

Application News

직접 주입법을 이용한 먹는 물 지침에 관련된 PFAS 분석

No. 05-SCA-210-067-K

Determination of all PFAS relevant in the drinking water guideline using direct injection

R. Engelmann¹, J. Elm¹
¹Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, Germany

사용자 활용 포인트

- ◆ UHPLC 및 MS 시스템을 위한 단일 공급 솔루션
- ◆ 물의 품질에 대한 EU 지침 2020/2184^[1]에서 요구하는 모든 PFAS의 정량화
- ◆ 매우 쉽고 빠른 샘플 준비

■ 서론

퍼플루오로알킬 및 폴리플루오로알킬 물질(PFAS)은 내열성, 내유성, 내수성 및 내화학성 있으며, 자외선에 대한 내성이 있다. 이러한 특성으로 인해 PFAS는 난연제, 식품 포장재 또는 섬유 및 가정용품 코팅재로 널리 사용된다. PFAS는 분해되지 않기 때문에 축적되어 현재 환경의 모든 곳에서 검출될 수 있다. 또한 이러한 물질은 건강에 해롭고 발암성이 있는 것으로 의심된다. 음용수는 인간의 PFAS 섭취의 중요한 공급원으로 간주되기 때문에, 음용수의 PFAS 수준을 테스트하는 것은 수년 동안 필수적이었다. 이 뉴스레터에서는 직접 주입법으로 LC-MS를 사용하여 적절한 농도 범위에서 인간이 소비하는 물의 품질에 대한 EU 지침 2020/2184에서 요구한 모든 PFAS를 분석하는 방법을 나타내었다.

■ 분석 방법

빠르고 민감하며 견고한 LC-MS/MS 시스템은 음용수 실험실의 일상적인 분석에 필수적이다. 이 뉴스레터의 경우 Shimadzu LCMS-8060NX 삼중 사중극자 질량 분석기를 Nexera X3 UHPLC 시스템(그림 1)과 함께 사용하였다. 짧은 사슬과 긴 사슬 PFAS의 다양한 특성으로 인해 두 가지 다른 방법을 분석에 사용하였다. 차이점은 다음 문단에 설명되어 있다.

EU 지침 2020/2184에 명시된 관련된 PFAS 표준물질 20성분과 내부 표준물질 혼합물 (ISO 21675-LSS)를 Wellington Laboratories에서 구매하였다.

에비앙(Evian) 미네랄 물은 검정곡선용 표준 용액을 위한 음용수 매트릭스로 사용되었다. PFAS 샘플은 표준 용액을 메탄올로 희석하여 각 화합물의 최종 농도가 1 ng/μL이 되도록 조절하였다. 또한, 이 혼합물을 에비앙 물에 첨가하여 농도 범위가 0.1 ng/L에서 50 ng/L의 범위로 검량선용 표준용액을 조절하였다. 각 검량선 농도에서 3회 반복 주입을 하였다.

표 1은 LC-MS/MS 분석법의 파라미터를 나타내었다. 분석법 1과 분석법 2는 LC 기기 설정에서 시작 조건이 다르다.

분석법 1:

샘플 준비를 위해 수용성 샘플 750 μL을 메탄올 750 μL와 혼합하고 부피 기준으로 0.1% 아세트산으로 산성화 하였다. 즉, 컬럼에서 농도가 실제로 절반으로 줄었다. 이 뉴스레터의 데이터 분석과 관련하여 모든 농도는 물의 부피로 나타내었다. milliQ 물 200 μL와 샘플 350 μL를 주입하는 방식의 공동 주입 방법(co-injection)을 사용하였으며, 분석 시간은 8분이다.

분석법 2:

모든 샘플에 내부 표준을 첨가하여 최종 농도를 20 ng/L로 조절하였다. 그 다음, 500 μL의 샘플을 직접 주입하여 분석하며, 분석 시간은 10분이다.

표 1. 분석 조건

Nexera X3

Flow:	0.8 mL/min
Eluent A:	Water + 2 mM ammonium acetate
Eluent B:	Methanol + 10 mM ammonium acetate
Column oven:	50 °C
Column:	Analytical: Shim-pack Scepter C18-120 3 μm, 3 x 150 mm Delay: Shim-pack GIST HP 3 μm, C18-AQ, 3 x 30 mm

LCMS-8060NX (ESI)

Interface Voltage:	-0.5 kV
Focus Voltage:	-2 Kv
Desolvation Line temp.:	150 °C
Heating gas flow:	15 L/min
Interface temp:	200 °C
Nebulizing gas flow:	3 L/min
Drying gas flow:	3 L/min
Heat block temp:	400 °C
Dwell Time / Pause Time:	10 (3 for IS) / 1 msec
Other parameter:	Default (analog tuning file)

■ 결과

PFAS의 MRM 크로마토그램과 검량선을 분석법 1의 경우 그림 2에, 분석법 2의 경우 그림 3에 나타내었다. 측정에 사용된 모든 검량선용 표준용액은 ± 30% 이내의 정확도를 보였다. 표 2는 PFAS의 정량 한계(LOQ)를 정리하였다. 검량선은 선형 회귀를 사용하여 계산되었으며, 모든 PFAS의 R²은 0.99 이상이다.



그림 1. LCMS-8060NX 삼중 사중극자 질량 분석기

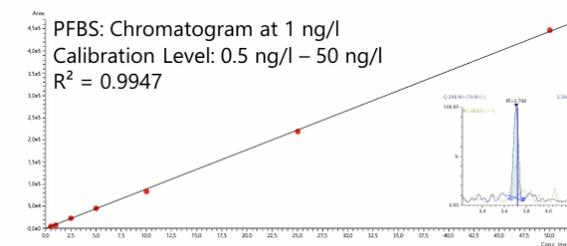
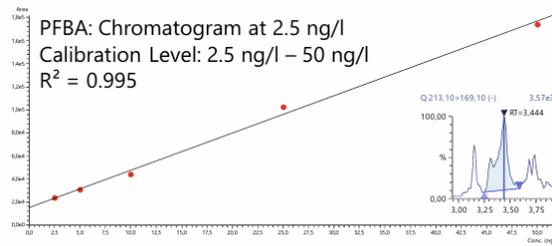
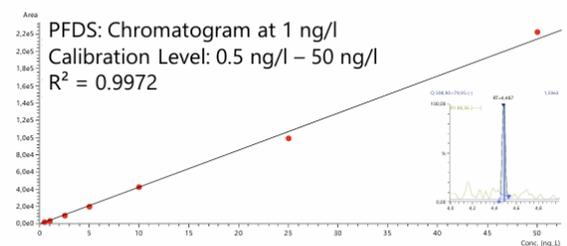
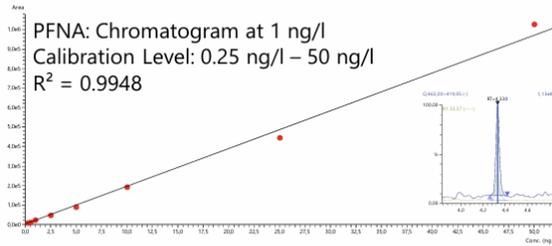
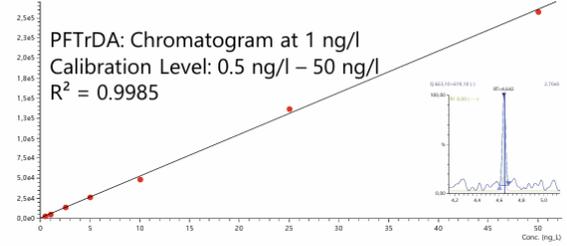
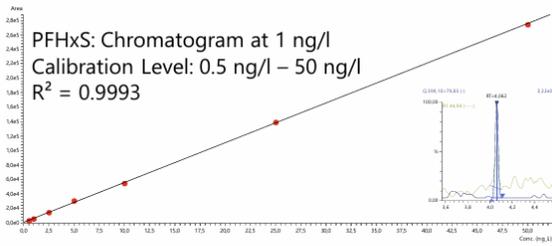


그림 2. 분석법 1: PFAS의 MRM 크로마토그램 및 검량선; Smoothing: standard Counts: 1 Width: 1; external calibration; Weighting: 1/C

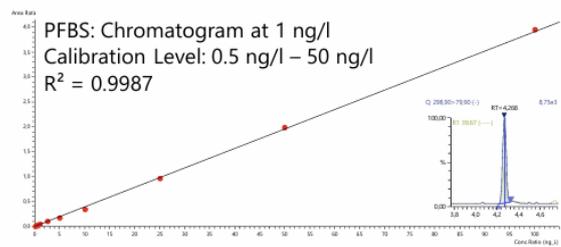
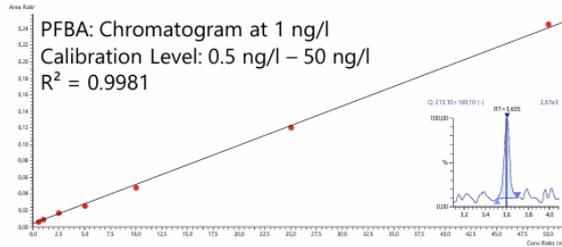
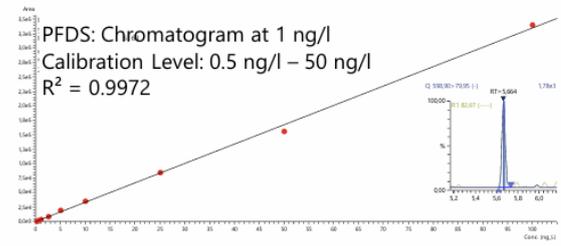
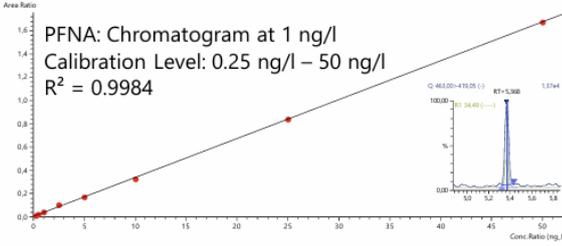
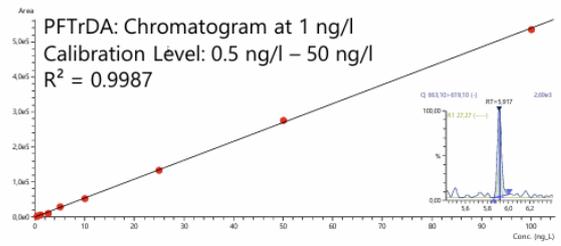
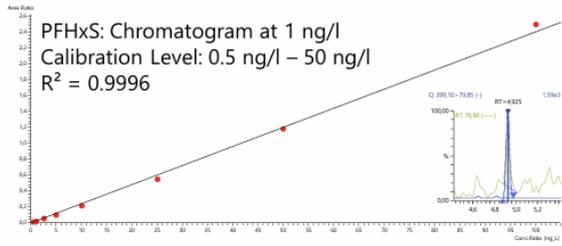


그림 2. 분석법 2: PFAS의 MRM 크로마토그램 및 검량선; Smoothing: standard Counts: 1 Width: 1; internal calibration; Weighting: 1/C

표 1. PFAS의 LOQ

Compound	LOQ [ng/L] method 1	LOQ [ng/L] method 2
PFBA	2.5	0.5
PFBS	0.3	0.1
PFPeA	0.5	0.1
PFPeS	0.25	0.1
PFHxA	0.25	0.1
PFHxS	0.3	0.5
PFHpA	0.5	0.3
PFHpS	0.25	0.1
PFOA	0.5	0.2
PFOS	0.2	0.25
PFNA	0.3	0.2
PFNS	0.1	0.25
PFDA	0.5	0.2
PFDS	0.25	1
PFUnDA	0.5	1
PFUnDS	0.2	0.3
PFDODA	0.4	0.25
PFDODS	0.25	0.3
PFTrDA	0.5	0.5
PFTrDS	0.5	1

두 분석법의 안정성 비교:

특히 장쇄 PFAS의 경우, 바이알 재료에 대한 흡착과 시간 경과에 따른 불완전 용해가 분석에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 보여주기 위해 그림 4는 배치 측정 중 동일한 농도의 내부 표준물질의 감도를 나타내었다. 예를 들어 PFDoDA의 경우 시간 경과에 따른 감도 감소를 쉽게 관찰할 수 있다. 메탄올을 첨가하면 감도와 면적이 모든 샘플에서 비슷하고 더욱 정확하다. 단쇄 PFAS의 예인 PFHxA의 경우 두 방법 모두 배치에 따른 감도 감소가 관찰되지 않았다. 그럼에도 불구하고 메탄올을 첨가한 샘플의 정밀도가 더 좋다. 수용액에서 장쇄 PFAS의 흡착 문제가 잘 설명된다.

■ 결론

이 뉴스레터는 EU 지침 2020/2184에서 요구하는 모든 PFAS를 모니터링하는 데 사용할 수 있는 두 가지 LC-MS/MS 방법을 보여준다. 이 방법은 매우 민감하고 빠르며 견고하다. 또한 복잡한 샘플 준비가 필요하지 않다.

결과는 장쇄 PFAS 분석과 관련하여 메탄올을 사용하는 이점을 명확하게 보여준다. 이 경우 내부 표준 물질을 첨가할 필요성은 없다. 그럼에도 불구하고 내부 표준 물질을 사용하는 것이 좋다. LabSolutions Insight 소프트웨어를 사용하면 일상적인 분석을 위한 데이터 분석이 빠르고 쉬워진다.

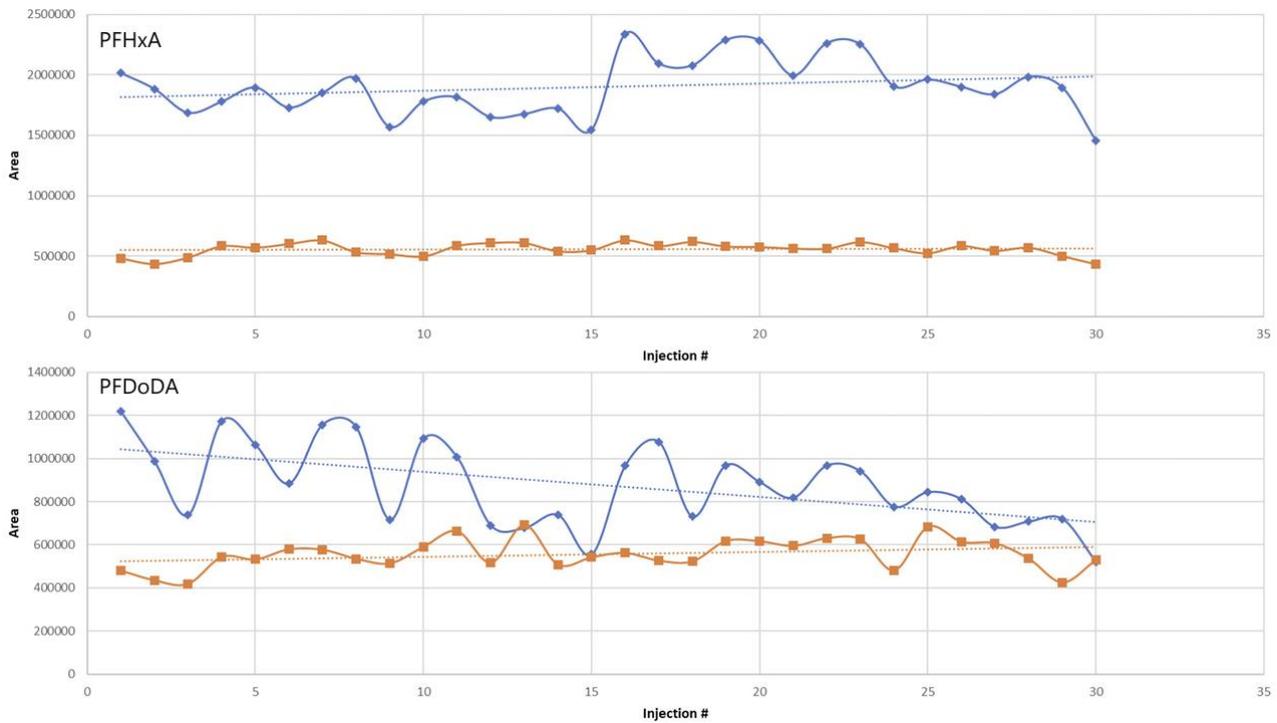


그림 4. 메탄올을 첨가한 경우(주황색)와 첨가하지 않은 경우(파란색)를 비교한 주입 횟수에 따른 안정성 곡선; PFHxA 및 PFDoDA의 내부표준물질을 통해 예시로 나타냄



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

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. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.
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.

05-SCA-210-067-K