가스로 최상의 감도를 제공하는 수소와 함께 GC/TQ에 사용할 수 있습니다.

Tecnazene과 같이 기존 티 소스를 사용할 때 수소와 화학 반응을 일으키는 화합물은 낮은 라이브러리 매치 스코어에서 보이는 스펙트럼 충실도 저하로 쉽게 확인할 수 있습니다. 수소와 표준 소스로 인해 스펙트럼이 눈에 띄게 왜곡된 화합물 15종이 표 2에 정리돼 있습니다. 이 화합물들은 수소화, 탈수소화, 탈할로겐화, 이중 결합 환원 및 기타 바람직하지 않은 소스 내 반응을 겪을 수 있는 다양한 작용기가 특징입니다. 이 화합물들의 라이브러리 매치 스코어는 수소 운반 가스를 사용하는 표준 소스에서 헬륨과 비교할 때 상당히 낮았습니다. 이는 표 2에서 노란색 음영으로 표시돼 있습니다. 이 화합물들의 스펙트럼은 Hydrolnert 및 HES 소스를 사용할 때 복원되었습니다. 복원된 스펙트럼을 통해

첫째, 헬륨으로 개발된 MRM 전이를 사용할 수 있었고, 둘째, 검출 한계에 가까운 수준에서 감소가 2~5배를 초과하지 않도록 감도를 보존할 수 있었습니다. 주목할 점은 수소와 반응하지 않은 화합물과 마찬가지로 수소 환원을 겪는 화합물의 감도 감소가 검출 한계에 가까운 낮은 농도에서 가장 두드러졌다는 것입니다. 부록 그림 1은 헬륨과 수소로 획득한 소스 내 반응에 취약한 화합물에 대한 MRM 크로마토그램을 검출 한계에서 비교한 것입니다. 부록 그림 1에 나타난 평가된 소스는 3mm 렌즈가 있는 표준 Inert Plus Extractor 티 소스, 수소를 사용하는 Hydrolnert 및 HES, 헬륨을 사용하는 표준 티 및 HES입니다. 부록 그림 1은 전체적인 비교 결과입니다.

- 수소와 반응하기 쉬운 화합물의 경우 표준 티 소스 및 수소로 인한 상당한 감도 손실
- 표준 티 소스와 비교했을 때 수소를 사용하는 Hydrolnert 및 HES로 회복된 감도
- 표준 티 소스 및 헬륨에서 수소를 사용한 Hydrolnert로 또는 헬륨을 사용한 HES에서 수소를 사용한 HES로 전환할 때의 감도 비교
- 수소를 사용하는 Hydrolnert와 HES의 감도 비교

Hydrolnert 및 HES에서 관찰된 수소로 질량 스펙트럼을 보존하는 장점으로 인해 가장 수소와 반응하기 쉬운 다수의 화합물에 대한 MDL 수준이 1ppb 미만으로 유지되었습니다. Hydrolnert가 장착된 7000E GC/TQ와 HES가 장착된 7010C에서 관찰된 화합물의 MDL은 표 2에 나와 있습니다. MDL 측정은 5ppb(w/v) 매트릭스 일치 표준물질이 사용된 prothiofos 및 profenofos를 제외한 화합물 전체에 대해 1ppb(w/v) 매트릭스 일치 표준물질을 사용하여 실시하였습니다. HES를 사용하면 수소를 사용한 Hydrolnert보다 더 낮은 MDL을 얻을 수 있습니다. HES로 관찰된 더 높은 감도는 부록 그림 1에도 나타나 있는데, 여기서는 0.1ppb까지의 낮은 농도가 수소와 반응하기 가장 쉬운 화합물에 대해서도 HES로 시금치 추출물에서 검출될 때가 많습니다.

표 2. 스캔 데이터 수집 모드에서 작동하는 GC/TQ를 사용하여 헬륨 및 수소 운반 가스로 관찰된 수소와 반응하기 가장 쉬운 농약에 대해 관찰된 라이브러리 매치 스코어(LMS). dMRM 모드에서 HydroInert 및 HES를 사용하여 수소로 관찰한 분석법 검출 한계(MDL).

화합물	머무름 시간(분)	Scan MS1에서의 라이브러리 매치 스코어					분석법 검출 한계(ppb)	
		헬륨 운반 가스		수소 운반 가스			수소 운반 가스	
		Agilent 7000E, 표준 티 소스	Agilent 7010C, HES	Agilent 7000E, 표준 티 소스	Agilent 7000E, HydroInert	Agilent 7010C, HES	Agilent 7000E, HydroInert	Agilent 7010C, HES
Tecnazene	6.915	82	84	59	94	93	0.49	0.24
BHC-alpha (benzene hexachloride)	7.623	98	98	81	93	96	0.69	0.20
Dichloran	7.783	89	93	67	90	89	1.00	0.31
BHC-beta	8.019	97	97	77	92	96	0.68	0.24
BHC-gamma (Lindane, gamma HCH)	8.133	80	82	73	69*	91	0.95	0.19
Pentachloronitrobenzene	8.212	91	93	67	91	95	0.31	0.38
BHC-delta	8.502	90	94	74	87	94	0.74	0.31
Heptachlor	9.328	91	88	74	87	93	0.74	0.29
Malathion	9.742	90	90	56	84	76	0.65	0.44
Bromophos-ethyl	11.037	93	90	62	87	92	0.63	0.26
Prothiofos	11.510	95	94	65	92	91	2.52	1.02
Profenofos	11.561	91	87	66	90	85	3.48	2.27
Sulprofos	12.666	98	88	61	87	91	0.87	0.39
Tebuconazole	13.292	93	92	66	89	76	0.58	0.30
Piperonyl butoxide	13.402	92	94	68	92	79	0.84	0.59

\* Lindane과 terbufos의 완전한 동시 용리(<1 scan apart)로 인해 LMS가 낮아졌습니다.

### 검량 성능

개발된 분석법 검량 성능은 SANTE 11312/2021에 설명된 분석법 검증 및 성능 기준에 따라 HydroInert 및 HES 소스 모두를 통해 검증하였습니다.<sup>12</sup> 해당 영역의 검량선을 사용하여 검량 표준물질의 역산 농도와 실제 농도의 편차가 ±20%를 초과하지 않도록 다단계 검량을 사용했습니다.

문헌<sup>27,28</sup>에 따르면 상관 계수 R<sup>2</sup>는 그 자체로 검량 정확도의 비일관적인 측정치일 수 있음이 입증되었습니다. 대신 수식 2에 표시된 대로 정의된 상대 표준 오차 백분율(%RSE)을 사용하여 각 검량 지점의 잔존 오차의 특성을 규명할 수 있습니다.

$$\%RSE = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2 \frac{1}{n-p}}$$

수식 2.

여기서 x<sub>i</sub>는 각 검량 표준물질의 실제 농도

x'<sub>i</sub>는 각 검량 표준물질의 측정된 농도

$\frac{x'_i - x_i}{x_i}$  는 각 검량 지점에 대해 계산된 농도의 상대 오차  
n은 곡선에서 사용된 검량 지점의 수

(n - p)는 자유도

p는 곡선 유형에 따라 결정됩니다. 선형 방정식의 경우 p = 2, 이차 방정식의 경우 p = 3입니다.

203종의 평가 화합물의 경우, 검량 RSE 값은 190종 및 194종 화합물에 대해  $\leq 20$ 이었으며, 이는 각각 Hydrolnert 및 HES를 사용한 평가 화합물의 94% 및 96%에 해당합니다. RSE 값과 함께 검량 표준물질의 역산 농도의 정확도는 선형 곡선 피팅과 이차 곡선 피팅 중 어느 것을 선택할지 안내합니다. 예를 들어, 표준 티 소스와 소스 내 반응에 의해 심각한 영향을 받을 수 있는 화합물인 tecnazene은 시금치 QuEChERS 추출물에서 0.5~5,000ppb의 확장된 검량 범위에서 선형 검량 피팅과 Hydrolnert가 장착된 7000E GC/TQ를 사용한 12.8의 RSE 값으로 정확하게 정량되었습니다(그림 7A). HES와 함께 7010C GC/TQ를 사용하면 더 낮은 농도에서 더 높은 감도를 얻을 수 있어 0.1~1,000ppb(이차 피팅 및 RSE 14.4) 또는 0.1~250ppb(선형 피팅 및 RSE 16.6)를 정량할 수 있습니다(그림 7B). 본 연구에서 보고된 검량 범위(부록 표 1 및 2)는 MRL이 다양한 농약 및 식료품에 따라 폭넓은 농도 범위에서 달라질 수 있어 농도 범위가 최대가 되도록 선택하였습니다. 검량 범위를 넓히면 표적 화합물의 MRL이 몇 배로 달라져도 시료 재주입을 최소화할 수 있습니다. 검량의 선형성이 우선 순위인 경우, tecnazene을 통해 논의한 것처럼 더 좁은 농도 범위를 고려해도 됩니다.

평가된 농약 중 5% 미만, 즉 화합물 11종과 9종은 각각 Hydrolnert 및 HES와 수소 운반 가스를 사용하여 정량하는 데 문제가 있는 것으로 밝혀졌습니다. 이 화합물들은 부록 표 1과 2에서 해당 없음(N/A)으로 표시되어 있습니다. chlorothalonil, dichlofluanid, tolylfluanid, allethrin, captan, folpet, captafol, fenamiphos, iprodione, triflumizole, acequinocyl, fluvalinate-tau I 등이 대표적입니다. 신호가 불충분하거나 매트릭스 간섭으로 인해 정량이 불가능했습니다. 수소 운반 기체를 사용하여 시금치 매트릭스에서 이러한 화합물을 정량하려면 동시 용리 매트릭스 간섭을 제거하기 위한 시료 전처리를 포함한 추가적인 분석법 최적화가 필요합니다. 다른 응용 자료에는 헬륨 운반 가스<sup>11</sup> 또는 LC/MS/MS를 사용하는 GC/MS/MS로 이러한 농약을 정량하는 데 적합한 조건이 제시돼 있습니다.<sup>29</sup>

7000E 및 7010C GC/TQ를 사용하여 평가된 화합물에 대한 검량 성능은 그림 8에 요약되어 있습니다. 검량 범위, 검량 기능 유형, 상관 계수 및 RSE 값을 포함한 자세한 내용은 부록 표 1 및 2에 나와 있습니다. 92%가 넘는 화합물을 기본 MRL에 해당하는 10ppb 이하에서 정량할 수 있었습니다. 따라서 개발된 분석법은 색소가 함유된 시금치 매트릭스에서 평가된 농약을 MRL 수준에서 분석하는 데 적합합니다.

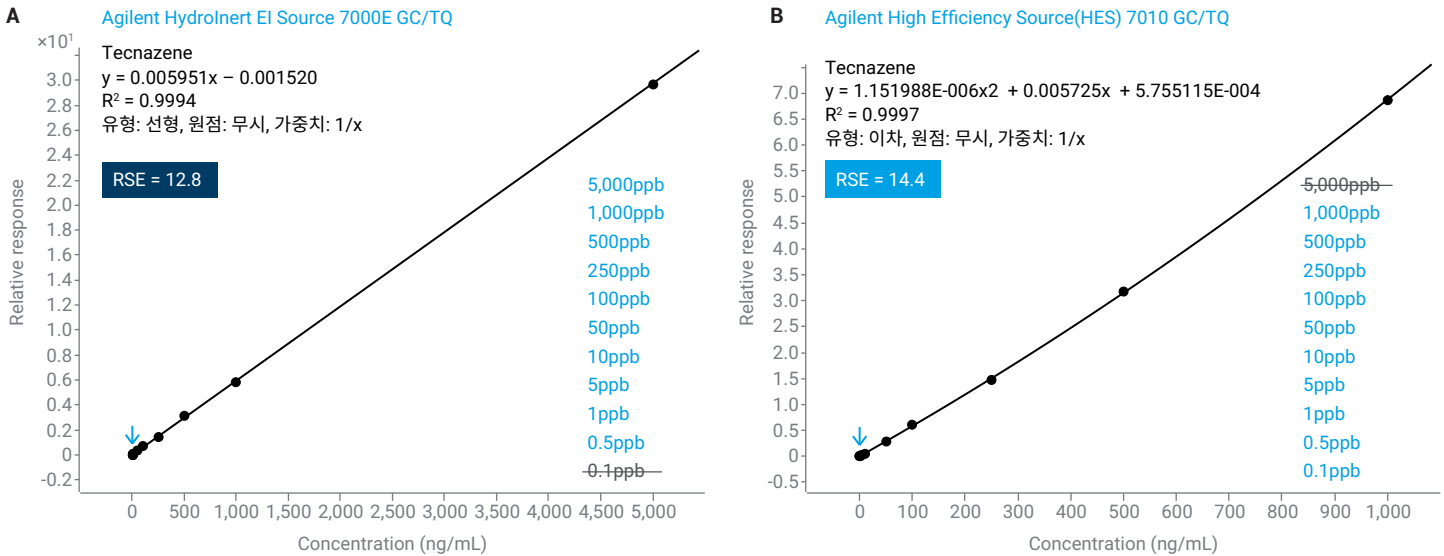


그림 7. 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent 7000E 및 Agilent 7010C GC/TQ를 통한 시금치 내 tecnazene에 대한 매트릭스 일치 검량선.

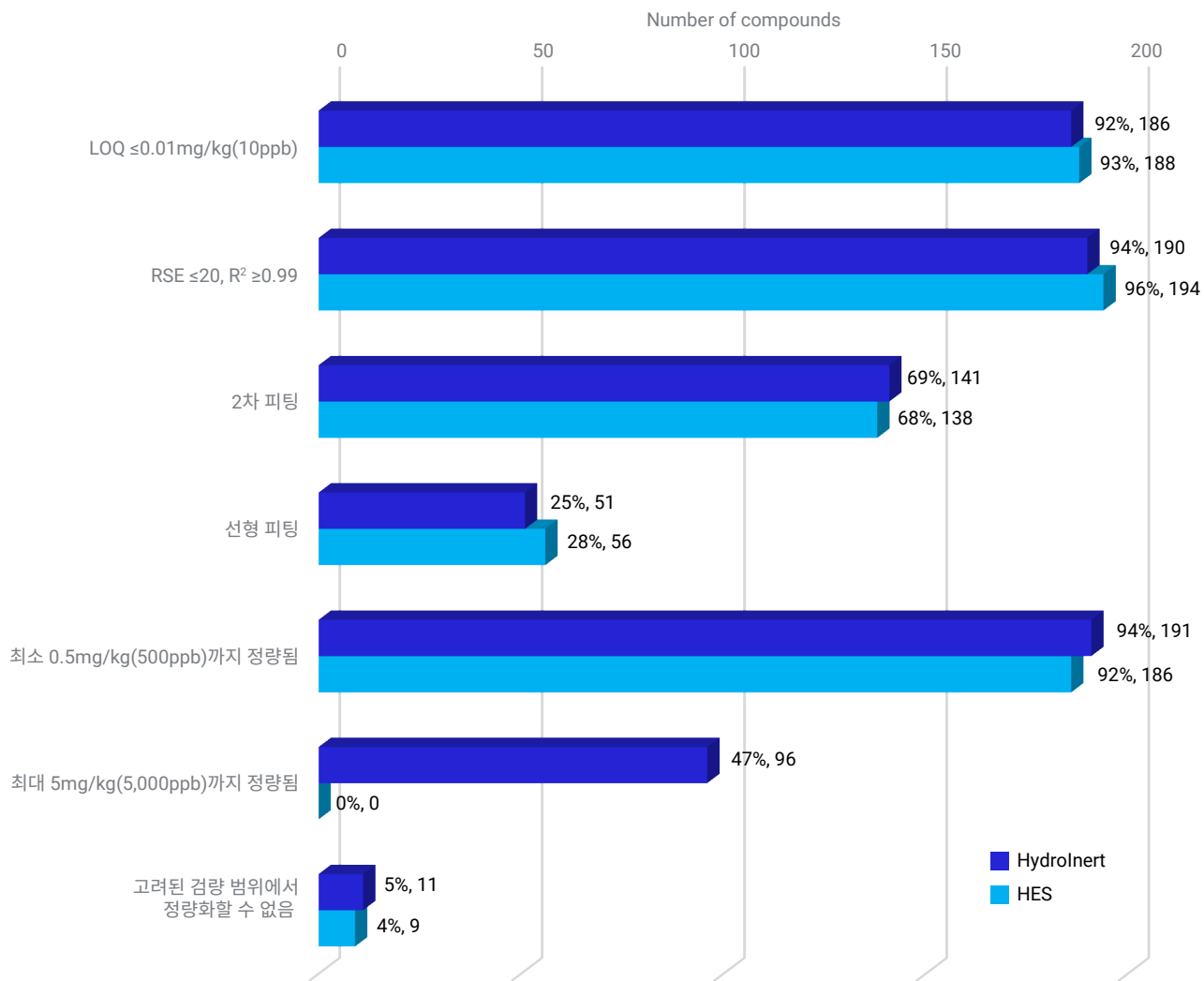


그림 8. 수소 운반 가스를 사용하는 시금치에서 Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ를 사용한 203종 GC 분석 가능한 농약에 대한 검량 성능 요약.

### 매트릭스 유래 간섭 및 소스 내 로딩의 영향

전체 스캔 데이터 수집 모드에서 시료를 평가하면 이온화원 내 매트릭스 로딩 평가가 쉽습니다. 이 방법은 해당 응용 자료에 설명된 농약 분석에서 최대 성능을 발휘하기 위한 5대 요소 중 하나입니다.<sup>11</sup> 헬륨 또는 수소를 사용하는 MS 소스는 모두 어떤 시점에서 최적의 성능을 유지하기 위해 소스에 존재하는 물질의 양을 제한합니다. 소스에 매트릭스가 과부하되면 분석의 정량 정확도가 크게 떨어질 수도 있습니다. 따라서 총 이온 크로마토그램(TIC)을 평가하고 최적의 GC/TQ 성능을 유지하기 위해 전체 스캔 모드에서 매트릭스를 분석해야 합니다. 표적물질이 용리되는 영역의 경우 계인을 1로 설정한 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 데이터를 수집할 때 기본 피크 크로마토그램(BPC)의 최대

존재비가  $7 \times 10^7$  카운트를 초과하지 않는 것이 좋습니다. 그림 9는 시금치와 카이엔 고추 QuEChERS 추출물을 비교한 것입니다. 카이엔 고추 시료는 시금치에 비해 매트릭스 백그라운드 더 높으며, 특히 11분에서 14분 사이에 용리되는 것이 특징입니다.

그림 9B는 시금치와 카이엔 고추 추출물에서 두 가지 농약인 tecnazene과 flutolanil을 7010C GC/TQ를 사용하여 0.5ppb에서 정량하는 예를 나타낸 것입니다. Tecnazene은 수소와 반응하기 쉽지만 추출물에서 0.5ppb에서 안정적으로 측정 가능한 반응을 보였습니다. 6.91분에 용리되었으며 일부 매트릭스 성분이 용리되었습니다. Flutolanil은 크로마토그램에서 11.42분에서 용리되었습니다. 여기는 카이엔 고추 추출물에서 매트릭스로부터 파생된 많은 백그라운드 관찰되는 부분입니다. 그 결과, 선택적

MRM 데이터 획득 모드에서도 세 이온 중 두 이온이 flutolanil에 대한 카이엔 고추 추출물에서 검출 가능한 간섭을 나타냈습니다. 매트릭스 백그라운드를 더 낮추기 위해 사용할 수 있는 모범 사례 중로는 적절한 시료 클린업, 시료 희석 및 주입량 감소 등이

있습니다. 마지막 두 접근법을 사용하는 경우 특히, HES가 장착된 7010C GC/TQ 시스템을 사용했을 때 정량 한계(LOQ)가 개선되는 경우가 많습니다.

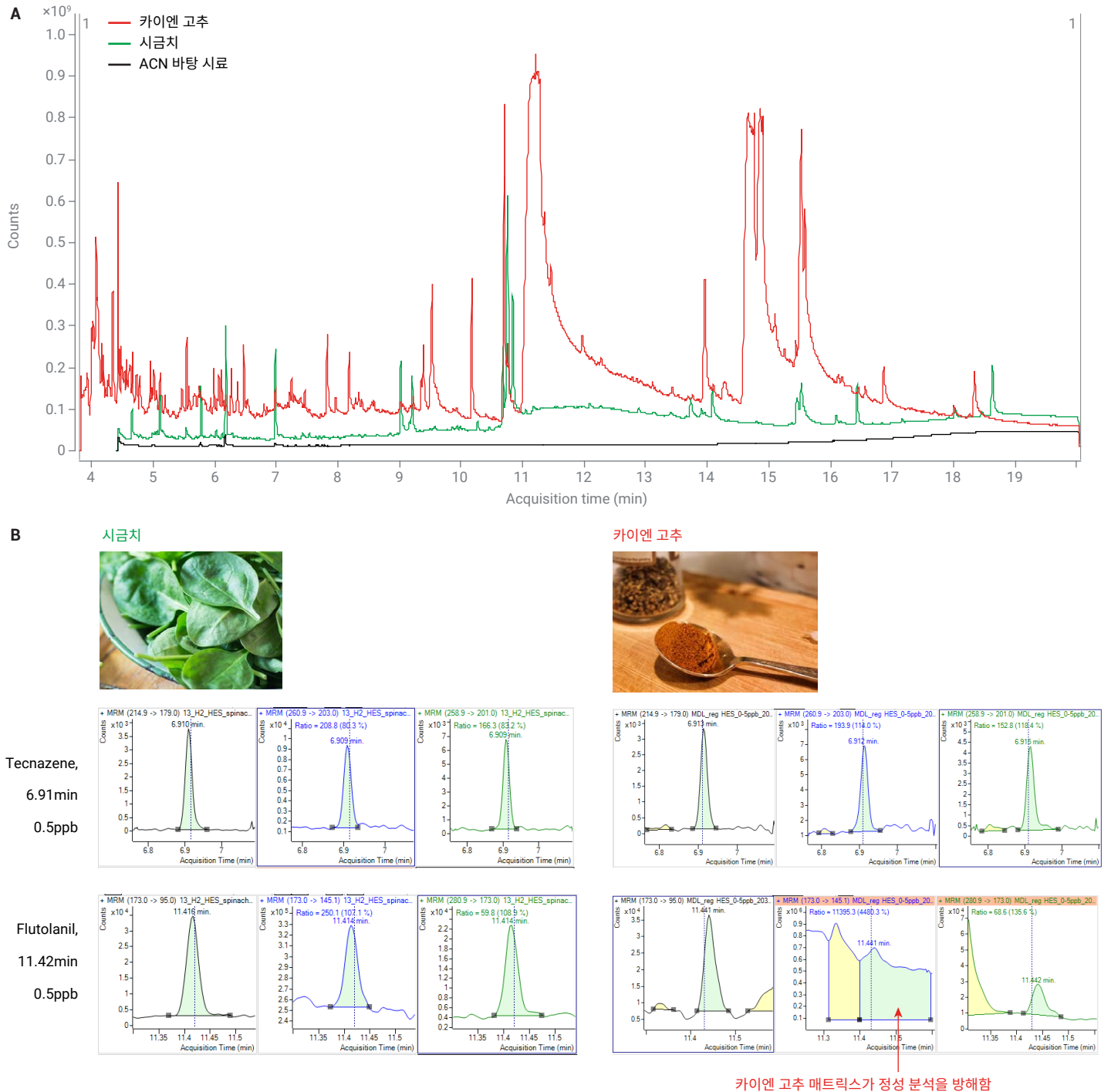


그림 9. 시금치 및 카이엔 고추 QuEChERS 추출물과 아세토니트릴 바탕 시료의 총 이온 크로마토그램(TIC) 스캔(A). 수소 운반 가스를 사용하는 Agilent 7010C GC/TQ로 0.5ppb에서 획득한 시금치 및 카이엔 고추 추출물의 tecnazene 및 flutolanil에 대한 MRM 크로마토그램(B).



## 다이내믹 MRM/스캔 모드: 더 높은 신뢰도를 통한 고감도 정량

7000E 및 7010C GC/TQ에서 사용할 수 있는 동시 dMRM/스캔 기능을 사용하면 응용 자료로 5994-4966EN에 설명된 대로 기존 dMRM 분석과 유사한 분석법의 감도와 측정범위를 유지하면서 미지 화합물을 식별하고 후향적 분석을 수행할 수 있습니다.<sup>30</sup> 전체 스캔 데이터를 통해 스펙트럼 deconvolution 및 GC/MS 스펙트럼 라이브러리(예: NIST)에 대한 성분을 검색하고 복합 스크리닝을 할 수 있습니다. 이 기능은 후향적 분석에서 중요하며, 시료 재분석이 필요치 않습니다.

HydroInert와 HES가 제공하는 스펙트럼 정확도를 보존하는 장점을 통해 스펙트럼 매치로 화합물을 식별하고 그 정체성을 확인할 수 있었습니다. 그림 10A는 수소 운반 가스를 사용하여 HydroInert가 장착된 7000E GC/TQ로 500ppb에서 농약 혼합물을 주입한 시금치 추출물을 스크리닝한 결과를 나타낸 것입니다. 표 2에 제시된 수소로 환원되기 쉬운 화합물 중에는 성분 표에 제시된 바와 같이 그림 10A에 제시된 시료에서 확인된 것 같은 것도 몇 가지 있습니다. prothiofos(LMS 83), sulprofos(LMS 80), tebuconazole(LMS 83), tecnazene(LMS 82) 등이 대표적입니다. Tecnazene에 대한 LMS는 82였으며, 스펙트럼 라이브러리에서 제공되는 관찰된 머무름 시간과 머무름 시간 사이

델타는 -0.016분이었습니다. 그림 10A의 오른쪽 아래에는 검색 결과에 대한 MassHunter Unknowns Analysis 내의 스펙트럼 정보가 나타나 있습니다. 오른쪽 아래의 원본 질량 스펙트럼 및 Mirror plot은 Deconvoluted 질량 스펙트럼과 라이브러리 스펙트럼을 비교한 것입니다. 관찰된 스펙트럼에서 261m/z, 215m/z 및 203m/z 사이의 비율은 이러한 이온이 레퍼런스 라이브러리 스펙트럼에 나타나는 방식과 유사하여 7000E GC/TQ를 사용하는 HydroInert 소스에서 tecnazene이 화학적 변환을 거치지 않는다는 증거입니다.

그림 10B는 7010C GC/TQ를 사용하여 dMRM/스캔 모드에서 획득한 tecnazene의 deconvoluted 질량 스펙트럼입니다. 7000E 및 HydroInert와 마찬가지로 tecnazene의 스펙트럼은 원형으로 보존되어 92의 높은 LMS를 보였습니다.

동시 dMRM/스캔 기능의 장점은 스크리닝과 동일한 실행 내에서 표적물질을 정량할 수 있다는 것입니다. 그림 10C와 10D는 수소 운반 가스를 사용하여 동시 dMRM/스캔을 작동할 때 시금치 추출물에서 7000E 및 7010C로 획득한 10ppb의 tecnazene에 대한 MRM 크로마토그램입니다. 두 경우 모두 정확한 정량을 통해 9.20 및 10.03ppb의 농도가 계산되었습니다.

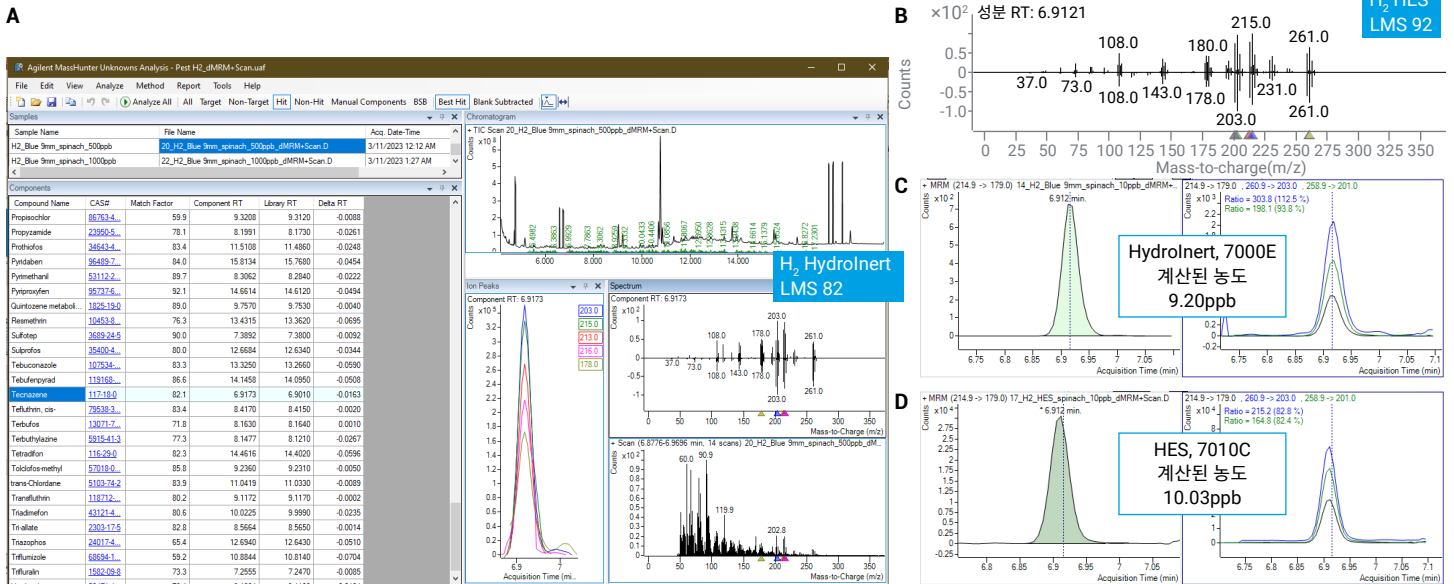


그림 10. 동시 dMRM/스캔 분석: 시금치 QuEChERS 추출물 내에서 500ppb에서 tecnazene을 HydroInert 소스(A) 및 HES 소스(B)로 분석, 10ppb에서 MRM 크로마토그램을 HydroInert 소스(C) 및 HES(D)로 분석.

## 결론

본 응용 자료에서는 MRL을 충족하는 감도를 유지하는 가운데 수소를 운반 가스 및 GC/MS/MS를 이용하여 농약을 분석하는 방법을 설명했습니다. 최적 분석법은 minibore 20m × 20m (0.18mm × 0.18µm) 컬럼 구성, 2mm 딥플 라이너를 사용한 용매 배출 주입 모드, 분석물 보호제 추가, 수소 호환 전자 이온화 소스인 Agilent HydroInert 소스 및 Agilent High Efficiency Source(HES)의 조합입니다. 수소를 사용한 최적화된 설정에서는 크로마토그래피 분리능을 개선하고 헬륨을 이용한 머무름 시간을 정확하게 일치시킬 수 있었습니다. HydroInert 및 HES 소스는 이러한 바람직하지 않은 반응을 최소화하거나 방지하여 소스에서 수소와 반응하기 쉬운 화합물에 대해서도 최고의 감도를 제공하고 스펙트럼 정확도를 유지하는 것으로 나타났습니다. 그 결과, 헬륨과 동일한 머무름 시간에 용리되는 표적물질에 대해 동일한 충돌 에너지를 갖는 동일한 MRM 전이를 수소 운반 가스 및 함께 사용할 수 있어 헬륨에서 수소로 간단히 전환할 수 있었습니다.

제시된 분석법을 사용하면 Agilent 8890/7000E와 8890/7010C GC/TQ 시스템을 각각 사용할 때 시금치에서 수소를 사용하여 92%와 93%의 표적 농약을 10ppb 이하로 정량할 수 있었습니다. 이 결과를 Agilent 8890/7000E GC/TQ 시스템을 사용할 때 헬륨을 사용한 98.5%의 정량과 비교했습니다. 나머지 화합물은 LC/MS/MS를 사용하여 성공적으로 분석할 수 있었습니다. HES를 사용하여 더 높은 감도로 sub-ppb 수준의 검출 한계를 달성했습니다. 이 분석법은 7000E 및 7010C GC/TQ 시스템 모두에서 넓은 검량 범위를 대상으로 정확한 정량을 입증했습니다. 마지막으로, 동시 다이내믹 MRM과 전체 스캔 데이터 수집 모드를 실시하여 스펙트럼 매칭을 기반으로 정확하게 정량하고 안정적으로 화합물을 확인하였습니다.

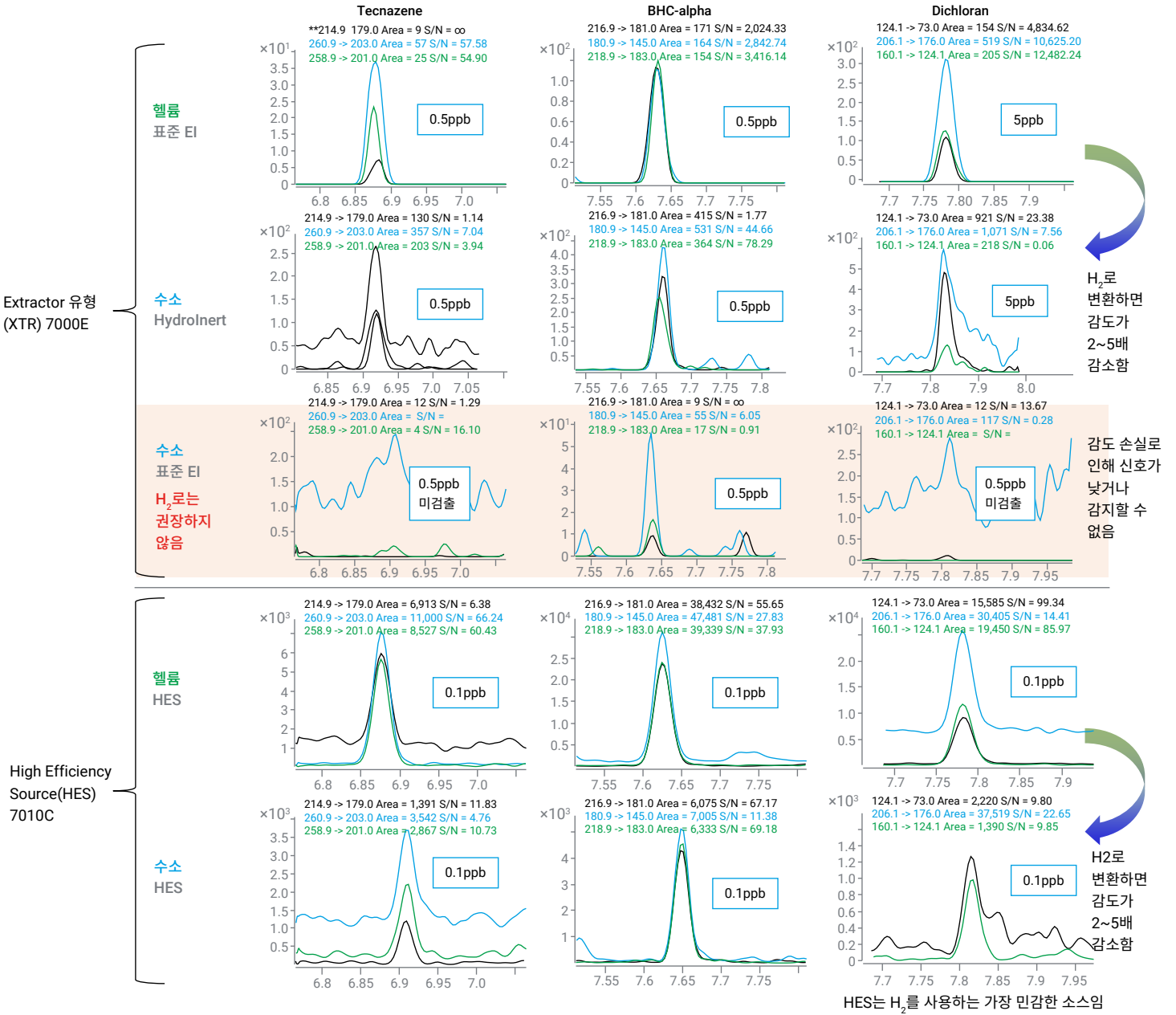
## 참고 문헌

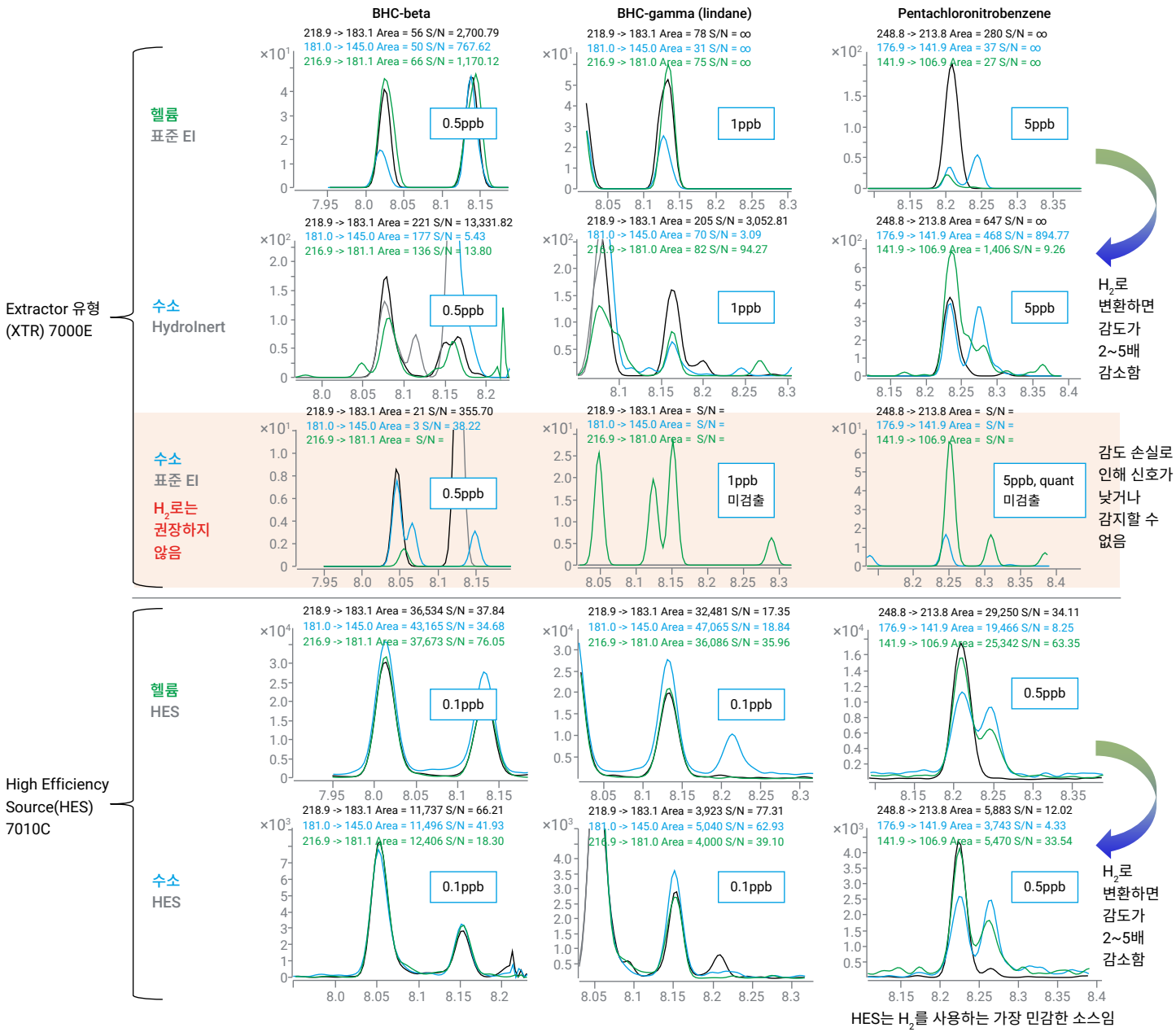
1. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, *Agilent Technologies user guide*, publication number 5994-2312EN, **2020**.
2. Korytár, P. et al. Practical Fast Gas Chromatography: Methods, Instrumentation and Applications. *TRAC* **2002**, 21(9–10), 558–572. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00811-7.
3. Henry, A. S. Analysis of Semivolatile Organic Compounds Using Hydrogen Carrier Gas and the Agilent HydroInert Source by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4890EN, **2022**.
4. Henry, A. S. Analysis of Semivolatile Organic Compounds with Hydrogen Carrier Gas and HydroInert Source by Gas Chromatography/Triple Quadrupole Mass Spectrometry (GC/MS/MS). *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4891EN, **2022**.
5. Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. Volatile Organic Compounds Analysis in Drinking Water with Headspace GC/MSD Using Hydrogen Carrier Gas and HydroInert Source. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4963EN, **2022**.
6. Quimby, B. D.; Haddad, S.; Andrianova, A. A. Analysis of PAHs Using GC/MS with Hydrogen Carrier Gas and the Agilent HydroInert Source. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5711EN, **2023**.
7. Haddad, S.; Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. GC/MS/MS Analysis of PAHs with Hydrogen Carrier Gas Using the Agilent HydroInert Source in a Challenging Soil Matrix. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5776EN, **2023**.
8. Westland, J.; Zhao, L. Extraction and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Infant Formula Using Agilent Captiva EMR–Lipid Cartridges by GC/MS with Hydrogen Carrier Gas. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5560EN, **2022**.
9. Godina, L. Flavor and Fragrance GC/MS Analysis with Hydrogen Carrier Gas and the Agilent HydroInert Source. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-6015EN, **2023**.
10. Miles, L. et al. EPA TO-15 Analysis Using Hydrogen Carrier Gas and the Agilent HydroInert Source. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5359EN, **2022**.

11. Andrianova, A. A.; Zhao, L. Five Keys to Unlock Maximum Performance in the Analysis of Over 200 Pesticides in Challenging Food Matrices by GC/MS/MS. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4965EN, **2022**.
12. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANTE 11312/2021, **2021**.
13. Blumberg, L. M. Method Translation in Gas Chromatography. *US Patent US6634211B1*. **2002**.
14. Blumberg, L. M.; Klee, M. S. Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC. *Anal. Chem.* **1998**, *70*(18), 3828–3839.
15. 애질런트 C 계산기 및 분석법 변환 소프트웨어. 다음 링크에서 도구를 다운로드할 수 있습니다: <https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>
16. GC/MS/MS Pesticide Residue Analysis. A Reference Guide. *Agilent Technologies*.
17. Maštovská, K.; Lehotay, S. J.; Anastassiades, M. Combination of Analyte Protectants to Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 8129–8137
18. Westland, J. Advantages of Reversed Sandwich Injection for Pesticide Residue Analysis. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-7973EN, **2017**.
19. Andrianova, A.; Westland, J. Pesticide Analysis in Tomatoes by AOAC 2007.1 QuEChERS Methodology. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-4384EN, **2021**.
20. Wells, G.; Prest, H.; Charles W. R. IV. Signal, Noise, and Detection Limits in Mass Spectrometry. *Agilent Technologies application note*, publication number 5990-7651EN, 2011, 2021, **2023**.
21. Official Journal of the European Communities; Commission Decision of 12 August **2002**; Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.
22. U.S. EPA - Title 40: Protection of Environment; Part 136 –Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Appendix B to Part 136 – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit – Revision 1.11.
23. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. A Fast and Robust GC/MS/MS Analysis of 203 Pesticides in 10 Minutes in Spinach. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-4967EN, **2022**.
24. Zrostlikova, J.; *et al.* Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices. *J. Chromatogr. A* **2001**, *937*, 73–86.
25. Eren, K. J. M.; Prest, H. F.; Amirav, A. Nitrogen and Hydrogen as Carrier and Make-up Gases for GC-MS with Cold EI. *J. Mass Spectrom.* **2022** May; *57*(5), e4830.
26. Agilent Inert Plus GC/MS System with HydroInert Source Applying H<sub>2</sub> carrier gas to real-world GC/MS analyses. Technical overview, publication number 5994-4889EN, **2022**.
27. Burrows, R. Calibration –What Changed, Why, and What’s Next? *Eurofins*. <https://cdn.fs.pathlms.com/OvluZeSqQruQV01qn4pZ?cache=true&dl=true> Accessed on May 19th, **2023**.
28. Hoisington, J. More Than You Ever Wanted to Know About Calibrations, Part 4 – Calibration Acceptance. *Restek ChromaBLOGraphy*, February 2, **2023**. <https://www.restek.com/chromablography/more-than-you-ever-wanted-to-know-about-calibrations-part-4-calibration-acceptance>
29. Kornas, P.; Chadha, M. Quantitation of 764 Pesticide Residues in Tomato by LC/MS according to SANTE 11312/2021 Guidelines. *Agilent Technologies application note*, 5994-5847EN, **2023**.
30. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. Dynamic MRM/Scan Mode: Adding More Confidence to Sensitive Quantitation in Complex Foods by Triple Quadrupole GC/MS (GC/TQ). *Agilent Technologies application note*, 5994-4966EN, **2022**.

# 부록

부록 그림 1. Agilent 7000E 및 Agilent 7010C GC/TQ를 사용하여 헬륨 및 수소 운반 가스로 최적화된 주입 조건(2 $\mu$ L, 용매 배출, 분석물 보호제)일 때 시금치 QuEChERS 추출물에서 획득한 수소와 반응하기 쉬운 농약에 대한 MRM 크로마토그램. 비교를 위해 동일하게 전처리된 시료를 사용했습니다. 검은색 선은 정량 MRM 전이에 해당합니다. 정성 MRM 전이는 파란색과 초록색입니다. 다음 페이지에서 계속됩니다.





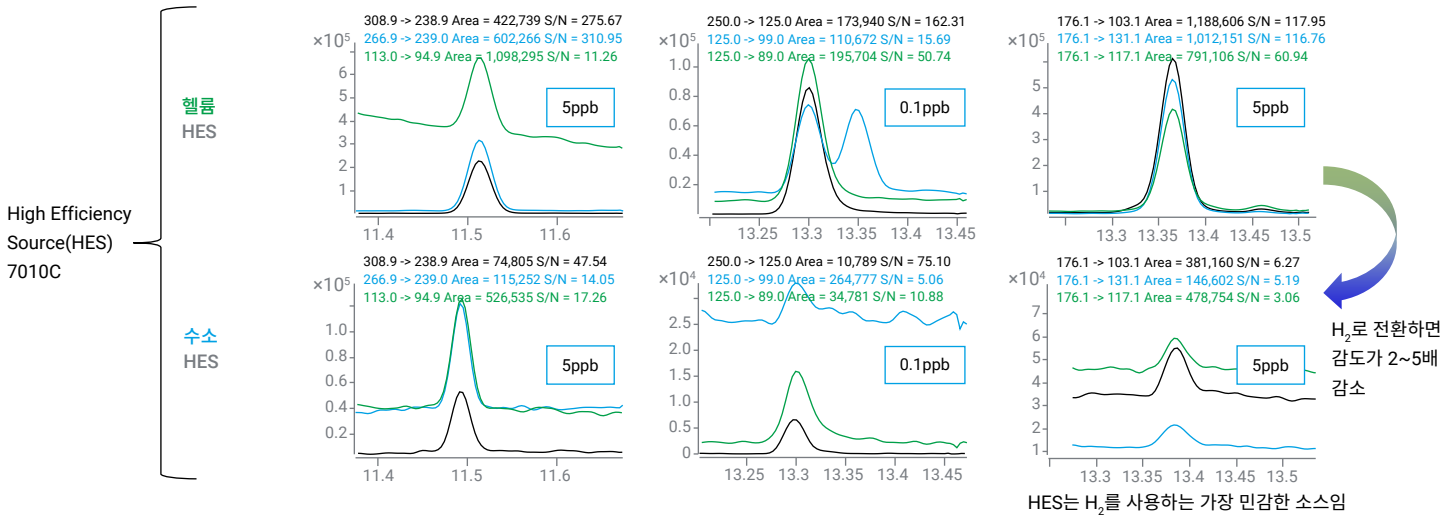
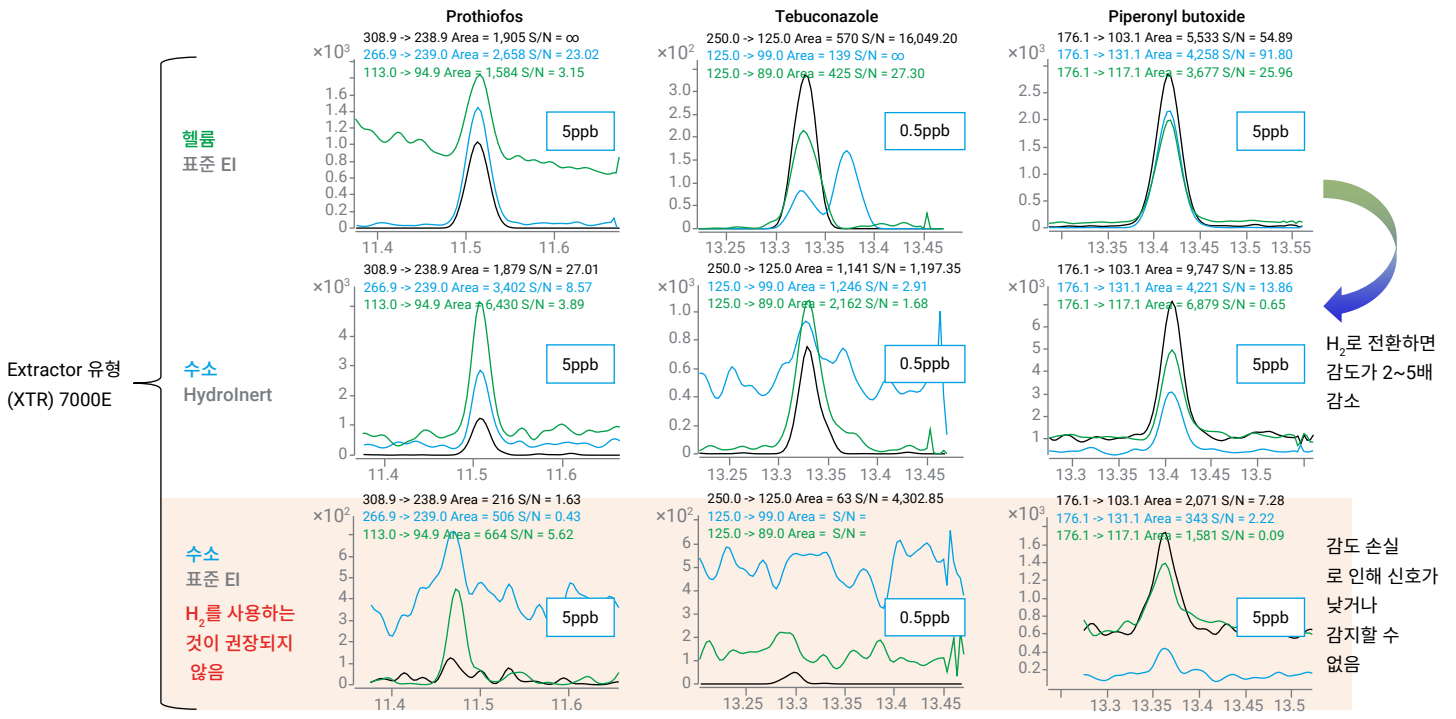
H<sub>2</sub>로 변환하면 감도가 2~5배 감소함

감도 손실로 인해 신호가 낮거나 감지할 수 없음

H<sub>2</sub>로 변환하면 감도가 2~5배 감소함

HES는 H<sub>2</sub>를 사용하는 가장 민감한 소스임





부록 표 1. HydroInert가 장착된 Agilent 7000E GC/TQ를 사용한 수소 운반 가스를 통한 시금치 내 농약 203종에 대한 검량 성능.

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차
Allidochlor	4.992	138.0 및 96.0	1	5,000	2차	0.9997	10.6
Dichlorobenzonitrile, 2,6-	5.320	171.0 및 100.0	0.1	5,000	2차	0.9992	17.1
Biphenyl	5.481	154.1 및 153.1	0.1	5,000	2차	0.9992	12.8
Mevinphos, E-	5.671	127.0 및 109.0	1	1,000	선형	0.9971	19.7
3,4-Dichloroaniline	5.781	160.9 및 99.0	0.1	5,000	2차	0.9995	19.3
Pebulate	5.842	128.0 및 57.1	5	5,000	2차	0.9985	6.2
Etridiazole	5.871	211.1 및 183.0	5	5,000	2차	0.9994	19.2
N-(2,4-dimethylphenyl)formamide	6.073	120.0 및 77.0	10	1,000	2차	0.9978	10.9
cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	6.076	79.0 및 77.0	10	5,000	2차	0.9957	17.9
Methacrifos	6.096	124.9 및 47.1	1	5,000	선형	0.9997	13.1
Chloroneb	6.179	191.0 및 113.0	0.1	1,000	2차	0.9991	7.6
2-Phenylphenol	6.299	169.1 및 115.1	0.1	1,000	2차	0.9984	18.0
Pentachlorobenzene	6.378	249.9 및 215.0	0.1	5,000	2차	0.9988	16.8
Tecnazene	6.915	214.9 및 179.0	0.5	5,000	선형	0.9994	12.8
Propachlor	6.925	120.0 및 77.1	5	5,000	2차	0.9995	14.6
Diphenylamine	6.991	169.0 및 168.2	0.1	1,000	2차	0.9992	6.1
Cycloate	7.067	154.1 및 72.1	0.5	1,000	2차	0.9989	19.8
2,3,5,6-Tetrachloroaniline	7.096	230.9 및 159.9	0.5	5,000	2차	0.9939	16.7
Chlorpropham	7.142	127.0 및 65.1	0.5	1,000	2차	0.9987	17.3
Trifluralin	7.261	264.0 및 160.1	0.5	5,000	2차	0.9990	17.1
Ethalfuralin	7.293	275.9 및 202.1	1	1,000	선형	0.9940	16.3
Benfluralin	7.295	292.0 및 264.0	0.5	5,000	2차	0.9984	17.1
Sulfotep	7.394	237.8 및 145.9	0.5	5,000	선형	0.9996	15.3
Phorate	7.396	121.0 및 47.0	1	5,000	선형	0.9997	16.8
Diallate I	7.499	234.1 및 150.0	0.5	1,000	2차	0.9993	14.2
BHC-alpha(Benzene Hexachloride)	7.662	216.9 및 181.0	1	5,000	2차	0.9997	12.4
Hexachlorobenzene	7.789	283.8 및 248.8	0.1	1,000	2차	0.9989	14.3
Dichloran	7.836	124.1 및 73.0	5	5,000	2차	0.9978	11.7
Pentachloroanisole	7.844	264.8 및 236.8	0.1	5,000	2차	0.9985	15.8
Atrazine	7.943	214.9 및 58.1	1	5,000	2차	0.9995	10.0
Clomazone	8.010	125.0 및 89.0	0.5	1,000	2차	0.9994	15.5
BHC-beta	8.099	218.9 및 183.1	0.5	1,000	2차	0.9995	17.4
Profluralin	8.123	318.1 및 199.1	5	5,000	2차	0.9972	15.7
BHC-gamma(Lindane, gamma-HCH)	8.169	218.9 및 183.1	1	1,000	2차	0.9997	13.1
Terbufos	8.172	230.9 및 129.0	1	1,000	2차	0.9999	11.2
Terbutylazine	8.173	172.9 및 138.1	1	5,000	2차	0.9993	12.9
Propyzamide	8.218	173.0 및 109.0	0.1	1,000	2차	0.9997	16.0
Pentachloronitrobenzene	8.240	248.8 및 213.8	1	5,000	2차	0.9987	13.6
Fonofos	8.267	246.1 및 137.0	1	1,000	2차	0.9995	10.0
Pentachlorobenzonitrile	8.285	274.9 및 239.9	0.5	5,000	2차	0.9977	13.1
Diazinon	8.298	137.1 및 84.0	1	1,000	2차	0.9995	11.0
Pyrimethanil	8.320	198.0 및 118.1	0.5	1,000	2차	0.9994	10.0
Fluchloralin	8.337	264.0 및 160.0	10	1,000	2차	0.9929	17.9
Tefluthrin	8.428	177.1 및 87.0	0.5	1,000	2차	0.9997	15.3
Disulfoton	8.440	88.0 및 60.0	0.5	1,000	선형	0.9990	13.0



명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Isazofos	8.545	256.9 및 162.0	5	5,000	선형	0.9997	5.6	
BHC-delta	8.571	217.0 및 181.1	5	1,000	2차	0.9963	16.2	
Triallate	8.576	142.9 및 83.0	0.5	5,000	2차	0.9966	14.6	
Terbacil	8.579	160.0 및 76.0	50	1,000	2차	0.9985	14.6	
Chlorothalonil	8.628	265.9 및 230.9	N/A					
Endosulfan Ether	8.865	240.9 및 205.9	0.1	5,000	2차	0.9932	16.2	
Acetochlor	9.023	222.9 및 132.2	5	5,000	선형	0.9994	7.4	
Dimethachlor	9.023	196.9 및 148.2	1	5,000	2차	0.9997	11.7	
Propanil	9.026	161.0 및 99.0	0.1	5,000	2차	0.9963	15.9	
Pentachloroaniline	9.026	191.9 및 82.9	10	1,000	2차	0.9959	14.8	
Transfluthrin	9.131	163.1 및 143.1	0.1	5,000	2차	0.9971	13.6	
Vinclozolin	9.145	187.0 및 124.0	0.5	5,000	2차	0.9980	13.8	
Parathion-methyl	9.163	262.9 및 109.0	5	5,000	2차	0.9999	11.2	
Tolclofos-methyl	9.163	267.0 및 93.0	1	5,000	2차	0.9991	12.7	
Chlorpyrifos-methyl	9.165	124.9 및 47.0	1	5,000	2차	0.9998	12.2	
Alachlor	9.281	188.1 및 160.1	5	5,000	선형	0.9989	6.7	
Heptachlor	9.342	271.7 및 236.9	0.1	1,000	선형	0.9983	16.3	
Metalaxyl	9.367	234.0 및 146.1	1	1,000	선형	0.9990	10.7	
Propisochlor	9.368	162.0 및 120.1	5	5,000	선형	0.9991	5.1	
Ronnel	9.402	125.0 및 47.1	1	5,000	2차	0.9987	12.8	
Prodiamine	9.581	275.1 및 255.1	5	5,000	2차	0.9976	11.9	
Pirimiphos-methyl	9.604	290.0 및 125.0	0.5	1,000	2차	0.9999	15.0	
Fenitrothion	9.609	277.0 및 260.1	5	5,000	2차	0.9999	8.3	
Linuron	9.680	187.1 및 124.1	5	500	2차	0.9931	12.0	
Malathion	9.763	157.8 및 125.0	5	5,000	2차	0.9999	16.0	
Pentachlorothioanisole	9.768	295.8 및 245.8	1	5,000	2차	0.9961	10.0	
Dichlofluanid	9.784	123.0 및 77.0	N/A					
Metolachlor	9.927	238.0 및 162.2	0.1	1,000	선형	0.9979	16.8	
Aldrin	9.940	254.9 및 220.0	1	1,000	선형	0.9972	6.2	
Fenthion	9.950	278.0 및 109.0	1	1,000	선형	0.9980	9.5	
Anthraquinone	9.958	208.0 및 152.2	0.5	1,000	2차	0.9987	14.1	
Chlorpyrifos	9.975	196.9 및 169.0	5	5,000	2차	0.9987	8.7	
Parathion	10.005	291.0 및 109.0	5	5,000	선형	0.9997	7.6	
Triadimefon	10.047	208.0 및 111.0	0.5	1,000	2차	0.9991	6.2	
Dichlorobenzophenone, 4,4'-	10.065	139.0 및 111.0	0.5	1,000	2차	0.9986	9.2	
DCPA(Dacthal, Chlorthal-dimethyl)	10.076	298.9 및 221.0	1	1,000	선형	0.9996	4.3	
Fenson	10.232	141.0 및 77.1	0.5	1,000	선형	0.9988	8.8	
MGK-264	10.254	164.2 및 67.1	10	1,000	선형	0.9949	12.4	
Bromophos	10.304	330.9 및 315.9	1	5,000	2차	0.9996	15.9	
Pirimiphos-ethyl	10.312	318.1 및 166.1	1	1,000	2차	0.9996	4.4	
Diphenamid	10.334	239.0 및 167.1	1	1,000	선형	0.9979	7.9	
Isopropalin	10.363	280.1 및 238.1	5	1,000	선형	0.9993	7.7	
Isodrin	10.461	193.0 및 157.0	0.1	1,000	선형	0.9977	14.7	
Cyprodinil	10.464	225.2 및 224.3	1	1,000	선형	0.9972	5.9	
Pendimethalin	10.546	251.8 및 161.1	5	5,000	2차	0.9997	8.2	
Metazachlor	10.572	209.0 및 132.2	0.5	5,000	2차	0.9996	15.0	
Fipronil	10.591	350.8 및 254.8	10	500	선형	0.9902	16.2	

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차
Penconazole	10.610	248.0 및 157.1	1	1,000	선형	0.9967	7.9
Chlozolinate	10.613	186.0 및 109.0	1	5,000	2차	0.9992	12.7
Heptachlor Exo-Epoide	10.633	352.8 및 262.9	1	1,000	선형	0.9988	10.1
Tolyfluanid	10.662	238.0 및 137.0	N/A				
Allethrin	10.670	91.0 및 65.0	N/A				
Chlorfenvinphos	10.719	266.9 및 159.0	0.5	5,000	2차	0.9997	14.5
Bromfenvinphos-methyl	10.733	295.0 및 108.9	10	1,000	2차	0.9995	6.6
Quinalphos	10.768	146.0 및 118.0	5	1,000	선형	0.9995	4.0
Captan	10.772	149.0 및 70.0	N/A				
Triflumizole	10.774	91.0 및 65.0	N/A				
Triadimenol	10.806	168.0 및 70.0	1	1,000	선형	0.9991	9.1
Folpet	10.891	261.8 및 130.1	N/A				
Procymidone	10.894	282.8 및 96.0	1	1,000	선형	0.9988	13.7
Chlorbenside	10.941	125.0 및 89.0	1	1,000	선형	0.9981	10.0
Tetrachlorvinphos	10.945	78.9 및 47.0	10	5,000	2차	0.9973	16.2
Bromophos-ethyl	11.051	358.7 및 302.8	1	1,000	선형	0.9980	9.2
Chlordane-trans	11.055	271.7 및 236.9	0.1	5,000	2차	0.9990	11.2
DDE- <i>o,p'</i>	11.100	246.0 및 176.2	0.5	1,000	2차	0.9993	9.6
Paclobutrazol	11.155	125.1 및 89.0	0.1	1,000	선형	0.9983	14.2
Endosulfan I(Alpha Isomer)	11.285	194.9 및 125.0	5	5,000	2차	0.9989	10.9
Chlordane-cis	11.287	372.8 및 265.9	1	5,000	2차	0.9992	8.6
Flutriafol	11.386	123.1 및 75.1	0.1	5,000	2차	0.9997	12.0
Nonachlor, <i>trans</i> -	11.400	271.8 및 236.9	0.5	5,000	2차	0.9988	10.4
Chlorfenson	11.416	175.0 및 111.0	0.1	5,000	2차	0.9997	16.0
Fenamiphos	11.457	154.0 및 139.0	5	5,000	2차	0.9991	16.3
Bromfenvinphos	11.459	266.9 및 159.1	1	1,000	선형	0.9944	17.7
Flutolanil	11.475	173.0 및 95.0	0.1	5,000	2차	0.9987	16.5
Iodofenphos	11.496	376.8 및 361.8	5	5,000	2차	0.9997	14.2
Prothiofos	11.524	308.9 및 238.9	1	1,000	선형	0.9996	11.8
Profenofos	11.603	338.8 및 268.7	5	1,000	2차	0.9947	15.7
Pretilachlor	11.630	262.0 및 202.2	1	5,000	2차	0.9997	6.9
DDE- <i>p,p'</i>	11.653	246.1 및 176.2	1	1,000	2차	0.9991	10.5
Oxadiazon	11.685	174.9 및 112.0	0.5	1,000	2차	0.9996	11.7
Fludioxonil	11.704	248.0 및 127.1	0.5	5,000	2차	0.9982	18.8
Tricyclazole	11.750	189.0 및 161.1	5	500	2차	0.9963	18.1
Dieldrin	11.751	262.9 및 193.0	1	5,000	2차	0.9996	13.5
Oxyfluorfen	11.773	252.0 및 146.0	1	5,000	2차	0.9957	18.6
DDD- <i>o,p'</i>	11.825	235.0 및 165.1	0.1	1,000	선형	0.9983	12.0
Myclobutanil	11.853	179.0 및 125.1	0.1	1,000	선형	0.9991	11.1
Flusilazole	11.886	233.0 및 165.1	0.5	500	2차	0.9990	16.1
Bupirimate	11.902	272.9 및 193.1	1	1,000	선형	0.9992	8.0
Fluazifop- <i>p</i> -butyl	12.035	281.9 및 91.0	0.1	1,000	2차	0.9985	7.9
Nitrofen	12.060	202.0 및 139.1	1	5,000	선형	0.9987	7.8
Ethylan	12.080	223.1 및 167.1	1	5,000	2차	0.9995	12.5
Chlorfenapyr	12.105	247.1 및 227.1	5	5,000	2차	0.9943	13.3
Endrin	12.150	262.8 및 193.0	1	5,000	2차	0.9997	10.7
Chlorobenzilate	12.230	139.1 및 111.0	0.1	1,000	선형	0.9987	9.6

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Endosulfan II(Beta Isomer)	12.321	206.9 및 172.0	1	5,000	2차	0.9999	15.9	
DDD- <i>p,p'</i>	12.419	237.0 및 165.1	0.5	5,000	2차	0.9988	12.7	
Ethion	12.471	230.9 및 175.0	0.5	1,000	선형	0.9974	15.1	
DDT- <i>o,p'</i>	12.473	237.0 및 165.2	1	5,000	2차	0.9998	14.5	
Chlorthiophos	12.520	324.8 및 268.9	0.5	5,000	2차	0.9996	15.5	
Nonachlor, <i>cis</i> -	12.529	408.8 및 299.8	1	5,000	2차	0.9996	11.1	
Endrin Aldehyde	12.598	344.9 및 244.9	5	250	2차	0.9961	19.3	
Sulprofos	12.685	140.0 및 125.1	0.5	5,000	2차	0.9997	10.7	
Triazophos	12.722	161.2 및 134.2	10	5,000	2차	0.9995	12.0	
Carbophenothion	12.872	153.0 및 96.9	5	5,000	2차	0.9995	7.2	
Carfentrazone-ethyl	12.876	329.9 및 309.9	0.5	1,000	선형	0.9981	16.2	
Methoxychlor Olefin	12.881	238.0 및 195.1	0.5	5,000	2차	0.9995	20.0	
Edifenphos	12.966	172.9 및 109.0	10	500	선형	0.9959	9.4	
Norflurazon	13.039	145.0 및 75.0	1	1,000	2차	0.9964	12.1	
DDT- <i>p,p'</i>	13.074	235.0 및 165.2	5	5,000	선형	0.9992	6.6	
Endosulfan Sulfate	13.080	271.9 및 237.0	5	1,000	2차	0.9992	11.2	
Lenacil	13.092	153.1 및 136.1	0.5	500	선형	0.9903	14.3	
Methoxychlor, <i>o,p'</i> -	13.247	227.1 및 121.1	0.1	5,000	2차	0.9987	17.6	
Hexazinone	13.309	171.0 및 71.1	1	500	2차	0.9970	10.0	
Tebuconazole	13.352	250.0 및 125.0	0.5	1,000	2차	0.9986	9.6	
Piperonyl Butoxide	13.424	176.1 및 103.1	0.5	1,000	2차	0.9989	12.2	
Propargite	13.425	135.0 및 77.1	10	5,000	2차	0.9986	17.4	
Captafol	13.428	150.0 및 79.0	N/A					
Resmethrin	13.448	171.0 및 128.0	5	1,000	선형	0.9912	18.6	
Nitralin	13.606	315.9 및 274.0	100	5,000	2차	0.9992	69.8	
Iprodione	13.772	313.8 및 55.9	N/A					
Tetramethrin I	13.860	164.0 및 107.1	5	1,000	2차	0.9992	12.3	
Pyridaphenthion	13.874	340.0 및 199.0	5	5,000	2차	0.9999	10.1	
Endrin Ketone	13.928	147.0 및 111.0	5	5,000	2차	0.9970	23.7	
Bifenthrin	13.957	181.2 및 165.2	0.5	5,000	2차	0.9978	18.0	
Phosmet	13.958	160.0 및 133.1	100	5,000	2차	0.9987	16.3	
Bromopropylate	13.977	338.8 및 182.9	0.5	5,000	2차	0.9986	14.8	
EPN	13.981	169.0 및 141.1	10	5,000	2차	0.9997	10.9	
Methoxychlor, <i>p,p'</i> -	14.082	227.0 및 169.1	1	5,000	2차	0.9993	13.2	
Fenpropathrin	14.098	207.9 및 181.0	0.5	5,000	2차	0.9946	14.4	
Tebufenpyrad	14.163	332.9 및 171.0	0.5	1,000	2차	0.9980	10.3	
Azinphos-methyl	14.438	160.0 및 132.1	50	1,000	선형	0.9968	6.1	
Phenothrin I	14.438	122.9 및 81.1	5	1,000	선형	0.9948	9.3	
Tetradifon	14.481	158.9 및 111.0	0.5	5,000	2차	0.9988	14.3	
Phosalone	14.641	182.0 및 111.0	5	5,000	2차	0.9991	19.7	
Pyriproxyfen	14.675	136.1 및 78.1	0.5	1,000	선형	0.9974	15.8	
Leptophos	14.685	171.0 및 51.0	5	5,000	2차	0.9997	8.0	
Cyhalothrin(Lambda)	14.734	181.1 및 152.1	10	500	선형	0.9844	12.9	
Mirex	14.906	271.8 및 236.8	1	5,000	2차	0.9996	6.2	
Acrinathrin	14.928	207.8 및 181.1	10	500	2차	0.9938	13.9	
Fenarimol	15.154	139.0 및 75.0	1	1,000	2차	0.9940	15.0	
Pyrazophos	15.183	221.0 및 193.1	10	5,000	2차	0.9998	8.0	

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Azinphos-ethyl	15.273	132.0 및 77.1	50	5,000	2차	0.9994	12.2	
Pyraclofos	15.311	194.0 및 138.0	50	1,000	2차	0.9973	17.3	
Permethrin, (1R)-cis-	15.663	183.1 및 168.1	5	1,000	2차	0.9961	13.0	
Permethrin, (1R)-trans-	15.790	163.0 및 127.0	1	5,000	2차	0.9904	18.4	
Pyridaben	15.831	147.2 및 117.1	1	1,000	2차	0.9949	14.0	
Fluquinconazole	15.909	108.0 및 57.0	0.5	1,000	2차	0.9990	17.2	
Coumaphos	15.934	225.9 및 163.1	10	500	선형	0.9858	18.3	
Prochloraz	15.982	180.0 및 138.0	10	1,000	2차	0.9993	11.2	
Cyfluthrin I	16.232	162.9 및 127.0	10	1,000	2차	0.9943	18.4	
Cypermethrin I	16.539	163.0 및 127.0	10	1,000	2차	0.9966	17.5	
Acequinocyl	16.575	187.9 및 160.0	N/A					
Flucythrinate I	16.763	156.9 및 107.1	1	1,000	2차	0.9998	11.1	
Ethofenprox	16.840	163.0 및 107.1	1	1,000	2차	0.9956	13.7	
Fluridone	17.241	328.9 및 328.1	1	1,000	2차	0.9999	16.2	
Fenvalerate I	17.470	167.0 및 125.1	5	1,000	2차	0.9998	16.0	
Fluvalinate-tau I	17.663	250.0 및 200.0	N/A					
Deltamethrin	17.984	250.7 및 172.0	10	5,000	2차	1.0000	11.7	

부록 표 2. Agilent 7010C GC/TQ를 사용한 수소 운반 가스를 통한 시금치 내 농약 203종에 대한 검량 성능.

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차
Allidochlor	4.992	132.0 및 56.1	1	1,000	2차	0.9995	16.3
Dichlorobenzonitrile, 2,6-	5.320	171.0 및 100.0	0.1	1,000	2차	0.9996	14.6
Biphenyl	5.481	154.1 및 153.1	0.1	500	2차	0.9991	19.1
Mevinphos, E-	5.671	127.0 및 109.0	0.1	500	2차	0.9984	18.4
3,4-Dichloroaniline	5.781	160.9 및 99.0	0.1	1,000	2차	0.9983	15.8
Pebulate	5.842	128.0 및 57.1	1	1,000	2차	0.9999	10.4
Etridiazole	5.871	211.1 및 183.0	0.5	500	2차	0.9997	16.5
N-(2,4-dimethylphenyl)formamide	6.073	120.0 및 77.0	5	500	2차	0.9987	8.3
cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	6.076	151.1 및 80.0	1	1,000	2차	0.9996	6.6
Methacrifos	6.096	124.9 및 47.1	0.1	500	2차	0.9990	19.8
Chloroneb	6.179	191.0 및 113.0	0.1	1,000	선형	0.9995	11.7
2-Phenylphenol	6.299	169.1 및 115.1	1	1,000	선형	0.9995	14.7
Pentachlorobenzene	6.378	249.9 및 215.0	0.1	1,000	2차	0.9992	16.3
Tecnazene	6.915	214.9 및 179.0	0.1	1,000	2차	0.9997	14.4
Propachlor	6.925	176.1 및 57.1	0.1	500	2차	0.9964	15.7
Diphenylamine	6.991	169.0 및 168.2	1	1,000	2차	0.9988	12.4
Cycloate	7.067	154.1 및 72.1	0.1	500	2차	0.9972	18.0
2,3,5,6-Tetrachloroaniline	7.096	230.9 및 159.9	0.1	1,000	2차	0.9990	14.4
Chlorpropham	7.142	127.0 및 65.1	0.1	1,000	2차	0.9990	16.7
Trifluralin	7.261	306.1 및 264.0	0.1	500	2차	0.9994	17.0
Ethalfuralin	7.293	275.9 및 202.1	0.5	500	2차	0.9994	16.8
Benfluralin	7.295	292.0 및 264.0	0.1	500	2차	0.9995	17.0
Sulfotep	7.394	237.8 및 145.9	0.1	500	2차	0.9987	15.7
Phorate	7.396	121.0 및 47.0	0.5	500	2차	0.9988	11.1
Diallate I	7.499	234.1 및 150.0	0.1	500	2차	0.9985	17.8

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
BHC-alpha(Benzene Hexachloride)	7.662	216.9 및 181.0	0.1	500	2차	0.9997	18.8	
Hexachlorobenzene	7.789	283.8 및 248.8	0.1	1,000	선형	0.9988	16.2	
Dichloran	7.836	124.1 및 73.0	0.1	500	2차	0.9993	18.2	
Pentachloroanisole	7.844	264.8 및 236.8	0.1	1,000	선형	0.9988	16.9	
Atrazine	7.943	214.9 및 58.1	0.1	1,000	2차	0.9998	19.8	
Clomazone	8.010	125.0 및 89.0	0.1	1,000	2차	0.9997	14.1	
BHC-beta	8.099	218.9 및 183.1	0.1	1,000	2차	0.9996	16.9	
Profluralin	8.123	318.1 및 199.1	5	1,000	2차	0.9995	8.7	
BHC-gamma(Lindane, gamma-HCH)	8.169	218.9 및 183.1	1	500	2차	0.9999	3.0	
Terbufos	8.172	230.9 및 129.0	1	1,000	2차	0.9997	13.1	
Terbutylazine	8.173	228.9 및 173.1	0.1	1,000	2차	0.9998	9.1	
Propyzamide	8.218	173.0 및 109.0	1	1,000	2차	0.9996	17.2	
Pentachloronitrobenzene	8.240	248.8 및 213.8	0.1	1,000	2차	0.9992	13.7	
Fonofos	8.267	246.1 및 137.0	0.5	500	2차	0.9994	19.8	
Pentachlorobenzonitrile	8.285	274.9 및 239.9	0.1	1,000	선형	0.9995	16.6	
Diazinon	8.298	137.1 및 84.0	0.5	1,000	2차	0.9999	12.7	
Pyrimethanil	8.320	198.0 및 118.1	0.1	1,000	2차	0.9997	18.6	
Fluchloralin	8.337	325.8 및 62.9	0.5	1,000	2차	0.9998	16.9	
Tefluthrin	8.428	177.1 및 87.0	0.1	500	선형	0.9974	16.1	
Disulfoton	8.440	88.0 및 60.0	0.5	1,000	2차	0.9996	7.4	
Isazofos	8.545	256.9 및 162.0	1	500	2차	0.9981	13.9	
BHC-delta	8.571	217.0 및 181.1	1	500	2차	0.9992	8.2	
Triallate	8.576	268.0 및 184.1	0.5	500	선형	0.9993	13.2	
Terbacil	8.579	160.0 및 76.0	50	1,000	2차	0.9935	13.0	
Chlorothalonil	8.628	265.9 및 230.9	10	500	2차	0.9955	17.4	
Endosulfan Ether	8.865	240.9 및 205.9	0.5	500	2차	0.9975	18.5	
Acetochlor	9.023	222.9 및 132.2	0.1	1,000	2차	0.9986	15.4	
Dimethachlor	9.023	196.9 및 148.2	0.1	500	2차	0.9981	18.1	
Propanil	9.026	161.0 및 99.0	0.5	1,000	선형	0.9991	6.1	
Pentachloroaniline	9.026	191.9 및 82.9	5	1,000	2차	0.9965	11.6	
Transfluthrin	9.131	163.1 및 143.1	5	1,000	선형	0.9975	12.5	
Vinclozolin	9.145	187.0 및 124.0	0.5	250	2차	0.9973	18.5	
Parathion-methyl	9.163	125.0 및 47.0	0.5	1,000	2차	0.9984	18.3	
Tolclofos-methyl	9.163	267.0 및 93.0	0.5	1,000	선형	0.9983	17.1	
Chlorpyrifos-methyl	9.165	124.9 및 47.0	0.5	1,000	2차	0.9983	16.8	
Alachlor	9.281	188.1 및 160.1	5	1,000	선형	0.9946	19.0	
Heptachlor	9.342	271.7 및 236.9	5	1,000	선형	0.9981	8.2	
Metalaxyl	9.367	234.0 및 146.1	0.1	1,000	2차	0.9995	17.4	
Propisochlor	9.368	162.0 및 120.1	1	1,000	선형	0.9956	12.7	
Ronnel	9.402	125.0 및 47.1	0.5	1,000	2차	0.9987	18.6	
Prodiamine	9.581	321.0 및 203.0	0.5	500	2차	0.9997	15.5	
Pirimiphos-methyl	9.604	290.0 및 125.0	0.5	1,000	2차	0.9996	19.4	
Fenitrothion	9.609	125.1 및 47.0	0.5	1,000	2차	0.9996	15.4	
Linuron	9.680	187.1 및 124.1	1	500	선형	0.9990	8.1	
Malathion	9.763	157.8 및 125.0	0.1	1,000	2차	0.9953	13.9	
Pentachlorothioanisole	9.768	295.8 및 245.8	5	1,000	2차	0.9960	12.4	
Dichlofluanid	9.784	123.0 및 77.0	N/A					

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Metolachlor	9.927	238.0 및 162.2	0.1	1,000	선형	0.9992	12.2	
Aldrin	9.940	254.9 및 220.0	0.5	250	2차	0.9917	17.9	
Fenthion	9.950	278.0 및 109.0	0.1	1,000	2차	0.9999	3.6	
Anthraquinone	9.958	208.0 및 152.2	0.1	1,000	선형	0.9991	8.4	
Chlorpyrifos	9.975	313.8 및 257.8	0.1	1,000	선형	0.9998	4.3	
Parathion	10.005	291.0 및 109.0	1	1,000	2차	0.9998	14.5	
Triadimefon	10.047	208.0 및 111.0	1	1,000	선형	0.9971	13.0	
Dichlorobenzophenone, 4,4'-	10.065	139.0 및 111.0	1	1,000	2차	0.9994	9.2	
DCPA(Dacthal, Chlorthal-dimethyl)	10.076	298.9 및 221.0	0.1	1,000	2차	0.9988	19.9	
Fenson	10.232	141.0 및 77.1	1	1,000	2차	0.9984	8.0	
MGK-264	10.254	164.2 및 67.1	10	1,000	선형	0.9947	10.8	
Bromophos	10.304	330.9 및 315.9	0.5	1,000	2차	0.9985	14.6	
Pirimiphos-ethyl	10.312	318.1 및 166.1	1	1,000	선형	0.9982	8.1	
Diphenamid	10.334	239.0 및 167.1	5	1,000	선형	0.9990	12.1	
Isopropalin	10.363	280.1 및 238.1	1	1,000	선형	0.9991	18.4	
Isodrin	10.461	193.0 및 157.0	0.5	500	2차	0.9943	17.5	
Cyprodinil	10.464	225.2 및 224.3	0.1	1,000	선형	0.9971	14.5	
Pendimethalin	10.546	251.8 및 161.1	0.1	100	2차	0.9999	10.9	
Metazachlor	10.572	209.0 및 132.2	5	1,000	2차	0.9982	9.8	
Fipronil	10.591	350.8 및 254.8	10	1,000	2차	0.9932	18.3	
Penconazole	10.610	248.0 및 157.1	5	1,000	선형	0.9992	8.8	
Chlozolinate	10.613	186.0 및 109.0	0.5	1,000	2차	0.9994	19.1	
Heptachlor Exo-Epoide	10.633	352.8 및 262.9	0.5	500	2차	0.9942	19.0	
Tolyfluanid	10.662	238.0 및 137.0	10	500	2차	0.9988	18.1	
Allethrin	10.670	91.0 및 65.0	N/A					
Chlorfenvinphos	10.719	266.9 및 159.0	5	1,000	2차	0.9983	12.5	
Bromfenvinfos-methyl	10.733	169.9 및 99.0	10	500	2차	0.9998	3.8	
Quinalphos	10.768	146.0 및 118.0	5	1,000	2차	0.9998	6.8	
Captan	10.772	149.0 및 70.0	N/A					
Triflumizole	10.774	91.0 및 65.0	N/A					
Triadimenol	10.806	128.0 및 100.0	0.5	500	2차	0.9922	14.3	
Folpet	10.891	261.8 및 130.1	N/A					
Procymidone	10.894	282.8 및 96.0	1	500	2차	0.9951	18.0	
Chlorbenside	10.941	125.0 및 89.0	5	1,000	2차	0.9964	12.8	
Tetrachlorvinphos	10.945	78.9 및 47.0	5	500	2차	0.9948	13.8	
Bromophos-ethyl	11.051	358.7 및 302.8	5	1,000	선형	0.9951	14.4	
Chlordane-trans	11.055	271.7 및 236.9	5	1,000	선형	0.9935	16.5	
DDE-o,p'	11.100	246.0 및 176.2	5	1,000	2차	0.9926	20.0	
Paclobutrazol	11.155	125.1 및 89.0	0.5	500	2차	0.9959	19.7	
Endosulfan I(Alpha Isomer)	11.285	194.9 및 125.0	5	1,000	선형	0.9932	18.1	
Chlordane-cis	11.287	372.8 및 265.9	5	1,000	2차	0.9948	17.9	
Flutriafol	11.386	123.1 및 75.1	10	1,000	2차	0.9969	19.7	
Nonachlor, trans-	11.400	406.8 및 299.8	10	1,000	2차	0.9988	18.5	
Chlorfenson	11.416	175.0 및 111.0	0.1	10	2차	0.9949	17.0	
Fenamiphos	11.457	154.0 및 139.0	N/A					
Bromfenvinfos	11.459	266.9 및 159.1	1	1,000	2차	0.9979	10.9	
Flutolanil	11.475	173.0 및 95.0	0.5	1,000	선형	0.9955	15.9	

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Iodofenphos	11.496	376.8 및 361.8	10	1,000	2차	0.9957	19.6	
Prothiofos	11.524	308.9 및 238.9	10	1,000	2차	0.9996	7.4	
Profenofos	11.603	207.9 및 63.0	1	500	2차	0.9979	12.7	
Pretilachlor	11.630	262.0 및 202.2	0.5	1,000	2차	0.9986	14.7	
DDE- <i>p,p'</i>	11.653	246.1 및 176.2	10	1,000	선형	0.9922	19.9	
Oxadiazon	11.685	174.9 및 112.0	1	250	2차	0.9902	15.9	
Fludioxonil	11.704	248.0 및 127.1	0.5	1,000	선형	0.9984	10.1	
Tricyclazole	11.750	189.0 및 161.1	10	500	2차	0.9988	15.1	
Dieldrin	11.751	277.0 및 241.0	5	1,000	선형	0.9950	15.4	
Oxyfluorfen	11.773	252.0 및 146.0	5	250	선형	0.9956	15.6	
DDD- <i>o,p'</i>	11.825	235.0 및 165.1	5	500	선형	0.9974	17.7	
Myclobutanil	11.853	179.0 및 125.1	0.5	1,000	선형	0.9977	12.4	
Flusilazole	11.886	233.0 및 165.1	0.5	500	2차	0.9974	16.7	
Bupirimate	11.902	272.9 및 193.1	0.1	500	2차	0.9934	17.9	
Fluazifop- <i>p</i> -butyl	12.035	281.9 및 91.0	0.1	500	2차	0.9966	17.3	
Nitrofen	12.060	202.0 및 139.1	0.5	500	선형	0.9940	17.6	
Ethylan	12.080	223.1 및 167.1	5	1,000	2차	0.9947	15.4	
Chlorfenapyr	12.105	247.1 및 227.1	0.5	1,000	2차	0.9976	15.0	
Endrin	12.150	262.8 및 193.0	5	1,000	2차	0.9963	11.2	
Chlorobenzilate	12.230	139.1 및 111.0	5	1,000	2차	0.9964	11.3	
Endosulfan II(Beta Isomer)	12.321	206.9 및 172.0	1	1,000	2차	0.9987	10.2	
DDD- <i>p,p'</i>	12.378	237.0 및 165.1	5	1,000	2차	0.9917	19.1	
Ethion	12.471	230.9 및 175.0	5	1,000	선형	0.9971	12.2	
DDT- <i>o,p'</i>	12.473	237.0 및 165.2	0.1	1,000	2차	0.9990	14.1	
Chlorthiophos	12.520	324.8 및 268.9	5	1,000	선형	0.9966	13.6	
Nonachlor, <i>cis</i> -	12.529	408.8 및 299.8	0.1	50	2차	0.9968	15.7	
Endrin Aldehyde	12.598	249.9 및 214.9	10	1,000	2차	0.9992	7.6	
Sulprofos	12.685	140.0 및 125.1	0.1	1,000	선형	0.9974	16.0	
Triazophos	12.722	161.2 및 134.2	5	1,000	2차	0.9976	9.0	
Carbophenothion	12.872	342.0 및 157.0	0.1	1,000	선형	0.9973	9.2	
Carfentrazone-ethyl	12.876	329.9 및 309.9	0.1	1,000	2차	0.9987	16.9	
Methoxychlor Olefin	12.881	238.0 및 195.1	5	1,000	선형	0.9966	12.5	
Edifenphos	12.966	172.9 및 109.0	5	500	2차	0.9998	16.3	
Norflurazon	13.039	145.0 및 75.0	5	1,000	선형	0.9988	7.3	
DDT- <i>p,p'</i>	13.074	235.0 및 165.2	0.1	1,000	2차	0.9983	19.1	
Endosulfan Sulfate	13.080	271.9 및 237.0	0.1	1,000	2차	0.9980	18.5	
Lenacil	13.092	153.1 및 136.1	5	500	2차	0.9980	14.2	
Methoxychlor, <i>o,p'</i> -	13.247	227.1 및 121.1	0.5	1,000	2차	0.9989	15.6	
Hexazinone	13.309	171.0 및 71.1	0.5	1,000	2차	0.9996	11.0	
Tebuconazole	13.352	250.0 및 125.0	1	1,000	2차	0.9997	3.1	
Piperonyl Butoxide	13.424	176.1 및 103.1	5	1,000	2차	0.9957	14.3	
Propargite	13.425	135.0 및 107.1	5	1,000	2차	0.9991	9.2	
Captafol	13.428	150.0 및 79.0	N/A					
Resmethrin	13.448	171.0 및 128.0	5	1,000	2차	0.9993	6.5	
Nitralin	13.606	315.9 및 274.0	100	1,000	2차	0.9962	11.8	
Iprodione	13.772	313.8 및 55.9	N/A					
Tetramethrin I	13.860	164.0 및 107.1	5	1,000	2차	0.9994	9.6	

명칭	RT	전이	CF 하한	CF 상한	CF	CF R <sup>2</sup>	상대 표준 오차	
Pyridaphenthion	13.874	340.0 및 199.0	5	1,000	2차	0.9968	7.6	
Endrin Ketone	13.928	316.9 및 280.9	5	1,000	2차	0.9994	9.3	
Bifenthrin	13.957	181.2 및 165.2	5	1,000	2차	0.9978	8.9	
Phosmet	13.958	160.0 및 133.1	100	1,000	2차	0.9994	16.5	
Bromopropylate	13.977	338.8 및 182.9	0.1	1,000	선형	0.9960	12.6	
EPN	13.981	169.0 및 77.1	5	1,000	2차	0.9974	8.0	
Methoxychlor, <i>p,p'</i> -	14.082	227.0 및 169.1	1	1,000	2차	0.9986	6.9	
Fenproprathrin	14.098	207.9 및 181.0	5	1,000	선형	0.9971	16.7	
Tebufenpyrad	14.163	332.9 및 171.0	1	500	선형	0.9986	14.5	
Azinphos-methyl	14.438	160.0 및 132.1	50	1,000	2차	0.9982	9.5	
Phenothrin I	14.438	122.9 및 81.1	50	1,000	선형	0.9967	13.0	
Tetradifon	14.481	158.9 및 111.0	0.5	1,000	2차	0.9995	18.2	
Phosalone	14.641	182.0 및 111.0	1	1,000	선형	0.9933	18.4	
Pyriproxyfen	14.675	136.1 및 78.1	5	1,000	선형	0.9993	8.9	
Leptophos	14.685	171.0 및 51.0	5	1,000	2차	0.9977	14.4	
Cyhalothrin(Lambda)	14.734	208.1 및 181.1	10	1,000	선형	0.9983	12.0	
Mirex	14.906	271.8 및 236.8	5	1,000	선형	0.9974	9.8	
Acrinathrin	14.928	207.8 및 181.1	0.5	1,000	선형	0.9971	9.6	
Fenarimol	15.154	139.0 및 75.0	0.5	1,000	선형	0.9952	9.5	
Pyrazophos	15.183	221.0 및 193.1	5	1,000	2차	0.9968	19.0	
Azinphos-ethyl	15.273	132.0 및 77.1	10	1,000	2차	0.9959	12.1	
Pyraclofos	15.311	194.0 및 138.0	10	500	2차	0.9988	12.0	
Permethrin, (1R)- <i>cis</i> -	15.663	183.1 및 168.1	5	500	2차	0.9974	8.8	
Permethrin, (1R)- <i>trans</i> -	15.790	163.0 및 127.0	1	1,000	2차	0.9994	12.9	
Pyridaben	15.831	147.2 및 117.1	1	1,000	2차	0.9996	5.9	
Fluquinconazole	15.909	108.0 및 57.0	0.5	1,000	선형	0.9980	15.2	
Coumaphos	15.934	361.9 및 109.0	10	500	2차	0.9961	14.1	
Prochloraz	15.982	310.0 및 69.8	1	1,000	2차	0.9975	13.0	
Cyfluthrin I	16.232	162.9 및 127.0	5	1,000	선형	0.9938	14.8	
Cypermethrin I	16.539	163.0 및 127.0	5	1,000	선형	0.9959	12.6	
Acequinocyl	16.575	187.9 및 160.0	N/A					
Flucythrinate I	16.763	156.9 및 107.1	1	250	2차	0.9962	18.1	
Ethofenprox	16.840	163.0 및 107.1	0.5	500	2차	0.9992	19.4	
Fluridone	17.241	328.0 및 258.9	5	1,000	2차	0.9987	18.9	
Fenvalerate I	17.470	167.0 및 125.1	0.5	1,000	선형	0.9961	15.3	
Fluvalinate-tau I	17.663	181.0 및 152.0	50	1,000	선형	0.9937	8.2	
Deltamethrin	18.141	250.7 및 172.0	10	1,000	2차	0.9904	18.6	

www.agilent.com

DE85952466

이 정보는 예고 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023  
2023년 7월 19일 수요일 한국에서 발간  
5994-6505KO

한국에질런트테크놀로지스(주)  
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

