

Agilent UltiMetal 열탈착 튜브를 이용한 휘발성 및 준휘발성 PFAS의 TD-GC/MS/MS 분석

ASTM D8591-24 분석법의 적용 범위 확대

저자

Samuel P. Haddad,
Alan M. Medina-Gonzalez,
Allen K. Vickers 및 Eric L. Park
Agilent Technologies, Inc.

개요

휘발성 및 준휘발성 중성 과불화화합물(PFAS)은 대기 중 오염물질의 중요한 부류로서 인식이 점차 높아지고 있으며, 특히 실내 환경에서 인체 노출의 주요 경로를 형성합니다. 이들 화합물을 정확하게 측정하려면 화합물의 휘발성, 잔류성 및 실험실 백그라운드 노이즈에 대한 민감성을 고려한 샘플링과 분석 접근법이 필요합니다. 본 연구에서는 Agilent UltiMetal PFAS 열탈착 튜브를 사용하여 ASTM D8591-24를 평가했으며, Markes TD100-xr 열탈착기, Agilent 8890 가스 크로마토그래피 시스템 및 Agilent 7000E Triple Quadrupole 질량 분석기를 사용하여 분석을 수행했습니다. ASTM D8591-24에 명시된 4종의 플루오로텔로머 알코올 외에도, 본 분석법은 플루오르화 아크릴레이트, 퍼플루오로알킬 설폰아미드 및 설폰아미드 에탄올을 포함하도록 확장되었습니다. Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert(UI) 컬럼을 사용하여 크로마토그래피 분리를 수행했으며, 화합물별 다중 반응 모니터링 전이를 통해 부분적으로 동시 용리되는 분석물질의 선택적 정량이 가능했습니다. 튜브당 5ng 수준의 플루오로텔로머 알코올에 대한 일간 및 일내 반복성 평가 결과, Agilent UltiMetal PFAS 열탈착 튜브에서 상대 표준편차(RSD)가 6% 미만으로 나타났습니다. 5점 검량선은 모든 타겟 분석물질에 대해 ASTM 성능 기준을 충족했습니다. 튜브당 250pg 수준에서 타겟 분석물질의 정밀도는 3-11% 범위로 나타났습니다. 타겟 분석물질의 기기 검출 한계는 13-39pg 범위였으며, 미량 수준 분석에 대한 적합성을 입증했습니다. 이러한 결과는 Agilent UltiMetal PFAS 열탈착 튜브와 TD-GC/MS/MS를 결합한 방법이 공기 중 휘발성 및 준휘발성 PFAS를 정량하기 위한 견고하고 확장 가능한 접근법임을 보여줍니다.

소개

실내 환경에서 사용되는 소재 및 소비재는 과불화화합물(PFAS)과 같은 다양한 휘발성 및 준휘발성 화합물을 방출할 수 있습니다. PFAS의 한 하위 그룹인 중성 PFAS는 비교적 높은 증기압을 가지며 주로 기체 상태로 존재할 수 있다는 특징이 있습니다.^{1,3} 여기에는 플루오로텔로머 알코올(FTOH), 퍼플루오로알킬 설폰아미드(FOSA), 설폰아미드 에탄올(FOSE), 그리고 플루오르화 아크릴레이트(ACR)가 포함됩니다.^{1,3,4} 이러한 중성 PFAS 화합물은 일반적으로 수계 환경 매체에서 해리되지 않으며, 그 결과 더 높은 휘발성과 더 긴 대기 중 체류 시간을 나타냅니다. 일부 물질의 경우 대기 중 수명이 약 80일에 이르기기도 합니다.¹

휘발성 PFAS에 대한 과학적, 규제적 관심이 증가하는 이유는 실내 공기가 인체의 PFAS 노출에 있어 중요하지만 이전에는 충분히 인식되지 않았던 경로라는 증거가 지속적으로 축적되고 있기 때문입니다.^{1,3,4-6} 사람은 하루 시간의 90% 이상을 실내에서 보내므로, 흡입은 이제 PFAS 전구체에 대한 중요한 노출 경로로 인식되고 있습니다.^{4,7} 연구에 따르면 일반적으로 공기 교환이 제한적인 실내 환경에서는 휘발성 PFAS가 축적되어 실외 농도와 비슷하거나 그보다 높은 수준에 이를 수 있습니다.^{1,8} 통제된 실내 공기 연구에서는 FTOH가 가정, 학교 및 상업 시설에서 가장 우세한 PFAS로 나타났으며, 이는 해당 물질이 소비재에 광범위하게 사용되고 있음을 반영합니다.^{1,3,4}

휘발성 PFAS의 실내 발생원은 매우 다양하고 광범위하며, 일상적으로 사용하는 여러 소재에 포함되어 있습니다. 예를 들어 FTOH, FOSA 및 FOSE는 섬유 제품, 카펫, 가구 내장재, 종이 및 포장재, 화장품, 조리기구 코팅, 페인트 및 표면 처리제에 사용됩니다.^{1,9-11} 이러한 제품은 휘발, 마모 및 실내 화학반응을 통해 시간이 지남에 따라 PFAS를 서서히 방출합니다. 실내 공기 연구에 따르면 중성 PFAS는 일반적으로 실내 환경에서 전체 PFAS의 60-78%를 차지하며, 그중 6:2, 8:2 및 10:2 FTOH가 가장 높은 농도로 존재하는 것으로 나타났습니다.^{1,3,4,12}

노출에 대한 우려가 증가함에 따라 휘발성 PFAS의 측정 과학 또한 발전해 왔습니다. ASTM D8560-24는 실내 공기 중 PFAS의 샘플링과 분석을 위한 포괄적인 프레임워크를 확립했습니다. D8560-24는 PFAS 증기압의 큰 차이와 함께, 폴리우레탄 폼, 활성탄 또는 폴리에틸렌 시트와 같은 샘플링 매체를 표적 화합물의 물리화학적 특성에 맞게 선택해야 할 필요성을 강조합니다. 이는 단일 샘플링 접근법으로는 모든 PFAS 종류를 포괄할 수 없으며, 따라서 휘발성 PFAS를 특성화하기 위해서는 기체상 시료에 특화된 시료 전처리 방법이 필수적임을 의미합니다.³ 이를 보완하여 ASTM D8591-24는 테스트 챔버 공기 중 FTOH를 정량하기 위한 검증된 열탈착 GC/MS/MS 분석법을 제공하며, 높은 감도, 질량 선택적 전이 및 명확하게 정의된 검량 절차를 지원합니다.⁵ 이들 표준은 향상된 분석 역량과 함께 PFAS에 특화된 일관된 공기 모니터링 프로토콜의 필요성을 반영합니다.

이전 연구에서는 Markes TD100-xr 열탈착기와 Agilent 8890 가스 크로마토그래피 시스템 및 Agilent 7000E Triple Quadrupole 질량 분석기를 결합하여 ASTM D8591-24에 기술된 워크플로를 확립하고 검증했습니다.¹³ 이러한 기반을 바탕으로, 본 응용 자료에서는 새롭게 출시된 Agilent UltiMetal 열탈착 (TD) 튜브의 성능을 평가하고 D8591-24 프레임워크 내에서 타겟 분석물질의 범위를 확장했습니다. D8591-24에 원래 규정된 4종의 FTOH 화합물 외에도, 본 분석법은 플루오르화 아크릴레이트, FOSA 및 FOSE 화합물을 포함하도록 확장되었습니다. 이들 분석물질은 ASTM D8560-24에 보고된 농도와 최근 문헌의 연구 결과를 바탕으로 선정되었습니다.^{1,3,4,14} 또한 본 연구는 확장된 분석물질 목록에 대해 낮은 수준의 검출 성능을 입증했으며, TD-GC/MS/MS가 미량 수준 분석뿐만 아니라 일상적인 모니터링 응용 분야에도 적용 가능함을 보여줍니다.

실험

화학물질 및 시약

타겟 분석물질은 표 1에 나와 있습니다. 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH 및 10:2 FTOH는 AccuStandard(New Haven, Connecticut)에서 500µg/mL 농도의 혼합 표준물질 형태로 구입했습니다. MFOET는 ASTM D8591-24에서 규정한 회수율 확인 표준물질(RCS)이며, 8:2 FTOH[M+4]의 동위원소 표지체입니다. MFDET는 ASTM D8591-24에서 규정한 내부 표준물질(ISTD)이며, 10:2 FTOH[M+4]의 동위원소 표지체입니다. MFOET, MFDET, 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE 및 EtFOSE는 Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario)에서 각각 50µg/mL 농도의 개별 표준물질로 구입했습니다. 메탄올은 Agilent Technologies(부품 번호 5191-5111)에서 구입했습니다. 검량선을 작성하기 위해 두 종류의 용액을 준비했습니다. ISTD인 MFDET를 5µg/mL 원액에 첨가한 후, 1µg/mL(1000pg/µL)가 되도록 희석했습니다. 모든 타겟 분석물질과 RCS인 MFOET를 5µg/mL 원액에 첨가한 후, 2500, 1500, 1000, 500, 250, 100, 50, 25 및 10pg/µL 농도의 개별 용액을 제조하도록 희석했습니다.

표 1. 모든 타겟 분석물질의 화학물명, 약어 및 CAS 번호.

화합물	약어	CAS
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol	6:2 FTOH	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	8:2 FTOH	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	10:2 FTOH	865-86-1
2-Perfluorooctyl (1,1-2H2,1,2-13C2)ethanol	MFOET	872398-73-7
2-Perfluorodecyl (1,1-2H2,1,2-13C2)ethanol	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate	8:2 ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl acrylate	10:2 ACR	17741-60-5
N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamide	MeFOSA	31506-32-8
N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamido) ethanol	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamido) ethanol	EtFOSE	1691-99-2

기기

분석은 Markes TD100-xr 열탈착기와 Agilent 8890 GC 및 7000E GC/TQ를 사용하여 수행했습니다. 기기 분석법 파라미터는 표 2에 나와 있습니다. 애질런트 비활성 유동 경로와의 호환성을 높이기 위해 Markes TD100-xr의 이송 라인으로 Agilent Ultimate Plus 비활성 용융 실리콘 튜브(0.25mm, 부품 번호 CP802510)를 사용했습니다. 본 분석법에서는 주입구 셉텀 퍼지를 사용하지 않았습니다.

또한 TD 분석에는 6mm 추출 렌즈(부품 번호 G3870-20448)의 사용이 권장됩니다. 분리는 Agilent J&W DB-WAX UI 컬럼 (30m × 0.25mm, 0.25µm, 부품 번호 122-7032UI)에서 수행했습니다.

표 2. PFAS 분석을 위한 TD, GC 및 MS 조건.

Markes TD100-xr	
유로	200°C
흡착 튜브	Agilent UltiMetal PFAS TD 튜브(부품 번호 5190-1137)
드라이 퍼지	50mL/min에서 1.0분
튜브 탈착	300°C에서 10분간, 50mL/min
포커싱 트랩	UNITY-xr PFAS 포커싱 트랩(부품 번호 MKI-U-T24PFAS-2S)
트랩 퍼징	50mL/min에서 1.0분
트랩 로우	25°C
트랩 탈착	300°C에서 4분 유지
승온 속도	최대
배출구 분할 유량	6mL/min(6:1)
Agilent 8890 GC	
운반 가스	헬륨
주입구	TD용 분할/비분할
모드	직접 주입
주입구 온도	280°C
셉텀 퍼지 유량	꺼짐
오븐	초기: 35°C(2분 유지) 램프 1: 15°C/min으로 215°C까지 램프 2: 60°C/min으로 250°C까지(0.167분 유지)
컬럼	Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert, 30m × 0.25mm, 0.25µm
제어 모드	일정 유속, 1.2mL/min
Agilent 7000E GC/TQ	
소스	Agilent InertPlus Extractor 이온화원
렌즈 직경	6mm
이송 라인 온도	260°C
이온화원 온도	280°C
사중극자 온도	150°C
모드	다이내믹 MRM
용매 지연	5분
게인	1
충돌 가스	질소, 1.5mL/min
퀀칭 가스	헬륨, 2.5mL/min
자동 차감 베이스라인	예
고급 SIM/MRM 임계값	예
튜닝	atunes.eiex.jtune

MassHunter 10.2의 Agilent MassHunter Optimizer 소프트웨어를 사용하여 다중 반응 모니터링(MRM) 전이를 최적화했습니다. MRM 정량 이온과 정성 이온은 표 3에 나와 있습니다. 각 타겟 분석물질에 대해 최소 2개의 정성 이온을 사용했습니다. 각 타겟 분석물질의 정량 이온은 가장 풍부한 이온을 선택했으며, 단 ASTM D8591-24의 표 1에 다른 전이가 지정된 경우는 예외로 했습니다.⁵

PFAS 오염의 발생원 및 저감 방법

PFAS는 일반적인 실험실 자재, 소모품, 심지어 기기에도 널리 존재하기 때문에 실험실 환경에서 광범위하고 제어하기 어려운 간섭을 유발합니다.^{5,13} 타겟 분석물질은 기기 구성품, 흡착제, 튜빙, 유리 초자, 용매, 피펫 팁, 실험복 및 개인 보호 장비를 비롯한 다양한 오염원으로부터 유입될 수 있습니다. 따라서 ASTM D8591-24와 같은 분석법에서는 실제 시료 신호를 오염으로 인한 배경 신호로부터 구분하는 것이 중요한 분석 과제입니다. 연구 결과와 지침 문서에서는 엄격한 블랭크 분석을 통해 테스트 도구와 장비가 타겟 분석물질을 측정 가능한 수준으로 기여하지 않아야 함을 강조하고 있습니다. 이를 위해 재료를 메탄올로 세척한 후, 해당 세척액을 시료와 동일한 열탈착 조건에서 분석하거나, 각 분석 배치에 공정 블랭크를 포함하는 방법을 사용합니다.^{5,15-17} 미량 수준의 백그라운드 PFAS는 정량 결과에 편향을 초래하거나 위양성 결과를 유발할 수 있습니다. 실험실에서는 오염 위험을 줄이기 위해 엄격한 표준 작업 절차(SOP)를 적용하고, 전용 또는 격리된 소모품을 사용하며, 특정 세척 프로토콜을 운영하는 경우가 많습니다. 이러한 관리 조치에도 불구하고 PFAS는 잔류성, 휘발성 및 일상적인 분석 과정에서 고분자 재료와 플루오르화 재료로부터 침출되는 특성 때문에 여전히 분석 불확도의 주요 원인으로 남아 있습니다.

본 응용 자료에서는 백그라운드 노이즈를 줄이기 위해 세척, 시료 희석, 시린지 세척 및 바이알 세척에 메탄올을 사용했습니다. 메탄올 세척 시료를 분석한 결과, 사용된 주사기와 바이알이 측정 가능한 수준의 오염을 유발하지 않는 것으로 확인되었습니다. 잠재적인 간섭을 더욱 최소화하기 위해, PFAS 분석에 최적화된 애질런트 2mL 폴리프로필렌 바이알(부품 번호 5191-8121), 250µL 폴리프로필렌 인서트(부품 번호 5190-4073) 및 폴리프로필렌 스크루 캡(부품 번호 5191-8151)을 사용하여 검량 시료를 보관했습니다. 이전 연구에서는 Markes 시스템과 애질런트 시스템 모두 FTOH 측정에 적합하며, FTOH 타겟 분석물질에 대한 검출 가능한 백그라운드 수준이 없음을 확인했습니다.¹³ 이러한 결과와 일치하게, 본 연구에서는 각 시료 분석 전에 흡착제를 포함하지 않은 블랭크 튜브를 분석하여 기기 블랭크를 수행했습니다. 이들 블랭크 분석 결과는 Markes 기기와 애질런트 기기 모두 타겟 분석물질을 측정 가능한 수준으로 유입시키지 않음을 확인했습니다. 또한 열탈착 튜브의 UltiMetal 코팅은 타겟 분석물질과 상호작용하거나 이를 유지할 수 있는 활성 부위를 부동태화하여 잠재적인 불확도 원인을 줄여줍니다.

검량 시료 및 테스트 시료 전처리

모든 검량점과 시료는 Markes CSLR 용액 주입 장치(부품 번호 MKICCSLR)를 사용하여 테스트 용액과 ISTD 용액을 Agilent UltiMetal PFAS TD 튜브(부품 번호 5190-1137)에 주입하여 준비했습니다. TD 튜브는 튜브의 컨디셔닝 지침에 따라 대용량 범용 트랩(RMSN-2)이 장착된 Markes TC-20 다중 튜브 컨디셔너 및 건식 퍼지 장치(부품 번호 G8133A)를 사용하여 사전 컨디셔닝했습니다. 또한 모든 CSLR 용액 주입 장치에는 고순도 질소가 사용되도록 주입 장치 전단에 인라인 범용 트랩(RMSN-2)을 장착했습니다. 용액 주입 전에 TD-GC/MS/MS를 사용하여 시료

표 3. 타겟 분석물질의 MRM 전이.

타겟 분석물질	머무름 시간(분)	정량 전이	총돌 에너지	정성 1 전이	총돌 에너지	정성 2 전이	총돌 에너지	정성 3 전이	총돌 에너지	정성 4 전이	총돌 에너지
4:2 FTOH	6.581	95.0 → 69.0	15	196.0 → 127.0	5	244.0 → 127.0	10	131.0 → 69.0	25	127.0 → 77.0	15
6:2 FTOH	7.208	95.0 → 69.0	15	127.0 → 77.0	15	131.0 → 69.0	25	344.0 → 127.0	10		
8:2 ACR	7.542	99.0 → 57.0	10	119.0 → 69.0	10	131.0 → 69.0	25	518.0 → 99.0	15	169.0 → 69.0	10
MFOET (RCS)	7.909	129.0 → 79.0	15	96.0 → 69.0	15	181.0 → 131.0	10	415.0 → 96.0	15	448.0 → 129.0	5
8:2 FTOH	7.925	95.0 → 69.0	15	131.0 → 69.0	25	127.0 → 77.0	15	181.0 → 131.0	10	444.0 → 127.0	10
10:2 ACR	8.43	99.0 → 57.0	10	131.0 → 69.0	25	119.0 → 69.0	10	169.0 → 119.0	10	181.0 → 131.0	10
MFDET (ISTD)	8.699	129.0 → 79.0	15	181.0 → 131.0	10	96.0 → 69.0	15	515.0 → 96.0	20	548.0 → 129.0	5
10:2 FTOH	8.713	127.0 → 77.0	15	95.0 → 69.0	15	131.0 → 69.0	25	544.0 → 127.0	10		
EtFOSA	11.763	108.0 → 80.0	5	131.0 → 69.0	25	448.0 → 69.0	35				
MeFOSA	12.151	94.0 → 30.0	15	131.0 → 69.0	25	181.0 → 69.0	10	448.0 → 69.0	25		
MeFOSE	13.202	526.0 → 69.0	45	169.0 → 69.0	10	131.0 → 69.0	25	462.0 → 93.0	25		
EtFOSE	13.259	540.0 → 69.0	45	169.0 → 69.0	10	131.0 → 69.0	25	448.0 → 69.0	45	149.0 → 93.0	15

튜브를 분석함으로써 청정 상태를 확인했습니다. 각 검량점 또는 시료의 분석이 완료된 후에는 튜브의 청정 상태를 유지하기 위해 TC-20에서 다시 컨디셔닝했습니다.

검량점 또는 시료를 주입할 때는 튜브를 CSLR에 장착하고 질소를 100mL/min의 유량으로 흘려주었습니다. 그 후 수동 가스타이트 시린지를 사용하여 테스트 용액 1 μ L를 주입한 다음, ISTD 용액 1 μ L를 주입했습니다. 테스트 용액과 ISTD 용액에는 서로 다른 시린지를 사용했습니다. 시린지는 매 사용 후 타겟 분석물질이 검출되지 않는 것으로 확인된 메탄올로 세척했습니다. 주입이 완료된 후에는 대부분의 메탄올을 제거하기 위해 튜브를 CSLR에서 3분 동안 퍼지했습니다. 질량 분석기에서는 튜브에 남아 있을 수 있는 소량의 메탄올을 고려하여 용매 지연을 적용했습니다. 3분 퍼지 후 튜브를 압입식 DiffLok 캡(부품 번호 MKI-MTD-1169)으로 밀봉하고 즉시 사용할 수 있도록 시료 트레이에 배치했습니다. 시료 세트의 주입이 완료된 후에는 각 CSLR의 셉타를 교체했으며, 셉타를 고정하는 부품은 타겟 분석물질이 검출되지 않는 것으로 확인된 메탄올로 세척했습니다.

참고로, Markes International은 PFAS 분석 시 60분의 퍼지 시간을 권장합니다. 본 연구에서는 3분 퍼지 시간을 사용했을 때 문제가 발견되지 않았으며, 모든 결과는 3분 퍼지 조건에서 얻었습니다. 그러나 모든 분석자는 분석법의 요구사항에 따라 적절한 퍼지 시간을 평가하는 것이 좋습니다. 특히 현재 분석법이 메탄올과 부분적으로 함께 용리되는 퍼플루오르화 카복실산을 포함하도록 확장될 경우에는 60분의 전체 퍼지 시간을 사용해야 합니다.^{18,19} 또한 TD100-xr의 콜드 트랩에 메탄올이 과도하게 축적되면 콜드 트랩이 손상될 수 있습니다.

결과 및 토의

크로마토그래피

여러 컬럼 화학 조성을 평가하여 타겟 분석물질을 충분히 분리할 수 있는 구성을 확인했습니다. ASTM D8591-24는 니트로테레프탈산 변성 폴리에틸렌글리콜(PEG) 컬럼 또는 이에 상응하는 고정상을 사용할 것을 규정하고 있습니다.⁵ 애질런트에서 이에 해당하는 컬럼 화학 조성은 Agilent J&W DB-FFAP(부품 번호 122-3232)입니다. 이 컬럼의 성능을 Agilent J&W DB-WAX UI Ultra Inert 컬럼(부품 번호 122-7032UI)과 비교했습니다. DB-WAX UI는 새로운 기술을 적용하여 이 PEG 컬럼이 더욱 다양한 분석물질 기능기에 대해 우수한 비활성 특성을 제공하도록 하며, 고온 분석 시 고정상을 안정화하여 컬럼 수명을 향상시킵니다. 전반적인 크로마토그래피 분리 성능은 유사했지만, DB-WAX UI는 더 우수한 피크 모양과 감소된 테일링을 나타냈습니다.

DB-WAX UI 컬럼에서는 MFOET와 MFDET가 각각 8:2 FTOH 및 10:2 FTOH와 동시 용리되었고, MeFOSE와 EtFOSE 사이에서도 동시 용리가 발생한 경우를 제외하면 모든 타겟 분석물질이 베이스라인 분리되었습니다(그림 1). 그러나 고유한 MRM 전이를 사용함으로써 동시 용리된 타겟 분석물질도 선택적으로 식별할 수 있었습니다(그림 2). 본 분석에서는 테일링이 MS 이온화원 온도의 영향을 직접적으로 받는 것으로 확인되었습니다. 초기에는 이온화원 온도를 250°C로 설정하여 분석을 수행했으며, 이 조건에서는 FOSA 및 FOSE 타겟 분석물질에서 심한 테일링이 발생했습니다. 이온화원 온도를 280°C로 높이자 피크 모양이 크게 개선되었습니다.

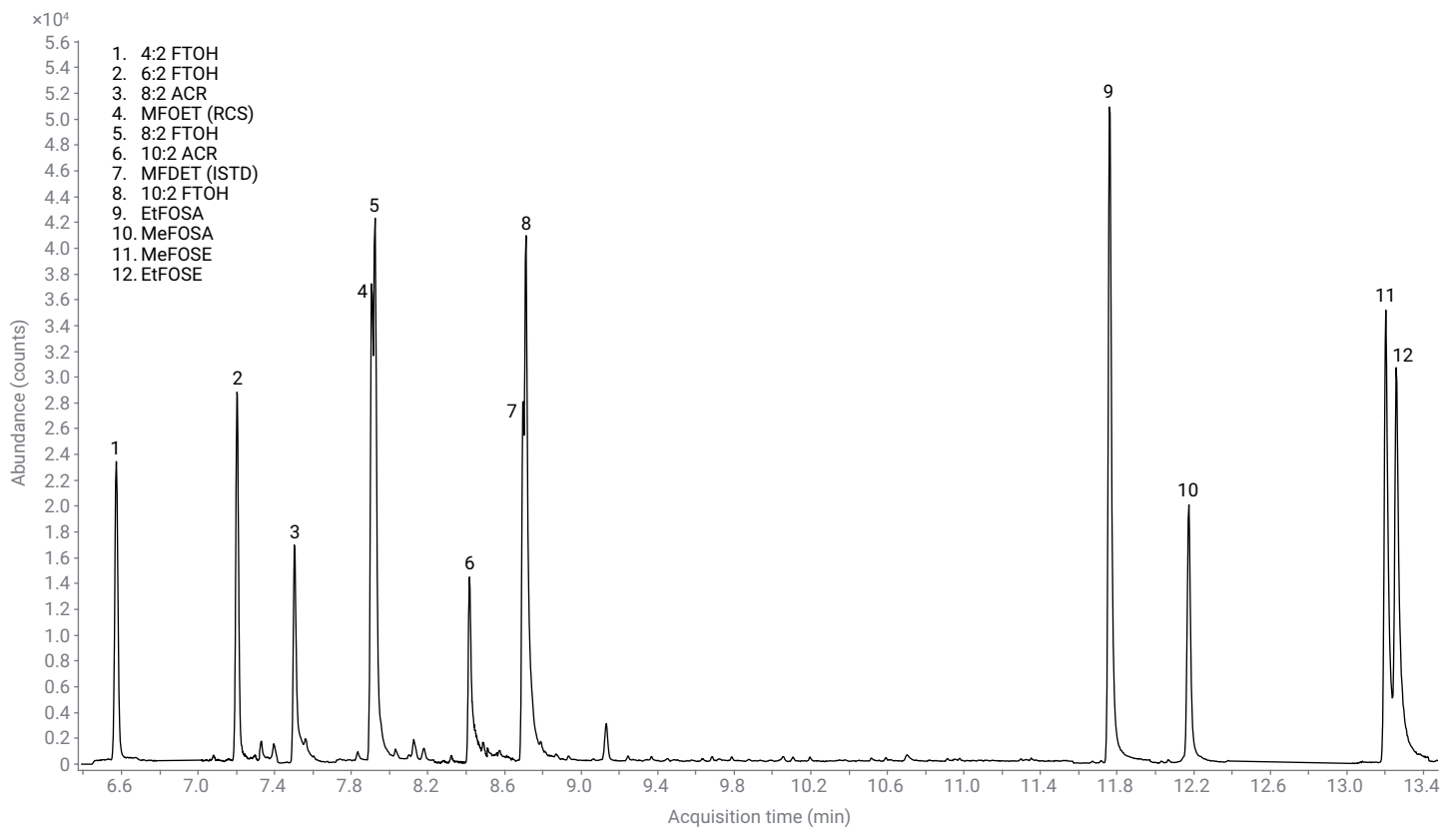


그림 1. 튜브당 1,000pg 수준에서 타겟 분석물질의 크로마토그램 TIC.

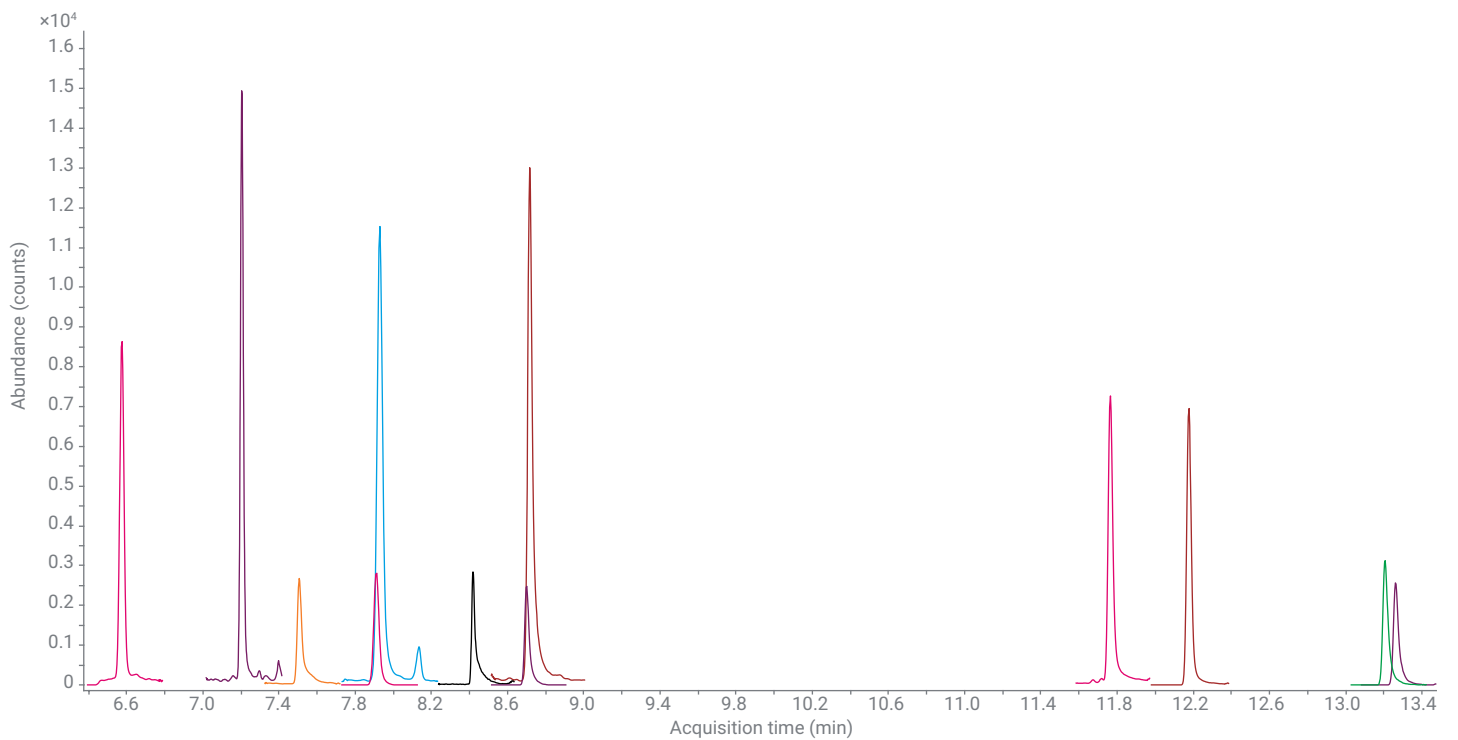


그림 2. 튜브당 1,000pg 수준에서 타겟 분석물질의 정량 MRM 전이.

일간 및 일내 반복성

ASTM D8591-24에 포함된 FTOH를 대상으로 UltiMetal PFAS TD 튜브를 사용하여 일간 및 일내 반복성에 대한 예비 평가를 수행했습니다. 7개의 튜브 각각에 5ng/μL 표준용액 1μL를 첨가했으며, 이 작업은 서로 다른 4일에 걸쳐 수행했습니다. 반복 분석 결과는 내부 표준물질로 정규화하지 않고 원시 피크 면적 응답을 사용하여 평가함으로써, 타겟 분석물질뿐만 아니라 내부 표준물질 자체의 반복성도 직접 평가했습니다. 1일차부터 3일차까지는 튜브에 표준용액을 첨가한 후 즉시 분석했습니다. 4일차에는 튜브에 표준용액을 첨가한 후 압입식 DiffLok 캡으로 밀봉하고, 분석 전에 벤치 위에서 72시간 동안 보관했습니다. 모든 FTOH에 대해 우수한 일간 및 일내 반복성이 확인되었으며, 모든 %RSD 값은 6% 미만이었습니다(표 4).

표 4. 튜브당 5ng 수준에서 D8591에 포함된 타겟 분석물질의 일간 및 일내 %RSD (n = 7).

타겟 분석물질	일간 %RSD				일내 %RSD
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	
4:2 FTOH	2.25	3.58	4.84	3.09	3.74
6:2 FTOH	3.36	4.11	4.78	1.94	3.95
MFOET (RCS)	4.33	4.13	4.90	2.08	4.28
8:2 FTOH	4.29	4.05	5.14	2.02	4.32
MFDET (ISTD)	3.57	3.96	5.66	2.23	4.58
10:2 FTOH	3.25	3.61	5.71	2.68	4.62

ASTM D8591의 적용 범위 확장

이전 연구에서는 ASTM D8591-24를 사용한 플루오로텔로머 알코올 (FTOH)의 분석 성능이 입증되었습니다.¹³ ASTM D8591-24는 표준에서 규정한 모든 성능 기준을 충족하는 경우, 분석법에 명시된 4종의 FTOH를 넘어 타겟 분석물질 목록을 확장할 수 있도록 허용합니다. 본 응용 자료의 목적은 8:2 ACR, 10:2 ACR, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE 및 EtFOSE의 6가지 추가 분석물질 역시 이러한 기준을 충족함을 입증하는 것입니다. 또한 ASTM D8591-24는 연구 목적에 적합한 농도 범위에 맞춰 검량 범위를 조정할 수 있도록 허용합니다. 본 연구에서는 PFAS의 감도 높은 저농도 검출을 달성하는 데 중점을 두었습니다.

분석법의 성능을 평가하기 위해 튜브당 0.1-2.5ng 범위에서 5점 검량선을 작성했습니다(그림 3). 표 5에는 모든 PFAS 타겟 분석물질에 대해 평균 상대 반응 계수의 상대표준편차(AVG RF %RSD), 튜브당 250pg 수준의 반복 시료에 대한 %RSD(정밀도), 식 1을 사용하여 계산한 기기 검출 한계(IDL), 그리고 IDL 반복 시료의 해당 농도를 요약했습니다. AVG RF %RSD 값은 3.3-8.8% 범위였으며, 타겟 분석물질의 정밀도는 3-11% 범위로 나타났습니다. 계산된 IDL은 튜브당 13-39pg 범위였습니다. 전반적으로 본 분석법은 ASTM D8591-24에서 규정한 성능 기준을 충족했으며, 해당 기준은 AVG RF %RSD와 정밀도 %RSD가 모두 25% 미만일 것을 요구합니다.⁵

수식 1. IDL 계산 공식.

$$IDL = s \times t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \times 2.998$$

여기서:

$t(n - 1, 1 - \alpha) =$ 자유도 $n - 1$ 에서 99% 신뢰수준에 해당하는 t 값

$n =$ 시험 횟수(8회)

$s =$ 8회 시험 표준 편차

표 5. PFAS 타겟 분석물질에 대한 AVG RF %RSD, 튜브당 250pg 수준에서의 %RSD(n = 8), IDL(n = 8) 및 IDL 반복 시료의 농도.

타겟 분석물질	평균 RF %RSD	%RSD(250pg)	IDL(pg)	IDL 레벨(pg)
4:2 FTOH	3.3	8.0	19	100
6:2 FTOH	5.3	5.0	21	100
8:2 ACR	4.9	6.1	16	100
MFOET (RCS)	7.4	3.0	24	100
8:2 FTOH	6.1	4.3	21	100
10:2 ACR	3.7	6.0	14	100
10:2 FTOH	3.3	5.0	22	100
EtFOSA	3.8	6.0	13	100
MeFOSA	4.9	6.8	15	100
MeFOSE	8.8	11.0	39	250
EtFOSE	8.2	9.0	32	250

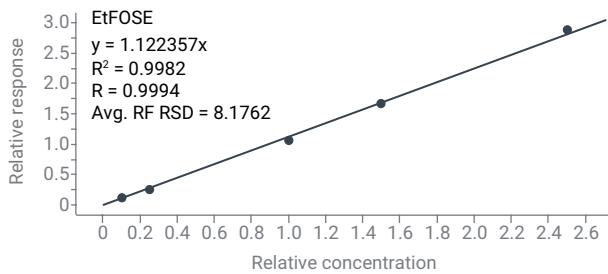
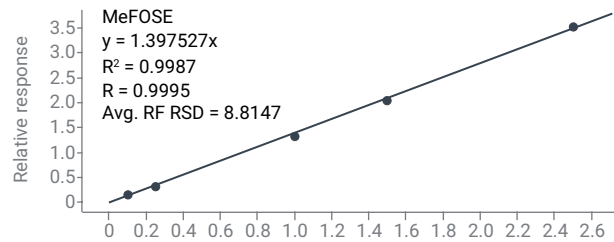
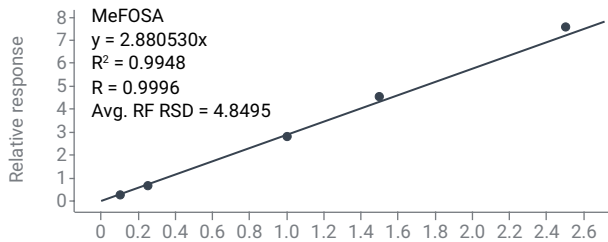
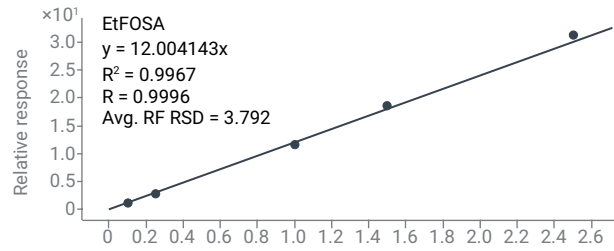
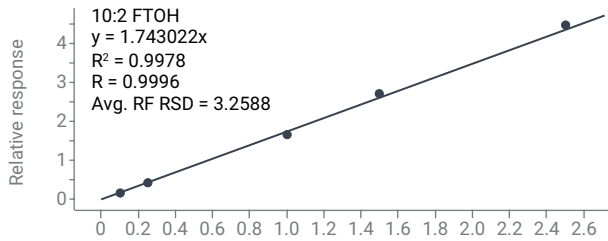
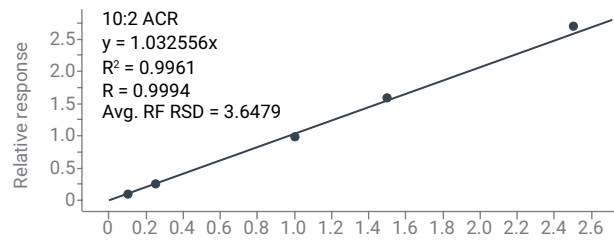
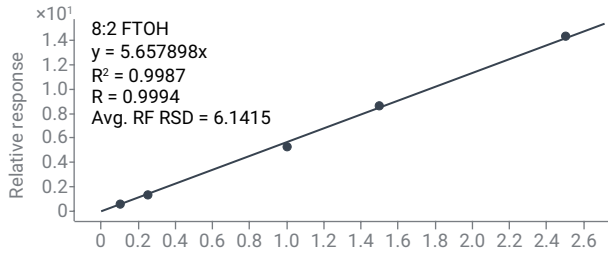
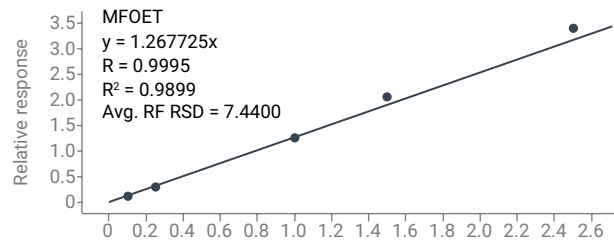
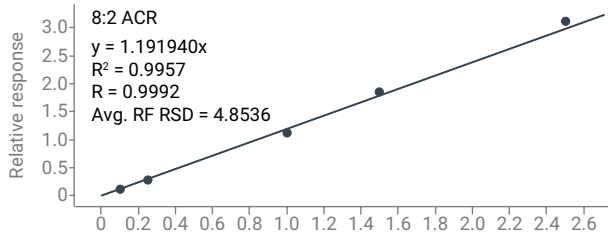
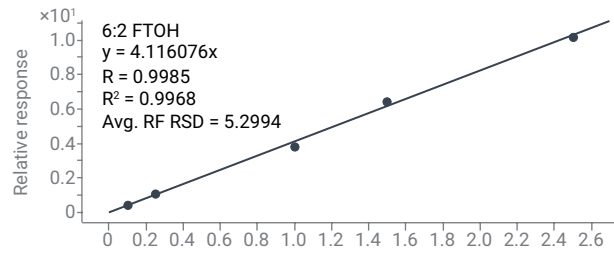
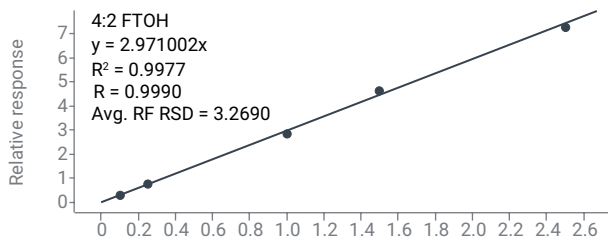


그림 3. 모든 PFAS 타겟 분석물질에 대한 튜브당 0.1-2.5ng 범위의 검량선.

타겟 분석물질의 미량 수준 분석

FTOH의 예측 검출 한계(LOD)는 이전 연구에서 14-35pg 범위로 보고되었으며, 본 연구에서 계산된 IDL 결과는 타겟 분석물질이 최저 13pg 수준까지 검출될 수 있음을 보여주었습니다.¹³ 이에 따라 실제 검출 한계를 평가하기 위한 추가 조사를 수행했습니다. 튜브당 10, 25 및 50pg 농도 수준에서 각각 3회 반복 분석을 수행했습니다. 또한 검량선의 평균 상대 반응 계수 RSD(AVG RF %RSD)를 평가하기 위해 검량 범위를 10pg까지 확장했습니다. 표 6에서 볼 수 있듯이 AVG RF %RSD는 7-19.8% 범위였으며, R² 값은 모두 0.999를 초과했습니다. 튜브당 10pg 및 25pg 수준에서 적분된 피크는 각각 그림 4와 그림 5에 제시되어 있습니다.

표 6. PFAS 타겟 분석물질에 대한 튜브당 0.01-2.5ng 범위 검량선의 AVG RF %RSD 및 결정 계수(R²)

타겟 분석물질	평균 RF %RSD	R ²
4:2 FTOH	12.5	0.9992
6:2 FTOH	12.7	0.9992
8:2 ACR	19.8	0.9994
MFOET (RCS)	9.8	0.9998
8:2 FTOH	11.8	0.9998
10:2 ACR	19.8	0.9999
10:2 FTOH	9.1	0.9998
EtFOSA	7.1	0.9999
MeFOSA	7.0	0.9999
MeFOSE	15.2	0.9998
EtFOSE	14.6	0.9996

본 연구에서 제시한 기기 구성과 분석법은 타겟 분석물질을 10pg 수준까지 검출하고 검량할 수 있습니다. 그러나 이러한 낮은 수준에서 D8591-24의 기준을 충족하는지 여부를 판단하기 위해서는 추가적인 연구가 필요합니다. 매우 낮은 농도 수준에서의 견고성과 반복성을 충분히 입증하는 것은 본 연구의 범위를 벗어났기 때문입니다. 또한 농도가 감소할수록 타겟 분석물질의 %RSD가 증가한다는 사실이 이미 확인된 만큼, 100pg 미만 수준에서의 반복성 평가도 의미가 있을 것으로 판단됩니다.⁵

유로의 비활성 및 표면 불활성화

분석 유로의 화학적 비활성은 휘발성 및 준휘발성 PFAS를 정확하게 정량하는 데 중요한 역할을 합니다. 본 연구에 사용된 Agilent UltiMetal PFAS 열탈착 튜브에는 애질런트의 UltiMetal Plus 불활성화 처리 기술이 적용되어 있습니다. 이는 스테인리스 스틸 표면에 적용되는 독자적인 화학 기상 증착(CVD) 공정입니다. 이 처리 공정은 고순도의 비활성 층을 형성하여, 처리되지 않은 스테인리스 스틸 표면에 일반적으로 존재하는 금속 산화물 부위와 같은 활성 부위를 부동태화합니다. 이러한 활성 부위는 알코올, 산 및 설폰아미드를 포함한 극성 및 반응성 분석물질의 분해를 촉진하거나 흡착하는 것으로 알려져 있으며, 그 결과 피크 테일링, 회수율 저하 및 백그라운드 수준 증가를 초래할 수 있습니다.

UltiMetal Plus 코팅은 화합물과 표면 간 상호작용을 최소화하여 이러한 영향을 완화함으로써 피크 모양을 개선하고, 응답의 직선성을 향상시키며, 더 낮은 검출 한계를 가능하게 합니다. 이러한 장점은 분석 감도와 재현성이 필수적인 미량 수준 PFAS 분석에서 특히 중요합니다. UltiMetal Plus 처리 튜브는 모든 타겟 분석물질에 대해 우수한 성능을 나타냈으며, 기기 블랭크에서 측정 가능한 수준의 백그라운드 노이즈가 관찰되지 않았습니다. 또한 이 코팅은 최대 400°C의 열 안정성과 소수성 표면 특성을 제공하여 일관된 분석물질 회수율과 교차 오염 감소에 기여합니다. 이러한 특성은 UltiMetal Plus 처리 TD 튜브가 공기 중 휘발성 PFAS의 일상적인 모니터링에 적합함을 뒷받침합니다.²⁰

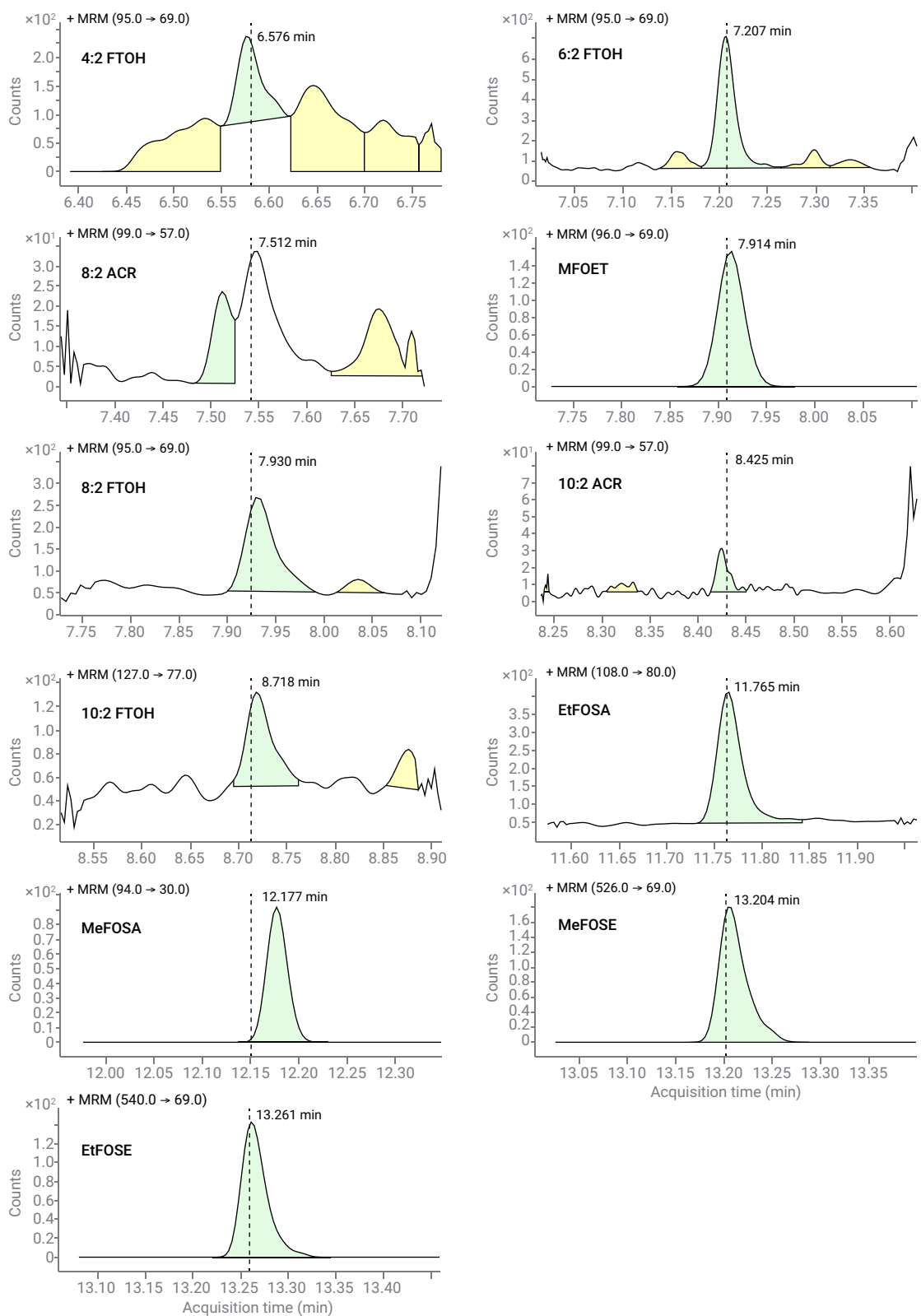


그림 4. PFAS 타겟 분석물질의 튜브당 10pg 수준에서의 정량 피크.

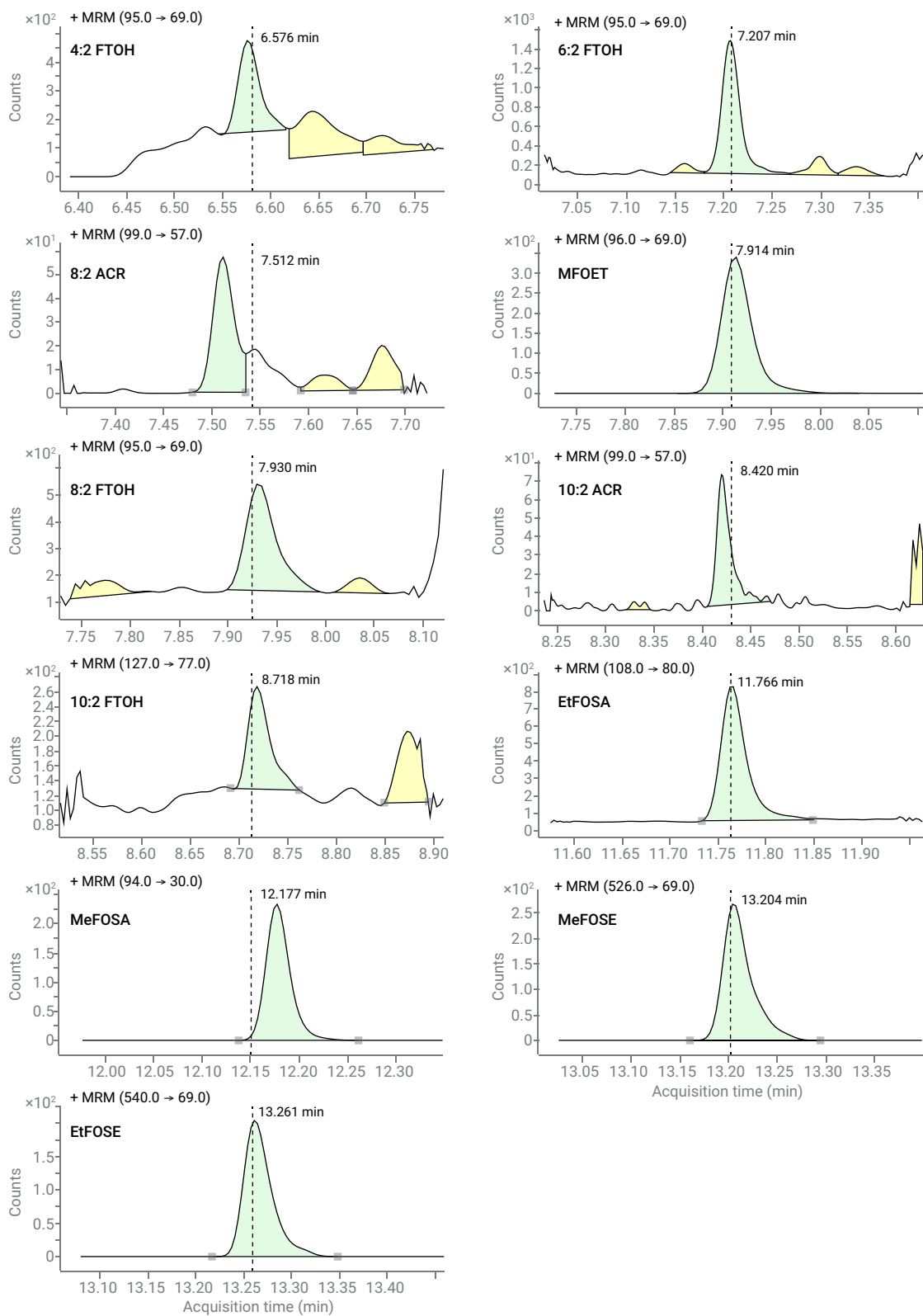


그림 5. PFAS 타겟 분석물질의 튜브당 25pg 수준에서의 정량 피크.

결론

본 연구에서는 Agilent UltiMetal PFAS 열탈착 튜브와 ASTM D8591-24의 성능 기준을 활용하여 공기 중 휘발성 및 준휘발성 PFAS를 최대 100pg까지 신뢰성 있고 높은 감도로 정량할 수 있는 방법을 입증했습니다. ASTM D8591-24에 규정된 4종의 플루오로텔로머 알코올 외에도, 본 분석법은 플루오르화 아크릴레이트, 설펜아미드 및 설펜아미드 에탄올을 포함하도록 성공적으로 확장되었습니다. 100-2,500pg 범위의 5점 검량선은 ASTM 성능 요구사항을 충족했으며, 평균 상대 반응 계수의 상대표준편차(AVG RF %RSD)는 3.3-8.8%, 튜브당 250pg 수준에서의 정밀도는 3-11% 범위로 나타났습니다. 또한 UltiMetal PFAS TD 튜브의 사용과 엄격한 오염 관리 절차를 결합함으로써 우수한 일간 및 일내 반복성을 달성했으며, 모든 %RSD 값이 6% 미만으로 나타났습니다. 이는 PFAS 공기질 분석에서 중요한 과제 중 하나를 해결한 결과입니다.

튜브당 13-39pg의 기기 검출 한계(IDL)와 함께, 10, 25 및 50pg 수준에서 실제 검출이 가능함을 확인한 결과는 본 TD-GC/MS/MS 구성이 미량 수준 PFAS 분석에 적합함을 보여줍니다. 다만, 각 실험실은 사용하는 시스템과 응용 분야에 맞추어 미량 수준 성능을 독립적으로 검증해야 합니다. 전반적으로 이러한 결과는 TD-GC/MS/MS가 실내 환경 및 통제된 공기 환경에서 휘발성 PFAS를 대상으로 하는 일상적인 모니터링 및 연구 응용에 적합한 견고하고 유연한 접근법임을 뒷받침합니다. 또한 이 분석법은 보다 광범위한 PFAS 화합물군으로 분석 범위를 확장하기 위한 기반을 제공합니다.

참고 자료

1. Vieira, H. G.; Canela, M. C.; Urban, R. C.; Cabrero, B. S. Current Knowledge about Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Atmosphere: Fate, Analytical Methods and Research Priorities. *Chemosphere* **2025**, 389, 144703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144703>.
2. Kim, M.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Yue, C. Selecting Reliable Physicochemical Properties of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Based on Molecular Descriptors. *Environ. Pollut.* **2015**, 196, 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.008>.
3. ASTM International. ASTM D8560-24: *Standard Guide for Determination of Airborne PFAS in the Indoor Air Environment*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2024. <https://www.astm.org/d8560-24.html>.
4. Morales-McDevitt, M. E.; Becanova, J.; Blum, A.; Bruton, T. A.; Vojta, S.; Woodward, M.; Lohmann, R. The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2021**, 8, 844–850. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>.
5. ASTM International. ASTM D8591-24: *Standard Test Method for Determination of Fluorotelomer Alcohols in Test Chamber Air by Thermal Desorption–Gas Chromatography–Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (TDGCMS/MS)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2025. <https://www.astm.org/d8591-24.html>.
6. Sunderland, E. M.; Hu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019**, 29(2), 131–147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>.
7. Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B. H.; Jones, K. C.; Zhu, J. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39(17), 6599–6606. <https://doi.org/10.1021/es048340y>.
8. Zhao, Z.; Tang, J.; Mi, L.; Tian, C.; Zhong, G.; Zhang, G.; Wang, S.; Li, Q.; Ebinghaus, R.; Xie, Z.; Sun, H. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Lower Atmosphere and Surface Waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River Estuary. *Sci. Total Environ.* **2017**, 599–600, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.147>.

9. Nunes, C. R. de O.; Sánchez, B.; Gatts, C. E. N.; de Almeida, C. M. S.; Canela, M. C. Evaluation of Volatile Organic Compounds Coupled to Seasonality Effects in Indoor Air from a Commercial Office in Madrid (Spain) Applying Chemometric Techniques. *Sci. Total Environ.* **2019**, 650, 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.095>.
10. Haines, S. R.; Adams, R. I.; Boor, B. E.; Bruton, T. A.; Downey, J.; Ferro, A. R.; Gall, E.; Green, B. J.; Hegarty, B.; Horner, E.; et al. Ten Questions Concerning the Implications of Carpet on Indoor Chemistry and Microbiology. *Build. Environ.* **2020**, 170, 106589. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106589>.
11. European Environment Agency. *PFAS in Textiles in Europe's Circular Economy*. European Environment Agency: Copenhagen, Denmark, 2024. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-in-textiles-in-europes-circular-economy>.
12. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, R.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 435, 129025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025>.
13. Markes International. PFAS in Air: Validating ASTM D8591 for the Measurement of Airborne Fluorotelomer Alcohols; Application Note 179; Markes International Ltd.: Llantrisant, U.K., **2026**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-179>.
14. Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C. Analysis of Per and Polyfluorinated Alkyl Substances in Air Samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, 9(6), 530–541. <https://doi.org/10.1039/b701417a>.
15. Lath, S.; Knight, E. R.; Navarro, D. A.; Kookana, R. S.; McLaughlin, M. J. Sorption of PFOA onto Different Laboratory Materials: Filter Membranes and Centrifuge Tubes. *Chemosphere* **2019**, 222, 671–678.
16. U.S. Environmental Protection Agency. Other Test Method 45 (OTM45): Measurement of Selected Per and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>.
17. U.S. Environmental Protection Agency. *Other Test Method 50 (OTM50): Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated StainlessSteel Canisters*; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/otm-50-release-1-r1.pdf>.
18. Markes International. Measuring PFAS Pollution in Ambient Air Using TD–GC–MS/MS; Application Note 166; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-166>.
19. Markes International. Analysis of Trace Per and Polyfluorinated Organic Vapours in Air Using CryogenFree Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry; Application Note 158; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-158>.
20. UltiMetal Plus – Advanced Chemistry for Stainless Steel Surface Deactivation. *Agilent Technologies 기술 개요*, 발행 번호 **5991-3357EN**, **2014**.

www.agilent.com

RA260413.687

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2026
2026년 5월 15일, 한국에서 발행
5994-9194KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
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