

화학 이온화(CI) 및 저에너지 이온화(EI) 성능과 High-Resolution Q-TOF GC/MS의 결합

저자

Viorica Lopez-Avila,
Sofia Nieto, Harry Prest,
Jeffrey Kernan,
George Yefchak,
Robert Clark, Nathan Eno,
Jim Oppenheimer, Bill Russ
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA

서론

고분해능 가스 크로마토그래피 질량 분석기(GC/MS) 시스템의 중요한 응용 분야에는 비표적 스크리닝 접근법과 미지 화합물 식별이 포함되어 있습니다. 많은 화합물 등급에 대해 저에너지 전자 이온화(EI)는 표준(70eV) EI에 비해, 분자 이온의 상대적 존재비를 크게 개선하였으며, 그 덕분에 선택성 및 화합물 식별 능력이 향상되어 이온화원 교체나 추가 튜닝으로 인한 시스템 가동 중단 시간을 제거할 수 있습니다. 그러나 대체 이온화원은 여전히 보완 기술(즉, 화학 이온화)로 고분해능 GC/MS와 결합하여 주로 환경 분석의 중요한 선택 화합물 분석에 적용 가능합니다. 본 연구는 Agilent 7250 GC/Q-TOF에서 수집한 저에너지 EI와 화학 이온화(CI)의 데이터를 비교합니다.

실험

모든 실험은 Agilent 7890B GC 시스템과 저에너지 EI 이온화원 및 상호 교환 가능한 CI 이온화원을 장착한 고분해능 Agilent 7250 GC/Q-TOF를 사용하여 수행하였습니다. 메탄을 반응 가스로 사용해 EI 모드 및 양이온과 음이온 CI 모드(PCI와 NCI)에서 데이터를 수집하였습니다. 선택된 화합물 그룹에는 염화페놀, 니트로 방향족 및 농약 등이 포함되었습니다. 표 1에는 일반적인 MS 파라미터가 정리되어 있습니다.

GC 분리는 30m × 0.25mm id, 0.25µm HP-5MS 캐필러리 컬럼에서 1.2mL/분의 He를 운반 가스로 사용해 수행하였습니다. 주입구 온도와 MS 인터페이스는 280°C로 설정하였고 메탄(99.995%)을 반응 가스로 사용하였습니다. 메탄 유속은 PCI에서 20%, NCI에서 40%로 설정하였습니다. NCI의 이온화원과 사중극자 온도는 150°C로 설정하였습니다. PCI의 이온화원 온도는 280°C로 설정하였고, 사중극자 온도는 150°C로 설정하였습니다. 스펙트럼 데이터는 5Hz 조건하에 수집하였으며, 질량 범위는 50~1,200m/z이었습니다. CI 모드에서 2H-Perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxa-dodecane(PFDTD)를 사용하여 질량 분석기를 튜닝하였습니다.

Agilent MassHunter Qualitative Analysis 소프트웨어 버전 B.08과 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 버전 B.09을 사용해 데이터를 분석하였습니다.

Benzophenone과 octofluoronaphthalene (OFN)의 반복 주입에 기반하여 양이온 및 음이온 CI의 검출 한계(LOD)를 각각 통계적으로 산출하였습니다. PCI 모드에서 LOD는 10pg/µL의 benzophenone 주입에 기반하여 계산되었으며, 3.4pg 온 컬럼으로

측정되었습니다. NCI 모드에서 LCD는 10 및 1fg/µL OFN의 주입에 기반하여 계산되었으며, 각각 2.3fg와 0.5fg 온 컬럼으로 측정되었습니다. 그림 1은 OFN에 대한 ECI 예를 보여줍니다.

표 1. GC/Q-TOF MS 수집 파라미터. 이온화원 온도는 화합물 그룹과 이온화 모드에 기반하여 각 실험에 대해 별도로 정해졌습니다. 방출 전류는 전자 에너지에 따라 최적화되었습니다.

이온화 모드	표준 EI	저에너지 EI	양이온 CI	음이온 CI
전자 에너지	70eV	9-17eV	110eV	70-200eV
방출 전류	5µA	0.3~1µA	150µA	50~130µA
이온화원 온도	200~280°C	200°C	280°C	150°C
질량 범위	50~1,200m/z			
스펙트럼 수집 속도	5Hz			

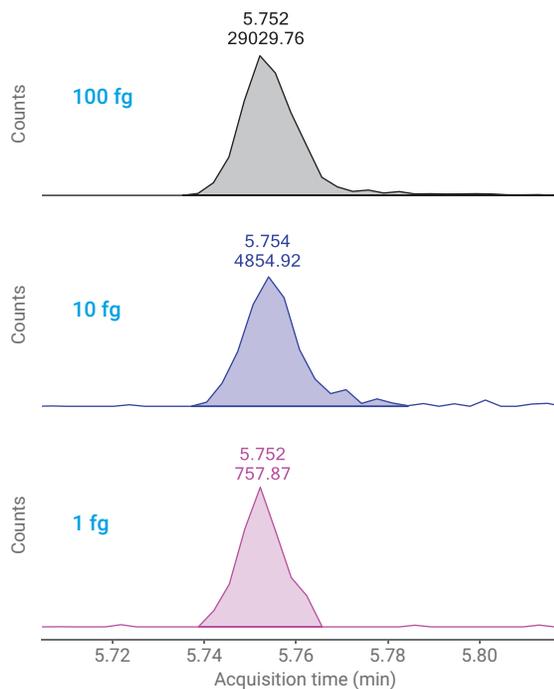


그림 1. NCI 모드에서 OFN의 분자 이온(1~100fg 온 컬럼) EIC, 271.9878 ±20ppm.

결과 및 토의

저 전자 에너지 EI vs 양이온 CI

기본 CI 성능을 확인하기 위해 전통적인 양이온 및 음이온 CI 확인용 화합물을 이용하여 상호 교환 가능한 CI 이온화원의 기능을 평가하였습니다. 그런 뒤, EI(표준, 70eV 및 저에너지)와 CI 모드의 서로 다른 관심 대상 화합물 등급의 조각화 패턴을 비교하였습니다(그림 2).

PCI에서 일부 화합물은 뚜렷한 $(M+H)^+$ 이온과 메탄 부가물을 생성하였지만, 저에너지 EI에 비해 기타 화합물은 PCI에서 보다 높은 정도의 조각화를 보였습니다(그림 2).

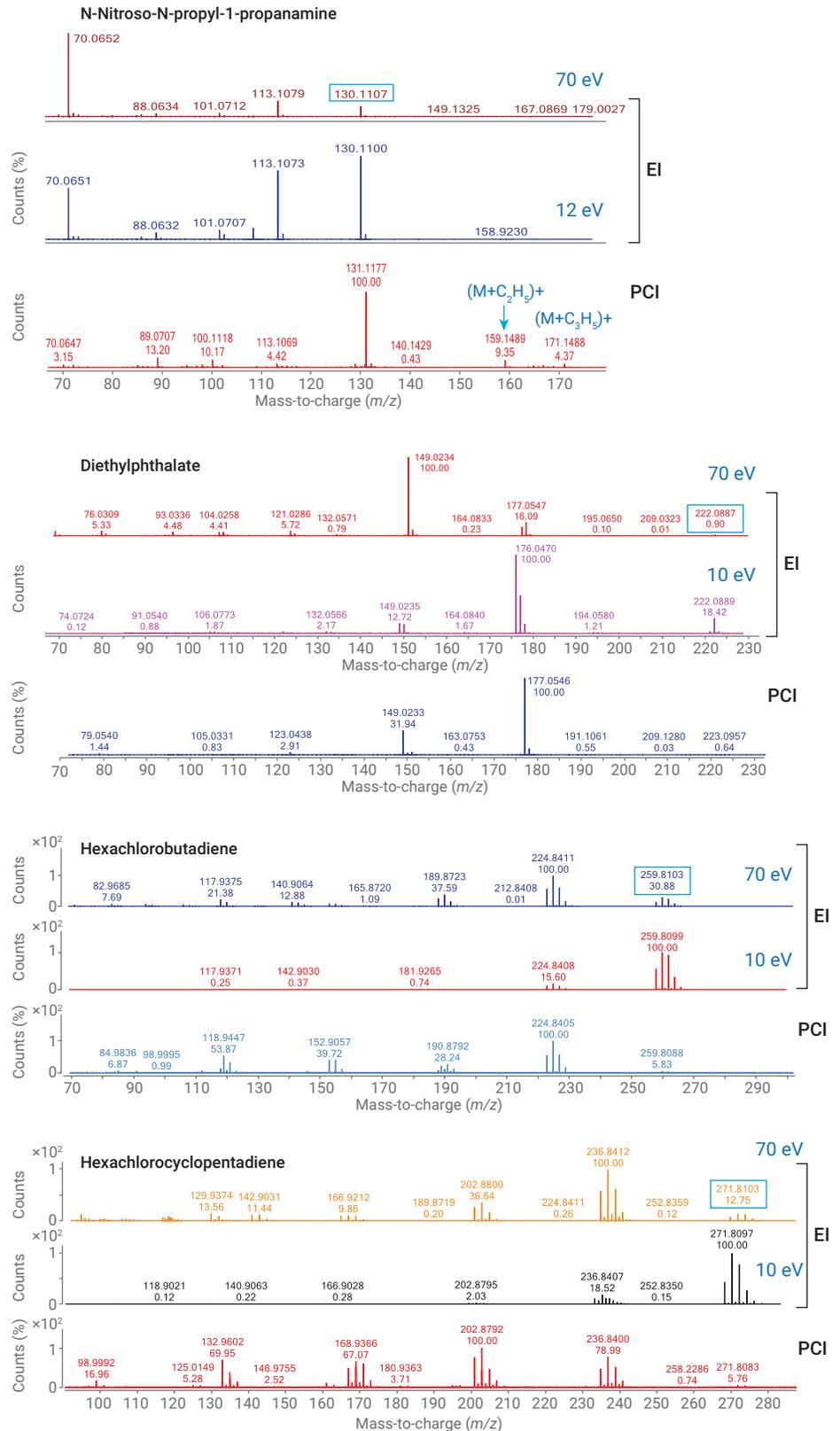


그림 2. PCI 대비, 표준 및 저에너지 EI에서 획득한 스펙트럼의 조각화 예시. 분자 이온은 파란색 사각형으로 표시됨.

음이온 CI

음이온 CI는 유기인계, 유기염소계 및 pyrethroid 농약에 대해 높은 감도와 선택성을 나타냈습니다.

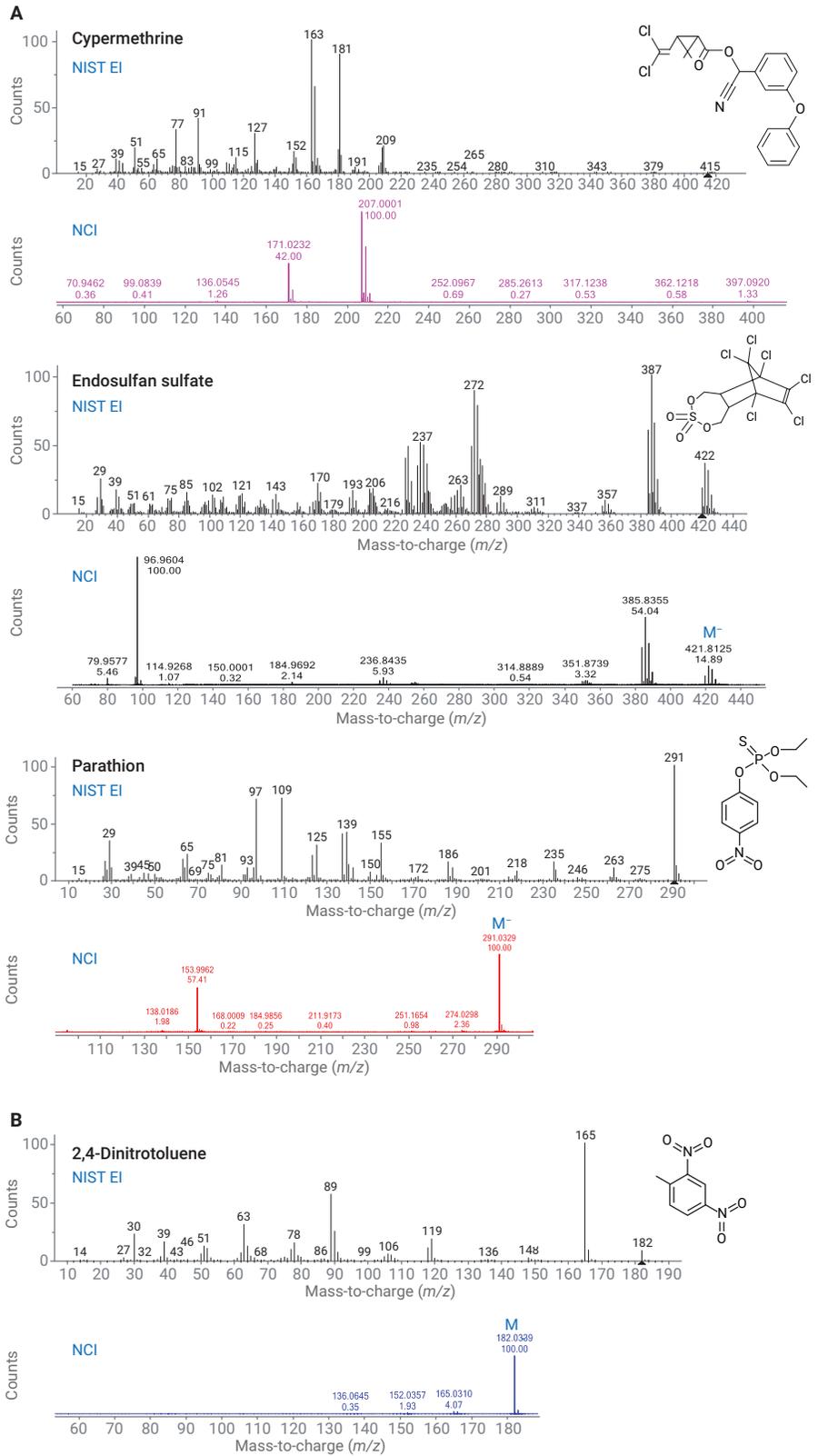


그림 3. A) 일반적으로 pyrethroid, 유기염소계 및 유기인계 농약에서 분자 이온 또는 특성 규명 조각 이온의 상대 존재비 농도가 현저하게 감소되는 것이 관찰됩니다. B) 이와 같은 경향은 또한 니트로 방향족 화합물에서도 존재합니다.

다양한 conazole의 *cis* 및 *trans* 입체이성질체에 대한 식별

음이온 CI를 사용해 etaconazole, propiconazole 및 difeno-conazole의 입체이성질체를 조사하였습니다. 이들 화합물은 dioxolane ring의 2와 4-위치에 2개의 키랄 중심을 가지고 있고, 2쌍의 부분 입체이성질체(*cis* 및 *trans*) 및 분리에 키랄 컬럼을 필요로 하는 2쌍의 거울상이성질체를 가지고 있습니다.

그림 4에서 볼 수 있듯이 NCI는 EI와 서로 다른 조각화 메커니즘을 가집니다. EI 메커니즘은 triazole ring(C₃H₄N₃)의 제거를 통해 *m/z* 259.0289에서 안정적인 3차 이온(C₁₂H₁₃O₂Cl₂)을 형성하며, 그 후 1,3-dioxolane ring을 열어 결사슬을 제거하여 *m/z* 172.9555에서(C₇H₃OCI₂) 높은 존재비의 이온을 형성합니다. 반대로 *cis*와 *trans* 이성질체의 NCI 스펙트럼은 완전히 다르므로, 이들을 정확히 식별할 수 있습니다. *Cis* 이성질체에 대해, eta- 및 propiconazole의 스펙트럼 내 존재비가 가장 높은 피크는 *m/z* 126.0309에서의 이온(C₄H₄N₃O₂)이며, 이는 dichlorophenyl 그룹 및 1,3-dioxolane ring의 탄소 4와 5를 포함한 결사슬의 제거에 의해 형성됩니다.

표 2. NCI 모드에서 분석된 브로콜리 추출액에 스파이킹된 농약의 LOD. 주입량 1µL.

화합물	LOD(pg)	화합물	LOD(pg)
Trifluralin	1.6	Chlorfenvinphos	1.6
Dicloran	1.1	Methidathion	2.9
BHC- <i>gamma</i> (Lindane)	1.6	Tetrachlorvinphos	1.9
Fonofos	0.9	Endosulfan	1.1
Tefluthrin	1.1	Prothiofos	1.4
Parathion-methyl	1.7	Dieldrin	1.4
Chlorpyrifos-methyl	1.7	Ethion	1.2
Heptachlor	1.4	Endosulfansulfate	1.4
Fenitrothion	1.5	Bifenthrin	1.4
Malathion	1.3	Tetradifon	1.0
Aldrin	1.4	Phosalone	1.5
Chlorpyrifos	1.2	Cyhalothrin(<i>lambda</i>)	1.3
Parathion	1.2	Pyrazophos	2.4
Pendimethalin	1.4	Cypermethrin I	2.8
Heptachlor exo-epoxide isomer B	1.3	Flucythrinate	1.0

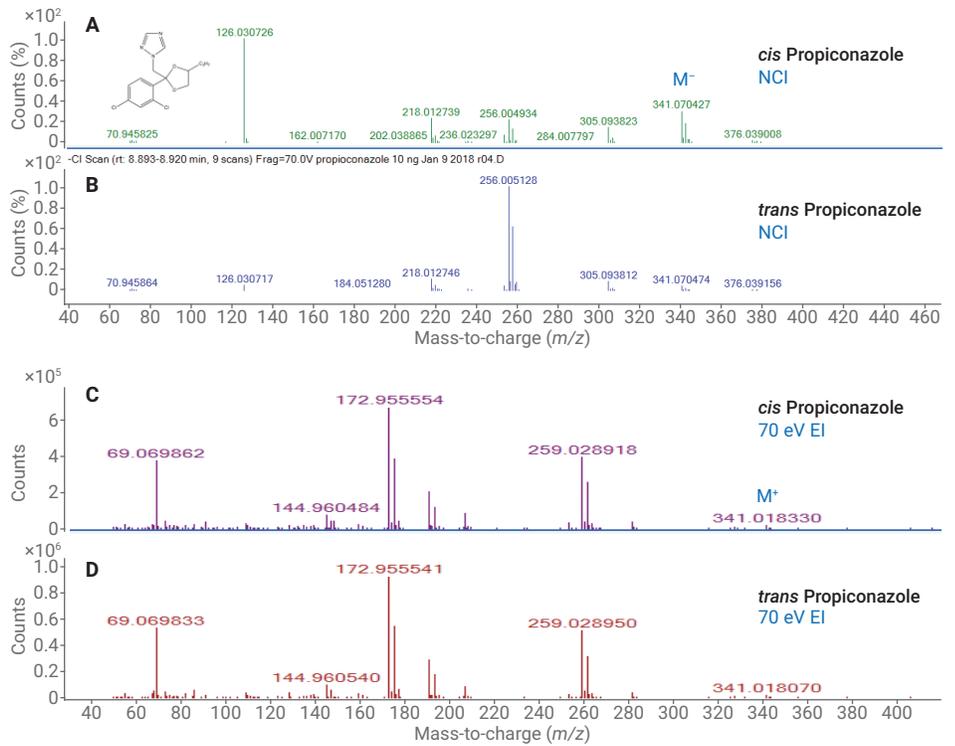


그림 4. *Cis*와 *trans* propiconazole의 NCI 스펙트럼(A와 B) 및 동일한 *cis*와 *trans* 입체이성질체의 EI 스펙트럼(C와 D).

Cis difenoconazole 내 phenoxy 그룹의 존재는 분자 이온을 안정화시키며, 따라서 m/z 310.038943에서 조각 이온 ($C_{16}H_9N_3O_2Cl$)을 형성합니다. *Trans* conazoles에 대해, 추가된 phenoxy ring의 존재 때문에, *eta*- 및 propiconazole의 존재비가 가장 높은 이온은 m/z 256.004991($C_{10}H_8N_3OCl_2$)이고, difenoconazole의 존재비가 가장 높은 이온은 m/z 348.031206($C_{16}H_{12}N_3O_2Cl_2$)입니다. 이들 이온은 1,3-dioxolane ring을 연결하는 결사슬을 제거하여 형성됩니다. 그림 3은 *cis* 입체이성질체의 질량 정확도와 분자 이온의 % 존재비를 보여줍니다. *Trans* 입체이성질체의 분자 음이온(M^-)의 상대 존재비는 4% 이하입니다.

결론

저에너지 티 이온화원과 상호 교환 가능한 CI 이온화원을 장착한 7250 GC/Q-TOF 시스템의 장점은 표적 및 비표적 분석 응용을 위한 고유한 성능 요인의 조합을 제공할 수 있다는 것입니다.

화학 이온화를 단독으로 사용 또는 저에너지 티 및 고분해능 GC/Q-TOF와 함께 사용 시, 화합물 식별을 위한 새로운 기회를 열게 될 것입니다. 7250 GC/Q-TOF에서 이용 가능한 분자 이온 정보를 제공하는 저에너지 티의 기능은 상호 교환 가능한 CI 이온화원에 의해 보완되어, 화합물 식별 워크플로를 위한 분자 이온 측정 신뢰성을 더해줍니다.

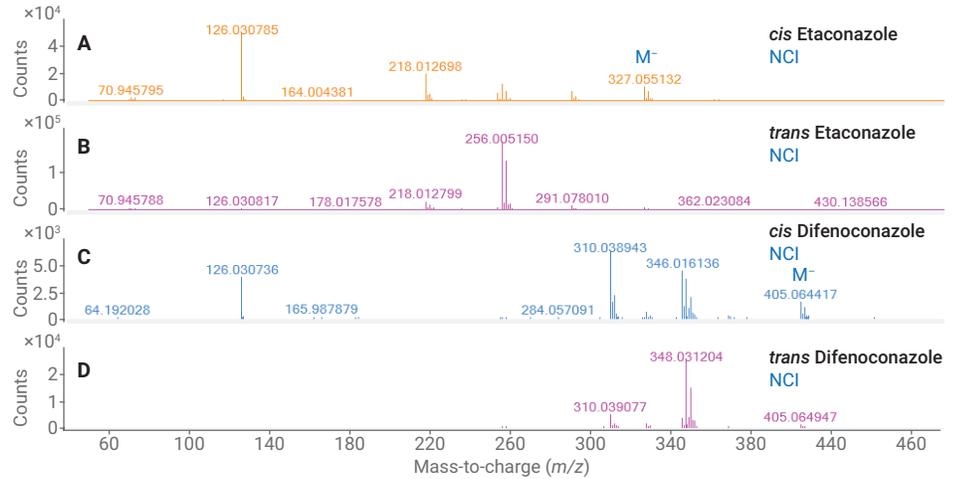


그림 5. *Cis*와 *trans* etaconazole(A와 B) 및 difenoconazole(C와 D)의 NCI 스펙트럼.

표 3. *Cis/trans* conazole 입체이성질체의 질량 정확도 데이터 및 *cis* 입체이성질체의 분자 이온 % 존재비.

	<i>cis</i>		<i>trans</i>		M^-	
	exp. m/z	질량 오차 (ppm)	exp. m/z	질량 오차 (ppm)	<i>cis</i>	% 존재비
Etaconazole	126.030785	-0.9	256.00515	0.6	327.0551	20
Propiconazole	126.030726	-1.4	256.00513	0.5	341.0704	29
Difenoconazole	126.030736	-1.3	310.03894	0.2	405.0644	24

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 9월 20일, 한국에서 인쇄
5994-0290KO

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

Agilent
Trusted Answers