

P. Martinková, D. Pospíchalová R. Jobánek, M. Jokešová

# Stanovení perfluorovaných organických látek v elektrodopadech

## Perfluorované a polyfluorované uhlovodíky (PFC,PFAS)

**Perfluorované** - všechny vodíky alkylového řetězce nahrazeny atomy F

**Polyfluorované** - jen část vodíků nahrazena F

Skládají se z hydrofobního alkylového řetězce (většinou 4-18 atomy C), na kterém je vázána hydrofilní funkční skupina.

**Nejrozšířenější PFCs:**

- Perfluoroalkylsulfonáty
- Perfluorokarboxylové kyseliny

# Vlastnosti PFCs

**PFCs** jsou termostabilní, chemicky inertní, povrchově aktivní (snižují povrchové napětí), hydrofobní a oleofobní. Odolávají hydrolýze, fotolýze, mikrobiálnímu rozkladu.

Významný antropogenní perzistentní organický polutant (POP).

Akumulují se v krevní plazmě a játrech, váží se na bílkovinné části tkání, ovlivňují metabolismus tuků, narušují imunitní systém.

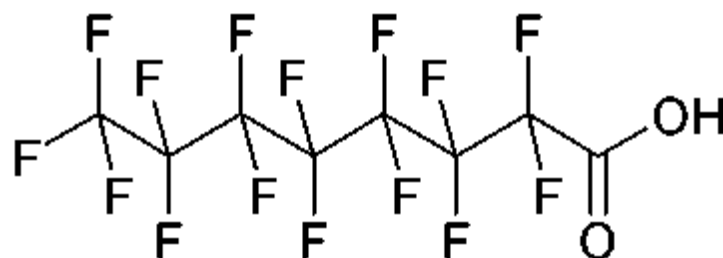
Vyrábějí se od 50.let minulého století.

# Použití PCFs

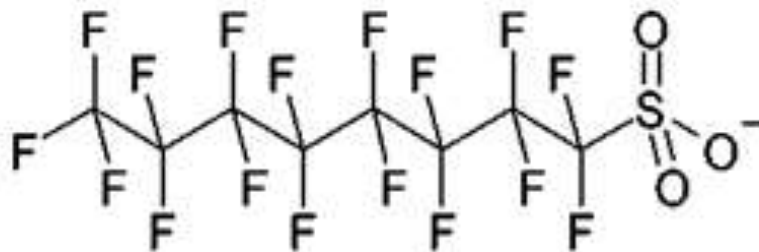
- Impregnace povrchu kůže, koberců a textilu (Gore Text®)
- Hydrofobní i oleofobní úprava papíru pro potravinářské i nepotravinářské použití (karton)
- Povrchové úprava kovů – PFCs sloučeniny snižují povrchové napětí chromových lázní a zabraňují emisi Cr<sup>VI</sup>
- Výroba protipožárních pěn a nátěrů používaných v letectví a námořní plavbě
- Výroba čisticích prostředků a leštidel pro domácnosti
- Průmysl polovodičů – digitální fotoaparáty, tiskárny, skenery
- Letecká doprava – přídavek PFOS do hydraulických tekutin

# Konečné degradační produkty PFCs:

## Perfluorooktanová kyselina



## Perfluorooktansulfonát



# Stanovení PFCs

Vzorky elektroodpadů, odpadů ze zpracování autovraků a jejich vodné výluhy.

Analýza metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí LC/MS

Příprava vzorků:

- Extrakce ultrazvukem
- Zrychlená extrakce rozpouštědlem – ASE (Accelerated Solvent Extraction)

Testována rozpouštědla: methanol, tetrahydrofuran a acetonitril

## Odběr a příprava vzorku k analýze

### Rušivé vlivy:

při odběru, skladování a zpracování vzorků používat jen materiály neobsahující fluoropolymerové plasty (korozi vzdorná ocel, PEEK, polyethylen, polypropylen).

Ve skleněných nádobách jsou ztráty analytů adsorpcí.

## Extrakce a čištění

### Extrakce ultrazvukem (UZ)

1 g vzorku

Přídavek surrogate standardu

Extrakce UZ 60 min., 35 C

2x10 ml MeOH

Odstředit a doplnit na 25 ml MeOH.

Čištění extraktu: 10 ml extraktu na SPE kolonce ENVI-Carb

Zakoncentrování proudem dusíku, přídavek vnitřních standardů



# Příprava vodného výluhu

Analytický vzorek o hmotnosti  $M_w$  se vloží do vzorkovnice a přidá se k němu takové množství vyluhovací kapaliny  $L$ , aby poměr fází kapalná/pevná byl 10/1.

Vyluhování se provádí při plynulém otáčení nádoby se vzorkem a vodou způsobem „hlava-pata“ rychlostí 5 otáček za minutu po dobu 24 hodin, při teplotě  $20 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

## Úprava vodného výluhu před LC/MS analýzou:

Ke 25 ml vodného výluhu (zfiltrovaného filtrem  $0,45 \mu\text{m}$ ) bylo přidáno 25 ml methanolu, 100  $\mu\text{l}$  kyseliny octové a 25  $\mu\text{l}$  roztoku vnitřních standardů.

1 ml takto připraveného roztoku byl přímo nastříkovan na chromatografickou kolonu.

# Analyzované sloučeniny

Analyt	Vzorec a	Zkratka	Číslo CAS b
Perfluor- <i>n</i> -oktansulfonová kyselina (1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluor- <i>n</i> -oktansulfonová kyselina)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$	PFOS	1763-23-1
Perfluor- <i>n</i> -oktanová kyselina (pentadekafluor- <i>n</i> -oktanová kyselina)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$	PFOA c	335-67-1

a Analytem je anion.

b CAS = služba Chemických abstrakt.

c PFOA zahrnuje kyselinu a její soli.

# Surrogate standardy

1,2- $^{13}\text{C}_2$ -perfluor-n-oktanová kyselina  $^{13}\text{C}_2$ -PFOA

1,2- $^{13}\text{C}_2$ -n-perfluor-n-oktansulfonová kyselina  $^{13}\text{C}_2$ -PFOS

# Vnitřní standardy

1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ -perfluor-n-oktanová kyselina  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA

1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ -n-perfluor-n-oktansulfonová kyselina  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS

Vše od firmy Wellington Lab.

# Instrumentální podmínky stanovení LC/MS

- Kapalinový chromatograf Agilent 1200 RR s binárním a isokratickým čerpadlem.
- Hmotnostní detektor Applied Biosystems 4000 Q Trap s trojitým kvadrupolem.

# Analytické podmínky

- Kolona Zorbax Eclipse XDB-C18 RR
- Mobilní fáze: A voda/0,2% CH<sub>3</sub>COOH  
B MeOH/0,2% CH<sub>3</sub>COOH

- Průtok: 0,6 ml/min
- Gradientová eluce:

čas [min]	% mobilní fáze A
0	98
0,25	70
2	45
10	5
12,1	98
17	98

- Detekce: elektrosprej v neg. modu (ESI-)
- Nástržik: 10 µl, vodné výluhy 1 ml vzorku

# Vyhodnocení chromatogramů

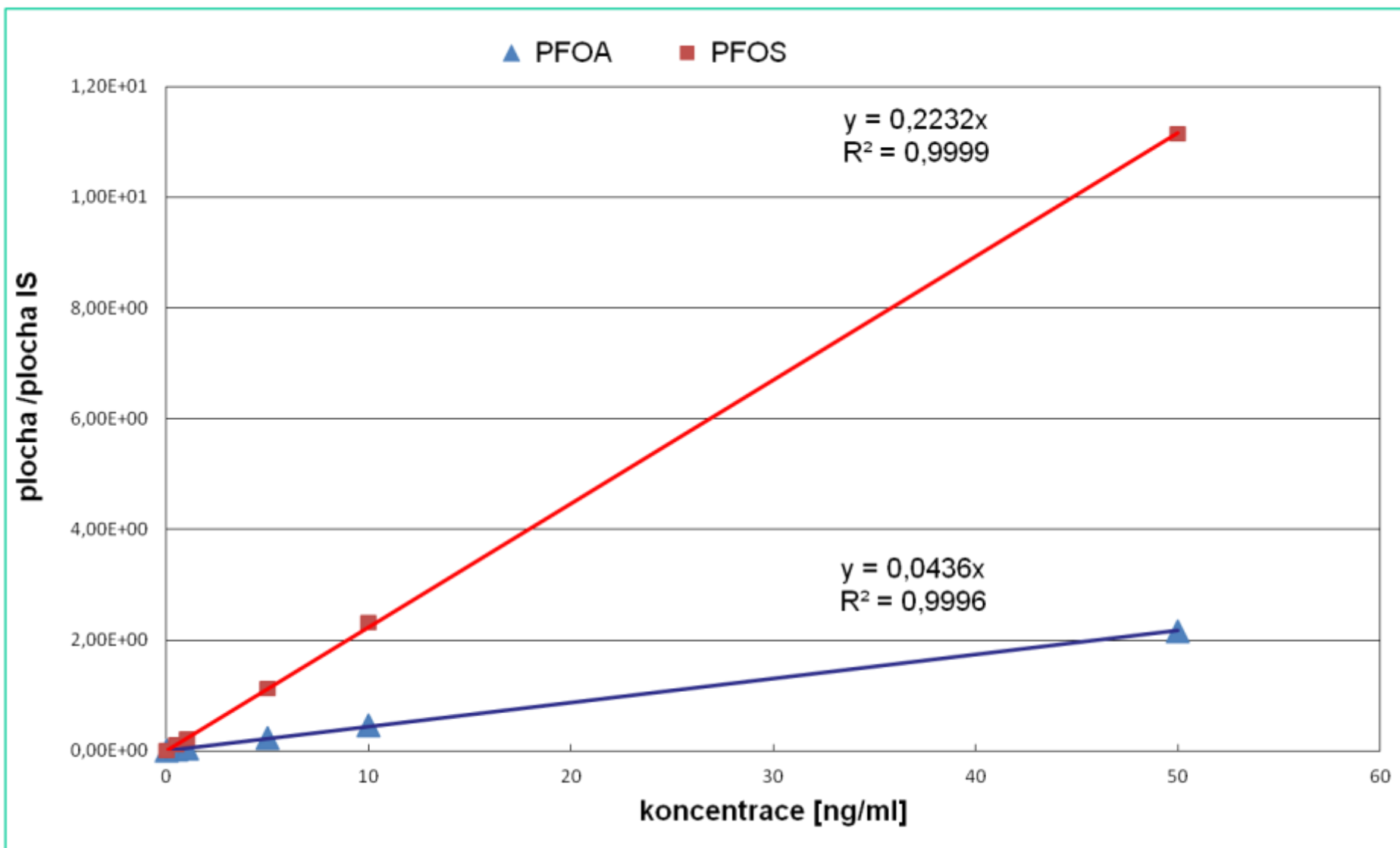
Jednotlivé látky se identifikují porovnáním retenčních časů s retenčními časy standardů a shodnosti intenzit dvou sledovaných přechodů dané látky ve vzorku a v kalibračním roztoku. Kvantifikace se provádí na základě hodnot vypočtených pomocí kalibračních křivek s použitím vnitřních značených standardů obou sledovaných látek.

Bylo dosaženo linearity kalibračních křivek v rozsahu 0,1 – 50 ng/ml methanolu

# Přechody pro MRM detekci

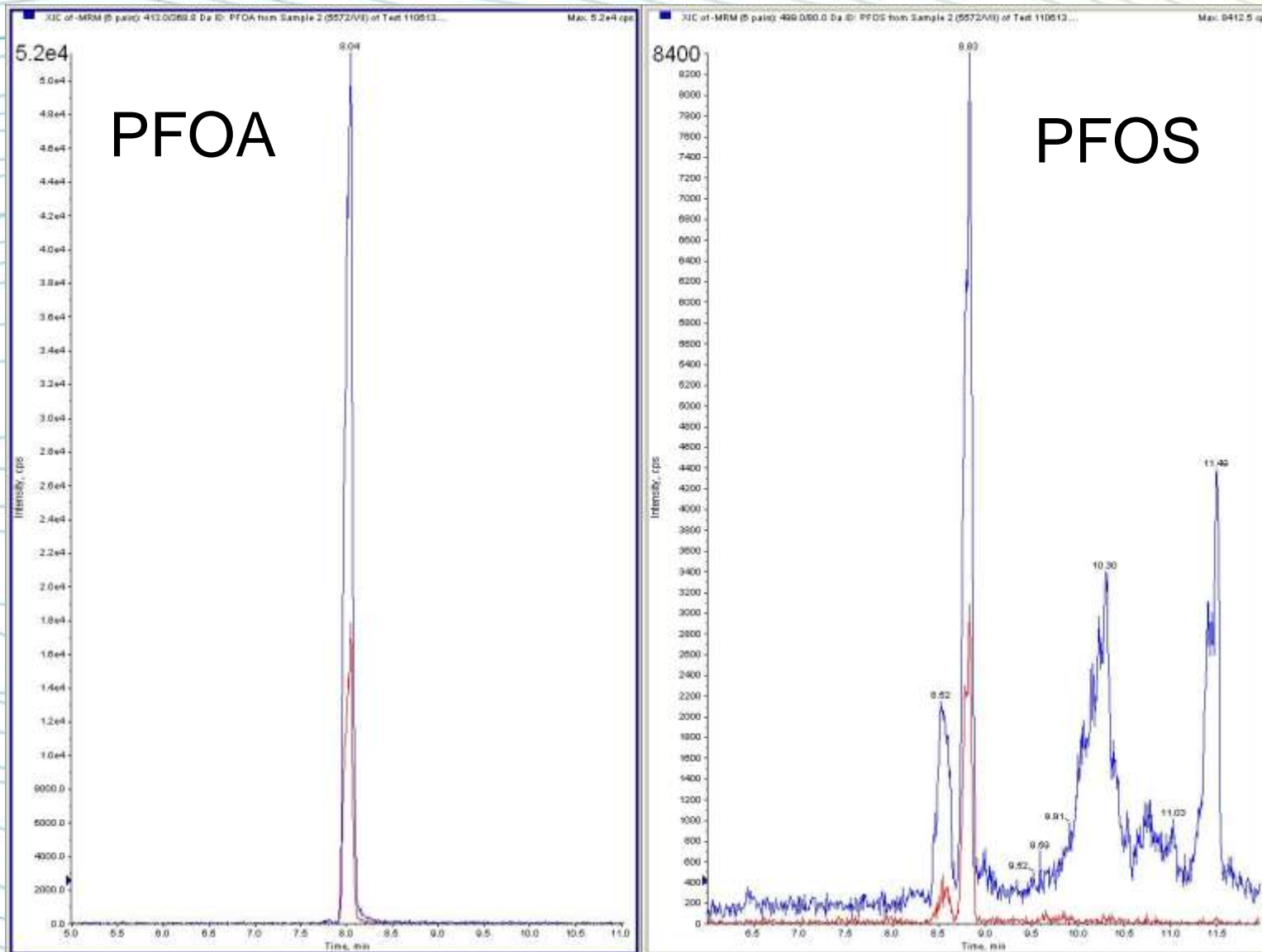
Analyt	Zkratka	Q1	Q3
Perfluor- <i>n</i> -oktansulfonová kyselina	PFOS	499	80
		499	99
Perfluor- <i>n</i> -oktanová kyselina	PFOA	413	369
		413	169
1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -perfluor- <i>n</i> -oktansulfonová kyselina	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503	80
		503	90
1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -perfluor- <i>n</i> -oktanová kyselina	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	417	372
		417	169
1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -perfluor- <i>n</i> -oktanová kyselina	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	415	370
		415	170
1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> - <i>n</i> -perfluor- <i>n</i> -oktansulfonová kyselina	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOS	507	99
		507	80

## Kalibrační graf pro stanovení PFOA a PFOS

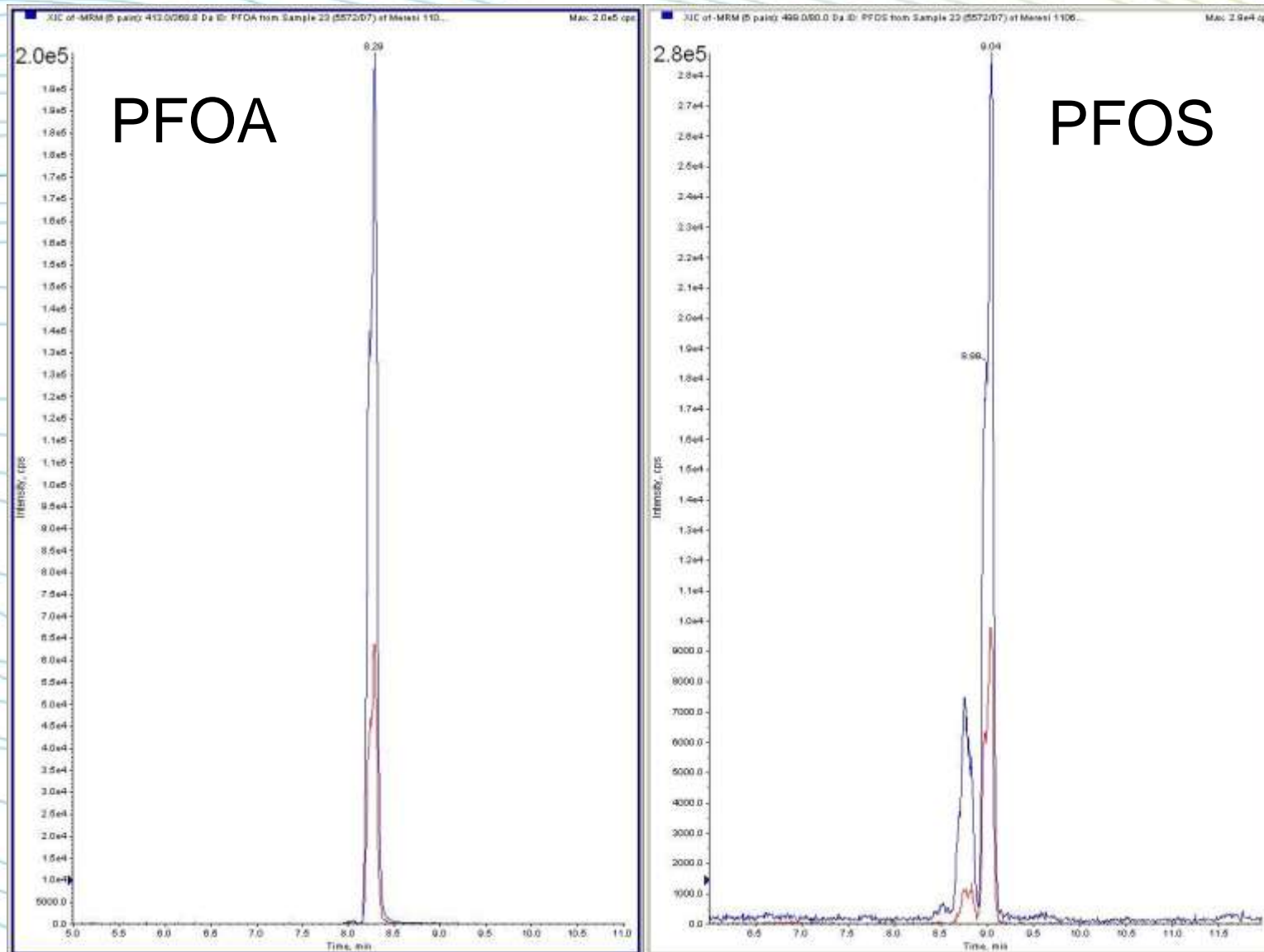




# Chromatogram PFCs v nečištěném extraktu



# Chromatogram PFCs v extraktu po čištění



# Výsledky stanovení PFCs v elektroodpadech, odpadech z autovraků a jejich vodných výluhích

Číslo vzorku	pevné vzorky		vodné výluhy	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
	[ng/g]	[ng/g]	[ng/l]	[ng/l]
1162	3.6	6.1	137	263
1163	8.3	1.1	334	14.6
1165	6.2	0.9	176	8.12
1166	23.4	1.1	429	9.33
1167	43.1	0.8	243	9.47
1168	225.4	34.4	7400	335
1171	217.3	30.4	5330	133
1172	220.9	43.3	5920	272
1173	224.3	24.7	4150	114
1287	0.7	0.8	31.9	17.9
1288	1.2	0.5	123	6.92
1289	0.7	0.7	6.64	8.01
1292	0.6	0.6	5.13	5.11
1293	0.7	0.8	4.89	3.15
1294	0.7	0.6	5.37	1.9
1295	3.9	0.9	199	8.4
1296	1.9	0.3	71	6.23
2277	1.3	1.8	15.2	58.6

# PODĚKOVÁNÍ

Práce vznikla za finanční podpory výzkumného záměru MZP0002071102 Výzkum pro hospodaření s odpady v rámci ochrany životního prostředí a udržitelného rozvoje (prevence a minimalizace vzniku odpadů a jejich hodnocení).

DĚKUJI ZA POZORNOST

