

## 질량분석기에서 Pesticide Priority Pollutants의 동시분석의 동적 범위

이승석 · 이석근†

한국화학연구소 분석실

(1996. 6. 1. 접수)

## Dynamic Range in the Simultaneous Analysis of Pesticide Priority Pollutants on Mass Spectrometer

Seung-Seok Lee and Sueg-Geun Lee†

Chemical Analysis Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

(Received Jun. 1, 1996)

### 1. 서 론

유기 priority pollutants를 분석하기 위해서는 추출·농축하는 방법으로 대상 시료에 따라 용매추출법<sup>1-3</sup>(liquid-liquid extraction)과 고체상 추출법<sup>1-3</sup>(solid-phase extraction)이 있다. 어떠한 방법으로 이들을 분석하는 그 방법으로는 전처리과정을 거친 후 기체 크로마토그래프(GC)<sup>5-10,13</sup>와 기체 크로마토그래프/질량분석기-SIM(GC/MS-SIM)<sup>1-4,7,12,14</sup> 방법이 널리 사용되고 있다.

GC와 GC/MS-SIM 방법을 비교하면 정밀도 및 검출한계(method detection limit)에서 GC 방법이 약간 우수한 방법으로 알려져 있으나, 실제 시료 중에는 많은 다른 유기화합물들이 존재할 가능성이 있으므로 성분의 머무름 시간(retention time)으로만 성분을 확인하고 정량하는 GC 방법은 제한점이 있다. 반면, GC/MS-SIM 방법은 몇 개의 특성이온을 택하여 사용하므로 여전히 불확실성은 남아 있지만, 정성시에 GC보다 많은 정보를 얻을 수 있다. 즉, 분석하고자 하는 시료 중에 여러 가지 유기화합물들이 존재하여도 분석 성분의 머무름 시간 이외에 특정 이온을 확인함으로써 정확한 정성 및 정량이 가능할 뿐 아니라 정확한 검정곡선을 보이지 않고도 시료 중의 성분들을 간단하고도 신속하게 정성 및 정량할 수 있게 된다. 따라

서 GC/MS-SIM 방법에 의한 priority pollutant 분석은 비록 정밀도 및 method detection limit가 GC 방법보다 약간 떨어지지만 GC 방법의 단점을 보완해주는 좋은 방법으로 알려져 있다. GC-MS(SIM)의 경우 기기의 동적 범위(dynamic range)는 10<sup>5</sup>의 범위를 갖는 것으로 알려져 있지만, 동적 범위는 화합물별로 다르기 때문에 분석코자 하는 화합물의 방법 개발시에 반드시 측정 parameter로 조사되어야 한다. 그러나 이 방법의 동시분석에서 매우 중요시되는 각 성분의 정량 분석의 동적 범위(dynamic range)는 우리가 알고 있는 한 보고된 바가 없다.

본 단신에서는 GC/MS-SIM 방법을 이용하여 priority pollutants들을 검출하는 데 가능한 동적 범위(dynamic range)를 보고하려고 한다. 즉, 이들 검정곡선의 직선범위를 조사하는 것은 전체 priority pollutants의 동시정량에 적용되는 동적 범위 뿐 아니라 질량분석기를 이용한 유사한 화합물들의 정량분석 동적 범위도 예측할 수 있다. 본 실험을 위하여 다음의 4가지 pesticide를 선택하였다. 2종의 pesticide(4,4'-DDE, 4,4'-DDD)는 pesticide들 중 SIM chromatogram에서 가장 sharp한 피크를 나타내는 물질이고, 다른 2종의 pesticide( $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan)는 가장 broad한 피크를 나타내는 물질이다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Pesticide 표준물질인 4,4'-DDD, 4,4'-DDE,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan은 Alltech사 제품으로 정제하지 않고 사용하였으며, 내부 표준물질인 pentachloro-nitrobenzene은 Supelco사 제품으로 ampule에 5000 $\mu$ g/ml로 들어 있는 용액 1ml를 메탄올을 사용하여 5ml로 희석하여 100 $\mu$ g/ml 용액으로 제조하여 냉동실에 보관하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 기체 크로마토그래프/질량선택검출기(GC/MSD : mass selected detector)는 가격과 간편성 때문에 최근 많이 사용되고 있는 미국 Hewlett-Packard사 HP5971 질량 선택검출기에 Hewlett-Packard 5890 Series II 기체 크로마토그래프와 HP G1034C MS Chem Station이 장착된 기기를 사용하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다. 이 때 MS의 신호대 잡음비(signal/noise ratio)는 기기의 specification(0.5ppm의 methylsterate를 사용, DB-1 컬럼에서 >20으로 되어 있음)보다도 월등한 80이었다.

4000, 3000, 2000 $\mu$ g/ml 용액은 1ml 부피 플라스크에 각 화합물을 농도에 맞게 0.001g까지 정확하게 칭량한 후 메탄올에 녹여 1ml를 만들었다. 나머지 농도의 용액 0.05, 0.1, 0.25 $\mu$ g/ml 등은 1000 $\mu$ g/ml의 pesticide 화합물 표준용액 10ml를 제조한 후 메탄올로 각 농도에 따라 희석하였다. 각 농도의 표준용액을 1ml씩 피펫으로 취한 후, 1000 $\mu$ g/ml의 내부표준용액 20 $\mu$ l를 GC/MSD에 주입하여 분석하였으며, 각 농도당 세번씩 측정하였다. Pesticide 및 내부표준물질을 메탄올에 녹여 GC/MSD로 확인한 대표적인 질량스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 확립한 최적 분석조건에서 각각의 pesticide 표준물질들이 20분 안에 잘 분리되고, 머무름 시간 및 질량스펙트럼도 매우 양호한 재현성을 보였다. 또한 각 pesticide들은 독특한 토막이온을 나타내므로, 특정 이온을 선정하여 GC/MSD-SIM 방법에 사용하였다. 즉, 내부표준물질인 pentachloronitrobenzene은 m/z 237,  $\alpha$ -endosulfan은 m/z 195, 4,4'-DDE는 m/z 246,  $\beta$ -endosulfan은 m/z 195, 4,4'-DDD는 m/z 235의 base peak를 특정 이온으로 사

Table 1. GC/MSD conditions for the Pesticides analysis

Instrument	Hewlett-Packard 5971
GC conditions	
Column	SPB-1 capillary(0.25mm I. D. $\times$ 30m)
Carrier gas, flow rate	He, 1ml/min
Type of injection	Splitless
Purge time	30sec
Injection volume	1 $\mu$ l
Temperature program	170 $^{\circ}$ C to 250 $^{\circ}$ C at 4 $^{\circ}$ C/min
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
MS conditions	
Mass range	35~550mz
Scan time	2sec
Type of ionization	EI
Electron energy	70eV
Source temperature	200 $^{\circ}$ C
Interface temperature	260 $^{\circ}$ C

2.2. 실험방법

표준용액은 5000 $\mu$ g/ml부터 0.005 $\mu$ g/ml까지 21개의 농도로 제조하였으며, 그 방법은 다음과 같다. 5000,

enzone은 m/z 237,  $\alpha$ -endosulfan은 m/z 195, 4,4'-DDE는 m/z 246,  $\beta$ -endosulfan은 m/z 195, 4,4'-DDD는 m/z 235의 base peak를 특정 이온으로 사

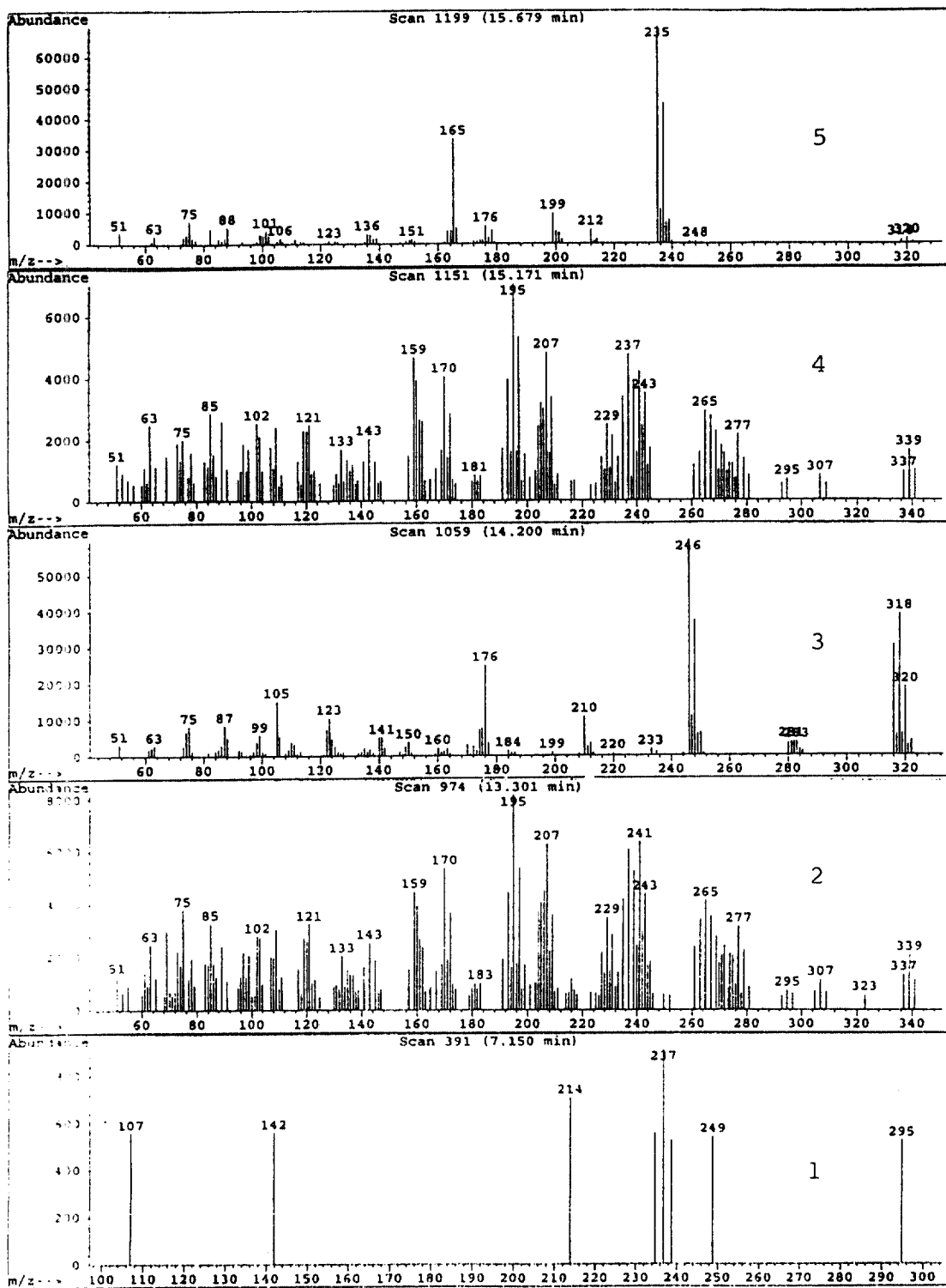


Fig. 1. Representative GC/MSD mass spectra of pesticide standard compounds.

1 : pentachloronitrobenzene(20ppm).

4 :  $\beta$ -endosulfan(50ppm).

2 :  $\alpha$ -endosulfan(50ppm).

3 : 4,4'-DDE(50ppm).

5 : 4,4'-DDD(50ppm).

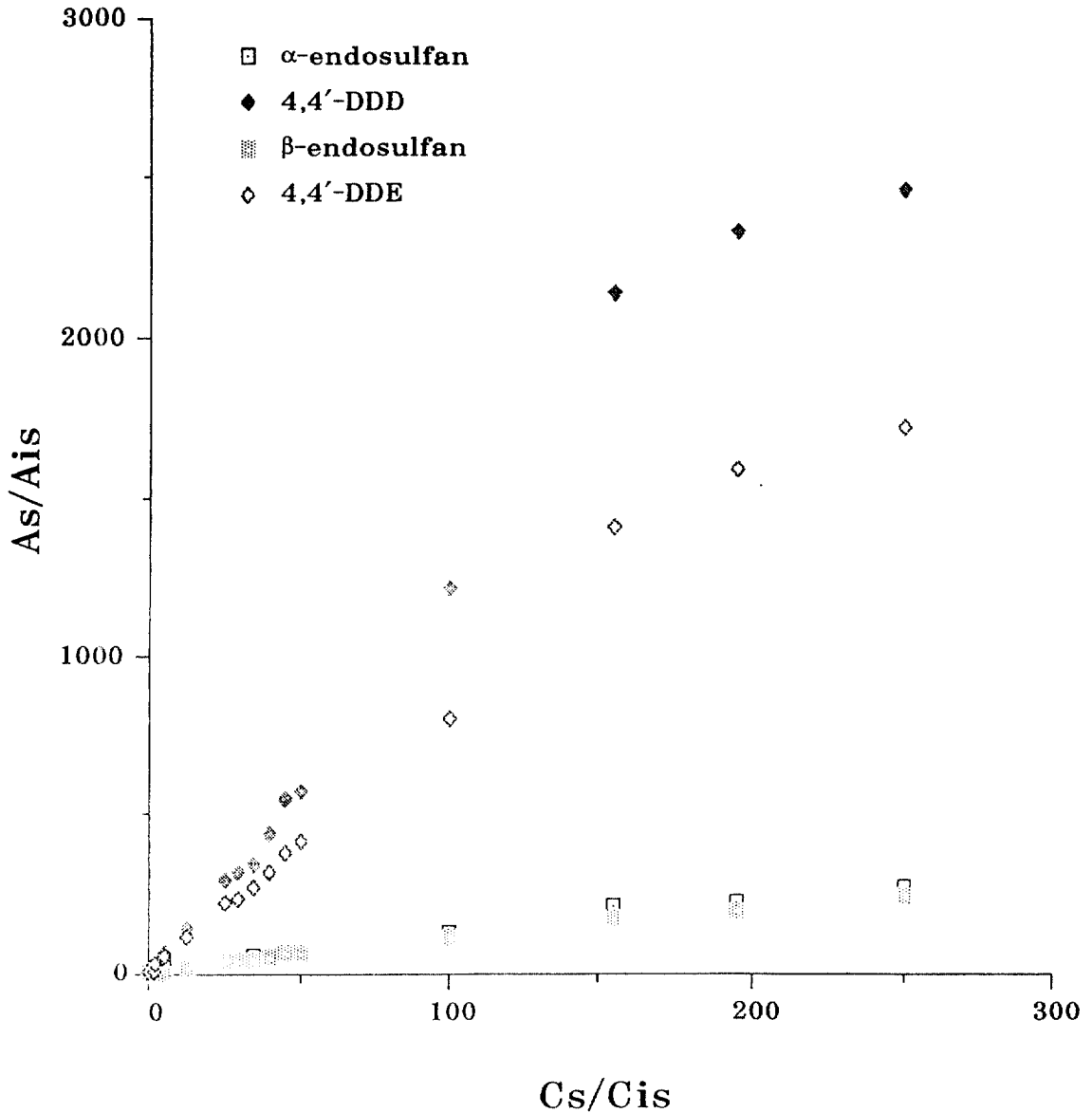


Fig. 2. Plot of concentration response ratio for pesticide standard compounds by GC/MSD-SIM. Cs=concentration of compound, Cis=concentration of internal standard. As=Area of compound. Ais=Area of internal standard.

용하였다. 각 화합물의 동적 범위를 조사하기 위하여 내부표준용액(20ppm)이 들어 있는 각각의 혼합표준 용액을 GC/MSD-SIM 방법으로 정하여 각 화합물 성분의 봉우리 면적을 얻었다. Fig. 2에 내부 표준물질 을 이용한 상대적인 농도비와 특정 이온의 면적비 관계 를 도식(plot)하였으며, 이들 도식에서 상관계수

(correlation coefficient)가 0.99 이상의 선형관계에 놓인 농도의 범위들만을 정리하여 Table 2에 나타냈다. Table 2에 나타나 있는 것과 같이 GC/MSD-SIM 방 법에 의한 동적 범위는 봉우리 세기가 큰 4,4'-DDE와 4,4'-DDD는 0.1~3000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었고, 봉우리 세기가 작은  $\alpha$ -endosulfan과  $\beta$ -endosulfan의 동적 범

Table 2. Results of Simple Linear Regression for the Standard Calibration by GC/MSD-SIM method.

Compound	Dynamic conc. range( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Regression eqn.	Correlation coefficient(r)
$\alpha$ -endosulfan	0.25-3000	$A = 1.10 C + 1.42$	0.996
4,4'-DDE	0.1-3000	$A = 8.73 C - 4.93$	0.996
$\beta$ -endosulfan	0.25-3000	$A = 1.09 C + 0.263$	0.998
4,4'-DDD	0.1-3000	$A = 13.2 C - 16.3$	0.994

$C = C_s / C_i$  :  $C_s$  = Concentration of compound,  $C_i$  = Concentration of internal standard.

$A = A_s / A_i$  :  $A_s$  = Area of compound,  $A_i$  = Area of internal standard.

위는 0.25~3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이다.

#### 4. 결론

이 결과는 GC/MSD-SIM 방법으로 실제 시료에서 pesticide priority pollutant를 동시 정량할 때의 동적 범위는 0.25~3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 즉 약 12000배 이내의 농도를 가진 상이한 화합물은 동시정량이 가능함을 보여 주고 있다. 또한 이 실험의 결과에서 보듯이 화합물 SIM Chromatogram의 피크 shape에 따라서도 동적 범위가 달라지므로 화합물들 중 가장 broad한 피크를 나타내는 화합물이 그들 혼합물의 동시정량에 동적 범위의 실험에 사용되어야 한다. 또한 GC/MSD를 이용한 정량분석시에는 기기의 분해능에 따라 detection limit가 크게 차이가 나고, 그에 따라 동적 범위도 달라질 것이므로 결국 정확한 GC/MSD-SIM 방법으로 동시정량 실험을 하기 위해서는 반드시 기기의 종류와 기기상태의 조건에 따라 동적 범위의 실험은 수행되어야 한다고 할 수 있다.

#### 참고문헌

1. R. Richard, *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 339(1987).
2. J. W. Eichelberger, E. H. Edward and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **55**, 1471(1983).
3. A. L. Alford-Slevens, T. A. Bellar, J. W. Eichelberger and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **58**, 2022(1986).
4. F. Mangani, G. Crescentin, P. Palma and F. Bruner, *J. Chromatogr.*, **452**, 527(1988).
5. G. A. Junk and J. J. Richard, *Anal. Chem.*, **60**, 451(1988).
6. A. Bacaloni, G. Goretti, A. Lagana, B. M. Petronio and M. Rotatorai, *Anal. Chem.*, **52**, 2033(1980).
7. C. Leuenberger and J. F. Pankow, *Anal. Chem.*, **56**, 2518(1984).
8. K. I. Beynon and K. E. Elgar, *Analyst.*, **91**, 1080(1966).
9. J. R. Duffy and N. Wong, *J. Agr. Food. Chem.*, **15**, 457(1967).
10. J. Teichman, A. Bevenue and J. W. Hylin, *J. Chromatogr.*, **151**, 155(1978).
11. R. E. Johnsen and R. I. Starr, *J. Agr. Food. Chem.*, **20**, 48(1972).
12. A. L. Alford-Slevens, J. W. Eichelberger and W. L. Budde, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 304(1988).
13. V. Lopez-Avila, S. Schoen, J. Milanes and W. F. Beckert, *J. Assoc. Off. Chem.*, **71**, 375(1988).
14. K. Y. Kim, C. H. Kim and S. G. Lee, *J. Kor. Chem Soc.*, **37**, 590(1993).

**Abstract:** The dynamic range of mass selected detector, which is very popular recently because of the simplicity and cheap price, was determined by using priority pollutants. The applied priority pollutants were four pesticides, 4,4'-DDE and 4,4'-DDD, which show the sharp peaks, and  $\alpha$ -endosulfan and  $\beta$ -endosulfan, which show the broad peaks in SIM Chromatogram. The dynamic range of the 4,4'-DDE and the 4,4'-DDD was 0.1~3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ . The broad peaks of the  $\alpha$ -endosulfan and  $\beta$ -endosulfan resulted in 0.25~3000 $\mu\text{g}/\text{ml}$  of dynamic range.