การวิเคราะห์ PFAS ในอากาศ ด้วยเทคนิค TD-GC/MS

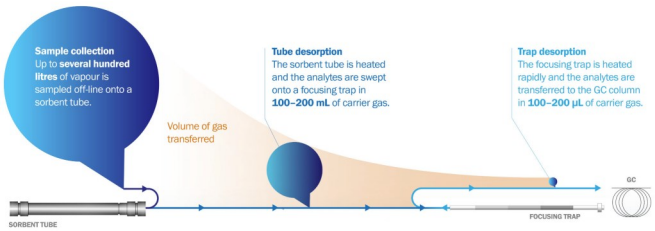
ผู้เรียบเรียง: รติมาศ บุญล้อม

บทนำ

ในปัจจุบันสารเพอร์ฟลูออโรอัลคิลและโพลีฟลูออโรอัลคิล (Per- and polyfluoroalkyl substance; PFAS) เป็นกลุ่มสารเคมีที่ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอย่างแพร่หลาย โดยนิยมนำมาใช้เป็นสารช่วยลดแรงตึงผิว ลดการเกาะติด เช่น สารเคลือบผิวกระทะ สารเคลือบในเส้นใยป้องกันน้ำและระบายอากาศ สารเคลือบในวัสดุหีบห่อต่างๆ เป็นต้น แต่สารกลุ่ม PFAS เป็นสารเคมีที่มีความเสถียรสูง และสามารถคงอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้เป็นเวลานานจนได้รับฉายาว่าเป็น “สารเคมีตลอดกาล” (Forever Chemicals) ปัจจุบันมีการตรวจพบการปนเปื้อนสารกลุ่ม PFAS ในสิ่งแวดล้อม ตลอดจนปี 2548 ตรวจพบสาร PFAS ในน้ำนมแม่ (งานวิจัยจากมหาวิทยาลัยอินเดียนา มหาวิทยาลัยวอชิงตัน และสถาบันวิจัยเด็กซีแอตเทิล ประเทศสหรัฐอเมริกา) ทำให้เกิดความกังวลเกี่ยวกับผลกระทบที่เกิดขึ้น จึงมีการรณรงค์ให้เลิกใช้สาร PFAS และพัฒนาสารอื่นทดแทน เพื่อลดการปนเปื้อนสาร PFAS ในสิ่งแวดล้อมและร่างกายมนุษย์

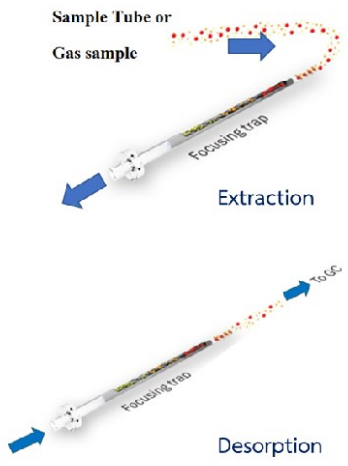
แหล่งที่มาของสาร PFAS ที่เกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมที่สามารถพบได้คือแหล่งกำจัดขยะ เนื่องจากสาร PFAS ที่ถูกใช้ในสินค้าอุปโภคและวัสดุหีบห่อของสินค้าบริโภคจะถูกกำจัดรวมกับขยะเหล่านี้โดยการฝังกลบทำให้เกิดการปนเปื้อนสู่ดินและแหล่งน้ำ อีกทั้งยังสามารถปนเปื้อนสู่อากาศได้ในกรณีใช้การเผาอีกด้วย และแหล่งที่มาของสาร PFAS อีกหนึ่งแห่งคือโรงงานอุตสาหกรรมที่ยังมีการใช้สาร PFAS ในการผลิตก็อาจเกิดการปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อมได้เช่นเดียวกัน สำหรับวิธีการวิเคราะห์สาร PFAS ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมสามารถสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์กรณีเป็นตัวอย่างของแข็งหรือของเหลวเช่น ดิน หรือ น้ำ หรือใช้หลอดเก็บตัวอย่างที่บรรจุตัวดูดซับ (Sorbent Tube) เพื่อเก็บตัวอย่างอากาศ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี

สำหรับตัวอย่างอากาศ วิธีการเก็บตัวอย่างอากาศผ่านหลอดเก็บตัวอย่างที่มีตัวดูดซับเฉพาะสำหรับสารกลุ่ม PFAS ช่วยเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการสกัด ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ซึ่งเป็นวิธีการสกัดสาร PFAS ที่รองรับตัวอย่างอากาศที่มีปริมาตรสูงสุด 300 ลิตรสำหรับหลอดเก็บตัวอย่างชนิดแก้ว หรือ 500 ลิตรสำหรับหลอดเก็บตัวอย่างชนิดสแตนเลส ซึ่งการเก็บตัวอย่างด้วยวิธีนี้เป็นขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (Pre-Concentration) ก่อนนำไปวิเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มความไวให้กับวิธีวิเคราะห์สาร PFAS ในตัวอย่างอากาศ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงการเก็บตัวอย่างด้วยหลอดเก็บตัวอย่างและเทคนิค Thermal Desorption ที่ช่วยเพิ่มความเข้มข้นได้

สำหรับเทคนิค Thermal Desorption (TD) เป็นเทคนิคที่ช่วยสกัดสารโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย มีขั้นตอนการทำงานแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ Extraction และ Desorption ดังแสดงในรูปที่ 2

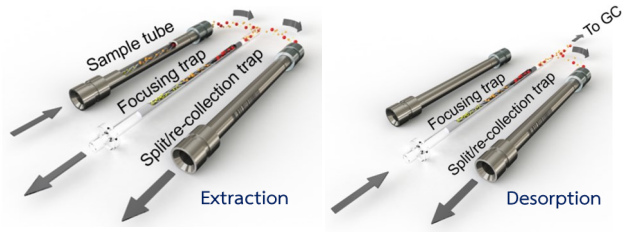


รูปที่ 2 แสดงขั้นตอนการทำงานของ Thermal Desorption

Extraction เป็นขั้นตอนการสกัดสารจากหลอดเก็บตัวอย่างโดยการให้ความร้อน เพื่อชะสารที่สนใจเข้าสู่ Focusing trap ที่มีตัวดูดซับบรรจุอยู่ร่วมกับการให้ความเย็นเพื่อดักจับสารที่สนใจไว้ ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างและกำจัดความชื้นออกจากตัวอย่าง

Desorption เป็นขั้นตอนการชะสารที่สนใจออกจาก Focusing Trap ด้วยการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วเพื่อชะสารเข้าสู่เครื่อง GC เพื่อวิเคราะห์ถัดไป

นอกจากนี้ระบบ Backflush Desorption เพื่อให้การชะสารที่สนใจเข้าสู่ระบบ GC เป็นไปอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ง่ายต่อการประมวลผล ลดการเกิด Tailing และฟังก์ชัน Re-collection ที่สามารถเก็บตัวอย่างไว้วิเคราะห์ซ้ำได้ เหมาะสำหรับตัวอย่างอากาศที่ไม่สามารถย้อนเวลากลับไปเก็บได้ที่สภาวะเดิมได้ เป็นต้น



รูปที่ 3 ขั้นตอนการทำงานของ Thermal Desorption ผลิตภัณฑ์ Markes International จากประเทศอังกฤษ

ในบทความนี้จะเป็นการเก็บตัวอย่างอากาศเพื่อวิเคราะห์สาร PFAS 19 ตัวจาก 4 กลุ่ม ดังนี้

-Perfluoroalkyl Carboxylic Acids/carboxylates (PFCAs)

-Fluorotelomer Alcohols (FTOHs)

-Fluorotelomer Aarboxylic acids (FTCAs)

-Perfluorooctane Aulfonamides (FOSAs)

การเก็บตัวอย่าง

ดูดตัวอย่างอากาศผ่านหลอดเก็บตัวอย่าง โดยใช้ปั๊มควบคุมอัตราการไหลที่ 100 มิลลิลิตรต่อนาที เก็บตัวอย่างจนครบ 300 ลิตร จากนั้นจึงนำหลอดเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TD-GC-MS/MS

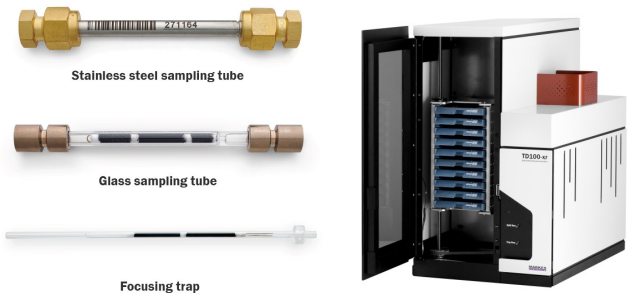
การเตรียมสารมาตรฐาน

Spike สารมาตรฐานผสม ความเข้มข้น 10-5000 pg/µL ลงบนหลอดเก็บตัวอย่าง จากนั้น Purge ไล่ตัวทำละลายด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที

เติมสารละลาย Toluene-d8 ในทุกหลอดเก็บตัวอย่างเพื่อใช้เป็น Internal Standard

พารามิเตอร์ของเครื่องมือ

Tubes	: **PFAS** Extended volume tubes
Flow path	: 200°C
Automatic dry purge	: 1 min at 50 mL/min
Tube desorption	: 300°C for 10 min at 50 mL/min
Trap purge	: 1 min at 50 mL/min
Focusing trap	: **'PFAS'** focusing trap
Focusing trap low T	: -30°C
Elevated trap purge	: 25°C
Focusing trap high T	: 300°C (4 min)
Trap heat rate	: MAX
Outlet split	: 6:1



รูปที่ 3 ผลิตภัณฑ์ Markes International สำหรับการสกัดสาร PFAS ในตัวอย่างอากาศ ประกอบด้วย PFAS Extended volume tubes , PFAS focusing trap, TD100-xr Thermal Desorption system

GC

Column : TG-200MS 30m × 0.25mm × 1.0µm

Carrier gas : Helium

Column flow : 1.2 mL/min, constant flow

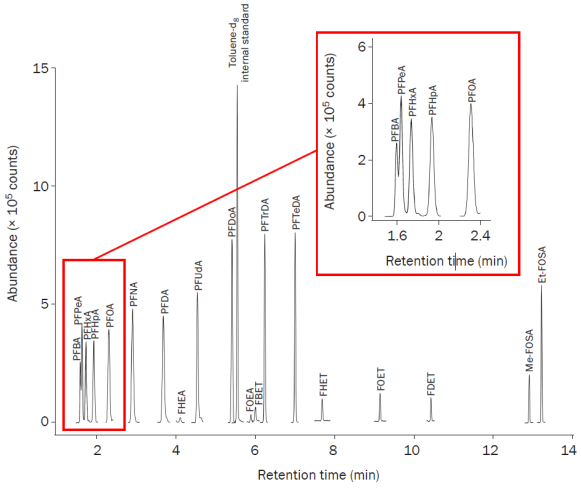
GC oven : 35°C for 2 min, 15°C/min to 280°C. Hold for 5 min

MS/MS

Source : 300°C

Transfer line : 280°C

Acquisition mode : Timed SRM/FS



รูปที่ 4 โครมาโตแกรมการวิเคราะห์สารมาตรฐาน PFAS ความเข้มข้น 500 pg on-tube

Compound	Abbreviation	RT	R2	MDL (pg/m^3)
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)				
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	1.593	0.9985	10
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	1.638	0.9966	4
Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	1.728	0.9970	46
Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	1.933	0.9981	6
Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	2.311	0.9986	4
Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	2.900	0.9983	92
Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	3.665	0.9978	54
Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUdA	4.522	0.9974	8
Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA	5.392	0.9975	42
Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTrDA	6.216	0.9974	6
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	6.981	0.9975	4
Fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs)				
2-Perfluorohexyl ethanoic acid (6:2)	FHEA	3.973	0.9953	128
2-Perfluorooctyl ethanoic acid (8:2)	FOEA	5.904	0.9983	104
Fluorotelomer alcohols (FTOHs)				
2-Perfluorobutyl ethanol (4:2)	FBET	6.010	0.9951	26
2-Perfluorohexyl ethanol (6:2)	FHET	7.669	0.9971	36
2-Perfluorooctyl ethanol (8:2)	FOET	9.122	0.9963	8
2-Perfluorodecyl ethanol (10:2)	FDET	10.410	0.9937	12
Perfluorooctanesulfonamides (FOSAs)				
N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamide	Me-FOSA	12.870	0.9953	2
N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	Et-FOSA	13.180	0.9953	2

ตารางที่ 1 ข้อมูลการวิเคราะห์สาร PFAS ที่สนใจ

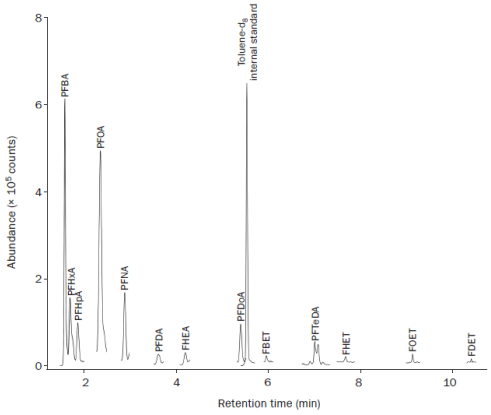
ผลการวิเคราะห์

โครมาโตแกรมแสดงผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานพบว่าสารกลุ่ม Perfluoroalkylcarboxylic Acids (PFCAs) ได้แก่สาร PFBA และ PFPeA ยังไม่สามารถแยกกันได้สมบูรณ์โดยใช้อุณหภูมิของ Column Oven ที่ 35 องศาเซลเซียส แต่ในการทดสอบนี้จะยังไม่ได้มีการปรับให้เหมาะสม เนื่องจากต้องการแสดงประสิทธิภาพของหลอดเก็บตัวอย่างและ trap ที่ใช้ในการเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์ด้วยระบบ TD-GC-MS/MS เป็นสำคัญ

กราฟมาตรฐานและ Method Detection Limit , MDL

กราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิดแสดงความเป็นเส้นตรงที่มีค่า R^2 >0.99 และมีค่า MDL ดังแสดงในตารางที่ 1

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างอากาศจากแหล่งที่มา 3 แหล่ง พบว่าสามารถตรวจวัดสาร PFAS ที่สนใจได้ ตัวอย่างโครมาโตแกรมของการวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 5 และผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการเก็บตัวอย่างด้วยหลอดเก็บตัวอย่างสำหรับสาร PFAS สามารถวิเคราะห์การปนเปื้อนของสาร PFAS ในอากาศได้ที่ความเข้มข้นระดับต่ำ



รูปที่ 5 โครมาโตแกรมการวิเคราะห์สาร PFAS ในตัวอย่าง

Compound	Concentration (pg/m^3)		
	Site 2	Site 2	Site 3
PFBA	2903	2097	4790
PFPeA	ND	ND	ND
PFHxA	850	750	1000
PFHpA	ND	403	477
PFOA	1267	1433	3090
PFNA	*60	217	520
PFDA	147	*17	103
PFUdA	ND	ND	ND
PFDoA	23	ND	ND
PFTrDA	333	*33	287
PFTeDA	ND	ND	ND
FHEA	ND	ND	180
FOEA	27	ND	ND
FBET	170	ND	110
FHET	ND	ND	ND
FOET	ND	ND	*3
FDET	137	ND	ND
Me-FOSA	130	107	113
Et-FOSA	180	ND	ND

**มีค่าน้อยกว่า MDL*

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์สาร PFAS ในตัวอย่าง

สรุปผลการวิเคราะห์

การใช้เทคนิค TD-GC-MS/MS ในการวิเคราะห์สาร PFAS ที่สนใจทั้ง 19 ชนิด มีค่า MDL ของการวิเคราะห์เฉลี่ย 31.2 pg/m^3 ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่มีระดับต่ำแสดงถึงประสิทธิภาพที่ดีที่จะนำมาใช้ในการวิเคราะห์สาร PFAS ที่ปนเปื้อนในอากาศ

การสกัดสาร PAFS ในอากาศด้วยเทคนิค Thermal Desorption เป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะต่อสารที่สนใจ ช่วยลดตัวรบกวน และเพิ่มความเข้มข้นก่อนวิเคราะห์ส่งผลต่อความไวในการวิเคราะห์ อีกทั้งยังเป็นวิธีการสกัดที่ไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ จึงช่วยลดของเสียจากห้องปฏิบัติการและเพิ่มความปลอดภัยให้กับผู้ปฏิบัติงานอีกด้วย

นอกเหนือจากการเก็บตัวอย่างอากาศ เพื่อวิเคราะห์สาร PFAS แล้ว ยังสามารถเลือกหลอดเก็บตัวอย่างให้เหมาะสมเพื่อวิเคราะห์สารอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) อื่นได้อีกด้วย

เครื่องมือที่เกี่ยวข้อง

TD100-xr

เครื่องเตรียมตัวอย่างแบบ TD ที่รองรับการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อเนื่องได้สูงสุด 100 ตัวอย่างพร้อม ระบบ Re-Collection และระบบ Leak Check ในทุกตัวอย่างทำให้ไม่พลาดทุกการวิเคราะห์

Calibration Solution Loading Rig (CSLR)

อุปกรณ์สำหรับโหลดสารมาตรฐานลงบนหลอดเก็บตัวอย่างที่สามารถใช้ได้กับสารมาตรฐานที่อยู่ในรูปของเหลวหรือแก๊ส อ้างอิงวิธีการเตรียมกราฟมาตรฐานตามมาตรฐาน ISO16017 และ US EPA Method TO-17

TSQ 9610 GC-MS/MS

เครื่อง GC/MS ชนิด Triple Quadrupole พร้อมระบบ Pre-Filter แบบ S-Shape ช่วยลดสัญญาณรบกวนในการวิเคราะห์ สามารถเลือกการทำงานได้ทั้ง Full Scan, SIM และ SRM รองรับการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

ติดตามแอพพลิเคชั่นอื่น ๆ ได้ที่ https://www.scispec.co.th

บริษัท ซายน์ สเปค จำกัด
10 กาญจนาภิเษก ซอย 0010 แยกสอง
เขตบางแค กทม. 10160
โทร 02-454-8533

/scispec
@scispec

ThermoFisher SCIENTIFIC