

# Agilent online SPE-6475TQ를 이용한 수질 내 과불화화합물 분석 솔루션

## 저자

최나영, 김지훈, 정중목  
한국애질런트테크놀로지스 (주)

## 개요

본 연구는 애질런트의 online SPE-6475TQ를 활용한 수질 내 과불화화합물(PFAS) 3종(PFOS, PFOA, PFHxS) 정량분석을 위한 효과적인 분석 솔루션을 제시합니다. PFAS는 환경과 인간 건강에 부정적인 영향을 미치는 화합물로, 특히 PFOS, PFOA, PFHxS 3종은 스톡홀름협약에 따라 국제적으로 생산·사용이 규제되고 있는 대표적인 물질입니다.

Agilent online SPE-6475TQ는 온라인 고체상 추출 기술과 고해상도 Tandem Mass Spectrometry(Triple Quadrupole, TQ)를 결합하여, 정밀하고 신속한 PFAS 분석을 가능하게 합니다. 이를 통해 수질 모니터링과 관리에 있어서 높은 효율성과 정확성을 동시에 보장합니다. 연구의 목적은 수질 내 PFOS, PFOA, PFHxS 3종의 정량적 분석을 통해 Agilent online SPE-6475TQ의 성능을 검증하고, 이를 토대로 물 환경 분석에 기여하는 것입니다.

## 서론

환경오염은 현대 사회의 산업화와 도시화로 인해 전 세계적으로 증가하고 있는 심각한 문제 중 하나입니다. 특히, 수질오염은 지속적으로 발전하는 산업 활동과 함께 물 환경의 상태를 악화시키고 있습니다. 이로 인해 인간 건강과 생태계에 부정적인 영향을 미치는 화학물질들이 수질에 존재하고 있으며, 이 중에서도 과불화화합물(PFAS)은 최근 높은 우려를 받고 있는 물질 중 하나입니다.

PFAS는 높은 내구성과 안전성으로 다양한 산업 및 소비재에 사용되어 왔습니다. 그러나 이러한 특성으로 인해 PFAS는 환경 내에서 자연적으로 분해되기 어렵고, 특히 물 환경에서 잔류되어 장기적으로 존재할 수 있습니다. 이로 인해 수질 내 PFAS의 농도가 상승하면서 환경과 인간 건강에 미치는 위험성이 계속해서 강조되고 있습니다.

이번 연구에서는 애질런트의 online SPE와 최신 분석 장비인 6475TQ를 활용하여 수질 내 PFOS, PFOA, PFHxS의 자동화된 정량 분석 솔루션을 제시합니다. Agilent online SPE-6475TQ는 온라인 고체상 추출 기술을 기반으로 하여, 탁월한 감도와 높은 정확도를 제공함으로써, 수질 내 극미량의 PFAS 농도를 정확하게 측정할 수 있습니다. 또한 온라인 분석을 통해 사용자의 편리성과 분석 효율성을 극대화할 수 있습니다. 이를 통해 더욱 정밀하고 효과적인 수질 분석관리에 기여할 것으로 기대됩니다.

## 실험

### 검량선 표준액 및 시료 준비

검정표준용액과 내부표준액을 조제하기 위하여, 과불화화합물 표준원액 3종 (PFOS, PFOA, PFHxS)과 내부표준원액 1종 (13C8-PFOA)을 메탄올에 녹여 각각 5ppm, 10ppb으로 중간표준혼합용액 및 내부표준액을 조제하여 냉장 보관합니다. 중간표준혼합용액은 검정표준용액을 조제하기 위해 50% 메탄올로 순차적으로 희석하여 1ppt - 100ppt 범위가 되도록 1.5mL 조제한 뒤, 내부표준액을 0.005mL 더하여 준비합니다.

먹는물 내 과불화화합물 분석을 위해, 수도물(이하 정수라 함)을 시료로 사용합니다. 정수 적정량을 튜브에 받은 뒤, 메탄올을 1:1 (v/v) 비율로 첨가하여 충분히 섞은 다음 바이알에 옮겨 1.5mL로 준비합니다. 준비된 바이알에 내부표준액을 0.005mL 더하여 시료 준비를 완성합니다.

또한 회수율 평가를 위해, 준비한 정수에 메탄올로 희석된 혼합표준품 10ppt, 100ppt를 각각 1:1 (v/v)의 비율로 첨가하여 정수 시료 내 농도가 각각 5ppt, 50ppt가 되도록 조제합니다. 충분히 섞은 뒤, 각각의 바이알로 옮겨 1.5mL로 준비합니다. 이 때에도 내부표준액 0.005mL를 추가하여 QC 시료를 준비합니다.

### 분석 기기

- Agilent 1290 Infinity II High-Speed Pump (G7120A)
- Agilent 1290 Infinity II Multisampler (G7167B), 시료 온도 조절장치, 900 µL 미터링 디바이스 및 루프 포함
- Agilent 1290 Infinity II Multicolumn Thermostat (G7116B)
- Agilent 1290 Infinity FlexCube (G4227A)
- Agilent 1290 Infinity II Flexible Pump (G7104A)

### 컬럼

- 분석컬럼: Agilent InfinityLab Poroshell HPH-C18, 2.1x100 mm, 1.9 µm (P.N. 695675-702)
- 카트리지: AdvanceBio AAA, 4.6x5 mm, 2.7 µm (P.N. 820750-931)
- 지연컬럼1: InfinityLab PFC Delay column, 4.6x30 mm (P.N. 5062-8100)
- 지연컬럼2: InfinityLab Poroshell 120 CS-C18, 2.1x50 mm, 2.7 µm (P.N. 699775-942)

### 소프트웨어

- Agilent MassHunter Acquisition (ver. 12.1)
- MassHunter Qualitative Analysis (ver. 12.0)
- MassHunter Quantitative Analysis (ver. 12.1)

### 기타 소모품

- 애질런트 주문 가이드를 통하여 Agilent PFC-Free Kit를 사용하는 것을 권장합니다.

### Online SPE 구성

Online SPE LC 시스템은 Agilent Infinity II FlexCube와 Agilent 1290 Infinity II Flexible Pump를 활용하여 구성되었습니다. 이 시스템은 FlexCube에 장착된 Agilent InfinityLab Quick Change 밸브를 특징으로 합니다. 본 실험을 위해 좌측에는 2-포지션/10-포트 밸브, 우측에는 2-포지션/6-포트 밸브로 구성하였으며, 우측의 2-포지션/6-포트 밸브를 조절하여 online SPE LC 시스템을 운영할 수 있습니다.

초기에 밸브는 1번 포지션(포트 1→6)으로 설정되어 시료 주입을 준비합니다 (그림 1A). 멀티샘플러에 연결된 쿼터너리 LC 펌프를 통해 시료가 카트리지(SPE)에 로딩됩니다. 그 후, 밸브는 2번 포지션 (포트 1→2)으로 전환되어 바이너리 펌프에 의해 이동상에 그라디언트가 주어지며 로딩된 시료가 SPE에서 백플러시 모드로 용출됩니다 (그림 1B). 용출된 성분들은 분석용 컬럼에서 분리된 후 6475 TQ에서 최종 분석이 수행됩니다. 밸브는 다시 1번 포지션 (포트 1→6)으로 전환되어 쿼터너리 펌프에 의해 SPE를 세척 및 안정화하여 다음 분석을 준비합니다.

이러한 online SPE LC 조건은 시료 분석을 보다 편리하게 함으로써 사용자의 편의성을 높일 뿐 아니라 낮은 농도까지 분석을 가능하게 합니다.

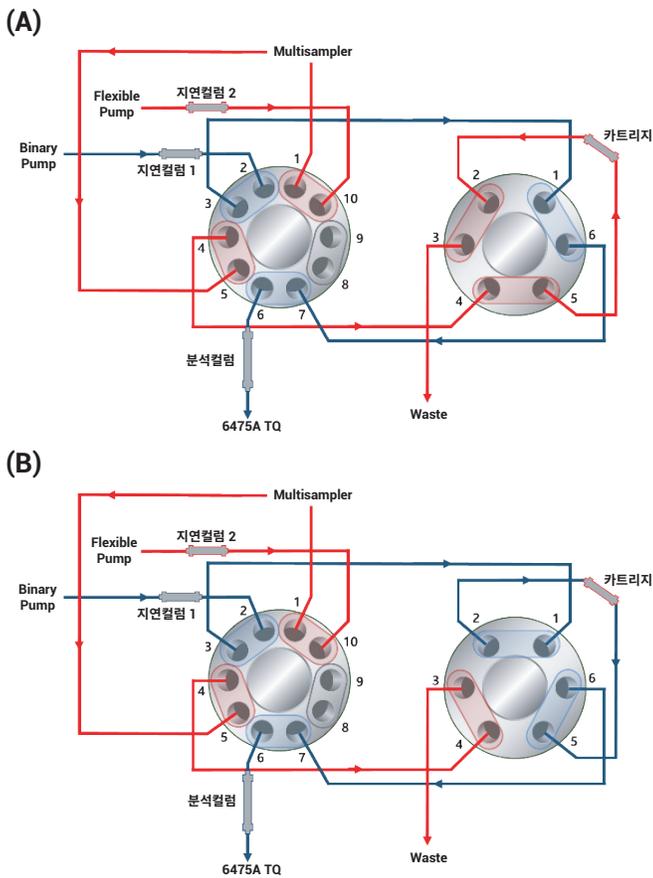


그림 1. Online SPE LC 밸브 구성. (A) 시료 주입 단계 (B) 시료 용출 단계

표 1. Online SPE 조건.

구성	세부 정보		
농축펌프	Agilent 1290 Infinity II Flexible Pump		
샘플러	Agilent 1290 Infinity II Multisampler		
SPE 카트리지	AdvancBio AAA, 4.6x5 mm, 2.7 μm		
지연컬럼	InfinityLab Poroshell 120 CS-C18, 2.1x50 mm, 2.7 μm		
주입량	900 μL		
이동상	A: 0.05% Formic acid in Water (LC-MS grade) B: Methanol (LC-MS grade)		
유속	0.5 mL/min		
그라디언트	시간(min)	이동상 A(%)	이동상 B(%)
	0.0	95	5
	2.5	95	5
	3.5	0	100
	11.0	0	100
	23.0	95	5
FlexCube	시간(min)	값	
	2.0	우측밸브 포지션 2 (포트 1→2)	
	7.0	우측밸브 포지션 1 (포트 1→6)	

표 2. UHPLC 조건.

구성	세부 정보		
LC	Agilent 1290 Infinity II LC		
컬럼	Agilent InfinityLab Poroshell HPH-C18, 2.1x100 mm, 1.9 μm		
지연컬럼	InfinityLab PFC Delay column, 4.6x30 mm		
컬럼온도	55 °C		
이동상	A: 5mM Ammonium Formate in Water (LC-MS grade) B: Methanol (LC-MS grade)		
유속	0.4 mL/min		
그라디언트	시간(min)	이동상 A(%)	이동상 B(%)
	0.0	95	5
	2.0	95	5
	5.0	0	100
	9.5	0	100
	15.0	95	5
사후 시간	8 min		

표 3. Agilent 6475A TQ 조건.

구성	세부 정보
장비	Agilent 6475A Triple Quadrupole mass spectrometry
이온화원	ESI with Agilent Jet Stream
수집모드	Dynamic MRM
가스온도	230 °C
가스유량	5 L/min
Nebulizer	25 psi
Sheath 가스온도	355 °C
Sheath 가스유량	10 L/min
캐필러리	(-) 2500 V
노즐전압	(-) 0 V
극성	Negative

표 4. 개별 성분에 대한 MRM transition.

	화합물명	전구 이온(m/z)	생성 이온(m/z)
1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	421	376, 172
2	PFHxS	398.9	99, 80
3	PFOA	413	219, 369
4	PFOS	498.9	99, 80

- <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA는 PFOA의 내부표준품으로 적용하였습니다.
- 3종 과불화화합물은 Dynamic MRM으로 분석되었으며, 세부 정보는 애질런트를 통해 제공받을 수 있습니다.
- 분석조건은 분석의 정확도 및 정밀도가 확인되는 경우, 사용되는 장비 및 분석물질 등에 따라서 변경될 수 있습니다.

## 결과

본 응용자료에서는 LC-MS/MS에 online SPE 시스템을 장착하여 먹는물 내 과불화화합물 3종(PFOS, PFOA, PFHxS) 분석 솔루션에 대하여 서술하였습니다. 결과로는 세 화합물 각각에 대한 직선성과 분석 반복 재현성을 평가하였으며, 정량분석 결과와 함께 시료에 표준품을 첨가하여 기기분석 회수율을 평가하였습니다. 각 분석물질의 개별 이온 크로마토그램은 그림 2에서 확인할 수 있습니다.

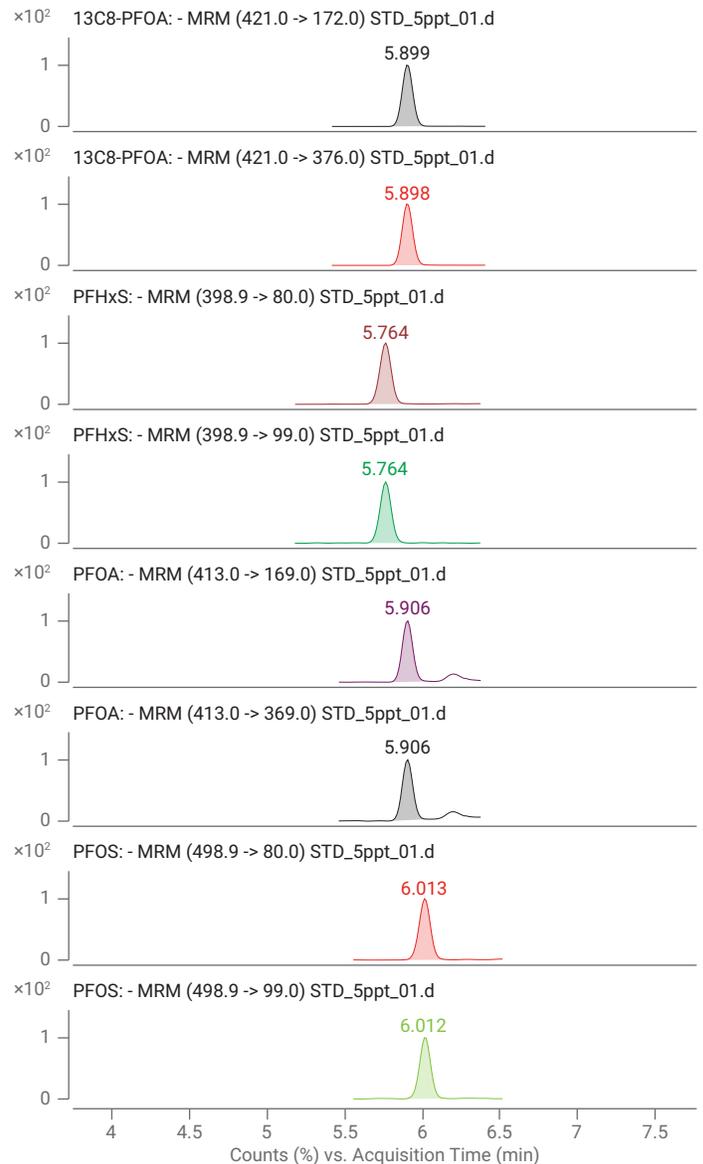


그림 2. 검액 5ppt에서의 과불화화합물 MRM 크로마토그램.

### 직선성 및 분석 반복 재현성 평가

3종의 과불화화합물에 대해 1ppt, 2ppt, 5ppt, 10ppt, 20ppt, 50ppt, 100ppt로 총 7단계로 검정표준용액을 준비하여 검량선을 작성하였습니다. 각 분석물질의 최저농도인 1ppt에서의 정량이온 크로마토그램과, 검량선을 통한 직선성 평가결과는 표 5에서 확인할 수 있습니다. 3종의 과불화화합물은 모두 R<sup>2</sup> 값이 0.99 이상의 직선성 결과를 보이며, 검량선의 최저농도인 1ppt에서도 Blank와 뚜렷이 구분되는 안정적인 피크 검출을 보이고 있습니다.

분석법의 정밀성을 확인하기 위해 반복재현성 평가를 수행하였습니다. 5ppt 농도로 제작된 검정표준용액을 6회 반복 분석하여 면적값에 대한 상대표준편차(RSD, %)로 재현성을 평가하였습니다. 단, PFOA의 경우 내부표준품을 적용했으므로 PFOA의 면적값을 내부표준품의 면적값으로 나눈 비율에 대하여 상대 표준편차를 계산했습니다. 결과적으로, 3종 모두 다른 방해 물질의 영향 없이, 상대 표준편차가 5% 미만인 안정적인 재현성을 확인했습니다. 이 결과는 표6에서 확인할 수 있습니다.

표 5. 과불화화합물 3성분 1ppt에서의 크로마토그램 및 검량선.

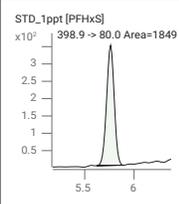
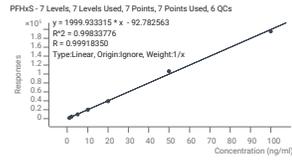
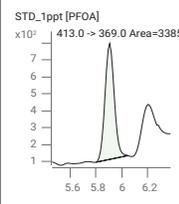
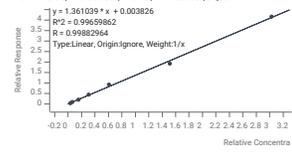
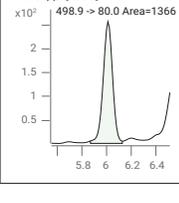
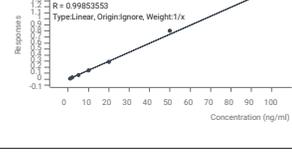
성분명	크로마토그램	직선성	검량선
PFHxS		0.99834	
PFOA		0.99660	
PFOS		0.99854	

표 6. 과불화화합물 3성분 5ppt에서의 분석 반복 재현성 결과.

성분	적용된 내부표준품	상대표준편차 (RSD, %)
PFHxS		3.7
PFOA	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	3.2
PFOS		2.1

### 정량결과 및 회수율 평가

먹는물 내 과불화화합물의 정량분석 및 기기분석 회수율 평가를 위해 정수 시료를 사용했습니다. 정량분석 결과, 시료 내 PFHxS, PFOA, PFOS는 기기농도로서 각각 0.53ppt, 0.87ppt, 1.35ppt로 측정되었습니다. 최종 희석배수를 반영한 시료농도로서는 각각 1.06ppt, 1.74ppt, 2.70ppt로 최종 정량 되었으며, 세 성분 모두 국내 규제농도 이하로 확인하였습니다. 특히 PFHxS와 PFOA의 경우 기기 분석농도로서 검량선 최저농도 범위를 벗어난 값으로 검출되었지만, Blank와는 명확히 구분된 것을 확인할 수 있습니다 (그림 3).

분석의 정확성을 확인하기 위하여 정수 시료에 표준품을 첨가하여 조제한 QC 시료를 통해 기기분석 회수율을 평가하였습니다. 그 결과, 세 화합물 모두 5ppt 및 50ppt에서 회수율 범위 80% - 120% 수준으로 확인되며 이를 통해 우수한 online SPE의 자동화 시료 전처리 성능을 확인하였습니다. 이는 표7에서 확인할 수 있습니다.

표 7. 먹는물 내 과불화화합물 3종 정량결과 및 회수율 결과.

성분	정수 정량결과	5ppt 회수율 (%)	50ppt 회수율 (%)
PFHxS	1.06 ppt	100.1	102.8
PFOA	1.74 ppt	95.2	94.6
PFOS	2.70 ppt	107.9	106.8

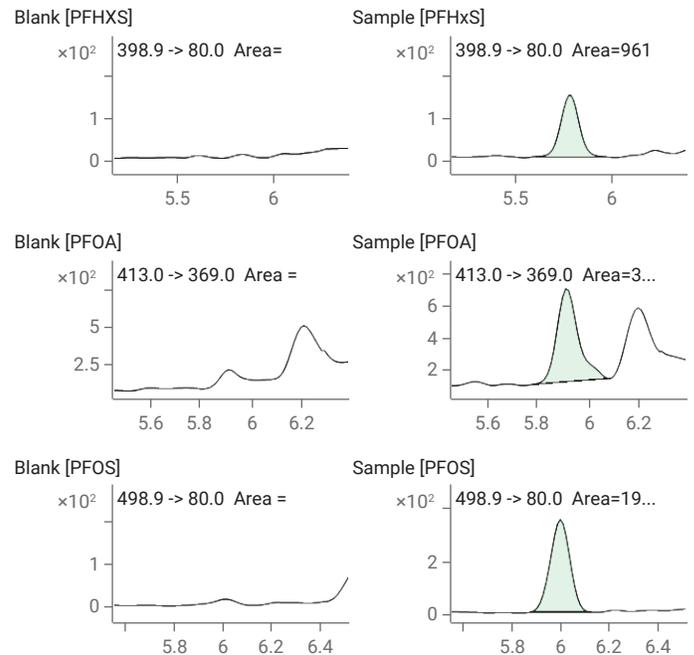


그림 3. 과불화화합물 3종에 대한 정량이온 크로마토그램 (좌) Blank (우) 시료.

## 결론 및 고찰

본 연구에서는 애질런트의 online SPE-6475TQ를 이용한 수질 내 과불화화합물(PFAS) 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 정량분석을 수행하였습니다. 특히, Online SPE 시스템을 통해 자동으로 고체상 추출을 수행함으로써 분석의 편의성을 극대화하였을 뿐만 아니라 극미량의 농도까지 정확한 결과를 도출할 수 있었습니다.

실험 결과로, Agilent online SPE-6475TQ의 뛰어난 감도와 정확도를 바탕으로 국내 규제 대상인 PFOS, PFOA 및 PFHxS에 대하여 극미량의 농도까지 안정적인 분석이 가능함을 확인하였습니다. 각 화합물에 대하여 직선성, 반복성, 정확성을 평가함으로써, 분석법에 대한 신뢰를 얻을 수 있었으며, 나아가 실제 먹는물 시료에 대한 적용 가능성을 확인하였습니다.

과불화화합물 분석 시, 실험 전 과정에 대한 분석적 결과 신뢰도를 더욱 높이기 위해서는 PFOA 뿐만 아니라 다른 분석성분에 대하여서도 동위원소 치환된 내부표준품 적용을 권장합니다.

## 참고 문헌

1. 먹는물 수질감시항목 운영 등에 관한 고시, 환경부고시 제2023-149호
2. Automated Online SPE-UHPLC/MS/MS Analysis of Emerging Pollutants in Water, Agilent Technologies Technical Overview, 5994-1819EN, 2020.
3. Agilent 6475 LC/TQ Performance Highlights with EPA Draft Method 1633 for Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Solid Samples, Agilent Technologies Technical Overview, 5994-6115EN, 2023
4. Direct Injection and Online SPE LC/MS/MS for the Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Samples, Agilent Technologies Technical Overview, 5994-0382EN, 2018

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE85539946

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc.2021  
2024년 1월 10일, 한국에서 발행  
5994-7109KO

한국애질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)

