



Oznaczanie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w powietrzu na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas¹

Determination of heptadecafluorooctanesulfonic acid in workplace air with high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometer

MARZENA BONCZAROWSKA

<https://orcid.org/0000-0003-3612-0656>

e-mail: marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl

WIOLETTA MYSUR

AGATA CIEMCIOCH

SŁAWOMIR BRZEŹNICKI

<https://orcid.org/0000-0002-0542-8538>

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. J. Nofera, Łódź

Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS: 1763-23-1

Streszczenie

Kwas heptadekafluorooktanosulfonowy (PFOS) jest syntetycznym związkiem fluoroorganicznym należącym do dużej grupy związków perfluoroalkilowych i poli fluoroalkilowych (PFAS). PFOS w temperaturze pokojowej jest substancją stałą, barwy białej do szarawej. PFOS, podobnie jak inne związki z grupy PFAS, dzięki swoim własnościom hydrofobowym i oleofobowym jest powszechnie wykorzystywany do produkcji preparatów służących do powlekania powierzchni opakowań do żywności oraz wyrobów skóranych i tekstylnych celem zabezpieczenia ich przed wodą, tłuszczami i innymi zabrudzeniami. Od 2010 r. produkcja, wprowadzanie do obrotu i stosowanie PFOS w postaci samoistnej zostało zakazane w państwach Unii Europejskiej. Narażenie zawodowe na PFOS dotyczy pracowników mających kontakt z wyrobami zawierającymi PFOS (w tym: strażaków, pracowników zatrudnionych przy konserwacji odzieży i dywanów, pracowników sektora segregacji odpadów, pracowników punktów woskowania nart, pracowników branży lotniczej). Narażenie na PFOS może wiązać się z negatywnym wpływem na: wątrobę, układ sercowo-naczyniowy, układ immunologiczny oraz powstawanie wad rozwojowych u dzieci. Celem pracy było przygotowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania PFOS w powietrzu na stanowiskach pracy, która umożliwi pomiar stężenia tego związku, a następnie pozwoli na dokonanie oceny narażenia zawodowego. Metoda polega na zatrzymaniu PFOS na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji PFOS z filtra za pomocą acetonitrylu i chromatograficznym oznaczeniu wyekstrahowanego związku techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Zaproponowany sposób pobierania próbek i ekstrakcji PFOS z filtrów umożliwia wysoki odzysk analitu. Średnia (dla trzech stężeń) wartość wydajności ekstrakcji wynosi 100,7%. Zależność wskazań spektrometru mas w funkcji stężeń PFOS ma charakter liniowy ($r = 0,9994$) w zakresie stężeń $0,0072 \div 0,144 \mu\text{g/ml}$. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością, spełnia wymagania normy PN-EN 482:2021-08 dla procedur dotyczących oznaczania czynników chemicznych. Opracowana metoda oznaczania PFOS w powietrzu na

¹ Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Projekt nr III.PN.05 pt. „Opracowanie metod oznaczania 12 szkodliwych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do oceny narażenia zawodowego”. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: kwas heptadekafluorooktanosulfonowy, metoda analityczna, powietrze na stanowiskach pracy, metoda chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) is a synthetic fluoroorganic compound belonging to the large group of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl compounds (PFAS). PFOS is a white to greyish solid at room temperature. PFOS, like other compounds in the PFAS group, has been used in the production of formulations for coating the surfaces of food packaging, leather and textile products to protect them from water, grease and other contaminants due to its hydrophobic and oleophobic properties. Since 2010, the production, introduction and use of PFOS in its pure form has been banned in the European Union. Occupational exposure to PFOS concerns workers who come into contact with PFOS-containing articles (firefighters, clothing and carpet maintenance workers, waste workers, ski waxing point workers). Exposure to PFOS may be associated with adverse effects on the liver, cardiovascular system, immune system and on the development of malformations in children. The aim of this study was to develop an appropriately sensitive and selective method for determining PFOS in workplace air, which will enable the concentration of this compound to be measured and then allow occupational exposure to be assessed. The method involves trapping PFOS on a glass fibre filter, extracting PFOS from the filter with acetonitrile, and chromatographically determining the extracted compound using a high-performance liquid chromatography technique coupled with a tandem mass spectrometer (LC-MS/MS). The proposed method of sampling and filter extraction of PFOS allows high analyte recovery. The average (for the three concentrations) extraction efficiency value is 100.7%. The dependence of the mass spectrometer readings as a function of PFOS concentration is linear ($r = 0.9994$) in the concentration range from 0.0072 to 0.144 $\mu\text{g/ml}$. The method is precise, accurate and it meets the requirements of EN 482:2021-08 for procedures for determining chemical agents. The developed method for the determination of PFOS in workplace air has been recorded in the form of an analytical procedure, which is included in the Appendix. The thematic scope of the article includes the issues of health and safety and hygiene of the working environment being the subject of research in health sciences and environmental engineering.

Keywords: heptadecafluorooctanesulfonic acid, analytical method, air at workplaces, liquid chromatography with mass spectrometry, health sciences, environmental engineering.

Adres do korespondencji/Contact details: Marzena Bonczarowska, Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera, 91-348 Łódź, ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

Charakterystyka substancji

Kwas heptadekafluorooktanosulfonowy (PFOS) jest syntetycznym związkiem fluoroorganicznym z dużej grupy związków perfluoroalkilowych i poli-fluoroalkilowych (PFAS), tj. związków alifatycznych, w których wszystkie atomy wodoru przy jednym bądź większej liczbie atomów węgla w łańcuchu zastąpiono atomami fluoru, co z uwagi na trwałość wiązań jest powodem ich wszechobecności w środowisku. Stabilność i trwałość związków z grupy PFAS stwarza możliwość ich bioakumulacji w organizmach żywych (IARC 2025; US EPA 2017). PFOS w temperaturze pokojowej jest substancją stałą, barwy białej do szarawej. Dzięki sile wiązań węgiel-fluor PFOS jest związkiem bardzo stabilnym, odpornym

na degradację pod wpływem kwasów, zasad, utleniaczy i procesów fotolitycznych (ITRC 2023; Klimecka i in. 2024; US EPA 2017).

PFOS, podobnie jak inne związki z grupy PFAS, dzięki własnościom hydrofobowym i oleofobowym był powszechnie wykorzystywany do produkcji preparatów służących do powlekania powierzchni opakowań do żywności, wyrobów skórzanych i tekstylnych celem zabezpieczenia ich przed wodą, tłuszczami i innymi zabrudzeniami. Związki z grupy PFAS (w tym PFOS) są wykorzystywane również do produkcji środków powierzchniowo czynnych, emulgatorów, środków zwilżających, pian gaśniczych oraz fluoropolimerów wykorzystywanych do powlekania naczyń kuchennych, membran do „oddychającej” odzieży lub produktów higieny osobistej (IARC 2025; Klimecka i in. 2024; PubChem 2024; US EPA 2017).

Od 2010 r. produkcja, wprowadzanie do obrotu i stosowanie PFOS w postaci samoistnej zostało zakazane w państwach Unii Europejskiej (Rozporządzenie UE 2010). Wprowadzony zakaz dopuszcza wyjątki dotyczące produkcji preparatów, w których stężenia PFOS nie przekraczają wartości 10 mg/kg, lub w przypadku wyrobów tekstylnych bądź powłok, gdy gęstość PFOS jest poniżej 1 µg/m².

Do organizmu człowieka PFOS oraz inne związki z grupy PFAS mogą dostawać się drogą oddechową oraz pokarmową wraz ze spożywaną żywnością i wodą. Narażenie zawodowe na PFOS dotyczy pracowników mających kontakt z wyrobami zawierającymi PFOS (w tym: strażaków, pracowników zatrudnionych przy konserwacji odzieży i dywanów, pracowników sektora segregacji odpadów, pracowników punktów woskowania nart, pracowników branży lotniczej), (IARC 2025; ITRC 2022; NASEM 2022; Paris-Davila i in. 2023; US EPA 2017).

Narażenie na PFOS może wiązać się z negatywnym wpływem na wątrobę, układ sercowo-naczyniowy, układ immunologiczny oraz na powstawanie wad rozwojowych u dzieci (Klimecka i in. 2024; PubChem 2024; US EPA 2017).

Eksperci Międzynarodowej Agencji ds. Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowali PFOS do grupy 2B, tj. do grupy związków o możliwym działaniu rakotwórczym dla ludzi (IARC 2025).

W Unii Europejskiej PFOS ma zharmonizowaną klasyfikację zamieszczoną w tabeli 3 załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG

i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z dnia 31 grudnia 2008 r. (Dz. Urz. WE L 353 ze zm.). W jednej pozycji pod numerem indeksowym 607-624-00-8 jest zawarta klasyfikacja kwasu perfluorooktanosulfonowego oraz jego soli (potasowej, dietanoloamiowej, amonowej i litowej). Klasyfikację i oznakowanie PFOS przedstawiono w tabeli 1.

Zespół Ekspertów ds. Czynn timerów Chemicznych i Pyłowych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zaproponował wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla PFOS w powietrzu środowiska pracy na poziomie 0,02 mg/m³. Zaproponowana wartość dotyczy frakcji wdychalnej tego związku (Klimecka i in. 2024). Nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh). Dodatkowo zaproponowano oznakowanie związku symbolem „skóra” – wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową (Klimecka i in. 2024).

W przypadku PFOS pomimo wprowadzenia zakazu jego stosowania (przy nadal obowiązujących wyjątkach umożliwiających jego użycie) do grup narażonych należą wymienieni wyżej pracownicy różnych sektorów gospodarki mogący mieć kontakt z wyprodukowanymi wcześniej lub obecnie wyrobami zawierającymi PFOS, który jako związek z grupy trwałych zanieczyszczeń powietrza nie ulega szybkiej biodegradacji (Lucas i in. 2023; Paris-Davila i in. 2023).

Z tego względu celem pracy było opracowanie odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania PFOS w powietrzu na stanowiskach pracy,

Tabela 1. Klasyfikacja i oznakowanie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP)

Table 1. Classification and labelling of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) according to Regulation of the European Parliament and of the Council No. 1272/2008 (CLP)

Klasa zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Carc. 2 – rakotwórczość, kategoria 2	H351: Podejrzewa się, że powoduje raka
Repr. 1B – szkodliwy wpływ na funkcje rozrodcze	H360D: Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
Acute Tox. 4 – toksyczność ostra, kategoria 4	H302: Działa szkodliwie po połknięciu
Aquatic Chronic 2 – stwarzanie zagrożenia dla środowiska wodnego, kategoria 2	H332: Działa szkodliwie w następstwie wdychania
Lact. – działanie szkodliwe na rozrodczość, wpływ na laktację lub szkodliwe działanie na dzieci karmione piersią	H362: Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią
STOT RE 1 – działanie toksyczne na narządy docelowe	H372: Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie H411: Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

umożliwiającej pomiary jego stężenia zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482, a następnie pozwalającej na dokonanie oceny narażenia zawodowego.

Założenia opracowanej metody

Niezależnie od rodzaju matrycy, w której oznaczane są związki z grupy PFAS (materiał biologiczny, powietrze, opakowania, żywność, tkaniny itp.), oznaczanie tych substancji (z uwagi na ich niskie stężenia) wymaga zastosowania metod chromatograficznych sprzężonych ze spektrometrią mas. Najczęściej w analizach PFAS wykorzystywana jest wysokosprawna chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS), (Beser i in. 2011; Gonzalez i in. 2021; Heo i in. 2022; Hu, Yan 2010; ITRC 2023 Nahar i in. 2023; Rheman i in. 2023; US EPA 2021), rzadziej i w odniesieniu do związków o większej lotności (np. alkohole fluorotelomerowe lub fluorooktanosulfonamidy) stosuje się technikę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), (ITRC 2023; Wu, Chang 2012). Zastosowanie techniki GC-MS w oznaczeniach związków o niskiej lotności (PFOS, PFOA – kwas perfluorooktanowy) jest możliwe, ale wymaga przeprowadzenia tych substancji w lotne pochodne (silylacja), (Schafique i in. 2017), a uzyskane po derywatyzacji próbki (z uwagi na niską trwałość) muszą zostać oznaczone w ciągu 2 dni od przygotowania (Gang i in. 2009).

W przypadku PFOS należącego do grupy relatywnie silnych kwasów polisulfonofluorowych, które w roztworach występują w postaci anionowej, najlepszą metodą oznaczania jest wysokosprawna chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas.

Z uwagi na niską lotność i związane z tym występowanie PFOS w powietrzu w postaci pyłu bądź aerozolu (Bossi, Ellermann 2023; Bradman i in. 2021; EFSA 2008; Klimecka i in. 2024; US EPA 2017) do pobierania próbek powietrza do oznaczeń można zastosować filtry z włókna szklanego (Awad i in. 2023), filtry kwarcowe (Chang i in. 2024; Moretti i in. 2024) lub filtry winylowe (Freberg i in. 2014).

Ze względu na proponowaną wartość NDS, własności fizykochemiczne PFOS (niska lotność) oraz przegląd danych literaturowych dotyczących oznaczania związków z grupy PFAS zdecydowano o wykorzystaniu przy opracowywaniu metody techniki LC-MS/MS oraz o zastosowaniu do pobierania

próbek powietrza filtrów z włókna szklanego i głowic umożliwiających pobieranie frakcji wdychalnej powietrza.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przy opracowaniu metody oznaczania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) w powietrzu na stanowiskach pracy przyjęto następujące założenia:

- pobór jednej próbki na zmianę roboczą
- objętość pobranego powietrza nie mniejsza niż 720 l
- zakres pomiarowy $1,44 \div 28,8 \mu\text{g/ filtr}$ ($0,0072 \div 0,144 \mu\text{g/ml}$), co dla próbki powietrza 720 l odpowiada zakresowi $0,002 \div 0,04 \text{ mg/m}^3$.

Aparatura, materiały i odczynniki

Do badań stosowano następującą aparaturę analityczną: aspiratory indywidualne GilAir 3 (prod. Sensidyne) umożliwiające pobieranie próbek powietrza w strefie oddychania pracownika ze stałym strumieniem objętości 120 l/h, głowice do poboru frakcji wdychalnej typu IOM, chromatograf cieczowy firmy Waters Acquity I Class Plus wyposażony w binarny system pomp wysokociśnieniowych, dozownik automatyczny (autosampler), termostat oraz komputerową stację akwizycji i obróbki danych, tandemowy spektrometr mas Waters Xevo TQ-XS, kolumnę analityczną Waters Acquity UPLC BEH 100 mm $\times$ 2,1 mm wypełnioną złożem typu C18 o średnicy ziaren 1,7 μm oraz Van-Guard pre-column (2,1 mm $\times$ 5 mm), mieszkadło mechaniczne, wagę analityczną (prod. Sartorius).

Ponadto stosowano: naczynka szklane o pojemności 2 ml i 4 ml, kolby miarowe o pojemności: 1 ml, 5 ml i 1000 ml, pipety automatyczne nastawne o pojemności: $0,01 \div 0,1 \text{ ml}$; $0,1 \div 1 \text{ ml}$ i $0,5 \div 5 \text{ ml}$.

Zastosowane w badaniach odczynniki i roztwory to: acetonitryl o czystości do LC-MS, metanol o czystości do LC-MS, octan amonu, woda o czystości do LC-MS.

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej techniką LC-MS/MS

Prace związane z opracowaniem metody analizy instrumentalnej służącej oznaczaniu PFOS w powietrzu oparto na wcześniejszych doświadczeniach

uzyskanych podczas prac związanych z opracowaniem metody oznaczania PFAS w materiale biologicznym pochodzącym od osób nienarażonych zawodowo na tę grupę związków. Badania te (dane niepublikowane) dotyczyły m.in. metody rozdzielania 21 związków z grupy PFAS (w tym PFOS). Zastosowanie w analizie PFAS tandemowego spektrometru mas zapewnia w danych warunkach analitycznych selektywność oznaczeń danego związku w przypadku obecności innych związków z tej grupy.

Wszystkie badania związane z analizą PFOS przeprowadzono z zastosowaniem zestawu UPLC-MS/MS i kolumny analitycznej Waters Acquity UPLC BEH 100 mm × 2,1 mm, wypełnionej złożem typu C18, poprzedzonej prekolumną. Kolumnę wymywno mieszaniną octanu amonu i metanolu o zmiennym w czasie składzie procentowym (elucja gradientowa).

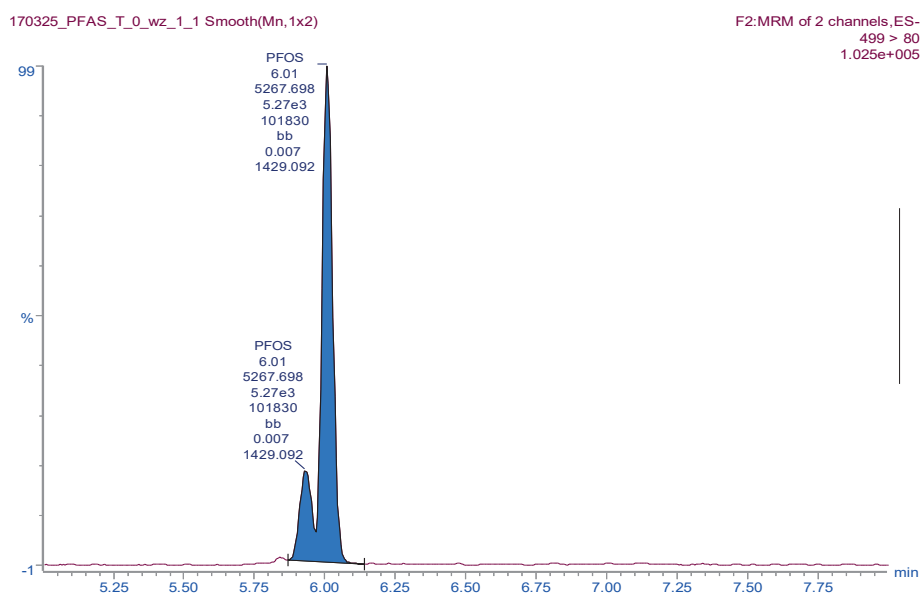
Optymalizacji poddano takie parametry pracy tandemowego spektrometru mas, jak: napięcie – kapilary sondy ESI, źródła jonów, ekstraktora i soczewek; temperaturę – desolvatacji i źródła jonów; przepływy gazów oraz parametry pracy komory kolizyjnej. Identyfikację i analizę ilościową przeprowadzano na podstawie analizy widmowej badanego związku.

Zastosowane w analizie parametry pracy chromatografu cieczowego (skład fazy ruchomej, stosowana kolumna chromatograficzna) pozwalają na rozdzielenie mieszaniny związków z grupy PFAS (zawierającej PFOS). Na rycinie 1 przedstawiono chromatogram wzorca PFOS w acetonitrylu (ACN), a na rycinie 2 widmo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) tego związku. Analizy ilościowe są przeprowadzane na podstawie pomiaru intensywności jonu m/z 99 (jon kwantyfikujący), jon m/z 80 jest jonom potwierdzającym w danych warunkach analitycznych tożsamość oznaczanego związku.

Optymalne warunki pracy stosowanego podczas opracowywania metody zestawu LC-MS/MS podano w tabelach 2 i 3.

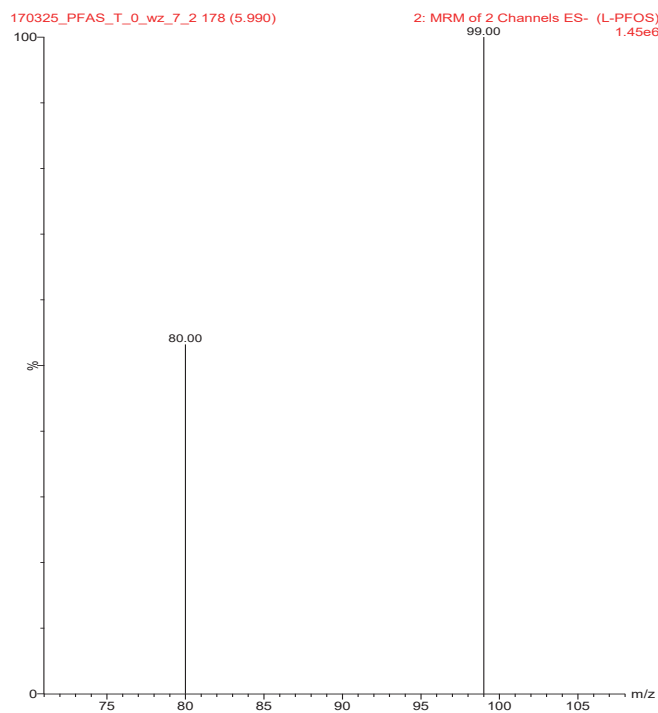
Badanie zakresu stosowania i liniowości metody analitycznej

W celu zbadania zakresu roboczego metody oznaczania PFOS ($1/10 \div 2$ NDS) przygotowano trzy serie po osiem filtrów z włókna szklanego, na które naniesiono po 0,1 ml acetonitrylowych roztworów wzorcowych PFOS o stężeniach: 14,4 µg/ml; 28,8 µg/ml; 72 µg/ml; 100,8 µg/ml; 144 µg/ml; 216 µg/ml i 288 µg/ml. Na ósmy filtr jako ślełą próbkę naniesiono 0,1 ml acetonitrylu. Po odparowaniu



Rycina 1. Chromatogram mieszaniny kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS), (RT-6,1) i kwasu perfluorooktanowego (PFOA). LC-MS/MS

Figure 1. Chromatogram of mixture of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) (RT-6,1) and perfluorooctanoic acid (PFOA). LC-MS/MS



Rycina 2. Widmo MRM (Monitorowanie Reakcji Wielokrotnych) kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS)
Figure 2. MRM (Multiple Reaction Monitoring) mass spectra of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS)

Tabela 2. Warunki pracy chromatografu cieczowego
Table 2. Working conditions of a liquid chromatograph

Kolumna analityczna Waters Acquity UPLC BEH 100 mm × 2,1 mm, ziarno 1,7 μm			
Faza ruchoma	octan amonu 2 mmol/l (%) A		metanol (%) B
Program – gradient (v: v)	0 min	97	3
	0,50 min	97	3
	6 min	5	95
	8,50 min	5	95
	8,51 min	97	3
	12 min	97	3
Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,3 ml/min		
Temperatura kolumny	40°C		
Objętość próbki	0,5 μl		

Tabela 3. Warunki pracy tandemowego spektrometru mas
Table 3. Working conditions of tandem mass spectrometer

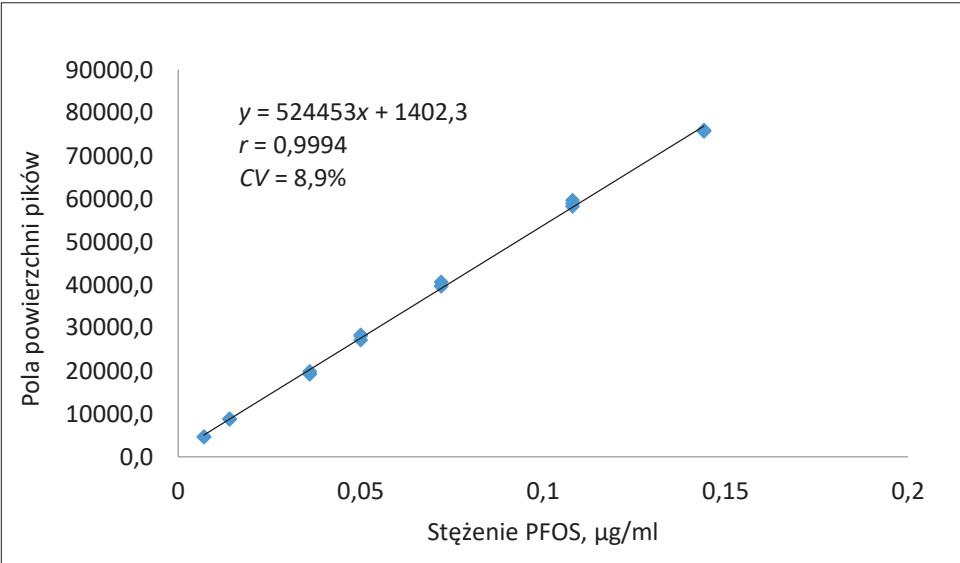
Analiza MS/MS		Parametr	Wartość
Tryb MRM (Multiple Reaction Monitoring)		Źródło jonów	
		jonizacja	ES -
		napięcie kapilary	1,5 kV
		napięcie źródła jonów	40 V
PFOS: jon macierzysty 499 m/z jony potomne: – kwantyfikujący 99 m/z – potwierdzający 80 m/z		temperatura źródła jonów	150°C
		temperatura desolwatacji	500°C
		przepływ azotu w źródle jonów	150 l/h
		przepływ gazu desolwatacyjnego (azot)	800 l/h
		ciśnienie gazu nebulizacyjnego	7 bar
		Komora kolizyjna	
		przepływ gazu kolizyjnego (argon)	0,15 ml/min
		energia kolizji (tryb MS/MS)	20 eV
		Analizator	
		rozdzielczość niskich mas 1 (LMR-1)	2,83
		rozdzielczość wysokich mas 1 (HMR-1)	15,20
		energia jonów 1	-0,3
		rozdzielczość niskich mas 2 (LMR-2)	2,73
		rozdzielczość wysokich mas 2 (HMR-2)	14,86
		energia jonów 2	0,1
		wzmocnienie	1

rozpuszczalnika filtry przeniesiono do naczynek o pojemności 4 ml, a następnie przeprowadzono 30-minutową ekstrakcję PFOS z filtra za pomocą 2 ml acetonitrylu i mieszadła mechanicznego. Każdy ekstrakt rozcieńczono sto razy, przenosząc do naczynek o pojemności 2 ml po 10 µl ekstraktu i dodając 990 µl ACN. Uzyskane roztwory poddano analizie chromatograficznej. Stężenia PFOS w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosiły: 0,0072 µg; 0,0144 µg; 0,036 µg; 0,0504 µg; 0,072 µg; 0,108 µg; 0,144 µg oraz 0 µg w ślepej próbce.

Wyniki badania liniowości metody w badanym zakresie stężeń przedstawiono w tabeli 4 i graficznie na rycinie 3. Z przedstawionych danych wynika, że zależność odpowiedzi spektrometru mas od stężenia PFOS ma charakter liniowy w zakresie stężeń $0,007 \div 0,144 \mu\text{g/ml}$, co dla próbki powietrza 720 l odpowiada zakresowi $0,002 \div 0,04 \text{ mg/m}^3$. Zależność tę opisuje równanie $y = 524453x + 1402,3$. Wyrażony w procentach współczynnik zmienności (CV) dla trzech serii kalibracyjnych wynosi 8,9%, a współczynnik regresji $r = 0,9994$.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu zbadania wpływu założonych warunków pobierania próbek powietrza na retencję PFOS pobranego na filtr z włókna szklanego przygotowano trzy serie po sześć filtrów, na które naniesiono po 0,1 ml roztworów wzorcowych o stężeniach odpowiadających zakresowi badanej metody $1/10 \div 2$ wartości NDS, czyli $14,4 \mu\text{g/ml}$; $100,8 \mu\text{g/ml}$ i $288 \mu\text{g/ml}$. Po odparowaniu rozpuszczalnika filtry umieszczono w głowicach umożliwiających pobieranie frakcji wdychalnej. Za pomocą aspiratorów indywidualnych przez filtry przepuszczono 720 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/h . Po tym czasie filtry przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml i poddano 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu (ACN) oraz mieszadła mechanicznego. Ekstrakty rozcieńczono 100-krotnie, a następnie poddano analizie chromatograficznej. Wartości pól powierzchni pików badanego związku uzyskane



Rycina 3. Krzywa wzorcowa kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) w zakresie stężeń 0,0072 ÷ 0,144 µg/ml
Figure 3. Standard curve of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) in the concentration range 0.0072–0.144 µg/ml

Tabela 4. Wyniki wzorcowania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) na filtrach z włókna szklanego
Table 4. Heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) calibration results on glass fiber filters

Stężenie PFOS, µg/ml	0,0072	0,0144	0,036	0,0504	0,072	0,108	0,144
Pole powierzchni pików (PPP)	4629,4	8869,9	19 209,2	28 434,3	39 743,2	59 706,8	75 727,1
	4713,8	8825,0	19 410,7	28 157,7	39 675,4	58 910,9	75 968,9
	4742,0	8837,0	19 875,6	27 183,2	40 662,0	58 278,2	76 005,7
Średnia PPP	4695,1	8844,0	19 498,5	27 925,1	40 026,9	58 965,3	75 900,5
Odchylenie standardowe, SD	58,63	23,23	341,79	657,16	551,08	715,87	151,35
Współczynnik zmienności, CV, %	1,25	0,26	1,75	2,35	1,38	1,21	0,20

z analiz ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów z filtrów, na które naniesiono roztwory wzorcowe PFOS o takich samych stężeniach, ale przez które nie przepuszczano powietrza.

Wyniki badań dotyczących warunków pobierania próbek powietrza przedstawiono w tabeli 5. Przyjęty sposób pobierania próbek powietrza nie powoduje powstawania istotnych strat analitów. Średnie wartości współczynnika wydajności ekstrakcji PFOS z filtrów z włókna szklanego, przez który przepuszczono 720 l powietrza, dla trzech analizowanych zawartości PFOS na filtrze (1,44 µg; 10,08 µg i 28,8 µg) wynoszą odpowiednio: 107%

(SD – 5,0); 97,2% (SD – 9,8) i 98,0% (SD – 2,4). Średnia dla trzech stężeń wartość współczynnika wydajności ekstrakcji wynosi 100,7% (SD – 7,6).

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności metody

Badanie granicy wykrywalności i oznaczalności PFOS przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w opracowaniu *Dobeckiego* (2000).

W celu zbadania granic wykrywania i oznaczania metody przygotowano dwadzieścia roztworów PFOS o stężeniu 0,00144 µg/ml. Roztwory poddano

Tabela 5. Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczeń kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS)
Table 5. Testing the conditions for air sampling for the determination of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS)

Medium pochłaniające	Stężenie PFOS, µg/ml	Pole powierzchni piku		Współczynnik wydajności ekstrakcji, %	Średnia wartość współczynnika wydajności ekstrakcji, %
		roztwór kontrolny	roztwór po desorpcji		
Filtr z włókna szklanego	0,0072	5300,3 5551,6 5556,1	5680,2	103,9	107
			5776,2	105,6	
			5825,2	106,5	
			6399,5	117,0	
			5746,8	105,1	
			5693,8	104,1	
	0,0504	32 650,5 33 565,6 31 642,3	31 637,7	97,0	97,2
			28 494,1	87,4	
			32 920,0	100,9	
			29 646,0	90,9	
			30 168,5	92,5	
			37 441,0	114,8	
	0,144	87 852,0 88 651,4 89 139,3	83 765,4	94,6	98
			85 154,3	96,2	
			86 051,2	97,2	
			88 040,4	99,4	
			88 370,6	99,8	
			89 125,6	100,7	
	Średni współczynnik odzysku, $\bar{S}_r$, %	100,7	7,6	2,4	
	Współczynnik zmienności, CV, %	7,6	2,4%		

analizie chromatograficznej w ustalonych wcześniej warunkach chromatograficznych.

Wyniki analizy dotyczącej wyznaczania granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) PFOS z zastosowaniem techniki LC-MS/MS przedstawiono w tabeli 6. Obliczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe pól powierzchni piku o czasie retencji PFOS. Uwzględniając współczynnik nachylenia krzywej wzorcowej, wyznaczono granicę wykrywalności (LOQ) i granicę oznaczania ilościowego (LOQ) metody. Obliczone wartości wynoszą odpowiednio: 0,000072 µg/ml i 0,00024 µg/ml.

Badanie precyzji metody oznaczania PFOS w powietrzu

W celu zbadania zgodności wyników przy wielokrotnym powtarzaniu oznaczenia przygotowano trzy serie po dziesięć filtrów, na które naniesiono po 0,1 ml roztworów wzorcowych o stężeniach odpowiadających zakresowi badanej metody

1/10 ÷ 2 wartości NDS, czyli 14,4 µg/ml; 100,8 µg/ml i 288 µg/ml. Po 30-minutowej ekstrakcji przy użyciu 2 ml ACN i miesadła mechanicznego uzyskane ekstrakty rozcieńczono i poddano analizie chromatograficznej.

Oznaczono stężenia PFOS w analizowanych próbkach, a następnie dla każdego stężenia obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności z $n = 10$ wyników.

Wyniki badań precyzji oznaczeń PFOS przedstawiono w tabeli 7. Wskazują one, że założone warunki wykonania analizy pozwalają na precyzyjne wykonanie oznaczeń stężeń PFOS w powietrzu. Wartości średnie oznaczanych stężeń PFOS oraz współczynniki zmienności (CV) rozrzu-tów uzyskanych wyników dla stężeń: 0,0072 µg/ml; 0,0504 µg/ml i 0,144 µg/ml wynoszą odpowiednio: 0,0072 (CV = 7,4%); 0,052 (CV = 3,1%) i 0,149 (CV = 3,2%).

Tabela 6. Wyznaczanie granic wykrywalności (GW) i oznaczalności (GO)
Table 6. Determination of the detection (LOD) and quantification limit (LOQ)

Wyznaczone parametry	Wartości sygnału piku o czasie retencji PFOS		
	1342,6		1049,8
	1217,2		1415,0
	1307,7		1165,5
	1525,5		1202,8
	1313,8		1312,7
	1125,6		1396,5
	1097,0		1203,4
	1190,5		1167,9
	1431,6		1273,5
	1420,1		1297,0
Średnie pole powierzchni, $n = 20$	1272,8		
Odchylenie standardowe, SD	125,8		
Współczynnik zmienności, CV , %	9,9		
Granica wykrywalności (GW), $\mu\text{g/ml}$	0,000072		
Granica oznaczalności (GO), $\mu\text{g/ml}$	0,0002399		

Tabela 7. Wyniki badania precyzji metody oznaczania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS)
Table 7. Results of the precision test of the method for determining heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS)

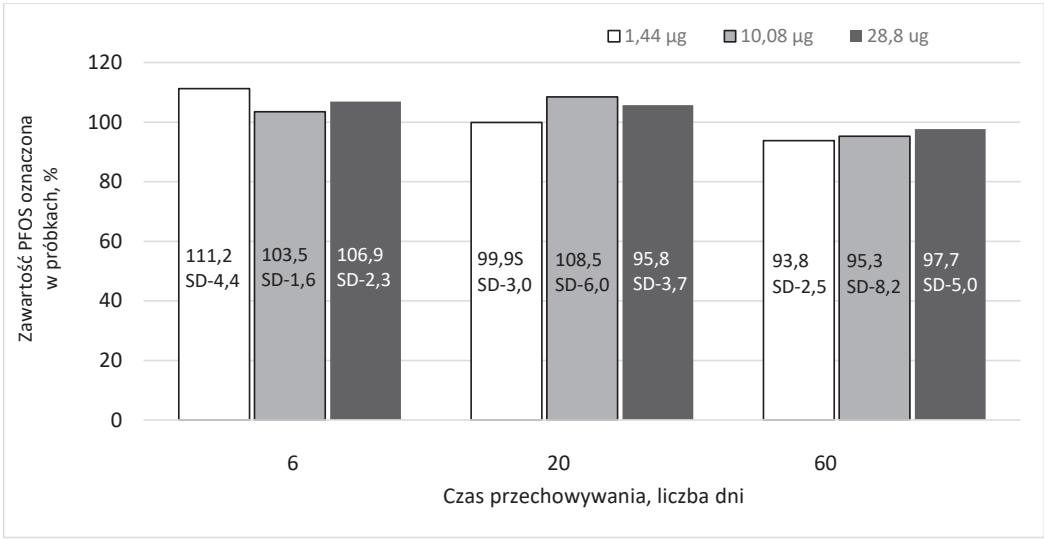
Numer analizy	Stężenie PFOS, $\mu\text{g/ml}$					
	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone
1		0,0068		0,0515		0,1469
2		0,0072		0,0530		0,1470
3		0,0081		0,0546		0,1537
4		0,0065		0,0531		0,1435
4		0,0072		0,0544		0,1515
6	0,0072	0,0064	0,0504	0,0492	0,144	0,1516
7		0,0071		0,0517		0,1528
8		0,0078		0,0525		0,1517
9		0,0070		0,0535		0,1404
10		0,0075		0,0505		0,1553
Średnia	0,0072		0,052		0,149	
SD	0,0005		0,002		0,005	
CV , %	7,4		3,3		3,2	

Badanie trwałości próbek PFOS pobranych na filtry z włókna szklanego

W celu zbadania trwałości pobranych na filtry próbek powietrza zawierającego PFOS przygotowano trzy serie po osiemnaście filtrów szklanych, na które naniesiono po 0,1 ml roztworów wzorcowych PFOS o stężeniach: 14,4 $\mu\text{g/ml}$; 100,8 $\mu\text{g/ml}$ i 288 $\mu\text{g/ml}$. Po odparowaniu rozpuszczalnika filtry przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml, szczelnie zamknięto i przechowywano w chłodziarce. Po 6, 20 i 60 dniach przechowywania przeprowadzono analizę sześciu filtrów z każdego

stężenia. Do naczynek z filtrami dodano 2 ml ACN, a następnie poddano je 30-minutowemu wymywaniu mieszałem mechanicznym. Ekstrakty po 100-krotnym rozcieńczeniu poddano analizie chromatograficznej w ustalonych wcześniej warunkach. Wartości pól powierzchni pików badanego związku z uzyskanych ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów wzorców PFOS o takich samych stężeniach przygotowanych w dniu analizy.

Wyniki badań warunków przechowywania pobranych próbek PFOS przedstawiono na rycinie 4. Wyniki wykonanych badań wskazują, że próbki PFOS pobrane na filtry z włókna szklanego



Rycina 4. Badanie trwałości próbek kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) przechowywanych w chłodziarnie
Figure 4. Stability testing of heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS) samples stored in a refrigerator

i przechowywane w chłodziarnie są trwałe przez co najmniej 60 dni. Wyrażone w procentach średnie wartości współczynnika odzysku dla poszczególnych stężeń PFOS na filtrach (1,44 µg/filtr; 10,08 µg/filtr; 28,8 µg/filtr) przechowywanych przez 60 dni wynoszą odpowiednio: 93,8% (*SD* – 2,2); 95,8% (*SD* – 3,7) i 103,5% (*SD* – 2,0). Średnia procentowa wartość współczynnika odzysku PFOS z filtrów po tym czasie przechowywania wynosi 97,7% (*SD* – 5,0).

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2021-08. Wyznaczono następujące parametry walidacyjne:

- zakres pomiarowy 0,0072 ÷ 0,144 µg/ml (0,002 ÷ 0,04 mg/m³ dla próbki powietrza 720 l)
- granica wykrywalności 0,000072 µg/ml
- granica oznaczalności 0,0002399 µg/ml
- współczynnik korelacji *r* = 0,9994
- niepewność rozszerzona metody 26,1%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (PFOS) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia PFOS w badanym zakresie stężeń (0,0072 ÷ 0,144 µg/ml) mają charakter liniowy. Próbkę powietrza do oznaczeń PFOS można pobierać, stosując filtry z włókna szklanego. Zatrzymany na filtrze związek należy ekstrahować acetonitrylem. Próbkę pobraną na filtry przechowywane w chłodziarnie zachowują trwałość przez co najmniej 60 dni. Metoda, w wersji przedstawionej w załączniku, umożliwia oznaczanie PFOS w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 0,002 mg/m³, czyli 0,1 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metodyka jest specyficzna dla PFOS wobec innych związków z grupy PFAS.

PIŚMIENNICTWO

- Awad R., Thorsén G., Nerentorp M. i in. (2023). Sampling of PFAS in air. Swedish Environmental Research Institute. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1775705/FULLTEXT01.pdf> [dostęp: 5.02.2025].
- Beser M.I., Pardo O., Beltrán J. i in. (2011). Determination of per- and polyfluorinated substances in airborne particulate matter by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218(30), 4847–4855. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.04.082.
- Bossi R., Ellermann T. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in atmosphere and deposition Aarhus University. DCE. https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2023/N2023_20.pdf [dostęp: 5.02.2025].
- Bradman A., Castorina R., Pattabhiraman T. i in. (2021). Assessment of methods to collect and analyze perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air, dust and soil. Final Report. Center for Environmental Research and Children's Health, University of California – Berkeley.
- Chang N.Y., Eichler C.M.A., Amparo D.E. i in. (2025). Indoor air concentrations of PM2.5 quartz fiber filter-collected ionic PFAS and emissions to outdoor air: findings from the IPA campaign. *Environ. Sci. Process. Impacts* 27, 1603. DOI: 10.1039/d4em00359d.
- Dobecki M. (2000). Walidacja metod badań chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. *Podst. Met. Oceny Środow. Pr.* 3(25), 5–14.
- EFSA, European Food Safety Authority (2008). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *The EFSA Journal* 653, 1–131.
- Freberg B.I., Olsen R., Daae H.L. i in. (2014). Occupational exposure assessment of airborne chemical contaminants among professional ski waxers. *Ann. Occup. Hyg.* 58(5), 601–611. DOI: 10.1093/annhyg/meu015.
- Gang L.V., Wang L., Liu S. i in. (2009). Determination of perfluorinated compounds in packaging materials and textiles using pressurized liquid extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Sci.* 25(3), 425–429. DOI: 10.2116/anal-sci.25.425.
- Gonzalez P.C., Sadia M., Baabish A. i in. (2021). Air monitoring with passive samplers for perfluoroalkane substances in developing countries (2017–2019). *Chemosphere* 282, 131069. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131069.
- Heo D.-G., Lee D.-C., Kwon Y.-M. i in. (2022). Simultaneous determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane-sulfonic acid in Korean sera using LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B* 1192, 123138. DOI: 10.1016/j.jchromb.2022.123138.
- Hu J., Yan J. (2010). An LC-MS-MS method for the determination of perfluorinated surfactants in environmental matrices. *Chromatographia* 72, 411–416. DOI: 10.1365/s10337-010-1659-x.
- IARC, International Agency for Research on Cancer (2025). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). IARC Monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans. Volume 135.pdf [dostęp: 12.03.2025].
- ITRC, Interstate Technology and Regulatory Council (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). <https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2023/12/Full-PFAS-Guidance-12.11.2023.pdf> [dostęp: 18.02.2025].
- Klimecka A., Szczesna D., Jurewicz J. (2024). Kwas heptadekafluorooktanosulfonowy – frakcja wdychalna. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego [praca niepublikowana].
- Moretti S., Castellini S., Barola C. i in. (2024). Determination of perfluorinated and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in PM10 samples: analytical method, seasonal trends, and implications for urban air quality in the city of Terni (Central Italy). *Separations* 11, 42. DOI: 10.3390/separations11020042.
- Nahar K., Zulkarnain N.A., Niven R.K. i in. (2023). A review of analytical methods and technologies for monitoring per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water. *Water* 15, 3577. DOI: 10.3390/w15203577.
- NASEM, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine (2022). Guidance on PFAS exposure, testing, and clinical follow-up. Washington, DC: The National Academies Press. DOI: 10.17226/26156.
- Paris-Davila T., Gaines L.G.T., Lucas K. i in. (2023). Occupational exposures to airborne per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a review. *Am. J. Ind. Med.* 66, 393–410. DOI: 10.1002/ajim.23461.
- PN-EN 482: 2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. *Dz. Urz. UE L* 353 z 31.12.2008.
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 757/2010 z dnia 24 sierpnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych w odniesieniu do załączników I i III. *Dz. Urz. UE L* 223 z 25.08.2010.
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (2017). Technical fact sheet – perfluorooctane sulfonate

(PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). https://19january-2021snapshot.epa.gov/sites/static/files/2017-12/documents/firrofactsheet_contaminants_pfos_pfoa_11-20-17_508_0.pdf [dostęp: 18.02.2025].

US EPA, United States Environmental Protection Agency (2021). SW-846 Test method 8327: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). <https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-07/8327.pdf> [dostęp: 18.02.2025].

Wu Y., Chang V. W.-C. (2012). Development of analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in indoor air using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1238, 114–120. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.03.053.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA KWASU HEPTADEKAFLUOROOKTANOSULFONOWEGO NA STANOWISKACH PRACY METODĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ SPRZĘŻONEJ Z TANDEMOWYM SPEKTROMETREM MAS

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (numer CAS: 1763-23-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczonej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych. Najmniejsze stężenie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczenia opisanych w procedurze, wynosi 0,002 mg/m³

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane niżej dokumenty, które w całości lub w części zostały w nim normatywnie powołane. W przypadku powołań datowanych ma zastosowanie wyłącznie wydanie cytowane. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie dokumentu powołanego (łącznie ze zmianami).

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Terminy i definicje

W niniejszym dokumencie nie wymieniono terminów i definicji.

4. Zasada metody

Zasada metody polega na zatrzymaniu obecnego w badanym powietrzu kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji zatrzymanego związku przy użyciu acetonitrylu oraz przeprowadzeniu analizy chromatograficznej otrzymanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczonej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie ważyc z użyciem wagi analitycznej z dokładnością elementarną co najmniej 0,0002 g.

5.2. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać z użyciem środków ochrony indywidualnej, pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do utylizacji uprawnionym instytucjom.

6. Odczynniki i materiały

Do analizy należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a., o ile nie zaznaczono inaczej, oraz wodę do wykonywania analiz i badań przy użyciu chromatografii cieczonej w połączeniu ze spektrometrią mas (LC-MS).

6.1. Acetonitryl

Acetonitryl o czystości do LC-MS.

6.2. Kwas heptadekafluorooktanosulfonowy (PFOS)

6.3. Octan amonu

6.4. Roztwór octanu amonu

Do kolby miarowej o pojemności 1000 ml odważyć 154,16 mg octanu amonu wg punktu 6.3, kolbę uzupełnić do kreski wodą. Zawartość kolby wymieszać. Stężenie tak sporządzonego roztworu wynosi 2 mmol/l.

6.5. Metanol

Metanol o czystości do LC-MS.

6.6. Roztwór wzorcowy podstawowy kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego

Do kolby miarowej o pojemności 1 ml odważyć na wadze 25 mg wzorca kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego wg punktu 6.2. Kolbę uzupełnić do

kreski acetonitrylem. Stężenie tak przygotowanego roztworu kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego wynosi 25 mg/ml.

6.7. Roztwór pośredni kwasu

heptadekafluorooktanosulfonowego

Do kolby miarowej o pojemności 5 ml pobrać za pomocą pipety wg punktu 7.7 taką ilość wzorca podstawowego kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego wg punktu 6.6, aby końcowe stężenie w 1 ml roztworu wynosiło 288 µg.

6.8. Roztwory wzorcowe robocze kwasu

heptadekafluorooktanosulfonowego

Do ośmiu kolb miarowych o pojemności 1 ml wg punktu 7.5 odmierzyć pipetami wg punktu 7.7 następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego wg punktu 6.7 w mililitrach: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,35; 0,5; 0,75 i 1. Kolby uzupełnić do kreski acetonitrylem wg punktu 6.1. Stężenie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w tak przygotowanych roztworach wynosi, w mikrogramach na mililitr, odpowiednio: 0; 14,4; 28,8; 72; 100,8; 144; 216 i 288.

Roztwory wzorcowe przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 60 dni.

7. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

7.1. Chromatograf ciekłowy

Stosować chromatograf ciekłowy sprzężony z tandemowym spektrometrem mas.

7.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumna analityczna wypełniona żelem krzemionkowym modyfikowanym grupą oktadecylową o średnicy ziaren 1,7 µm, długości 100 mm i średnicy wewnętrznej 2,1 mm.

7.3. Filtry

Stosować filtry z włókna szklanego o średnicy 25 mm i średnicy porów 1,6 µm z oprawkami do pobierania frakcji wdychalnej.

7.4. Próbniki

Stosować zgodnie z instrukcją producenta dostępne w handlu próbники, dla których producent

zadeklarował zgodność z PN-EN 481, umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej.

7.5. Kolby miarowe

Kolby miarowe o pojemności: 1 ml, 5 ml i 1000 ml.

7.6. Naczynka

Naczynka szklane zamykane, o pojemności 2 ml i 4 ml.

7.7. Pipety

Pipety automatyczne nastawne o pojemności: 0,010 ÷ 0,1 ml, 0,1 ÷ 1 ml i 0,5 ÷ 5 ml.

7.8. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobranie próbki powietrza ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 8.

7.9. Mieszadło mechaniczne

8. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbki powietrza przepuścić przez filtr wg punktu 7.3 do 720 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 2 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 60 dni.

9. Warunki pracy chromatografu ciekłowego sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać oddzielenie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego od innych substancji występujących w badanym powietrzu. W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 7.2 optymalne warunki wykonania oznaczania są następujące:

- skład fazy ruchomej patrz tabela
- temperatura kolumny 40°C
- strumień objętości fazy ruchomej 0,3 ml/min
- objętość dozowanej próbki 0,5 µl.

Tabela. Faza ruchoma o składzie programowanym

Czas, min	Octan amonu – 2 mmol/l, %	Metanol, %
0	97	3
0,5	97	3
6	5	95
8,5	5	95
8,51	97	3
12	97	3

Dopuszcza się stosowanie innych kolumn chromatograficznych lub innego składu fazy ruchomej zapewniających możliwość oznaczenia kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego.

Tandemowy spektrometr mas:

- źródło jonów jonizacja ujemna.

Komora kolizyjna:

- gaz kolizyjny argon
- przejście monitorowania reakcji fragmentacji m/z 499
- jon kwantyfikujący m/z 99
- jon potwierdzający m/z 80.

Pozostałe parametry pracy spektrometru mas, takie jak: napięcie kapilary, napięcie źródła jonów, temperatura źródła jonów, temperatura desolwatacji, przepływ gazu desolwatacyjnego, przepływ gazu kolizyjnego, energia kolizji itd., należy określić indywidualnie dla danego typu spektrometru mas.

10. Sporządzanie krzywej wzorcowania

Na osiem filtrów wg punktu 7.3 nanieść za pomocą pipet automatycznych wg punktu 7.7 po 0,1 ml roztworów wzorcowych roboczych kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego wg punktu 6.8. Po odparowaniu rozpuszczalnika filtry przenieść do naczynek o pojemności 4 ml wg punktu 7.6. Do każdego naczynka dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 6.1 i przeprowadzić ekstrakcję przez 30 min przy użyciu mieszadła mechanicznego wg punktu 7.9. Z każdego roztworu przenieść do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 7.6 po 10 µl roztworu i dodać przy użyciu pipety wg punktu 7.7 po 990 µl acetonitrylu, naczynka szczelnie zamknąć. Zawartość kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi, w mikrogramach, odpowiednio: 0; 0,0072; 0,0144; 0,036; 0,0504; 0,072; 0,108 i 0,144. Wykonać analizę chromatograficzną w warunkach wg rozdziału 9. Sporządzić wykres krzywej wzorcowania, odkładając na osi odciętych zawartość kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego, w mikrogramach, w 1 ml otrzymanych roztworów, a na osi rzędnych średnie wartości pola powierzchni piku badanego związku.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie wykresu krzywej wzorcowania.

11. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza filtry przenieść do naczynek o pojemności 4 ml wg punktu 7.6, dodać 2 ml acetonitrylu wg punktu 6.1 i przeprowadzić ekstrakcję przez 30 min przy użyciu mieszadła mechanicznego wg punktu 7.9. Z każdego roztworu przenieść do naczynek o pojemności 2 ml wg punktu 7.6 po 10 µl roztworu i dodać za pomocą pipety wg punktu 7.7 po 990 µl acetonitrylu. Naczynka szczelnie zamknąć i dokładnie wymieszać ich zawartość. Wykonać analizę chromatograficzną w warunkach wg rozdziału 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Zawartość kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w mikrogramach w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{c}{v} \cdot 200$$

w którym:

- C – zawartość kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego w 1 ml roztworu po ekstrakcji, odczytana z krzywej wzorcowania, w mikrogramach;
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach;
- 200 – współczynnik przeliczeniowy wynikający z objętości roztworu użytego do wymywania kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego z filtra oraz rozcieńczenia próbki.