

# Application News

No. 01-00865-ENK

GC/MS TD-30R/GCMS-QP2020 NX

## TD-GC/MS를 이용한 대기 중 중성 과불화화합물 분석

Analysis of Neutral PFAS in Ambient Air Using Thermal Desorption-GC/MS

### 사용자 활용 포인트

- ◆ TD-GC/MS를 이용해 대기 중 휘발성 및 준휘발성 PFAS의 정확한 정량분석이 가능하다.
- ◆ TD-30R Thermal Desorption 시스템은 용매 추출과 같은 전처리 과정 없이 대기 시료를 보다 간편하고 신속하게 분석 할 수 있다.

### ■ 서론

과불화화합물(PFAS)은 탄소와 불소의 강한 공유결합으로 이루어진 유기화학물질로 뛰어난 내열성과 발수성으로 인해 일상생활 용품부터 다양한 산업 현장에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 환경 중에서 쉽게 분해되지 않고 장기간 잔류하여 생태계에 유해한 영향을 미치는 화합물로 평가되어 전 세계적으로 PFAS에 대한 규제가 점차 강화되고 있는 추세이다.

특히 PFAS를 취급하는 곳에서 배출되는 가스가 대기를 통해 확산되는 것은 주요한 오염 경로 중 하나로 이러한 환경 중 잠재적 위해성으로 인해 대기 중 PFAS의 농도 및 분포를 정량적으로 파악하고 장기적으로 모니터링하기 위한 체계적인 분석 연구의 필요성이 강조되고 있다.

현재 물, 토양, 식품 등 다양한 매질에 존재하는 비휘발성 또는 이온성 PFAS를 분석하기 위한 다양한 분석법들이 연구 및 개발되고 있으며 현재까지는 LC-MS/MS 기반의 분석법이 주류를 이루고 있다. 하지만 중성(neutral) PFAS는 휘발성(Volatile) 또는 준휘발성(Semi-Volatile) 특성을 가지기 때문에 GC/MS 기반의 분석법이 보다 적합하다.

본 뉴스레터에서는 TD-30R Thermal Desorption 시스템(그림 1)을 GC/MS 시스템에 연결하여 대기 중 9종의 휘발성 및 준휘발성의 중성 PFAS(표 1)를 분석한 결과를 소개한다.

### ■ 분석 조건

휘발성이 높은 화합물의 효과적인 포집을 위해 Tenax TA와 Carboxen 1000이 이중으로 구성된 이중 층 열탈착 튜브(dual-layered thermal desorption tubes)를 분석에 이용했다. 기기분석은 Scan 및 SIM 측정을 동시에 가능한 FASST (Fast Automated Scan/SIM) 모드를 이용하였다(표 2). 분석 대상 PFAS 성분의 정량 분석은 SIM 모드에서 획득한 데이터를 기반으로 수행했으며, 정성 분석은 Scan 모드 데이터를 활용했다.

표 1. 분석 대상 성분

Acronym	Compounds	Formula
<b>Fluorotelomer Alcohols (FTOHs)</b>		
4:2 FTOH	2-Perfluorobutyl ethanol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O
6:2 FTOH	2-Perfluorohexyl ethanol	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> O
8:2 FTOH	2-Perfluorooctyl ethanol	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> O
10:2 FTOH	2-Perfluorodecyl ethanol	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> F <sub>21</sub> O
<b>Fluorotelomer Acrylates (FTACs)</b>		
6:2 FTACr	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub>
8:2 FTACr	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub>
10:2 FTACr	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub>
<b>Perfluoroalkyl Sulfonamides (FOSAs)</b>		
N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S
N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S



그림 1. TD-30R 및 GCMS-QP2020 NX

표 2. 기기 분석 조건

Model :	GCMS-QP2020 NX
Auto sampler :	TD-30R
<b>[TD-30R]</b>	
Sample Tube :	Tenax TA/Carboxen 1000 (P/N: 223-52884-91)
Trap Tube :	Tenax TA
Tube Desorb Temp. :	280 °C
Tube Desorb Flow :	100 mL/min (10 min)
Trap Cooling Temp. :	-20 °C
Trap Desorb Temp. :	280 °C (10 min)
Joint Temp. :	250 °C
Valve Temp. :	250 °C
Transfer Line Temp. :	250 °C
<b>[GC]</b>	
Injection Mode :	Split
Split Ratio :	15
Carrier Gas :	He
Carrier Gas Control :	Linear velocity 45 cm/sec
Column :	SH-200 (60 m × 0.32 mm I.D., 1.0 μm) (P/N: 227-36186-02)
Column Temp. :	50 °C (1 min) - 15 °C/min - 280 °C (5 min)
<b>[MS]</b>	
Ion source Temp. :	200 °C
Interface Temp. :	250 °C
Ionization Method :	EI
Measurement Mode :	Scan/SIM (FASST mode)
Scan Range :	m/z 40 - 650
SIM Ions :	See Table 3
Event Time :	Scan 0.2 sec, SIM 0.3 sec

표 3. Retention time 및 SIM 분석 조건

Compounds	Ret. Time (min)	Quantifier Ion (m/z)	Qualifier Ion (m/z)
4:2 FTOH	5.388		
6:2 FTOH	6.925	95	69
8:2 FTOH	8.363		
10:2 FTOH	9.663		
6:2 FTACr	9.240		
8:2 FTACr	10.446	55	95, 69
10:2 FTACr	11.546		
N-MeFOSA	12.179	94	69
N-EtFOSA	12.499	108	69

### 표준물질 준비

표준용액 A는 4종의 FTOH와 2종의 FOSA를 메탄올로 희석하여 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 6.25 ng/μL의 농도가 되게 제조했다. 표준용액 B는 3종의 FTAC를 이소옥탄으로 희석하여 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 12.5 ng/μL의 농도가 되게 준비했다. 표준용액 A 2 μL와 표준용액 B 1 μL를 Tenax TA/Carboxen 1000 흡착 튜브에 첨가하고 질소 가스(50 mL/min)를 3분간 흘려 용매를 제거했다.

### 표준물질 분석

중성 PFAS 성분 9종에 대한 검량선 (0.05 - 12.5 ng) 및 SIM 크로마토그램의 결과는 그림 2에 나타내었으며, 각 검량선의 상관관계수(R) 및 0.2 ng 농도에서의 재현성 (n=3) 결과는 표 4에 정리하였다.

본 분석법은 최소 0.05 ng 수준에서도 모든 화합물을 검출할 수 있음을 확인하였다. 또한, 모든 검량선에서 상관관계수(R)가 0.998 이상으로 나타나 우수한 직선성(linearity)을 보였다. 아울러 0.2 ng 농도에서의 피크면적 및 농도에 대한 %RSD (n=3) 값도 모두 6% 이하로 나타나 재현성 또한 양호한 것으로 확인되었다.

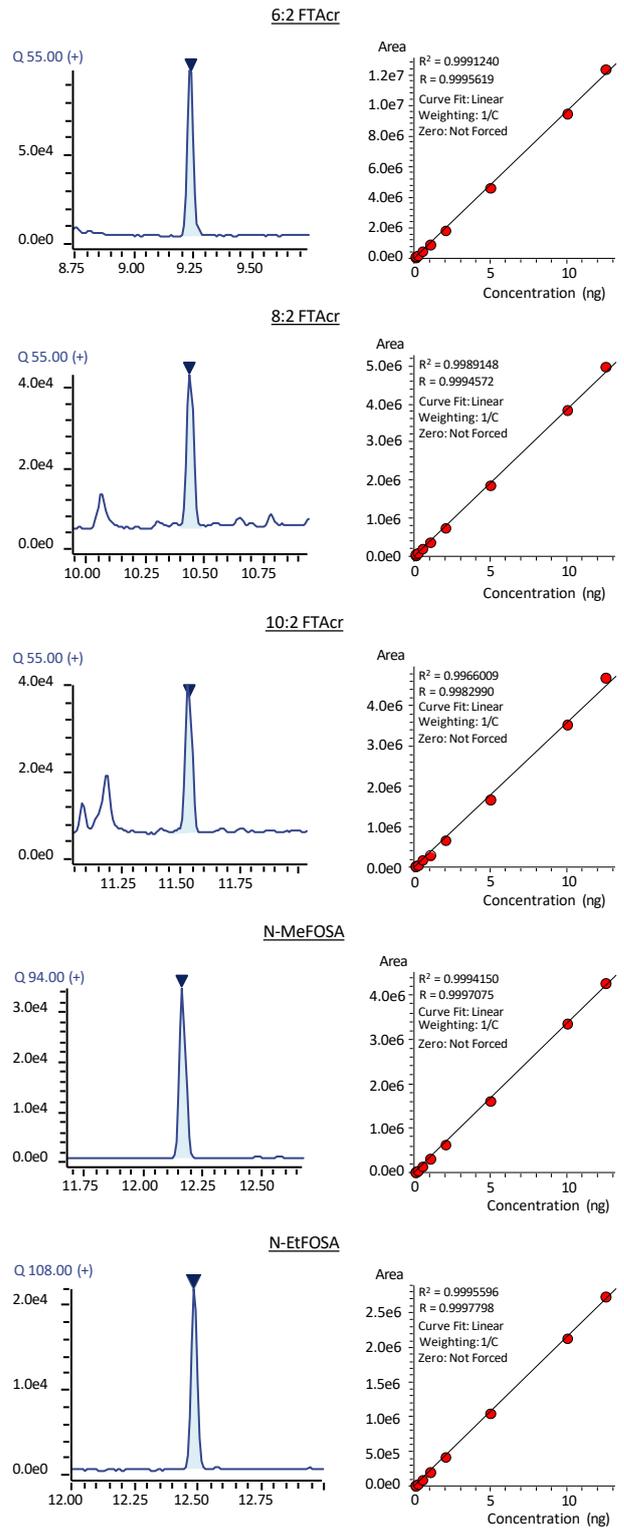
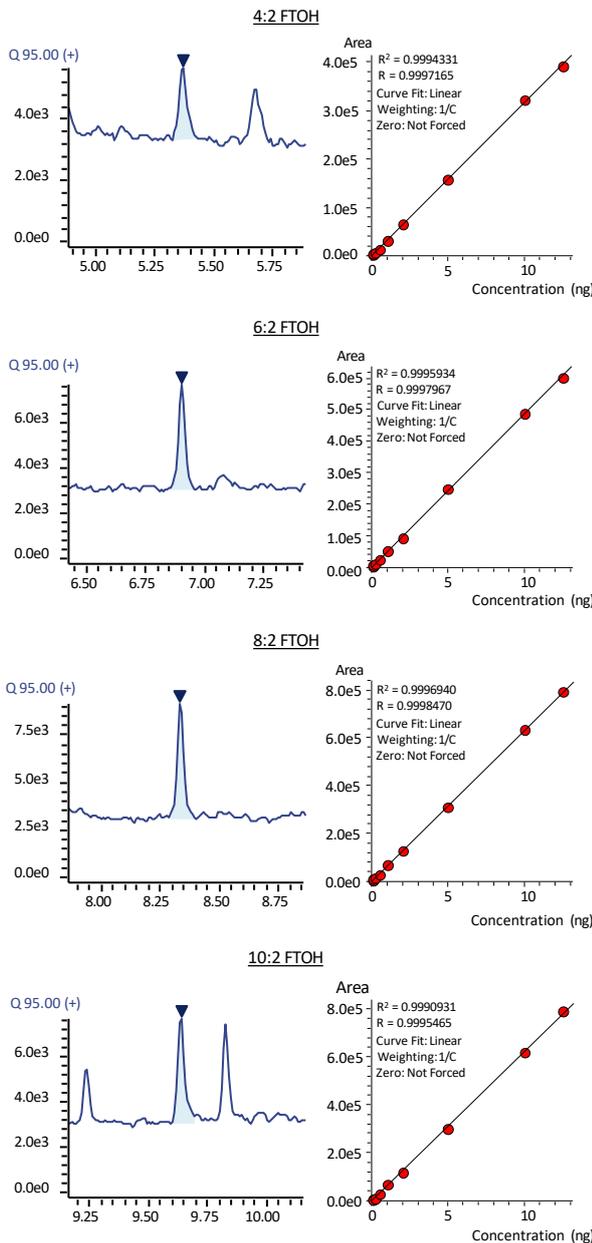


그림 2. SIM 크로마토그램 (0.2 ng) 및 검량선

표 4. 검량선의 직선성 및 재현성 평가 결과 (n=3)

Compounds	Correlation Coefficient (R)	0.2 ng (n=3)	
		Area %RSD	Conc. %RSD
4:2 FTOH	0.9997	3.6	3.8
6:2 FTOH	0.9998	4.2	4.6
8:2 FTOH	0.9998	4.7	5.1
10:2 FTOH	0.9995	3.6	3.5
6:2 FTACr	0.9996	2.3	2.3
8:2 FTACr	0.9995	5.4	5.5
10:2 FTACr	0.9984	3.5	3.2
N-MeFOSA	0.9997	0.6	0.6
N-EtFOSA	0.9998	0.5	0.5

■ 대기 시료에 표준물질 첨가 및 회수율 평가

4종의 FTOH와 3종의 FTAC 및 2종의 FOSA는 각각 1 ng/이 포함된 표준용액으로 준비하여 이를 Tenax TA/Carboxen 1000 흡착 튜브에 첨가한 뒤, 대기 중 공기 20 L를 100 mL/min의 속도로 채취하였다. 표준물질의 첨가 및 재현성 결과는 표 5, SIM 크로마토그램은 그림 3에 나타났다. 모든 화합물에서 회수율은 77~106 %로 나타났으며, 회수율 반복 측정값의 %RSD (n=3) 는 모두 8 % 이하로 전반적으로 우수한 정확도 및 재현성을 확인할 수 있었다.

표 5. 대기 시료를 이용한 회수율 평가 결과

	Spike Concentration (ng)	Mean Recovery (% , n=3)	Conc. %RSD (n=3)
4:2 FTOH	10	77	3.0
6:2 FTOH	10	97	4.8
8:2 FTOH	10	98	1.0
10:2 FTOH	10	98	5.0
6:2 FTAc	1	93	4.8
8:2 FTAc	1	99	7.9
10:2 FTAc	1	99	7.2
N-MeFOSA	1	99	4.3
N-EtFOSA	1	106	3.5

■ 결론

TD-30R 및 GCMS-QP2020 NX를 사용하여 대기 중 9종의 중성 PFAS 화합물을 분석하였다. 표준물질 측정 결과, 모든 타겟 화합물에서 감도, 검량선의 직선성, 반복성 측면에서 우수한 수준임을 확인하였다. 또한, 대기 시료를 이용한 회수율 시험에서도 회수율과 반복성 모두 양호한 결과를 보였다. TD-30R을 이용하면 용매 추출과 같은 번거로운 전처리 과정 없이 샘플링 튜브에 흡착된 분석물질을 직접 분석할 수 있어 대기 시료 분석을 보다 간편하고 신속하게 수행할 수 있다.

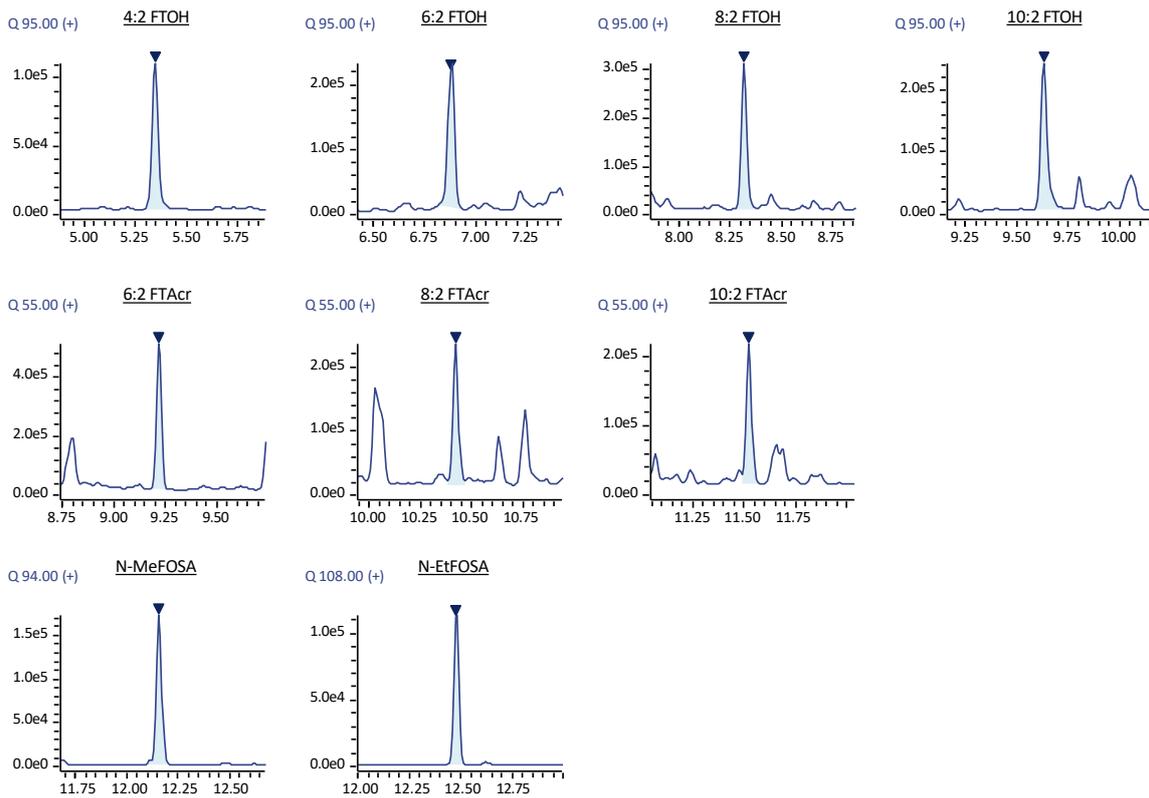


그림 3. 대기 시료를 이용한 회수율 평가의 SIM 크로마토그램 (FTOHs: 10 ng, FTACs 및 FOSAs: 1 ng)