

# 수소 운반 가스 및 HydroInert 이온화원을 사용하는 헤드스페이스 GC/MSD로 먹는물의 휘발성 유기 화합물 분석



## 저자

Bruce D. Quimby, PhD,  
Anastasia A. Andrianova, PhD  
Agilent Technologies, Inc.

## 개요

Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러가 결합된 Agilent 8890/5977C GC/MSD 시스템에서 수소 운반 가스를 사용해 먹는물의 휘발성 유기 화합물(VOC)을 성공적으로 분석했습니다. 헬륨의 가격과 수급 상황에 대한 최근의 우려로 인해 실험실에서는 GC/MS 분석법에 대한 대체 운반 가스를 찾고 있습니다. GC/MS의 경우 수소는 헬륨을 대체하는 최상의 가스이며 크로마토그래피 속도와 분리능 측면에서 잠재적인 이점을 제공합니다. 그러나 수소는 불활성 가스가 아니며 질량 분석기 전자 이온화(EI)원 에서 화학 반응을 일으킬 수 있습니다. 이로 인해 일부 분석물질에서 질량 스펙트럼의 이온 비율 교란, 스펙트럼 부정확도, 피크 테일링 및 비선형 검량 등의 문제가 발생할 수 있습니다. 따라서 GC/MS 및 GC/MS/MS를 위한 새로운 ECI 이온화원이 개발되었으며 수소 운반 가스와 함께 사용하도록 최적화되었습니다. 본 연구에서 평가한 시스템에는 HydroInert라는 새로운 이온화원이 사용되었습니다. 새로운 이온화원 외에도 크로마토그래피 조건이 최적화되어 7분 내에 80개의 휘발성 화합물을 분리할 수 있습니다. 스캔 및 SIM 데이터 수집 모드 모두에서 표준물질과 시료를 분석했습니다. 스캔 데이터의 경우 MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어로 스펙트럼을 deconvolution하고 NIST 20을 검색하여 스펙트럼 정확도를 평가했습니다. 두 모드 모두, 0.05 ~ 25µg/L 범위에서 80가지 화합물에 대해 정량적 검량을 수행했습니다. 본 응용 자료에서 설명한 바와 같이 이 시스템은 먹는물의 VOC 분석에 탁월한 결과를 제공합니다.

## 서론

먹는물의 수질을 확인하기 위해 일반적으로 사용되는 분석 중 하나로 휘발성 유기 화합물(VOC) 측정이 있습니다. 이러한 화합물은 산업 및 상업적 활동을 포함한 다양한 출처의 오염으로 인해 먹는물에서 발견될 수 있습니다. 또 다른 일반적인 오염원은 염소(물 소독에 사용)를 첨가하여 VOC가 형성되고 수원의 천연 유기물과 반응할 때 발생합니다. 먹는물의 VOC 허용 농도를 관리하는 규정은 국가와 지역마다 다르지만 일반적으로 낮은  $\mu\text{g/L(ppb)}$  범위입니다. 많은 수의 잠재적 오염물질과 이러한 낮은 수준에서 오염물질을 측정해야 하는 요구에 따라 일반적으로 GC/MS 시스템이 사용됩니다. GC/MS는 VOC를 식별하고 정량하는 데 필요한 감도와 선택성을 모두 제공합니다. 퍼지 앤 트랩<sup>1</sup>과 정적 헤드스페이스<sup>2,3</sup>는 물 시료에서 VOC 분석물질을 추출하여 GC/MS에 주입하는 데 일반적으로 사용되는 두 가지 자동 샘플링 기술입니다. 이 응용 자료에서는 먹는물의 VOC에 대한 정적 헤드스페이스/GC/MS 분석을 수행하도록 구성되고 수소를 운반 가스로 사용하는 데 최적화된 시스템에 대해 설명합니다.

여기에 구성된 시스템은 다음과 같은 주요 구성 요소와 기술을 채택하여 수소 운반 가스를 사용하는 데 최적화되었습니다.

- Agilent J&W DB-624 Ultra Inert 컬럼: DB-624 UI 컬럼, 20m x 0.18mm, 1 $\mu\text{m}$ (품번 121-1324UI)는 수소 운반 가스를 사용할 때 VOC에 대해 높은 크로마토그래피 분리능을 제공하도록 설계되었습니다. 이를 통해 7분 이내에 80개의 VOC를 분리할 수 있었습니다

- 헤드스페이스 장치에서 주입구의 GC 컬럼으로 이송 라인을 연결하는 데 애질런트 주입구 라이너, Ultra Inert, 비분할, 직선형 1mm 내경(품번 5190-4047) 제품이 필요합니다. 내경이 더 넓은 라이너를 사용하면 여기에 사용된 것과 같은 낮은 분할비에서 분석물질 피크가 넓어질 수 있습니다
- 펄스 분할 주입: 펄스 분할 주입은 여기에 사용된 작은 직경의 컬럼과 호환될 수 있을 만큼 주입 띠너비를 좁히는 데 도움을 줍니다. 이 기술 덕분에 이 연구에 사용된 21:1과 같은 낮은 분할비에서 주입 중에 헤드스페이스 시료 루프를 빠르게 스위칭할 수 있는 높은 분할 흐름을 얻으면서 감도를 유지할 수 있습니다. 루프의 신속한 스위칭은 특히 가장 초기에 용리되는 화합물에서 피크 넓어짐을 줄이는 데 중요합니다.
- 9mm extractor 렌즈가 있는 Agilent HydroInert 이온화원: 수소가 운반 가스로 사용되기 때문에 HydroInert 이온화원<sup>4</sup>이 사용됩니다. 이 새로운 Et extractor 이온화원은 수소 운반 가스와 함께 사용하도록 개발 및 최적화되었으며, 니트로벤젠과 같은 일부 분석물질에서 스펙트럼 부정확도, 피크 테일링 및 비선형 검량 문제를 일으킬 수 있는 이온화원 내 반응을 크게 줄입니다.
- Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어를 사용한 스펙트럼 deconvolution: Agilent Unknowns Analysis 소프트웨어는 스펙트럼 deconvolution을 사용하여 중첩되는 피크 스펙트럼에서 분석물질 스펙트럼을 말끔하게 추출합니다. 그 결과 라이브러리 매치 스코어가 높아지고 피크 식별에 대한 신뢰도가 향상됩니다. NIST20을 참조 라이브러리로 사용했습니다.

- 염 첨가: 일반적으로 분석 감도를 높이기 위해 수용성 헤드스페이스 시료에 염화나트륨 또는 황산나트륨과 같은 염을 첨가하는 방법이 사용됩니다. 염 성분이 있으면 기체상으로 분할되는 화합물의 양이 증가합니다. 본 연구에는 황산나트륨을 선택했습니다.

데이터 수집을 위해 스캔 및 SIM 모드를 모두 평가했습니다. 스캔은 발견된 표적 화합물의 ID를 확인하고 비표적 화합물을 식별하는 데 유용합니다. 또한 향후 관심 대상이 될 수 있는 화합물을 검색하기 위해 후향적으로 사용할 수도 있습니다. SIM은 신호 대 잡음비에서 상당한 이점이 있으며 저농도의 정량이 필요한 경우에 선택됩니다.

## 실험

Agilent 5977C Inert Plus MSD를 멀티모드 주입구(MMI) 및 Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러가 장착된 Agilent 8890 GC와 결합했습니다. HydroInert 이온화원(9mm 렌즈로 완전히 조립된 이온화원의 경우 G7078-60930)이 MSD에 사용되었고 etune 튜닝 알고리즘을 사용하여 오토튜닝했습니다. 이 분석법에는 Agilent Ultra Inert 직선형 1.0mm GC 주입구 라이너(품번 5190-4047)와 DB-624 UI 컬럼, 20m x 0.18mm, 1 $\mu\text{m}$ (품번 121-1324UI)를 사용했습니다. GC 제어 기체역학 장치와 GC 주입 포트 사이의 GC 운반 가스 주입구 라인에 8697 헤드스페이스 샘플러를 연결했습니다. 분할비를 21:1로 설정하여 펄스 분할 주입을 사용했습니다.

5 $\mu\text{L}$ 의 해당 원액(ISTD도 포함)을 20mL 헤드스페이스 바이알의 10.0mL 물에 첨가하여 준비하는 식으로 0.05 ~ 25 $\mu\text{g/L}$  범위의 8가지 검량 농도를 준비했습니다. 물과 스파이킹 용액을 첨가하기 전에 각 바이알에 무수 황산나트륨 5g을 칭량하여 넣었습니다. 캡핑 후 헤드스페이스

샘플러에 넣기 전, 각 바이알을 20초 동안 강하게 볼텍스 처리했습니다. Agilent 73-화합물 표준물질(DWM-525-1), Agilent 6-화합물 가스 표준물질(DWM-544-1), 그리고 fluorobenzene(내부 표준물질), 1,2-dichlorobenzene-d4(대체 표준물질) 및 BFB(대체 표준물질)를 함유한 Agilent 3-화합물 ISTD 혼합물(STM-320N-1)을 사용하여 메탄올에서 스파이킹 원액을 준비했습니다. 각 화합물 5µg/mL의 수용액을 제공하는 농도에서 각 검량 원액에 ISTD/대체 혼합물을 첨가했습니다. Agilent MassHunter Workstation 소프트웨어는 데이터 수집 및 처리에 사용했습니다. 그림 1은 여기에 사용된 시스템 구성을 보여줍니다. 작동 파라미터는 표 1에 정리했습니다.

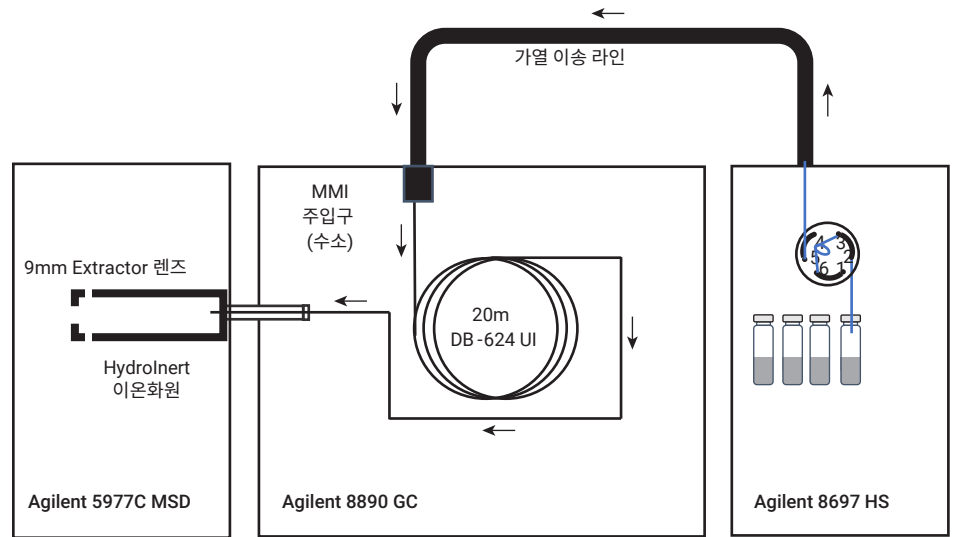


그림 1. 기기 구성.

표 1. VOC 분석을 위한 가스 크로마토그래프, 질량 분석기 및 헤드스페이스 샘플러 파라미터

Agilent 8890 GC 파라미터		Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러	
파라미터	설정 값	8697 루프 크기	1mL
주입구 온도	200°C	바이알 가압 가스	질소
라이너	Agilent Ultra Inert 주입구 라이너, 비분할, 직선형, 1mm 내경(p/n 5190-4047)	HS 루프 온도	75°C
운반 가스	수소	HS 오븐 온도	75°C
컬럼 유속	0.95mL/min(일정 유속)	HS 이송 라인 온도	115°C
주입 모드	펄스 분할	바이알 평형	12.00분
분할비	21:1	주입 시간	0.30분
펄스 압력	26psig, 0.3분까지	GC 주기 시간	15.00분
셉텀 퍼지 유속	3mL/min	바이알 크기	20mL
컬럼	Agilent DB-624 Ultra Inert, 20m x 0.18mm, 1µm (품번 121-1324-UI)	바이알 진탕	레벨 9, 250회 진탕/분, 가속도 980cm/s <sup>2</sup>
오븐 프로그램	35°C(0.25분), 25°C/min으로 240°C까지 승온(0.2분) 실행 시간 8.65분	채우기 모드	기본 설정
Agilent 5977C MSD		채우기 유속	50
MS 이온화원	9mm Extractor 렌즈가 있는 HydroInert Extractor	채우기 압력	10psi
MS 튜브	Etune	압력 평형 시간	0.1분
MSD 이송 라인 온도	250°C	주입 후 퍼지	2분 동안 100mL/분
MS 이온화원 온도	250°C		
MS 사중극자 온도	200°C		
스캔 범위	35 ~ 260Da		
스캔 속도	A/D 시료 4, TID 켜짐		
EM 게인 계수(스캔 모드)	5		
SIM 분석법 머무름 시간	10 ~ 60ms, 6.7Hz의 최소 주기 시간을 유지하기 위해 시간 세그먼트에 따라 변경		
EM 게인 계수(SIM 모드)	2		

# 결과 및 토의

## 스캔 결과

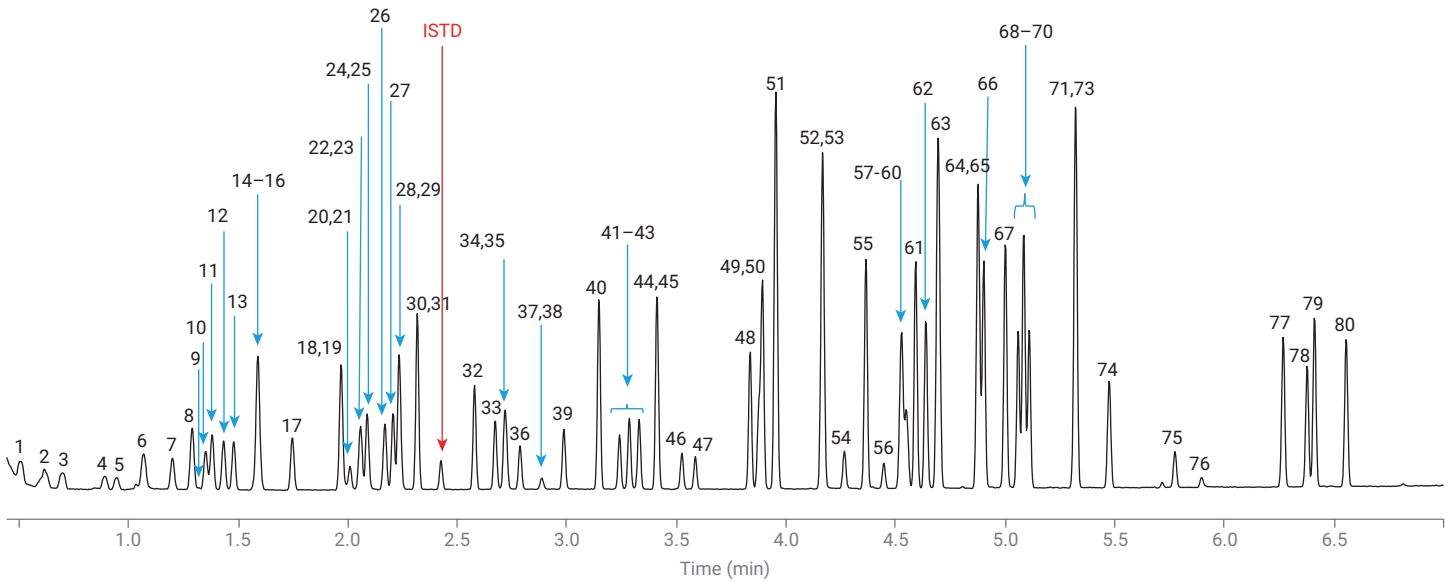


그림 2. 25µg/L 표준물질의 스캔 분석에서 얻은 총 이온 크로마토그램(TIC). 피크에 붙은 숫자는 표 2의 첫 번째 열에 해당합니다.

표 2. 스캔 분석을 위해 NIST20에 대해 수행한 피크 식별, 검량 결과 및 deconvoluted 라이브러리 매피 스코어.

피크 번호	화합물	RT (분)	Tgt m/z	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	LMS NIST20	
	Fluorobenzene [ISTD]	2.425	96	77								97	
1	Dichlorodifluoromethane	0.508	85	87	12.5	0.1	25	0.9989	선형	1/x	17.3	92	
2	Chloromethane	0.615	50	52	14.4	0.25	25	0.9977	선형	1/x	16.2	97	
3	Chloroethene	0.698	62	64	18.4	0.05	25	0.9995	선형	1/x	9	91	
4	Bromomethane	0.891	94	96	21.7	1	25	0.9995	선형	1/x	4.2	96	
5	Ethyl Chloride	0.945	64	66	13.6	0.25	25	0.9995	선형	1/x	6.5	92	
6	Trichloromonofluoromethane	1.067	101	103	9.6	0.05	25	0.9994	선형	1/x	9.6	96	
7	Ethyl ether	1.198	74	59	12.8	0.25	25	0.9992	선형	1/x	11.4	97	
8	1,1-Dichloroethene	1.288	61	96	6.7	0.05	25	0.9993	선형	1/x	7.3	98	
9	Acetone	1.317	58	43	112.5	1	25	0.9770	선형	1/x	22.9	87	*
10	Iodomethane	1.350	142	127	14.6	0.05	25	0.9997	선형	1/x	7.4	99	
11	Carbon disulfide	1.379	76		16.4	0.05	25	0.9997	선형	1/x	5.7	95	
12	Allyl chloride	1.432	76	41	13.9	0.1	25	0.9982	선형	1/x	17.2	97	
13	Methylene chloride	1.478	84	49	5.0	0.1	25	0.9996	선형	1/x	5.1	97	
14	Acrylonitrile	1.572	52	53	16.1	0.5	25	0.9940	선형	1/x	16.3	90	
15	trans-1,2-Dichloroethylene	1.586	61	96	15.9	0.05	25	0.9991	선형	1/x	17.5	99	
16	Methyl tert-butyl ether	1.592	73	57	8.3	0.05	25	0.9991	선형	1/x	9.6	98	
17	1,1-Dichloroethane	1.745	63	65	9.4	0.05	25	0.9998	선형	1/x	5.2	97	
18	cis-1,2-Dichloroethylene	1.966	61	96	7.9	0.05	25	0.9998	선형	1/x	6.1	95	
19	2,2-Dichloropropane	1.969	77	79	3.1	0.5	25	0.9994	선형	1/x	3.7	80	**
20	Propanenitrile	1.993	54	52	14.5	0.5	25	0.9943	선형	1/x	16.4	67	*
21	2-Propenoic acid, methyl ester	2.008	55	85	12.2	0.1	25	0.9991	선형	1/x	8.5	97	

피크 번호	화합물	RT (분)	Tgt m/z	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	LMS NIST20	
22	Methylacrylonitrile	2.052	67	52	4.6	0.5	25	0.9994	선형	1/x	4.4	95	
23	Bromochloromethane	2.059	130	128	15.4	0.1	25	0.9946	선형	1/x	14.2	97	
24	Trichloromethane	2.086	83	85	7.0	0.1	25	0.9989	선형	1/x	11.5	98	
25	Tetrahydrofuran	2.090	72	71	19.1	0.25	25	0.9959	선형	1/x	10.3	96	
26	1,1,1-Trichloroethane	2.168	97	99	14.9	0.05	25	0.9995	선형	1/x	9.6	98	
27	1-Chlorobutane	2.205	56	41	5.1	0.1	25	0.9997	선형	1/x	6.6	97	
28	1,1-Dichloropropene	2.231	75	110	18.5	0.05	25	0.9980	선형	1/x	13.8	96	
29	Carbon Tetrachloride	2.235	117	119	8.7	0.1	25	0.9983	선형	1/x	9.4	96	
30	Benzene	2.315	78	77	10.4	0.05	25	0.9991	선형	1/x	11.4	94	
31	1,2-Dichloroethane	2.316	62	64	15.5	0.05	25	0.9989	선형	1/x	9.8	98	
32	Trichloroethylene	2.577	130	132	18.7	0.1	25	0.9981	선형	1/x	12.4	99	
33	1,2-Dichloropropane	2.671	63	62	10.8	0.1	25	0.9997	선형	1/x	9	98	
34	Methyl methacrylate	2.713	100	69	8.4	0.1	25	0.9991	선형	1/x	10.5	98	
35	Dibromomethane	2.722	174	172	13.6	0.1	25	0.9989	선형	1/x	18	98	
36	Bromodichloromethane	2.785	83	85	14.5	0.1	25	0.9997	선형	1/x	4.1	98	
37	2-Nitropropane	2.883	43	41	19.4	0.5	25	0.9973	선형	1/x	16.2	93	
38	Chloromethyl cyanide	2.887	75	77	51.4	1	25	0.9947	선형	1/x	9.7	63	*
39	cis-1,3-Dichloropropene	2.985	75	110	12.9	0.1	25	0.9956	선형	1/x	12.4	98	
40	Toluene	3.145	91	92	2.9	0.05	25	0.9995	선형	1/x	4.3	99	
41	trans-1,3-Dichloropropene	3.239	75	110	7.1	0.05	25	0.9963	선형	1/x	9.3	98	
42	Ethyl methacrylate	3.283	69	41	9.6	0.05	25	0.9989	선형	1/x	10.5	98	
43	1,1,2-Trichloroethane	3.328	97	99	11.0	0.1	25	0.9994	선형	1/x	7.8	98	
44	Tetrachloroethylene	3.410	164	166	10.0	0.1	25	0.9991	선형	1/x	11.3	91	
45	1,3-Dichloropropane	3.412	76	78	17.9	0.05	25	0.9978	선형	1/x	10.7	90	
46	Dibromochloromethane	3.524	129	127	6.0	0.1	25	0.9998	선형	1/x	5.2	98	
47	1,2-Dibromoethane	3.585	109	107	6.9	0.25	25	0.9989	선형	1/x	9.1	99	
48	Chlorobenzene	3.835	112	114	8.7	0.05	25	0.9951	선형	1/x	12.8	99	
49	1,1,1,2-Tetrachloroethane	3.875	133	131	10.4	0.1	25	0.9968	선형	1/x	14.4	96	
50	Ethylbenzene	3.892	91	106	5.6	0.05	25	0.9992	선형	1/x	4.3	98	
51	m-Xylene	3.953	91	106	7.7	0.05	25	0.9991	선형	1/x	4.6	99	
52	o-Xylene	4.164	91	106	6.7	0.05	25	0.9995	선형	1/x	10.8	89	
53	Styrene	4.169	104	103	13.0	0.05	25	0.9972	선형	1/x	8.8	96	
54	Tribromomethane	4.266	173	171	14.1	0.1	25	0.9993	선형	1/x	11.2	99	
55	Isopropylbenzene	4.364	105	120	15.9	0.05	25	0.9978	선형	1/x	6.9	98	
56	p-Bromofluorobenzene [SURR]	4.446	174	176								97	
57	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.521	83	85	9.4	0.1	25	0.9981	선형	1/x	12.4	97	
58	Bromobenzene	4.530	158	156	11.4	0.1	25	0.9963	선형	1/x	15.9	97	
59	1,2,3-Trichloropropane	4.548	110	112	8.5	0.25	25	0.9960	선형	1/x	14.7	84	
60	trans-1,4-Dichloro-2-butene	4.555	89	88	9.9	0.25	25	0.9985	선형	1/x	10.7	65	**
61	Propylbenzene	4.592	91	120	8.6	0.05	25	0.9989	선형	1/x	8.1	98	
62	2-Chlorotoluene	4.638	91	126	7.9	0.05	25	0.9993	선형	1/x	7.3	98	
63	Mesitylene	4.692	105	120	11.6	0.05	25	0.9972	선형	1/x	8	91	
64	tert-Butylbenzene	4.876	134	91	17.4	0.25	25	0.9954	선형	1/x	15.5	97	
65	Pentachloroethane	4.881	167	165	13.3	0.1	25	0.9967	선형	1/x	17.2	86	
66	1,2,4-Trimethylbenzene	4.903	105	120	11.8	0.05	25	0.9975	선형	1/x	8.4	98	
67	1-Methylpropyl benzene	5.001	105	134	19.0	0.05	25	0.9955	선형	1/x	11.9	98	

피크 번호	화합물	RT (분)	Tgt m/z	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	LMS NIST20	
68	1,3-Dichlorobenzene	5.060	146	148	10.8	0.05	25	0.9979	선형	1/x	13.3	99	
69	p-Cymene(4-Isopropyltoluene)	5.086	119	134	9.9	0.05	25	0.9994	선형	1/x	6.9	97	
70	1,4-Dichlorobenzene	5.110	146	148	9.7	0.05	25	0.9979	선형	1/x	17.2	99	
71	1,2-Dichlorobenzene-D4 [SURR]	5.313	152	150								78	**
72	n-Butylbenzene	5.322	91	92	9.5	0.1	25	0.9956	선형	1/x	12.9	96	
73	1,2-Dichlorobenzene	5.325	146	148	12.0	0.05	25	0.9993	2차	1/x	12.6	92	
74	Hexachloroethane	5.476	166	164	13.7	0.1	25	0.9979	선형	1/x	14.4	97	
75	1,2-Dibromo-3-chloropropane	5.775	155	75	5.1	0.25	25	0.9982	선형	1/x	8.2	98	
76	Nitrobenzene	5.896	77	51	15.6	1	25	0.9981	선형	1/x	5.5	94	
77	1,2,4-Trichlorobenzene	6.270	180	182	13.5	0.05	10	0.9990	선형	1/x	15.1	99	
78	1,1,2,3,4,4-Hexachlorobuta-1,3-diene	6.380	225	223	8.6	0.05	25	0.9997	선형	1/x	9.6	91	
79	Naphthalene	6.413	128	127	7.1	0.05	25	0.9986	선형	1/x	11.4	99	
80	1,2,3-Trichlorobenzene	6.558	180	182	13.4	0.05	25	0.9942	선형	1/x	12.5	99	

\* 화합물의 낮은 감응으로 인해 라이브러리 매피 스코어가 낮습니다.

\*\* deconvolution으로 완전히 제거되지 않은 중첩 스펙트럼으로 인해 라이브러리 매피 스코어가 낮습니다.

### 스캔 데이터를 사용한 초기 검량(ICAL)

분석법에 사용된 크로마토그래피 파라미터에서 그림 2와 같이 7분 이내에 80개의 VOC 화합물이 효과적으로 분리되었습니다. 피크가 중첩되는 구간에서는 선택한 정량 이온을 이용해 선택적으로 감응을 측정했습니다. 대부분의 화합물은 0.1µg/L 이하에서 측정하기에 충분한 감응을 보였고 매우 우수한 직선성을 나타냈습니다. 평균 검량 범위는 0.9978의 평균 R<sup>2</sup>에서 0.16 ~ 25µg/L였습니다. 필요한 경우 상대 표준 오차(RSE) 값을 사용하여 가장 낮은 검량 포인트와 가장 높은 검량 포인트를 제거하여 <20%(아세톤 제외)의 RSE 값을 얻었습니다. 평균 감응 계수 RSD는 76개 분석물질에서 <20이였습니다. 예상대로 물에 대한 용해도가 높은 극성 화합물에서 결과가 가장 나쁘게 나왔습니다. 예를 들어 아세톤은 블랭크에서 관찰된 오염 문제가 있어 검량 결과가 좋지 않았습니다. 일반적인 예가 그림 3에 나와 있으며, 여기서 iodomethane에 대한 검량물질 및 검량선이 가장 낮습니다.

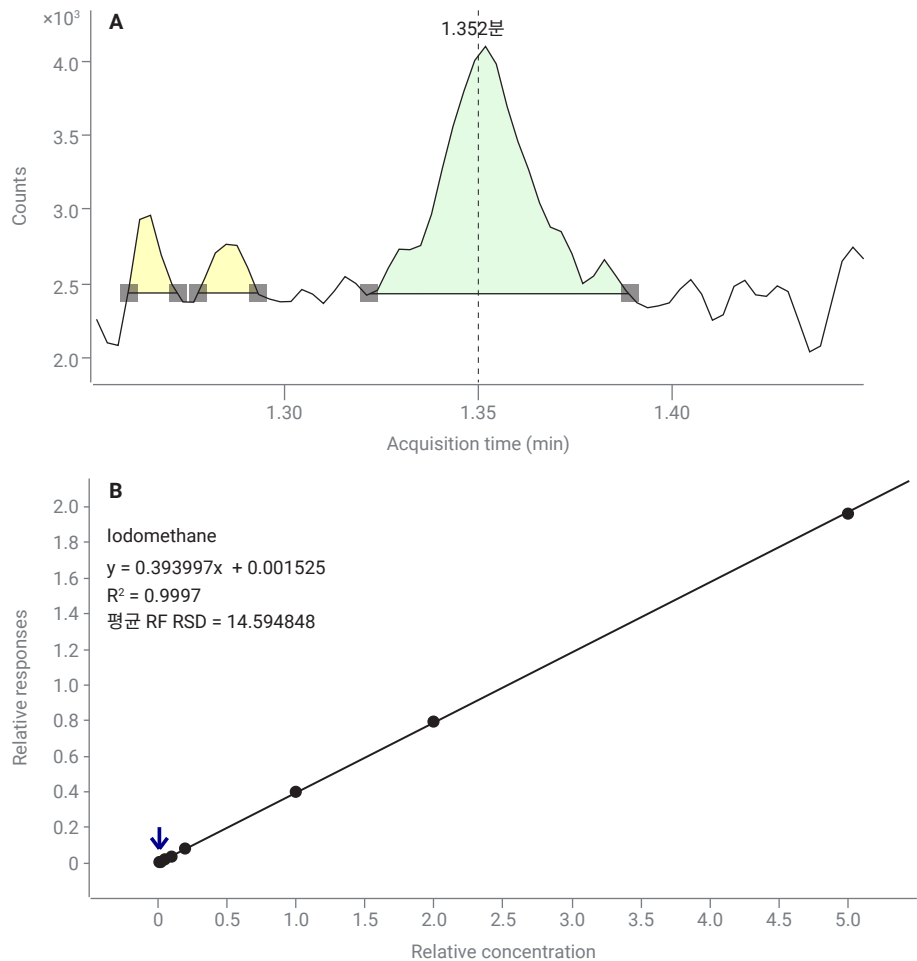


그림 3. (A) iodomethane 0.05µg/L 검량 표준물질에 대한 정량 이온 EIC. (B) 0.05µg/L ~ 25µg/L의 iodomethane에 대한 검량선.

### 스펙트럼 정확도

MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어로 25µg/L VOC 표준물질을 분석했으며, 이 과정에서 화합물의 스펙트럼을 deconvolution하고 NIST20 라이브러리에서 검색했습니다. 표 2에서 볼 수 있듯이 라이브러리 매치 스코어(LMS)는 평균 94로 우수합니다. LMS 점수가 90 미만인 화합물은 6개뿐이었고, 이는 낮은 감응 및/또는 deconvolution에 의해 완전히 제거되지 않은 중첩된 피크로 인한 간섭 때문이었습니다. 니트로벤젠(표 2의 화합물 76)은 94라는 매우 우수한 LMS 값을 나타내었습니다. 니트로벤젠은 기존의 MS

이온화원에서 수소와 쉽게 반응하여 아닐린<sup>4</sup>을 생성하므로 일반적으로 60 대의 낮은 LMS 값을 보입니다. HydroInert 이온화원은 수소와의 이온화원 내 반응을 크게 줄여 니트로벤젠의 LMS 값을 높입니다.

### SIM 데이터 초기 검량

SIM 모드 검량 결과를 표 3에 나타내었습니다. 예상대로 대부분의 화합물에 대해 SIM은 0.05µg/L 이하의 탁월한 검량 직선성과 측정 결과를 제공했습니다. 평균 검량 범위는 0.9990의 평균 R<sup>2</sup>에서 0.07 ~ 24µg/L였습니다. 필요한 경우 상대 표준 오차(RSE) 값을

사용하여 가장 낮은 검량 포인트와 가장 높은 검량 포인트를 제거하여 <20%의 RSE 값을 얻었고, 선형 또는 2차 피팅 중에서 선택하는데 이용했습니다. 일부 화합물의 경우 선형 피팅은 <20%의 RSE 기준을 충족하지만 한계에 근접합니다. 그러나 2차 피팅을 사용하면 RSE가 크게 향상됩니다. 예를 들어, *tert*-butylbenzene의 RSE는 선형 피팅으로 18.3이었지만 2차로 변경하면 RSE가 8.1로 낮아졌습니다. 일부 다른 대체 벤젠에서도 비슷한 개선 효과가 나타났습니다. 스캔 데이터 검량에서 관찰된 바와 같이, 평균 감응 계수 RSD는 76개 분석물질에서 <20%였습니다.

### SIM 결과

표 3. SIM 획득을 사용한 검량 결과 및 분석법 검출 한계(MDL).

피크 번호	화합물 명칭	RT (분)	Tgt m/z	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	MDL에 대한 농도	MDL (µg/L)
	Fluorobenzene [ISTD]	2.425	96	77									
1	Dichlorodifluoromethane	0.508	85	87	15.3	0.05	25	0.9994	선형	1/x	11.6	0.10	0.011
2	Chloromethane	0.615	50	52	7.3	0.1	25	0.9997	선형	1/x	8.4	0.10	0.022
3	Chloroethene	0.698	62	64	4.1	0.05	25	0.9998	선형	1/x	4.7	0.05	0.008
4	Bromomethane	0.891	94	96	4.1	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.4	0.10	0.029
5	Ethyl Chloride	0.945	64	66	4.5	0.05	25	0.9998	선형	1/x	4.7	0.05	0.010
6	Trichloromonofluoromethane	1.067	101	103	4.1	0.05	25	0.9997	선형	1/x	4.3	0.05	0.008
7	Ethyl ether	1.198	74	59	6.4	0.05	25	0.9994	선형	1/x	11	0.05	0.017
8	1,1-Dichloroethene	1.288	61	96	5.9	0.05	25	0.9996	선형	1/x	5.3	0.05	0.006
9	Acetone	1.317	58	43	102.2	1	10	0.9994	선형	1/x	3.5	[cont]	
10	Iodomethane	1.350	142	127	3.3	0.05	25	0.9992	선형	1/x	4.8	0.05	0.006
11	Carbon disulfide	1.379	76		12.6	0.1	25	0.9994	선형	1/x	4.6	0.05	0.003
12	Allyl chloride	1.432	76	41	4.9	0.05	25	0.9997	선형	1/x	6.4	0.05	0.014
13	Methylene chloride	1.478	84	49	12.2	0.1	25	0.9999	선형	1/x	5.2	0.05	0.007
14	Acrylonitrile	1.572	52	53	8.3	0.1	25	0.9999	선형	1/x	5.4	[0.25]	
15	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	1.586	61	96	7.1	0.05	25	0.9997	선형	1/x	5	0.05	0.007
16	Methyl <i>tert</i> -butyl ether	1.592	73	57	4.2	0.05	25	0.9995	선형	1/x	7.5	0.05	0.003
17	1,1-Dichloroethane	1.745	63	65	3.7	0.05	25	0.9998	선형	1/x	4.6	0.05	0.003
18	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	1.966	61	96	10.1	0.05	25	0.9996	선형	1/x	7.3	0.05	0.007
19	2,2-Dichloropropane	1.969	77	79	3.6	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.2	0.10	0.017
20	Propanenitrile	1.993	54	52	5.0	0.25	25	0.9996	선형	1/x	4.3	[0.25]	
21	2-Propenoic acid, methyl ester	2.008	55	85	11.0	0.05	25	0.9996	선형	1/x	14.8	0.10	0.029
22	Methylacrylonitrile	2.052	67	52	7.0	0.05	25	0.9988	선형	1/x	11.4	0.10	0.032
23	Bromochloromethane	2.059	130	128	4.2	0.25	25	0.9991	선형	1/x	3.5	0.10	0.019
24	Trichloromethane	2.086	83	85	12.2	0.25	10	0.9997	선형	1/x	1.8	0.05	0.011
25	Tetrahydrofuran	2.090	72	71	3.3	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.2	0.05	0.030

피크 번호	화합물 명칭	RT (분)	Tgt MZ	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	MDL에 대한 농도	MDL (µg/L)
26	1,1,1-Trichloroethane	2.168	97	99	4.9	0.05	25	0.9995	선형	1/x	5.5	0.05	0.007
27	1-Chlorobutane	2.205	56	41	11.7	0.05	25	0.9997	선형	1/x	7.3	0.05	0.007
28	1,1-Dichloropropene	2.231	75	110	7.3	0.05	25	0.9960	선형	1/x	16.7	0.05	0.007
29	Carbon Tetrachloride	2.235	117	119	7.5	0.05	25	0.9974	선형	1/x	13.1	0.05	0.015
30	Benzene	2.315	78	77	4.0	0.05	25	0.9998	선형	1/x	3.5	0.05	0.004
31	1,2-Dichloroethane	2.316	62	64	3.0	0.05	25	0.9993	선형	1/x	3.3	0.05	0.005
32	Trichloroethylene	2.577	130	132	5.6	0.05	25	0.9993	선형	1/x	6.9	0.05	0.006
33	1,2-Dichloropropane	2.671	63	62	4.9	0.05	25	0.9998	선형	1/x	4.6	0.05	0.011
34	Methyl methacrylate	2.713	100	69	9.4	0.05	25	0.9994	선형	1/x	10.6	0.05	0.033
35	Dibromomethane	2.722	174	172	5.7	0.05	25	0.9996	선형	1/x	6.3	0.05	0.009
36	Bromodichloromethane	2.785	83	85	3.0	0.05	25	0.9999	선형	1/x	3.8	0.05	0.011
37	2-Nitropropane	2.883	43	41	8.9	0.1	25	0.9998	선형	1/x	8.6	0.10	0.041
38	Chloromethyl cyanide	2.887	75	77	81.1	0.25	25	0.9997	2차	1/x	7.6	[0.25]	
39	cis-1,3-Dichloropropene	2.985	75	110	3.8	0.05	10	0.9994	선형	1/x	3.6	0.05	0.003
40	Toluene	3.145	91	92	5.2	0.05	25	0.9997	선형	1/x	4	0.05	0.003
41	trans-1,3-Dichloropropene	3.239	75	110	6.3	0.05	25	0.9956	선형	1/x	12	0.05	0.005
42	Ethyl methacrylate	3.283	69	41	4.6	0.05	25	0.9990	선형	1/x	4.7	0.05	0.008
43	1,1,2-Trichloroethane	3.328	97	99	5.4	0.05	25	0.9998	선형	1/x	2.5	0.05	0.034
44	Tetrachloroethylene	3.410	164	166	5.9	0.05	25	0.9994	선형	1/x	9.9	0.05	0.005
45	1,3-Dichloropropane	3.412	76	78	5.8	0.05	25	0.9988	선형	1/x	5.7	0.05	0.007
46	Dibromochloromethane	3.524	129	127	4.2	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.6	0.05	0.008
47	1,2-Dibromoethane	3.585	109	107	8.1	0.05	25	0.9993	선형	1/x	3.6	0.05	0.005
48	Chlorobenzene	3.835	112	114	6.6	0.05	25	0.9948	선형	1/x	12.9	0.05	0.002
49	1,1,1,2-Tetrachloroethane	3.875	133	131	5.0	0.05	25	0.9991	선형	1/x	9.1	0.05	0.007
50	Ethylbenzene	3.892	91	106	5.0	0.05	25	0.9994	선형	1/x	4.7	0.05	0.005
51	m-Xylene	3.953	91	106	4.6	0.05	25	0.9996	선형	1/x	4.2	0.05	0.001
52	o-Xylene	4.164	91	106	6.5	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.9	0.05	0.004
53	Styrene	4.169	104	103	7.1	0.05	25	0.9988	선형	1/x	6	0.05	0.005
54	Tribromomethane	4.266	173	171	5.4	0.05	25	0.9999	선형	1/x	4.7	0.05	0.003
55	Isopropylbenzene	4.364	105	120	6.0	0.05	25	0.9981	선형	1/x	6.2	0.05	0.004
56	p-Bromofluorobenzene [SURR]	4.446	174	176									
57	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.521	83	85	8.0	0.05	25	0.9999	2차	1/x	4.8	0.05	0.006
58	Bromobenzene	4.530	158	156	7.1	0.05	25	0.9998	선형	1/x	5.4	0.05	0.003
59	1,2,3-Trichloropropane	4.548	110	112	8.2	0.05	25	0.9970	선형	1/x	12.2	0.05	0.024
60	trans-1,4-Dichloro-2-butene	4.555	89	88	13.0	0.25	25	0.9999	선형	1/x	2.2	[0.25]	
61	Propylbenzene	4.592	91	120	5.4	0.05	25	0.9988	선형	1/x	5.8	0.05	0.008
62	2-Chlorotoluene	4.638	91	126	4.1	0.05	25	0.9996	선형	1/x	4.7	0.05	0.006
63	Mesitylene	4.692	105	120	5.9	0.05	25	0.9969	선형	1/x	8.6	0.05	0.008
64	tert-Butylbenzene	4.876	134	91	10.5	0.05	25	0.9997	2차	1/x	8.1	0.05	0.004
65	pentachloroethane	4.881	167	165	6.6	0.05	25	0.9953	선형	1/x	6.6	0.05	0.009
66	1,2,4-Trimethylbenzene	4.903	105	120	6.8	0.05	25	0.9985	선형	1/x	5.3	0.05	0.007
67	1-Methylpropyl benzene	5.001	105	134	5.3	0.05	10	0.9995	선형	1/x	5.1	0.05	0.004
68	1,3-Dichlorobenzene	5.060	146	148	5.0	0.05	25	0.9990	선형	1/x	7.6	0.05	0.003
69	p-Cymene(4-Isopropyltoluene)	5.086	119	134	5.1	0.05	25	0.9994	선형	1/x	8.2	0.05	0.009
70	1,4-Dichlorobenzene	5.110	146	148	5.4	0.05	25	0.9985	선형	1/x	8.5	0.05	0.004
71	1,2-Dichlorobenzene-D4 [SURR]	5.313	152	150									
72	n-Butylbenzene	5.322	91	92	9.8	0.05	25	0.9997	2차	1/x	6.3	0.05	0.012



피크 번호	화합물 명칭	RT (분)	Tgt MZ	Q1	평균 RF RSD	CF 하한 (µg/L)	CF 상한 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 가중치	상대 표준 오차	MDL에 대한 농도	MDL (µg/L)
73	1,2-Dichlorobenzene	5.325	146	148	5.4	0.05	10	0.9995	선형	1/x	6.3	0.05	0.003
74	Hexachloroethane	5.476	166	164	5.0	0.05	25	0.9996	선형	1/x	8.2	0.05	0.008
75	1,2-Dibromo-3-chloropropane	5.775	155	75	15.2	0.05	25	0.9991	선형	1/x	7.9	0.05	0.017
76	Nitrobenzene	5.896	77	51	8.5	0.25	25	0.9992	선형	1/x	9.3	[0.25]	
77	1,2,4-Trichlorobenzene	6.270	180	182	6.1	0.05	10	0.9996	선형	1/x	5.5	0.05	0.007
78	1,1,2,3,4,4-Hexachlorobuta-1,3-diene	6.380	225	223	13.3	0.05	25	0.9996	선형	1/x	5.9	0.05	0.006
79	Naphthalene	6.413	128	127	7.9	0.05	25	0.9989	선형	1/x	8.9	0.05	0.003
80	1,2,3-Trichlorobenzene	6.558	180	182	4.0	0.05	10	0.9996	선형	1/x	4.9	0.05	0.006

Iodomethane에 대해 가장 낮은 검량물질 및 검량선을 나타내는 일반적인 예를 그림 4에 나타내었습니다. 그림 3에 나타난 것과 비교하여 SIM이 제공하는 신호 대 잡음비에 확실한 개선이 보입니다.

### 분석법 검출 한계

초기 검량 완료 후 MDL 연구를 수행했습니다. 가장 낮은 검량 농도인 0.05µg/L에서 8번의 시험을 수행했습니다. 계산된 MDL은 수식 1에 표기된 공식을 적용하여 얻었습니다. 보고 한계가 더 높은 화합물의 경우 0.1µg/L의 농도에서 8번의 시험을 수행했습니다. 80개의 VOC에 대해 계산된 MDL을 표 3에 나타내었습니다. 6개의 화합물은 0.1µg/L 농도에서도 감응이 불충분했기 때문에 사용된 가장 낮은 검량 수준을 굵은 대괄호 안에 대신 표시했습니다. 스캔 결과에서 언급한 바와 같이, 블랭크에서 관찰되듯 아세톤도 오염 문제가 있어 검량 결과가 좋지 않았습니다. 80개 화합물의 평균 MDL은 0.026µg/L였습니다.

공식 1. MDL 계산 공식.

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

여기서:

$t(n - 1, 1 - \alpha) =$  자유도가  $n - 1$ 일 때 99% 신뢰 수준에 대한 t 값

$n =$  시험 횟수(8회)

$s =$  8회 시험 표준 편차

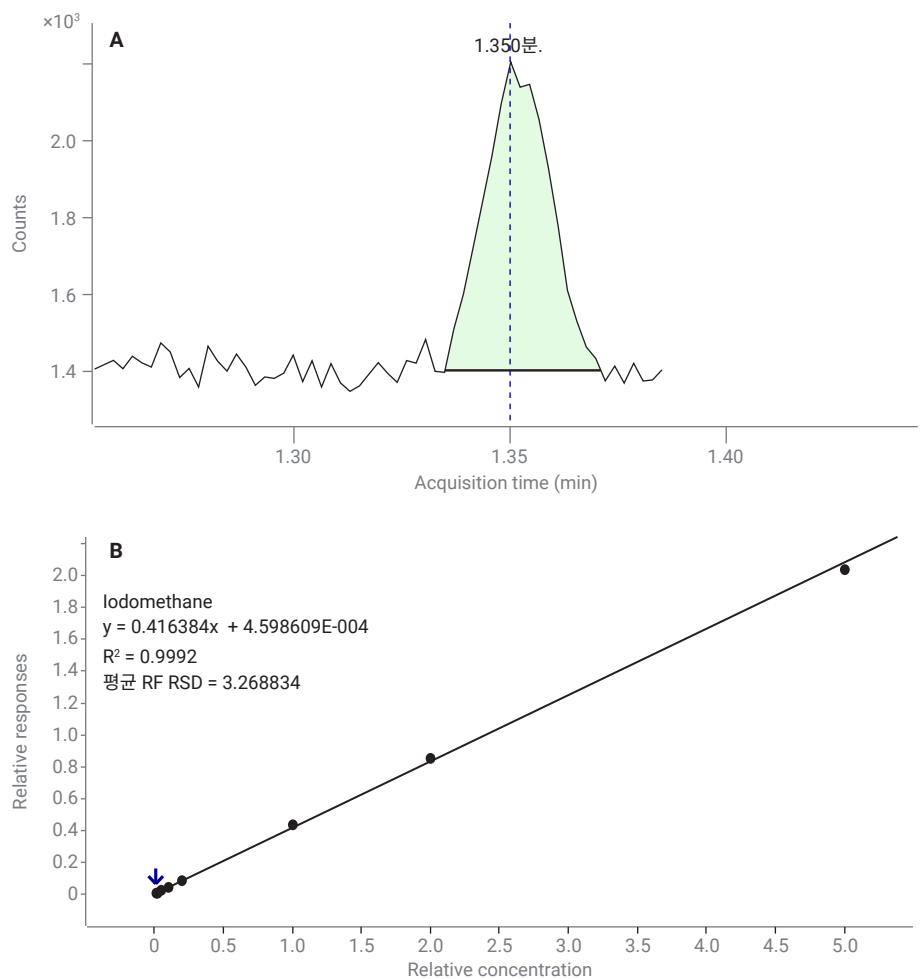


그림 4. Iodomethane에 대한 SIM 결과. (A) iodomethane 0.05µg/L 검량 표준물질에 대한 정량 이온 EIC. (B) 0.05µg/L ~ 25µg/L의 iodomethane에 대한 검량선.

### 먹는물에서 발견되는 VOC

펜실베이니아 주의 식수원에서 채취한 도시 수도물 시료를 스캔 및 SIM 분석법 모두를 이용해 분석했습니다. MassHunter Unknowns Analysis를 이용하고 NIST20 라이브러리에서 deconvoluted 스펙트럼을 검색한 결과 여러 VOC가 식별되었습니다. 두 시료의 크로마토그램이 그림 5에 나와 있습니다. 스캔 및 SIM 검량 모두에서 MassHunter Quantitative Analysis를 사용하여 VOC의 농도를 결정했습니다. 그 결과는 표 4에 나타냈습니다.

Trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane 및 tribromomethane(총칭하여 trihalomethanes라고 알려짐)은 소독을 위해 염소로 처리된 도시 용수에서 매우 일반적인 물질들입니다. 이들 물질은 염소와 자연 발생한 휴믹산 및 풀빅산 사이의 반응 산물로 수원에 존재하는 경우가 많습니다. 모든 trihalomethanes는 머무름 시간, 정성 이온 비율이 정확히 일치하고 tribromomethane을 제외하고 우수한 LMS 검색 결과로 두 시료 모두에서 확인되었습니다. 예상대로 LMS 값은 분석물질의 농도가 감소함에 따라 감소합니다. *cis*-1,2-dichloroethylene 및 tetrachloroethylene은 일반적으로 산업 활동이 있었던 지역의 지하수에서 극미량 수준으로 발견됩니다. Methyl *tert*-butyl ether(MTBE)는 몇 년 전 휘발유에 특정 수준의 유기 산소를 요구하는 연방 명령이 발령되면서 사용된 휘발유 첨가제였습니다. 나중에 주유소의 지하 저장 탱크가 누출되어 지하수에서 검출되기 시작하면서 사용이 금지되었습니다.

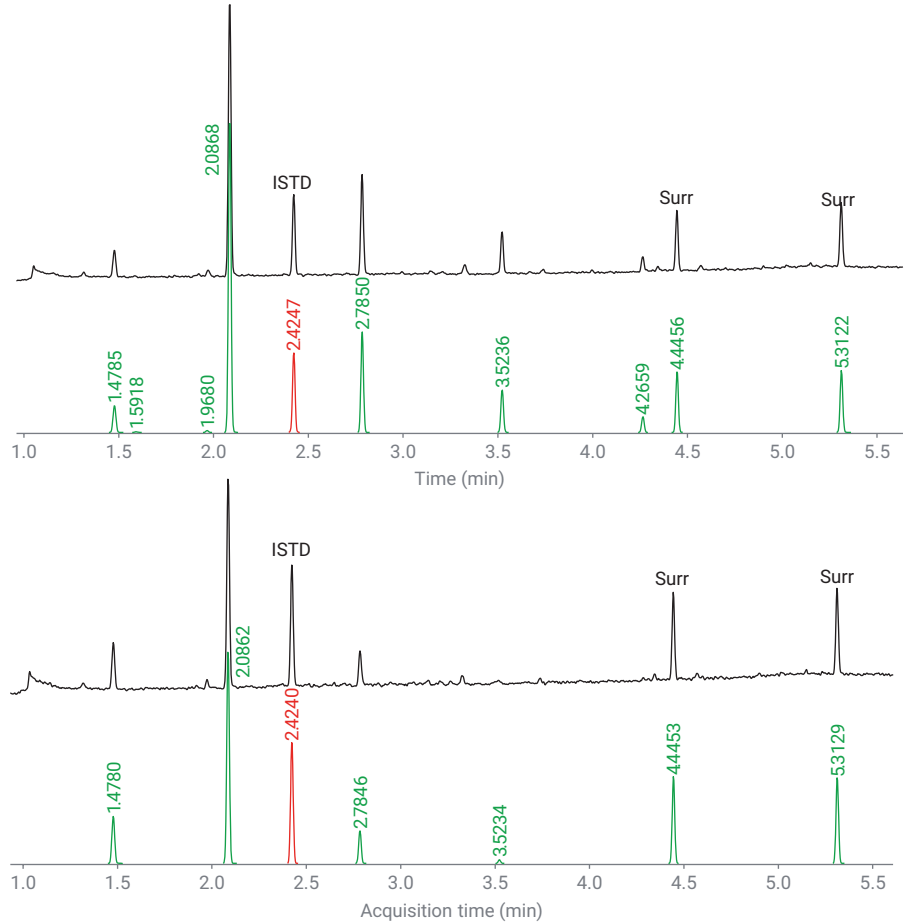


그림 5. 수도물 시료의 TIC(검정색) 및 deconvolution 성분(녹색) 크로마토그램. ISTD는 빨간색으로 표시했습니다. 위: 펜실베이니아 동부에서 채취한 시료. 아래: 펜실베이니아 남동부에서 채취한 시료.

표 4. 수도물 시료 분석 결과.

이름	RT (분)	펜실베이니아 동부			펜실베이니아 남동부		
		스캔	스캔	SIM	스캔	스캔	SIM
		LMS NIST20	농도 (µg/L)	농도 (µg/L)	LMS NIST20	농도 (µg/L)	농도 (µg/L)
Methyl <i>tert</i> -butyl ether	1.592	56	0.08	0.08			
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	1.968	71	0.19	0.20			
Trichloromethane	2.087	98	43.47	44.08	97	21.03	20.90
Bromodichloromethane	2.785	98	21.81	22.07	92	4.82	4.85
Tetrachloroethylene	3.410			0.05			
Dibromochloromethane	3.524	98	11.34	10.80	68	0.69	0.69
Tribromomethane	4.266	97	3.97	3.71			0.02

그림 6은 수돗물 시료에 스캔 및 SIM 분석법을 모두 사용할 때의 이점을 보여줍니다. 스펙트럼 매칭은 물 시료에서 화합물 식별에 대한 추가적인 신뢰도를 제공합니다. 스캔 데이터를 Agilent MassHunter Quantitative Unknowns Analysis 소프트웨어에서 처리하여 deconvolution과 라이브러리 검색을 간단히 자동 수행했습니다. 라이브러리 검색을 위해 스캔 데이터를 처리하는 이전의 접근 방식에서는 베이스라인을 감산한 피크 최고점 스펙트럼을 참조 스펙트럼과 비교합니다. 이 접근 방식은 피크에

크로마토그래피 간섭이 없는 제한된 수의 피크에서 효과적일 수 있습니다. 그러나 상당 수준의 중첩된 크로마토그래피 피크를 포함하는 시료는 프로세스를 방해하여 분석물질 식별을 어렵게 만들 수 있습니다. MassHunter Unknowns Analysis의 자동화된 deconvolution 및 라이브러리 검색은 스펙트럼 데이터 처리를 크게 단순화합니다. 그림 6은 펜실베이니아 동부 물 시료에서 발견된 7개의 VOC 중 4개에 대해 추출된 SIM 정량 이온과 deconvoluted 스펙트럼을 보여줍니다. Dibromochloromethane[A]는

검량 테이블의 RT와 정확하게 매칭하는 RT, 허수용 가능한 양성 이온-정량 이온 감응 비율(표시되지 않음) 및 매우 높은 라이브러리 매치 스코어를 나타내며 높은 신뢰도로 식별되었습니다.

분석물질의 농도가 감소함에 따라 스펙트럼 및 정량 크로마토그램의 신호 대 잡음비도 감소합니다. 그림 6에서 스펙트럼 정보는 약 0.1µg/L까지 유용합니다. 정확한 RT 매칭 및 정상 이온 감응 비율을 사용하여 식별하는 SIM 데이터는 더 낮은 수준까지 사용될 수 있습니다.

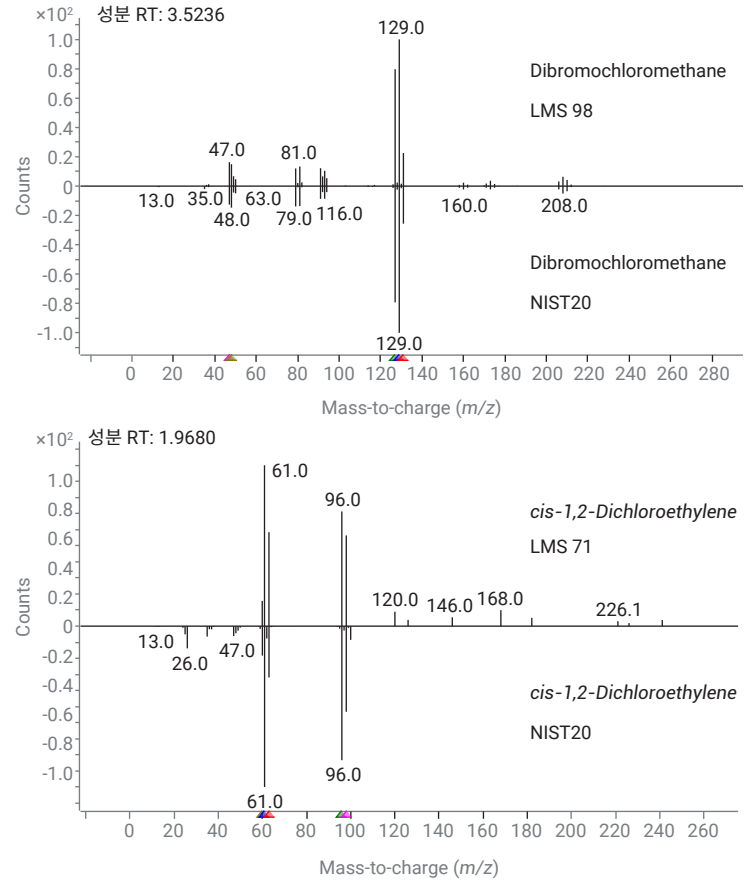
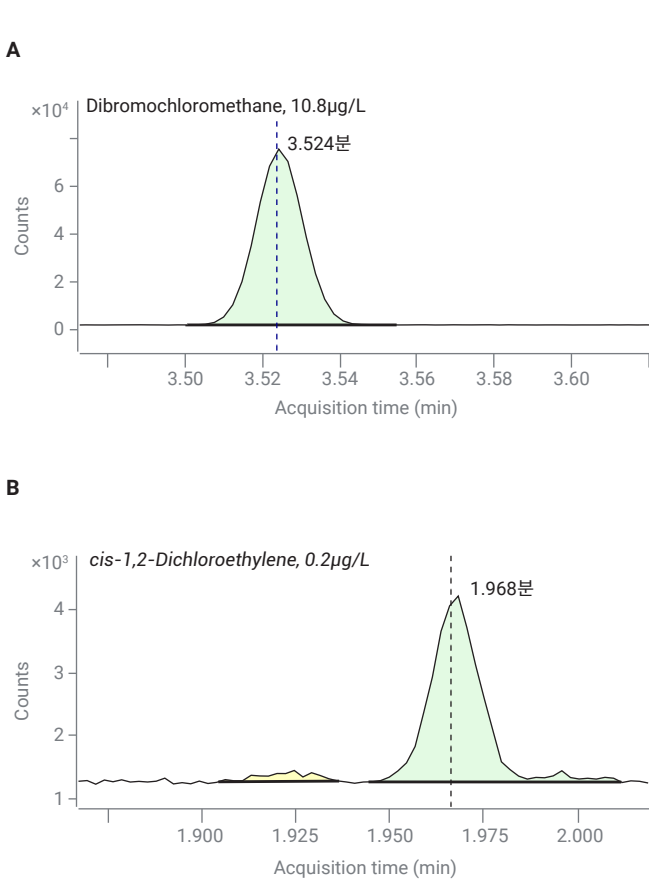
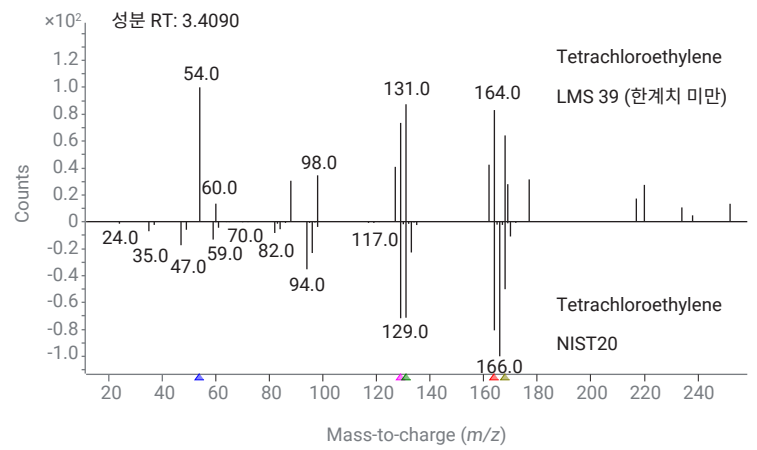
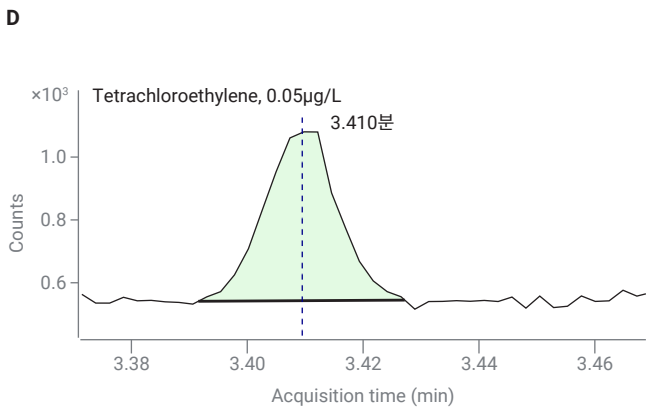
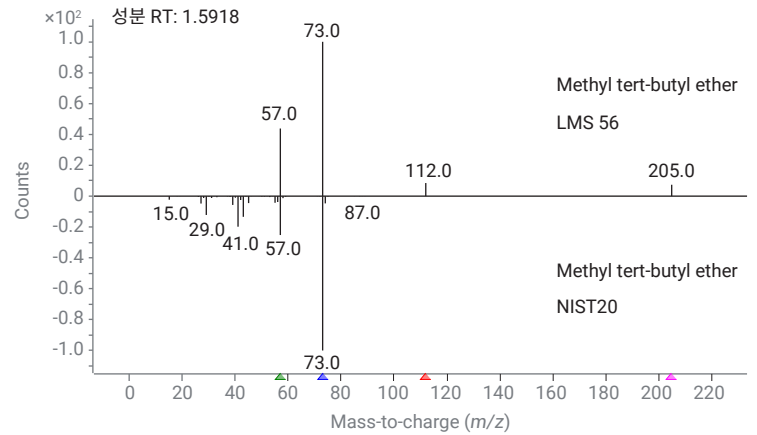
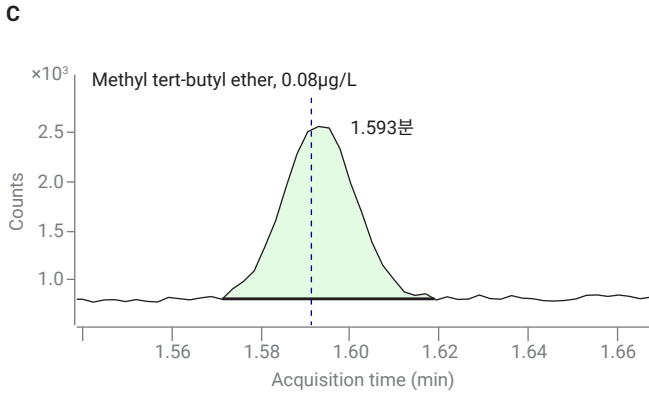


그림 6. 펜실베이니아 동부 수돗물 시료의 SIM 실행으로 얻은 정량 이온 추출 크로마토그램 및 스캔 실행에서 얻은 해당 deconvoluted 스펙트럼(다음 페이지에 계속).



## 결론

Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러가 결합된 Agilent 8890/5977C GC/MSD 시스템에서 수소 운반 가스를 사용해 먹는물의 휘발성 유기 화합물(VOC)을 성공적으로 분석했습니다. 헬륨은 여전히 GC/MS에 선호되는 운반 가스이지만, 여기서는 헬륨의 가격 및/또는 수급 상황이 문제가 될 때 실효성 있는 대체 가스로 수소를 제시했습니다. 시스템

성능에 기여하는 핵심 구성 요소 중 하나는 수소 사용을 위해 특별히 설계된 새로운 HydroInert 이온화원입니다. 새로운 이온화원 외에도 크로마토그래피 조건이 최적화되어 7분 내에 80개의 휘발성 화합물을 분리할 수 있습니다.

스캔 모드에서 평가한 결과, NIST20 라이브러리와 탁월한 스펙트럼 매칭 및 평균 범위 0.16~25 $\mu$ g/L의 뛰어난 검량 직선성이 입증되었습니다. SIM 모드

평가에서는 평균 범위 0.07 ~ 25 $\mu$ g/L의 우수한 검량 직선성과 80개 화합물에서 0.026 $\mu$ g/L의 평균 MDL이 입증되었습니다. 여기에 설명한 분석법은 참조 2 및 3에서 헬륨 기반 헤드스페이스 분석법으로 관찰된 결과와 비슷한 결과를 제공합니다.

그런 다음 도시 수돗물 시료를 분석하여 시스템의 유용성을 입증했습니다.

## 참고 문헌

1. US EPA 분석법 524.2: Agilent 8860/5977B GC/MSD를 이용한 성공적인 먹는물의 POC(Purgeable Organic Compound) 측정 (PDF) Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5994-0833KO, **2019**.
2. 정적 헤드스페이스, Agilent 5977B GC/MSD 및 고효율 이온화원을 이용한 휘발성 물질 분석 향상 Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5991-6539KO **2016**.
3. Fast Volatile Organic Compound Analysis of Drinking Water Using the Agilent 8697 Headspace Sampler in Tandem with Intuvo 9000 GC and 5977B GC/MSD. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4449EN, **2021**.
4. Agilent Inert Plus HydroInert GC-MS 시스템: 실제 GC/MS 분석에 H<sub>2</sub> 운반 가스 적용. *Agilent Technologies 기술 개요*, 발행 번호 5994-4889KO **2022**.

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE45493565

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
한국에서 인쇄, 2022년 6월 28일  
5994-4963EN

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](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)