



Murat Onul

Yüksek Kimyager / Chemist MSc.
Aplikasyon Uzmanı / Application Specialist
Ant Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

Tekstil, Deri ve Kağıt Materyallerinde Perflor Gruplu Kimyasal Bileşiklerin LC/MS/MS Sistemi İle Kantitatif ve Kalitatif Analizi

Qualitative and Quantitative Analysis Of Perfluoro Compounds (Pfc) In Textiles, Leather and Paper Materials Using LC/MS/MS

Perfluorooctane sülfonat (PFOS) ve perfluorooctanoic asit (PFOA) bileşikleri Perflor gruplu kimyasallar olarak bilinirler (PFCs).

PFOS halı, tekstil ve deri endüstrilerinde koruyucu kaplama ajanı olarak sıklıkla kullanılan bileşiklerdir. Bu bileşikler, ayrıca, çeşitli ev ve endüstriyel temizlik ürünlerinin üretiminde de kullanılmaktadır.

PFOA bileşiği ise, elektronik ve tekstil endüstrilerinde ve yapışmaz tabanlı tencere üretiminde fluoropolimer olarak kullanılmaktadır.

PFC bileşikleri kararlı, ısıya karşı duyarsız ve su ile yağlı bileşikler reddeden yüzey aktif maddelerdir. PFOS ve PFOA bileşikleri ve türevleri çevreye yayılabilir.

Son yapılan araştırmalar, PFC bileşiklerinin kolaylıkla dekompoze olmamaları nedeniyle doğada son derece kararlı bileşikler olarak kaldığını, ayrıca, insan vücudunda ve hayvanlarda biriktiğini kanıtlamıştır. Bu bileşikler nehirler, çeşme suyu, gıda maddeleri ve hatta hava ve insan kanında tespit edilmeleri ve biyolojik toksik etkileri nedeniyle organik kirlenmeler arasında alınmış ve kullanımları ile ilgili de yasal düzenlemeler getirilmiştir.

27 Aralık 2006'da Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Birliği Konseyi ortaklaşa olarak Perflorooctan Sülfonat kullanımı ve satışını sınırlamış (2006/122/EC), Haziran 2008'de ise yasaklamıştır. Türkiye'de ise bu konuda henüz herhangi bir sınırlama yoktur. Bu çalışmada Perflor gruplu (PFC) Kimyasal Bileşiklerinin Kantitatif ve Kalitatif analizi Shimadzu LCMS-8030 LCMSMS Triple Quadropole sistemi kullanılmıştır.

Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) compounds are known as perfluorochemicals (PFCs).

PFOS are commonly used as protective coating agents in carpet, textile and leather industries. These compounds are also used in several home and industrial cleaning products.

PFOA are used as fluoropolimer for electronics, textiles and non-stick cookware production.

PFCs are highly stable, heat resistant, water and oil repellent surface active chemical compounds. PFOS and PFOA compounds and their derivatives are environmental pollutants since they are not easily decomposed in the natural world.

Recent research efforts have confirmed that PFCs do not decompose easily in the natural world due to their stability and that they are accumulated in the human body and wild animals. Reports of their detection in rivers, tap water, food, as well as in the atmosphere and in human blood and concerns on their biological toxicity have resulted in their classification under persistent environmental pollutants and led to new regulations limiting their industrial usage.

European Parliament and European Union Council have agreed (2006/122/EC) to limit the use and sales of Perfluorooctane Sulfonic Acid on December 27th, 2006. The compound was completely banned in June 2008. There is no limitation about this compound in Turkey yet. In this paper, Shimadzu LCMS-8030 LCMSMS Triple Quadropole system was used for the analysis of Perfluoro (PFC) Chemical Compounds.

Kolon : Shim-pack FC-ODS (2.1 mm I.D. × 50 mm L., 3 µm)
 Mobil Faz A : 2 mmol/L Ammonium acetate – Su
 Mobil Faz B : 2 mmol/L Ammonium acetate - Metanol
 Gradient Program : 30 %B (0 min) – 100 %B (20 min) – 30 %B (20.01 – 30 min)
 Akış Oranı : 0.3 mL/min
 Enjeksiyon Hacmi: 20 µL
 Kolon fırın Sıcaklığı : 30 °C
 Probe Voltage : -3.5 kV (ESI-negative mode)
 Nebulizing Gaz Akışı : 1.5 L/min
 Drying Gaz Akışı : 10 L/min
 DL Temperature : 250 °C
 BH Sıcaklığı : 400 °C

Column : Shim-pack FC-ODS (2.1 mm I.D. × 50 mm L., 3 µm)
 Mobile Phase A : 2 mmol/L Ammonium acetate – Water
 Mobile Phase B : 2 mmol/L Ammonium acetate - Methanol
 Gradient Program : 30 %B (0 min) – 100 %B (20 min) – 30 %B (20.01 – 30 min)
 Flow Rate : 0.3 mL/min
 Injection Volume: 20 µL
 Column Oven Temperature : 30 °C
 Probe Voltage : -3.5 kV (ESI-negative mode)
 Nebulizing Gas Flow : 1.5 L/min
 Drying Gas Flow : 10 L/min
 DL Temperature : 250 °C
 BH Temperature : 400 °C



Şekil 1. LCMS-8030 Triple Quadrupole Kütle Spektrometre Sistemi
 Figure 1. LCMS-8030 Triple Quadrupole Mass Spectrometer

Numune Hazırlama Prosedürü:

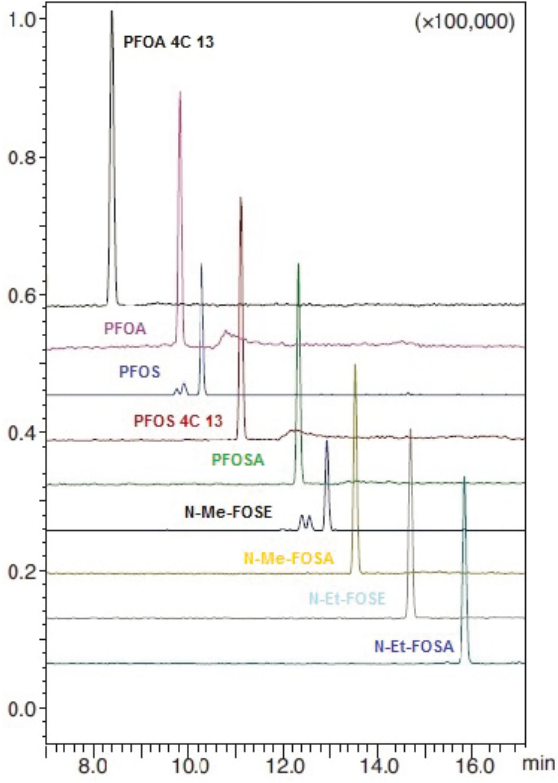
En az 2g olacak şekilde deri, tekstil ya da kağıt materyali 50ml test tüp içerisine alınır. IS (internal standart) ilave edilir. Metanol ile ekstrakte edilir. SPE ile clean-up aşaması uygulanır. Vial içerisine alınarak LCMSMS sisteminde analiz edilir.

Pamuklu, pamuksuz ya da sıvı materyaller için farklı ekstraksiyon ve clean-up metodları uygulanır.

Sample Preparation :

Leather, textile or paper material is transferred inside 50ml test tube (minimum sample amount should be 2g). IS (internal Standard) is added. Methanol is used for extraction. Clean-up is performed using SPE. LCMSMS analysis is performed upon transfer of the sample inside a vial.

Different extraction and clean-up methods are applied for cotton, non-cotton and liquid materials.



Sonuçlar / Results;

Şekil 2. TIC (Toplam İyon Kromatografisi)
Figure 2. TIC (Total Ion Chromatograph)

No	Bileşik Compound Name	Q1	Q3	RT (Alıkonma Zamanı) dk. RT (Retention Time) min.	%RSD (0.1ppb n=6)
1*	PFOA 4 C13 1	416.9	371.8	8.4	3.7
	PFOA4 C13 2	416.9	171.8	8.4	
2*	PFOS 4 C13 1	502.9	79.9	10.6	3.4
	PFOS 4 C13 2	502.9	99	10.6	
3	PFOA 1	412.9	368.9	9.8	1.8
	POFA 2	412.9	168.6	9.8	
4	PFOS 1	498.9	79.8	10.2	1.9
	PFOS 2	498.9	98.8	10.2	
5	PFOSA 1	497.9	77.7	12.2	3.7
	PFOSA 2	497.9	168.0	12.2	
6	N-Et-FOSA 1	525.9	168.8	15.9	2.3
	N-Et-FOSA 2	525.9	219	15.9	
7	N-Et-FOSE 1	630.3	589	14.9	2.1
	N-Et-FOSE 1	630.3	579	14.9	
8	N-Me-FOSA 1	511.9	168.1	12.7	1.6
	N-Me-FOSA 2	511.9	218.9	12.7	
9	N-Me-FOSE 1	616.1	59	12.5	3.1
	N-Me-FOSE 2	616.1	59.7	12.5	

Tablo 1. / Table 1

Bileşiklerin MRM değerleri, Alıkonma zamanları ve 0.1 ppb konsantrasyonundaki (raporlama limiti) relatif standart sapma yüzdeleri.
. MRM values, retention times, 0.1 ppb concentration (reporting limit) and percent relative standard deviation for PFCs.

Makale / Article

*PFOA-13C4 ve PFOS-13C4 bileşikleri başarılı bir çalışma olması amacıyla Internal Standart olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada PFOA-13C4 ve PFOS-13C4 geri kazanımları >%80 olarak tespit edilmiştir.

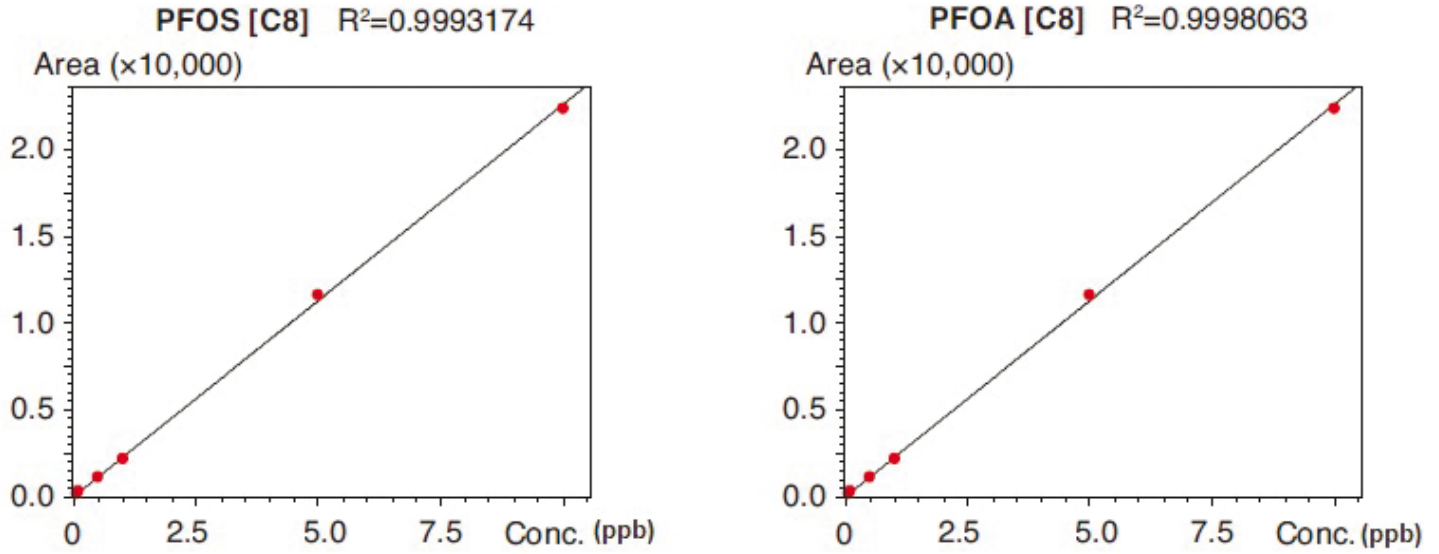
Kalibrasyon Eğrisi:

Raporlama limitine bağlı olarak kalibrasyon eğrisi 0.1-0.5-1.0-5.0-10.0 ppb (ng/ml) konsantrasyonlarında çizilmiştir.

*PFOA-13C4 ve PFOS-13C4 are used as Internal Standard. In this article PFOA-13C4 and PFOS-13C4 recoveries are detected as >80%.

Calibration Curve:

According to the reporting limit, calibration curve was drawn at concentrations of 0.1-0.5-1.0-5.0-10.0 ppb (ng/ml).



Şekil 3. PFOA ve PFOS için kalibrasyon eğrileri. / Figure 3. Calibration curves of PFOA and PFOS

Bu çalışma Shimadzu LCMS-8030 Triple Quadrupole Sisteminde (2006/122/EC) direktifine bağlı olarak raporlama limiti 0.1 ng/ml PFOS, PFOSA ve 0.5 ng/ml PFOA, N-Me-FOSA, N-Et-FOSA, N-Me-FOSE, N-Et-FOSE konsantrasyonlarında olacak şekilde başarıyla tamamlanmıştır.

Referanslar

- Heat Protection Agency
- C81 No'lu Shimadzu Aplikasyon Bülteni
- DIRECTIVE 2006/122/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 December 2006

This analysis was conducted and completed successfully using Shimadzu LCMS-8030 Triple Quadrupole System at 0.1 ng/ml PFOS, PFOSA and 0.5 ng/ml PFOA, N-Me-FOSA, N-Et-FOSA, N-Me-FOSE, N-Et-FOSE concentrations in parallel with the reporting limit (2006/122/EC).

References:

- Heat Protection Agency
- Shimadzu Application News No. C81
- DIRECTIVE 2006/122/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 December 2006