Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2026, nr 3(129), s. 149–164 DOI: 10.54215/PiMOSP/5.129.2026
Nadesłano: 24.11.2025 r.
Przyjęto do druku: 12.06.2026 r.
https://www.ciop.pl/pimosp_strona PRACA ORYGINALNA

Oznaczanie kwasu pentadekafluorooktanowego w powietrzu na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas[1]

Determination of perfluorooctanoic 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
https://orcid.org/0009-0009-3664-2279
AGATA CIEMCIOCH
https://orcid.org/0009-0004-4880-9180
SŁAWOMIR BRZEŹNICKI
https://orcid.org/0000-0002-0542-8538

Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. med. Jerzego Nofera w Łodzi
Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Numer CAS: 335-67-1

Streszczenie

Kwas pentadekafluorooktanowy (PFOA) jest substancją stałą o białej barwie, charakteryzującą się drażniącym zapachem. PFOA należy do dużej grupy syntetycznych substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS). Jest związkiem o długim łańcuchu węglowym (osiem atomów węgla), w którym wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Podobnie jak inne związki z grupy PFAS, dzięki własnościom hydrofobowym i lipofobowym znalazł szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Między innymi był stosowany do produkcji preparatów służących do powlekania powierzchni odpornych na działanie tłuszczu i wody. PFOA, podobnie jak inne związki z grupy PFAS, może wnikać do organizmu drogą inhalacyjną i pokarmową, wraz ze spożywaną żywnością i wodą. Ze względu na zdolność do bioakumulacji PFOA może wywoływać liczne niekorzystne skutki zdrowotne, takie jak zaburzenia hormonalne, działanie immunotoksyczne lub działanie kancerogenne. Celem pracy było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania PFOA w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiar stężenia tego związku oraz ocenę narażenia zawodowego. Metoda polega na zatrzymaniu PFOA na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji zatrzymanego związku z filtra za pomocą acetonitrylu, a następnie jego oznaczeniu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Zaproponowany sposób pobierania próbek i ekstrakcji PFOA z filtrów umożliwia wysoki odzysk ana-

[1] Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „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.

litu. Średnia wartość wydajności ekstracji, wyznaczona dla trzech poziomów stężeń, wynosi 106,4%. Zależność wskazań spektrometru mas od stężenia PFOA ma charakter liniowy (r = 0,9975) w zakresie stężeń od 0,0036 µg/ml do 0,072 µg/ml. Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością oraz spełnia wymagania normy PN-EN 482:2021-08 dotyczące procedur oznaczania czynników chemicznych. Została opisana w postaci procedury analitycznej zamieszczonej 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 pentadekafluorooktanowy, metoda analityczna, metoda chromatografii cieczowej, spektrometria mas, nauka o zdrowiu, inżynieria środowiska.

Abstract

Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) is a white solid with an irritating odor. PFOA belongs to a large group of synthetic per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). PFOA is characterized by a carbon chain composed of eight carbon atoms, in which all hydrogen atoms have been replaced with fluorine atoms. Like other PFAS compounds, PFOA possesses hydrophobic and lipophobic properties, which have led to its widespread application across various industries. It is used, among other things, in the production of materials designed to coat surfaces that must be resistant to grease and water. PFOA, like other PFAS compounds, can enter the human body through inhalation or ingestion, via contaminated food and water. Due to its bioaccumulation potential, PFOA exhibits a range of harmful health effects, including hormonal disruptions, immunotoxicity, and potential carcinogenicity. The aim of the study was to develop a sufficiently sensitive and selective method for determining PFOA concentrations in workplace air, which would enable measurement of exposure levels and allow for occupational risk assessment. The method is based on collecting PFOA on a glass fibre filter, extracting the analyte from the filter with acetonitrile, and analysing the extracted compound using high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The proposed sampling and extraction method allows for high analyte recovery. The average extraction efficiency (calculated for three concentration levels) amounted to 106.4%. The mass spectrometer response to PFOA concentration is linear (r = 0.9975) in the range of 0.0036 µg/ml to 0.072 µg/ml. The method demonstrates good precision and accuracy, and it complies with the PN-EN 482:2021-08 standard for chemical agent determination procedures. The method developed for determining PFOA concentrations in workplace air has been documented as an analytical procedure, which is included in the appendix. The thematic scope of the article covers health, safety, and occupational hygiene issues and falls within the fields of health sciences and environmental engineering.

Keywords: pentadecafluorooctanoic acid, analytical method, liquid chromatography method, 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. Świętej Teresy od Dzieciątka Jezus 8, e-mail: marzena.bonczarowska@imp.lodz.pl

WPROWADZENIE

Kwas pentadekafluorooktanowy (PFOA) należy do dużej grupy syntetycznych substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS). Jest związkiem o długim łańcuchu węglowym (osiem atomów węgla), w którym wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Ze względu na rodzaj grupy funkcyjnej PFOA został zaklasyfikowany do grupy perfluoroalkilowych kwasów karboksylowych.

Dzięki silnemu wiązaniu kowalencyjnemu między atomami węgla i fluoru PFOA jest związkiem bardzo stabilnym, odpornym na rozkład chemiczny, termiczny i praktycznie nieulegającym biodegradacji. Podobnie jak inne związki z grupy PFAS, dzięki właściwościom hydrofobowym i lipofobowym znalazł szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Jest stosowany m.in. do produkcji preparatów służących do powlekania powierzchni odpornych na działanie tłuszczu i wody (np. kubków termicznych, papieru do pieczenia i papieru do pakowania żywności), powłok plamoodpornych oraz środków do pielęgnacji podłóg. W innych gałęziach przemysłu PFOA używany jest do produkcji różnego rodzaju uszczelnień, izolacji czy zaworów, a także pian gaśniczych. Jednym z najważniejszych zastosowań PFOA

było użycie go jako substancji pomocniczej w produkcji powłok nieprzywierających, takich jak teflon (PUBCHEM 2025; *Szczęsna* i in. 2024).

Do organizmu PFOA, podobnie jak inne związki z grupy PFAS, może dostawać się drogą inhalacyjną oraz pokarmową wraz ze spożywaną żywnością i wodą. Ze względu na zdolność do bioakumulacji PFOA wykazuje wiele negatywnych efektów zdrowotnych. Może zakłócać funkcjonowanie hormonów tarczycy, prowadząc do zaburzeń metabolicznych, a także wpływać na gospodarkę hormonalną, w tym poziom estrogenów i androgenów, co może mieć konsekwencje dla płodności i rozwoju. PFOA może również prowadzić do powiększenia wątroby i zaburzeń jej funkcji, Badania naukowe wskazują, że związek ten może osłabiać odpowiedź immunologiczną organizmu, obniżać skuteczność szczepień i zwiększać podatność na infekcje. PFOA może przenikać przez łożysko do płodu oraz do mleka matki. Wyniki badań wskazują na związek między niską masą urodzeniową dzieci a obecnością związków PFAS w organizmie matek (*Yang* i in. 2022). Istnieją również dowody wskazujące na związek PFOA z występowaniem niektórych nowotworów, takich jak rak nerki i rak jąder (IARC 2025; PUBCHEM 2025; *Szczęsna* i in. 2024).

Grupa robocza IARC uznała PFOA za substancję rakotwórczą dla ludzi (Grupa 1) na podstawie dowodów występowania raka u zwierząt doświadczalnych oraz wystarczających dowodów mechanistycznych wskazujących, że PFOA wykazuje kluczowe cechy substancji rakotwórczych (IARC 2025).

Narażenie zawodowe na PFOA dotyczy przede wszystkim osób pracujących z materiałami lub produktami zawierającymi tę substancję. Do grup podwyższonego ryzyka należą m.in. strażacy, pracownicy zajmujący się konserwacją odzieży i dywanów, osoby zatrudnione w sektorze segregacji odpadów oraz pracownicy punktów woskowania nart.

PFOA został wpisany na listę trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO/POP) na mocy rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1021.

Od 2020 r. w UE obowiązuje zakaz produkcji, stosowania i wprowadzania do obrotu PFOA oraz jego pochodnych, zgodnie z rozporządzeniem REACH (Rozporządzenie Nr 1907/2006).

W Unii Europejskiej PFOA posiada zharmonizowaną klasyfikację określoną 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 (Dz. Urz. L 353 z 31.12.2008 ze zm.). Klasyfikację i oznakowanie PFOA przedstawiono w tabeli 1.

Na posiedzeniu Zespołu Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN, na podstawie dostępnych danych naukowych, zaproponowano wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla PFOA na poziomie 0,01 mg/m^3. Zaproponowana wartość dotyczy frakcji wdychalnej tego związku

Tabela 1. Klasyfikacja i oznaczenie kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP)
Table 1. Classification and labelling of pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) 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, kat. zagrożenia 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, kat. zagrożenia 4	H302: Działa szkodliwie po połknięciu
Aquatic Chronic 2 – stwarzanie zagrożenia dla środowiska wodnego, kat. zagrożenia 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
Eye Dam. 1 – powoduje poważne uszkodzenie oczu, kat. zagrożenia 1	H318: Powoduje poważne uszkodzenie oczu

(*Szczęsna* i in. 2024). Jednocześnie nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh).

Celem pracy było opracowanie odpowiednio czułej i selektywnej metody oznaczania PFOS w powietrzu na stanowiskach pracy, umożliwiającej pomiar jego stężenia zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 482, a następnie 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), (*Frigerio* i in. 2022; *Gonzalez* i in. 2021; *Heo* i in. 2022; ITRC 2023; *Nahar* i in. 2023; *Prakash* i in. 2019; *Rheman* i in. 2023; US EPA 2021; *Yang* i in. 2018). Rzadziej, w przypadku bardziej lotnych związków PFAS (np. alkoholi fluorotelomerowych lub fluorooktanosulfonamidów), stosuje się chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS), (ITRC 2023). Zastosowanie techniki GC-MS do oznaczania związków o niskiej lotności (PFOS, PFOA) jest możliwe, ale wymaga przeprowadzenia tych substancji w lotne pochodne (sililacja), (*Schafique* i in. 2017), a uzyskane po derywatyzacji próbki (z uwagi na niską trwałość) muszą zostać oznaczone w ciągu 2 dni od ich przygotowania (*Gang* i in. 2009).

W przypadku PFOA, należącego do grupy stosunkowo silnych kwasów, które w roztworach występują w postaci anionowej, najlepszą metodą oznaczania jest wysokosprawna chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas *(Rehman* i in. 2023).

Z uwagi na niską lotność i związane z tym występowanie PFOA w powietrzu w postaci pyłu lub aerozolu (*Bossi, Ellermann* 2023; *Bradman* i in. 2021; EFSA 2008; 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, właściwości fizyczne i chemiczne PFOA oraz dane literaturowe dotyczące oznaczania związków z grupy PFAS, w opracowywanej metodzie zastosowano technikę LC-MS/MS, natomiast do pobierania próbek powietrza – filtry z włókna szklanego oraz głowice umożliwiające pobieranie frakcji wdychalnej powietrza.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przy opracowaniu metody oznaczania PFOA w powietrzu na stanowiskach pracy przyjęto następujące założenia:

- pobieranie jednej próbki na zmianę roboczą
- objętość pobranego powietrza nie mniej niż 720 l
- zakres pomiarowy 0,72 ÷ 14,4 μg/filtr (0,0036 ÷ 0,072 μg/ml) co dla próbki powietrza 720 l odpowiada zakresowi 0,001 ÷ 0,02 mg/m^3.

Aparatura, materiały i odczynniki

Do pobierania próbek powietrza zastosowano aspiratory indywidualne GilAir 3 (Gilian), umożliwiające pobieranie próbek w strefie oddychania pracownika ze stałym strumieniem objętości 120 l/h oraz głowice do poboru frakcji wdychalnej typu IOM.

Analizy wykonano z zastosowaniem chromatografu cieczowego Waters ACQUITY I Class Plus, wyposażonego w binarny system pomp wysokociśnieniowych, dozownik automatyczny (autosampler), termostat oraz komputerową stację akwizycji i obróbki danych, sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas Waters Xevo TQ-XS. Zastosowano kolumnę analityczną Waters ACQUITY UPLC BEH 100 × 2,1 mm, wypełnioną złożem typu C18 o średnicy ziaren 1,7 μm, oraz VanGuard pre-column (2,1 × 5 mm). W badaniach zastosowano również mieszadło mechaniczne i wagę analityczną (Sartorius).

Do przygotowania próbek i roztworów zastosowano naczynka szklane o pojemności 2 ml i 4 ml, kolby miarowe o pojemności 1 ml, 5 ml i 1000 ml oraz pipety automatyczne nastawne o zakresie pojemności 0,01 ÷ 0,1 ml, 0,1 ÷ 1 ml i 0,5 ÷ 5 ml.

W badaniach zastosowano następujące odczynniki i roztwory: kwas pentafluorooktanowy (CRM), acetonitryl o czystości do LC-MS, metanol o czystości do LC-MS, octan amonu oraz wodę o czystości do LC-MS.

Dobór optymalnych warunków analizy chromatograficznej techniką LC–MS/MS

Prace związane z opracowaniem metody analizy instrumentalnej służącej oznaczaniu PFOA 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 między innymi metody rozdzielenia 21 związków z grupy PFAS, w tym PFOA.

Wszystkie badania związane z analizą PFOA przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu UPLC-MS/MS i kolumny analitycznej Waters ACQUITY UPLC BEH (100 x 2,1 mm), uzupełnionej złożem C18 poprzedzonej prekolumną. Kolumnę wymywano mieszaniną octanu amonu i metanolu o zmiennym w czasie składzie procentowym (elucja gradientowa).

Optymalizacji poddano parametry pracy tandemowego spektrometru mas, takie jak: napięcia kapilary sondy ESI, źródła jonów, ekstraktora i soczewek; temperatury desolwatacji i źródła jonów; przepływy gazów oraz parametry pracy komory kolizyjnej. Identyfikację i analizę ilościową przeprowadzano na podstawie analizy jego widma masowego.

Na rycinie 1 przedstawiono chromatogram wzorca PFOA w acetonitrylu (ACN), natomiast na rycinie 2 – widmo MRM (ang. *Multiple Reaction Monitoring*) tego związku.

Zastosowane w analizie parametry pracy chromatografu cieczowego (skład fazy ruchomej, stosowana kolumna chromatograficzna) umożliwiają rozdzielenie mieszaniny związków z grupy PFAS zawierającej PFOA. Zastosowanie tandemowego spektrometru mas w analizie PFOA zapewnia, w określonych warunkach analitycznych, selektywność oznaczeń tego związku w przypadku obecności innych związków z grupy PFAS.

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

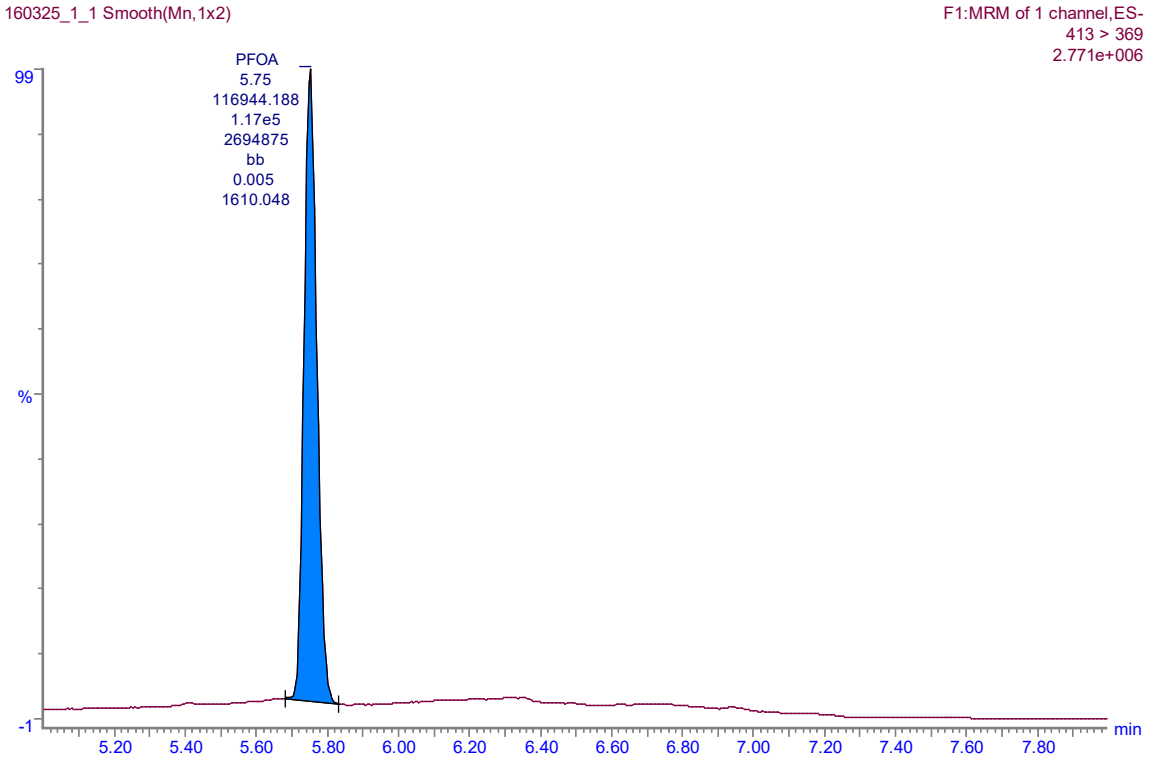
Badanie zakresu stosowania i liniowości metody analitycznej

W celu zbadania zakresu roboczego metody oznaczania PFOA (1/10 ÷ 2 NDS) przygotowano trzy serie po 8 filtrów z włókna szklanego, na które naniesiono po 0,1 ml roztworów wzorcowych PFOA w ACN o stężeniach: 7,2 µg/ml; 14,4 µg/ml; 36,0 µg/ml; 50,4 µg/ml; 72 µg/ml; 108 µg/ml i 144 µg/ml. Na ósmy filtr, stanowiący ślepą próbkę, naniesiono 0,1 ml acetonitrylu. Po odparowaniu rozpuszczalnika filtry przeniesiono do naczynek o pojemności 4 ml, a następnie przeprowadzono 30-minutową ekstrakcję PFOA z filtrw za pomocą 2 ml acetonitrylu, przy użyciu mieszadła mechanicznego. Każdy ekstrakt rozcieńczono 100-krotnie, przenosząc do naczynek o pojemności 2 ml po 10 µl ekstraktu, a następnie dodając 990 µl acetonitrylu. Uzyskane roztwory poddano analizie chromatograficznej. Stężenia PFOA w 1 ml tak przygotowanych roztworów wynosiły, w mikrogramach: 0,0036; 0,0072; 0,018; 0,0252; 0,036; 0,054; 0,072 oraz 0 w ślepej próbce.

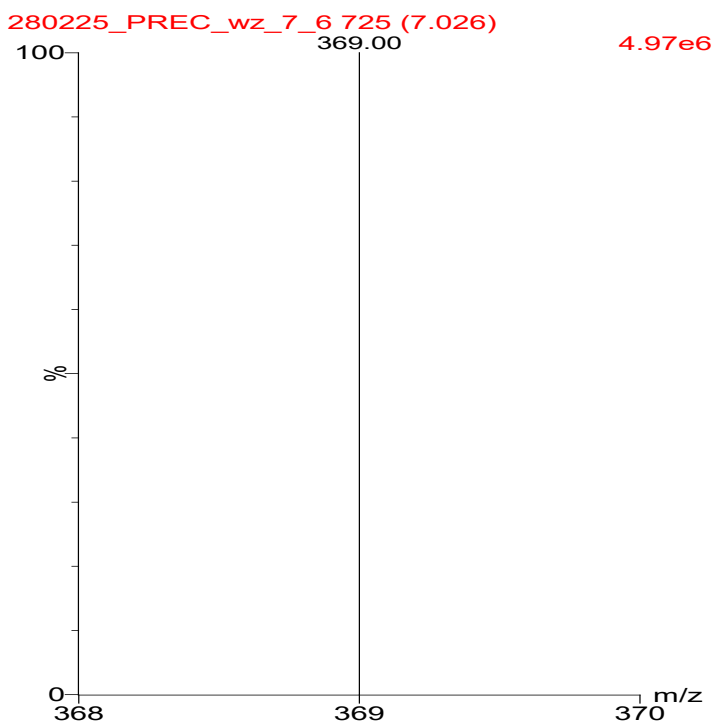
Wyniki badania liniowości metody w badanym zakresie stężeń przedstawiono w tabeli 4 i graficznie na rycinie 3. Z przedstawionych danych wynika, że zależność odpowiedzi spektrometru mas od stężenia PFOA w zakresie 0,0036 ÷ 0,072 µg/ml, co dla próbki powietrza 720 l odpowiada zakresowi 0,001 ÷ 0,02 mg/m^3, ma charakter liniowy. Zależność tę opisuje równanie $y = 20782927{,}9x + 20953{,}7$. Wyrażony w procentach współczynnik zmienności (*CV)* dla trzech serii kalibracyjnych wynosi 4,7 %, a współczynnik regresji $r = 0{,}9975$.

Badanie warunków pobierania próbek powietrza

W celu zbadania wpływu założonych warunków pobierania próbek powietrza na retencję PFOA 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 od 1/10 do 2 wartości NDS (7,2 µg/ml; 50,4 µg/ml i 144 µg/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. Następnie filtry



Rycina 1. Chromatogram wzorca kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) (RT-5,75). LC-MS/MS
Figure 1. Chromatogram of perfluorooctanoic acid (PFOA) standard (RT-5,75). LC-MS/MS



Rycina 2. Widmo MRM kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA)
Figure 2. MRM mass spectra of pentadecafluorooctanesulfonic acid (PFOA)

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

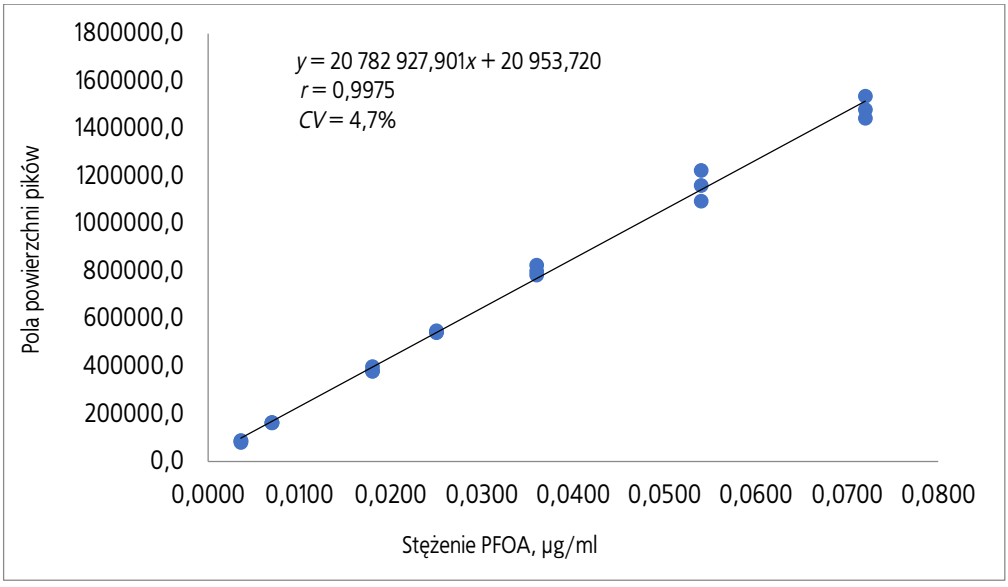
Kolumna analityczna Waters ACQUITY UPLC BEH 100 x 2, 1 mm, ziarno 1,7 µm			
Faza ruchoma	czas, min	octan amonu 2 mmol/l (%) A	metanol (%) B
Program – gradient (*v: v*)	0 0,5 6 8,5 8,51 12	97 97 5 5 97 97	3 3 95 95 3 3
Natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	0,3 ml/min		
Temperatura kolumny	40°C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

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
PFOA: jon macierzysty 413 m/z jon potomny 369 m/z:	temperatura źródła jonów	150 °C
	temperatura desolwatacji	500°C
	przepływ azotu w źródle jonów	150 l/h
	przepływ gazu desolwatacjnego (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

przeniesiono do naczynek szklanych o pojemności 4 ml i przeprowadzono 30-minutową ekstrakcję z użyciem 2 ml acetonitrylu i mieszadła mechanicznego. Otrzymane ekstrakty rozcieńczono 100-krotnie, po czym poddano analizie chromatograficznej. Wartości pól powierzchni pików badanego związku uzyskane z analiz ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów z filtrów, na które naniesiono roztwory wzorcowe PFOA 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 istotnych strat analitów. Średnie wartości współczynnika wydajności ekstrakcji PFOA z filtrów z włókna szklanego, przez który przepuszczono 720 l powietrza, dla trzech analizowanych zawartości PFOA na filtrze (0,72 µg; 5,04 µg; i 14,4 µg na filtrze) wynoszą odpowiednio: 106,2% (*SD* – 5,7); 95,6% (*SD* – 10,7) i 98,3% (*SD* – 2,6). Średnia



Rycina 3. Krzywa wzorcowa kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) w zakresie stężeń 0,0036 ÷ 0,072 µg/ml
Figure 3. Pentadecafluorooctanesulfonic acid (PFOA) calibration curve in the range of 0,0036 ÷ 0,072 µg/ml

Tabela 4. Warunki wzorcowania kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) na filtrach z włókna szklanego
Table 4. Linearity testing of pentadecafluorooctanesulfonic acid (PFOA) on glass fiber filters

Stężenie PFOA, µg/ml	0,0036	0,0072	0,018	0,0252	0,036	0,054	0,072
Pole powierzchni piku (PPP)	80 732,0 86 968,5 88 777,4	1 633 55,2 164 822,3 163 841,3	381 867,2 379 480,0 399 812,2	542 777,2 545 766,6 550 841,7	801 020,7 784 891,9 826 145,5	1 095 433,6 1 161 516,5 1 225 934,9	1 480 614,6 1 444 519,5 1 538 246,8
Średnia PPP	85 492,6	164 006,3	387 053,1	546 461,8	804 019,4	1 160 961,6	1 487 793,6
Odchylenie standardowe, *SD*	4220,9	747,3	11 113,9	4077,0	20 789,6	65 252,4	47 274,2
Współczynnik zmienności, *CV* , %	4,9	0,5	2,9	0,7	2,6	5,6	3,2

wartość współczynnika wydajności ekstrakcji dla trzech stężeń wynosi 100,1 % (*SD* – 8,2).

Wyznaczanie granic wykrywalności i oznaczalności metody

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

W celu wyznaczenia granic wykrywania i oznaczania metody przygotowano dwadzieścia roztworów PFOA o stężeniu 0,00072 µg/ml. Roztwory poddano analizie chromatograficznej w uprzednio ustalonych warunkach pracy układu LCMS/MS.

Wyniki analizy dotyczącej wyznaczania granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) PFOA z zastosowaniem techniki LC-MS/MS przedstawiono w tabeli 6. Obliczono wartość średnią

Tabela 5. Badanie warunków pobierania próbek powietrza do oznaczeń kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA)
Table 5. Investigation of air sampling conditions for epntadecafluorooctanic acid (PFOA) PFOA determinations

Medium pochłaniające	Zawartość PFOA na filtrze, µg	Pole powierzchni piku		Współczynnik wydajności ekstrakcji,%	Średnia wartość współczynnika wydajności ekstrakcji, %
		roztwór kontrolny	roztwór po desorpcji		
Filtr z włókna szklanego	0,72	92 636,2 94 597,0 97 826,7	96 149,3 99 403,3 99 958,8 111 681,3 99 399,0 99 091,4	101,2 104,6 105,2 117,5 104,6 104,3 *SD* 5,7 *CV* 5,4 %	106,2
	5,04	567 823,1 576 141,9 555 629,7	549 236,4 498 029,6 571 020,0 465 140,0 527 444,2 639 959,0	96,9 87,9 100,8 82,1 93,1 113,0 *SD* 10,7 *CV* 11,2 %	95,6
	14,4	1 507 049,6 1 574 668,9 1 538 124,6	1 433 569,3 1 515 191,0 1 521 022,9 1 527 911,4 1 540 075,9 1 543 684,5	93,1 98,4 98,8 99,2 100,0 100,2 *SD* 2,6 *CV* 2,7 %	98,3
Średni współczynnik odzysku, Śr, % Odchylenie standardowe, *SD* Współczynnik zmienności, *CV*, %			100,1 8,2 8,2		

oraz odchylenie standardowe pól powierzchni pików o czasie retencji PFOA. Na podstawie współczynnika nachylenia krzywej wzorcowej wyznaczono granicę wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) metody. Wartości te wynoszą odpowiednio 0,000046 µg/ml i 0,000154 µg/ml.

Badanie precyzji metody oznaczania kwasu pentadekafluorooktanowego 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 od 1/10 do 2 wartości NDS, czyli 7,2 µg/ml; 50,4 µg/ml i 144 µg/ml. Po 30-minutowej ekstrakcji za pomocą 2 ml acetonitrylu i mieszadła mechanicznego ekstrakty rozcieńczono i poddano analizie chromatograficznej.

Oznaczono stężenia PFOA w analizowanych próbkach, a następnie dla każdego stężenia obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności na podstawie $n = 10$ wyników. Wyniki badań precyzji oznaczeń PFOA przedstawiono w tabeli 7.

Uzyskane wyniki wskazują, że przyjęte warunki wykonania analizy pozwalają na precyzyjne wykonanie oznaczeń stężeń PFOA w powietrzu. Wartości średnie oraz współczynniki zmienności (*CV*) uzyskane dla stężeń: 0,0036 µg/ml; 0,0252 µg/ml i 0,072 µg/ml wynoszą odpowiednio: 0,0040 µg/ml (*CV* = 2,7%); 0,0275 µg/ml (*CV* = 3,1%) i 0,077 µg/ml (*CV* = 2,7%).

Badanie trwałości próbek kwasu pentadekafluorooktanowego pobranych na filtry z włókna szklanego

W celu zbadania trwałości próbek powietrza zawierających PFOA, pobranych na filtry, przygotowano

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

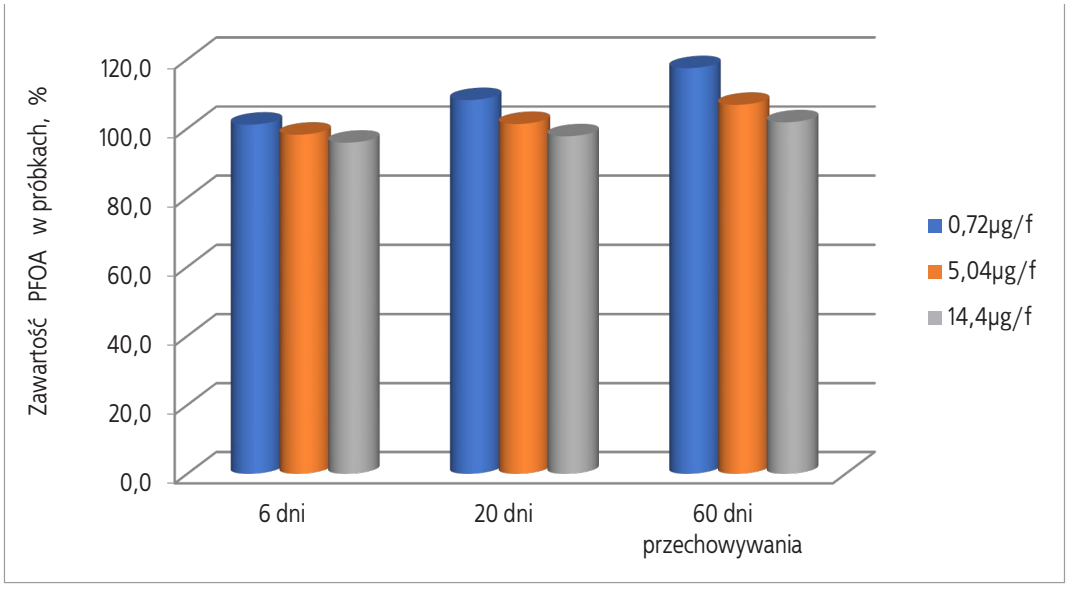
Wyznaczone parametry \ Wartości sygnału	28 099,5 27 787,8 28 057,9 27 934,6 27 954,3 27 907,7 27 474,3 28 650,7 27 586,0 27 551,7	27 891,7 27 412,1 27 852,7 27 882,7 27 757,7 28 096,6 27 324,8 28 330,6 27 919,9 28 204,7
Średnie pole powierzchni, $n = 20$	27 883,9	
Odchylenie standardowe, *S*	320,4	
Współczynnik zmienności, *CV*, %	1,1	
Granica wykrywalności LOD, µg/ml	0,000046	
Granica oznaczalności LOQ, µg/ml	0,000154	

Tabela 7. Wyniki badania precyzji metody oznaczania kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA)
Table 7. The results of the precision study of the pentadecafluorooctanesulfonic acid (PFOA) determination method

Nr analizy	Stężenie PFOA, µg/ml					
	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone	zakładane	oznaczone
1	0,0036	0,0043	0,0252	0,0262	0,072	0,0750
2		0,0040		0,0279		0,0764
3		0,0040		0,0277		0,0780
4		0,0041		0,0278		0,0751
4		0,0039		0,0286		0,0770
6		0,0040		0,0258		0,0783
7		0,0040		0,0273		0,0781
8		0,0040		0,0273		0,0774
9		0,0041		0,0282		0,0737
10		0,0039		0,0276		0,0809
Średnia	0,004		0,0275		0,0770	
SD	0,0001		0,0009		0,0021	
CV, %	2,7		3,1		2,7	

trzy serie po 18 filtrów szklanych, na które naniesiono po 0,1 ml roztworów wzorcowych PFOA o stężeniach: 7,2 µg/ml; 50,4 µg/ml i 144 µg/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 dla każdego poziomu stężenia. Do filtrów dodano 2 ml acetonitrylu, a następnie poddano je 30-minutowemu wymywaniu związku z filtra za pomocą mieszadła mechanicznego. Otrzymane ekstrakty po 100-krotnym rozcieńczeniu poddano analizie chromatograficznej w ustalonych wcześniej warunkach. Wartości pól powierzchni pików badanego związku otrzymane z ekstraktów porównano z wynikami analiz ekstraktów wzorców PFOA o takich samych stężeniach, przygotowanych w dniu analizy.

Wyniki badań warunków przechowywania pobranych próbek PFOS przedstawiono na rycinie 4. Wskazują one, że próbki PFOA pobrane na filtry z włókna szklanego i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez co najmniej 60 dni. Średnie wartości współczynnika odzysku PFOA, wyrażone w procentach, dla poszczególnych mas analitu naniesionych na filtry (0,72 µg/filtr; 5,04; 14,4 µg/filtr) po 60 dniach przechowywania wynoszą odpowiednio 95,9%; (*SD* – 2,1); 97,7% (*SD* – 3,7) i 101,8% (*SD* – 3,5). Średnia wartość współczynnika odzysku PFOA z filtrów po tym czasie przechowywania wynosi 98,5% (*SD* – 9,1).



Rycina 4. Trwałość próbek kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) przechowywanych w chłodziarce
Figure 4. Stability of pentadecafluorooctanic acid (PFOA) samples stored in a refrigerator

Walidacja metody

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

- zakres pomiarowy 0,0036 ÷ 0,072 µg/ml (0,001÷ 0,02 mg/m^3 dla próbki powietrza 720 l)
- granica wykrywalności, LOD 0,000046 µg/ml
- granica oznaczalności, LOQ 0,000154 µg/ml
- współczynnik korelacji $r = 0,9975$
- niepewność rozszerzona metody 23,87%.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metodę oznaczania kwasu pentadekafluorooktanowego (PFOA) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas. Wskazania spektrometru mas w funkcji stężenia PFOA w badanym zakresie stężeń (0,0036 ÷ 0,072 µg/ml) mają charakter liniowy. Próbki powietrza do oznaczania PFOA można pobierać na filtry z włókna szklanego. Zatrzymany na filtrze związek należy ekstrahować acetonitrylem. Próbki pobrane na filtry i przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość przez co najmniej 60 dni. Metoda, w wersji przedstawionej w załączniku, umożliwia oznaczanie PFOA w powietrzu na stanowiskach pracy w stężeniach od 0,001 mg/m^3, czyli od 0,1 proponowanej wartości NDS.

Zaproponowana metoda umożliwia selektywne oznaczanie PFOA w obecności innych związków z tej grupy.

PIŚMIENNICTWO

Awad R., Thorsén G., Nerentorp M. i in. (2023). Swedish Environmental Research Institute. Sampling of PFAS in air. https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1775705/FULLTEXT01.pdf [dostęp: 27.08.2025 r.].

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 [dostep: 27.08.2025 r.].

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 Californ Berkeley.]. https://www.waterboards.ca.gov/pfas/ca_pfas_timeline.html [dostęp: 20.08.2026].

Chang N.Y., Eichlera C.M.A., Amparoa D.E. i in. (2024). 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 3.

Dobecki M. (2000). Walidacja metod badań chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Podst. Metod. Oceny Srodow. 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. https://www.efsa.europa.eu/en/topics/per-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas [dostęp: 21.08.2026].

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.

Frigerio G., Cafagna S., Polledri E. i in. (2022). Development and validation of an LC–MS/MS method for the quantitation of 30 legacy and emerging perand polyfluoroalkyl substances (PFASs) in human plasma, including HFPO-DA, DONA, and cC6O4. Anal Bioanal Chem; 414(3):1259-1278. DOI: 10.1007/s00216-021-03762-1.

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.

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.

Heo D-G., Lee D-C., Kwon Y-M. i in. (2022). Simultaneous determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid in Korean sera using LC-MS/MS. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 1192, 123138.

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 https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-monographs-volume-135-perfluorooctanoic-acid-pfoa-and-perfluorooctanesulfonic-acid-pfos/ [dostęp: 21.08.2026].

ITRC, The 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: 10.09.2025 r.].

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.

Nahar K., Zulkarnain N.A., Niven R.K. (2023). A Review of Analytical Methods and Technologies for Monitoring Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Water. Water 15, 3577.

Prakash B., Lee C., Byrne G. i in. (2019). Ultra-fast LC-MS/MS Analysis of PFAS in Environmental Samples. Shimadzu White Paper. https://lcms.cz/labrulez-bucket-strapi-h3hsga3/jpz19007_6b00c4e388/jpz19007.pdf [dostęp: 27.08.2025 r].

PN-EN 482: 2021-08 Narażenie na stanowiskach pracy – Procedury oznaczania stężenia czynników chemicznych – Podstawowe wymagania dotyczące parametrów procedur.

Rehman A.U., Crimi M., Andreescu S. (2023). Current and emerging analytical techniques for the determination of PFAS in environmental samples. Trends Environ. Anal. Chem. 37, e00198 (21.08.2026). DOI: 10.1016/j.tec.2023.e00198.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.

Rozporządzenie Parlamentu Eropejskiego 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.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1021 z dnia 20 czerwca 2019 r. dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych (Dz. Urz. UE L 169 z 25.6.2019, s. 45, z późn. zm.), zwane rozporządzeniem (UE) 2019/1021.

Shafique U., Schulze S., Slawik C. i in. (2017). Gas chromatographic determination of perfluorocarboxylic acids in aqueous samples - A tutorial review. Anal Chim Acta. 949, 8-22. https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.10.026 [dostęp: 21.08.2026].

Szczęsna D., Klimecka A., Jurewicz J. (2024). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Kwas pentadekafluorooktanowy – frakcja wdychalna. IMP (dane niepublikowane).

United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2017). Technical Fact Sheet – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) https://19january2021snapshot.epa.gov/sites/static/files/2017-12/documents/ffrrofactsheet_contaminants_pfos_pfoa_11-20-17_508_0.pdf [dostep: 10.09.2025 r.].

United States Environmental Protection Agency (US EPA) (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 [dostep: 10.09.2025 r.].

Yang W., Guo J., Dong L. i in. (2018). LC/MS/MS Determination of PFOS and PFOA in Water and Soil Matrices, Application Note. Environmental. Agilent Technologies. https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-environmental-pfo-and-pfoa-ultivo-lctq-5994-0437en-agilent.pdf?srsltid=AfmBOorjFDvP4rT_OMkMu6L9eeGZv2e-FEiIXXaVlnHYqi7ACrxHB8b5H [dostęp: 10.09.2025 r.].

Yang Z., Liu H., Yang Q. (2022). Associations between exposure to perfluoroalkyl substances and birth outcomes: A meta-analysis. Chemosphere. 291(Pt 2). https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132909 [dostęp: 21.08.2026].

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

1. Zakres procedury

W niniejszej procedurze przedstawiono metodę oznaczania kwasu pentadekafluorooktanowego (CAS: 335-67-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas. Metodę stosuje się podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie PFOA, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonywania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,001 mg/m^3.

2. Powołania normatywne

Do stosowania niniejszego dokumentu są niezbędne podane poniżej 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 PFOA obecnego w badanym powietrzu na filtrze z włókna szklanego, ekstrakcji zatrzymanego związku za pomocą acetonitrylu, a następnie przeprowadzeniu analizy chromatograficznej otrzymanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas.

5. Postanowienia ogólne

5.1. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z użyciem wagi analitycznej o działce elementarnej 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 cieczowej w połączeniu ze spektrometrią mas (LC-MS).

6.1. Acetonitryl

Acetonitryl o czystości do LC-MS.

6.2. Kwas pentadekafluorooktanowy (PFOA)

Certyfikowany materiał odniesienia (CRM).

6.3. Octan amonu

6.4. Roztwór octanu amonu

Do kolby pomiarowej o pojemności 1000 ml odważyć 154,16 mg octanu amonu wg punktu 6.3, a następnie 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 pentadekafluorooktanowego

Do kolby pomiarowej o pojemności 1 ml odważyć na wadze 25 mg wzorca kwasu pentadekafluorooktanowego wg punktu 6.2. Wzorzec rozpuścić w 1 ml acetonitrylu. Stężenie tak przygotowanego roztworu kwasu pentadekafluorooktanowy wynosi 25 mg/ml.

6.7. Roztwór pośredni kwasu pentadekafluorooktanowego

Do kolby pomiarowej o pojemności 5 ml pobrać za pomocą pipety, zgodnie z punktem 7.7, taką ilość wzorca podstawowego kwasu pentadekafluorooktanowego, zgodnie z punktem 6.6, aby końcowe stężenie roztworu wynosiło 144 µg.

6.8. Roztwory wzorcowe robocze kwasu pentadekafluorooktanowego

Do ośmiu kolb pomiarowych o pojemności 1 ml wg punktu 7.5, odmierzyć za pomocą pipet wg punktu 7.7.następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego kwasu pentadekafluorooktanowego 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. Stężenia kwasu pentadekafluorooktanowego w tak przygotowanych roztworach wynoszą, w mikrogramach na mililitr, odpowiednio: 0; 7,2; 14,4; 36; 50,4 72; 208 i 144.

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 cieczowy

Stosować chromatograf cieczowy sprzężony z tandemowym spektrometrem mas.

7.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie kwasu pentadekafluorooktanowego 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 próbniki, dla których producent zadeklarował zgodność z PN-EN 481, umożliwiające wyodrębnienie z powietrza frakcji wdychalnej.

7.5. Kolby pomiarowe

Kolby pomiarowe 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 zakresie 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 zgodnie z rozdziałem 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, 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 cieczowego sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas

Warunki pracy chromatografu należy dobrać tak, aby uzyskać oddzielenie kwasu pentadekafluorooktanowego 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
Table. Moveable phase with programmable composition

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 pentadekaflorooktanowego.

Tandemowy spektrometr mas:

- źródło jonów — jonizacja ujemna.

Komora kolizyjna:

- gaz kolizyjny — argon
- przejście monitorowania reakcji fragmentacji — m/z 413
- jon kwantyfikujący — m/z 369.

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 pentadekafluorooktanowego 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, 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. Zawartość kwasu pentadekafluorooktanowego w 1 ml tak uzyskanych roztworów wynosi, w mikrogramach, odpowiednio: 0; 0,0036; 0,0072; 0,018; 0,0252; 0,036; 0,054 i 0,072. Wykonać analizę chromatograficzną w warunkach określonych w rozdziale 9. Sporządzić wykres krzywej wzorcowania, odkładając na osi odciętych zawartość kwasu pentadekafluorooktanowego, 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 wymieszać ich zawartość. Wykonać analizę chromatograficzną w warunkach określonych w rozdziale 9. Z każdego roztworu wykonać dwukrotny pomiar. Zawartość kwasu pentadekafluorooktanowego w mikrogramach w badanym roztworze odczytać z krzywej wzorcowej.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie kwasu pentadekafluorooktanowego (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, według wzoru:

$$X = \frac{C}{V} \cdot 200$$

w którym:

- C – zawartość kwasu pentadekafluorooktanowego 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 pentadekafluorooktanowego z filtra oraz rozcieńczenia próbki.