

UYGULAMA NOTU

Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometre

M026

LCMSMS Sistemi ile Tekstil, Deri ve Kağıt Materyallerinde Perflor Gruplu (PFOSs) Kimyasal Bileşiklerin Tayini

HAZIRLAYAN

Yük. Kim. Murat ONUL
Ant Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

KONU:

Tekstil, Deri ve Kağıt Materyallerinde Perflor Gruplu (PFOSs) Kimyasal Bileşiklerin LCMSMS sistemi ile kalitatif ve kantitatif analizi

ÇALIŞMANIN AMACI:

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

PFOS yaygın olarak halı, tekstil ve deri endüstrisinde kullanılan malzemelerin koruyucu kaplama olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, çeşitli ev ve endüstriyel temizlik ürünlerinde de kullanılmaktadır.

PFOA esas olarak elektronik, tekstil endüstrisinde ve yapışmaz tencere üretiminde fluoropolimer olarak kullanılmaktadır.

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

PFC bileşikleri kanserojendir (karaciğer, troid, testis, pankreas, meme). Güç farkedilen karaciğer ve troid etkileri, ölümlü sonuçlanabilecek çocuk gelişimine yönelik-büyüme ve olgunlaşmayı geciktirme, fark edilmemeye bağlı davranış bozuklukları ve buna bağlı etkileri olmakta, ayrıca doğum kusurlarına sebep olmaktadır.

27 Aralık 2006'da Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Birliği Konseyi ortaklaşa olarak Perflorooktan sülfonat kullanımı ve satışını sınırlamış (2006/122/EC). Haziran 2008 de yasaklamıştır.

Türkiye'de ise bu konuda henüz herhangi sınırlama yoktur.

METOD ve MATERYALLER:

Bu çalışmada Perflor gruplu (PFC) Kimyasal Bileşiklerinin Kantitatif ve Kalitatif analizi Shimadzu LCMS-8030 LCMSMS Triple Quadrupole sistemi kullanılmıştır.

NUMUNE HAZIRLAMA

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.

ANALİTİK KOŞULLAR:

| | |
|-----------------------|--|
| Cihaz | : LCMS-8030 |
| HPLC Sistemi | : Shimadzu Prominence LC-20A/XR |
| 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 |
| Akış Oranı | : 0.3 mL/min |
| Enjeksiyon Hacmi | : 20 µL |
| Kolon Fırın Sıcaklığı | : 30 °C |
| Gradient Koşullar: | : 30 %B (0 min) - 100 %B (20 min) - 30 %B (20.01 - 30 min) |

MSMS Sistemi : Shimadzu LCMS-8030 Triple Quadrupole
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 Temperature : 400 °C



UFMS
ULTRA FAST MASS SPECTROMETRY

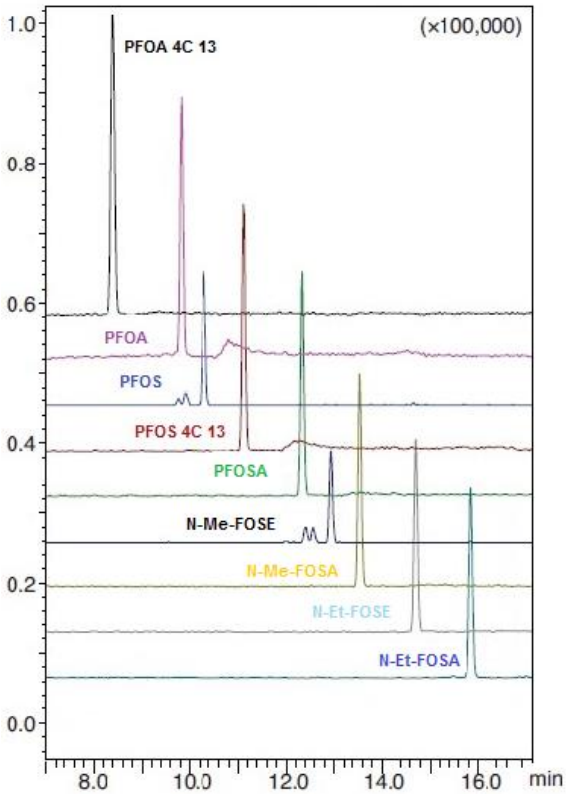
SONUÇLAR ve YORUMLAR

| No | Bileşik | Q1 | Q3 | RT (Alıkonma Zamanı) dk. | %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. Bileşiklerin MRM değerleri, Alıkonma zamanları ve 0.1 ppb konsantrasyonundaki (raporlama limiti) relatif standart sapma yüzdeleri.

* 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.

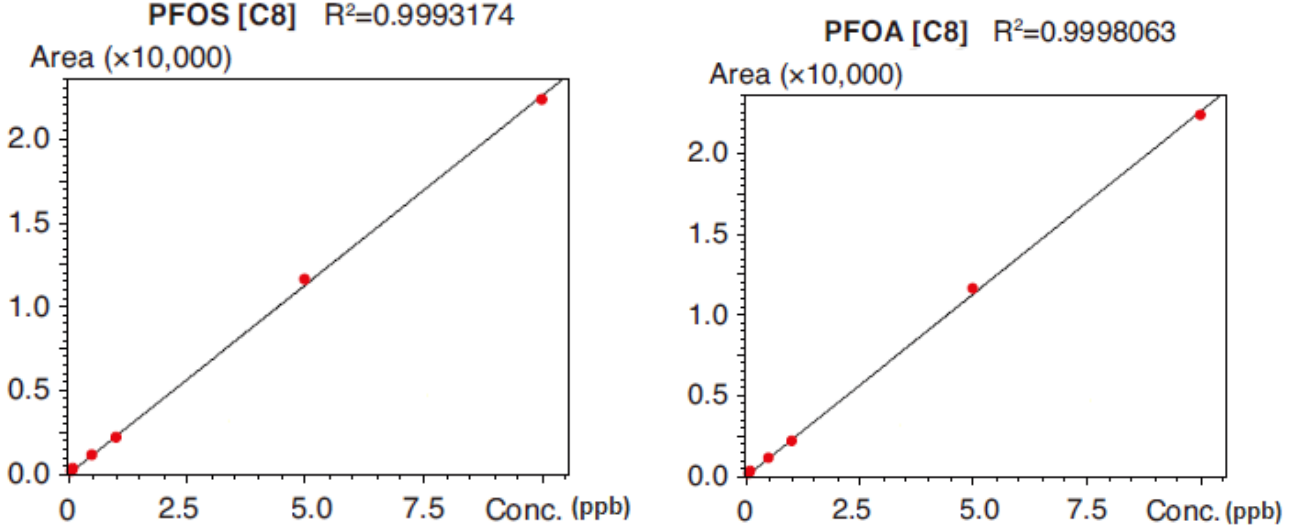
TIC (Toplam İyon Kromatogramı)



Şekil 2. TIC (Toplam İyon Kromatogramı)

Kalibrasyon Eğrisi

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



Şekil 2. PFOA ve PFOS için kalibrasyon eğrileri.

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

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

Bu Aplikasyon Notu uygulamanın gerçekleştirildiği tarihe ait bilgiler ışığında oluşturulmuştur.
Bu yayında yer alan bilgilerin referans gösterilerek başka bir yerde kullanılması Ant Teknik'in iznine tabidir.
Aplikasyon Notu Ant Teknik tarafından önceden bildirilmeksizin değiştirilebilir.