

수소 운반 가스를 이용한 PAH의 GC/MS/MS 분석

까다로운 토양 매트릭스에서 Agilent HydroInert 소스 사용하기

저자

Samuel P. Haddad,
Bruce D. Quimby, Anastasia
A. Andrianova, Agilent
Technologies, Inc.

개요

Agilent 8890 GC와 7000E QQQ GC/MS 시스템(GC/TQ) 및 새로운 전자 이온화(EI) 소스 (수소 운반 가스에 대해 최적화된 Agilent HydroInert 소스)를 사용해 다환 방향족 탄화수소 (PAHs)를 분석하였습니다. HydroInert 소스를 사용하는 최적화된 방법은 우수한 피크 모양, 감도, $R^2 \geq 0.999$ 의 직선성을 자랑하며, 이는 각각의 검량 범위(26개 분석물질에 대해 0.1~1,000pg 및 1개 분석물질에 대해 0.25~1,000pg)에서 27개 분석물질 모두에 대해 관찰되었습니다. 분석법 검출 한계(MDL)는 0.03~0.16pg 범위이었으며 평균은 0.09pg였습니다. 일상적 유지보수 및 백플러시를 수행할 경우 500회 주입에 걸쳐 계산된 농도의 안정성이 유지되는 것으로 나타났으며, 주입 RSD는 모든 분석 물질에 대해 <12%였습니다. 또한 Agilent 범용 Ultra Inert(UI) mid-frit 주입구 라이너가 복잡한 매트릭스를 처리하는 성능도 시연되었습니다. 적절한 기기 구성 및 작동 조건을 선택하면, 수소 운반 가스를 사용하는 시스템에서 헬륨을 사용하는 시스템과 유사하거나 보다 나은 결과를 생성할 수 있습니다.

소개

PAH는 두 개 이상의 융합된 공액 벤젠 고리로 구성된 화합물 그룹으로, 이 두 벤젠 고리는 한 쌍의 탄소 원자를 공유합니다. 또한 PAH는 다양한 물질에서 발생하는 오염물질로 전 세계에 널리 분포되어 있습니다. 이 화합물이 넓은 분포 특성을 감안해 식품(예: 식용유, 훈제 육류, 해산물)과 환경(예: 공기, 물, 토양)에서 미량 오염이 모니터링됩니다. PAH를 검출하는 가장 일반적인 방법은 단일 또는 삼중 사중극자 기기에서 GC/MS를 이용하는 것입니다. 헬륨은 GC/MS 분석에서 선호되는 운반 가스입니다. 그러나 반복되는 부족 현상과 비용 증가로 인해 수소를 운반 가스로 사용하는 응용법에 대한 수요가 증가했습니다.

이 응용 자료는 수소를 GC 운반 가스로 사용하는 다중 반응 모니터링(MRM) 모드에서 QQQ GC/MS로 PAH를 분석하는 것에 중점을 둡니다. GC/MS 분석에 수소를 사용할 때 고려해야 할 몇 가지 사항이 있습니다. 첫째, 수소는 반응성 기체로 주입구, 컬럼, 때로는 MS EI 소스에서 잠재적으로 화학 반응을 일으켜 분석 결과를 변질시킬 수 있습니다. MS 소스 내의 잠재적인 문제를 해결하기 위해 Agilent HydroInert 소스를 사용했습니다. 추가 정보는 HydroInert 소스에 대한 애질런트 기술 개요에서 확인할 수 있습니다.¹ 두번째, GC/MS 응용 분야에서 수소 운반 가스로 전환할 때 가스 크로마토그래프 및 질량 분석기의 하드웨어 변경이 필요할 수

있습니다. 헬륨에서 수소 운반 가스로의 전환을 안내하는 애질런트 가이드²는 헬륨에서 수소 운반 가스로의 전환 단계를 자세히 설명합니다. 마지막으로 인화성 또는 폭발성 가스를 다루는 사람은 누구나 적절한 가스 취급 및 사용법을 다루는 실험실 안전 과정을 수강하는 것이 좋습니다. 안전한 수소 사용에 대한 자세한 내용은 Agilent Hydrogen 안전 설명서³ 및 Agilent 8890 GC 시스템을 위한 수소 안전성 안내서⁴에서 확인할 수 있습니다.

수소 운반 가스 관련 문제 외에도 PAH 분석에서는 종종 매트릭스와 관련된 문제가 발생합니다. 예를 들어 식품 및 토양 분석에서 분석물질 이후에 용리되는 끓는점이 높은 매트릭스 오염물질 때문에 후속 분석에서 베이카아웃 시간을 연장해 고스트 피크를 방지해야 할 수 있으며, 이는 컬럼 수명을 단축시킵니다. 가장 높은 비점의 오염물질은 컬럼 헤드에 침적될 수 있어, 컬럼 트리밍이 보다 자주 필요하며 그에 따른 머무름 시간 이동으로 MRM 및 데이터 분석 시간의 범위를 조정해야 합니다. 따라서 이 응용 자료에서는 중간 컬럼 백플러시를 사용하여 일부 매트릭스 관련 요인을 해결합니다. 백플러싱은 마지막 분석물질이 컬럼에서 나간 후 운반 가스 흐름이 역전되는 기법입니다. MS 데이터를 수집한 후 오븐은 분석 후 실행 모드에서 최종 온도를 유지하고 첫 번째 컬럼의 운반 가스 흐름을 역전합니다. 데이터 수집이 끝날 때 컬럼에 있던 고비점 오염 물질은 이 역류에 의해 컬럼 헤드에서 분할 배출 트랩으로 이동됩니다.

이 응용 자료는 무거운 매트릭스 문제를 해결하기 위해 수소 운반 가스, HydroInert 소스 및 중간 컬럼 백플러시를 사용하는, 27개 PAH에 대한 최적화된 MRM 분석법을 제시합니다. 액체 추출 토양 시료는 Ultra Inert mid-frit 주입구 라이너와 PAH 분석 방법을 테스트하기 위한 최악의 시나리오로 사용되었습니다. 추출된 토양 시료 500회 반복 주입으로 라이너, 컬럼, 시스템의 견고성을 시연하였습니다.

실험

화학물질 및 시약

PAH 검량 물질은 isooctane를 사용해 Agilent PAH analyzer 검량 시료 키트(제품 번호 G3440-85009)로부터 획득되었습니다. 키트에는 10µg/mL의 27가지 PAH 원액, 50µg/mL의 5가지 내부 표준물질(ISTDs) 원액이 포함되어 있습니다. 12가지 검량 레벨은 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 10, 20, 100, 200, 400, 750 및 1,000ng/mL 농도로 제조했습니다. 각 농도에는 500ng/mL의 ISTD도 포함되어 있습니다.

기기

이 실험에 사용한 시스템(그림 1)은 PAH 분석에서 복잡한 시료 매트릭스의 잠재적인 수소 운반 가스 관련 문제를 최소화할 수 있도록 구성하였습니다. 기기 작동 파라미터는 표 1에, MRM은 표 2에 나와 있습니다. 표 3은 현재 응용에 사용된 소모품 목록을 포함하고 있습니다. 고려해야 할 중요 기술은 표 4에 기재되어 있습니다.

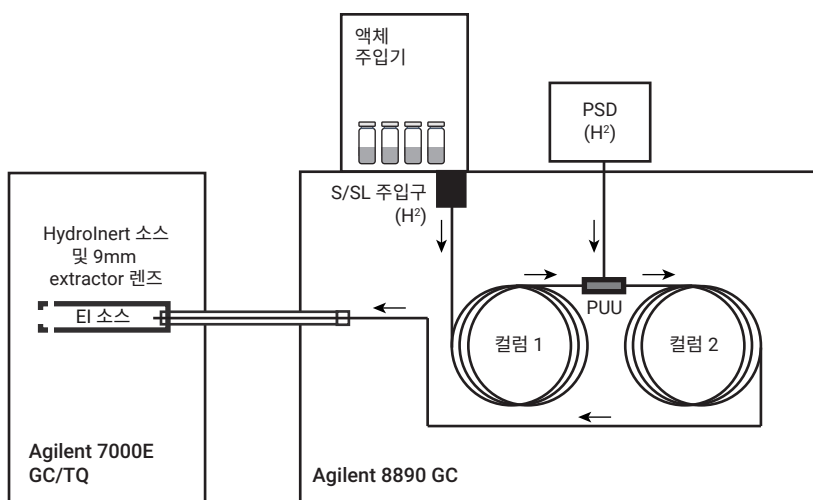


그림 1. 시스템 구성

표 1. PAH 분석을 위한 GC 및 MS 조건

빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이를 갖춘 Agilent 8890 GC	
주입량	1.0µL
주입구	EPC 분할/비분할
모드	펄스 비분할
주입 펄스 압력	0.7분까지 40psi
분할 배출구 퍼지 유속	0.75분에서 50mL/분
셉텀 퍼지 유속 모드	표준물질, 3mL/분
주입구 온도	320°C
오븐	초기: 60°C(1분 유지) 상승 1: 200°C까지 25°C/분 상승 2: 335°C까지 10°C/분(4.4분 유지)
컬럼 1	Agilent J&W DB-EUPAH, 20m × 0.18mm, 0.14µm
제어 모드	일정 유속, 0.9mL/분
주입구 연결	분할/비분할
배출구 연결	PSD(PUU)
분석 후 유속(백플러시)	-5.274mL/분
컬럼 2	Agilent J&W DB-EUPAH, 20m × 0.18mm, 0.14µm
제어 모드	일정 유속, 1.1mL/분
PSD 퍼지 유속	3mL/분
주입구 연결	PSD(PUU)
배출구 연결	Agilent 7000E GC/TQ
분석 후 유속(백플러시)	5.443mL/분

Agilent 8890 GC 백플러시 파라미터	
주입구 압력(백플러시)	2psi
백플러시 압력	80psi
틈새 부피	7.2
백플러시 시간	1.5분
Agilent 7000E GC/TQ	
소스	Agilent Hydrolnert 소스
Drawout 렌즈	9mm
이송 라인 온도	320°C
소스 온도	325°C
사중극자 온도	150°C
모드	다이나믹 MRM
EM 전압gain	10
용매 지연	5.5분
충돌 가스	질소(질소만), 1.5mL/분
자동 차감 베이스라인	예
고급 SIM/MRM 임계값	예
튜닝 파일	atunes.eiex.jtune.xml

표 2. 정량 및 정성 분석에 사용되는 MRM 전이, 충돌 에너지에 최적화된 수소 운반 가스 사용

분석물질	머무름 시간(분)	정량자	충돌 에너지	정성자	충돌 에너지
Naphthalene-d ₈ (ISTD)	5.902	136.0 → 136.0	5	136.0 → 108.0	15
Naphthalene	5.922	128.0 → 102.0	20	128.0 → 127.0	20
1-Methylnaphthalene	6.514	142.0 → 115.0	35	142.0 → 141.0	20
2-Methylnaphthalene	6.675	142.0 → 115.0	30	142.0 → 141.0	20
Biphenyl	7.049	154.0 → 152.0	30	154.0 → 153.0	20
2,6-Dimethylnaphthalene	7.081	156.0 → 115.0	35	156.0 → 141.0	20
Acenaphthylene	7.738	152.0 → 151.0	20	152.0 → 150.0	35
Acenaphthene-d ₁₀ (ISTD)	7.841	162.0 → 160.0	15	164.0 → 162.0	15
Acenaphthene	7.889	154.0 → 152.0	35	153.0 → 152.0	40
2,3,5-Trimethylnaphthalene	8.085	170.0 → 155.0	20	170.0 → 153.0	30
Fluorene	8.539	166.0 → 165.0	25	166.0 → 163.0	25
Dibenzothiophene	10.1	184.0 → 139.0	40	184.0 → 152.0	25
Phenanthrene-d ₁₀ (ISTD)	10.265	188.0 → 188.0	5	188.0 → 184.0	25
Phenanthrene	10.313	178.0 → 176.0	35	178.0 → 152.0	30
Anthracene	10.367	178.0 → 152.0	25	178.0 → 156.0	35
1-Methylphenanthrene	11.452	192.0 → 191.0	20	192.0 → 165.0	40
Fluoranthene	12.842	202.0 → 200.0	40	202.0 → 201.0	25
Pyrene	13.51	202.0 → 200.0	40	202.0 → 201.0	30
Benz[a]anthracene	16.327	228.0 → 226.0	35	228.0 → 224.0	55
Chrysene-d ₁₂ (ISTD)	16.46	240.0 → 236.0	35	240.0 → 240.0	5
Chrysene	16.531	228.0 → 226.0	35	228.0 → 224.0	55
Benzo[b]fluoranthene	18.953	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	40
Benzo[k]fluoranthene	19.003	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	40
Benzo[j]fluoranthene	19.087	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	45
Benzo[e]pyrene	19.793	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	45
Benzo[a]pyrene	19.903	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	40
Perylene-d ₁₂ (ISTD)	20.115	264.0 → 260.0	35	264.0 → 236.0	35
Perylene	20.177	252.0 → 250.0	40	250.0 → 248.0	45
Dibenz[a,c]anthracene	22.386	278.0 → 276.0	42	276.0 → 274.0	40
Dibenz[a,h]anthracene	22.488	278.0 → 276.0	40	276.0 → 274.0	40
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	22.526	276.0 → 274.0	42	138.0 → 124.0	42
Benzo[ghi]perylene	23.562	276.0 → 274.0	42	274.0 → 272.0	45

표 3. PAH 분석 방법에 사용된 애질런트 소모품 및 부품 번호

소모품	설명	제품 번호
주입기 시린지	Blue Line 자동 시료 주입기 시린지, 10μL, 고정 니들	G4513-80220
주입구 셉타	Advanced Green septum, nonstick, 11mm	5183-4759
주입구 라이너	Universal Ultra Inert mid-frit 주입구 라이너	5190-5105
골드 실	GC inlet seal, 금도금, 와셔 포함, Ultra Inert	5190-6144
컬럼	DB-EUPAH, 20m × 0.18mm, 0.14μm (수량: 2)	121-9627
Backflush Union	Purged Ultimate union assy	G3186-80580
Backflush 페룰	CFT Ferrule Flex Gold flexible metal ferrule, 금 도금, 0.4mm id, 0.1~0.25mm id 용용 실리카 튜빙용	G2855-28501
스틸 튜빙	GC용 키트 설치, 스테인리스 강	19199S
GC/MS Source	7000 GC/TQ용 HydroInert complete 소스 어셈블리	G7006-67930

표 4. 이 연구에서 고려해야 할 중요 기술.

고려 사항	설명
수소 가스	순도 사양 99.9999%, 물 및 산소 사양이 낮은 수소를 운반 가스로 사용했습니다. 안정적인 깨끗한 수소 가스 공급원의 사용은 필수입니다. 장기간 사용을 위해, 99.9999% 이상의 사양과 물 및 산소 사양이 낮은 발생기를 권장합니다. 수분 필터를 수소 발생기와 함께 사용하는 것이 좋습니다. 단기간의 사용에서는 크로마토그래피 또는 연구용 수소 실린더를 사용할 수도 있습니다.
필스 비분할 주입	PAH, 특히 무거운 PAH를 컬럼으로 GC 주입구에서 컬럼으로 최대한 전달하기 위해 사용했습니다.
주입구 라이너	Agilent 범용 UI mid-frit 주입구 라이너는 후에 설명되는 토양 추출물에서 우수한 피크 모양, 비활성 및 수명을 제공하는 것으로 밝혀졌습니다. 프릿은 PAH에 열을 전달하고 주입구 바닥을 가립니다. PAH가 주입구 바닥에서 응축되면 기화되어 컬럼으로 다시 도입되기 어렵습니다.
컬럼 규격	2개의 Agilent J&W DB-EUPAH 컬럼(20m × 0.18mm id, 0.14µm)을 사용하여 백플러시 구성에서 최적의 가스 흐름과 주입구 압력을 유지했습니다.
8890 PSD 모듈 및 중간 컬럼 백플러시	기계역학 스위칭 기기(PSD)는 백플러시 응용 분야에 최적화된 Agilent 8890 GC 공압 모듈이며 원활한 필스 주입을 제공합니다. 흐름 역전 기능은 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)으로 수행합니다. 이 경우, PUU는 두 개의 동일한 20m 컬럼 사이에 삽입된 티(tee)입니다. 분석 동안, 8890 PSD 모듈 운반 가스의 소량 보충 흐름을 연결을 쓸어(sweep)내는 데 사용하였습니다. 백플러시 과정 중 PSD의 보충 흐름은 훨씬 더 높은 값으로 상승하여, 고비점 물질을 첫 번째 컬럼의 역방향으로 쓸어내고 두 번째 컬럼은 정방향으로 쓸어냅니다.
HydroInert TI 소스	Agilent HydroInert 소스는 수소 운반 가스 사용 시 extractor 렌즈의 대용품입니다. 이는 수소와 함께 사용할 때 스펙트럼 충실도를 유지하기 위해 소스에서 바람직하지 않은 반응을 크게 줄이는 재료로 구성됩니다. 잘 알려져 있듯이 PAH는 MS TI 소스와 관련해 고유의 어려운 문제를 가지고 있으며, 이는 특히 운반 가스로 헬륨을 사용할 때 더 심하게 나타납니다. ⁵ 수소를 운반 가스로 사용하면, 특히 HydroInert 소스를 사용할 경우, PAH 분석 성능이 향상됩니다. HydroInert 소스에 기본적으로 포함된 9mm extractor 렌즈는 최고의 검량 직선성, 반응 정밀도 및 피크 모양을 제공하며, PAH 분석 ^{6,7} 을 위한 최고의 제품입니다.
충돌 가스	수소가 운반 가스일 때는 GC/TQ의 충돌 가스로 질소만을 사용해야 합니다. 충돌 셀 헬륨 주입구 피팅은 캡으로 막아줘야 합니다. 최적의 질소 가스 흐름은 1.5mL/분으로 나타났으며 이는 사용자 설명서 권장 사항과 일치했습니다. 이 유속은 수소 운반 가스를 사용한 이전의 PAH 분석 작업에서도 최적의 수치로 입증되었습니다. ⁸
MS/MS	GC/TQ에서 MRM 모드를 선택할 수 있게 됨으로써 매트릭스에서 간섭 반응을 줄이거나 제거하여 고매트릭스 시료의 데이터 검도가 GC/MS에 간소화되었습니다. 간섭 반응은 종종 정량 또는 정성 이온의 수도 적분을 필요로 합니다.

매트릭스 시료 전처리

반응 안정성과 견고성 테스트를 수행할 시판 표토 시료(Weaver Mulch, Coatesville, PA, U.S.)를 선택했습니다. 추출은 간략하게 서술했습니다. 표토를 밤새 120°C로 건조시켰습니다. 건조한 토양 샘플 5g을 다시 밤새 교반하면서 dichloromethane/acetone(1:1 v/v) 30mL로 추출했습니다. 추출물을 여과하고 여과물을 기화시켜 부피를 7.5배 줄였습니다. 결과 추출물에 27개의 PAH 분석 물질 100ppb와 5개의 ISTD 화합물 500ppb를 첨가했습니다.

견고성 테스트

계산된 농도 안정성을 100ppb의 PAH가 첨가된 토양 추출물 500회 반복 주입을 통해 테스트하였습니다. 이 테스트의 경우 MS는 견고성 테스트 실험 전체에서 튜닝을 다시 할 필요 없이 테스트 시작 시에만 튜닝되었습니다. 100회 주입 후 라이너와 셉타를 교체하고 EM gain을

업데이트했습니다. 300회 주입할 때마다 분할/비분할 주입구 골드 실을 교체했습니다. 전체 500번의 주입 동안 컬럼은 다듬거나 교체하지 않았습니다. 이 테스트는 의도적으로 까다로운 매트릭스의 연속 주입에 대한 시스템의 견고성을 입증하도록 설계되었습니다.

결과 및 토의

GC/MS 방법론

그림 2는 500pg/µL ISTD를 이용한 100pg/µL 검량 표준물질의 MRM 총 이온 크로마토그램(TIC)을 보여줍니다. 이러한 파라미터를 사용하면 이전 수소 작업과 비슷한 수준으로 PAH의 피크 모양(특히 최근 것)이 우수하게 나타납니다.⁸ 일반적으로 HydroInert 소스는 수소 운반 가스 사용 시에 최상의 PAH 피크 모양을 제공합니다. 해당 설정으로 얻은 크로마토그래피 분해능 역시 헬륨에서 얻은 것보다 우수합니다.⁵ 수소 운반 가스와 보다

작은 직경의 컬럼의 조합으로 해당 분석법의 진행 시간은 24분이 걸렸으며, 이는 헬륨 분석법의 26분에 비해 짧았습니다. 현재 방법의 분석 시간은 감소하였고, 분해능은 비슷하게 유지되었습니다. 그러나 현재 분석법 조건은 dibenz[a,c]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[a,h]anthracene의 최고 분해능 성취를 위해 선택된 것입니다. 보다 공격적인 후반부 온도 상승은 이 까다로운 물질들에 대해 분해능을 감소시킬 수 있기 때문입니다.

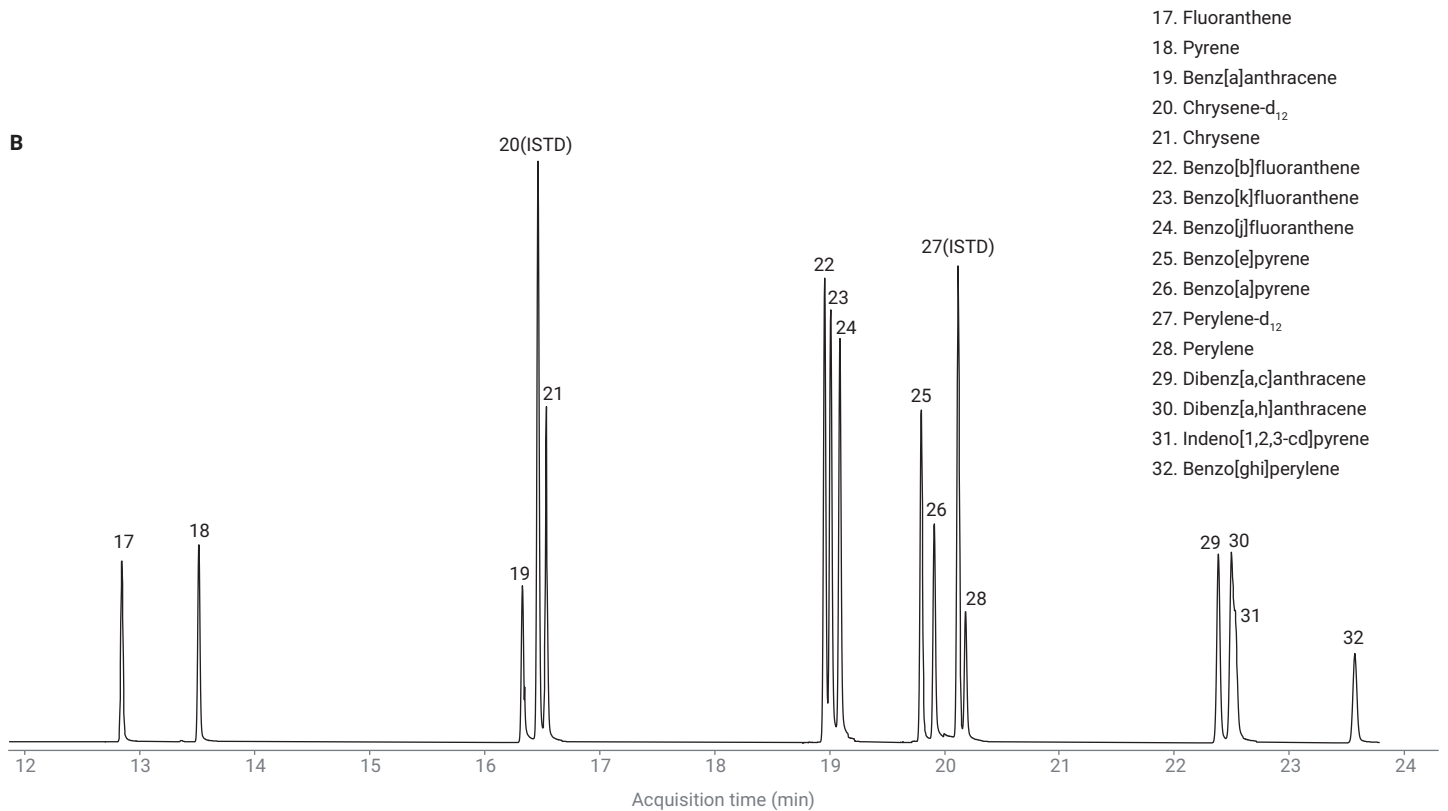
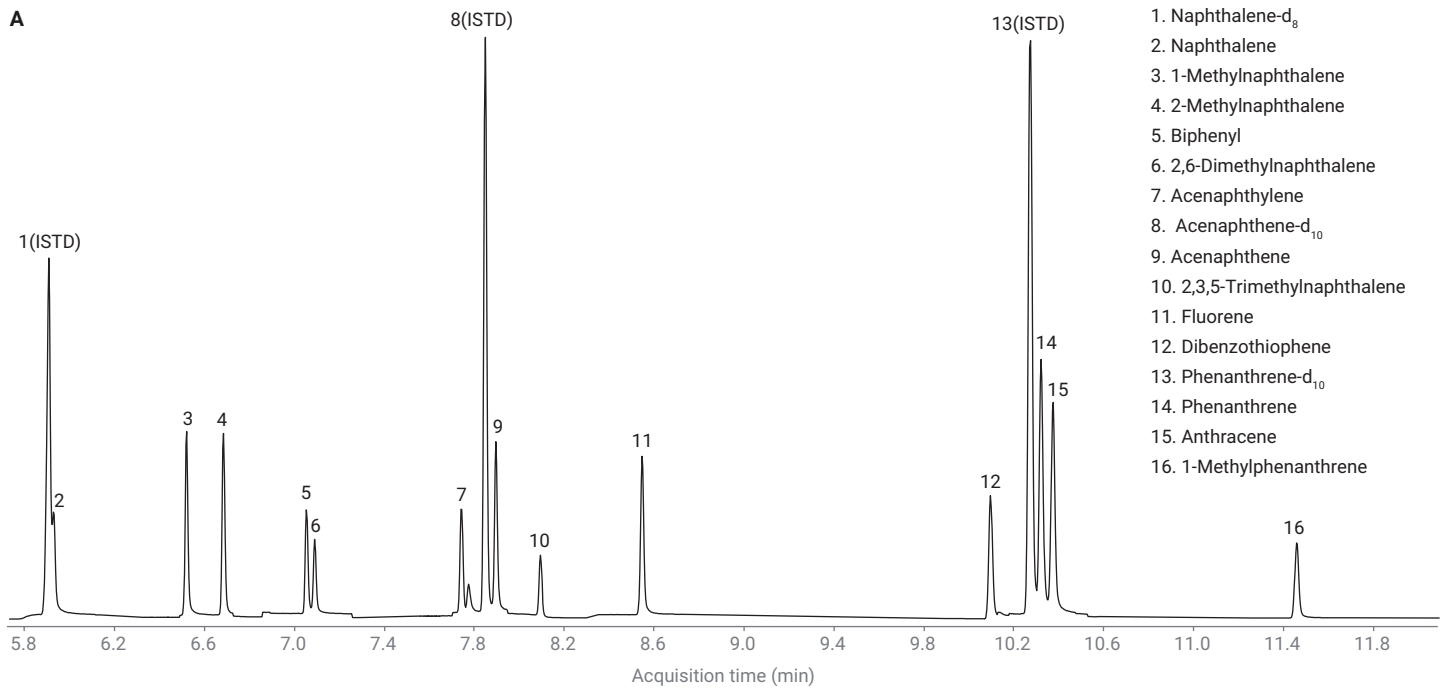


그림 2. 100pg/μL에서 27개 PAH의 MRM TIC, 500pg/μL에서 5개의 ISTD

표 5는 0.1~1,000pg에서 12개 검량 레벨을 이용한 시스템의 검량 결과를 보여줍니다. 모든 분석물질은 전체 범위에서 우수한 직선성을 나타냅니다. HydroInert 소스를 사용하면 신호대 잡음비가 우수하여 검량 범위를 피코그램 미만 레벨까지 확장할 수 있습니다. 분석물질 27종에서 26종은 검량 범위 0.1~1,000pg에서 충분한 신호를 나타냈습니다. 1종의 검량 범위는 0.25~1,000pg이었습니다. 검량 범위와 신호대 잡음비 관찰 결과는 가장 낮은 검량 수준에서 높은 감도가 나타남을 보였으며, 이는 수소를 이용한 이전의 PAH 분석 작업과 유사했습니다.⁸

PAH 분석에 헬륨 운반 가스와 표준 3mm 전자 이온화 소스 extractor 렌즈를 사용할 때 생기는 문제 중 하나는 분석물질의 농도가 증가함에 따라 상승하는 ISTD 반응입니다. 이 영향으로 perylene-d₁₂ 반응이 검량 범위에서 최대 60%까지 증가하고 정량에서 심각한 오류가 발생할 수 있습니다. 이전에는 이 문제를 Agilent JetClean 자동 세척 이온화원과 9mm extractor 렌즈를 사용하여 해결하였습니다.^{3,4} JetClean은 헬륨을 운반 가스로 사용하면서, 보통 0.16~0.33mL/분 범위의 유속으로 수소를 이온화원에 지속적으로 추가합니다. 이 방법은 서서히 증가하는 ISTD의 영향을 크게 줄이고 우수한 검량 직선성 및 정량 결과를 제공합니다.

그림 3은 현재 분석법을 이용한 검량 범위에 대한 ISTD 반응 안정성을 보여줍니다. 그림 3에서 확인할 수 있듯이, HydroInert 소스, 9mm extractor 렌즈와 함께 수소 운반가스를 사용하면 서서히 증가하는 ISTD 반응 문제도 해결할 수 있습니다. 검량 범위 전체에서 원시 면적 반응의 %RSD는 6.4% 이하입니다. 이는 표 5에 나타낸 우수한 검량 직선성을 실현하는 데 중요합니다.

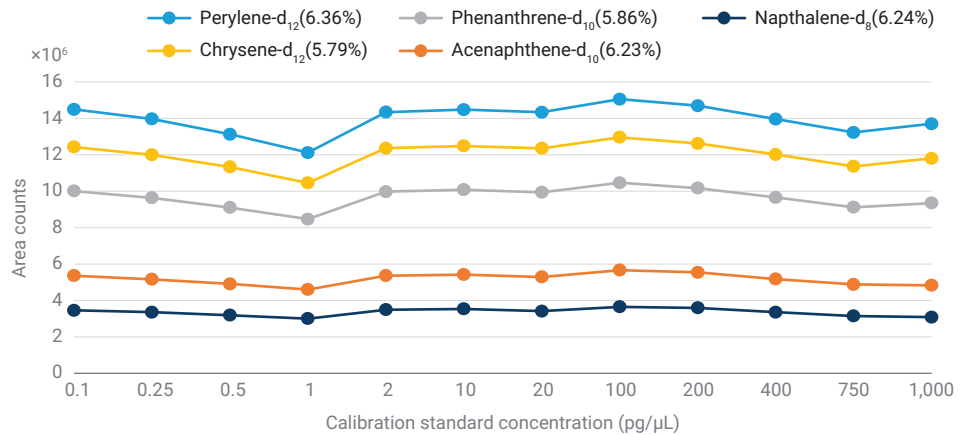


그림 3. 검량 범위에서 ISTD 반응

표 5. 0.1~1,000pg의 범위에서 12개 레벨 MRM ISTD 검량선. 모든 검량선은 원점을 무시하고 1/x로 가중 처리된 직선성을 띠는 것으로 나타났습니다. MDL은 $MDL = t(n - 1, 0.99) \times SD$ 로 정의되었으며, 여기에서 $t(n - 1, 0.99)$ 는 $n - 1$ 자유도에 대한 99% 신뢰 한계에서 단측 스튜던트 t-통계량($n = 8$ 인 경우 2.998), SD는 0.25pg로 첨가된 복제 용매 시료의 표준 편차입니다.

분석물질	선형 범위(pg)	상관 계수(R ²)	MDL(pg)
Naphthalene	0.1~1000	0.9999	0.07
1-Methylnaphthalene	0.1~1000	0.9995	0.09
2-Methylnaphthalene	0.1~1000	0.9995	0.06
Biphenyl	0.1~1000	0.9994	0.16
2,6-Dimethylnaphthalene	0.1~1000	0.9994	0.10
Acenaphthylene	0.25~1000	0.9996	0.15
Acenaphthene	0.1~1000	0.9996	0.13
2,3,5-Trimethylnaphthalene	0.1~1000	0.9994	0.10
Fluorene	0.1~1000	0.9996	0.05
Dibenzothiophene	0.1~1000	0.9995	0.10
Phenanthrene	0.1~1000	0.9997	0.09
Anthracene	0.1~1000	0.9996	0.15
1-Methylphenanthrene	0.1~1000	0.9996	0.08
Fluoranthene	0.1~1000	0.9995	0.03
Pyrene	0.1~1000	0.9998	0.08
Benz[a]anthracene	0.1~1000	0.9995	0.13
Chrysene	0.1~1000	0.9996	0.11
Benzo[b]fluoranthene	0.1~1000	0.9995	0.06
Benzo[k]fluoranthene	0.1~1000	0.9999	0.09
Benzo[j]fluoranthene	0.1~1000	0.9999	0.12
Benzo[e]pyrene	0.1~1000	0.9997	0.07
Benzo[a]pyrene	0.1~1000	0.9998	0.11
Perylene	0.1~1000	0.9996	0.11
Dibenz[a,c]anthracene	0.1~1000	0.9997	0.05
Dibenz[a,h]anthracene	0.1~1000	0.9994	0.09
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.1~1000	0.9996	0.08
Benzo[ghi]perylene	0.1~1000	0.9997	0.06

복잡한 매트릭스에서 분석법 견고성

견고성 시험에 사용한 토양 추출물은 시스템 시험을 고려하여 고매질 함량 추출물을 선택했습니다. 그림 4는 비교를 위한 첨가 추출물의 스캔 TIC와 토양 MRM TIC를 보여줍니다. 보시다시피 토양 추출물은 높은 수준의 매트릭스를 가지고 있습니다. 7000E GC/TQ에서 MRM을 사용하면 백그라운드가 크게 줄어들어 현재 방법을 사용해 PAH의 저농도 정량화가 가능합니다.

또한, 이러한 수준의 유기물 함량을 가진 토양 시료는 일반 분석에서 추가적인 시료 cleanup을 고려해야 합니다. 여기에 사용된 시료 전처리는 의도적으로 시스템을 시험하기 위한 테스트 목적으로만 사용되었습니다. 또한, 추출 용매(1:1 v/v dichloromethane/acetone)는 수소 운반 가스를 사용한 일반 분석에서는 권하지 않습니다. 디클로로메탄과 같은 할로겐화 용매는 뜨거운 주입구에서 수소와 반응하여 시간이 지남에 따라 라이너와 컬럼 헤드를 열화시킬 가능성이 있는 소량의 HCl를 형성할 수 있습니다.

500회 주입에 대해 계산된 농도의 안정성은 그림 5에 나와 있습니다. 표 6에 나와 있는 바와 같이 27개 분석물질 중 23개에 대해 반응은 안정적이며, 각 100회 주입 세트의 RSD는 5% 미만입니다. 약 70회 주입에서 (100개 시퀀스에서) dibenz[a,c]anthracene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene의 계산된

농도가 낮아지기 시작했으며, RSD는 각 100회 주입 세트에 대해 5%를 조금 넘겼습니다. 일상적인 유지보수 및 백플러시 수행 시, 모든 500회 주입에서 주입 RSD는 모든 분석 물질에 대해 12% 미만이었습니다. 이는 복잡한 토양 추출물을 지속적으로 시스템에서 분석 시 우수한 정량 안정성이 나타났음을 입증합니다.

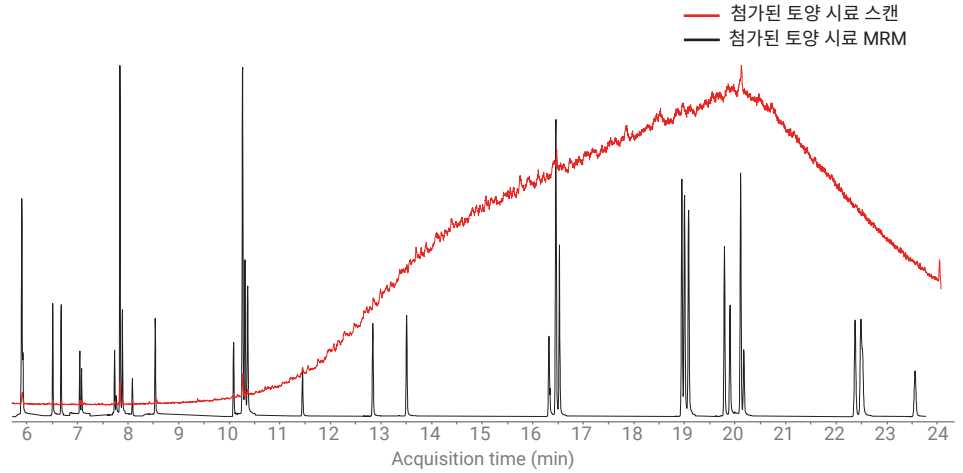


그림 4. 첨가 토양 시료 스캔 TIC와 MRM TIC의 비교. MRM 추적은 가시성을 위해 한 자리수만큼 확대되었습니다

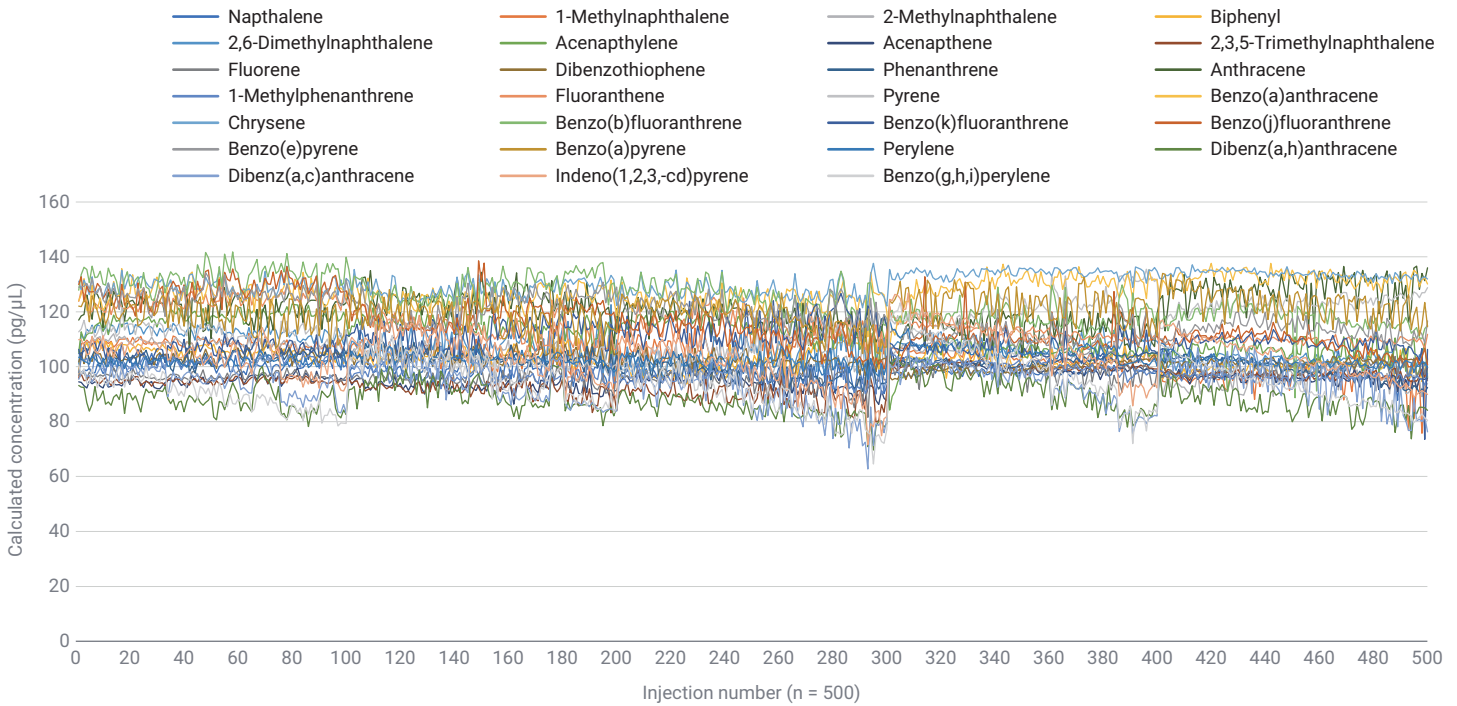


그림 5. PAH 표준물질 100pg과 ISTD 500pg을 첨가한 토양 매트릭스의 500회 이상 주입으로 계산한 농도의 안정성

표 6. 100pg의 PAH 표준물질과 500pg의 ISTD 표준물질을 첨가한 추출 토양 매트릭스의 매 100회 주입 및 총 500회 주입에 대해 계산된 농도 RSD%

분석물질	주입 RSD(%)					
	1~100	101~200	201~300	301~400	401~500	모두(1~500)
Naphthalene	2.17	2.86	3.54	1.32	3.18	2.92
1-Methylnaphthalene	1.83	3.53	4.15	2.36	4.00	5.77
2-Methylnaphthalene	1.91	3.18	3.62	2.39	3.85	5.23
Biphenyl	1.94	2.74	4.86	2.30	2.56	3.55
2,6-Dimethylnaphthalene	1.97	4.08	4.56	2.28	1.87	4.50
Acenaphthylene	2.43	2.97	3.55	4.07	4.85	5.82
Acenaphthene	1.65	2.37	3.28	1.70	1.74	3.25
2,3,5-Trimethylnaphthalene	1.09	3.03	4.17	1.09	1.36	4.59
Fluorene	1.25	2.61	3.76	2.98	2.17	3.07
Dibenzothiophene	1.78	2.39	2.19	1.95	1.12	2.58
Phenanthrene	2.04	2.55	3.56	1.68	4.01	3.74
Anthracene	3.68	3.54	3.58	4.29	4.05	5.58
1-Methylphenanthrene	1.80	2.15	3.11	2.03	1.16	3.29
Fluoranthene	2.02	4.19	3.96	2.09	0.97	5.08
Pyrene	2.71	2.63	4.84	4.71	2.25	7.93
Benz[a]anthracene	2.82	2.92	2.93	3.81	1.91	3.71
Chrysene	1.96	2.41	2.59	1.14	1.00	2.86
Benzo[b]fluoranthene	2.97	3.74	4.22	3.48	4.40	6.07
Benzo[k]fluoranthene	2.29	4.24	4.67	2.90	3.78	4.68
Benzo[j]fluoranthene	3.29	4.16	4.89	4.89	3.75	7.44
Benzo[e]pyrene	2.52	4.32	3.33	3.67	2.79	5.75
Benzo[a]pyrene	4.53	4.62	4.60	4.44	4.46	4.92
Perylene	1.55	1.81	2.49	3.03	1.94	2.65
Dibenz[a,c]anthracene	4.61	5.89	4.86	6.91	5.08	6.36
Dibenz[a,h]anthracene	5.03	7.49	9.34	7.86	8.80	8.27
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	5.26	7.23	9.31	8.99	6.86	8.38
Benzo[ghi]perylene	6.40	7.74	9.01	11.13	8.08	9.89

각 100회 주입 세트 후마다 라이너와 셉타를 교체했으며, dibenz[a,c]anthracene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene의 농도는 시작 시 농도로 회복되었습니다. UI mid-frit 라이너는 복잡한 매트릭스를 고정하는데 이전 연구만큼 우수한 성능을 나타냈습니다.^{9,10} 4개의 늦게 용리되는

화합물의 약 70회 주입에서 관찰된 농도 감소는 라이너가 매트릭스로 포화되어가고 있었음을 보입니다. 라이너가 포화되면서 늦게 용리되는 화합물의 이전이 차단되었습니다. 표 7은 각 100회 주입 세트의 처음 70회 주입에 대한 RSD와 처음 70회 주입만으로 구성된 총 주입 세트의 RSD를 보여줍니다. 각 주입과 총 주입의

RSD는 dibenz[a,c]anthracene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[ghi]perylene의 첫 70회 주입을 고려했을 때 개선되었습니다. 또한 300회 주입에서 골드 실이 교체되었으며, 이는 27개 중 17개 PAH에서 보다 우수한 RSD 결과를 산출했습니다(표 6).

표 7. 100pg의 PAH 표준물질과 500pg의 ISTD가 첨가된 추출된 토양 매트릭스 총 100회 주입 및 총 주입(각 세트에서 처음 70회만 사용)의 처음 70회 주입의 계산된 농도 RSD%

분석물질	주입 RSD(%)					
	1~70	101~170	201~270	301~370	401~470	모두(1~500)
Naphthalene	2.19	2.56	3.00	1.18	2.91	2.70
1-Methylnaphthalene	1.87	2.80	4.19	2.17	2.38	5.22
2-Methylnaphthalene	1.82	2.90	3.38	2.14	3.89	5.31
Biphenyl	1.73	2.35	3.99	2.34	1.78	3.53
2,6-Dimethylnaphthalene	1.89	3.09	3.98	2.15	1.55	4.43
Acenaphthylene	2.48	2.63	2.22	4.72	4.92	5.73
Acenaphthene	1.50	2.05	2.30	1.83	1.29	2.97
2,3,5-Trimethylnaphthalene	1.11	2.03	3.21	1.17	1.16	4.11
Fluorene	1.23	1.95	2.75	2.52	1.76	2.55
Dibenzothiophene	1.77	2.37	2.26	1.45	1.11	2.70
Phenanthrene	2.13	2.42	3.40	1.40	2.58	3.08
Anthracene	3.88	3.24	3.26	4.55	3.77	5.42
1-Methylphenanthrene	1.82	2.00	2.57	1.47	1.12	3.13
Fluoranthene	1.94	3.25	3.74	1.73	0.93	4.59
Pyrene	2.49	2.56	3.43	3.59	2.25	7.48
Benz[a]anthracene	2.89	2.80	2.70	4.25	1.91	3.88
Chrysene	1.95	2.43	2.28	1.10	0.87	2.93
Benzo[b]fluoranthene	2.99	3.53	3.41	3.00	4.76	5.53
Benzo[k]fluoranthene	2.36	4.31	4.13	2.34	1.69	3.85
Benzo[j]fluoranthene	3.27	4.44	3.64	4.85	2.07	6.52
Benzo[e]pyrene	2.55	4.45	2.94	3.01	2.37	5.45
Benzo[a]pyrene	3.96	4.09	2.72	4.19	4.16	4.25
Perylene	1.45	1.65	2.14	2.85	1.99	2.63
Dibenz[a,c]anthracene	4.10	5.00	3.43	4.52	4.48	5.64
Dibenz[a,h]anthracene	3.10	5.79	6.06	3.98	5.98	5.61
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	3.24	4.26	5.51	5.34	4.49	5.82
Benzo[ghi]perylene	4.38	5.82	5.37	7.23	6.06	7.83

결론

여기에서 설명된 수소 운반 가스, Agilent HydroInert 소스 및 백플러시를 사용하여 PAH를 분석하는 QQQ GC/MS 분석법은 이전의 수소⁸ 및 헬륨⁵ 분석법에 비해 몇 가지 개선 사항을 시연하였습니다.

- 테일링이 거의 또는 전혀 없는 탁월한 크로마토그래피 피크 모양
- 헬륨 사용 시보다 유사하거나 그 이상인 MDL 및 직선성
- 더 짧은 분석 시간과 향상된 크로마토그래피 분리능
- 10,000 단위 검량 범위에 걸쳐 나타난 ISTD 반응 안정성
- 27개 중 26개 분석물질에 대한 우수한 직선성 0.1~1,000pg
- 27개 분석물질에 대한 평균 MDL 0.09pg
- 일상적인 유지보수로 까다로운 토양 추출물 500회 주입에 대해 믿을 수 있고 정확한 정량 분석 가능
- 까다로운 토양 매트릭스 분석 시 Agilent Universal Ultra Inert mid-frit 주입구 라이너의 뛰어난 성능

PAH 분석을 보다 지속 가능한 수소 운반 가스로 변경하려는 실험실의 경우, 9mm extractor 렌즈가 있는 HydroInert 소스를 사용하면 동등하거나 더 나은 성능으로 전환할 수 있습니다.

참고 문헌

1. Agilent Inert Plus GC/MS System with HydroInert Source, *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-4889KO, **2022**.
2. Agilent GC/MS Hydrogen Safety, *Agilent Technologies user guide*, manual part number G3870-90101, **2013**.
3. Hydrogen Safety for the Agilent 8890 GC System, *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-5413KO, **2022**.
4. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, *Agilent Technologies user guide*, publication number 5994-2312KO, **2022**.
5. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. Optimized GC/MS/MS Analysis for PAHs in Challenging Matrices, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0498KO, **2019**.
6. Anderson, K. A. *et al.* Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chromatog. A* **2015**, 1419, 89-98. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.054
7. Quimby, B. D. *et al.* In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems. US 8,378,293, **2013**.
8. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2192KO, **2020**.
9. Joseph, S. *et al.* Impact of GC Liners on Lab Productivity While Analyzing Complex Matrices, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5546KO, **2022**.
10. Henry, A. S. Comparison of Fritted and Wool Liners for Analysis of Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2179KO, **2022**.

www.agilent.com

DE38029448

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 3월 2일 한국에서 발행
5994-5776KO

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