MISURAZIONE DEI PFAS VOLATILI NELL'ARIA AMBIENTE INTERNA UTILIZZANDO IL DESORBIMENTO TERMICO ABBINATO ALLA SPETTROMETRIA DI MASSA

HANNAH CALDER[1] | LAURA MILES[1] | STEFFEN SAMLERT[2] | DANIELE MOROSINI[3]

[1]MARKES INTERNATIONAL LTD, Bridgend, UK. | [2]MARKES INTERNATIONAL GMBH, Offenbach am Main, DE | [3]SRA INSTRUMENTS, Cernusco s/N, IT

INTRODUZIONE

È noto che le sostanze per- e polifluorurate (PFAS) sono presenti nell'aria e nella polvere degli ambienti interni; la tossicologia e il bioaccumulo di questi composti rendono necessaria l'indagine della loro presenza e concentrazione nell'aria interna al fine di tutelare la salute di chi vive questi luoghi. I materiali e gli oggetti presenti negli edifici possono essere fonte di PFAS (in generale qualsiasi articolo trattato per essere antiaderente, impermeabile o antimacchia è probabile che contenga PFAS): le molteplici fonti di inquinamento, unite al basso ricambio d'aria, contribuiscono a raggiungere livelli significativamente più alti di PFAS nell'aria indoor, rispetto a quelli nell'aria ambiente. Questo studio analizza le prestazioni dello strumento di desorbimento termico automatizzato (TD) ad alta produttività TD100-xr™ di Markes accoppiato a un gascromatografo (GC) e uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo (MS/MS) per l'analisi di PFAS in aria negli ambienti indoor e per l'analisi di PFAS rilasciati da materiali.

Figura 1: Soluzione strumentale TD-GC/MS Markes- Agilent con sistema di desorbimento termico automatizzato multi-gas TD100-xr.

SPERIMENTAZIONE

L'obiettivo era sviluppare e convalidare un metodo per campionare e analizzare 19 composti PFAS target in quattro diversi gruppi funzionali: acidi/carbossilati perfluoroalchil carbossilici (PFCA), alcoli fluorotelomerici (FTOH), acidi carbossilici fluorotelomerici (FTCA) e perfluorotottano sulfamidici (FOSA). Tutti composti ritrovabili in aria indoor.

Campioni

I campioni di aria sono stati raccolti in un luogo di lavoro. I volumi prelevati variavano a seconda della posizione, ma tutti i campioni sono stati raccolti a una velocità di flusso di 100 ml/min utilizzando una pompa di campionamento dell'aria ACTI-VOC™ Plus. Il luogo di lavoro conteneva spazi dedicati agli uffici (singoli e open space), laboratori di analisi, aree cucina, magazzini e una fabbrica.

I campioni dei materiali di prova sono stati tagliati e pesati in vaschette portacampioni in alluminio prima di essere collocati nel sistema Micro-Chamber/Thermal Extractor™. Una volta sigillati nelle singole microcamere, i campioni sono stati incubati a una temperatura definita ed è stato effettuato una fase di purge con gas, convogliando eventuali vapori sviluppati in tubi assorbenti collegati. Sebbene l'aria pura venga normalmente utilizzata come gas purge (secco o umidificato) per simulare le condizioni del mondo reale, in questo caso è stato scelto l'azoto per valutare le emissioni senza fenomeni di ossidazione.

Figura 2: (in alto) Pompa di campionamento Acti-VOC con tubo assorbente (in basso) Microcamera con campione di esempio.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Sviluppo del metodo con standard

Durante lo sviluppo del metodo sono stati studiati e perfezionati diversi parametri, tra cui la cromatografia GC, la linearità, la ripetibilità, i volumi di passaggio dei composti sui tubi assorbenti (500 L) e i limiti di rilevamento del metodo. Sono stati studiati in dettaglio anche i bianchi del sistema e del metodo; una discussione approfondita su questo punto può essere trovata nella nota applicativa di Markes 166. Si è notato che i PFCA, sebbene lineari e ripetibili, si scompongono parzialmente durante l'analisi.

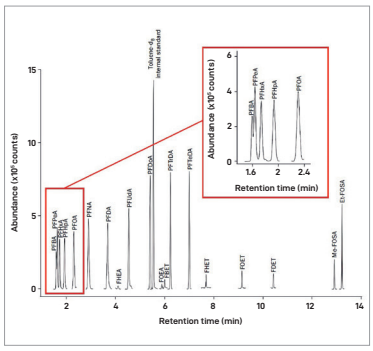

Figura 3: Standard PFAS a 500 pg su tubo. Il riquadro mostra una vista ravvicinata del cromatogramma per i primi cinque composti, rispettivamente PFCA.

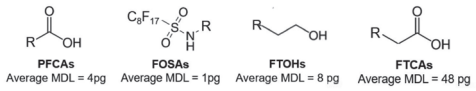

Figura 4: Limite medio di rilevamento del metodo per ciascuna delle classi di composti. Quando applicato a un campione da 20 litri, il MDL medio è stato di ~780 pg/m³.

Campioni di aria interna

I campioni sono stati prelevati a 100 ml/min per 3 ore e 20 minuti in ciascuno degli ambienti e poi trasportati al laboratorio in tubo con tappo di conservazione in ottone. Uno standard interno (IS) di toluene-D8 è stato aggiunto automaticamente a ciascun tubo campione prima dell'analisi. Il desorbimento è stato effettuato dal sistema Markes TD100-xr che garantisce elevata qualità dei dati per tutti i campioni. Confrontando quattro ambienti di lavoro (Figura 5), il luogo con i livelli complessivi di PFAS più alti per le 19 specie misurate è stato il corridoio (156,95 ng/m³) e il più basso il magazzino contenente materiali verniciati (38,35 ng/m³). L'aria ambiente all'esterno del sito conteneva in media 7,2 ng/m³.

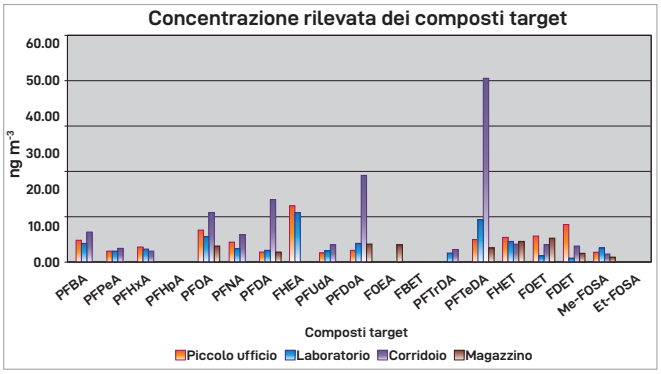

Figura 5: Concentrazione totale di ciascuno dei composti target rilevati in ogni singolo spazio di lavoro. La concentrazione di PFTeDA quantificata nell'aria del corridoio (50 ng/m³) contribuisce notevolmente alla concentrazione totale rilevata in quell'ambiente.

Analisi dei materiali

Per la valutazione del rilascio di PFAS da materiali si è scelto un capo di vestiario da bambini impermeabile.

Campioni del materiale impermeabile sono stati preparati e testati utilizzando il sistema di estrazione termica Markes Micro-Chamber/Thermal Extractor. I test sono stati effettuati a temperatura ambiente per simulare l'ambiente interno (vedi EN ISO 16000-25 e altri standard simili).

Il composto con la concentrazione più alta nel campione era l'alcool fluorotelomero 2-perfluorooottiletanolo (8:2), con 3,9 ng rilasciati per grammo di materiale a temperatura ambiente. Il tasso di emissione totale è stato quindi calcolato dividendo la concentrazione per il tempo di campionamento in minuti. Per FTOH 8:2, il tasso di emissione era di 0,131 ng/g/min. Il tasso di emissione è molto importante in quanto costituirebbe la base di eventuali limiti di emissione imposti in futuro sui materiali contenenti PFAS.

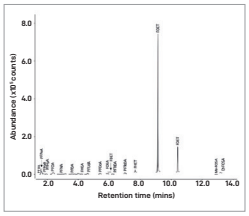

Figura 6: Cromatogramma SRM per il cappotto impermeabile a temperatura ambiente. Sebbene siano presenti altri PFAS, le emissioni più elevate provengono chiaramente da FTOH 8:2 (FOET) e FTOH 10:2 (FDET).

Figura 7: Sistema di estrazione termica Markes Micro-Chamber/Thermal Extractor.

CONCLUSIONI

La tecnica TD-GC/MS/MS consente la misurazione di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) nell'aria interna con un limite di rilevamento pari a 1 pg per Me-FOSA. Quando si utilizzano camere di campionamento per testare i materiali, è possibile identificare i PFAS rilasciati nell'aria interna, oltre a quantificare il tasso di emissione di tali rilasci.

Dai dati raccolti sono state rilevate concentrazioni di PFAS molto più elevate nell'aria interna, rispetto all'aria ambiente esterna al sito. Le concentrazioni del campione del corridoio erano oltre 22 volte superiori alle concentrazioni ambientali.

La ricerca sulla tossicologia dei PFAS inalati e di molti dei composti qui presenti è solo all'inizio, ma questa metodologia può essere utilizzata come metodo per comprendere l'esposizione.

Sebbene tutti i composti testati abbiano dato buoni risultati, ulteriori ricerche hanno dimostrato che i PFCA si degradano se sottoposti alle tipiche temperature di iniezione GC.

RINGRAZIAMENTI

Nancy Wolf and Professor Simat of TU Dresden. Vladimir Nikiforov and Dorte Herzke of NILU. The applications R&D team at Markes International headquarters in the UK

srainstruments.com