응용 자료

Xevo™ TQ Absolute에서 직접 주입 방식을 사용할 때 환경 용수 샘플에서 PFAS(과불화합물, Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances)의 검출 감도 개선

Kari L. Organtini, Stuart Adams

Waters Corporation

본 응용 개요서는 구체적인 실험 내용을 포함하지 않습니다.

요약

다양한 형태의 수자원에 대해 소비자를 보호하기 위한 규정이 지속적으로 마련되고 개선됨에 따라 PFAS(불소계면활성제, per- and polyfluorinated alkyl substance)에 대한 검출 요구 사항이 점점 더 까다로워지고 있습니다. PFAS 분석에 직접 주입을 사용하는 이 간단한 분석법에는 필요 성능 기준에 도달하기 위해 고감도의 질량분석기가 필요합니다. Xevo TQ Absolute Tandem Quadrupole 질량분석기의 향상된 음이온 감도를 통해 분석 성능의 저하 없이 10µL의 적은 샘플 주입량으로 PFAS를 직접 분석할 수 있습니다. 음용수, 지하수, 지표수, 유입 폐수 등 4가지 물 샘플 매트릭스에서 성능을 확인하였습니다. 33가지의 화합물(11가지 카복실레이트, 10가지 설포네이트, 8가지의 precursors 및 4가지 새로운 화합물)에 대한 분석법 검출 한계는 0.8–2.0ng/L 범위로 측정되었습니다.

이점

- 희석 직접 주입 방식으로 샘플 전처리가 간소화되고 빨라지기 때문에 실험실 처리량이 늘어나는 동시에 잠재적인 샘플 오염의 가능성도 줄어듭니다.
- Xevo TQ Absolute에서 분석하면 직접 주입 방식을 사용하여 환경 용수 샘플에서 PFAS의 정량 감도가 높아집니다.
- 샘플 주입량 감소로 컬럼 수명을 연장하고 소스를 청결하게 유지하면서 적절한 크로마토그래피를 보장합니다.

소개

PFAS 분석은 이제 수질 검사 프로그램의 필수적 부분이며 환경 및 식품 공급원 모니터링을 위한 일상적 요건으로 자리 잡았습니다. 규정이 지속적으로 마련되고 개선됨에 따라 분석법 감도에 대한 요건이 중요해졌습니다. 고체상 추출(SPE)은 주입 전에 샘플을 농축하여 분석법의 감도를 향상시키는 데 사용할 수 있는 도구 중 하나입니다. 또 다른 방법으로 직접 주입 방식이 있는데, 이를 위해서는 질량분석기의 감도 성능이 우수해야 합니다. 직접 주입은 전처리가 빠르고 간단하여 실험실에서 샘플 처리량을 높일 수 있는 옵션으로 제시되며 PFAS 분석법으로 좋은 호응을 얻고 있습니다. 또한 전처리 과정에서 샘플에 많은 용매와 실험실 소모품을 사용하지 않아도 되므로 샘플 오염 가능성과 용매 소비량이 줄어듭니다.

Xevo TQ Absolute의 향상된 음이온 감도 덕분에 환경 샘플 내 PFAS 직접 주입으로 가능한 분석 범위가 확장되었습니다. 이전에 직접 주입 방법으로 용수 샘플에서 PFAS를 분석하여 원하는 검출 한계에 도달하기 위해서는 30µL 및 50µL의 비교적 많은 주입량이 필요했습니다.[1,2] Xevo TQ Absolute를 사용하면 10µL의 주입만으로도 비슷한 성능을 얻을 수 있습니다. 주입량이 감소되면 샘플 로드가 줄어들어 크로마토그래피 성능이 향상되고 컬럼 수명이 길어지며 소스 유지 관리 작업 빈도가 줄어듭니다. 이러한 이점은 PFAS 분석에서 직접 주입 방법이 더욱 편리하고 단순화하는 데 도움을 줍니다.

분석법 정보

Waters 응용 자료 720006329에 설명된 희석 프로토콜에 따라 샘플을 준비했습니다.[1] 정제수 샘플을 10회 반복하여 EPA 절차 EPA 821-R-16-006에 따라 분석법 검출 한계(MDL) 연구를 수행했습니다.[3] Xevo TQ Absolute에 PFAS 분석 키트가 장착된 ACQUITY™ UPLC I-Class PLUS (FTN) 시스템에서 분석을 수행했습니다. 이동상은 (A) 2mM ammonium acetate 수용액 및 (B) 2mM ammonium acetate 메탄올 용액이었으며, 다음 기울기용리가 사용되었습니다.

시간 (분)	유속 (mL/분)	%A	%B	커브
0	0.35	95	5	초기
1	0.35	95	5	6
2	0.35	50	50	6
15	0.35	15	85	8
19	0.50	0	100	1
20	0.35	95	5	1
25	0.35	95	5	1

질량분석기 분석조건은 Waters 응용 자료 720006329에서 확인할 수 있습니다.

결과 및 논의

계산된 분석법 검출 한계(MDL)를 표 1에 나열했습니다. PFBA, PFPeA 및 6:2 FTS에 대한 MDL 값은 사용된 용매에서 특정 PFAS의 백그라운드 오염으로 인해 부자연스럽게 높다는 점에 주목할 필요가 있습니다. 해당 경우가 아니라면, 10µL의 정제수 직접 주입에서 얻은 MDL은 0.8-2.0ng/L 범위였으며, 이는 희석 전 샘플 농도로 표시됩니다.

화합물	분석법 검출 한계 (ng/L)	화합물	분석법 검출 한계 (ng/L)
PFBA	21.9	PFNS	1.3
PFPeA	7.7	PFDS	1.1
PFHxA	1.6	PFUnDS	1.7
PFHpA	0.8	PFDoDS	1.0
PFOA	1.2	PFTrDS	1.5
PFNA	1.2	GenX	1.1
PFDA	1.5	ADONA	0.9
PFUnDA	2.0	9Cl-PF3ONS	1.0
PFDoDA	1.5	11Cl-PF3OUdS	1.5
PFTriDA	1.4	4:2 FTS	1.4
PFTreDA	1.2	6:2 FTS	7.5
PFBS	0.8	FBSA	1.1
PFPeS	0.9	FHxSA	1.1
PFHxS	0.8	FOSA	1.1
PFHpS	1.0	N-Me-FOSAA	1.2
PFOS	1.0	N-Et-FOSAA	1.6

표 1. 직접 주입 방법을 사용하여 준비된 정제수에서 측정된 분석법 검출 한계(*MDL*).

0.5–250ng/L 범위의 선택된 화합물에 대한 용매 검량선을 그림 1에 나타냈습니다. 정량 소프트웨어용 waters_connect™에서 MS Quan 응용 프로그램을 사용하여 데이터를 처리하면 데이터를 쉽게 시각적으로 표현하고 검토할 수 있습니다. 이 분석의 경우, LLOQ 근처에서 50% 편차가 허용되었으며 나머지 검량선에서는 30% 편차가 허용되었습니다. 이러한 값은 EPA PFAS 규제 분석법에서 볼 수 있는 일반적인 데이터 품질 허용치의 예시로 사용됩니다.

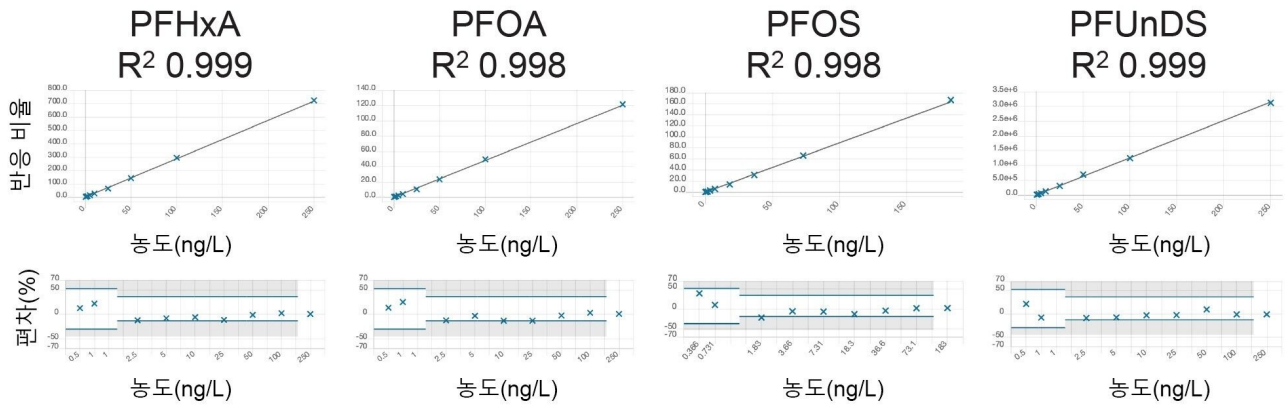

그림 1. 검량선 직선성과 검량 편차를 보여주는 4가지 *PFAS* 화합물의 검량 데이터.

음용수, 지하수, 지표수 및 폐수를 포함하여 Xevo TQ Absolute에서 이 분석법을 사용하여 여러 복잡성을 가진 다양한 용수 샘플을 평가했습니다. 폐수 샘플에 첨가된 5가지 다른 농도의 PFOS에 대한 크로마토그램을 보여주는 그림 2는 기기 감도를 나타냅니다. 이 예시에서 가지형 이성질체와 선형 이성질체 모두 매우 낮은 스파이크 수준에서 검출 가능하므로 검출 한계 근처에서도 샘플의 모든 이성질체를 정확하게 정량할 수 있습니다. 또한 그림 3은 약 120개 샘플의 샘플 배치 전체에서 10ng/L CCV 샘플을 7회 반복시 분석법 성능의 안정성을 보여줍니다. 계산된 농도의 정밀도는 분석법의 모든 화합물에 대해 10% RSD 이내였으며 대부분 5% 미만이었습니다. 마지막으로, 4가지 용수 샘플에서 검출된 PFAS의 농도를 표 2에 명시했습니다. 두 가지 화합물이 폐수에서 높은 농도로 검출되었지만 나머지 PFAS 모두 Xevo TQ Absolute에서 10µL를 주입했을 때 5.0ng/L 미만으로 확실하게 검출되었습니다.

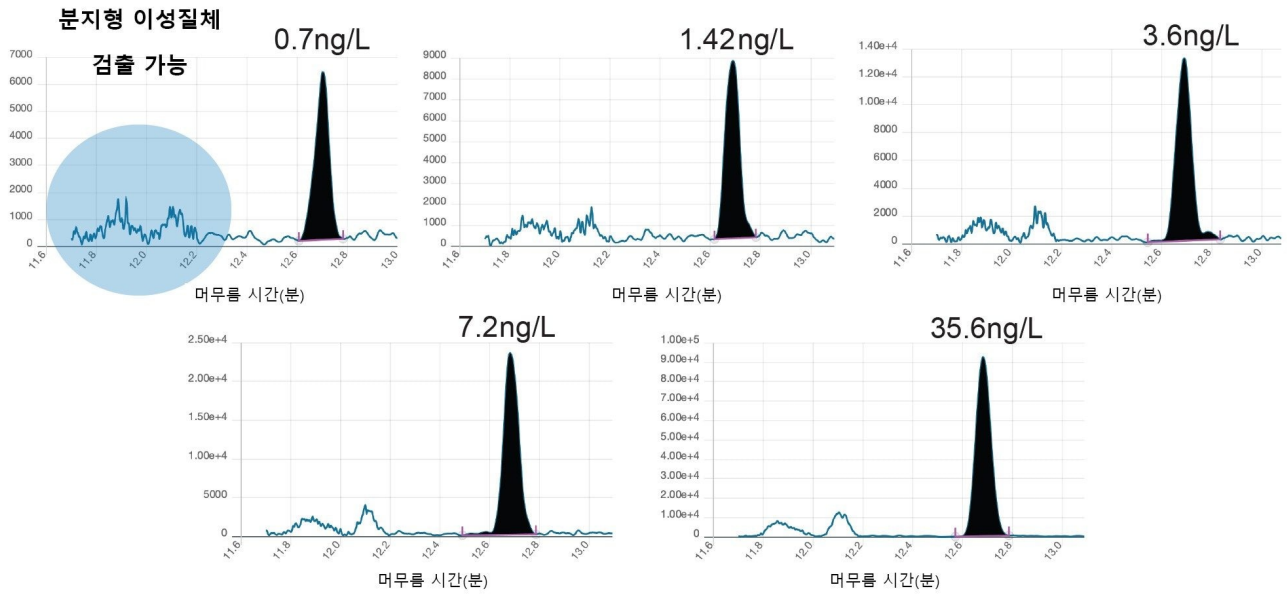

그림 2. 다양한 스파이크 농도에서 폐수 유입수 내 *PFOS.*

	농도(ng/L)			
	폐수	음용수	지하수	지표수
PFHxA	17.4	4.6	3.8	3.8
PFHpA	4.1	2.0	2.0	2.2
PFOA	16.2	4.4	2.8	4.3
PFNA	2.5	<LLOQ	–	–
PFDA	1.6	–	–	–
PFBS	2.6	1.9	1.5	<LLOQ
PFHxS	1.2	<LLOQ	–	<LLOQ
PFOS	1.8	–	–	1.0
FBSA	<LLOQ	<LLOQ	–	<LLOQ
FOSA	<LLOQ	–	–	–
NMeFOSAA	2.7	–	–	–

표 2. *Xevo TQ Absolute*에서 테스트한 용수 샘플에서 검출된 *PFAS* 농도. *<LLOQ*는 양성으로 확인된 것을 의미하지만 농도는 검량 범위 미만이어서 보고되지 않았습니다.

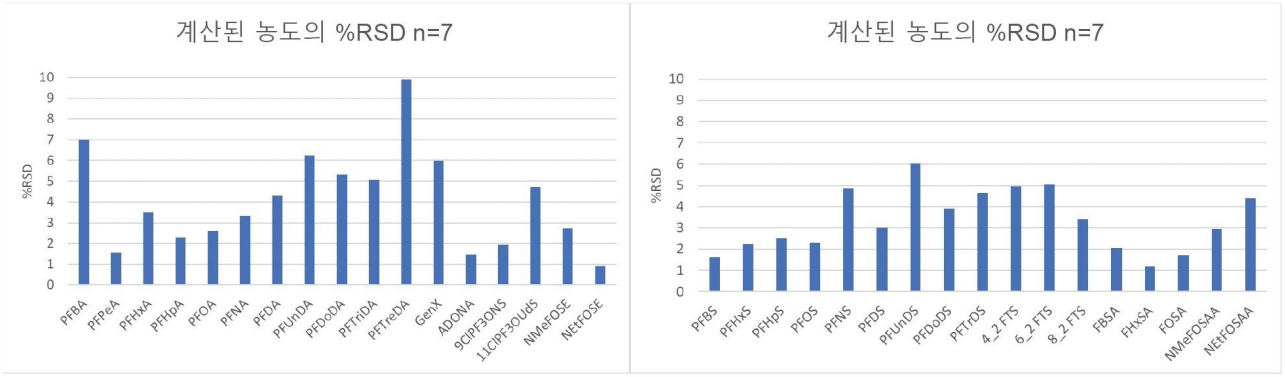

그림 3. 120회 이상 주입에 걸친 전반적인 샘플 배치에서 10*ng/L CCV*의 *n=7* 주입에 대해 계산된 농도의 정밀도(%*RSD)*

결론

오염된 수원으로부터 소비자를 보호하기 위한 규정이 지속적으로 마련되고 개정됨에 따라 PFAS에 요구되는 분석법 검출 한계는 지속적으로 감소하고 있습니다. PFAS 분석을 위한 직접 주입 방식은 빠르고 간단하다는 이점을 가지고 있어 많은 관심을 얻고 있습니다. 이 접근 방식에는 이러한 성능 기준에 도달하기 위해 고감도의 질량분석기가 필요할 뿐만 아니라 원하는 검출 한계에 도달하기 위해 많은 주입량이 필요합니다. Xevo TQ Absolute의 향상된 음이온 감도를 이용하면 분석법 성능을 유지하면서 많은 양의 샘플 주입 없이 PFAS 분석에 직접 주입 방식을 활용할 수 있습니다. 음용수, 지하수, 지표수 및 유입수를 이용해 Xevo TQ Absolute에서 이 접근 방식을 평가했습니다. 33가지 화합물의 분석법 검출 한계는 0.8–2.0 ng/L 범위인 것으로 입증되었습니다. PFAS는 이러한 용수 샘플에서 1.2ng/L로 낮게 검출되었습니다. Xevo TQ Absolute의 향상된 감도, 직접 주입 분석 및 감소된 주입량을 결합하면 빠르고 정확하며 높은 처리량으로 PFAS 샘플을 분석할 수 있으며, 많은 주입량이 필요한 일반적인 방식에 비해 컬럼 수명이 연장되고 소스의 유지 관리가 줄어드는 추가적인 이점도 따릅니다.

참고문헌

1. Organtini K, Cleland G, Rosnack K. Large Volume Direct Injection Method for the Analysis of Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in Environmental Water Samples in Accordance with ASTM 7979–17. Waters 응용 자료 720006329, 2018년 6월.
2. Willmer H, Organtini K, Adams S. Routine Determination of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in Drinking Water by Direct Injection Using UPLC-MS/MS to Meet the EU Drinking Water Directive 2020/2184 Requirements. Waters 응용 자료 720007413, 2021년 10월.
3. US Environmental Protection Agency. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2. EPA 821-R-16–006. 2016년 12월.

주요 제품

ACQUITY UPLC I-Class PLUS 시스템 <https://www.waters.com/134613317>

Xevo TQ Absolute </nextgen/kr/ko/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>

waters_connect <https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135040165>

720007559KO, 2022년 3월

© 2023 Waters Corporation. All Rights Reserved.
이용 약관 개인정보 처리방침 상표 사이트맵 채용 정보 쿠키 쿠키 기본 설정