SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. SSI-GCMS-2402K

GCMS-QP2020 NX / AOC™-6000 Plus

헤드스페이스 고체상미세추출-가스 크로마토그래피/질량분석법을 이용한 수질 중 휘발성 PFAS 분석

Analysis of volatile PFAS in water using Head-Space Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

사용자 활용 포인트

- ◆ HS-SPME GC/MS는 간단한 시료 전처리 방법으로 수질 시료 중 PFAS를 분석 할 수 있음
- ◆ 단순화된 시료 전처리 절차와 AOC-6000 Plus를 사용한 SPME 자동 주입 방법은 PFAS 분석 시 작업 오류를 최소화 할 수 있음
- ◆ GC/MS 분석법은 HRMS 또는 GC/MS/MS 분석법에 비해 효율적인 비용으로 휘발성 PFAS를 분석 할 수 있음

■ 서론

과 불 화 화 합 물 (Per-and polyfluoroalkyl substances, PFAS)는 과불소계 탄소 작용기를 갖는 다양한 합성 화학물질을 총칭한다. 수년 동안 PFAS는 비활성 물질의 무독성 물질로 인식되어 조리기구, 의류, 식품 접촉 물질, 세제 등 산업 전 분야에 걸쳐 널리 사용되어 왔다. 하지만 쉽게 분해되지 않고 인체에 축적되는 물질로 인체에 대한 독성들이 밝혀지며, 인간의 삶을 위협하는 심각한 문제로 지적되고 있다. 이에 점점 많은 종류의 PFAS들이 규제물질로 지정되는 등 PFAS의 모니터링이 이루어지고 있다.

현재 PFAS 분석과 관련된 표준 분석 방법으로는 EPA 1633, 8327, 533 및 537.1이 있으며, 해당 분석 방법은 액체 크로마토그래프/질량 분석기 (LC/MS)에 기반하였다. 그러나 일부 PFAS 물질의 경우, 몇 가지의 이유로 LC/MS로 분석할 수는 없는 물질이 있다고 보고되었다. FTOH (Fluorotelomer alcohols)의 경우는 완충 이동상으로 인해 이온화가 억제되고, PFIs (Perfluoroalkyl iodides) 및 FTI (Fluorotelomer iodides)의 경우에는 전기분무 이온화 과정으로는 양성자화를 시킬 수 없어 분석이 제한된다.[1)]

본 뉴스레터에서는 이런 점을 보완하기 위해 수질 중 휘발성 PFAS를 Head-Space Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography Mass Spectrometry (HS-SPME GC/MS)를 이용하여 분석하는 방법을 개발하였으며, 대상 PFAS 물질은 PFIs, FTIs, FTACs (Fluorotelomer acrylates), FTMACs (Fluorotelomer methacrylates), FTOHs 및 FASAs (Perfluoroalkane sulfonamides) (표1)이다.

HS-SPME-GC/MS는 복잡한 매트릭스에서 PFAS를 분석 할 수 있으므로 LC/MS 분석법을 보완하는 기술로 사용 될 수 있다. HS-SPME-GC/MS 분석법은 다른 분석법에 비해 용매 추출 과정 없이 간단한 시료 전처리 과정으로 분석할 수 있고, 오염원이 최소화되어 분석 오류의 가능성이 적다는 장점이 있다. 또한 자동 주입장치를 사용하여 간편하고 재현성 있게 장비에 시료를 주입 할 수 있다.

■ 장비 및 시약

장비

그림1과 같이 Shimadzu GC/MS (QP2020 NX)와 SPME 모듈과 HS 모듈, 액상 주입 모듈이 장착된 다기능 자동주입장치 (AOC-6000 Plus)로 구성하였다.

표준품 및 시약

분석하고자 하는 타겟 PFAS와 기본정보는 표 1에 나타내었다. 각각의 표준품을 메탄올 (Methanol)에 희석하여 1 000 mg/L로 제조하였으며, 이 용액을 10 mg/L로 추가 희석하여 4 ℃에서 보관하며 사용하였다. LC/MS 등급의 물 (Water)과 메탄올은 Honeywell에서 구입하였다.

검량선을 작성하기 위한 표준시료는 헤드스페이스 바이알에 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 800, 1 000 및 2 000 ng/L 농도가 되도록 초순수 10 mL에 조제하였다. 내부표준물질 (Internal Standard)은 각각 1 000 ng/L 농도가 되도록 첨가하여 내부표준법으로 검량선을 작성하였다.

각 바이알에 염화나트륨 (NaCl)을 첨가하여 최종적으로 염의 농도를 2% NaCl(w/v)로 만든 후에 30초 동안 섞어 균질화 시켰다. 시료 바이알들을 AOC-6000 Plus에 배치하여 자동 주입하였다.

그림 1. AOC-6000 Plus 및 Shimadzu GCMS-QP2020 NX

표 1. PFAS명과 기본 정보

PFAS 그룹명 (acronym)	물질명	약어	CAS Number	제조사
Perfluoroalkyl iodides(PFIs)	Perfluorohexyl iodide	PFHxI	355-43-1	Millipore Sigma
	Perfluorohexyl iodide	PFOI	507-63-1	
(n:2) Fluorotelomer iodides (FTIs)	4:2 Fluorotelomer iodide	4:2 FTI	2043-55-2	TCI America
	6:2 Fluorotelomer iodide	6:2 FTI	2043-57-4	Millipore Sigma
	8:2 Fluorotelomer iodide	8:2 FTI	2043-53-0	
(n:2) Fluorotelomer acrylates (FTACs)	6:2 Fluorotelomer acrylate	6:2 FTAC	17527-29-6	Millipore Sigma
	8:2 Fluorotelomer acrylate	8:2 FTAC	27905-45-9	
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-n-octyl acrylate-d_3	6:2 FTAC d3	7527-29-6	Sapphire North America
(n:2) Fluorotelomer methacrylates (FTMACs)	6:2 Fluorotelomer methacrylate	6:2 FTMAC	2144-53-8	Millipore Sigma
	8:2 Fluorotelomer methacrylate	8:2 FTMAC	1996-88-9	
(n:2) Fluorotelomer alcohols (FTOHs)	8:2 Fluorotelomer alcohol	8:2 FTOH	678-39-7	AccuStandard
	10:2 Fluorotelomer alcohol	10:2 FTOH	865-86-1	
	2-perfluorooctyl-[1,1-2H2-1,2- 13C2]-ethanol	8:2 FTOH^{13}C2	872398-73-7	Cambridge Isotope
	2-perfluorodecyl-[1,1-2H2-1,2- 13C2]-ethanol	10:2 FTOH^{13}C2	865-86-1	
Perfluoroalkane sulfonamides (FASAs)	N-Methyl perfluorooctane sulfonamide	MeFOSA	31506-32-8	AccuStandard
	N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide	EtFOSA	4151-50-2	
	n-ethyl-d5-perfluoro-1- octanesulfonamide	EtFOSA d5	936109-40-9	Cambridge Isotope

- 내부표준물질은 회색 음영으로 표시

표 2. GC/MS와 HS-SPME 장비 및 분석 조건

Gas Chromatography	**Nexis GC-2030**
Injection mode	Splitless
Carrier gas	Helium
Injection port temperature (℃)	240
High pressure injection	Auto, 250 kPa, 1 min
Column	SH-I-624Sil MS Capillary (30 m x 0.25 mm ID x 1.40 um)
Flow control mode (cm/sec)	Linear velocity, 44.4
Total flow (mL/min)	50
Oven temperature	40 ℃ (7 min) → 5 ℃/min → 188 ℃ → 40 ℃/min → 300 ℃ (5 min)
Mass Spectrometer	**QP2020 NX**
Interface temperature (℃)	280
Ion source temperature (℃)	200
Detector voltage (kV)	Relative to Tune +0.4
Threshold	0
Acquisition mode	Qualitative analysis : Full scan(*m/z* 50 to 600) Quantitative analysis : SIM (Event time 0.3 sec)
Tuning mode	High Sensitivity
SPME analysis	**AOC-6000 Plus**
SPME Fiber	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
Incubation time (min)	5
Extraction time (min)	30
Desorption time (min)	7
Agitation speed (rpm)	300
Extraction temperature (℃)	50
Sample volume (mL)	10
Desorption temperature (℃)	240
Sampling salinity	2 % NaCl (w/v)

HS-SPME GC/MS 분석

HS-SPME 분석법의 기본적인 원리는 다음과 같다. 밀폐된 공간에서 기화 된 분석물질은 시료 상층부 (Headspace)에서 흡착평형을 이룬 후 파이버 (Fiber)에 흡착된다. 분석물질이 흡착된 파이버는 GC의 주입구에서 일정시간 고온에 노출되어 탈착되며, 장비로 주입된다.[2] 분석물질이 추출되어 흡착평형을 이루는 시간과 추출되는 양은 분석물질의 분배상수에 의해 달라진다. 분배상수가 클수록 추출되는 양이 증가하고, 흡착평형까지 도달하는 시간 또한 증가한다. 흡착평형시간은 시료의 교반 시간, 교반기의 온도와 같은 조건을 변경하여 단축시킬 수 있으며, 염을 첨가하여 분배상수를 증가 시킬 수 있다.[3]

본 뉴스레터의 SPME 분석법은 Bach et.al. (2016)을 기반으로 하였다. 파이버와 수질시료의 매트릭스 간의 상호 작용을 수반하는 직접 침지 SPME와 달리 HS-SPME법에 사용하는 파이버는 기체상태의 분자와만 상호작용하므로 극성 물질의 간섭을 덜 받게 된다. 따라서 수질 분석 시 매트릭스와의 상호작용이 적기 때문에 HS-SPME법을 사용하여 복잡한 수질 매트릭스에 대응하였다.

먼저, PFAS의 정량, 정성 이온값 (*m/z*)을 알아내기 위해 액체주입법을 사용하여 선택 이온 모니터링 (SIM) 분석조건을 개발하였고, 정량분석을 위해 내부표준법으로 검량선을 작성하여 분석하였다. HS-SPME GC/MS의 최적화된 장비조건은 위의 표 2에 나타내었으며, 각 PFAS에 대한 정량 및 정성 이온과 내부표준물질은 아래의 표 3에 기재하였다.

표 3. 타겟 PFAS와 ISTD에 대한 ISTD 그룹 및 RT, 정량이온, 정성이온

Compound Type	Name	Ret. Time	Quantitative ion (*m/z*)	Reference ion #1 (*m/z*)	Reference ion #2 (*m/z*)	ISTD Group
Targets	PFHAxI	6.6	319	69	231	3
	PFOI	12.5	169	419	119	3
	4:2 FTI	15.1	374	227	69	3
	6:2 FTI	19.7	474	141	327	1
	8:2 FTOH	22.6	127	131	119	1
	6:2 FTAC	23.2	418	327	-	2
	8:2 FTI	23.6	574	119	427	2
	10:2 FTOH	25.8	505	563	-	3
	6:2 FTMAC	25.7	432	113	367	1
	8:2 FTAC	26.5	518	169	456	4
	8:2 FTMAC	28.8	532	86	113	4
	MeFOSA	33.7	131	94	119	4
	EtFOSA	34.3	448	80	108	4
Internal Standards	8:2 FTOH13C2	22.5	450	400	417	1
	6:2 FTAC d3	23.2	421	101	327	2
	10:2 FTOH 13C2	25.7	510	169	500	3
	EtFOSA d5	34.3	450	113	169	4

바탕시료에서 일어나는 Carryover 현상

실험실 환경과 소모품에 의한 오염을 확인하기 위해 검량선 분석 전에 바탕시료를 측정하였다. 바탕시료는 시료와 동일하게 내부표준물질 100 µL가 포함된 초순수 10 mL에 100 µL 메탄올을 넣어 준비하였다. 검량선의 가장 높은 농도의 표준시료를 측정하고 난 후 바로 바탕시료를 분석하여 Carryover를 평가하였다. 바탕시료의 피크 면적과 직전에 찍은 표준시료 (검량선의 가장 높은 농도)의 피크 면적을 비교하여 평가하였다.

■ 결과

본 뉴스레터에서는 13종의 PFAS를 분석하는 가스크로마토그래프 분석법을 개발하였다. 액상시료를 주입하여 스캔모드로 분석한 모든 PFAS의 총 이온 크로마토그램 (TIC)는 그림 2에 나와 있다. 10:2 FTOH와 6:2 FTAC를 제외한 대부분의 물질은 컬럼을 통해 분리 되었으며, 분리 되지 않은 두 물질은 고유한 이온값을 사용한 SIM 분석을 통해 분리되었다. 100 ng/L 농도의 PFAS 중 대표적인 물질의 SIM 크로마토그램은 그림 3에 나타내었다. 각 PFAS의 검량선 범위는 표 4에 나타내었으며, 범위 내에서 최소 7개의 농도단계를 포함하였다. 13종의 PFAS의 검량선 결정 계수 (R^2) 및 RF %RSD (Response Factor %RSD)와 같은 정보 또한 표 4에 정리하였다.

모든 PFAS에 대한 검량선의 결과는 $R^2 \geq 0.993$ 및 RF %RSD < 20으로 우수한 결과를 보였으며, 모든 물질의 검량선은 그림 4에서 확인 할 수 있다.

■ 고찰

PFAS는 실험실 환경과 소모품과 같은 어떠한 공간에서도 존재할 수 있다. 따라서 방법바탕시료 (Method Blank Sample)분석은 PFAS 오염 가능성을 파악하는 데 매우 중요하다. 방법바탕시료에서의 PFAS는 정량화 수준만큼의 결과를 보이지 않았다.

PFAS의 Carryover를 평가하기 위해 가장 높은 농도의 표준시료를 측정 한 후에 바탕시료를 측정하였다. 결과는 Carryover 효과가 0.2% 미만이었다. 바탕시료의 PFAS의 농도는 검량선의 최소농도 미만으로 측정되었다.

본 뉴스레터에서 개발된 HS-SPME-GC/MS의 SIM 분석방법은 선택적으로 이온을 측정하여 PFAS에 대해 ng/L 농도단위 수준까지의 높은 감도를 제공했다. 이 분석방법으로 표 4에 나타난 검량선 범위의 최소농도까지 실제 시료에서 PFAS를 측정할 수 있었다.

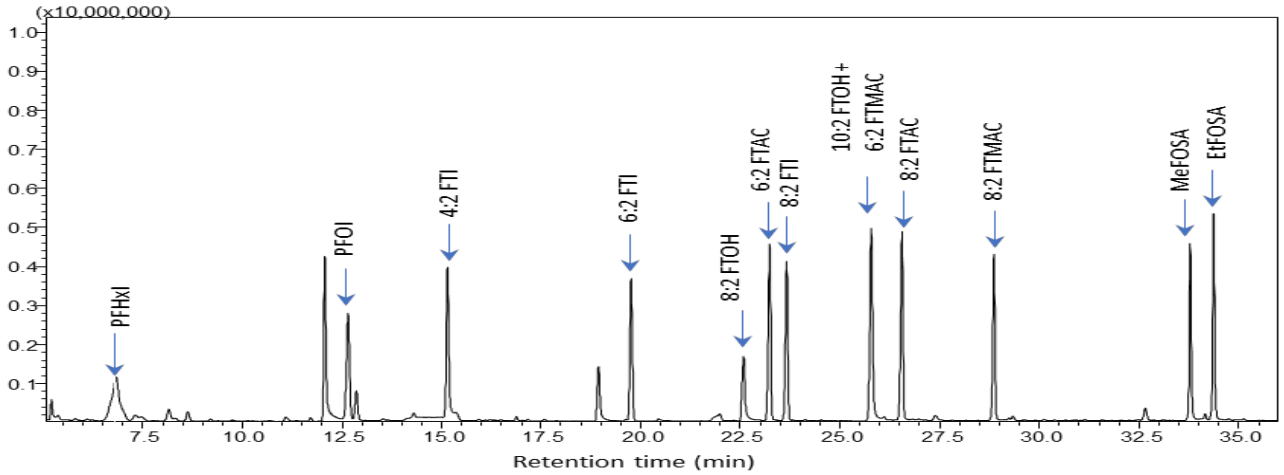

그림 2. 13종의 타겟 PFAS의 총 이온 크로마토그램 (농도 5 mg/L)

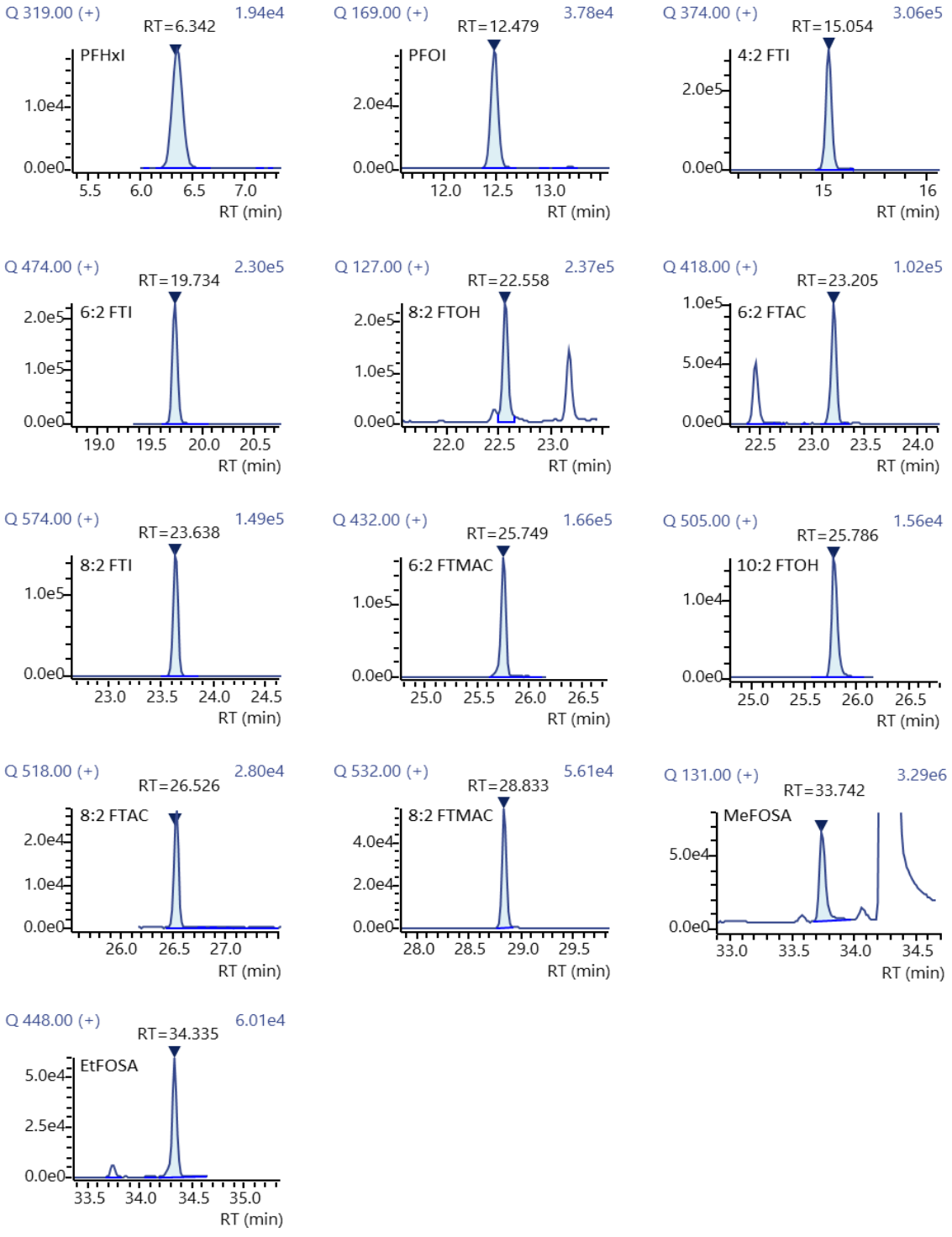

그림 3. 13종의 타겟 PFAS의 SIM 크로마토그램 (농도 100 ng/L)

표 4. 13종의 타겟 PFAS의 검량선 농도 범위 및 R^2, RF %RSD

물질명	검량선 농도범위 (ng/L)	R2	RF(Response Factor) %RSD
PFHxI	2.5-2000	0.993	10.89
PFOI	2.5-2000	0.997	10.26
4:2 FTI	2.5-800	0.993	8.28
6:2 FTI	25-800	0.994	13.53
8:2 FTOH	25-2000	0.997	5.37
6:2 FTAC	25-2000	0.998	19.87
8:2 FTI	2.5-800	0.996	13.59
10:2 FTOH	2.5-2000	0.999	10.38
6:2 FTMAC	2.5-800	0.995	12.43
8:2 FTAC	5-250	0.995	14.81
8:2 FTMAC	2.5-250	0.998	19.51
MeFOSA	5-2000	>0.999	17.79
EtFOSA	10-2000	0.999	11.40

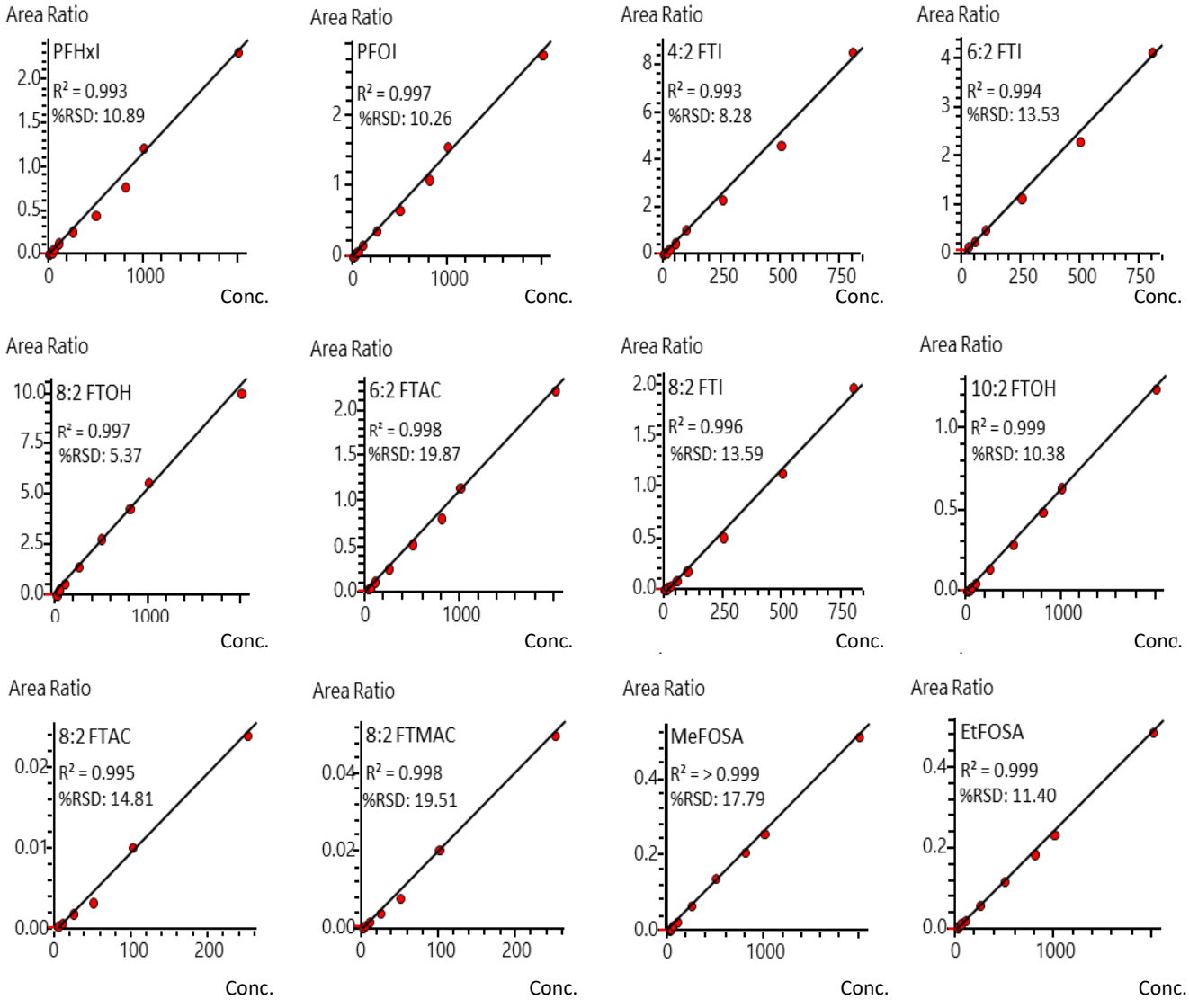

그림 4. 13종의 타겟 PFAS의 검량선

■ 결론

본 뉴스레터에서는 수질 중 PFAS 측정을 위해 헤드스페이스-고체상 미세 추출 장치 (HS-SPME) 모듈이 포함된 다기능 자동주입장치 AOC-6000 Plus와 단일 사중극자 장비인 Shimadzu GC/MS-QP2020 NX를 사용하였다. 복잡한 수질 매트릭스의 간섭을 최소화하기 위해 HS-SPME법을 사용하였으며, 모든 PFAS의 검량선은 $R^2 \geq 0.993$ 및 RF %RSD < 20의 결과를 얻었다. 실험실 환경과 소모품에 대한 PFAS의 간섭을 확인하기 위해 방법 바탕시료와 Carryover 효과를 평가하였고, 모두 정량범위 미만의 값이 나타났다. HS-SPME법은 전처리 방법이 간단하기 때문에 실험실 환경 및 소모품과 같은 PFAS 오염원을 최소화 할 수 있는 분석법이며, AOC-6000 Plus는 자동화된 SPME법을 수행 할 수 있어 작업 오류를 더욱 줄일 수 있었다. 따라서 HS-SPME GC/MS 분석법은 수질 중 PFAS를 분석함에 있어 정성적 및 정량적 능력을 입증했다.

■ 참조

1. Bach, C., Boiteux, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J., & Dauchy, X. (2016). Simultaneous determination of perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane sulfonamides, fluorotelomer alcohols, fluorotelomer iodides and fluorotelomer acrylates and methacrylates in water and sediments using solid- phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1448, 98- 106. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.025

2. ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY Vol.15, No.5, 51 A ~ 62 A, 2002 Printed in the Republic of Korea, Theory and Applications of Solid Phase Microextraction DBPIA-NURIMEDIA

3. C146-E424A Smart SPME Fibers and Arrow Selection Guide (shimadzu.com)
https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/13985/c146 e424.pdf

GCMS-QP는 Shimadzu Corporation 및 계열사에 일본 및 해외에서 등록된 상표입니다.

SSI-GCMS-2402K

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/
Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu.
Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2024 SHIMADZU group. All rights reserved.