

수소 운반 가스와 HydroInert 소스를 사용한 가스 크로마토그래피/QQQ 질량 분석(GC-MS/MS)으로 준휘발성 유기 화합물 분석

작성자

Angela Smith Henry 박사
Agilent Technologies, Inc.

개요

가스 크로마토그래피/질량 분석(GC/MS)은 환경 매트릭스의 준 휘발성 유기화합물 (SVOC)을 분석하는 데 중요한 역할을 합니다. 검출 한계를 낮추어야 하는 사용자의 요구에 따라 일부 분석법은 가스 크로마토그래피/QQQ 질량 분석(GC/MS/MS)을 포함하도록 범위가 확장되었습니다. 최근에 헬륨(He) 공급에 대한 압박으로 인해 수소(H₂) 운반 가스를 도입하려는 시도가 적극적으로 모색되고 있지만 대부분의 GC/MS 및 GC/MS/MS 분석은 기존 질량 분석 제품에서 감도가 떨어지고 수소화 또는 탈염소가 발생하는 결과를 얻고 있습니다. 질량 분석기 설계의 새로운 발전에 힘입어 소스에서 수소화 및 탈염소 반응이 감소하고 있습니다. Agilent HydroInert 소스는 넓은 검량 범위를 분석할 수 있는 성능을 유지하며(일부 화합물의 경우 0.02 ~ 100µg/mL) H₂ 운반 가스를 사용할 때 미국 환경보호청(EPA) 분석법 8270의 검량 기준을 충족합니다.

서론

GC/MS/MS는 고형 폐기물, 토양, 공기 및 물 추출물에서 미국 EPA 분석법 8270(버전 8270E)에 따라 사용하기에 적합한 것으로 확인되었습니다.^{1,2} 이전 응용 자료에서는 GC/MS/MS에서 He 운반 가스를 사용하여 EPA 분석법 8270의 보정 범위를 0.02µg/mL까지 확장하면서 분석법의 최고 범위를 160µg/mL로 유지하는 내용을 다루었습니다.³

지난 몇 년 동안 He의 공급 문제가 우려되었으나 최근에 대체 운반 가스로의 전환에 대한 관심이 크게 증가했습니다. 그러나 기존 질량 분석 시스템은 니트로 그룹과 같은 일부 작용기의 수소화 또는 고 염소화합물의 탈염소와 관련된 문제를 가지고 있습니다. 이러한 문제는 피크의 질량 스펙트럼을 변화시키고, 전구체 또는 생성물 이온이 소스에서 H₂와의 반응에 의해 영향을 받을 경우, 화합물을 잘못 식별하거나 아예 식별하지 못할 수도 있습니다. 한 가지 예인 니트로벤젠의 경우, 질량 분석기 소스와 같이 H₂ 운반 가스와 니트로벤젠이 금속 및 열에 노출되는 상황에서는 니트로벤젠(분자량(MW) 123m/z)이 아닐린(MW 93m/z)으로 수소화됩니다. 이것은 니트로벤젠의 머무름 시간에서 아닐린이 식별되고 123m/z에 비해 93m/z 조각 강도가 증가하는 것으로 관찰됩니다. HydroInert 소스라고 하는 새롭게 설계된 Agilent 7000C/D/E Inert Plus QQQ GC/MS 시스템용 추출 소스는 이러한 H₂ 관련 문제를 해결하고 SVOC 분석을 포함한 GC/MS 및 GC/MS/MS 응용 분야에서 H₂ 운반 가스의 성능을 개선하는 데 도움을 줍니다. H₂ 운반 가스가 사용된 HydroInert 소스는 질량 스펙트럼 정확도를 유지하고, 사용자는 기존 He 기반 질량 스펙트럼 라이브러리, 정량적 분석법 및 다중 반응 모니터링 전환(MRM)을 계속해서 사용할 수 있습니다.

이 응용 자료는 H₂ 운반 가스를 사용하면서 동시에 니트로기나 할로겐과 같은 중요 작용기를 유지시키는 HydroInert 소스의 성능에 대해 보여줍니다. 질량 스펙트럼 정확도의 유지는 GC/MS 시스템에서 H₂ 운반 가스를 사용할 수 있게 된 중대한 발전 사항이었으며, 이는 특히 EPA 분석법 8270과 같은 환경 분석에서 더욱 그렇습니다. 또한 EPA 8270 분석법이 개발되어 He 운반 가스 분석과 유사한 감도를 유지하므로 대부분의 화합물을 0.02 ~ 100µg/mL 사이에서 검량할 수 있으며, 선형 또는 2차 곡선 피팅이 필요한 화합물은 20% 미만에 불과합니다.

실험

Nitrophenol부터 PAH에 이르는 여러 화합물 종류로 구성된 산성, 염기성, 중성 화합물의 혼합물로서, 120개의 표적 화합물과 대체물을 포함한 원액 표준물질을 선정했습니다. 표적 분석물질의 9개 원액 표준물질 농도는 2,000µg/mL였으며, 이 원액 표준물질의 제품 번호는 다음과 같습니다. SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 및 US-211. 피리딘은 순수 표준물질로부터 희석되어 1,000 µg/mL 농도의 작업용 표준물질로 만들었습니다. 대체 표준물질(제품 번호 ISM-332)에는 표 1에 나타낸 2,000µg/mL 농도의 화합물 6개가 포함되어 있습니다. 회수 및 검량에는 6개 중수소화처리된 PAH의 내부 표준물질 혼합물을 사용하였습니다. 원액 표준물질을 dichloromethane으로 희석하여 200µg/mL의 작업 표준물질을 제조하였습니다. 작업 표준물질은 그 후 표적 성분과 대체물의 검량 표준물질로 사용하기 위해 다음과 같은 농도로 희석하였습니다. 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 75 및 100µg/mL. 그런 다음 각 검량 표준물질에 40µg/mL의 내부 표준물질을 첨가했습니다. 연구에 사용된 화합물은 표 1과 같습니다. 표 1의 화합물 번호는 표적 및 대체물 머무름 순서에 근거하여 부여하였고, 표 마지막에는 머무름 순서대로 내부 표준물질을 나열하였습니다.

benzidine, pentachlorophenol, 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane(4,4'-DDT) 및 decafluorotriphenylphosphine(DFTPP)의 혼합물을 함유하는 튜닝 표준물질(부품 번호 GCM-150)을 25µg/mL의 농도로 희석하고, GC 흐름 경로의 불활성을 확인하는 데 사용했습니다.

dichloromethane으로 EPA 분석법 8270 분석용 토양 혼합물을 추출했습니다. 이 혼합물은 실험실에서 일반적으로 접하게 되는 대표적인 매트릭스 잔류물이며 Pace Analytical(Mt. Juliet, TN)에서 구입했습니다.

표 1. 표적, 대체 및 내부 표준물질.

번호	화합물	번호	화합물	번호	화합물
1	N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	43	4-Chloro-3-methyl phenol	85	Pentachloronitrobenzene
2	Pyridine	44	2-Methylnaphthalene	86	4-Aminobiphenyl
3	2-Picoline	45	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	87	Propylamide
4	N-Nitroso-N-methylethylamine	46	Hexachlorocyclopentadiene	88	Phenanthrene
5	Methyl methanesulfonate	47	2,4,6-Trichlorophenol	89	Dinoseb
6	2-Fluorophenol (대체)	48	2,4,5-Trichlorophenol	90	Disulfoton
7	N-Nitrosodiethylamine	49	2-Fluorobiphenyl (대체)	91	Anthracene
8	Ethyl methanesulfonate	50	1-Chloronaphthalene	92	Parathion-methyl
9	Phenol-d ₆ (대체)	51	2-Chloronaphthalene	93	Di-n-butyl phthalate
10	Phenol	52	2-Nitroaniline	94	4-Nitroquinoline-1-oxide
11	Aniline	53	Dimethyl phthalate	95	Parathion
12	Bis(2-chloroethyl)ether	54	Acenaphthylene	96	Fluoranthene
13	2-Chlorophenol	55	2,6-Dinitrotoluene	97	Benzidine
14	1,3-Dichlorobenzene	56	3-Nitroaniline	98	Pyrene
15	1,4-Dichlorobenzene	57	Acenaphthene	99	p-Terphenyl-d ₁₄ (대체)
16	Benzyl alcohol	58	2,4-Dinitrophenol	100	Aramite I
17	1,2-Dichlorobenzene	59	Pentachlorobenzene	101	Aramite II
18	2-Methylphenol (o-cresol)	60	4-Nitrophenol	102	4-Dimethylaminoazobenzene
19	Bis(2-Chloro-1-methylethyl)ether	61	Dibenzofuran	103	Chlorobenzilate
20	4-Methylphenol (p-cresol)	62	2,4-Dinitrotoluene	104	3,3'-Dimethyl benzidine
21	N-Nitrosopyrrolidine	63	1-Naphthylamine	105	Famphur
22	Acetophenone	64	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	106	Butyl benzyl phthalate
23	4-Nitrosomorpholine	65	2-Naphthylamine	107	Benzo[a]anthracene
24	N-Nitrosodi-n-propylamine	66	Diethyl phthalate	108	3,3'-Dichlorobenzidine
25	o-Toluidine	67	Fluorene	109	Chrysene
26	Hexachloroethane	68	Thionazin	110	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
27	Nitrobenzene-d ₅ (대체)	69	5-Nitro-o-toluidine	111	Di-n-octyl phthalate
28	Nitrobenzene	70	4-Chlorophenyl phenyl ether	112	Benzo[b]fluoranthene
29	N-Nitrosopiperidine	71	4-Nitroaniline	113	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene
30	Isophorone	72	2-methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)	114	Benzo[k]fluoranthene
31	2-Nitrophenol	73	N-Nitrosodiphenylamine	115	Benzo[a]pyrene
32	2,4-Dimethylphenol(2,4-xyleneol)	74	Diphenylamine	116	3-Methylcholanthrene
33	Benzoic acid	75	Azobenzene	117	Dibenz[a,j]acridine
34	Bis(2-Chloroethoxy)methane	76	2,4,6-Tribromophenol (대체)	118	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
35	2,4-Dichlorophenol	77	Sulfotep	119	Dibenz[a,h]anthracene
36	1,2,4-Trichlorobenzene	78	Dimethoate	120	Benzo[g,h,i]perylene
37	Naphthalene	79	Diallate I	121	1,4-Dichlorobenzene-d ₄ (내부 표준물질)
38	4-Chloroaniline	80	Phorate	122	Naphthalene-d ₈ (내부 표준물질)
39	2,6-Dichlorophenol	81	Phenacetin	123	Acenaphthalene-d ₁₀ (내부 표준물질)
40	Hexachlorobutadiene	82	4-Bromophenyl phenyl ether	124	Phenanthrene-d ₁₀ (내부 표준물질)
41	p-Phenylenediamine	83	Hexachlorobenzene	125	Chrysene-d ₁₂ (내부 표준물질)
42	N-Nitrosodi-n-butylamine	84	Pentachlorophenol	126	Perylene-d ₁₂ (내부 표준물질)

기기 분석법

Agilent 8890B GC는 Agilent 7000E Inert Plus QQQ GC/MS 시스템 및 Agilent HydroInert 소스와 연계된 Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert GC 컬럼(부품 번호 121-5522UI) 및 멀티모드 주입구(MMI)로 구성되었습니다. 표 2에는 이 연구에 사용된 GC/MS 기기 및 소모품이 요약되어 있습니다. GC 및 MS/MS 분석법 파라미터(표 3)는 12분이 소요되는 분석법을 제공하면서 이성질체 쌍에 필요한 분해능을 유지하고 분석법 파라미터에 대한 EPA 8270 지침을 따르도록 최적화되었습니다. 질량 분석기는 전자 이온화 모드에서 작동되었으며 etune 알고리즘으로 자동 튜닝했습니다. 튜닝 검량액인 PFTBA(perfluorotributylamine)의 이온 비율과 질량 위치가 허용 오차 내에 있는지 확인하기 위해 튜닝 검사를 주기적으로 실행했습니다. 이 분석법에는 압력 강하가 낮은 20:1 분할 주입의 Agilent Ultra Inert 주입구 라이너와 Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert GC 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.18µm를 사용했습니다. 이 컬럼 선택은 H₂ 운반 가스에서 합리적인 주입구 압력을 유지하는 데 유리하며 컬럼 과부하를 피하기 위해 분할 주입이 필요합니다. 또한 분할 주입은 표적 분석물질 농도가 1µg/mL 미만인 극미량 분석에 일반적으로 사용되는 GC/MS/MS에 더 적합합니다. 20:1 분할은 컬럼에서 100µg/mL의 최고 표준물질을 5µg/mL로 떨어뜨립니다. 주입구, H₂ 운반 가스 및 dichloromethane 용매를 상승된 온도에서 사용할 때는 추출된 시료에 물이 포함되어 있지 않은지 확인하는 것이 매우 중요합니다. 주입구에서 염산이 생성되어 기기와 소모품을 손상시킬 위험을 줄이기 위해 추출 단계에 잔류물을 제거하는 과정이 있어야 합니다. 컬럼 변경과 다양한 기기에서 일관된 머무름 시간을 유지하기 위해 수집 방법의 머무름 시간을 내부 표준물질인 acenaphthene-d₁₀에 고정시켰습니다. 이 부분은 매우 중요합니다. 최종 오븐 온도 유지 시간은 2분 및 2.7분에서 테스트되었습니다. benzo[g,h,i]perylene은 10.13분에서 용리되었고 최종 유지 시간이 2분이면 분석법 실행 시간은 11.3분으로, 주기 시간이 중요한 경우 고려할 부분입니다. 퀀칭 가스는 H₂ 운반 가스와 함께 사용되지 않습니다. 따라서 전자 압력 제어 모듈 후면에서 He 튜브를 분리합니다. GC/MS/MS 분석 시간을 보다 효율적으로 사용하기 위해 동적 MRM(dMRM)을 사용하여 데이터를 수집했습니다.

이전 응용 자료 및 분석법의 MRM 전이를 이 연구에서는 MRM 전이가 커지는 것을 줄이는 데 이용되었지만 충돌 에너지는 Agilent MassHunter Optimizer를 사용하여 다시 최적화했습니다. 또한 일부 화합물은 이전 연구에서 다루어지지 않았으며 MassHunter Optimizer를 사용하여 다음 화합물에 대한 최상의 MRM 전이와 충돌 에너지를 확인했습니다: 2,6-dichlorophenol, N-nitrosomethylethylamine 및 N-nitrosomorpholine. GC/MS 튜닝 혼합 실행의 경우 DFTPP, DDT 및 DDT의 분해 산물이 MRM 수집 방법에 없었기 때문에 스캔 모드 수집 방법이 사용되었습니다.

기기

표 2. GC와 MSD 기기 및 소모품.

파라미터	값
GC	Agilent 8890 GC 시스템
MS	Agilent HydroInert 소스가 포함된 Agilent 7000E Inert Plus QQQ GC/MS
추출 렌즈	9mm HydroInert
시린지	Agilent Blue Line autosampler syringe, 10 µL, PTFE-tip plunger (품번 G4513-80203)
컬럼	Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert GC 컬럼, 20m × 0.18mm, 0.18µm (품번 121-5522UI)
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert inlet liner, low pressure drop, glass wool (품번 5190-2295)

기기 조건

표 3. GC 및 MSD 기기 조건.

파라미터	값
주입량	1µL
멀티모드 주입구	분할 20:1 250°C(0.3분 유지) 램프 200°C/min ~ 350°C (실행 시간 동안 유지) 사후 실행: 350°C/min, 100mL/min 분할 흐름
컬럼 온도 프로그램	40°C(0분 유지), 30°C/min ~ 320°C(2 ~ 2.7분 유지*) 사후 실행: 2분 동안 320°C 유지
운반 가스 및 유속	H ₂ , 1.2mL/min**, 일정 유속
이송 라인 온도	320°C
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
충돌 가스 및 유속	질소, 1.5mL/분
퀀칭 가스	H ₂ 운반 가스에는 퀀칭 가스 사용 안 함
EMV 모드	게인 계수
게인 계수	1(시스템 별 최적화)
스캔 유형	dMRM

* 2분으로 설정된 오븐 유지 시간에서 실행 시간은 11.3분입니다. benzo[g,h,i]perylene은 10.13분에 용리되었습니다.

** RT 잠금으로 기기에 따라 유속이 다를 수 있습니다.

결과 및 토의

GC/MS 튜닝 혼합

GC/MS/MS 시스템을 제조업체에서 권장하는 튜닝(Agilent 7000 시리즈 QQQ GC/MS 시스템의 경우 기본적으로 etune)으로 튜닝할 수 있지만 EPA 분석법 8270E의 표 3에 있는 DFTPP 이온 비율 기준을 사용하여 H₂ 운반 가스로 HydroInert 소스를 테스트했습니다.^{1,2} 표 4에는 25µg/mL에서 DFTPP 이온 비율의 상대 존재비, 분석법 기준, 그리고 측정된 상대적 존재비가 기준과 일치하는지 여부(일치하는 경우 측정된 모든 상대적 존재비가 8270E 이온 비율 기준을 통과함)를 요약했습니다.

운반 가스에 관계없이 EPA 분석법 8270이 작동하려면 항상 주입구와 컬럼 청결도가 중요한 문제로 대두됩니다. 주입구 고장과 컬럼 상태를 추적하기 위해 DDT, pentachlorophenol 및 benzidine가 사용됩니다. DDT 분해의 증가는 주입구 유지보수 작업이 필요하다는 것을 나타내며, benzidine과 pentachlorophenol의 테일링 인자 증가는 컬럼 트리밍이나 변경이 필요하다는 것을 알려줍니다. 사용자는 H₂ 운반 가스 사용 시 주입구 내 DDT와 같은 활성 화합물의 반응 증가에 대해 우려할 수 있습니다. 이에 대해서는, 주입구 온도를 230~250°C로 낮추고 MMI와 같은 온도 프로그래밍 가능한 주입구를 사용하여 활성 화합물을 보호하는 동시에 온도를 320°C 또는 350°C까지 높여 PAH를 배출할 수 있도록 할 것을 추천합니다. 이 노트에서는 MMI를 사용했습니다.

스캔 모드 실행에서 DDT 분해 및 화합물 테일링 인자에 대한 GC/MS 튜닝 혼합물의 결과를 검토한 결과, DDT(%) 분해는 1.4%, pentachlorophenol 테일링 인자는 1.0, benzidine 테일링 인자는 1.4였습니다. 모든 값이 EPA 분석법 8270 기준인 <20%의 DDT 분해 및 <2.0의 테일링 인자를 충족하였습니다.

초기 검량

그림 1은 120개의 표적 분석물질과 6개의 내부 표준물질을 분리하기 위한 총 이온 크로마토그램(TIC)을 보여줍니다. 0.02 ~ 100µg/mL 범위의 15가지 농도 수준으로 멀티포인트 검량을 수행하고 각 검량 수준에서 각 화합물에 대한 상대 감응 계수(RF)를 결정했습니다. 상대 표준 편차(%RSD)와 함께 각 화합물의 검량선에 대해 평균 RF를 계산했습니다. EPA 분석법 8270에 대한 기본 통과 기준은 평균 RF %RSD의 20% 미만입니다. 6개 이상의 검량 수준으로 달성할 수 없는 경우, 선형 곡선 피팅에는 2차 곡선 피팅과 마찬가지로 0.990 이상의 R² 값이 필요합니다. 가장 낮은 데이터 포인트의 정확도는 예상 농도의 30% 이내여야 합니다.

표 4. H₂ 운반 가스를 이용한 GC/MS/MS 시스템에서 Agilent HydroInert 소스에 대한 DFTPP 이온, EPA 분석법 8270E²의 존재비 기준, 측정된 상대 존재비 및 상대 존재비의 통과/실패.

표적 질량(m/z)	이온 존재비 기준	측정된 상대 존재비	통과/실패
68	69m/z의 <2%	0%	통과
69	Present	36.4%	통과
70	69m/z의 <2%	1.1%	통과
197	198m/z의 <2%	0%	통과
198	기본 피크 또는 Present	100%(기본 피크)	통과
199	198m/z의 5 ~ 9%	7.0%	통과
365	기본 피크의 >1%	1.8%	통과
441	443m/z의 <150%	51.8 %	통과
442	기본 피크 또는 Present	46.7%(기본 피크)	통과
443	442m/z의 15 ~ 24%	21.9%	통과

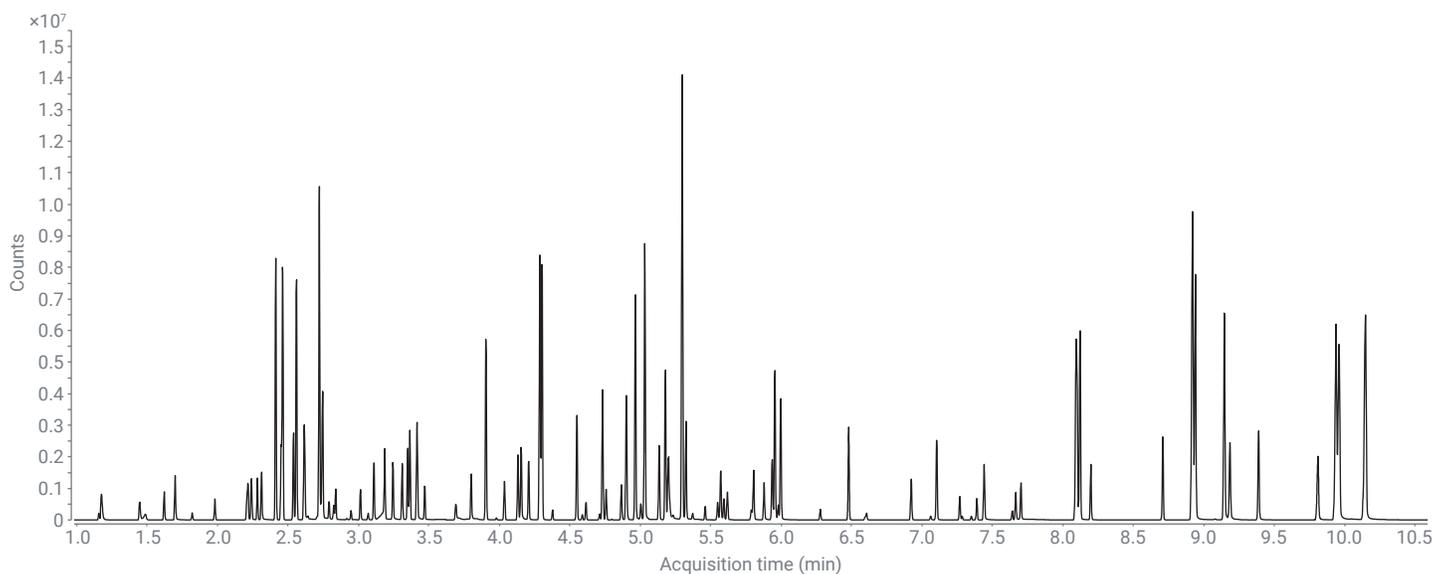


그림 1. 10분 이내에 분리를 보여주는 50µg/mL 검량 표준의 TIC.

중요 쌍 분리

보다 짧은 분석 시간과 다양한 컬럼을 사용하여 phenanthrene과 anthracene(MRM 전이 178.1 및 152.1 m/z), benz[a]anthracene과 chrysene(228.1 및 226.1 m/z), 그리고 benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene (252.1 및 250.1 m/z)에 대해 50% 이상의 중요 쌍 분리가 확인되었습니다. 3가지 이성질체 쌍 모두가 그림 4에 5µg/mL의 중간 농도로 표시되어 있습니다. Phenanthrene과 anthracene(그림 2A)은 베이스라인 분리가 나타나있으며, benz[a]anthracene과 chrysene(그림 2B)은 베이스라인 분리가 거의 이루어져있고, benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene (그림 2C)은 ~70% 분리가 일어나, EPA 분석법 8270 기준을 만족합니다.

질량 스펙트럼 정확도

H₂ 운반 가스를 사용할 때의 일반적인 문제는 소스 내부의 뜨거운 금속과 같은 활성 사이트에서 H₂의 반응으로 인해 수소화 및 탈염소 반응이 일어날 수 있다는 것입니다. 니트로 작용기의 아민기로의 수소화와 같은 화합물 변환은 He 운반 가스 사용 시 식별되는 MRM 전이 반응을 낮추거나 전혀 유발하지 않아 시료에서 화합물을 식별하지 못하거나 잘못 식별하는 문제를 일으킬 수 있습니다. 분석법 개발 작업을 줄이기 위해 기존 분석법 MRM 전이를 유지하는 것이 좋습니다. HydroInert 소스를 사용하는 경우, 사용자는 H₂ 운반 가스에서도 He 시스템에서 개발한 MRM 전이를 동일하게 유지할 수 있습니다. 머무름 시간과 충돌 에너지, 특히 컬럼 치수와 오븐 온도 램프가 변경된 경우의

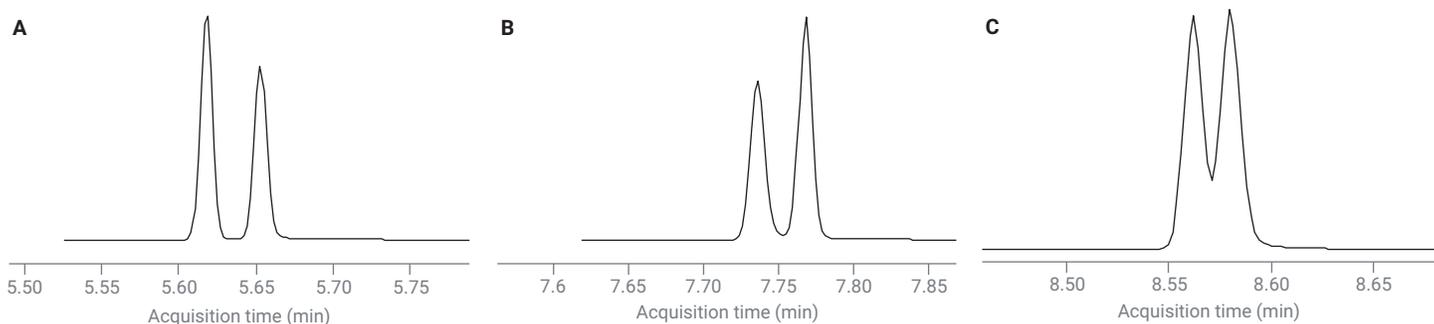


그림 2. 중요 이성질체 쌍에 대한 중간 농도 표준물질(5µg/mL)의 MRM 전이 추출 이온 크로마토그램(EIC): (A) phenanthrene 및 anthracene(178.1 및 152.1 m/z 의 MRM 전이); (B) benz[a]anthracene 및 chrysene(228.1 및 226.1 m/z); (C) benzo(b)fluoranthene 및 benzo(k)fluoranthene (252.1 및 250.1 m/z).

머무름 시간을 다시 평가해야 합니다. 위의 화합물 목록에는 nitrobenzene, pentachlorophenol, hexachlorobenzene 및 pentachloronitrobenzene을 포함하여 일반적인 extractor 소스에서 H₂와 반응하기 쉬운 여러 니트로 화합물과 고 염소화합물이 있습니다. MRM 전이 EIC가 존재하고 정량자와 정성자 MRM 전이 간의 예상 비율을 확인하여 기능 그룹의 유지를 관찰할 수 있습니다. 정성자 전이에 대한 비율(정량자 전이에 비해)이 100%에 가까우면 H₂와의 반응이 발생하지 않습니다. MRM 전이 비율이 없거나, 매우 낮거나, 매우 높으면 H₂와의 반응을 나타낼 수 있습니다. 그림 3은 니트로 그룹이 있는 화합물인 parathion (그림 3A)과 고 염소화합물인 hexachlorobenzene(그림 3B)에 대한 MRM 전이를 중첩시킨 모습입니다. 그림 3A 및 3B에는 각각 왼쪽 상단 모서리에 전이 비율(%)이 표시되어 있습니다. Parathion의 경우, 니트로 작용기가 아민기로 수소화되면 MW가 291m/z가 아닌 259m/z가 되기 때문에 291 및 109 전이는 존재비와 정량화 전이에 대한 비율이 더 낮을 것입니다. 그림 3A에 나타난 바와 같이 전이 비율은 100%였으며, 이는 니트로 작용기가 유지됨을 나타냅니다. Hexachlorobenzene의 경우, 탈염분해는 249 및 214 전이의 존재비를 더 높이고 284 및 214 전이의 존재비는 더 낮춥니다. 그러나 그림 3B는 이러한 두 전이 사이의 예상 비율을 100%로 유지했으며 유의미한 탈염분해가 발생하지 않았음을 보여줍니다.

검량 데이터

120개의 화합물 중 6개의 화합물에는 선형 피팅이 필요했고 10개는 2차 피팅이 필요했습니다. 표 5에는 평균 감응 계수(RF) %RSD 값, 곡선 피팅 및 R² 값(필요한 경우)과 함께 120개의 표적 화합물 및 대체물에 대한 검량 결과가 요약되어 있습니다. 값이 확장된 검량 범위 0.02 ~ 100µg/mL와 다른 경우 최저 및 최고 농도 수준도 나와 있습니다. 120개 화합물 중 86% 이상이 20% 미만의 평균 RF %RSD로 검량 기준을 통과하는 것으로 나타났습니다. 120개 화합물 중 13개 화합물(<11%)의 검량 범위가 일반 EPA 분석법 8270의 범위인 0.1 ~ 100µg/mL보다 좁았지만 여전히 모두 EPA 분석법 8270E 기준을 최소 7개 이상의 검량 수준으로 통과했습니다. He 운반 가스를 사용하여 EPA 분석법 8270E 및 GC/MS/MS로 수행된 이전 연구를 살펴보면 검량 기준을 통과하기 위해 8개의 화합물에 곡선 피팅이 필요했습니다.³ H₂가 He보다 반응성이 높기 때문에 선형 및 2차 피팅의 증가를 예측할 수 있습니다. 또한, 운반 가스 또는 시료 추출 절차에 의해 높은 온도와 주입구에 물이 존재할 경우, 염산의 형성을 방지하기 위해 처음에 주입구를 낮은 온도로 설정합니다. He 및 H₂ 운반 가스 결과

모두에서 보정 기준을 통과하기 위해 bis(2-ethylhexyl)phthalate 및 di-n-octyl phthalate에 2차 피팅이 필요했습니다. 그러나 곡선 피팅이 필요한 일부 화합물은 두 데이터 세트 사이에서 달랐습니다. 예를 들어, N-nitrosodipropylamine은 He 데이터에서는 12.3%의 평균 RF %RSD로 기준을 통과했지만 HydroInert 소스에서 H₂ 운반 가스를 사용할 때는 선형 피팅이 필요했습니다.

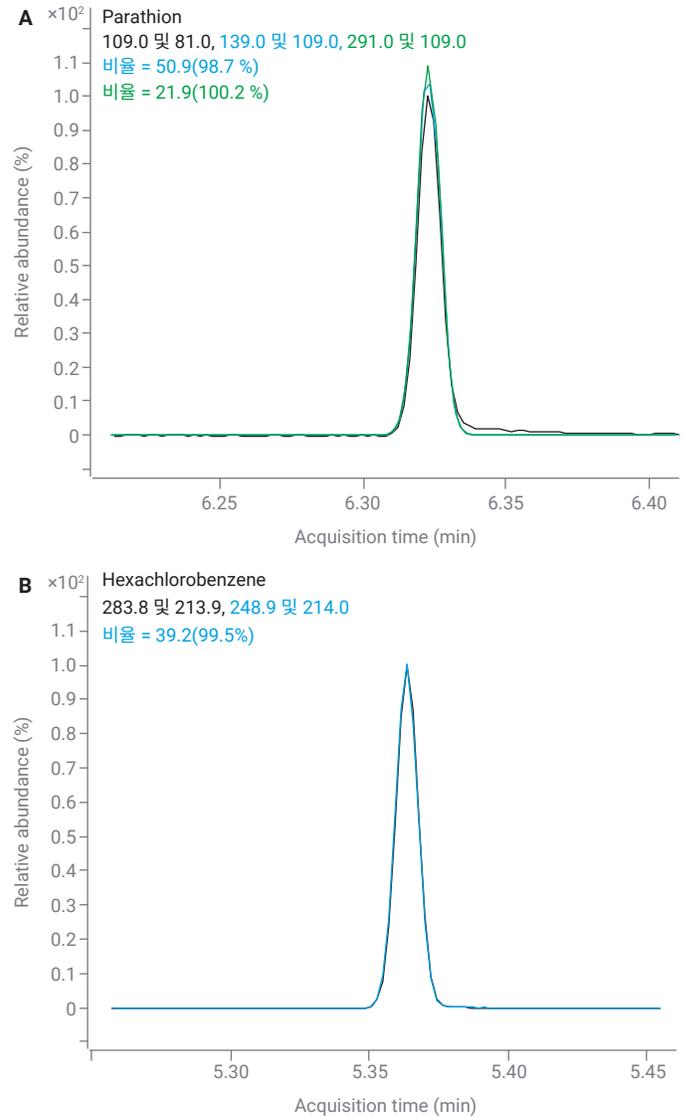


그림 3. GC/MS/MS 시스템에서 H₂ 운반 가스와 Agilent HydroInert 소스를 사용할 때 (A) parathion 및 (B) hexachlorobenzene에 대한 MRM 전이 EIC의 오버레이; H₂가 존재할 때 주요 작용기가 유지됨을 보여줍니다.

표 5. EPA 분석법 8270에 따라 GC/MS/MS에서 H₂ 운반 가스 및 Agilent HydroInert 소스를 사용하여 얻은 120개 표적 화합물과 대체물에 대한 초기 검량 결과.

화학명	RT (분)	평균 RF	평균 RF %RSD	곡선 피팅 R ²	곡선 피팅	저농도 표준물질 (µg/mL)	고농도 표준물질 (µg/mL)
						기본값은 0.02 ~ 100µg/mL	
NDMA	1.1613	0.074	17.28			0.02	100
Pyridine	1.1832	0.487	16.17			0.05	100
2-Picoline	1.4508	0.154	11.23			0.05	100
N-Nitroso-N-methylethylamine	1.4893	0.101	13.58			0.02	100
Methyl methanesulfonate	1.6215	0.385	6.18			0.02	100
2-Fluorophenol (대체)	1.6962	0.515	12.02			0.02	100
N-Nitrosodiethylamine	1.8184	0.069	15.15			0.02	100
Ethyl methanesulfonate	1.9794	0.307	7.28			0.02	100
Phenol-d ₆ (대체)	2.2064	0.287	9.81			0.02	100
Phenol	2.2135	0.278	12.45			0.05	100
Aniline	2.2394	0.638	11.65			0.02	100
Bis(2-chloroethyl)ether	2.2817	0.538	4.95			0.02	100
2-Chlorophenol	2.3106	0.536	11.28			0.02	100
1,3-Dichlorobenzene	2.413	0.922	2.68			0.02	100
1,4-dichlorobenzidine-d ₄ (ISTD)	2.450		3.46			0.02	100
1,4-Dichlorobenzene	2.461	0.917	3.36			0.02	100
Benzyl alcohol	2.5379	0.388	14.57			0.02	100
1,2-Dichlorobenzene	2.5582	0.879	2.65			0.02	100
2-Methylphenol (o-cresol)	2.6123	0.524	7.24			0.02	100
Bis(2-chloro-1-methylethyl)ether	2.639	0.031	7.60			0.02	100
N-Nitrosopyrrolidine	2.7006	0.029	14.89			0.05	100
4-Methylphenol (p-cresol)	2.7173	0.738	8.05			0.02	100
Acetophenone	2.7202	0.971	7.46			0.05	100
N-Nitrosodi-n-propylamine	2.722	0.027		0.9951	선형	0.1	100
4-Nitrosomorpholine	2.7331	0.097	16.61			0.02	100
o-Toluidine	2.741	0.735	9.62			0.02	100
Hexachloroethane	2.7897	0.150	6.42			0.02	100
Nitrobenzene-d ₅ (대체)	2.8228	0.074	11.46			0.02	100
Nitrobenzene	2.837	0.259	12.83			0.05	100
N-Nitrosopiperidine	2.9445	0.049	15.16			0.1	100
Isophorone	3.0114	0.251	9.29			0.02	100
2-Nitrophenol	3.0661	0.067	16.02			0.02	100
2,4-Dimethylphenol(2,4-xyleneol)	3.107	0.441	7.45			0.02	100
Benzoic acid	3.1093	0.202		0.9965	선형	2	100
bis(2-Chloroethoxy)methane	3.186	0.741	6.02			0.02	100
2,4-Dichlorophenol	3.2418	0.420	17.51			0.02	100
1,2,4-Trichlorobenzene	3.3073	0.577	7.97			0.02	100
Naphthalene-d ₈ (ISTD)	3.348		3.25			0.02	100
Naphthalene	3.3634	0.902	3.21			0.02	100
4-Chloroaniline	3.4127	0.558	5.69			0.02	100
2,6-Dichlorophenol	3.4162	0.353	15.57			0.02	100

화학명	RT (분)	평균 RF	평균 RF %RSD	곡선 피팅 R ²	곡선 피팅	저농도 표준물질 (µg/mL)	고농도 표준물질 (µg/mL)
						기본값은 0.02 ~ 100µg/mL	
Hexachlorobutadiene	3.4689	0.410	4.92			0.02	100
p-Phenylenediamine	3.6874	0.232	11.54			0.1	100
N-Nitrosodi-n-butylamine	3.6903	0.069	8.48			0.02	100
4-Chloro-3-methylphenol	3.7999	0.372	11.05			0.02	100
2-Methylnaphthalene	3.9022	1.689	4.44			0.02	100
Hexachlorocyclopentadiene	4.0322	0.034	18.12			0.02	100
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	4.0348	0.230	6.13			0.02	100
2,4,6-Trichlorophenol	4.1305	0.171	19.08			0.02	100
2,4,5-Trichlorophenol	4.1537	0.255	15.58			0.02	100
2-Fluorobiphenyl (대체)	4.2061	0.364	3.16			0.02	100
1-Chloronaphthalene	4.2848	0.810	4.80			0.02	100
2-Chloronaphthalene	4.2998	0.784	4.74			0.02	100
2-Nitroaniline	4.3763	0.060	15.70			0.02	100
Dimethyl phthalate	4.5458	0.799	10.18			0.02	100
2,6-Dinitrotoluene	4.5829	0.034	9.97			0.02	100
Acenaphthylene	4.6136	0.146	7.06			0.02	100
3-Nitroaniline	4.7069	0.034	16.75			0.1	100
Acenaphthene-d ₁₀ (ISTD)	4.731		3.03			0.02	100
Acenaphthene	4.7548	0.184	2.87			0.02	100
2,4-Dinitrophenol	4.801	0.006		0.9988	선형	1	100
Pentachlorobenzene	4.8623	0.149	4.46			0.02	100
4-Nitrophenol	4.8639	0.055	15.34			0.1	100
Dibenzofuran	4.8969	1.389	4.27			0.02	100
2,4-Dinitrotoluene	4.9036	0.030	17.05			0.1	100
1-Naphthylamine	4.9616	0.746	10.88			0.02	100
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	5.0024	0.066	18.19			0.1	75
2-Naphthylamine	5.0276	0.906	7.70			0.02	100
Diethyl phthalate	5.1254	0.583	12.91			0.1	100
Fluorene	5.1741	1.433	4.42			0.02	100
Thionazin	5.1855	0.037		0.9992	2차	0.05	100
5-Nitro-o-toluidine	5.1925	0.052	17.22			0.2	100
4-Chlorophenyl phenyl ether	5.1941	0.363	8.62			0.02	100
4-Nitroaniline	5.1986	0.111	15.16			0.1	100
2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)	5.2271	0.009		0.9992	선형	0.2	75
N-Nitrosodiphenylamine	5.2922	2.207	5.19			0.02	100
Diphenylamine	5.2923	2.697	5.23			0.02	100
Azobenzene	5.3216	0.966	19.48			0.1	100
2,4,6-Tribromophenol (대체)	5.3661	0.048	18.64			0.05	100
Sulfotep	5.4547	0.046		1.0000	2차	0.1	100
Dimethoate	5.4556	0.004		0.9996	2차	0.1	100
Diallate I	5.5446	0.056		0.9995	2차	0.2	100
Phorate	5.5454	0.112	19.23			0.05	50
Phenacetin	5.5584	0.395		0.9926	선형	0.2	100

화학명	RT (분)	평균 RF	평균 RF %RSD	곡선 피팅 R ²	곡선 피팅	저농도 표준물질 (µg/mL)	고농도 표준물질 (µg/mL)
						기본값은 0.02 ~ 100µg/mL	
4-Bromophenyl phenyl ether	5.591	0.214	4.60			0.02	100
Hexachlorobenzene	5.6139	0.411	3.63			0.02	100
Pentachlorophenol	5.785	0.106		0.9996	2차	0.5	100
Pentachloronitrobenzene	5.7933	0.053	17.34			0.02	100
4-Aminobiphenyl	5.8011	0.415	7.12			0.02	100
Propylamide	5.8731	0.228	18.96			0.1	75
Phenanthrene-d ₁₀ (ISTD)	5.936		2.96			0.02	100
Phenanthrene	5.9516	1.117	6.24			0.02	100
Dinoseb	5.9596	0.046	16.84			0.2	100
Disulfoton	5.9761	0.189		0.9999	2차	0.05	100
Anthracene	5.9921	0.857	3.53			0.02	100
Parathion-methyl	6.2746	0.068	18.32			0.02	100
Di-n-butyl phthalate	6.4745	0.567	19.97			0.05	100
4-Nitroquinoline-1-oxide	6.5908	0.011	19.12			0.2	75
Parathion	6.6037	0.032	16.40			0.05	100
Fluoranthene	6.9204	0.344	4.85			0.02	100
Benzidine	7.0591	0.029	17.04			0.1	100
Pyrene	7.1006	0.361	4.52			0.02	100
p-Terphenyl-d ₁₄ (대체)	7.2656	0.141	3.33			0.02	100
Aramite I	7.2822	0.014	12.68			0.02	100
Aramite II	7.3467	0.013	11.52			0.02	100
4-Dimethylaminoazobenzene	7.3855	0.053		0.9989	2차	0.05	100
Chlorobenzilate	7.4376	0.171	19.35			0.02	75
Famphur	7.6348	0.061	11.33			0.02	50
3,3'-Dimethyl benzidine	7.6608	0.097	11.45			0.05	100
Butyl benzyl phthalate	7.6991	0.155		0.9986	2차	0.05	100
Benz[a]anthracene	8.0875	1.018	9.47			0.05	100
3,3'-Dichlorobenzidine	8.0933	0.075	16.78			0.1	100
Chrysene-d ₁₂ (ISTD)	8.100		3.61			0.02	100
Chrysene	8.1151	0.437	6.10			0.02	100
bis(2-Ethylhexyl) phthalate	8.1936	0.250		0.9992	2차	0.05	100
Di-n-octyl phthalate	8.7044	0.470		0.9991	2차	0.05	100
Benzo[b]fluoranthene	8.9096	1.258	3.89			0.02	100
7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	8.9135	0.603	14.52			0.02	100
Benzo[k]fluoranthene	8.9307	1.258	4.48			0.02	100
Benzo[a]pyrene	9.1396	0.922	11.99			0.02	100
Perylene-d ₁₂ (ISTD)	9.183		5.97			0.02	100
3-Methylcholanthrene	9.3835	0.455	19.13			0.02	100
Dibenz[a,j]acridine	9.7986	0.375		0.9923	선형	0.2	100
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	9.9277	0.961	12.31			0.02	100
Dibenz[a,h]anthracene	9.9494	0.140	10.41			0.02	100
Benzo[g,h,i]perylene	10.133	1.265	4.92			0.02	100

N-nitrosodimethylamine (NDMA)은 He 생성 데이터의 경우에 0.2 ~ 100µg/mL의 선형 피팅이 필요했지만 HydroInert 소스에서 H₂ 운반 가스를 사용할 때는 평균 17.3%의 RF %RSD로 0.02 ~ 100µg/mL의 전체 기본 범위에 걸쳐 검량 기준을 통과했습니다.³ 분석법이 불활성 가스에서 반응 가스로 이동하고 주입구와 오븐 파라미터가 변경되었기 때문에 특정 화합물에서 개별적인 차이가 예상됩니다.

분석법 개발 중에 시작 MMI 온도를 변화시키면서 전체 실행 시간에 걸쳐 최상의 결과를 테스트했습니다. 이 분석법에서 MMI가 250°C에서 350°C로 증가했을 때 최상의 결과가 얻어졌습니다. 230°C의 더 낮은 주입구 온도에서 시작하여 주입구도 테스트했는데, benzoic acid와 같이 초기에 용리되는 일부 민감한 화합물에 대해 더 나은 결과를 얻었지만 나중에 용리되는 PAH는 선형 범위 결과가 나빴고 약간의 시료 혼입의 위험이 있었습니다. 분석 필요성에 따라 사용자가 특정 주입구 파라미터를 최적화해야 합니다.

H₂ 운반 가스 및 기존 질량 분석기 시스템의 감도 손실은 잘 보고되어 있습니다. 이러한 우려 때문에 보정 범위에 특별한 주의를 기울이고 대부분의 화합물이 이전 He 분석과 동일한 검량 범위를 달성할 수 있음을 확인했습니다. 감도와 관련하여, GC/MS/MS에서 He 운반 가스를 사용한 이전의 EPA 분석법 8270 응용 연구에서 77개의 화합물이 분석되었습니다.³ HydroInert 소스 및 H₂ 운반 가스(마찬가지로 GC/MS/MS)를 사용한 동일한 화합물을 비교해보면 He 데이터보다 8개의 추가적인 화합물에만 선형 또는 2차 피팅이 필요했습니다. 일반적으로 benzoic acid에는 보정 범위가 2~100µg/mL인 선형 피팅이 필요했으며, 여기서 곡선 피팅과 검량 범위는 He와 H₂ 데이터 간에 동일했습니다. 2,4-dinitrophenol의 경우 두 분석 모두에 선형 피팅이 필요했지만 H₂ 데이터는 He의 0.5µg/mL와

비교하여 1µg/mL에서 시작하는 더 좁은 범위를 보였습니다. 주입구 온도가 230°C에서 시작할 때 2,4-dinitrophenol 검량 범위는 0.5µg/mL에서 시작했습니다. 2,4-dinitrophenol 검출이 가장 중요하다면 이 민감한 화합물에 대한 분석법을 개발해야 합니다. Pentachlorophenol은 HydroInert 소스가 있는 H₂와 He 결과 모두에 대해 동일한 곡선 피팅, 2차 및 검량 범위 0.5 ~ 100µg/mL였습니다. 반면에 4-nitrophenol은 H₂ 분석에 대해 0.1~100µg/mL 범위에서 평균 RF% RSD가 17.4%로 검량 기준을 통과한 반면 He 결과는 5~160µg/mL의 선형 피팅이 필요했습니다. 또한 benzidine은 GC/MS/MS에서 H₂ 및 HydroInert 소스를 사용한 모든 분석에서 일상적으로 식별할 수 있었습니다. 이 특정 분석법에서 평균 RF% RSD는 0.02 ~ 100µg/mL의 전체 확장된 검량 범위에 대해 17.5%였으며, benzidine 데이터는 He 결과에 포함되지 않았습니다. bis(2-ethylhexyl)phthalate 및 di-*n*-octylphthalate에서 H₂ 및 HydroInert 데이터를 사용한 확장된 검량 범위의 또 다른 한 쌍의 예를 나타낼 수 있습니다. 두 프탈레이트 화합물은 0.5~100µg/mL의 He 2차 피팅과 비교하여 H₂ 데이터에 대한 2차 피팅에서 0.05~100µg/mL의 더 넓은 검량 범위를 가졌습니다. 내부 표준을 검토하면 평균 RF% RSD가 모두 6% 미만으로 H₂ 운반 가스, HydroInert 소스 및 GC/MS/MS에 대해 일관된 성능을 나타내며 중수소화 화합물의 수소화 문제가 없음을 나타냅니다. 중수소화 대체 화합물인 nitrobenzene-d₅, phenol-d₆ 및 *p*-terphenyl-d₁₄는 확장된 검량선에 대해 평균 RF% RSD가 12% 미만인 중수소 결합의 유지를 추가로 지원합니다. H₂와 He 데이터 사이에 비교 가능한 77개 화합물 중 80%(60개 화합물)가 H₂ 및 HydroInert 결과에 대해 유사하거나 더 넓은 검량 범위를 보였습니다. HydroInert 소스에서 H₂ 운반 가스는 He 데이터와 비교할 때 대부분의 화합물에 대한 감도를 유지합니다.

감응 계수(RF) 비교

He에서 H₂ 운반 가스로 분석을 이동할 때 SQ 및 QQQ 시스템 모두에서 감도와 감응 계수(RF)의 유지에 대해 항상 우려가 있습니다. 표 6에는 EPA 분석법 8270E 가이드선 기준(표 4)의 RF, He 운반 가스를 사용한 GC/MS 분석의 RF, HydroInert 소스와 H₂ 운반 가스를 사용한 GC/MS/MS 분석의 RF가 나열되어 있습니다. 이러한 모든 테스트 시스템은 소스 유형별로 9mm 추출 렌즈를 사용했습니다(예: HydroInert 소스에는 HydroInert 9mm 추출 렌즈가 사용됨). EPA 분석법 8270E의 RF를 나타낸 표 4는 가이드선 기준으로 분석법 통과를 결정하는 요건은 아니지만, 이상적으로 RF는 이러한 기준 값과 유사해야 합니다.

He GC/MS 분석의 경우, hexachloroethane 및 N-nitroso-di-n-propylamine의 두 가지 화합물의 RF가 지침 기준 미만입니다. H₂ HydroInert GC/MS/MS 분석의 경우, He GC/MS 시스템에 비해 RF 값이 가이드선 기준보다 낮은 화합물이 14개 더 많았지만 GC/MS/MS는 정상 검량 범위가 100ng/mL ~ 100µg/mL일 때 최대 20ng/mL의 더 낮은 농도 수준까지 분석할 수 있는 가능성을 열어줍니다. 이러한 낮은 RF 화합물 중 7개는 제안된 RF 값의 0.2 카운트 내에 있습니다. 참조 RF 값은 He 운반 가스를 사용하는 SQ GC/MS 시스템에서 생성된 데이터이기 때문에 차이의 유의성을 결정하기는 어렵습니다.

표 6. EPA 분석법 8270E(표 4)⁴의 특정 화합물(알파벳 순서)에 대한 RF, He 운반 가스를 사용한 GC/MS SQ 분석 및 Agilent HydroInert 소스와 H₂ 운반 가스를 사용한 GC/MS/MS QQQ 분석.

화합물	EPA 8270E 의 RF ⁴	RF He GC/MS	RF H ₂ 및 HydroInert GC/MS/MS
Acenaphthene	0.9	1.3	0.2
Acenaphthylene	0.9	1.9	0.1
Acetophenone	0.01	1.2	1.0
Anthracene	0.7	1.1	0.9
Benzo(a)anthracene	0.8	1.4	1.0
Benzo(a)pyrene	0.7	1.2	1.0
Benzo(b)fluoranthene	0.7	1.4	1.2
Benzo(g,h,i)perylene	0.5	1.1	1.3
Benzo(k)fluoranthene	0.7	1.2	1.3
Bis(2-chloroethoxy)methane	0.3	0.4	0.7
Bis(2-chloroethyl)ether	0.7	0.8	0.5
Bis-(2-ethylhexyl)phthalate	0.01	0.8	0.2
4-Bromophenyl-phenyl ether	0.1	0.3	0.2
Butyl benzyl phthalate	0.01	0.6	0.1
4-Chloroaniline	0.01	0.4	0.6
4-Chloro-3-methylphenol	0.2	0.3	0.4
2-Chloronaphthalene	0.8	2.4	0.7
2-Chlorophenol	0.8	0.8	0.5
4-Chlorophenyl-phenyl ether	0.4	0.7	0.3
Chrysene	0.7	1.2	0.4
Dibenz(a,h)anthracene	0.4	1.1	0.2
Dibenzofuran	0.8	1.7	1.4
Di-n-butyl phthalate	0.01	1.3	0.5
3,3'-Dichlorobenzidine	0.01	0.5	0.1
2,4-Dichlorophenol	0.2	0.3	0.4
Diethyl phthalate	0.01	1.4	0.6
Dimethyl phthalate	0.01	1.4	0.8
2,4-Dimethylphenol	0.2	0.3	0.4
4,6-Dinitro-2-methylphenol	0.01	0.2	0.01
2,4-Dinitrophenol	0.01	0.2	0.01
2,4-Dinitrotoluene	0.2	0.4	0.02

화합물	EPA 8270E 의 RF ⁴	RF He GC/MS	RF H ₂ 및 HydroInert GC/MS/MS
2,6-Dinitrotoluene	0.2	0.3	0.03
Di-n-octyl phthalate	0.01	1.3	0.4
Fluoranthene	0.6	1.2	0.4
Fluorene	0.9	1.3	1.4
Hexachlorobenzene	0.1	0.3	0.4
Hexachlorobutadiene	0.01	0.2	0.4
Hexachlorocyclopentadiene	0.05	0.3	0.03
Hexachloroethane	0.3	0.2	0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.5	1.2	1.1
Isophorone	0.4	0.6	0.3
2-Methylnaphthalene	0.4	0.7	1.7
2-Methylphenol	0.7	0.7	0.6
4-Methylphenol	0.6	1.0	0.7
Naphthalene	0.7	1.1	0.9
2-Nitroaniline	0.01	0.4	0.05
3-Nitroaniline	0.01	0.3	0.02
4-Nitroaniline	0.01	0.3	0.1
Nitrobenzene	0.2	0.3	0.3
2-Nitrophenol	0.1	0.2	0.1
4-Nitrophenol	0.01	0.2	0.05
N-Nitroso-di-n-propylamine	0.5	0.4	0.03
N-Nitrosodiphenylamine	0.01	2.1	2.9
2,2'-Oxybis-(1-chloropropane)	0.01	0.5	0.03
Pentachlorophenol	0.05	0.2	0.1
Phenanthrene	0.7	1.2	1.1
Phenol	0.8	0.9	0.3
Pyrene	0.6	1.3	0.3
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	0.01	0.4	0.2
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.01	0.4	0.07
2,4,5-Trichlorophenol	0.2	0.3	0.2
2,4,6-Trichlorophenol	0.2	0.3	0.2

매트릭스의 반복성

대량의 EPA 분석법 8270 혼합물을 0.4µg/mL의 농도로 희석하여 검량 검증 표준물질로 사용하였는데, 이는 0.4µg/mL는 특정 검량 포인트가 아니었기 때문입니다. H₂ 운반 가스를 사용한 GC/MS/MS에서 HydroInert 소스의 반복성을 테스트하기 위해 표준물질에 1µL의 복합 토양 매트릭스를 샌드위치 방식으로 주입하여 스파이크 매트릭스 시료를 시뮬레이션했습니다. 이 주입은 분석법의 견고성을 이해하고 매트릭스 강화, 억제 또는 토양 매트릭스로부터 잠재적인 오염을 확인하기 위해 10회 반복했습니다. 표 7에는 각 화합물에 대한 다음 데이터가 포함되어 있습니다: 용매에서 0.4µg/mL 검량 검증의 계산된 농도, 토양 매트릭스에서 0.4µg/mL 검량 검증의 10회 반복 평균 농도, 토양 매트릭스에서 10회 반복 주입에 대한 %RSD, 토양 매트릭스와 용매 농도를 비교한 회수율.

0.2µg/mL 이하를 포함하지 않는 검량 범위의 화합물은 표에 포함되지 않았습니다. 0.4µg/mL 용매 표준의 경우 sulfotep, dimethoate, diallate I, aramite I 및 7,12-dimethylbenz[a]anthracene의 5가지 화합물만 ±20% 검량 검증 범위를 벗어났습니다. 처음 세 가지 화합물은 모두 2차 피팅으로 검량되었으며 이 검증 농도가 낮기 때문에 값이 높을 수 있습니다. 일반적으로, 검량 검증 표준은 검량선의 중간 지점에 더 가깝지만 이 연구는 0.02µg/mL의 컬럼 농도로 더 낮은 한계를 지향하고 있습니다. Aramite I는 0.481µg/mL에서 20% 한계를 약간 초과한

반면 7,12-dimethylbenz[a]anthracene은 0.22µg/mL에서 예상 농도의 약 절반입니다. 7,12-benz[a]anthracene 근처의 다른 모든 화합물은 20% 한계 내에 있으며 이 결과가 매우 낮은 이유는 불분명합니다. 토양에서 반복 주입의 경우, 두 가지 화합물을 제외한 모든 화합물의 반복 주입에 대한 %RSD가 10% 미만이며, 이는 매트릭스에서 시료를 실행할 때도 분석법이 강력함을 나타냅니다.

매트릭스의 평균 농도의 경우, 17개 화합물이 ±20% 한계를 벗어났습니다. 이러한 화합물 중 5개는 0.48µg/mL(0.49µg/mL 미만) 바로 위이며 이는 매트릭스에서 약간의 신호가 강화된 것일 수 있습니다. 이러한 화합물 중 10개는 예상 농도인 0.4µg/mL의 140% 이내입니다. 또한 토양 농도와 용매 농도를 비교하여 회수율을 계산할 때 ±20% 회수 범위를 벗어나는 화합물은 6개뿐이며, 이 또한 신호 강화일 가능성을 시사합니다.

Bis(2-ethylhexyl) phthalate의 평균 농도는 0.89µg/mL로 보고되었으며, 이는 토양 매트릭스에 bis(2-ethylhexyl) phthalate가 있음을 나타냅니다. 반면에 매트릭스의 평균 농도가 0.272µg/mL이지만 용매의 경우 0.402µg/mL이기 때문에 famphur는 매트릭스에 의해 억제되는 것으로 보입니다. 요약하면, 토양 매트릭스 테스트의 경우 매트릭스에서 일관되게 0.4µg/mL 검량 검증 표준을 쉽게 검출할 수 있으며, 화합물의 85%가 ±20% 검량 범위 요건 내에 있는 것으로 보고되었습니다. 일반적으로 검량 검증은 95% 이상의 화합물이 ±20% 검량 범위 요구 사항 내에 있는 용매에서 수행됩니다.

표 7. 0.4µg/mL 검량 검증 표준물질의 용매 계산 농도 비교, 토양 매트릭스에서 0.4µg/mL 표준물질의 평균 농도(10회 반복 주입), 10회 반복 주입의 %RSD, 및 용매와 비교하여 매트릭스에서 0.4µg/mL 표준의 회수율.

번호	화학명	계산된 농도 (용매 중 0.4µg/mL)	0.4µg/mL 스파이크 매트릭스에서 평균 농도	10회 반복 주입의 %RSD	매트릭스 회수율
1	NDMA	0.45	0.47	1.95%	104%
2	Pyridine	0.46	0.45	2.68%	97%
3	2-Picoline	0.45	0.45	2.54%	100%
4	N-Nitroso-N-methylethylamine	0.44	0.46	1.75%	106%
5	Methyl methanesulfonate	0.47	0.46	0.31%	99%
6	2-Fluorophenol	0.46	0.45	0.94%	99%
7	N-Nitroso-N-diethylamine	0.46	0.46	1.37%	100%
8	Ethyl methanesulfonate	0.45	0.45	0.68%	99%
9	Phenol-d ₆	0.46	0.45	0.67%	99%
10	Phenol	0.46	0.44	1.73%	96%
11	Aniline	0.46	0.46	1.51%	100%
12	bis(2-Chloroethyl)ether	0.46	0.45	0.87%	99%
13	2-Chlorophenol	0.44	0.45	1.28%	101%

번호	화학명	계산된 농도 (용매 중 0.4µg/mL)	0.4µg/mL 스파이크 매트릭스에서 평균 농도	10회 반복 주입의 %RSD	매트릭스 회수율
14	1,3-Dichlorobenzene	0.46	0.46	0.56%	100%
15	1,4-Dichlorobenzene	0.47	0.46	0.57%	98%
16	Benzyl alcohol	0.42	0.45	2.08%	108%
17	1,2-Dichlorobenzene	0.47	0.46	0.87%	99%
18	2-Methylphenol (o-cresol)	0.44	0.44	1.50%	99%
19	bis(2-Chloro-1-methylethyl)ether	0.47	0.46	4.86%	97%
20	N-Nitrosopyrrolidine	0.45	0.47	3.45%	103%
21	4-Methylphenol (p-Cresol)	0.40	0.42	1.65%	104%
22	Acetophenone	0.45	0.45	1.71%	100%
23	N-Nitrosodi-n-propylamine	0.42	0.43	5.84%	103%
24	4-Nitrosomorpholine	0.42	0.45	3.11%	107%
25	o-Toluidine	0.47	0.47	1.44%	99%
26	Hexachloroethane	0.44	0.48	2.32%	109%
27	Nitrobenzene-d ₅	0.43	0.49	2.66%	112%
28	Nitrobenzene	0.43	0.48	3.02%	110%
29	N-Nitrosopiperidine,	0.42	0.43	2.72%	104%
30	Isophorone	0.43	0.44	1.53%	103%
31	2-Nitrophenol	0.46	0.49	2.06%	106%
32	2,4-Dimethylphenol	0.43	0.43	1.30%	100%
33	bis(2-Chloroethoxy)methane	0.44	0.44	0.54%	101%
34	2,4-Dichlorophenol	0.40	0.43	0.92%	106%
35	1,2,4-Trichlorobenzene	0.46	0.46	0.56%	100%
37	Naphthalene	0.47	0.46	0.66%	98%
38	4-Chloroaniline	0.45	0.46	1.13%	102%
39	2,6-Dichlorophenol	0.41	0.44	1.32%	106%
40	Hexachlorobutadiene	0.46	0.46	0.52%	100%
41	p-Phenylenediamine	0.45	0.44	3.75%	97%
42	N-Nitrosodi-n-butylamine	0.42	0.44	1.67%	104%
43	4-Chloro-3-methylphenol	0.43	0.43	1.45%	101%
44	2-Methylnaphthalene	0.47	0.47	0.60%	99%
45	Hexachlorocyclopentadiene	0.41	0.40	3.72%	96%
46	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	0.47	0.47	1.39%	99%
47	2,4,6-Trichlorophenol	0.42	0.43	1.47%	103%
48	2,4,5-Trichlorophenol	0.41	0.39	4.58%	97%
49	2-Fluorobiphenyl	0.47	0.46	0.74%	99%
50	1-Chloronaphthalene	0.47	0.46	0.78%	98%
51	2-Chloronaphthalene	0.47	0.46	1.55%	98%
52	2-Nitroaniline	0.44	0.53	0.90%	120%
53	Dimethyl phthalate	0.42	0.44	0.92%	106%
54	2,6-Dinitrotoluene	0.44	0.47	2.90%	106%
55	Acenaphthylene	0.44	0.43	2.28%	99%
56	m-Nitroaniline	0.39	0.43	4.35%	112%
57	Acenaphthene	0.48	0.46	1.14%	95%
59	Pentachlorobenzene	0.46	0.45	1.85%	98%
60	4-Nitrophenol	0.37	0.44	3.35%	120%

번호	화학명	계산된 농도 (용매 중 0.4µg/mL)	0.4µg/mL 스파이크 매트릭스에서 평균 농도	10회 반복 주입의 %RSD	매트릭스 회수율
61	Dibenzofuran	0.47	0.46	0.58%	99%
62	2,4-Dinitrotoluene	0.42	0.44	3.98%	105%
63	1-Naphthylamine	0.37	0.47	1.19%	126%
64	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.40	0.42	1.79%	106%
65	2-Naphthylamine	0.40	0.44	1.66%	110%
66	Diethyl phthalate	0.41	0.45	1.02%	111%
67	Fluorene	0.47	0.47	0.82%	101%
68	Thionazin	0.42	0.46	2.38%	109%
69	5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	0.40	0.45	8.22%	114%
70	4-Chlorophenyl phenyl ether	0.48	0.46	1.00%	96%
71	4-Nitroaniline	0.43	0.38	7.92%	88%
72	2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)	0.46	0.52	5.22%	112%
73	N-Nitrosodiphenylamine	0.46	0.46	0.97%	101%
74	Diphenylamine	0.45	0.47	0.94%	104%
75	Azobenzene	0.47	0.50	2.62%	107%
76	2,4,6-Tribromophenol	0.42	0.43	3.11%	104%
77	Sulfotep	0.53	0.52	4.03%	97%
78	Dimethoate	0.64	0.52	12.70%	81%
79	Diallate I	2.70	0.53	2.91%	102%
80	Phorate	0.47	0.53	2.47%	111%
81	Phenacetin	0.42	0.44	1.40%	105%
82	4-Bromophenyl phenyl ether	0.45	0.44	2.94%	98%
83	Hexachlorobenzene	0.46	0.46	1.43%	100%
85	Pentachloronitrobenzene	0.41	0.46	3.62%	111%
86	4-Aminobiphenyl	0.44	0.45	1.56%	103%
87	Propyzamide	0.40	0.43	1.92%	107%
88	Phenanthrene	0.48	0.48	0.67%	101%
89	Dinoseb	0.42	0.43	3.59%	103%
90	Disulfoton	0.43	0.48	2.15%	111%
91	Anthracene	0.44	0.46	1.26%	104%
92	Parathion-methyl	0.42	0.40	1.25%	94%
93	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	0.38	0.41	1.25%	106%
94	4-Nitroquinoline-1-oxide	0.42	0.41	11.49%	97%
95	Parathion	0.41	0.45	2.50%	112%
96	Fluoranthene	0.47	0.47	0.79%	100%
97	Benzidine	0.42	0.45	7.96%	105%
98	Pyrene	0.47	0.48	0.38%	101%
99	<i>p</i> -Terphenyl-d ₁₄	0.46	0.46	0.82%	101%
100	Aramite I	0.48	0.51	2.28%	106%
101	Aramite II	0.48	0.50	2.85%	105%
102	<i>p</i> -(Dimethylamino)azobenzene	0.47	0.51	2.10%	108%
103	Chlorobenzilate	0.41	0.45	1.07%	108%
104	Famphur	0.40	0.27	3.75%	68%
105	3,3'-Dimethylbenzidine	0.46	0.47	2.96%	101%
106	Butyl benzyl phthalate	0.40	0.43	1.32%	109%

번호	화학명	계산된 농도 (용매 중 0.4µg/mL)	0.4µg/mL 스파이크 매트릭스에서 평균 농도	10회 반복 주입의 %RSD	매트릭스 회수율
107	Benz[a]anthracene	0.44	0.45	0.31%	101%
108	3,3'-Dichlorobenzidine	0.41	0.43	2.23%	105%
109	Chrysene	0.47	0.47	0.62%	99%
110	bis(2-Ethylhexyl) phthalate	0.44	0.89	1.80%	205%
111	Di-n-octyl phthalate	0.43	0.45	1.37%	104%
112	Benzo[b]fluoranthene	0.44	0.46	1.25%	105%
113	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	0.22	0.40	1.83%	182%
114	Benzo[k]fluoranthene	0.46	0.43	2.74%	94%
115	Benzo[a]pyrene	0.41	0.42	2.09%	103%
116	3-Methylcholanthrene	0.40	0.41	1.34%	104%
117	Dibenz[a,j]acridine	0.44	0.46	1.56%	104%
118	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.41	0.42	1.01%	104%
119	Dibenz[a,h]anthracene	0.43	0.44	3.11%	103%
120	Benzo[g,h,i]perylene	0.43	0.44	1.87%	104%

결론

MRM 모드에서 얻어진 높은 감도와 H₂ 운반 가스를 사용한 Agilent HydroInert 소스의 불활성으로 인해 EPA 분석법 8270E에 대한 0.1 ~ 100µg/mL의 정상 검량 범위에서 120개의 테스트된 화합물 중 92.5%가 검출 및 검량되었으며 77개의 화합물은 0.02 ~ 100µg/mL의 확장된 검량정 범위에 도달했습니다. 또한 EPA 분석법 8270E 검량 기준을 통과하기 위해 곡선 피팅이 필요한 화합물은 16개에 불과했습니다. H₂ 운반 가스 및 HydroInert 소스를 사용한 단일 12분 실행에서 작업 범위 0.02 ~ 100µg/mL에 걸친 초기 검량에 대해 EPA 분석법 8270E에 대한 분석법 기준이 충족되었으며, 동시에 H₂ 반응에 민감한 화합물에 대한 질량 스펙트럼 정확도와 기존 MRM 전환을 유지했습니다.

참고 문헌

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
3. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. A Fast Method for EPA 8270 in MRM Mode Using the 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0691EN, **2019**.

www.agilent.com

DE73549906

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 5월 27일 한국에서 인쇄
5994-4891KO

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