

HS-SPME/기체크로마토그래피 -질량분석법을 활용한 2-MIB와 Geosmin 분석

• GC/MS Application



Abstract

먹는물에서 맛과 냄새는 매우 중요하게 평가된다. 먹는물에서 흙 냄새나 곰팡이 냄새를 유발시키는 대표적인 물질은 Geosmin (지오스민)과 2-MIB (2-Methylisoborneol)로 알려져 있으며, 이 물질들은 주로 생물 작용에 의해 자연적으로 발생한다.

본 연구에서는, 여러 냄새 유발 물질 중에서도 자주 발생하고 정수 처리에 있어서 가장 문제가 되는 지오스민과 2-MIB를 분석하였다.

지오스민과 2-MIB 관련한 시험법은 현재 먹는물 수질감시항목에 고시 되어있다. 본 시험방법은 HS-SPME (Headspace Solid Phase Microextraction)/기체크로마토그래피-질량분석법으로, ChroZen PAL-HS-SPME Arrow와 ChroZen GC/MS를 이용하였다. HS-SPME Arrow는 흡착 면적이 넓은 Tip을 이용하여 단시간에 더 많은 샘플의 추출과 농축이 가능하며 ppt 수준의 감도 분석이 가능하다. 또한 Arrow Tip이 견고한 재질로 이루어져 있어 내구성이 뛰어나 유지보수 비용을 효과적으로 절감할 수 있다.

ChroZen PAL-HS-SPME Arrow System은 모든 분석 과정을 자동화로 처리할 수 있어 더욱 간편할 뿐만 아니라 지오스민과 2-MIB의 낮은 정량한계와 높은 회수율을 만족하는 분석방법이다.

Instruments and Software

· ChroZen GC/MS System

Item	Description	Part No.
Oven	ChroZen GC Mainframe Assembly for Mass Spectrometer	6701012500
Inlet	Capillary Inlet Assembly for ChroZen GC	6701012550
Detector	ChroZen MS for ChroZen GC incl. built-in turbomolecular pump - Single Quadropole - EI source (UEIS:Ultimated Efficiency Ion Source) - Turbo pump(240 L/sec) - Include fore pump and spares kit - Higher Sensitivity (S/N for OFN 2500:1)	6901012110
ChroZen PAL RSI Autosampler	PAL RSI 850 system without liquid or headspace option consisting of: 1 pc PALbase 850 X/Y unit with PAL Control Board 1 pc PAL RSI-zhead 1 pc PALterminal 1 pc Safety guard 1 pc PALpower and cables 1 pc Gas Purge Line for Headspace Technique built-in (Requires Mounting Kit for GC Model, additionally Tools, Syringes, Tray Holders or Stack and Racks)	PAL3-RSI-GH-S-9- YL2
	Mounting Kit for ChroZen GC	PAL3-Kit-YL6700
	Agitator for the incubation and agitation of up to 6x 20mL vials requires firmware version 1.3.0 or higher	PAL3-Agitator
ChroZen PAL RSI Optional Module (SPME Arrow)	Smart SPME Arrow Kit, consisting of: 1 pc SPME Arrow Tool 1 pc SMART SPME Arrow Assortment Kit (SARR1115-SEL5-S2) 1 pc SPME Performance Evaluation Mix	PAL3-SPME-SArr-Kit
	SPME Arrow Conditioning Module for the conditioning of SPME arrows and SPME fibers Includes a second position for conditioning a replacement SPME arrow or SPME fiber requires firmware version 2.3 or higher	PAL3-SPME- ArrowCond
	Heatex Stirrer for intensive heating and stirring of 1x 20mL vial without stir bar Specific Heatex Stirrer insert for 10mL vial available (not included) requires firmware version 2.3 or higher (use in combination with existing PAL3-Agitator)	PAL3-HeatexStirrer
	Adaptation for split/splitless injector of YL6500 GC	Call
	SPME Arrow Liner ID 1.3mm, Pk of 3 pcs for SSL Injector of AGILENT GC 7890, only for SMPE Arrow with OD 1.1mm	ARRLIN13-GC7890-3
CDS	YL-Clarity software for single instrument of YL GC	5301011020
	MS module of YL-Clarity(Library 별도)	5301011180
	Autosampler control of YL-Clarity	5301011040
	Library(NIST/EPA/NIH 2017 edition)-306,622 spectra	NIST17-MS-LIB
Column	YL-5MS (30m, 0.25 mm, 0.25 μm)	1256120170

<p>Install. Option</p>	<p>Start-up kit includes (Without GC Capillary Column)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Nuts and ferrules 1/8" 2) Nuts, 1/4" 3) Vespel ferrule, 1/4" 4) Union Tee, 1/8" 5) Septa, 11 mm, 50/pk 6) Tubing cutter 7) Monkey spanner 8) Wrench 1/2" & 9/16" 9) Wrench 1/2" & 7/16" 10) Wrench 3/8" & 7/16" 11) Wrench 1/4" & 5/16" 12) (+) screw driver 6x100 13) (+) screw driver 5x100 14) (-) screw driver 6x100 15) Leak detection fluid 16) 10 µL syringe 17) Copper tubing, 1/8" 	<p>1601011110</p>
<p>ACC</p>	<p>Big Universal Trap, 1/8" fttgs, Helium</p> <p>Sample Rack for 15 vials of 10/20mL, pack of 3 pcs Vials are not included</p> <p>Tray Holder for MTP und DW Plates, VT54, VT15 (CTC)</p> <p>YL PAL System Vial 20CV, 20ml Clear Glass with Label, designed for the YL PAL Autosampler. 75.5x22.5mm, 1st Class Hydrolytic Glass with flat finish for better sealing, fits ND18 Screw Caps, Pk of 100 Pcs</p> <p>YL PAL System Screw Cap 10CV and 20CV, designed for the YL PAL Autosampler. ND18 Magnetic, Silver, Silicone white/PTFE blue Septa 1.5mm, Pk of 100 pcs</p>	<p>RMSH-2</p> <p>PAL3-Kit-VT15</p> <p>PAL3-Trayplate</p> <p>Vial-20-ND18-CG-100</p> <p>Cap-ND18-St-SP15-100</p>

Reagents and Standards

Geosmin, 2-MIB Odor Compounds Mix
(200 µg/mL each component in
methanol)

Preparation of Standard Solution

Geosmin, 2-MIB Odor Compounds Mix
표준용액 (200.0µg/mL)을 10.0µg/mL 이
되도록 만든다. 이 용액은 바이알에 공기층이
남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 4°C
에서 냉장보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

Preparation of Water Samples

HS-SPME/GC/MS를 이용하여 분석 할 때에
는 20mL 전용 바이알을 사용한다. 20mL 바
이알에 시료 10mL 와 염화나트륨 3g을 넣는
다.

염화나트륨은 불순물 제거를 위하여 450°C
회화로에서 4시간 이상 구운 것을 사용한다.



Fig 1. PAL-ChroZen GC/MS

GC Conditions	MS Conditions
Column: YL 5ms (30m x 0.25 mm i.d. x 0.25µm)	Ion source 250°C, Transfer Line 280°C
Inlet: splitless, purge on time: 0.1 min	Detection: SIM mode
Oven temperature program: 60°C, 5min, 10°C/min to 270°C, 2min	

Table 1. GC/MS Condition

SPME System Conditions
Preconditioning time: 10min
Incubation time: 2min
Sample Extraction time: 30min
Extraction Temp.: 60°C
Sample Desorb time: 5min

Table 2. SPME System Condition

	Compound	Formula	Molecular Weight	Selected Ions, m/z
1	2-Methylisoborneol	C ₁₁ H ₂₀ O	168.28	95
2	Geosmin	C ₁₂ H ₂₂ O	182.31	112

Table 3. GC/MS Chromatographic Conditions

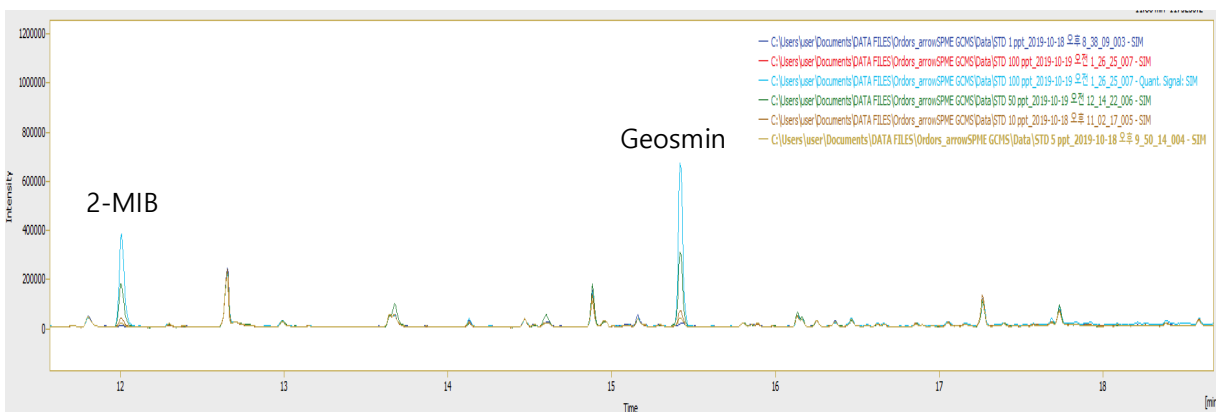


Fig 2. 2-MIB, Geosmin Concentration Chromatogram Overlay

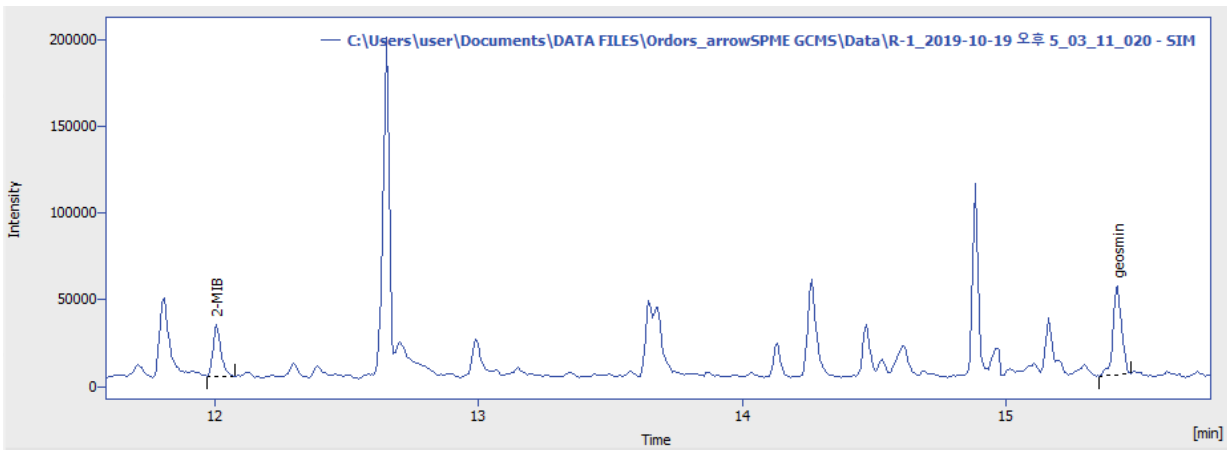


Fig 3. 2-MIB, Geosmin 10ppt Chromatogram

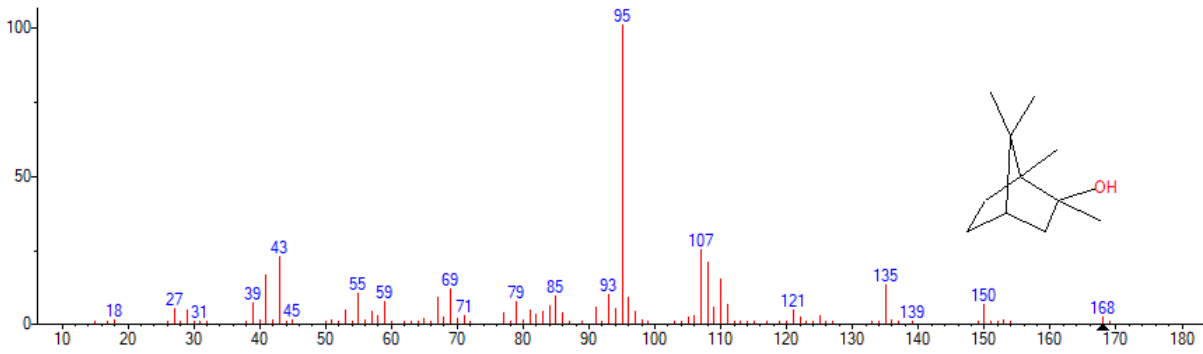


Fig 4. 2-MIB Spectra

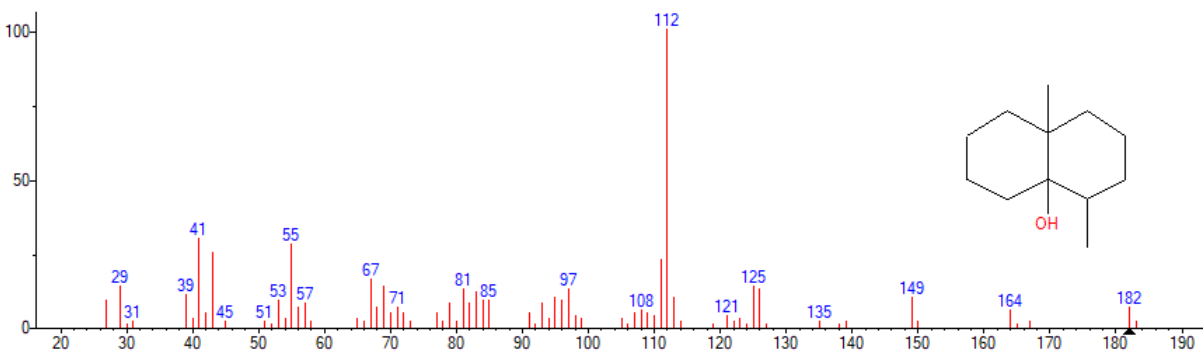


Fig 5. Geosmin Spectra

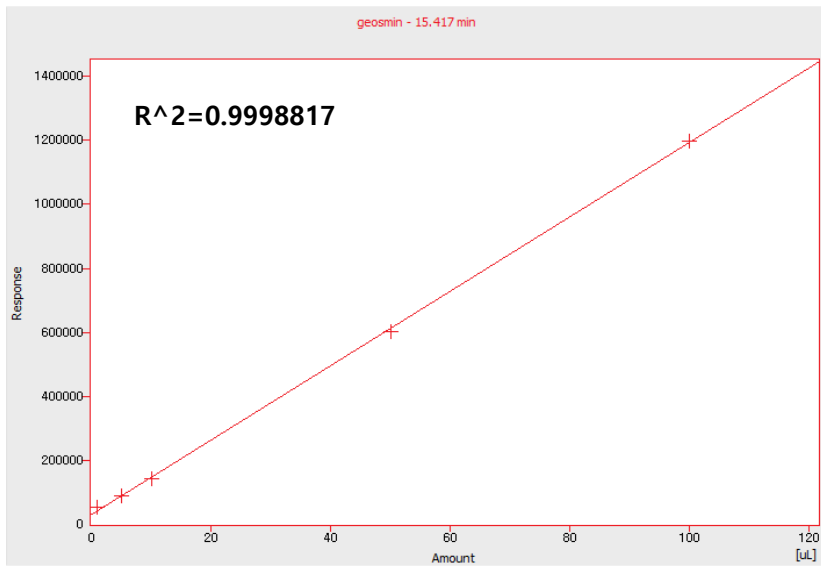
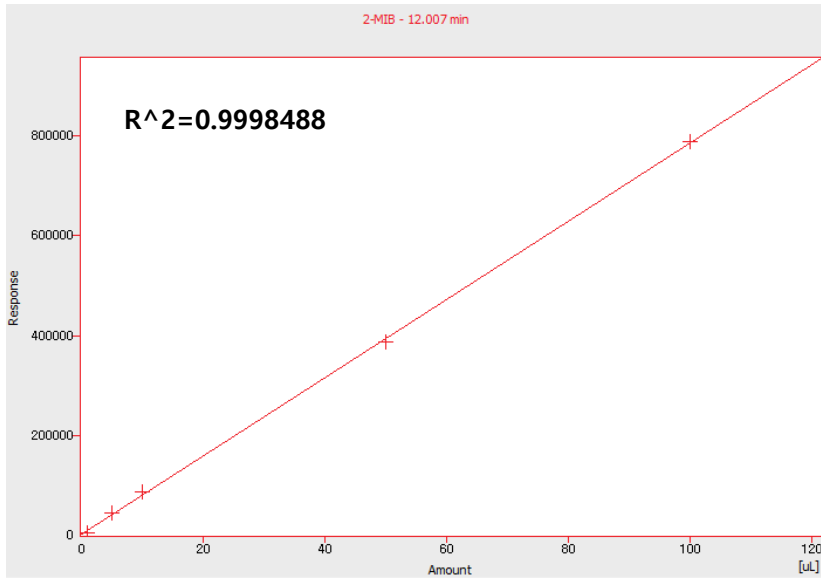


Fig 6. 2-MIB, Geosmin Calibration (1, 5, 10, 50,100ppt)

Result

Analyte	Sample Name	Resp.	Calc. Conc (ppt)	Accuracy (%)	Precision(%)
2-MIB	Sam-1	41111.8	4.991	101.40	1.45
	Sam-2	42251.7	5.136		
	Sam-3	41836.3	5.083		
Geosmin	Sam-1	89900.3	5.099	100.95	0.89
	Sam-2	88941.6	5.017		
	Sam-3	89056.2	5.026		

Table 4. 2-MIB, Geosmin Recovery

Analyte	QC Name	Data Conc.(ppt)	STDEV	MDL (ppt)	MRL (ppt)
2-MIB	Sam-1	1.05	0.02	0.057	0.181
	Sam-2	1.01			
	Sam-3	1.02			
	Sam-4	1.01			
	Sam-5	1.02			
	Sam-6	1.00			
	Sam-7	1.00			
Geosmin	Sam-1	1.07	0.04	0.119	0.380
	Sam-2	0.99			
	Sam-3	1.06			
	Sam-4	1.04			
	Sam-5	1.05			
	Sam-6	1.03			
	Sam-7	0.97			

Table 5. 2-MIB, Geosmin 방법검출한계와 정량한계

방법검출한계와 정량한계는 국립환경과학원의 먹는물수질공정시험기준에 따라 정량한계 부근의 농도가 되도록 Standards를 첨가한 7개의 시료를 준비하고 분석하여 표준편차를 구한다.

방법검출한계는 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 표준편차에 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 본 시험에서 구한 정량한계는 2-MIB 0.181ppt, Geosmin 0.380ppt 이며, 이는 '먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시'에 명시된 정량한계 0.001 μ g/L ~ 0.002 μ g/L 보다 낮은 정량한계임을 확인할 수 있다.[Fig 6][Table 5]

정확도(accuracy) 측정을 위해서 본 시험에서는 ISO 17943 인증을 받은 CRM(Certified Reference Material, 인증표준물질)을 사용하였다. 먹는물수질공정시험기준에 명시된 정확도 계산방법은 Standards를 첨가하여 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 차이에 대한 첨가 농도의 상대백분율로 나타내며 그 값이 75% ~ 125%로 이내여야 하고 본 시험에서는 정확도가 102% 이내로 나타내어진다. 또한 정밀도(precision)는 측정값의 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25% 이내이어야 하며, 본 시험에서는 2% 이내로 나타내어진다.

Conclusion

이번 시험에서는 영인크로매스의 ChroZen GC/MS와 ChroZen PAL-HS-SPME Arrow를 이용하여 먹는물 중 2-MIB와 Geosmin을 분석하였다. HS-SPME Fiber가 아닌 Arrow를 이용하여 더 높은 감도로 분석이 가능하였다. Standard Methods 6040D와 먹는물 수질감시항목 운영에 관한 고시를 참고하였으며, 분석 결과는 먹는물수질공정시험기준에 따라 데이터를 산정하였다. 본 시험 결과, 모두 높은 신뢰성을 가진 것을 확인 할 수 있다.

Reference

- Standard Method 6040D
- 먹는물 수질감시항목 운영에 관한 고시_27.
지오스민 및 2-MIB-HS-SPME/기체크로마토
그래피-질량분석법



14042, 경기도 안양시 동안구 안양천동로 60

TEL: 031-428-8700

FAX: 031-428-8787

E-mail: mkt@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com