

수용액 시료에서 PFAS의 자동 고체상 추출

미국 EPA 분석법 1633 충족을 위해 dual-phase Agilent Bond Elut PFAS WAX/Carbon S SPE 카트리지 사용

저자

Anthony Novello
Element Materials
Technology Group, Ltd.

Brandon Mihelich
Michigan Department
of Environment, Great
Lakes, and Energy (EGLE)
Environmental Laboratory

Matthew Giardina
Agilent Technologies, Inc.

개요

자동화된 고체상 추출(SPE)을 가능하게 하는 핵심은 과불화화합물(PFAS) 분석을 위해 특별히 설계되고 검증된 흡착제를 사용하는 것입니다. 이 연구에서는 미국 EPA 분석법 1633의 품질 관리 요건을 충족하도록 설계된 PFAS 흡착제인 Agilent PFAS WAX 및 Carbon S를 사용하는 5가지 추출 프로토콜을 평가했습니다. 이 프로토콜에는 single-phase Bond Elut PFAS WAX SPE 카트리지와 벌크형(loose) 카본을 사용한 2단계 추출과, dual-phase Agilent Bond Elut layered PFAS WAX/Carbon S 및 Agilent Bond Elut blended PFAS WAX/Carbon S SPE 카트리지를 사용한 1단계 추출이 포함되었습니다. PFAS WAX 200mg과 PFAS용 Carbon S 10mg을 함유한 혼합 흡착제 구성에서 회수율 이상치 수가 가장 적었기 때문에 수용성 시료 매트릭스에 대한 전체 분석법 검증을 위해 선택되었습니다. 다양한 수용성 매트릭스 유형에 걸쳐 분석법의 효과를 평가하기 위해 주거용 개인 우물, 폐수 저장 석호의 유출수, 매립지 모니터링 우물에서 채취한 지하수 시료에 대해 PFAS 분석을 수행했습니다. 내부 표준물질과 매트릭스 스파이크 표적의 회수율은 충분히 허용 한계 내에 있었습니다. 이 연구에서는 PFAS 분석의 실험실 효율성과 정확성을 개선하기 위해 PFAS 대응 카트리지와 함께 사용하는 자동화된 SPE의 효과성을 알아봅니다.

소개

환경 매트릭스에서 PFAS를 확인하기 위한 시료 전처리와 분석법을 간소화하는 데 대한 관심이 높아지고 있습니다. 많은 분석 실험실에서 의뢰 받는 시료의 양이 방대하고, 분석법에 따라 규제되는 시료 전처리 절차가 복잡하기 때문에 실험실 리소스에 부담을 줄 수 있습니다. 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 실험실에서는 시료 분석에서 가장 노동 집약적이고 오류가 발생하기 쉬운 부분인 시료 전처리에 자동화를 도입하고 있습니다.¹

한 가지 분석법은 미국 환경보호청(EPA)의 분석법 1633입니다.² 이 분석법은 수계(비 음용수), 고형물(토양, 바이오 고형물, 퇴적물) 및 조직 시료에서 PFAS를 추출하고 정량하는 절차를 통합하기 위해 개발되었습니다. 원칙적으로, 폴리머 약 음이온 교환(WAX) SPE가 표적 분석물의 선택적 추출에 사용되고 흑연화 카본을 매트릭스 간섭을 줄이는 데 사용됩니다. 실험실 간 검증 연구에서 WAX SPE와 흑연화 카본 절차에는 별도의 단계가 필요했는데, 시료에 벌크 카본을 수동으로 첨가했기 때문입니다. 많은 분석 실험실에서는 시료 전처리 절차를 간소화하고 자동화를 용이하게 하기 위해 WAX와 카본 흡착제를 단일 SPE 카트리지로 만들었습니다. 이 변경 사항은 분석법 1633의 섹션 1.5에 명시된 대로 분석법의 품질 관리 지표를 충족할 수 있는 경우에 허용됩니다.²

자동화된 SPE에서 성공을 거두기 위한 중요한 측면 중 하나는 해당 분석법의 요구 사항에 맞게 특별히 설계되고 자동화에 쉽게 적용할 수 있는 안정적인 SPE 카트리지를 구현하는 것입니다. PFAS 흡착제용 Agilent PFAS WAX 및 Carbon S는 PFAS 용도에 맞게 제조되었으며, 낮은 PFAS 잔류물과 최대 회수율을 보장하기 위해 로트 테스트를 거쳤습니다.^{3,4} 이러한 흡착제를 PFAS 저 잔류 프리를 사용하여 표준 6mL SPE 카트리지에 사용하면 WAX 추출과 카본 매트릭스 감소가 모두 필요한 자동화 분석법에 이상적인 조건이 갖춰집니다.

이 연구에서는 US EPA 분석법 1633에 명시된 수용성 매트릭스에 대한 품질 관리 요구 사항을 기반으로 자동화된 SPE를 사용하여 3가지 유형의 dual-phase SPE 카트리지를 평가했습니다. 카트리지에는 PFAS용 PFAS WAX 및 Carbon S가 들어 있습니다. 첫 번째 구성에서는 200mg의 PFAS WAX 베드를 50mg의 Carbon S 베드 위에 놓았으며, 흡착제는 프리트로 분리시켰습니다. 두 번째 구성에서는 카트리지 포장 전에 200mg의 PFAS WAX를 50mg의 Carbon S와 혼합시켰습니다. 세 번째 구성에서는 카트리지 포장 전에 PFAS WAX 200mg를 Carbon S 10mg과 혼합시켰습니다. 세 가지 구성 모두 자동화된 SPE를 사용하여 동일한 프로토콜에 따라 평가되었으며, 카본을 수동으로 추가하고 WAX를 별도로 추출하여 얻은 결과와 비교했습니다. 주거용 개인 우물, 폐수 저장 석호의 유출수, 매립지 모니터링 우물의

지하수를 포함한 여러 환경 매트릭스의 검증과 추가적인 평가를 위해 200mg의 PFAS WAX와 10mg의 Carbon S를 함유한 혼합 흡착제를 선택했습니다.

실험

화학물질 및 시약

천연 PFAS는 개별 표준물질 및 혼합 용액으로 구매하였고, 동위원소 표시된 표준물질은 Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada)에서 혼합 용액으로 구입했습니다. 자동화된 SPE 시스템 세척에 사용된 HPLC 등급 메탄올 (MeOH)과 이동상 및 시약 제조에 사용된 LC/MS 등급 MeOH 및 LC/MS 등급 아세트니트릴은 Honeywell(Muskegon, MI, U.S.)에서 구입했습니다. ACS 등급 수산화암모늄은 Millipore Sigma(Burlington, MA, U.S.)에서 구입했습니다. 포름산은 Tokyo Chemical Industry, Co., Ltd.(Chuo-ku, Tokyo, Japan)로부터 구입했습니다. Sigma-Aldrich 아세트산(미량 금속 기준 $\geq 99.99\%$)은 Millipore Sigma(Burlington, MA, U.S.)에서 구입했습니다. 시약수는 ELGA Purelab Chorus 1 정수 시스템(High Wycombe, Buckinghamshire, U.K.)을 사용하여 준비했습니다. Bulk Superclean ENVI-Carb는 Millipore Sigma(Burlington, MA, U.S.)에서 구입하였고 Carbon S는 Agilent Technologies(Santa Clara, CA, U.S.)에서 제공했습니다.

용액 및 표준물질

표준물질과 스파이크 농도에 대한 계산은 시료량 250mL와 최종 추출물 용량 5mL을 기준으로 했으며, 농도 계수는 50배였습니다.

표준물질 제조 및 시료 추출에 필요한 모든 용액은 해당 분석법에 명시된 프로토콜을 따랐습니다. Native 표준물질 용액에는 분석법에 나열된 40가지 표적 분석물이 포함되었습니다: 11Cl-PF3OUdS, 3:3FTCA, 4:2FTS, 5:3FTCA, 6:2FTS, 7:3FTCA, 8:2FTS, 9Cl-PF3ONS, ADONA, HFPO-DA, NtFOSA, NtFOSAA, NtFOSE, NFDHA, NMeFOSA, NMeFOSAA, NMeFOSE, PFBA, PFBS, PFDA, PFDaA, PFDoS, PFDS, PFEESA, PFHpA, PFHpS, PFHxA, PFHxS, PFMBa, PFMPA, PFNA, PFNS, PFOA, PFOS, PFOSA, PFPeA, PFPeS, PFTeDA, PFTrDA 및 PFUnA. 검증 실험을 위해 perfluorobutanesulfonamide(PFBSA), perfluoroethylcyclohexane sulfonate(PFECHS), perfluorohexanesulfonamide(PFHxSA), perfluoropropanoic acid(PFPrA), perfluoropropanesulfonic acid(PFPrS)의 5가지 표적물질이 추가되었습니다. PFAS 표적물질을 포함하는 원액은 100ng/mL의 농도로 준비했습니다. 원액을 희석하여 공칭 농도가 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1,000, 2,000, 5,000, 10,000ng/L인 10개의 검량 농도를 준비했습니다. 염 형태의 표적 분석물의 경우 농도는 산 형태로 보정되었습니다.

표적 정량분석에 사용된 추출 내부 표준물질(EIS)에는 분석법에 나열된 24개의 동위원소 표지 화합물이 포함되었습니다:
500ng/L의 $^{13}\text{C}_9$ -PFNA, $^{13}\text{C}_6$ -PFDA, $^{13}\text{C}_7$ -PFUnA, $^{13}\text{C}_2$ -PFDoA 및 $^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA; 1,000ng/L 공칭 농도의 $^{13}\text{C}_3$ -PFBS, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_8$ -PFOSA, D_3 -NMeFOSA 및 D_5 -NEtFOSA; 2,000ng/L 공칭 농도의 $^{13}\text{C}_2$ -4:2FTS, $^{13}\text{C}_2$ -6:2FTS, $^{13}\text{C}_2$ -8:2FTS, $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA, D_3 -NMeFOSAA 및 D_5 -NEtFOSAA; 4,000ng/L의 $^{13}\text{C}_3$ -HFPO-DA 및 $^{13}\text{C}_4$ -PFBA; 그리고 10,000ng/L의 D_7 -MeFOSE 및 D_9 -EtFOSE. 시료 용액의 EIS 농도는 50배 낮았습니다. 염 형태의 EIS의 경우 농도는 산 형태로 보정되었습니다.

EIS 회수율 및 기기 QC에 사용되는 7개의 비추출 내부 표준물질 (NIS)을 3가지 농도로 시료 농축액 및 표준물질에 추가했습니다: 1,250ng/L의 $^{13}\text{C}_5$ -PFNA 및 $^{13}\text{C}_2$ -PFDA; 2,500ng/L 공칭 농도의 $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA, $^{13}\text{C}_4$ -PFOA, $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS 및 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS; 그리고 5,000ng/L의 $^{13}\text{C}_3$ -PFBA. 염 형태의 NIS의 경우 농도는 산 형태로 보정되었습니다.

이 분석법에 필요한 초기 성능 시연(IDC) 시료와 지속적인 정밀도 및 회수율(OPR) 시료의 경우, 저수준 및 중간 수준 시료 농도는 각각 4 및 40ng/L였습니다. 50배 추출 농도 계수를 적용했을 때 저수준 및 중간 수준 추출 회수율 스파이크에 대한 바이알 내 최종 농도는 각각 200 및 2,000ng/L였습니다. 분석법 검출 한계(MDL) 연구는 0.4ng/L의 스파이크 농도로 수행되었으며, 바이알 내 최종 추출물 농도는 20ng/L였습니다. 정량 한계(LOQ)는 2ng/L로 설정되었으며, 바이알 내 농도 100ng/L에 해당합니다.

장비 및 재료

이 연구에 사용된 애질런트 dual-phase 카트리지는 표 1에 나타내었습니다. 성능 벤치마크로 single-phase Bond Elut PFAS WAX 흡착제 카트리지(애질런트, 부품 번호 5610-2151)를 Carbon S bulk(애질런트, 부품 번호 5610-2095) 또는 Superclean ENVI-Carb(Millipore Sigma, 부품 번호 57210-U)와 함께 사용했습니다.

표 1. 애질런트 dual-phase SPE 카트리지.

설명	애질런트 부품 번호
Agilent Bond Elut layered PFAS WAX(top)/Carbon S, 200/50mg, 6mL	5610-2237(30 pk) 또는 5610-2238(250 pk)
Agilent Bond Elut blended PFAS WAX/Carbon S, 200/50mg, 6mL	5610-2245(30 pk) 또는 5610-2246(250 pk)
Agilent Bond Elut blended PFAS WAX/Carbon S, 200/10mg, 6mL	5610-2243(30 pk) 또는 5610-2244(250 pk)

시료 추출에는 뒤집힌 셰이커 랙(부품 번호 SPE-03, MOD004 포함), 막힘 방지 프릿(부품 번호 CF-06), 고용량 인라인 필터(부품 번호 F-HC-30) 및 막힘 방지 팁(부품 번호 F-T-4)이 있는 PromoChrom 8채널 자동 SPE 추출기를 사용했습니다.

시료 분석에는 Agilent 1290 Infinity II 고속 펌프(G7120A), Agilent 1290 Infinity II 멀티샘플러(G7167B), Agilent 1290 Infinity II 다중 컬럼 온도 조절 장치(G7116B)로 구성된 Agilent 1290 Infinity II LC 시스템을 사용했습니다. Agilent InfinityLab PFC-free HPLC 변환 키트(부품 번호 5004-0006)를 사용하여 LC 시스템을 PFAS 분석에 맞게 수정했습니다. LC 시스템은 Agilent Jet Stream 기술 이온화원을 갖춘 Agilent 6495C QQQ LC/MS에 결합시켰습니다. 데이터 수집에는 Agilent MassHunter Workstation 소프트웨어(버전 10.1)를 사용하였고, 데이터 분석에는 QQQ용 Quantitative Analysis 소프트웨어(버전 12.1)를 사용했습니다. 계측 조건은 자체적으로 개발한 세부적인 다중 파라미터 최적화 실험을 기반으로 결정했습니다. 분석에 사용된 컬럼은 표 2에 나와 있습니다.

표 2. 애질런트 HPLC 컬럼 및 필터.

설명	부품 번호
Agilent ZORBAX Eclipse RR C18, 4.6 × 50mm, 3.5µm(delay column)	959943-902
Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1mm, 1.8µm(guard column)	821725-901
Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 3.0 × 50mm, 1.8µm(analytical column)	959757-302
Agilent InfinityLab Quick Change Inline Filter (placed before the mixer)	5067-1603
Agilent 1290 Infinity II and III Inline Filter (placed between the needle seat and injection valve)	5067-6189

분석법

LC/MS/MS 분석법: LC/MS/MS 분석을 위한 LC 파라미터는 표 3에 나와 있습니다. MS 소스 파라미터는 표 4에 나와 있으며, MS 수집 파라미터는 표 5에 나와 있습니다.

표 3. LC 파라미터.

파라미터	값		
컬럼 온도	30 ± 5°C		
주입량	5µL		
유량	0.600mL/분		
이동상	A) 95:5 물:아세트오니틸에 5mM 아세트산 암모늄 첨가 B) 아세트오니틸		
기울기	시간(분)	%A	%B
	0.00	98.00	2.00
	0.20	98.00	2.00
	4.00	70.00	30.00
	7.00	45.00	55.00
	9.00	25.00	75.00
	10.00	0.00	100.00
	11.00	0.00	100.00
	11.01	98.00	2.00
	14.00	98.00	2.00
사후 시간	1.00분		

표 4. MS 소스 파라미터.

파라미터	설정
극성	네거티브
가스 온도	110°C
가스 유량	11L/분
네블라이저 압력	20psi
Sheath 가스 온도	380°C
캐필러리 전압	2,500V
노즐 전압	0
iFunnel 고압 RF	90V
iFunnel 저압 RF	75V

표 5. MS 수집 파라미터.

파라미터	설정
주기 시간	350ms
총 MRM	77
최대 동시 MRM	18
최소 머무름 시간(Dwell Time)	23.12ms
최대 머무름 시간(Dwell Time)	247.76ms
델타 EMV	-200V

자동화된 SPE 분석법: 자동화된 SPE 절차는 EPA 분석법 1633에 제시된 프로토콜을 엄격히 따릅니다.² 자동화된 SPE에 사용된 용매는 표 6에 나와 있고 추출 방법은 표 7에 나와 있습니다. 자동 추출 후, 용액을 25µL의 아세트산으로 중화하고, NIS가 포함된 새로운 15mL 원심관으로 수동 여과했습니다.

표 6. SPE 용매.

용매 번호	성분
용매 1	이소프로필알코올(IPA)
용매 2	시약수
용매 3	0.3M 포름산 수용액
용매 4	1:1 0.1M 포름산:MeOH
용매 5	1% 메탄올성 수산화암모늄
용매 6	HPLC 등급 MeOH

표 7. SPE 프로토콜.

작업	주입구 1	주입구 2(비율)	유량	용량(mL)
용출 W2	용매 5	-	8	15
용출 W1	용매 3	-	8	5
시료 추가 W1	시료	-	5	295
행균	용매 2	공기(20%)	80	2.5
시료 추가 W1	시료	-	5	5
행균	용매 2	공기(20%)	80	5
시료 추가 W1	시료	-	5	5
행균	용매 2	공기(20%)	80	5
시료 추가 W1	시료	-	5	5
진탕	-	시간 기반	-	30 s
행균	용매 4	공기(20%)	80	1.3
시료 추가 W1	시료	-	5	3
행균	용매 4	공기(20%)	80	5
시료 추가 W2	시료	-	5	5
진탕	-	시간 기반	-	30 s
에어 퍼지 W2	공기	-	5	3
시료 추가 W2	시료	-	5	5
N2 송풍	-	시간 기반	-	15 s
행균	용매 5	공기(20%)	80	1.5
수집 1	시료	-	1	3
행균	용매 5	공기(20%)	80	5
수집 1	시료	-	1	5
진탕	-	시간 기반	-	15 s
수집 1	시료	-	1	5

* W1과 W2는 각각 수용성 및 유기성 폐기물 흐름입니다.

정량: LC/MS/MS를 이용한 정량 분석은 추출 전에 시료에 동위원소 표지 화합물을 첨가하여 동위원소 희석이나 내부 표준물질 추출을 기반으로 하는 EPA 분석법 1633에 설명된 절차를 따랐습니다. 요약하자면, 표적 분석물에 대한 상대적 감응 검량선은 적절한 EIS를 기준으로 하여, 7:3FTCA 및 PFUnA를 제외한 모든 분석물에 대해 선형 가중치(1/x) 최소 제곱 회귀 분석(원점 제외)을 사용하여 생성하였습니다. 7:3FTCA 및 PFUnA의 경우는 2차 모델을 적용하였습니다. 모든 분석물은 10개의 검량 수준을 사용하였으며, 7:3FTCA 및 8:2FTS의 경우 첫 번째 검량 수준은 제외하였습니다. 적합도는 감응 곡선의 백분율 상대 표준 오차(% RSE)로 결정했으며, 허용 기준은 $\leq 20\%$ 였습니다. 최소 신호대 잡음비(S/N)는 정성 이온(qualifier ion)이 있는 표적물질의 경우 ≥ 3 , 정성 이온이 없는 표적물질의 경우 ≥ 10 이 요구되었습니다. 정확도 한계와 정성 이온 비율이 $\pm 30\%$ 이내인 저수준 및 중간 수준 표준물질을 사용하여 검량을 검증했습니다. NIS에 상대적인 EIS 정량에는 RSE 한계가 $\leq 20\%$ 인 단일 지점 상대 감응 계수가 사용되었습니다. 검량 후 시료의 EIS 회수율은 EPA 분석법 1633의 표 6에 나열된 정확도 한계 내에 있어야 합니다. NIS 회수율 한계는 검량 세트에서 NIS의 평균 감응을 기준으로 50-200%여야 합니다.

결과 및 토의

프로토콜 및 SPE 구성 비교

250mL의 시약수에서 중간 수준(40ng/L)의 스파이크에 대한 회수율을, 표 8에 나열된 5가지 다른 추출 프로토콜에 따른 7회 반복분석 결과와 비교하여 초기 평가를 수행했습니다. 표적물질에는 분석법 1633에 명시된 40가지 PFAS와 더불어 PFECHS가 추가로 포함되었습니다. 프로토콜 1은 10mg의 벌크형(loose) ENVI-Carb를 사용한 EPA 분석법을 따르므로 대조군으로 설정되었습니다. 프로토콜 2에서는 ENVI-Carb를 벌크형(loose) Carbon S로 대체하였습니다. 프로토콜 3, 4, 5는 단일 단계 추출에서 dual-phase 혼합 및 적층형 카트리지를 사용했습니다.

표 8. 추출 프로토콜.

프로토콜	설명
1	2단계 추출, single-phase 200mg Bond Elut PFAS WAX 및 10mg 벌크형(loose) ENVI-Carb
2	2단계 추출, single-phase 200mg Bond Elut PFAS WAX 및 10mg 벌크형(loose) Carbon S
3	1단계 추출, dual-phase blended 200mg Bond Elut PFAS WAX 및 10mg Carbon S
4	1단계 추출, dual-phase blended 200mg Bond Elut PFAS WAX 및 50mg Carbon S
5	1단계 추출, dual-phase layered 200mg Bond Elut PFAS WAX(위) 및 50mg Carbon S(아래)

그림 1은 테스트한 5개 프로토콜에 대해 7회 반복 측정된 표적물질의 평균 회수율을 비교한 것입니다. 참고로, 그림 1의 점선은 분석법 1633의 표 5에 나열된 초기 정밀도 및 회수율 입증(IPR)에 필요한 허용 한계의 상한과 하한입니다. 그림 2는 각 표적물질에 대한 백분율 상대 표준 편차(RSD)를 보여주며, 점선은 IPR에 필요한 정밀도 한계를 나타냅니다(표 5). 각 프로토콜은 표적물질 회수율과 정밀도에 대한 분석법 요구 사항에 부합하는 결과를 제공했습니다.

각 프로토콜에 대한 데이터 분포를 추가로 조사했습니다. 그림 3은 데이터 세트당 287개 데이터 포인트(41개 표적물질을 7회 반복분석)로 구성된 각 프로토콜에 대한 박스 플롯을 보여줍니다. 테스트한 모든 프로토콜은 매우 유사한 결과를 보여주었습니다. 프로토콜 3과 4는 전반적으로 가장 높은 평균 및 중앙값 회수율 값을 보였으며 내부 사분위수 범위(IQR)도 유사했습니다. 프로토콜 3의 경우 평균과 중앙값은 각각 106.5%와 108.0%였고, IQR은 11.6%였습니다. 프로토콜 4의 경우 평균과 중앙값은 각각 107.2%와 108.3%였고, IQR은 11.0%였습니다. 그러나 프로토콜 3은 프로토콜 4에 비해 이상치가 적었습니다(8개 대 12개). 이러한 이유와 더불어 분석법에 10mg의 카본이 명시되어 있다는 사실에 근거하여, EPA 분석법 1633 전체 검증을 위해 Bond Elut blended 200mg PFAS WAX/10mg Carbon S 카트리지를 선택했습니다.

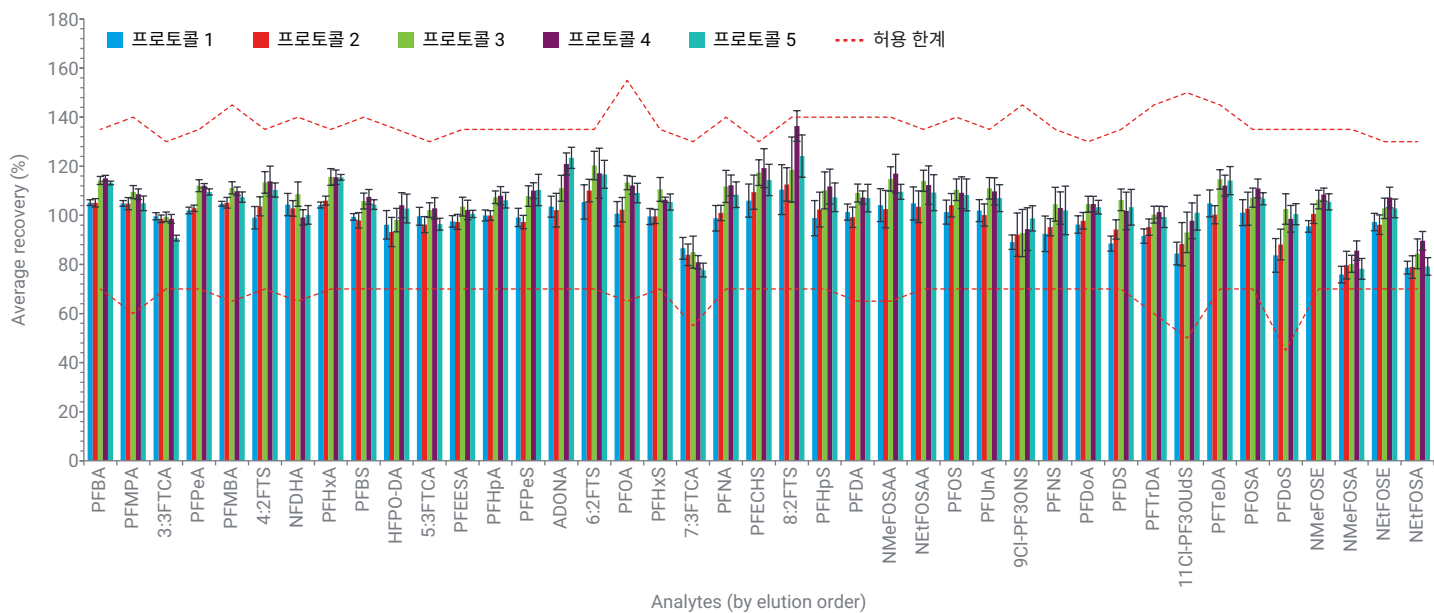


그림 1. PFAS 표적물질의 평균 회수율과 IPR 허용 한계 상한 및 하한. 오차 막대는 분석물질 7회 측정에 대한 95% 신뢰 구간을 나타냅니다(프로토콜 세부 정보는 표 8 참조).

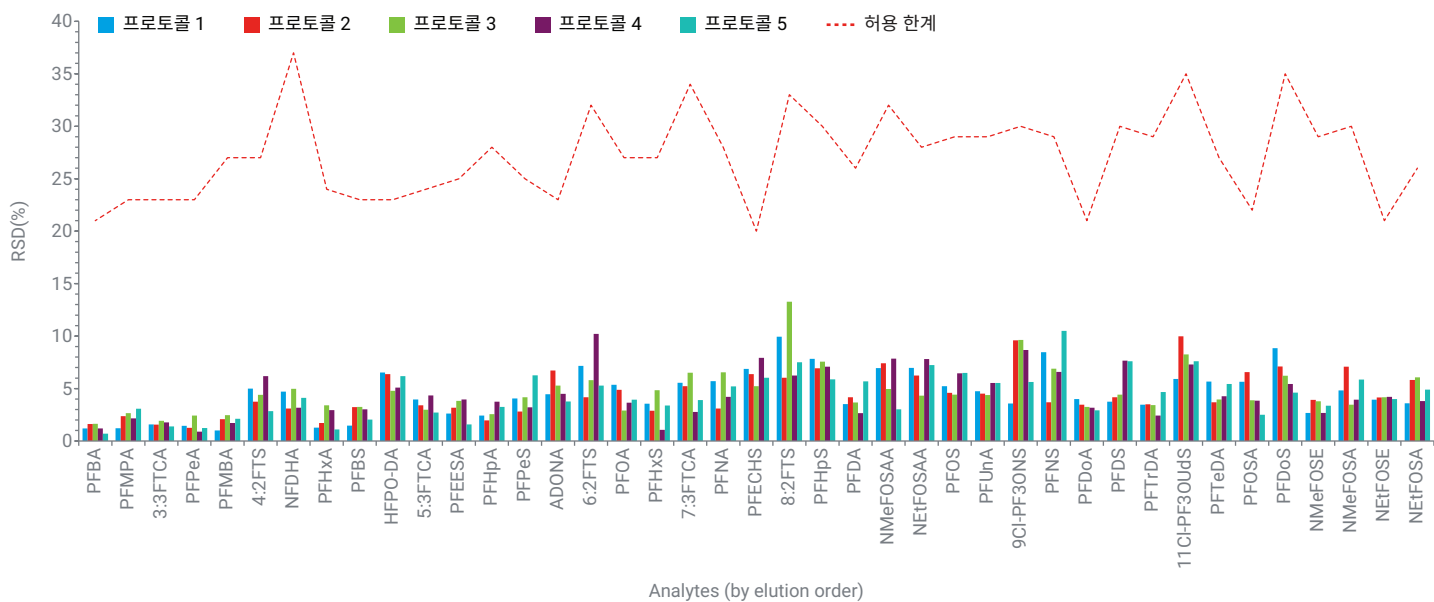


그림 2. PFAS 표적물질 회수율 정밀도와 IPR 허용 한계(프로토콜 세부 정보는 표 8 참조).

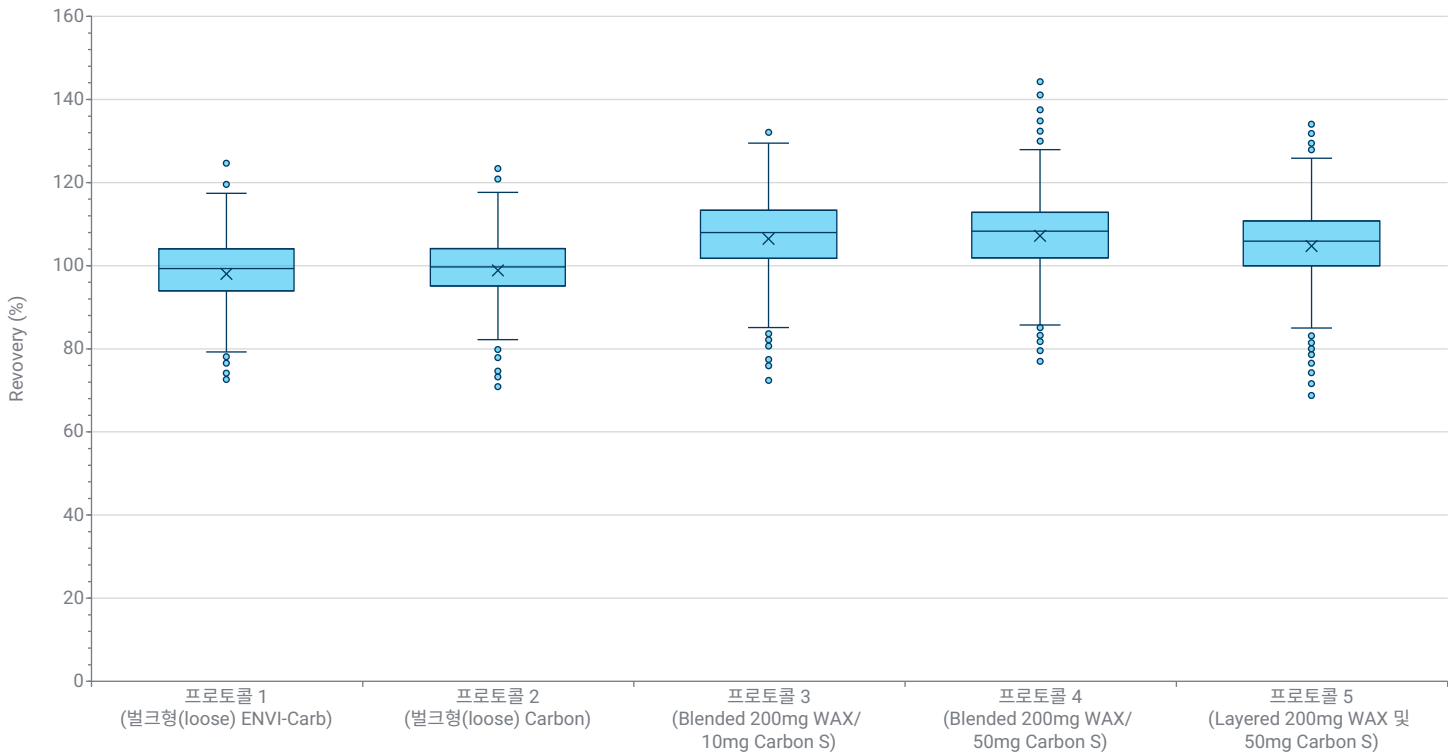


그림 3. 프로토콜 1-5에 대한 박스 플롯.

초기 성능 입증

초기 정밀도 및 회수율(IPR): 완전한 분석법 검증을 위해, EPA 분석법 1633의 섹션 9.2에 명시된 요구 사항에 따라 Bond Elut blended 200mg PFAS WAX/10mg Carbon S 카트리지를 사용하여 IPR을 수행했습니다. 250mL의 시약수에 45종의 PFAS 표적물질을 중간 농도(40ng/L)로 첨가한 시료 4개를 반복 분석하여 회수율의 정밀도와 정확도를 측정했습니다. 그림 4는 시약수 첨가 시료의 정밀도 및 정확도를 분석법 1633의 표 5에 기재된 40종의 수성 매질 내 표적물질 허용 한계와 함께 보여줍니다. 분석법 1633에 포함되지 않은 5가지 추가 표적에 대해서는 회수율 한계가 60-140%로 설정되었고 RSD 한계는 20%로 설정되었습니다. 모든 회수율 한계는 허용 범위 내에 있습니다.

추출된 내부 표준물질(EIS) 및 추출되지 않은 내부 표준물질(NIS) 회수율: EIS와 NIS 회수율 정확도는 동일한 4개의 중간 수준 IPR 추출에서 계산되어 그림 5에 표시되어 있으며, 이와 더불어 그 허용 한계는 EPA 분석법 1633의 표 6에 나열되어 있습니다. EIS와 NIS에는 평균 회수율이나 정밀도 한계가 없습니다. 각 시료에 대한 각 EIS와 NIS의 회수율은 허용 한계 내에 있어야 합니다. 모든 EIS와 NIS의 회수율은 요구되는 한계 내에 있었습니다.

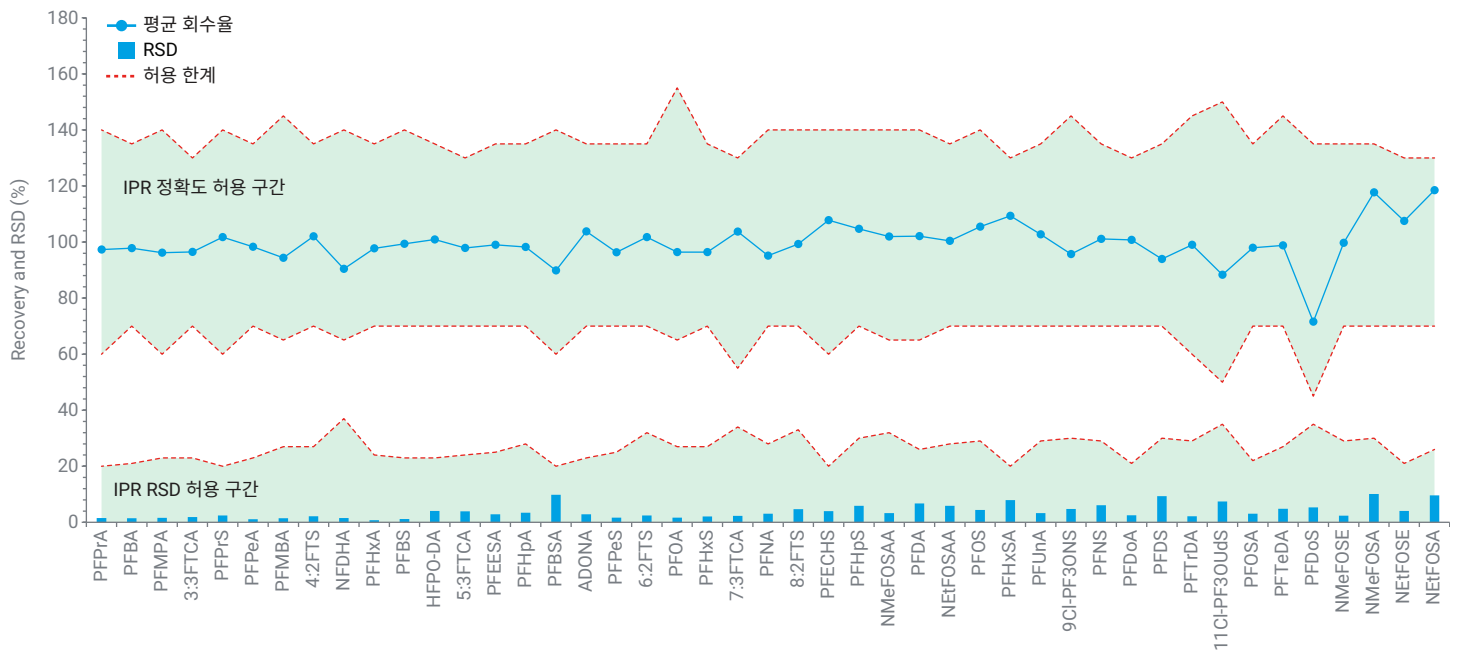


그림 4. 평균 회수율과 RSD에 대한 IPR 결과이며, 정확도 한계와 정밀도 허용 한계는 녹색 음영으로 표시되어 있습니다.

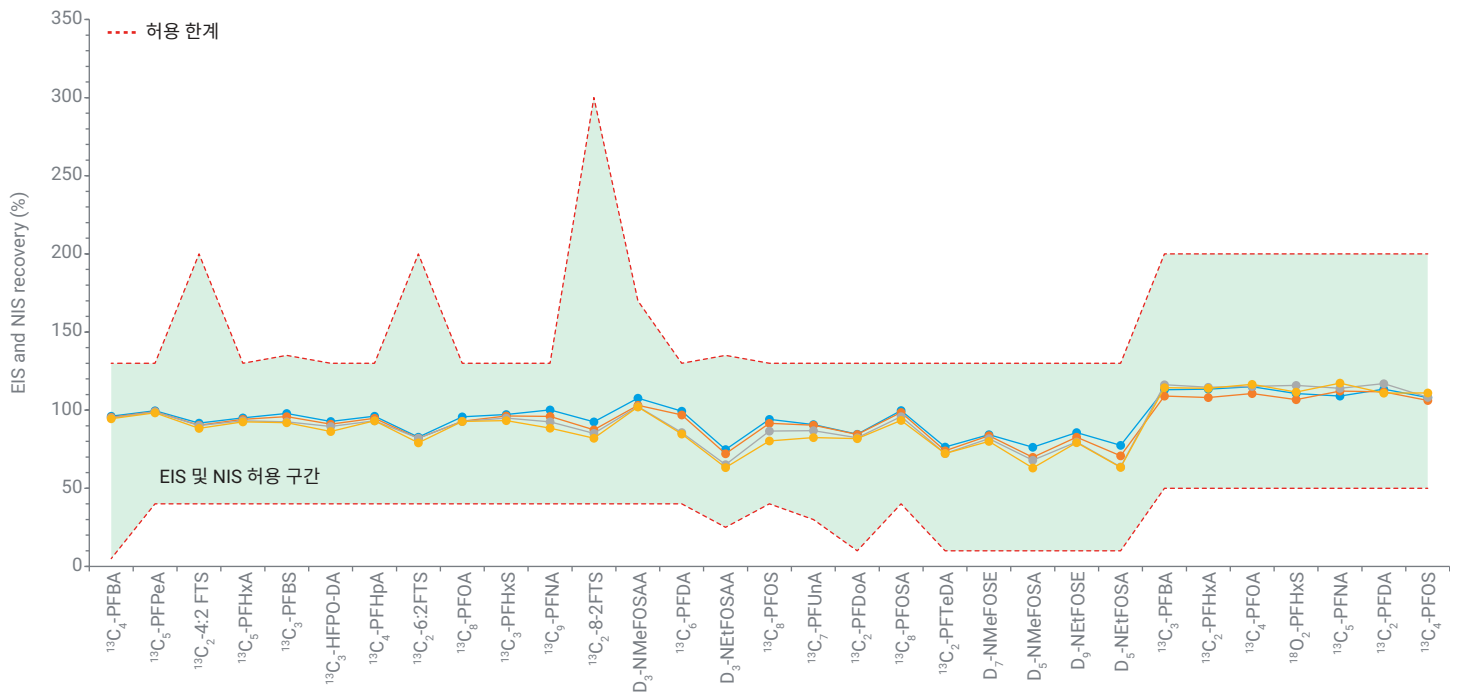


그림 5. 4회 반복 IPR 추출에 대한 EIS와 NIS 회수율 오버레이. 빨간색 점선은 EIS와 NIS의 허용 한계 상한 및 하한을 나타냅니다.

분석법 검출 한계(MDL): EPA 분석법 1633의 요구에 따라 실험실은 여러 날에 걸쳐 수행한 7개의 저농도 첨가와 바탕 측정을 기반으로 40 CFR Part 136 부록 B⁶의 절차에 따라 분석법 검출 한계(MDL)를 설정해야 합니다. MDL은 첨가 시료 또는 바탕 측정값의 표준 편차에 3.143을 곱하여 계산했는데, 이는 99% 신뢰 수준에서 7개 측정값에 대한 스튜던트 t 분포 임계값입니다. 표 9는 45종의 표적 PFAS에 대해 계산된 MDL입니다. 42종의 표적물질에 대해 반복 스파이크 회수율을 기반으로 MDL을 계산했습니다. PFBA, PFHxS, PFPrA의 세 가지 표적물질에 대해 수행된 반복 바탕 측정을 기반으로 MDL을 계산했습니다. 비교를 위해 표 9에는 수용성 매트릭스에 대한 분석법 1633에 따른 실험실 간 검증 연구를 기반으로 취합한 MDL이 나열되어 있습니다.

분석법 바탕 시료: IDC는 시료 배치당 최소 하나의 분석법 바탕 시료를 분석하고 보고하도록 요구합니다. 분석법 바탕 시료에 대한 요구 사항은 복잡하며 특정 분석에 따라 달라집니다. PFAS 표적물질이 LOQ를 초과하는 것으로 검출되거나, 규제 한계의 1/3 농도 또는 시료 배치에 있는 시료 농도의 1/10보다 높은 농도 (둘 중 더 높은 쪽)로 검출되는 경우 시정 조치를 취해야 합니다. 이러한 측정 기준은 구현하기에 실용적이지 않을 수 있으므로 국방부와 에너지부의 품질 시스템 매뉴얼에 따라 < 1/2 LOQ의 더 엄격한 기준이 채택되었습니다.⁵ 그림 6은 바탕 한계를 < 1/2 LOQ 또는 1ng/L로 설정한 분석법 바탕 분석의 결과를 보여줍니다. 모든 PFAS 표적물질은 이러한 기준을 통과합니다.

표 9. 분석법 검출 한계(MDL).

분석 물질	Bond Elut Mixed Bed SPE(ng/L)	EPA 1633 Aq. MDL (ng/L)	분석 물질	Bond Elut Mixed Bed SPE(ng/L)	EPA 1633 Aq. MDL (ng/L)	분석 물질	Bond Elut Mixed Bed SPE(ng/L)	EPA 1633 Aq. MDL (ng/L)	분석 물질	Bond Elut Mixed Bed SPE(ng/L)	EPA 1633 Aq. MDL (ng/L)
PFBA	0.10	0.79	PFHpA	0.09	0.37	NEtFOSAA	0.22	0.59	NMeFOSE	0.21	3.81
PFMPA	0.05	1.46	ADONA	0.10	0.50	PFOS	0.19	0.63	NMeFOSA	0.28	0.43
3:3FTCA	0.19	2.47	PFPeS	0.20	0.50	PFUnA	0.06	0.45	NEtFOSE	0.26	4.84
PFPeA	0.08	0.54	6:2FTS	0.11	2.45	9Cl-PF3ONS	0.14	1.38	NEtFOSA	0.31	0.45
PFMBA	0.06	1.41	PFOA	0.19	0.54	PFNS	0.10	0.47	PFPrA	0.09	--
4:2FTS	0.10	1.69	PFHxS	0.22	0.54	PFDaA	0.06	0.4	PFPrS	0.06	--
NFDHA	0.15	0.75	7:3FTCA	0.26	8.71	PFDS	0.12	0.6	PFBSA	0.13	--
PFHxA	0.07	0.46	PFNA	0.12	0.45	PFTTrDA	0.14	0.46	PFECHS	0.09	--
PFBS	0.07	0.37	8:2FTS	0.38	2.50	11Cl-PF3OUds	0.12	1.67	PFHxSA	0.10	--
HFPO-DA	0.22	0.51	PFHpS	0.16	0.50	PFOSA	0.11	0.32			
5:3FTCA	0.16	9.59	NMeFOSAA	0.16	0.68	PFTeDA	0.14	0.49			
PFEESA	0.04	1.17	PFDA	0.12	0.52	PFDoS	0.22	0.6			

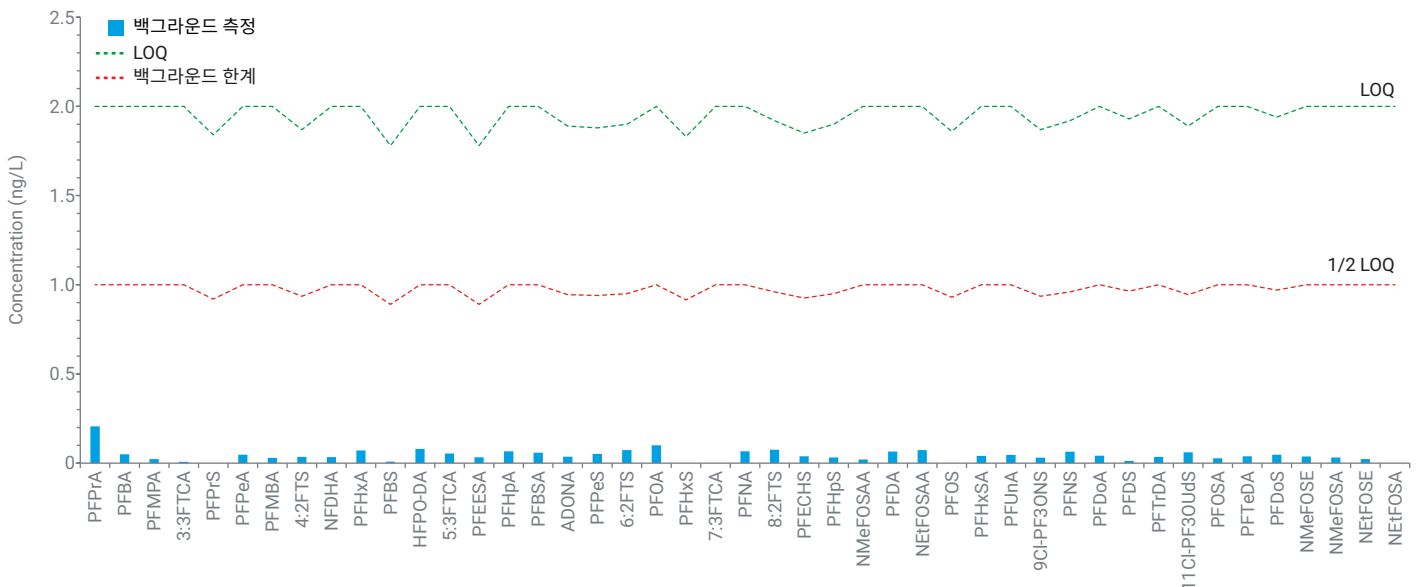


그림 6. 백그라운드 측정, LOQ 및 백그라운드 한계를 포함한 분석법 바탕 분석.

시료 분석

분석법의 성능을 입증하기 위해 다양한 수용성 매트릭스 시료에 대한 PFAS 분석을 수행했습니다. 처음 두 가지는 서로 다른 지역에 있는 주거용 개인 우물에서 채취한 지하수 시료이고, 세 번째는 폐수 저장 석호에서 채취한 유출수 시료이며, 네 번째 시료는 매립지 모니터링 우물에서 채취한 시료입니다. 표 10에 긍정적인 결과가 나와 있습니다. 표에 나열되지 않은 다른 모든 분석물은 LOQ 이하였습니다(PFPrA는 매트릭스 스파이크 회수율이 낮아 보고되지 않았음).

표 10. 매트릭스 시료 내 PFAS 분석물의 농도.

화합물	지하수 시료 1 (ng/L)	지하수 시료 2 (ng/L)	매립지 모니터링 우물 (ng/L)	폐수 저장 석호 (ng/L)
PFBA	3.88	2.41	35.66	4.13
3:3FTCA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
PFPeA	< LOQ	< LOQ	8.28	4.01
PFHxA	2.09	< LOQ	8.55	7.20
PFBS	4.95	< LOQ	3.41	2.42
PFOA	2.78	< LOQ	2.67	3.07
PFHxS	3.17	2.45	< LOQ	< LOQ
PFDA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
PFOS	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2.61
PFUnA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

DOD/DOE QSM에서 요구하는 대로, 두 개의 주거용 시료를 중간 농도(40ng/L)로 첨가하여 매트릭스 스파이크(MS)와 매트릭스 스파이크 중복 시료(MSD)를 준비했습니다.⁵ MS/MSD 시료를 이용해 매트릭스에서 분석법 성능을 추가로 검증할 수 있습니다. 그림 7은 MS와 MSD 시료의 결과를 보여줍니다. 두 시료의 회수율 정확도와 상대 백분율 편차(RPD)에 대한 허용 구간이 그림 7에 포함되어 있습니다. 모든 표적 회수율은 정확도와 정밀도 한계 내에 있었습니다(PFPrA는 매트릭스 스파이크 회수율이 낮아 보고되지 않았음).

EPA 분석법 1633에서 요구하는 대로, 분석한 모든 시료에 대해 EIS 및 NIS 회수율을 검증해야 합니다. 그림 8은 필드 블랭크(FB)와 트립 블랭크(TB)를 포함하여 분석된 매트릭스 시료에 대한 EIS 및 NIS 회수율을 보여줍니다. 점선은 수용성 매트릭스에 대한 EIS 및 NIS 허용 한계를 나타냅니다. 모든 EIS와 NIS에 대해 회수율은 허용 한계 내에 있습니다.

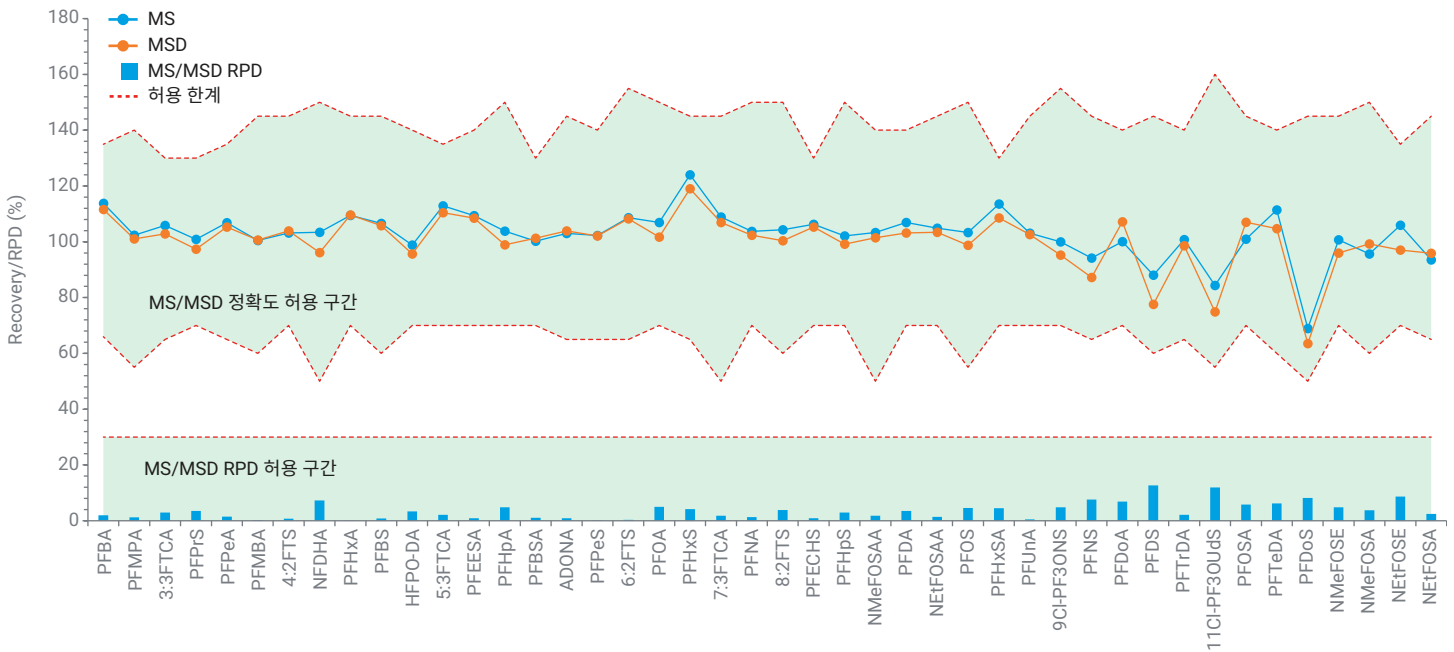


그림 7. 두 개의 주거용 지하수 시료로부터 준비된 MS와 MSD.

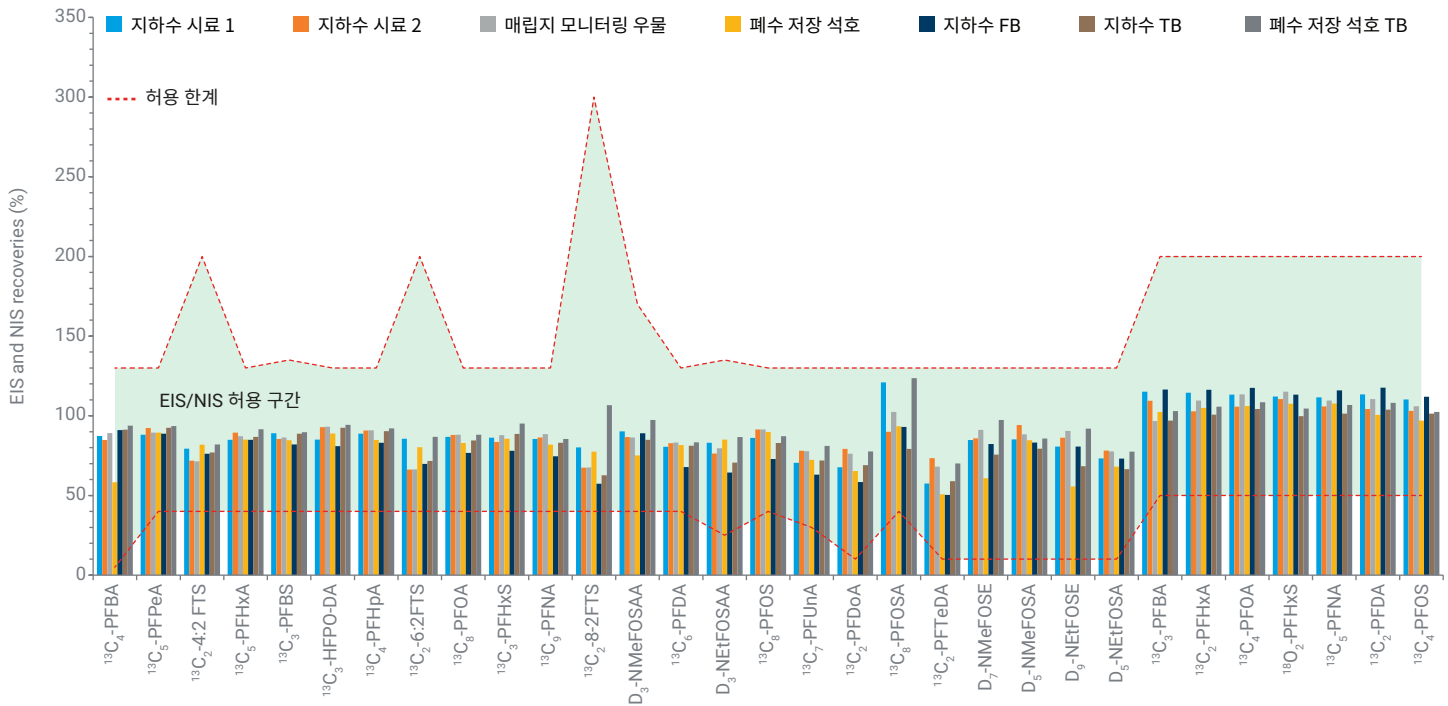


그림 8. EIS 및 NIS 회수율.

결론

환경 매트릭스에서 PFAS 분석을 위해 자동 고체상 추출(SPE)을 도입하면 실험실 효율성이 크게 향상되고 인적 오류 가능성이 줄어듭니다. 5가지 추출 프로토콜을 평가한 결과, PFAS WAX 200mg과 Carbon S 10mg을 혼합한 흡착제가 회수율, 매트릭스 간섭 감소, 이상치 감소 측면에서 가장 우수한 성능을 제공하는 것으로 나타났습니다. 이 구성은 다양한 환경 시료에 성공적으로 적용되어 높은 활용성과 신뢰성을 입증했습니다. 이러한 연구 결과는 최적화된 흡착 카트리지를 사용한 자동화된 SPE가 PFAS 분석을 위한 견고한 분석법으로 사용될 수 있음을 뒷받침하며, 이는 미국 EPA 분석법 1633의 품질 관리 지표와도 일치합니다. 향후 연구에서는 자동화된 SPE 기술을 더욱 개선하고 다른 환경 매트릭스에 대한 응용을 탐구하는 데 중점을 두어야 합니다.

감사의 글

저자는 이 연구에 귀중한 지원과 중요한 기여를 해준 EGLE(Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy) 연구소의 Alyssa Arnold와 James Austin Alexander에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

참고 자료

1. Raynie, D. E. Trends in Sample Preparation, Part 1: Current State of the Field. *LCGC Europe* **2023**, 36(09), 369–374. <https://www.chromatographyonline.com/view/trends-sample-preparation-part-1-current-state-field>.
2. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1633A: Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS; EPA 820-R-24-007; Office of Water, Engineering and Analysis Division: Washington, DC, December **2024**. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-12/method-1633a-december-5-2024-508-compliant.pdf>.
3. Giardina, M. Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Using Agilent Bond Elut PFAS WAX SPE and LC/MS/MS. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행물 번호 **5994-4960EN**, **2023**.
4. Giardina, M. Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Soils Using Carbon S SPE by LC/MS/MS. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행물 번호 **5994-4770EN**, **2022**.
5. Department of Defense; Department of Energy. Quality Systems Manual for Environmental Laboratories; Version 6; Department of Defense: Washington, DC, **2023**. <https://www.denix.osd.mil/edqw/denix-files/sites/43/2024/01/QSM-Version-6.0-FINAL-Dec-13-2023.pdf>.
6. U.S. Environmental Protection Agency. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit—Revision 2; Appendix B to Part 136, Title 40 Code of Federal Regulations; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, **2025**. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-D/part-136>.

www.agilent.com

DE-006588

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 8월 29일, 한국에서 인쇄
5994-8289KO

한국에질런트테크놀로지스㈜
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com