

# Agilent 6470 QQQ LC/MS 시스템을 사용한 물 중 기존 및 신종 Perfluoroalkyl/Polyfluoroalkyl substances(PFAS)에 대한 표적 정량

## 저자

Lee Sun New,  
Matthew Giardina,  
Tarun Anumol,  
Farah Mavandadi, Chee Sian  
Gan  
Agilent Technologies, Inc.

## 개요

먹는 물에 포함된 Perfluoroalkyl/Polyfluoroalkyl substances(PFAS)는 이 물질의 광범위한 사용으로 인해 점차 전 세계적인 우려의 대상이 되고 있습니다.<sup>1</sup> 따라서 물 시료 중 여러 PFAS를 스크리닝 및 정량할 수 있는 정확하고 신뢰성 있는 분석법이 매우 중요합니다. 물 속의 100종이 넘는 기본 및 동위원소 표지 PFAS를 분석하기 위해, 실험실의 일반적인 분석 간소화 및 가속화를 목표로 하는 고체상 추출 및 LC/MS/MS를 사용한 종합 워크플로가 개발되었습니다. PFC-Free HPLC 전환 키트를 설치한 Agilent 1290 Infinity II LC 시스템에서 화합물을 분리하였으며, Agilent 6470 QQQ LC/MS로 분석하였습니다. 분석 물질의 MRM transition 및 최적화된 MS 파라미터는 수집 방법 수립을 위한 LC/TQ용 Agilent PFAS MRM 데이터베이스에서 빠르고 쉽게 내보내졌습니다. 또한 물 매트릭스의 분석 물질 추출을 위해, 애질런트 약음이온 교환기 카트리지를 이용한 고체상 추출(SPE) 프로토콜이 개발되었습니다. 분석법 검출 한계는 초순수 시료를 사용해 측정되었으며, 60가지 PFAS에서 0.14~14ng/L의 범위를 나타냈습니다. 먹는 물 중의 60가지 분석 물질에 대해 시료군 간 정밀성 및 회수율은 각각 2.2~16.7% RSD, 76~119%로 허용 한계 내에 있습니다. 지표수 중 60가지 PFAS의 시료군 간 정밀성은 1.6~19.9% RSD, 회수율은 72~120%로 나타났습니다. 이를 통해 해당 분석법이 일반 분석에는 물론, 이 두 물 매트릭스 내 PFAS 테스트 범위를 확장할 수 있는 보다 포괄적인 분석에도 사용될 수 있음을 확인하였습니다.

이 응용 자료에서 설명하는 분석법은 전자 eMethod로도 이용 가능합니다. *LC/TQ를 이용한 먹는 물 및 지표수 내 PFAS 분석(G5285AA)*. 이 eMethod는 전체적인 단계별 워크플로 안내를 포함하고 있으며, 수집 및 정량 분석에 바로 사용할 수 있습니다. 또한 여기에는 새로운 PFAS 분석 워크플로 실행을 용이하게하기 위한 자세한 주문 정보도 포함되어 있습니다.

## 서론

Perfluoroalkyl/Polyfluoroalkyl substances (PFAS)는 독특하고 유용한 화학적 특성으로 인해 소비재와 산업 공정에서 널리 사용되는 합성 화학물질 그룹입니다. 기존 PFAS는 높은 사용도, 환경에서의 지속성, 생물농축이 일어나는 특성으로 인해 환경에 널리 존재하고 있으며, 신규 플루오르 포함 화학 물질 또한 환경에서 자주 발견되고 있습니다.<sup>1</sup> PFAS와 관련된 환경 및 보건 문제가 점차 불거짐에 따라 이들 물질에 대한 대중적 관심이 높아지고 있으며, 환경 단체들은 먹는 물과 급수에서 이 오염물을 제거할 것을 요구하고 있습니다.<sup>2</sup> 현재 먹는 물에 대한 USA EPA Methods 537.1 및 533, USA EPA Method 8327, ASTM 7979, 비식용수용 ISO 분석법 등의 여러 표준 분석법이 존재하고 있습니다. 일반적으로 이 표준 분석법은 최대 30가지의 화합물 분석을 요구하고 있으나, 여러 지역과 국가에서 규제가 빠른 속도로 변화하고 있는 것을 볼 때 더 많은 표적 분석물질을 요구하는 제도가 도입되는 것은 시간 문제일 것으로 보입니다. 이로 인해 실험실은 최신 PFAS 분석의 요건을 충족시키는 데 어려움을 겪을 수 있으며, 잦은 분석법 프로토콜 업데이트를 필요로 하게 됩니다.

QQQ LC/MS(LC/MS/MS)는 높은 감도와 특이성으로 PFAS 분석 및 정량에 가장 널리 사용되는 기술입니다. SPE는 물 매트릭스의 PFAS 추출에 가장 일반적으로 쓰이는 시료 정제 방법으로, US EPA 먹는 물 분석법 및 ISO 21675를 포함한 여러 표준 분석법에 사용되었습니다. 이 응용 자료에서는 Agilent 1290 Infinity II LC 및 연결된 6470 QQQ LC/MS를 사용해 먹는 물 내 100종이 넘는 기본 및 동위원소 표지 PFAS에 대한 정확하고 신뢰성 있는 포괄적 분석법을

개발하였습니다. 분석법 개발 요건을 줄이고 적용을 간소화하기 위해 eMethod에는 시료 추출, 크로마토그래피 분리, 전자 분석법이 포함된 MS 검출에 대한 종합적 안내와 함께 표적 정량 및 데이터 처리에 관한 세부 사항도 담겨 있습니다.

## 실험

### 시약 및 표준물질

기본 및 동위원소 표지 PFAS 분석 표준물질은 Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, 캐나다)와 Toronto Research Chemicals(Toronto, ON, 캐나다)에서 개별 원액, 용액 혼합물, 분말 표준물질 등의 형태로 구입하였습니다. LC/MS 등급 메탄올, 아세트산암모늄(LC/MS 등급), 빙초산, 수산화 암모늄(28% 암모니아의 물, ≥99.99%)은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, 미국)에서 구입하였습니다. 2-Propanol은 Merck KGaA(Darmstadt, 독일)에서 구입하였습니다. 초순수는 Milli-Q 정수 시스템에서 생성하였습니다.

### 검량 표준물질

기본 PFAS의 원액과 용액 혼합물을 혼합해 PFAS당 250~2,500ng/mL의 농도의 검량 혼합물을 메탄올로 준비했습니다. 주로 동위원소 표지 PFAS로 구성된 대용 혼합물은 원액 및 용액 혼합물을 메탄올에서 섞어 250~2,000ng/mL의 농도가 되도록 하였습니다. 500 또는 1,500ng/mL의 3가지 동위원소 표지 PFAS로 구성된 동위원소 성능 표준물질 혼합물은 1mM 수산화 암모늄을 포함한 메탄올에서 준비했습니다.

검량 혼합물은 80/20 메탄올/물로 희석하여 PFPAs, MeFBSA, MeFOSE, EtFOSE에 대해 0.04~100ng/mL, n:2 FTCAs에 대해 0.1~250ng/mL, 다른 모든 PFAS에

대해서는 0.01~25ng/mL 농도의 검량 표준물질을 준비했습니다. 각 검량 표준물질에서 <sup>2</sup>H<sub>7</sub>-MeFOSE, <sup>2</sup>H<sub>9</sub>-EtFOSE, Cl-PFOPA가 20ng/mL, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-n:2 FTCAs가 40ng/mL, 다른 모든 표지 PFAS는 5ng/mL의 최종 농도가 되도록 대용 혼합물의 일정량을 첨가하였습니다. 각 검량 표준물질에서 각 표지 PFAS의 최종 농도는 5 또는 15ng/mL가 되도록 동위원소 성능 표준물질 혼합물의 일정량을 첨가하였습니다.

PFASs, DONA, diPAPs, PFESAs, FTASs, PFPiAs, diSAmPAP와 같은 일부 표준물질은 염 형태로 구입하였습니다. 따라서 이들 분석 물질의 농도는 유리산 (음이온)으로 보고되었습니다.

### 분석법 검출 한계

분석법 검출 한계(MDL)는 40 CFR Part 136 Appendix Revision 2<sup>3</sup>에 서술된 절차에 따라 계산했습니다. 간단히 말해, 1~25ng/L의 기본 PFAS가 포함된 PFAS 첨가 혼합물 용액을 첨가한 250mL의 초순수의 7번 반복 분석을 수행했습니다. 이 시료에는 대용 혼합물이 첨가되었고, 이들은 다음 섹션에서 설명하는 SPE 프로토콜을 이용해 추출된 후, 3일(비연속) 동안 분석되었습니다. MDL은 아래의 공식을 사용해 계산하였습니다.<sup>3</sup>

$$MDL = s \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$$

여기에서

s = 첨가 시료 분석 반복의 표준 편차

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$  = Student's t value, 99% 신뢰도, n-1의 자유도

n = 반복 횟수

## 시료 전처리

물 시료 250mL를 각각 폴리프로필렌 용기에 수집하였으며, 2.5mL의 빙초산을 첨가해 시료의 pH를 약 3 정도로 조절하였습니다. 그런 다음, 시료에 20, 80, 160ng/L 농도의 대용 혼합물을 첨가하여 최종 추출물의 예상 농도가 5, 20, 40ng/mL가 되도록 하였습니다. 매트릭스 첨가 용액 제조를 위해 EPA Method 533<sup>4</sup>에 사용된 분석법으로 기본 PFAS 첨가 혼합물 용액을 2가지 농도로 첨가하였습니다. 낮은 첨가 농도는 5~50ng/L, 높은 첨가 농도는 20~200ng/L였습니다. 첨가되지 않은 매트릭스 시료(매트릭스 블랭크)는 PFAS 첨가 혼합물 용액을 미첨가 상태로 준비하였습니다. SPE는 Agilent SampliQ Weak Anion Exchange(WAX), 6mL, 150mg 카트리지를(제품 번호 5982-3667)를 사용해 수행했으며, 컨디션은 0.1%

암모니아의 메탄올 4mL, 메탄올 4mL, 물 4mL, 1% 아세트산의 물 3mL를 사용해 진행했습니다. 물 시료는 대략 2~3mL/분의 진공 조건 하에서 카트리지에 로드했습니다. 카트리지는 25mL 아세테이트 완충제 (pH 4), 그 후에는 4mL의 물로 세척하였으며, 10분간 고진공 상태에서 건조하였습니다. 분석 물질은 4mL의 메탄올, 그 후에는 0.1% 암모니아의 메탄올 4mL를 사용해 용리되었습니다. 용리액은 30~35°C의 수조에서 적절한 수준의 질소 가스를 이용해 0.5mL로 농축했습니다. 동위원소 표준물질 혼합물은 농축된 추출물에 첨가되었으며, 그 부피는 메탄올과 물이 80/20의 비율이 되도록 메탄올 및 물을 첨가해 1mL로 조절하였습니다. 결과적으로 시료는 250배 농축되었습니다. 시료 전처리 절차는 그림 1에 요약되어 있습니다.

## 기기

크로마토그래피 분리는 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1 × 100mm, 1.8µm 컬럼(제품 번호 959758-902)이 설치된 다음 구성의 Agilent 1290 Infinity II UHPLC 시스템을 이용해 수행하였습니다.

- Agilent 1290 Infinity II 고속 펌프 (G7120A)
- Agilent 1290 Infinity II Multisampler, 다중 세척 옵션(G7167B)
- Agilent 1290 Infinity II 다중 컬럼 온도 조절 장치(G7116B)

5mM 아세트산 암모늄 수용액(이동상 A)과 메탄올(이동상 B)을 이용해 총 약 18분의 시간 동안(주입 간) 0.4mL/분으로 12분의 기울기 용리를 수행했습니다. 백그라운드 PFAS 오염을 최소화하기 위해 UHPLC

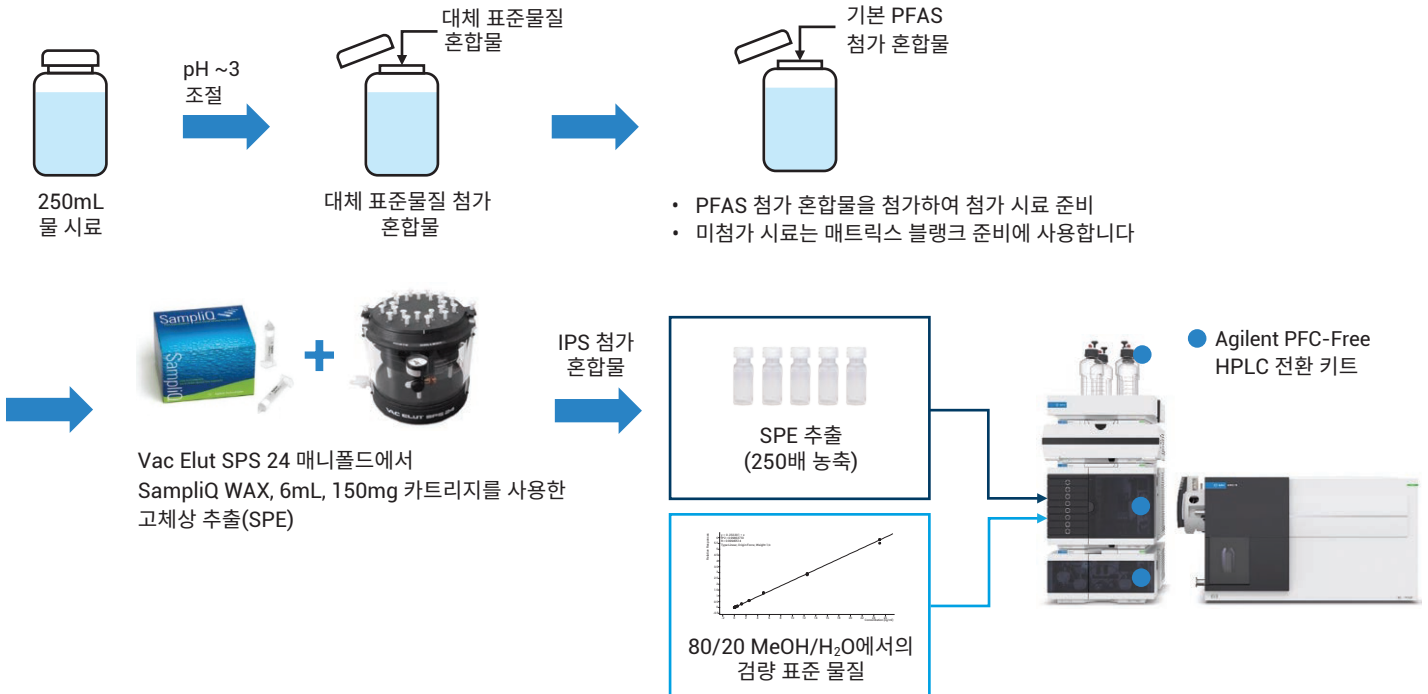


그림 1. Agilent SampliQ WAX 카트리지를 사용한 고체상 추출 프로토콜 흐름도.

시스템에 Agilent PFC-Free HPLC Conversion Kit(제품 번호 5004-0006)를 설치했습니다. 이 전환 키트는 설치가 간편하고 유기 플루오린화 화합물을 포함하는 모든 주요 LC 시스템 부품에 대한 대체품이 포함되어 있으며, 이동상에서 유래할 수 있는 잠재적 PFAS 불순물의 지연을 위해 새로 개발된 PFC 지연 컬럼(제품 번호 5062-8100)도 포함되어 있습니다.

Dynamic MRM(dMRM) 분석은 6470 LC/TQ 및 Agilent Jet Stream(AJS) 이온화원의 음이온 모드를 사용해 수행하였습니다. LC/TQ 자동 튜닝은 report  $m/z < 100$  모드가 활성화된 상태에서 unit 모드로 수행했습니다. 데이터 수집 및 처리에는 각각 Agilent MassHunter Data LC/MS Acquisition 소프트웨어 버전 10.1 및 Quantitative Analysis 소프트웨어 버전 10.2를 사용했습니다.

## 결과 및 토의

### QQQ LC/MS를 위한 Agilent PFAS MRM 데이터베이스

Agilent PFAS MRM 데이터베이스(제품 번호 G1736AA)는 관심 물질의 표적 리스트 또는 표준 분석법에 기초한 MRM 하위 분석법을 맞춤화 가능한 크레딧된 데이터베이스이며 다음을 포함합니다.

- 화합물 이름, 분자식, CAS 번호와 같은 물질 고유의 특성과 식별 정보
- 모든 현재 애질런트 LC/TQ 모델을 위한 14개 PFAS 그룹의 72개 기본 및 36개 동위원소 표지 분석 물질에 대한 최적화된 MRM 파라미터 설정(그림 2A). 이 분석 물질에는 유럽 식수령(European Drinking Water Directive), EPA, ASTM, ISO의 표준 분석법에 규정된 물질과 신종 PFAS 화합물이 모두 포함되어 있습니다

- 최적화된 크로마토그래피 분석법으로 얻은 머무름 시간 정보(그림 2B)

이 연구에 사용된 총 108개 분석 물질에 대한 MRM transition과 최적화된 MS 파라미터는 이 데이터베이스에서 가져온 것이며, 수집 방법 수립에는 MassHunter LC/MS Data Acquisition 소프트웨어를 사용하였습니다. 71개 기본 PFAS 분석 물질, 33개 표지 PFAS, 동위원소 희석 또는 기본 PFAS의 내부 표준 정량을 위한 대응 물질로 쓰인 1개의 기본 PFAS에 대한 분석법을 설정하였습니다. 3개의 표지된 PFAS는 대응 물질 회수율 계산을 위한 내부 표준 물질로 사용되었습니다.

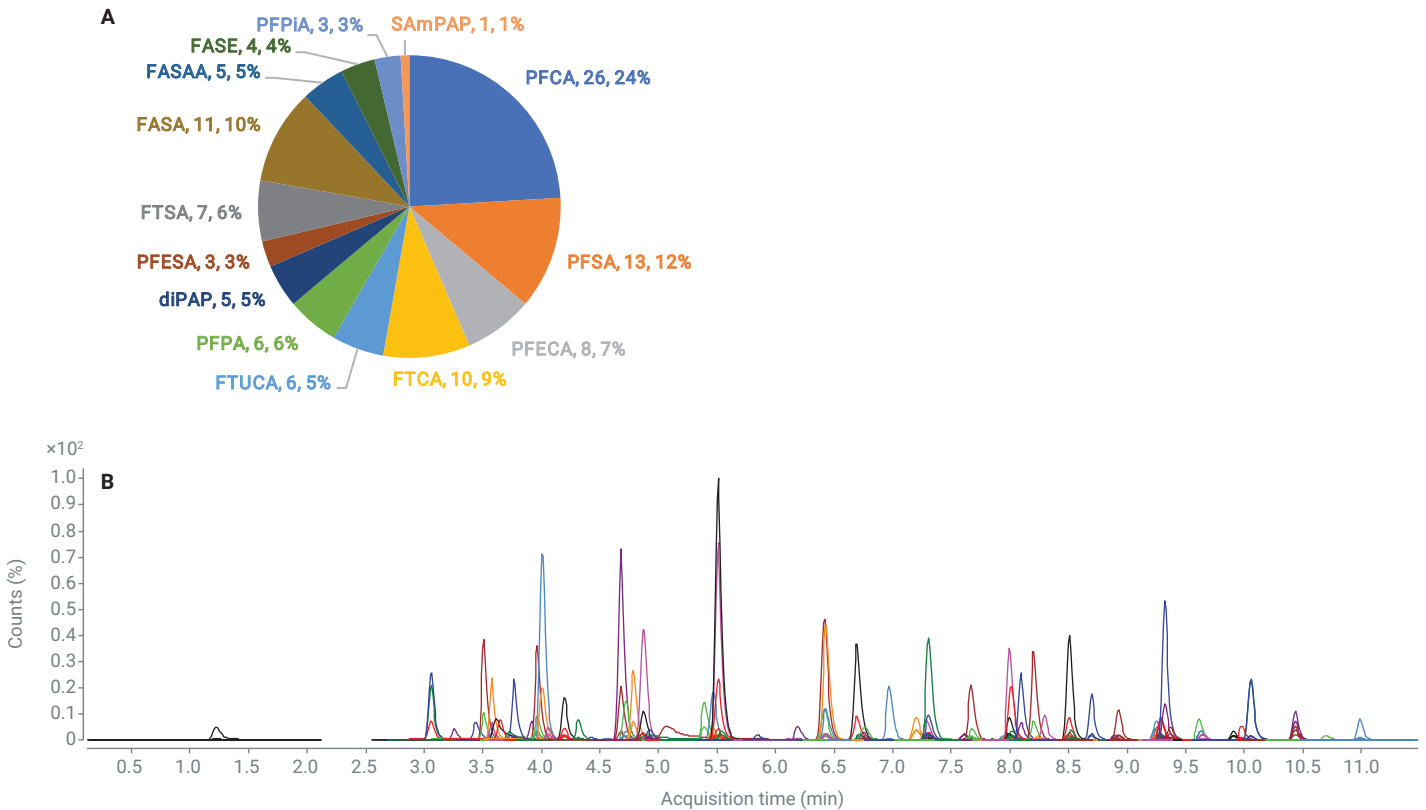


그림 2. (A) 데이터베이스 내 PFAS 화합물 분류(그룹으로 표시, PFAS의 수 및 총 PFAS %). (B) 5~50ng/L의 농도로 첨가된 먹는 물 시료 SPE 추출물 내 108개 기본 및 동위원소 표지 PFAS의 MRM 크로마토그램. 대부분의 분석 물질에 대해 뾰족한 대칭성 피크를 나타냈으며 머무름 시간 창 내에서 표적물질의 효율적인 크로마토그래피 분리를 보여줍니다.

### 분석 범위 및 정확성

FTSA를 제외한 각 PFAS에 대해 1/x 가중치로 원점을 통과하도록 해 직선 회귀를 사용하여 검량선을 만들었습니다. FTSA에는 2차 회귀가 사용되었습니다. 모든 7개 분석 물질은  $R^2 \geq 0.99$ 의 우수한 직선 또는 2차 곡선으로 최소  $10^3$ 의 넓은 분석 범위를 나타냈습니다(그림 3과 표 1). 모든 분석 물질에 대해, 검량선에 포함된 검량 표준 물질의 정확성은 일반적으로 70~130%의 허용 한계를  $\leq 20\%$  RSD의 정밀성과 함께 보였습니다.

### 백그라운드 간섭

이 연구에서는 Agilent PFC-Free HPLC 전환 키트를 사용해 백그라운드 PFAS 오염을 효과적으로 줄였습니다. 기기 블랭크(주입 없는 그레디언트 프로그램)와 용매 블랭크(80/20 메탄올/물)의 일반적인 분석에서 PFAS 피크가 검출되지 않았습니다. 또한 낮은 시스템 백그라운드의 증거는 가장 높은 검량 표준 물질 주입 후에 바로 실험실 시약 블랭크(LRB)를 주입함으로써 확인되기도 했습니다.

LRB는 대용 혼합물에 250mL의 초순수를 첨가해 준비하였으며, 매트릭스 블랭크 시료와 동일한 SPE 프로토콜로 처리했습니다. LRB에서 극미량 농도의 몇 가지 PFAS가 보였으나, 농도는 MDL보다 모두 낮은 수준이었습니다. 따라서 실험 기기, 시약, 유리 초자, 추출 기구 등으로부터의 오염은 최소화되었음을 알 수 있었습니다.

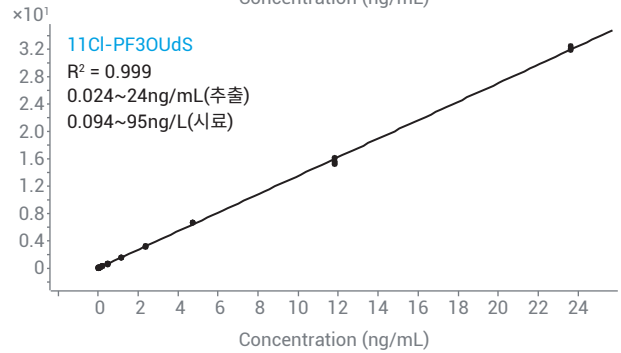
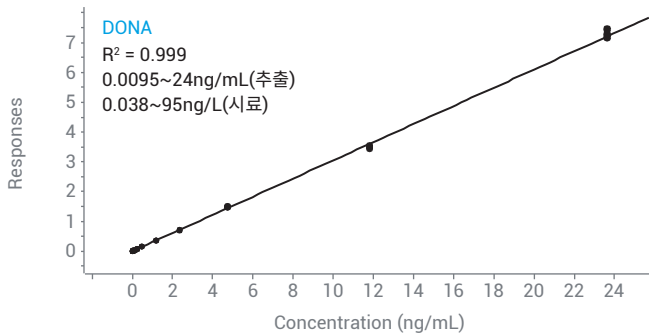
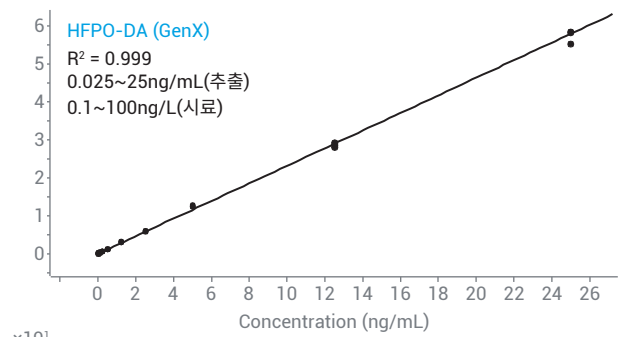
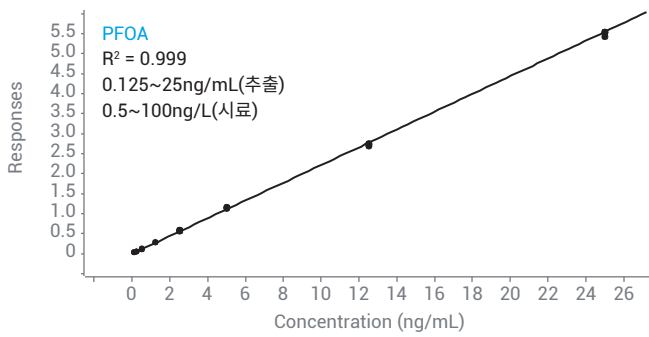


그림 3. 4개 PFAS의 선형 검량선(각 검량 농도 3회 주입).

표 1. MDL, 검량 분석 범위, 분석법 정밀성, 분석법 회수율을 포함한 분석법 성능 결과 요약. 분석법 정밀성과 회수율은 낮은 첨가 먹는 물 시료 및 낮은 첨가 지표수 시료의 시료군 간 결과에 기초하였습니다(매트릭스당 8회 반복).

번호	화합물	PFAS 그룹	CAS 번호	대체 표준물질	MDL (ng/L)	검량 분석 범위 (ng/L)	낮은 첨가 먹는 물		낮은 첨가 지표수	
							정밀성 (%RSD)	회수율 (%)	정밀성 (%RSD)	회수율 (%)
1	PFBA	PFCA	375-22-4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	0.24	0.2~100	7.5	102	8.6	103
2	PFPeA	PFCA	2706-90-3	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	0.24	0.5~100	4.8	98	7.9	100
3	PFHxA	PFCA	307-24-4	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	0.35	1~100	3.3	103	8.5	104
4	PFHpA	PFCA	375-85-9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	0.30	0.2~100	3.2	102	8.9	107
5	PFOA	PFCA	335-67-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	0.38	0.5~100	3.9	97	6.4	106
6	PFNA	PFCA	375-95-1	<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	0.29	0.2~100	4.7	104	8.7	105
7	PFDA	PFCA	335-76-2	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	0.28	0.1~100	5.2	104	8.3	107
8	PFUnDA	PFCA	2058-94-8	<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUnDA	0.30	0.1~100	8.1	102	9.9	108
9	PFDoDA	PFCA	307-55-1	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	0.32	0.2~100	5.0	104	7.0	107
10	PFTTrDA	PFCA	72629-94-8	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	0.26	0.2~100	8.2	95	9.1	94
11	PFTDA	PFCA	376-06-7	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTDA	0.28	0.2~100	4.5	104	11.5	105
12	PFHxDA	PFCA	67905-19-5	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxDA	2.1	0.5~100	4.2	98	8.2	102
13	PFODA	PFCA	16517-11-6	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxDA	N.D.	0.1~100	35.1	14	53.1	73
14	PFBS	PFSA	375-73-5	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	0.21	0.088~89	4.7	106	11.4	111
15	PFPeS	PFSA	2706-91-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	0.35	0.094~94	5.3	96	8.0	99
16	PFHxS	PFSA	355-46-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	0.27	0.18~91	5.1	103	7.1	106
17	PFHpS	PFSA	375-92-8	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.52	0.095~95	8.2	97	6.4	97
18	PFOS	PFSA	1763-23-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.27	0.19~93	6.9	100	5.7	100
19	PFNS	PFSA	68259-12-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.50	0.096~96	7.9	100	4.0	99
20	PFDS	PFSA	335-77-3	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.54	0.19~96	10.0	95	3.9	92
21	PFDoS	PFSA	79780-39-5	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.50	0.48~97	14.7	77	17.4	66
22	4-PFecHS	PFSA	646-83-3	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.40	0.037~92	7.4	90	7.9	89
23	HFPO-DA	PFCEA	13252-13-6	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	0.24	0.1~100	7.4	103	7.7	103
24	HFPO-TA	PFCEA	13252-14-7	<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	0.26	0.095~95	4.2	86	3.6	84
25	DONA	PFCEA	919005-14-4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	0.23	0.038~95	6.4	101	8.9	102
26	PFMPA	PFCEA	377-73-1	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	0.22	0.1~100	9.8	97	10.4	104
27	NFDHA	PFCEA	151772-58-6	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	0.25	0.1~100	5.4	95	8.7	100
28	PFMBA	PFCEA	863090-89-5	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	0.19	0.1~100	3.3	115	5.3	110
29	P5MeODIOXOAc	PFCEA	1190931-41-9	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	0.27	0.5~100	6.3	107	9.4	114
30	6:2 FTCA	FTCA	53826-12-3	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTCA	3.2	5~1000	8.6	116	14.4	113
31	8:2 FTCA	FTCA	27854-31-5	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTCA	5.8	10~1000	9.9	104	15.8	100
32	10:2 FTCA	FTCA	53826-13-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -10:2 FTCA	14	10~1000	12.5	106	19.9	115
33	3:3 FTCA	FTCA	356-02-5	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	0.60	0.5~100	10.4	100	9.9	91
34	5:3 FTCA	FTCA	914637-49-3	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTUCA	0.45	0.2~100	3.6	86	4.1	97
35	7:3 FTCA	FTCA	812-70-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTUCA	0.39	0.2~100	4.7	80	4.2	100
36	8:3 FTCA	FTCA	34598-33-9	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	N.D.	0.2~50	8.1	55	6.6	73
37	6:2 FTUCA	FTUCA	70887-88-6	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTUCA	0.23	0.2~100	6.1	110	3.6	111
38	8:2 FTUCA	FTUCA	70887-84-2	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTUCA	0.19	0.2~100	8.2	110	3.0	111
39	10:2 FTUCA	FTUCA	70887-94-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -10:2 FTUCA	0.24	0.2~100	9.7	111	4.1	109
40	PFBPA	PFFPA	52299-24-8	Cl-PFOPA	N.D.	0.8~400	43.6	108	10.9	68
41	PFHxPA	PFFPA	40143-76-8	Cl-PFOPA	N.D.	2~400	27.3	221	9.6	177
42	PFOPA	PFFPA	40143-78-0	Cl-PFOPA	N.D.	2~400	7.1	134	9.4	148
43	PFDPa	PFFPA	52299-26-0	Cl-PFOPA	N.D.	4~400	13.7	54	12.9	65

번호	화합물	PFAS 그룹	CAS 번호	대체 표준물질	MDL (ng/L)	검량 분석 범위 (ng/ L)	낮은 첨가 먹는 물		낮은 첨가 지표수	
							정밀성 (%RSD)	회수율 (%)	정밀성 (%RSD)	회수율 (%)
44	Cl-PFHxPA	PFPA	N/A	Cl-PFOPA	N.D.	2~400	15.6	151	9.2	112
45	6:2 diPAP	diPAP	57677-95-9	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -6:2 diPAP	0.38	0.19~97	4.7	103	6.0	103
46	6:2/8:2 diPAP	diPAP	943913-15-3	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -6:2 diPAP	N.D.	0.2~98	27.1	73	7.3	56
47	8:2 diPAP	diPAP	678-41-1	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -8:2 diPAP	0.67	0.2~98	5.9	110	8.0	110
48	PFEESA	PFESA	113507-82-7	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	0.15	0.089~89	2.9	102	7.2	105
49	9Cl-PF3ONS	PFESA	756426-58-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.26	0.094~94	7.3	94	7.2	95
50	11Cl-PF3OUdS	PFESA	763051-92-9	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.25	0.094~95	9.9	87	9.6	67
51	4:2 FTSA	FTSA	757124-72-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -4:2 FTSA	0.24	0.19~93	3.9	105	4.7	108
52	6:2 FTSA	FTSA	27619-97-2	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTSA	0.23	0.19~95	3.7	101	6.0	107
53	8:2 FTSA	FTSA	39108-34-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTSA	0.28	0.19~96	4.8	103	4.3	107
54	10:2 FTSA	FTSA	120226-60-0	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTSA	0.54	0.19~96	8.4	85	12.0	87
55	FBSA	FASA	30334-69-1	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	0.39	0.2~100	11.2	90	3.8	94
56	FHxSA	FASA	41997-13-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	0.38	0.1~100	13.1	90	5.6	92
57	PFOSA	FASA	754-91-6	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA	0.14	0.1~100	8.4	111	3.8	110
58	FDSA	FASA	N/A	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA	0.21	0.2~100	9.8	95	7.4	86
59	MeFBSA	FASA	68298-12-4	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA	0.69	0.8~400	5.1	91	7.6	88
60	MeFHxSA	FASA	68259-15-4	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA	0.31	0.45~90	10.7	76	9.6	74
61	N-MeFOSA	FASA	31506-32-8	<sup>2</sup> H <sub>3</sub> -N-MeFOSA	1.0	0.2~100	6.5	104	5.3	113
62	N-EtFOSA	FASA	4151-50-2	<sup>2</sup> H <sub>5</sub> -N-EtFOSA	1.0	0.5~100	6.5	106	5.7	106
63	FOSAA	FASAA	2806-24-8	<sup>2</sup> H <sub>3</sub> -N-MeFOSAA	N.D.	0.2~100	19.4	48	17.5	72
64	N-MeFOSAA	FASAA	2355-31-9	<sup>2</sup> H <sub>3</sub> -N-MeFOSAA	0.28	0.2~100	4.7	102	8.7	103
65	N-EtFOSAA	FASAA	2991-50-6	<sup>2</sup> H <sub>5</sub> -N-EtFOSAA	0.20	0.2~100	6.1	95	5.2	96
66	MeFOSE	FASE	24448-09-7	<sup>2</sup> H7-MeFOSE	0.97	0.8~400	7.3	110	3.8	116
67	EtFOSE	FASE	1691-99-2	<sup>2</sup> H <sub>9</sub> -EtFOSE	0.50	0.8~400	7.4	114	7.0	114
68	6:6 PFPi	PFPIA	40143-77-9	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	0.26	0.19~97	7.0	81	8.7	79
69	6:8 PFPi	PFPIA	610800-34-5	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -6:2 diPAP	0.51	0.49~97	16.7	87	8.1	48
70	8:8 PFPi	PFPIA	40143-79-1	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -6:2 diPAP	N.D.	0.2~98	55.8	60	16.9	40
71	diSAmPAP	SAmPAP	2965-52-8	( <sup>13</sup> C) <sub>2</sub> -8:2 diPAP	N.D.	0.2~98	51.9	44	42.8	38

N.D.: 검출되지 않음

## 분석법 감도

분석법 감도는 MDL 계산을 통해 평가하였습니다. 71개 분석 물질 중 60개는 단일 분석법으로 MDL 범위가 0.14~14ng/L로 나타났습니다 (그림 4와 표 1). 이 60개 분석 물질의 정밀성 및 회수율은 각각 3.7~19.3% RSD와 70~121%로 나타났습니다. 낮은 회수율로 인해 11개 분석 물질에 대한 MDL은 검출되지 않았으며, 이 11개 물질은 8:3 FTCA; 6:2/8:2 diPAP; 8:8 PFPI, PFODA, 5개의 PFPA, FOSAA, diSAmPAP입니다. 8:3 FTCA, 6:2/8:2 diPAP, 8:8 PFPI 등 물질 중 일부는 사용자가 46~59%의 회수율을 수용 가능하다는 전제 하에서는 여전히 분석될 수 있습니다. 5개의 PFPA와 PFODA, FOSAA, diSAmPAP는 낮은 회수율과 좋지 않은 정밀성(각각 <20%와 >47% RSD)을 보였는데, 이는 아마도 SPE 카트리지에서 완전히 용리되지 않았기 때문인 것으로 보입니다. 그럼에도 불구하고 분석법은 대부분의 51개 PFAS에서 우수한 감도를 보였으며, MDL은 ≤0.60ng/L로 나타났습니다. PFOS의 MDL은 0.27ng/L(그림 4B)였으며, 이는 European Union Water Framework Directive 연간 평균 환경 품질 표준(AA-EQS)이 지표수 내 PFOS 및 그 유도체 물질에 대해 규정한 한계치인 0.65ng/L 이하입니다.<sup>5</sup> 일부 분석 물질은 낮은 소스 온도(예: HFPO-DA)를 필요로 했으며, 반대로 높은 온도에서 더 우수한 결과를 나타내는 물질(예: PFASs)도 있었습니다. 그러나 분석법은 일부분 분석 물질의 소스 파라미터에 대한 다소간의 한계에도 불구하고 전체적으로 우수한 감도를 나타냈습니다.

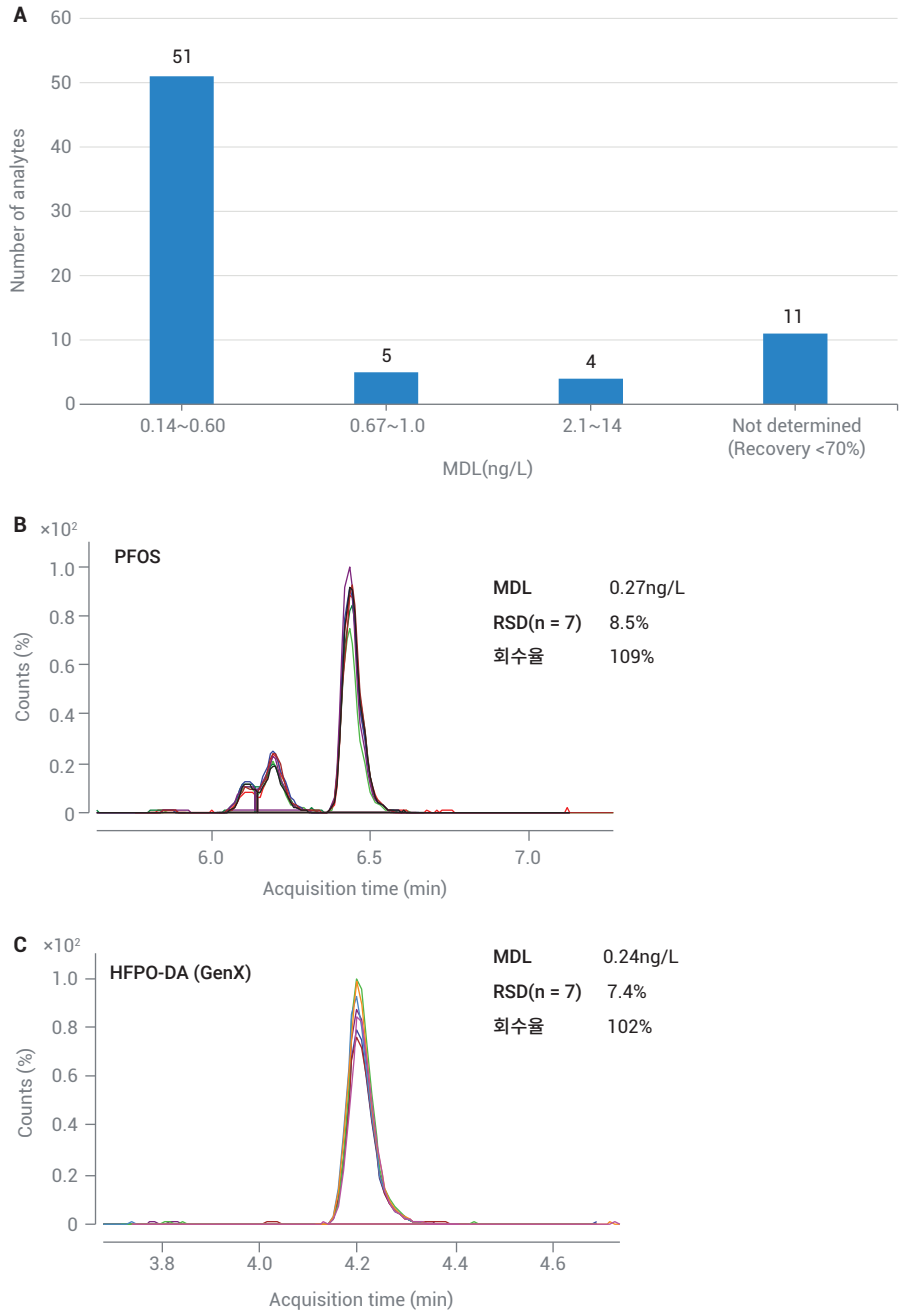


그림 4. 초순수 내 71개 PFAS에 대한 MDL 분포(A). 1ng/L의 PFOS(B)와 HFPO-DA(C)를 첨가한 첨가 초순수 시료의 7회 반복 분석 MRM 크로마토그램 오버레이.

### 시료군 간 분석법 정밀성 및 회수율

분석법 정밀성과 회수율은 첨가된 먹는 물 및 지표수 매트릭스를 사용해 평가하였습니다. 첨가된 매트릭스 시료 내 각 분석 물질의 측정된 농도는 미첨가 매트릭스 시료 내 기본 중 농도를 차감해 보정했습니다. 각 물 매트릭스에 대해 시료군 간 분석법 정밀성은 2개 시료군의 낮은 농도 첨가(5~50ng/L) 및 높은 농도 첨가(20~200ng/L) 물 시료 각각의 8회 및 6회 반복 추출로 보정된 농도 퍼센트 상대 표준 편차(%RSD)를 통해 계산하였습니다. 2개의 시료군은 여러 사람이 여러 시간대에 작업을 하는 실제 실험실 조건을 재현하기 위해 각기 다른 분석자가 전처리하고 2개의 다른 6470 LC/TQ를 사용해 이틀간 분석하였습니다. 동일한 반복 데이터를 이용해, 시료군 간

분석법 회수율의 평균 퍼센트 회수율을 계산했습니다. 일반적으로 수용 가능한 정밀성 및 회수율 한계는 각각  $\leq 20\%$  RSD 및 70~130%<sup>4</sup>입니다.

낮은 첨가 먹는 물 시료에서 71개 중 60개 분석 물질에 대한 시료군 간 정밀성은 2.9~16.7% RSD, 회수율은 76~116%를 보여, 모두 허용 한계 아래로 나타났습니다(표 1). 높은 첨가 먹는 물 시료에서 동일한 60개 분석 물질에 대한 정밀성은 2.2~11.7% RSD, 회수율은 79~119%였으므로, 높은 첨가 농도에서는 SPE 흡착제의 포화가 매우 조금 나타났습니다. 낮은 첨가 지표수 시료에서 71개 중 60개 분석 물질에 대한 시료군 간 정밀성은 3.0~19.9% RSD, 회수율은 72~116%로 나타났습니다(표 1). 높은 첨가 지표수 시료에서 동일한 60개

분석 물질에 대한 정밀성은 1.6~16.5% RSD, 회수율은 73~120%로 나타났습니다. 지표수 내 60개 분석 물질 중 57개는 매우 적은 양으로 발견되어, 허용 한계를 충족했습니다. 두 가지 매트릭스 모두에서 몇 가지 분석 물질의 회수율은 70% 미만 또는 130% 초과를 나타냈으나 정밀성은 17% RSD 내로 나타나 기술적 전처리 면에서 일관성을 보였으며, 이 분석법이 가지는 분석물질 회수의 재현성을 확인해 주었습니다.

71개 분석 물질 중 80% 이상의 표적 물질이 20% RSD 및 70~130%의 회수율 한계 범위 내로 나타났습니다. 이러한 결과는 2가지 물 매트릭스에 대한 여러 실험 조건에서도 분석법 성능의 정밀성이 잘 유지되는 것을 보여줍니다.

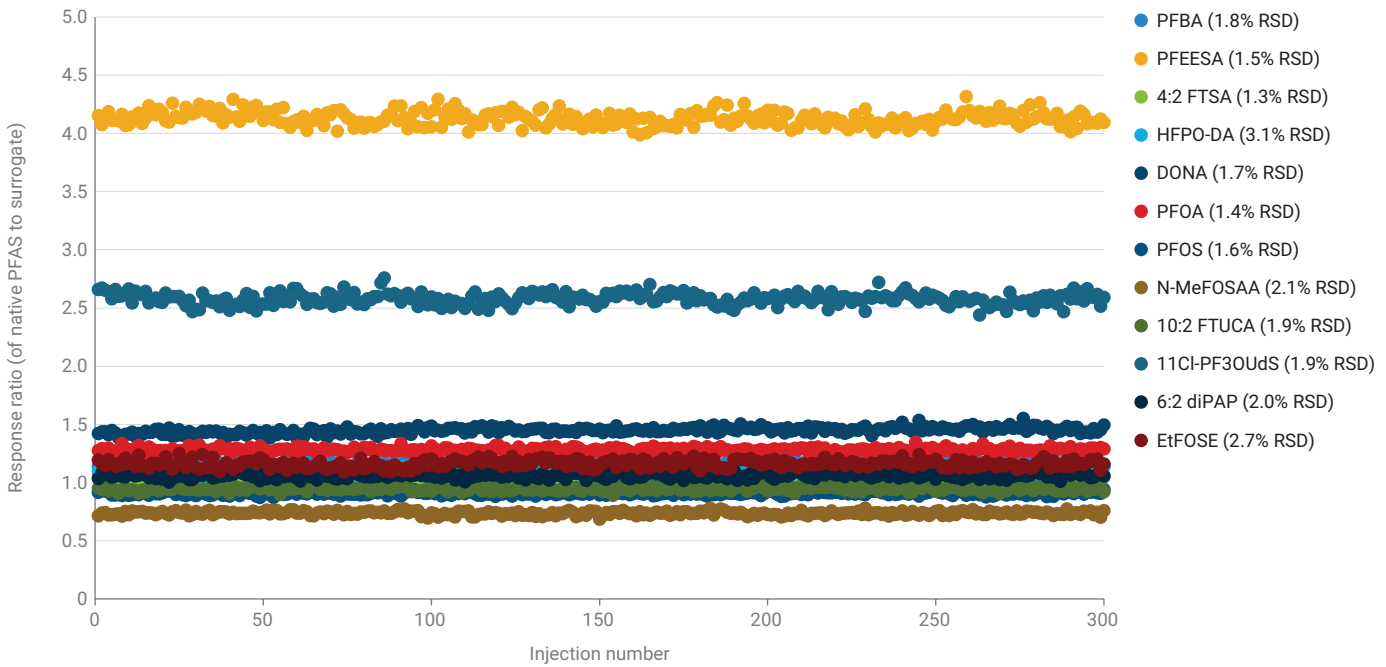


그림 5. 12개 대표 PFAS의 반응 비율, 오름차순으로 정리, 높은 첨가 지표수 시료의 93시간 이상 연속 주입. 각 PFAS에 대한 반응 비율 재현성(% RSD)은 오른쪽의 범례에 나와 있습니다.

## 분석법 견고성

분석법 견고성은 높은 첨가 지표수 시료 (20~200ng/L)에 대해 93시간 동안 연속 시료군으로 무감독 상태의 300회 연속 주입 분석을 수행해 평가하였습니다. 9가지 다른 PFAS 그룹을 대표하기 위해 12개의 분석 물질을 선택했으며, 이 12개의 물질은 PFCA, PFSA, PFESA, FTUCA, FTSA, diPAP, PFESA, FASAA, FASE입니다 (그림 5). 이 화합물의 머무름 시간(RT)은 3.05~9.63분이었으며, 용리 창에 걸쳐 고르게 나타났습니다. 그림 5에서 보듯이, 300회가 넘는 주입에서 12개의 분석 물질에 대해 ≤3.1%의 우수한 재현성 RSD 및 ≤0.10%의 RT RSD가 나타났습니다. 거의 4일간 수집된 데이터를 통해 계산한 분석법 견고성은 이 LC/MS/MS 분석법의 지속 가능한 성능을 확인해주었으며, 잦은 유지보수 없이 일상적인 작업에 사용할 수 있음을 보여주었습니다.

## 결론

현재 EPA, ASTM, ISO 분석법에 기재된 모든 PFAS가 포함된 14개 PFAS 그룹의 71개 PFAS 물질의 표적 정량 분석법을 단일 LC/MS/MS와 SPE를 사용해 성공적으로 개발하였으며, 이 분석법을 먹는 물과 지표수 매트릭스에 성공적으로 적용하였습니다. 이 연구에서는 Agilent PFAS MRM 데이터베이스를 사용해 108개 기본 및 표지 PFAS에 대한 빠른 LC/MS/MS 수집 방법을 수립하였으며, 보다 포괄적인 표적 PFAS 분석을 수행할 수 있었습니다. 이 분석법은 SampliQ WAX 카트리지로 SPE를 사용하며, 이는 물 매트릭스 중 PFAS의 효과적인 시료 정제 및 농축을 위해 선택성과 재현성이 높은 추출을 제공합니다. ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 컬럼을 사용한 18분 LC 분석법은 모든 표적물질에서 우수한 크로마토그래피 및 균일한 RT 분포를 제공했습니다.

분석법 성능은 검량선 분석 범위 및 정확성, 분석법 감도(MDL), 분석법 정밀성, 분석법 회수율 등을 기초로 확인하였습니다. 이 분석법에서 대부분의 분석 물질은 단단위ng/L 농도 및 그 이하의 MDL 을 나타내 우수한 감도를 보였습니다. 분석법 정밀성과 회수율은 2개의 별도 물 매트릭스로 수행한 2개 시료군 분석을 통해 확인되었으며, 먹는 물 및 지표수 매트릭스에서 최소 60개 PFAS에 대해 해당 정량 분석법을 사용할 수 있음을 나타냈습니다.

## 감사의 글

지표수 시료를 제공하고 프로젝트에 대한 안내를 해주신 Shane Snyder 교수와 Mauricius Marques dos Santos 박사 (난양 환경 및 물 연구소)에게 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. Coggan, L.C. *et al.* A Single Analytical Method for the Determination of 53 Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, 411(16), 3507-3520.
2. Fenton, S. E. *et al.* Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ. Toxicol. Chem.* **2021**, 40(3), 606-630.
3. US EPA. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2. EPA 821-R-16-006, December **2016**.
4. Rosenblum, L.; Wendelken, S. C. EPA Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. EPA Document No. 815-B-19-020, November **2019**.
5. European Environment Agency. Emerging chemical risks in Europe — 'PFAS'. December 12, **2019**. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe> (accessed on April 14, 2021)으로 검색.

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

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

DE44350.2772569444

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
2021년 6월 1일, 한국에서 인쇄  
5994-3600KO

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)